

東京理科大学「火災安全科学研究拠点」

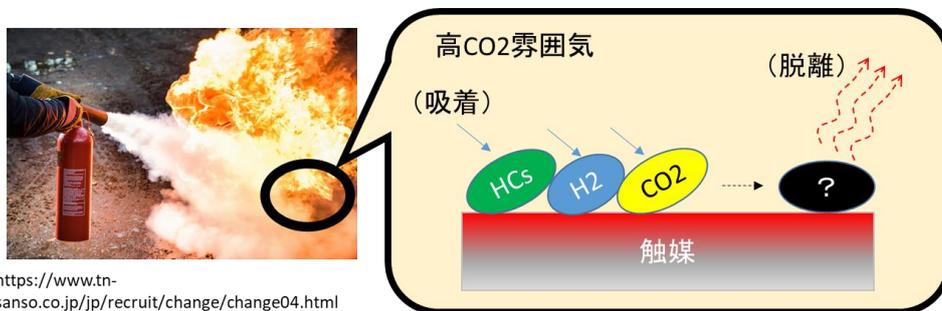
■ 研究成果概要報告書

| | | | |
|---------|-------------|-------------------------------|---------|
| 研究課題 | | CO2 ガスによる窒息消火が熱分解ガス組成に与える影響評価 | 実施年度 |
| | | | 2019 年度 |
| 研究代表者 | 所属 | 豊橋技術科学大学 | |
| | 氏名 | 中村 祐二 | |
| | 問合せ先メールアドレス | yuji@me.tut.ac.jp | |
| 共同研究者 | 氏名・所属・職 | 山崎拓也・豊橋技術科学大学・大学院生（当時） | |
| 受入担当責任者 | 氏名 | 松山 賢 | |

1. 研究の背景および目的

1. 1 高濃度 CO2 がもたらす化学活性の可能性

ガス系消火器において窒息消火を試みる際、一般的には不活性ガスを燃焼領域に吹き付け、酸素を十分に希釈して酸化反応の継続を阻止して消火に至らしめる。このとき、火災物表面は冷却効果を伴わない限り、（その熱容量の大きさを勘案すると）急激に分解反応を停止することではなく、高温状態を保ったまま「酸素不足下（CO2 リッチ下）での熱分解」過程に移行することになる。この過程は数秒で終わるものではなく、燃焼していた固体が自然冷却するまでの比較的長時間継続される。加えて、被燃焼物として木材を想定した場合、分解面は炭化していることが容易に想定される。それ以外にも、燃焼遅延剤や難燃剤として微量の金属成分を含むこともあろう。これらは触媒活性を示すものとして知られており、消火剤の主成分である CO2 を起点とした化学反応が促進される可能性がある。



【化学反応の例】

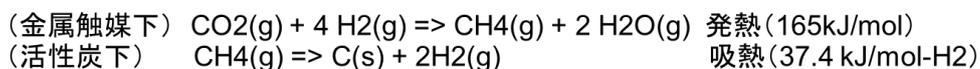


図1 CO2 消火後の分解固体表面で起こり得る反応過程

例えば、貴金属下で活性を持つサバチェ反応（メタネーション反応）は発熱反応であり、爆発危険性を持つ水素分子をメタン化して安定させる効果がある。一方で、分解ガスのうち比較的多い低級炭化水素（例えばメタン）は、活性炭存在下では（高温状態に限るものの）直接熱分解を起こして爆発危険性をもたらす水素ガスを発生し得る。ここでの問いは「このようなことは全く起きないとして考え、CO₂ ガス消火器を不活性ガス消火としてとらえても差し支えないかどうか」ということにある。

1. 2 宇宙での CO₂ 消火にもんだいはないのか？

もし CO₂ で窒息消火させた場合、気相の炎は消失しても、「大量の CO₂ と熱分解ガスが触媒活性の高い加熱表面に晒されている」状況下において、通常では起きない化学反応が進行しているとしたら、その影響評価は丁寧に検証されるべきである。特に、特殊場での用途、例えば宇宙空間などで CO₂ 消火器を用いる場合（実際、ロシアのモジュール以外は CO₂ 消火器が設置されている）、自然対流による流れが期待できず、高濃度 CO₂ が高温分解表面を覆って「蒸し焼き」にする状況が促進される。もしわずかな有毒ガスを発生した場合、地上なら自然対流によって直ちに希釈されるが、宇宙ではそうはならない。超気密空間であることも踏まえると、ここで指摘した可能性を精密に検討しておくことは有意義である。

想定されるのは以下の2ケースであろう。

ケース1： 熱分解ガスのうち爆発危険性の高い水素を CO₂ が炭素触媒表面でメタン化させ（メタネーション）、爆発危険性を回避できる（CO₂ 消火は安全側に働く）

ケース2： CO₂ ガスでパージされたことにより、固体の熱分解過程が化学的に影響を受け、通常考えられなかった誘導ガスが発生し得る（CO₂ 消火は有毒ガス発生要因を引き起こし得る）

本研究は上記の可能性について検討することを目指した基礎検討である。具体的には、可燃性固体を N₂ あるいは CO₂ パージ下でコーンヒータにより加熱した際のガス種を調査し、消火用の不活性ガスである CO₂ が高温の分解面との熱化学的相互作用を起こし得るかどうかを検討する。検討のために、東京理科大学火災科学研究所に設置されている FTIR-SDC 装置を利用する。

2. 利用施設及び利用日

・ FTIR-SDC 装置（2019年11月12日～11月14日）

・ ~~同上（2020年2月26日～2月28日）（新型コロナのため中止）~~

3. 実験方法・研究成果、および考察（申請時の計画に対する達成度合いも含む）

3. 1 実験方法および条件

本実験は、東京理科大 火災科学研究所に設置されている SDC 装置（下）ならびにガス分析は FT-IR を利用することで行った。通常、パージガスは空気または窒素であるが、今回は本試験用に CO₂ パージラインを用意した。



図2 SDC（左：内部体積 0.5 m³）. 装置内のコーンヒータ（右）

実験試料には市販の線香（日本香堂，ささら備長炭）を用いる。線香は専用ホルダー内（75mm x 75mm x 25mm. 内部に断熱材を配置）に設置して，コーンヒータの加熱を与えるものとする。線香の直径は 2 mm であり，事前に約 40 ° C で 2 時間以上乾燥させた。一度に用いる試料の重さは 25 本相当（約 11.3-11.4g）である。

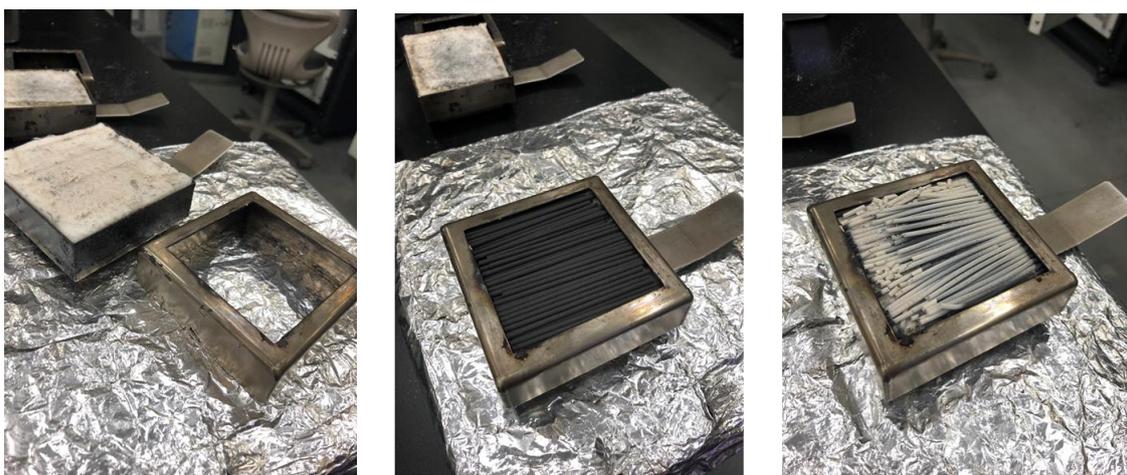


図3 試験試料（線香）。左：燃料設置用の治具，中央：線香設置後（試験前），右：試験後の試料の様子

実験条件を以下にまとまる

表 1 実験条件一覧 (2019. 11. 13 実施分)

| | パー ジ ガ ス | 加熱量 | ガス流量 | 試料重量 | 掃気タイミング |
|-----|-----------------|------------------------|-----------|---------|-------------|
| # 1 | 空気 | 15.3 kW/m ² | N/A | 11.24 g | N/A |
| # 2 | N ₂ | (同上) | 100 L/min | 11.35 g | 5 分 40 秒後掃気 |
| # 3 | N ₂ | 25 kW/m ² | (同上) | 11.36 g | 5 分 10 秒後掃気 |
| # 4 | CO ₂ | (同上) | (同上) | 11.35 g | 5 分 50 秒後掃気 |
| # 5 | CO ₂ | (同上) | (同上) | 11.34 g | 10 分後掃気 |

このうち、# 1 は動作試験を兼ねて実施したものであり、空気下での加熱のため試料は酸化反応に至る。# 2 - 3 は窒素パー ジ 下、# 4 - 5 は CO₂ ガスパー ジ 下での熱分解特性を観察するためのものである。計測諸量は、重量減少、煙濃度 (参考値)、各成分濃度である。

1 ~ 5 は事前試験という位置づけであり、この結果を受けて触媒や加熱量を変えた本試験を 2 月末に実施予定であった。新型コロナの影響のため、この 5 ケースのみしか得られていないため、ここでは (不本意なれど) この結果を精査して報告する。

3. 2 結果および検討

本実験により得られた時系列の検出ガス成分の履歴を図 4 示す。上から # 1 (空気中)、# 3 (窒素パー ジ)、# 5 (CO₂ パー ジ) の結果であり、縦軸は ppm (濃度) である。# 1 の結果が他に比べて濃度増加に遅れが観測される理由は、# 1 の条件のみコーンヒータによる加熱強度が他の条件に比べて半分であることに起因する。その違いはあれども、# 1 と # 3 の結果は類似しており、空気パー ジ 状態でも flaming が起きていないことを暗示する。空気中の 8 割を占める窒素でパー ジ したときと概ねの結果が一致することは興味深い。

まず CO の生成が顕著に現れ、それ以外の化学種は比較的緩やかに上昇してゆく。上昇を続ける理由は試料に対して継続的に加熱を与えており、分解反応にあずかる固体材料が時間的に増加している (=まだ全ての試料が分解しつくしているわけではない) ことを意味する。特に注目すべきは有毒ガス成分の挙動である。CO の増加はもとより、酸化性の強い HCl、毒性の強いホルムアルデヒド (CH₂O) などの生成量が比較的弱い。加熱終期である 600 s において HCl は 1ppm を超えることはなく、ホルムアルデヒド (CH₂O) は 10ppm に満たない。ところが、これらの毒性の指標になり得る成分が CO₂ パー ジ の場合 (# 5) では # 1 や # 3 に比べて明確に増えるのである。

CO₂ パー ジ の場合 (# 5)、CO の増加率が初期で顕著であり、HCl は 1ppm を超え、CH₂O は 10ppm に達する。差は僅かであるように思われなくはないが、今回実施した試行回数 (最大 2 回) でこの傾向は再現していた。また、微量ではあるが低級炭化水素 (CH₄) の生成量も

増える. このように CO₂ パージの方が同じ加熱状態にある可燃性固体からの分解ガス成分のうち有毒な成分が増えることが示唆される.

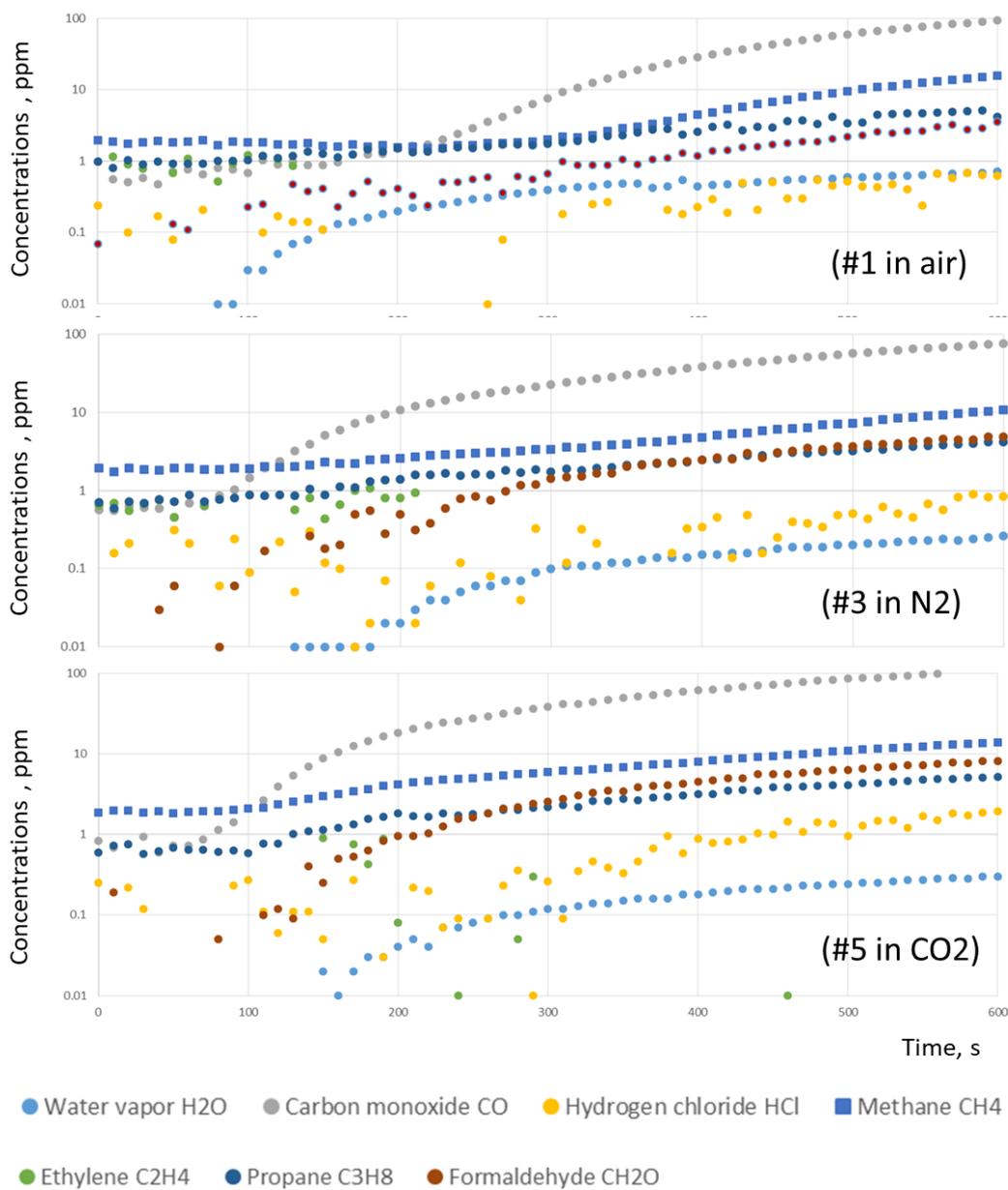


図4 各周囲条件（#1：空気パージ，#3：窒素パージ，#5：CO₂パージ）における加熱生成ガス成分の時間履歴

3. 3 考察（達成度に関する見解）

今回の試験的検討では，生成ガスの違いが明確に現れることの可能性を指摘できたことから，まずは本提案の動機となるべき疑問に対する答えは明確となった. しかしながら，試

験条件を精査してこのような違いが生じる理由（メカニズム）を検討するには至っていない。本来ならばその追求を2月の追試験で実施予定であったため、追及度としては未達であると言わざるを得ない。しかしながら、例えば宇宙空間内部でのCO2消火における波及効果ならびに有毒ガス対策の必要性を言及するきっかけとしてのキックオフとしては十分なインパクトがあると考えます。

4. 今後の展望（今後の発展性、見込み等についても記述）

今回の仮試験により、触媒を用いずともCO2ページ下で熱分解を進行させることで分解ガス成分が異なる、すなわちCO2ガスが不活性であると考えられないことが明らかとなった。この事実は、難燃剤などの添加物を工夫によりその活性を活用してCO2消火の効果を高めることも可能であることを示唆しており、ガス系消火を受けるであろう箇所の安全対策に知見を与えるものである。

5. 成果の公表状況（学会への発表、学術誌への投稿等を記述。予定も含む）

現時点での成果報告の予定はないが、追試験を繰り返した上で、可燃物上での反応活性メカニズムを明確にすることができたら火災系のジャーナルへの投稿、火災学会での発表などを検討したい。

6. 経費の使用状況

新型コロナの影響により、予定していた試験が実施できず（2月末の3～4日を予定）、予定していた予算の一部のみを使用することとなった。支出詳細を以下に示す。

| 消耗品費・会議費・印刷費等 | | 旅費 | | 人件費 | |
|-------------------------|---------|---------|--------|--------|-------|
| 事 項 | 金額(円) | 事 項 | 金額(円) | 事 項 | 金額(円) |
| CO2 ボンベ | 6,270 | 客員宿舎 | 6,000 | (該当なし) | 0 |
| O2 センサー | 160,215 | 旅費（1名分） | 11,087 | | |
| 小計 | 166,485 | 小計 | 17,087 | 小計 | 0 |
| 東京理科大学 負担分 総計 183,572 円 | | | | | |

上記以外 負担分 総計 0 円

以上