

微燃性冷媒リスク評価研究会

平成 24 年度 プログレスレポート

平成 25 年 3 月

公益社団法人 日本冷凍空調学会

目 次

1	はじめに	飛原 英治	1
2	微燃性冷媒の法的課題		
2-1	高圧ガス保安法の解説と微燃性冷媒のもつ法的課題	高島 章吉, 辻 健次	5
2-2	海外の法・規格・規制の現状 ～冷媒に関する世界動向～	藤本 悟	9
3	微燃性冷媒の安全性研究の概要		
3-1	東京大学の進捗	飛原 英治, 服部 達仁, 伊藤 誠	12
3-2	九州大学の進捗 ～業務用空調機に適した低 GWP 冷媒の探求とその安全性, 物性および性能評価～	小山 繁, 東 之弘, 宮良 明男, 赤坂 亮	24
3-3	諏訪東京理科大学の進捗 ～事故シナリオに基づいた A2L 冷媒のフィジカルハザード評価～	今村 友彦, 須川 修身	30
3-4	産総研環境化学技術研究部門の進捗	滝澤 賢二, 田村 正則	38
3-5	産業技術総合研究所安全科学部門の進捗 ～燃焼・爆発性評価～	佐分利 禎	50
4	日本冷凍空調工業会の取り組み		
4-1	ミニスプリットリスクアセスメント SWG の進捗 ～住宅用エアコンのリスク評価結果および業務用小型スプリットエアコンの考察～	高市 健二	58
4-2	ビル用エアコンマルチリスクアセスメント SWG の進捗 ～ビル用マルチエアコンの第一次リスク評価結果と今後の課題について～	矢嶋 龍三郎	65
4-3	チラーリスクアセスメント SWG の進捗 ～IEC60079-10-1 を考慮したガイドライン計画～	上田 憲治	72
5	カーエアコン用新冷媒(R1234yf) 国内導入における規制緩和への取り組み	一般社団法人 日本自動車工業会 サービス部会	79
	おわりに		86

1. はじめに

飛原 英治

東京大学大学院新領域創成科学研究科

オゾン層保護の観点から CFC 冷媒や HCFC 冷媒の使用が規制され、HFC 冷媒への転換が進んでいるが、GWP 値の高い HFC 機が普及するにつれ、使用時の冷媒漏洩や廃棄機器から回収されない冷媒の大気漏洩が多いことが問題になり、その抜本的な解決のためには、GWP 値の低い冷媒への転換が急務であることが認識されてきた。2011 年の空調機器の国内出荷量はルームエアコンが 820 万台、業務用パッケージエアコンが 778 万台、カーエアコンが 473 万台で、これらが空調機械の主要な用途である。カーエアコンは R1234yf への転換が見えてきたが、ルームエアコンやパッケージエアコン用冷媒の低 GWP 化の研究は、端緒についたばかりである。

冷凍空調用機器に使用されている冷媒 (HFC) の GWP が高いことから、地球温暖化の防止のために、国内外で GWP の高い冷媒の規制の動きが活発化している。本稿では、欧米における温暖化防止のための HFC 冷媒規制の動向を解説するとともに、冷媒規制に伴って新冷媒の開発が急務となっているので、その動向を解説する。

1.1 冷媒規制の動向

欧州では、カーエアコン用冷媒に関する指令 2006/40/EC^{1,1)}により、2011 年 1 月 1 日から GWP が 150 を超える冷媒を有する新型車の発売は禁止され、2017 年 1 月 1 日からはすべての新車にその冷媒を用いることを禁止することになっている。自動車業界は 2009 年に従来冷媒 R134a に代わる冷媒として、低 GWP 冷媒である R1234yf を使用することを決定したが、R1234yf の供給不足により、2012 年 4 月に欧州委員会は R134a 冷媒を使用し続けることを一時的に許可した。しかし、2013 年 1 月 1 日からは、新型車に対する GWP が 150 を超える冷媒の使用禁止は実施されている。

また、欧州における定置用冷凍空調機器に対する規制は、F-gas (フッ素化ガス) 規制 Regulation (EC) No 842/2006^{1,2)}と呼ばれている。現在の規制は、冷凍空調機器からの冷媒漏洩を削減することに重点が置かれており、適切な機器管理、作業者の研修、F-gas を使用している機器のラベリング、F-gas を生産・輸入・輸出している業者の報告義務を課している。

2012 年 11 月に欧州委員会は現行規制を強化する提案^{1,3)}を行っている。新しい提案は、2030 年までに F-gas の漏えいを現状の 2/3 のレベルにまで減

表 1.1 提案されている HFC 類の規制概要

事項	北米 3 か国提案	欧州委員会提案
提案時期	2012 年 11 月第 24 回締約国会合	2012 年 11 月 7 日
根拠法律	モントリオール議定書	Regulation (EC) No 842/2006 の修正
対象冷媒	HFC 類 21 種 (R1234yf, ze を含む)	HFC 類 (R1234yf, ze は含まず)
HFC 類の Phase down 基準値	2005~2008 年の平均 先進国: HFC+HCFC の 85% 途上国: HCFC	2008~2011 年の平均
HFC 類の Phase down 最終値	先進国: 2033 年に基準値の 15% 途上国: 2043 年に基準値の 15%	2030 年に基準値の 21%
他の冷媒規制	HCFC22 の副生物 HFC23 の規制を 2016 年から開始	HFC23 などの規制あり
その他		(1) 輸入機器の冷媒プリチャージの禁止 (現場チャージのみ可) (2) GWP2500 以上の冷媒 5CO ₂ トン相当以上の機器への再充填を 2020 年 1 月 1 日以降禁止

らすこと、環境に優しい冷媒が開発された分野では F-gas を使用する機器の販売を禁止することを目指している。それを実現するために、欧州で販売される HFC の年間総量(各冷媒の販売量に GWP を掛けて総和をとった等価 CO₂ 量)を 2015 年から削減を初めて、2030 年には現状の 1/5 にまで削減するスケジュール案が提案されている。

一方、北米 3 か国(米国、カナダ、メキシコ)は、オゾン層を破壊する物質の全廃を目指すウィーン条約・モントリオール議定書締約国会議において、HFC の生産・消費を規制するための議定書の改正提案^{1.4)}を提出している。HFC はオゾン層を破壊する物質ではないが、オゾン層破壊物質である CFC や HCFC が禁止され、GWP の大きい HFC に代替された結果、温暖化が進む問題が引き起こされたので、モントリオール議定書の枠組みの中で、HFC の販売を削減することが提案されている。表 1.1、図 1.1 に欧州委員会提案と北米 3 か国提案のフェーズダウンスケジュール等に関する比較を示す。

欧州委員会提案では、冷媒の総量規制を有効に機能させるために、冷媒を工場でプリチャージすることを禁止している。また、近い将来、GWP が 2500 を超える冷媒(R404A がターゲット)の再充填を禁止するものである。

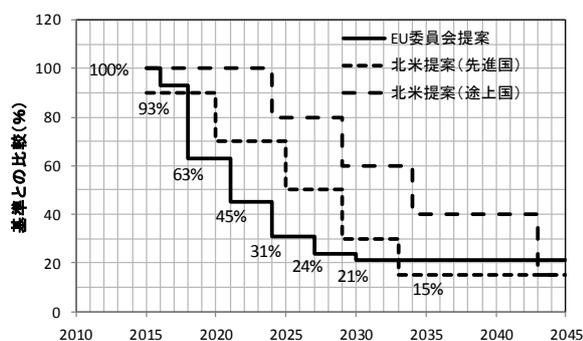


図 1.1 提案されている HFC 類のフェーズダウンスケジュール

わが国においては、中央環境審議会地球環境部会と産業構造審議会化学・バイオ部が共同で代替フロン等 3 ガスの規制に関する小委員会を設け、今後の規制骨子^{1.5)}についてまとめている。

同小委員会の資料によれば、図 1.2 のように、このまま追加的対策が取られない場合は、2020 年には代替フロン等 3 ガスの排出量が現在の 2 倍に

なり、冷凍空調分野からの排出がその 8 割を占めることになり、本分野の対策が重要である。図 1.3 のように冷凍空調分野からの漏えいのうち、約 6 割が使用時の漏えいで、残りが廃棄時の未回収冷媒の漏えいである。使用時漏えいの約 4 割は別置型ショーケースからの漏えいになると予想されている。これまでは、廃棄時の冷媒回収が最も重要な冷媒対策と考えられていたが、それでは不十分であることが認識された。

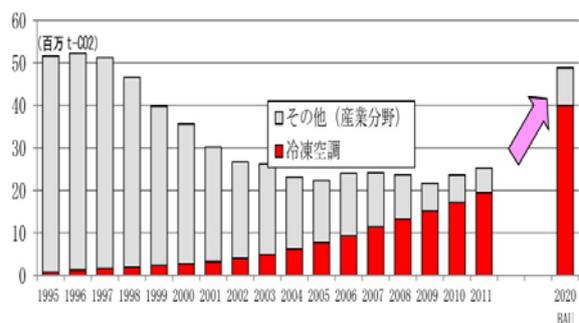


図 1.2 代替フロン等 3 ガスの排出量推移^{1.5)}

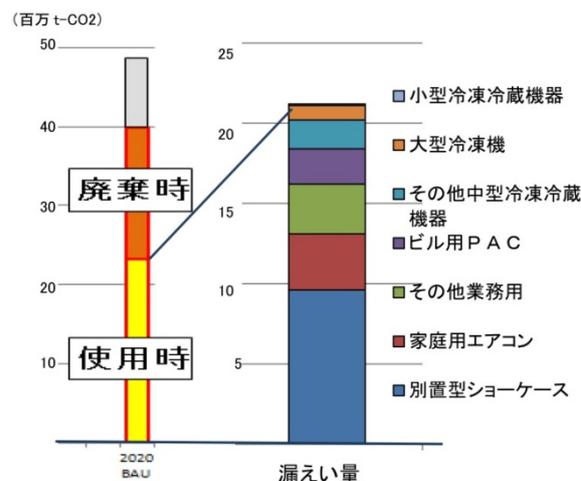


図 1.3 2020 年排出予測に占める使用時漏えい^{1.5)}

以上のような背景のもとに、以下の 5 つの対策方針が決定された。機器メーカー、フロンメーカー、機器使用者、回収・破壊業者がそれぞれの立場で、HFC 類の転換、冷媒管理、冷媒回収を進め、HFC 類の大気漏えい量を削減することが求められている。

1.2 微燃性冷媒の安全研究の動向

冷凍空調技術の発展のためには、ルームエアコンやパッケージエアコン用冷媒の新規開発が急務である。候補として考えられている R1234yf 混合冷媒や R1234ze 混合冷媒を業務用冷凍空調機器に適用した時の性能の評価法が確立されておらず、従来冷媒との性能比較に関する情報がなく、研究開発を阻害している。また、これら低 GWP 冷媒は微燃性を有しており、実用化のためには燃焼性に関する基礎データの集積と安全性の評価を行うことが不可欠である。基礎的な物性情報、サイクル性能情報、LCCP 情報、燃焼性情報、リスク情報を整備することにより、適切な冷媒選択を容易にし、その実用化を加速することができる。こうした取り組みは、わが国の冷凍空調産業が世界における主導的な地位を維持することに貢献することが期待される。

R1234yf や R32 はプロパンなどと比べて燃焼性が弱く、微燃性といわれる。ASHRAE34 規格では、燃焼熱量が 19MJ/kg 以下で燃焼速度が 10cm/s 以下の微燃性冷媒について 2L というランクが新設され、アンモニアとともに R1234yf や R32 が分類されている。表 1.2 に燃焼性のある冷媒の特性を示す。LFL, ULF, BV, MIE はそれぞれ燃焼下限濃度、燃焼上限濃度、燃焼速度、最小着火エネルギーである。燃焼性の強いプロパンに比べて、燃焼速度が小さく、最小着火エネルギーは大きいことがわかる。

表 1.2 冷媒の燃焼性特性^{1.6)1.7)}

Refrigerant	GWP	LFL [vol%]	UFL [vol%]	BV [cm/s]	MIE [mJ]
R290 (Propane)	< 3	1.8	9.5	38.7	0.246
R717 (Ammonia)	< 1	15	28	7.2	21
R32	675	13.3	29.3	6.7	15
R1234yf	4	6.2	12.3	1.5	500

冷媒が機器から漏れ出て、着火源において着火するには、図 1.4 のように、次の条件をすべて満たさなければならない。

- (1) 冷媒濃度が燃焼限界内にある。
- (2) 着火源が最小着火エネルギー以上のエネルギー

をもつこと。

- (3) 着火源まわりの気流速度が燃焼速度以下であること。

着火源近傍の気流速度が燃焼速度より大きいときには、気流に逆らって火炎が伝搬することができないので、爆発的な燃焼とはならない。

ASHRAE34 の 2L ランクの新設は、燃焼性の強さによって取扱いの制約を変え、燃焼性が弱い冷媒の使用の途を拓くものである。しかし、わが国の高圧ガス保安法や冷凍保安規則には不燃と可燃の分類しかないなど、燃焼性の弱い冷媒の取り扱いについての考慮が少ない。微燃性冷媒のリスク評価を実施するための基礎的なデータを整備することを目的として、2011 年から始まった NEDO の「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発」プロジェクトの中で、諏訪東京理科大学、九州大学、東京大学、産業技術総合研究所などが冷媒の安全性の研究を進めている。

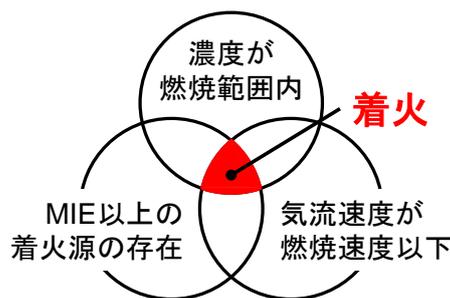


図 1.4 可燃性冷媒が着火する条件

これら研究成果を利用して工業会の中で微燃性冷媒のリスク評価を行っていただき、そのリスク評価の適正さを第三者の立場から検討することを目的として、日本冷凍空調学会の下に微燃性冷媒のリスク評価を検討する研究会が設置された。日本冷凍空調工業会や日本自動車工業会が具体的なリスク評価を行っている。本報告書は、微燃性冷媒のリスク評価研究会の 2012 年度の活動をまとめたものである。この成果が関係分野の方々のお役にたてば幸いである。

参考文献

- 1.1) Directive 2006/40/EC of the European Parliament,

- 17 May 2006.
- 1.2) Regulation (EC) No 842/2006 of the European Parliament, 17 May 2006.
 - 1.3) Proposal for a Regulation of the European Parliament and the Council on fluorinated greenhouse gases, 7 November, 2012.
 - 1.4) Summary Points: North American HFC Submission to the Montreal Protocol, EPA, US, 2012.
 - 1.5) 今後のフロン類等対策の方向性について，経済産業省，環境省(2012).
 - 1.6) Kenji TAKIZAWA et al, “Flammability properties of 2L refrigerants”, The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2012, (2012).
 - 1.7) 日本フッ素カーボン協会，“特定フロン（CFC/ HCFC）およびフッ素カーボン類の環境・安全データ一覧表”，<http://www.jfma.org/database/table.html>, (2012).

2. 微燃性冷媒の法的課題

2-1. 高圧ガス保安法の解説と微燃性冷媒のもつ法的課題

高島 章吉, 辻 健次

公益社団法人 日本冷凍空調学会 保安委員会

2.1.1 まえがき

現行の冷凍保安規則では、不活性ガス、可燃性ガス、毒性ガス及び不活性のものを除くフルオロカーボンの四つの区分となり、前三者は掲名されることで定義され、運用している。

その規制体系の概要を、図 2.1.1 に例示する。

不活性とまではいえない、いわゆる微燃性(ISO/DIS 817 の A2L)の取り扱いを A1 (不活性) 並みにして使用できる内容と、出来ない内容を明確にして運用を誤らないようにしたいものである。

特に、低炭素社会に向け、将来的には低GWP(Global Warming Potential)冷媒ガスの使用を求められる可能性が高く、現行法の制約において日本の低炭素社会実現に向けて不活性以外のガスのフルオロカーボンの方向性を示す途上であると認識する。

2.1.2 微燃性冷媒を使用に向けた日々の課題 (例)

ルームエアコン、パッケージエアコン、ターボ冷凍機など(以下、冷凍装置と呼ぶ)の使用に当たり、日々の行動において付きまとい、解釈に難があるのは、「運転」「充てん」「回収」の基本的な三要素である。

また、個々の作業において適用する法令及びその対応(届出など)を施工業者、製造者(使用者)など、携わる関係者全てに理解とその知識で対応を求められている点にある。

(運転と適用法令)

2.1.2.1 冷凍装置に適用される法令は、冷凍保安規則だが、あくまで『冷凍のためガスを圧縮し、または液化して高圧ガスの製造する行為のみ(いわゆる運転時をいう)』で、その他の行為は、一般高圧ガス保安規則など、他の法令を適用される。

(充てんまたは回収と適用法令)

2.1.2.2 冷凍装置の冷媒ガスが抜ける事象に至った場合、冷媒ガスの充てん(必要により回収)を行う行為は、高圧ガスを製造する行為に当たり、関係法令は一般高圧ガス保安規則で判断され、設置場所毎に届出が必要である。

回収装置で行う不活性のフルオロカーボンの充てんまたは回収の行為は適用除外^{*1}となっている。

^{*1} 高圧ガス保安法施行令第2条第3項第6号並びに高圧ガス保安法施行令関係告示第2条をいう。

(販売と適用法令)

2.1.2.3 冷凍装置を設置に伴って充てん、修理・サービスに伴って充てんするなどの行為は、高圧ガスを製造する行為以外に販売行為(有償、無償を問わない)にも当たり一般高圧ガス保安規則の高圧ガス販売事業届(または販売に係る高圧ガスの種類変更届書含む)が必要である。

ただし、内容積が小さい容器(略称;ボンベと呼ぶ)(内容積1L以下)^{*2}を使用して行う行為は、高圧ガス保安法から適用除外されているため、所要の高圧ガスの製造届並びに販売届も免除されている。

また、第一種冷凍装置を販売する場合は、冷凍保安規則の高圧ガス販売事業届も、別途必要となる。

^{*2} 高圧ガス保安法施行令第2条第3項第8号並びに高圧ガス保安法施行令関係告示第4条をいう。

2.1.3 R 1234yf, R 1234ze(E), R 32 などの法的扱いについて

2.1.3.1 冷凍保安規則での扱い

冷凍保安規則第二条では、「可燃性ガス」、「毒性ガス」、「不活性ガス」が定義され、それぞれに冷媒名が掲名されているが、定義する判断基準が明確になっていない。勿論「微燃性」の定義はない。R 1234yf, R 1234ze(E), R 32 は、現在 不活性ガスにも可燃性ガスにも掲名されていない。この場合、種々の規制の緩和策も R 1234yf, R 1234ze(E), R 32 には適用されない。

2.1.3.2 一般高圧ガス保安規則での扱い

一般高圧ガス保安規則第二条でも「可燃性ガス」、「毒性ガス」、「不活性ガス」が定義され、それぞれにガス名が掲名されている。

「不活性ガス」にフルオロカーボン(可燃性のものを除く)という記載があり、「可燃性ガス」には掲

名されたもの以外にその他のガスで次のイまたはロのものという記載もある。

イ 爆発限界の下限が10%以下のもの

ロ 爆発限界の上限と下限の差が20%以上のもの

イ、ロを図に示し、R 1234yf, R 1234ze(E), R 32, R 717がどこに該当するか示したのが図2.1.2である。

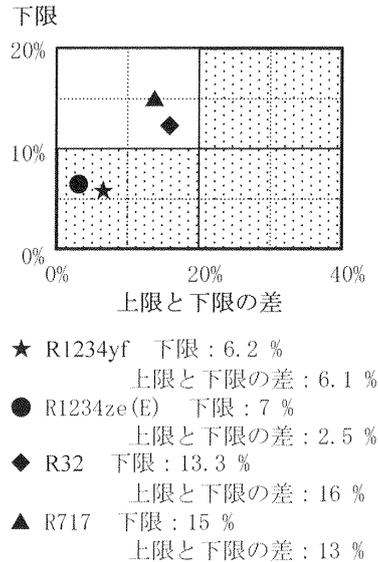


図2.1.2 一般高圧ガス保安規則での測定結果⁴¹⁾

図2.1.2の網掛けしている部分が「可燃性」で、網掛けしていない部分が「可燃性ではない」ということになる。

2.1.3.3 ASHRAE (米国暖房冷凍空調学会) の規格

ASHRAE では2010年に『ASHRAE 規格34』で R 1234yf, R 1234ze(E), R 32, R 717を「2L」と定義したが扱いが明確ではない。

2.1.3.4 R 1234yf, R 1234ze(E), R 32の回収について

高圧ガス保安法施行令関係告示では、法の適用除外となるのはフルオロカーボン回収装置内のフルオロカーボン(不活性のものに限る)とあるので、R 32はそれに該当する。

しかしR 1234yf, R 1234ze(E)は、回収装置内で一般高圧ガス保安規則を適用される。

2.1.4 微燃性冷媒に係る高圧ガス保安法の課題

2.1.4.1 掲名主義の改訂

冷凍保安規則第二条では、「可燃性ガス」、「毒性ガス」、「不活性ガス」が定義され、それぞれに冷媒名が掲名されているが判断基準が示されてい

ない。

『ASHRAE 規格34』で「A2」に分類されているR413Aが不活性ガスに掲名されているのは疑問である。

現在、地球温暖化防止の観点から新しい冷媒ガス(特に微燃性ガス)並びに同混合ガスの扱いが判断できないため、経済産業省商務流通保安グループ高圧ガス保安室に都度、相談し、対応しているところである。冷凍保安規則も一般高圧ガス保安規則と整合性がとれるように、「可燃性」の数値概念を規定する必要がある。

2.1.4.2 不活性ガスの扱いを受けないガスの回収行為と法制化

可燃領域にあるガスであっても一律に規制するのではなく、不活性ガスに近い可燃性ガス(微燃性ガスのうちA2L)に限定し門戸の緩和を検討する必要がある。

また、その回収装置の技術基準の確立に向けて検討する必要がある。

<試案>

- ①内部の継手は、原則として溶接又はろう付けに限る。但し、溶接又はろう付けによることが適当でない場合は、保安上必要な強度を有するフランジ接合継手による接合をもって代えることができる。(ねじ接合継手は不可)
- ②外部接続は、確実に接合が可能なカップリングとする。

2.1.4.3 指定設備の要件の緩和

指定設備は、高圧ガス保安法施行令関係告示^{*3}で不活性のフルオロカーボンに限定されているが可燃性ガスでないフルオロカーボンへの適用範囲の検討も加えたいものである。

現状：フルオロカーボン(不活性のものに限る)

試案：可燃性ガスでないフルオロカーボンに限る。

^{*3}平成9年3月24日通商産業省告示第139号第6条第2項第2号

2.1.5 諸外国から見た微燃性冷媒に係る気付き課題

保安行政を担当される視点で見た場合、次のような考えを専門的な角度で明確にすることを望まれる。

- (1) R 32を不活性ガスと掲名する場合は、諸外国から異質で見られる恐れがないような配慮が求められる。
- (2) A2からA2Lに変化することによって何が緩和または変化するのか明確にしておくべきである。

(3) 法制化に当たり，諸外国の動きの説明が必要である。

一覧表”，<http://www.jfma.org/database/table.html>，(2012)

2.1.2) 高圧ガス 2010,Vol.47,11 (発行：高圧ガス保安協会)

参考文献

2.1.1) 日本フルオロカーボン協会，“特定フロン（CFC/
HCFC）およびフルオロカーボン類の環境・安全データ

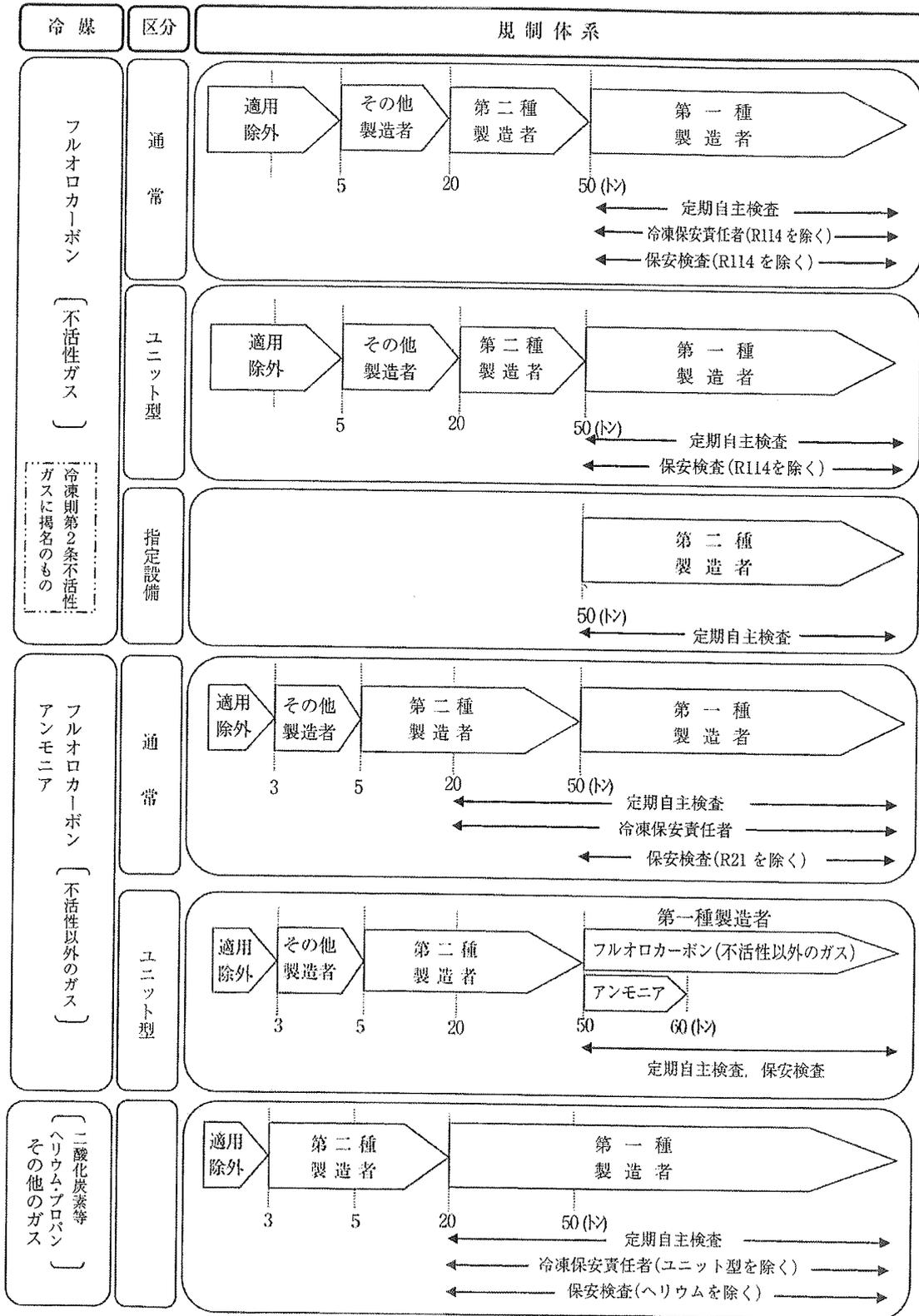


図 2.1.1 冷凍保安規則の規制体系の概要 ^{2.1.2)}

2-2. 海外の法・規格・規制の現状 ～冷媒に関する世界動向～

藤本 悟

日本冷凍空調工業会 微燃性冷媒安全検討WG

ここでは世界の冷媒動向を簡単に記載する。冷媒に関する動向は未だ流動的であり確定的なことは記載できないために公表された資料、あるいは解説を引用させていただく。決して全体像ではなく、一部の情報であることを了解いただきたい。

2.2.1 日本の動向

日本政府はフロン類の使用時漏えい防止及び回収率を現状の約30%から60%に向上するため、フロン回収・破壊法を2013年に改正、2014年に発効予定。法改正にあたり、その案文が公表されており、パブリックコメントを募集した。現状、法改正の骨子は以下の4本柱。

①冷媒転換の推進

機器の低GWP化・ノンフロン化を誘導するため、国は製造・輸入業者に対し、製品区分ごとに安全性を考慮したGWPベースの数値を設定し、ある年度での数値達成を課す。対象は、業務用冷凍・空調機器だけでなく、ルームエアコンも含まれる。

②フロン類の実質的フェーズダウンのための回収冷媒の再利用促進

回収冷媒の再利用促進について、政府はガスメーカー・輸入業者に対し、HFCに関するGWP総量規制を導入、回収冷媒の再生・破壊処理の推進を図る方針。また、再生冷媒の品質を確保するため、再生業者を認可にする。

③使用時漏えいの防止

政府は新たに業務用特定機器を使用するユーザーに対し、定期点検を義務付ける。対象は、充填量や排出量が多い冷凍・空調機器。なお、低GWP冷媒を用いた機器や遠隔監視（当社で言えばエアネット）を導入した機器は、点検方法・頻度が緩和される見込み。また、漏洩が分かっているながら修

理をせず、冷媒の繰り返し充填を防止するため、充填を行なえる者は制限される方向。

④回収処理の行程管理の範囲拡大

政府は、ユーザー（機器の廃棄等実施者又は整備発注者）から回収した冷媒が再生または破壊されたかを確認できる仕組みを構築する。

また、日本冷凍空調学会（JSRAE）、日本冷凍空調工業会（JRAIA）、日本自動車工業会（JAMA）、NEDO（政府支援プロジェクト）は低GWP冷媒への転換のためには微燃性冷媒の使用は避けられないとして、リスクの科学的解明を協力して行っている。共同プロジェクトの第一次目標は2014年春とされている。毎年4月に、プログレスレポートが発行されている。

2.2.2 欧州の動向

2007年に発行された現Fガス規制は2013年を目処に改正作業が進められている。その基本方針の全体像が最近明らかになった。その内容については第1章にてすでに解説されているのでこの章での解説は割愛する。

2.2.3 米国の動向

米国では、エネルギー省(DOE)が空調機や温水機のエネルギー効率・消費量を規制し、環境保護庁(EPA)がオゾン層を破壊する冷媒を規制。米国は国際的には北米三国提案であるFガスフェーズダウン計画(2033年までに85%削減する)を毎回モントリオール議定国会議に提出するなど積極的な活動をしているが、米国内では冷媒の温暖化対策について明確な政策を展開していない。EPAの活動は現状、オゾン層保護のためのHFCへの冷媒転換が主である。ただ、業界や学会は地道な活動をスタートしており、

米国暖房冷凍空調学会 (ASHRAE) は Standard34 において微燃性冷媒を定義し、現在、Standard15 においてその使用基準を検討中である。米国暖房冷凍空調工業会 (AHRI) も新冷媒評価をスタートしている。

ここでは主に AHRI の冷媒評価プログラム「低 GWP 代替冷媒評価プログラム」(AREP) について記載する。2011 年春に「低 GWP AREP」を発足。候補代替冷媒を募集し、標準化した方法でテスト、結果を公表するが、代替冷媒候補に優先順位を付けず、市場の評価に委ねる方針である。今回のプログラムに、評価者は合計 21 社、冷媒供給者は 6 社が参加している。

低 GWP 冷媒候補が 10 月末に公表された (表 2.2.2)。その後、圧縮機カロリーメーターテスト、システムドロップインテスト、ソフト最適化テストによって冷媒の性能を評価する。AHRI の基本方針は、エアコンは、温暖化ガス排出量の約 9 割が機器のエネルギー消費に起因する排出であって、冷媒排出による直接的な影響は 1 割程度に過ぎない。よって、代替冷媒の評価には GWP だけでなくエネルギー効率が極めて重要であり、代替冷媒は LCCP (Life Cycle Climate Performance) や TEWI (Total Equivalent Warming Impact) で評価すべきと主張している。

また A2L (微燃性) 冷媒のリスク評価を実施し、住宅用ヒートポンプ式ユニットに R32 を使用した場合の発火リスクが低いことを確認した。

表 2.2.2 候補冷媒一覧 (AHRI)

Baseline Refrigerants	Alternative Refrigerant Candidates Classifications according to ASHRAE Standard 34			Others ²
	A1	A2L	A3	
R-134a	AC5X, ARM-41a, D4V, N-13a, N-13b, Opteon TM XP10	AC5, R-1234yf, R-1234ze(E), ARM-42a	R-290+R-600a (40%+60%), R-600a	
R-404A	ARM-32a, N-40a, N-40b, DR-33	ARM-31a, ARM-30a, D2Y-65, L-40, R-32, R-32+R-134a (50%+50%), DR-7	R-290	R-744
R-410A		R-32, ARM-70a, D2Y-60, DR-5, HPR1A, L-41a, L-41b, R-32+R-134a (95%+5%), R-32+R-152a (95%+5%)		R-744
R-22/R-407C	ARM-32a, LTR4X, N-20	D52Y, L-20, LTR6A	R-290	R-1270, R-717

2.2.4 途上国の動向

途上国の特徴はモントリオール議定書である HCFC の段階的廃止が 2013 年から始まるということである。HCFC の生産消費を 2013 年に 2010 年レベルに凍結、2015 年に 10%削減、2020 年に 65%削減と 2030 年までに全廃する計画がスタートすることである。そのために国連環境計画 (UNEP) が主導して各国の削減計画を進めている。R22 の代替として本来は先進国に倣って R410A を選択すべきところであるが、R410A は気候変動条約 (京都議定書) によって制約されているので、次世代冷媒にスキップしたいというのが途上国の本音と思われる。

【HCFC(R22)消費量^{※1}の段階的削減スケジュール】



図 2.2.1 HCFC の段階的削減スケジュール (モントリオール議定書)

1) 中国

中国は冷凍空調生産総額が 5.1 千億元 (約 820 億米ドル, CRAA による) であり、使用冷媒量も多い最重要国であるために、オゾン層保護対策として国連多国間基金から総額 265 百万ドル (発泡や溶剤分野を含む) という巨額の支援を獲得している。

家庭用エアコンについては、冷媒転換計画が政府および中国家用電器協会 (CHEAA) によって 2012 年に作成され、R22 から主に R290 (プロパン) への転換が計画された。そのために 30 の生産ラインが新冷媒用に転換される予定である。専門委員会が結成され、コンプレッサー、最大充填量および安全設計、さらに接続および漏出検知方法論について基礎研究を行っている。この安全評価には、燃焼中に室内に現行制限充填量以上の冷媒 (300g 以上) が漏れたときの危険評

価なども含まれる。また2012年4月には国際規格 IEC 60335-2-40を参考にした国内規格 GB4706.32-2012を作成した。2013中頃までに使用可能な規格整備が完了になると国連報告では記載されている。これらの推進のために第一期間（2013-2015年）だけで、国連から約75百万ドルの資金援助とドイツからも経済技術的支援を受けている。

業務用空調は、中国制冷空調工業協会（CRAA）中心に専門委員会が設立され、R22からR32とR410Aへの転換を進める。これまで微燃性冷媒の安全規格や規制の調査、R32の機器使用や生産に関する安全性の研究を行っている。現在ほぼ調査は完了し政府担当部局（FECO）に提出された。その結果を元に安全規格や製品基準を2015年までに整備する予定である。冷凍冷蔵分野では、R32の使用も視野に入れているが、煙台氷輪グループがR22代替として、アンモニア/CO2カスケード方式の開発を行っており、既にプロトタイプが完成、試験設備等が設置されている。業務用冷凍空調分野の冷媒転換の推進のために、国連からは第一期間（2013-2015年）に約61百万ドルの支援を受ける。

2) インド

空調分野の冷媒について、転換計画として2013年からR22の製造ライン増設の禁止、2015年からR22の空調機の輸入禁止が発表されている。サービス部門の冷媒について、消費量の増大を制限するために既存のインフラを活用することが提案されている。発泡分野はR141bの転換を推進する計画である。

3) インドネシア

インドネシア政府は冷凍空調におけるR22消費を2015年までに段階的廃止する方針を打ち出している。そのために、以下の規制措置を計画している。例えば2015年からR22の冷凍空調機器の輸入及び製造組立て禁止などを行う計画。この計画は、当初はR410Aを用いて達成されるが、第二期間（2015年以降）は、この冷媒の微燃性に関する制度整備により、R32に切り替えていく予定である。インドネシアの冷媒転換については日本の経産省や民間企業2社が協力す

る予定。転換費用は第一期間（2013-2015年）で12.7百万ドルとされ国連からの支援を受ける。この内、冷凍冷蔵分野は2/3以上を占める。

4) タイ

タイでは世界銀行が主導して、多国間基金会議66回ExCom会議でR410Aへの転換による支援を要求したが否決されたため、68回ExCom会議で、R410Aより低GWPで高効率の代替冷媒として、R32への転換を提案し、承認された。この実現のために、R32の使用のための試験装置や冷媒充填装置、真空ポンプ、漏洩検知器の改良が必要であり、同時に、製造や設備、貯蔵施設の安全性の確保が必要であるとしている。この実施のために国連と日本から25.5百万ドルの支援を受ける。

文 献

- 2.2.1) 「今後のフロン類等対策の方向性について」中央環境審議会・産業構造審議会（2012.12）
- 2.2.2) “Research project on risk assessment of mildly flammable refrigerants in JSRAE” Hihara *et al*, JRAIA2012Kobe(2012.11)
- 2.2.3) “Proposal for a regulation on F gas” EU Commission (2012.11.7)
- 2.2.4) “OVERVIEW OF AHRI LOW GLOBAL WARMING POTENTIAL ALTERNATIVE REFRIGERANTS EVALUATION PROGRAM” AMRANE. JRAIA2012Kobe (2012.11)
- 2.2.5) JARN インタビュー記事 AHRI Amrane (2012.12.25)
- 2.2.6) UNEP Multilateral fund 64 回 Executive Committee Meeting (2011.7)
- 2.2.7) UNEP Multilateral fund 66 回 Executive Committee Meeting (2012.4)
- 2.2.8) UNEP Multilateral fund 68 回 Executive Committee Meeting (2012.12)
- 2.2.9) “HPMP Implementation Progress and Risk Assessment of R32 in China” Zhan *et al.*, JRAIA2012Kobe (2012.11)

3. 微燃性冷媒の安全性研究の概要

3-1. 東京大学の進捗

飛原 英治*, 服部 達仁*, 伊藤 誠*

* 東京大学大学院新領域創成科学研究科人間環境学専攻

3.1.1 はじめに

モントリオール議定書により今後使用できなくなった冷媒 CFC や HCFC の代替冷媒として HFC が普及してきた。しかし、HFC は GWP が高いために、京都議定書により、排出量削減の対象となっている。そこで、次世代冷媒として R32 や R1234yf などの従来に比べ GWP が低い冷媒が注目されているが、これらは微燃性を有するものが多い。それを含む代表的な冷媒の燃焼に関する物性値を Table 3.1.1 に示す^{3.1.1), 3.1.2)}。ここで、LFL, UFL, BV, MIE はそれぞれ燃焼下限濃度, 上限濃度, 燃焼速度, 最小着火エネルギーである。

本学では、そのような微燃性冷媒の実機での利用に際してのリスク評価において必要となる知見を得ることを目的として、下記の研究を行った。

1. 微燃性冷媒の漏えいシミュレーション
2. 低温温室効果冷媒の熱分解生成物分析
3. 微燃性冷媒, 潤滑油, 空気の混合ガスの圧縮による自己着火燃焼

Table 3.1.1 Physical and flammability properties of Low-GWP refrigerants^{3.1.1), 3.1.2)}

Refrigerant	GWP	LFL [vol%]	UFL [vol%]	BV [cm/s]	MIE [mJ]
R290 (Propane)	< 3	1.8	9.5	38.7	0.246
R717 (Ammonia)	< 1	15	28	7.2	21
R32	675	13.3	29.3	6.7	15
R1234yf	4	6.2	12.3	1.5	500

3.1.2 微燃性冷媒の漏えいシミュレーションに関する研究

3.1.2.1 はじめに

冷媒が空間内に漏えいすると、空気より重ければ床面に滞留する傾向がある^{3.1.3)}。この時、Fig. 3.1.1 に示すように濃度が燃焼範囲内にあり、かつ気流が燃焼速度以下で、さらに最小着火エネルギー以上の着火源が存在すると、着火し火災に発展する危険が生じる。ゆえに、これらの冷媒を空調機に使用するには、適切な安全基準を作成する必要がある。

安全基準の作成の際、冷媒の拡散現象を理解することは重要となるが、大空間における冷媒漏えい試験は困難である。そのため、数値解析によるアプローチは有効な手段となる。そこで、居室等、大空間に冷媒が漏えいした時の拡散現象を計算し、可燃領域体積、気流速度分布を数値解析により解析した。また、家庭用ルームエアコンに関しては、実験による検証も行った。

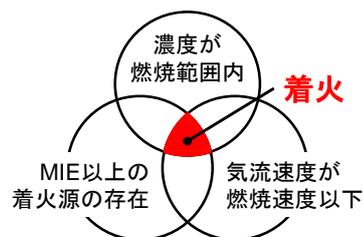


Fig. 3.1.1 Mechanism of ignition

3.1.2.2 計算方法と計算モデル

冷媒拡散現象の数値シミュレーションには、汎用熱流体解析コード STAR-CD^{3.1.4)}を用いた。差分法には有限体積法が用いられている。

計算方法は非定常流れとし、密度の計算には理想気体の状態方程式を用いた。計算アルゴリズムには PISO 法等を用いた。対流項の離散化には UD と MARS, 乱流モデルには標準 k-ε モデルを使用した。境界条件として冷媒の流入条件は一定流量の流入条件、流出条件は大気圧相当

の圧力境界等を用い、壁境界には壁法則を用いた。家庭用ルームエアコン（以下、RAC.）の計算条件は Table 3.1.2 に、ビル用マルチエアコン（以下、VRF）の計算条件は Table 3.1.3 にまとめた。

Table 3.1.2 Leakage scenarios for RAC.

No.	Position of leakage	Refrigerant	Amount [g]	Flow rate [g/min]
1	Wall-mounted indoor unit	R32	1000	250
2	ditto	R1234yf	1400	350
3	ditto	R32	1000	125
4	ditto	R1234yf	1400	175
5	ditto	R32	1000	1000
6	ditto	R1234yf	1400	1400
7	ditto	R290	500	125
8	ditto	R290	200	50
9	Floor-mounted indoor unit	R32	1000	250
10	ditto	R1234yf	1400	350
11	Outdoor unit	R32	1000	250
12	ditto	R1234yf	1400	350

Table 3.1.3 Leakage scenarios for VRF

No.	Refrigerant	Amount [kg]	Flow rate [kg/h]	Ventilation [m ³ /h]	Air vent
1	R32	26.3	10	0	none
2	R1234yf	29.4	10	0	none
3	R32	26.3	10	0	exist
4	R1234yf	29.4	10	0	exist
5	R32	26.3	10	169	exist
6	R1234yf	29.4	10	169	exist
7	R32	26.3	10	0→169	exist
8	R1234yf	29.4	10	0→169	exist
9	R32	26.3	10→0	0	exist
10	R1234yf	29.4	10→0	0	exist

(1) 壁掛け室内機からの漏えい

壁掛け室内機からの漏えいは、2.8m×2.5m×2.4m の小部屋をモデル化した。床面から 1.8m の高さに大きさ 0.6m×0.24m×0.3m の室内機が設置され、0.6m×0.06m の吹き出し口より冷媒が漏えいする。格子数は約 20 万で、漏えい口直下と床面付近に要素を集中させている。Fig. 3.1.2 に

壁掛け室内機からの漏えいの計算モデルを示す。

(2) 床置き室内機からの漏えい

床置き室内機からの漏えいは、壁掛け室内機からの漏えいと同じ広さの小部屋をモデル化し、大きさ 0.7m×0.21m×0.6m の床置き室内機が設置され、0.46m×0.045m の吹き出し口より冷媒が漏えいする。格子数は約 24 万で、漏えい口と床面付近に要素を集中させている。Fig. 3.1.3 に床置き室内機からの漏えいの計算モデルを示す。

(3) 室外機からの漏えい

室外機からの漏えいは、5.0m×1.2m×1.1m のベランダをモデル化した。ベランダには大きさ 0.77m×0.29m×0.68m の室外機が設置され、φ400 の室外機ファンより冷媒が漏えいする。また、ベランダ周りには 0.5m/s の風がある。格子数は約 35 万である。Fig. 3.1.4 に計算モデルを示す。今回は、ベランダの排水口や隣家との仕切り板の隙間は考慮していない。

(4) ビル用マルチエアコンからの漏えい

VRF の設置位置はオフィスルームを想定し、その寸法は床面積が外寸 6.5m×6.5m で高さ 2.7m である。部屋の天井面には VRF が 1 台設置されており、吹き出し口の大きさは 450mm×64.5mm、吸い込み口の大きさは φ370 であり、吹き出し口と吸い込み口から冷媒が真下に漏えいする。また、天井面には寸法が 200mm×200mm の給気口と排気口があり、さらに、壁面にはドアが設置されており、その下部には寸法 1500mm×10mm の隙間が存在する。格子数は約 15 万であり、吹き出し口、吸い込み口、給排気口、ドア下隙間付近には要素を集中させている。Fig. 3.1.5 に VRF の計算モデルを示す。

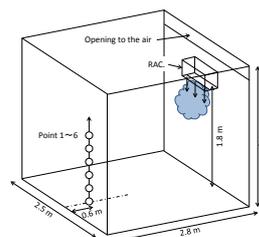


Fig. 3.1.2 Wall-mounted indoor unit

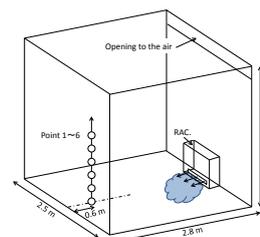


Fig. 3.1.3 Floor-mounted indoor unit

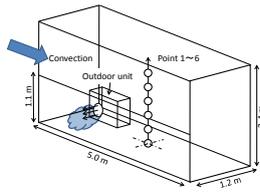


Fig. 3.1.4 Outdoor unit

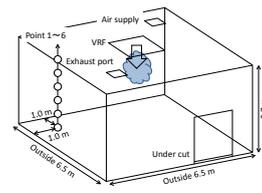


Fig. 3.1.5 VRF

3.1.2.3 シミュレーション結果および考察

壁掛け室内機，床置き室内機，室外機の計算結果を Table 3.1.4 に，VRF の計算結果を Table 3.1.5 にまとめた． $\Sigma(V \cdot t)$ は可燃領域の体積と存在時間の積であり，この大きさがリスクにかかわってくる．以下，これを可燃時空積と呼ぶ．

Table 3.1.4 Results of calculation for RAC.

No.	Presence time [min]	$\Sigma(V_{FL} \cdot t)$ [m ³ · min]	$\Sigma(V_{BVFL} \cdot t)$ [m ³ · min]
1	4.01	1.18×10^{-2}	0
2	4.01	1.23×10^{-2}	0
3	8.01	9.79×10^{-3}	0
4	8.01	1.07×10^{-2}	0
5	1.03	3.73×10^{-2}	0
6	1.05	4.34×10^{-2}	0
7	1473	7689	7688
8	4.73	0.258	0.161
9	111	136.83	136.81
10	309	507.82	507.50
11	45	43.01	42.50
12	93	62.54	61.53

Table 3.1.5 Results of calculation for VRF

No.	Presence time [min]	$\Sigma(V_{FL} \cdot t)$ [m ³ · min]	$\Sigma(V_{BVFL} \cdot t)$ [m ³ · min]
1	157.85	1.622	0.021
2	176.47	2.152	0
3	157.82	0.831	0.011
4	176.42	0.661	0
5	157.82	0.702	0.014
6	176.41	0.583	0
7	157.82	0.725	0.011
8	176.41	0.592	0
9	8.36	3.14×10^{-2}	0
10	10.25	2.14×10^{-2}	0

なお， V_{FL} は可燃領域のみを考慮した体積， V_{BVFL} は可燃領域内で気流速度が燃焼速度以下の範囲を考慮した体積を表す．

(1) 壁掛け室内機からの漏えい

Table 3.1.4 からわかるように，家庭用ルームエアコンの壁掛け室内機から微燃性冷媒が漏えいしても，可燃時空積は非常に小さいことがわかる．また，No.1～No.6 に関して，可燃領域内の気流速度を考慮した可燃時空積においては，どれも 0 という結果となった．これは空間内の可燃領域内の気流は燃焼速度以上の速さとなっているため，着火源があっても，冷媒の漏えいによって生まれる対流によって着火が起こらないことを示唆している．ゆえに，室内機内に着火源がない限り，燃焼には至らないと考えられる．

室内機内で燃焼が発生しても火炎が伝播しないような構造にすることで危険を最小限に抑えることができる．火炎は，ある一定以上の隙間がないと伝播しない消炎距離，ある一定以上の隙間がないと通過しない消炎直径というものがある^{3.1.1)}．室内機の構造をこの消炎距離，消炎直径よりも小さくすることができれば，燃焼が発生しても危険を最小限に抑えることができると考えられる．

No.7 に関してはプロパンの最大許容充てん量を超えた量の計算ではあるが，可燃時空積のオーダーが他に比べ，105 ほど大きいことから，非常に危険であることがわかる．

No.8 に関しては，プロパンの最少着火エネルギーは 0.246 mJ と，他の R32 や R1234yf の最少着火エネルギーよりも小さく，消炎距離も非常に狭いため，容易に火炎が伝播してしまう．そのため可燃時空積が No.1 から No.6 の 10 倍ほどであっても，他に比べて危険であることには変わりはない．

(2) 床置き室内機からの漏えい

床置き室内機は漏えい口が低い位置にあるため，可燃領域は床面に広がり，No.9 は 100 分以上，No.10 に至っては存在時間が 300 分以上と壁掛け室内機に比べ非常に長くなっている．

存在時間が長く，床面全体が可燃領域となる

ことから、可燃時空積が大きくなり、壁掛け室内機に比べリスクが高くなる。また Table 3.1.4 から、どちらの可燃時空積もほぼ同等の結果となっていることがわかる。これは、可燃領域内のほとんどは、気流が燃焼速度以下となっており、着火源が存在すると、可燃領域ほぼ全域に着火の危険性があることを表している。さらに、LFL は R32 より R1234yf の方が低いために、存在時間が長くなっている。ゆえにリスクは R32 より R1234yf の方が高いという結果になった。

以上のことから、床置き室内機からの漏えいは壁掛け室内機からの漏えいよりリスクが高いことから、使用する場合、換気を行う等、制限を設ける必要があると考えられる。

(3) 室外機からの漏えい

Table 3.1.4 から室外機も床置き室内機同様、漏えい口が低いために床面全体に可燃領域が広がり、長い時間可燃領域が存在した。本来、集合住宅のベランダには隣室との仕切りの下部には、数センチ程度の間隙が存在する。また、排水溝も存在するため、実際には漏えいした冷媒は隣室のベランダや排水溝に流れ込み、可燃領域は小さくなると考えられる。

(4) ビル用マルチエアコンからの漏えい

Table 3.1.5 を見ると、空気の供給源となる給排気口の存在が存在時間や可燃時空積に大きな影響を与えることがわかる。さらに、VRF は冷媒量が多いために漏えい時間がどちらの冷媒も 2 時間 30 分以上と非常に長い。その影響もあり、可燃領域の体積が小さくても可燃時空積 $\Sigma(VFL \cdot t)$ が家庭用ルームエアコンの壁掛け室内機に比べ、大きくなっている。しかし、気流速度を考慮した可燃時空積 $\Sigma(VBVFL \cdot t)$ は大幅に低下している。R1234yf の場合は、燃焼速度が小さいため、着火の可能性は極めて低いが、R32 は冷媒漏えい検知センサーを設置するだけでなく、警報や換気等、安全対策が必要になると考えられる。

3.1.2.4 冷媒漏えい実験

(1) 実験方法および実験条件

RAC の数値計算と同じ広さの試験室を設置し、

壁掛けと床置き室内機から冷媒を放出させ、冷媒濃度の拡散挙動を計測した。ボンベから取り出す冷媒は蒸発潜熱により低温になるため、恒温槽を通して、所定の温度まで上昇させた。流量はマスフローコントローラーで制御し、冷媒を試験室に拡散させ、濃度センサーによって濃度を計測した。実験条件は Table 3.1.2 の No.1, No.3 と同条件とした。

(2) 実験結果および考察

Fig. 3.1.6 にそれぞれの実験条件における、濃度の時間変化の実験結果と計算結果の比較を示す。

どちらの実験結果も低い位置の方が冷媒濃度が高く、冷媒の到達時間も計算結果と傾向は良い一致を示しているといえる。しかし、壁掛け室内機の実験では、漏えい終了時の濃度が低い位置での冷媒濃度は計算結果より低い結果となり、計算結果より安全な結果となった。これは、試験室内を完全に無風状態にすることが困難であるためと考えられる。試験室は排気ダクトが室外とつながっており、室外と試験室内の圧力差から対流が発生してしまう問題が生じていた。その影響が大きく影響してしまったと考えられる。

これらのことから、対流を抑えることができなければ、実験はより安全な結果を得ることになってしまい、リスク評価をする上で有利に働いてしまうと考えられる。ゆえに、シミュレーションによる冷媒の拡散現象をとらえることは有用であることがわかった。

また、最も対流の影響が小さいと思われる床面での濃度が、壁掛け室内機からの漏えいでは LFL に至らないことに関しては、計算結果と傾向が一致している。ゆえに、実験により壁掛け室内機からの漏えいでは床面での濃度は LFL に至らないことは確認できた。

3.1.2.5 まとめ

本研究では、空間内に微燃性冷媒が漏えいした場合のシミュレーションと実験により、以下の知見を得た。

- ① 壁掛け室内機からの漏えいでは、可燃領域は漏えい口直下にのみ存在し、室内機内に

着火源がない限り、燃焼には至らない。

- ② 床置き室内機からの漏えいでは、吹き出し口が低い位置にあるため、可燃領域は床面全体に広がり、使用時には換気を行う等、制限を設ける必要がある。
- ③ 室外機からの漏えいに関しては、室外機ファンが低い位置にあるために、可燃領域は床面全体に広がり、ベランダの構造を鉄格子等にして隙間を多く設ける必要がある。
- ④ 床置き室内機と室外機からの漏えいでは、LFLはR32よりR1234yfの方が低いため、R1234yfの方がリスクが高い。
- ⑤ ビル用マルチエアコンからの漏えいでは、気流速度の条件を考慮すると、可燃領域の体積、存在時間は極めて小さくなる。
- ⑥ 実験から、R32において壁掛け室内機からの漏えいでは、床面での濃度がLFLに到達しないことが確認できた。

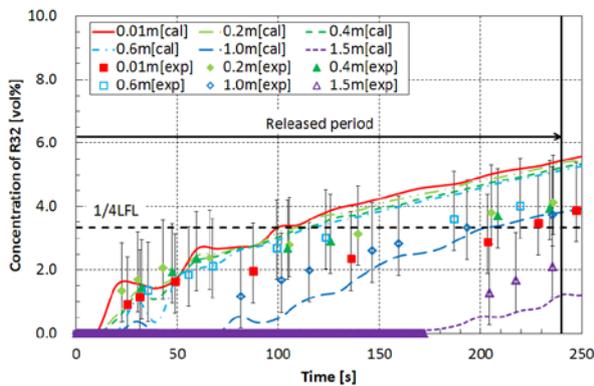


Fig. 3.1.6 (a) Wall-mounted, R32, 1000 g, 250 g/min

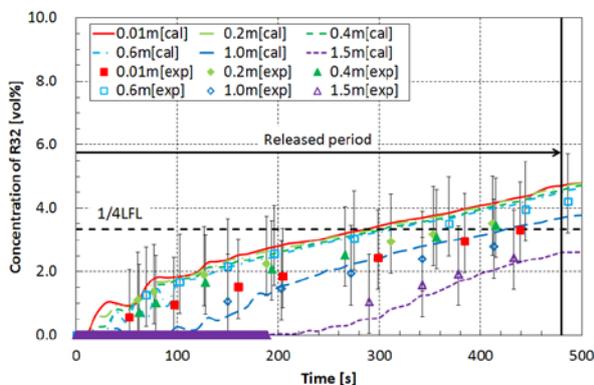


Fig. 3.1.6 (b) Wall-mounted, R32, 1000 g, 125 g/min

3.1.3 低温温室効果冷媒の熱分解生成物分析

3.1.3.1 はじめに

微燃性冷媒の利用に際してリスクを検討するためには、これらの冷媒の分解の容易性や反応生成物についての知見が必要であるが、HFの反応性の高さにより生成物の定量が困難であるうえ、またR1234yfなどのようにF原子数よりH原子数の方が多き物質の場合、湿度の変化により可燃領域を含む反応性および反応生成物の組成が異なるという報告^{3.1.5)}もある。

そこで、本研究では、冷媒の熱分解について、主な有毒生成物であるHF等を定量するとともに、その他の生成物の分析を行うことを目的とする。

3.1.3.2 実験装置と方法

(1) 実験装置

漏洩した冷媒の分解によるHFの生成原因としては、加熱による熱分解および燃焼の両方が考えられるが、熱分解のみを対象とする実験装置を作成した。

実験装置は、Fig. 3.1.7に示すようにガス混合部・加熱部・測定部・除害部からなる。ガス混合部は、マスフローコントローラーを用い、指定の濃度・流量で冷媒と空気等を混合する。また、乾燥空気を加湿し一定湿度の空気を得るため、加湿装置と湿度センサーを取り付けている。加熱部は、長さ550mmの円管電気炉とその中に通されたムライト($3\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)管(内径11mm)からなり、ムライト管内に試料ガスを通して加熱し、分解を行う。また、熱電対により管外壁温及び管内温度を3点ずつ測定した。管内の熱電対は、熱電対自体の腐食防止のため、加熱管と同材質の保護管(外径6mm)内に収納されていて、試料ガスは加熱管と保護管の間の、隙間2.5mm、断面積約 2.67cm^2 の環状流路を通過する。測定部には、測定可能な濃度範囲を拡げるため、異なる光路長の2種類(10cmおよび12m)のFT-IRガスセルを設置し、選択して利用可能にしている。除害部は、装置を通過した試料ガスを除害装置付きのドラフトチャンバー内に放出するだけでなく、ドラフト内に設置した吸収管内を通した上で放出することで、より実

験の安全を図るためのものである。

(2) 実験対象物質

冷媒 R32, R1234yf と空気の混合物を対象とした。別途, 比較対象として R134a 等の従来冷媒の実験を予定している。

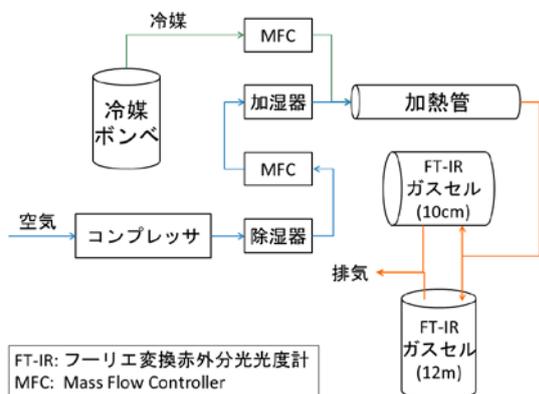


Fig. 3.1.7 schematic diagram of experimental apparatus

(3) 計測機器

生成物を含むガス濃度の測定機器として, 日本分光製 FT/IR-4200 および, Harrick 社製ガスセル(光路長 10cm)を用いた。FT-IR を選択した理由は, 試料ガスの入っているガスセルの外側に光源や検出器があるため, HF の腐食性による測定器への影響を抑えられるためである。

(4) 計測方法

R32 および R1234yf の IR スペクトルの例を Figs. 3.1.8, 3.1.9 に示す。縦軸の Abs.(吸光度)は,

$$\text{Abs.} = \log_{10}(B_e^R / B_e^S) \quad (3.1.1)$$

B_e^S : 測定時の信号強度 B_e^R : 試料除去時の信号強度
 で表され, 試料濃度と光路長に比例するものである。冷媒の定量には, 標準試料によって, 特定の波数の Abs. のピーク高さについて作成した検量線を用いた。用いるピークは, H₂O や CO₂ 等の強いピークと重ならないことおよび, 直線性, および可燃範囲以下の濃度での測定において適度な強さであることを考慮し, Table 3.1.6 のように選択した。

HF については, 分子間の水素結合の影響が濃度や温度によって変化するため, これまで定量に適するとされている 3877cm⁻¹ を選択し^{3.1.6)},

Table 3.1.6 Wavenumbers used for quantification

Material	Wavenumber[cm ⁻¹]	Corresponding bond
R32	2947	-CH ₂ -
R1234yf	1356	C=C
HF	3877	HF

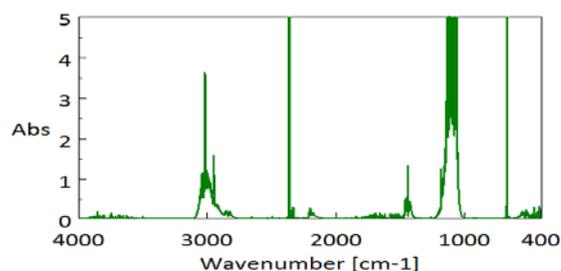


Fig. 3.1.8 Spectrum of R32 (12% in air)

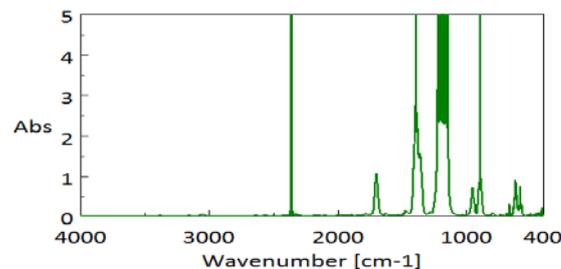


Fig. 3.1.9 Spectrum of R1234yf (5% in air)

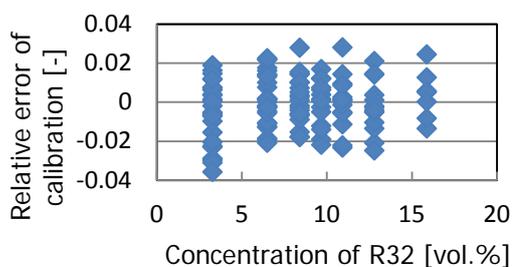


Fig. 3.1.10 Error of calibration (R32)

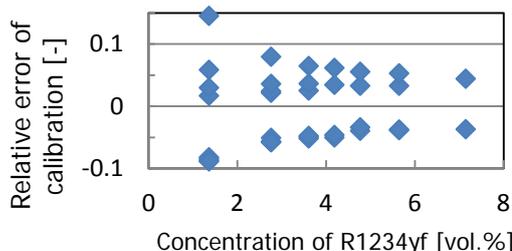


Fig. 3.1.11 Error of calibration (R1234yf)

HF 濃度が 118, 301, 770ppm の HF+N₂ 標準ガスを用いて検量線を作成した。

R32 および R1234yf の測定精度を Figs. 3.1.10, 3.1.11 に示す。R32 については±4%, R1234yf については低濃度を除いては±10%の範囲にある。

(5) 実験条件

実験条件として以下のパラメータを設定した。

1. 加熱面温度：450～700°C
2. 冷媒濃度：LFL 以下の数点
3. 冷媒と空気を合わせた流量：100～200ml/min
4. 湿度：0～60%RH

3.1.3.3 実験結果

(1) 冷媒の分解

まず、加湿していない場合の加熱後の冷媒の残存率を、R32,R1234yf のそれぞれについて、冷媒濃度(vol.%)をパラメータとして Figs. 3.1.12, 3.1.13 に示す。記載の流量は空気と合わせた合計である。2種の冷媒ともに、加熱部の温度が500°C 以下ではほとんど分解されておらず、550～600°C 以上で残存率が低下している。

次に、加湿をした場合の R1234yf の残存率と湿度の関係性を Figs. 3.1.14, 3.1.15 に示す。R1234yf は湿度によって反応性が異なるとの報告もあるが、この結果からは反応性の差が見られない。

(2) 分解生成物

Fig. 3.1.16 に、Fig. 3.1.12 で示した R32 の測定における HF 生成量を示す。温度・濃度の上昇によって HF 生成量は増加しているが、R32 濃

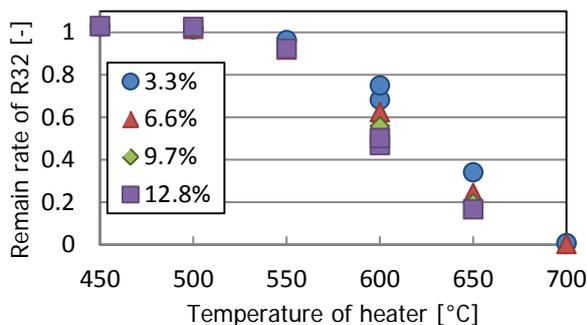


Fig. 3.1.12 Remain rate of R32 and heater temperature (dry, total 100ml/min. with air)

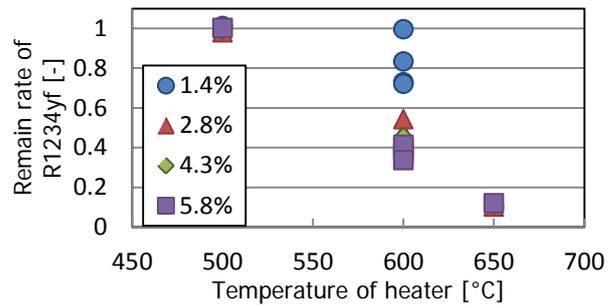


Fig. 3.1.13 Remain rate of R1234yf and heater temperature (dry, total 100ml/min. with air)

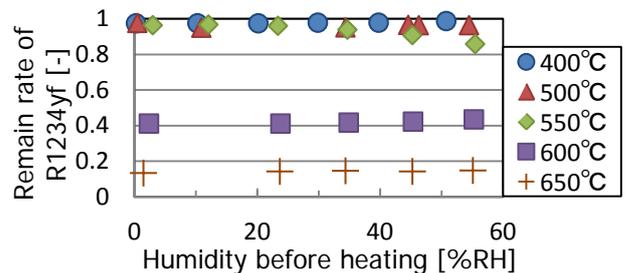


Fig. 3.1.14 Remain rate of R1234yf and humidity (total 100ml/min, 2.8vol. % in air)

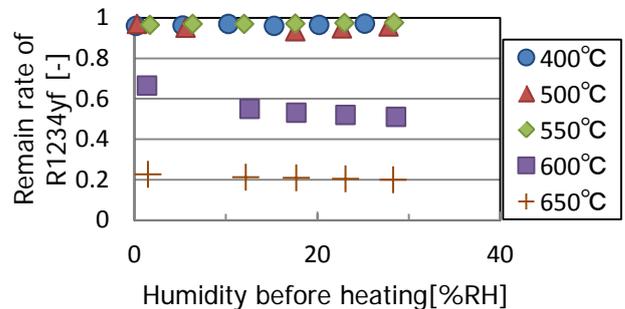


Fig. 3.1.15 Remain rate of R1234yf and humidity (total 200ml/min, 2.8vol. % in air)

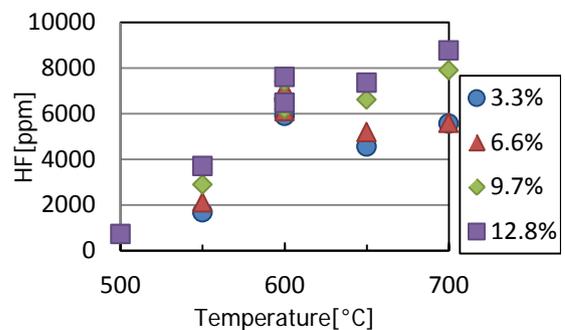


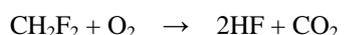
Fig. 3.1.16 Hydrogen fluoride and heater temperature (R32, dry, total 100ml/min. with air)

度にほぼ比例すると予想されるのに対しその差が小さく、また量そのものも予想の $1/10 \sim 1/30$ となっている。

R1234yf の測定においては、温度・湿度に関わらず HF の検出量が小さく検出できなかった。これについては、HF の生成がなかったのではなく、R1234yf あるいはその分解生成物が、加熱管壁面において HF を何らかの形で吸着していると推測されるが、機構については明らかではない。

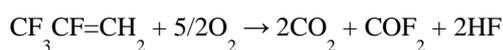
3.1.3.4 考察

熱分解における反応は、R32 については

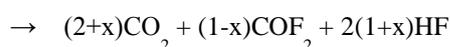
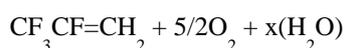


R1234yf については、

H_2O 非存在下:



H_2O 存在下:



が予想されている^{3.1.5)}。

しかし、本研究での測定においては、予想されるよりも HF の検出量が少なく、また、湿度に対して十分な量の R1234yf が分解されている条件（即ち、乾燥ガスが熱分解した条件）においても COF_2 の定量に用いられる 1930cm^{-1} 付近の吸収ピーク^{3.1.7)}が検出されず、 COF_2 の発生は確認されていない。 COF_2 が検出されない理由については、主に壁面と HF の間で



等の反応により H_2O が供給され、その H_2O により COF_2 が分解されたためだと推測される。

R1234yf の測定で HF が検出されなかった理由は不明であるが、測定後の管を 600°C 程度に加熱し空気を流すと 1~2 時間程度後に HF が検出され始めることから、何らかの理由で HF の壁面との反応が促進されていて、R1234yf の方が R32 よりその効果が大きいのではないかと考えられる。

リスク評価の対象となる利用環境においては、加熱面との反応が起こることが予想されるため、

加熱面の種類が反応に与える影響を明らかにすることが重要である。

3.1.3.5 まとめ

ムライト管を用いた R32 と R1234yf の実験での、熱分解速度が大きくなり始める温度は R32 については $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 、R1234yf については $500 \sim 600^\circ\text{C}$ であった。しかし、湿度の影響については、壁面の影響を強く受けていることから検出されなかった。今後、壁面材質が分解反応に与える影響を検討する必要がある。

3.1.4 微燃性冷媒、潤滑油、空気の混合ガスの圧縮による自己着火燃焼

3.1.4.1 はじめに

微燃性冷媒を用いた冷凍機器の冷媒のポンプダウン（冷媒回収）の際に想定されうる事象として、微燃性冷媒、潤滑油、空気の混合ガスの断熱圧縮による温度上昇が潤滑油、冷媒の自己着火燃焼を引き起こし圧力上昇による機器への損傷が考えられる。関連した事故に、エアコンの室外機の破壊事故が報告されている^{3.1.8), 3.1.9)}。本報告は、微燃性冷媒 (R32, R1234yf)、潤滑油、空気の混合ガスを模型エンジン内で圧縮実験を行い、自己着火燃焼の有無、条件について調べたので報告する。

3.1.4.2 実験装置と実験方法

Fig. 3.1.17 に実験装置の概略を示した。装置は主に、冷媒ガス供給系、空気供給系、潤滑油供給系にモーター駆動によるコンプレッサー（模型エンジン）から構成している。

(1) コンプレッサー

コンプレッサーに模型エンジン（4 サイクル R155-4C、行程容積 25.42cc 、圧縮比 6.7 : 塩谷製）を用い、エンジンのクランクシャフトに直結したモーター（サーボモーター HF-JP703(B) : 三菱電機製）により駆動した。回転数はパーソナルコンピュータにより制御した。

(2) 空気供給系

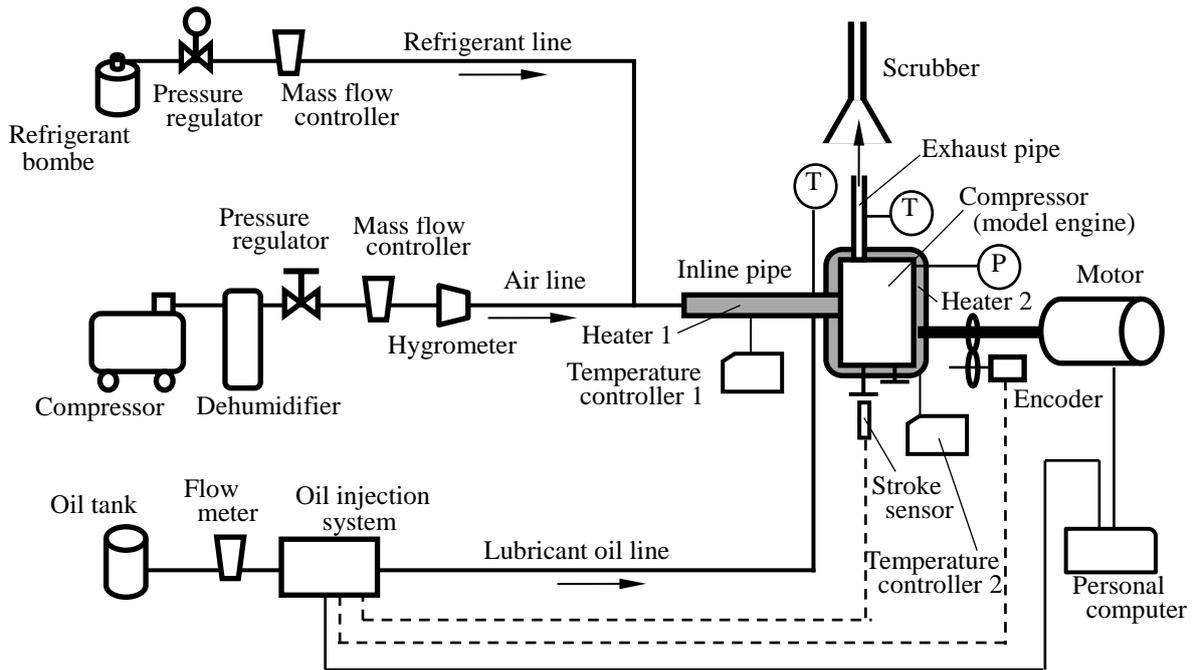


Fig. 3.1.17 Experimental apparatus

空気はコンプレッサー（オイルレスエアコンプレッサ 39L/ACP-160SL : EARTH MAN 製）で 0.7MPa に圧縮し、除湿機（エアードライヤー GK3103D : CKD 製）を通り減圧弁で 0.4MPa に減圧した。その後、空気はマスフローコントローラー（Model8500 : コフロック製）で流量を制御し湿度計（温湿度トランスミッター EE33-MFTE3022HA03D05 : テクネ計測製）を通り吸気口に入る。

(3) 潤滑油供給系

潤滑油はオイルタンクから流量計（微小流量計 MODEL213-311/295 : 東洋コントロールズ製）を通り燃料噴射システム（コモンレール電子制御燃料噴射システム, FC デザイン製）により、圧力 150~180MPa から潤滑油を噴霧状に供給した。潤滑油はエンジン吸気口の上流、約 6cm の位置から吸気口方向に噴射した。噴射は、エンコーダーと行程センサーから噴射のタイミングを決定した。

(4) 冷媒ガス供給系

冷媒はボンベからガス状態で減圧弁に入り 0.3MPa に減圧し、マスフローコントローラー（FCST1500FC : フジキン製）で流量制御し空

気と混合後に吸気口に入る。

Table 3.1.7 Refrigerant and lubricant oil

Item	Test substance
Refrigerant	R1234yf, R32
Lubricant oil	PAG(VG46)

混合気のコンプレッサーの吸気口の入口温度は、吸気管（内径 10mm のステンレス管）の外周に巻いたヒーター1 で加熱し温度コントローラー1 で制御した。コンプレッサー（模型エンジン）周囲はヒーター2 で加熱し温度コントローラー2 により、混合気の吸気口の入口温度と同じ温度になるよう制御した。

計測は、コンプレッサーの入口出口の気体温度をシース熱電対により、コンプレッサー内の圧力は圧力計（6045A31 : KISTLER 製）により、空気流量、冷媒流量、オイル流量等をデータロガー（データ収集システム NR-2000 : KEYENCE 製）を介してパソコンに収録した。

使用した冷媒と潤滑油は Table 3.1.7 に示した。潤滑油の流量は、エンジンの回転数と行程容積で決まる空気流量から理論空燃比を基準に決定した。潤滑油の CHO 成分の分析結果（SVC 東京による分析）を Table 3.1.8 に示した。PAG

(VG46)の理論空燃比は 9.5 となった。実験パラメータは、回転数、混合気体の吸気口の入口温度、オイル流量、冷媒流量とした。

実験 1 は空気と潤滑油の混合気体における自己着火燃焼を調べる場合で、実験条件は Table 3.1.9 に示す範囲で行った。主に潤滑油流量は理論空燃比となるように設定した。回転数 500rpm の場合、理論空燃比相当の油量を 100 とすると、油量を 60~120 に変化させて油量の薄い、濃い、の影響を調べた。

実験 2 は実験 1 を踏まえ、空気と冷媒 R1234yf と潤滑油の混合気体の場合で、実験条件は Table 3.1.10 に示した。総流量は空気流量と冷媒流量の和にとり油量は無視した。Table 3.1.10 の冷媒の流量は全流量の 2~9 割の範囲にあたる。

実験 3 は空気と冷媒 R32 と潤滑油の混合気体の場合で、実験条件は Table 3.1.11 に示した。冷媒 R32 の流量は全流量の 3~9 割にあたる。なお、実験 2,3 の潤滑油の流量は理論空燃比になるように設定した。

実験は、所定の流量、吸気口における混合気体の所定の温度、回転数、油噴射の下で行いデータを収録した。

Table 3.1.8 CHO component analysis of oil

PAG(VG46)	mass%
C	61.7
H	10.5
O	26.2

Table 3.1.9 Conditions of experiment 1

Air-oil mixing gas	
Rotational speed [rpm]	500~1500
Air flow rate [l/min]	6.3~18.8
Inlet air temperature [°C]	25~300
Oil flow rate [l/min]	(5.1~25.7)×10 ⁻⁴

Table 3.1.10 Conditions of experiment 2

Air-R1234yf-oil mixing gas	
Rotational speed [rpm]	500~1000
Total flow rate [l/min]	6.3~12.5
Inlet mixture gas temperature [°C]	260
R1234yf flow rate [l/min]	2.5~12.5

Table 3.1.11 Conditions of experiment 3

Air-R32-oil mixing gas	
Rotational speed [rpm]	500~1250
Total flow rate [l/min]	6.3~15.6
Inlet mixture gas temperature [°C]	260
R32 flow rate [l/min]	5~14.1

3.1.4.3 実験結果

本実験では、実験 1 で主に吸気口における混合気の入口温度を変化させて実験を行い、潤滑油の自己着火が発生する入口温度条件を調べた。実験 2,3 では実験 1 で得られた自己着火の起こる入口温度条件下において、それぞれ冷媒 R1234yf, R32 の混合気体の実験を行い、実験 1 との比較で着火の有無を検討した。なお、自己着火の判断はシリンダー内の圧力、排気ガスの温度(排気口に設置した熱電対)、排ガス分析(燃焼排ガス分析計 testo340: テスト一製)と排ガスの目視観察により判断した。

(1) 実験 1 の結果

Fig. 3.1.18 に吸気口における混合気体の温度を変えたときのシリンダー内の代表的な圧力変化を示した。実験条件は回転数 500rpm、潤滑油は理論空燃比となる流量である。図の横軸は回転角度を示し、ピストンの最高の位置(上死点)を基準に示した。入口温度 30°C の時は 220°あたりから圧力の上昇があり 360°で最高圧力 1MPa に達した後減圧する。圧力変化は滑らかな上昇と下降である。470°あたりで排気弁が開き始め、圧力は大気圧となる。このような圧力変化の時にはエンジンの回転音は静かであり、排気口の排気ガスの温度は入口温度とほぼ同じでガスは透明であった。入口温度 227°C 位に上昇すると、エンジンの回転音はガツンガツンという異音を発するようになり、圧力波形にも変化(300°あたり)が現れる。最高圧力は 1.35MPa に上昇する。このような場合、排気ガスの温度が入口温度よりやや上昇し、ガスの色はやや白みをおびる傾向がある。入口温度が 291°C に上昇すると、回転音の異音、330°過ぎに圧力の急上昇で圧力は 1.3MPa まで上昇し、その後 1.05MPa まで下がり再び上昇し減圧する。この

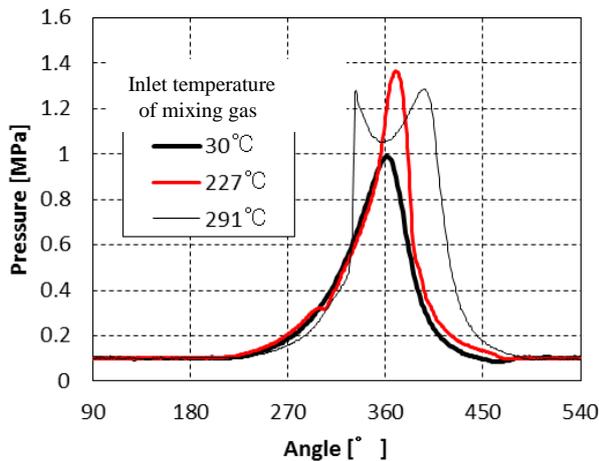


Fig. 3.18 Pressure changes for 500ppm

ような場合は、排気ガス温度は入口温度より 20～50deg 上昇し、排気ガスの色は白くなる。これらの変化は再現性がある。排気ガスの分析結果は、吸気口の混合ガス温度が 150°C の場合の O₂, CO, NO 濃度は、それぞれ 21%, 500ppm, 3ppm に対して、250°C の場合は、12%, 2200ppm, 300ppm であった。150°C から 250°C になると、O₂ 濃度が低下し、CO, NO 濃度は共に増加していることが分かる。これらから 250°C では燃焼が起こっていると推察できる。

回転音、圧力変化、排気ガス温度、排気ガスの色、排気ガス分析などから入口温度が 200～230°C 以上で自己着火が起こったと判断した。

潤滑油の噴射時間を調節することにより、吸気口の混合ガス温度 280, 300°C で潤滑油の濃さの影響を調べた。理論空燃比にあたる油量を 100% として、油が濃い 120% の圧力変化は Fig. 3.1.18 中の 291°C の変化と相似で、圧力の第 1 のピークと第 2 ピークが広がる (約 90° の幅)。油が薄くなるとピーク幅が小さくなり 70% では圧力のピークは一つになる。最大圧力は 0.8～1.5MPa の範囲であった。

回転数を 500～1500rpm に変化させてその影響を調べた。実験条件は理論空燃比相当の潤滑油流量、吸気口の混合ガスの温度は約 290°C とした。その結果、圧力波形は Fig. 3.1.18 の 291°C の波形に類似し、回転数が高くなると圧力の第 1 のピーク値は 1.4～1.7MPa に上昇し、第 2 ピーク値は 1.4～2.4MPa でそれぞれ増加する。回

転数に対する圧力の第 2 ピーク値の増加は大きい。回転数の増加で圧力の急上昇から急降下までの時間が長くなった。

潤滑油の噴射のタイミング (Fig. 3.1.18 の横軸上の 90～225° の範囲) の影響を調べた。圧力変化には有意の差は現れなかった。

(2) 実験 2 の結果

実験 1 の結果を踏まえ、自己着火が発生すると考えられる吸気口の混合ガス (R1234yf+空気+潤滑油噴霧) の温度を 260°C に設定し、Table 3.1.10 の条件で実験を行いその結果を示す。

Fig. 3.1.19 に R1234yf が混入した場合と混入しない場合の結果を示した。冷媒混入のとき、冷媒と空気の体積流量は同じにし、潤滑油量は理論空燃比となるよう設定した。図のように冷媒 R1234yf が混入した場合は、圧力波形は自己着火のない波形に近く、最高圧力は約 0.7MPa で低い。圧力波形、最高圧力、回転音、排気ガス、排気ガス温度などから判断し、自己着火は起こっていないと考えられる。回転数 (500～1000rpm)、全流量に対する冷媒流量の体積割合 (17～90%) を変えて実験を行った。実験範囲内において冷媒 R1234yf の混入では自己着火は起こらなかった。

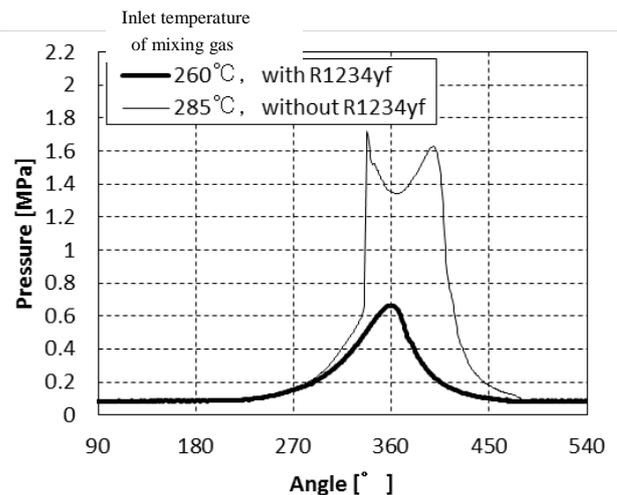


Fig. 3.1.19 Pressure changes of mixing gas with refrigerant R1234yf

(3) 実験 3 の結果

Fig. 3.1.20 に冷媒 R32 の混入する場合としな

い場合の圧力変化を示した。実験条件は回転数 1250rpm, 全流量に対する冷媒の流量割合は 4 割である。図中の圧力波形で冷媒なしの場合, 圧力のピークが 2 つ現れ第 2 ピークが 450°あたりで 2.3MPa まで上昇している。Fig. 3.1.19 の冷媒なしの圧力波形と比較し, 第 2 ピークは角度, 圧力の値において異なる。詳細な検討を要すると考えている。図中の冷媒 R32 を混入した圧力波形は, 最高圧力が 0.8MPa を示すが自己着火を示すような変化は見られない。しかし, 回転数の増加で最高圧力の増加がみられること, 自己着火が起こるとみられる場合の白煙も観察された。

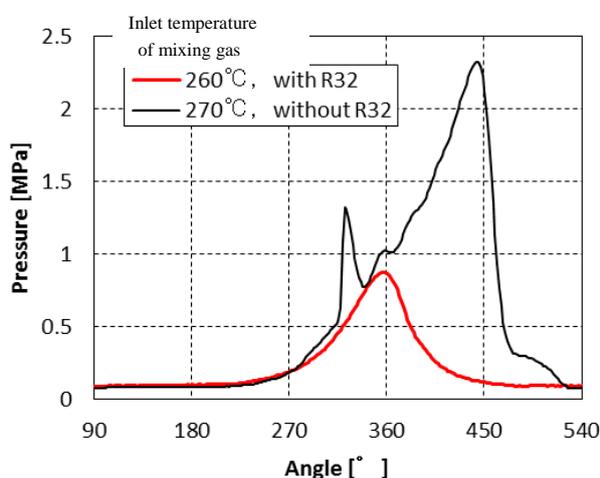


Fig. 3.1.20 Pressure change of mixing gas with refrigerant R32

3.1.4.4 まとめ

潤滑油に冷媒 R1234yf 用の PAG(VG46)を用い, 空気-潤滑油の混合ガスをガス温度を変えて圧縮し, 自己着火の有無, 自己着火の条件を調べた。さらにその結果を踏まえ, 冷媒 R1234yf の混合ガス, R32 の混合ガスの圧縮実験を行った, R1234yf 混合ガスの場合は, 自己着火が起こったと判断することはできなかった。R32 混合ガスの場合も自己着火が起こったと判断することはできなかったが, 圧力の上昇, 自己着火燃焼

に見られる白煙が見られるなど, 実験条件の範囲を広げさらなる実験検討が必要である。今後は, 冷媒 R32 用の潤滑油(エーテル油)で行い, 自己着火燃焼の有無を調べる予定である。

謝辞

本研究を進めるにあたり, 日本冷凍空調工業会 微燃性冷媒安全検討WGのメンバーの方々にはさまざまな助言をいただいた。また, 計算シミュレーションや実験の実施においては, 東京大学の党超鋺准教授, 斎藤静雄氏, 船坂百合香さんの協力を得た。ここにお礼申し上げます。

参考文献

- 3.1.1) Kenji TAKIZAWA et al, “Flammability properties of 2L refrigerants”, The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2012, (2012).
- 3.1.2) 日本フルオロカーボン協会, “特定フロン (CFC/HCFC) およびフルオロカーボン類の環境・安全データ一覧表”, <http://www.jfma.org/atabase/table.htm>, (2012).
- 3.1.3) O.Kataoka, et al:”Flammability evaluation of HFC-32 and HFC-32/134a under practical operating conditions”, International Refrigeration Conference, Purdue, July 1996.
- 3.1.4) User’s Manual for STAR-CD.
- 3.1.5) 滝澤ら, 第 49 回燃焼シンポジウム, pp. 146-147, 横浜(2011).
- 3.1.6) D.M.Manuta, “Quantitative Infrared Analysis of Hydrogen Fluoride”; Reference-POEF-LMUS-76; ACS National Meeting, San Francisco, CA (1997).
- 3.1.7) NIST Chemistry WebBook.
- 3.1.8) 東京都庁:「東京都商品等安全対策協議会報告」, (2012).
- 3.1.9) 東京都冷凍空調設備協会:「東冷協だより技術レポート」

3-2. 九州大学の進捗

～業務用空調機に適した低 GWP 冷媒の探求とその安全性、物性および性能評価～

小山 繁^{*}，東 之弘^{**}，宮良 明男^{***}，赤坂 亮^{****}

^{*} 九州大学 大学院総合理工学研究院

^{**} いわき明星大学 科学技術学部

^{***} 佐賀大学 理工学部

^{****}九州産業大学 工学部

3.2.1 はじめに

本研究グループは、NEDOプロジェクト「高効率ノンフロン型空調機器技術の開発」の中で以下の研究開発課題に取り組んでいる。

- (1) HFO 系冷媒候補物質の中で熱物性およびサイクル性能がほとんど明らかにされていない HFO-1234ze(Z) に注目し、その安全性を含む化学的性質、熱力学的・輸送的性質、伝熱特性およびサイクル基本特性を明らかにする。
- (2) HFO-1234ze(Z)を含む HFO 系冷媒、HFC 系冷媒、自然冷媒などを組み合わせることによって得られる低 GWP 混合冷媒の中から業務用空調機器の冷媒として適した混合冷媒を探求・選定し、選定した混合冷媒の熱力学的・輸送的性質の測定、伝熱特性の測定およびサイクル性能の評価を行う。
- (3) 低 GWP 混合冷媒を実用冷媒として使用する為の基盤技術を構築する。

本報告書では、今年度の成果として HFO-1234ze(Z)の燃焼性試験、毒性試験、熱物性測定試験および伝熱特性測定試験の経過、並びに低 GWP 混合冷媒の探求のために実施しているサイクル性能の検討経過について報告する。

3.2.2 HFO-1234ze(Z)の燃焼性試験

HFO-1234ze(Z)の燃焼安全性を評価するために、室温条件下で不燃性か可燃性かを確認し、可燃性が認められた場合、燃焼範囲（上・下限界）測定、最小発火エネルギーの測定および引火点の測定を実施した。

測定方法を以下に示す。

- (1) 燃焼範囲の測定

内容積 1000cc の球形ガス燃焼試験装置（多摩精器工業(株)製）に HFO-1234ze(Z)および空気を供給し、装置内部において所定濃度の混合ガスを調製する（混合ガス初期圧力＝大気圧，混合ガス初期温度＝25℃）。金属線溶断法（ニクロム線の長さ 15mm，直径 0.5mm）を用いて、混合ガスの燃焼有無を判定する。燃焼した場合は、その時の到達圧力および圧力上昇速度を燃焼波形解析装置から読み取る。同一濃度で3回中1回も燃焼しない濃度を上限濃度および下限濃度とする。なお、燃焼有無の判定基準を下記に示す。

燃焼： $0.1 \times 10^5 \text{ Pa} \leq$ 上昇圧力

不燃：上昇圧力 $< 0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$

- (2) 最小発火エネルギーの測定

内容積 270cc のシリンダー型燃焼試験装置（多摩精器工業(株)製）に HFO-1234ze(Z)および空気を供給し、装置内部において所定濃度の混合ガスを調製する（混合ガス初期圧力＝大気圧，混合ガス初期温度＝25℃）。エネルギー発生装置（柵指月電機製作所製：DC=0～15kV，コンデンサ最大容量=0.1575μF，発火エネルギー=1mJ～800mJ）によって所定のエネルギーに調整した電気火花（電極間距離=1.5mm）を用いて、混合ガスを発火させ、燃焼有無を判定する。任意の混合ガス濃度において、燃焼する最小のエネルギーを最小発火エネルギーとする。なお、燃焼有無の判定基準を下記に示す。

燃焼：圧力が $0.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上上昇かつ
温度が 5℃以上上昇

不燃：圧力，温度が共に変化しない

- (3) 引火点の測定

タグ密閉式引火点測定装置（JIS K2265 に準拠）により、HFO-1234ze(Z)の引火点の測定

表 3.2.1 HFO-1234ze(Z)の燃焼性試験の結果

冷媒	沸点 [°C]	燃焼範囲 [vol%]	MIE ^{※4} [mJ]	引火点 [°C]	燃焼速度 [cm/s]	区分 ^{※7}
HFO-1234ze(Z)	9	7.5~16.4 ^{※1}	n.d. ^{※5}	none	n.d.	?
HFO-1234ze(E)	-19	5.3~17.2 ^{※1} 5.6~14.4 ^{※2} (7.0~9.5) ^{※3, ※8}	61000 ^{※8}	N/A	0 ^{※6, ※8}	2L

※1 高圧ガス保安法に準拠した測定値(同一の装置, 方法による)

※2 高圧ガス保安法に準拠した測定値(※1とは装置が異なる(内容積は1000cc))

※3 ASHRAE法の測定値(測定温度=54°C)

※4 MIE: 最小発火エネルギー

※5 HFO-1234ze(Z)は測定装置の上限値(800mJ)で不燃

※6 HFO-1234ze(E)は燃焼速度測定条件下で不燃

※7 ASHRAE Standard34による燃焼性区分, 2L: 低微燃性(L=燃焼速度 \leq 10cm/s)

※8 燃焼範囲, 最小発火エネルギー, 燃焼速度の引用文献: AHRI Project 8004 Final Report

を行う。

表 3.2.1 に HFO-1234ze(Z)の燃焼性試験の結果を示す。参考までに、表 3.2.1 には HFO-1234ze(E)の公表されている結果も示している。HFO-1234ze(Z)は、今回実施のガス燃焼上下限界濃度測定において、7.5~16.4vol%の混合気で燃焼範囲を有することが確認された。最小発火エネルギーの測定では、燃焼範囲の混合ガス(8.0, 10.0, 12.0, 14.0, 16.0vol%)に 800mJ のエネルギーを印加しても各混合濃度で不燃という結果であった(800mJ は、本試験を実施した装置で発生可能な最大エネルギー)。また、引火点は確認されなかった。

3.2.3. HFO-1234ze(Z)の毒性試験

HFO-1234ze(Z)の予備的毒性を評価するために、細菌性復帰突然変異試験および急性吸入毒性試験を実施した。

試験方法を以下に示す。

(1) 細菌性復帰突然変異試験

細菌(ネズミチフス菌および大腸菌)を用いて、被験物質 HFO-1234ze(Z)の変異原性を評価する。その方法の概要は以下のとおりである。遺伝子操作により必須アミノ酸の合成能力を有しない細菌を、37°C×48 時間の条件で培養する。被験物質の添加によって突然変異が起らない場合、細菌はアミノ酸合成ができないため、グルコース寒天培地上で増殖せ

ず、コロニー形成は観測されない。一方、被験物質が突然変異を誘発する場合、細菌自身がアミノ酸合成が可能となり、グルコース寒天培地上で増殖し、コロニーを形成する。被験物質に暴露しながら培養した細菌のコロニー形成数をカウントし、被験物質の変異原性を評価する。なお、本方法は経済協力開発機構(OECD)ガイドライン 471 に準拠したものである。

(2) 急性吸入毒性試験

ラットを用いて、被験物質 HFO-1234ze(Z)の急性毒性を評価する。その方法の概要は以下のとおりである。ラットに被験物質の空気希釈ガスを 4 時間吸入させる。吸入直後から 14 日間経過するまで、ラットに発現する症状、体重、病理学的変化を指標として、急性毒性を解明する。被験物質の濃度は 500ppm(v/v)から開始し、急性毒性が認められない場合は段階的に濃度を上げ、最高濃度 20000ppm (v/v) まで同様の試験を行う。なお、本方法は経済協力開発機構(OECD)ガイドライン 436 に準拠したものである。

細菌性復帰突然変異試験によって、被験物質 HFO-1234ze(Z)は、細菌(ネズミチフス菌および大腸菌)に対する変異原性を有しないことが確認された。また、急性吸入毒性試験により、HFO-1234ze(Z)は実施した最高濃度 21695ppm まで急性吸入毒性がないことが確認された。なお、急性吸入毒性が発現しない最高濃度を明ら

かにするにはさらに追加試験が必要である。

3.2.4. HFO-1234ze(Z)の熱物性および伝熱特性測定試験

3.2.4.1 HFO-1234ze(Z)の熱力学的性質

P- ρ -T 関係の測定は、容積一定の压力容器に正確に秤量した試料である HFO-1234ze(Z)を封入し、温度を変化させながら圧力と密度を測定していく等容法で実施した。結果を図 3.2.1 に示す。また、定容法による P- ρ -T 関係の測定結果と目視によるメニスカス観察結果より、臨界定数を以下のように決定した。

$$T_c = 423.27 \text{ K}, P_c = 3533 \text{ kPa}, \rho_c = 470 \text{ kg/m}^3$$

以上の結果を用いて、ヘルムホルツ型状態方程式を作成した。図 3.2.2 に作成した状態方程式より求めた P-h 線図を示す。

3.2.4.2 HFO-1234ze(Z)の輸送的性質

HFO-1234ze(Z)の液熱伝導率は長さの異なる 2 本の白金細線（直径：15 μm ）を用いた非定常細線法によって測定した。測定結果を図 3.2.3 に示す。図には HFO-1234ze(Z), HFO-1234ze(E), HFO-1234yf, HFC-32 および HFO-1234ze(Z)/HFC-32 混合液(50/50mass%)の液熱伝導率の測定結果と REFPROP Ver. 9.0 による HFO-1234ze(E), HFO-1234yf および HFC-32 の液熱伝導率の計算結果を示す。HFO-1234ze(Z)の熱伝導率は HFO-1234ze(E)および HFO-1234yf よりも高く、HFC-32 よりも低い値をとった。なお、HFC-32, HFO-1234ze(E)および HFO-1234yf の測定結果が REFPROP による計算値とよく一致していることから、本測定法の信頼性が高いことが伺える。

HFO-1234ze(Z)の液粘度は長さの異なる 2 本の細管を用いた毛細管式粘度測定装置によって測定した。図 3.2.4 に HFO-1234ze(Z), HFO-1234ze(E)および HFC-32 の液粘度の測定結果と REFPROP Ver. 9.0 による HFC-32 の液粘度の計算結果を示す。HFO-1234ze(Z)の粘度は、HFO-1234ze(E)および HFC-32 よりも高い値となった。なお、HFC-32 の測定結果が REFPROP による計算値とよく一致していることから、本

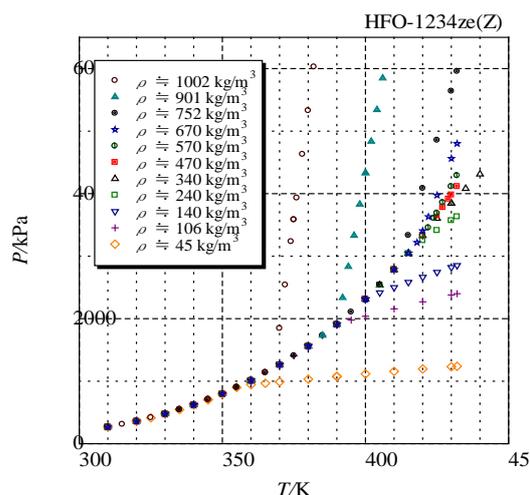


図 3.2.1 HFO-1234ze(Z)の P- ρ -T 性質の測定結果

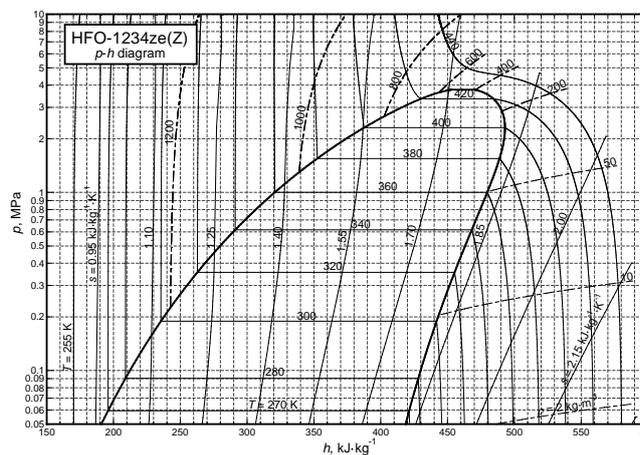


図 3.2.2 HFO-1234ze(Z)の P-h 線図

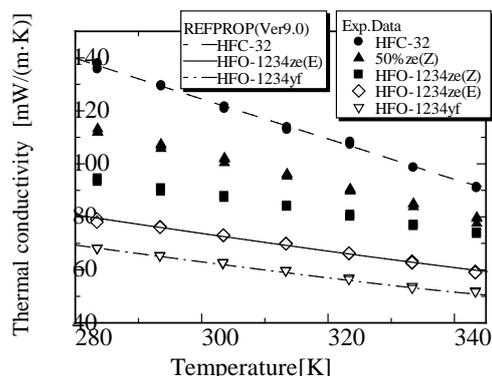


図 3.2.3 液熱伝導率の測定結果

測定法の信頼性が高いことが伺える。

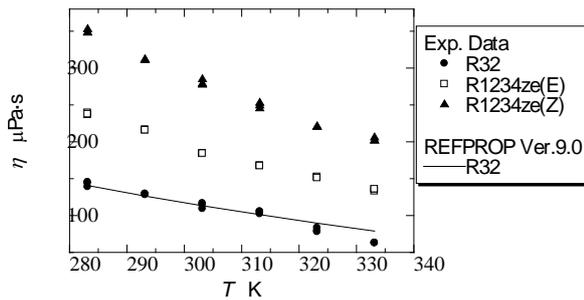


図 3.2.4 液粘度の測定結果

3.2.4.3 HFO-1234ze(Z)の伝熱特性

蒸気圧縮式ヒートポンプを用いて、HFO-1234ze(Z)のらせん溝付管内での沸騰および凝縮伝熱特性を測定した。ここに、試験に用いたらせん溝付管の仕様は、外径 6.08 mm, 最大内径 5.49 mm, 平均内径 5.34 mm, フィン高さ 0.255 mm, リード角 20.1 度, フィン数 48, 面積拡大率 2.24 である。また、4つのサブセクションから構成された全長 2216 mm のテストセクションを用いて、溝付管の長さ 554 mm ごとの圧力損失と溝付管の長さ 414 mm ごとの平均熱伝達率を測定した。

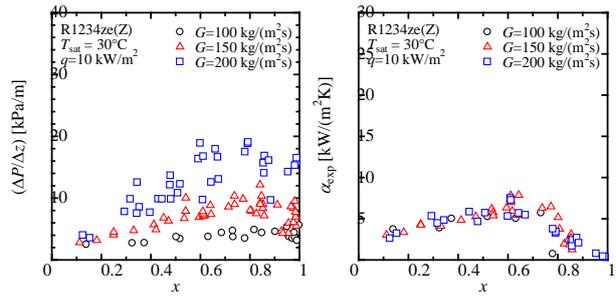
図 3.2.5 および図 3.2.6 に、それぞれ HFO-1234ze(Z)の沸騰・蒸発特性および凝縮特性を示す。これらの結果は、今後、他の冷媒の結果や従来の予測式と比較する予定である。

3.2.5 低 GWP 冷媒のサイクル特性評価

3.2.5.1 低 GWP 冷媒のヒートポンプへの適用可能性

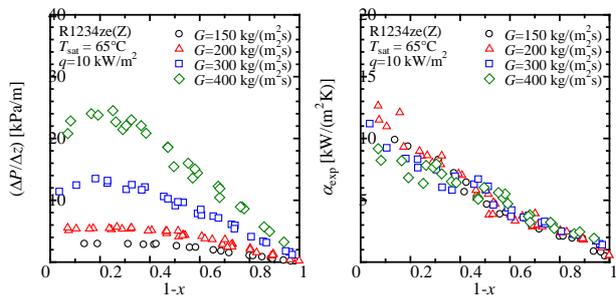
低 GWP 冷媒として注目されている HFO-1234ze(E)および HFO-1234ze(Z)をヒートポンプに用いる場合の適切な熱源温度条件を見出すための熱力学的性能解析とドロップイン試験を行った。

表 3.2.2 にヒートポンプサイクルの熱力学的性能解析の条件を示す。HFC-410A, HFO-1234ze(E)および HFO-1234ze(Z)をそれぞれ用いた場合について、凝縮器出口過冷度を 10 K, 蒸発器出口過熱度を 3 K, 凝縮温度と蒸発温度の差を 35 K に固定して、凝縮温度を 30°C から 150°C まで変化させた時の COP と体積能力を求めた。図



(a)圧力損失特性 (b)熱伝達特性

図 3.2.5 HFO-1234ze(Z)の沸騰・蒸発特性



(a)圧力損失特性 (b)熱伝達特性

図 3.2.6 HFO-1234ze(Z)の凝縮特性

表 3.2.2 ヒートポンプサイクルの計算条件

Cond.Temp.-Eva.Temp.	[K]	35
Degree of subcool	[K]	10
Degree of superheat	[K]	3
Range of Cond.Temp.	[°C]	> 30

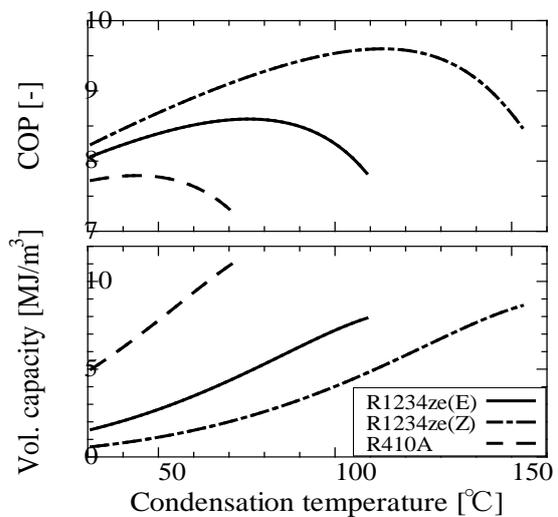


図 3.2.7 熱力学的性能解析の結果

3.2.7 に解析結果を示す。図より、いずれの冷媒も COP が最大となる凝縮温度が存在すること、またその凝縮温度ではある程度の体積能力が確保されていることが分かる。このことより、HFC-410A、HFO-1234ze(E)および HFO-1234ze(Z)は、それぞれ凝縮温度が 30~50°C、60~90°C および 100~130°C の温度範囲で適している冷媒であることが分かる。

以上の結果を踏まえて、HFO-1234ze(E)、HFO-1234ze(Z)および HFO-1234ze(E)に 5mass% HFC-32 を添加した混合冷媒について、表 3.2.3 に示す熱源温度条件で、対向流式熱交換器、密閉式圧縮機および電子膨張弁で構成された水熱源ヒートポンプを用いてドロップイン試験を試みた。図 3.2.8 にドロップイン試験の結果を示す。図より凝縮器側熱源水温度変化が 50°C から 75°C の場合、HFO-1234ze(Z)に比して、HFO-1234ze(E)が COP および加熱能力が高いことが分かる。さらに、HFO-1234ze(E)に HFC-32 を 5mass% 添加することによって、COP、加熱能力のいずれも改善できることが分かる。なお、図より加熱能力が低い場合は HFO-1234ze(Z)の COP は高い値をとるが、加熱能力の増加とともに COP は急激に低下する。このことは、HFO-1234ze(Z)は凝縮器熱源温度がより高温の場合の作動媒体として適していることを示唆している。

3.2.5.2 業務用空調機に適した低 GWP 混合冷媒の探求

昨年度は、業務用空調機に適した低 GWP 混合冷媒の探求の手始めとして、本開発研究では一昨年度まで実施した NEDO 受託研究の新たな展開を目指して、水熱源ヒートポンプを用いて 2 成分混合冷媒 HFO-1234ze(E)/HFC-32 のドロップイン試験を実施し、組成比が 50/50mass% 近傍の 2 成分混合冷媒 HFO-1234ze(E)/HFC-32 は HFC-410A の代替冷媒として使用可能であることを確認した。しかしながら、この混合冷媒は HFO-1234ze(E)の質量分率が 50%以下となると、GWP 値が 340 以上となる。そこで、HFO-1234ze(E)/HFC-32 系 2 成分混合冷媒にさらに第 3 成分として CO₂ を添加した冷媒について熱力学的性能解析を行い、GWP が 300 以下

表 3.2.3 ドロップイン試験の熱源温度条件

Water Temp.	Cond.	[°C]	50→75
	Eva.		45→39
Degree of superheat		[K]	3
Heat transfer rate		[kW]	1.2~2.4

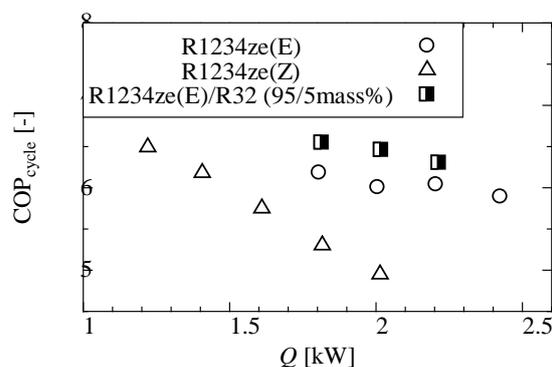


図 3.2.8 ドロップイン試験の結果

表 3.2.4 計算条件

Condensation Temperature	[°C]	30
Degree of Subcool	[K]	0
Evaporation Temperature	[°C]	-3
Degree of Superheat	[K]	3
Efficiency of Compressor	[-]	0.85

表 3.2.5 組成比の選定条件

Condition	A	B
GWP	< 300	< 200
Temperature glide	< 10K	< 15K
Volumetric capacity ratio	> 0.8	
COP ratio	> 1.0	

となる組成比を選定した

今年度は、昨年度に続き、HFO-1234ze(E)/HFC-32/CO₂ の 3 成分混合冷媒について、表 3.2.4 に示す計算条件のもとにヒートポンプサイクルの熱力学的性能解析を改めて行った。そして、表 3.2.5 に示す組成比の選定条件に基づいて、GWP 値が 300 弱となる混合冷媒 A (HFO-1234ze(E)/HFC-32/CO₂ : 53/43/4 mass%) および GWP 値が 200 弱となる混合冷媒 B (HFO-1234ze(E)/ HFC-32/CO₂ : 62/29/9 mass%)

を選定した。

図 3.2.9 に選定結果を示す。図中には、GWP、蒸発器内の冷媒温度すべり（相変化に伴う温度変化）、HFC-410A に対する COP 比および HFC-410A に対する体積能力比を示している。図中の赤印および青印がそれぞれ混合冷媒 A および B である。

3.2.6 まとめ

本稿では、今年度実施した NEDO 受託研究の一部を紹介した。今年度までの研究により、HFO-1234ze(Z)の材料適合性、燃焼性および毒性に関する基本的な性質が明らかとなった。また、熱力学的および輸送的の性質も相当明らかになった。今後は、選定した三成分混合冷媒 HFO-1234ze(E)/HFC-32/CO₂ を中心として、熱物性測定、伝熱特性試験およびサイクル性能評価を実施する予定である。

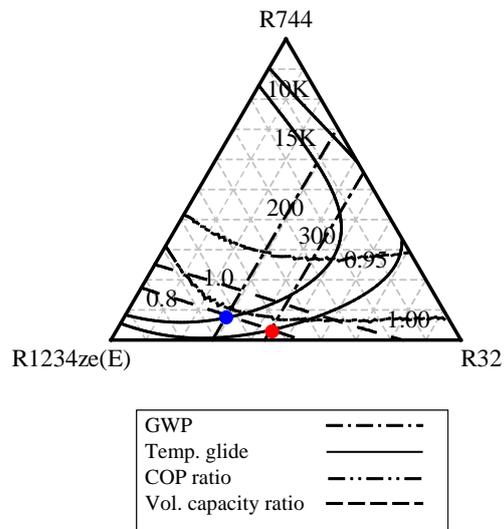


図 3.2.9 組成比の選定結果

3-3. 諏訪東京理科大学の進捗

～事故シナリオに基づいた A2L 冷媒のフィジカルハザード評価～

今村友彦, 須川修身

諏訪東京理科大学 システム工学部 機械システム工学科

3.3.1 はじめに

地球環境保護の観点から、家庭用空調機器に GWP (地球温暖化係数: Global Warming Potential) の小さい冷媒を搭載しようとする動きが世界的に広がっている。反面、低 GWP 冷媒は従来冷媒に比べてエネルギー的に不安定であるため、微燃性を有している。したがって低 GWP 冷媒の家庭用空調機器への導入のためには、実際に起こりうる事故シナリオに立脚した、フィジカルハザード評価に基づいたリスク管理が必要となる。

本学では上記の背景に基づき、微燃性冷媒が搭載された空調機器使用時の事故シナリオを想定し、これに基づいたフィジカルハザード評価を目的として、一連の研究を実施している。ここでは、微燃性リスク評価研究会にて議論し選定した 4 つの事故シナリオについて、A2L 冷媒のフィジカルハザードを実験的に評価した成果について述べる。

3.3.2 想定した事故シナリオ

3.3.2.1 シナリオ #1

A2L 冷媒を搭載した空調機器と、石油ファンヒーターや反射式ストーブなどの暖房機器を、一般的な居住空間で同時使用した場合のフィジカルハザードを評価することとした。評価項目として、室内の漏洩冷媒の着火及び火炎伝播特性、燃焼生成物 (HF) 発生特性に着目した。

3.3.2.2 シナリオ #2

サービス・メンテナンス等の作業空間において、A2L 冷媒が漏洩した雰囲気下で、作業者が喫煙のために市販の電子ライターを使用した場合のフィジカルハザードを評価することとした。このシナリオでは、着火可能性をあらかじめ簡易予測し、その検証実験を行った。

3.3.2.3 シナリオ #3

配管等に生じたピンホールや、配管が破断した場合などに、これらから A2L 冷媒が噴出漏洩した場

合のフィジカルハザードを評価することとした。これは、定置用空調機器のみならず、例えばカーエアコンと回収機をつなぐホースでの事故など、広く類似のケースが考えられる事故シナリオである。このシナリオでは、可燃領域がどの範囲に形成されるか、また、可燃領域内に着火源が存在した場合に、直ちにジェット火炎を形成するか否かについて検討した。

3.3.2.4 シナリオ #4

例えば冷媒回収機のようなサービス・メンテナンス機器内で、冷媒が漏洩した場合のフィジカルハザードを評価することとした。このシナリオでは、模型メンテナンス機器内の冷媒の着火挙動に着目した。

3.3.3 シナリオ #1 の進捗

3.3.3.1 概要

シナリオ#1 では、以下の 2 つのサブシナリオを設定し、火炎伝播挙動及び燃焼生成物特性を調べた。

- (a) サブシナリオ A: 暖房機器を使用している室内に、空調機器から A2L 冷媒が漏洩した場合
- (b) サブシナリオ B: A2L 冷媒が漏洩・滞留した室内で、暖房機器を動作させた場合

3.3.3.2 実験

実験装置の概略を Fig. 3.3.1 に示す。実験室は一辺 2800 mm の立方体形状で、4 畳半の居住空間の容積に相当する。市販の 6 畳用空調機を、天井下 700mm、側面壁から 1400 mm の位置に吹き出し口の中心が来るように設置した。空調機のフロントパネルに直径 6.35 mm の穴を 1 つ開け、ここに銅チューブを挿入して、空調機の送風口を通して冷媒を漏洩させた。なお本実験では室外機は設置せず、空調機器が作り出す室内循環流が燃焼特性及び燃焼生成物発生特性に及ぼす影響についてのみ検討した。

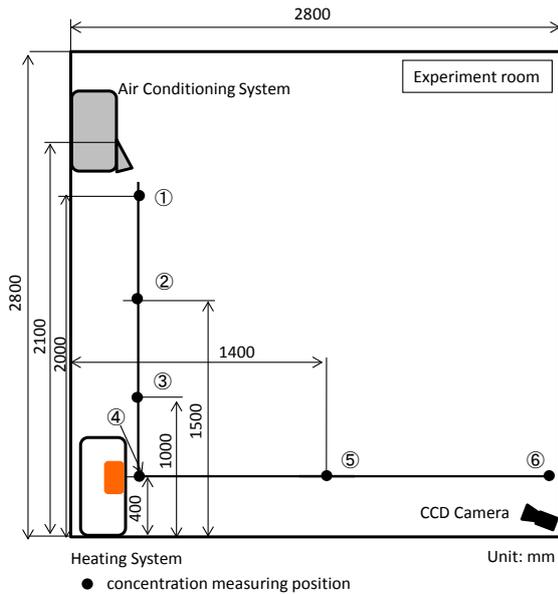


Fig. 3.3.1 Schematic diagram of experimental setup on Scenario #1.

A2L 冷媒として R1234yf 及び R32 を，現行冷媒として R410A を対象とした．冷媒量は，現行の家庭用空調機器の搭載量^{3.3.1)}を考慮して，800 g とした．漏洩速度は 10 g/min 及び 60 g/min の 2 パターンとした．

冷媒濃度および燃焼生成物（フッ化水素：HF）濃度は，赤外分光光度計（日本分光株式会社 FT-IR4200）2 台を使用して計測した．サブシナリオ A では，Fig. 3.3.1 中の④の地点（暖房機器熱源直前）でのみ計測した．サブシナリオ B では，暖房機器を動作させる前に①～⑥の地点で冷媒濃度を計測し，

暖房機器動作後は，④の地点で冷媒濃度と HF 濃度を計測した．

サブシナリオ A では，使用暖房機器は反射式石油ストーブ（出力 2.4 kW, 13m²）と石油ファンヒーター（出力 3.2 kW, 16m²）である．サブシナリオ B では，セラミックヒーター（ヤルカーセラミック株式会社 FPS1）の熱源表面に銅シートを貼り付けた熱源を使用した．このヒーターの出力は AC130 V の印加電圧で 1 kW であり，この時の表面温度はおよそ 700°C であった．

3.3.3.3 結果及び考察

サブシナリオ A

全ての実験ケースで，室内に漏洩・滞留した A2L 冷媒への火炎伝播は認められず，室内の様子は，変化がなかった．Fig. 3.3.2 は，一例として石油ファンヒーターを使用した場合の，冷媒濃度および HF 濃度の経時変化を示したものである．対象冷媒は R32 である．HF 濃度と冷媒濃度の経時変化は非常によく似た曲線を描いており，冷媒の燃焼あるいは熱分解によって HF が発生したことがわかる．冷媒濃度は高くても 2 vol% で，R32 の燃焼下限界に遠く及ばない．ファンヒーターの場合は，ヒーター内の裸火部分に吸い込まれた冷媒は燃焼すると考えられるが，4 畳半室内に滞留した R32 に対しては，燃焼下限界以下の濃度であるため，火炎伝播が起きなかったものと推測される．これ

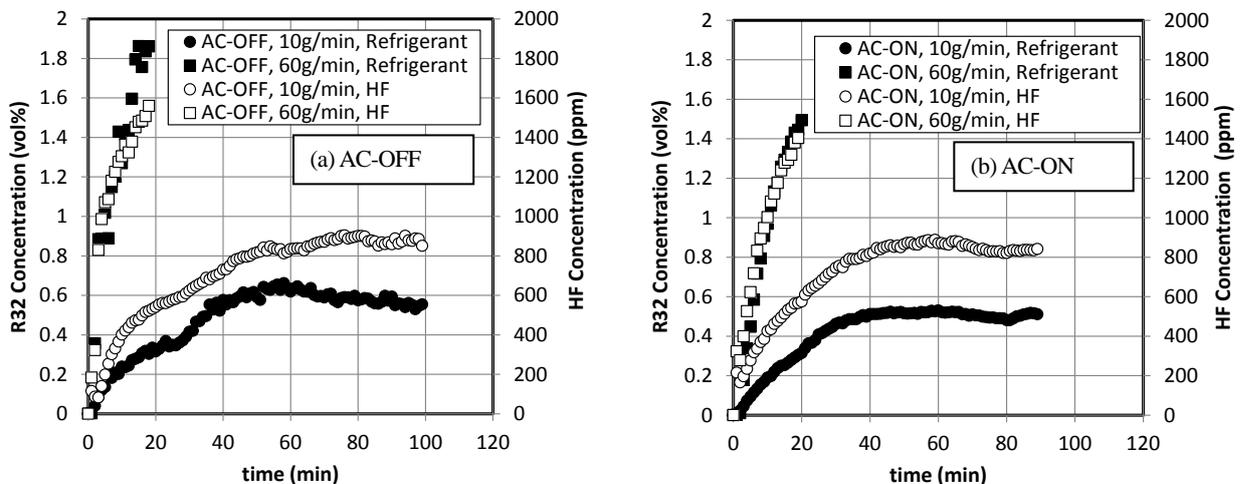


Fig.3.3.2 Time history of the refrigerant concentration and HF concentration at the front of the heating system. Heating system: Fan Heater, Refrigerant: R32, Capacity of the experiment room: 22 m³
 (a) Air conditioning system non-operated (b) Air conditioning system operated

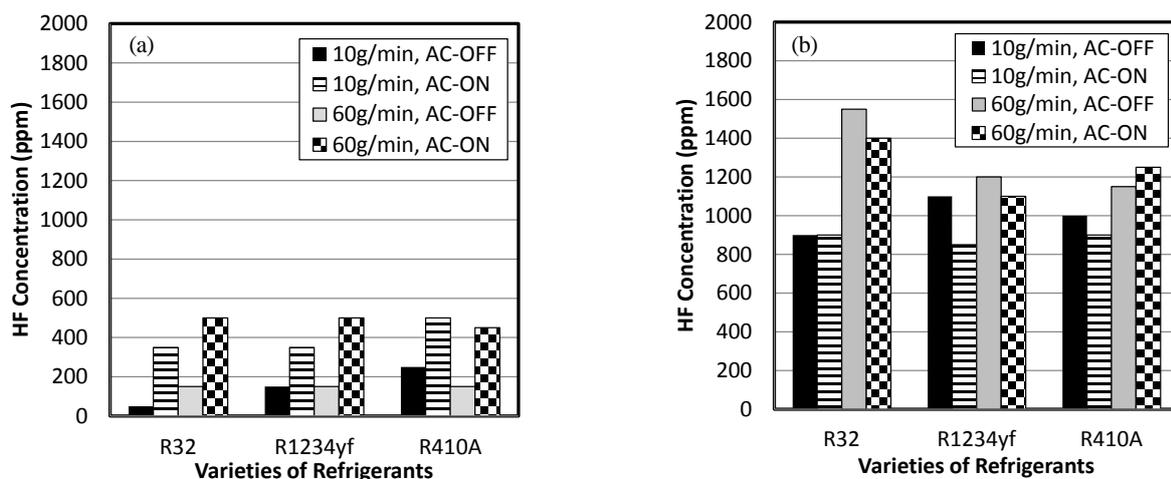


Fig. 3.3.3 Comparison of HF concentration with the leak rate and operation of air conditioning system.
(a) using a radiation stove (b) using a fan heater

は R1234yf についても同様である。

Fig. 3.3.3 は各冷媒における HF 濃度を示したものである。校正ガスの精度から、本実験系では HF 濃度は 50 ppm 以上で濃度値が保障されるが、測定した HF 濃度は 50~1500 ppm の範囲にあり、日本産業衛生学会が定める許容濃度 (3 ppm)^{3.3.2)}を大幅に超える HF の発生が認められた。これは、A2L 冷媒のみならず、現行冷媒である R410A の場合も同様であった。

暖房機器の影響についてみると、石油ファンヒーターを使用した場合の方が反射式ストーブの場合よりも HF 濃度が高い。これは、石油ファンヒーターの場合は、ヒーター機内に吸い込まれた冷媒が裸火によって燃焼しているのに対して、ストーブでは熱源に接触して熱分解しているのみのものが大半であると考えられること、ファンヒーターの方が自身が作り出す気流により、単位時間あたりに熱源に接触する冷媒量が多いと考えられることによる。空調機運転の有無が及ぼす影響についてみると、反射式ストーブの場合は、空調機運転時の方が高い HF 濃度を示したが、ファンヒーターの場合は必ずしもそうではなかった。空調機運転により室内循環流が生じるが、これによりストーブの場合は、単位時間あたりに熱源に接触する冷媒量が単調に増加するのに対して、ファンヒーターの場合はそれ自身が作り出す気流との相互作用によって、必ずしも単位時間あたりに熱源と接触する冷媒量が増加するわけではなかったためと考えられる。冷媒種ごとの HF 発生能力を比較

すると、理論上は R410A > R32 > R1234yf となる。本実験の結果から見ると、R32 > R1234yf となる傾向は確認できたが、R32 > R410A となる傾向が見られた。しかし全体的に見れば、現行冷媒並み程度の HF 発生能力とみられる。

サブシナリオ B

ヒーター作動後、室内冷媒に火炎が伝播する様子は確認されなかった。室内の冷媒濃度が燃焼下限界に遠く及ばないためと考えられる。HF 濃度はほとんど検知されなかった (50 ppm 未満)。

3.3.3.4 まとめ (シナリオ #1)

以下にシナリオ #1 の評価で得た知見をまとめる。なおこの内容は、論文 3.3.3)にて公表している。

- (1) 家庭用空調機器に搭載される冷媒全量が 4 畳半室内に漏洩した場合でも、暖房機器との同時使用による火炎伝播は認められなかった。
- (2) 漏洩した冷媒が高温熱源に接触すると、許容濃度をはるかに超える HF が発生する。HF の発生能力は、現行冷媒並み程度である。
- (3) 反射式石油ストーブを使用した場合、空調機器運転時により高い HF 濃度を示す。しかし石油ファンヒーターの場合は、必

ずしもそうではない。

- (4) 石油ファンヒーターを使用した場合の方が、反射式ストーブの場合よりも高い HF 濃度を示した。

3.3.4 シナリオ #2 の進捗

3.3.4.1 概要

このシナリオでは、サービス・メンテナンス時に冷媒が漏洩・滞留した雰囲気下で、市販の電子ライターを使用した場合の着火危険性を評価した。なお、たばこの熱による着火危険性は、メタン雰囲気下でたばこの熱では着火が認められなかったとの報告^{3.3.4)}に基づき、ここでは対象としない。

3.3.4.2 対象とする冷媒組成

ライターの燃料を *n*-ブタンと仮定する。ライター着火口極近傍で *n*-ブタン/A2L 冷媒/空気の混合気が形成されており、*n*-ブタン/A2L 冷媒の混合気が単一の燃料ガスとして取り扱えるものと仮定する。一般的に Burgess-Wheeler の法則に基づく燃焼下限界と燃焼熱の積 LH_c の値がほぼ同じガス同士の混合ガスの燃焼範囲は、Le Chatelier 式で予測できることが知られている^{3.3.5)}。A2L 冷媒と *n*-ブタンとでは、 LH_c の値がある程度異なるので、正確な燃焼範囲は Le Chatelier の式そのままでは予測できないが、ここでは実験の大まかな組成を決定するために、Le Chatelier の式にて *n*-ブタン/

A2L 冷媒/空気混合気の燃焼範囲を算出した。その結果、A2L 冷媒が燃焼下限界以下の濃度で *n*-ブタンと混合されたとき、混合気は燃焼範囲に入る結果となった。

このとき、*n*-ブタン/A2L 冷媒混合気を単一燃料と考えて当量比を求め、これと同じ当量比における *n*-ブタンの着火エネルギーを図^{3.3.6)}により求めると、約 0.25-2.40 mJ の範囲にある。ライターの圧電素子のエネルギーは数 mJ と言われているので^{3.3.7)}、燃焼下限界程度以下の濃度で A2L 冷媒が *n*-ブタンと混合した状況下でライターを動作させると、着火する可能性があることになる。実際には、A2L 冷媒の着火エネルギーが少なくとも数十 mJ 程度以上であるから、*n*-ブタン/A2L 冷媒混合気の着火エネルギーも *n*-ブタンのそれより少なくとも 1 桁大きいと考えられるので、着火の可能性は極めて低いと言えるが、最悪ケースを想定して、実験対象ケースに含めた。

3.3.4.3 実験

Fig. 3.3.4 に実験装置の概略を示す。ライター押付装置は一辺 1000 mm の立方体アクリルプール内の、底面から高さ 300 mm の位置に設置した。ライター押付装置は空圧シリンダー (CKD 製 SSD-X) と治具により構成した。空圧シリンダーへの空気供給圧力は 0.15 MPa とし、電磁弁で制御した。電子ライターは、市販のものを用いた。

対象とした冷媒は R1234yf, R1234ze(E)及び R32

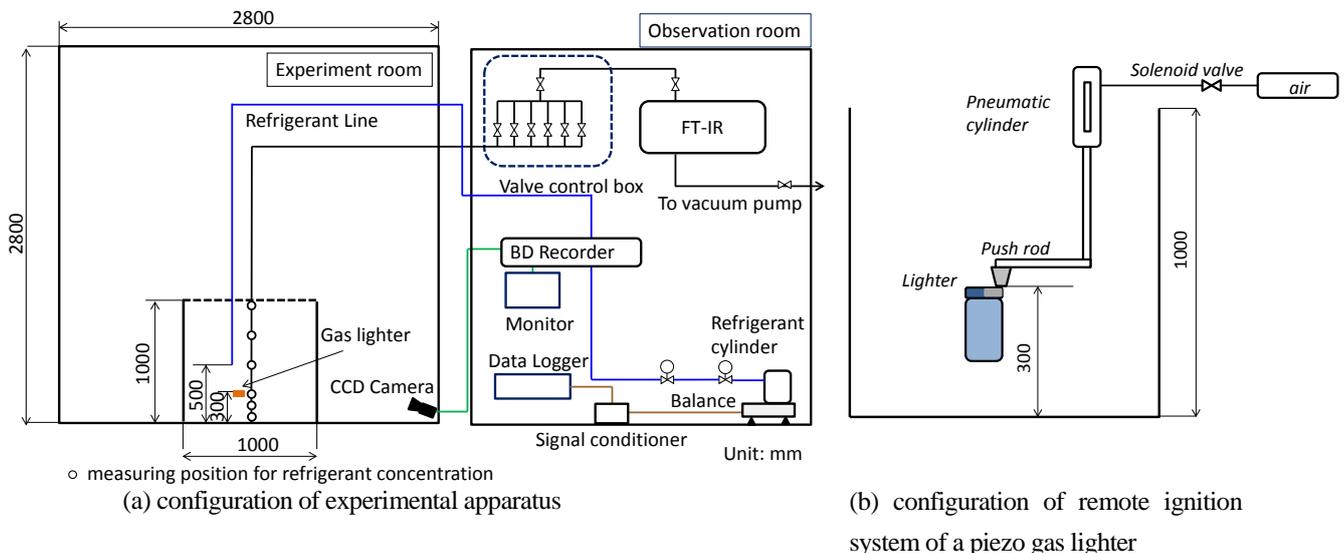


Fig. 3.3.4 Schematic diagram of experimental apparatus on Scenario #2. Unit: mm

である。冷媒はプール底面から高さ 500 mm の位置から、鉛直下向きに漏洩させた。漏洩速度は 10 g/min である。ライター押付動作に先立ち、プール底面から高さ 0, 100, 300, 500, 750, 1000 mm の 6 地点の冷媒濃度を、FT-IR にて計測した。

ライター押付動作は、10 秒を 1 サイクルとして、5 回ないし 9 回行った。ライター近傍の様子は、デジタルビデオカメラ (Xacti, 30 fps) にて撮影した。

3.3.4.4 結果及び考察

冷媒濃度分布

Fig. 3.3.5 は冷媒の鉛直濃度分布を示したもので

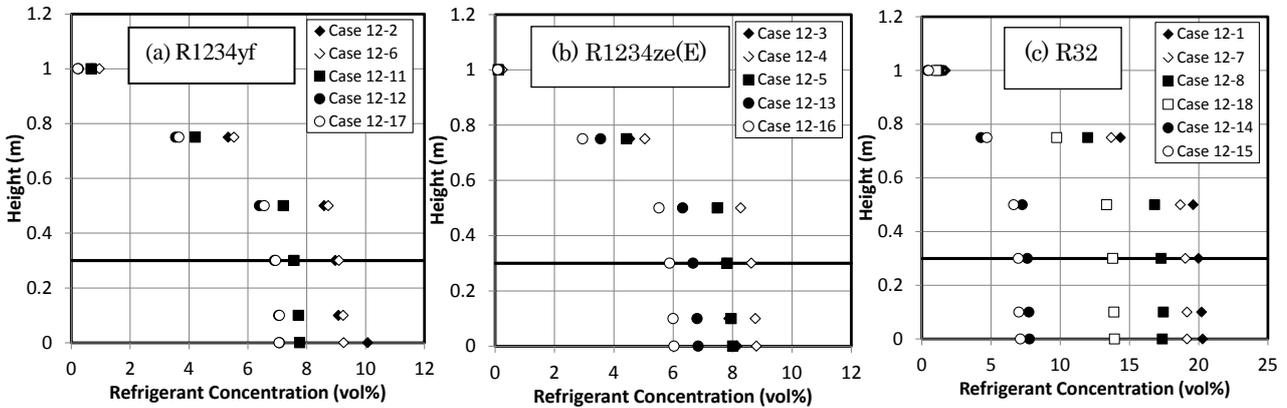


Fig. 3.3.5 Vertical distribution of refrigerant concentration in a 1m-cube acrylic pool.

ある。高さ 0.3 m の直線は、ライターが設置された高さを示す。冷媒供給地点である高さ 500 mm よりも下部では、高さによらずほぼ一定の分布を示した。いずれの冷媒種においても、本実験で漏洩させた冷媒の濃度は、高さ 300 mm (ライター設置位置) において当量比 0.76~2.18 の範囲にあり、ライターのスパークで着火する可能性のある濃度範囲となっている。

ライター押付実験結果

Fig. 3.3.6 はライター押付動作時の、ライター着火口極近傍の様子を撮影したものである。A2L 冷媒が燃焼下限濃度で混合された場合は、ライター着火口で一瞬白く見えるように着火が認められ

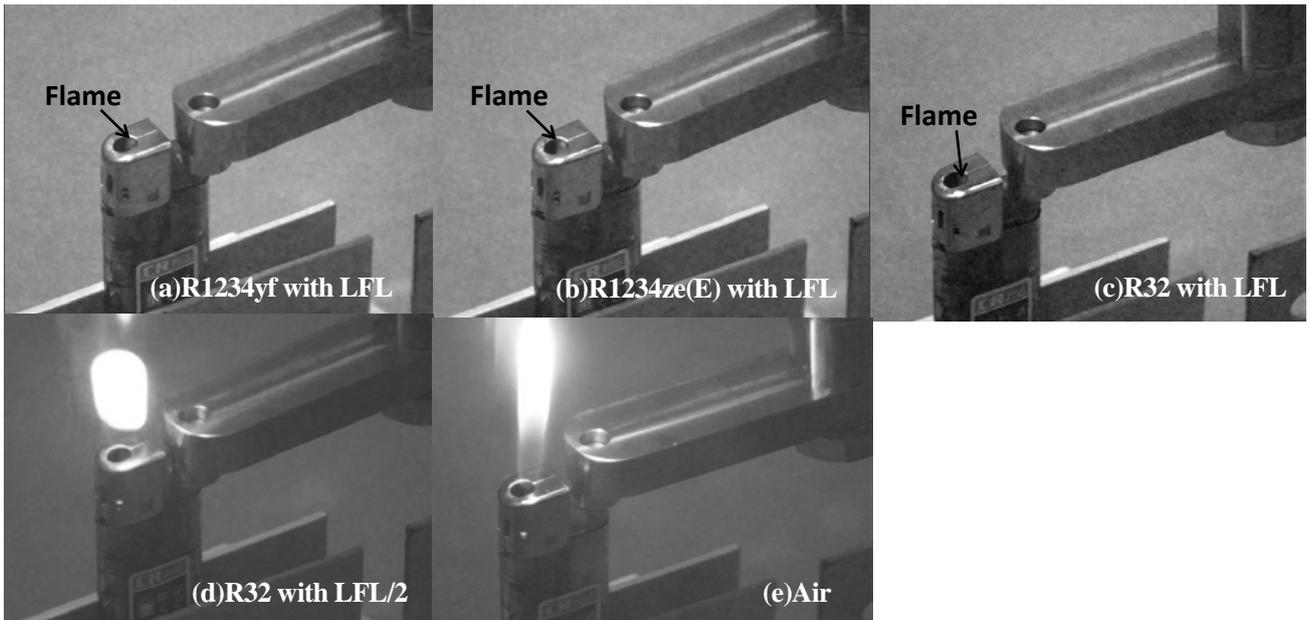


Fig. 3.3.6 Photos of the outlet of an electric piezo lighter in the mixture.

たものの、すぐに消炎し、周囲の A2L 冷媒への火炎伝播は認められなかった。この理由は、*n*-ブタン/A2L 冷媒混合気の着火エネルギーが、*n*-ブタンのそれよりも少なくとも1桁大きいことと、A2L 冷媒の燃焼速度が小さいことが大きな要因である。燃焼下限界の半分の濃度で混合した場合は、ライターの火炎自体は保炎するが、周囲への火炎伝播は認められなかった。これは、周囲の冷媒が燃焼下限界以下の濃度のためである。

3.3.4.5 まとめ

A2L 冷媒が漏洩・滞留した雰囲気下で、市販の電子ライターを使用しても、滞留した冷媒への火炎伝播は認められなかった。この原因は、*n*-ブタン/A2L 冷媒混合気の着火エネルギーがライターのエネルギーより十分大きいと推測されることと、燃焼速度が小さいことによる。

なおこの内容は、論文(3.3.8)にて公表している。

3.3.5 シナリオ #3 の進捗

3.3.5.1 概要

ここでは、配管等に生じたピンホールや破断口から A2L 冷媒が噴出漏洩した場合を対象とする。これは定置用空調機器のサービス・メンテナンス時のみでなく、カーエアコンと回収機の接続ホースでの噴出漏洩など、広く類似の事故に応用可能である。

3.3.5.2 実験

1/4 インチサイズのキャップ継手 (Swagelok SS-400-C) の中心に円形の穴を1つ開けたものを、ピンホールとして使用した。ピンホール径は 0.2, 1.0, 3.0, 4.0 mm φ 及びスリット形状 (1.0 mm x 4.0 mm) とした。スリット形状の場合は、縦長と横長の2パターンの実験を行った。

冷媒の漏洩圧力は、自圧 (蒸気圧) の場合と、初期圧を 0.5 MPa 程度に減圧した場合との2パターンを行った。漏洩圧力は、漏洩口径が大きいほど、漏洩中に時間とともに大きく低下した。最大噴出速度は約 700 g/min であった。供試冷媒は R1234yf, R1234ze(E) 及び R32 の3種類である。

ピンホールから漏洩した冷媒噴流の濃度は、超

音波式冷媒濃度計 (第一熱研㈱製 US-II-T-S) 5 台を用いて測定した。測定範囲は下流方向に 500 mm, 鉛直方向に ± 50 mm である。

着火源として、単発放電、持続放電及び裸火を用いた。単発放電は、高電圧発生装置 (ジェネシス製 MEL1140B) を用いた。持続放電は、ネオントランス (小寺電子製 CR-N16) を用いた。裸火は 1/4 インチ銅管から発生させ、その長さは約 3 cm である。

3.3.5.3 結果及び考察

噴出圧力を蒸気圧とし、ピンホール径 4 mm で R1234yf を漏洩させた場合 (漏洩速度 約 470 g/min) であっても、燃焼範囲はピンホールから下流側約 10 cm までの領域にしか形成されなかった。ピンホール径 4 mm は配管の破断を想定しているが、これより小さなピンホール径では、当然燃焼範囲はこれより小さくなった。すなわち、配管の破断を想定し、ボンベから自圧で漏れ出た場合でさえ、燃焼範囲はピンホール極近傍にしか形成されないということである。この傾向は他の冷媒種の場合も認められた。

着火実験では、まず単発放電を着火源とした場合、いずれの漏洩条件でも着火及び冷媒噴流全体への火炎伝播は認められなかった。持続放電の場合は、放電電極付近で青白い火炎が認められるが、冷媒噴流全体への火炎伝播は認められず、放電を止めると、青白色の火炎も消炎した。燃焼速度に比べて冷媒噴流の速度が十分大きいと推測される。裸火の場合は、冷媒噴流によって裸火が吹き飛ばされ、冷媒への着火はなく、火炎伝播も認められなかった。

3.3.5.4 まとめ

ピンホール及び破断口から冷媒が噴出漏洩した場合、燃焼範囲は漏洩口極近傍にのみ形成された。また、本実験の条件では、火炎が冷媒噴流全体に伝播してジェット火炎を形成することはなかった。

3.3.6 シナリオ #4 の進捗

3.3.6.1 概要

このシナリオでは、サービス・メンテナンス機器の内部で A2L 冷媒が漏洩し、機器内部の電気リレーなどの放電により着火する可能性があるか否かを調べた。例えば、回収機内部で A2L 冷媒が漏洩し、内部の電気スパークで着火するか否かなどに相当する。

3.3.6.2 実験

模型メンテナンス機器として、一辺 1000 mm のアクリル製のプール（一面のみビニールシート）を作成した。模型メンテナンス機器筐体に冷媒が滞留しないような措置（例えばスリット）を講じることにより、着火の可能性を低減できるか否かを検討するため、プールの向かいあう 2 面にスリットを設け、この幅を実験条件として変化させた（1, 5, 10, 20 mm）。漏洩速度は 380 g/min として 1 分間漏洩させた。供試冷媒は R1234yf, R1234ze(E), R32 である。

着火実験では、着火源として連発スパーク（16 J, 6 Hz）を使用した。着火源はプール底面から高さ 500 mm の位置に設置した。着火実験は R1234yf のみで実施した。

着火実験に先立ち、冷媒濃度を超音波冷媒濃度計（第一熱研機製 US-II-T-S）にて、高さ 0, 10, 25, 50, 75 cm の 5 地点で計測した。

3.3.6.3 結果及び考察

スリット幅 0 mm（全閉）の場合は、模型内の冷媒濃度は時間経過に対してほとんど変化せず、模型内に滞留したままであった。これに対して、スリット幅を広げると当然冷媒の滞留時間は短くなり、スリット幅 20 mm では、着火源付近での冷媒濃度は約 3 分で燃焼下限界以下の濃度となった。

着火実験では、スリット幅 20 mm の場合、着火源付近の冷媒濃度が燃焼範囲内にあっても、着火は認められなかった。スリットの効果によって模型内に流れが生じ、これによりスパークのエネルギーが分散したことが、不着火要因の 1 つと考えられる。

3.3.6.4 まとめ

一辺 1000 mm の模型メンテナンス機器に対して、

スリット幅を 20 mm とすれば、冷媒の滞留時間はスリットなしに比較して 1/10 程度になり、着火は認められなかった。

3.3.7 まとめ

A2L 冷媒の空調機器適用にあたって考えられる事故シナリオを想定し、そのフィジカルハザードを実験により評価した。これにより、A2L 冷媒取り扱いの技術基準やガイドライン策定などの基礎に関わる貴重なデータを得た。

謝辞

本研究の実験実施に当たり、東京理科大学大学院 宮下達也氏、日本法医学工学株式会社 森本崇徳氏、上矢恭子氏、山崎裕太氏の協力を得ました。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 3.3.1) (独) 製品評価技術基盤機構 (NITE) : “平成 21 年度 PRTR 届出外排出量の推計方法の詳細 : 19. オゾン層破壊物質の排出量, 7 章 家庭用エアコンからのオゾン層破壊物質の環境中への排出 ”, <http://www.prtr.nite.go.jp/prtr/pdf/estimation21/syosai/19ozon.pdf> (2013 年 3 月 12 日閲覧)
- 3.3.2) 日本産業衛生学会 : 産業衛生学雑誌, Vol.53, pp.177-203, 2011.
- 3.3.3) 今村友彦, 宮下達也, 上矢恭子, 森本崇徳, 須川修身 : “微燃性冷媒搭載空調機器と化石燃料系暖房機器の同時使用時におけるフィジカルハザード評価”, 日本冷凍空調学会論文集, Vol.29, No.4, pp.401-411, 2012.
- 3.3.4) Holleyhead, R.: “Ignition of Flammable Gases and Liquids by Cigarettes: a Review”, Science and Justice, Vol.36, No.4, pp.257-266, 1996.
- 3.3.5) 安全工学会編 : 実践 安全工学シリーズ 1 物質安全の基礎, 化学日報工業社, pp.60-63, 2012.
- 3.3.6) 安全工学協会編 : 新安全工学便覧, コロナ

社, p.151, 1999.

3.3.7) 松井英憲：“最小発火エネルギー”，TIIS ニュース, No.247, p.6, 2012.

3.3.8) 今村友彦, 宮下達也, 上矢恭子, 須川修身：
“A2L 冷媒滞留雰囲気下における市販電子ライターでの着火危険性評価”，安全工学, Vol.52, No.2, 2013. (印刷中)

3-4. 産総研環境化学技術研究部門の進捗

滝澤 賢二, 田村 正則

独立行政法人 産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門

3.4.1 冷媒の着火と消炎

燃焼が起こる条件・可能性に関する指標としては、燃焼限界や最小着火エネルギー (MIE) が代表的である。MIE という用語自体は一般に使用されているかもしれないが、測定値は装置に依存するものであり、標準的測定法は ASTM E582-07 (最小着火エネルギーと消炎距離の標準的測定法) に次のように規定されている。

0. 火花放電電極は外径 1/16 インチの金属棒で、その正・負極先端面にガラス円板 (直径は電極間距離の 5~10 倍とする) を備える
1. 「消炎距離」よりも十分に広いと考えられる電極間距離において、着火エネルギーの約 10 倍と考えられるエネルギーの火花を飛ばして着火させる
2. 1.の条件から電極間距離を短縮していくと消炎距離近傍の電極間距離までは容易に着火が起こるが、それより 0.02-0.05 mm 短縮すると突然着火が起こらなくなる
3. 2.の距離よりも僅かに広い距離において、MIE を測定する

このように、ASTM 法では、MIE は、所定の平行平板付き電極を使用して消炎距離と同時に測定される値である。ASTM 法は、炭化水素等の燃料化合物について開発された方法であり、微燃性冷媒を評価するのに適当な方法は今のところ存在しないように思える。Fig. 3.4.1.1 は、代表的な冷媒化合物の MIE の既報値 (○) を、燃焼速度の大きさ順に並べたものである。プロパンについては、既報データのバラツキは 0.25~0.48 mJ と 2 倍程度であるのに対し、アンモニア、R-32、R-1234yf といった微燃性冷媒については 3 桁程度となっており、微燃性冷媒の MIE 測定の難しさを良く表している。

一方、MIE は、燃焼速度や消炎距離と理論的に結び付けられる。また、上記 2.に記したように、消炎距離は比較的高い精度で測定することができると期待される。そこで、信頼性の高い

消炎距離の測定を行い、次に燃焼速度と消炎距離の実測値から MIE を見積もることとする。

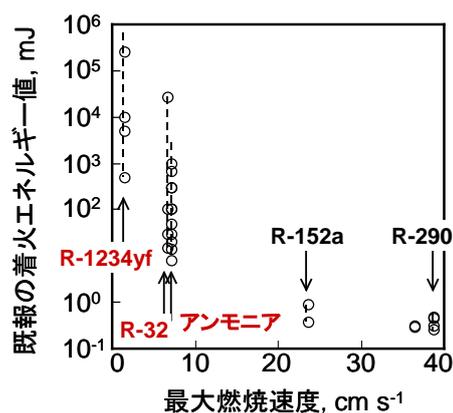


Fig. 3.4.1.1 Wide variations of published E_{\min} values for flammable refrigerants.

3.4.1.1 消炎距離の測定

消炎距離の測定は、Table 3.4.1.1 に示した、燃焼性の異なる 10 種類の物質を対象とした。その内訳は、飽和 HFC (R-32, HFC-143, R-143a, R-152a, HFC-254fb), 不飽和 HFC (R-1234yf, 1243zf), 非フッ素系 (R-290, R-717), 可燃/不燃混合冷媒 (R-152a/134a (50/50 vol%)) である。これらは現

Table 3.4.1.1 Quenching distances of 10 compounds

Name	Formula	$S_{u0,max}$, cm/s	ρ_0 , kg/m ³	d_q^a , mm
R-290	C ₃ H ₈	38.7	1.21	1.705
R-152a	CH ₃ CHF ₂	23.6	1.32	2.33
1243zf	CH ₂ =CHCF ₃	14.1	1.40	3.33
HFC-143	CH ₂ FCHF ₂	13.1	1.45	3.58
R-152a/134a (50/50 vol%)	CH ₃ CHF ₂ / CH ₂ FCF ₃	11.7	1.45	4.08
HFC-254fb	CF ₃ CH ₂ CH ₂ F	9.5	1.49	4.83
R-717	NH ₃	7.2	1.08	7.85
R-143a	CH ₃ CF ₃	7.1	1.46	6.51
R-32	CH ₂ F ₂	6.7	1.38	7.35
R-1234yf	CH ₂ =CF ₂ CF ₃	1.5	1.53	22.5 ^{b)}

a) Values were by DC spark in the horizontal position of the parallel plates (see Fig. 3.4.1.2).

b) Measured in microgravity (μ -g) environment.

在 ISO817 案に登録されている可燃性冷媒の全てのタイプの網羅したものである。

消炎距離の実験装置図を Fig. 3.4.1.2 に示す。基本的な構造は ASTM E582 法と同様である。微燃性化合物の消炎距離は、火炎伝播速度が小さいほど浮力による鉛直上向きの力の影響を受ける。ASTM 法のように、平行平板を垂直に配置すると、浮力の影響で火炎核が平板上方から抜け出してしまい、消炎距離を過小評価することになる。そこで、Fig. 3.4.1.2 のように、平行平板が水平になるように、容器を 90 度回転して縦型に配置し、火炎核が浮力によって平板間から最も抜けづらくした。R-1234yf については浮力の影響を非常に強く受け、火炎が変形するため、産総研北海道センターにある 10m 落下施設を用いて微小重力下での測定も行い、浮力の影響の無い理想的な消炎距離を求めた。

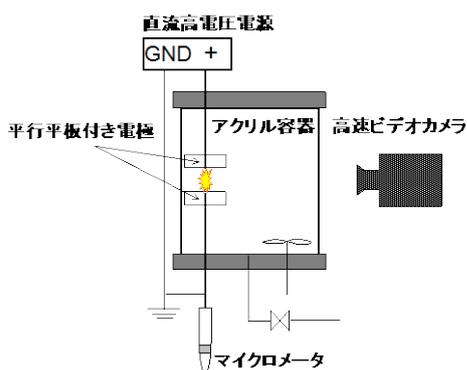


Fig. 3.4.1.2 Apparatus of quenching distance measurement. This figure shows the geometry in the horizontal position of the parallel plates.

まず、微燃性冷媒を測定する上で前項 0. に示した平行平板のサイズが十分な大きさであることを確認するため、消炎距離の平板サイズ依存性を測定した。使用した平板の直径は 5, 25, 50 mm である。Fig. 3.4.1.3 に、プロパンと R-32 の結果を示す。凡例の(h), (v)はそれぞれ電極平板を水平方向、垂直方向に配置したことを表している。プロパンについては、平板直径 25mm 程度の大きさがあれば、消炎距離の値は十分に一定値に収束する。一方、R-32 については、直径 25mm の平板では収束値を得るには不十分であることが分かった。そこで以下では、直径 50mm の平

行平板を用いた結果を示す。

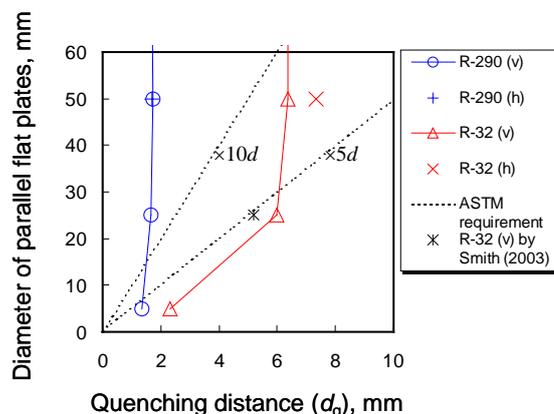


Fig. 3.4.1.3 Relationship between diameter of the parallel flat plates and measured d_q value.

消炎距離 d は、着火しなかった最大平板間距離と着火した最小平板間距離の平均値とした。まず、試料濃度を幅広く変化させ、得られた各濃度における d の値を、3 次関数でフィッティングすることにより d の最小値とそれを与える濃度を求めた。次に、その濃度において更に着火試験を行い、10 回の試行で 1 度も着火しなかった最大平板間距離と、1 度でも着火した最小平板間距離の平均値を最終的な消炎距離 d_q とした。

Fig. 3.4.1.4 に、全 10 物質について、測定した消炎距離の値を示す。グラフ中の横軸は、各物質の最大燃焼速度 $S_{u0,max}$ を取っている。凡例の DC, AC はそれぞれ火花放電に直流、交流電源を使用したことを表している。図からわかるように、

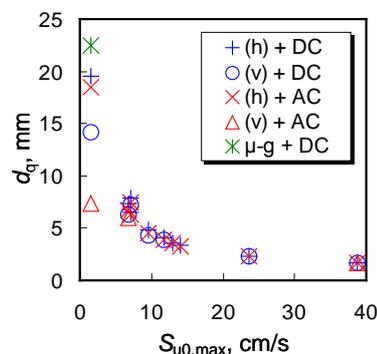


Fig. 3.4.1.4 Quenching distances as a function of $S_{u0,max}$. The $S_{u0,max}$ in the horizontal axis corresponds to the compound having the specified $S_{u0,max}$ listed in Table 3.4.1.1.

R-1234yf 以外の物質については、消炎距離の値は測定方法にあまり依存しないことが分かる。R-1234yf については、測定法に大きく依存している。以下では、R-1234yf については微小重力実験で得られた値を、それ以外の物質については水平方向に配置した電極平板で直流火花を使用した結果を、消炎距離として使用する。全体的な傾向として、燃焼速度が大きくなるに従って消炎距離が小さくなるのが分かった。

ここで、消炎距離について熱理論的に考えてみる。火炎核の単位表面積あたり熱生成速度 H_{gen} は、

$$H_{gen} = c_p \rho_0 \Delta T S_u \quad (3.4.1)$$

と表せる。ここで c_p は定圧熱容量、 ρ_0 は未燃ガス密度、 ΔT は火炎温度と未燃ガス温度の差、 S_u は燃焼速度である。

一方、火炎核から周囲の未燃ガスへの熱損失 H_{loss} は、

$$H_{loss} = \lambda_{av} (dT/dx) = \lambda_{av} (\Delta T/\delta) \quad (3.4.2)$$

と表せる。ここで λ_{av} は熱伝導率の平均値である。

消炎距離 d_q は、火炎反応帯の厚さ δ に比例する、つまり $d_q = a \cdot \delta$ (a は比例定数) と仮定すると、(3.4.1)式と(3.4.2)式が等しくなる時が消炎距離なので、

$$d_q = a (\lambda_{av}/c_p \rho_0 S_u) \quad (3.4.3)$$

と表せる。そこで、 d_q を $1/(\rho_0 S_u)$ でプロットしたものが Fig. 3.4.1.5 である。グラフ中の数字は冷媒名 “R- ” を表す。 d_q を与えるときの火炎温度の情報がないこと、 a は比例定数であることから、 d_q を既知の値である $1/(\rho_0 S_u)$ でフィッティングすると、

$$d_q = 47.61 (\rho_0 S_{u,max})^{-0.871} \quad (3.4.4)$$

が得られた。 $\rho_0 S_u$ は、単位体積あたりの運動量の次元を有しているため、消炎距離は運動量の逆数に正相関すると見ることもできる。

また、最大燃焼速度が 9.5 cm/s の HFC-254fb の消炎距離が 4.8 mm であることから、消炎距離が約 5mm 以上の冷媒は、燃焼速度 10 cm/s 以下であると予想できる、すなわち ISO817 案の微燃性等級に区分できることが分かった。

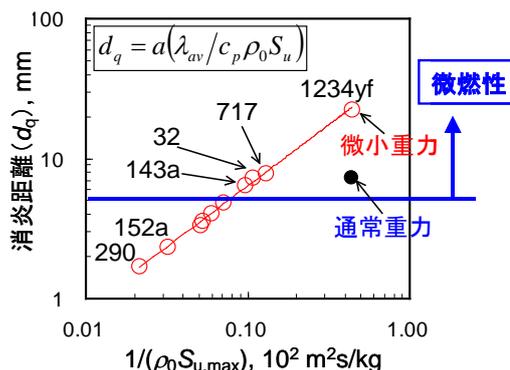


Fig. 3.4.1.5 Quenching distances as a function of $1/(\rho_0 S_{u0,max})$.

3.4.1.2 最小着火エネルギー (MIE) の推算

次に、実験で得た消炎距離と燃焼速度の値と、理論式を用いて、MIE を推算する。

可燃性ガスの MIE に関しては、2 種類の理論式が知られている。一つは次式で与えられる。

$$E_{min} = (1/6) \pi d^3 \rho_b \cdot \int_{T_u}^{T_b} C_p dT \quad (3.4.5)$$

ここで、 ρ_b は既燃ガスの密度である。また、もう一つは次式のようなものである。

$$E_{min} = \pi d^2 \frac{\lambda(T_b - T_u)}{S_u} \quad (3.4.6)$$

前者は、直径が消炎距離に等しく既燃ガス温度 T_b を有する未燃ガス球が保持する感応エンタルピーが室温での値と比べてどれだけ増大しているかを表す。また後者は、消炎距離を直径とする温度 T_b の火炎球の表面から、ガスが反応帯を通過する時間内に熱伝導により失われる熱量を表している。つまり、いずれの場合も、最小火炎球の直径として消炎距離、温度には既燃ガス温度 T_b を仮定している。

ここでも火炎温度に関する情報が無いため、温度に依存するパラメータ T_b , ρ_b , C_p , λ を決定することはできない。そこでまず、 T_b として一般的な断熱火炎温度 2200 K を用いて計算してみた。結果を Table 3.4.1.2 の第 3 列目に示す。得られた計算値は Table 3.4.1.2 の第 5 列目に示す既報の実験値より大きく、プロパンでは 3 倍程度大きな値になった。

次に、これら温度依存のパラメータは、温度

という1変数に依存すると考えれば、温度以外の1変数を設定することでこれらの値が決まることになる。そこで、実測したR-32のMIEの値15mJを正しいとして、これを通るように温度依存の変数を設定し、 S_u と d の値は実測値を使用した。結果をFig. 3.4.1.6及びTable 3.4.1.2の第4列目に示す。(3.4.5)式、(3.4.6)式のいずれを用いても、図に示した物質のMIEの既報値のうち最も低い値とほぼ等しくなることが分かった。

Table 3.4.1.2 Calculated minimum ignition energies

Name	$S_{u0,max}$, cm/s	calc. E_{min} , mJ ^{a)}	calib. E_{min} , mJ ^{b)}	exp. E_{min} , mJ
R-290	38.7	0.79	0.20	0.246 ^{c)}
R-152a	23.6	2.0	0.51	
R-717	7.2	82	21	
R-143a	7.1	48	12	
R-32	6.7	59	(15)	15 ^{d)}
R-1234yf	1.5	2000	520	<500 ^{d)}

- a) Calculated by Eq. (3.4.5).
 b) Calibration was performed so that E_{min} of R-32 may become 15 mJ.
 c) From Lewis and Von Elbe (1987). d) This work.

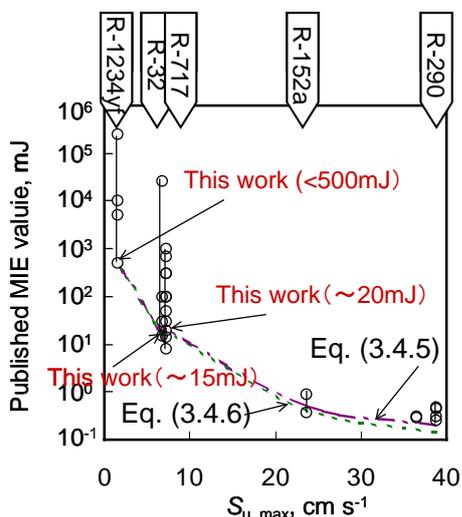


Fig. 3.4.1.6 Comparison between calibrated and experimental values of E_{min} .

ここで注目したいことは、(3.4.4)式において、消炎距離は燃焼速度の-0.87次に比例することから、(3.4.5)式あるいは(3.4.6)式のMIEは、燃焼速度の-2.6次あるいは-2.7次に比例するとい

うことである。従来の冷媒の安全性に関する国際委員会等でのMIEの試算では、燃焼速度の-3次に比例するとして推算されてきたが、今回の消炎距離の測定によって、実際にはMIEは燃焼速度に対しより緩やかな依存性を示すことが分かった。

また、MIEと消炎距離の関係においては、(3.4.6)式を用いた場合、MIEは消炎距離の3次にはならず、わずかながらより緩やかな依存性を示す。一方、Lewis and Von Elbe, P.355 (1987)では、燃焼性が低くなるにつれて、この3次の依存性が2次に近づくほど大幅に減少することを記述している。彼らの結果と本研究の結果を比較したものをFig. 3.4.1.7に示す。Lewisとvon Elbeの実験結果が正しいとすると、微燃性物質のMIEは、例えば消炎距離10mmにおいてMIE=7mJとなり、本研究の推算値よりも大幅に低いことになる。彼らが浮力の影響をどのように考慮したのか等、実験条件の詳細についても調べてみる必要がある。

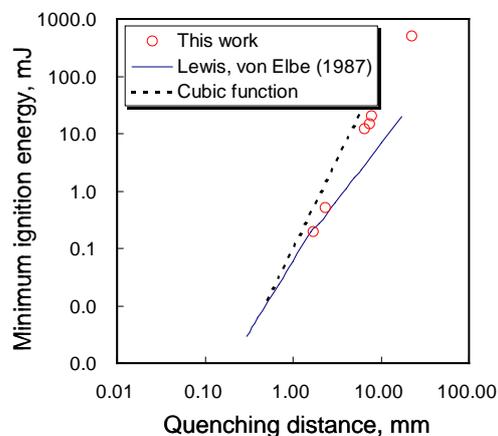


Fig. 3.4.1.7 Comparison of MIE between our estimation and experiment by Lewis and von Elbe.

既報のMIE値について、実験値が大きく上ぶれする原因として、電極間距離を消炎距離以下にセットして着火を行っているため、平行平板の冷却効果に打ち勝つために大きなエネルギーを投入していることが考えられる。たとえばSmithら(Journal of Testing and Evaluation, 31, 178-182 (2003))は、R-290, R-152a, R-143a, R-32について、消炎距離=1.7, 3.2, 4.3, 5.2 mm, 及

び MIE=0.30, 0.89, 18,421, 26,300 mJ と報告している。本研究では, Table. 3.4.1.1 に示したように, これらの冷媒の消炎距離はそれぞれ 1.7, 2.3, 6.5, 7.4 mm であった。つまり, Smith らは, R-143a と R-32 については消炎距離よりも 2 mm も内側に平板付き電極をセットして着火させたことになる。彼らの用いた平行平板の直径は 25 mm と, ASTM E582 の要求する平板サイズ $5d \sim 10d$ より小型である。例えば Fig. 3.4.1.3 の R-32 の消炎距離を見た場合, 本研究で直径 25 mm の平板を使用した際に用いた放電エネルギーは約 0.5 J である。彼らの用いた放電エネルギーは 26 J 以上であるから, その強大なエネルギーによって本研究の消炎距離以下であっても着火させることが可能であったのだろう。一方, 彼らが本研究の消炎距離以上の距離で測定した R-290 と R-152a については, MIE の実験値は他の研究の実験値や本研究の推算値とおよそ同じ結果となっている。

多くの実験や実機による着火エネルギー試験においても, 微燃性冷媒の消炎距離は非常に大きいため, 消炎距離より小さい電極間距離で放電が起きている場合がある。特に電気部品については, スイッチが切れる際に放電が起こるため, 放電の主要な部分は電極間距離が小さいときに発生する。この場合, Smith らの実験と同様に, 消炎効果に打ち勝つため非常に大きいエネルギーが投入されないと着火しない可能性がある。MIE を測定する場合は, 同時に電極間距離の条件について注意深く見ていく必要がある。

3.4.1.3 消炎直径の測定

消炎距離は, 火花放電によって形成された火炎核が持続可能な伝播火炎になるために必要な火炎サイズを表している。これに対し, すでに持続伝播している火炎を消炎させることができる最大の隙間の大きさを, ここでは消炎直径と呼ぶ。

消炎直径測定装置を Fig. 3.4.1.8 に示す。測定法は, 応用が効くようにできるだけ単純化している。着火源(放電電極)から高さ h だけ上方に, 厚さ 1 mm の PTFE 板を置く。PTFE 板中心には, 所定の大きさの孔を開けている。容器内に調整した冷媒/空気混合気に着火し, 火炎が孔

を 1 度でも通過した場合を「Go」, 10 回試験して 1 度でも通過しない場合を「No go」と判定した。

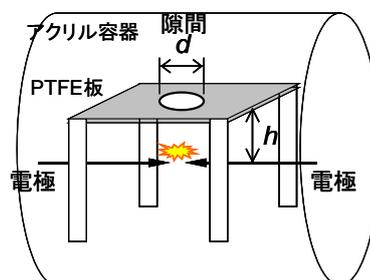


Fig. 3.4.1.8 Apparatus of extinction diameter measurement.

R-32, アンモニア, HFC-254fb について, 消炎直径 d^* を Fig. 3.4.1.9 に示す。図の記号よりも小さい孔径であれば火炎は通過しない。 h が大きくなるにつれて d^* は減少していき, 徐々に一定値に漸近していく。この傾向は安定火炎の形成度合いと関連していると考えられる。

化合物ごとの消炎直径の大小関係は, 消炎距離と同じ傾向となった。この図から, 微燃性冷媒の火炎は $h = 60$ mm でも (つまり火炎球直径が最低 60 mm に成長している場合でも), 直径 1.9 mm 以下の孔を通過しない, また R-32 やアンモニア火炎であれば, 3 mm 程度以下の孔を通過しないことがわかった。一方, プロパンでは, $h = 9$ mm において (つまり火炎球直径が高々 18 mm 程度と小さくても) $d = 1.25$ mm の孔を通過することを確認した。

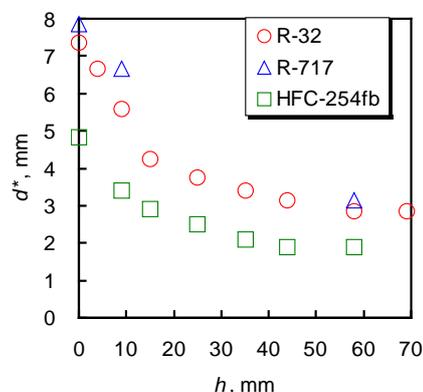


Fig. 3.4.1.9 d^* vs. h for R-32, R-717, and HFC-254fb.

ここで、消炎直径について熱理論的に考察してみる。

Fig. 3.4.1.10 のようにパラメータを設定する。このとき、孔内での熱生成速度 H_{gen} は、

$$H_{gen} = A \cdot \delta \cdot C_p (T_b - T_0) w_{av} \quad (3.4.7)$$

ここで、 w_{av} は平均反応速度 ($\sim S_u^2$) である。

一方、孔壁による熱損失速度 H_{loss} は、

$$H_{loss} = P \cdot \delta \cdot \alpha (T_b - T_0) \quad (3.4.8)$$

ここで、 α は熱伝達率である。(3.4.8)式が(3.4.7)式を超えなければ、火炎は通過する。よって、

$$d_{eff} \equiv 4A/P = 4\alpha / (C_p \cdot w_{av}) \quad (3.4.9)$$

が得られる。(3.4.9)式は、孔の形状に依らず成立し、孔の形状を一般化するもので、ここでは実効直径と呼ぶ。

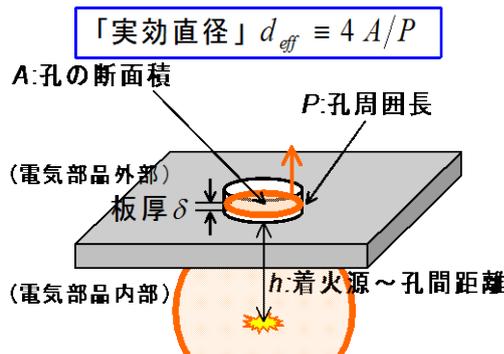


Fig. 3.4.1.10 Schematic drawing of extinction diameter of a flat plate.

消炎直径を、長方形の孔を使って測定を行った。Fig. 3.4.1.11 に R-32 について、円孔の結果と併せて示す。アスペクト比 3 及び 5 の長方形孔の場合、いずれの h の場合でも、(3.4.9)式の実効直径を導入することで、円孔と同じ結果を与えることが明らかになった。この実効直径は、実際の電磁開閉器を使った試験においても同様に成り立つことを確認している。

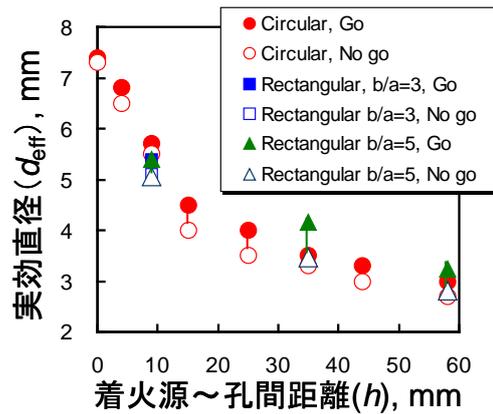


Fig. 3.4.1.11 d_{eff} for R-32 measured by circular openings and rectangular openings.

したがって、微燃性冷媒を使用した環境で電気部品からの火花が着火源になるかどうかは、その部品の孔の寸法と h を計測し、(3.4.9)式の実効直径 ($4A/P$) を計算し、Fig. 3.4.1.9 のグラフ中にプロットして試みることで予測できる。

その他、消炎直径に関して検討している点は以下の通りである。

1. 容器内圧・流速依存性： 密閉度の高いブレーカー等では、内部で着火した場合に圧力上昇が起こり、火炎が孔から噴出することが起こりうる。しかし、電磁開閉器の一相分の区画と同サイズの透明アクリル容器を作成して、R-32 火炎について検討したところ、圧力上昇・流速が増加する場合には消炎直径は増大し、圧力上昇・流速が殆ど無い場合に最も消炎直径が小さくなることを確認している。
2. 板厚依存性： (3.4.9)式には板厚依存性が現れないが、実際は(3.4.7), (3.4.8)式が、 $H_{loss} > H_{gen}$ の場合でも、初期火炎の温度が高ければ、その余剰エネルギーによって火炎は通過すると考えられる。従って、消炎直径は板厚の増加に伴い増加する。このことは実験的にも確認している。
3. 温度依存性： 温度上昇に伴い、消炎直径は減少することを確認している。
4. 放電エネルギー依存性： これまでのところ、着火の際の放電エネルギーを大きくしても消炎直径が小さくなることは確認されていない。R-32 について、放電エネルギー依存

性が表れやすいと期待された h の小さい条件 (= 9 mm) において、放電エネルギーをおよそ 100 mJ から 5 J まで変化させて消炎直径を測定してみたが、有意差は確認できなかった。

3.4.1.4 3.4.1 節のまとめ

微燃性冷媒の着火と消炎について、プロパンと比較し、

- 着火エネルギーは 1 桁以上大きいこと
- 消炎距離は 3 倍以上大きく、そのため実際に放電が起こる場合には消炎距離以下で放電が起こる可能性が高く、その場合、MIE より遥かに強大な着火エネルギーが必要になること
- 消炎直径は数倍大きく、電気部品に小さな隙間があっても火炎は外部へ通過できないため、そういった電気部品は火種にならないこと

を定量的に明らかにした。

3.4.2 冷媒の燃焼限界

3.4.2.1 主な 2L 冷媒化合物の燃焼限界の

温度・湿度依存性

冷媒は種々の条件で使用するため、燃焼限界の温度依存性は重要である。多重フッ素化合物であれば湿度の影響を受けるものもある。ここでは、主な 2L 冷媒化合物について、燃焼限界の温度・湿度依存性の測定を行った。

燃焼限界の測定は ASHRAE 法に則って行った。内容 12L のガラス製球形容器は温度制御された空気槽中に設置されている。容器のフランジは緩いバネで押さえる方式である。また、空気の湿度調整は、12L 容器中に計算量の純水を直接注入し蒸発させた。

(1) 温度依存性について

一般の可燃性ガスの燃焼限界の温度依存性については、基本的に White 則に基づいて予測することができる。2L 冷媒のように微燃性のガスについても同様のことが期待できるものか確かめる必要がある。ここでは、2L 冷媒のうちアンモニア、R32、R143a、R1234yf、及び R1234ze(E)について測定を行

った。このうち R1234yf については乾燥空気中と湿潤空気中のそれぞれで測定を行った。また、R1234ze(E)については、湿潤空気中でのみ測定を行った。ここでの湿潤空気は 23°C 換算で 50%の湿度である。測定結果を Table 3.4.2.1 に示す。

Table 3.4.2.1 Temperature dependence on flammability limits for typical 2L refrigerants

冷媒	下限界		上限界	
	温度係数	予測値	温度係数	予測値
R-717	-0.0086	-0.0095	0.0208	0.0189
R32	-0.0070	-0.0064	0.0091	0.0133
R143a	-0.0051	-0.0038	0.0080	0.0093
R1234yf(d)	-0.0133	-0.0029	0.0102	0.0052
R1234yf(w)	-0.0045	-0.0028	0.0098	0.0071
R1234 ze(E) (w)	-0.0104	-0.0029	0.0174	0.0061

ここで、予測値は、White 則に基づいて下限界及び上限界についてそれぞれ得られた次の二式で計算した値である。

$$L = L_{25} \left\{ 1 - \frac{100C_{p,L}}{L_{25} \cdot Q} (t-25) \right\} \quad (3.4.10)$$

及び、

$$U = U_{25} \left\{ 1 + \frac{100C_{p,U}}{L_{25} \cdot Q} (t-25) \right\} \quad (3.4.11)$$

この結果を見ると、アンモニアの燃焼限界の温度依存性は予測とよく合っている。また、R32については上限界のずれがやや大きく、逆に R143a については下限界のずれがやや大きい。いずれもまずまずの一致といえよう。それに対して、特に乾燥空気中における R1234yf と湿潤空気中における R1234ze(E)とは、温度依存性が予測値と比べてかなり大きくなっている。この二つの化合物は燃焼力が一段と弱いため、それが温度依存性を大きくしているのであろう。

(2) 湿度依存性について

フッ素原子は水素原子と結合して HF を形成しようとする傾向が強いため、分子中のフッ素

原子数が水素原子数よりも多い化合物では、燃焼の際に空気中に水分があれば水素原子を引き抜くため、乾燥空気中での燃焼に比べて燃焼反応が加速されて燃焼範囲が拡大する可能性がある。従って、空気の湿度により燃焼範囲がどのように変化するか調べておく必要がある。Fig. 3.4.2.1 は、R1234yf 及び R1234ze(E) についての測定結果である。

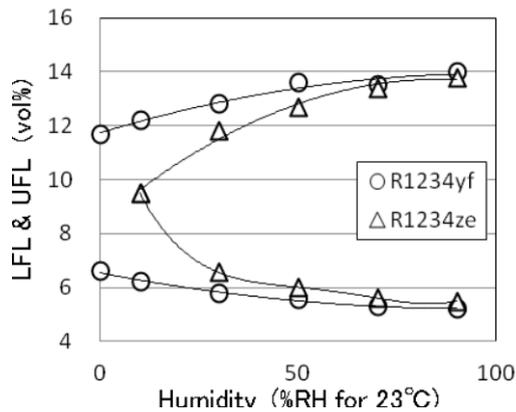


Fig. 3.4.2.1 Effect of humidity on flammability limits of R1234yf and R1234ze(E).

燃焼限界の測定温度は 35°C であるが、空気の湿度は 23°C 換算の相対湿度で表わされている。上限界は湿度と共に上昇し、下限界は低下することが分かる。全般的に、湿度の小さいところでは変化が顕著であるが湿度の増加と共に変化は次第に緩やかになる。

R1234ze(E) は湿度が 10%RH 以下では不燃性である。

なお、分子中に十分水素のあるアンモニアと R32 の燃焼限界はいずれも湿度の影響をほとんど受けないことが確認された。

3.4.2.2 不燃性冷媒の高湿度条件下における可燃化

前項に述べたように、マルチフッ素化合物の燃焼性は、空気中の湿度の影響を受けることが多い。これは余剰のフッ素原子が新たな水素原子を求めて水蒸気と反応するためである。従って、マルチフッ素化合物であれば、通常の高湿度条件では不燃性であっても、ある程度の高湿度で湿度を高くしてやれば可燃性になる可能性がある。ここでは、R410A, R410B, R134a の各

不燃性冷媒について、温度 60°C で湿度 50%RH の条件下で測定したところ、いずれも可燃性になることが判明した。その際の燃焼限界は Table 3.4.2.2 のようであった。

Table 3.4.2.2 Flammability limits of non-flammable refrigerants in the conditions of 60 °C and 50%RH

冷媒	下限界		上限界	
	vol%	±	vol%	±
R134a	11.5	0.3	15.9	0.4
R410A	15.6	0.2	21.8	0.4
R410B	16.3	0.3	20.9	0.4

なお、平成 24 年度の残りの期間で、これらの化合物について、不燃性から可燃性へと変化する境界条件について詳しく調べる予定である。また、高温の効果についても調べる。

3.4.2.3 アンモニアとマルチフッ素化合物の二元混合系の燃焼限界

前項に述べたように、マルチフッ素化合物の燃焼性は、空気中の湿度の影響を受けることが多い。これは余剰のフッ素原子が新たな水素原子を求めて水分と反応するためである。それでは水分の代わりにアンモニア等であればどうか。もし反応するようであれば、その混合系の燃焼限界はル・シャトリエ式の予測と大きくずれてくる可能性がある。ここでは R1234yf, R1234ze(E), R134a, R125 の 4 種類の化合物を取上げ、それぞれとアンモニアとの混合系について測定を行った。測定はすべて ASHRAE 法に則って行った。温度は 35°C である。

まずは、アンモニアと R1234yf の場合の燃焼限界の測定結果を Fig. 3.4.2.2 に示す。○が実測値である。点線はル・シャトリエ式による予測値であるが、全般的に実測値と大きく異なっていることが分かる。アンモニアに R1234yf を添加し始める初期はほぼ予測値に沿って変化するが、逆に R1234yf にアンモニアを添加した場合はいきなり予測値からずれてくる。乖離の大きさは上限界で特に顕著

である。

それでは、こうしてル・シャトリエ式から大きく乖離する測定値をどのような数式に載せて説明したらよいであろうか。数式に載せることは予測技術確立への第一歩になる。基本はル・シャトリエ式の修正ということになるが、今回のように添加とともにいきなり大きく乖離して行く場合には、添加濃度ゼロから急勾配で上昇するような補正項が必要である。そのような変化をする関数として、原点に縦に接する楕円関数が考えられる。結局、次のような修正式を導入することにした。

$$\begin{aligned} 1/L = & (c_{am}/L_{am}) \left(1 + p_1 c_{yf} + p_2 \sqrt{c_{yf} - c_{yf}^2} \right) \\ & + (c_{yf}/L_{yf}) \left(1 + p_3 c_{am} + p_4 \sqrt{c_{am} - c_{am}^2} \right) \end{aligned} \quad (3.4.12)$$

ここで、 L , L_{am} , L_{yf} はそれぞれ混合系、アンモニア、R1234yf の燃焼限界、 c_{am} , c_{yf} はアンモニア及び R1234yf の混合分率で $c_{am} + c_{yf} = 1$ である。また、 p_1, p_2, p_3, p_4 は測定値にフィットするためのパラメータである。Fig. 3.4.2.2 の実線はこの式を実測値にフィットするようにパラメータ値を決めることにより得られた計算値である。計算値は実測値をよく再現していることが分かる。

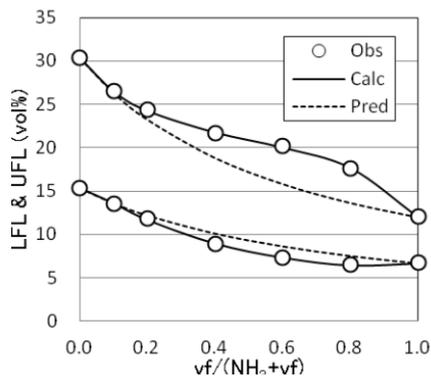


Fig. 3.4.2.2 Flammability limits for NH_3 - R1234yf system.

次に、Fig. 3.4.2.3 に R1234ze(E) とアンモニア混合系の燃焼限界の実測値を○印で示した。R1234ze(E) は不燃性であるが、アンモニアが 4% 以上混合されると可燃性となる。アンモニアが

20% 以上では、燃焼限界は R1234yf の場合と殆ど同じになる。しかしこの場合は、アンモニアがゼロであれば不燃性であるから、可燃性と不燃性の混合ということであり、(3.4.12) 式をそのまま使用することはできない。しかし、(3.4.12) 式はこのような変化をする実測値の説明に適合しているように考えられたので、その基本形はそのまま維持し、横軸を引きのばしてこの系に応用することにした。結局、この系に用いるために次のような式を考案した。

$$\begin{aligned} 1/L = & (x_{am}/L_{am}) \left(1 + q_1 x_{ze} + q_2 \sqrt{x_{ze} - x_{ze}^2} \right) \\ & + (x_{ze}/L_{FIP}) \left(1 + q_3 x_{am} + q_4 \sqrt{x_{am} - x_{am}^2} \right) \end{aligned} \quad (3.4.13)$$

ここで、 L , L_{am} はそれぞれ混合系及びアンモニアの燃焼限界、 L_{FIP} はこの系の FIP における燃焼限界の収束値である。また、FIP における R1234ze(E) の混合分率を c_{FIP} とし、 $f = 1/c_{FIP}$ とすると、 $x_{ze} = c_{ze}f$, $x_{am} = 1 - x_{ze}$ である。また、 q_1, q_2, q_3, q_4 は測定値にフィットするためのパラメータである。Fig. 3.4.2.3 の実線は、この式を最小二乗法で実測値にフィットすることにより得られた計算値である。計算値は実測値をよく再現している。

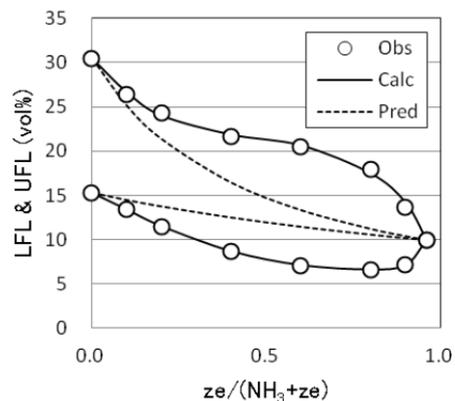


Fig. 3.4.2.3 Flammability limits for NH_3 - R1234ze(E) system.

一方、R134a 及び R125 の二者も、単独では不燃性である。また、アンモニアを添加していき可燃性になった初期の燃焼限界の変化が大きいことも R1234ze(E) の場合と同様である。従っ

て、実測値の解析には(3.4.13)式を用いるのが適当である。解析の結果、実測値は(3.4.13)式により良く説明できることが分かった。

3.4.2.4 限界メタン濃度について

CFC 代替は、性能と安全性のバランスを得るために混合物として開発されることが少なくなない。これには可燃性・不燃性両成分を含むことが多い。そうした物質の燃焼性を正しく評価するためには、不燃性の程度を定量的に評価することが必要になるが、これまでそうした方法は確立されていない。そこで、暫定的な試みになるが、ここでは不燃性を評価する指標として限界メタン濃度 LMC というものを考えてみた。

LMC とは、特定の不燃性化合物にメタンを加えていった時に初めて可燃領域が現れるその限界のメタン濃度である。逆に、メタンに少しずつ不燃性成分を加えていけば、燃焼限界測定における FIP を求める操作になる。従って、LMC を求める操作は FIP を求める操作と同等である。

そこで、LMC の考え方の有効性を調べるために、実際にいくつかの不燃性化合物について LMC の値を求めてみた。測定を行った化合物は、R134a, R1234yf, CF₂=CFCF₃, HCFC-22, CFC-12, CFC-11, ジクロロメタン, クロロホルム, 四塩化炭素である。その他に、既に FIP の測定データがあるものとして、窒素, 二酸化炭素, R125 がある。

ところで、混合物の場合であれば濃度が違えば LMC の値も異なってくる。従って、個別の化合物の値から混合物についての値が予測できることが望ましい。この場合、可燃性成分・不燃性成分の境界を挟んで濃度に対して線形に変化するような指標があれば、単純な平均によって混合物の燃焼性を予測することができるであろう。

そこで、メタン-窒素系を代表例として取り上げ予備的に検討した結果、次式で定義される F_x ナンバーであれば、この条件を比較的良好に満足することが見出された。

$$F_x = \left(\frac{U-L}{L} \right)^2 = \left[\frac{F(2-F)}{(1-F)^2} \right]^2 \quad (3.4.14)$$

Fig. 3.4.2.4 は、メタン-窒素系において、希

釈度が変化した時に F ナンバー（黒丸）と F_x ナンバー（白丸）がどのように変化するか示したものである。ただし、便宜上 F_x ナンバーの値は、窒素添加率がゼロつまりメタン 100%の時に F ナンバーの値（0.44）に重なるように規格化してある。F ナンバーに比べて F_x ナンバーはかなり直線性がよいことが分る。今後、これを種々の系に応用した場合にどの程度の予測精度が得られるか広範な検討を行ってゆく必要がある。

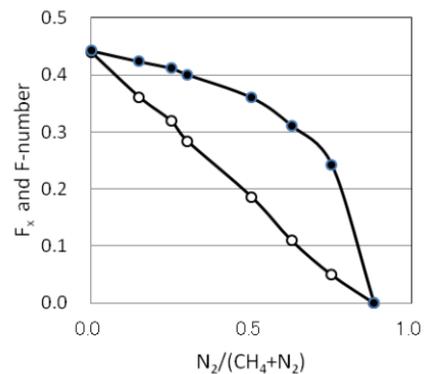


Fig. 3.4.2.4 F_x number for CH₄-N₂ system.

3.4.3 冷媒の熱分解

流通式反応管を用いて R-1234yf 等の冷媒の熱分解について検討した。実験装置の概略を Fig. 3.4.3.1 に示す。冷媒と空気流量の計測と制御は校正したマスフローコントローラで行い、冷媒/空気混合気は連続的に反応管（インコネル製、外径 1/2 インチφ、内径 10.2mmφ、長さ 44cm）に供給した。反応管は所定の温度に保った電気炉内に設置し、反応管内の温度は外径 1mmφ のシース熱電対（Type K）で測定した。冷媒の熱分解で生成した HF 等で熱電対が腐食されるのを防ぐため、反応管の中心軸上に鞘管（インコネル製、外径 1/8 インチφ、内径 1.4mmφ、長さ 62cm）を貫通させ、鞘管の中に熱電対を挿入して温度の測定を行った。反応後の未反応の冷媒濃度と HF 等の分解生成物の濃度は FT-IR（セル長 10cm, ZnSe 窓板）で測定した。未反応の酸素濃度はガスクロ（TCD 検出器, Ar キャリヤー, 3mmφ×3m 長の SUS カラムに Molecular Sieve 13X-S を充填, カラム温度 30°C）

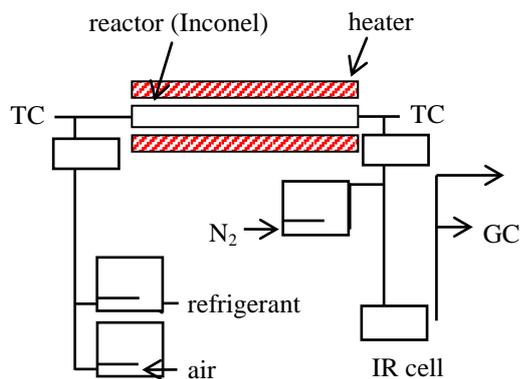


Fig. 3.4.3.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

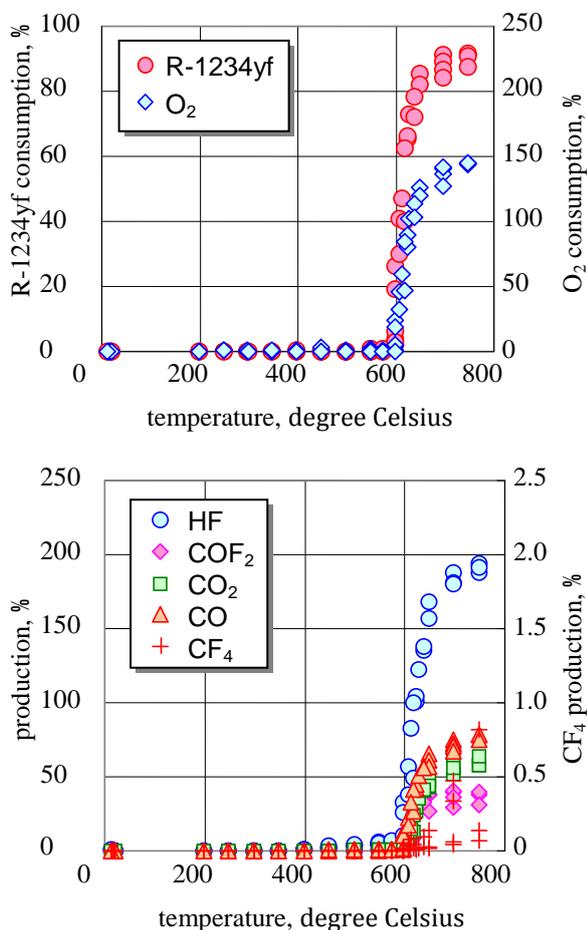


Fig. 3.4.3.2 Results of thermal decomposition of R-1234yf. R-1234yf=7.8vol% ($\phi=1$), total flow rate=100cm³/min.

で測定した。反応管直後の位置で反応ガスに N₂ を添加し、IR の吸収強度が適当になるように調

節した。IR セルを通過したガスの一部は、ソーダライム管を通してガスクロに導入して酸素濃度の測定を行った。また、残りの反応ガスはソーダライム筒で処理した後、系外に放出した。測定は室温から開始し、段階的に温度を上げて、温度が定常状態になった後に FT-IR とガスクロによる濃度測定を行った。

Fig. 3.4.3.2 に R-1234yf (CH₂=CF CF₃) の実験結果を示す。図で酸素の消費率と HF 等の生成率は供給した R-1234yf の 1 モルに対して消費された酸素のモル数と HF 等の生成モル数である。図は 3 回の繰り返し実験の結果を纏めて示しているが、各々の実験のバラツキは小さく、再現性の高い結果が得られている。R-1234yf と酸素の消費は約 600°C までは殆ど認められないが、600°C 付近で R-1234yf と酸素の消費は急激に大きくなった。熱分解による主な生成物は、HF、COF₂、CO₂、及び CO であるが、これらの生成も 600°C 付近から急激に大きくなるのが分かった。R-1234yf の消費率等は、洗浄によって反応管内に付着している熱分解生成物を除去したクリーンな反応管を用いた場合と以前に熱分解実験に使用した反応管をそのまま用いた場合で違いは認められなかった。

Fig. 3.4.3.3 に R-1234ze(E) ((E)-CHF=CHCF₃) の熱分解実験の結果を示す。クリーンな反応管を用いた場合は、R-1234ze(E) の消費は約 550°C 以上の温度で認められ、酸素の消費と HF 等の生成は約 600°C 以上の温度で認められた。一方、以前に熱分解実験に使用した反応管 (以下、付着物ありと記す) を用いた場合は、約 350°C から R-1234ze(E) の消費が認められたが、酸素の消費と HF 等の生成は約 550°C まで認められなかった。Fig. 3.4.3.3 に示した「付着物あり」の場合の実験結果は 3 回の繰り返し実験の結果を示しており、各々の実験における反応管内に付着した分解生成物の量は異なると思われるにも関わらず、350~550°C の温度における R-1234ze(E) の消費率の再現性は良好であった。なお、クリーンな反応管を用いた場合、約 550~600°C の温度で R-1234ze(E) は消費されるものの、酸素の消費と HF 等の生成は認められなかったことから、この温度範囲では R-1234ze(E) の消費は反応管内に付着している微量の熱分解生成物に影響さ

れている可能性も考えられる。何れにしても、反応管内に一定量以上の熱分解生成物が付着している場合は、R-1234ze(E)の熱分解が開始する温度は約 200°C低下し、R-1234ze(E)の消費率は付着物の量には影響されないことが分かった。

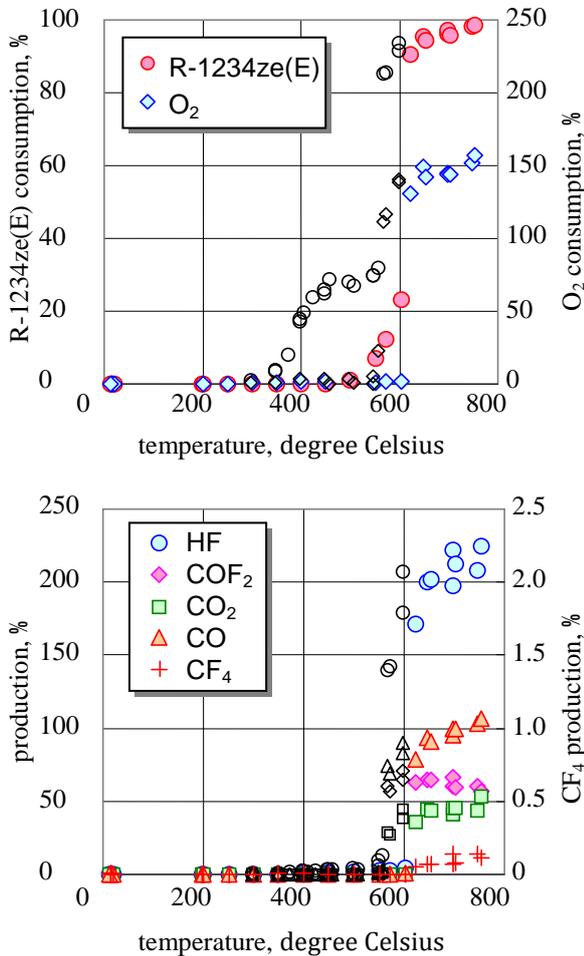


Fig. 3.4.3.3 Results of thermal decomposition of R-1234ze(E). R-1234ze(E)=7.8vol% ($\phi=1$), total flow rate=100cm³/min. Open small symbols represent the measurement in the state that the decomposition products stained to the reactor.

Fig. 3.4.3.4 に R-22 (CHF₂Cl)の熱分解実験の結果を示す。クリーンな反応管を用いた場合は、R-22 と酸素の消費、及び HF 等の生成は約 450°C 以上の温度で認められた。約 450~650°C の温度では、温度の上昇に伴い R-22 と酸素の消費、及び HF 等の生成は徐々に増加し、温度の上昇に伴う消費率と生成率の増加の割合は R-1234yf 及び R-1234ze(E)に比べて小さいことが分かつ

た。一方、「付着物あり」の場合は、R-22 の消費は約 350°C以上の温度で認められたが、酸素の消費と HF 等の生成は約 450°Cまで認められなかった。約 450°C以上の温度では、クリーンな反応管を用いた場合と「付着物あり」の場合で、酸素の消費と HF 等の生成に大きな違いは認められなかった。「付着物あり」の場合、約 350~600°Cの温度における R-22 の消費率は実験毎に大きな違いが認められた。従って、R-22 の場合は、R-22 の消費率は反応管内に付着した分解生成物の量に大きく依存していると思われる。

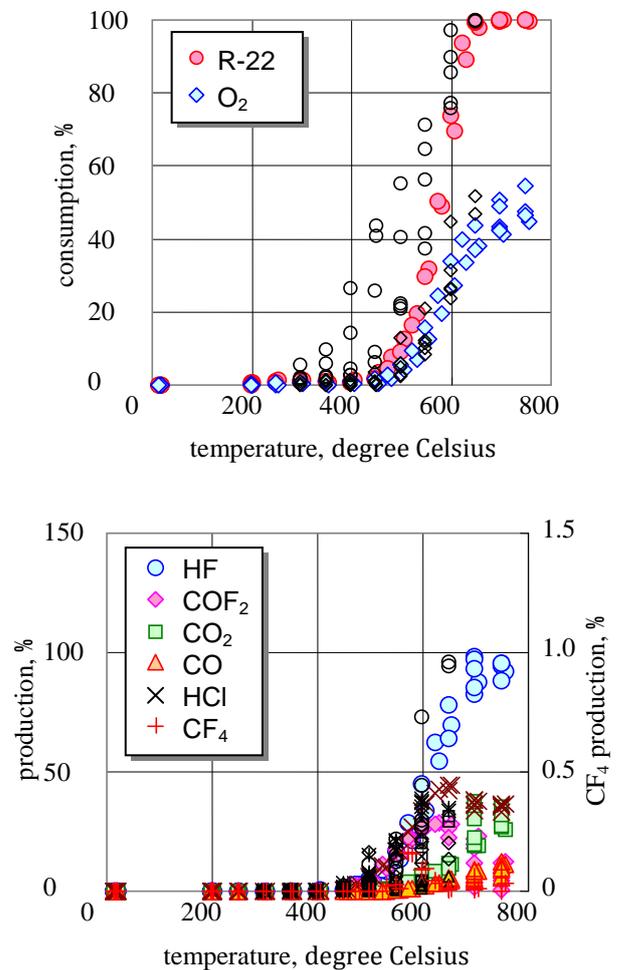


Fig. 3.4.3.4 Results of thermal decomposition of R-22. R-22=21.9vol% ($\phi=1.0$), total flow rate=100cm³/min. Open small symbols represent the measurement in the state that the decomposition products stained to the reactor.

3-5. 産業技術総合研究所安全科学研究部門の進捗 ～燃焼・爆発性評価～

佐分利 禎

独立行政法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門

地球温暖化対策として従来の空調機器用冷媒から GWP にすぐれた A2L 微燃性冷媒^{3.5.1)}への転換促進が重要課題となっている。

R32 や R1234yf をはじめとする冷媒について大容量の球形燃焼容器を用いて燃焼特性実験を行い、安全性評価を行った。火炎速度、燃焼速度、爆発強度指数 K_G 値などの燃焼特性を評価し、また浮力による火炎面の浮き上がり効果や水分の存在が燃焼特性に与える影響を考慮した。数値シミュレーションのための燃焼モデルの考察や燃焼・爆発の危険性評価や A2L/2L 冷媒の自然着火温度について述べた。

Difluoromethane(R32, CH_2F_2) や 2,3,3,3-tetrafluoropropene (R1234yf, $\text{CH}_2=\text{CF}_3$) はオゾン破壊係数 (ODP: Ozone Depletion Potential) がゼロであり、また温暖化係数 (GWP: Global Warming Potential) が低く、特に R1234yf は GWP が 150 以下^{3.5.2)}となっており、これらのことから次世代の冷媒として期待されている。しかし、一方でこれらの冷媒は微燃性を有しているため、事故などで環境中に漏洩した場合の燃焼安全性を確認する必要がある。

3.5.1 A2L/2L 冷媒の燃焼・爆発性評価

微燃性冷媒の利用に関して、ASHRAE はこれまでの冷媒の安全区分のクラス 2 (Class 2 - Lower Flammability Classification) に区分 2L を追加した^{3.5.1)}。R32 や R1234yf は低毒性で燃焼速度が 10cm/s 以下の微燃性をもつとして A2L に分類される。A2L 冷媒はこのように低い燃焼速度を持つため燃焼時には浮力の影響が火炎面の浮き上がりとして顕著に現れる。これらの新規代替冷媒の安全利用の観点から、本研究では浮力の影響を考慮して基本的な燃焼特性を観測するため、大容量の球形燃焼容器を準備し、R32 と R1234yf の火炎伝播挙動を高速度カメラで観

測し、映像解析により火炎伝播速度を評価した。燃焼時の圧力プロファイルから球形火炎伝播を仮定した SV 法^{3.5.3)}による燃焼速度を評価した。燃焼時の最高到達圧力であるピーク加圧、燃焼時の圧力上昇の最高速度から評価される爆発強度指数 K_G ^{3.5.4),3.5.5)}を評価した。燃料と酸素の混合比として、化学量論比となる混合気に対する燃料/酸素混合比率として定義される当量比 ϕ を R32 では ϕ 0.8-1.2, R1234yf では ϕ 1.2-1.4 の範囲で変化させ、電気放電による着火試験を行った。

3.5.1.1 実験

直径 1m、容積 0.524m³の球形容器を備えた実験装置を図 3.5.1 に示す。ひずみ式圧力計変換器を容器上部に設置してあり、計測した燃焼中の圧力変化プロファイルはデータロガーで記録した。燃焼挙動は容器に備え付けた PMMA 製の観測用フランジポートを介して高速度カメラにより観測した。R32 の燃焼挙動は化学当量比 ϕ 1.0 を中心に ϕ 0.8 から ϕ 1.2 の範囲で調査し、R1234yf の燃焼挙動は淹沢^{3.5.3)}が SV 法^{3.5.6), 3.5.7)}を用いて燃焼速度と混合比について報告している参考値 ϕ 1.325(混合比 10vol%)を中心に ϕ 1.2 から ϕ 1.4 の範囲で調査した。燃料ガスは一定の分圧まで容器内に導入され、その後空気を全圧が大気圧(101.325kPa)になるまで導入した。R1234yf の導入過程ではダイヤフラムポンプ (図 3.5.1 中の DP) を用いて循環ループを形成してガスの攪拌を行った。電気放電用の電極は直径 1mm のタングステン線 2 本を 7mm のギャップを設けて対向設置した。高電圧を電極に供給して電気放電を起こして混合ガスを着火した。放電電圧と放電電流はオシロスコープで観測し、放電エネルギーを評価している。火炎面の膨張挙動は高速度カメラで観測した後、映像解析により水平方向への火炎速度と鉛直方向への火炎

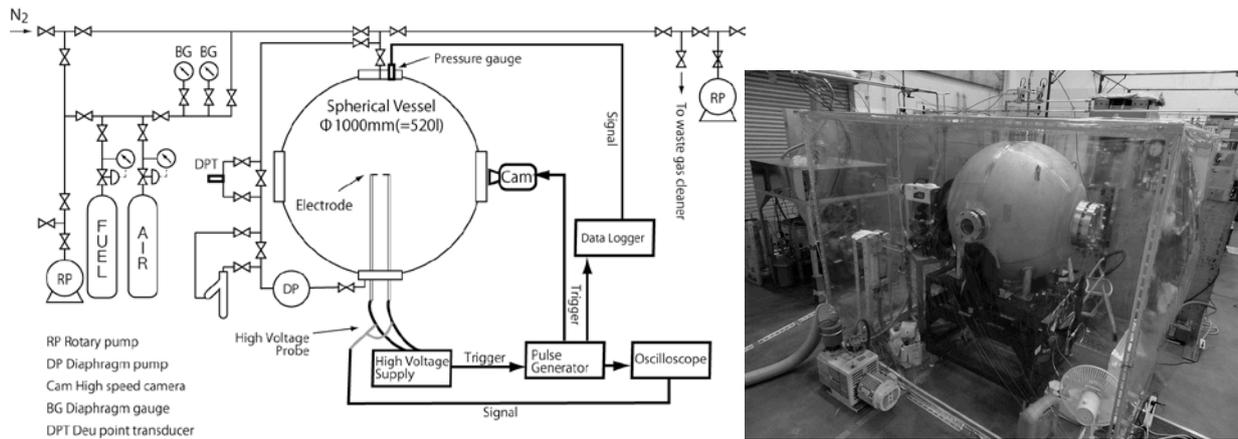


Fig. 3.5.1 Schematic diagram and pictures of experimental apparatus.

速度を評価した。

3.5.1.2 火炎速度と燃焼速度の評価

燃焼速度 S_u は火炎速度 S_f から以下のように評価される,

$$S_u = \left(\frac{\rho_b}{\rho_u} \right) \cdot S_f$$

ρ は密度 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), ρ の添字 u, b はそれぞれ未燃ガスと既燃ガスを示しており, ρ_u は既知の初期状態の密度で, 未知となる ρ_b については化学平衡計算^{3.5.9)}により評価した. S_f は火炎速度 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) である. 水平方向の火炎面最大幅から見積もられる火炎半径 r_f (cm)^{3.5.8)} の広がりから水平方向の S_f を評価するとともに, 鉛直方向への S_f も火炎面上端の位置変化から評価した. 水平方向の S_f は浮力の影響を最小限にするが, 鉛直方向の S_f は浮力の影響を最大限に受けたものとなる.

燃焼速度 S_u は火炎面が球状に膨張することを仮定した場合はSV法^{3.5.6), 3.5.7)}により以下のように評価される

$$S_u = \frac{R}{3} \left[1 - (1-x) \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma_u}} \right]^{2/3} \cdot \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{1}{\gamma_u}} \frac{dx}{dt}$$

R は容器内径(m), x は既燃ガスの質量分率, P_0 は容器内の初期圧(Pa), P は燃焼中の容器内圧力(Pa), そして γ_u は比熱比である. 各圧力にお

ける x と γ_u は化学平衡計算^{3.5.9)}により算出した.

図 3.5.2 に R32 の当量比 $\phi 0.9$ および $\phi 1.2$ における火炎面伝播挙動を高速度カメラで撮影した例を示す.

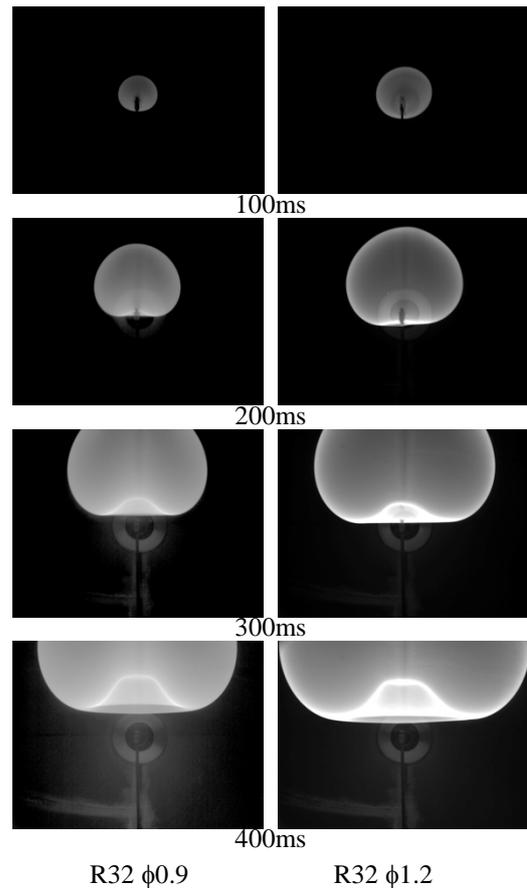


Fig. 3.5.2 Images of flame front propagation for R32 ($\phi 0.9$ for left, $\phi 1.2$ for right).

火炎面は燃焼による膨張とともに浮力により

ゆっくりと上昇していき、また未燃ガスと既燃ガスの境界となる火炎面形状は浮力と粘性の影響により球形から歪められていく。その膨張挙動は $\phi 0.9$ と $\phi 1.2$ でほとんど同じだが、時間的変化が異なっている。図 3.5.3 には R1234yf の当量比 $\phi 1.325$ における燃焼挙動の高速度ビデオカメラ映像を示す。R32に見られたような明確でなめらかな燃焼面は観測されておらず、火炎面は対称性を失い乱雑に上昇してく。現在の試験状況においては R1234yf の着火特性は不安定で、放電エネルギーや、電極の直径、電極構造そのものが影響していると考えられる。

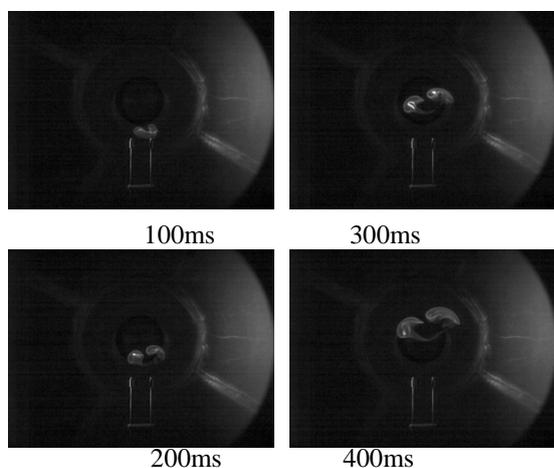


Fig. 3.5.3 Images of flame propagation for R1234yf ($\phi 1.35$).

圧力変換器で計測した R32 $\phi 0.8$ から 1.2 までの圧力プロファイルを図 3.5.4 に示す。圧力上昇過程は単調だが立ち上がりの初期過程にわずかな盛り上がりが見られる。火炎面が容器内天井面に到達することによるはね返りによるものと考えられる。映像解析の結果から鉛直方向の火炎面の天井到達時間を予測することができるが、 $\phi 0.9$ でおおよそ 0.5 秒、 $\phi 1.0-1.2$ でおおよそ 0.46-0.47 秒後である。容器内圧力が最高値に達するのは火炎面の容器内天井への到達時間よりずっと後になる。

R1234yf の $\phi 1.2$ から 1.35 までの圧力プロファイルを図 3.5.5 に示す。 $\phi 1.4$ については本試験条件では明らかな圧力上昇が見られなかった。当量比の変化に対してプロファイルの変化は単調な傾向を示しておらず、映像にみられるよう

に R1234yf の不安定な着火特性が影響していると思われるため、今後検討が必要である。全体的な圧力上昇挙動は R32 に比べ非常にゆっくりとしたものであり、ピーク圧に到達するまでに 6 秒以上経過している。 $\phi 1.35$ での圧力プロファイル変化は小さく、また $\phi 1.4$ ではもはや圧力変化は観測されず、容器内のほとんどのガスは未燃のまま残ったと考えられる。

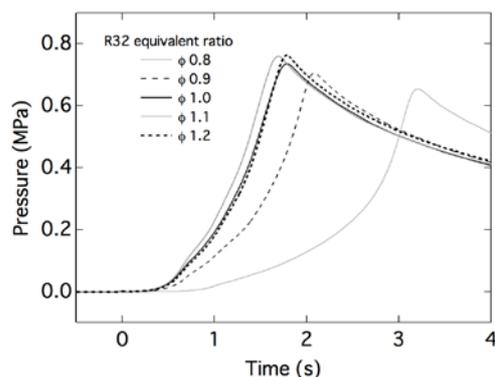


Fig. 3.5.4 Measured pressure profile for R32 ($\phi 0.8-1.2$).

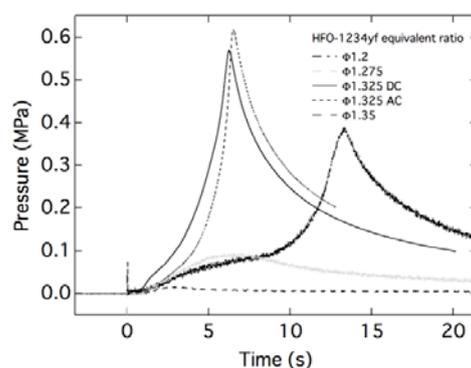


Fig. 3.5.5 Measured pressure profile for R1234yf ($\phi 1.2-1.35$).

火炎面が観測された R32 に関して水平方向の最大火炎幅と鉛直方向の火炎面上端位置を映像解析し、時間変化からそれぞれの方向の火炎速度を評価したものを図 3.5.6 に示す。鉛直方向の火炎速度は、燃焼の進行とともに既燃側の体積の増加と膨張により浮力の影響が効果をあたえ、水平方向の火炎速度に対して 1.2 倍から 2 倍早くなる。R1234yf に関しては現段階の成果では火炎幅と火炎面上端の映像解析は適用できなかった。

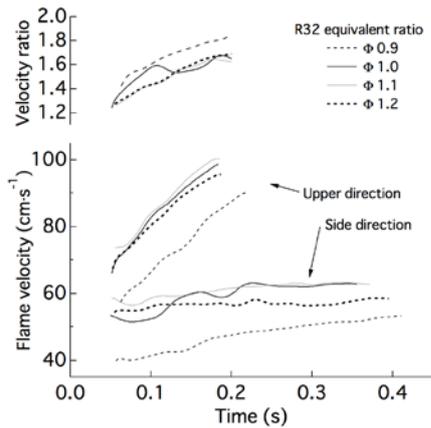
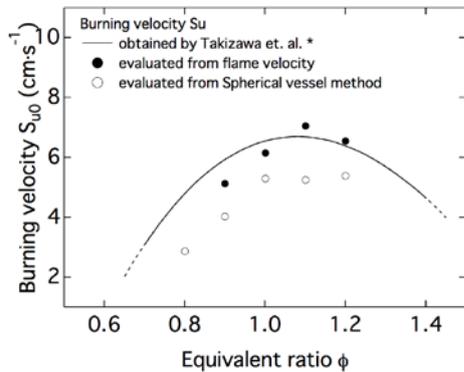


Fig. 3.5.6 Evaluated flame speed (upper direction and side direction) and velocity ratio between upper and side direction for R32 (ϕ 0.9–1.2).

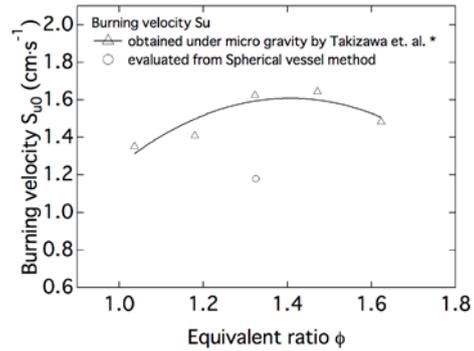
図 3.5.7 に示すように、R32 について燃焼速度 S_u を水平方向の火炎伝播速度 S_f ¹⁻⁸⁾ から評価した。SV 法を用いて火炎面が球状に膨張することを想定した場合の燃焼速度も計測により得られた圧力プロファイルと数値計算から評価し図 3.5.7 に示した。先に示した通り火炎は球状に膨張して伝播しないが、 S_{u0} を評価することで浮力による影響の度合いを調査した。解析では初期段階での火炎面の歪みが球形から大きく逸脱しない範囲圧力プロファイルに注目し、参考値^{3.5.10)}と比較した。火炎伝播速度および SV 法をもとにした燃焼速度は当量比に関して類似の依存性を示すが、SV 法により評価した値は若干低く評価された。



* From Ref. 3.5.10)

Fig. 3.5.7 Estimated burning velocity for R32.

図 3.5.3 および図 3.5.5 に示したように、R1234yf に関しては現在のところ火炎面の伝播挙動が複雑で SV 法の適用が困難なため、 ϕ 1.325 に関してのみ燃焼速度 S_{u0} を図 3.5.8 に評価している。浮力の影響を排除するため、微小重力下で観測し評価された燃焼速度 S_{u0-u} ^{3.5.11)} を参考として示した。



* From Ref. 3.5.11)

Fig. 3.5.8 Estimated burning velocity for R1234yf.

3.5.1.3 水分影響の評価

いくつかの A2L/2L 冷媒の燃焼限界への温度と湿度の影響が既に報告されており^{3.5.12)}、特に夏期には高温多湿となる日本においては非常に重要な課題となる。混合ガスの湿度を制御するため、MICHELL 社製の SF72 露点計を用いて容器内の露点温度を評価できるようにし、図 3.5.1 に示す攪拌用のループ経路の途中に設置した。水分は図 3.5.9 に示すようにバブラーにより添加し、混合ガスの湿度は露点温度と気体温度から評価した。

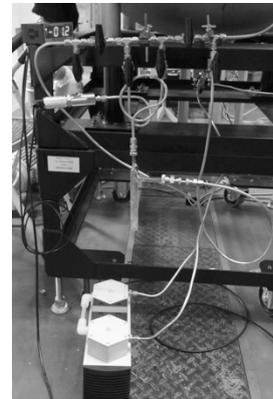


Fig. 3.5.9 Picture of the bubbler on the circulation loop.

図 3.5.10 には R1234yf φ1.325 について乾燥条件(約 10°C および 30°C)と湿潤条件(56%RH 30°C)における圧力プロファイル変化を示す。今後計測を継続し、湿度を考慮した上での浮力影響を評価していく。

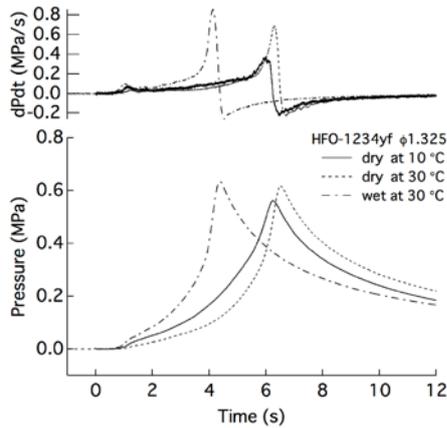


Fig. 3.5.10 Pressure profile difference between dry and wet condition (R1234yf, φ1.35).

3.5.1.4 爆発強度指数 K_G 値の評価

爆発強度指数 K_G は圧力プロファイルを解析することで評価される。 K_G 値は爆発の激しさを示す指標となっており、内部で爆発する虞のある容器や配管等において、爆発によって生じ

る異常な圧力から機器や配管の損害を防ぐために備え付けられる爆発放散口(ベント)の放散口面積の設計によく用いられている。 K_G は以下のように記述される^{3.5.4),3.5.5)},

$$K_G = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \cdot V_{\text{vessel}}^{\frac{1}{3}}$$

P は圧力(100kPa), t は時間(s), V_{vessel} は燃焼容器容積(m^3)である。 K_G 値が大きくなると爆発の激しさが増すことになり、例えば爆発放散口の設計ではより大きな面積が必要になる。本研究で現在のところ評価されている K_G 値について、到達圧力 P_{\max} や、火炎伝播速度 S_f , 燃焼速度 S_u と併せて参考値とともに表 3.5.1 に示した。3.5.1.2 で示したように、圧力の時間変化が最大となるのは上昇する燃焼波面が容器天井で反射した後であるため、 K_G 値の物理的解釈には注意が必要だが、実用上は爆発放散口の設計などにおいて活用可能と判断できる。また表 3.5.2 には他の燃焼性を持つガスについての K_G 値を示した。R32 や R1234yf に関しては、 K_G 値に関する限りは低い値となっており、例えばアンモニアの値^{3.5.5)}と同等かそれ以下となっている。

Table 3.5.1 Summary of evaluated properties for refrigerants.

Refrigerant	Equivalent Ratio ϕ	P_{\max} (100kPa)	K_G (100kPa m s^{-1})	Flame speed S_f		Burning velocity S_u		
				$S_{f,t=0.1s}$ (cm s^{-1})	S_f (cm s^{-1})	S_u (cm s^{-1})	S_{u0} (cm s^{-1})	S_{u0} (cm s^{-1})
R32	0.8	6.5	9.4	-	-	-	2.87	4.80 ^a
	0.9	7	9.2	41.4	39.8–53.3	5.13	4.03	5.93 ^a
	1	7.4	8.1	52.4	51.6–63.1	6.15	5.29	6.55 ^a
	1.1	7.6	8.7	58.6	56.4–63.3	6.76	5.24	6.69 ^a
	1.2	7.6	8.9	56.0	54.4–58.6	6.5	5.38	6.39 ^a
R1234yf	1.2	3.9	1.5	-	-	-	-	-
	1.275	1	0.6	-	-	-	-	-
	1.325	6.2	5.6	-	-	-	1.18	1.625 ^b
	1.35	0.2	0.2	-	-	-	-	-

a From Ref.³⁻⁵⁻¹⁰⁾

b From Ref.³⁻⁵⁻¹¹⁾, Obtained data under micro-gravity(S_{u0-ug}).

3.5.2 A2L/2 冷媒の燃焼シミュレーションの検討

新規冷媒を際に設置される空調機器等に安全に適用していくにあたり、数値シミュレーションを利用した安全性評価と対策技術開発は、機器設置条件や漏えい箇所、漏洩規模など、広範囲にわたる評価項目に対応していくのに非常に有効な評価手段となる。そのためには A2L/2L 冷媒と空気の予混合気の燃焼モデルの開発が必要であり、開発した燃焼モデルを流体解析コードに組み込むことで、様々な条件下での燃焼挙動を解析し、火炎伝播距離や爆風圧の評価が可能となる。燃焼モデルの検証には本研究での燃焼爆発実験データを用いる。基本的な燃焼モデルの概念^{3.5.13)}は反応の進行度を示す変数 c の輸送方程式を解くことである。本プロジェクトにおいて時間の関数として得られる燃焼速度 S_u を用い、輸送方程式で用いられる平均の反応速度はソースターム S を用いて以下のように記述される、

$$\rho S = \rho_u S_u \nabla c$$

ρ は密度、 ρ_u は未燃ガスの密度である。実規模の現象においては、浮力や粘性など様々な不安定性を要因とする実験からの逸脱が懸念される。今後のモデル開発を通してこれらの要因に対応していく。

3.5.3 過剰なエネルギーによる A2L/2L 冷媒の燃焼・爆発特性

A2L/2L 冷媒の実用化と安全利用のため、爆轟を含む爆発の潜在的リスクを評価しておくことは重要である。しかし、現段階では A2L/2L 冷媒に関しては報告はほとんど見られないため、間接的ではあるが、他の可燃性ガスについて最小着火エネルギー(MIE)や爆轟範囲、 K_G 値などを調査して比較できるようにしておくのは有効と考えられる。いくつかのガスについて、空気との混合ガスの到達圧力 P_{max} 、 K_G 、燃焼範囲、爆轟範囲^{3.5.14)}をまとめたものを表 3.5.2 に示す。これらのガスと A2L/2L 冷媒との比較検討を行い、

新規冷媒の爆発危険性についてさらに調査を進めていく。

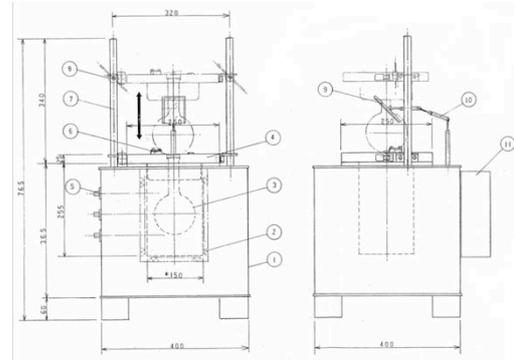


Fig. 3.5.11 Illustrative drawing of ASTM E 659 autoignition test equipment.

3.5.4 自然着火温度

自然着火温度は燃焼性物質が標準大気において外部からの放電や火炎などによるエネルギー供給なしに着火する最低温度である。A2L/2L 冷媒の自然着火特性を評価するため、ASTM E 659 試験法^{3.5.15)}に従った試験を計画している。本試験は本来引火性液体や、可燃性固体に関する試験法だが、本試験法を可燃性ガスにも適用し、さらに本研究では水分の存在や、触媒として想定される金属の存在による影響を評価する予定である。図 3.5.11 に示す試験装置は最高 1000°C までの運転を想定して設計しており、次年度に導入・運用する予定となっている。A2L/2L 冷媒と、他の代表的な可燃性ガスとの比較を行う計画である。

3.5.5 まとめ

A2L/2L 冷媒の燃焼・爆発に関するフィジカルハザード評価を行った。大容量の球形燃焼容器を用いた予混合着火試験により火炎伝播速度や燃焼速度、 K_G 値、到達圧力 P_{max} などを評価し、また浮力の影響や水分の影響、数値シミュレーションのための燃焼モデル、自然着火温度に関

して検討を行った。A2L/2L 冷媒の爆発危険性を評価するため、他の可燃性ガスの燃焼速度や爆

轟範囲の比較を行った。

Table 3.5.2 Comparison of P_{\max} , K_G and other parameters with other gases.

Flammable Material	P_{\max} (100kPa)	K_G (100kPa·m·s ⁻¹)	Burning velocity (cm·s ⁻¹)	Flammability limits(%)	Detonation limits(%) ^{*3}	
					Cofined tube	Unconfined
Acetylene	10.6 ^{*1}	1415 ^{*1}	166 ^{*2}	2.5—80.0 ^{*3}	4.2—50.0	
Hydrogen	6.8 ^{*1}	550 ^{*1}	312 ^{*2}	4.2—75.0 ^{*3}	18.3—58.9	
Ethylene			80 ^{*2}	2.70—36.0 ^{*3}	3.32—14.70	
Diethyl ether	8.1 ^{*1}	115 ^{*1}	47 ^{*2}			
Benzene			48 ^{*2}	1.3—7.9 ^{*3}	1.6-5.55	
Ethane	7.8 ^{*1}	106 ^{*1}	47 ^{*2}	3.0—12.4 ^{*3}	2.87—12.20	4.0—9.2
Propane	7.9 ^{*1}	100 ^{*1}	46 ^{*2}	2.1—9.5 ^{*3}	2.57—7.37	3.0—7.0
Butane	8.0 ^{*1}	92 ^{*1}	45 ^{*2}	1.8—8.4 ^{*3}	1.98—6.18	2.5—5.2
Ethyl alcohol	7.0 ^{*1}	78 ^{*1}		3.3—19.0 ^{*3}	5.1—9.8	
Methanol	7.5 ^{*1}	75 ^{*1}	56 ^{*2}			
Methane	7.1 ^{*1}	55 ^{*1}	40 ^{*2}			
Ammonia	5.4 ^{*1}	10 ^{*1}	7.2 ^{*4}	15—28 ^{*5}		
R32	7.6 [†]	9 [†]	5 [†]	13.3—29.3 ^{*6}		
R1234yf	6.2 [†]	6 [†]	1 [†]	6.2—12.3 ^{*6}		

*1 From Ref. 3.5.5), Table E.1 (0.005ft3 sphere; E=10J, normal condition).

*2 From Ref. 3.5.5), Table D.1.

*3 From Ref. 3.5.14), Detonation limits obtained for confined tube.

*4 From Ref. 3.5.16)

*5 From Ref. 3.5.17)

*6 From Ref. 3.5.18)

† This work.

参考文献

3.5.1) ASHRAE: Designation and Safety Classification of Refrigerants, ANSI/ASHRAE Standard 34-2007 Addendum ak (2010).

3.5.2) European Commission: “Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council on Certain Fluorinated Greenhouse Gases”, COM(2012) 643 final, (2012).

3.5.3) K. Takizawa et al.: “Flammability Assessment of CH₂=CFCF₃: Comparison with fluoroalkenes and fluoroalkanes”, Journal of Hazardous Materials, 172 1329—1338 (2009).

3.5.4) ISO 6184-2: Explosion Protection Systems— Part 2: Determination of Explosion Indices of Combustible Gases in Air, (1985).

3.5.5) NPFA: NFPA 68, “Guide for venting of deflagrations 2007 Edition”, NPFA (2007).

3.5.6) M. Metghalchi, and J. C. Keck:

Combustion and Flame, 38 143–154 (1980).

3.5.7) Hill, P. G., and Hung, J.: “Laminar Burning Velocities of Stoichiometric Mixtures of Methane with Propane and Ethane Additives” Combustion Science and Technology, 60: 7–30 (1988).

3.5.8) Pfahl, U. J., Ross, M. C., and Shepherd, J. E.: “Flammability Limits, Ignition Energy, and Flame Speeds in H₂–CH₄–NH₃–N₂O–O₂–N₂ Mixtures” Combustion and Flame, 123: 140–158 (2000) .

3.5.9) Gordon, S., and McBride, B. J.: “Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications,” I. Analysis, NASA RP-1311 (1994).

3.5.10) Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. Kondo, S., and Sekiya, A.: “Burning Velocity Measurement of Fluorinated Compounds by the Spherical-Vessel Method,”

- Combustion and Flame, 141: 298—307(2005).
- 3.5.11) Takizawa, K., Tokuhashi, K., Kondo, S., Mamiya, M., and Nagai, H.: “Flammability Assessment of CH₂=CFCF₃(R-1234yf) and its Mixtures with CH₂F₂ (R-32),” 2010 International Symposium on Next-generation Air Conditioning and Refrigeration Technology, Tokyo (2010).
- 3.5.12) S. Kondo, K. Takizawa and K. Tokuhashi: “Effects of temperature and humidity on the flammability limits of several 2L refrigerants, J. Fluorine Chem., 144 130-136 (2012) .
- 3.5.13) V. Zimont, “Gas premixed combustion at high turbulence. Turbulent flame closure combustion model”, Experimental Thermal and Fluid Science, 21 179-186 (2000).
- 3.5.14) Sam Mannan, ed.: Lee’s Loss Prevention in the Process industries, 3rd ed., Elsevier, 2-17 12 (2005)
- 3.5.15) American Society for Testing and Materials: Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals, ASTM E 659-78 (2005)
- 3.5.16) ISO/DIS 817:2010: Refrigerants - Designation and safety classification, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, (current DRAFT DFS/ISO/FDIS 817:2012).
- 3.5.17) 高圧ガス保安技術(第 8 次改訂版): 高圧ガス保安協会, (2011)
- 3.5.18) 日本フルオロカーボン協会: 特定フロン (CFC/HCFC) およびフルオロカーボン類の環境・安全データ一覧表, <http://www.jfma.org/database/table.pdf> (2013)

4. 日本冷凍空調工業会の取り組み

4-1. ミニスプリットリスクアセスメント SWG の進捗

～住宅用エアコンのリスク評価結果および業務用小型スプリットエアコンの考察～
高市 健二

日本冷凍空調工業会 ミニスプリットリスクアセスメント SWG

4.1.1 リスクアセスメントの概要

R410A を使用しているミニスプリットエアコンでの地球温暖化防止を目的とした代替冷媒としては、R32 単体と R1234yf に R134a や R32 等を混合した冷媒が提案されている。ミニスプリットリスクアセスメント SWG ではこのような冷媒を使用した場合に問題となる安全性の課題抽出と対策立案を目的として、単体の R32 と単体の R1234yf および自然冷媒の代表である単体の R290 の比較を中心にリスクアセスメントを推進している。

リスクアセスメントは 2000 年当時に「プロパン使用ルームエアコンのリスクアセスメント」^{4.1.1)} で試行された着火源の存在と可燃域の存在が、同時に成立する確率を FTA によって計算することで評価した。

リスクアセスメントは着火源の存在と可燃域の存在が、同時に成立する確率を FTA によって計算した。

なおリスクアセスメントの進め方は 2000 年当時からの変化もあり、経済産業省が発行している「リスクアセスメントハンドブック実務編」^{4.1.2)} をできうる限り参照した。図 4.1.1 にリスクの評価、見積もり、低減を合理的かつ効果的に表現する手法としての R-Map に基づいた消費生活用製品に適用されるマトリクスを示す。

発生頻度	5 (件/台・年) 10 ⁴ 超	頻発する	C	B3	A1	A2	A3	A領域
	4 10 ⁴ 以下 ～10 ³ 超	しばしば発生する	C	B2	B3	A1	A2	
	3 10 ³ 以下 ～10 ² 超	時々発生する	C	B1	B2	B3	A1	
	2 10 ² 以下 ～10 ¹ 超	起りそうにない	C	C	B1	B2	B3	
	1 10 ¹ 以下 ～10 ⁰ 超	まず起り得ない	C	C	C	B1	B2	
	0 10 ⁰ 以下	考えられない	C	C	C	C	C	
			無傷	軽微	中程度	重大	致命的	
			なし	軽傷	通院加療	重傷	入院治療	死亡
			なし	製品発煙	製品発火	製品焼損	火災	火災 (建物焼損)
			0	I	II	III	IV	
			危害の程度					

図 4.1.1 消費生活用製品に用いる R-Map

4.1.2 着火源の想定と着火性評価

4.1.2.1 着火源となる電装品

ミニスプリットエアコンが使用される環境に R32 冷媒が漏洩し可燃性雰囲気となった場合の着火性の評価試験結果については、1998 年に ADL から報告書 DOE/CE/23810-92 が AHRI に提出され web に公開されている^{4.1.3)}。

この web 文献では、R32 可燃性雰囲気中で、以下の着火源が検討された。高压電源のアークや異常に高温となった電線、裸火及び 120V または 240V 電源での過大な圧縮機電動機の電流を遮断する場合は着火した。一方、壁面スイッチ、電動機、電動ドリル、ハロゲン電球、低電圧アーク及び 120V での通常負荷電流によるスパークでは着火しなかった。最も大きいエネルギーが発生すると想定される、主回路用電磁接触器で発生する火花の着火性評価については、ADL の評価結果は、20 回の開閉試験で非着火と判定しているが、IEC 基準とは異なっている。

一方、日本の製品に用いられている電磁接触器の接点は、通常わずかな隙間しか持たないカバーで囲われている。最近の(独)産業総合研究所の発表では、接点周りが 3mm 程度の隙間を持つカバーで覆われた 12kVA 定格容量の電磁接触器では、火炎伝播が起きないことが確認された^{4.1.4)}。

これらの電気火花による着火の評価は主に R32 での結果であるが、R1234yf 及び R1234ze は、その最小着火エネルギーが R32 より大きいいため、更に大きい接点容量の部品まで着火しないと考えられる^{4.1.5), 4.1.6)}。

4.1.2.2 室内及び室外機周辺の着火源(主に住宅)

着火源の存在は、部屋の用途により大幅に異なるが、以下住宅用途及び厨房機器の使用される小規模業務用店舗で用いられている着火源を検討する。

- (1) 裸火：ガス機器や蠟燭、薪、炭等の固形燃料、たばこ及びライター等が有り、炎が発生しているものは基本的に微燃性冷媒の着火源となり得る。しかしガスコンロのように炎による

上昇気流が生成する場合には、滞留冷媒の濃度低下を引き起こし、さらに上昇気流の速度が冷媒の燃焼速度を超える場合は、火炎が吹き飛び、着火や火炎伝播は起こりにくい^{4.1.7)}。また、炎を発していないタバコの火や、圧電式のライターでは、R32の着火には至らないと評価されている^{4.1.8)}。

- (2) 着火装置：石油やガス燃料の着火装置には、ピエゾ素子方式、マグネトー、高電圧発生装置によるアーク、フリントがある。このような炭化水素系ガスの着火用に用いられている着火装置の電気火花、フリントの火花やニクロム線の着火装置では、R32は着火しない^{4.1.3)}。
- (3) 電気機器：着火源となる電気機器としては、大きなインダクタンスを持つ機器の通電開時に接点間に発生するアーク放電火花やショート時の火花が考えられる。また大容量のコンデンサが接続された回路や電源投入時に発生する大電流が接触部を通過する時のエネルギー集中により発生する発熱で、接点の熔融やスパッターリングによる火花も着火源になると考えられる。なおブラシモーターのすり減ったブラシ接点から発生する火花も考えられるが、ケーシングの外部との隙間が消炎距離より小さい場合や全閉型の場合は着火しない。
- (4) 静電気：日常空間での静電気の帯電は、一般的には合成材料などの摩擦で起こり、材質による静電容量と相対湿度との相関から絶縁破壊電圧まで帯電する。相対湿度が小さい場合、凡そ12kVまで帯電する可能性があり、静電容量を100PFとした場合、放電エネルギーは7.2mJである^{4.1.10)}。またIEC61000-4-2の第4-2部の試験条件であるRH7%程度の乾燥した状態では、15kV程度まで昇圧する可能性もあり、この場合の放電エネルギーは11.3mJ程度に達する。通常、冬季にドアノブと人体間での放電や、衣類を脱ぐ場合に発生する放電では、1mJ程度である。一般的に最小着火エネルギーで可燃性気体が着火する条件は、非常に細い電極の放電部分が突き出した先端部以外は、消炎距離以上の間隔を保ち、先端部が顕著な冷却の影響を与えない程度、離れた状態に限られる。また空気の絶縁性能は、

3,000V/mmと言われており、電極間の距離が小さいと冷却の影響で、火炎が伝播しないので、微燃性冷媒が静電気では着火する可能性は極めて小さい。

以上の考察から着火源としては、裸火を主にリスクアセスメントを考えた。

4.1.3 可燃域の検討結果

4.1.3.1 可燃空間について

今回のリスクアセスメントで仮定した空間は、2000年当時に試行された「プロパン使用ルームエアコンのリスクアセスメント」^{4.1.1)}で設定された空間を見直したが、適切な仮定が見当たらず従来の空間を踏襲した。リスクアセスメントにもっとも重要なエアコン使用時の室内空間としては、漏洩空間を床面積7m²、高さ2.4mの小部屋とし、室内機の設置位置を床面からの高さ1.8mに設定した。図4.1.2に室内空間の概要を示す。また物流時の仮定としては、建築基準法に定められている準耐火構造の倉庫を設定した。容積が狭く、リスクが高いと考えられる準耐火構造の倉庫は、一室が300坪(1000m²)以下となり、エアコンはこの大きさの倉庫1000m²に10000セット保管されている状態を仮定した。

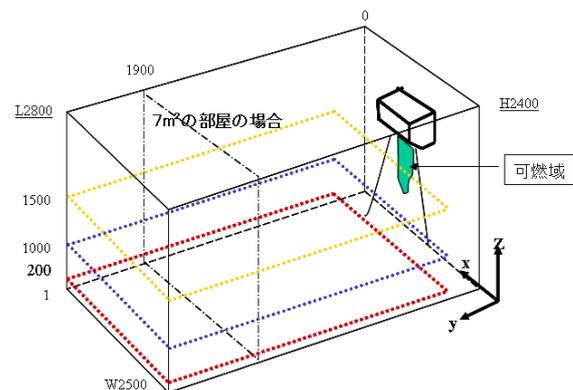


図 4.1.2 室内空間

4.1.3.2 可燃域の生成

微燃性冷媒のリスクアセスメントを行っていく上で重要となる可燃域の生成については、2000年当時に「プロパン使用ルームエアコンのリスクアセスメント」^{4.1.1)}で計算したデータと同じ手法で得

られた R32 の値を、簡易的に見直すことで得た。一部の条件について、東京大学でシミュレーションを行った結果は簡易的に求めた値と、おおむね一致した^{4.1.11)}。今回のリスクアセスメントに関しては、表 4.1.1 に東大の結果から求めた値と、簡易的に求めた値を整理して、着火の確率を可燃空間体積・時間とし求めた。

表 4.1.1 可燃空間体積・時間の値

冷媒	No	液れ高さ m	漏洩量 kg	液れ流量 g/min	対流	可燃空間体積・時間 m ³ ・min	R290 相当No	
R32	1	0.5	0.5	250	無	312		
	2	0.5	1	250	無	89.65	9	
	5(修正前)	1.8	1	250	無	0.022		
	5(修正後)	1.8	1	250	無	0.024	11	
	27	1.8	1	250 (1 m ³ /min)	有:サーキュレータ	3.68907E-06	7	
	22	1.8	1	250 (10 m ³ /min)	有:換気ファン	2.8619E-07	12	
	20	0.1	1	250 (1 m ³ /sec)	有:横風	0.00807395	8	
	3	0.5	0.125	60	無	116.21		
	4	0.5	0.25	60	無	884.11		
	9	0.5	0.5	60	無	8511.04		
R290	6(修正前)	1.8	0.25	60	無	213.48		
	6(修正後)	1.8	0.25	60	無	213.48		
	11	1.8	0.5	60	無	7156.28		
	7	1.8	0.5	60 (1 m ³ /min)	有:サーキュレータ	14.06		
	12	1.8	0.5	60 (10 m ³ /min)	有:換気ファン	1.1		
	8	0.1	0.5	60 (0.5 m ³ /sec)	有:横風	0.775		
	注) 1. 空白部分は、データが無い為、推定値 2. 赤字部分は、No11に対するNo5の比率を各対応する可燃空間体積・時間に掛けた値 3. 青字部分は、No2に対するNo9の比率をNo8の可燃体積・時間に掛けた値							

4.1.4 サービス時、据付け時のアンケート調査

据付け・修理時の冷媒漏洩や火気の使用実態を、工業会が関係する工事業者や修理業者にアンケート調査し、約 600 件近い回答を得た。

冷媒漏洩や火気使用の発生率は、以下の通りである。冷媒漏洩は据付け時 0.77%、サービスでも 0.74%とかなり整合性のある値となった。ただし、冷媒チャージ時や回収時の冷媒漏洩はさらに大きな数字となったが、チャージホースや接続ジョイントを脱着する時の微小漏れも、冷媒漏洩と記載された可能性が高く、冷媒漏洩の実態としては約 1/100 と言う数字が妥当と考えられる。また、火気使用ではサービス作業現場での喫煙率が 1.3%、喫煙以外での火気の使用率が 4.2%であった。サービス現場では配管のロウ付け作業が必要なケースがあるため、バーナーやバーナーへの着火ライター等の火気の使用が想定され火気の使用率の割合が上がったと予想される。喫煙については後述する。

4.1.5 リスクアセスメントの結果と見直し

4.1.5.1 リスクアセスメントの結果

微燃性冷媒のひとつである R32 と R290 の物流、据付け、使用、サービス、廃棄の各ステップでの現状でのリスクアセスメント結果を表 4.1.2 に示す。

表 4.1.2 リスクアセスメント結果

分類	リスク：着火確率	
	R32現状	R290現状
物流	$1.3 \times 10^{-16} \sim 2.0 \times 10^{-14}$	$1.9 \times 10^{-8} \sim 5.0 \times 10^{-6}$
据付け	$6.1 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-5}$
使用	$1.3 \times 10^{-13} \sim 2.5 \times 10^{-9}$	$6.1 \times 10^{-9} \sim 1.1 \times 10^{-4}$
サービス	$1.8 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-6} \sim 9.3 \times 10^{-6}$
廃棄	4.5×10^{-9}	$1.8 \times 10^{-5} \sim 1.3 \times 10^{-4}$

リスクアセスメント結果の値は NITE の資料によると「家電製品の重大事故発生確率の目標は 10-8 台/年 (100 万台ベース)」と示されている。国内の業務用、家庭用エアコンの総台数は約 1 億台であり、目標は計算上 10^{10} 台/年以下の数字となる。使用時の着火確率は、R290 が $6.1 \times 10^{-9} \sim 1.1 \times 10^{-4}$ であるのに対し、R32 では $1.34 \times 10^{-13} \sim 2.52 \times 10^{-9}$ となり、目標より少し小さな値となる場合もあるが、かなり安全性は高い値を示す。一方、据付けやサービスに関しては R32 でも、それぞれ $6.1 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ や $1.1 \times 10^{-6} \sim 5.5 \times 10^{-6}$ と小さな値であり、何らかの対応が必要と考える。この目標となる 10^{10} 台/年以下の数字は一般人に対して、着火燃焼による図 4.1.1 のリスクマップのマトリクスでのハザードが、全て致命的、危害の程度が (IV) と考えられる建物焼損の火災事故を発生すると仮定した場合に要求される値である。

なお製造ステップのリスクアセスメントは、各社で工場設備が異なることや製造ノウハウの流出を招くことから、各社個別に実施することとした。

以下、全ステップの中からサービスのステップについてリスクアセスメント算出の経過を少し詳しく見ていく。

4.1.5.2 サービス時のリスクアセスメント算出と見直し

R32 のサービス時のリスクアセスメントを FTA ベースで行った。まず、R290 の FTA を R32 に置き換えて着火確率を求めた。冷媒の種類を置き換えるにあたり、冷媒物性に直接関係する 2 つの項

目の数値を変更した。一点目は表 4.1.1 に記された可燃になる空間体積と持続時間であり、R32 で算出すると R290 の約 1/10 となる。二点目は「延焼する確率」であり、R290 の報告書によると R32 を対象とした ADL の値を 1000 倍していることから (R290 の MIE が R32 の 1/1000 であるため)、今回は ADL の値をそのまま使用した。上記 2 項目を変更した結果、着火確率は $1.8 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6}$ となり、R290 と同等であった。(R290 : $1.7 \times 10^{-6} \sim 9.3 \times 10^{-6}$) これは、サービスのリスクアセスメントではサービスマンの喫煙による着火の割合が大きく、全体の数値に対して支配的となっているためである。上記 2 項目を変更しても、喫煙に関する項目の確率は変化しないことから、全体としての変化も少ない結果となった。

表 4.1.3 サービス時の着火リスク確率

項目	R32		R290	
	未対策	対策	未対策	対策
サービス時の着火確率	1.8×10^{-6} $\sim 9.0 \times 10^{-6}$	1.7×10^{-10} $\sim 4.0 \times 10^{-10}$	1.7×10^{-6} $\sim 9.3 \times 10^{-6}$	2.3×10^{-7} $\sim 5.5 \times 10^{-7}$
R290比	100/103	1/1400	—	—

諏訪東京理科大の最近の検討では、R32 のような微燃性冷媒は、煙草の火では着火しないし、圧電式のライターの火でも着火しないことが判って

いる^{4.1.8)}。それら検討結果を FTA に反映させ、またライターの火が点いている時間は喫煙時間に対して短時間であるため、時間の概念を入れて FTA を見直した。喫煙による着火確率の項目に「サービス時間に対する喫煙時間の割合」と「喫煙中にライターを着けている時間の割合」、「可燃域内の着火源存在確率 (着火源が圧電ライターでない割合)」を追加することで、オイルライターやマッチ等での着火に限定した。

その結果、着火確率は $1.7 \times 10^{-10} \sim 4.0 \times 10^{-10}$ となり、約 1/1400 となった。結果を表 4.1.3 に整理し、また見直した FTA を図 4.1.3 に示す。

4.1.6 見直しリスクアセスメントの結果

前章で述べたサービスのステップと同じように、物流、据付け、使用、廃棄の各ステップで FTA を見直したリスクアセスメント結果の値を表 4.1.4 に示す。

対策を行い、見直した着火確率の値はサービス時が最も大きな値である 4.0×10^{-10} となり、据付けや廃棄でも同じような値を示す。この値は、国内でのエアコン台数から導き出した目標値の 10^{10} 台/年以下の数字よりは、大きな値であるが、マニュアルや手順書に基づき責任と注意を持って行う作業であり、職業人として要求される目標値が 1/10

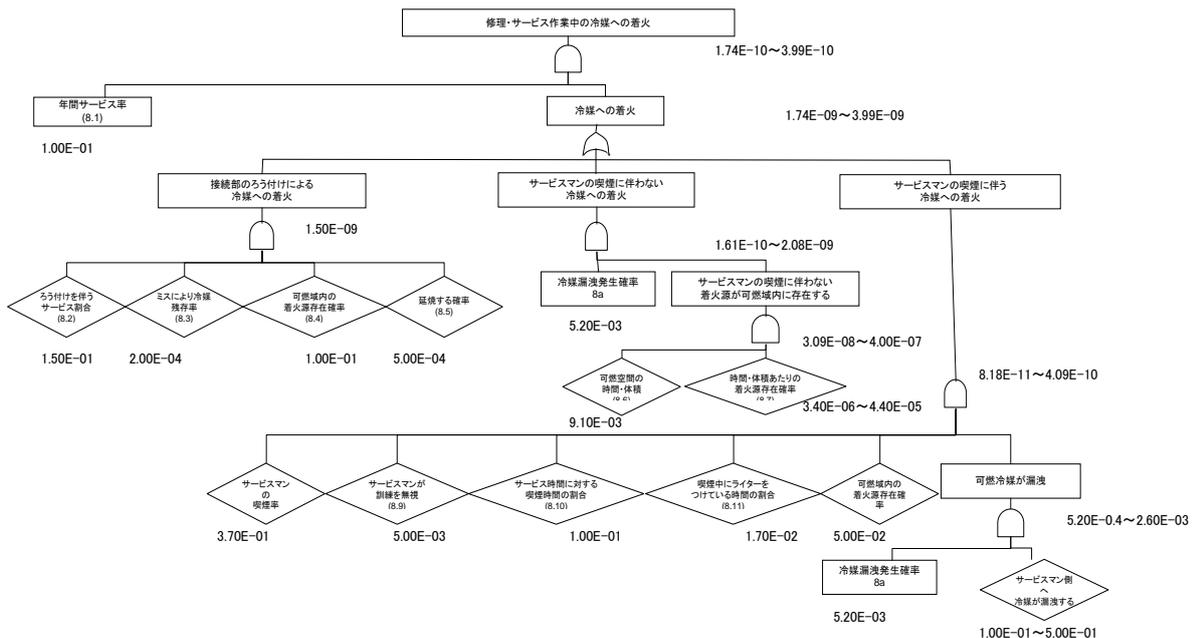


図 4.1.3 サービス時の FTA (対策見直し)

から 1/100 程度大きくなっても、実際には安全に作業できると考える。しかし、後述するようにマニュアルや手順書などを整備し、着火率を下げていく必要がある。

表 4.1.4 見直しリスクアセスメント結果

分類	リスク：着火確率	
	R32現状	R32対策
物流	$1.3 \times 10^{-16} \sim 2.0 \times 10^{-14}$	$3.3 \times 10^{-19} \sim 4.6 \times 10^{-16}$
据付け	$6.1 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-11} \sim 3.2 \times 10^{-10}$
使用	$1.3 \times 10^{-13} \sim 2.5 \times 10^{-9}$	$5.7 \times 10^{-15} \sim 1.1 \times 10^{-10}$
サービス	$1.8 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-10} \sim 4.0 \times 10^{-10}$
廃棄	4.5×10^{-9}	3.3×10^{-10}

4.1.7 リスクの再抽出検討

ここまで述べてきた FTA は物流、据付け、使用、サービス、廃棄の各ステップで通常起こりやすい条件、また比較的予想される条件に基づいてリスクを考えてきた。

一方、予想し難い条件何時いても事象の再抽出を行った。

(1) 通常予想される範囲外の起こりにくい条件、過小な空間、大量の漏洩、強度の着火源。

2 畳のキッチンに 10 畳用エアコン設置、修理や設置時に作業員が充填冷媒量を 2 倍間違えて充填し、エアコン使用前に冷媒漏洩。

(2) 地震、火災、津波など自然災害が生じた時に、自然災害の被害以上に微燃性冷媒によって、拡大被害が生じそうな条件。

地震時に倉庫で多数のエアコンが落下し、配管折れから大量の冷媒漏洩、引火し倉庫火災が発生。

(3) 人間の過誤によって、被害が止められないか拡大する状況に陥る条件。

冷媒の大量放出で酸欠状態になり、誤って大容量のブレーカを落とした時に着火爆発。

SWG メンバーより物流、据付け、使用、サービス、廃棄の各ステップで 34 件のリスクを再抽出し、1 件 1 件議論を重ねた。リスクの例としては、「日本や東南アジアでよく見かける家電小売店に付属した小倉庫で、落下や衝突により微燃性冷媒が漏れた小倉庫に入り、煙草を吸うために火をつけ着火爆発した」とのストーリーがあった。しかし、通常製品が落下や衝突をしている場合に煙草を吸う行為は行わないことから、このストーリー退けら

れた。

一方、「家電小売店がエアコン設置のために、小型のバンにエアコンを積み移動中に、配管折れによって冷媒が噴出し、運転者が煙草を吸うために火をつけ着火爆発した」とのストーリーは輸送中の配管折れがどの程度生じるのかも含め、FTA で見直すこととした。

以上のように、34 件について議論した結果、再抽出されたリスクについて FTA 作成に至るストーリーは、最後の小型のバンしかなかった。このストーリーを FTA で見直したが、着火リスク確率が充分低いことが判った。大筋としては 5 章で議論したエアコンの物流、据付け、使用、サービス、廃棄の各ステップの FTA の値は、常識的な範囲にあり、大きく変わる条件はほとんどないことが判った。

4.1.8 有害物質発生のフィジカルハザード評価

以上、微燃性冷媒が漏洩して着火燃焼し、火災が発生するフィジカルハザードについて述べてきた。

しかし従来の R410A や R22 などの不燃性冷媒も含めフッ素系冷媒では、燃焼機器や高温表面との接触により、着火燃焼しない場合でも有害な化学物質が発生することが知られている。最新の研究成果として今村らの文献では、反射式石油ストーブや石油ファンヒーターの暖房機器に、壁掛けエアコンから冷媒が漏洩すると、暖房機器との接触によりフッ酸が限度 3ppm を超えて発生することが判った^{4.1.12)}。この傾向は R1234yf、R32 および R410A (現行冷媒) のいずれでも、大きく差はなかった。

一方、冷媒の種類に関係なく、反応したフッ酸発生によって人に危害が生じるには、(1) フッ酸が発生すること、(2) 発生したフッ酸が人の存在する所まで到達すること、(3) そのフッ酸の刺激に対して、回避行動がなされないこと。以上の 3 条件が揃った場合 (和集合) で、なおかつフッ酸の発生量が限度である 3ppm の数十倍以上の高濃度となる場合に、重大な事故発生に繋がる。

ミニスプリットリスクアセスメント SWG 内で

のインタビュー結果から、エアコンのクレームとしてフッ酸発生での異臭とは同定できないが、エアコンでの異臭騒ぎは過去から存在することが知られている。しかし R410A や R22 が漏洩して燃焼機器や高温表面との接触があり、有害なフッ酸やホスゲンが発生し、異臭騒ぎが生じていたとしても、過去 20 年以上これらの燃焼生成物が重症や入院治療を要するような重大な危害 (Ⅲ) に繋がったことはないようである。一般的論では、フッ酸の刺激に対して回避行動の取れない幼児や寝たきりの高齢者は多く存在するが、そのような人々がエアコンと燃焼機器が同時使用された空間に独立して存在する機会は極めて少ないので、重大な危害 (Ⅲ) に繋がらないのではないかと想像される。

燃焼機器で R1234yf や R32 が急速に燃焼する現象は生じなくても、現行 R410A も含め、冷媒が漏洩した場合に燃焼機器や高温表面との接触があると、フッ酸などの有害物質発生フィジカルハザードは厳しいことから、微燃性の A2L 冷媒を使う場合にも、この事象に対して今まで以上の注意喚起が必要と考えられる。

4.1.9 今後の課題

FTA に基づき微燃性冷媒を使用する場合の課題を抽出した。物流、据付け、使用、サービス、廃棄の各ステップで、据付けやサービスに関してリスクが高いことが判明し、このリスクの高さの要因のひとつとして、煙草の火やライターが着火源として仮定されていた。この着火源については、諏訪東京理科大での検討結果から、リスクアセスメントの見直しを行った。

またリスクの再抽出や、リスクを下げるためのマニュアル改訂の検討も行っている。具体的には冷媒を R22 から R410A に冷媒転換した時に日本冷凍空調工業会が発行した「ルームエアコンの冷媒配管施工・サービス要領」(工業会内部資料)をベースとして、サービスマニュアルや据付け説明書への注意喚起など、実施できる対策の提案を行っていく。なおこの内部資料は工業会に所属する企業には配布され、各企業は自社の据付け状況やサービス状況を勘案し、各企業の据付けマニュアルやサービスマニュアル、手順書などに内容が反映

されることとなる。

廃棄に関しては、ミニスプリットエアコンが家電リサイクル工場に持ち込まれることから、リスク確率が高くても管理されたリサイクル工場内では問題が発生しにくいと考える。実際リサイクル工場は床面積が広く、換気など空気の動きがあるため、冷媒が滞留しないので比較的风险は低い。ただし、冷媒回収機の筐体内で冷媒が漏洩して可燃濃度に到達し、その時に回収機内の電気部品が故障により発火すれば着火燃焼すると考えられる。その課題に対し、冷媒回収機自体に換気装置を設置することや、冷媒回収用圧縮機の駆動用電気回路の故障時でも大電流が流れないように、インバーター化する等の対策を提案していく。

4.1.10 まとめ

ミニスプリットリスクアセスメント SWG では安全性の課題抽出と対策立案を目的として、微燃性冷媒の R32 と強燃性冷媒の代表である R290 の比較を中心にリスクアセスメントを行なった。リスクの高いステップについてはサービスマニュアルや据付け説明書への注意喚起など、実施できる対策の提案を行っていくためのベースを作成中である。今後も微燃性冷媒リスクアセスメント研究会に参画している東京大学や諏訪東京理科大学、産業技術総合研究所での検討結果から FTA の精度を高めていく一方、危害の程度についても明らかにしていく。以上の取組みにより、さらに精度の高いミニスプリットエアコンのリスクアセスメントとその対応を推進する。

謝辞

本報告は日本冷凍空調工業会に設けられたミニスプリットリスクアセスメント SWG のシャープ(株)上野円氏、ダイキン(株)大西晴夫氏、平良繁治氏、山田剛氏、東芝キャリア(株)山口広一氏、日立アプライアンス(株)高藤亮一氏、(株)富士通ゼネラル藤利行氏、三菱電機(株)平原卓穂氏と牧野浩招氏との調査研究成果を筆者がまとめたものである。9名の委員に感謝申し上げる。また事務局として労をとって頂いた松田部長、長谷川課長(日本冷凍空調

工業会事務局)にも改めて感謝申し上げます。

参考文献

- 4.1.1) 八尾ら,「プロパン使用ルームエアコンのリスクアセスメント」2000年 代替冷媒と環境 国際シンポジウム2000(神戸シンポ),
- 4.1.2) 「リスクアセスメントハンドブック実務編」2011年6月 経済産業省商務流通グループ
- 4.1.3) Goetzler 等, Risk Assessment of HFC-32 and HFC-32/134a(30/7wt%) in split system residential heat pumps:DOE/CE/23810-92, ADL
- 4.1.4) 滝澤ら, Study on Minimum Ignition Energy of Mildly Flammable Refrigerant, 産総研, 2011
- 4.1.5) Minor 等, Flammability Characteristics of HFO-1234yf, AIChE Process Safety Progress (Vol.29, No.2)
- 4.1.6) Dean Smith 等, Determining Minimum Ignition Energies and Quenching Distances of Difficult to ignite Components, Journal of Testing and Evaluation, Vol.31, No.3
- 4.1.7) 本多, 住宅用ガスコンロに設置された鍋の上昇気流性状に関する研究, 大阪大学建築環境工学部卒業論文
- 4.1.8) Imamura et al., Evaluation of Fire Hazards of A2L Class Refrigerant, 2012, The International Symposium on New refrigerants and Environmental Technology.
- 4.1.9) Minor 等, Next Generation Low GWP Refrigerant HFO-1234yf Part 2, ASHRAE meeting N.Y. Jan 2008
- 4.1.10) コンパクト静電気ハンドブック, 静電気学会編
- 4.1.11) Hattori et al., Evaluation of refrigerant leakage, 2012, The International Symposium on New refrigerants and Environmental Technology,
- 4.1.12) 今村ら, 微燃性冷媒搭載空調機器と化石燃料系暖房器の同時使用におけるフィジカルハザード評価, 日本冷凍空調学会論文集 Vol.29 No.4, pp.401-411, 2012.

4-2. ビル用エアコンマルチリスクアセスメント SWG の進捗

～ビル用マルチエアコンの第一次リスク評価結果と今後の課題について～

矢嶋 龍三郎

日本冷凍空調工業会 ビル用マルチエアコンリスクアセスメント SWG

4.2.1 はじめに

我国における空調機冷媒による温暖化効果低減のため、学会、官界、業界が連携し、R32、R1234yf、R1234ze 等、低 GWP 微燃性冷媒を使用した場合のリスク評価や、リスク低減のための安全方策を検討している。

本サブワーキングにおいては、これら低 GWP の微燃冷媒を使用したビル用マルチのリスクアセスメントを、第一次と第二次に分け、段階的に活動を進めている。概略日程を図 4.2.1 に示す。リスクアセスメントは、図 4.2.2 に示すライフステージ毎に行っている。

第一次リスクアセスメントでは、市場での冷媒漏洩発生確率の推定、各種着火源の評価、着火事故確率の算定方法の検討など、FTA 作成に必要な基本データや方法論を検討してきた。今回は、それらの基本データと方法論に基づき、市場で最も多く存在すると思われる設置ケースにおける着火事故発生シナリオや FTA を作成し、着火事故発生確率を推定した。本報では、その結果について報告する。

今後の第二次リスクアセスメントでは、市場で僅かにしか存在しないがリスクが大きいと思われる設置ケースを対象にリスク評価を行い、許容できないリスクがある場合につき、リスク低下のための安全対策を提案する。

2013 年度末には、ビル用マルチにおいて微燃性冷媒を安全に使用するための安全ガイドラインを策定する予定である。



図4-2-1 A2L冷媒を用いたビル用マルチのリスクアセスメント日程



図4-2-2 リスクアセスメントで対象とするライフステージ

4.2.2 ビル用マルチエアコンの特徴

図 4.2.3 に、ビル用マルチエアコンの特徴を示した。最大の特徴は、冷媒量が多く、室内で冷媒漏洩した場合、冷媒系統の全ての冷媒が一台の室内機から放出され得ること、である。冷媒配管の接続箇所が多いので、配管施工後の冷媒漏洩チェックは、正圧での気密試験、負圧での真空保持チェック、と二重に実施され、厳しい漏洩チェックがなされている。また、通常、据付・修理を行うのは専門技術者や高レベルのサービスマンが当たるため、作業ミス発生は抑制されている。

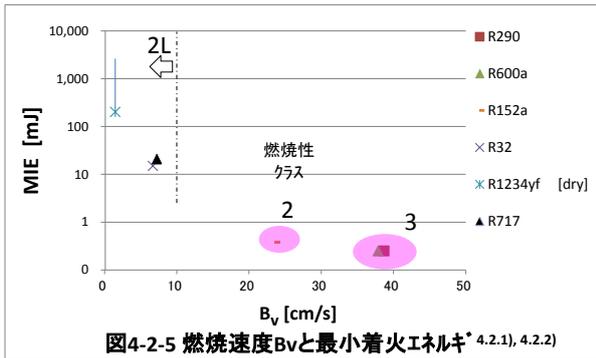
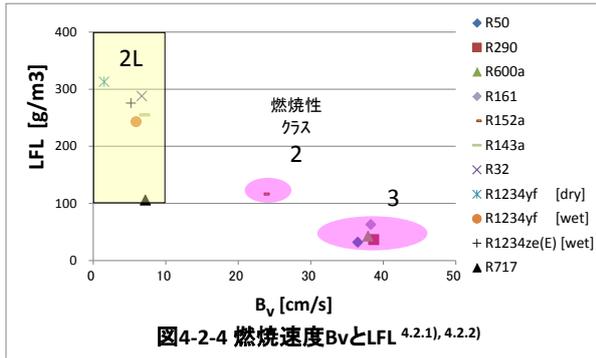
- ▶ 冷媒充填量が大きく、漏洩時には1室に冷媒全量が漏れる可能性が有る。
- ▶ 弁、容器、センサー等、冷媒配管の接続箇所数が多い。
- ▶ 配管の気密や冷媒漏洩が、厳密に検査される。
- ▶ 据付、修理・保守作業者の技能レベルは比較的高い。
- ▶ 冷暖同時、水冷、氷蓄熱等、多様なシステム構成を有する。
- ▶ 室外機、室内機シリーズとも、能力の範囲が広い。

図4-2-3 ビル用マルチシステムの特徴

4.2.3 A2L 冷媒の特徴

図 4.2.4, 図 4.2.5 に、各冷媒の燃焼特性を元に、燃焼速度 B_v と他の指標との関係を示した。データの多くは滝澤に拠った^{4.2.1), 4.2.2)}。

図 4.2.4 のように、 B_v が小さくなると、燃焼下限界 LFL も A2 や A3 冷媒に比べて高くなり、漏洩時の可燃濃度空間発生の確率が著しく低下する。更に、図 4.2.5 のように、 B_v が小さくなると、最小着火エネルギー MIE が A2 や A3 冷媒に比べて増大するとともに、消炎隙間が大きくなる。これにより、電気接点を囲むカバーの隙間が一定値より小さい電気部品は消炎効果により着火しない。また、漏れ穴から噴出する噴流上の冷媒ガスは燃焼速度に比較して速度が速いため裸火でも着火しないなど、我々が日常経験しているプロパンガスに比べ、着火源となり得る範囲が限定された範囲に留まることになるため、リスクアセスメント時に



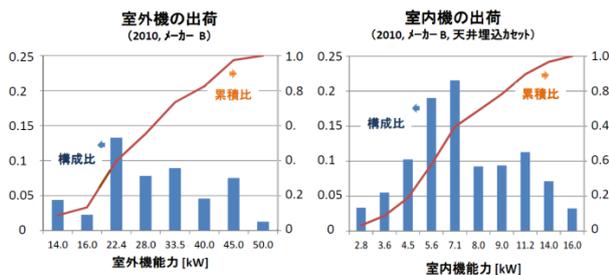
は着火源を特定することが重要となる。

4.2.4 第一次リスクアセスメントの結果

(1) 代表モデルの設定

ビル用マルチエアコンでは、システム容量が5馬力から50数馬力まで広範囲であり、それに応じて冷媒量の大きさも数kgから数10kgまで変化する。室内機も1馬力から10馬力まであり、それに応じて部屋の大きさも部屋の区割りも、室内機の形態も天井埋込型から床置型まで多様なケースが存在する。

出荷先業種は事務所が最も多いので、設置先の業種は事務所とする。室内機形態は、天井埋込型の4方カセットの出荷台数が最も多い。事務所向けに出荷された室外機、4方カセット型室内機的能力分布をみると図4.2.6のようになる。室外機は、22.4kWと33.5kWのユニットが連結されているケースが、室内機は、7.1kWのユニットが中央値を



とることが判る。これらから、事務所の代表的モデルとしては、室外機56kWに天埋カセット型室内機7.1kWが8台接続されているケースを想定した。図4.2.7に、モデルを示した。部屋の大きさを2種類考え、事務室1と事務室2を想定した。表4.2.1には、モデル機の冷媒充填量を示す。モデル選定にあたっては、市場で代表的なケースであり、また、安全対策の実施効果が評価出来るケースを選択した。

空調機の国際安全規格ISO5149^{4.2.3)}の改訂作業においては、A2L冷媒を用いたビル用マルチを安全に使うための要求事項が検討されており、日本冷凍空調工業会(以下、日冷工と記す)からも多くの提案を行ってきた^{4.2.4)}。改訂案中に記されている要求事項を、表4.2.3、表4.2.4に示す。全冷媒量Mを室内機設置部屋の容積Vで割った濃度がLFLの1/5倍(RCL)を超えると、その部屋における何らかの安全対策の実施が要求される。図4.2.7の事務所モデルで必要とされる安全対策を表4.2.2に示す。

図4.2.8には、R32、R1234yfの冷媒量上限を示し、事務室1と事務室2のポイントも示した。

表4-2-1 モデルにおける冷媒充填量

		冷媒量 [kg]		
		R32	R1234yf	R410A
室外機	56[kW]	16.1	18.1	19
室内機	7.1[kW] × 4台 × 2部屋	-	-	-
配管	φ15.9	6.5	7.2	7.6
	φ9.5	3.7	4.1	4.3
合計		26.3	29.4	30.9

表4-2-2 モデルにおける冷媒量とISO5149/FDISでの限界値との関係

	事務室1		事務室2	
	R32	R1234yf	R32	R1234yf
冷媒				
床面積A [m ²]	40.6		164.7	
容積V [m ³]	109.6		444.8	
冷媒量M [kg]	26.3	29.4	26.3	29.4
M/V [kg/m ³]	0.240	0.268	0.059	0.066
要求される安全対策	>QLAV 2ヶ実施		<RCL 不要	>QLMV, <QLAV 自然換気実施

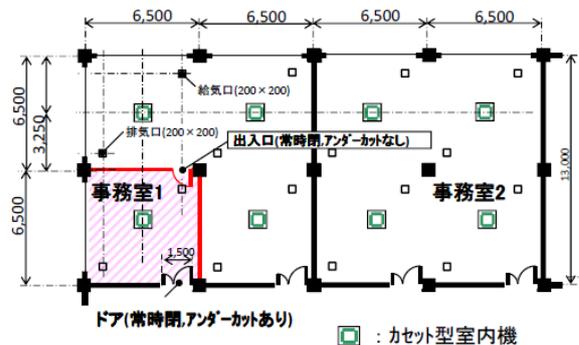


表4-2-3 各冷媒のISO5149/FDISでの冷媒量限界値

M/Vを下記と比較	R32	R1234yf	備考
RCL [kg/m ³]	0.061	0.06	Refrigerant Critical Limit, =LFL/5
QLMV [kg/m ³]	0.063	0.062	Quantity Limit with Minimum Ventilation
QALV [kg/m ³]	0.16	0.15	Quantity Limit with Additional Ventilation, =LFL/2
LFL [kg/m ³]	0.307	0.289	Lower Flammable Limit

表4-2-4 ISO5149/FDISでの安全対策要求

M/V	地下最下層以外の階	地下の最下層
< RCL	安全対策不要	安全対策不要
RCL < QLMV	自然換気開口	1つの安全対策
QLMV < QALV	1つの安全対策	2つの安全対策
QALV < LFL	2つの安全対策	禁止

【安全対策】 冷媒漏洩検知センサー設置に加え、下記。
 ①ガス検知+警報
 ②自然換気orガス検知+強制換気
 ③ガス検知+配管緊急遮断弁
 但し、動けない人がいる場合は、①のみは不可。

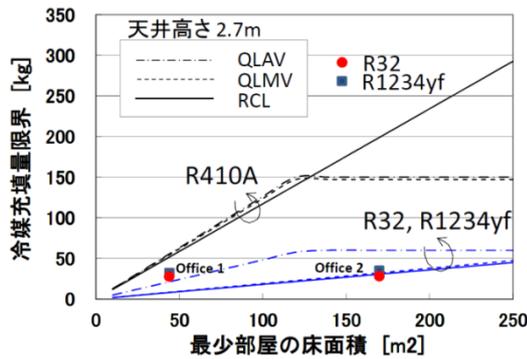


図4-2-8 ISO5149/FDISにおける冷媒充填量限界

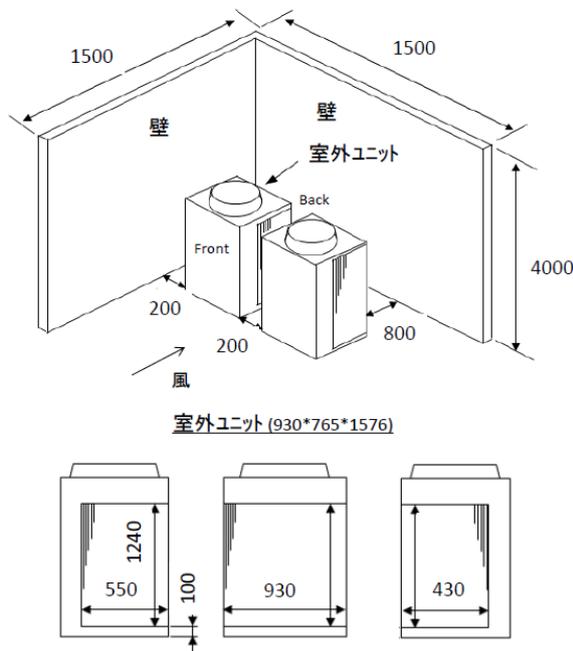


図4-2-9 室外ユニットのモデル

R410Aについては、酸欠防止のための充填量上限を示した。

事務室1では、R32, R1234yf共、安全対策2ケの実施が要求される。事務室2では、R32は安全対策

の実施は要求されないが、R1234yfでは、安全対策1ケの実施が要求される。

室外機についても、同様にモデルを作成した。図4.2.9に示した。その他、使用(室外)、廃棄では、半地下等の狭小地設置された場合も想定している。

(2) 冷媒漏洩速度別の漏洩発生件数発生確率

可燃冷媒の冷媒充填量基準を定めている国際規格は、現在 IEC60335-2-40 と、ビル用マルチについて定めた ISO5149 改訂版 A5 章であり、室内での冷媒漏洩速度については、前者では4分で全量漏れるとした場合の漏洩速度、後者では圧縮機などの振動源が無いことなどを条件に10kg/hを採用している。

実態を知る為、市場で冷媒漏洩を起こした漏れ部品を回収し、室素での漏洩速度試験により漏れ穴径を求め、求めた穴径と冷媒圧力から、冷媒漏洩速度を求めた。

市場から回収した室内機漏れ部品 22 ケでの測定結果を図4.2.10に示した。ここで、バー上の赤矢印は、顧客から「室内機から白煙が出ている」という申告によりサービスマンが緊急出動したことを示す。4件中3件が、液漏れ1kg/h弱から10kg/h

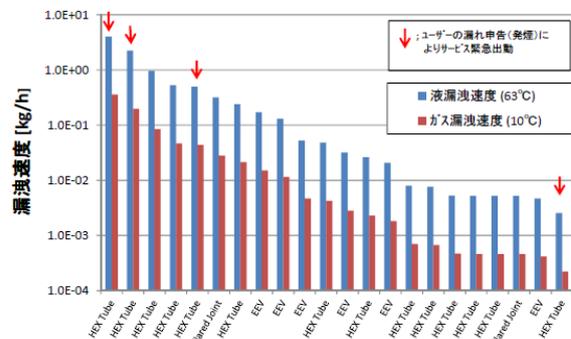


図4-2-10 室内機冷媒漏洩速度の測定結果

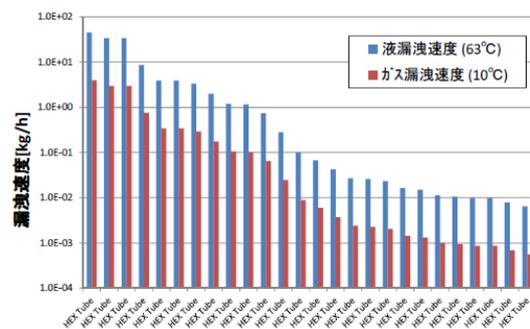


図4-2-11 室外機冷媒漏洩速度の測定結果

表 4-2-5 漏洩速度別の冷媒漏洩発生確率

急速漏れの年間申告件数、2010年度、メーカ-B

	白煙	焦げ臭	パイプに穴	申告数 Nrp
室内機	0	1	0	1
室外機	1	3	3	7

漏洩速度別の漏洩発生確率

	計	緩慢漏れ	急速漏れ	噴出漏れ
		~1[kg/h]	~10[kg/h]	~75[kg/h]
室内機	構成比率 [-]	1	0.986	0.014
	漏洩発生確率 [ppm]	350	345	5
室外機	構成比率 [-]	1	0.806	0.176
	漏洩発生確率 [ppm]	7600	6126	1338

【算出方法】

漏洩発生確率：日冷工各社の出荷シェア加重平均値
 急速漏れ件数 = 急速漏れ申告件数 Nrp × 10 (室内) or 100 (室外)
 噴出漏れ件数 = 急速漏れ件数 × 0.10 (室内), 0 (室外)
 緩慢漏れ件数 = 全漏れ件数 - (急速漏れ件数 + 噴出漏れ件数)

Nrp：ユーザーやサービスマンからの急速漏れによると思われる申告を伴った漏れ発生件数
 (例えば、ユーザーからは、白煙や焦げ臭、サービスマンからは管に穴や割れがあった等)

以下の比較的大きな漏洩速度を示し、1 件のみ 0.01kg 以下となっている。この 1 件は冷媒の急速漏れではなく、ガス欠運転で発生した水蒸気を見た顧客からの申告によると推定する。これを除いた白煙発生ケースが 10kg/h 近くの冷媒漏洩速度を示していることから、急速漏洩が起これば、白煙発生により顧客が異常に気付くケースが多いということが推察出来る。

同様の方法で、室外機の漏れサンプル 26 ケについても計測を行った。結果は、図 4.2.11 に示す。室外機については、室内機に比較して相対的に漏洩速度が高く、液漏れ 10kg/h を超えるものが 3 ケあった。

上記のサンプル数の結果からでは、ppm オーダーの速度別漏洩件数発生確率を求めることは難しい。そこで、サービスマンが扱った年間の漏れ件数全体を対象に、顧客からの「白煙、異臭」申告があった件数、または、サービスマンが「配管折れ」「熱交換器や配管に穴明き」と診断した件数を抽出し、室内機の場合はその件数の 10 倍を、室外機の場合にはその 100 倍を急速漏れ件数とした。所謂バーストリーク（噴出漏れ）は、ビル用マルチの室内機部品では無かったため、噴出漏れ件数はゼロとした。残りを 1kg/h 以下の緩慢漏れ件数と判断した。室外機では、10kg/h を超えるサンプルがあったため、急速漏れ件数の 1/10 を噴出漏れ件数とした。結果を表 4.2.5 に示した。

(3) 可燃空間発生の推測

表 4.2.6 に、室内機漏洩時における事務所 1 での可燃空間の時空積、継続時間、平均体積を示した。これらの解析は、東京大学によった。換気の無い条件 No1 に比べ、ドア下隙間 (10mm*1800mm)

表 4-2-6 事務所1でのR32漏洩時3次元濃度解析結果

No	条件			生成した可燃空間			
	機械換気	自然換気	冷媒遮断	時空積 [min*m³]	継続時間 [min]	平均体積 [m³]	濃度 *1) [%]
1	無	無	無	1.70	158	1.1E-02	11.7/11.6/11.0
2	無	有	無	0.83	158	5.3E-03	6.5/6.5/5.5
5	有	有	無	0.70	158	4.4E-03	4.0/4.0/2.8
6	無→有	有	無	0.73	158	4.6E-03	4.1/4.0/2.8
8	無	有	無→有	0.03	8	3.8E-03	1.5/1.3/0.8

*1) 床上0.01/0.6/1.5m値

表 4-2-7 R32ビル用マルチ漏洩時の可燃空間時空積値

項目	可燃空間時空積値 [m³・min]	
	事務所1	戸建
輸送保管時(倉庫内)	8.38E-03	8.68E-04
室内機据付中	8.30E-02	1.30E-04
室外機据付中	1.22E+00	1.23E-01
冷媒充填時	1.22E+05	1.26E+03
室内機運転中	7.00E-05	8.98E-07
室内機停止中	7.00E-01	8.98E-03
室外機運転中	1.22E-03	1.23E-04
室外機停止中	1.22E+01	1.23E+00
接続配管	1.22E+05	1.26E+03
修理時/冷媒漏洩ミス	1.22E+00	1.23E-01

からの自然換気のみでも大きな濃度低減効果が確認できた。ISO5149/FDIS で定められた安全対策の効果と比較すると、遮断弁 (No8)、機械換気 (No6)、自然換気 (No2) の順で効果が大きかった。換気の無い条件 No1 でも、可燃空間は漏れ口近傍のみに形成され、床面付近は可燃域に達していない。これは、天井高さから空気より重い漏洩冷媒が落下する間に、周囲の空気を巻き込み、希釈されるからである。R32 濃度が 11% を超えていることから更に冷媒充填量が増加すれば可燃域が室内全域で発生することが推定される。

表 4.2.7 に、各ライフステージにおける着火確率計算に用いた可燃空間時空積を示した。輸送保管時、室外機、接続配管、冷媒充填時、修理時については、過去のルームエアコンにおける濃度解析結果から充填量や床面積の差を考慮し、簡易的に推測した結果に 10 倍の安全係数を乗じて求めた。

(4) 着火源の評価

R32, R1234yf, R1234ze などの微燃性冷媒にとって着火源となり得ないことが明確になった照明スイッチ、コンセント、機内の電磁接触器、電子ライター着火装置は、着火源から除外してある。第一次で対象とした着火源は、給湯器、ボイラー、ガスや灯油を用いた燃焼機器、ロウ付バーナーな

どである。

その他の電気スパーク系, 着火装置, 高温表面, 内燃機関係の着火源の評価については, ミニスプリット SWG の評価結果を用いた。着火源の単位時空間における存在確率は, プロパンの 1/5 とした。

(5) ヒューマンエラー発生確率の予測

据付, 修理, 廃棄等の作業ステージにおける冷媒漏洩は, 作業者のバルブ誤操作などのヒューマンエラーにより発生する。表 4.2.8 に, 作業者の状態に応じたエラー発生率を示す。

正常なリラックスした状態では, 1E-2~1E-5 の範囲とされているが, ビル用マルチを扱う作業者は比較的教育訓練が行き届いていることから, FTA 中のヒューマンエラー発生確率は, 1E-4 を選択した。

表4-2-8 ヒューマンエラーの発生確率^{4.2.5)}

フェーズ	意識のモード	生理的状态	エラー発生率
0	無意識, 失神	睡眠	1
I	意識ぼけ	疲労, 居眠り	1E-1以上
II	正常 リラックスした状態	休息時 定例作業時	1E-2~1E-4
III	正常 明晰な状態	積極活動時	1E-5以下
IV	興奮状態	慌てている時 パニック時	1E-1以上

(6) 着火事故発生確率の求め方

着火事故は, 可燃空間を生じさせる冷媒漏洩が発生し, かつ, A2L 冷媒を着火させ得る着火源と可燃空間が場所的かつ時間的に遭遇した時に起きる。この確率の計算式を表 4.2.9 に示した。

着火のトリガーは, 例えば電気スパークの場合, 着火源の作動である。燃えている蝋燭に可燃ガスが触れて着火する場合は, 可燃空間の生成がトリガーとなる。可燃空間生成が時間的に先行すれば, 前者になり, 着火源 ON 状態の継続が時間的に先行すれば, 後者になる。1つの着火源により引き起こされる着火事故確率は, この2つの和となる。各ライフステージのリスク計算においては, どちらが支配的かを判断の上, どちらか一方で計算している。

(7) 着火事故発生確率の結果

表 4-2-9 着火事故確率の計算

事故発生の トリガー	PF 着火事故発生確率	PT 時間的遭遇確率	PS 空間的遭遇確率
着火装置の 作動	$PF_i = N/V_f \cdot M \cdot PL$ $= N/V_f \cdot V_f \cdot T_f \cdot PL$	$PT_i = N \cdot T_f$	$PS = V_f/V_r$
可燃空間の 発生	$PF_g = N \cdot T_b \cdot V_f/V_r \cdot PL$	$PT_g = N \cdot T_b$	
計	$PF = PF_i + PF_g$ $= N \cdot V_f/V_r \cdot (T_f + T_b) \cdot PL$ $= PT \cdot PS \cdot PL$	$PT = PT_i + PT_g$ $= N \cdot (T_f + T_b)$	$PS = V_f/V_r$

記号

PF : 着火事故確率	[回/(年・台)]
PL : 冷媒漏洩発生確率	[回/(年・台)]
PT : 時間的遭遇確率	[-]
PS : 空間的遭遇確率	[-]
N : 着火源の作動回数	[回/分]
V : 体積	[m ³]
T : 時間長さ	[分/回]
M : 可燃空間の時空積	[分・m ³ /回]

$$M = \int (V_f \cdot T_f) dt$$

添字

i : トリガーは, 着火装置の作動
g : トリガーは, 可燃空間の発生
r : 対象空間
f : 可燃空間が有る
b : 裸火が有る
t : 着火源と可燃ガスの時間的な遭遇
s : 着火源と可燃ガスの空間的な遭遇

第一次リスクアセスメントでは, より厳しい事務室 1 を対象に FTA を作成し, 着火事故発生確率を求めた。冷媒は R32 とした。

表 4.2.10 に, その結果を示す。参考として, R290 ルームエアコンで使用した場合の値も示した^{4.2.6)}。表 4.2.11 には, 各ステージで着火事故確率に最も大きい影響を与えた主な着火源を, 表 4.2.12 には, 主な可燃空間発生要因を示した。

(8) リスクの評価

許容出来るリスクの事故発生確率は, 本来は危害度により異なるが, 現在, 危害度評価が完了していないため, 全ての事故を致命的な重大事故だと仮定した上で許容できる事故発生確率を考える事とする。ビル用マルチの市場ストック室内機台数約 1000 万台から, 100 年に一度の重大事故発生が許容されるレベルだとすれば, 使用時は 10⁻⁹ 以下が許容レベルとなる。使用時以外は, 消費者ではなく常に機器を取り扱う作業者が携わっているので, 作業者はリスクを制御する立場であることから^{4.2.7)}, 事故が起きた際にも自己防御による危害度低減が可能だと考え, 許容される事故発生確率を 1 桁上げて, 10⁻⁸ 以下と仮定する。

表 4-2-10 着火事故確率[台/(台*年)]

ライフステージ	R32ビル用マルチ	【参考】R290ルームエアコン
	事務所1、40.6㎡、天カセ 漏洩：26.3kg、10kg/h	住宅、7㎡、壁掛 漏洩：0.5kg、15kg/h
輸送・保管	5.1E-15～5.8E-15	1.9E-12～5.0E-10
据付	2.3E-07	1.5E-06～1.7E-05
使用(室内)	2.5E-10	5.9E-09～1.1E-04
使用(室外)	8.5E-09	9.7E-13～1.9E-08
修理	7.9E-10～1.5E-08	9.3E-06～1.7E-05
廃棄	1.5E-05～6.7E-05	1.8E-05～1.3E-04

表 4-2-11 主な着火源

ライフステージ	R32ビル用マルチ	【参考】R290ルームエアコン
輸送・保管	・フォーグワフ爪の金属スパーク	・フォーグワフ爪の金属スパーク
据付	・壁面内電気部品 (コンセントやスイッチ以外)	・喫煙、電気スパーク、裸火
使用(室内)	・石油ライター、ガスコンロ、 ガス給湯器	・喫煙、電気スパーク、裸火
使用(室外)	・ボイラー、ガス石油機器	・喫煙、電気スパーク、裸火
修理	・ボイラー、ガス石油機器	・喫煙、口付バーナー
廃棄	・解体用バーナー	・解体用バーナー

表 4-2-12 主な可燃域発生要因

ライフステージ	R32ビル用マルチ	【参考】R290ルームエアコン
輸送・保管	・梱包内で冷媒滞留	・梱包内で冷媒滞留
据付	・壁面内漏洩	・室内漏洩
使用(室内)	・停止時漏洩	・停止時漏洩
使用(室外)	・狭小空間で冷媒滞留	・停止時漏洩
修理	・回収作業ミス	・回収作業ミス、冷媒放出
廃棄	・回収不具合	・回収作業ミス、冷媒放出

上記の許容レベルと比較すると、輸送・保管時と、使用(室内)時は、許容できるレベルとなった。使用時は機械換気が作動している場合の評価となっている。使用(室外)は許容レベルを超えているので、狭小地設置時には何らかの設置時安全対策を施す必要がある。据付、修理、廃棄時に関しては、作業者に対する教育訓練や安全ツールの使用が必要となる。

使用時の室外については、可燃空間サイズや継続時間を簡易計算故に危険側に見積もっていることから比較的着火事故確率が高くなっている。廃棄ステージでは、半地下等の狭小空間で室外機撤去中に、冷媒回収が不完全なまま配管を解体し冷媒が噴出する漏洩事故発生確率を2%と仮定していることから着火事故確率が高くなった。今後は、室外における3次元濃度解析や冷媒回収工程分析、解体現場実態調査などを行い、より実態を反映した数値としていく必要がある。

4.2.5 第二次リスクアセスメントの進め方

第二次では、市場で僅かにしか存在しないがリスクが大きいと思われる設置ケースを対象にし、リスクアセスメントを行う。

表4-2-13 リスク分類された室内機台数構成比

		小←可燃空間の発生し易さ→大				計
		Ⅳ分類	Ⅲ分類	Ⅱ分類	Ⅰ分類	
着火源存在確率 ↑大 ↓小		壁、天吊、 天埋	天埋狭小	床隠蔽	床	
A分類	飲食店	1.35%	0.02%	0.004%	0.01%	1.4%
B分類	工場	6.29%	0.004%	0.07%	0.10%	6.5%
C分類	ホテル、マンション、 戸建	16.36%	0.21%	0.34%	0.14%	17.0%
D分類	事務所、病院、 物販店、学校	72.84%	0.40%	1.26%	0.61%	75.1%
計		96.8%	0.6%	1.7%	0.9%	100.0%

ビル用マルチの全機種を対象に、各ライフステージにおける可燃空間形成と着火源との遭遇リスクを抽出し、第二次で対象とすべき設置ケースを決めた。

室内における可燃空間発生リスクは、漏れ高さが低い床置機設置の場合が最も高い。また、裸火などの着火源が存在するリスクは飲食店が高い。表 4.2.13 には、室内機の設置先業種、設置形態により、リスクを大まかに分類し、販売構成比を示した。

第一次で実施した事務所、天埋カセットは、最もリスクの少ない設置ケースであると考えられる。断定は難しいが、一旦、飲食店、床置のケースが最もリスクが高いと仮定して、第二次を進めている。

室外の設置ケースでは、半地下、各階設置、機械室設置のリスクが高いとし検討を進めている。また配管からの漏洩を考え、天井裏でのリスクも検討する。

4.2.6 安全ガイドラインの策定について

ISO5149/FDIS に既に、R32 と R1234yf についての冷媒充填量基準が定められている。また、高圧保安協会による冷凍装置の施設基準(可燃性ガス(微燃性のものを含む)の施設編(KHKS0302-3))には、冷媒充填量基準の他、室内機、室外機、冷媒配管設置にあたっての要求事項が詳細に定められている。今回のリスクアセスメント結果をベースにして、これらの要求事項を再整理し、許容可能なリスクレベルとするための安全対策を決め、ビル用マルチの安全ガイドラインとして策定していく。

据付、修理、廃棄時に可燃性冷媒を取扱うにあたっての要求事項は、IEC60335-2-40 に、各種取扱

マニュアルへ記載すべき要求事項として記載されているが、強燃性を含む全ての可燃性冷媒を対象としているため、必ずしも微燃性に適した要求事項とはなっていない。これらを参照しながら、本リスクアセスメント評価を精緻にしながら、要求事項を決めていく。

対象冷媒は、R32, R1234yf, R1234ze, 及び、それらの混合冷媒を考えている。

謝辞

本レポート作成は、山本敏浩様(東芝キャリア)、高市健二様(パナソニック)、坪江宏明様(日立アプライアンス)、伊藤俊太郎様(富士通ゼネラル)、山下浩司様(三菱電機)、観音立三様(三菱重工)の各位と、主査 矢嶋龍三郎(ダイキン工業)の共同作業によるものである。また、オブザーバーとして、藤本悟様(ダイキン工業)、山口広一様(東芝キャリア)、東條健司様(日立アプライアンス)、平原卓穂様(三菱電機)、津野勝之様(パナソニック)の皆様のご協力を頂いた。事務局の労をとって頂いた長谷川様、片岡様(日冷工事務局)も含め、ここに深く感謝申し上げる。

参考文献

- 4.1.1) 滝澤, Flammability Assessment of CH₂CFCF₃ : Comparison with Fluoroalkenes and Fluoroalkanes, Journal of Hazardous Materials, Vol.172, pp.1329-1338, 2009
- 4.2.2) 滝澤, Progress Report on Risk Assessment of A2L Refrigerants, p26-31, 2011/4
- 4.2.3) ISO5149-1, 2, 3, 4/FDIS, ISO Website
- 4.2.4) 日冷工, Guideline of design construction for ensuring safety against refrigerant leakage from multi-split system air conditioners, JRA GL-13
- 4.2.5) 橋本, Japan Ergonomics
- 4.2.6) 八尾ら, Risk Assessment of Room Air Conditioner using R290, 2000, International Symposium on Environment and Alternative Refrigerants 2000, Kobe
http://www.jraia.or.jp/product/com_aircon/pac_gl13.html
- 4.2.7) 向殿, Concept of Safety, Trends in Academic, Sep., 2009, P14
- 4.2.8) 片岡ら, Experimental and Numerical Analyses of Refrigerant Leaks in a closed Room, ASHRAE Transact., Vol 105, Pt 2, 1999

4-3. チラーリスクアセスメント SWG の進捗

～IEC60079-10-1 を考慮したガイドライン計画～

上田 憲治

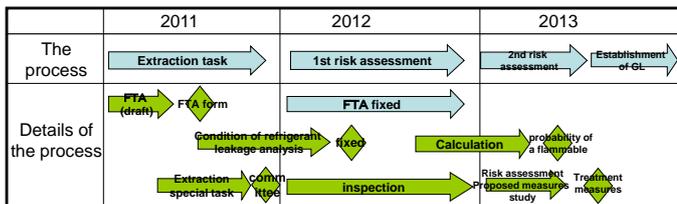
日本冷凍空調工業会 チラーリスクアセスメント SWG

4.3.1 はじめに

冷温水を用いた空調システム用熱源機には、主に R410A や R134a の HFC 冷媒が用いられている。いずれも GWP が 1000 を超えるため地球温暖化への影響が大きい。そこで、低 GWP 冷媒への代替が重要となってくるが、低 GWP 冷媒でレトロフィットや性能評価が報告されているものは、R1234yf, R1234ze(E) またはその混合冷媒である。いずれの冷媒も微かな燃焼性を有する。そこで冷媒の着火・燃焼特性に着目して、前述の 2 冷媒と R32 を加えたリスクアセスメント（以下 RA）を実施し、火災事故や火傷に対する安全性を評価する。

RA は一般社団法人日本冷凍空調工業会(以下日冷工)にチラー専門技術者を委員とした WG(以下チラーSWG)を設置し、実施中である。RA により抽出した対策・処置を盛り込んだ設計・施設における要求事項を 2013 年度に日冷工ガイドライン（以下 GL）として制定予定である。本論ではその進捗状況を報告する。

Table 4.3.1 Risk assessment process chart of chiller SWG



4.3.2 対象範囲

セントラル空調熱源として屋外設置の空冷ヒートポンプ、機械室設置の水冷チラーで、冷房能力範囲約 7.5～17500kW の機器を対象とした。

4.3.3 リスクアセスメント実施の前提

機器の構造や用途は従来から同じであるため、

これまで実施してきた RA^{4.3.1,4.3.2}は大部分で有効である。そこで評価の整合性に注意し、冷媒の燃焼特性の違いに着目して進めている。また RA が先行するミニスプリットエアコンとビル用マルチの検討結果を参考にした。

4.3.3.1 リスクマップ

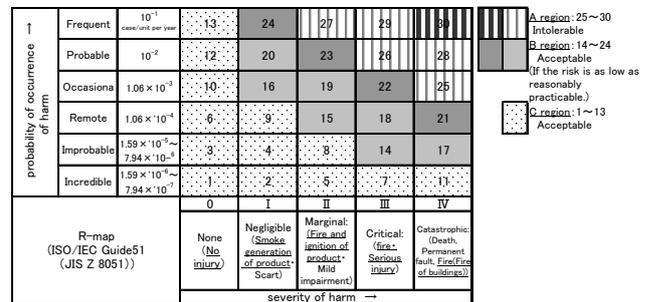


Fig.4.3.1 Risk assessment map

Table 4.3.2 Probability of occurrence of harm

Probability of occurrence of harm		Industrial-level product (adoption)
5	Frequent consumer goods:10 ⁻³ industrial-level product:10 ⁻¹ (case/unit per year)	Number of accidents : once a year (per 10 units)
4	Probable consumer goods:10 ⁻⁴ industrial-level product:10 ⁻² (case/unit per year)	Number of accidents : once a year (per 100 units)
3	Occasional consumer goods:10 ⁻⁵ industrial-level product:10 ⁻³ (case/unit per year)	Number of accidents : 134 times a year
2	Remote consumer goods:10 ⁻⁶ industrial-level product:10 ⁻⁴ (case/unit per year)	Number of accidents : 14 times a year
1	Improbable consumer goods:10 ⁻⁷ industrial-level product:10 ⁻⁵ (case/unit per year)	Number of accidents : once or twice a year
0	Incredible consumer goods:10 ⁻⁸ industrial-level product:10 ⁻⁶ (case/unit per year)	Number of accidents : once or twice ten years

Table 4.3.3 Severity of harm

	Qualitative representation	Severity of harm
IV	Catastrophic	Fire of buildings
III	Critical	Fire
II	Marginal	Fire and ignition of product
I	Negligible	Smoke generation of product
0	None	No injury

FTA手法を用いリスクの洗い出しを行い、存在しうる着火源や冷媒漏れ事象毎に発生頻度と危害程度から、リスクマップ(以下 R-map) (Fig. 4.3.1) にプロットし、数値評価を行う。リスク評価が A または B 領域にある場合、C 領域へ移行できる頻度・危害程度低減の対策・処置を検討する。

(1) 発生頻度

水冷チラー、空冷ヒートポンプの国内市場ストックはこれまでの日冷工の出荷統計より 13 万 4 千台と推定した。ミニスプリットと比べると 1/1000 以下小さい。そこで危害発生頻度はハンドブック^{4.3.3)} (以下 HB) より Table 4.3.2 に示す通りとした。

(2) 危害程度

危害程度は HB^{4.3.3)}の火災の定義を用いた (Table 4.3.3)。

4.3.3.2 ライフステージの定義

既報^{4.3.1),4.3.2)}を参考にオーバーホールを追加し、物流、据付、使用、修理、オーバーホール、廃棄の全 6 つのライフステージを定義した。設置状況の異なる水冷チラー、空冷ヒートポンプはライフステージ毎に適宜区別した。

4.3.3.3 リスクアセスメントリストによるリスク評価

検討ではリスクアセスメントリストを用い定量化した。抽出した着火源、漏洩要因の組合せを各ライフステージ全てについて列記し、危害程度、発生頻度から R-map を用いたリスク評価と、JISC60079-10^{4.3.4)}を用い危険区域のレベル評価を同時に実施した。次に十分リスクの低い着火源と漏洩事象の組み合わせを排除し、評価すべきリスクのある組合せを抽出する。

リスクのある事象に対する本質安全設計や具備すべき要件を明らかとし、KHK0302-2^{4.3.5)}、JISC60079s^{4.3.4)}、ISO5149-3^{4.3.6)}の設備要件を明示し対処すべき処置を GL に展開する。

検討中の課題事例について以下に示す。

- ・物流過程の機器の状況(移動、保管等)は多岐にわたる。微燃性ガスが充填されていることの注意喚起、及び取扱い方法のステッカーを大きく示す必要がある。

- ・屋外についての換気要件をどう扱うかは解析を踏まえ明らかとする必要がある。
- ・IEC60335-2-40^{4.3.7)}の対象範囲となる 20kVA 未満の電磁接触器はミニスプリット SWG の検討結果を踏まえ、着火源としない。
- ・化粧パネル等により冷媒ガスが滞留する可能性のある構造のチラーユニットを規定する技術規格はなく、密閉構造とならない開口面積の要求等本質安全設計として GL に記載する。
- ・廃棄では、冷媒回収作業に着目し、リスク評価を進める。

4.3.4 冷媒漏洩時の可燃空間解析モデルの設定

冷媒漏洩時の可燃空間の時間・体積を推定するために解析評価を実施する。

4.3.4.1 機械室の解析モデル

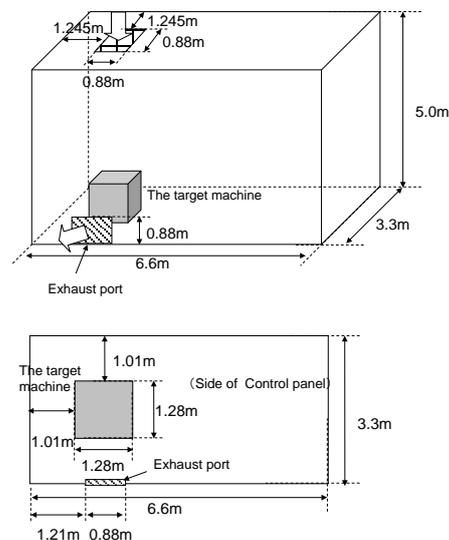


Fig.4.3.2 Machine room outline

(1)機械室の定義

水冷チラーは通常機械室設置されるが、充填される冷媒が不活性の場合であっても、そこで想定されるリスクに配慮した既存規格^{4.3.5),4.3.6),4.3.8)}があり、規格中の換気量や火器設置制限を解析モデルに反映する。

(2)機械室面積

空気調和衛生工学会誌 (2007~2010 年) の竣

工設備調査一覧から、チラー容量に対する機械室面積の平均値，最小値，最大値を整理した。解析では平均値を用い，最大から最小の範囲で可燃空間の形成を算定する。

(3)機器設置位置

機械室の床面形状を1:2の長方形とし，半分にチラー本体，もう一方に補機の配置を想定する。またメンテナンススペースは操作盤前面に1.2[m]以上，その他面は1.0[m]以上を設ける (Fig.4.3.2)。

(4)換気量の想定と給排気ガラリ面積

機械式強制換気により5回/h以上の換気量^{4.3.9)}とする。給排気ガラリ面積は，鹿児島県建築基準「機械設備工事編」を参考にした。給気口位置は機器本体の真上に，排気口は機器側面の壁に設置されているものとする (Fig.4.3.2)。ただし，漏洩位置・方向と給排気口の設置場所により，形成される可燃空間が異なるため，注意深く解析していく。

4.3.4.2 屋外設置の解析モデル

屋外に設置される空冷ヒートポンプは機械室に設置される水冷チラーと比べると可燃空間が形成される可能性は低い。そこで製造メーカの防音壁設置要領から2面の壁，2面の開口率25%の壁とし，最も可燃空間が形成されやすい条件(無風)をモデルとした (Fig.4.3.3)。

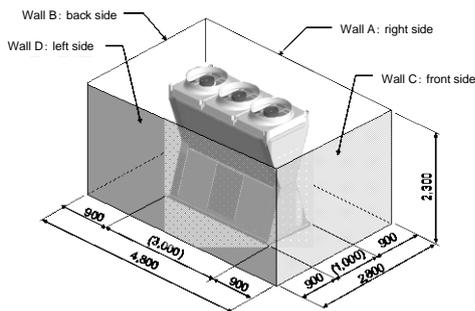


Fig.4.3.3 Air-cooled chiller model for analysis

4.3.4.3 冷媒の可燃範囲，及び漏洩量の定義

対象とする3種の冷媒の代表物性をTable 4.3.4に示す。チラーも漏れ部位はビル用マルチと構造の大きさは同じため，漏洩量をJRA GL-13 (解説)^{4.3.8)}に従い決定した (Table 4.3.5)。

Table 4.3.4 Flammability of refrigerants^{4.3.10),4.3.11)}

Refrigerant	Limit of flammability 4.3.10)		Burning velocity 4.3.11)	Minimum ignition energy 4.3.11)	Diffusion coefficient
	LFL vol%	UFL vol%	cm/s	mJ	
R32	13.3	29.3	6.7	15	0.135
R1234yf	6.2	12.3	1.5	500	0.075
R1234ze(E)	7.0	9.5	-	-	0.074

4.3.4.4 冷媒漏洩時の解析要領

冷媒漏洩開始から漏洩が停止するまでの時間を解析し，可燃空間の体積と持続時間を算出する。解析は，Table 4.3.6に示す3種の冷媒について，7ケースを実施し，評価する。

Table 4.3.5 Weight flow of leak

Leak Rate	Case of refrigerant leak		
	R32	R1234yf	R1234ze(E)
	1kg/h or less	0.9kg/h or less	0.7kg/h or less
	10kg/h	8.9kg/h	7.3kg/h
	75 or 200kg/h	67 or 178kg/h	54 or 145kg/h
Probability of occurrence	It is unknown whether it is capable of detecting		Occasional
			Remote
Position of occurrence	Pinhole, Welded part, Brazing part, cauterization part		Cracking flare, Flare welding part, Cauterization part
			slipping-out accident from flare fitting joint, Pipe fitting

Table 4.3.6 List of analysis

Case	chiller type (kg)	Case of refrigerant leak [kg/h]	Machine room area[m ²]	(Airflow[m ³ /s]) or Ventilation airflow[m ³ /h]	Refrigerant type
8	water-cooled (23.4kg)	Burst leak	75	3,267	R32
9				545	
10				0	
11				3,267	
4				545	
12				0	
13		7	22	3,267	R1234ze(E)
1		10	22	545	R32
2		7	22	545	R1234ze(E)
3		9	22	545	R1234yf
5		7	22	0	R1234ze(E)
14		10 (R32)	6	972	R32, R1234ze, R1234yf
15		7 (ze)		162	
16	9 (yf)	0			
17	1 (R32)	22	3,267	R32, R1234ze, R1234yf	
18	0.7 (ze)		545		
19	0.9 (yf)		0		
20	air-cooled (11.7kg)	Burst leak	75	(0)	R32
6		Rapid leak	10	(0)	
21		Slow leak	1	(0)	
22		Burst leak	75	(0)	
7		Rapid leak	10	(0.5)	
23		Slow leak	1	(0)	

4.3.5 FTA の基本構成

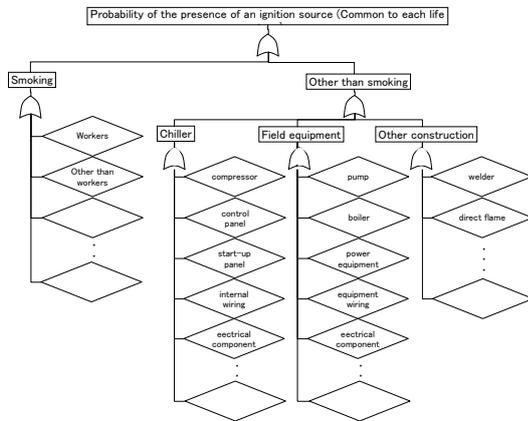


Fig.4.3.4-a Basic FTA for every life stage

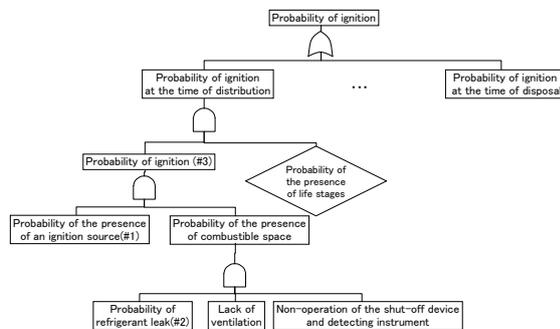


Fig.4.3.4-b Probability of ignition

機械室特有の条件として、特定少数のオペレータやサービスマンに出入りが限られること、容量の比較的大きな電気機器の存在、そしてボイラ等の燃焼器機との併設などがある。一方でミニスプリットやビル用マルチと異なり機械室周辺を十分な管理下に置くことができる状況が挙げられる。

前述した各6つのライフステージ間で冷媒漏洩、着火源の遭遇確率の整合をとるために、基本FTAを構成した(Fig.4.3.4-a)。

また各ライフステージで着火源を見落とすことの無い様、その存在確率について共通FTAを構成した(Fig.4.3.4-b)。漏洩確率について同様に検討した(図示せず)。

4.3.6 KHKS0302-3, ISO5149 の機械室要件

KHKS0302-3^{4.3.5)}は高圧ガス保安法冷凍保安

規則(以下冷凍則)等の関係法規に沿って記述されている。安全維持のため機械室について①開口部、又は機械換気設置による換気、②加えて安全弁とガス放出管の設置、③作業性確保のための防爆照明と、④防/消火設備の規定で構成されている。

KHKSをISO5149-3(FDIS版)と比較すると、最も重要な違いは必要換気量で、KHKSが設備の法定冷凍トンを用いて算定するのに対し、ISOは冷媒充填量となっている点である。KHKSの3.2.3「滞留防止」の冒頭で、「冷媒全量が漏れ出した場合でも機械室を冷媒の限界濃度以下とすること。」が原則と記述されているが、その後の計算式が法定冷凍トン基準では技術的・論理的に繋がらない。そこでGLでは冷媒充填量基準とする。

次に大きな違いは機械室内の火器設置基準である。ISOは裸火の禁止を明記しているが、機械室内の設備の温度基準はない。GLでは、RAに基づいた表面温度規定が必要である。

緊急漏洩時の冷媒排出機能については、ISOは換気量計算式を除いて全般に定性的に記述しているが、KHKSは具体的である。GLでは、基礎物性データと漏れシミュレーションに基づき、微燃性冷媒対応の新たな基準設定(可能ならば基準緩和)につなげる。

4.3.7 冷媒漏洩事故発生確率の推定

冷媒漏洩事故発生確率を推定するにあたり、以下の2件の調査を行った。

(a)平成22年度高圧ガス保安法事故一覧

対象機器の種別、冷媒漏洩事故内容(噴出・急速・微小)を読み取り集計した。

(b)SWG参加各社の冷媒漏洩事故件数の調査

SWGに参加する各社の冷媒漏洩事故件数を調査し、また各々の出荷実績から市場ストック台数への寄与率を勘案し、市場ストック台数に対する事故発生台数を算出した。

2つの調査結果の構成比は、概ね合致しており、(b)の集約結果を以って事故発生確率を求めることとした。結果は以下のとおりである。

噴出漏れ 1.0×10^5 件/台・年 [Improbable]

急速漏れ 1.6×10^4 件/台・年 [Remote]

4.3.8 アンモニアに関する法規上の取り扱い

アンモニアは、微燃性冷媒の代表ガスである。爆発限界の上限が 28vol%、下限が 15vol%であり、RA の対象冷媒と同様に微燃性を有する。本章では、アンモニアの冷凍則上での取扱いをまとめる。

4.3.8.1 冷凍則上の規定

アンモニアは、第二条に可燃性ガスおよび毒性ガスとして掲名されており、これに基づき技術上の基準が規定されている。以下に可燃性ガスの取扱いの概要を示す。

- (1)機械室は、冷媒ガスが漏洩した際、滞留しないような構造とする。(七条第三号)
- (2)安全弁等の放出管の開口部は、冷媒ガスの性質に応じた適切な位置とする。(七条第九号)
- (3)受液器の液面計は、丸型ガラス管液面計以外を使用する。ガラス管液面計は、破損防止措置、破損した場合の漏洩防止措置を取る。(七条第十号、十一号)
- (4)その規模に応じて、適切な消火設備を適切な箇所に設ける。(七条第十二号)
- (5)電冷媒設備の電気設備(アンモニアを除く可燃性ガス)には、設置場所および冷媒ガスの種類に応じた防爆性能を有する構造にする。(七条第十四号)
- (6)ガスが滞留する可能性のある場所に、漏洩検知設備を設置する。(七条第十五号)
- (7)冷媒ガスを安全にかつ速やかに除害するための措置を取る。(七条第十六号)
- (8)修理の際は、危険を防止するための措置を取る。(九条第三号ロ)

4.3.8.2 アンモニアの可燃性に関する適用除外

アンモニアは前項(5)電気設備の防爆性能が適用除外となっている。適用除外は技術的文献^{4.3.12)}による。実験を行い、①爆発限界の範囲の中での着火しやすい濃度、②着火する場合の着火エネルギー量、③空間性とその中の濃度分布条件、④着火頻度、時間の関連性を把握し、これらに基づき冷凍則の正当性を再確認したと記

載されている。

これにより、本 SWG においても上記①～④を一つの指針に着目することで、防爆仕様の妥当性を評価する。

4.3.9 着火確率導出について

着火確率は以下の手順で整備する。

4.3.9.1 機械室設置機器の表面温度

対象機器と同一区画内に置かれている機械・器具のうち、表面温度が比較的高温となる下記機器について調査中である。

- 1)燃焼機構を有する熱源機(ボイラ等)
- 2)用役類駆動機器(ポンプ用モータ等)
- 3)暖房器具(電気ストーブ等)
- 4)照明器具(蛍光灯、白熱灯等)

諏訪東京理科大学、産業技術総合研究所等で実施中の微燃性冷媒の着火試験結果^{4.3.13~15)}と、機械室内の機器の表面温度を比較し、機械室内の表面温度の制限を明示していく。

4.3.9.2 喫煙率

喫煙によるタバコの火、及びライター・マッチの火が考えられる。サービスマンの喫煙率と喫煙行動についての調査を行った

- ・サービスマンの 53%は喫煙し、その内 28%が現場での喫煙経験がある。過去一年に絞れば現場での喫煙率は全体の 7%となる。
- ・着火器具の 99.6%がライターを用い、マッチは 0.4%である。

サービスマンの喫煙確率 7%、男性喫煙者の 1 日の喫煙本数 19.1 本^{4.3.16)}、サービスマンの活動時間 8 時間、1 回の喫煙での直火の存在時間 2 秒と仮定し、喫煙による着火源の存在確率(着火頻度)を推定すると、 10^{-7} ~ 10^{-8} のオーダーとなる。

4.3.9.3 構成電気品

チラーユニットに搭載される電気部品(電動機、電磁開閉器、電磁接触器、プリント基板、トランス等)中で、発火の可能性のある部品としてアークが発生する電磁接触器が挙げられる。チラーの種類・容量(馬力)毎に電磁接触器の

定格容量を整理した。

チラーでは対象とする機器の容量範囲が広く、幅広い容量の電磁接触器が使用されている。その中で、20馬力以下の製品では、概ね20kVA未満となる。20kVA未満の電気品は他のSWGの評価に従い、着火源としない。本報告では20kVA以上の電気品を中心に評価を進めていく。

リスクを最大見積もるため、20kVA以上の電気品では、1回発停すると必ず着火源となると仮定する。1日の最大発停回数6回/h(スクルーチラー)、2回/h(ターボ)、電磁接触器の存在時間1秒と仮定し、ライターと同様に着火源の存在確率を推定すると 10^{-4} のオーダーとなる。ライターと比較すると確率が大きく、さらに詳細な検討を進める。

4.3.10 IEC60079-10-1 を考慮したガイドライン計画

4.3.10.1 IEC60079-10-1 の原則

「可燃性物質の放出およびその結果として危険区域の範囲が頻度・持続時間および量の点で最小限となるように設計、操作を行う」と記載される原則は非常に重要である。

可燃性ガスによって危険が生じる可能性がある危険区域の分類についてはIEC60079-10-1^{4.3.17)}で定められており、可燃性ガスの放出源を3つの放出等級で分類し、換気条件の有効性を表す2つの指標“換気度”、及び“換気の有効度”を用いて3つの危険区域に分類している(Table 4.3.7)。また、国内では、JISC60079-10^{4.3.4)}として制定されており、危険区域の分類に差異はなく、チラーSWGではJISを用いて検討を行った。

Table 4.3.7 Influence of independent ventilation on type of zone

Grade of release	Ventilation						
	High			Medium			Low
	Good	Fair	Poor	Good	Fair	Poor	Good, fair or poor
Continuous	Non-hazardous	Zone 2	Zone 1	Zone 0	Zone 0 + Zone 2	Zone 0 + Zone 2	Zone 0
Primary	Non-hazardous	Zone 2	Zone 2	Zone 1	Zone 1 + Zone 2	Zone 1 + Zone 2	Zone 1 or Zone 0
Secondary	Non-hazardous	Non-hazardous	Zone 2	Zone 2	Zone 2	Zone 2	Zone 1 and even Zone 0

4.3.10.2 IEC60079-10 を考慮したガイドライン計画

国内では可燃性ガスをチラーで使用する場合、冷凍則(七条十四号)を遵守し、防爆仕様の電気機器を適用する必要がある。技術規格JISC60079s^{4.3.4)}に従う。しかし、機器設置基準KHK0302-3^{4.3.6)}や参照されるISO5149^{4.3.7)}とJISC60079s^{4.3.4)}の関係は明示されていない。JISC60079s^{4.3.4)}では、前述する換気条件の有効性により防爆機器は不要となる非危険区域が示されているが、冷凍則の防爆機器の適用と整合していないように見える。

そこでSWGでは検討したRA実施条件、手法、結果を報告するとともに、機器の本質安全設計要求事項に反映し、さらにJISC60079s^{4.3.4)}の原則に従い可能な限り危険区域を設定する必要のない機器設置要件を織り込んだGLを制定する。

謝辞

本報告は9名の委員、相山真之氏、伊藤幹雄氏、井場功氏、七種哲二氏、隅田嘉裕氏、仙田守氏、平原卓穂氏、深野修司氏、山口広一氏との研究成果を向井洋介氏とともに筆者がまとめたものである。感謝申し上げます。

参考文献

- 4.3.1) R290 冷媒使用ルームエアコンのリスクアセスメント検討結果報告書：日冷工環境部会冷媒温暖化対応委員会 非FC冷媒検討分科会まとめ、(1999)。
- 4.3.2) “Risk Assessment of HFC-32 and HFC-32/134a(30/70wt%)”, Split System Residential Heat Pump, Arthur D Little inc, United state (1998)。
- 4.3.3) 経済産業省：リスクアセスメント・ハンドブック 実務編(2011)。
- 4.3.4) JISC60079-10(2008)：爆発性雰囲気で使用される電気機械器具—第10部：危険区域の分類。
- 4.3.5) KHKS0302-3：冷凍空調装置の施設基

- 準[可燃性ガス(微燃性のものを含む)の施設編], (2011) .
- 4.3.6) ISO5149 : Refrigerating systems and heat pumps – Safety and environmental requirements , (1993)
 Part1) Definitions, classification and selection criteria
 Part2) Design, construction, testing, marking and documentation
 Part3) Installation site
 Part4) Operation, maintenance, repair and recovery.
- 4.3.7) IEC60335-2-40 : Household and similar electrical appliances –Safety –, (2005)
 Part 2-40) Particular requirements for electrical heat pumps, air conditioners and dehumidifiers.
- 4.3.8) JRA GL-13 : マルチ形パッケージエアコンの冷媒漏えい時の安全確保のための施設ガイドライン, (2011).
- 4.3.9) ASHRAE15 : Proposed Addendum a to Standard 15-2010, Safety Standard for Refrigeration Systems, (2010).
- 4.3.10) 日本フルオロカーボン協会, “特定フロン (CFC/ HCFC) およびフルオロカーボン類の環境・安全データ一覧表”, <http://www.jfma.org/database/table.html>
- 4.3.11) Kenji TAKIZAWA et al, “Flammability properties of 2L refrigerants ” , The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2012, (2012)
- 4.3.12) 豊中俊之:「冷凍」, **70** (811), 5(1995).
- 4.3.13) 今村友彦 : Evaluation of Fire Hazards of A2L Class Refrigerants, 環境と新冷媒国際シンポジウム 2012, pp.65-68 , 神戸(2012).
- 4.3.14) 佐分利禎 : Combustion Characteristics of Flammable Refrigerant Gases, 環境と新冷媒国際シンポジウム 2012, pp. 69-72 , 神戸 (2012).
- 4.3.15) 滝澤賢二 : Flammability Property of 2L Refrigerants, 環境と新冷媒国際シンポジウム 2012, pp. 73-79, 神戸(2012).
- 4.3.16) JT ホームページ : http://www.jti.co.jp/investors/press_releases/2012/0730_01_appendix_02.html, (2013).
- 4.3.17) IEC60079-10-1 : Explosive atmospheres – Part 10-1: Classification of areas – Explosive gas atmospheres

5. カーエアコン用新冷媒（R1234yf）国内導入における規制緩和への取り組み

一般社団法人 日本自動車工業会 サービス部会

5.1 R1234yf の国内導入における背景

カーエアコン用冷媒は、温室効果ガス（GHG）削減の一環として、温暖化係数（GWP）の小さいガスへの代替に向けた動きが進みつつある。EU では 2011 年以降の新型車について GWP150 以下の冷媒の使用を禁止する規制を施行（2017 年以降は全ての生産車に適用）しており、国産車メーカーも EU 輸出車については対応を進めている。

また、北米においても SAE（米国自動車技術会）によるリスク評価や ASHRAE（米国暖房冷凍空調学会）による R1234yf を微燃性冷媒とするカテゴリー分けの検討が行われた。加えて、EPA（環境保護局）GHG 規制ファイナルルール（2010 年 4 月 1 日発行）では、低 GWP 冷媒採用車にクレジット付与が認められ、規制値未達分への補填が可能となるなど、導入に向けた準備が進みつつある。

一方、国内では今のところ欧州のような規制は無いが、2011 年 2 月 17 日に開かれた産業構造審議会化学・バイオ部会地球温暖化防止対策小委員会において、物質代替の当面の課題と対策の方向性について中間論点整理の承認が得られた。その中で「自動車メーカーと国、研究機関、機器メーカー等は連携し、国内市場における早期の冷媒代替の促進を図る。具体的には、2014 年を目途として代替促進にあたっての諸課題の解決に取組み、その上で代替実現を目指す」と謳われている。

以上の状況を鑑み、国内では 2014 年を目途に、R1234yf を自動車整備工場等で安全且つ容易に取り扱うため、一般社団法人日本自動車工業会（以下、自工会）を中心に、冷媒回収・充填機メーカーや各研究機関が連携しリスクアセスメントを進めているところである。

5.2 R1234yf の国内導入における課題

自動車のライフサイクルを通じた R1234yf 導入に伴う問題点を表 5.1 に整理する。

表 5.1 R1234yf 導入時の影響

①車両製造ライン	可燃性ガスのため防爆対策が必要（大臣特認に基づく申請）	課題あり
②充填用ガス（アフターサービス）	告示139号の要件を満たせば適用除外（サービス缶） 0.8MPa（温度35度）以下の液化ガスであって、かつ、告示第139号第四条第三号の要件を満たせば適用除外であり問題なし	課題なし
③充填用ガスの貯蔵	【高圧ガス保安法】 火気、可燃物からの安全距離確保が必要	課題あり
④回収・充填（アフターサービス）	【高圧ガス保安法】 保安物件からの安全距離確保（病院、学校等：15m以上、住宅等：10m以上）、 静電気除去等対応の上、整備事業場単位での都道府県知事の許認可が必要等	課題あり

製造段階では、工場ライン毎に大臣特認を受け、防爆対策の簡素化を実施しているが、今後適用車種拡大に伴い、その都度対応が必要となることから、更なる規制緩和が課題である。

一方、アフターサービス段階では、事故や故障による修理を実施する場合に回収又は充填作業が発生するが、その実施者は一般整備事業者をはじめ、板金事業者、電気装置整備事業者等多岐にわたり、その規模も様々である。現在の法制下では、規制に則った対応をするには多大な投資が必要であり、非現実的な状況にあると言わざるを得ない。

以上より、表 5.1 の④については、安全距離確保が不可能な場合が存在する為、規制緩和が必須である。従って自工会サービス部会として最優先で取組むこととした。

なお、使用済自動車の解体段階については、現段階では回収義務が無いことからここでは取り扱わないこととする。

5.3 自工会サービス部会の取組み

前述のように、自工会をはじめ、冷媒回収・充填機製造者、冷媒供給者、整備業界団体等が協力し、2014年を目途に諸課題解決に向けた取組みを進めている。

具体的には、リスクの程度に応じ、実態に即した安全規制の見直しを要望するために、「危害の発生確率」と「その危害の重大さ」の組合せで評価する、R-Map（両者を6×5のマトリクス上で表現したもの）を活用してリスクアセスメントを行った。

まず、作業現場におけるリスクを抽出・整理するために、回収・充填機メーカーへのヒアリングや回収充填作業を行う事業者を対象としたアンケートを実施した。アンケートは、社団法人日本自動車整備振興会連合会、日本自動車車体整備協同組合連合会、全国自動車電装品整備商工組合連合会を通じて、規模や業種に偏りが出ないように全国の整備工場に配付し、756件から回答を得た。このうち、自社でカーエアコンの整備・修理を行っている533件の回答から、整備工場の概要（工員数、取扱車数、レイアウト等）および工員の作業実態に関する事象（漏洩有無、換気状況、着火源有無等）の基礎データを取得した。

次に、アンケートにより明らかになった、漏洩頻度の高い部位や漏洩量、着火源となり得る電気設備のスペックに基づき、最悪事象を想定した着火試験および漏洩シミュレーションを実施した。これらの結果から発生頻度と危害度を算定し、最終的にR-Mapに基づいてリスクを評価した。

これらの知見に基づいて、R1234yfを不活性ガスである現行冷媒と同等に扱うための対策を立案し、規制当局へ提案すべく進めているところである（表5.2）。

表 5.2 自工会の取組事項

リスクアセスメント (NEDOプロジェクト、アンケート、JARI委託等によりデータ取得)	2011/4～ 2013/3
規制適用除外への具体案検討 (経産省委託KHK事業への参画)	2012/10～ 2013/3
経産省検討への提案	2013/4～

5.4 着火試験

5.4.1 試験方法

着火試験は、一般財団法人日本自動車研究所 城里テストセンターHy-SEFの耐爆火災試験設備（図5.1）において、諏訪東京理科大学が実施した。



図 5.1 Hy-SEF 概要

上述のアンケート結果から表5.3のようにリスクを整理し、頻度と危険度から優先順位を付け、「②ホース破断」と「④回収・充填機内部の漏洩」、つまり下記の2点を検証事項とした。

- ・ 配管等に形成されたピンホールから冷媒が漏洩した場合に、可燃性混合気を形成する範囲はどの程度か。また、着火は起こるか。
- ・ 回収・充填機内で冷媒が漏洩した場合に、回収・充填機内の電気リレーやその他何らかの火花等によって着火する危険性があるか。

表 5.3 アンケートによるリスクの整理

	リスク	漏れ速度 (漏れ量/時間)	備考
①	接続部からのスローリーク	1kg/24h (ガス)	着火可能性:低い
②	ホース破断 (含むピンホール)	1kg/60s (ガス)	配管内径:φ4mm 内圧:0.5MPa(常温)
③	容器安全弁 (溶栓)作動	24kg/1h (ガス)	発生可能性:低い
④	回収・充填機内部の漏洩(安全弁等)	300g/60s(液) (初期100g/0.5s)	発生可能性:低い

設備内に整備作業場を模擬した試験スペース（8m×8m）と、回収・充填機を模擬した試験装置（アクリル製の1m³の箱）を設置した（図5.2、図5.3）。回収・充填機模擬体の両側面に、換気口として幅20mmのスリットを設けた。

ピンホール漏洩着火試験では、まずピンホー

ルから冷媒を漏洩させ、拡散濃度を計測した。続いて、冷媒漏洩口付近に電気スパーク（単発及び連発）と裸火により、着火の有無を見た。

回収・充填機漏洩着火試験では、スリットが有る場合と無い場合とで、着火源を単発スパークとした着火試験を行い、着火の有無を見た。

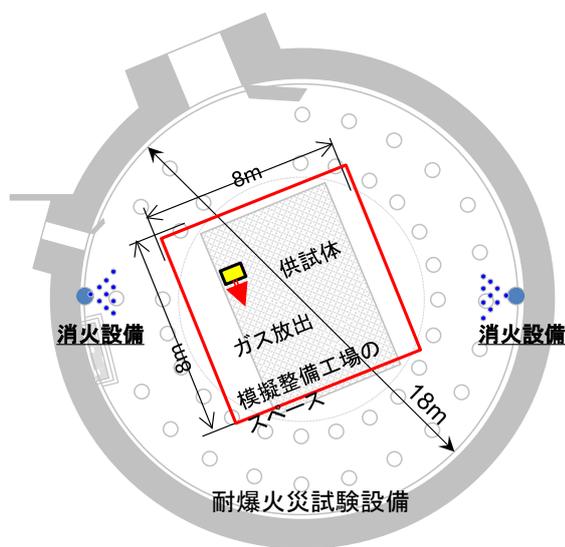


図 5.2 整備作業場を模擬した試験スペース

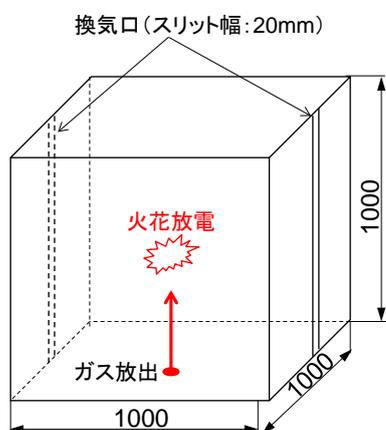


図 5.3 回収・充填機を模擬した試験装置

5.4.2 試験結果

試験結果を表 5.4 に示す。ホース破断を想定した試験では、漏洩部から約 10cm の範囲で可燃域となることが確認できた。しかし、回収・充填機内の最大エネルギー（リレー接点の 1.07J）を超える 10J 以上の着火エネルギーを与えても着火が見られなかった。

また回収・充填機内の漏洩を想定した試験で

は、両側面のスリットで外部との換気が行われたため、可燃域に 16J の十分大きな着火エネルギーを与えたが着火は見られなかった。

なお、スリットを塞ぎ密閉空間とした場合には、既知の通り、着火して火炎が伝播した。ただし、爆風圧は発生しなかった。

表 5.4 着火試験結果

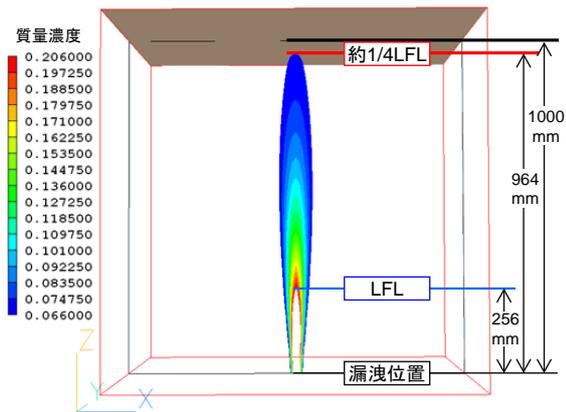
与件	試験内容	結果
ホース破断	<ul style="list-style-type: none"> φ4mmパイプより噴出し 濃度分布と着火を確認 漏洩速度:470g/min (ポンペを50℃加熱) 着火源:電気連続スパーク 	<ul style="list-style-type: none"> 可燃域は噴出部より約10cmの範囲で発生 燃焼せず
回収・充填機内部の漏洩	<ul style="list-style-type: none"> 1m³の密閉空間に漏洩 但し2面に20mmの縦スリット 漏洩速度:380g/min 着火源:電気スパーク (16J, 6Hz) 温度湿度:25℃, 75% 	<ul style="list-style-type: none"> 噴出後可燃域発生 燃焼せず

5.5 漏洩シミュレーション

前節で述べたように、回収・充填機漏洩着火試験では、スリットにより換気が生じた場合、十分大きな着火エネルギーを R1234yf に与えても着火しなかった。この現象をより詳細に把握するため、漏洩シミュレーションを行い、回収・充填機模擬体内での冷媒濃度および流速を解析した。解析条件は以下である。

- 解析コード:PHOENICS (熱流体解析コード)
- 解析モデル:1m×1m×1m 立方体, 幅 20mm・高さ 1m の縦スリット 2 箇所 (対面) 付
- ガス放出速度:500g/min (底面より)
- モデルサイズ:50 万要素 (100×100, 高さ方向 50 分割)
- 計算方法:0.5 秒ステップ, 反復回数 50 回

図 5.4 に、冷媒放出中の冷媒濃度を示す。燃焼下限界 (LFL) は 6.2vol% で¹⁾、解析画像上では、漏洩部から LFL および 1/4LFL までの距離は、それぞれ 256mm, 964mm であった。これらの距離関係が現実の事象でも成立すると仮定すると、前節の着火試験では LFL 長が約 10cm であるので、1/4LFL 長は約 38cm となる。



※ 濃度は質量濃度.

図 5.4 冷媒放出時の冷媒濃度

続いて、図 5.5, 5.6 に冷媒の漏洩を停止してから 30 秒後の冷媒流速を示す. スリット近傍では換気により空気の侵入と排出が同時に起こるので低流速域が発生する. しかし、それ以外の殆どの空間では、R1234yf の最大燃焼速度 1.5cm/sec^2 を超える 2cm/sec 以上の流速が発生する. つまり、換気状態の容器内では、この流速の発生により R1234yf が着火しないことが明らかとなった.

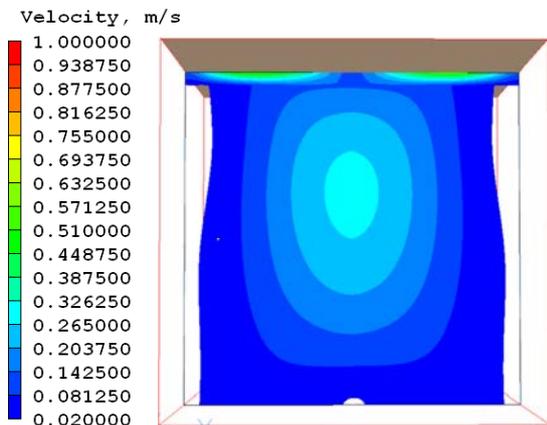


図 5.5 漏洩停止 30 秒後の冷媒流速
(速度表示領域 : $0.02\text{m/sec} \sim 1\text{m/sec}$)

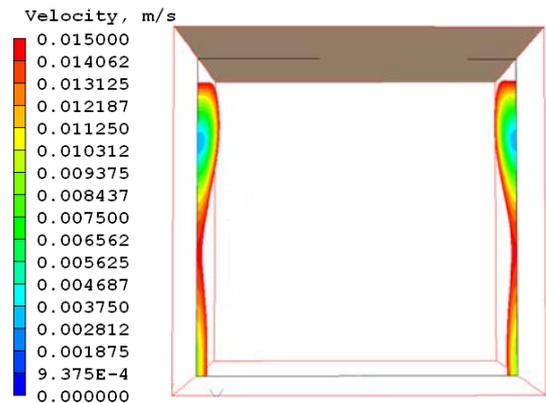


図 5.6 漏洩停止 30 秒後の冷媒流速
(速度表示領域 : $0\text{m/sec} \sim 0.015\text{m/sec}$)

5.6 R-Map によるリスクアセスメント

5.6.1 危害の発生確率

危害の発生確率を FTA (Fault Tree Analysis : 故障の木解析) により算出した. FTA とは、好ましくない事象 (頂上事象) を初めに設定し、その故障・事故に至る道筋を、発生確率と共に、FT 図 (故障の木図) で表し分析する手法である. 上位の故障・事故から下位の原因へとトップダウン的に展開していく.

既に SAE では、整備工場における着火リスクを FTA で評価した報告書を発行している³⁾、⁴⁾. ここで得られた知見を参考にして、日本の整備現場の実態等を考慮した FTA を実施した.

FT 図を図 5.7 に示す. 頂上事象は「着火」である. 着火するには、「冷媒が燃焼する濃度 (LFL (下限可燃限界) ~ UFL (上限可燃限界))」、「不適切な換気状態での作業」、「最少着火エネルギーを上回るエネルギーを伴う火炎源の存在」の 3 事象が同時に起こる必要がある. これを表 5.3 のリスクの整理に基づき、「ホース接続部」、「ホース破断」、「ボンベ」の部位ごとに分け、アンケート、試験、シミュレーションにより得られたデータを基に、各事象の発生確率を求めた.

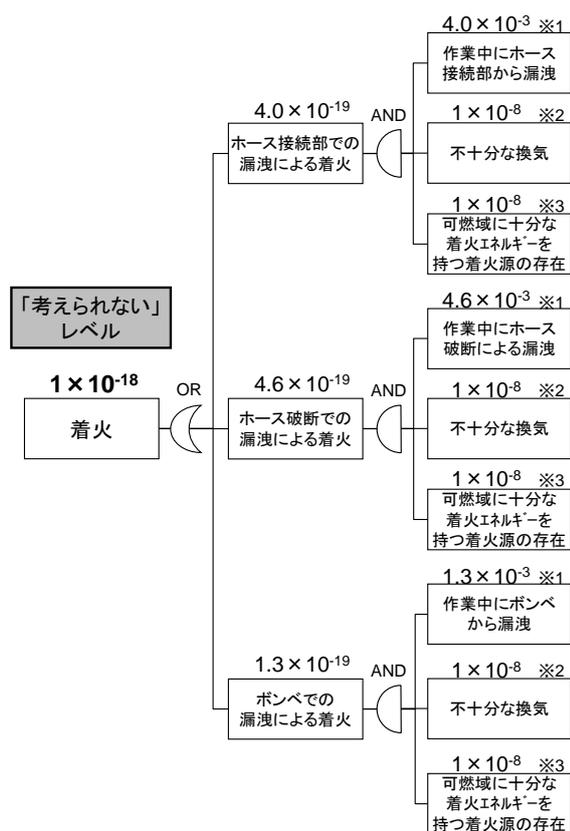


図 5.7 FT 図

(a) 冷媒の漏洩 (図 5.7 中の※1)

アンケートから得られた漏洩件数により漏洩確率を算出した。

(b) 不十分な換気 (図 5.7 中の※2)

そもそも法令で換気が義務付けられていることもあり、アンケートでは換気不可の回答がなかった。また、着火試験および漏洩シミュレーションにより、屋内および隙間のある容器内では、換気状態であり冷媒流速が最大燃焼速度を超える為安定した火炎が生じないことがわかった。作業中の現場で空気の流れが全くないとは極めて考えにくいいため、 10^{-8} とした。

(c) 可燃域内の着火源 (図 5.7 中の※3)

着火試験では、約 10cm の可燃域内でも、屋内での空気の対流により、16J のスパークでも安定した火炎が発生しなかった。更に、教育を受けた整備士が、暖房機や溶接機等の設備を、可燃性冷媒を扱う作業場所から約 10cm 以内の距離で扱うとは極めて考えにくい。また、回収・充填機内で最大着火エネルギーを持つ着火源はコンプレッサー駆動型リレー接点である。

図 5.8 に示すように、カバーで覆われて外気との隙間が微少であるため、R1234yf の消炎直径 (火炎が通過しない最大孔径) が 7~8mm であることを考慮すると、仮に接点部で着火したとしても周囲への延焼は考えられない。よって 10^{-8} とした。

(d) 着火

以上より、着火の発生確率は 1×10^{-18} となった。一般財団法人日本科学技術連盟 R-Map 実践研究会の指針に基づき、重要保安部品である当該部品の発生頻度 0 レベルを 10^{-8} とすると、本最終事象の発生頻度は「考えられないレベル」となる。



図 5.8 回収・充填機内のリレー (汎用品)

5.6.2 危害度

危害度は、着火試験結果より求めた。具体的には、物理的指標(熱、圧力)として火炎温度、輻射熱、音圧、化学的指標(毒性)としてフッ化水素 (HF) 濃度に基づいた。

実際の整備作業場および回収・充填機内部を想定した試験では着火しなかったため、熱、圧力、毒性とも認められず、危害度は 0 (無傷) であった (表 5.5)。

表 5.5 整備作業場での危害

測定項目		測定値	危害度
熱	火炎温度	温度上昇認められず	無傷
	輻射熱	認められず	無傷
圧力	音圧(爆風圧)	認められず	無傷
毒性	HF濃度	認められず (濃度計で0.0 ppm)	無傷

一方、密閉空間で燃焼する最悪条件を想定した試験では、表 5.6 のような結果となった。映像を分析すると、着火の 1.25 秒後に 50cm 離れた側壁の塩化ビニルシートに延焼し、400℃以

上になったと推定できる。ただし、爆発的な燃焼ではなく、火炎が仮に人体に触れたとしても、火炎の持続は数秒であるため、軽い火傷程度と考えられる。また、HF濃度は最大許容濃度を超えるため、作業者がHFを浴びると刺激を感じる可能性があるが、HFはすぐに拡散し危険域に達するほどの時間的持続はなく、作業者も避難することが可能である。以上より、最悪条件で着火した場合の危害度はI（軽微）と判断した。

表 5.6 着火試験における最悪条件（密閉空間）での危害

測定項目		測定値	危害度
熱	火炎温度	未測定 (映像より推定400℃以上)	軽微
	輻射熱	未測定	
圧力	音圧 (爆風圧)	無し (映像より)	無傷
毒性	HF濃度	最大許容濃度(3ppm)を超える	軽微

5.6.3 リスクの評価

以上で求めた発生確率と危害度により、R1234yf が回収・充填作業中に着火するリスクは、最悪条件での危害度を考慮しても、R-Map上でC領域にプロットされる（図 5.9）。つまり社会的に十分許容可能なリスクである。

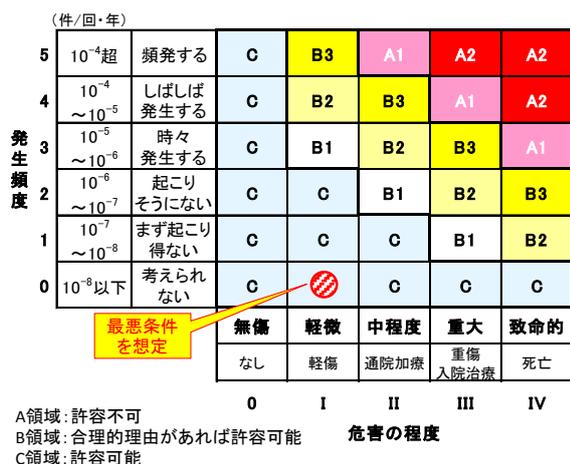


図 5.9 R-Map

5.7 まとめ

R1234yf の回収充填作業における着火について

て、R-Mapに基づきリスクアセスメントを行った。分析において、回収充填作業実態アンケート、着火試験、漏洩シミュレーションで得られた知見を活用した。最悪条件を想定しても、発生頻度は10⁻¹⁸（考えられないレベル）、危害度は1（軽微）であった。つまり社会的に十分許容可能なリスクである。

5.8 今後の計画

5.8.1 リスク低減対策の検討

R-Mapによるリスクアセスメントにより、R1234yfの着火は社会的に十分許容可能なリスクであることが示されたため、回収・充填機本体での対策は基本的には不要と考えられる。しかしながら、より一層のリスク低減を図るため、様々な対策を検討中である。例えば、回収・充填機を常に換気できる構造とする、可燃性冷媒であることを示すコーションラベルの貼付などが挙げられる。

5.8.2 規制緩和に向けた活動

以上のリスクアセスメントを通じて得られたリスクの程度やリスク低減対策に基づき、高圧ガス保安協会（KHK）と共に適用除外のための対策案を策定中である。これを2013年4月以降、経済産業省における規制見直し検討の材料として活用する。

謝辞

アンケートの配付にご協力いただいた、一般社団法人日本自動車整備振興会連合会、日本自動車車体整備協同組合連合会、全国自動車電装品整備商工組合連合会、及び、アンケートに回答していただいた整備工場関係者の皆様、ならびにリスクアセスメントにご協力いただいた一般財団法人日本自動車研究所の鈴木徹也研究員、株式会社ヤマダコーポレーションの草刈善佐氏、着火試験にご協力いただいた諏訪東京理科大学の須川修身教授、今村友彦助教に心より謝意を表する。

参考文献

- 1) 日本フッ素カーボン協会, “特定フロン (CFC/HCFC) およびフッ素カーボン類の環境・安全データ一覧表”
- 2) Kenji TAKIZAWA et al, “ Flammability properties of 2L refrigerants” , The International Symposium on New Refrigerants and Environmental Technology 2012 (2012)
- 3) Gradient Corporation, "Risk Assessment for Alternative Refrigerant HFO-1234yf" (2008)
- 4) Gradient Corporation, "Risk Assessment for Alternative Refrigerants HFO-1234yf and R-744(CO2) - Phase III" (2009)

終わりに

本レポートは、微燃性冷媒のリスク評価研究会の2012年度の活動をまとめたものである。本研究会の実施にあたって経済的なご支援をいただいた関西電力株式会社の方々には心よりお礼申し上げます。また、執筆にご

協力いただいた委員各位にもお礼申し上げます。

本レポートは公開物です。著作権は分担執筆者が有しているため、引用の際には出典を明記するようにお願いいたします。

研究会委員名簿

	所 属	部 署		氏 名
主査	国立大学法人 東京大学	大学院新領域創成科学研究科	教授	飛原 英治
副主査	一般社団法人 日本冷凍空調工業会	(ダイキン工業株式会社)		藤本 悟
委員	国立大学法人 九州大学	大学院総合理工学研究院	教授	小山 繁
	学校法人 諏訪東京理科大学	システム工学部	教授	須川 修身
			助教	今村 友彦
	独立行政法人 産業技術総合研究所	環境化学技術研究部門		田村 正則
			研究員	滝澤 賢二
		安全科学研究部門	統括主幹研究員	匂坂 正幸
			グループ長	和田 有司
	一般社団法人 日本冷凍空調工業会	(パナソニック株式会社)	研究員	佐分利 禎
			技術部長	松田 憲兒
			技術課長	長谷川 一広
				高市 健二
				矢嶋 龍三郎
	一般社団法人 日本自動車工業会	業務統括部 (トヨタ自動車株式会社)	グループ長	一ノ瀬 健史
			サービス部会代表	大木 厚
			研究員	鈴木 徹也
公益社団法人 日本冷凍空調学会	保安委員会(株式会社東洋製作所)	委員長	高島 章吉	
		保安委員会(ダイキン工業株式会社)	副委員長	辻 健次
オブザーバ	経済産業省	製造産業局化学物質管理課オゾン層保護等推進室	課長補佐	片桐 信三
			課長補佐	佐田谷 智
	独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構	環境部	主任研究員	宮坂 一弘
			主査	阿部 正道
	高圧ガス保安協会	高圧ガス部冷凍空調課	課長	飯沼 守昭
	関西電力株式会社	お客さま本部 営業計画グループ	担当部長	中曾 康壽
国立大学法人 東京大学		学生	伊藤 誠	
同上		同上	服部 達仁	
事務局	社団法人 日本冷凍空調学会		事務局長	関田 真澄