

■原著論文／ORIGINAL PAPER■

爆発容器を使用した CF_3I のメタン燃焼に与える影響に関する研究Experimental Study on Inhibition Effect of CF_3I over Methane/Air Combustion in an Explosion Vessel大谷 英雄^{1*}・中田 真輔²OHTANI, Hideo^{1*}, NAKATA, Shinsuke²¹ 横浜国立大学大学院工学研究院 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5
Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan² 横浜国立大学大学院工学府 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5
Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Japan

2002年4月8日受付, 2002年7月5日受理 / Received 8 April 2002; Accepted 5 July 2002

Abstract : CF_3I is a potential replacement of HALON fire extinguishing agents. However, it emits very toxic gases when applied against fire. So all possible schemes to reduce its amount should be evaluated for it to come into practical use. CF_3Br , which has close chemical characteristics with CF_3I , is known to have an enhanced combustion inhibition effect when it is mixed with some inert gas. It is easily anticipated that CF_3I also has such effect, but it has not been studied yet. This paper reports an experimental study on reduction of explosion limit concentration of methane/air mixture when CF_3I is added solely or together with some inert gas. When CF_3I was added solely to a stoichiometric mixture of methane and air, explosion pressure observed in an explosion vessel decreased as concentration of CF_3I increased. However, the profile of explosion pressure curve with concentration was quite different with the case of CF_3Br . In the case of CF_3Br , the explosion pressure decreased monotonically as the concentration increased, and no explosion occurred after the concentration exceeded the limit value. On the other hand, in the case of CF_3I , the explosion pressure decreased as the concentration increased just as in the case of CF_3Br , while the concentration was smaller than about 8%. Then the explosion pressure increased as the concentration increased. It reached a peak pressure, and decreased again until the concentration reached the limit value (51.5%). The enhanced inhibition effect was also observed when CF_3I was combined with nitrogen or carbon dioxide.

Key Words : HALON replacement, CF_3I , Combustion inhibition, Fire extinguisher

1. 緒言

ハロン消火剤は、電気絶縁性が高い、揮発性である、腐食性がない、毒性が低いなどの優れた特性と高い消火性能をもつ消火剤でありコンピュータールームや電気室、駐車場、危険物施設などの消火設備として広く使われてきた。しかし、ハロン消火剤はフロンと同様にオゾン層を破壊し、その被害が大きく地球規模の問題であることから、1989年オゾン層の保護のためのウィーン条約に基づく、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」において、オゾン層を破壊する特定物質として指名された。さらに、オゾン層保護のためのウィーン条約および1992年11

月にコペンハーゲンで開催された第4回モントリオール議定書締約国会合の同意にもとづき、ハロン消火剤(ハロン1301, ハロン1211, ハロン2402)の生産等が1994年1月1日以降に全廃された。

これを受け、オゾン層を破壊する臭素や塩素を含まない、フッ素のみを含むハロン代替物質も開発され、使用されているが、新消火剤の消火性能は、これまで使用されてきたハロン1301に比べて低く、消火に多量の薬剤を必要とするため、新消火剤の消火性能の向上に関する検討は重要である。

これまでに、消火性能の改善を目的に、ハロン1301と不活性ガス、鉄化合物と不活性ガスの混合消火剤の研究が行われており、消火剤間に相乗効果が認められ、消火性能が向上すること、消火に必要なハロン1301量が低減できることが報告されている[1]。

* Corresponding author. E-mail: hohtani@ynu.ac.jp

一般に燃焼抑制効果はハロゲンでは、フッ素<塩素<臭素<ヨウ素の順に増加することが知られているが、ヨウ素を含む化合物についてはまだ報告されていない。それに加え、CF₃I のカップバーナーでの消炎濃度は NIST の測定によれば 3.2% [2] と小さく、オゾン層破壊指数も小さいため、消火剤として実用化される可能性もあるとされている。その場合にも、単独で使用するよりは不活性ガスと混合して使用したほうが、消火後の毒性ガスの発生などの点で有利である。そこで、CF₃I と不活性ガスを混合したガスの燃焼現象を観察することにより、相乗効果が見られるかどうかを検討する。

2. 実験装置および実験方法

2.1. 実験装置

図 1 に本実験で使用した実験装置の概要を示す。装置は、爆発容器、希釈容器、除害装置、配管部、記録部および真空ポンプからなる。装置内は排気時を除けば外気から完全に隔離されている。未反応のガスおよび燃焼生成ガスは、毒性が無いと判断される場合には、直接外気に排出しているが、CF₃I を用いた場合は燃焼生成ガスが毒性をもつと考えられるので除害装置を通して外気に排出している。

希釈容器、爆発容器内へ導入する試料の濃度調整は、そ

れぞれの容器に設置した静圧用圧力センサにより分圧を測定して行い、爆発時の圧力変化は小型圧力変換器にて測定し、ストレージオシロスコープ (日立製: VC-6045) にて記録した。

(1) 爆発容器

爆発容器は、内径 100 mm、高さ 120 mm、厚さ 5 mm の SUS316 製の円筒容器である。容器の上部には攪拌能力 1000 rpm の攪拌機が、また底面より 5 cm 上の容器中心軸上にギャップがくるように、直径約 1 mm、放電間隔約 2 mm の先を尖らせた SUS316 製の放電電極が取り付けられている。放電電極から 90° 離れた爆発容器の壁面に反応時の圧力変化を測定するために測定範囲 0~1 MPa の小型圧力変換器 (共和電業製, PGM-10 KE) を設置し、ストレージオシロスコープに出力した。

(2) 除害装置

試料ガスとして CF₃I を用いた場合、反応後のガスは毒性を有している可能性があるため除害装置を通し、外気に放出することにより安全を確保した。除害装置は SUS304 製で、内部にはソーダライムが充填されている。ソーダライムの成分は酸化カルシウム、水酸化カルシウム、および水酸化ナトリウムからなる。除害装置内部でのガスの滞留時間を長くするために、厚さ 1 mm のテフロン製衝突板をソーダライムの間に 2 枚設置している。

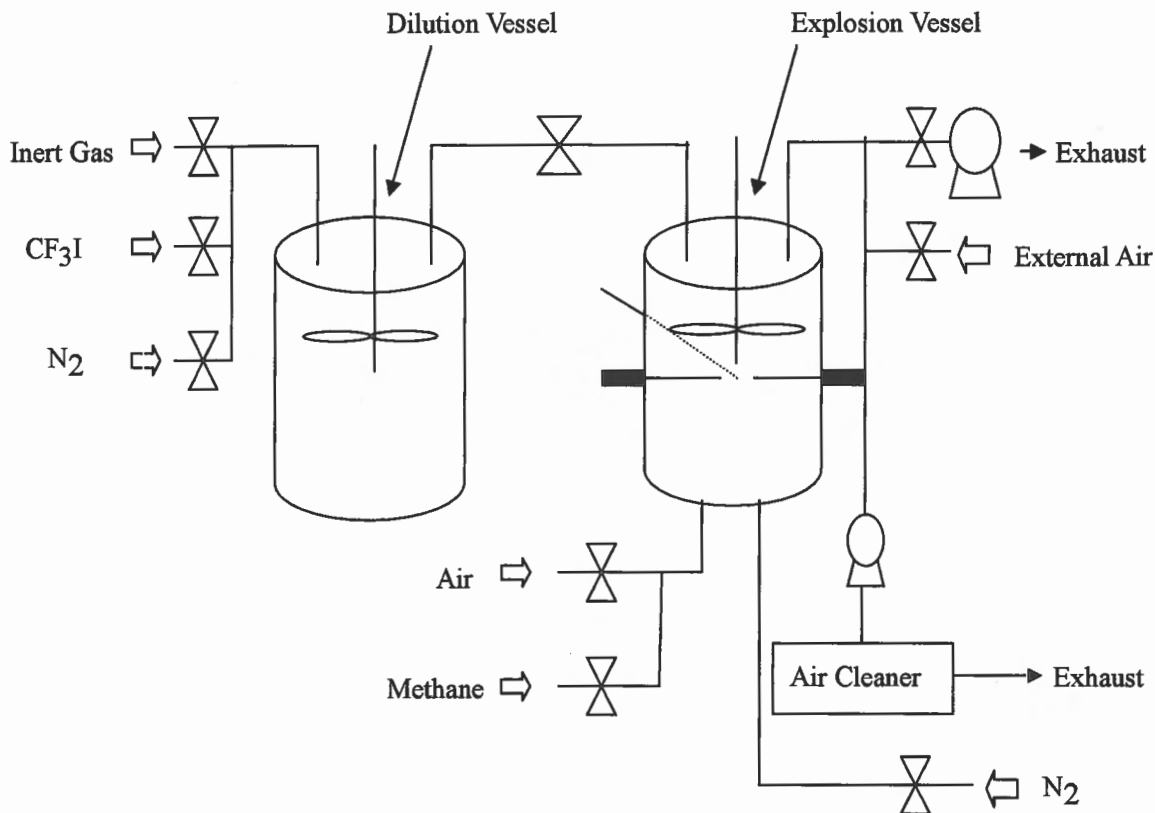


Fig. 1 Experimental Apparatus.

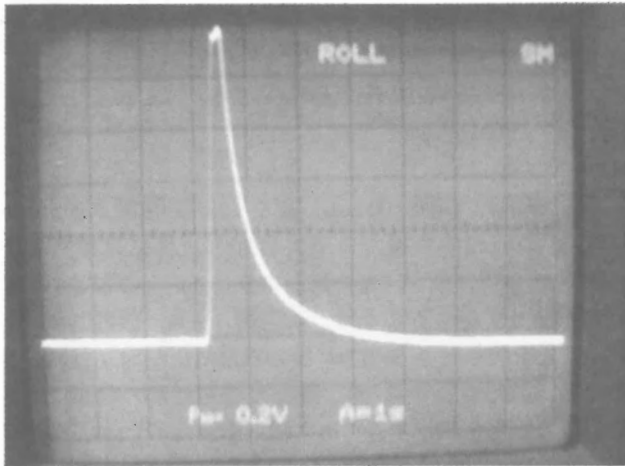


Fig. 2 Pressure History for Flammable Gas Mixture.

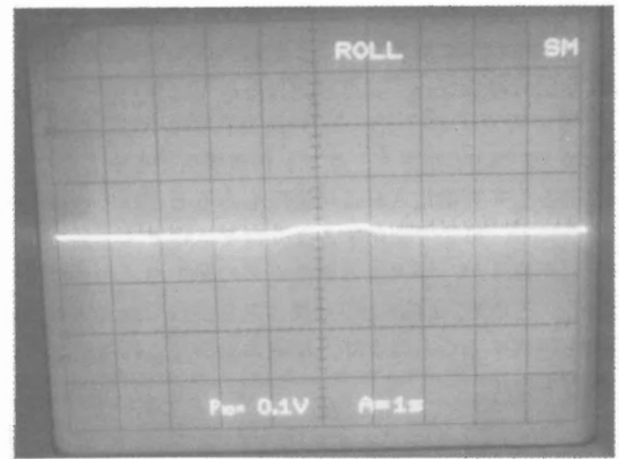


Fig. 3 Pressure History for Non-Flammable Gas Mixture.

(3) 静圧用圧力センサ

爆発容器および希釈容器に取り付けられている静圧用圧力センサは、ステンレス製圧力トランスデューサ(データ・インスツルメンツ社製: AB/HP 50 および 15 PSIA)であり、読み取った圧力は信号変換器(オムロン社製: S82 S-0705)でデジタル化してデジタルパネルメータ(オムロン社製: K3TX-VD11-C1)に表示される。

2.2. 実験方法

まず、爆発容器を窒素パージし、真空ポンプで真空にした。その後、爆発容器に可燃性ガス、空気が化学量論比になるように、かつ不活性ガス、 CF_3I がそれぞれ所定濃度になるように導入した。その後、混合気が均一になるように、約2分間攪拌した。

次に、ネオントランス型高電圧発生電源(約200 J)により爆発容器内混合気に点火した。そのときの圧力変動をデジタルストレージオシロスコープで記録し、燃焼の有無を判定した。燃焼の判定に際しては、0.01 [MPa]以上の圧力変化があった場合を「燃焼」とし、圧力変化が無い場合を「不燃」とした。図2に燃焼波形、図3に不燃波形を示す。

2.3. 試料ガス

可燃性ガスとしては燃焼範囲が広く、添加ガスによる燃焼範囲の変化が表れやすいメタンを用いた。添加ガスには CF_3I の他に、不活性ガスであるアルゴン、ヘリウム、窒素、二酸化炭素を、支燃性ガスとしては乾燥空気を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1. 不活性ガス混合による相乗効果

当量比が1のメタン/空気混合気に、二種類の不活性ガスを添加して圧力を1気圧にした後、燃焼限界を測定した。図4に一例としてヘリウム/アルゴン混合ガスをメタン/空気混合気に添加した場合のヘリウム/アルゴン混合ガス

の燃焼限界における濃度の測定値を示す。

不活性ガスを添加した場合には、不活性ガスによる燃焼抑制効果は物理的作用、すなわち不活性ガスが加わることにより可燃性ガスのモル分率が低下し、発熱量と燃焼生成物を含む混合気体の熱容量の比が変化することによる火炎温度の低下によって表されることが知られている。この場合、燃焼限界における断熱火炎温度が不活性ガスの種類により変わらないものと仮定すれば、次式で添加する混合ガスの燃焼限界濃度を予測できることが知られている[3]ので、この予測値も図中に実線で示した。

$$1/C = \sum (X_j / C_j) \quad (1)$$

ここで、 C は添加する混合ガスの燃焼限界濃度、 C_j はj成分を単独で添加した場合の燃焼限界濃度、 X_j は添加する混合ガス中のj成分のモル分率である。

この図でも明らかなように、窒素、二酸化炭素、アルゴ

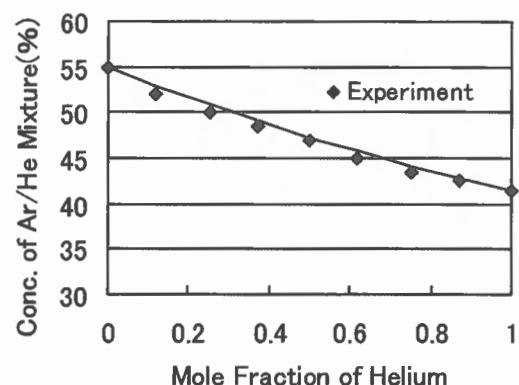


Fig. 4 Explosion Limit Concentration of Ar/He Mixture added to Stoichiometric Methane/Air Mixture (Solid line: Estimation of Eq. (1)).

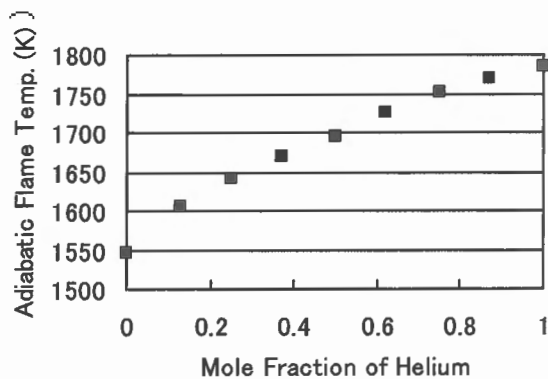


Fig. 5 Adiabatic Flame Temperature of Stoichiometric Methane/Air Mixture added with Ar/He Mixture.

ン, ヘリウムの二成分を混合した混合ガスの場合には, 燃焼限界濃度は式 (1) で予測したものとほぼ等しく, これらの不活性ガスによる燃焼抑制効果は物理的なものであり, 火炎温度を低下させる以外の効果はないものと考えられ, 二成分を混合することにより, 式 (1) のような単純な効果の加算から外れたお互いの燃焼抑制効果を強め合う現象, いわゆる相乗効果は現れないことが確認できた。

一般に, 不活性ガスを添加した場合の燃焼限界における断熱火炎温度はほぼ等しくなり, 式 (1) はそのような考えを基に導かれたものである。しかし, 本研究で使用した不活性ガスについて燃焼限界での断熱火炎温度を計算したところ, 窒素では 1554 K, アルゴンでは 1546 K, ヘリウムでは 1784 K, 二酸化炭素では 1652 K となった。熱伝導率が大きいヘリウムの場合, 点火時に熱が点火プラグ等に逃げやすく, より火炎温度が高く, 発熱速度が大きくなると放熱速度とのバランスがとれないものと考えられる。ただし, ヘリウムを他の不活性ガスと混合した場合にも式 (1) の予測値は実験結果とよく一致しており, 式 (1) は燃焼限界における火炎温度が一定でない場合にも, 火炎温度が添加する混合ガスの成分と線型な関係を保っている場合には成立するものと予想される。アルゴン/ヘリウム混合ガスを添加した場合の燃焼限界濃度での断熱火炎温度の変化を Fig. 5 に示す。

ここで断熱火炎温度は, 反応に関与する化学種を H, H₂, OH, H₂O, HO₂, H₂O₂, O, O₂, C, CO, CO₂, CH₄, N₂, NO, NO₂, CF₃I, CF₃, CF₄, CHFO, CFO, COF₂, HI, HF, I, I₂, F, Ar, He の 28 種類であるものとし, 各化学種の化学ポテンシャルから Microsoft Excel のソルバー機能を利用して求めた。一定容積の爆発容器内での反応ではあるが, 伝ば中の火炎の燃焼反応帯では定圧であるので, 定圧での断熱火炎温度を採用している。

3.2. CF₃I と不活性ガスの混合による相乗効果

(1) CF₃I 単独の場合

まず当量比が 1 のメタン-空気混合気に CF₃I を添加して全圧を 1 気圧にした後, 燃焼限界を測定した。燃焼時の

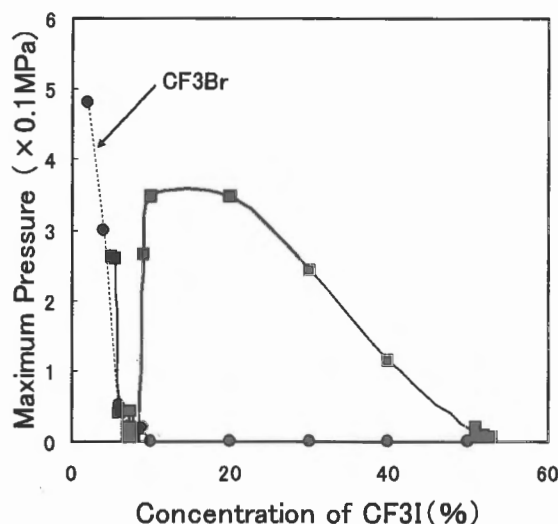


Fig. 6 Variation of Maximum Explosion Pressure Observed When CF₃I was Added to Stoichiometric Methane/Air Mixture (Dotted line show data for CF₃Br).

最大圧力と CF₃I 濃度の関係を図 6 に示す。CF₃I を添加していくと CF₃I 濃度が 7 から 8.5 % 付近で発生圧力が爆発の閾値付近まで低下することがわかる。さらに, CF₃I 濃度を増加させると発生圧力は再び増加し, ピークを過ぎた後最終的に 51.5 % で不燃となった。図には CF₃Br (ハロン 1301) で同じ実験を行った結果も合わせて破線および黒丸で示した。CF₃Br では 7 % 付近まではほぼ CF₃I に重なる結果が得られているが, CF₃Br ではそれより高濃度での発生圧力の再上昇は確認されていない。

上記より CF₃I は低濃度では着火を抑制する一方, 高濃度では着火を促進する効果もあることが予想される。このことは Babushok が均一混合気の新定常反応シミュレーション (SENKIN) を用いて報告している [4]。それによると CF₃I は, 2, 3 % までの低濃度では CF₃Br よりも反応速度を低下させる効果は大きい, それより高濃度ではむしろ CF₃Br よりも反応速度を早くさせることが分かっている。

不活性ガスとの混合により複数ガスの混合による相乗効果を議論する場合には燃焼限界での添加ガスの濃度が必要になるが, CF₃I の限界濃度としては, 低濃度で表れる 8% を限界濃度とした。

(2) CF₃I と不活性ガスを混合した場合

当量比が 1 のメタン-空気混合気に, 不活性ガス (窒素, 二酸化炭素) と CF₃I を添加して全圧を 1 気圧にした後, 燃焼限界を測定した。図 7 に CF₃I/窒素混合気の場合の燃焼限界における濃度と, 式 (1) で予測した濃度を示す。図に示すように, CF₃I と窒素, CF₃I と二酸化炭素の二成分を混合した場合には実線で示す物理的效果のみを考えた場合より大きな燃焼限界の低下が起こる, すなわち強い相乗効果が表れることが分かった。また, この効果はモル分率が 0.2 くらいまでの CF₃I の割合が小さい領域で強く表れることもわかる。

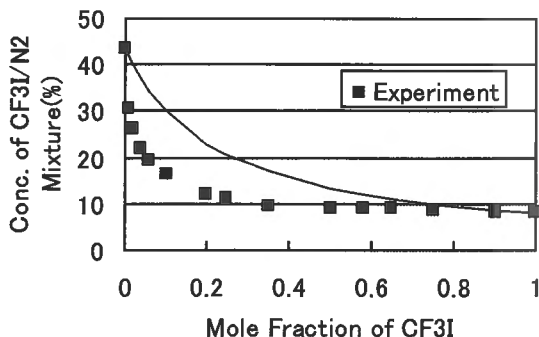


Fig. 7 Explosion Limit Concentration of $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2$ Mixture added to Stoichiometric Methane/Air Mixture (Solid line: Estimation of Eq. (1)).

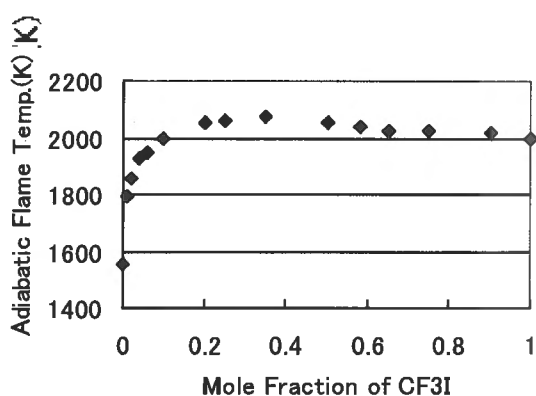


Fig. 8 Adiabatic Flame Temperature of Stoichiometric Methane/Air Mixture added with $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2$ Mixture.

なお、 CF_3I モル分率の高い領域 (図 7 の窒素の場合には 0.5 より大きい領域) では、図 6 に見られた CF_3I が高濃度の領域で爆発する現象が見られたが、ここでは燃焼抑制効果の表れている低濃度側の燃焼限界で表示した。

化学的燃焼抑制剤は、そのラジカル捕捉効果により燃焼限界濃度での火炎温度が物理的效果しか持たない不活性ガスの場合に比べて高くなる。 CF_3I と不活性ガスを混合した場合、断熱火炎温度の計算値は図 8 に見られるように不活性ガス高濃度側で急激に低下している。これは相乗効果のある化学的燃焼抑制剤すべてに見られる現象である。

既存の研究[1]によると化学的抑制作用は、負触媒効果により活性化エネルギー E_a が大きくなり、火炎温度が低下すると反応速度定数 $k = A \exp(-E_a/RT)$ が相乗的に小さくなるのが原因になると考えられている。つまり、化学的抑制作用をもつ化学物質は触媒的に作用するので、少量の添加で抑制効果を発揮し、燃焼限界における反応速度が一定に保たれるならば、活性化エネルギーの増加に見合うだけの火炎温度の増加が観察されることになる。 CF_3I の割合が極めて少ない領域で断熱火炎温度が急激に上昇するのは、 CF_3I の燃焼抑制作用が触媒的に働いていることを示唆するものと考えられる。なお、断熱火炎温度は CF_3I の割合が 0.4 程度で最高となり、それより CF_3I の割合が大きくなる

と若干低下しているが、これは CF_3I の割合が大きくなるにつれ、混合気の比熱が大きくなるという物理的な効果によるものと考えられる。

本研究の CF_3I と窒素の混合および CF_3I と二酸化炭素の混合の実験でも相乗効果、すなわち図 7 の実線と実験値の乖離の程度と図 8 の断熱火炎温度の計算値には関係があるように見えるが、断熱火炎温度はあくまでも燃焼反応が化学平衡および熱平衡に達した場合のものであり、今回の電気火花による点火のような非正常現象を説明するにはより詳細な速度論的検討が必要である。

4. 結言

本研究より得られた知見を示す。

- ① 爆発容器におけるメタン/空気当量比混合気中に不活性ガスを添加した燃焼限界の測定では二種の不活性ガスを混合しても相乗効果は表われないことが確認された。
- ② メタン/空気当量比混合気中に CF_3I を添加した場合には、 CF_3I 濃度が 7 から 8.5 % 付近で点火による圧力の発生がほぼ見られなくなるが、さらに CF_3I 濃度が高くなると再び大きな圧力が発生するようになり、最終的に 51.5 % で不燃となる現象が見られた。 CF_3I は燃焼を抑制する一方、促進する効果もあることが分かる。
- ③ CF_3I では不活性ガスと混合することによる相乗効果が表われた。窒素、二酸化炭素のどちらと混合した場合にも CF_3I と不活性ガスの混合気濃度 20 % 付近で相乗効果が最も大きくなり、物理的效果のみで予想される濃度のほぼ半分の濃度で燃焼が抑制されることが分かった。このことにより CF_3I を不活性ガスと混合したものを消火剤として使用すれば、結果的に CF_3I の使用量を低減できることがわかった。 CF_3I の使用量が削減できれば、燃焼抑制時に発生され、毒性を持つと考えられるフッ素化合物、ヨウ素化合物を抑制することができる。

謝辞

本研究で CF_3I との比較対象とした CF_3Br の実験データを提供いただいた鷺見明子氏、また本研究を行うに当たり種々ご助言いただいた消防研究所佐宗祐子氏に感謝致します。

References

1. Saso, Y., *Combust. Flame* 118: 489-499 (1999).
2. NFPA 2001 - Standard on Clean Agent Fire Extinguishing Systems, National Fire Protection Association (1996).
3. Saito, N. and Ogawa, Y., *Fire Safety J.* 27(3): 185-200 (1996).
4. Babushok, V., Noto, T., Burgess, D.R.F., Hamins, A., and Tsang, W., *Combust. Flame* 107: 351-367 (1996).