

論文の内容の要旨

論文題目 **Studies on Flame Inhibition Mechanisms of Fire Suppressants
with Detailed Chemical Kinetics**
(詳細反応速度論に基づく消火剤の火炎抑制機構に関する研究)

氏 名 佐 宗 祐 子

高性能でクリーンな消火剤として広く利用されてきたハロン消火剤の生産が、成層圏オゾン層の破壊を防ぐ目的で禁止された。代替消火剤として開発されたものはいずれも、ハロン消火剤より著しく消火性能が劣っているため、消火を達成するのに大量の薬剤を必要とする。このため、分解生成物の毒性、酸素濃度の著しい低下、消火剤の放出に伴う火災室内の圧力の急激な変化等、様々な危険性が指摘されており、ハロンと同等の性能を有する次世代消火剤の開発が切望されている。

新消火剤開発は、従来、経験の蓄積に依るところが大きく、火炎抑制の理論の構築はほとんどなされてこなかった。火炎抑制の機構には、消火剤の熱容量による火炎温度の低下に代表される物理的機構と、火炎中の連鎖担体を捕捉する化学的機構が存在することは知られていたが、これら各機構の寄与の大きさと消火剤の物理化学的性質との関係はほとんどわかっていない。火炎抑制の理論に基づく合理的な新消火剤開発には、消火剤の詳細反応過程を考慮した基礎燃焼研究が不可欠であると考え、本研究では、消火剤の火炎抑制機構について、流れ場の単純な層流火炎を用いた実験および数値計算により検討した。

火炎抑制機構の研究に先立ち、先ず、既存の実験室規模の消火性能試験法の評価を行った。同軸流の液体燃料拡散火炎であるカップバーナー火炎と、液体燃料表面上に形成される対向流拡散火炎の性状を実験的に比較したところ、カップバーナー火炎ではバーナー規模が消炎限界に及ぼす影響が著しく大きいものに対し、対向流拡散火炎ではプール直径による影響は比較的小さいことがわかった。また、カップバーナー火炎の燃料蒸発速度は、消火剤濃度の増大とともに著しく低下するものに対し、対向流拡散火炎の燃料蒸発速度は消火剤濃度にほとんど依存しなかった。対向流火炎法は、カップバーナー法より測定条件が消

炎限界に与える影響が小さく、数値モデリングとの比較も容易であることから、火炎抑制の基礎研究に、より適していると言える。しかしながら、カップバーナー火炎を用いて測定した消火剤の消炎限界濃度（消炎濃度）が低伸張率の対向流拡散火炎に対する消炎濃度と非常に良く一致することから、カップバーナー法であっても測定条件が一定であれば、一次元火炎の数値モデリングとの比較は可能であることが示唆された。

対向流拡散火炎法を用い、7種類の消火剤の消炎濃度を伸張率の関数として実験的に求めた。ヘプタン、エタノールの両火炎に対して測定した伸張率全域において、消火性能の優劣はハロン 1301 (CF_3Br)、 C_4F_{10} 、 C_3HF_7 、 CHF_3 、 CO_2 、 N_2 、 Ar の順であった。既存の便法に倣い、消炎濃度の混合気の断熱火炎温度を計算することにより、物理的抑制と化学的抑制の相対的寄与の大きさを見積もったところ、高伸張率領域におけるヘプタン火炎の CHF_3 による消炎を除き、 C_4F_{10} 、 C_3HF_7 および CHF_3 による消炎は主として物理的効果によるものと推定された。

CHF_3 による火炎抑制を反応速度論的に調べるため、精度の良い対向流二重火炎法を用い、 $\text{CH}_4\text{-CHF}_3\text{-O}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ 混合気の層流燃焼速度を測定した。詳細反応過程を考慮した数値計算と比較したところ、既存の CHF_3 酸化反応モデルは火炎抑制効果を過大に見積もることがわかった。層流燃焼速度に対する感度の大きい素反応について、最新の速度パラメータの測定値等を採用することにより、反応モデルの予測は著しく向上した。この修正モデルおよび実験により、断熱火炎温度 2180K における 9.0% $\text{CH}_4\text{-18}\%\text{O}_2\text{-73}\%\text{(CHF}_3\text{-N}_2\text{-Ar)}$ 混合気の層流燃焼速度を CHF_3 濃度の関数として求めた。 CHF_3 添加による希釈と冷却の効果を排除するため、 CH_4 濃度、 O_2 濃度、および火炎温度を一定に保ったまま、不活性ガス成分 (N_2 と Ar) を CHF_3 で置換すると、実験・計算のいずれにおいても、層流燃焼速度は CHF_3 濃度の増大とともに顕著に低下した。また、同火炎中の最大水素原子濃度および 50%燃料消費位置における水素原子濃度の計算値を比較すると、最大水素原子濃度の低下が CHF_3 添加に対して極めて鈍感であるのに対し、燃料消費帯の水素原子濃度は CHF_3 添加により層流燃焼速度と同様の低下を示した。これらの結果は、 CHF_3 が火炎の早い段階で顕著な化学的火炎抑制効果を有することを明確に実証したものである。反応経路解析により、多くの含フッ素化学種が、燃料消費帯で水素原子を捕捉しフッ化水素を生成することがわかった。

次に、 CF_3Br とフッ化炭化水素 (HFC) による化学的火炎抑制の特徴を調べるため、これらの消火剤と不活性消火剤の間の相互作用について検討した。カップバーナー法により測定したヘプタン火炎に対する混合消火剤の消炎濃度、および混合消火剤を添加したメタン火炎の層流燃焼速度の計算値はいずれも、 CF_3Br と不活性消火剤の間に消火性能の顕著な相乗効果が認められること、また HFC と不活性消火剤の間には同様の相乗効果が見られないことを示した。さらに詳細な数値実験の結果、これら相乗効果の有無は、化学消火剤の火炎抑制効果の温度依存性の有無に起因することがわかった。様々な火炎抑制剤を添加したメタン混合気について、メタン濃度、 O_2 濃度、抑制剤濃度を一定に保ったまま、不活性ガス成分 (N_2 と Ar) の割合を変化させることにより火炎温度を制御し、求めた層流燃焼速度と総括反応速度の関係を利用して Arrhenius 型のプロットを作成すると、 CF_3Br のように抑制反応の過程で主要な抑制化学種が再生する負触媒抑制剤では、火炎抑制効果に温度依存性がある、すなわち抑制剤の添加により燃焼反応の総括活性化エネルギーが増大し、一方、抑制化学種が再生されない HFC では、抑制効果に温度依存性が見られず、抑制

剤の添加により総括頻度因子のみが低下した。CF₃Br 添加火炎中の HBr の再生係数と火炎温度との関係を調べた結果、温度低下による反応時間の増大が連鎖分岐反応に対する負触媒サイクルの相対的重要性を増大させること、その原因として、低温側で連鎖分岐担体の濃度に対する負触媒化学種の相対濃度の増大をもたらしている熱化学物性の役割が極めて重要であること等がわかった。気相燃焼の総括反応に関する Arrhenius 型のプロットの切片および傾きとして求められる総括頻度因子変化と総括活性化エネルギー変化は、各々抑制剤の非触媒的捕捉効果と負触媒効果の定量的指標を提案した初めての例である。また、これらの結果は、高性能消火剤を不活性消火剤との混合消火剤として利用するのが合理的であることを示している。

最後に、より一般的な燃料である液体メタノール上の対向流拡散火炎の消火剤添加による応答について、液相での熱損失の影響を考慮した実験および数値計算を行った。酸化剤中の消火剤濃度をパラメータとする Flame-Controlling Continuation 法を開発し、これにより酸化剤流速一定の条件下、消火剤の消炎濃度を求めるための消炎曲線を計算した。実験及び数値計算により、燃料液面での水の凝縮が確認されたが、消炎濃度に与える影響は小さかった。一方、液面での熱損失の影響は、先に述べた抑制効果の温度依存性に従い、抑制剤間で異なることが示唆された。対向流バーナーの伝熱特性を把握する目安として、燃料蒸発速度の測定が適当であることを示した。数値モデルによる N₂、CHF₃、C₃HF₇ の消炎濃度の予測値は、液体燃料では初めて実験値とよく一致した。酸化剤流速一定、液面での熱収支ゼロの条件下、消火剤濃度を増大させると、不活性消火剤の場合最高火炎温度は単調に低下したが、化学消火剤添加時には火炎温度に目立った低下は見られず、消火剤の種類により消炎時の火炎温度は著しく異なった。HFC は燃料酸化帯で連鎖分岐反応を抑制する一方、火炎の酸化剤側で逆に促進する。最大水素原子濃度等のいかなる局所パラメータも抑制効果を普遍的に反映し得ないのに対し、火炎中の全活性ラジカル量 (H、O、OH 濃度の和の積分値) は消火剤の種類によらず直線的に減少し、消炎限界においてよく一致した。この結果に基づき、伸張率一定条件下、拡散火炎の普遍的な消炎の基準として、限界活性ラジカル量の概念を提案した。本概念の妥当性と適用範囲については、今後さらに検討されるべきである。