

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23241051

研究課題名(和文) ガス爆発危険性予測の学理

研究課題名(英文) Scientific Principle on Risk Analysis of Gas Explosions

研究代表者

土橋 律 (Dobashi, Ritsu)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30237177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 36,200,000円

研究成果の概要(和文)：ガス爆発の発生限界(爆発限界)及び被害(影響度)の科学的解明について研究をおこなった。爆発限界については、反応機構を適切に考慮することにより、爆発限界やその条件依存性を的確に予測できることを明らかにした。影響度については、火炎の不安定性予測に重要なMarkstein数の精度の良い新たな算出方法を提案するとともに、大スケール時に火炎が自己相似的に発達し火炎面積がフラクタル的に増大することを詳細に解明し、被害拡大機構を明らかにした。これらの成果は、学理に基づいたガス爆発の危険性予測に大きく寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：Studies were conducted to promote scientific understanding on occurrence probability (explosion limit) and consequence (consequent damages) of gas explosions. About the explosion limit, it was found that the limit and its dependence on conditions can be appropriately predicted by considering adequate reaction scheme. About the consequence analysis, precious evaluation method of Markstein number, which is important to estimate flame front instability, has been newly developed. Also, it was found a large scale flame is propagating in self-similar manner and its flame area is growing in fractal manner. The mechanism of accelerating development of consequent damages can be understood. These results highly contribute to promote scientific predictions of gas explosion risks.

研究分野： 燃焼学，安全工学

キーワード： 安全工学 燃焼爆発 大規模詳細反応機構 数値流体計算 爆発限界 火炎不安定性

1. 研究開始当初の背景

可燃性ガスはハンドリングしやすいエネルギー源として、一般家庭から工業現場まで広く用いられているが、漏洩し着火が起こるとガス爆発災害を引き起こす危険がある。また、近年、環境に配慮した新規エネルギーシステムとして水素などの可燃性ガスを用いたシステムの開発が進められているが、的確な安全対策が準備できなければ、「環境対策にはリスクが付きもの」という状況は避けられない。このようなシステムの最大の潜在危険であるガス爆発災害の挙動を科学的に理解し、正確に潜在危険を予測して的確な対策を実施することが急務である。

ガス爆発の危険性予測(リスクアセスメント)においては、その発生限界と爆発被害の影響度を解明することが求められるが、爆発の発生限界の予測手法の現状は、標準測定装置により燃焼限界や最小着火エネルギーを実験により測定し、その値が安全管理の指標として用いられている。そのため、限界条件での化学反応の詳細な記述が困難なため、理論的な限界予測が不可能であり、新たな燃料や新たな条件における発生限界はその都度実験による測定が必要となる。一方、爆発被害の影響度評価は、市販の危険性予測プログラムが用いられているが、大規模火災で不安定性により発生する微小な乱れのスケールと火災全体のスケール比が大きく、解析が困難であり、火災の乱れが爆発被害に及ぼす影響は非常に大きいため、既存の危険性予測プログラムでは、乱れによる伝ば速度上昇を考慮した経験的パラメータを過去の大規模実験結果に合うように調整し、予測精度を上げている。したがって、実験データがない場合は予測不可能になる場合がある。

以上のように、ガス爆発の危険性に関しては、経験に基づいた知見の蓄積はあるものの、現状では理論に基づいた予測が不可能である。これは、学理の究明が不十分なためであり、学理の究明を進め、応用力のある評価手法の構築を行うことが必要である。

2. 研究の目的

理論に基づいた非経験的なガス爆発現象の危険性予測手法の構築を目標に、現象を記述する学理を確立するとともに、その結果を危険性予測に適用できる手法の開発を行う。

(1) 爆発発生限界

自燃性燃料はハンドリングしやすいエネルギー源としてロケット燃料などに幅広く用いられているが、着火が起こると爆発災害が起こる危険がある。自燃性燃料として宇宙機の推進剤として用いられているヒドラジンはその着火の機構が不明であり、燃焼制御が困難であることからさま

ざまなトラブルが起こっている。そこで、ヒドラジン/二酸化窒素混合気を取り上げ、低温(室温付近)における自着火の機構を化学反応論に基づいて明らかにし、燃焼特性シミュレーションの方法を確立する。

(2) 爆発被害の影響度評価手法の確立

火災の不安定性解析

爆風圧等の爆発被害は火災伝播速度に大きく依存するため、爆発影響度評価を目的とした爆発シミュレーションを実施する際には、火災の不安定性およびそれに伴う火災の加速を正確に再現する必要がある。火災の加速現象に関する支配因子の一つが、可燃性混合気の Markstein 数である。本研究で明らかにしたように、不安定性による火災の加速が開始する火災サイズは Markstein 数により決まる。可燃性混合気の Markstein 数は火災伝播速度の火災伸長率に対する応答性から求めることができる。つまり、対向流予混合火災の数値シミュレーションにより Markstein 数を求めることができ、これは一次元シミュレーションであるため計算負荷が小さい。

以上のことから、詳細化学反応を考慮した対向流予混合火災シミュレーションを実施し、水素・空気、メタン・空気、プロパン・空気のそれぞれの混合気に対して Markstein 数を求めた。そして、それぞれの混合気の Markstein 数を再現できるような総括反応モデルについて検討した。

開放空間における大規模火災伝ばの計測

実際の大規模なガス爆発事故では流体力学的不安定性による影響を強く受けると考えられるため、大規模なガス爆発における火災伝ばの加速現象が発生する臨界火災半径および流体力学的不安定性により生じる火災伝ばの加速現象の特性を明確にして火災伝ば挙動を的確に理解する必要がある。

そこで、開放空間における可燃性ガス/空気混合気の大規模実験を行い、流体力学的不安定性による火災伝ばの加速現象の特性を定量的に調べた。

3. 研究の方法

(1) 爆発発生限界

広範な文献調査を行い、既往の N-H-O 燃焼に関する速度論的情報を基に N_2H_4/N_2O_4 の燃焼反応機構を構築した。この反応機構は 34 の化学種と 239 の素反応よりなる(反応機構 I)。この反応機構を用いて定圧、断熱条件での着火誘導時間を圧力 10atm、 $N_2H_4/NO_2=3/1$ の場合について計算した。 N_2O_4 はこの条件では極めて速く NO_2 に変換される。図 1 に温度を変えたときの着火誘導時間を示す(点線)。この図から明らかなように、800K 以下では着火誘導時間が 100 秒を超えていて事実上着火せず、 N_2H_4 の低温での自着火性を説明できない。低温での自着火を説明できない理由として、これまでの反応機構では見落としている反応

がある事が考えられる。

NO_2 はラジカルであるので、 NO_2 が N_2H_4 と直接反応することが考えられるが、この反応は今までのいずれのモデルにおいても考慮されていない。また、この反応の速度定数は実験的にも理論的にもこれまでに研究例がない。そこで量子化学計算によりこの反応系のポテンシャルエネルギー曲面を計算した。計算はB3LYPにより構造最適化(基底関数は6-311++G(3dp,3pf))を行い、エネルギーはCBS-QB3により計算した。さらに得られたポテンシャル局面の情報から、遷移状態理論及びRRKM/支配方程式解析により関係する反応の速度定数を評価した。

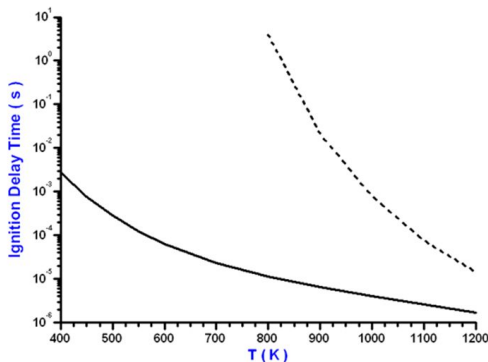


図1 $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NO}_2$ 混合気の着火誘導時間.P=10 atm, $\text{N}_2\text{H}_4/\text{NO}_2=3/1$. 点線: 反応機構 I、 実線: 反応機構 II

(2) 爆発被害影響度評価

火炎の不安定性

詳細反応を考慮した対向流予混合火炎の一次元シミュレーションを実施し、火炎伝播速度の火炎伸長率依存性から各条件におけるMarkstein数を求めた。次に、予混合火炎理論に基づき、詳細反応シミュレーションにより求めたMarkstein数を再現できる総括反応パラメータ(活性化エネルギーおよび前指数因子)を求めた。得られた活性化エネルギーを、従来より用いられている総括反応の活性化エネルギーと比較検討した。

開放空間における大規模火炎伝ばの計測

開放空間に近い条件での球状火炎伝ばを計測するため、一辺が1mおよび3mの立方体型ステンレス枠に薄いビニルシートを張り付けて形成した空間内に可燃性ガス/空気混合気を貯留し、空間の中心に取り付けられた電極で電気火花を発生させて着火させた。火炎伝ば挙動は、高速度カメラにより撮影し解析した。また、爆風圧センサーにより、爆発により発生する爆風圧も計測した。

4. 研究成果

(1) 爆発限界

$\text{N}_2\text{H}_4/\text{NO}_2$ の反応、およびその後続反応について N_2 が生成するまでのすべての素反応経路について量子化学計算を行い、速度定数を評価した。これらの素反応を反応機構Iに追加し、反応機構IIを作成した。この反応機構では、 N_2H_m ($m=4-1$)が NO_2 により逐次にH原子を引き抜かれてHONOを生成する。HONOは分解してOHを生成し連鎖反応により N_2H_4 が分解していく。この過程で N_2 が生成するために大きな発熱があり系の温度は上昇する。この温度上昇により開始反応($\text{N}_2\text{H}_4+\text{NO}_2$, 10kcal/mol程度)の反応障壁を有する)の速度は加速される。反応誘導期に温度が指数関数的に上昇してやがて着火(爆発)に至る。反応機構IIにより計算した $p=10\text{atm}$ における着火誘導時間を図1の実線で示すが、この反応機構では室温付近でも N_2H_4 と NO_2 の蒸気が存在すれば自己着火することが説明できる。すなわち、ヒドラジンの室温付近における自然性を説明できる化学反応機構を解明することに成功した。

(2) 爆発影響度評価

火炎の不安定性

対向流予混合火炎シミュレーションにより求めた、水素・空気混合気の火炎伝播速度に対する火炎伸長率の影響を図2に示す。当量比が小さい場合は火炎伸長率の増加とともに火炎伝播速度も上昇する。これは、火炎が拡散・熱的に不安定であることを示しており、流体力学的不安定性による火炎の加速が比較的小さい火炎スケールで生じることを示している。一方、当量比が大き場合は火炎伸長率が増加すると火炎伝播速度が減少する。このような火炎は拡散・熱的に安定であり、流体力学的不安定性による火炎の加速が相対的に生じにくい。

図2のような結果から求めたMarkstein数 Ma を再現できる総括反応モデルについて検討した。ここで用いたのはBechtold and Matalonによる次の理論式である。

$$Ma = a_1 + \frac{\beta}{2}(Le_{\text{eff}} - 1)a_2 - \gamma a_1 \quad (1)$$

ただし、 β はZel'dovich数、 Le_{eff} は有効Lewis数、 γ は体積膨張率 σ を用いて $\gamma = (\sigma - 1)/\sigma$ と定義される無次元パラメータであり、 a_1 および a_2 はそれぞれ次式で与えられる。

$$a_1 = \frac{\sigma}{\sigma - 1} \int_1^{\sigma} \frac{\lambda(x)}{x} dx \quad (2)$$

$$a_2 = \frac{1}{\sigma - 1} \int_1^{\sigma} \frac{\lambda(x)}{x} \ln\left(\frac{\sigma - 1}{x - 1}\right) dx \quad (3)$$

ただし、 $\lambda(T/T_u)$ は $T = T_u$ (未燃気体温度)における値で規格化された熱伝導率であり、温度依存性しか考慮されていないが温度に対しては任意の関数である。本研究では、

$\lambda(x) = x^{1/2}$ とした。

式(1)により求めた総括反応の活性化エネルギーを図3に示す。総括反応の活性化エネルギーを求める方法として従来用いられている、火炎伝播速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーも同じ図に示した。なお、式(1)で求めた総括反応の活性化エネルギーを用いて対向流予混合火炎シミュレーションを実施すると詳細化学反応を考慮した場合とほぼ等しいMarkstein数が得られることを確認している。逆に、火炎伝播速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーを用いてもMarkstein数を再現できない。

図3より、異なる方法で求めた活性化エネルギーは最大で二倍程度異なることがわかる。つまり、可燃性混合気のMarkstein数を再現するためには、従来用いられてきた活性化エネルギーを採用すべきではない。本研究により求めた総括反応の活性化エネルギーを用いることにより、爆発シミュレーションの精度向上が期待できる。

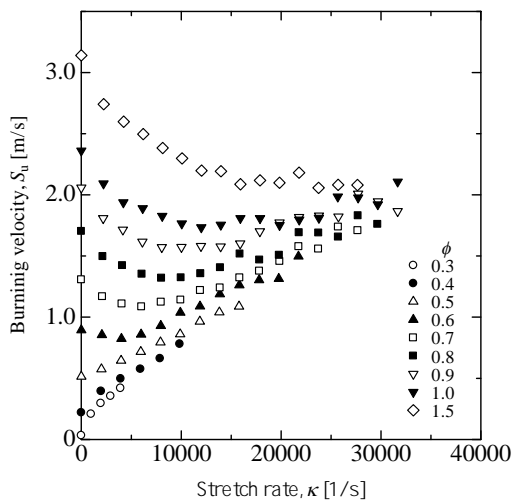


図2 火炎伝播速度の火炎伸長率依存性

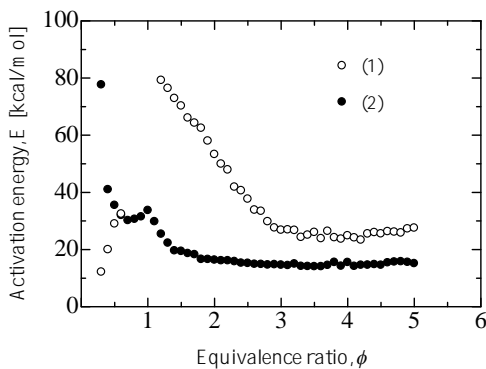


図3 総括反応の活性化エネルギーと当量比の関係 (1)Bechtold and Matalonの理論より求めたもの (2)火炎伝播速度の温度依存性から求めたもの

開放空間における大規模火炎伝ばの計測火炎伝ばの自発的な加速現象が開始する臨界火炎半径を、火炎厚さで除して無次元化した臨界 Peclet 数($Pe_c = r_c / \delta$)により定量的に整理した結果を図4に示す。計算した臨界 Peclet 数と当量比はほぼ線形な関係であり、水素の濃度が大きくなるほど臨界 Peclet 数が大きくなることがわかる。これは、この臨界 Peclet 数より小さい領域では、火炎が持つ熱的な安定化の機構により火炎伝ば速度が加速されず、臨界 Peclet 数を超える領域では、流体力学的不安定性の効果が強まり、火炎伝ばの加速が開始するためと考えられる。

次に、拡散・熱的不安定性により乱れた火炎は火炎面の構造がフラクタル的ではないが、流体力学的不安定性により乱れた火炎面の構造は自己相似的なフラクタル的であることが知られており、臨界 Peclet 数を超えた火炎伝ばの加速現象についてフラクタル理論に基づいて更なる検討を行った。

火炎半径の経時変化から求めた火炎伝ばの加速指数と火炎変化の関係を図5に示す。ここで、火炎が加速しなければ $\alpha = 1$ となり、火炎が自発的に加速すると $\alpha > 1$ になる。さらに、この加速的な火炎伝ばが自己相似的であれば α が一定になると考えられる。つまり、

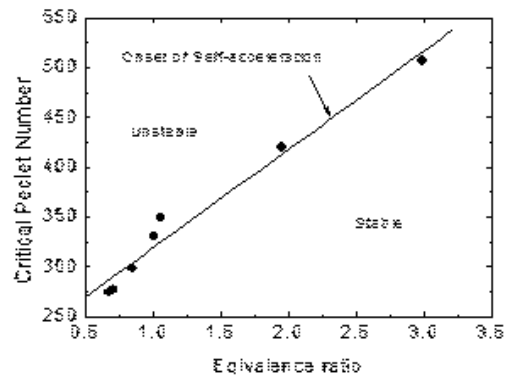


図4 臨界 Peclet 数と当量比の関係 (水素/空気混合気)

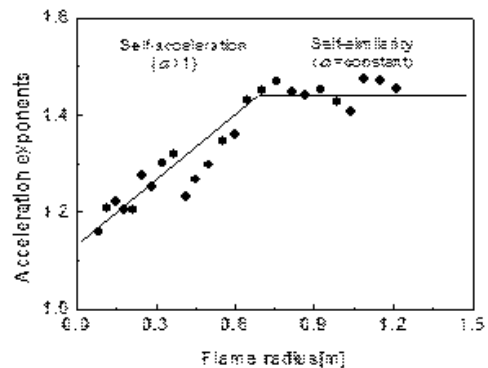


図5 加速指数と火炎半径の関係 (水素/空気混合気, $\alpha = 0.68$)

水素/空気混合気の球状伝ば火炎は自発的に加速し ($\gamma > 1$), 自発的な火炎伝ばの加速は自己相似性を持つ ($\gamma = \text{一定}$) ことを示しており, 流体力学的不安定性により火炎が乱れることで火炎面積が増加し, 火炎伝ばが加速するが, そのときの火炎面はフラクタル的な構造になることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

Woo-Kyung Kim, Toshio Mogi, Ritsu Dobashi, Fundamental study on accidental explosion behavior of hydrogen-air mixtures in an open space, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol.38, 2013, pp.8024-8029

Yu Daimon, Hiroshi Terashima, Mitsuo Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ Gas Mixture, Journal of Propulsion and Power, 査読有, Vol.30, 2014, pp.707-716

佐藤実, 桑名一徳, 爆発シミュレーションに特化した水素・空気系の総括反応モデルに関する理論的検討, 日本燃焼学会誌, 査読有, Vol.56, 2014, pp.251-257

Woo-Kyung Kim, Toshio Mogi, Kazunori Kuwana, Ritsu Dobashi, Self-Similar Propagation of Expanding Spherical Flames in Large Scale Gas Explosions, Proceedings of the Combustion Institute, 査読有, Vol.35, 2015, pp.2051-2058

[学会発表](計 17 件)

Woo-Kyung Kim, Toshio Mogi, Ritsu Dobashi, Flame Acceleration in Unconfined Hydrogen/air deflagrations by using infrared photography, 9th International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, 2012/7/22 ~ 2012/7/27, Cracow, Poland

Yu Daimon, Hiroshi Terashima, Mitsuo Koshi, Chemical Kinetics of Hypergolic Ignition in Hydrazine/Nitrogen-dioxide Gas Mixtures, 51st AIAA Aerospace Science Meeting, 2013/1/7 ~ 2013/1/10, Grapevine, Texas

Minoru Sato, Kazunori Kuwana, Overall rate constants optimized for simulating H₂/air gaseous explosions, 9th Asia-Pacific Conference on

Combustion, 2013/5/19 ~ 2013/5/22, Gyeongju, Korea

Woo-Kyung Kim, Toshio Mogi, Kazunori Kuwana, Ritsu Dobashi, An Experimental Study on the Self-Acceleration of Expanding Spherical Flames in Large-scale Unconfined Hydrogen Explosions, The Seventh International Seminar on Fire & Explosion Hazards, 2013/5/5 ~ 2013/5/10, Providence, United States

6. 研究組織

(1) 研究代表者

土橋 律 (DOBASHI RITSU)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 30237177

(2) 研究分担者

寺島 洋史 (TERASHIMA HIROSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 20415235

桑名 一徳 (KUWANA KAZUNORI)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 30447429

茂木 俊夫 (MOGI TOSHIO)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号: 50392668

(3) 連携研究者

越 光男 (KOSHI MITSUO)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・非常勤教員

研究者番号: 20133085