

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 ガスにより希釈された低酸素加熱場におけるくん焼生成物に関する実験的検討	実施年度
			2021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・助教 JU Xiaoyu・豊橋技術科学大学・特任助教	
受入担当責任者	氏名	松山 賢	

### 1. 研究の背景および目的

水損などを嫌う環境での消火手段として多用される CO2 ガス消火では、可燃物周囲の酸素を急激に希釈することにより炎を消失させる、いわゆる「窒息消火」の原理を体現するものである。有炎燃焼を持続可能な酸素濃度以下にすることでこれが実現されるが、その酸素濃度はあくまでも「気相の化学反応進行を抑制」するのみで、表面反応を止めるわけではない。CO2 ガス消火では相変化などによる除熱効果が期待できる水消火と違い、炎が消失した表面は高温を保つ。もしそれが狭い空間などで起きた場合を想定すれば、断熱に近い条件で可燃物固体が「蒸し焼き」にされている状態に等しい。CO2 ガスで希釈されたとはいえ、表面近傍での酸素濃度が「ゼロ」になったわけではないため、残留酸素による表面反応は持続し、「消火はされているものの有害な分解ガスを放出し続ける」ことになる。このガス成分は、酸化反応「だけ」で決まるのであればガス消火を与えるガス種（窒素：N2、二酸化炭素：CO2）で違いが出ないはずであるが、果たして N2 や CO2 が反応活性を持たないといえるだろうか？もし反応発生を持つ場合、CO2 リッチな場では、CO2 が反応に参加し、CO を増加させる等のきっかけを与える可能性もあろう。高温に更された固体表面上の化学反応における不活性ガス成分の影響を知ることは、この意味で重要である。

本研究は、不活性ガス（N2、CO2）で極端に希釈された酸素濃度下で継続加熱される固体（とくにスモルダリングを呈する多孔質可燃物）からの放出ガス成分に関して FT-IR などによるガス同定を行うことで、CO2 消火の後影響に対して、特にその安全性に関する知見を得ようとするものである。CO2 ガス消火における除熱がどれだけ重要な因子になり得るかどうかを検討することで、CO2 ガス単体でも消火ではなく、ミストとの併用を推奨するなど、消火後も安全性を保つことができる消火戦略に対する一助となり得る学術的知見を与える

ことが期待される。

## 2. 利用施設及び利用日

- ・ SDC 装置 2022年3月15日～3月18日, 3月22日～3月23日)
- ・ FT-IR 装置 同上

実権はリモート (zoom) にて実施した。以前に類似の実験を実施した経験のある理科大スタッフ (松山先生, 福田様) の協力を得ることができ, スムースに行うことができた。(以下, リモート実験で中村側から確認していた FT-IR 出力画面)

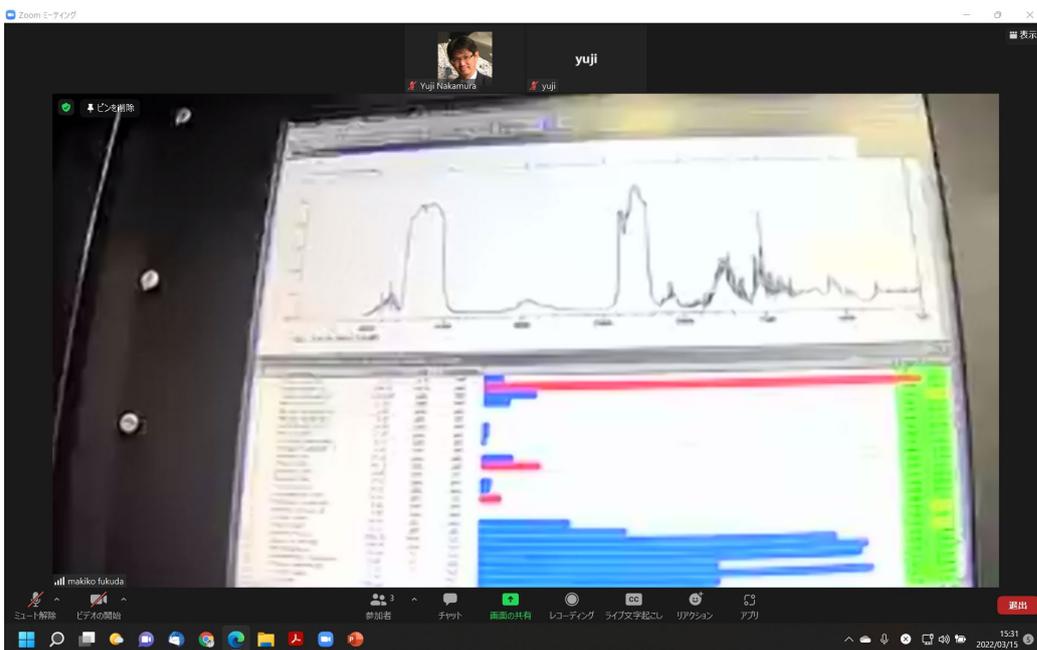


図1 zoom を用いたリモート実験でリモート側 (ゲスト側) が確認できる画面 (FT-IR の出力画面に固定カメラが設置されており, 試験の様子をリアルタイムで確認することができる)

## 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)

※継続課題の場合は, 前年度との関係性, 進展度合いについても記載すること。

### 3. 1 試料ならびに実験手順

実権試料としては成分制御がされているバイオマスの代表例として線香を用いた (日本香堂製 ささら備長炭 無香料) 1 回の試験で 25 本 (11.5g±0.3g) を試料入れにセットする。用意された試料を SDC 装置内に取り付け, コーンヒータで加熱する。SDC 装置内の雰囲気は不活性ガス (N<sub>2</sub> または CO<sub>2</sub> ガス) を数分間導入することで周囲空気を希釈する。残留酸素濃度が目的値 (X<sub>0</sub>) に達した後, 不活性ガス供給を停止し, 希釈を止める (図 2)。以前の試験では X<sub>0</sub>=12% で固定していたものの, 今回の試験ではこの数値を実験パラメータとして

追加することで、残留酸素による影響がイールドガス種にどの程度あるのかを確認することができる。

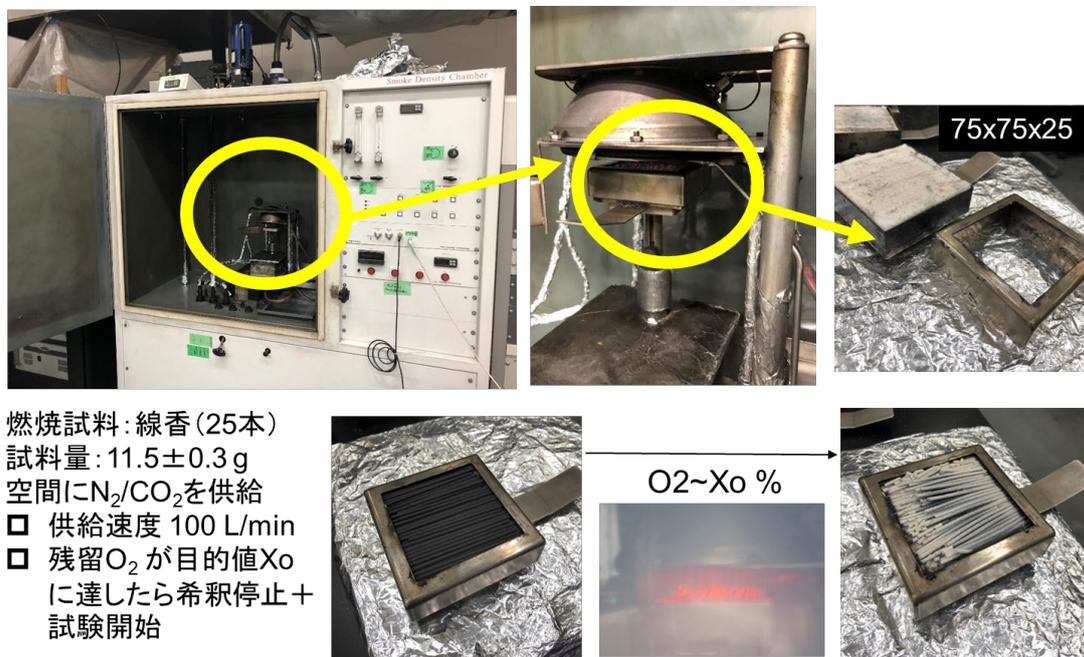


図2 SDC装置を用いた試験手順

酸素濃度は酸素濃度系 (OM-25MP11) によりモニタする。センサの設置位置は図3の通りである。

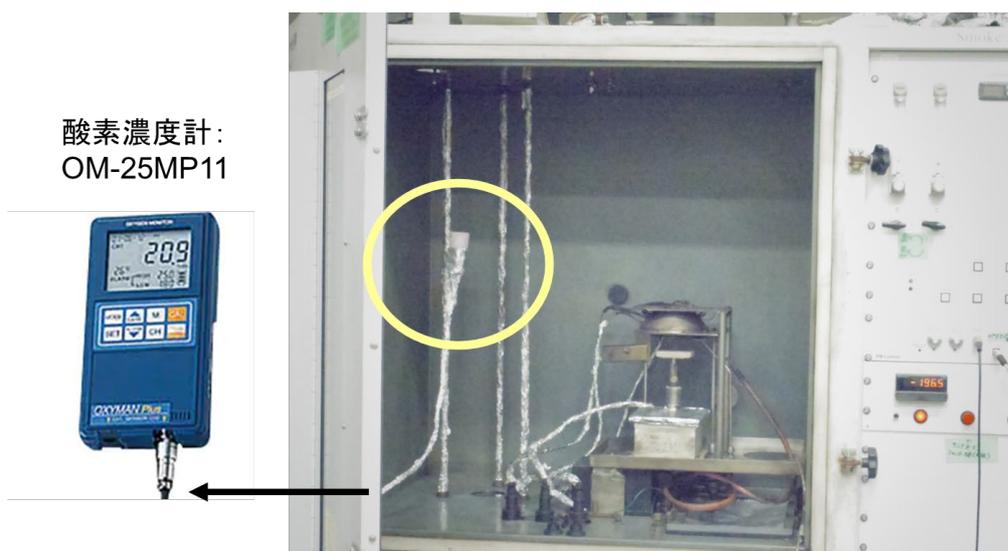


図3 酸素濃度計の設置箇所

加熱中に発生するイールドガスはT-IRにて逐次評価する。時系列で得られたガス種の生成量を記録する。SDC装置に付随した機能により、質量減少速度や煙濃度を得ることができるが、今回の試験ではそれらの数値は検討には含めず、参考値として取り扱うことにする。今回の試験マトリクスは以下の通りである。

表1 今回用いた実験パラメータ

希釈ガス	N2 および CO2
コーン加熱量 (kW/m2)	25, 50 , 75 kW/m2 の3種類
残留酸素濃度 (Xo)	5 10, 15 %の3種類

従前の試験との大きな違いは2つあり、具体的には(1) 75kW/m2の強い加熱量を追加検討した、(2) 残留酸素濃度を可変パラメータとした、という点である。特に(2)に関してはこれまでの試験結果からの知見を反映させている。事実、H31-R1(2019)年度は残留酸素濃度が制御できていなかったものをR2(2020)年度の追加試験ではXo=12%で一定となるように制御したところ、残留酸素濃度によってイールドガスが大きく変化し、わずかな残留酸素の「使われ方」がイールド特定に重要となると推定されたためである。(1)の追加については、単に結果の一般性担保のためであり、もともと不活性ガスによる消火後の蒸し焼きになる状況を想定すれば、75kW/m2を受けることは想像しにくいいため、実状況を想定してのパラメータ追加ではないことは付記しておく。

なお全ての試験はN=2にて実施し、再現性が確認できない場合はN数を増やすことで対応し、実験結果の汎用性を担保している。

### 3. 2 実権結果：イールドガスの特徴

今回得られた興味あるものを以下に抜粋して表記する。まず断っておきたいのは、以下に示す傾向は加熱強度に依存しない共通なものであるため、ここでは25kW/m2のものについてのみ示す。また、残留酸素濃度の違いによる結果の違いは線形的であるため、特徴を示すため、Xo=5%と15%の両極端の場合のみを抜粋して示す。

ここでは、異なる残留酸素濃度内において発生する各種イールドガスのうち、これまでのレポートで特徴的な生成増加(CO2下)を見せたホルムアルデヒド(CH2O)と代表的な有害イールドガスである一酸化炭素(CO)に着目する。これらのガスの時系列を並べることはせず、得られたそれぞれの生成量を物理平面としてプロットしたものを図4に示す。要するに、ある瞬間におけるCO生成量とCH2O生成量を逐次プロットしたものであり、それが「いつ」実現されたかという時間を問わない。このような見方をするので、お互いのガス種(ここではCOとCH2O)がどのような相関関係を持つのかを知ることができる(参考までにCO生成量の時系列変化を示したものを図5に示しておく)。

図より、残留酸素が比較的多い場合 ( $X_o=15\%$ )、CO と CH<sub>2</sub>O は不活性ガス種 (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) に依存せず増大し、CO<sub>2</sub> パージの条件では最大の CH<sub>2</sub>O 濃度が N<sub>2</sub> パージのそれより高い。この結果は、R2 年度の報告結果 (この際、 $X_o=12\%$  で固定) と本質的に同等である。一方、最終到達 CO 濃度は CO<sub>2</sub> パージ条件の方が高くなり、 $X_o=15\%$  では N<sub>2</sub> パージ条件の 5 割増である。

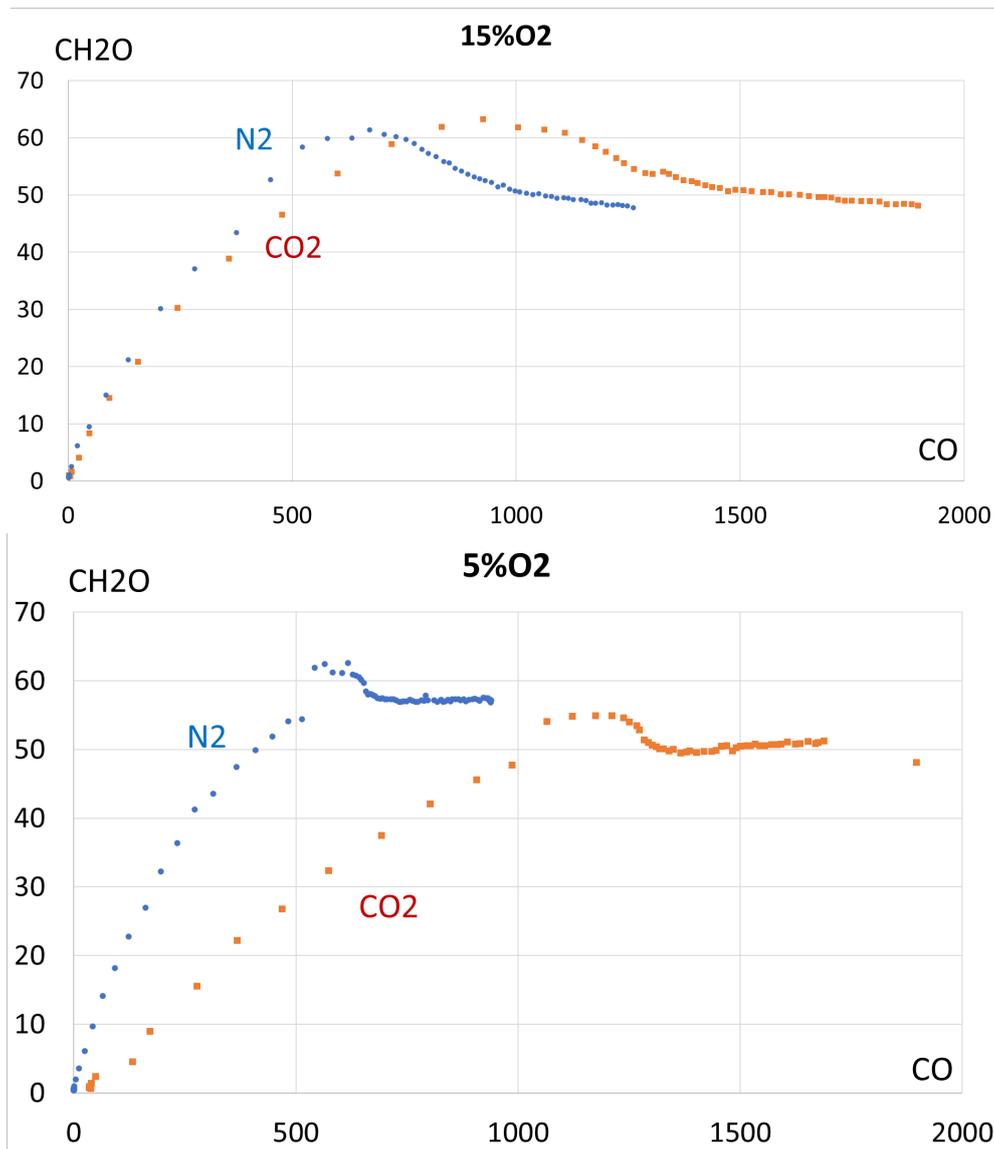


図4 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> パージ下における異なる残留酸素条件 ( $X_o=5\%$ ,  $15\%$ ) での CO-CH<sub>2</sub>O 濃度の相関図

ところが、残留酸素濃度が低下するとこれらの傾向が維持されないことが今回の試験で明らかとなった。 $X_o=5\%$  の条件では加熱初期における CO-CH<sub>2</sub>O の相関関係が「全く異なる」。N<sub>2</sub> パージ下では少量の CO 濃度下でも比較的大量の CH<sub>2</sub>O の生成が認められる。興味深いのは、この変化は  $X_o=15\%$  のときと殆ど変わりがないことにある。この事実、N<sub>2</sub> パージ下では CO

およびCH<sub>2</sub>Oの生成に対して残留酸素濃度は全く影響していないことになる（＝残留酸素によるイールド変化があるわけではない）。一方、CO<sub>2</sub> パージ下では、CH<sub>2</sub>O生成速度よりもCO生成速度の方が加速されている。その上、CH<sub>2</sub>O生成ピークはN<sub>2</sub> パージ下のときよりも「低く」なる。このことは、「CO<sub>2</sub> パージ下ではホルムアルデヒド発生が促進されて危険性が高まる」と推定した従前の結果と反対であり、前回まで得られていた傾向が全ての残留酸素濃度に適用されるわけではないことを明示している。また、最終到達CO濃度はCO<sub>2</sub> パージ下では約2倍となっており、CO生成促進が速度と量の両方に見られることは興味深い。このことは著しく低い酸素環境下においては、CO<sub>2</sub> パージ下において潤沢に存在するCO<sub>2</sub> からO成分を「引き抜く」反応の存在により、CO<sub>2</sub> =>COという変換が起きたものと想定される。最終的なCH<sub>2</sub>O生成量がCO<sub>2</sub> パージ下では低下していることから、この酸素の引き抜きにはCH<sub>2</sub>Oの酸化が（直接的または間接的に）関与している可能性があることが示唆される。

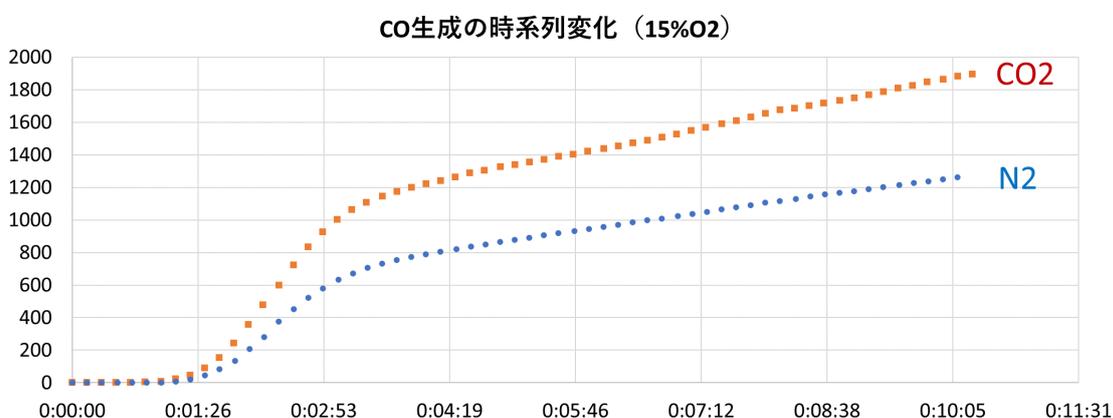


図5 X<sub>o</sub>=15%の条件下におけるCO生成量の時系列変化（参考）

#### 4. 今後の展望（今後の発展性、見込み等についても記述）

今回の結果により、従前まで提唱されていた「CO<sub>2</sub> パージ下ではホルムアルデヒドの生成が促進される」のは、残留酸素濃度が比較的多い場合に限ることがわかった。特に低酸素雰囲気下では、CO<sub>2</sub> から酸素を引き抜くという「CO<sub>2</sub> が酸化剤の役目を果たす」ことも示唆され、結果的にCO生成量が増大することからも、有毒な状況を誘発する危険性があることも示唆された。CO<sub>2</sub> から酸素を引き抜く直接的な反応については今後検討を重ねていく必要があるものの（例：可燃物表面の炭素が触媒として働く酸化作用が考えられる）、ここで得た知見は、不活性ガスによる消火といっても、CO<sub>2</sub> を不活性ガスとして消火に用いると、状況によっては化学的に活性となることが明確となった。もちろんこの消火後のイールドは大気開放されると直ちに薄まるため危険性は低いものと考えられるが、少なくともCOイールドが想定以上に増える可能性を考えれば、大気開放時の方法などには留意を求めることにもなろう。ガス系消火設備を導入する際の安全対策には役立つ基礎データとして活用され

ることを期待する。

## 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）

ガス組成の特定がどのような化学的作用によるものかの検討を追加した上で，学術的な知見が整理された時点で日本火災学会または安全工学会などで成果報告をすることを検討したい。ただし，この特定を行うためには，表面反応に関する基礎実験などが必要となるため，追加実験を今後検討しながら進めていくつもりである。

## 6. 経費の使用状況

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)
N <sub>2</sub> ボンベ	9,450	(該当なし)		(該当なし)	
CO <sub>2</sub> ボンベ	13,485				
線香	4,230				
デシケーター	263,560				
SDC用ロードセル	459,275				
小計	750,000	小計	0	小計	0
東京理科大学 負担分 総計 750,000 円					

上記以外 負担分 総計 0 円

以上

※ページは適宜増やしてください。

※上記5に記載された成果公表については，別刷1部をご提出願います。PDFファイル等の電子データでも構いません。

※本成果報告概要書に記載された内容は，本拠点の成果報告としてWeb等で公開されることをお含み置き下さい。

※本成果報告概要書と併せて，研究報告書を提出頂いても構いません。（フォーマットは問いません。）

※後日開催予定の成果発表会で使用されるプレゼンテーション用の電子ファイルについても提出願います。