

■ 原著論文 / ORIGINAL PAPER ■

ナトリウム燃焼残渣の炭酸ガス安定化実験

Experimental Study of Prevention Measures against Sodium Combustion Residuum Reignition

石川 浩康*・大野 修司・宮原 信哉

ISHIKAWA, Hiroyasu*, OHNO, Shuji, and MIYAHARA, Shinya

核燃料サイクル開発機構大洗工学センター 〒311-1393 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002番
O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute, 4002 Narita-cho, O-arai-machi, Ibaraki-ken 311-1393, Japan

2003年7月10日受付; 2003年10月20日受理 / Received 10 July, 2003; Accepted 20 October, 2003

Abstract : Nitrogen gas can be an extinguisher or a mitigating material in the case of sodium leak and fire accident in an air atmosphere, which may occur at a liquid metal cooled nuclear power plant. However sodium combustion residuum sometimes reignites in the air atmosphere even at room temperature when it was produced by nitrogen gas injection to the burning sodium. In this study we have been investigating the cause of reignition and prevention measures. Experiments were carried out with small type test equipment, which can handle 1 g order sodium fire and extinguishment. Sodium combustion residua, which were made by our equipment and sampled, were analyzed by X-ray diffraction and chemical analyses. The chemical analysis of reignitable residua showed that the residuum contained metallic sodium of about 40 wt-% (61 mol-%) to 60-wt % (76 mol-%) and most of the rest was sodium-monoxide (Na_2O). Sodium-peroxide (Na_2O_2) was also included in less than 1 wt-% of the residuum. Sodium or Na_2O cannot ignite by itself in the air atmosphere at room temperature in a few minutes. Therefore the reignition seems to be due to increase in the local temperature that is caused by oxidizing heat of Na and by adiabatic effect of Na_2O . It is important to deactivate this dispersed sodium on oxygen for prevention of the residuum reignition, hence it is considered as a rational measure to change the sodium to sodium-carbonate. Our experiments showed that the dispersed sodium on the exterior of residuum could be changed to carbonate by a mixture of carbon-dioxide (CO_2) gas (2 to 8vol-%), humidity (0.6 to 3vol-%) and nitrogen gas. The deactivated residuum did not reignite in the air atmosphere below 473 K.

Key Words : Sodium Combustion, Residuum, Reignition

1. 緒言

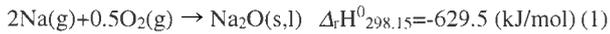
原子炉の冷却材にナトリウムを用いる高速炉 (FR) において、ナトリウム漏えい事故時のナトリウム燃焼を抑制・停止させることを目的とした窒素ガス注入設備が、ナトリウム漏えい対策の一環として検討されている[1]。しかし、窒素ガスを用いてナトリウム燃焼を抑制・停止させた場合、未燃焼のナトリウムを含む燃焼残渣は室温まで冷却したとしても、空気に曝露することにより再び着火・燃焼に至る場合があることが報告されている[2,3]。これら再着火現象の原因やメカニズムに関しては、現象論および機構論の両面から解明する努力が続けられている[4-8]。一方、再

着火を防止するという観点からは、燃焼残渣を室温で空気に曝露する前に、いったん湿り炭酸ガスに曝すことにより表面を炭酸ナトリウムとして安定化することが再着火防止方策として有効であると示唆される結果を基礎実験で得ており[4,5]、この炭酸化に関してはナトリウム機器の解体・洗浄の前処理方法開発の面からも研究されている[8]。本研究においては、これまでの実験事実およびFRプラント実機への適用を踏まえ、燃焼残渣の再着火の様相を観察しつつ、再着火および再燃焼を防止する観点から燃焼残渣の安定化に関するパラメータの影響を把握することを目的とした。

本研究をはじめるにあたり、これまでのナトリウム燃焼に関する知見から、ナトリウム酸化物の生成に関する論理[9]を用い、再着火のメカニズムについて仮定を立てた。まず、漏えいナトリウムが空気中の酸素と反応する場合、一

* Corresponding author. E-mail: hiroishi@oec.jnc.go.jp

般に次の (1) および (2) の反応式に従う。



ここで $\Delta_r H_{298.15}^0$ は, 298.15 K における各々の反応エンタルピーである。(1) および (2) 式の化学反応による Gibbs の自由エネルギー: $\Delta_r G_T^0$ (kJ/mol) は, 熱力学データベース MALT-2[10]を用いた計算によれば負の値であり, 反応は右向きに進行する。ナトリウム燃焼に関する各反応の $\Delta_r G_T^0$ を図 1 に示す。また, $\Delta_r G_T^0$ は $\Delta_r H_T^0$ および反応エントロピー: $\Delta_r S_T^0$ (kJ/mol) との関係から,

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0 \quad (3)$$

となり, (1) および (2) 式の左辺が気体である場合さらに,

$$\Delta_r G_T^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P \quad (4)$$

(ここで, R: 気体定数 (=8.314 J/(mol·K)), T: 反応系の絶対温度 (K), K_P : 反応平衡定数) の関係が成立するから, $\Delta_r G_T^0$ をもとに K_P を算出することができる。(1) および (2) 式の各々の平衡定数を K_{P1} および K_{P2} とすると,

$$K_{P1} = [\text{a}_{\text{Na}_2\text{O}}] / ([\text{P}_{\text{Na}}]^2 \cdot [\text{P}_{\text{O}_2}]^{0.5}) \quad (5)$$

$$K_{P2} = [\text{a}_{\text{Na}_2\text{O}_2}] / ([\text{P}_{\text{Na}}]^2 \cdot [\text{P}_{\text{O}_2}]) \quad (6)$$

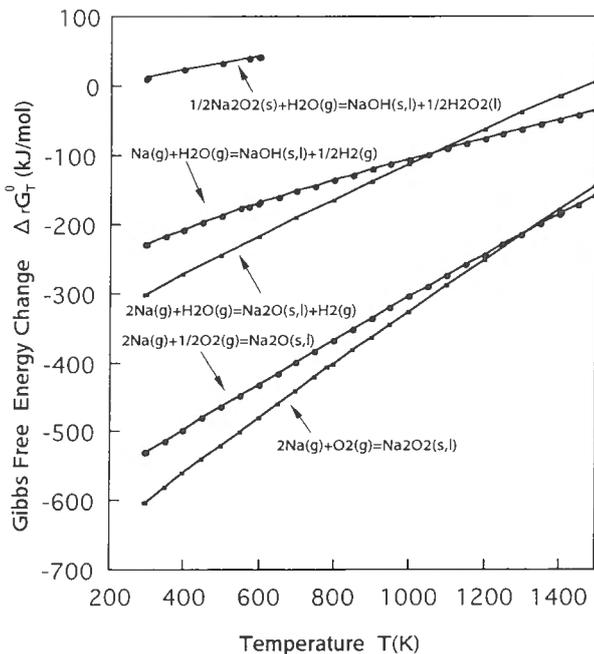


Fig.1 Gibbs free energy change of related reactions.

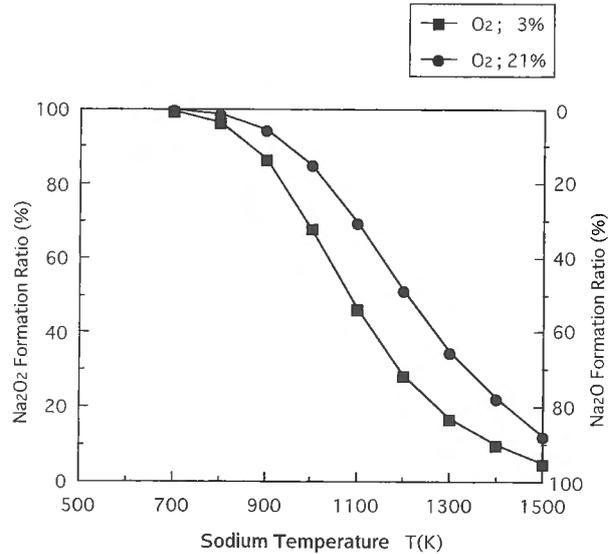


Fig.2 Na_2O_2 and Na_2O formation ratio (calculated).

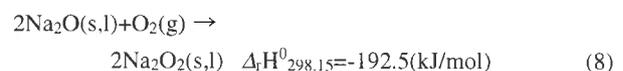
(ここで, a: 活量 (実効モル分率), P: 各ガス成分の分圧) で表わされ, 次にこれを整理し,

$$[\text{a}_{\text{Na}_2\text{O}}] / [\text{a}_{\text{Na}_2\text{O}_2}] = K_{P1} / (K_{P2} \cdot [\text{P}_{\text{O}_2}]^{0.5}) \quad (7)$$

が得られる。

(7) 式において, 大気圧下の空気 (21 %- O_2) 雰囲気条件では $[\text{P}_{\text{O}_2}] = 0.21$, 3 %- O_2 (低酸素濃度条件) では $[\text{P}_{\text{O}_2}] = 0.03$ であるから, K_{P1} および K_{P2} に前述の MALT-2 の計算結果を用いて計算すると Na_2O と Na_2O_2 の生成割合を求めることができる。各温度での Na_2O と Na_2O_2 の生成割合計算結果を図 2 に示す。ナトリウムの燃焼場である 1200~1300 K 付近において 21 %- O_2 雰囲気条件では Na_2O_2 が約 35~45 % 生成されるのに対して 3 %- O_2 条件では 18~28 % まで低下しており, 低酸素雰囲気下においてはより Na_2O が生成しやすいことが分かる。さらに, 別の多相系化学反応平衡解析プログラム BISHOP による計算からも, 乾燥・低酸素状態の場合は比較的低温域 (500 K 付近) であっても Na_2O_2 は生成せずに Na_2O 生成支配となることが算出されている [11,12].

したがって, 窒素ガスによって燃焼を抑制するような低酸素ポテンシャルの燃焼環境においては Na_2O が生成し, その Na_2O の一部は大気雰囲気 (21 %- O_2) に曝すと次の (8) 式にしたがって Na_2O_2 となり, 安定化すると考えられる。



これまでの再着火に関する知見[3-8]によれば, 燃焼残渣が樹氷状に成長した場合 (酸化物の隙間にナトリウムが微細に分散しているように観察されているもの) がよく再着

火していることが判明している。基本的には、燃焼残渣と酸素との接触により (1), (2) および (8) 式の反応熱が原因となって未反応のナトリウムが着火すると考えられるが、そのためには燃焼残渣からの放熱が阻害されるか、もしくは反応熱の蓄積が起これ、ナトリウムが着火するまで温度が上昇しなければならない。(1), (2) および (8) 式の各温度での $\Delta_r G_T^0$ および $\Delta_r H_T^0$ は、共に負 (発熱反応) であり、初期の燃焼生成物である Na_2O の熱伝導率は金属ナトリウムと比較して 2 桁小さいことから、表層のナトリウムおよび Na_2O の酸化反応が発生し、 Na_2O の部分で局所的に温度が上昇しやすい状況が作られていると推定した。この仮説をもとに再着火の防止策として、その引き金となる燃焼残渣中の金属ナトリウムと Na_2O を、次の (9), (10), および (11) 式のように、酸素に対して不活性化することが合理的であると考えた。

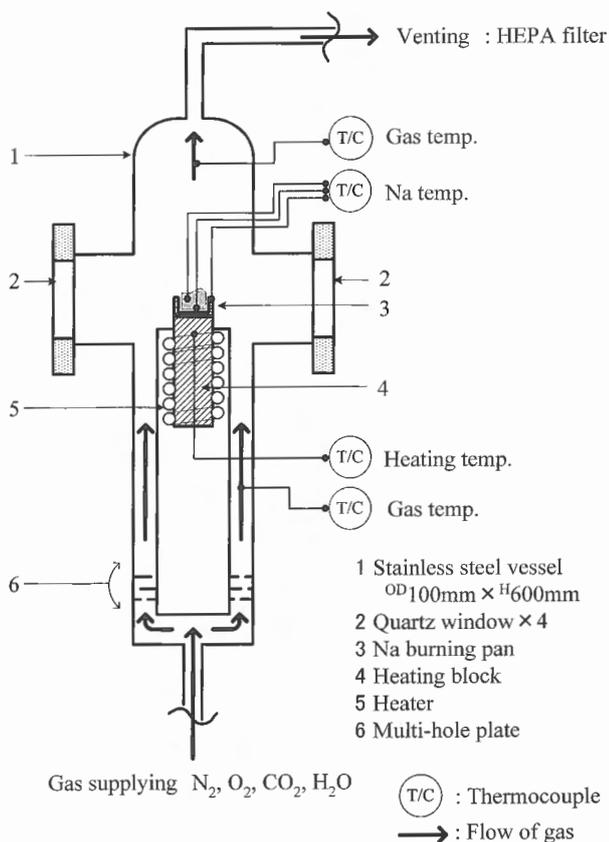
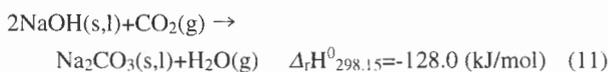
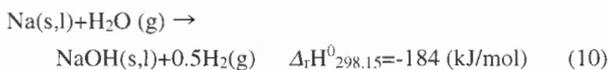
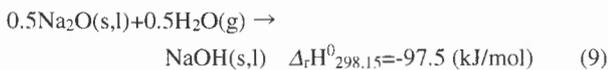


Fig.3 Experimental apparatus.

2. 実験装置および実験手順

2.1. 実験装置

本研究で使用した実験装置の概要を図3に示す。実験装置はいわゆるカップバーナ式の燃焼装置であり、試験容器、調整ガス供給ライン、および排気ラインから構成される。試験容器は、直径が約 100 mm、高さが約 600 mm のステンレス鋼 (SUS304) 製で、ナトリウム燃焼部が観察できるように直径が約 90 mm の石英ガラス窓を 4 方向に設けてあり、燃焼、燃焼の強制停止、燃焼残渣安定化の様子を連続して映像記録できる。試験容器中央部にはマイクロヒータを巻いた加熱ブロックを設置し、その上部に SUS304 製のナトリウム燃焼皿を配置することによってナトリウムを加熱し、所定の温度とすることができる。また、ナトリウム燃焼部を含めて各部に温度測定用の熱電対 (K 型, 0.75 級, シース径 1 mm) を配置し、各温度データをデータロガーへ記録する。調整ガス供給ラインは、高純度の窒素 (N_2)、酸素 (O_2)、炭酸ガス (CO_2) の各ポンプ、および湿分 (H_2O) 供給装置に接続しており、試験条件に合わせた所定の濃度と流量 (5~50 L/min) で供給することができる。また、排気ラインはナトリウム燃焼時に発生するエアロゾルを回収するための HEPA フィルタへ接続し、ガス濃度 (O_2, CO_2) と露点温度を計測した後、大気放出させる。

2.2. 実験条件と手順

試験容器内のガス純度および露点温度を確認した後、ナトリウム (1.2 g を標準として、燃焼皿深さおよび直径のパラメータにあわせて 2.4 g と 4.8 g を用意) をグローブ付のビニールバック (高純度アルゴン雰囲気) を用いて燃焼皿 (標準で深さ 8 mm, 直径 16 mm) の上に設置した。このナトリウムは予め高純度アルゴンのグローブボックスで秤量しておいたものを用いた。

約 20 L/min の窒素供給下でナトリウムを一旦 600 °C まで加熱することにより、ナトリウム表面の極微量の酸化物をプール底面に沈降させ、燃焼皿プール表面のナトリウム純度を高くした。その後加熱を停止させることによりナトリウム温度を着火条件である 507 °C まで降下させ、約 20 L/min の空気 (O_2 : 21%, 乾燥状態もしくは絶対湿分濃度で 1.5, 3.0, 4.8 vol-% の状態) を供給することにより着火させた。着火後 10 秒間燃焼させ、酸素を所定の濃度 (1, 3, 9%) に調整した窒素ベースの燃焼抑制ガスを約 20 L/min で 90 秒間供給することによりナトリウムの燃焼を強制的に停止させ、その後窒素雰囲気中で冷却した。

燃焼残渣の温度を約 50 °C に保ち、約 20 L/min の窒素から約 20 L/min の空気 (O_2 : 21%, 乾燥状態もしくは絶対湿分濃度で 1.2 vol-%) に切りかえることにより再着火の有無を確認した。

再着火の確認がとれた燃焼残渣を同じ条件で再び作製し、約 50 °C まで冷却した後、安定化ガス (絶対湿分濃度: 0.6, 2.0, 3.0 vol-%, CO_2 : 2, 4, 8%, O_2 : 1, 3, 9%, 残り N_2 ,

下線が標準ケース)を試験容器に供給し、一定時間(30, 180, 450秒;下線が標準ケース)反応させて安定化処理した。

安定化処理した燃焼残渣は、再着火を確認した場合と同様に温度を約50℃に保ち、空気雰囲気(O₂:21%,乾燥状態もしくは絶対湿分濃度:1.2, 3.0 vol-%)とすることにより着火の有無を確認した。空気注入後再着火が見られない場合には、安定化が成功と判断した。さらに燃焼残渣を加熱・昇温度させ、残っているナトリウムが着火する温度を確認することにより安定化の程度を判断した。

再燃焼する条件で作製した燃焼残渣、再燃焼した後の燃焼生成物、安定化処理した燃焼残渣をサンプリング対象とし、N₂ 雰囲気で充分冷却した後、高純度アルゴン雰囲気のビニールバックを用いて回収した。採取したサンプルを高純度アルゴン雰囲気のグローブボックス内で出来る限り各成分が均一になるようにメノウ乳鉢を用いて混合した。混合したサンプルをX線回折(XRD)で定性分析するとともに、別途化学分析を実施して各成分比を定量した。

2.3. 実験条件の設定理由

ナトリウム温度は、高速炉の冷却材温度の一例から設定した。ナトリウム量は、実験時の取扱量が少ない方がより迅速に実験できるため、分析に最低限必要な1.2gを標準とした。燃焼皿の標準サイズは、このナトリウム量で600℃に達しても溢れ出ない大きさとした。最着火現象に及ぼす燃焼皿形状の影響を確認するために、深さ・直径がそれぞれ2倍となるものを用意したが、それに合わせて深さを2倍にした場合はナトリウム量も2倍、直径を2倍にした場合はナトリウム量を4倍とした。窒素ガス及び空気の流量は、過去の実験知見[3-8]と比較できるように、それらの条件を踏襲し、20L/minを標準とした。また、燃焼抑制ガス及び安定化ガスの標準流量もそれに準じた。初期燃焼時間10秒、燃焼抑制時間90秒、及び燃焼抑制ガスの酸素ガス標準濃度3%は、過去の実験[4,5]において再着火・燃焼を生ずる燃焼残渣を作製する条件として見出された条件であ

り、酸素濃度の影響を確認するため1%と9%での燃焼抑制も確認した。

安定化ガス中の湿分濃度は、湿分が(9),(10)式の安定化反応に寄与する反面、実プラントへ適用する場合、結露水による急激なナトリウム-水反応や水素の蓄積を考慮すると安定化の効果が得られる範囲でぎりぎり低い濃度が良いと考え、露点温度が0℃となる0.6%を基準とした。同じく炭酸ガス濃度は、(11)式が発熱反応であること、及び過去の実験[4,5]において再着火の防止効果が5%で確認されていることを考慮して4%を標準とした。同じく酸素濃度は、実プラントにおいて0%に保つことが難しいと考え、現実性のある3%を標準とした。安定化処理時間は、過去の実験[4,5]において約120秒の処理時間で効果が確認できていることから、炭酸ガス濃度を下げた分時間を長くして標準を180秒とした。

3. 実験結果および考察

3.1. 初期燃焼および燃焼抑制条件と再着火の有無

初期燃焼および燃焼抑制条件の違いによる再着火の有無を表1に示す。再着火の有無は、基本的には2.2.項に示した方法(残渣温度が50℃、絶対湿分濃度1.2 vol-%の空気雰囲気)で確認したが、Case 1に関しては燃焼残渣が約30℃の時点で絶対湿分濃度1.2 vol-%の空気を用いた場合と、約50℃の時点で乾燥空気を用いた場合の3種類で再着火の有無を確認した。Case 1の燃焼残渣の場合、3種類何れの方法でも空気に曝露した直後(6~20秒後)に再着火することを確認できた。ただし、燃焼残渣が約30℃の時点で乾燥空気を用いた場合には再着火現象が起こらなかった。燃焼残渣温度が約50℃の時点で乾燥空気を用いて再着火させた様子を図4に示す。これらの結果から、他の燃焼残渣の再着火の確認に関しては、実際のナトリウム漏えい事故処理時の安全性の観点から、燃焼残渣が再着火しやすい残渣温度50℃、絶対湿分濃度1.2 vol-%の空気の条件で再

Table 1 Test conditions of initial burning and reignition.

Case	Initial burning condition ^(*)				O ₂ conc. of suppression gas (%)	Reignition at 30-50℃	Metallic Na content ratio in residuum [wt-% (mol-%)]
	Humidity of air (vol-%)	Depth of Na burning pan (mm)	Diameter of Na burning pan (mm)	Initial mass of Na (g)			
1	dry	8	16	1.2	3	yes	50 (73)
2	1.5	8	16	1.2	3	yes	60 (76)
3	3.0	8	16	1.2	3	yes	40 (61)
4	4.8	8	16	1.2	3	yes	35 (56)
5	dry	16	16	2.4	3	no	90 (96)
6	dry	8	32	4.8	3	no	90 (96)
7	dry	8	16	1.2	1	no	75 (89)
8	dry	8	16	1.2	9	no	35 (56)

(*)1) Common initial conditions: Na temp.; 507℃, O₂ conc. of air; 21%, Air flow; 20 L/min, Burning time; 10 s

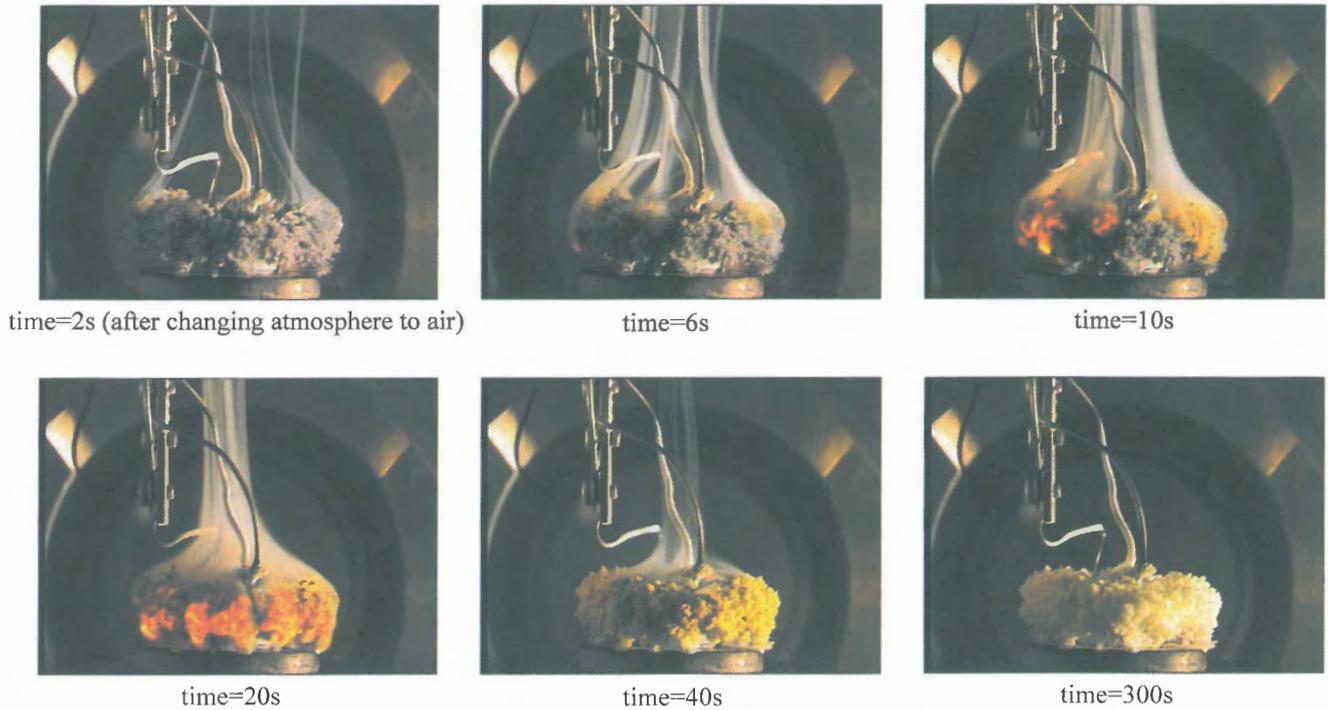


Fig.4 Sequence photographs of reignition.

着火が起こるかどうかが(有無)を確認した。Case 1の燃焼残渣を同じ条件で別途作製し、デジタルマイクروسコープで観察したところ、初期燃焼中に生じた燃焼生成物のクラスト状表面から金属ナトリウムが染み出ることと、そのナトリウムがクラスト状に酸化することの繰り返しで樹氷状の形状が形成されている現象が見られた。その樹氷状部分の成分としては、未燃焼の金属ナトリウムが約 50 wt-% (70 mol-%) と酸化ナトリウム (Na_2O) が約 50 wt-% (30 mol-%)、過酸化ナトリウム (Na_2O_2) が 1 wt-% 未満であることが化学分析によって判明した。燃焼残渣に過酸化ナトリウムが極

端に少なかった理由としては、初期のナトリウム燃焼中に生成したものが燃焼停止・冷却の間に過剰に存在するナトリウムに還元されたと推測される。Case 1の条件で作製した燃焼残渣の拡大写真を図5に示す。

Case 2~4のように初期燃焼雰囲気中に湿分を添加した場合、その濃度が高くなるにしたがって再着火から燃え広がる時間が長くなつたものの、再着火に要する時間は他の再着火するケースとあまり変わらず、4.8 vol-% とした Case 4 であっても空気導入開始から 20 数秒で再着火に至っており、初期燃焼中の湿分の影響は小さいことがわかった。

Case 5~8 では、燃焼残渣が樹氷状に形成されたものの、再着火が起こらなかった。Case 5 および Case 6 では、燃焼皿の容積の変更に伴って初期ナトリウム量を多くしたが、これらの燃焼残渣を化学分析したところ、未燃焼の金属ナトリウムが約 90 wt-% (96 mol-%) 残っていた。Case 7 でも金属 Na が約 75 wt-% (89 mol-%) 残っており、これら3つのケースの燃焼残渣が再着火しなかった原因としては、金属ナトリウム量が酸化ナトリウムに比べて多かったためと推測される。また、Case 8 においては燃焼抑制ガス中の酸素濃度が他より 6% 高かったことから、ナトリウムの酸化を促進させたことが原因で金属ナトリウムが約 35 wt-% (56 mol-%) と少なくなったため再着火に至らなかったと考えられる。なお、Case 4 においてサンプリングした残渣中の金属ナトリウムも約 35 wt-% (56 mol-%) と少なくなっていたが、これは、初期燃焼中に高濃度の湿分 (4.8 vol-%) を添加していたことが影響し、サンプリングするまでに金属ナ

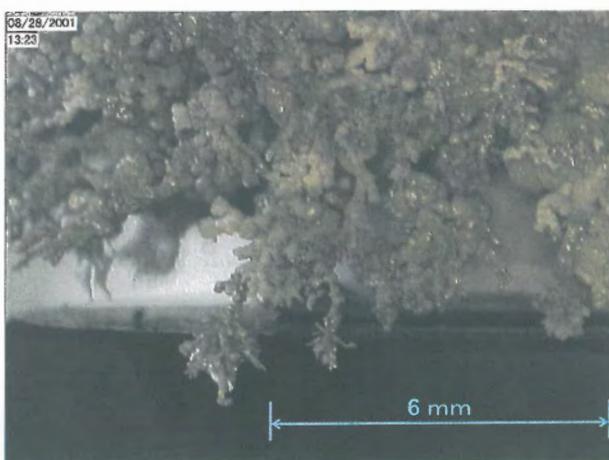


Fig.5 Enlarged photograph of residuum before reignition.

トリウムが残留した湿分と反応してしまったと推測される。

通常, 30~50℃の金属ナトリウムを空気に曝露しても数秒では燃焼が発生しない。これは, ナトリウム金属表面で発生する酸化反応熱が, その内側の金属ナトリウムに伝導, 分散してしまうために着火温度に達しないためである。これと同様に, 未燃焼ナトリウムが多く (75 wt-% 以上) 存在する燃焼残渣では, たとえ樹氷状の形状をしたとしても, 表面で発生するナトリウム酸化反応熱が金属ナトリウムの熱伝導で分散してしまい, 再着火する程の温度に達しないと推測される。したがって, 燃焼皿の形状を変更したケースでは, ナトリウムを約 50 wt-% 前後まで燃焼させた場合,

再着火が発生する燃焼残渣となることが推測される。

逆に未燃焼ナトリウムが少なくなった (35 wt-% 以下) 燃焼残渣では, 表面のナトリウムの酸化反応が熱発生したとしても, その内側から表面へ染み出してくるナトリウムの量が少なく, 再着火に至るまでの温度まで昇温しないか, もしくは燃焼する分のナトリウムが既に酸化してしまっていることが考えられる。また通常, 酸化ナトリウム単体を空気に曝露しても瞬時には発熱や着火が発生しないことから, これも再着火の原因とは考え難い。

燃焼残渣が再着火する程の温度上昇を招く原因としては, 表面で発生するナトリウム酸化反応熱を分散させない

Table 2 Test conditions of initial burning and prevention against reignition.

Initial burning condition	Condition of prevention against reignition					Confirmation condition		Result of prevention against reignition		
	Humidity of air (vol-%)	Humidity of gas (vol-%)	CO ₂ conc. (%)	O ₂ conc. (%)	Humidity and CO ₂ supply (s)	gas flow rate (L/min)	Humidity of air (vol-%)	Temp. of residuum (°C)	Peak temp. during prevention (°C)	Temp. of reignition (°C)
dry	0.6	4	3	180	20	dry	50	82	224	Success
dry	0.6	4	3	180	20	1.2	50	77	270	Success
dry	0.6	4	3	180	20	3.0	50	75	236	Success
1.5	0.6	4	3	180	20	1.2	50	76	257	Success
3.0	0.6	4	3	180	20	1.2	50	75	289	Success
4.8	0.6	4	3	180	20	1.2	50	83	265	Success

(*): Reignition did not occur at 50°C, i.e. prevention resulted in success.

Table 3 Test conditions of prevention against reignition and its result.

Case	Condition of prevention against reignition						Result of prevention against reignition			
	Humidity of gas (vol-%)	Humidity supply (s)	CO ₂ conc. (%)	CO ₂ supply (s)	O ₂ conc. (%)	gas flow rate (L/min)	Peak temp. during prevention (°C)	Temp. of reignition (°C)	Success or failure	Na ₂ CO ₃ conc. (wt-%)
A	0.6	180	4	180	3	20	77	270	Success	9
B	0.6	180	2	180	3	20	88	235	Success	6
C	0.6	180	8	180	3	20	100	250	Success	11
D	2.0	180	4	180	3	20	86	322	Success	24
E	3.0	180	4	180	3	20	125	257	Success	18
F	0.6	180	4	180	1	20	81	247	Success	8
G	0.6	180	4	180	9	20	183	228	failure ^(*)	8
H	0.6	30	4	30	3	20	65	209	Success	7
I	0.6	450	4	450	3	20	95	230	Success	29
J	0.6	30	4	180	3	20	101	210	Success	5
K	0.6	180	4	180	3	5	101	318	Success	12

(*)Out of two experiments, one resulted in generation of smoke and burning flame during preventive procedure.

役目を果たす熱伝導率の低い物質による保温効果が考えられる。再着火した燃焼残渣においては、未燃焼ナトリウムと酸化ナトリウム (Na_2O) が等量に近い質量割合で微細に混合されていたことから判断すると、熱伝導率がナトリウムのそれよりも2桁低い酸化ナトリウムが存在することにより、ナトリウム酸化反応熱を分散させない保温効果が作用していることが有力である。これが原因で残渣の温度上昇が起り、内部のナトリウムが溶融し、毛細管現象で表面に染み出し、再び酸化反応を起こし、更なる温度上昇を招き、遂にはナトリウムが着火するということが数秒の間に発生すると推測される。

ナトリウム燃焼残渣が $30\sim 50^\circ\text{C}$ という低い温度で再着火・燃焼する現象は、過去の実験[3-8]や本実験では、ある一定の狭い領域の条件で作製した残渣でしか発生しなかったが、その現象は実験装置や条件だけに起因するものではなく、燃焼生成物の成分比と形状にあると考えられる。すなわち、燃焼残渣の作られ方がどうであれ未燃焼のナトリウムと保温効果のある燃焼生成物が質量割合で5割前後の比率において細かく混ざり合うように分散し、更に残渣表面にナトリウムが酸化皮膜を生じていないような状態で存在するならば、残渣温度が $30\sim 50^\circ\text{C}$ であっても空気に曝

露することによって着火・燃焼が生ずると考えられる。

3.2. 安定化の成否

再着火を生じる燃焼残渣に対しての安定化の成否を見極めるため、まず、再燃焼する条件で作製した各燃焼残渣が再着火防止できるかどうかを確認した。次いで、数種類の条件(パラメータ)で安定化処理を実施し、その有効範囲を確認した。初期燃焼条件の違いと安定化の成否を表2に、安定化処理条件の違いと安定化の成否を表3に示す。

安定化の成否は、2.2. 項に前述のとおり安定化処理した燃焼残渣温度を約 50°C とし、乾燥もしくは湿分添加(絶対湿分濃度: 1.2, 3.0 vol-%) 空気に曝露させ、再着火の有無により確認した。空気曝露後90秒で着火しない場合、空気雰囲気のまま燃焼残渣を加熱し、未燃焼のナトリウムが着火した温度を測定し、安定化の程度を判定した。

燃焼残渣を作製する際の初期燃焼条件の違いは、湿分濃度の違い (Case 1~4) のみとして、全て再着火することが確認された条件とした。各燃焼残渣に対して同一の条件で安定化処理を行なったところ、いずれの場合も安定化処理時に燃焼残渣が 30°C 前後上昇した。安定化処理後の燃焼挙動を示す代表的な温度データを図6に示す。比較のため

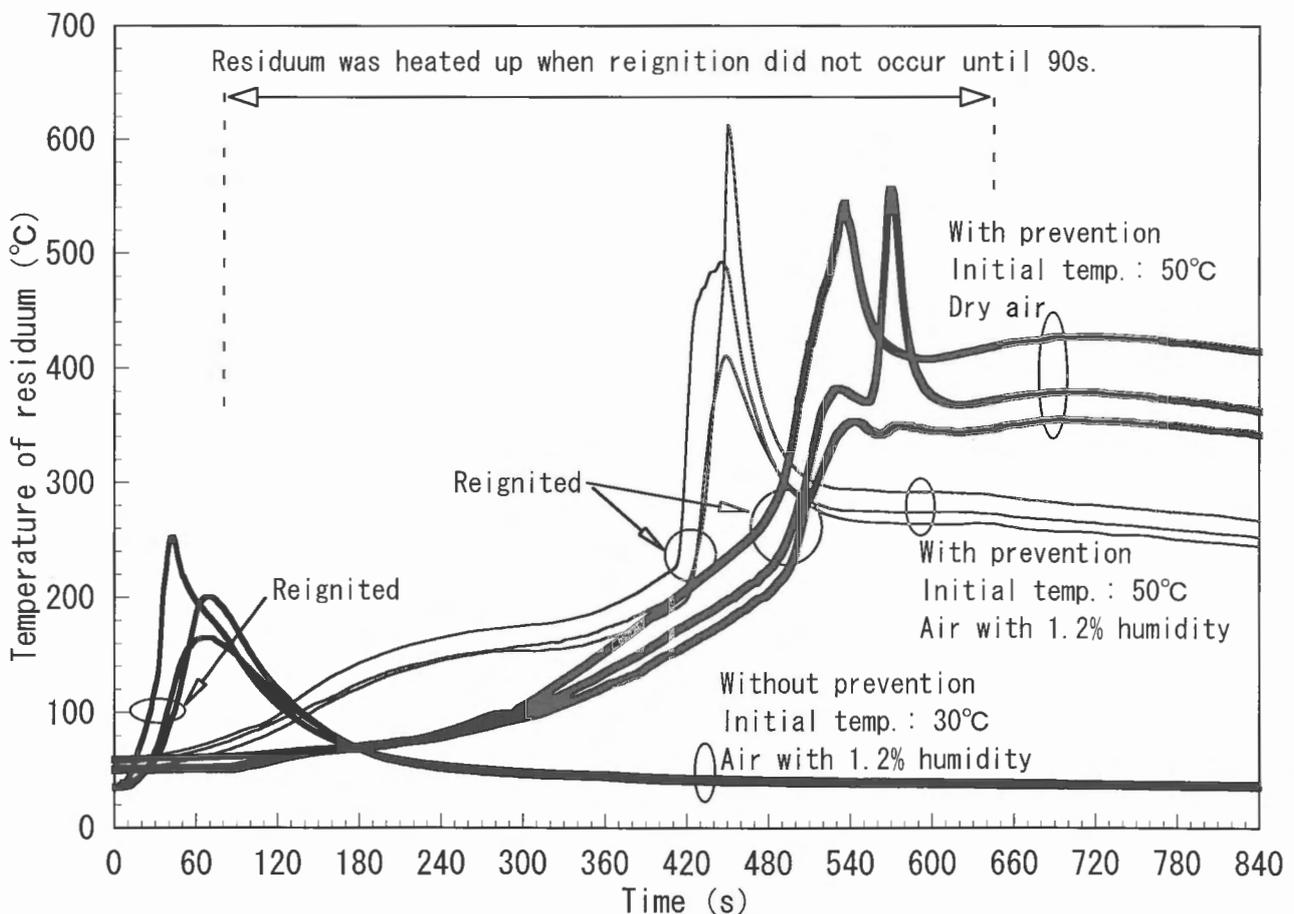


Fig.6 Example of residuum temperature change during confirmation.

に示した未処理の燃焼残渣は, 空気曝露後 30 秒程度で再着火し, 残りのナトリウムも燃焼し尽した. これと比較して, 処理後の燃焼残渣は, 空気曝露後に再着火することなく, 燃焼残渣を加熱・昇温させた後に残渣温度が 200 °C を超えてから再着火している. FR プラント実機における事故後処理の作業範囲から考えると, 残渣温度を 200 °C まで加熱することがないことから, 安定化に成功したと判断できる. 表 2 に示した全てのケースにおいて, 残渣温度が 200 °C を超えた時点で再着火しており, 初期燃焼時における湿分濃度の違いは, 安定化処理に対しての影響としては小さいと言える.

表 3 に示した安定化処理条件 (パラメータ) の影響に関する安定化の成否確認においては, 全て安定化処理した燃焼残渣温度を約 50 °C とし, 絶対湿分濃度 1.2 vol-% の湿分を添加して実施した. 各安定化処理条件に対しては, 表 3 に示したように, 選定した条件の範囲においても再着火温度が 200 °C を超えているので, 安定化が成功したと判断できる. ただし, 安定化ガス中の酸素濃度や湿分濃度を高くした場合は, 安定化反応時の残渣温度が上昇し, 特に酸素濃度を 9 % とした Case G では 180 °C まで達して部分的に白煙と火点を発生する場面があることを確認した. したがって, 酸素濃度は 3 % 以下に保つ必要がある.

湿分の供給時間が短い Case H と J の場合は, 再着火温度が比較的約 210 °C となっているが, これらの安定化処理後燃焼残渣中の炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) の存在割合は, 化学分析を実施した結果, 約 5~7 wt-% であった. 逆に安定化ガスの通気時間を他の 2.5 倍とした Case I では, 再着火温度は 230 °C と他のケースとあまり変わらなかったが, 炭酸ナトリウムの存在割合はパラメータ範囲中で最も高い約 29 wt-% であった. 再着火温度が最も高くなった Case D の炭酸ナトリウムの存在割合は, 約 24 wt-% であった. これらのことから, 燃焼残渣表面の極薄い層を安定化させただけでも再着火防止には有効であると判断できるが, FR プラント実機における事故後処理を想定した場合, 安定化処理した燃焼残渣の表面を剥がして直ぐに再着火に至ることを避けるためには, 安定化処理に十分な時間をかけて深部まで安定化させるか, 安定化処理中の残渣温度の上昇を抑えられる濃度の湿分 (2 vol-% 以下) を添加した方がより安全であると言える.

以上の結果は, 別の実験装置を用いて外挿性及び一般性の確認をする必要があるものの, FR プラント実機へ適用する際には, 燃焼残渣の表面積と安定化ガス供給能力を勘案した処理時間を算出することによって対応することが可能であると考えられる.

4. 結言

金属ナトリウムを含む燃焼残渣が常温に近い 30~50 °C において再着火することがあることを確認した. 燃焼残渣は全てが再着火することなく, 金属ナトリウムが酸化ナ

トリウムと比較して多く (75 wt-% 以上) 残っている場合や, 逆に少なく (35 wt-% 以下) 残っている場合には再着火し難くなり, 特に金属ナトリウム量が多い場合には再着火しないことを明らかにした.

本研究の結果, 金属ナトリウムを含む燃焼残渣を再着火しないように安定化処理する場合には, 酸素濃度は 3 % 以下に保つ必要がある, 湿分は絶対濃度で 0.6~2.0 vol-%, 炭酸ガスは 2~8 % の範囲であれば, 再着火を防止できることを確認した. また, 燃焼残渣の表層だけではなく, より安定化の効果を高めるために残渣の深部まで炭酸化するためには, 安定化処理ガスをより長時間通気させる必要がある.

今後は, 本実験結果から得られた安定化に関する条件を基に, より実際のナトリウム漏えい事故に近い条件での確認実験を行い, FR プラント実機適用の見通しを得る予定である.

謝辞

本研究の実験を実施するにあたり, 原子力技術株式会社の加藤一憲氏, 東興機械工業株式会社の高橋正義氏ならびに小泉公亮氏に協力を頂いた. また, 独立行政法人消防研究所の斎藤直氏と鶴田俊氏及び廖赤虹氏からは共同研究に基づく情報交換を通じて有益な議論をして頂いた. ここに記して謝意を表す.

References

1. Kikuchi, H., Hasegawa, M., Tanaka, K., Tanimoto, K., and Ikeda, M., *Trans. At. Energy Soc. Japan* 1(1): 69-79 (2002), (in Japanese).
2. Hilliard, R. K. and Muhlestein, L. D., *HEDL-TME* 74-34 (1974).
3. Liao, C., Turuda T., and Saito, N., *Proceedings of the Thirty-Seventh Japanese Symposium on Combustion*, 1999, pp.517-518, (in Japanese).
4. Ohno, S., Ishikawa, H., Miyahara, S., and Ara, K., *Proceedings of the Thirty-Seventh Japanese Symposium on Combustion*, 1999, pp.513-514, (in Japanese).
5. Ohno, S., Ishikawa, H., Kato, K., Miyahara, S., and Ara, K., *JNC TN9400 99-081* (1999), (in Japanese).
6. Liao, C., Turuda T., and Saito, N., *Proceedings of the Thirty-Eighth Japanese Symposium on Combustion*, 2000, pp.53-54, (in Japanese).
7. Turuda T., Liao, C., and Saito, N., *Proceedings of the Thirty-Eighth Japanese Symposium on Combustion*, 2000, pp.55-56, (in Japanese).
8. Saito, N., Turuda T., and Liao, C., *Proceedings of the Thirty-Eighth Japanese Symposium on Combustion*, 2000, pp.169-170, (in Japanese).

9. Tadokoro, Y. and Yoshida, E., *JNC TN9400 99-085* (1999), (in Japanese).
10. Uchiyama, N., Takai, T., Nishiyama, M., Miyahara, S., Miyake, O., and Tanabe, H., *JNC TN9400 97-051* (1997), (in Japanese).
11. Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Thermodynamic Database Working Group, *Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers MALT2*, Kagaku Gijutsu-Sha (1992), (in Japanese).
12. Okano, Y. and Yamaguchi, A., *Proceedings of the Thirty-Seventh Japanese Symposium on Combustion*, 1999, pp. 509-510, (in Japanese).
13. Okano, Y., *JNC TN9400 99-071* (1999), (in Japanese).