

37751
M1

博士論文

分解性ガスの爆発特性解析に関する研究
Explosion Properties of Decomposing Gases

国立大学法人 横浜国立大学大学院
環境情報学府

水谷 高彰
Takaaki Mizutani

2009年3月

横浜国立大学附属図書館



12201153

摘 要

化学物質による危険性には、爆発・火災などの化学物質が持つエネルギーが解放されることによる危険性と、有毒性や環境負荷など生体への影響による危険性がある。前者は短時間に大きな被害を引き起こす可能性があるため、化学物質を安全に取り扱うためには、最初に検討、対策する必要がある。化学物質の状態には大きく分けて、気体・液体・固体の3態がある。気体は凝縮相である液体・固体と比べて密度が低いため、単位体積当たりのエネルギー量は少ないが、少量でも広範囲に拡散し大きな被害を引き起こす危険性があり、凝縮相より危険性が低いとは言えない。ガス・蒸気のエネルギーの解放による危険性には、高圧ガスや高圧沸騰液などによる化学反応を伴わない爆発と、燃料ガスや有機溶剤蒸気の燃焼などによる化学反応を伴う爆発がある。化学反応を伴わない爆発は、爆発を引き起こす化学物質の比熱や蒸発潜熱といった物性と温度や圧力といった状態量、エネルギーが解放される際の容器の変化等によって決定されるため、多くの化学工学的アプローチによる研究がなされており、この種の爆発の解明に成果を挙げている。一方、化学反応を伴う爆発では、化学反応によって発生するエネルギーが爆発を引き起こす。地球上でエネルギーを発生するガスの化学反応の多くは燃焼である。このため、燃焼を伴う爆発に関しては、多くの研究がなされ、その危険性評価や、安全対策など多くの成果が得られた。しかし、エネルギーを放出する反応には、燃焼に代表される酸素を伴う反応以外の反応も存在する。特に、分解性の化学物質は、単独で化学反応を引き起こし、エネルギーを放出するため、可燃性のガスのように支燃性のガスと分離して取り扱うことにより、その反応による危険性を低減する手法が利用できず、爆発危険性が高いガスといえる。分解性ガスの爆発危険性についての研究は、1950～1970年頃には、ロケットの支燃剤としてのオゾン、石炭化学の主要化学物質としてのアセチレン等について盛んに行われた。しかし、その後、その高い分解爆発危険性から産業界での使用が少なくなるか、安全に取り扱うための手法が経験的に確立されたため、近年では研究例は少ない。

本研究では、分解性のガスによる分解爆発に注目し、主に実験によって得られる各種爆発危険特性値を解析することにより、分解爆発のメカニズムの解明や危険性評価、安全な取扱い手法に資する知見を得ることを目的とした。

本研究では、分解性ガスを産業界で安全に取り扱うために、爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構、着火エネルギー、消炎条件などの分解特性値に着目し、温度、圧力、希釈濃度などの分解性ガスを取扱う条件が分解特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。実験に基づき分解特性値を測定、比較検討するとともに、可燃性混合ガスの特性解析で用いられてきた手法で分解特性の解析を試みた。

「第1章 序論」では、研究の背景と既往の研究について整理するとともに、本研究の目的と構

成について記した。

「第2章 オゾン分解爆発」では、分解性ガスの中で最も簡単な構造をもつオゾン／酸素混合ガスについて、オゾン濃度 20vol.%以下、常温、1MPa 以下の条件下の分解爆燃および分解爆ごうに関して爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構、最小着火エネルギー、消炎条件に対して初圧、オゾン濃度が与える影響について実験を行い検討した。分解最大爆発圧力は初圧に比例し、分解火炎伝ば速度は極めて低いことが分かった。また、遅い火炎伝ば速度に対応した広い最大安全間隙（火炎が通り抜けられない最大の孔径）が得られた。分解爆発限界近傍の条件では、本研究と同規模の可燃性混合ガスの爆発実験では観測されない、キノコ状の火炎伝ばや水平の下方伝ば火炎面など、オゾン特有の火炎伝ば機構が観測された。化学平衡計算を行い、断熱条件を仮定した最大爆発圧力や火炎温度、爆ごう圧力および爆ごう圧力を求め、実験から得られた値と比較した。また既存のオゾン分解反応の素反応解析結果を用い、実験結果を詳細に検討した。この結果、以下のオゾンの分解爆発の特性が明らかになった。オゾンの分解爆発は輻射が小さく輻射によるエネルギーの散逸が小さいこと、反応時間が短く分解火炎からの熱損が少ないという特性がある。この特性から、一般の可燃性混合ガスの爆発では熱損等の影響で消炎してしまうような低発熱量の条件でも分解火炎が伝ばし、この低温の分解火炎は伝ば速度が極めて遅いことから、対流の効果を強く受けて特徴的な分解火炎を形成する。また、爆ごうにおいては反応時間が短いことから反応帯から衝撃波へのエネルギー伝達が効率よく起き、Chapman-Jouguet 理論 (C-J 理論) のモデルに良く一致するため、爆ごう伝ば速度が遅く、一見、壁等の影響を受け易く思われるオゾンの爆ごうは爆ごう伝ば速度や爆ごう圧力などの特性値において C-J 理論による計算値と実験値が良く一致する。しかし、分解火炎伝ば速度が遅いため、火炎伝ば速度の加速は殆ど観測されず、消炎も容易に可能である。

「第3章 アセチレン分解爆発」では、不飽和炭化水素の分解性ガスの中で最も簡単な構造をもつアセチレンガスについて、 -60°C ～常温の温度範囲、1MPa 以下の圧力範囲の分解爆燃の爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構と温度、圧力の関係について実験を行い検討した。初温を下げると分解爆発限界圧力は上昇し爆発範囲は狭くなるが、同じ初圧であれば、初温を下げると分解最大爆発圧力は上昇するため、爆発範囲で取り扱う場合、威力が大きくなることが分かった。上記の条件下のアセチレンガスの分解火炎伝ば速度は極めて低いことが分かった。また、オゾンの分解爆発で観測されたものに酷似した、キノコ状の火炎伝ばや水平の下方伝ば火炎面などが観測された。化学平衡計算を行い、断熱条件を仮定した最大爆発圧力や火炎温度を求め、実験から得られた値と比較した。その結果、初温が分解最大爆発圧力に与える影響の傾向は一致したものの、計算値と比べ実験値は大きく下回る値となった。この結果、以下のアセチレンの分解爆発の特性が明らかになった。アセチレンの分解爆発は輻射が大きく輻射によるエネルギーの散逸が大きいこと、発熱量が大きいという特性がある。この特性から、一般の可燃性混合ガスの爆発では熱損等の影響で消炎してしまうような濃度の条件でも分解火炎が伝ばし、この分解火炎は伝ば速

度が極めて遅いことから、対流の効果を強く受けて特徴的な分解火炎を形成する。爆速が遅く、壁等の影響を受け易いというえ、輻射によりエネルギーの散逸が大きいため、アセチレンの分解最大爆発圧力の実験値は輻射や熱損を考慮に入れていない計算値を大きく下回る。

「第4章 エチレンオキシド分解爆発」では、環状構造をもつエチレンオキシド/窒素混合ガスについて、120~180°Cの温度範囲、0.9MPa以下の圧力範囲の分解爆燃の爆発限界条件、最小着火エネルギーと温度、圧力、酸化エチレン濃度の関係について実験を行い検討した。初温を上げると分解爆発限界圧力は下降し爆発範囲は広がる。上記の条件下のエチレンオキシド/窒素混合ガスの分解火炎伝ば速度は極めて低いことが分かった。温度と圧力を変え最小着火エネルギーを測定した所、着火エネルギーの対数が温度および圧力に反比例する Arrhenius 型の活性化エネルギーの式を得た。

「第5章 結論」においては、本研究で得られた結果を総括し、その要点を抜粋して示した。分解性ガスの爆発特性について、従来の研究成果から

- ・ 分解性ガスは純ガスでも爆発する。
- ・ 分解性ガスの爆発限界は着火源を慎重に吟味しないと大きく異なる実験結果を与える。

等の特性は明らかになっていたが、本研究では実験および計算の両面から、分解性ガスの爆発特性を詳細に解析した結果、

- ・ 分解性ガスは可燃性混合ガスと比べ分解火炎伝ば速度が遅く、特に爆発限界近傍の条件下では熱対流が分解火炎伝ばに大きな影響を与え、キノコ型等、可燃性混合ガスの爆発では見られない火炎伝ば形状が観測される。
- ・ このような遅い分解火炎伝ばが消炎せずに維持される機構はガスの種類によって異なる。オゾンでは輻射によるエネルギーの散逸が少なく分解反応時間が短いため分解火炎が断熱的に伝ばできるためである。一方、アセチレンやエチレンオキシドでは逆に輻射および分解反応熱が大きく、未反応ガスを予め加熱できるためである。どちらの要因にせよ、可燃性混合ガスの爆発では伝ばできないような化学ポテンシャルの低い条件でも、分解爆発では火炎伝ばを維持する機構が働き、その結果、遅い分解火炎とそれにより引き起こされる現象が観測される。

という分解爆発の特徴と、その特徴を発現する機構が明らかになった。このことから、本研究は分解性ガスの爆発特性解析および、分解爆発の危険性評価や安全対策に対し有用な知見を与えることができた。

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 本研究に関連する既往の研究	3
1.2.1 着火源	3
1.2.2 可燃性混合ガスの爆発範囲の予測	3
1.2.3 密閉容器内での可燃性混合ガス爆発の圧力挙動	4
1.2.4 素反応解析	4
1.2.5 オゾンの分解爆発	4
1.2.6 アセチレンの分解爆発	5
1.2.7 エチレンオキシドの分解爆発	6
1.3 本研究の目的と本論文の構成	6
参考文献	8
第2章 オゾン分解爆発	12
2.1 緒言	12
2.2 理論	12
2.3 実験装置	17
2.3.1 円筒型爆発実験装置	17
2.3.2 円筒型消炎実験装置	17
2.3.3 シュリーレン測定装置	18
2.3.4 管型爆発実験装置	18
2.3.5 管型爆ごう実験装置	19
2.3.6 管型消炎実験装置	19
2.4 実験条件	19
2.4.1 試料ガス	19
2.4.2 着火源	19
2.5 実験結果と考察	20
2.5.1 オゾン分解爆燃	20
2.5.1.1 爆発圧力	20
2.5.1.2 着火下限界濃度および最高圧力と着火位置	21
2.5.1.3 分解火炎の形状と着火位置	21

2.5.1.4	円筒容器内の火炎伝ば速度	22
2.5.1.5	着火エネルギー	22
2.5.1.6	最大安全間隙	23
2.5.1.7	配管内の火炎伝ば速度	23
2.5.2	オゾン分解爆ごう	24
2.5.2.1	爆ごう圧力と伝ば速度、伝ば限界	24
2.5.2.2	爆ごうの消炎	25
2.6	結言	27
	参考文献	28
第3章	アセチレン分解爆発	73
3.1	緒言	73
3.2	理論	74
3.3	実験装置	75
3.4	実験条件	75
3.4.1	試料ガス	75
3.4.2	着火源	76
3.5	実験結果と考察	76
3.5.1	爆発圧力	76
3.5.2	爆発限界圧力	76
3.5.3	分解火炎の形状	77
3.5.4	円筒容器内の火炎伝ば速度	78
3.6	結言	78
	参考文献	79
第4章	エチレンオキシド分解爆発	95
4.1	緒言	95
4.2	理論	95
4.3	実験装置	96
4.4	実験条件	96
4.4.1	試料ガス	96
4.4.2	着火源	96
4.5	実験結果と考察	97
4.5.1	爆発限界圧力	97

4.5.2 最小着火エネルギー	98
4.6 結言	99
参考文献	100
第5章 結論	112
発表論文等一覧	115

第 1 章 序 論

1. 1 緒言

化学物質による危険性には、爆発・火災などの化学物質が持つエネルギーが解放されることによる危険性と、有毒性や環境負荷など生体への影響による危険性がある。前者は短時間に大きな被害を引き起こす可能性があるため、化学物質を安全に取り扱うためには、最初に検討、対策する必要がある。化学物質の状態には大きく分けて、気体・液体・固体の3態がある。気体は凝縮相である液体・固体と比べて密度が低いいため、単位体積当たりのエネルギー量は少ないが、少量でも広範囲に拡散し大きな被害を引き起こす危険性があり、凝縮相より危険性が低いとは言えない。

ガス・蒸気のエネルギーの解放による危険性には、高圧ガスや高圧沸騰液などによる化学反応を伴わない爆発と、燃料ガスや有機溶剤蒸気の燃焼などによる化学反応を伴う爆発がある。化学反応を伴わない爆発は、爆発を引き起こす化学物質の比熱や蒸発潜熱といった物性と温度や圧力といった状態量、エネルギーが解放される際の容器の変化等によって決定されるため、多くの化学工学的アプローチによる研究がなされており、この種の爆発の解明に成果を挙げている¹⁾。一方、化学反応を伴う爆発では、化学反応によって発生するエネルギーが爆発を引き起こす。地球上でエネルギーを発生するガスの化学反応の多くは燃焼である。このため、燃焼を伴う爆発に関しては、多くの研究がなされ、その危険性評価や、安全対策など多くの成果が得られた。しかし、エネルギーを放出する反応には、燃焼に代表される酸素を伴う反応以外の反応も存在する。特に、分解性の化学物質は生成熱が負であるため、適当な着火源があれば単成分で化学反応を引き起こし、エネルギーを放出する。このため、可燃性のガスのように支燃性のガスと分離して取り扱うことにより、その反応による危険性を低減する手法が利用できず、この観点からは分解性ガスは爆発危険性がより高いガスといえる。

可燃性ガスの爆発による災害は、1857年にイギリスにおいて当時ガス管により照明用に家庭に供給されていた都市ガスが爆発し、大きな被害を与えた事件が始めとされている。分解性ガスの爆発災害については19世紀初頭、アセチレンが工業的に利用されるようになり、容器にアセチレンを液化ガスとして貯蔵していた際に数回の爆発災害を起こしたため、BerthelotとVieilleが研究し、0.2MPa以上でアセチレンが空気の混入無しに爆発することを1819年に発表したことが分解ガス爆発の発見とされている²⁾。分解性ガスには主なものとしてアセチレン、ビニルアセチレン、メチルアセチレン、エチレン、酸化エチレン、四フッ化エチレン、プロパジエン等の不飽和炭化水素類、ヒドラジン、亜酸化窒素、酸化窒素等の窒素化合物、ゲルマン、水素化スズ、スチビン、テルル化水素、トリアルキルインジウム、トリアルキルガリウム、ホスフィン等の半導体ガス、オゾンが挙げられる。可燃性ガスについてはISO規格(ISO 10156:1996, Gases and gas

mixtures-Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets)を始めとして、ガスの可燃性を評価する試験法が策定されているが、ガスの分解性を評価する方法は国内外ともに現時点(2008年)では定められていない。

分解爆発危険性についての研究は、1970年頃までには、ロケットの支燃剤としてのオゾン、石炭化学の主要化学物質としてのアセチレン等について盛んに行われた。しかし、その後、その高い分解爆発危険性から産業界での使用が少なくなり、安全に取り扱うための手法が経験的に確立されたため、近年では研究例は少ない。また、素反応解析等の数値解析に関してはオゾンを除き煤などの固形物が複雑な反応経路を経て大量に発生し、また、この固形生成物からの輻射の影響が大きいと、精度の良い解析は未だ難しい³⁾。

本研究では、分解性ガスによる分解爆発に注目し、主に実験によって得られる各種爆発危険特性値を解析することにより、分解爆発のメカニズムの解明や危険性評価、安全な取扱い手法に資する知見を得ることを目的とする。

酸化反応による予混合ガスの爆発に関連する用語は以下のとおり定義されている。

燃焼：光と熱の発生を伴う化学反応で、ふつうは物質と酸素との結合から生ずるが、酸素以外にもフッ素、塩素、硝酸性酸化物などが酸化剤の役割を果たすことがある⁴⁾。

火炎(=炎)：気体が燃焼により高温となり発光している部分⁴⁾。

ガス爆発：燃焼や分解などの発熱反応が激しく行われたため、圧力の急激な発生または解放の結果、容器が破裂したり、または気体が急激に膨張して爆発音や破壊作用を伴う現象⁴⁾。

爆ごう：爆発のうち、反応のおこる面(火炎面)が静止媒質に対してそれにおける音速より大きい速度で移動するもの。音速より小さい場合には爆ごうに対し爆燃といい、燃焼に属する⁴⁾。

燃焼速度：静止している媒質に対して燃焼の反応面(火炎面)が媒質表面から内部へ法線方向に移動する速度⁴⁾。

火炎伝ば速度：予混合炎における火炎面の移動速度⁵⁾。

これらの定義からは分解反応によるガス爆発は酸化反応を伴わないため、火炎や燃焼では無いが、本論文では慣例に従い、分解反応により酸化反応と同様に生じる現象を以下のとおり称することとする。

分解火炎(decomposition flame)

分解火炎面(decomposition flame front)

分解爆ごう(decomposition detonation)

分解爆燃(decomposition deflagration)

分解燃焼速度(decomposition burning velocity)

分解伝ば速度(decomposition flame velocity)

1. 2 本研究に関連する既往の研究例

1. 2. 1 着火源

可燃性混合ガスに着火する方法は電気放電による火花の他、白金の細線を大電流で突沸させ、その飛沫で着火する白金線溶断、Ni-Cr 線などの高温物、高出力レーザーなど多く挙げられる。これらの着火源の中で、一部のガスと触媒反応を起こしたりせず、着火エネルギーが自由に選べ、繰り返し着火可能なため着火し損じることが少ないという特徴がある電気火花による放電は最も有用な着火源の一つである。そこで、着火源に電気火花を用いて爆発限界条件や着火エネルギーを測定する場合に影響を与える諸条件についての研究例を紹介する。

試料ガス中に電気火花を生じるためには、試料ガスの絶縁を破壊するに十分な電圧が必要である。一般に絶縁破壊を起こす電界は 1~10kV/mm 程度で水蒸気などの導電性の良いガスが混入すると低い電界で放電がおきる。しかし、アセチレンは 7.5kV/mm と絶縁破壊電界が大きいので、小さな放電を作ることが困難である⁶⁾。

電極の形状と電極間隙に関しては Blanc らの研究⁷⁾ が詳しい。Blanc らは直径 1.6mm の電線および同電線の先端にガラス板を取り付け、ガラス板の中心から電線の先端が露出するようにしたものを試験ガス中に対向させ放電電極とした。天然ガスと空気の化学量論組成の混合ガスの場合を例にとると、ガラス板付きの電極では電極間隙が 2mm 以下になると着火できなくなった。電極間隙が 2~3mm の間では同じ最小着火エネルギー 0.5mJ が観測された。裸の電極では電極間隙が 2mm 以上では同じ結果が得られたが、電極間隙が 2mm 以下に下げると緩やかに最小着火エネルギーが大きくなった。また、組成が殆ど同じメタンガスの実験では電極間隙を 7mm 以上に長くしても最小着火エネルギーは徐々に増加した。可燃性混合ガスには最大安全間隙という火炎が通り抜けられない最大の間隙が決まっており、この間隙以下では火炎は伝ばできない。ただし、裸の電極のように間隙の周りが開放状態であれば、電極の影響を受け、火炎は通り抜け難くなる。この機構により上記の 2 種類の電極による電極間隙が 2mm 以下の実験結果が説明できる。また、最大安全間隙を超えて極端に電極間隙が広がると放電の体積が増え、エネルギー密度が下がることにより最小着火エネルギーが大きくなる。また、最大安全間隙と最小着火エネルギーはガスの圧力を下げれば大きくなり、酸素濃度が高くなると小さくなる。

1. 2. 2 可燃性混合ガスの爆発範囲の予測

可燃性混合ガスの下限界濃度の推算は比較的容易に行え、特に直鎖状飽和炭化水素では化学量論組成の 0.55 倍が下限界濃度になるという推算式⁸⁾ が良く合う。しかし、上限界濃度に関しては、部分酸化生成物や分解ガスが生成するため、その挙動はそれぞれのガス種によって異なり、現在でもより精度の高い爆発上限界濃度を推算する様々な方法が研究、検討されている⁹⁾。

1. 2. 3 密閉容器内での可燃性混合ガス爆発の圧力挙動

燃焼速度を求めるためには、バーナー炎を形成し観測する方法が一般的であるが、生成ガスが有害である場合や、高圧下での特性解析などの場合には、より取り扱いの容易な密閉容器内の可燃性混合ガス爆発の観測から燃焼速度を求めることが可能である。Razusらは密閉容器内の可燃性混合ガス爆発の中でも、容器壁の影響が小さい中心着火直後の圧力変化を解析することにより、燃焼速度を求めることに成功した¹⁰⁾。

逆に燃焼速度などの爆発特性値が既知の場合、密閉容器内の爆発圧力挙動を求めることが可能であるが、実際には計算結果より実験値の方が小さい圧力を示すことが一般的である。これは、簡易な計算では熱損や火炎面の乱れを考慮に入れていないためであり、壁や電極、その他の障害物による熱損を考慮に入れた計算方法が研究されており、容器の形状や材質などをモデルに組み込んだより精度の高い計算方法が提唱されている^{11~12)}。

1. 2. 4 素反応解析

素反応解析は、可能であれば化学反応の経過や様々な条件依存性、燃焼速度の議論などが可能で極めて強力な手段である。水素の燃焼¹³⁾やエタノールの燃焼¹⁴⁾など小さな分子で煤が発生しない系では大きな成果を挙げている。しかし、分子が大きくなったり燃料過多になると煤が発生し、急に解析が困難になり精度も下がる¹³⁾。これは、煤の形成が複雑な反応機構を経て生成されるうえに¹³⁾煤は固体であるため不均一な系になる。また最近では、実験的手法から炭素過多で煤が発生する系では一酸化炭素などの輻射が火炎内でのエネルギー伝達に大きな影響を与えているという報告³⁾もあり、まだまだ研究の必要があると思われる。

1. 2. 5 オゾンの分解爆発

オゾンは大気圧、常温下で着火すると、



の分解反応により無色の分解火炎が伝ばする。Riesenfeldは大気圧、常温下のオゾン/酸素混合ガスについてガラス管内での実験により分解爆発下限界濃度が12vol.%であることを初めて明らかにした¹⁶⁾。Cookらはオゾン/酸素混合ガスおよびその液化ガスの分解爆発限界濃度および着火性について実験を行った¹⁷⁾。混合ガスについては直径99mmの球形ガラス容器を用い、4~470mJの電気火花を着火に用いることにより、分解爆発下限界濃度9.5vol.%を得た(表1.1)。Strengらはバーナーを用いてオゾン/酸素混合ガスの分解燃焼速度を測定し、オゾン濃度が17vol.%から100vol.%に増加すると分解燃焼速度が0.09m/sから4.75m/sに直線的に変化する

ことを明らかにした¹⁸⁾。Harperらは直径2.5cmの管と水素/酸素混合ガスの爆ごうによる起爆を用い、弱減圧下で爆ごう伝ば速度と圧力を測定し、爆ごう限界が9.2vol.%であることを明らかにした¹⁹⁾。Getzingerらは直径1~25mmの管を用い、圧力10~30kPa下の72.5~96.6vol.%のオゾン/酸素混合ガスの爆ごう速度を測定した²⁰⁾。

オゾンの分解反応は反応に寄与する原子が酸素原子1種類だけであり、最も簡単な化学反応の一つである。このため、オゾンの分解反応機構については古くから研究がなされている^{21~30)}。詳細については第2章2.2理論の項で述べる。

1. 2. 6 アセチレンの分解爆発

アセチレンは加圧、常温下で着火すると、



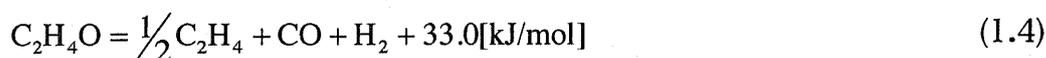
の分解反応により明るい黄色の分解火炎が伝ばし、煤になる。19世紀初頭、アセチレンが工業的に利用されるようになり、容器にアセチレンを液化ガスとして貯蔵していた際に数回の爆発災害を起こしたため、BerthelotとVieilleが研究し、0.2MPa以上でアセチレンが空気の混入無しに爆発しすることを1819年に発表した³¹⁾。アセチレンの分解爆発限界圧力については、1930年頃ドイツで研究が盛んになされ、Rimarskiらは常温下で融点の異なる材質の針金の溶断を着火源に用い0.14MPaが限界であると発表した³²⁾。しかし、その後ドイツで大気圧よりやや高いアセチレン配管が1.4kmに渡り爆発するという災害が起き、大きな着火エネルギーがあれば大気圧下でも分解爆発するという結論に至った。橋口らは電気火花による着火エネルギーと爆発限界圧力の関係を調べ、直径5.5cmの容器内の常温下のアセチレンでは0.2MPaで最小着火エネルギーが8~11mJであることを見いだした³³⁾。Boeslerは常温~200°Cのアセチレンの分解爆発限界条件について実験を行い、実験に用いる管の直径が大きくなると爆発限界圧力が低くなり、直径100~300mmでは0.15MPaになること、初温が高くなっても爆発限界圧力が低くなることなどを明らかにした³⁴⁾。Sargentらはさらに広い範囲で管の直径と爆発限界圧力の関係を検討し、管の直径の対数と爆発限界圧力の対数に直線関係を見いだした³⁵⁾。この成果から直径1mを超える管では大気圧下でも分解爆発が起きると予想している。橋口らはアセチレンの分解爆発抑止にアルカン類のガスによる希釈が有効であることを見出し、例えばプロパンガスが37vol.%以上アセチレンに混入していれば、全圧2MPaのアセチレン混合ガスでも分解爆発を起こさない³⁶⁾。アセチレンの分解火炎の伝ば速度に関してはHölemannらが0.2MPa以下のアセチレンについて火炎伝ば速度を測定し、初圧の増加とともに火炎伝ば速度は上昇し、10~40cm/sという値を残している³⁷⁾。また燃焼速度に関しては、Cummingsらが実験から0.2MPa、直径2.12cmの管で2.8cm/s

であることを求めた³⁸⁾。

アセチレンの爆ごうに関しても、Sargent らは管の直径と爆ごう限界圧力の関係を検討し、管の直径の対数と爆発限界圧力の対数に直線関係があり、分解爆燃の限界圧力よりやや大きい圧力になることを見いだした³⁵⁾。Hölemann らは管の直径および初圧を変えて爆ごう速度を測定し、直径 4mm の管内の 1MPa のアセチレンについて 1.53km/s であるとした³⁵⁾。また、松井らは直径 28mm および 9.2mm の管内でのアセチレンの分解爆ごうを詳細に研究した結果、1.9km/s の強力な衝撃波を入射しても、アセチレンガス内で衝撃波は一度 1km/s 以下に減衰し、その後、初圧や管径に応じた爆速で伝ば、もしくは消炎する³⁹⁾。また、爆ごう速度および爆ごう圧力を計算値である Chapman-Jouguet 値と比較し、爆ごう波面を詳細に観測した結果、低速爆ごうが観測されることがあることが分かった³⁹⁾。

1. 2. 7 エチレンオキシドの分解爆発

エチレンオキシドは大気圧、常温下で白金線溶断などにより、着火すると、



等の分解反応が主体となって、青白い分解火炎が伝ばする。最小着火エネルギーの測定データは少なく、0.15MPa で 1J 程度である。また、電気放電による火花では着火しにくく、Jones らが放電火花を着火源とし、直径 5cm、長さ 180cm のガラス管内で上方伝ばする火炎を測定し、空気中での爆発濃度範囲を 3~80vol.% と報告したが⁴⁰⁾、その後 Burden らは直径 5cm、長さ 130cm の耐圧ガラス管内で上方伝ばする火炎を測定し、空気中での爆発濃度範囲を 3.6~100vol.% と報告した⁴¹⁾。十分なエネルギーがあれば純エチレンオキシドガスでも大気圧下で分解火炎が伝ばするので、エチレンオキシドの爆発上限濃度は 100vol.% が正しい。Haenni らは大気圧下では 3.6~68vol.% で燃焼を主体とする明るい火炎が観測され、68~100vol.% で分解反応を主体とする青白色の分解火炎が観測されることを見いだした⁴²⁾。

エチレンオキシドの分解爆発への不活性ガスの影響については、Hess らが常温下でエチレンオキシドを窒素、二酸化炭素、メタンなどで希釈した場合について議論した⁴³⁾。橋口らは初圧 0.1~0.6MPa のエチレンオキシド/窒素混合ガスおよびエチレンオキシド/水蒸気混合ガスの分解爆発限界濃度を求め、エチレンオキシド濃度 50~80vol.% であることを明らかにした。

1. 3 本研究の目的と本論文の構成

本研究では、分解性ガスを産業界で安全に取り扱うために、爆発限界条件、最大爆発圧力、伝

ば機構、消炎条件などの分解特性値に着目し、温度、圧力、希釈濃度などの分解性ガスを取扱う条件が分解特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。実験に基づき分解特性値を測定、比較検討するとともに、可燃性混合ガスの特性解析で用いられてきた手法で分解特性の解析を試みた。以下に論文の構成と各章の概要を示す。

「第1章序論」では、研究の背景と既往の研究について整理するとともに、本研究の目的と構成について記した。

「第2章オゾン分解爆発」では、分解性ガスの中で最も簡単な構造をもつオゾン/酸素混合ガスの分解爆発の爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構、最小着火エネルギー、消炎条件と温度、圧力、オゾン濃度の関係について実験に基づき明らかにした。また既存のオゾン分解反応の素反応解析結果を用い、オゾンの分解爆発特性の反応速度論による解析を試みた。

「第3章アセチレン分解爆発」では、不飽和炭化水素の分解性ガスの中で最も簡単な構造をもつアセチレンガスの分解爆発の爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構と温度、圧力の関係について実験に基づき明らかにした。

「第4章エチレンオキシド分解爆発」では、環状構造をもつエチレンオキシドと窒素の混合ガスの分解爆発の爆発限界条件、最大爆発圧力、最小着火エネルギーと温度、圧力、酸化エチレン濃度の関係について実験に基づき明らかにした。

「第5章結論」においては、本研究で得られた結果を総括し、その要点を抜粋して示した。

参 考 文 献

- 1) S.G.Lipsett: "Explosions from molten materials and water", *Fire Technology*, 2(2), pp.118-126(1966)
- 2) 橋口幸雄: "高压ガスの分解爆発危険性", *安全工学*, 19(6), pp.340-345(1980)
- 3) X.Qin, Z.Chen, Y.Ju: "Effects of Radiation Reabsorption on Flame Propagation and Flammability Limits in CO₂ Diluted Flames", *Proc. 20th ICDERS*, Paper ID:227(2005)
- 4) 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鋭郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上敏編: *岩波理化学辞典 (第3版増補版)*, 岩波書店 (1981)
- 5) 化学工学会編: *化学工学辞典 (改訂3版)*, 丸善 (1986)
- 6) 電気化学協会編: *電気化学便覧 (第5版)*, 丸善 (2000)
- 7) M.V.Blanc, P.G.Guest, G.von Elbe, B.Lewis: "Ignition of Explosive Gas Mixtures by Electric Sparks. I. Minimum Ignition Energies and Quenching Distances of Mixtures of Methane, Oxygen, and Inert Gases", *J. Chem. Phys.*, 15(11), pp.798-802(1947)
- 8) R.J.Alaimo: *化学安全ハンドブック*, 丸善 (2003)
- 9) M.Palucis, T.Glowienka, V.Van Brunt, R.Ervin, W.Chastain, R.Kline, P.Lodal: "Prediction of flammability speciation for the lower alkanes, carboxylic acids, and esters", *Process Safety Progress*, 26(1), pp.4-9(2007)
- 10) D.Razus, D.Oancea, C.Movileanu: "Burning velocity evaluation from pressure evolution during the early stage of closed-vessel explosions", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, 19(4), pp.334-342(2006)
- 11) A.Kobiera, J.Kindracki, P.Zydak, P.Wolanski: "A new phenomenological model of gas explosion based on characteristics of flame surface", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, 20(3), pp.271-280(2007)
- 12) J.Kindracki, A.Kobiera, G.Rarata, P.Wolanski: "Influence of ignition position and obstacles on explosion development in methane-air mixture in closed vessels", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, 20(4-6), pp.551-561(2007)
- 13) E.P.Dougherty, H.Rabitz: "Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion", *J. Chem. Phys.*, 72(12), pp.6571-6586(1980)
- 14) N.M.Marinov: "A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation", *Int. J. Chem. Kinet.*, 31(3), pp.183-220(1999)
- 15) N.M.Marinov, W.J.Pitz, C.K.Westbrook, A.M.Vincitore, M.J.Castaldi, S.M.Senkan, C.F.Melius: "Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar

- Premixed *n*-Butane Flame”, *Combustion and Flame*, **114**(1-2), pp.192-213(1998)
- 16) E.H.Riesenfeld: *Z. Elektrochem.*, **29**, pp.119-121(1923)
 - 17) G.A.Cook, E.Spadinger, A.D.Kiffer, C.V.Klump; “Explosion Limits of Ozone-Oxygen Mixtures”, *Ind. Eng. Chem.*, **48**(4), pp.736-741(1956)
 - 18) A.G.Streng, A.V.Grosse: “The ozone to oxygen flame”, *Symposium (International) on Combustion*, **6**(1), pp.264-273(1957)
 - 19) S.A.Harper, W.E.Gordon: “Ozone Chemistry and Technology”, No. 21 of the *Advances in Chemistry Series*, p.28(1959)
 - 20) R.W.Getzinger, J.R.Bowen, A.K.Oppenheim, M.Boudart: “Steady detonations in gaseous ozone”, *Symposium (International) on Combustion*, **10**(1), pp.779-784(1965)
 - 21) H.E.Clarke, D.L.Chapman: “The measurement of a homogeneous chemical change in a gas. (The thermal decomposition of ozone.)”, *J. Chem. Soc., Trans.*, **93**, pp.1638-1645(1908)
 - 22) D.L.Chapman, H.E.Jones: “The homogeneous decomposition of ozone in the presence of oxygen and other gases”, *J. Chem. Soc., Trans.*, **97**, pp.2463-2477(1910)
 - 23) S.Jahn: “Beiträge zur Kenntnis des Ozons”, *Z. anorg. Chem.*, **48**(1), pp.260-293(1905)
 - 24) S.W.Benson, A.E.Axworthy, Jr.: “Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of Ozone”, *J. Chem. Phys.*, **26**(6), pp.1718-1726(1957)
 - 25) J.M.Heimerl, T.P.Coffee: “The detailed modeling of premixed, laminar steady-state flames. I. Ozone”, *Combustion and Flame*, **39**(3), pp.301-315(1980)
 - 26) J.M.Heimerl, T.P.Coffee: “The Unimolecular ozone decomposition reactor”, *Combustion and Flame*, **35**, pp.117-123(1979)
 - 27) R.F.Hampson: “Survey of Photochemical Rate Data for Twenty-Eight Reactions of Interest in Atmospheric Chemistry”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, pp.267-312(1973)
 - 28) H.S.Johnston: “Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species”, *NSRDS-NBS-20*, (1968)
 - 29) D.L.Baulch, D.D.Drysdale, J.Duxbury, S.J.Grant: “Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions 3, Homogeneous Gas Phase Reactions of the O₂/O₃ System, the CO/O₂/H₂ System and of Sulphur Containing Species”, *Butterworths*, (1976)
 - 30) A.Glissman, H.J.Schumacher: *Z. phys. Chem.*, **B21**, p.323(1933)
 - 31) 橋口幸雄: “高圧ガスの分解爆発危険性”, *安全工学*, **19**(6), pp.340-345(1980)
 - 32) W.Rimarski, M.Konschak: *Acetylen Wiss. Indus.*, **31**, p.24(1928)
 - 33) 橋口幸雄, 藤崎辰夫: “高圧アセチレンの静電気放電火花による分解爆発”, *工業化学雑誌*, **61**(5), pp.515-517(1958)

- 34) Copenhaver, Bigelow, Boesler: "Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry", FIAT Report, (720), (1949)
- 35) H.B.Sargent: Chem. Eng., 64(2), p.251(1957)
- 36) 橋口幸雄, 小河原徳治: 炭化水素ガス希釈による高圧アセチレンの分解爆発防止, 安全工学, 4(1), pp.32-35(1965)
- 37) Hölemann, Hasselmann, Dix: Forschungsber. Nordrhein-Westfalen, (382), (1957)
- 38) G.A.McD.Cummings, A.R.Hall, R.A.M.Straker: "Decomposition flames of acetylene and methyl acetylene", Symposium (International) on Combustion, 8(1), pp.503-510(1991)
- 39) 松井英憲: "爆ごう衝撃波によるアセチレンの分解爆発", 高圧ガス, 21(12), pp.697-706(1984)
- 40) G.W.Jones, R.E.Kennedy: "Extinction of Ethylene Oxide Flames with Carbon Dioxide", Ind. Eng. Chem., 22(2), pp.146-147(1930)
- 41) F.A.Burden, J.H.Burgoyne: "The Ignition and Flame Reactions of Ethylene Oxide", Proc. Roy. Soc. A, 199(1058), pp.328-351(1949)
- 42) E.O.Haenni, W.A.Affens, J.G.Lento, A.H.Yeomans, R.A.Fulton: Ind. Eng. Chem., 51, p.685(1951)
- 43) L.G.Hess, V.V.Tilton: "Ethylene Oxide – Hazards and Methods of Handling", Ind. Eng. Chem., 42(6), pp.1251-1258(1950)
- 44) 橋口幸雄: "酸化エチレン-不活性気体系の爆発限界", 安全工学, 1(2), pp.89-91(1962)

表 1.1 オゾン分解爆発の下限界濃度¹⁷⁾

電気火花の エネルギー[mJ]	放電間隙 [mm]	不爆上限界濃度 [mol%]	爆発下限界濃度 [mol%]
4	1	15.0	15.5
50	3	10.4	11.1
170	- ^{a)}	10.3 ^{b)}	11.45 ^{b)}
470	3	9.1	9.5

室温、101kPa、直径 99mm ガラス球形容器の実験結果

- a) 記録無し
- b) 不純物 2ppm 以下の高純度酸素を原料に利用

第 2 章 オゾン分解爆発

2. 1 緒言

オゾンは、酸素原子3つからなる酸素の同素体であり、分解性ガスの中で最も単純な分子構造を持ったガスの一つである。また、オゾンは強力な酸化力がある一方で、その分解性から残留危険性が低いため、環境負荷の低い酸化剤として上下水道の消毒、パルプ漂白、脱臭、半導体製造、食品・医療機器等の殺菌等多くの産業現場で利用されている。オゾンの基礎的な物理性状を表 2.1 に示す。

オゾンは酸素を化学反応させて生成するが、その方法には大きく分けて「紫外線方式」、「放電方式」、「電解方式」がある。

紫外線方式は酸素ガスに紫外線を照射することによりオゾンを生産する。この方式は効率が低く、また数十 ppm のオゾンしか得られないが、水銀ランプなどの波長 310nm 以下の紫外線源があれば生成できるので実験室などの小規模な生成には有効である^{4~10)}。

放電方式は酸素ガス中に放電を起こすことによりオゾンを生産する。この方式については放電の方法や放電電極には各種あり、オゾン製造装置メーカー各社で開発が進んでいる。2008 年現在、酸素ガスから 15vol.% 程度の高濃度のオゾンを高効率で直接生成することが可能¹¹⁾で、工業的に多く利用されている方式の一つである。しかし、高濃度オゾンの生成が可能になったことにより、その分解爆発危険性が危惧されている。

紫外線方式と放電方式は原料に空気などの酸素混合ガスを利用することが可能であるが、生成したオゾンが酸素以外の成分を酸化する、生成効率と生成可能最大濃度が下がるといった問題から、大量もしくは高濃度でオゾンを生産する場合には純酸素ガスを用いることが望ましい。

電解方式は水を電気分解することによりオゾンを生産する方式である。これは放電方式と同様に 20vol.% 以上の高濃度のオゾンを生産することが可能である、生成したオゾンは水に溶けオゾン水として得られる、消費電力に対する効率が低い等の特徴がある。

これらの背景を踏まえて、本研究では分解性ガスの中で最も簡単な構造をもつオゾン/酸素混合ガスについて、オゾン濃度 20vol.% 以下、常温、1MPa 以下の条件下の分解爆燃および分解爆発に関して爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構、最小着火エネルギー、消炎条件に対して圧力、オゾン濃度が与える影響について実験を行い検討した。また、化学平衡計算を行い、断熱条件を仮定した最大爆発圧力や火炎温度、爆発圧力および爆発速度を求め、実験から得られた値と比較した。既存のオゾン分解反応の素反応解析結果を用い、実験結果を詳細に検討した。

2. 2 理論

オゾンの分解反応は反応に寄与する原子が酸素原子 1 種類だけであり、最も簡単な化学反応の

一つである。このため、オゾンの分解反応機構については古くから研究がなされている。Chapman らは酸素が過剰共存下でのオゾンガスの熱分解を研究し、オゾン分解反応がオゾン濃度の2乗に比例することを明らかにした^{12~13)}。また、Jahn らは酸素濃度に反比例することを明らかにした¹⁴⁾。また、Benson らは超高压下以外では分解速度がオゾン濃度の2乗に比例することから第三体の寄与を考慮にいれ、以下の反応機構を提唱した¹⁵⁾。



現在では Heimerl らが提唱する¹⁶⁾ 式(2.2)の逆反応と低温下での酸素ラジカル同士の反応を含めた以下の反応機構が一般に受け入れられている。



これらの反応速度係数について、 k_{f_1} と k_{b_1} は Heimerl ら¹⁷⁾、 k_{f_2} と k_{b_2} は Hampson¹⁸⁾、 k_{f_3} と k_{b_3} は Johnston¹⁹⁾、によって実際の値が求められている。各値は以下のとおり。

$$k_{f_1} [\text{L/mol} \cdot \text{s}] = 4.31 \cdot 10^{14} e^{-\frac{11161}{T[\text{K}]}} \quad (\text{M} = \text{O}_3, 300\text{K} < T < 3000\text{K}) \quad (2.5)$$

$$k_{b_1} [\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}] = 1.2 \cdot 10^7 e^{-\frac{976}{T[\text{K}]}} \quad (\text{化学平衡定数から算出}) \quad (2.6)$$

$$k_{f_2} [\text{L/mol} \cdot \text{s}] = 1.14 \cdot 10^{10} e^{-\frac{2300}{T[\text{K}]}} \quad (200\text{K} < T < 1000\text{K}) \quad (2.7)$$

$$k_{b_2} [\text{L/mol} \cdot \text{s}] = 1.19 \cdot 10^{10} e^{-\frac{50600}{T[\text{K}]}} \quad (\text{化学平衡定数から算出}) \quad (2.8)$$

$$k_{f_3} [\text{L}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{s}] = \frac{1.38 \cdot 10^{12}}{T[\text{K}]} e^{-\frac{171}{T}} \quad (\text{M} = \text{O}_2, 1000\text{K} < T < 8000\text{K}) \quad (2.9)$$

$$k_{b_3} [\text{L}/\text{mol} \cdot \text{s}] = \frac{2.75 \cdot 10^{16}}{T[\text{K}]} e^{-\frac{59732}{T}} \quad (\text{M} = \text{O}_2, 1000\text{K} < T < 8000\text{K}) \quad (2.10)$$

Johnston は式(2.1)の第三体 M に当てはめる分子が異なると素反応速度に影響を与えることを見だし、以下の M による補正式を導いた¹⁹⁾。

$$k_{f_1, (\text{M}=\text{O})} = k_{f_1, (\text{M}=\text{O}_2)} = 0.44 k_{f_1, (\text{M}=\text{O}_3)} \quad (2.11)$$

また Baulch らも同様に式(2.4)の第三体 M に当てはめる分子が異なると素反応速度に影響を与えることを見だし、以下の M による補正式を導いた²⁰⁾。

$$k_{f_3, (\text{M}=\text{O})} = 3.6 k_{f_3, (\text{M}=\text{O}_2)} = 3.6 k_{f_3, (\text{M}=\text{O}_3)} \quad (2.12)$$

Glissman らは励起された酸素分子による連鎖反応の介在を示唆し、以下の反応機構を提唱した²¹⁾。



しかし、この連鎖反応は Benson らが詳細に検討した結果、反応機構への寄与は小さいと結論づけられた¹⁵⁾。

ここで、オゾン/酸素混合ガスの分解火炎温度を見積もるために、Gordon らが作成した化学平衡を求める計算プログラムである CEA400²²⁾ を用いて計算を行った。まず、常温下の大気圧と 2MPa、0~100vol.%のオゾン/酸素混合ガスの断熱定容分解火炎の化学平衡状態を求めた。また、Chapman-Jouguet (以下、C-J と略す) 点における爆ごう状態も計算した。求めた断熱定容分解火炎の圧力/初圧比および温度を図 2.1 に、生成物の組成を図 2.2 示す。C-J 点における爆ごう圧力 (以下、C-J 圧力と略す) /初圧比と爆ごう伝ば速度^{23~25)} (以下、C-J 速度と略す) を図 2.3 に、C-J 点の組成を図 2.4 に示す。オゾン濃度 40vol.%以下では、圧力/初圧比および温度、C-J 圧力/初圧比、C-J 速度はほとんど初圧の影響を受けなかった。また、オゾン濃度 40vol.% 以上でも初圧が高い方が圧力/初圧比および温度、C-J 圧力/初圧比、C-J 速度がやや高くなるだけに留まった。この傾向は、高温では生成物に酸素ラジカルが多く含まれ、このラジカルの生

成量が圧力の影響を受けることに起因するため、火炎や C-J 状態が高温になるオゾンが高濃度の場合にだけ初圧の影響を受ける。今回着目しているオゾナイザーで得られるオゾン濃度の範囲 (0 ~ 20vol.%) では、酸素ラジカルが殆ど生成せず、爆発圧力/初圧比及び火炎温度は、オゾン濃度とともに、ほぼ直線的に上昇しており、オゾン濃度 20vol.% でも最大爆発圧力/初圧比は 4、火炎温度は 1,300K 程度と見積もれる。Burgess-Wheeler の法則によると大気圧下の炭化水素ガスの空気中での爆発下限界濃度と燃焼熱の積は一定で、4,433kJ vol.%/mol になる²⁶⁾。爆発下限界濃度の炭化水素/空気混合ガスは大部分が空気であるから、炭化水素の種類によらず、この混合ガスの比熱は概ね空気に等しいので、Burgess-Wheeler の法則は火炎の下限界温度が一定であるとも解釈できる。この性質を利用して Egerton らはメタン~n-ブタンの爆発下限界濃度の火炎温度を測定し、炭化水素/空気混合ガスの火炎の下限界温度が 1,500K であることを明らかにした²⁷⁾。これらの値をそのままオゾンの分解爆発に適用すると、オゾンの爆発下限界濃度は 20~30vol.% となり、オゾン濃度 20vol.% は着火下限界近傍の濃度であることが想定される。

そこで、初期条件常温、2MPa 以下、オゾン濃度 0~40vol.% を想定して、式(2.5~2.10)に 500 ~ 2,000K の値を代入し、素反応速度同士を比較すると、式(2.3)と式(2.4)の逆反応は、正反応の 10^{-10} 以下となり、無視できることが分かる。また、オゾン濃度 0~40vol.% では酸素ラジカルの濃度が高くないため、式(2.4)の正反応も最大でも競合する反応速度の 1/10 以下となりこの初期条件の分解火炎を検討する場合無視してよい。この結果、全体としては式(2.1)の平衡反応で生成した酸素ラジカルが式(2.3)で消費されていくこととなる。そこで酸素ラジカル濃度に定常近似を適用すると、

$$\frac{d[O]}{dt} = k_{f_1}[O_3][M] - k_{b_1}[O_2][O][M] - k_{f_2}[O][O_3] = 0 \quad (2.15)$$

したがって、

$$[O] = \frac{k_{f_1}[O_3][M]}{k_{b_1}[O_2][M] + k_{f_2}[O_3]} \quad (2.16)$$

オゾンの分解速度

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_{f_1}[O_3][M] - k_{b_1}[O_2][O][M] + k_{f_2}[O][O_3] \quad (2.17)$$

に(2.16)を代入すれば

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_{f_1}k_{f_2}[O_3]^2[M]}{k_{b_1}[O_2][M] + k_{f_2}[O_3]} \quad (2.18)$$

オゾン濃度 0~40vol.%では

$$k_{b_1}[O_2][M] \gg k_{f_2}[O_3] \quad (2.19)$$

だから

$$-\frac{d[O_3]}{dt} \approx -\frac{2k_{f_1}k_{f_2}[O_3]^2}{k_{b_1}[O_2]} \quad (2.20)$$

ここで、初期全酸素原子密度

$$P_0 = 3[O_3]_0 + 2[O_2]_0 + [O]_0 \quad (2.21)$$

と各成分の分率を用いて式を書き直すと

$$-\frac{dC_{O_3}}{dt} \approx -\frac{2k_{f_1}k_{f_2}C_{O_3}^2}{k_{b_1}C_{O_2}} \quad (2.22)$$

となり、式から初圧の項が消失する。このことは、初圧からの比や、分率でオゾンの分解爆発特性を整理すれば、初圧に依存しないことを示唆する。

上記の素反応速度式を用いて、分解火炎の構造について検討する。分解火炎面に一次元モデル（火炎面が平面で、管壁などの影響がない状況）を導入すると、物質およびエネルギーの移動は火炎伝ば方向と平行な方向だけになる。未反応のオゾン/酸素混合ガスは火炎面から熱を受け取り、加熱されながら火炎面に突入する（余熱帯）。オゾン/酸素混合ガスの温度が高くなると、分解反応が加速され、発熱するようになる（反応帯）。最後に、化学平衡状態に達した反応物は火炎面から遠ざかっていく。火炎面では化学反応が起き、各組成濃度に変化するため、濃度勾配が発生し、これに応じた分子の拡散が起きる。この熱移動、分子拡散モデルと素反応速度式を併せて Streng らはオゾン/酸素混合ガスの燃焼速度と火炎内での各組成の分布を求めた²⁸⁾。その結果、燃焼速度については Heimerl らの実験結果¹⁷⁾と良く一致し、オゾン濃度と燃焼速度の間

に下記の経験式が得られた。

$$S_L [\text{cm/s}] = 5.63C_{O_3} [\text{mol.\%}] - 88.8 \quad (2.23)$$

また、火炎内での各組成の変化は 0.05~0.1mm の範囲内で終了し、可燃性混合ガスの層流予混合火炎での値、2~10mm²⁹⁾ と比較すると極めて薄く、オゾンの分解反応速度が早いことが分かる。

2. 3 実験装置

爆発限界条件と最大爆発圧力、昇圧速度、火炎伝ば形状を決定するために円筒型爆発実験装置を用いて実験を行った。オゾン分解火炎の可視化のためにシュリーレン測定装置を用いた。最大安全間隙を決定するために円筒型爆発実験装置を改造した円筒型消炎実験装置を用いた。配管内での火炎の加速を観測するために管型爆発実験装置を用いて実験を行った。直接起爆による爆ごうを観測するため、管型爆ごう実験装置を用いて実験を行った。爆ごうの消炎条件を決定するために管型爆ごう実験装置を改造した管型消炎実験装置を用いた。

全ての実験装置は実験に用いる前に実験で使用するオゾン濃度より高い濃度のオゾン混合ガスを流通し、オゾンに対する不活性化を行った。

2. 3. 1 円筒型爆発実験装置

円筒型爆発実験装置の概要を図 2.5 に示す。円筒型容器はステンレス製で行う実験の初圧の 10 倍以上の耐圧がある容器で、内径 106mm、長さ 114mm の内容積 1L の容器とした。大気圧下の実験を内径 0.16m、長さ 0.18m の内容積 3.6L の容器で行ったが、同じ爆発限界濃度と最大爆発圧力が得られたので、容器の大きさは内容積 1L の容器で十分とし、データの解析には内容積 1L の容器の結果を用いた。

圧力の測定には共和電業社製のエンジン指圧変換機(PE-30KF および PE-50KF)と動ひずみ測定器(DPM-603A)を用いた。測定した圧力はレクロイ社製のデジタルオシロスコープ(9304A)を用いることにより経時変化を記録、解析した。

2. 3. 2 円筒型消炎実験装置

最大安全間隙を決定するため、円筒型爆発実験装置の中央に細孔の開いたステンレス板を設置し、容器を上下に分離し、下端で着火した分解火炎が上半分に伝ばするか否かを測定した。

円筒型消炎実験装置の概要を図 2.6 に示す。

2. 3. 3 シュリーレン測定装置

炭化水素の燃焼による火炎は、炭素原子を含むラジカルからの発光により明るい黄色を呈する。しかしオゾンの分解火炎では、炭素を含まないため可視光での観測は難しい。そこで、オゾンの分解火炎を光学的に観測するために、図 2.7 に示すシュリーレン測定装置を用いて、オゾン火炎の可視化を行った。シュリーレン測定装置は、屈折率に勾配があるガス内を光が通過する際、光が曲がることを利用して、屈折率の勾配を透過光の強弱で計測する装置である。ガス爆発の場合、未燃ガスと既燃ガスでは温度が異なることから大きく屈折率が異なるため、火炎の先端が屈折率勾配の大きい箇所としてシュリーレン測定装置で観測できる。シュリーレン測定で容器内全体を観測するためには容器の正対する 2 つの面を屈折率が均一な石英ガラス製にする必要があるが、本研究で用いた容器の直径 0.1m の窓では初圧 0.1MPa 以下の爆発に耐えうる石英ガラス製窓(耐圧 1MPa)まで作成可能であったため、初圧 0.1MPa の実験でのみシュリーレン測定を行った。シュリーレン光源には 300W の水銀ランプを利用し、シュリーレン画像の記録、解析には家庭用デジタルビデオカメラを用いた。凹面鏡には直径 0.2m 焦点距離 2m のシュリーレン測定用凹面鏡を 2 枚用いた。

2. 3. 4 管型爆発実験装置

分解火炎の伝ば特性を解析するため、管路内での分解爆発の伝ば実験を行った。管型爆発実験装置の概要を図 2.8 に示す。管型容器は長さ 5m 直径 2.5cm のステンレス製で、行う実験の初圧の 10 倍以上の耐圧がある容器とした。

着火源には電気放電による火花を用いた。着火用の電気放電電極は管型容器の一端に設置し、エンジン用の着火プラグを改造し、放電間隙を 3mm とした。放電発生回路には円筒型爆発実験装置と同様、パワーイグナイターを用い 15kV、50mA、50Hz の交流を 1 秒間発生させた。

爆燃等の遅い火炎の位置を検出する方法には、ガスの導電性や誘電性を測る方法、発光を測る方法、屈折率を測る方法、温度を測る方法などが挙げられる。管路内での火炎の位置を正確に決定するため、検出部位の小型化が容易であった、導電性、発光、温度を測定したが、導電性と発光に関してはオゾンの分解火炎では感度が悪く、火炎の位置の決定には不向きであった。一方、温度を測る方法は、可燃性ガスの爆発では応答性と耐熱性の両立が困難なため、火炎の位置の決定にはあまり利用されないが、伝ば速度の遅いオゾンでは十分な応答性と耐熱性が得られたため、直径 0.3mm のスリーブ付き熱電対を火炎検出装置に選んだ。測定した熱起電力はレクロイ社製のデジタルオシロスコープ(LeCroy 9304A)を用いることにより経時変化を記録、解析した。熱電対は着火装置から 1.65~4.85m の位置に 0.8m 間隔で 5 個設置した。また、大気圧下の実験では着火位置を管路の反対の端に移動して、熱電対の位置を着火装置から 0.15~3.35m の位置に変更し、着火直後の火炎の挙動を観測した。

2. 3. 5 管型爆ごう実験装置

分解爆ごうの伝ば特性を解析するため、管路内での分解爆ごうの伝ば実験を行った。管型爆ごう実験装置の概要を図 2.9 に示す。管型容器はステンレス製で行う実験の初圧の 20 倍以上の耐圧がある長さ 5m 直径 2.5cm の容器とした。管型容器は着火装置が設置された駆動部分 1m と試験部分 4m にステンレス製の薄膜で分割されており、駆動部分には化学量論組成の水素/酸素混合ガスと螺旋状の針金(シェルキンスパイラル)を、試験部分にはオゾン/酸素混合ガスを封入した。電気放電によって着火した水素/酸素混合ガスの爆燃はシェルキンスパイラルによって乱され急速に加速することにより爆ごうに転位する。爆ごうによって発生した衝撃波は薄膜を破り、試験部分に入射することで試験ガスの衝撃波による分解爆ごうの着火を試みる。圧力の測定には PCB 社製のピエゾ圧力計(PCB-113A24)と電源装置(482A05)を用い、レクロイ社製のデジタルオシロスコープ(LeCroy 9304A)を用いることにより経時変化を記録、解析した。圧力計は薄膜から 0.65~3.85m の位置に 0.8m 間隔で 5 個設置し、衝撃波の圧力挙動を観測した。

2. 3. 6 管型消炎実験装置

爆ごうの消炎性を決定するため、管型爆ごう実験装置の試験部分の中央に 20 メッシュのステンレス製金網を 6 枚焼結して作成した金網(wire gauge)を設置し、金網の後方に爆ごうが通過するか否かを測定した。管型消炎実験装置の概要を図 2.10 に示す。

2. 4 実験条件

2. 4. 1 試料ガス

原料となる酸素ガスには 99.99vol.%以上の酸素を用いた。酸素ガスは富士電機製の実験機である円筒電極無声放電型オゾナイザーもしくは、日本酸素製の実験機である円筒電極無声放電型オゾナイザーと吸着式オゾン濃縮機を用いてオゾン/酸素混合ガスを得た。

オゾン濃度は紫外線吸収型のオゾン濃度測定装置を用いて測定した。円筒型爆発実験装置および円筒型消炎実験装置では、試料ガスを封入し、10 分後に再度オゾン濃度を測定してもオゾン濃度の変化が見られなかったため、試料ガスを封入してから 10 分以内に着火実験を行った。管型爆発実験装置および管型爆ごう実験装置、管型消炎実験装置では、試料ガスの入口と出口の両方でオゾン濃度を測定し、2つのオゾン濃度が等しくなったことを確認した直後に着火実験を行った。

2. 4. 2 着火源

着火源には電気放電による火花を用いた。放電電極は容器の中央、上端、下端に設置し、その間隙を 3mm とした。放電発生回路には小型ボイラー等の着火に用いられるパワーイグナイターを用い、15kV、50mA、50Hz の交流を 1 秒間発生させた。発生した電力が全て着火に使用され

たとすると 375J に相当する。また、大気圧下での分解爆発限界条件決定の実験では、電圧昇圧装置を用い、20kV、65mA、50Hz、1 秒間 (650J 相当) および 15kV、50mA、50Hz、2 秒間 (750J 相当) での火花による着火の実験も行ったが、分解爆発限界条件が変わらなかった。このことにより、分解爆発限界条件を測定するためには 15kV、50mA、50Hz、1 秒間での電気放電で着火エネルギーが十分足りていることを確認した。

また、着火エネルギーを測定する実験では、アマノ社製着火エネルギー測定器 MIES-10 を用いて電気放電を発生させた。MIES-10 は 10~5000pF のコンデンサーと 0~20kV の変圧器を備えたコンデンサーバンクで本体内蔵のコンデンサーで最大 1J、1 μ F までの外部コンデンサーを併用すれば最大 400J の電気放電を発生させることが可能である。

2. 5 実験結果と考察

2. 5. 1 オゾン分解爆燃

2. 5. 1. 1 爆発圧力

円筒型爆発実験装置で観測された中心着火によるオゾンの分解爆燃の圧力波形の一例を図 2.11 に示す。一般に化学量論組成の可燃性混合ガスの最大爆発圧力/初圧比は 7~8、容積 1L 程度の容器内の最大昇圧速度が 50~100MPa/s となる²⁵⁾ ことと比べると、オゾンの分解爆発は昇圧速度が小さく、圧力も低いことが分かる。

同様の測定をオゾン濃度 0~14vol.%、初圧 0.1~1.6MPa の範囲内で行い、それぞれの分解燃焼の最大爆発圧力および最大昇圧速度のデータを得た。最大爆発圧力/初圧を化学平衡計算で求めた値とともに図 2.12 に示す。オゾン濃度 10vol.%未満ではどの初圧でも分解燃焼は観測されなかった。最大爆発圧力/初圧比は初圧にはほとんど影響を受けず、オゾン濃度が上昇するとともに直線的に増加することが分かる。本研究の実験条件下では、着火下限界濃度は、初圧に関係なくオゾン濃度 10vol.%と求められる。また、オゾン濃度が増加するとともに測定値と計算値の差が小さくなるという結果は、燃焼速度が大きくなるに従い、容器壁面などによる熱損が小さくなっていくという事実を反映しているためと考えられる。

次に、最大昇圧速度を K_G 値/初圧比で表したものを図 2.13 に示す。 K_G 値とは、次式で表される初圧が大気圧のガスの爆発威力を測る指標である。

$$K_G = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \sqrt[3]{V} \text{ [bar m/s]} \quad (2.24)$$

ここで $(dP/dt)_{\max}$ は最大昇圧速度、 V は容器容積を表す。 K_G 値は、容器の大きさによる効果を無次元化した値である。 K_G 値の値が大きいほど爆発の威力が大きく、水素/空気混合ガスで 65.9MPa m/s、メタンなど可燃性混合ガスで 6~10MPa m/s 程度である³⁰⁾。本研究では、 K_G 値

を初圧でその値を除することにより、大気圧以外のデータの評価にも利用できるよう拡張した。 K_G 値/初圧比は、[m/s] の次元をもち、火炎速度に対応した値となる。また、大気圧下のデータでは $1\text{atm} \approx 1\text{bar}$ となることから、従来の圧力の単位に bar を用いた K_G 値をそのまま評価の基準として利用できる。表 2.2 に代表的な可燃性混合ガスの K_G 値/初圧比の値を示す。オゾン濃度 0 ~ 14vol.% の範囲内では K_G 値/初圧比は最大で 1.4 であった。この値は、可燃性ガスの K_G 値の約 1/100 であることから、非常に遅い爆発であることが分かる。この値はオゾン濃度の上昇とともに指数関数的に増加した。また、最高圧力/初圧比の結果と同様に K_G 値/初圧比は初圧の影響をほとんど受けなかった。

2. 5. 1. 2 着火下限界濃度および最高圧力と着火位置

初圧が大気圧の場合の異なる着火位置（容器の上端、中心、下端）によるオゾン分解爆発の最大爆発圧力/初圧比を化学平衡計算により求めた値と合わせて図 2.14 に示す。なお、図に示した各曲線の左端以下のオゾン濃度では火炎が観測されなかった。着火下限界濃度は中心点火で 10.5vol.%、下端点火で 11.5vol.%、上端点火で 12.5vol.% となった。上端点火より下端点火の方が低い限界濃度をもつ理由は、一般に火炎は熱対流の効果のため下方より上方に伝ばし易い性質をもつためである。また、中心点火の場合、点火位置が容器の壁から最も遠くなるため、下端点火では容器の壁の冷却効果により消炎してしまう濃度でも着火し、最も低い限界濃度を示した。

最高圧力は着火位置に関係なく、ほぼ同じ値を示した。下端点火による最高圧力が、やや大きい値を示したことは、下端点火の場合、他の着火位置の場合に比べ、火炎伝ばの過程で、火炎が容器の壁などによる冷却効果を最も受けにくいためと考えられる。

2. 5. 1. 3 分解火炎の形状と着火位置

初圧が大気圧で着火位置が容器の中心にある場合のシュリーレン測定結果を写真 2.1 に示す。オゾン濃度が十分高い 14vol.% の場合、火炎は着火位置を中心にほぼ球状に広がり、全ての試料ガスが反応する（写真 2.1a）。オゾン濃度がやや低い 13vol.% の場合、火炎は着火位置を下端に縦に潰れた球状に広がり、容器の上半分が反応する。その後、中心から下端に向かって水平な火炎面が伝ばし、最終的には、全ての試料ガスが反応する（写真 2.1b）。さらに、オゾン濃度が着火下限界濃度に近い 10.7vol.% では、火炎はキノコ状に上方に伝ばする。上端まで火炎が到達すると火炎はさらに横向きに伝ばし、水平な火炎面を形成する。水平な火炎面は下方に伝ばするが、中心付近で伝ばが止まり、それ以上反応せず、下半分の試料ガスは未反応のまま残る部分反応となった（写真 2.1c）。この結果は、熱対流と火炎伝ばの速度が拮抗しており、その優劣により伝ばの形態が支配されているためと考えられる。写真 2.1a の場合、火炎伝ば速度が比較的速いため、対流の効果は殆ど見られない。写真 2.1b の場合、火炎伝ば速度と熱対流速度が拮抗しており、始め下方火炎伝ばは見かけ上、止まって見える。上半分の反応が終了すると、熱対流の効果

が消失するため、火炎は下方に伝ばしていく。さらに、写真 2.1c の場合には熱対流の速度が火炎伝ば速度を超え、球状の火炎面は上方に押し上げられる。この時、着火点ではまだ放電が持続しているため、着火点からはスパークによって一部、分解したホットガスが狼煙状に立ち昇る。この結果、キノコ状の火炎が観測される。また、火炎が上端に達した後は、写真 2.1b と同様に火炎伝ばするが、火炎が下半分に達すると、十分冷えた試料ガス及び壁面によって冷やされ、消炎してしまうと考えられる。

次に着火位置を容器の上端及び下端に変更した場合のシュリーレン測定結果を写真 2.2 に示す。着火位置が容器の上端にある場合、着火したときはオゾン濃度に関係なく必ず水平な火炎面が下方に伝ばし、全ての試料ガスが反応した（写真 2.2a）。着火位置が容器の下端にある場合、オゾン濃度が十分高い 14vol.% では、火炎は点火位置を下端とする球状に伝ばし、全ての試料ガスが反応した（写真 2.2b）。着火位置が容器の下端で、オゾン濃度が着火下限界濃度に近い 11.5vol.% では、中心点火の場合と同様に、キノコ状の火炎が上端まで伝ばし、火炎が横に広がった後、水平な火炎面が下端まで伝ばし、全ての試料ガスが反応した（写真 2.2c）。点火位置による火炎伝ば挙動の違いを前節の最高圧力の結果と合わせて考えると、以下のことが分かる。

着火下限界濃度付近では、中心点火の場合のみ部分反応が観測されるため、中心点火による結果のみが着火下限界濃度付近で最高圧力が徐々に低下するという図 2.14 に示された結果が得られた。下端点火による火炎は、未燃ガス中を下端から上端へ上昇していくため、火炎により未燃ガスが効率よく加熱される。その結果、上端点火では火炎伝ばしないオゾン濃度での下方伝ば火炎の形成（写真 2.2c の後半）や、他の点火位置に比べて高い爆発圧力、すなわち高い火炎温度を引き起こしていると考えられる。

2. 5. 1. 4 円筒容器内の火炎伝ば速度

上端点火及び下端点火を用いた実験結果から求めた火炎伝ば速度とオゾン濃度の関係を図 2.15 に示す。上方伝ば、下方伝ばともに、オゾン濃度が増加するにつれほぼ直線的に伝ば速度が増加し、今回実験した 14vol.% 以下のオゾン濃度の範囲では、上方伝ばが 0.29~0.48m/s、下方伝ばが 0.17~0.26m/s であった。オゾン濃度 11.5vol.% の上方伝ば速度は急激に直線から離れて小さくなっている。一方、着火しなかった場合に発生する放電によるホットガスの熱対流による上昇速度を計測すると、ほぼ 0.25m/s であった。このことから、上方伝ば速度が熱対流による上昇速度に近い 0.29m/s であったオゾン濃度 11.5vol.% の上方伝ばは、火炎伝ばよりは熱対流の効果で火炎が移動していることが分かる。

2. 5. 1. 5 着火エネルギー

中心着火で放電電極間隙を 3mm にして印加電圧を 12kV で固定し、電気を蓄えるコンデンサの容量を変化させることにより着火エネルギーを変えてオゾン／酸素混合ガスの着火実験を

円筒型爆発実験装置で行った結果を Cook らが測定したデータ³¹⁾とともに図 2.16 に示す。濃度が高くなると指数関数的に最小着火エネルギーが低くなり、実験を行った最大濃度である 15vol.%付近では化学量論組成のメタンガス（最小着火エネルギー0.2mJ）と同程度の最小着火エネルギーとなった。

次に、放電電極間隙が妥当であるか検討するために 14vol.%のオゾン／酸素混合ガスに対し同様の実験を放電電極間隙を変えて実験を行った結果を図 2.17 に示す。この結果、放電電極間隙が 3~4mm の範囲に最小着火エネルギーが最小になる条件があり、放電電極間隙を 3mm にすることが妥当であることが明らかになった。

2. 5. 1. 6 最大安全間隙

オゾン／酸素混合ガスの最大安全間隙を求めるために円筒型消炎実験装置で実験を行った時のシュリーレン写真の一例を写真 2.3 に示す。下端で着火したオゾンは仕切り板中央の細孔に到達すると、仕切り板の反対側に噴出する。この際、熱を奪われるため、細孔の径が十分小さければ消炎する。消炎できる最大の径を最大安全間隙と呼ぶ。写真 2.3 では下側の高温の分解火炎が上側のより低温な既燃ガスに冷却されていることが分かる。消炎効果と細孔の径の関係を明らかにするため、細孔の直径を変えて最大爆発圧力を測定した結果を図 2.18 に示す。この結果から、最大安全間隙は 2~3mm であることが分かる。この結果は、前節での放電電極間隙が 3~4mm で最小の最小着火エネルギーを与えるという実験結果と符合する。また、最大安全間隙と燃焼速度の逆数は比例することが知られている³²⁾。代表的な化学量論組成の可燃性混合ガスについて最大安全間隙と燃焼速度の逆数を図 2.19 に示す。14vo.%のオゾン／酸素混合ガスの最大安全間隙は 2~3mm であるから、オゾン／酸素混合ガスの燃焼速度は 40~70cm/s と推算される。

2. 5. 1. 7 配管内の火炎伝ば速度

管状容器内を火炎が伝ばしたときの熱電対からの信号波形の一例を図 2.20 に示す。着火端やオゾン濃度を変更することにより、着火からの時間と火炎の到達位置の関係を詳細に測定した。大気圧下、異なるオゾン濃度の火炎の時間-距離線図を図 2.21 に示す。オゾン濃度 14vol.%以上で試料ガスは着火し、火炎伝ばした。着火直後、火炎は加速するが、すぐに一定速度に落ち着いた。前節の結果から、オゾン分解火炎は発熱量が小さいため既燃ガスの膨張が小さい。また、遅い火炎は未燃ガスに乱れを発生しない。これらの理由で、一定速度の火炎が発生していると考えられる。この速度を管路でのオゾン火炎伝ば速度と定義し、オゾン濃度と火炎伝ば速度の関係を測定した結果を図 2.22 に示す。管路での着火下限界オゾン濃度（14vol.%）は円筒容器を用いた実験（10vol.%）より高い結果となった。この結果は容器が狭く（直径 25mm）、着火初期における熱損が大きくなったためと考えられる。また、オゾン濃度 14vol.%の火炎速度 25cm/s は円筒容器の下方火炎伝ば速度に対応している。火炎速度はオゾン濃度の上昇とともに、徐々に増加

し、オゾン濃度 20vol.%の付近で急激に増加する。最大爆発圧力はオゾン濃度 20vol.%でも初圧の2倍程度であった。

オゾン濃度が着火限界濃度付近の異なる初圧の火炎の時間-距離線図を図 2.23 に示す。また、この線図から求めた初圧と火炎伝ば速度の関係を図 2.24 に示す。この結果から、火炎伝ば速度は初圧の影響を殆ど受けないことが分かった。

多くの可燃性混合ガスによる火炎は管路で加速し、爆ごうへ遷移するが、本研究の条件下では管状容器内においてもオゾンの火炎は加速しないため、爆ごうへの遷移は起きなかった。多くの可燃性混合ガスは、着火点付近にスプリング状の障害物を設置することにより火炎が加速されることが知られている。そこでオゾン/酸素混合ガスにも同様の手法を試みたが、火炎は障害物の付近のみで加速されるだけで、すぐに一定の火炎速度に落ち着いた。

2. 5. 2 オゾン分解爆ごう

2. 5. 2. 1 爆ごう圧力と伝ば速度、伝ば限界

爆ごうによる衝撃波によりオゾン/酸素混合ガスを直接起爆し、分解爆ごう伝ばが起きるか否かおよび爆ごう圧力と伝ば速度を測定した。管状容器はステンレス製の薄膜により、長さ 1m の駆動部と長さ 4m の試験部に分けられている。駆動部の水素/酸素混合ガスを電気放電による火花により着火し、生じた爆燃は爆ごうへと転移し、爆ごうによる衝撃波はステンレス製の薄膜を透過して試験部に入る。駆動部に導入した化学量論組成の水素/酸素混合ガスの初圧は、試験ガスの初圧 0.1、0.2、0.5、1.0MPa に対し、それぞれ 0.1、0.1、0.2、0.35MPa に設定し、駆動部の爆ごうにより試験部に発生する衝撃波の伝ば速度が試料ガスの C-J 値に近い値になるようにした。駆動部から試験部に入った直後の透過衝撃波特性（衝撃波速度）は衝撃波関係式³³⁾を用いて計算した。図 2.9 の測定位置(3)、(4)、(5)で測定されたオゾン/酸素混合ガスの定常爆ごう波とスピン爆ごう波の圧力波形の一例を C-J 値とともに図 2.25 と図 2.26 に示す。可燃性混合ガスの爆ごうと同様、オゾン/酸素混合ガスの分解爆ごうの場合でも、爆ごう限界条件近傍ではスピン爆ごうが観測された。また、爆ごうが圧力変換器に到着した際に鋭い圧力上昇が観測されているが、これは von Neumann スパイク³⁴⁾と呼ばれる衝撃波面と C-J 面の間に観測される高圧部分であるため、von Neumann スパイクの後の圧力を爆ごう圧力とした。爆ごう限界条件近傍のオゾン爆ごうでは振動圧力波形が得られた。Harper らの研究³⁵⁾では爆ごう限界条件近傍のオゾン爆ごうではスピン爆ごうが観測され、計算から求めた C-J 値を中央値とする振動圧力波形が得られた。この知見から、振動圧力波形が観測された爆ごうをスピン爆ごうと判断した。図 2.27～2.30 に測定された異なるオゾン濃度・初圧における衝撃波面速度を示す。爆ごうした場合は衝撃波面速度が一定に安定するのに対し、爆ごうしなかった場合には、衝撃波は減衰する。このため、初圧 0.1MPa の実験結果である図 2.27 では、爆ごう限界濃度が 8.3vol.%～9.1vol.%の間にあることが分かる。図 2.31 に図 2.27～2.30 から求めた異なる初圧における爆ごうを起こすため

の最低のオゾン濃度（爆ごう下限界濃度）を示す。爆ごう下限界濃度は初圧 0.1、0.2MPa で 9vol.%、0.5、1.0MPa で 8vol.%であり、試験部の初圧の影響はあまり受けないという結果となった。着火に用いた衝撃波の影響を検討するため、初圧 0.35MPa の駆動爆ごう波を用いて初圧 0.1MPa、オゾン濃度 7.1vol.%の試験ガスを起爆した場合の衝撃波面速度を C-J 値とともに図 2.32 に示す。この条件下では、過大爆ごうが観測され、下限界濃度は 7vol.%となり、爆ごう下限界濃度は駆動部の初圧（エネルギーに対応）に大きく依存していることが明らかとなった。図 2.33、2.34 に観測された爆ごう波面速度と爆ごう波面圧力を計算で求めた爆ごう波の C-J 値とともに示す。スピン爆ごうの場合、振動圧力の平均値を爆ごう波面圧力として用いた。測定結果は測定誤差の範囲内で計算値である C-J 値に良く一致した。爆ごう速度 900~1,200m/s と、爆ごう波面圧力/初圧比 5~9.5 は試験ガスの初圧の影響を殆ど受けなかった。C-J 値の計算の結果である図 2.3 および図 2.4 から、本研究で用いた条件下のオゾン/酸素混合ガスでは、オゾンの分解爆ごう波面の温度が 900~1,500K といった低い火炎温度であり、圧力に影響を受ける主要因の酸素ラジカルが殆ど生成しない。このことから、分解爆ごうも初圧の影響を殆ど受けないことが裏付けられる。爆発限界の近傍では、振動圧力波形を伴う典型的なスピン爆ごうが観測された。振動圧力波形の中間値は計算で求めた C-J 値に、振動圧力波形の最大値は C-J 値の約 2 倍になる von Neumann スパイクの圧力にそれぞれ良く一致した。また、振動波形の波長は管状容器の内径のおよそ 3 倍となった。これらの結果は、爆ごうの衝撃波と反応帯（火炎）が一つの面を構成しているとするモデルを立てて計算された結果である C-J 値と良く一致した。このことは、オゾン/酸素混合ガスの爆ごうは、温度・圧力・速度ともに低いにも拘わらず、衝撃波を受けてからの反応遅れが短く、反応速度が速いため、上記シミュレーションで用いたモデルに良く一致していると考えられる。スピン爆ごうの最前部で観測される von Neumann パイクは反応速度が速く、圧力計の応答時間(1 μ s)と同等だったが、殆どの測定で明確に計測することができた。

2. 5. 2. 2 爆ごうの消炎

オゾン/酸素混合ガスの爆ごうを消炎するための消炎素子の有効性を調べるため、60 メッシュの金網を 6 枚焼結させて作成した消炎素子を用いて爆ごうの消炎試験を行った（図 2.10）。消炎素子は長さ 4m の試験部の中央に設置した。図 2.35 に消炎素子の前後における、初圧の異なる 20vol.%のオゾン/酸素混合ガスの爆ごうの波面速度の変化を示す。爆ごうは消炎素子に達すると減衰し、透過衝撃波と熱い既燃ガスが消炎素子の下流側へ透過した。下流側では、減衰していく透過衝撃波のみが観測され、火炎の爆ごうへの転移は観測されなかった。そこで、消炎素子の下流側の火炎の挙動を調べるため、図 2.10 の圧力変換器(3)、(4)、(5)と同じ位置に熱電対を取り付けた。図 2.36 にオゾン火炎の再着火が観測された場合の熱電対の出力の一例(初圧 0.1MPa、オゾン濃度 15.5vol.%)を示す。オゾン濃度、初圧がオゾン分解爆発の着火限界を上回っている場合、消炎素子を透過し乱流となった熱い既燃ガスは未燃ガスと混合し、再着火した。下流側の火炎は

消炎素子による乱流のため始めは伝ば速度が大きくなるが、その後減衰し、一定速度の爆燃として伝ばした。オゾン濃度、初圧が低くオゾン分解爆発の着火限界を下回っているか、消炎素子によって既燃ガスが十分冷却できる条件の場合、再着火は観測されず、消炎素子の直後のみで熱い既燃ガスが観測された。図 2.37 に消炎素子によって爆ごうの火炎が消炎できる限界を示す。前節から、同様の消炎素子でこの火炎を消炎できることが分かっているため、爆ごう用の消炎素子の下流に、もう一枚爆燃用の消炎素子を設置することにより、容易にこの爆燃を消炎できることが示唆される。

2. 6 結言

本研究により、現在のオゾナイザーによって得られるオゾン濃度 0~20vol.%のオゾン/酸素混合ガスの分解爆発特性について、以下のことが明らかとなった。

- ・ 分解燃焼特性は 1.0MPa 以下の範囲内では最大爆発圧力が初圧に比例する以外には初圧の影響をほとんど受けない。
- ・ オゾン濃度 10vol.%以下では着火しない。
- ・ オゾン濃度 14vol.%では、最大爆発圧力/初圧比は 3.5 程度、 K_G 値/初圧は 1 程度、火炎伝ば速度は 0.5m/s 程度であり、燃焼による力学的な威力は他の可燃性ガスの爆発に比べて格段に小さい。
- ・ 着火位置は最高圧力に殆ど影響を及ぼさないが、着火下限界濃度が大きく変化する。
- ・ 着火下限界濃度付近では、着火源より上方のみが反応する部分燃焼が発生する。
- ・ 上方火炎伝ばはオゾン濃度が高濃度から着火下限界濃度に下がるにしたがって、球状からキノコ状に変化し、下方伝ばは水平な火炎面になる。このことは、オゾンの分解爆発が熱対流の影響を大きく受けているためである。
- ・ 着火直後を除き、管路でも火炎は加速せず、最大で 1m/s 程度の火炎伝ば速度に落ちつくため、爆燃から爆ごうへの転移は発生しない。
- ・ 爆ごうの下限界濃度は管型爆発実験容器の爆燃の下限界濃度であるオゾン濃度 14vol.%より相当低い 7~9vol.%である。
- ・ オゾンの爆ごうは、伝ば速度、圧力、温度が低いにもかかわらず、計算された C-J 値と良く一致した。これは、反応帯と衝撃波の間の熱損が小さいこと、即ち衝撃波を受けてすぐにオゾン分解反応が完了することにより、反応帯と衝撃波が一致していることを示している。
- ・ 爆ごう下限界濃度は初圧の影響を殆ど受けなかったが、駆動爆ごう圧力を高くすることにより、より低い下限界濃度が得られた。
- ・ オゾン濃度 10vol.%では、最小着火エネルギーは 30mJ 程度、オゾン濃度 14vol.%では、最小着火エネルギーは 0.2mJ 程度であり、他の可燃性ガスの爆発と同程度である。
- ・ 孔径 2mm の仕切り板でオゾンの分解爆燃を、焼結金網製の消炎素子により分解爆ごうを阻止することに成功した。消炎素子の後方で火炎は一時的に加速したが、すぐに安定した火炎に沈静化したため、もう 1 つ消炎素子を挿入することにより、一つ目の爆ごう減衰用素子の後方に発生する火炎を消炎することができる。
- ・ オゾンの分解反応による発熱量は小さく、本来なら伝ばし難い分解性ガスであるにも拘らず、オゾンの分解反応速度が速く、輻射が小さいため熱損が小さいので、一般の可燃性混合ガスの爆発では伝ばできないような低エネルギーの条件下でも弱い爆発が伝ばすることにより、これらオゾン/酸素混合ガスの分解爆発が特徴付けられていることが分かった。

参 考 文 献

- 1) 化学工学協会編: 化学工学便覧 (改訂四版), 丸善 (1978)
- 2) 日本化学会編: 化学便覧 (応用編, 第2版), 丸善 (1966)
- 3) 電気化学協会編: 電気化学便覧 (第4版), 丸善 (1985)
- 4) 東莞: “わが国の紫外線研究の歩み(1)”, 照明学会誌, 57(4), pp.4-7(1973)
- 5) 渡会吉昭: “紫外線光源”, 照明学会誌, 57(4), pp.22-29(1973)
- 6) B.Eliasson, U.Kogelschatz: “UV Excimer Radiation from Dielectric-Barrier Discharge”, Appl. Phys., B-46, pp.299-303(1988)
- 7) 渡辺文夫: “石英製低圧水銀ランプによる酸素のオゾン化(4)”, 照明学会誌, 75(6), pp.43-46(1991)
- 8) B.Eliasson, B.Gellert: “Investigation of resonance and excimer radiation from a dielectric barrier discharge in mixtures of mercury and the rare gases”, J. Appl. Phys., 68(5), pp.2026-2037(1990)
- 9) V.A.Vizir, V.S.Skakun, G.V.Smorudov, E.A.Sosnin, V.F.Tarassenko, E.A.Fomin, V.V.Chervyakov: “Coaxial excimer lamps pumped by barrier and longitudinal discharges”, Quantum Electronics, 25(5), pp.494-497(1995)
- 10) 五十嵐龍志: “誘電体バリア放電エキシマランプの原理と応用”, レーザー研究, 23(12), pp.27-31(1997)
- 11) 中静民郎, 山本克治, 釜瀬幸弘, 設楽和弘, 広瀬宏樹, 鈴木孝久: “超高濃度オゾナイザの開発”, 第8回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.55-57(1999)
- 12) H.E.Clark, D.L.Chapman: “The measurement of a homogeneous chemical change in a gas. (The thermal decomposition of ozone.)”, J. Chem. Soc., Trans., 93, pp.1638-1645(1908)
- 13) D.L.Chapman, H.E.Jones: “The homogeneous decomposition of ozone in the presence of oxygen and other gases”, J. Chem. Soc., Trans., 97, pp.2463-2477(1910)
- 14) S.Jahn: “Beiträge zur Kenntnis des Ozons”, Z. anorg. Chem., 48(1), pp.260-293(1905)
- 15) S.W.Benson, A.E.Axworthy, Jr.: “Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of Ozone”, J. Chem. Phys., 26(6), pp.1718-1726(1957)
- 16) J.M.Heimerl, T.P.Coffee: “The detailed modeling of premixed, laminar steady-state flames. I. Ozone”, Combustion and Flame, 39(3), pp.301-315(1980)
- 17) J.M.Heimerl, T.P.Coffee: “The Unimolecular ozone decomposition reacton”, Combustion and Flame, 35, pp.117-123(1979)

- 18) R.F.Hampson: "Survey of Photochemical Rate Data for Twenty-Eight Reactions of Interest in Atmospheric Chemistry", J. Phys. Chem. Ref. Data, **2**, pp.267-312(1973)
- 19) H.S.Johnston: "Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species", NSRDS-NBS-20, (1968)
- 20) D.L.Baulch, D.D.Drysdale, J.Duxbury, S.J.Grant: "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions 3, Homogeneous Gas Phase Reactions of the O₂/O₃ System, the CO/O₂/H₂ System and of Sulphur Containing Species", Butterworths, (1976)
- 21) A.Glissman, H.J.Schumacher: Z. phys. Chem., **B21**, p.323(1933)
- 22) S.Gordon, B.J.McBride: "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, I. Analysis", NASA Refer. Pub., **1311**, (1994)
- 23) Chapman: Phil. Mag., **47**, p.90(1899)
- 24) Jouget, J. Mathématique, p.347(1905)
- 25) Jouget, J. Mathématique, p.6(1906)
- 26) M.J.Burgess, R.V.Wheeler: "The lower limit of inflammation of mixtures of the paraffin hydrocarbons with air", J. Chem. Soc., Trans., **99**, pp.2013-2030(1911)
- 27) A.Egerton, J.Powling: "The Limits of Flame Propagation at Atmospheric Pressure. II. The Influence of Changes in the Physical Properties", Proc. Roy. Soc. A, **193**(1033), pp.190-209(1948)
- 28) A.G.Streng, A.V.Grosse: "The ozone to oxygen flame", Symposium (International) on Combustion, **6**(1), pp.264-273 (1957)
- 29) N.M.Marinov, W.J.Pitz, C.K.Westbrook, A.M.Vincitore, M.J.Castaldi, S.M.Senkan, C.F.Melius: "Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed *n*-Butane Flame", Combustion and Flame, **114**(1-2), pp.192-213(1998)
- 30) NFPA-68, "Guide for Venting of Defragnations 1994 Edition", National Fire Protection Association, p.51(1994)
- 31) G.A.Cook, E.Spadinger, A.D.Kiffer, C.V.Klumpp; "Explosion Limits of Ozone-Oxygen Mixtures", Ind. Eng. Chem., **48**(4), pp.736-741(1956)
- 32) Health and Safety Executive: "Flame Arresters and Explosion Reliefs", Health and safety series booklet, **HS(G)11**, Her Majesty's Stationary Office, (1980)
- 33) G.Rudinger: "Non-steady Duct Flow: Wave-Diagram Analysis", Dover Publications Inc., (1968)
- 34) von Neumann, OSRD Rept., (549), (1942)

35) S.A.Harper, W.E.Gordon: "Detonation Properties of Ozone", Advances in Chemistry Series, 21, pp.28-37(1959)

表 2.1 オゾンの物理性状

物性	値	
分子量 ¹⁾	48.00	
沸点(101.3kPa) ¹⁾	-111.9	°C
融点(101.3kPa) ¹⁾	-192.5	°C
臨界温度 ¹⁾	-12.1	°C
臨界圧力 ¹⁾	5.53	MPa
気体密度(0°C, 101.3kPa) ¹⁾	2.1415	kg/m ³
定圧比熱 Cp(25°C) ²⁾	39.2	J/mol・K
標準生成熱(25°C)Hf ₀ ³⁾	142.7**	kJ/mol

表 2.2 代表的な可燃性混合ガスの K_G 値／初圧比

ガス	K_G 値／初圧比, m/s
メタン	64*
エタン	106*
プロパン	96*
ブタン	92*
ペンタン	104*
水素	659*
ガソリン	66**
アンモニア	5.1**

*大気圧下、化学量論組成の NPFA のデータ³⁰⁾

**大気圧下、化学量論組成のデータ、実測

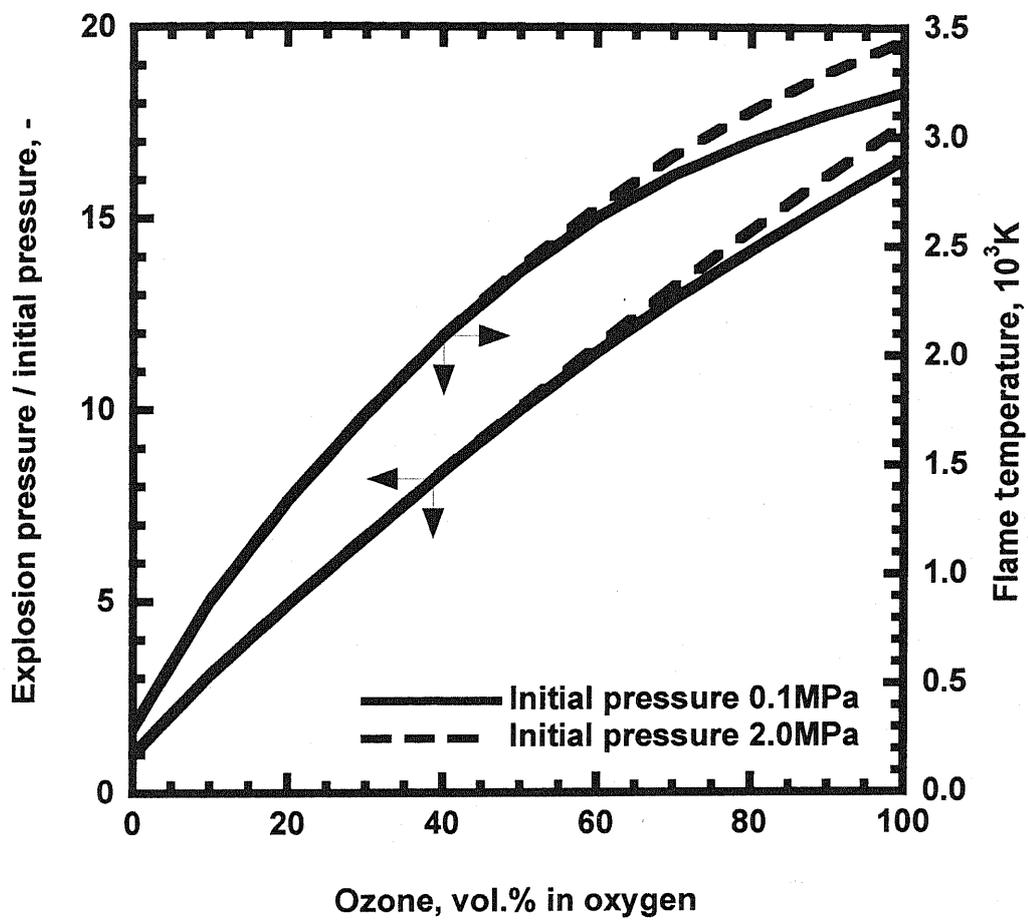


図2.1 オゾン／酸素混合ガスの断熱定容分解火炎の圧力および温度（計算値）

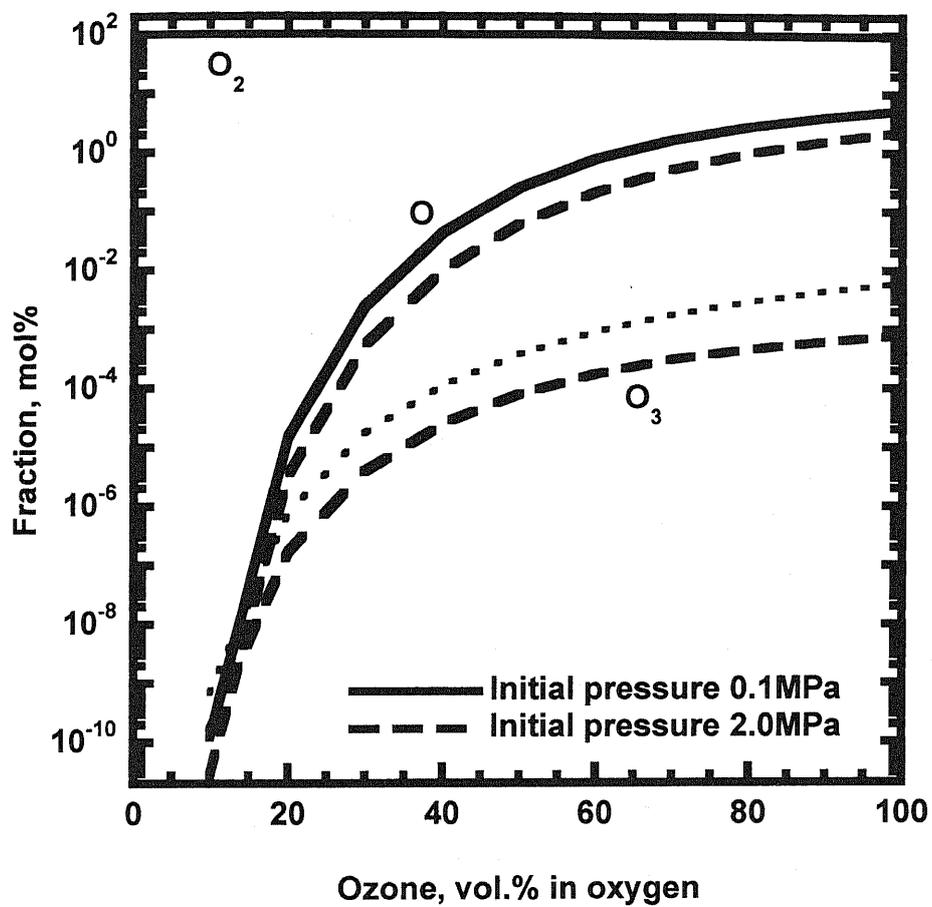


図2.2 オゾン／酸素混合ガスの断熱定容分解火炎の生成物の組成（計算値）

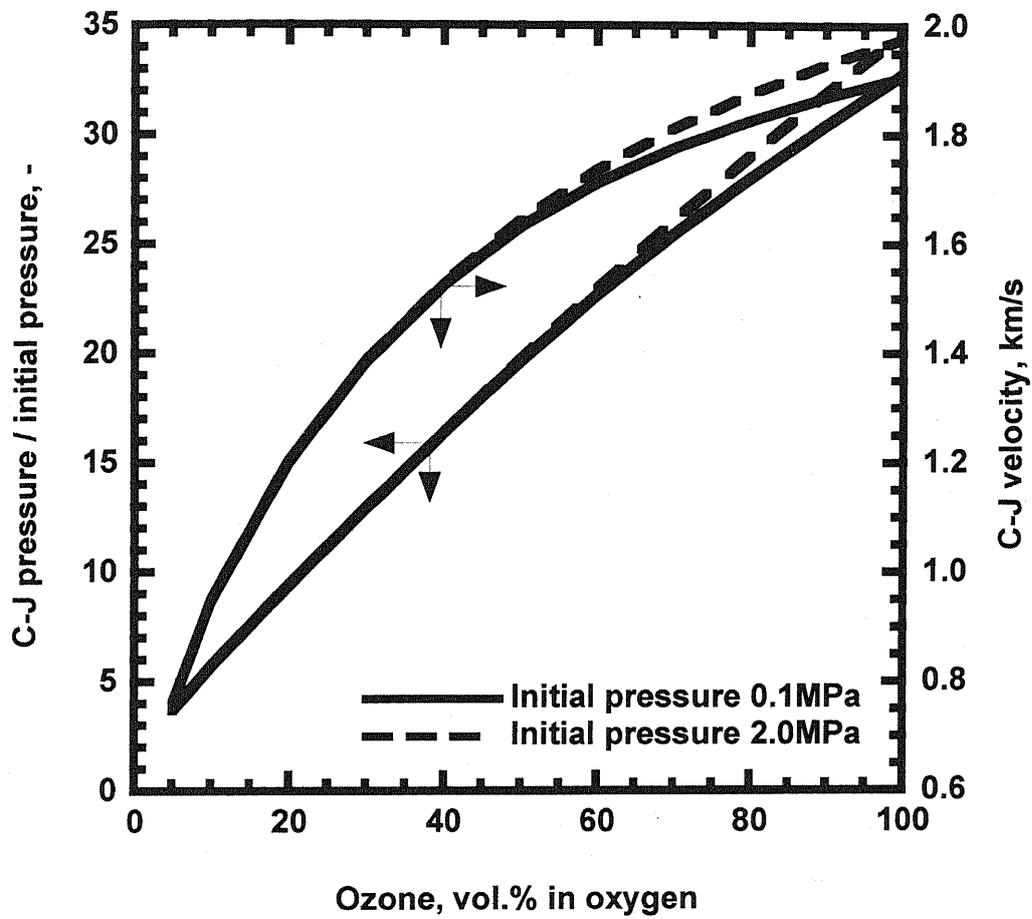


図2.3 オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごうのC-J圧力とC-J伝ば速度（計算値）

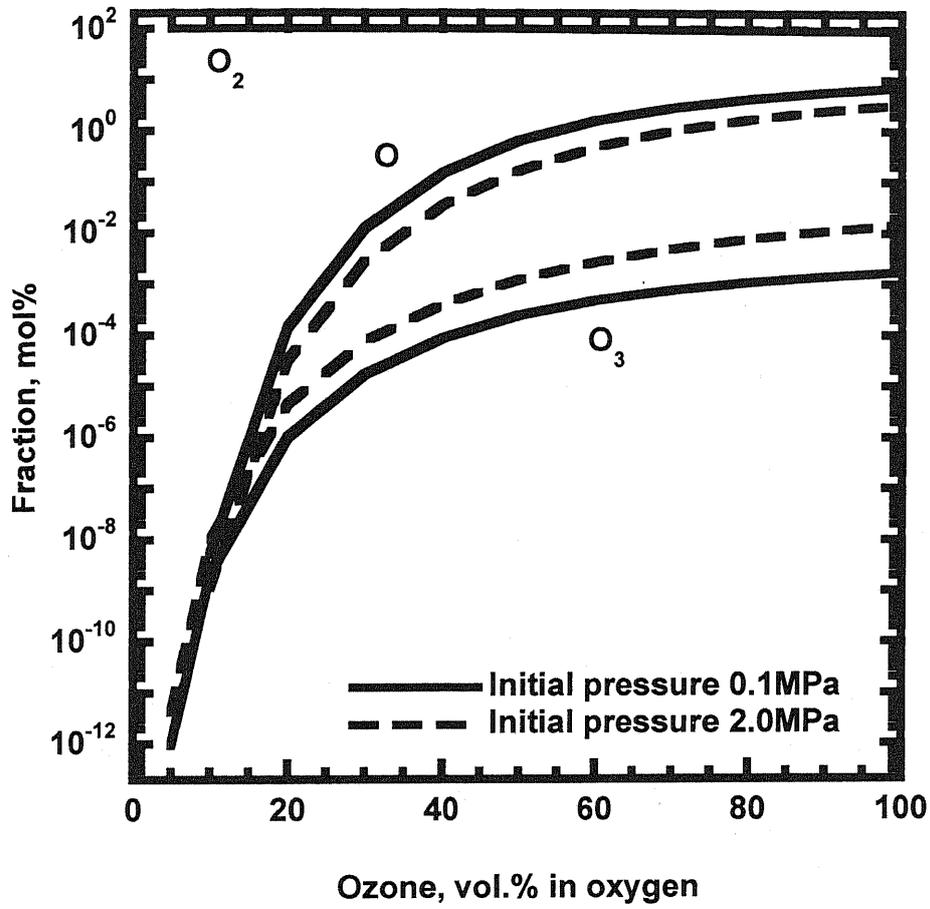


図2.4 オゾン／酸素混合ガスのC-J点の組成（計算値）

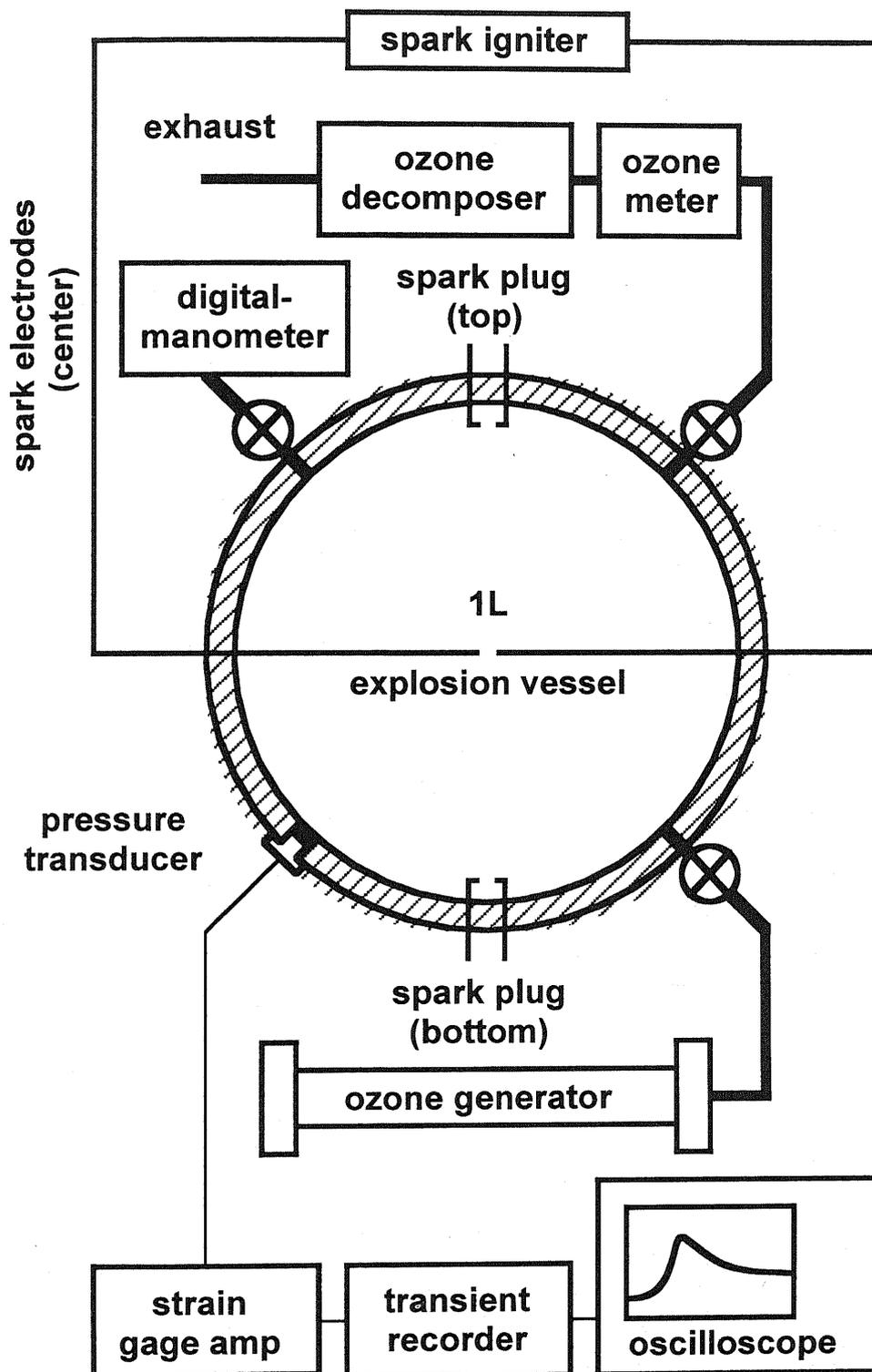


图2.5 円筒型爆発実験装置

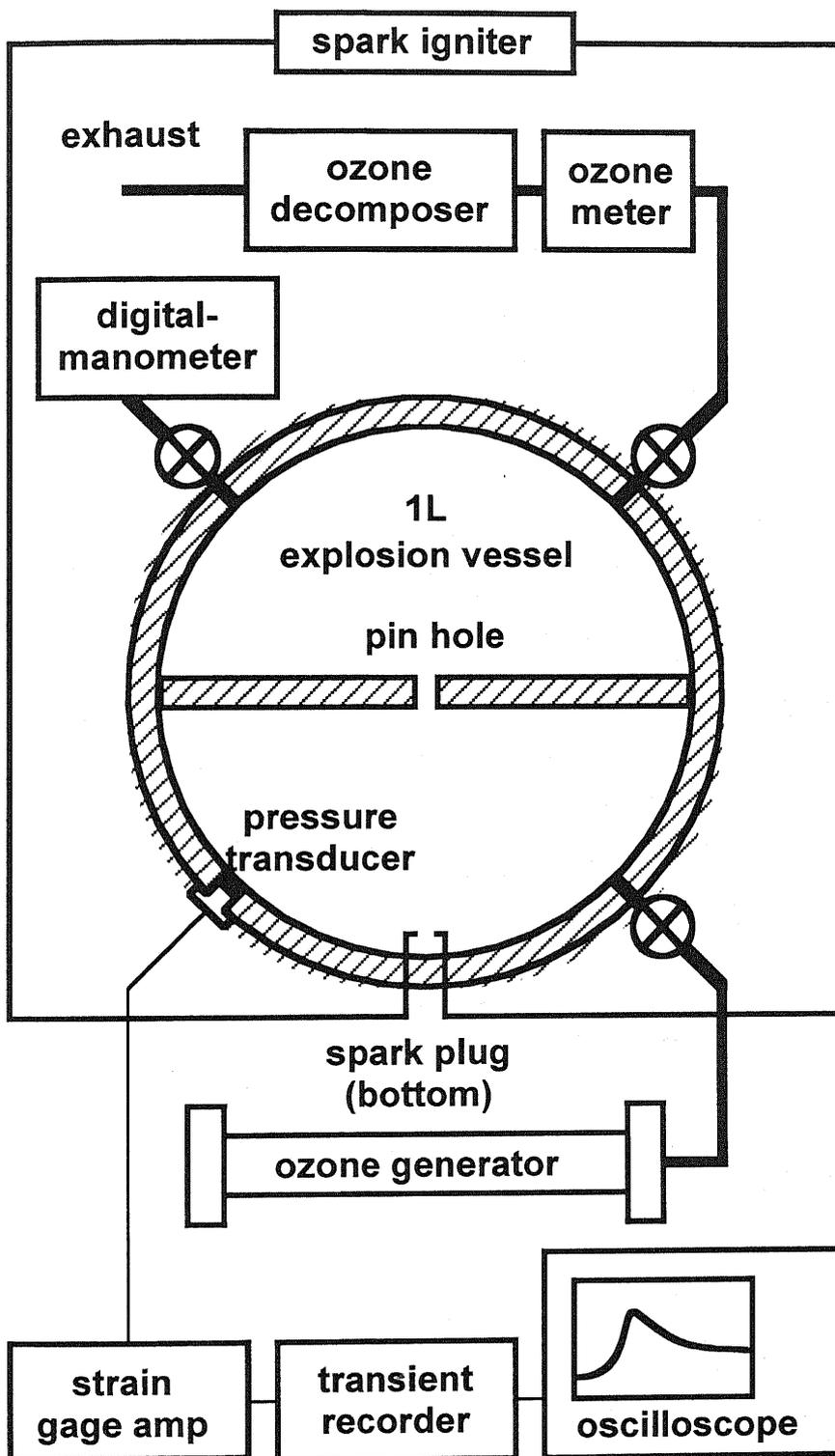


图2.6 円筒型消炎実験装置

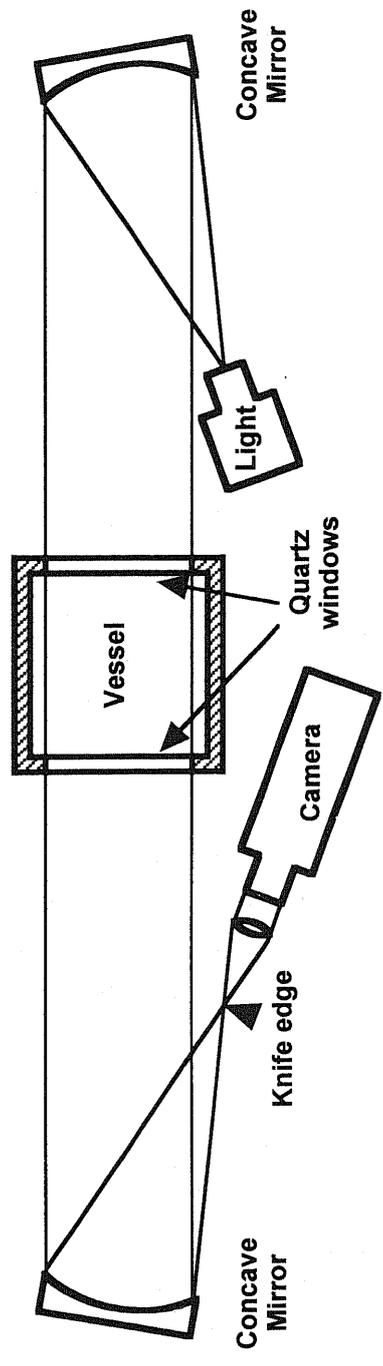


図2.7 シュリーレン測定装置

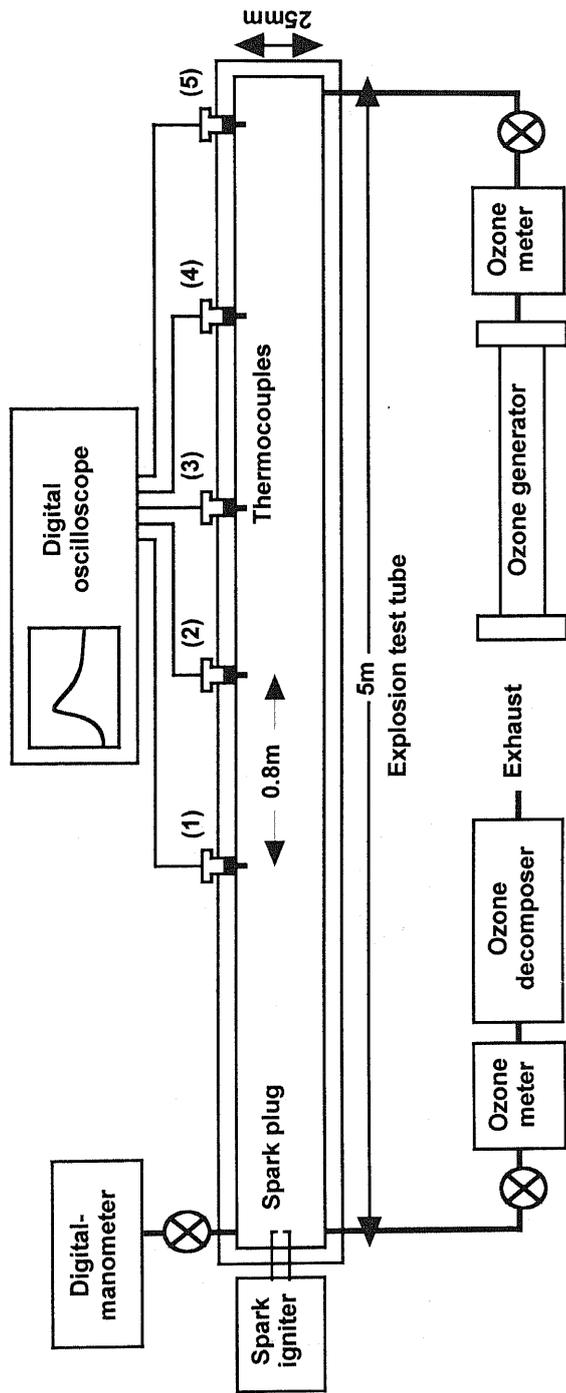


图2.8 管型爆轰实验装置

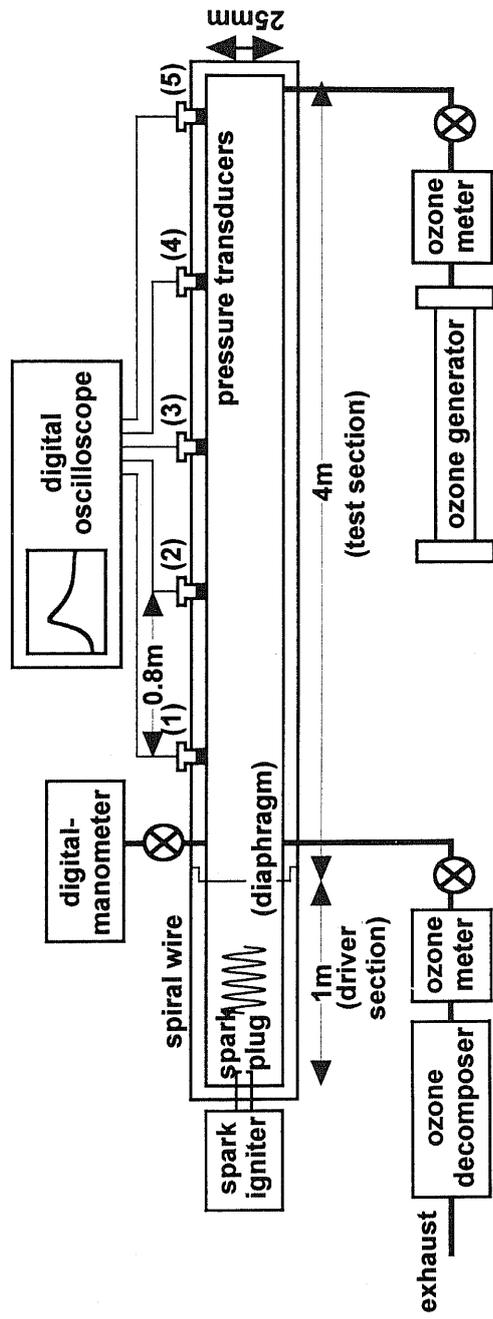


図2.9 管型爆ごう実験装置

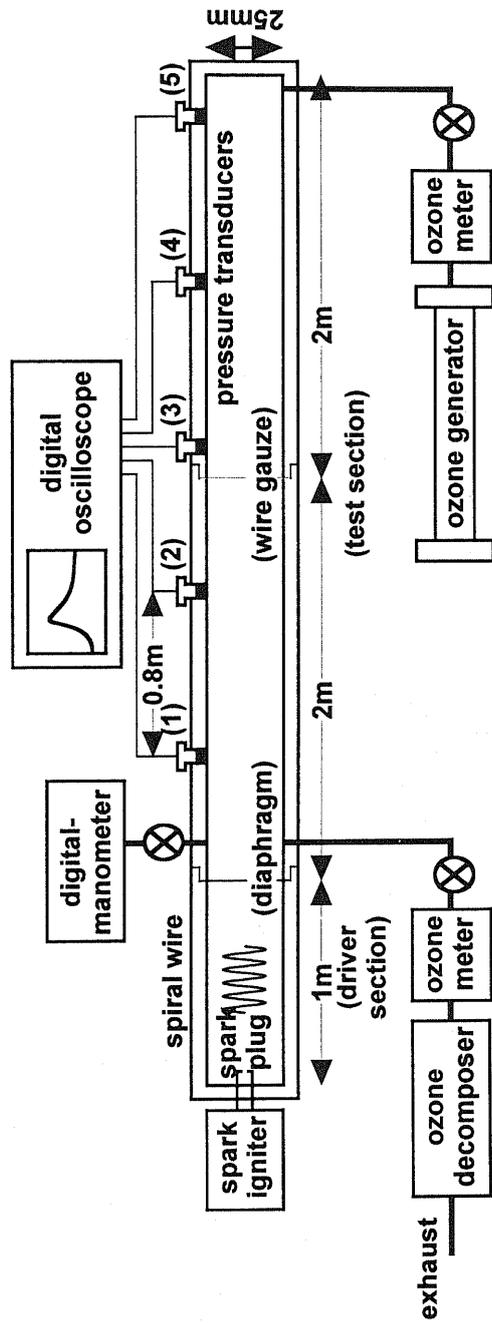


图2.10 管型消炎实验装置

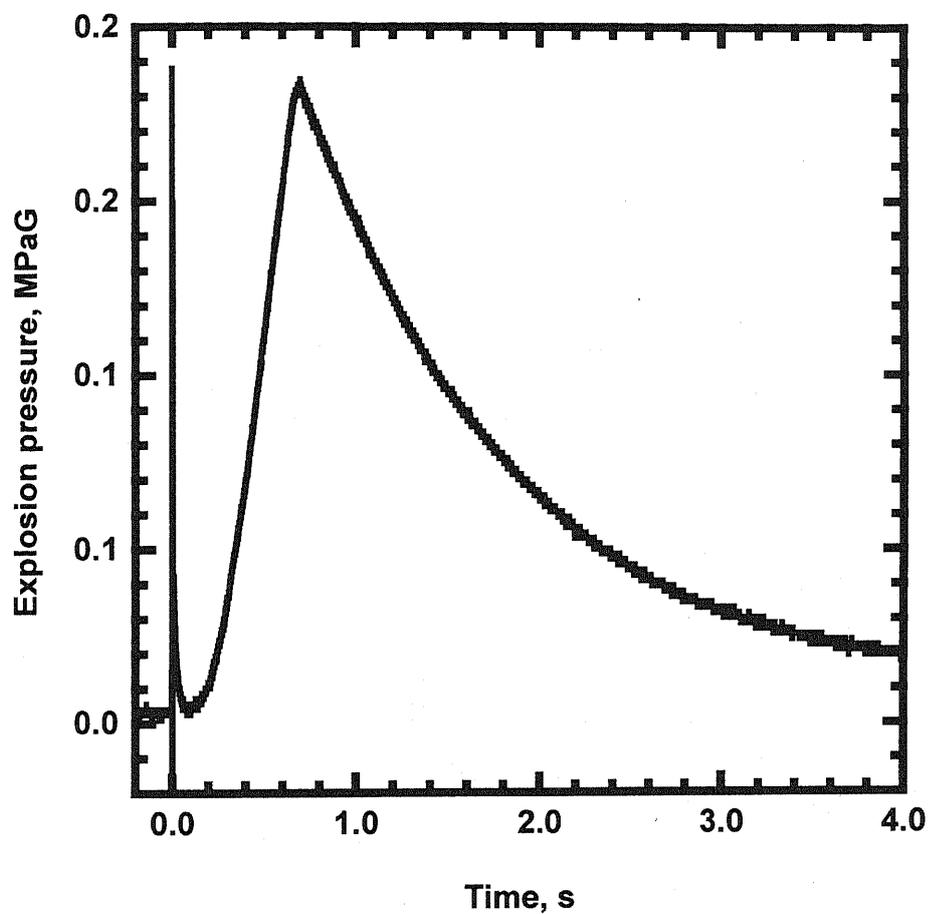


図2.11 オゾン／酸素混合ガスの分解爆発圧力波形（常温、0.1MPa、濃度12.5vol.%）

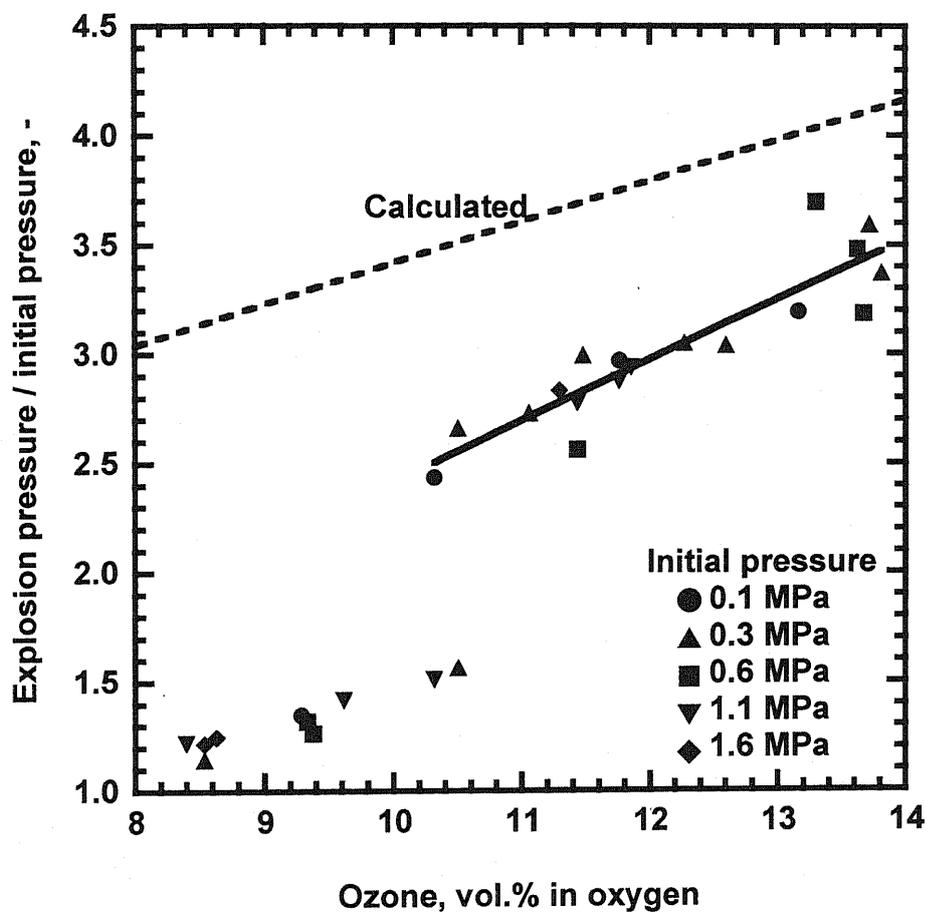


図2.12 オゾン／酸素混合ガスの最大分解爆発圧力／初圧比とオゾン濃度（常温）

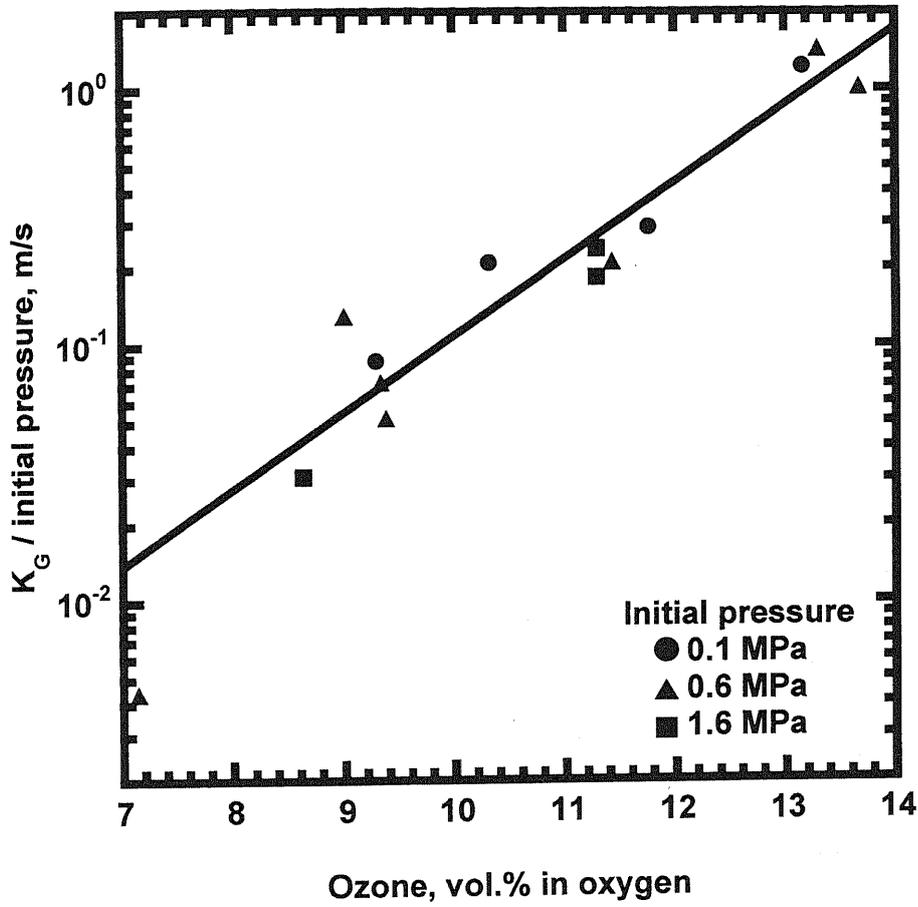


図2.13 オゾン／酸素混合ガスのKG値／初圧比とオゾン濃度（常温）

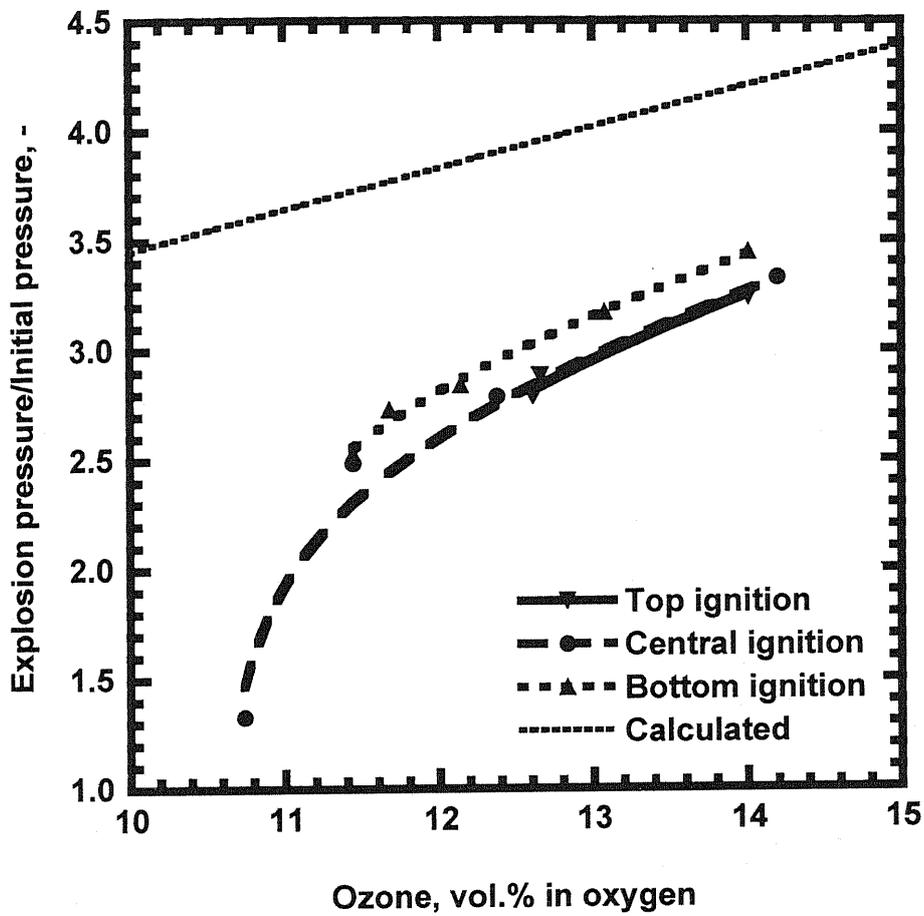


図2.14 オゾン／酸素混合ガスの最大分解爆発圧力／初圧比と着火位置（常温）

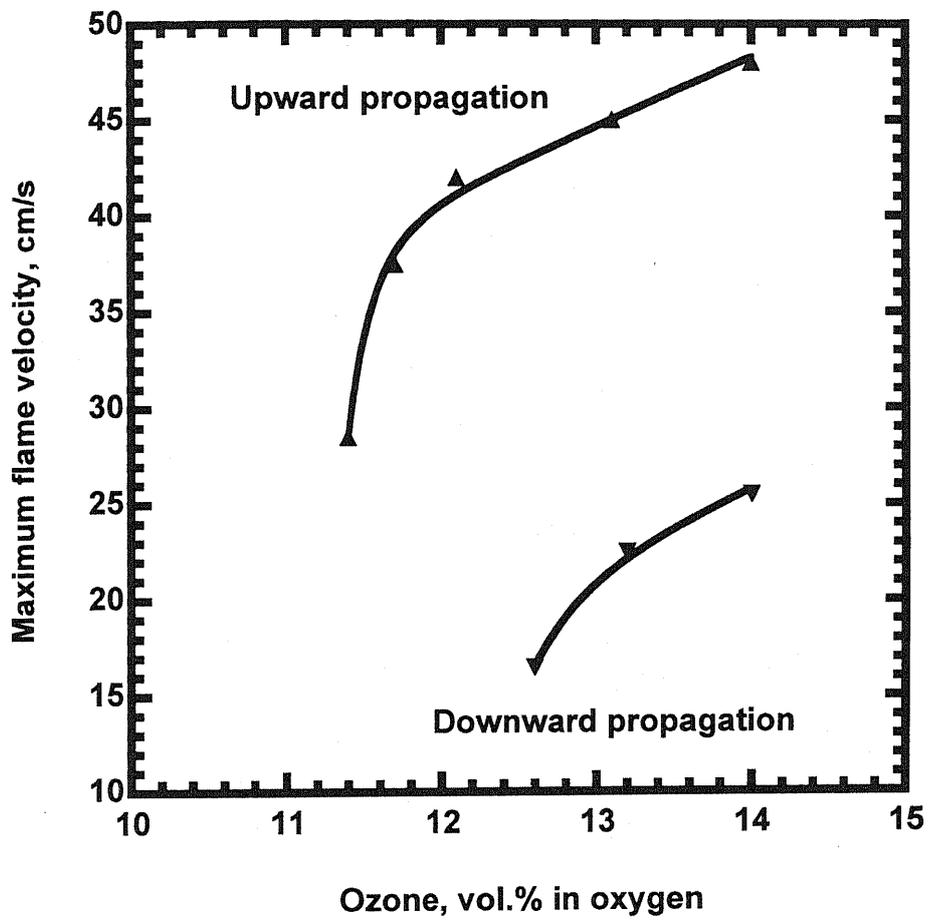


図2.15 オゾン／酸素混合ガスの上方および下方最大火炎伝ば速度（常温、0.1MPa）

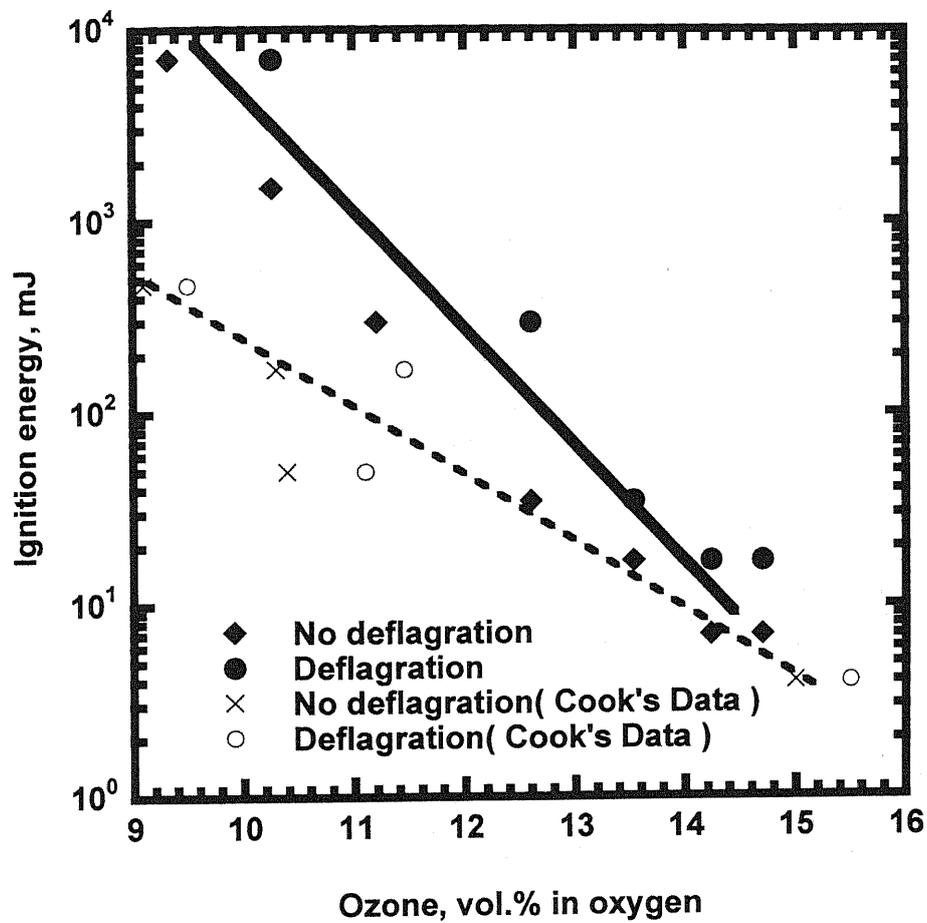


図2.16 オゾン/酸素混合ガスの最小着火エネルギー（常温、0.1MPa、電極間隙3mm）

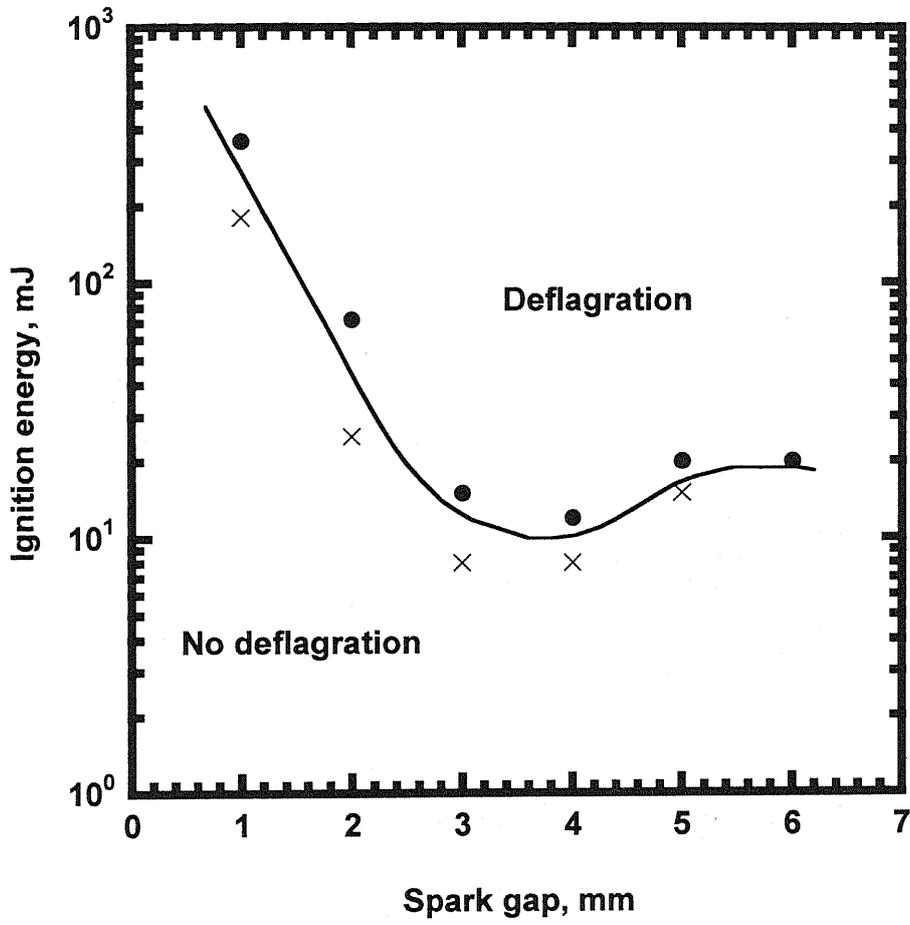


図2.17 オゾン／酸素混合ガスの最小着火エネルギー（常温、0.1MPa、濃度14vol.%）

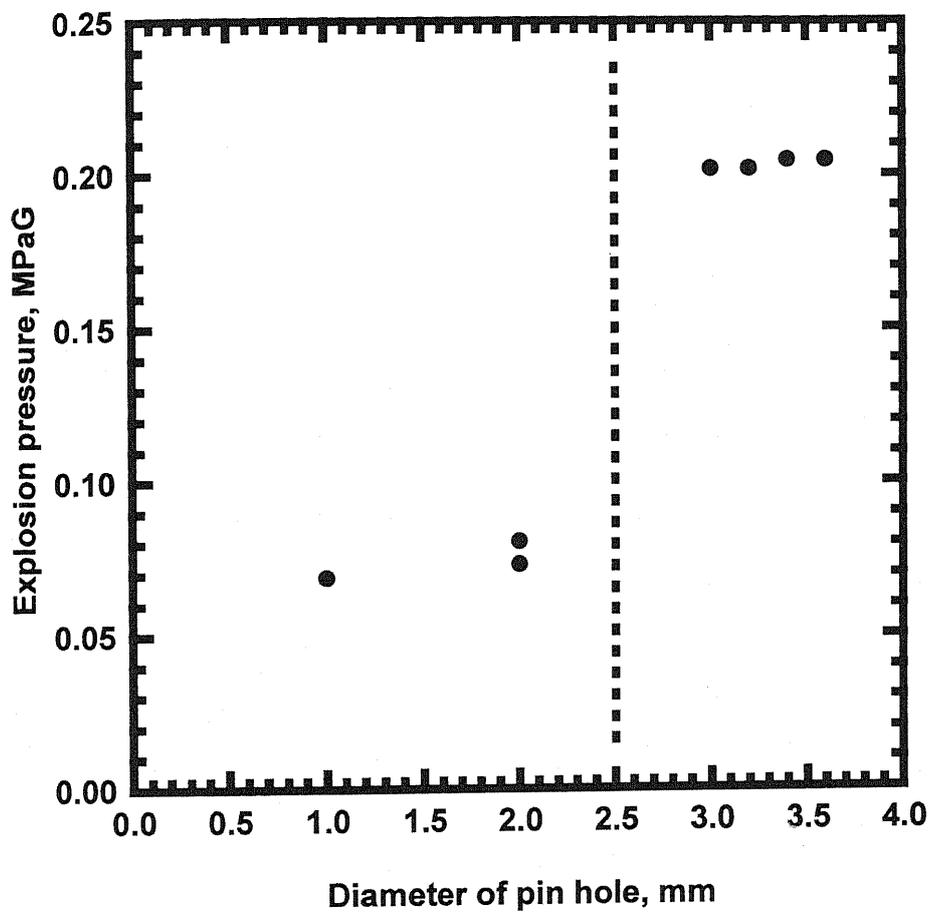


図2.18 仕切り板の細孔直径とオゾン／酸素混合ガスの最大分解爆発圧力
(常温、0.1MPa、濃度14vol.%)

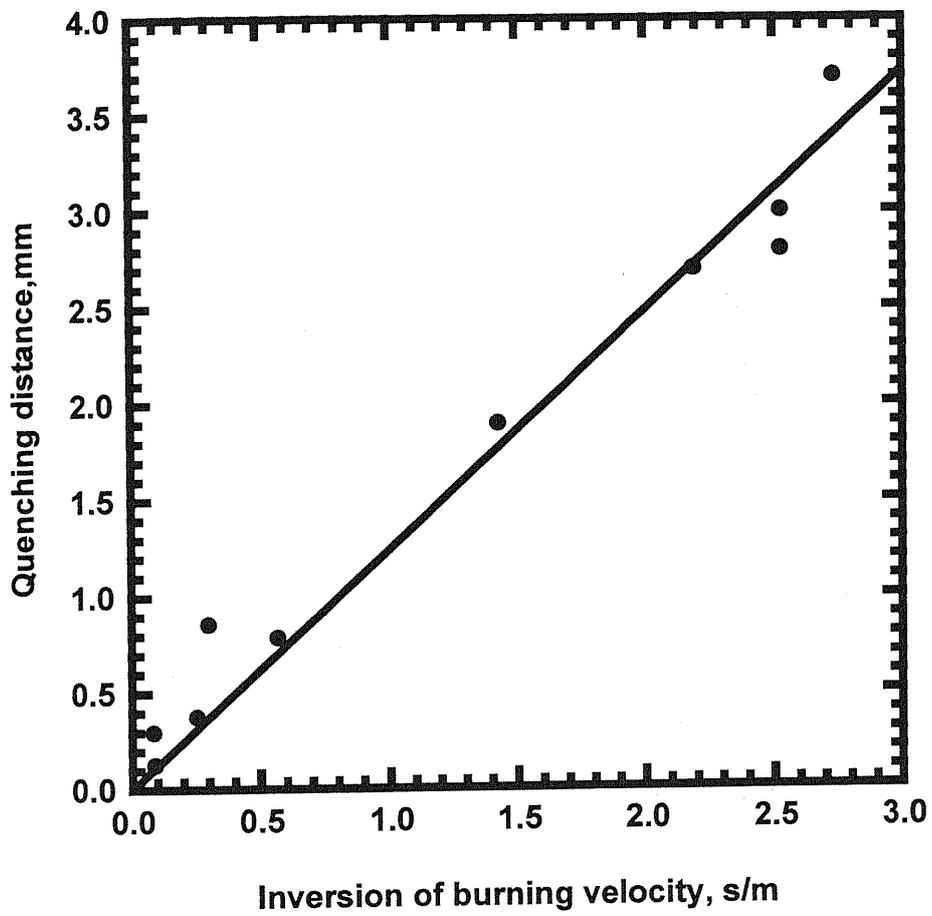


図2.19 消炎径と燃焼速度

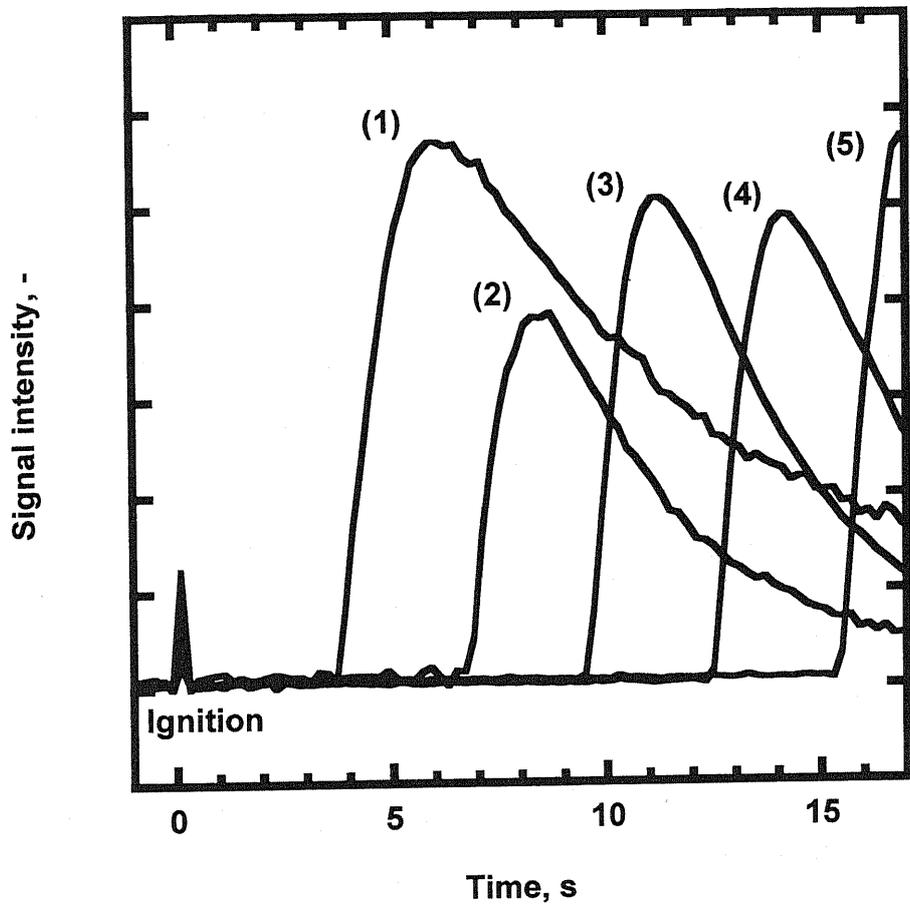


図2.20 オゾン／酸素混合ガスの管状爆発実験装置の熱電対信号波形
 (常温、0.1MPa、濃度15vol.%)

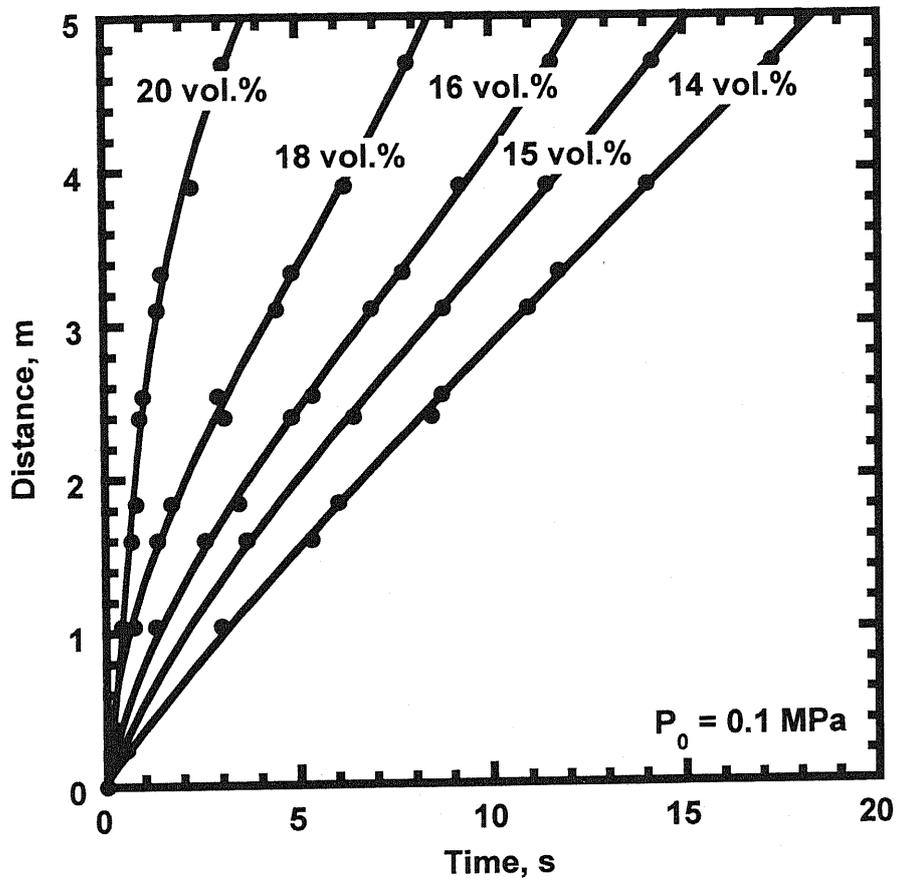


図2.21 オゾン／酸素混合ガスの管状爆発実験装置による火炎の時間-距離線図（常温、0.1MPa）

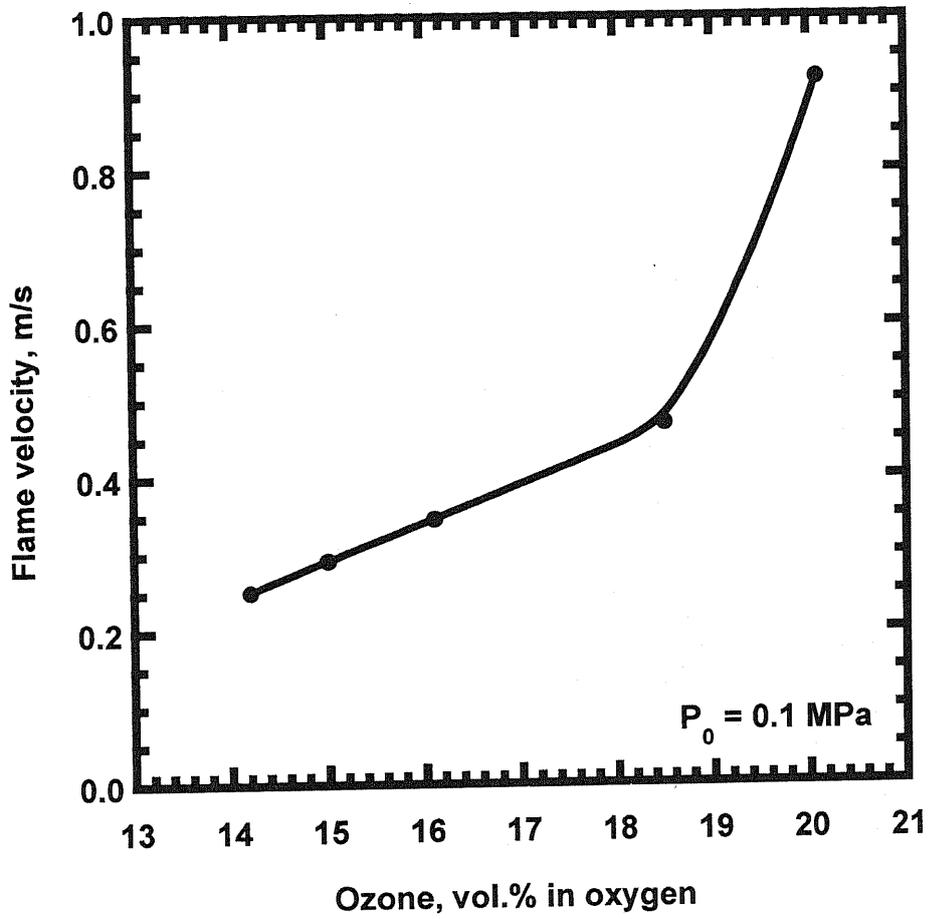


図2.22 オゾン／酸素混合ガスの管状爆発実験装置における火炎伝ば速度（常温、0.1MPa）

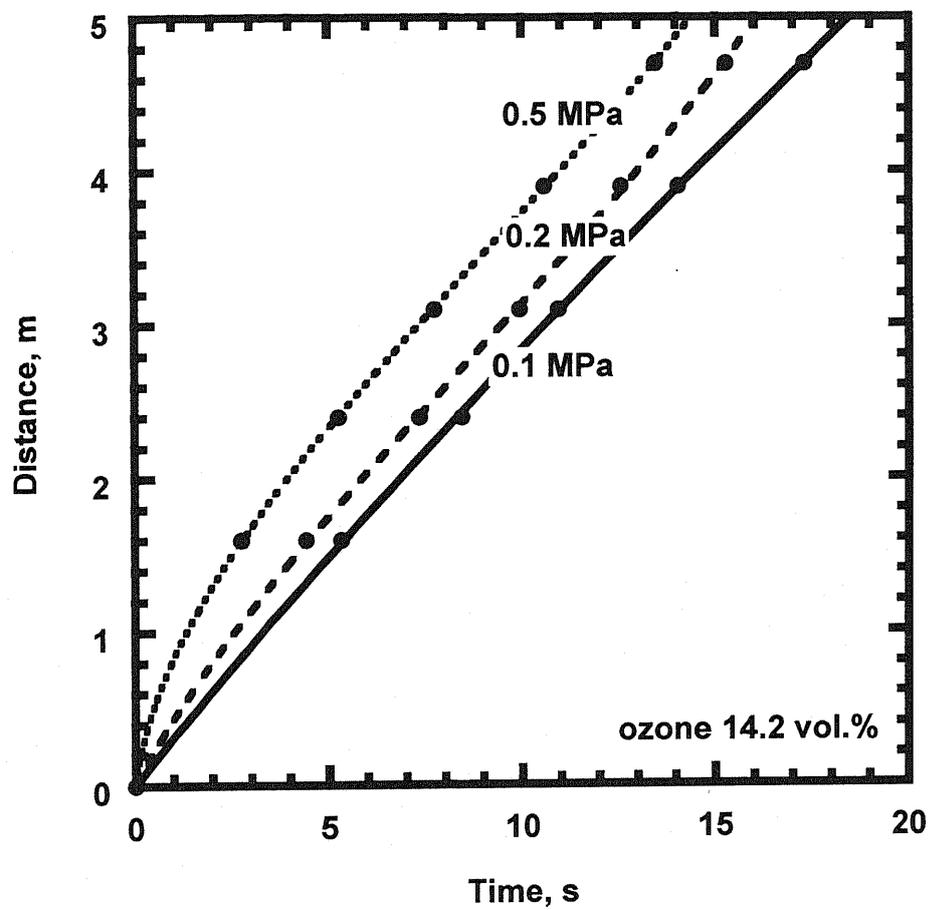


図2.23 オゾン／酸素混合ガスの管状爆発実験装置による火炎の時間-距離線図（常温、14.2vol.%）

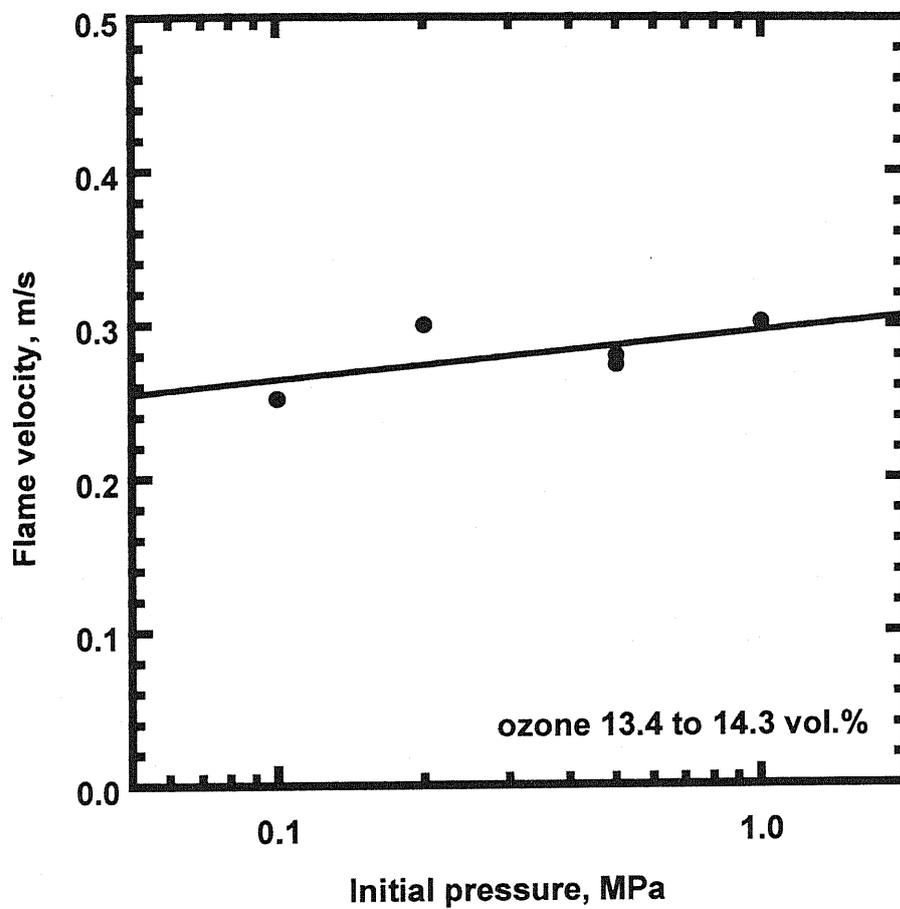


図2.24 オゾン／酸素混合ガスの管状爆発実験装置における火炎伝ば速度（常温、0.1MPa）

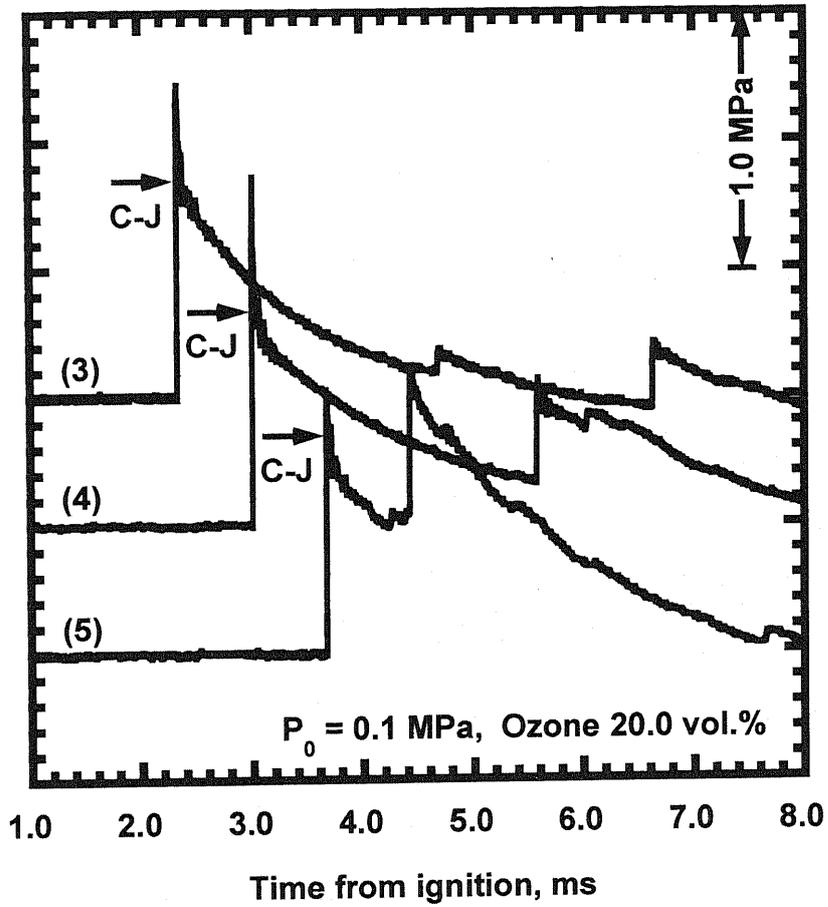


図2.25 オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう圧力波形
 (定常爆ごう：常温、0.1MPa、濃度20vol.%)

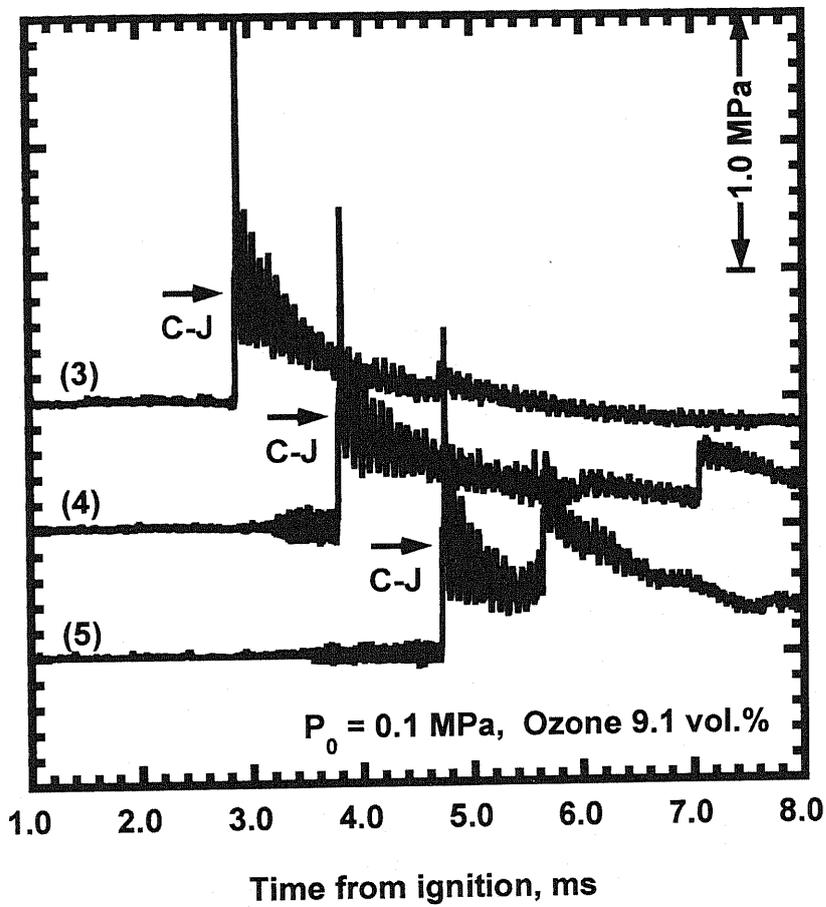


図2.26 オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう圧力波形
 (スピン爆ごう：常温、0.1MPa、濃度9.1vol.%)

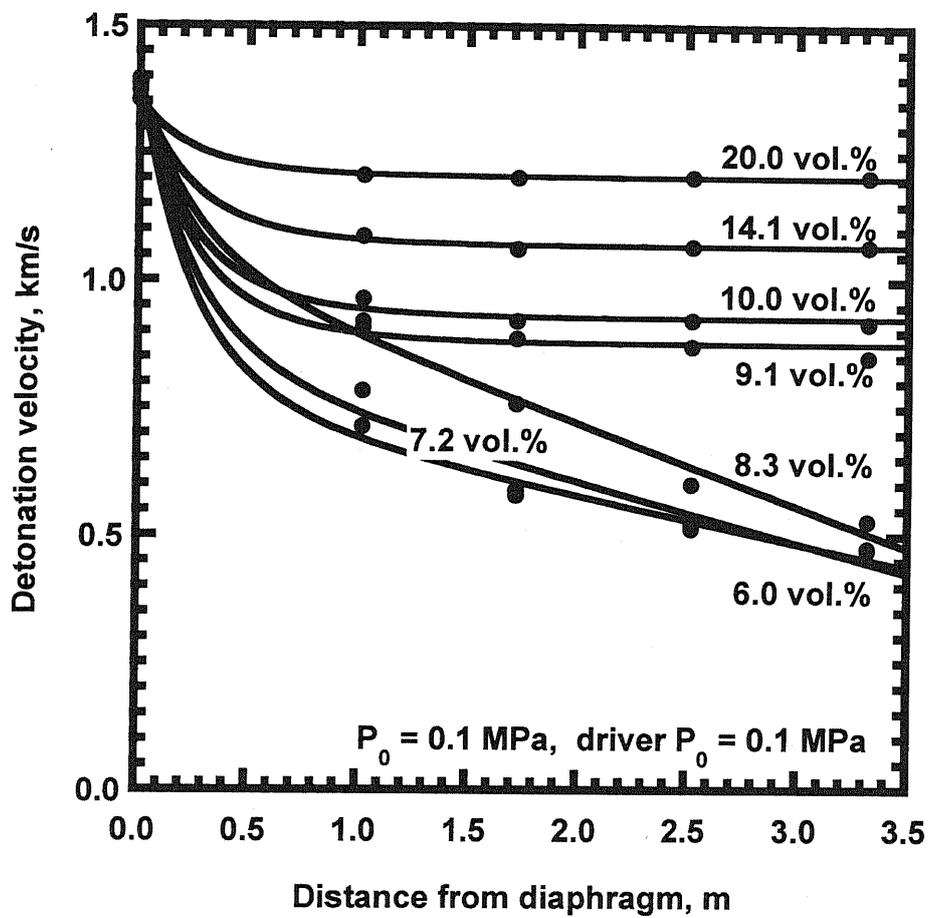


図2.27 オゾン/酸素混合ガスの分解爆ごう伝ば速度
(常温、0.1MPa)

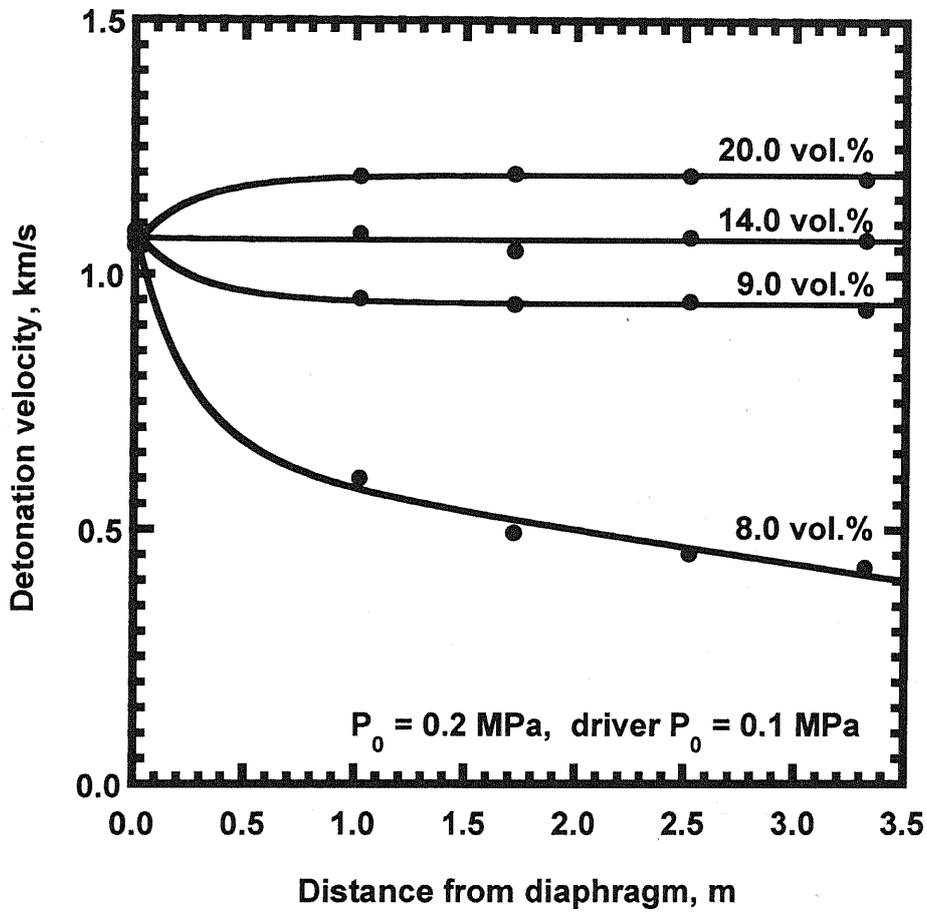


図2.28 オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう伝ば速度
 (常温、0.2MPa)

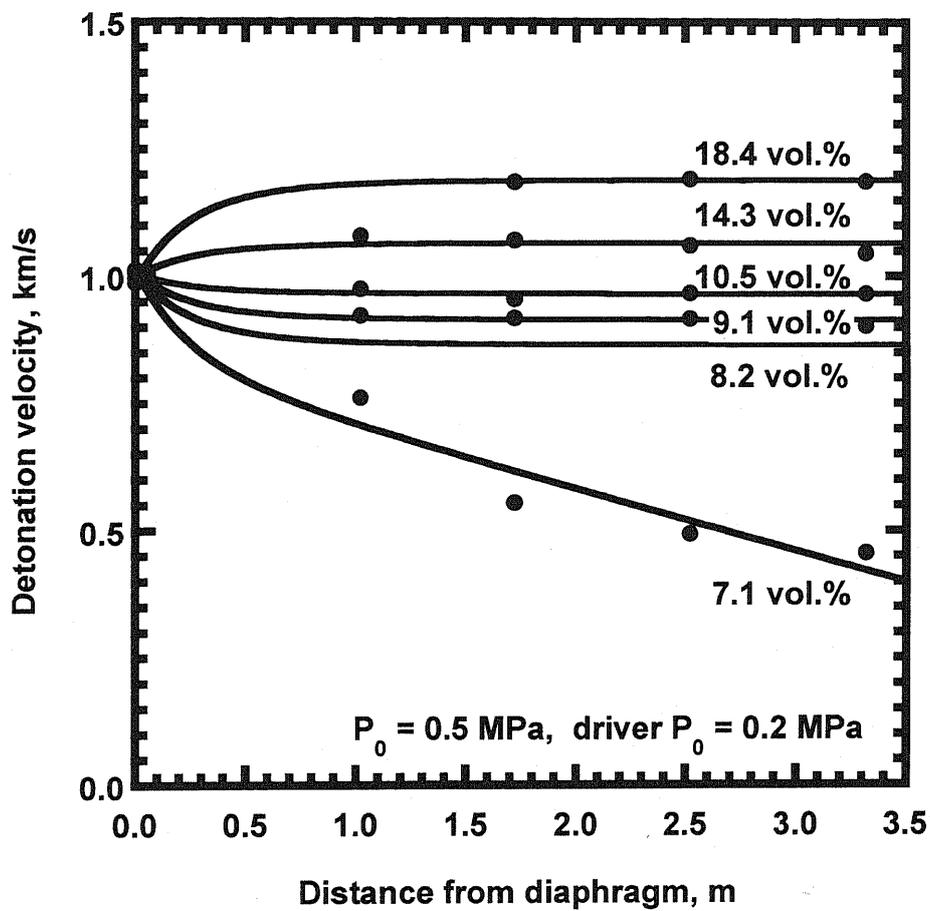


図2.29 オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう伝ば速度
(常温、0.5MPa)

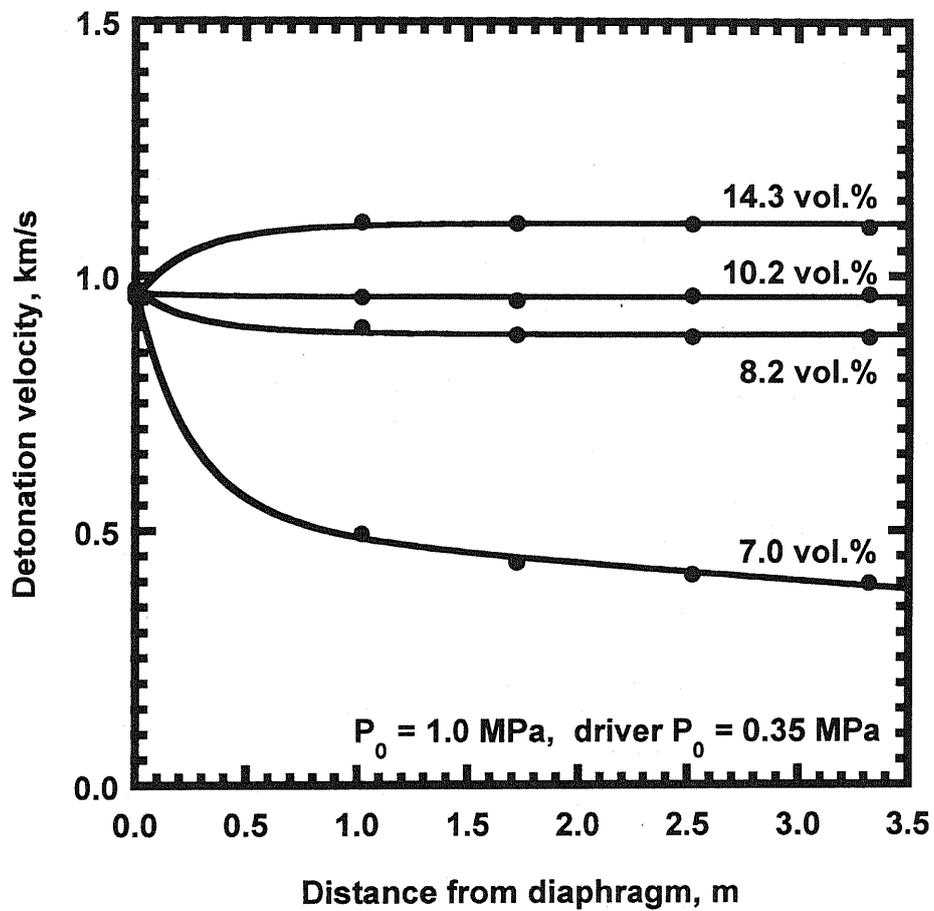


図2.30 オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう伝ば速度
(常温、1.0MPa)

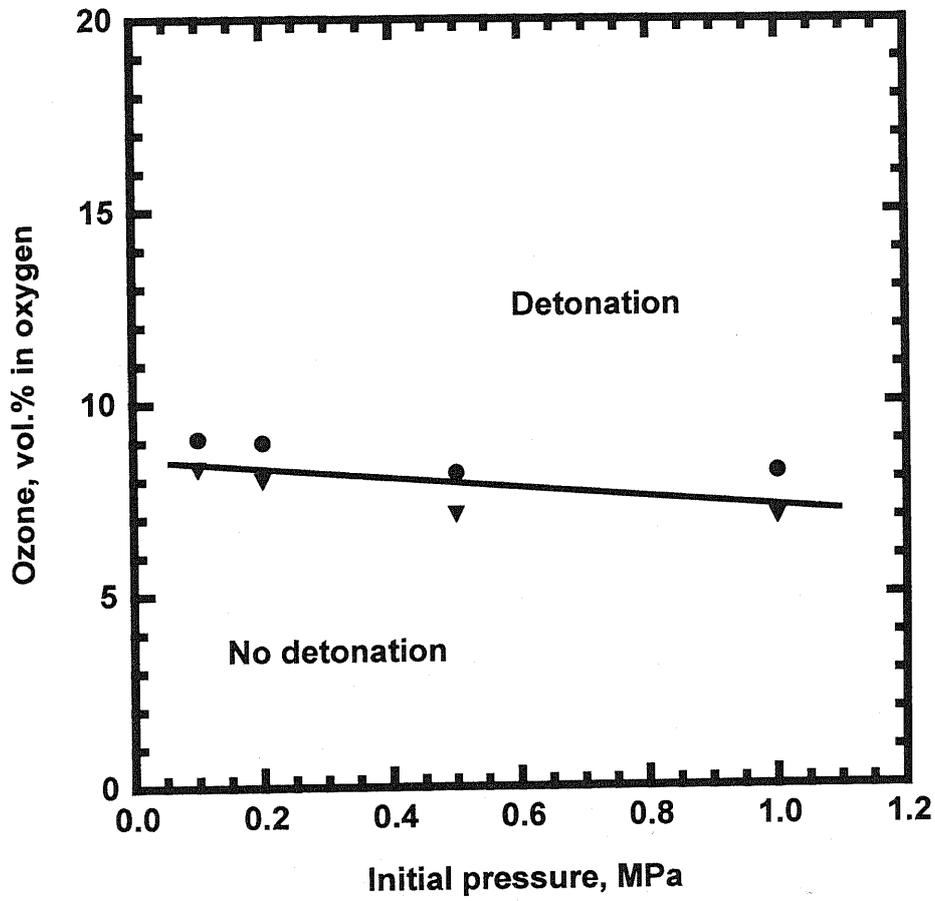


図2.31 オゾン／酸素混合ガスの初圧と分解爆ごう下限界濃度（常温）

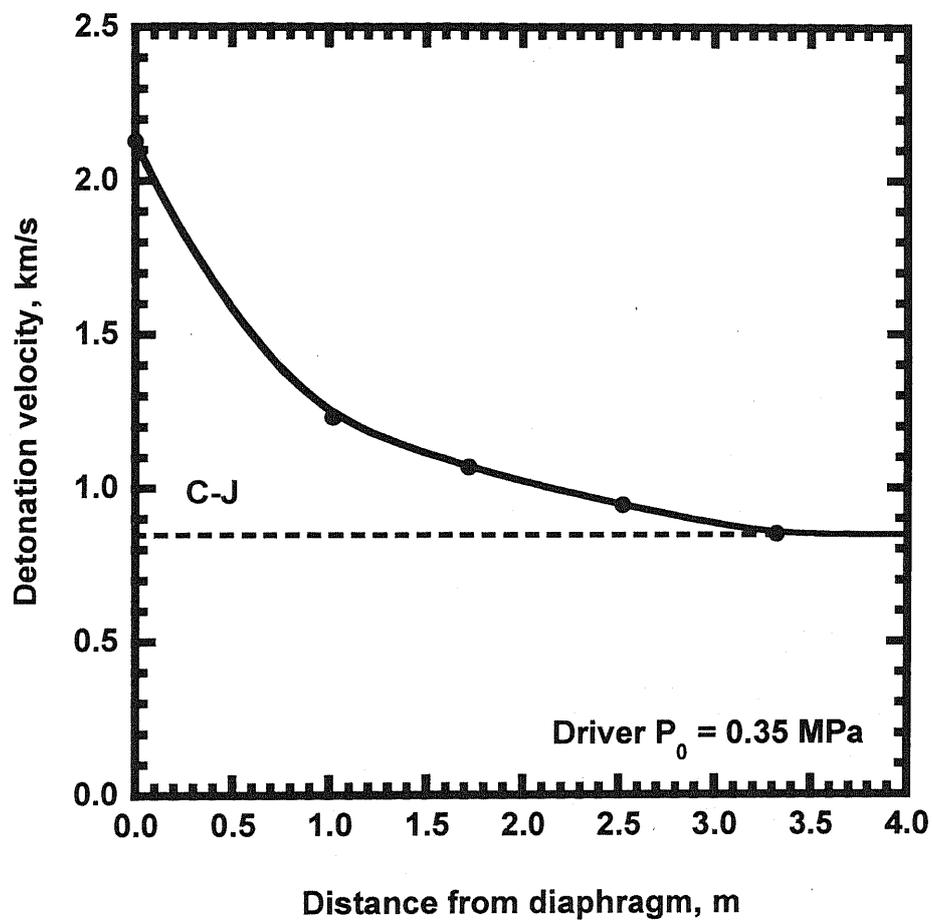


図2.32 オゾン／酸素混合ガスの過大分解爆ごう
 (駆動：0.35MPa、試験部：常温、0.1MPa、7.1vol.%)

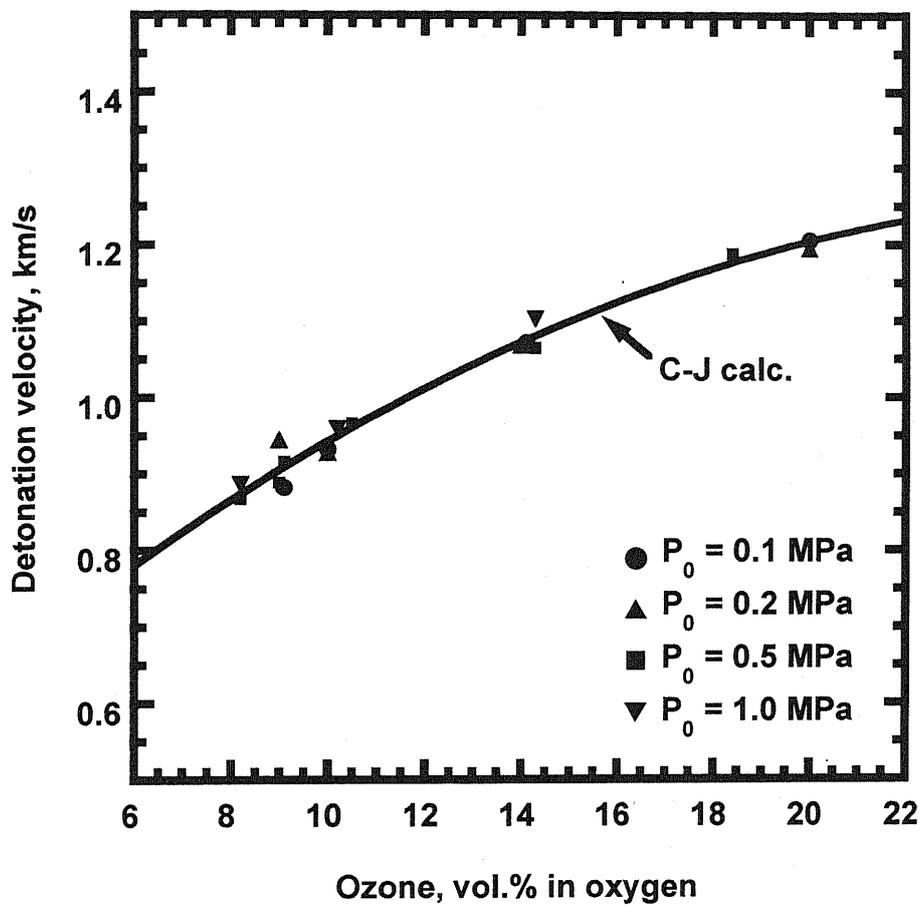


図2.33 オゾン／酸素混合ガスの初圧と分解爆ごう伝ば速度（常温）

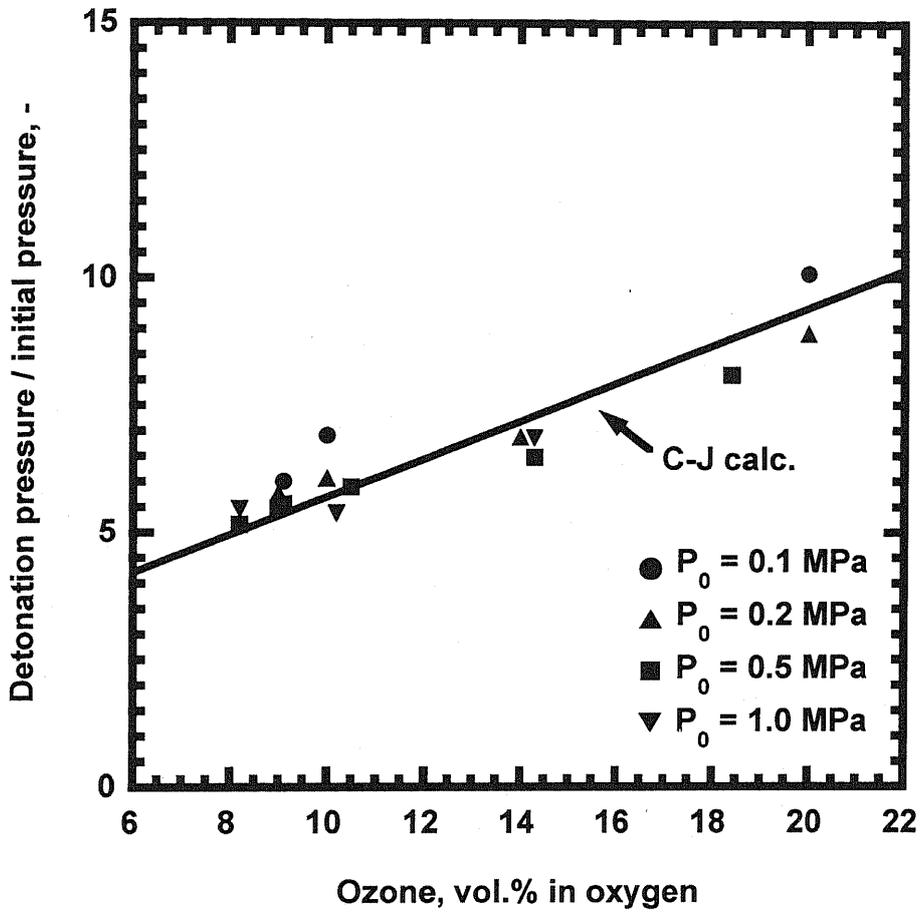


図2.34 オゾン／酸素混合ガスの初圧と分解爆ごう圧力（常温）

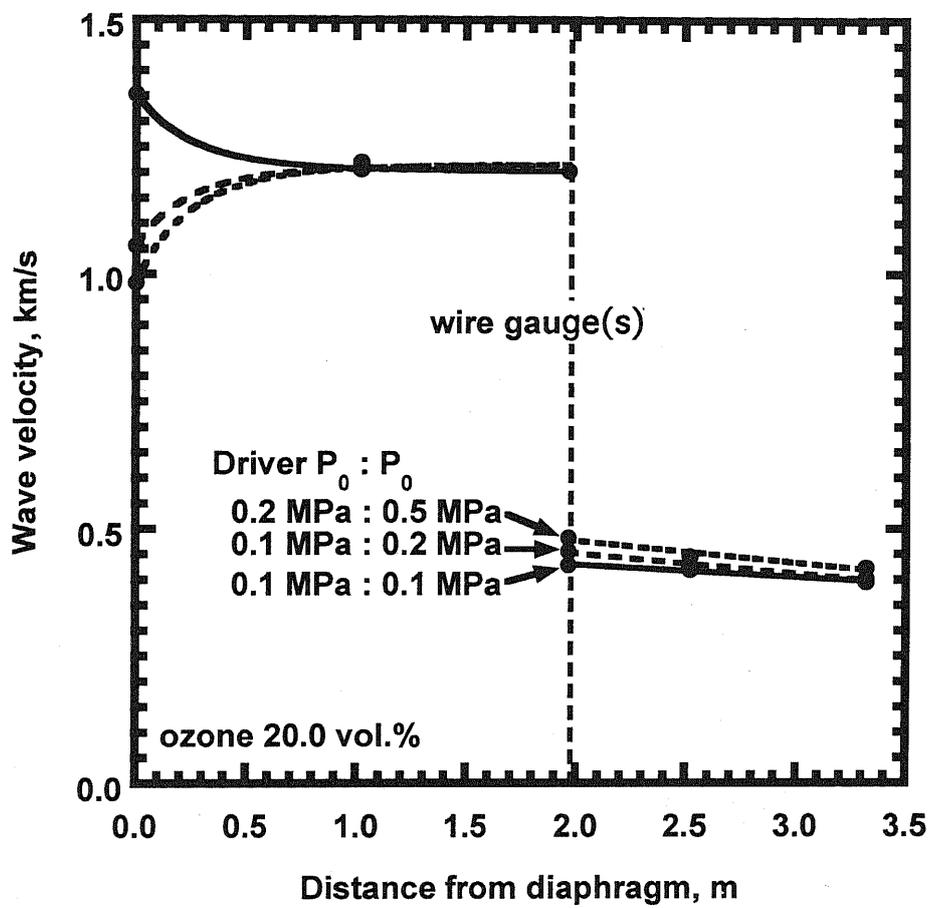


図2.35 異なる初圧における消炎素子前後の衝撃波面速度の変化（常温、20.0vol.%）

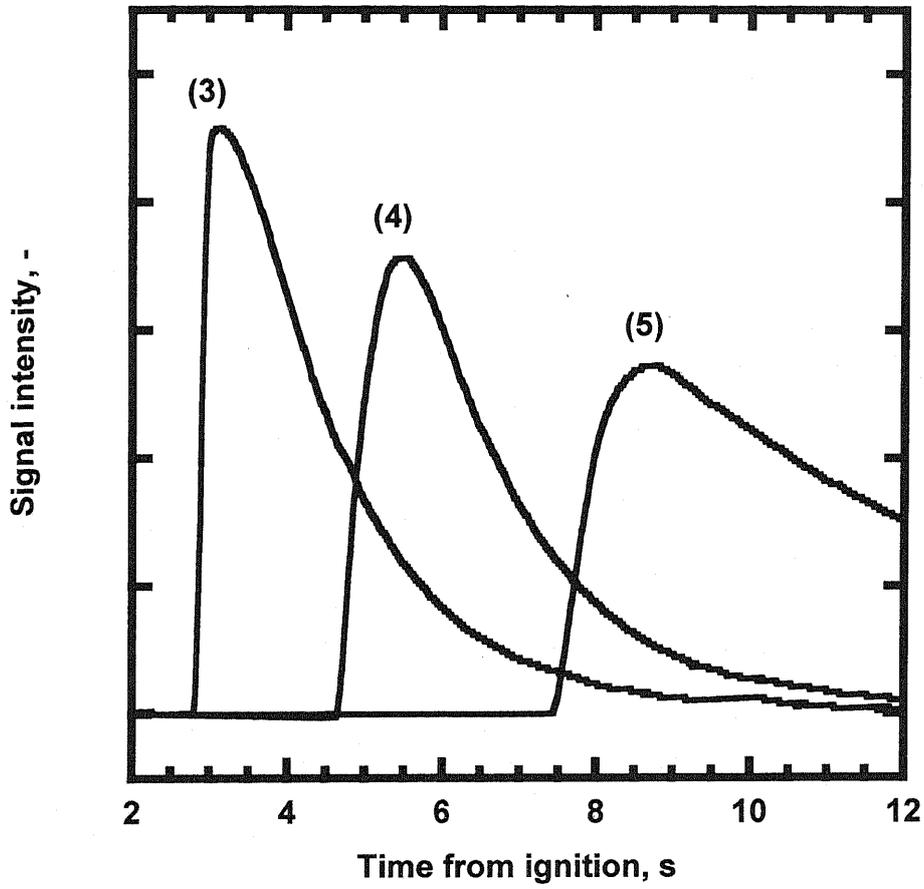


図2.36 消炎素子の下流側に設置した熱電対の信号波形の一例（常温、0.1MPa、15.5vol.%）

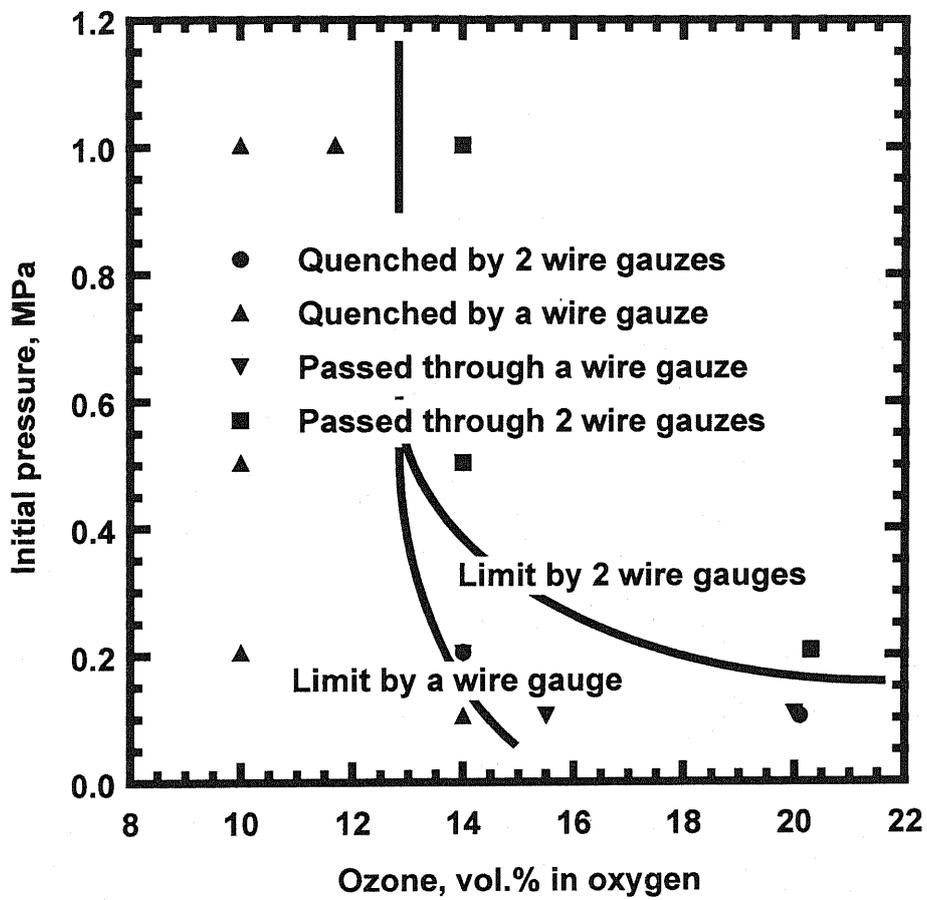
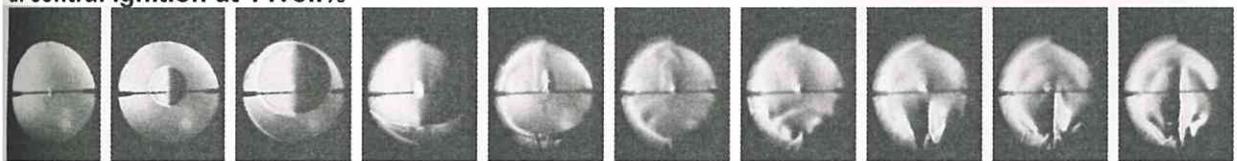
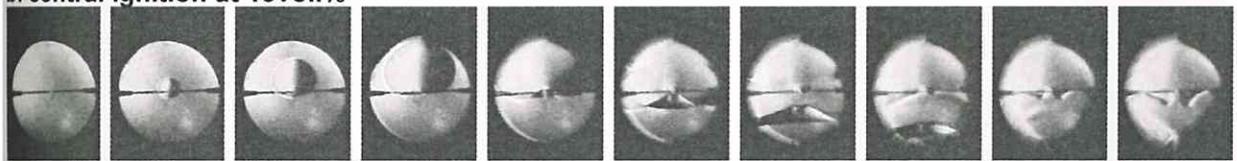


図2.37 消炎素子によるオゾン／酸素混合ガスの分解爆ごうの消炎限界（常温）

a: central ignition at 14vol.%



b: central ignition at 13vol.%



c: central ignition at 10.7vol.%

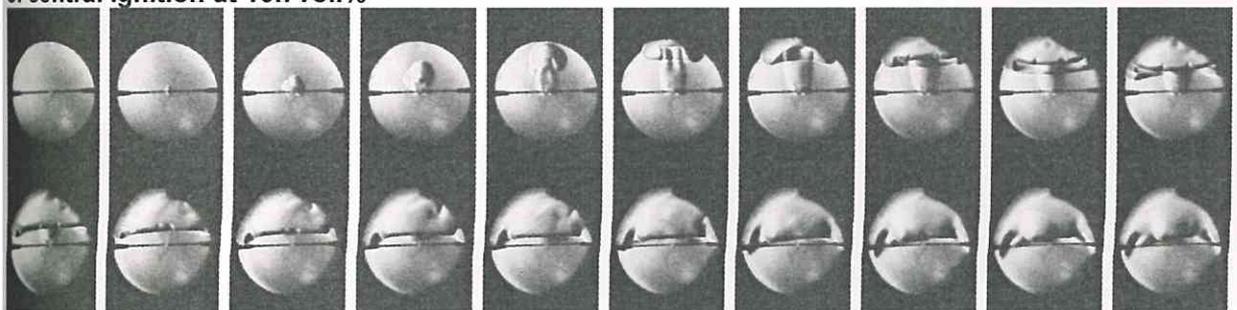
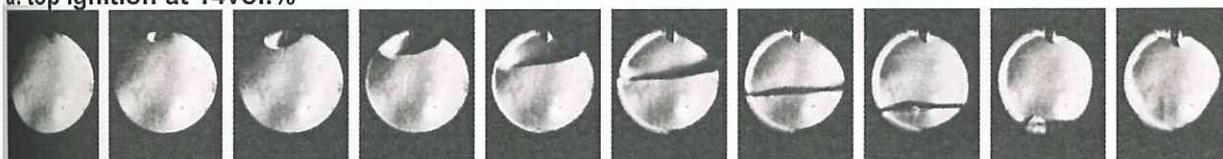
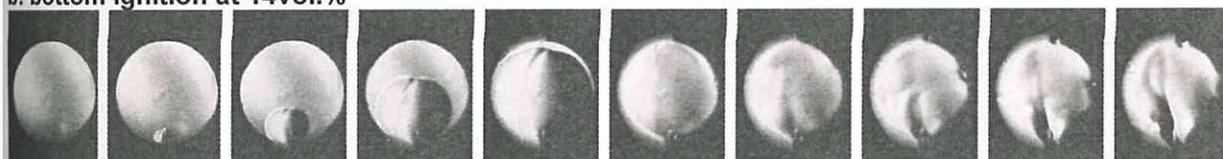


写真2.1 中心点火によるオゾン分解火炎伝ばのシュリーレン画像 (常温、常圧、15fps)

a: top ignition at 14vol.%



b: bottom ignition at 14vol.%



c: bottom ignition at 11.5vol.%

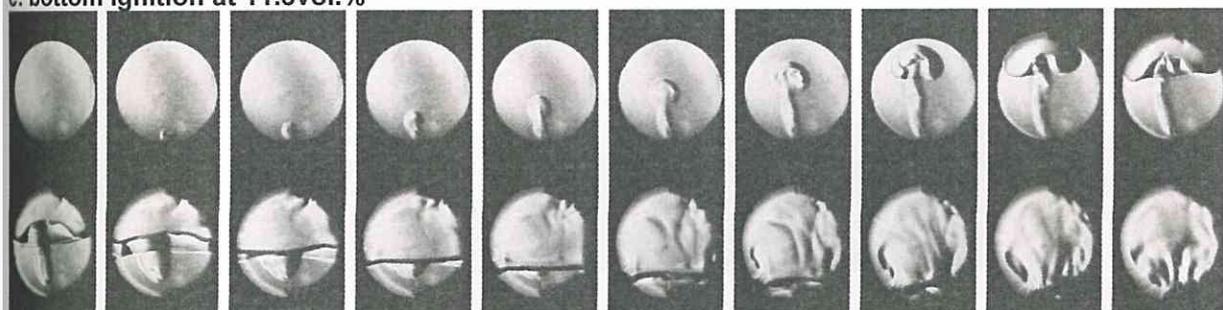


写真2.2 上端点火および下端点火によるオゾン分解火炎伝ばのシュリーレン画像
(常温、常圧、15fps)

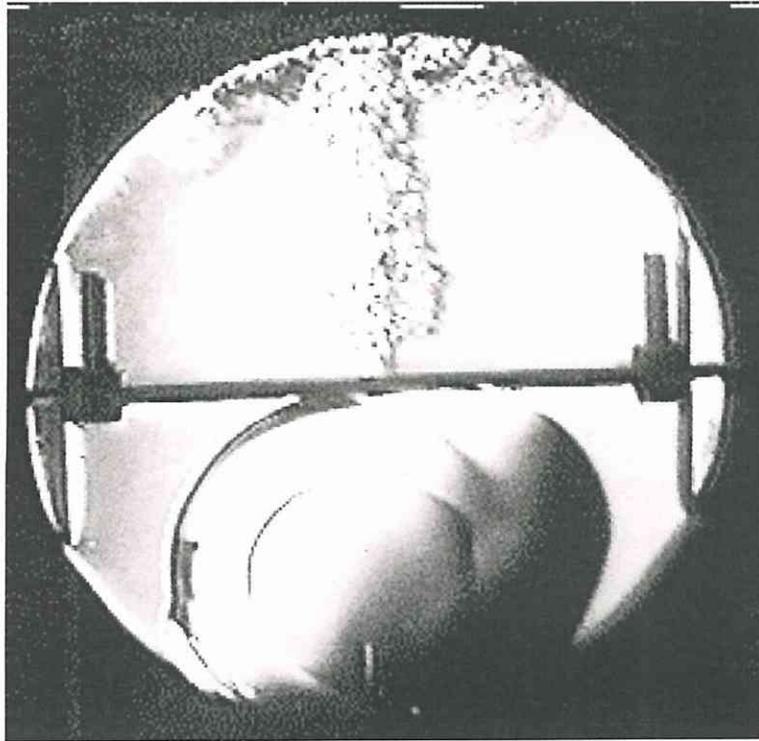


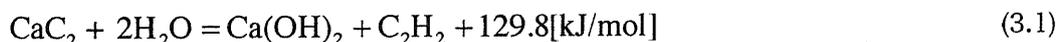
写真2.3 細孔を通過するオゾン分解火炎伝ばのシュリーレン画像
(常温、常圧、14vol.%、穴径2mm)

第 3 章 アセチレン分解爆発

3. 1 緒言

アセチレンは、アルキンの中で最も小さな炭素数が2の分子であり、IUPAC 命名法ではエチンと命名されている。1836年にEdmund Davyによって発見され、水素と炭素の化合物であるとされ、1860年になってMarcellin Berthelotがアセチレンと命名した¹⁾。20世紀に入り、電気炉で石炭からカーバイドが工業的に製造されるようになると、アセチレンは当初、灯火等の燃料として利用されていた。その後1945年頃を始めとしてドイツで高圧アセチレンを利用した化学反応が盛んに研究され、石炭化学の礎を築いた。現在では、有機合成の大半は石油化学に移行したため、合成原料もアセチレンからエチレンに移行している。しかし、現在でも他のガスへの代替が効かない溶接用の燃料ガス等の用途では今後も利用が無くならないと予想される。アセチレンガスは高圧で保存、輸送すると分解爆発危険性が高くなるため、近年では高圧ガスボンベとしては流通していない。アセチレンのボンベには爆発の伝ばを防ぐため多孔質で満たされ、分解反応抑止と溶解による貯蔵量の増加のためアセトンやジメチルフォルムアミドなどの溶媒が充填されている。多孔質には化学的、熱的安定性などの優れた特性からアスベストが用いられてきたが、近年、その有害性から社会的に問題となっており²⁾、アスベストを用いたボンベを今後製造し続けることは難しい。しかし、アスベストやアセトンなどの溶媒がアセチレンの分解爆発へ与えるメカニズムは、経験的に分解爆発を抑止する効果が分かっているものの、その詳細な研究は未だ不十分である。現在、アセチレンボンベの充填物がアスベスト代替物に徐々に変わりつつあるが、これらの危険性評価の観点からも、アセチレンの分解爆発について改めて詳細に研究する必要がある。アセチレンの基礎的な物理性状を表3.1に示す。

アセチレンはカルシウムカーバイドを原料とする方法⁶⁾と、炭化水素の分解による方法⁷⁾とがある。カルシウムカーバイドを原料とする方法では、以下の反応によりアセチレンガスを得る。



カルシウムカーバイドを用いる方法では固体のカルシウムカーバイドと液体の水を反応させることにより容易にアセチレンガスを製造できる。しかし、反応熱が大きいと、冷却を十分に行わないと反応熱が着火源になって爆発する危険性があり、カルシウムカーバイドに混入し易い不純物から有毒なヒ素、リン化合物が生成し易いという問題がある。このため、カルシウムカーバイドを用いた方法で工業的にアセチレンを製造する場合には十分な温度制御と、有毒ガスの除去が必要不可欠である。炭化水素を熱分解する方法では、1,227°C付近でアセチレンが他の炭化水素より安定である性質を用いた方法である。炭化水素ガスを上記の温度に加熱した後、急速冷却

してアセチレンや水素などを含むガスを製造し、この混合ガスからアセチレンを分離する。この方法では、冷却が十分高速に行われないと、冷却途中でアセチレンがさらに水素と炭素に分解してしまうので注意が必要である。

これらの背景を踏まえて、本研究では分解性のあるエチン類の中で最も簡単な構造をもつアセチレンガスについて、 -60°C ～常温の温度範囲、 0.2MPa 以下の圧力範囲の分解爆燃限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構と初温、初圧の関係について実験を行い検討した。また、化学平衡計算を行い、断熱条件を仮定した最大爆発圧力や火炎温度を求め、実験から得られた値と比較した。

3. 2 理論

アセチレンは炭素原子2個と水素原子2個の2種類の原子からなる分子で、その組成はオゾンなどの単元素分子について簡単な構造をしているが、その反応は複雑である。アセチレンの分解反応機構に関しては、総括反応式



以外については、ほとんど研究が進められていないが、炭化水素が酸素不足の環境下で燃焼する場合に発生する水素脱離およびアセチレン付加機構(HACA mechanism, H abstraction C_2H_2 addition mechanism)に関しては盛んに研究が行われている⁸⁾。炭化水素ガスの燃焼反応を構成する素反応は小さな分子の燃焼でも数百以上となり、例えばエタノールの燃焼では素反応数が約500となる⁹⁾。しかし、炭化水素が希薄、すなわち酸素が十分ある環境で燃焼すると、素反応数は多いものの、二酸化炭素および水の生成反応が主とした反応となり、これらの生成反応が十分再現できていれば比較的精度の良い素反応機構の解析が可能である⁹⁾。一方、炭化水素が過濃、すなわち酸素不足で燃焼すると、煤が形成される。酸素不足の条件下では炭化水素が酸素と反応しないまま高温状態に保持される機会が多くなるため、炭化水素の熱分解反応および重合反応が進み、メタンなどの小さな分子の燃焼においても大きく複雑な分子が形成される。この煤の形成においてアセチレンと多環芳香族多環炭化水素(PAH, polycyclic aromatic hydrocarbon)を經由して多種の分子が合成されることが近年の研究で分かってきた⁸⁾。HACA 機構では煤の形成において、炭化水素もしくはその酸化物がお互いに水素を授受したり、アセチレンが重合して分子が伸張や環化を繰り返したりすることにより PAH を生成し、煤を構成する多種の成分を合成していく。これらの素反応を解析しようという試みは盛んに行われているものの、実験データを十分に説明できる結果には至っておらず、特に煤の形成が顕著な爆発上限界濃度での燃焼では十分な精度をもって定量的な予想をすることは困難である⁸⁾。また、炭化水素が過濃な条件下での燃焼では、煤からの輻射によるエネルギー移動が火炎の構造決定に大きく影響を与えていることを示

唆する研究例¹⁰⁾もあり、輻射と HACA 機構を組み込んだ火炎伝ばのモデル構築および解析は今後の課題となっている。これら状況から、現在、アセチレンの分解反応を十分な精度で理論的に解析することは困難である。

アセチレンガスの分解火炎温度を見積もるために、Gordon らが作成した化学平衡を求める計算プログラムである CEA400¹¹⁾ を用いて -60°C ～常温、大気圧と 0.2MPa のオゾン混合ガスの断熱定容分解火炎の化学平衡状態を計算した。計算した範囲内で生成物の組成は殆ど変わらなかった。求めた最大爆発圧力／初圧比および温度を図 3.1 に、初温 0°C 、初圧 0.2MPa での生成物のうち 0.01mol% 以上のものを表 3.2 に示す。最大爆発圧力／初圧比は温度の低下に伴い上昇した。このことは初温が低くなるにしたがい、単位体積に含まれるアセチレン分子の量が増えるためであると考えられる。しかし初圧を変えても計算精度の範囲内で最大爆発圧力／初圧比は一致した。爆発温度は計算を行った条件の範囲では殆ど初温の影響を受けなかった。このことは、計算した条件範囲内では生成物の組成が殆ど変化しない、すなわち同じ化学反応が起きているという、生成物の結果とも一致する。爆発温度は初圧が上昇するとともに高くなったが、初圧が 0.1MPa から 0.2MPa へと 2 倍になっても 20°C 程度しか高くならなかった。また、反応生成物に関しては、数%の未反応アセチレンおよび微量生成成分を残し、ほとんどが炭素と水素に分解した。

3. 3 実験装置

爆発限界条件と最大爆発圧力、昇圧速度、火炎伝ば形状を決定するために円筒型爆発実験装置を用いて実験を行った。円筒型爆発実験装置の概要を図 3.2 に示す。Rimarski らは、管径を変えてアセチレンの分解爆発限界圧力を測定し、直径が 0.1～0.3m では管径の影響は十分小さいという結果を得た¹³⁾。この知見から円筒型容器はステンレス製で行う実験の初期圧力の 10 倍以上の耐圧がある容器で、内径 106mm、長さ 114mm の内容積 1L の容器とした。

圧力の測定には共和電業社製のエンジン指圧変換機(PE-30KF および PE-50KF)と動ひずみ測定器(DPM-603A)を用いた。測定した圧力はレクロイ社製のデジタルオシロスコープ(9304A)を用いることにより経時変化を記録、解析した。

3. 4 実験条件

3. 4. 1 試料ガス

試料となるアセチレンガスにはアセトン溶解アセチレンを用い、ボンベ圧 1MPa 以上、ボンベ温度 20°C 以下のガスを用いた。アセチレンボンベを高圧、低温で利用することにより、主たる不純物であるアセトンの濃度を低くすることができる。ガスボンベ付随のデータによると、上記条件下ではアセトンガスの濃度 2vol.% 以下である。

3. 4. 2 着火源

着火源には電気放電による火花を用いた。着火用の放電電極を容器の中央に設置し、その間隙を3mmとした。放電発生回路には小型ボイラー等の着火に用いられるパワーイグナイターを用い、15kV、50mA、50Hzの交流を1秒間発生させた。発生した電力が全て着火に使用されたとすると375Jに相当する。また、大気圧下での分解爆発限界条件決定の実験では、電圧昇圧装置を用い、20kV、65mA、50Hz、1秒間(650J相当)および15kV、50mA、50Hz、2秒間(750J相当)での火花による着火の実験も行ったが、分解爆発限界条件が変わらなかった。このことにより、分解爆発限界条件を測定するためには15kV、50mA、50Hz、1秒間での電気放電で着火エネルギーが十分足りていることを確認した。

3. 5 実験結果と考察

3. 5. 1 爆発圧力

円筒型爆発実験装置で観測された中心着火によるアセチレンの分解爆燃の圧力波形の一例を図3.3に示す。一般に化学量論組成の可燃性混合ガスの最大爆発圧力/初圧比は7~8、容積1L程度の容器内の最大昇圧速度が50~100MPa/sとなる¹⁴⁾ことと比べると、アセチレンの分解爆発は昇圧速度が小さいが、最大爆発圧力は高いことが分かる。

同様の測定を初温-60~30°C、初圧0.2MPaで行い、それぞれの分解燃焼の最大爆発圧力のデータを得た。最大爆発圧力を化学平衡計算で求めた値とともに図3.4に示す。なお、最大昇圧速度も求めたが、最大爆発圧力に再現性があるにも拘らず、最大昇圧速度は再現性が低く、測定した温度範囲では最大昇圧速度と初温の相関は得られなかった。最大爆発圧力は初温が下がるにしたがい上昇し、値は異なるものの計算値と傾向が良く一致した。このことは初温が低くなるにしたがい、単位体積に含まれるアセチレン分子の量が増えるためであると考えられる。計算値と実験値が大きく異なることは、最大爆発圧力が観測された時点で、すでに容器壁や電極へ伝熱、輻射等により熱が奪われた結果、計算の仮定である断熱化学平衡が成立していないことによると考えられる。可燃性混合ガスの爆発でも、遅い爆発では爆発圧力が最大値に到達するまでに時間がかかるため、より多くの熱が容器壁や電極に奪われ計算値と実験値の差が大きくなる傾向にある。上記のとおり、アセチレンの分解爆発は可燃性混合ガスの爆発と比較すると遅い爆発であるため、計算値と実験値の差が大きくなることを裏付ける結果となった。

3. 5. 2 爆発限界圧力

初温-60°C~常温のアセチレンについて分解爆発限界圧力を測定した結果を図3.5に示す。分解爆発限界圧力は初温を下げると上昇した。一般に化学反応の活性化エネルギーと圧力、温度の関係は次式で表される。

$$E_{\text{act}} = A e^{\frac{k}{PT}} \quad (3.3)$$

そこで、図 3.5 の横軸を絶対温度の逆数で書き直したものが図 3.6 である。爆発限界圧力と初温の逆数がほぼ直線上になることから、アセチレンの爆発限界圧力は活性化エネルギーの影響を受けている可能性を示唆する結果となった。

3. 5. 3 分解火炎の形状

アセチレンの分解爆発は、最大爆発圧力に再現性があるのに昇圧速度に再現性が無いのは、分解爆発伝ば過程が不安定であることに起因すると考え、アセチレンの分解爆発火炎をビデオカメラで撮影し、解析を行った。初温 11°C、初圧 0.2MPa のアセチレン分解火炎伝ばの撮影結果を写真 3.1 に、初温 -43°C、初圧 0.2MPa のアセチレン分解火炎伝ばを写真 3.2 に示す。初温が十分高い 11°C の場合、火炎は着火位置を中心にほぼ球状に広がり、全ての試料ガスが反応する。しかし初温が低い -43°C の場合には、火炎はキノコ状に上方に伝ばする。上端まで火炎が到達すると火炎はさらに横向きに伝ばし、水平な火炎面を形成する。水平な火炎面は下方に伝ばし、最終的には全体が反応した。この結果は、熱対流と火炎伝ばの速度が拮抗しており、その優劣により伝ばの形態が支配されているためと考えられる。写真 3.1 の場合、火炎伝ば速度が比較的速いため、対流の効果は殆ど見られないが、写真 3.2 の場合には熱対流の速度が火炎伝ば速度を超え、球状の火炎面は上方に押し上げられる。この時、着火点ではまだ放電が持続しているため、着火点からはスパークによって一部、分解したホットガスが狼煙状に立ち昇る。この結果、キノコ状の火炎が観測される。また、火炎が上端に達した後は、火炎は下方に向かって伝ばする。

アセチレンの分解火炎伝ば機構と爆発圧力特性について、より詳細に検討するために爆発圧力と火炎伝ば撮影との同時計測を行った。得られた火炎伝ば画像は爆発の上端および下端をそれぞれ上方および下方伝ば火炎として、着火からの時間と上方および下方伝ば火炎の着火源からの位置と爆発圧力を初温 -43~11°C、初圧 0.2MPa で測定した結果を図 3.7~3.10 に示す。実験を行った条件下では、上方伝ば火炎は、着火の直後には若干の加速が見られるが、その後、殆ど加速は見られなかった。また、下方伝ば火炎は上方伝ば火炎が容器の上端に到達してから下方に伝ばを始め、着火位置と容器の下端の midpoint 付近まで下方伝ば火炎が到達すると、分解生成ガスからの強力な輻射のため火炎形状が不明瞭になり、その後、下端に下方伝ば火炎が急速に到達する。爆発圧力は下端に下方伝ば火炎が急速に到達する時に急速に上昇し、その後、最大爆発圧力に到達する。この結果は、熱対流により乱された領域を火炎が伝ばし、分解生成ガスからの輻射も強力な時点で最大昇圧速度を観測することとなり、前述の最大昇圧速度の値に再現性が低いことを裏付けている。

3. 5. 4 円筒容器内の火炎伝ば速度

アセチレンの分解火炎における上方伝ば火炎の最大伝ば速度と初温の関係を図 3.11 に示す。初温が下がると伝ば速度は小さくなり、今回実験した温度範囲では最大伝ば速度は 0.27～0.33m/s であった。

3. 6 結言

本研究により、初温 $-60\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、初圧 $0\sim 0.2\text{MPa}$ のアセチレンガスの分解爆発特性について、以下のことが明らかとなった。

- ・ 最大爆発圧力は初温の低下とともに大きくなり、その傾向は断熱化学平衡計算から得られる計算値と一致するが、その値は計算値を大きく下回る。
- ・ 爆発限界圧力は初温の低下とともに大きくなる。
- ・ 上方火炎伝ばは初温が下がるにしたがい、球状からキノコ状に変化し、下方伝ばは水平な火炎面になる。このことは、アセチレンの分解爆発が熱対流の影響を大きく受けているためである。
- ・ 着火直後を除き、上方伝ば火炎は加速せず、最大で 0.3m/s 程度の火炎伝ば速度に落ち着いた。
- ・ 円筒容器内の上方火炎伝ば速度は 0.3m/s 程度であり、他の可燃性ガスの火炎に比べて格段に小さい。
- ・ 火炎伝ばはまず上方に伝ばし、容器上端に到達してから、下方伝ばが始まる。また、下方伝ばの終端付近では熱対流と輻射の影響で分解火炎が乱れる。
- ・ 下方分解火炎が乱れている時に爆発圧力の上昇が観測される。

参 考 文 献

- 1) M.Berthelot: "Les Carbures d' Hydrogene", (1901)
- 2) 森永謙二: アスベスト汚染と健康被害, 日本評論社, (2005)
- 3) 化学工学協会編: 化学工学便覧 (改訂第四版), 化学工学協会 (1978)
- 4) J.S.Gordon: "Thermodynamic Functions of Acetylene", J. Chem. Eng. Data, **8**(3), pp.294-295(1963)
- 5) 電気化学協会編: 電気化学便覧 (第 4 版), 丸善 (1985)
- 6) E.Biesalski, H.Van Eck, H.Hagenest: "Über die Acetylenentwicklung aus Calciumcarbid mit Wasser, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff in flüssigem und gasförmigem Zustande", Angew. Chem., **41**(11), pp:278-282(1928)
- 7) Fisher: Brennstoff-chem., **9**, p.309(1928)
- 8) N.M.Marinov, W.J.Pitz, C.K.Westbrook, A.M.Vincitore, M.J.Castaldi, S.M.Senkan, C.F.Melius: "Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed *n*-Butane Flame", Combustion and Flame, **114**(1-2), pp.192-213(1998)
- 9) N.M.Marinov: "A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation", Int. J. Chem. Kinet., **31**(3), pp.183-220(1999)
- 10) X.Qin, Z.Chen, Y.Ju: "Effects of Radiation Reabsorption on Flame Propagation and Flammability Limits in CO₂ Diluted Flames", Proc. 20th ICDERS, Paper ID:227(2005)
- 11) S.Gordon, B.J.McBride: "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, I. Analysis", NASA Refer. Pub., **1311**, (1994)
- 12) Rimarski, Korschak; Acetylene Wiss. Indus., **31**, p.97(1928)
- 13) NFPA-68, "Guide for Venting of Defragnations 1994 Edition", National Fire Protection Association, p.51(1994)

表 3.1 アセチレンの物理性状

物性	値	
分子量 ³⁾	26.04	
沸点(101.3kPa) ³⁾	-84	°C
融点(101.3kPa) ³⁾	-81.5	°C
臨界温度 ³⁾	36.0	°C
臨界圧力 ³⁾	6.28	MPa
気体密度(0°C, 101.3kPa) ³⁾	1.1708	kg/m ³
定圧比熱 Cp(25°C) ⁴⁾	44.1***	J/mol・K
標準生成熱 Hf ₀ ⁵⁾	226.73**	kJ/mol

表 3.2 アセチレン分解爆発の生成物
初温 0°C、初圧 0.2MPa、計算値

組成	濃度, mol%
炭素(固体)	64.16
水素	31.31
アセチレン	2.72
H ラジカル	1.55
ブタジエン	0.10
メタン	0.05
メチルラジカル	0.03
C2H ラジカル	0.03
2-プロピンラジカル	0.02
ビニリデンラジカル	0.01
エチレン	0.01

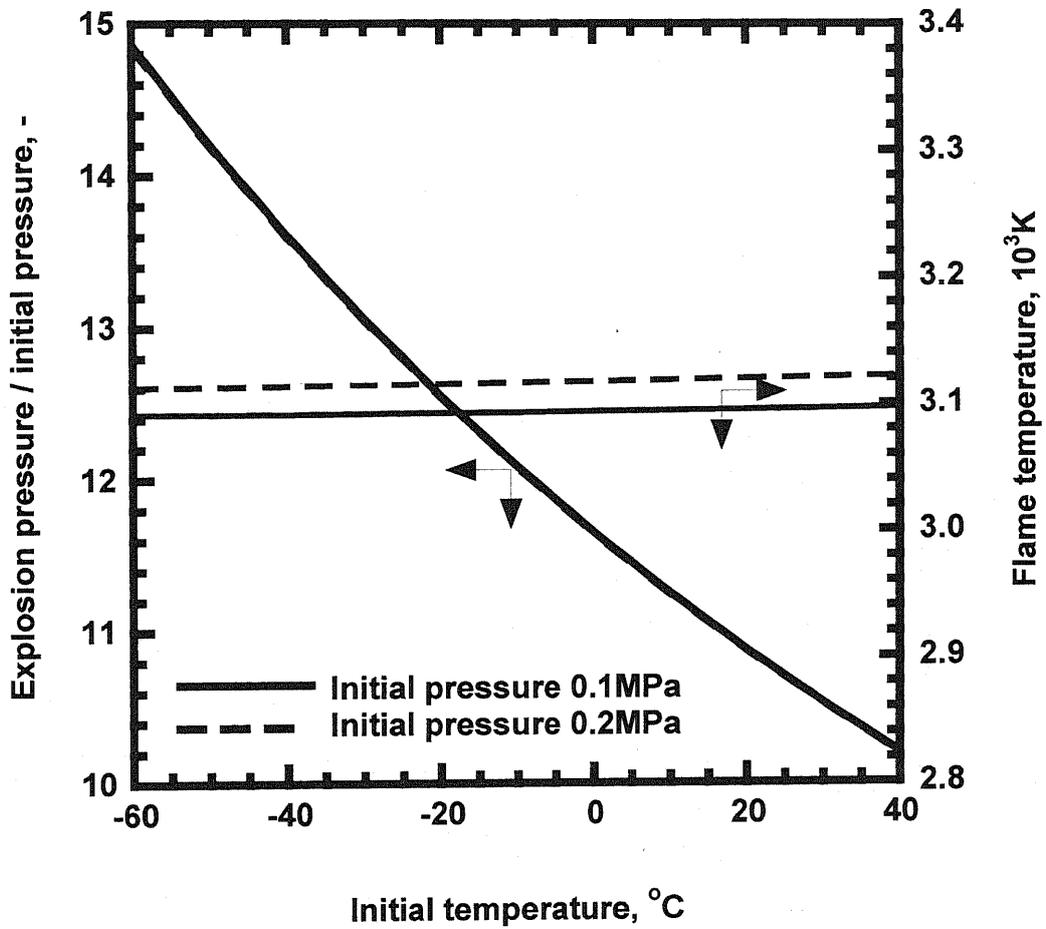


図3.1 アセチレンガスの断熱定容分解火炎の圧力および温度 (計算値)

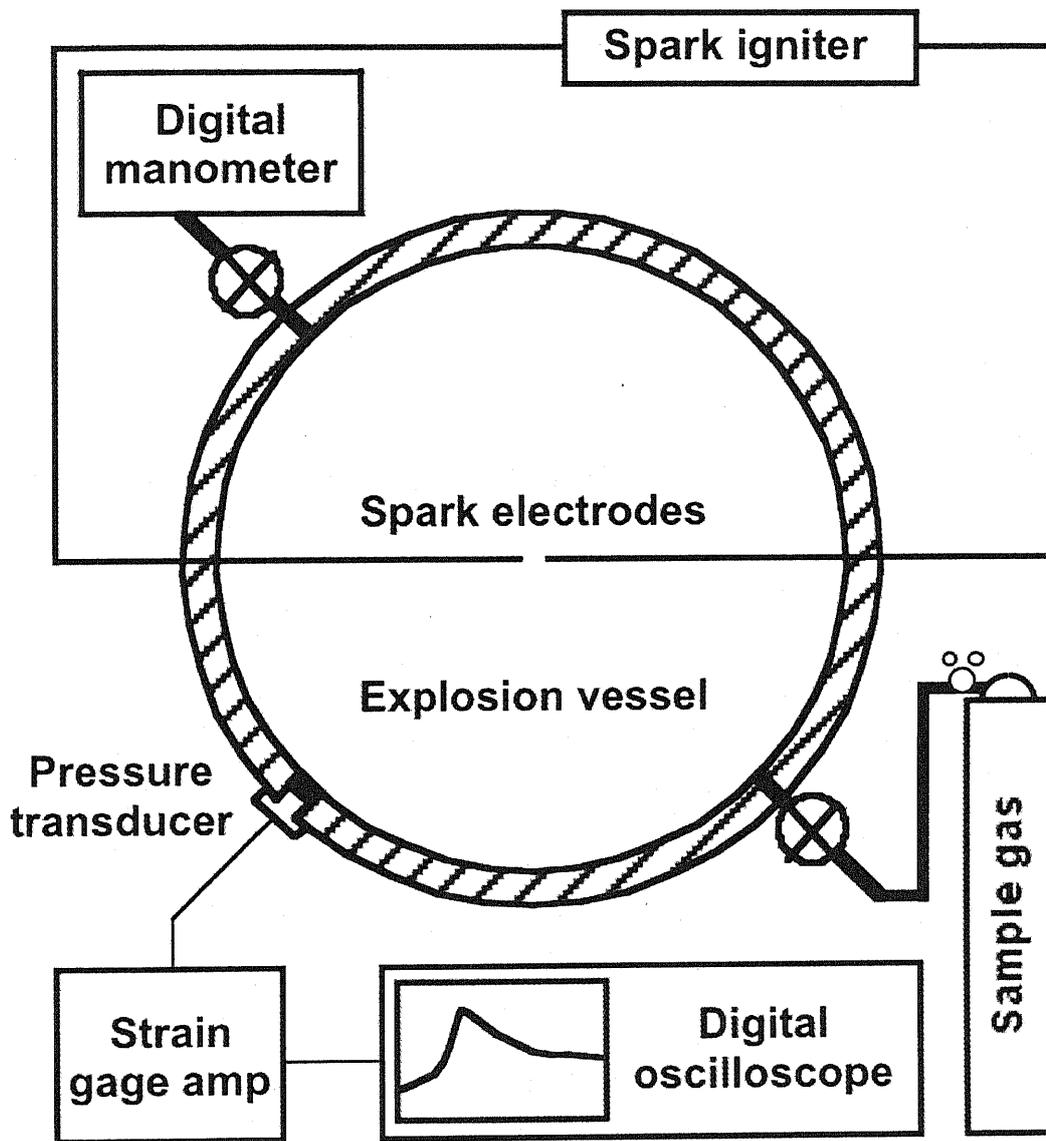


図3.2 円筒型爆発実験装置

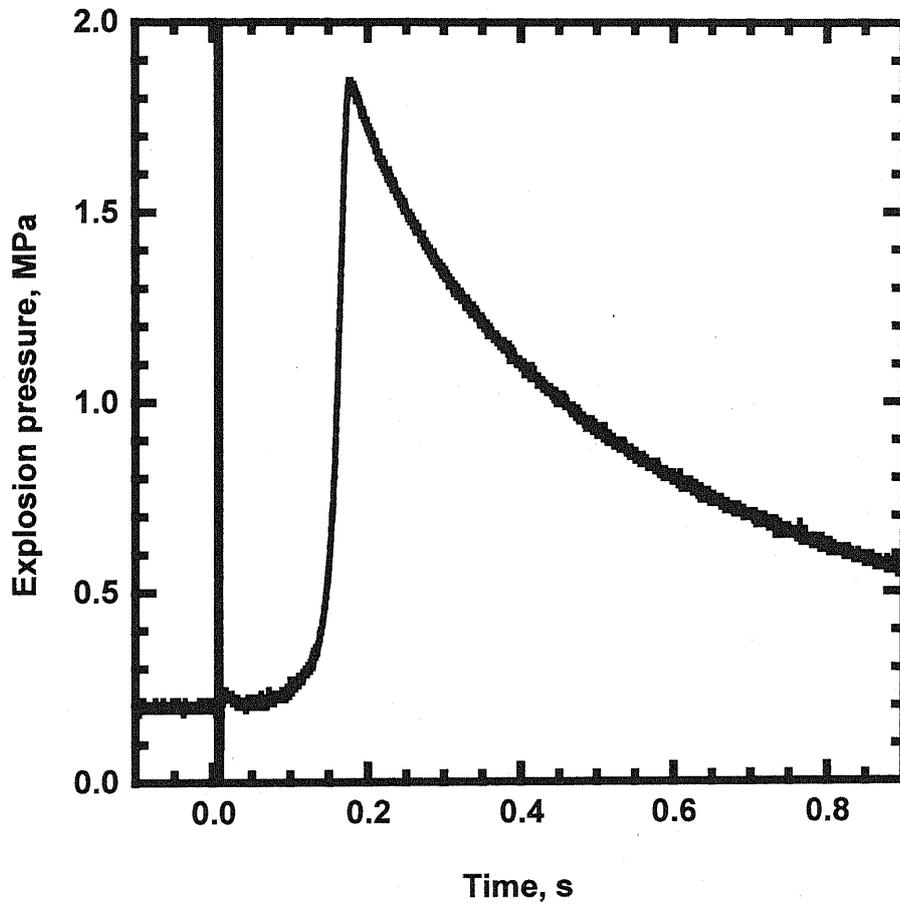


図3.3 アセチレンの分解爆発圧力波形 (初温32°C、初圧0.2MPa)

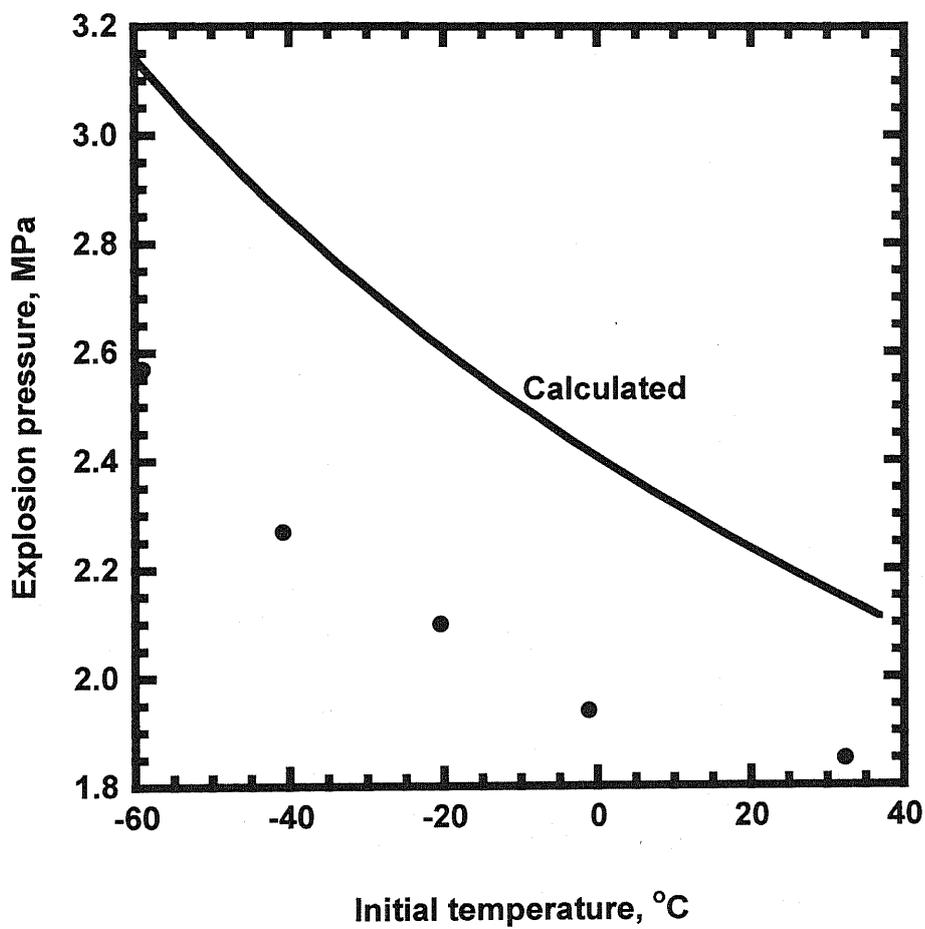


図3.4 アセチレンガスの最大分解爆発圧力/初圧比と初温 (初圧0.2MPa)

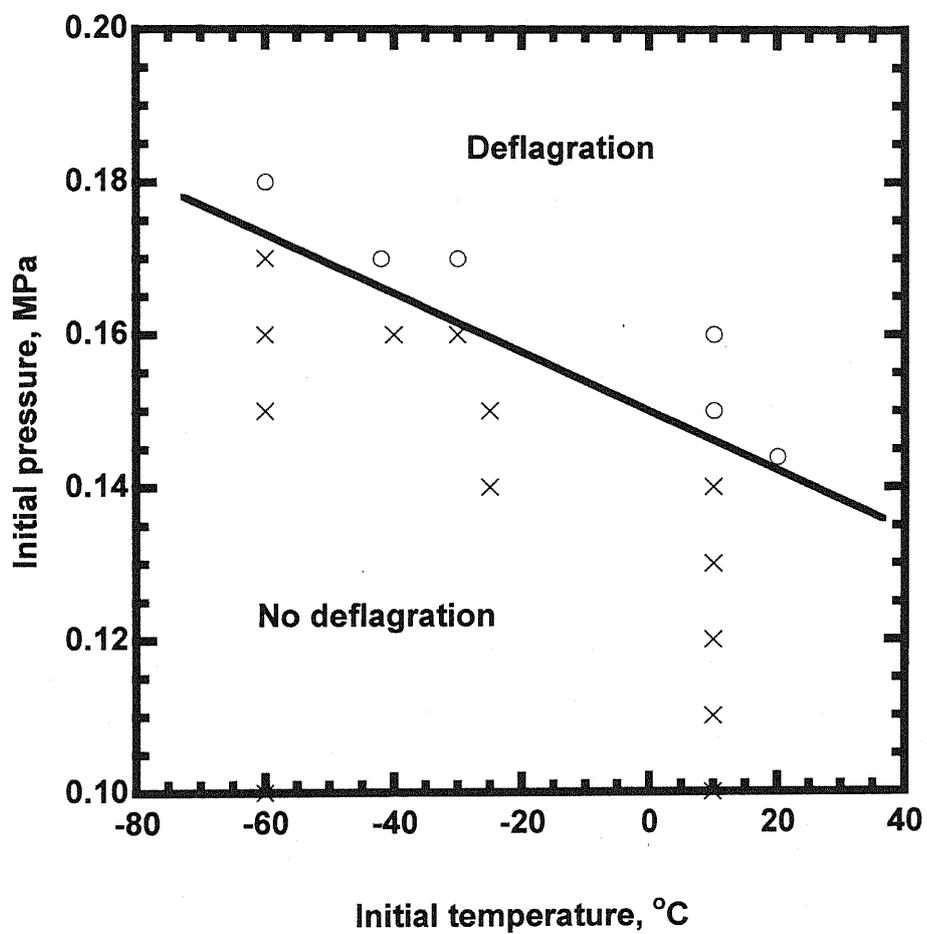


図3.5 アセチレンガスの分解爆発限界圧力と初温

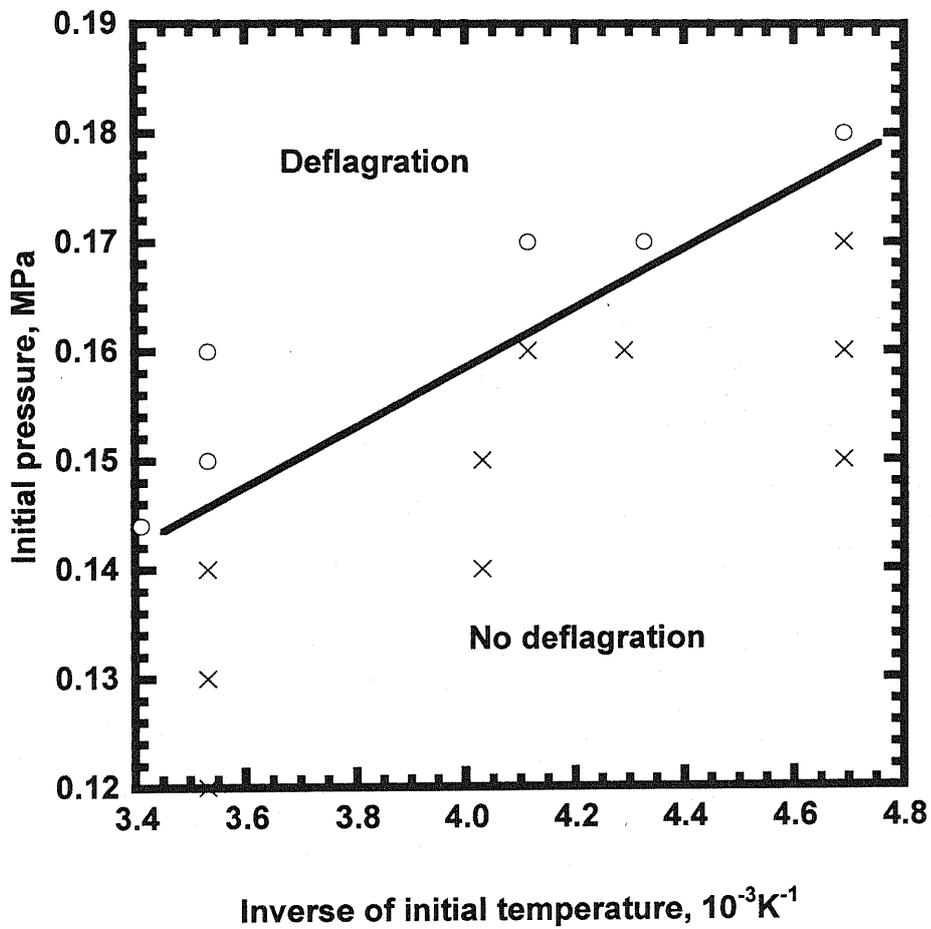


図3.6 アセチレンガスの分解爆発限界圧力と初温

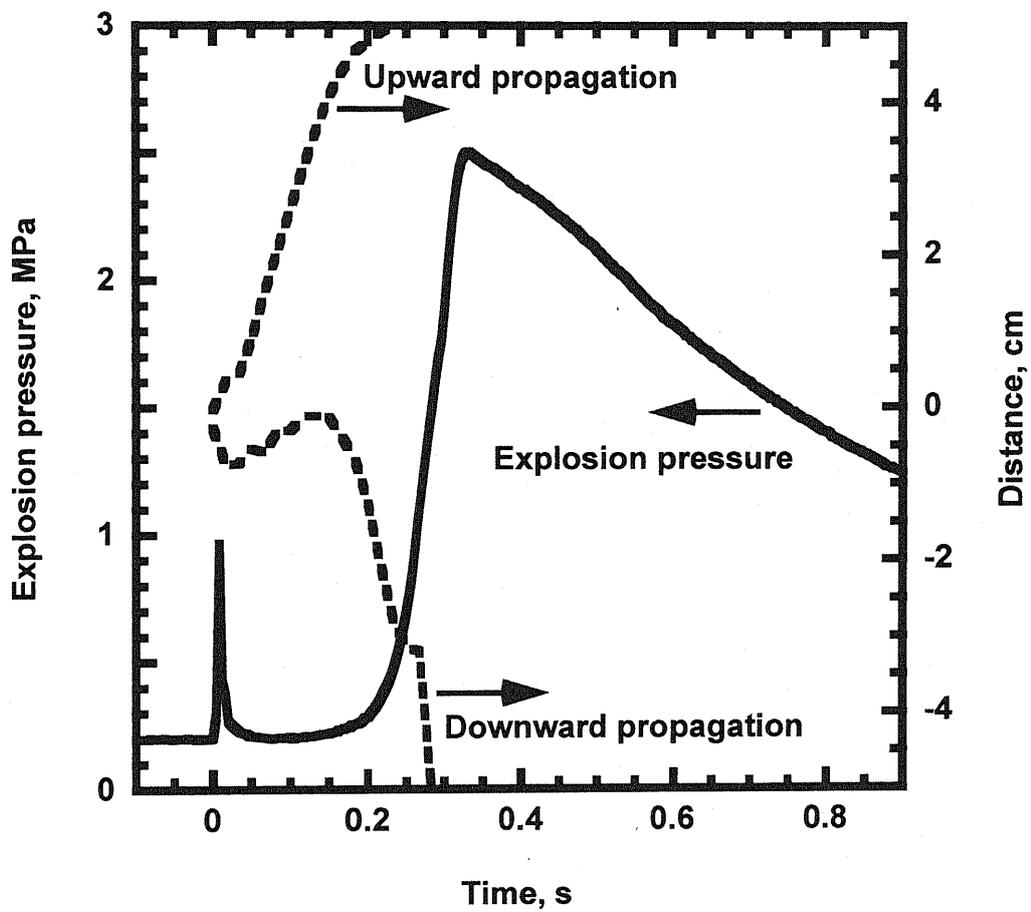


図3.7 アセチレンガスの分解爆発限界圧力波形と上方及び下方分解火炎の時間-距離線図
(初温11°C、初圧0.2MPa)

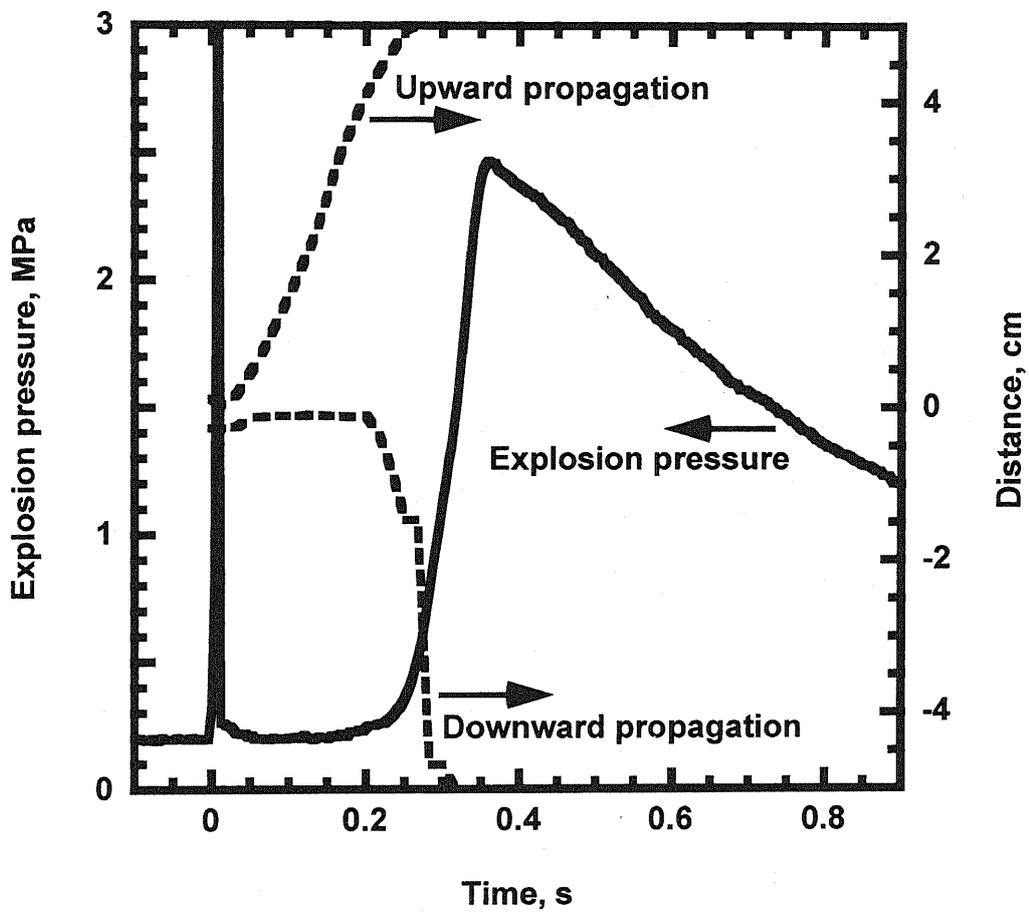


図3.8 アセチレンガスの分解爆発限界圧力波形と上方及び下方分解火炎の時間—距離線図
(初温 -4°C 、初圧 0.2MPa)

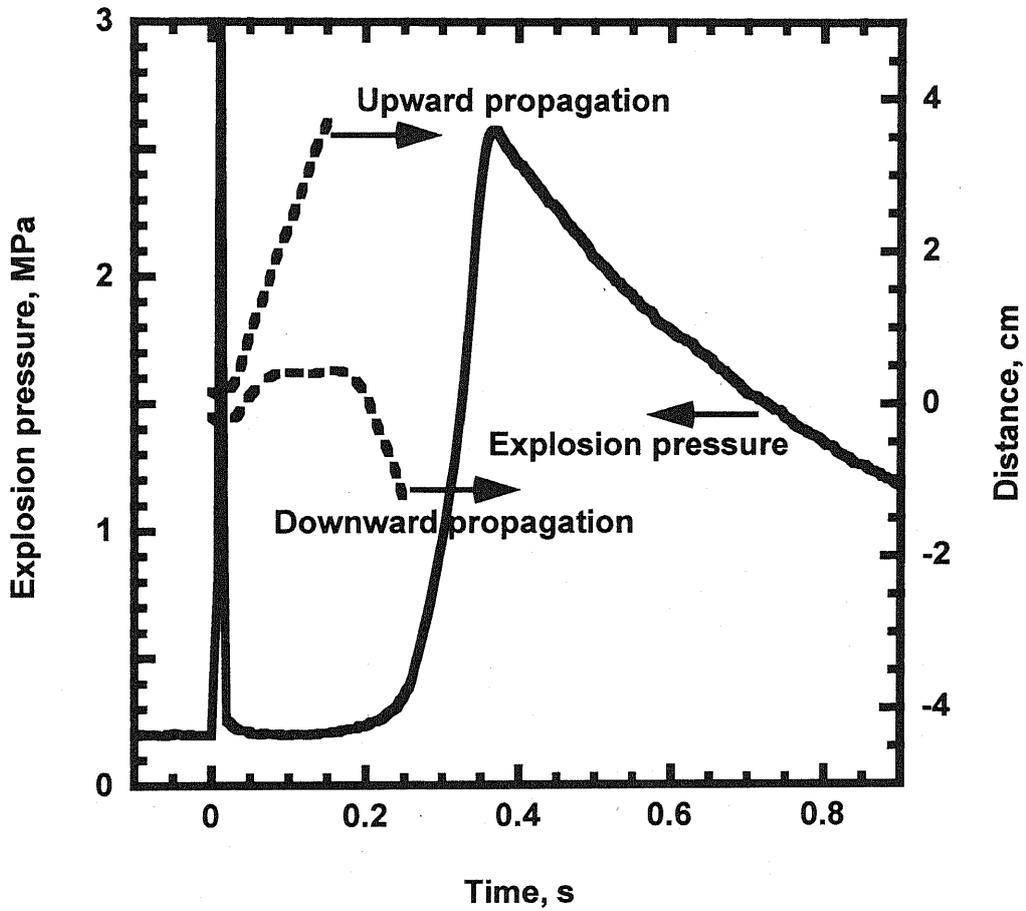


図3.9 アセチレンガスの分解爆発限界圧力波形と上方及び下方分解火炎の時間—距離線図
(初温 -22°C 、初圧 0.2MPa)

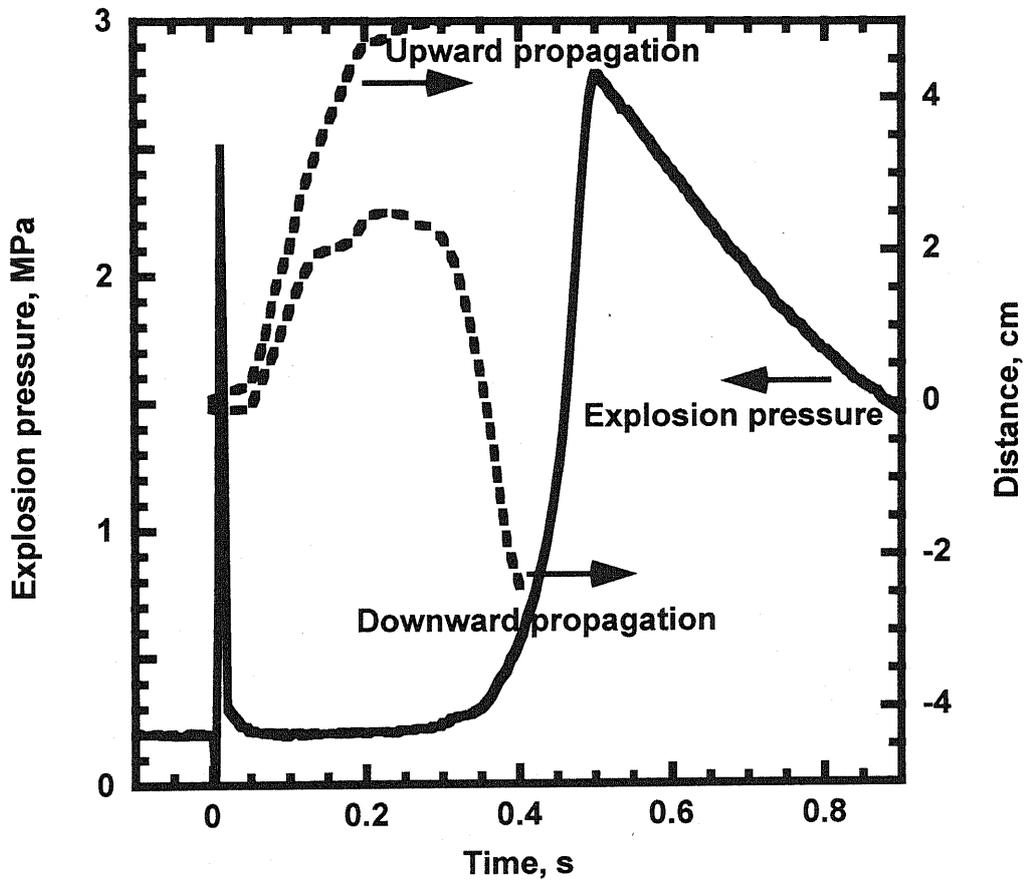


図3.10 アセチレンガスの分解爆発限界圧力波形と上方及び下方分解火炎の時間-距離線図
(初温 -43°C 、初圧 0.2MPa)

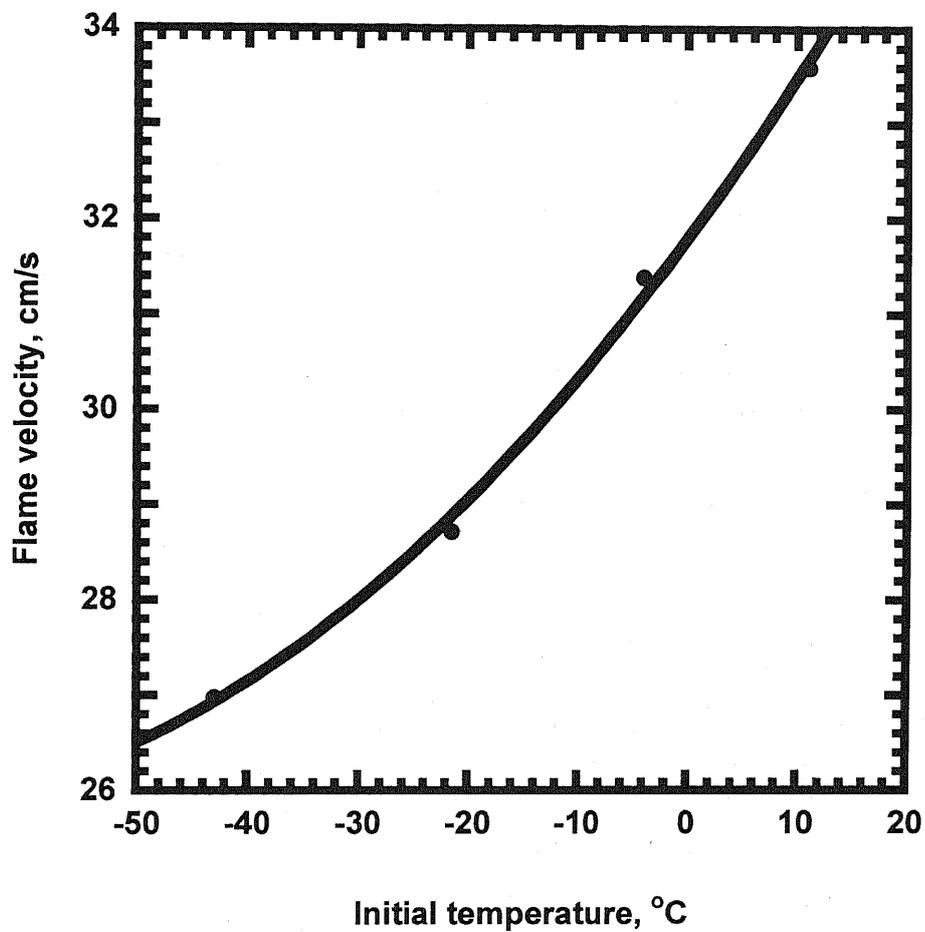


図3.11 アセチレンガスの分解爆発における上方伝ば火炎の最大伝ば速度
(初圧0.2MPa)

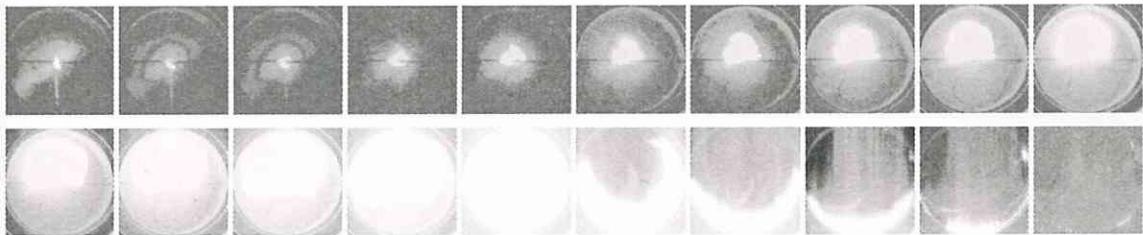


写真3.1 中心点火によるアセチレンの分解火炎伝ば画像（初温11°C、初圧0.2MPa、60 fps）

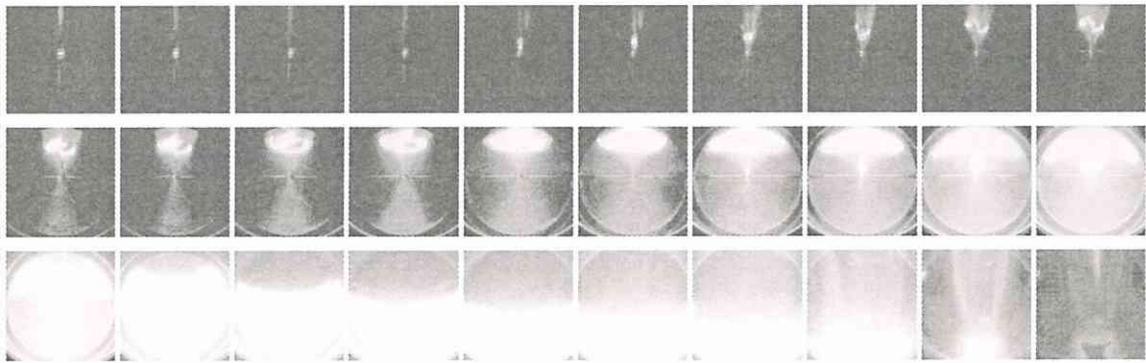


写真3.2 中心点火によるアセチレンの分解火炎伝ば画像（初温 -43°C 、初圧 0.2MPa 、 60 fps ）

第 4 章 エチレンオキシド分解爆発

4. 1 緒言

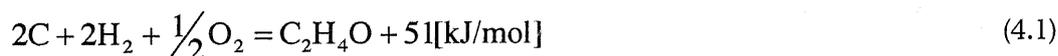
エチレンオキシドは、エポキシドの中で最も小さな炭素数が2の分子であり、IUPAC 命名法では1,2-エポキシエタンと命名されている。また慣用的には酸化エチレン、オキシラン、オキサシクロプロパンなど様々な名前では呼ばれているが、我が国ではエチレンオキシドもしくは酸化エチレンと呼ばれることが一般的である。エチレンオキシドは1859年にWurtzによって始めて合成された化学物質である¹⁾。エチレンオキシドは化学物質の原料として大量に使用されており、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシドなど様々な物質が合成されている。近年、ポリエチレンオキシドを合成するプラントでは収率の向上や時間短縮のため、酸化エチレンの重合反応が高温・高圧下で行われている。しかし、酸化エチレンの分解爆発の高温・高圧下での挙動は明らかになっていない。また、エチレンオキシド単体でも、ハロゲンフリーな殺菌剤など、様々な用途に利用されている。エチレンオキシドの基礎的な物理性状を表4.1に示す。

エチレンオキシドの製造にはエチレンを触媒存在下で酸素により直接酸化する方法、エチレンを過酸化水素などで酸化する方法、Wurtzと同様に2-クロロエタノールから合成する方法などが挙げられる。

これらの背景を踏まえて、本研究では、ポリエチレンオキシド重合反応に一般に用いられている条件を中心に、エチレンオキシドの窒素希釈による着火濃度範囲、着火エネルギー等の分解爆発特性に対する加温・加圧による影響を調べることにより、高温(120~180°C)、高圧(~0.9MPa)下での分解反応危険性の評価を行った。

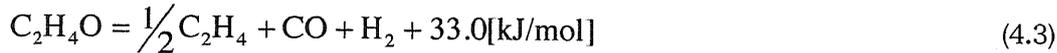
4. 2 理論

エチレンオキシドは最も小さな環状分子の一つである。しかし、その反応はアセチレンと同様複雑であり、素反応解析の研究例は殆ど行われていない。エチレンオキシドは次式⁴⁾のとおり、生成熱が51kJで吸熱化合物(生成熱が負)ではない。



しかし、エチレンオキシドの分解爆発では各元素まで分解が進むのではなく、総括反応式でも下記の2つの反応が競合していることが知られている⁴⁾。





Gordon らが作成した化学平衡を求める計算プログラムである CEA400⁵⁾ を用いて常温(25°C)、大気圧のエチレンオキシドが分解爆発した場合の断熱定容分解火炎の化学平衡状態を計算した結果、圧力は 1.22MPa、温度は 1,285K となった。また生成物のうち 0.01mol%以上のものを表 4.2 に示す。常温、大気圧のエチレンオキシドの化学平衡計算の結果は、メタンを生成する反応(式 4.2) より水素が生成する反応(式 4.3) の寄与が大きく、生成したエチレンの殆どが、さらに炭素と水素に分解したという結果となった。

4. 3 実験装置

爆発限界条件を決定するために円筒型爆発実験装置を用いて実験を行った。円筒型爆発実験装置の概要を図 4.1 に示す。容器の大きさは容器内壁の影響が十分小さくなるように設定することが望ましいが、エチレンオキシドは常圧下で沸点が 12°C と高く、条件とした温度も高かったため、1L 程度の大きさの容器では温度を均一に保つことができなかった。そこで、直径 5cm 深さ 約 13cm 容積 約 200cm³ の容器を用いた。容器を小さくし、容器内の均一性が良くなったことから、再現性の良い実験が行えるようになったが、容器内壁の影響が大きくなるため、より大きい容器を用いた実験に比べ、最大爆発圧力や爆発範囲が小さくなることが想定される。

圧力の測定には共和電業社製のエンジン指圧変換機(PE-30KF および PE-50KF)と動ひずみ測定器(DPM-603A)を用いた。測定した圧力はレクロイ社製のデジタルオシロスコープ(9304A)を用いることにより経時変化を記録、解析した。

4. 4 実験条件

4. 4. 1 試料ガス

試料となるエチレンオキシドはライオン株式会社から提供されたポリエチレンオキシド合成プラント用に精製したものを使用した。また、希釈材には窒素ガス(純度 99.9vol.%以上)を用いた。

4. 4. 2 着火源

着火源には電気放電による火花を用いた。0.5MPa 以下の低圧下の実験では着火用の放電電極を容器の中央に設置し、その間隙を 3mm とした。しかし、初圧が高くなるにしたがい、試料ガスの絶縁破壊電圧が上昇し放電を起こすことができなくなったため、0.5MPa 以上の高圧下の実験では、電極間に黒鉛棒を挟んで沿面放電を発生させ着火源として用いた。図 4.2 に沿面放電電極の概略図を示す。放電発生回路には小型ボイラー等の着火に用いられるパワーイグナイターを

用い、16kV、50mA、50Hzの交流を0.1秒間発生させた。発生した電力が全て着火に使用されたとすると40Jに相当する。最小着火エネルギーの測定では沿面放電を利用し、着火のエネルギー源として、容量100pFから1 μ Fのコンデンサーに電圧14kVで蓄電した電荷の放電(9.8mJ~9.8J)を用いた。なお、いくつかの条件で空間放電および沿面放電に流れた電流・電圧の測定を行い、消費電力量を計算した結果、コンデンサーに蓄電した電力量0.5CV²の式から見積もられたエネルギーの約60%程度が電極間で消費されていることが分かった。また、着火エネルギーが1J以上の範囲では空間放電を用いた実験と沿面放電を用いた実験で、殆ど結果に差異は見られなかった。

4. 5 実験結果と考察

4. 5. 1 爆発限界圧力

円筒型爆発実験装置で観測された中心着火によるエチレンオキシド/窒素混合ガスの分解爆燃の圧力波形の一例を図4.3に示す。一般に化学量論組成の可燃性混合ガスの最大爆発圧力/初圧比は7~8、容積1L程度の容器内の最大昇圧速度が50~100MPa/sとなる⁶⁾との知見と比べると、エチレンオキシドの分解爆発は昇圧速度が小さいことが分かる。また、分解爆発により大量の煤が発生したことから、前述のエチレンオキシドの分解生成物であるエチレンがさらに炭素と水素に分解するという計算結果を支持する結果となった。

同様の測定を初温120~180°C、初圧0.9MPa以下、濃度範囲0~100vol.%で行い、分解爆発限界圧力のデータを得た。図4.4に空間放電を用いて測定した純エチレンオキシドガスの爆発限界圧力と初温の関係を示す。初温の上昇とともに爆発限界圧力が低下し、180°Cでは大気圧の約10分の1程度の圧力でも着火、分解爆発が伝播することが分かった。

次に、図4.5に空間放電電極を用いて、0.5MPa以下の条件下で測定したエチレンオキシド/窒素混合ガスの着火限界圧力を示す。窒素による希釈の効果は、いずれの温度でもエチレンオキシド濃度が90vol.%程度では殆ど効果が無く、エチレンオキシド濃度が50~70vol.%の範囲まで下がってくると急激に効果が現れ、エチレンオキシド濃度を10%減少させただけで限界圧力は2~3倍に上昇する。また、この希釈の効果が現れ始めるエチレンオキシド濃度は温度が上昇するとともに低下し、初圧0.1~0.5MPaの範囲では、おおよそ4°Cで1vol.%の割合である。前述のとおり、初圧が上昇するに伴い空間放電を起こすことが難しくなった。

そこで、図4.6に沿面放電電極を用いて、0.5MPa以上の条件下で測定したエチレンオキシド/窒素混合ガスの着火限界圧力を示す。沿面放電を用いた実験結果でも0.9MPaまでの範囲では、空間放電を用いた実験結果と同じ傾向が見られ、温度の上昇とともにエチレンオキシドの着火限界濃度の低下が見られた。空間放電電極を用いた実験結果と沿面放電電極を用いた実験結果を比較すると、沿面放電の方が爆発範囲がやや狭くなっているのは、沿面放電を利用すると、電極の表面に放電を発生させるため、電極によるヒートロスなどが大きくなるためと考えられる。

いずれの実験でも今回の実験範囲（エチレンオキシド濃度 0～100vol.%、初圧 0～0.9MPa、温度 120～180°C）では、初圧 0.015MPa 以下、若しくはエチレンオキシド濃度 40vol.%以下の範囲で、分解爆発は生じなかった。

4. 5. 2 最小着火エネルギー

エチレンオキシド/窒素混合ガスのエチレンオキシド濃度、初圧、初温が分解爆発の最小着火エネルギーに与える影響を調べるため、エチレンオキシド濃度、初圧、初温、着火エネルギーを変えて実験を行った。まず、エチレンオキシド濃度と最小着火エネルギーの関係を図 4.7 に示す。沿面放電を用いた場合、温度 150°C、初圧 0.2MPa では、純エチレンオキシドの時、最小着火エネルギーは 0.4J 程度であり、エチレンオキシド濃度が減少するにしたがい、窒素ガスの希釈効果によって、最小着火エネルギーは急激に増加した。

次に、純エチレンオキシドガスの場合の初圧と最小着火エネルギーの関係を図 4.8 に示す。初温 150°C に対して 0.2MPa では約 0.4J であり、初圧を下げていくと、0.1MPa では 1.5J 程度となり、着火下限界圧力である 0.03MPa に近づくにしたがい最小着火エネルギーは増大していった。また、図 4.8 の外挿値から初圧 1MPa でも最小着火エネルギーは 0.1J 程度と推定される。

ところで、一般に化学反応の活性化エネルギーは圧力 P 、絶対温度 T を用いて、

$$E_{\text{act}} = A e^{\frac{k}{PT}} \quad (4.4)$$

と表せる。最小着火エネルギーも爆発を伝ばさせるために必要最小限の火炎核を形成するためのエネルギーであるから、最小着火エネルギーと活性化エネルギーが線形関係にあると考え、最小着火エネルギーの対数と圧力及び絶対温度の逆数は直線関係にあることとなる。図 4.8 に示した結果は、このことを裏付ける結果であり、今回実験した条件の範囲では、初圧の減少による最小着火エネルギーの増加は活性化エネルギーの増加に起因していると推定される。

最後に、純エチレンオキシドガスの場合の温度と最小着火エネルギーの関係を図 4.9 に示す。絶対温度の逆数の増加とともに最小着火エネルギーの対数が直線的に増加しており、式 4.4 から今回実験した条件の範囲では、圧力と同様に温度の低下による最小着火エネルギーの増加は活性化エネルギーの増加に起因していると示唆される。

4. 6 結言

本研究により、エチレンオキシド濃度 0~100vol.%、初温 120~180°C、初圧 0~0.9MPa、のエチレンオキシド/窒素混合ガスの分解爆発特性について、以下のことが明らかとなった。

- ・ 本研究の実験条件範囲では、初圧を 0.015MPa 以下もしくは、エチレンオキシド濃度を 40vol.%以下にすることにより分解爆発を抑制できる。
- ・ 本研究の実験範囲では、最小着火エネルギーは 0.1J のオーダーであり、静電気対策を十分行うことにより分解爆発を抑制できる。
- ・ エチレンオキシドの窒素希釈効果は、エチレンオキシドの加圧による分圧の増大以上に大きく、高圧下の分解爆発の抑制に有効な方法である。
- ・ 分解爆発の最小着火エネルギーは分解反応の活性化エネルギーに依存しており、本研究の実験範囲を超えて高圧・高温になると急激に最小着火エネルギーが小さくなり危険性が増すと推定される。

参 考 文 献

- 1) C.A.Wurtz: Ann., **110**, p.125(1859)
- 2) 化学工学協会編: 化学工学便覧 (改訂第四版), 化学工学協会 (1978)
- 3) 酸化エチレン保安技術ハンドブック, 高压ガス保安協会 (1983)
- 4) R.K.June, R.F.Dye: "Explosive decomposition of ethylene oxide", Plant/Operations Progress, **9**(2), p.67(1990)
- 5) S.Gordon, B.J.McBride: "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications, I. Analysis", NASA Refer. Pub., **1311**, (1994)
- 6) NFPA-68, "Guide for Venting of Defragnations 1994 Edition", National Fire Protection Association, p.51(1994)

表 4.1 エチレンオキシドの物理性状

物性	値	
分子量 ²⁾	44.05	
沸点(101.3kPa) ²⁾	12.5	°C
融点(101.3kPa) ²⁾	-111.3	°C
臨界温度 ²⁾	192.0	°C
臨界圧力 ²⁾	7.1	MPa
気体密度(21°C, 101.3kPa) ³⁾	1.899	kg/m ³
定圧比熱 Cp(27°C) ³⁾	48.56	J/mol・K
標準生成熱 Hf ₀ ³⁾	-51.0	kJ/mol

表 4.2 エチレンオキシド分解爆発の生成物

初温 25°C、初圧 0.1MPa、計算値

組成	濃度, mol%
水素	45.20
炭素(固体)	25.94
一酸化炭素	23.49
メタン	2.95
水	1.85
二酸化炭素	0.56

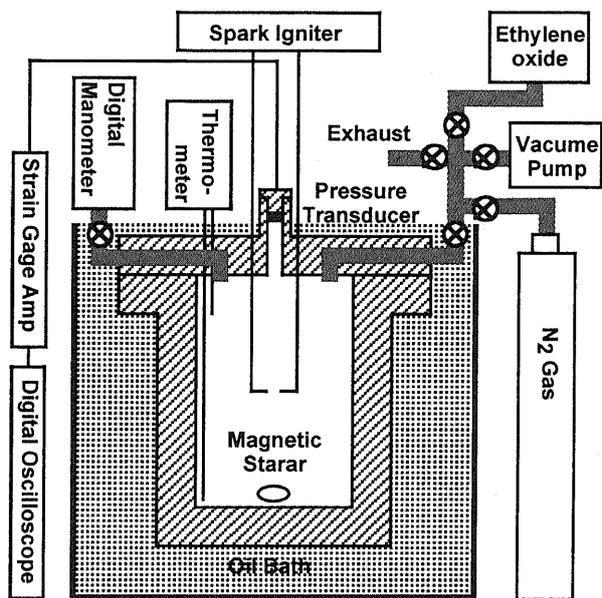


图4.1 円筒型爆発実験装置

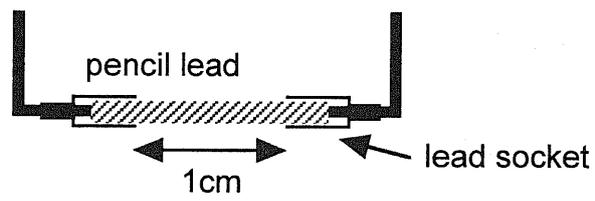


图4.2 沿面放电电极

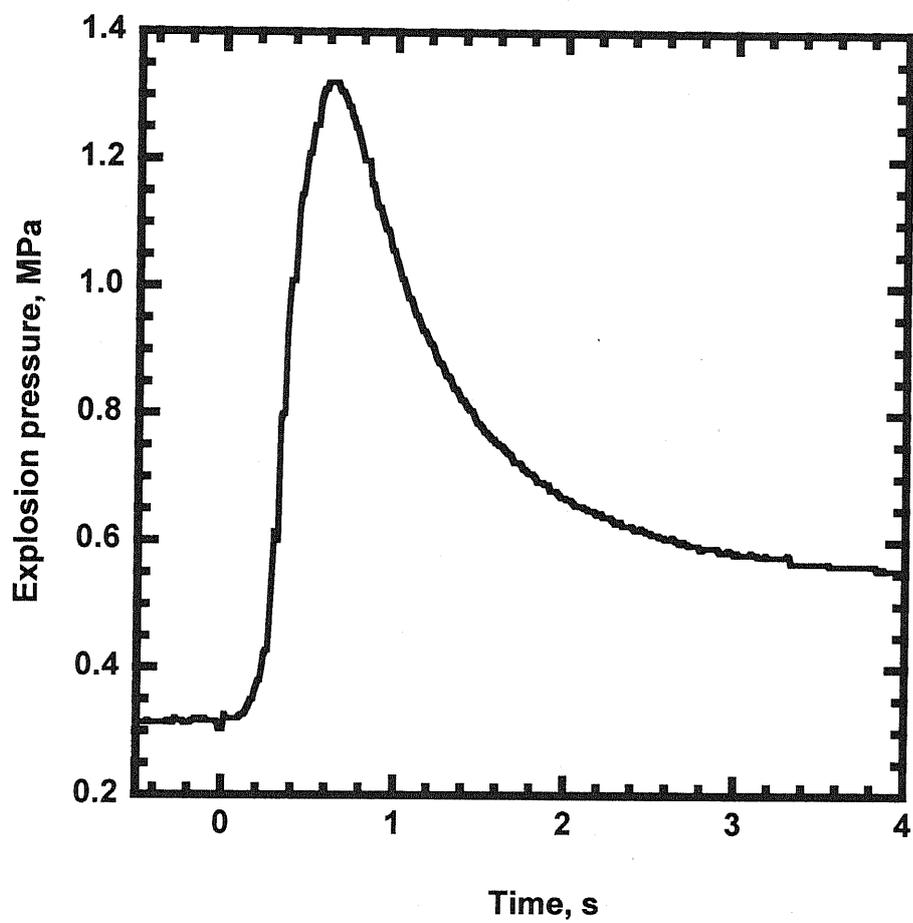


図4.3 エチレンオキシド/窒素混合ガスの分解爆発圧力波形
(初温120°C、初圧0.3MPa、エチレンオキシド濃度60vol.%)

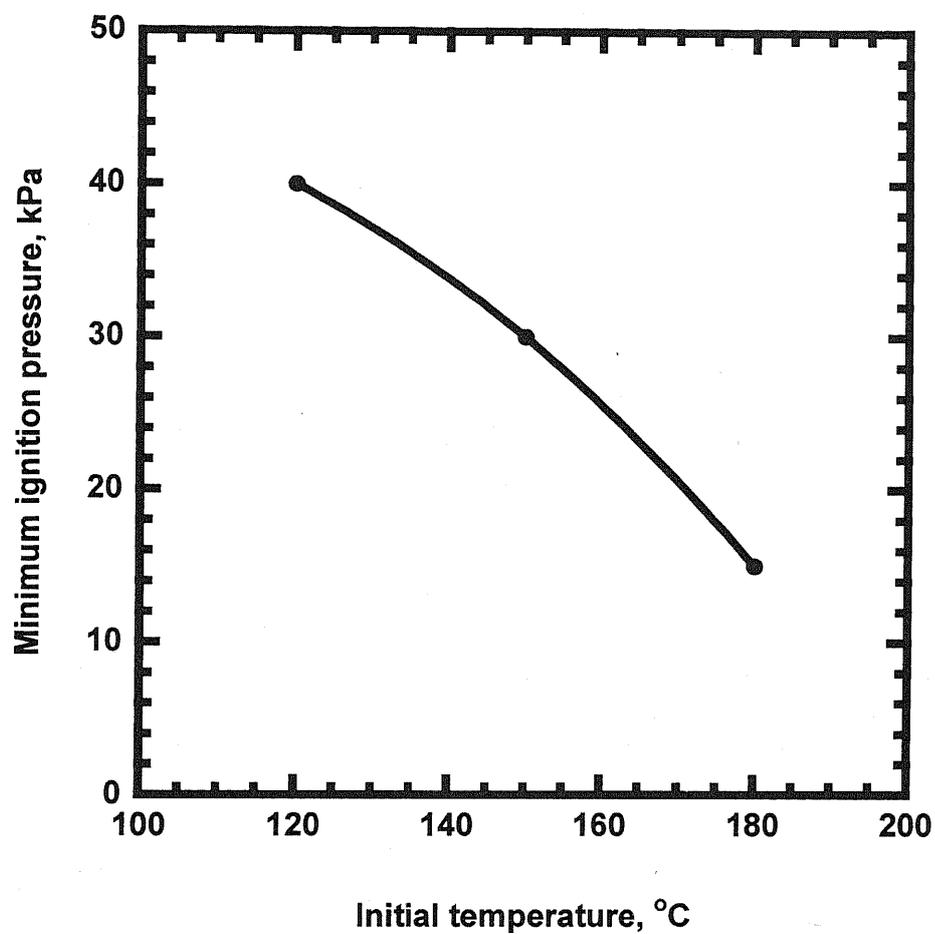


図4.4 純エチレンオキシドガスの分解爆発限界圧力と初温

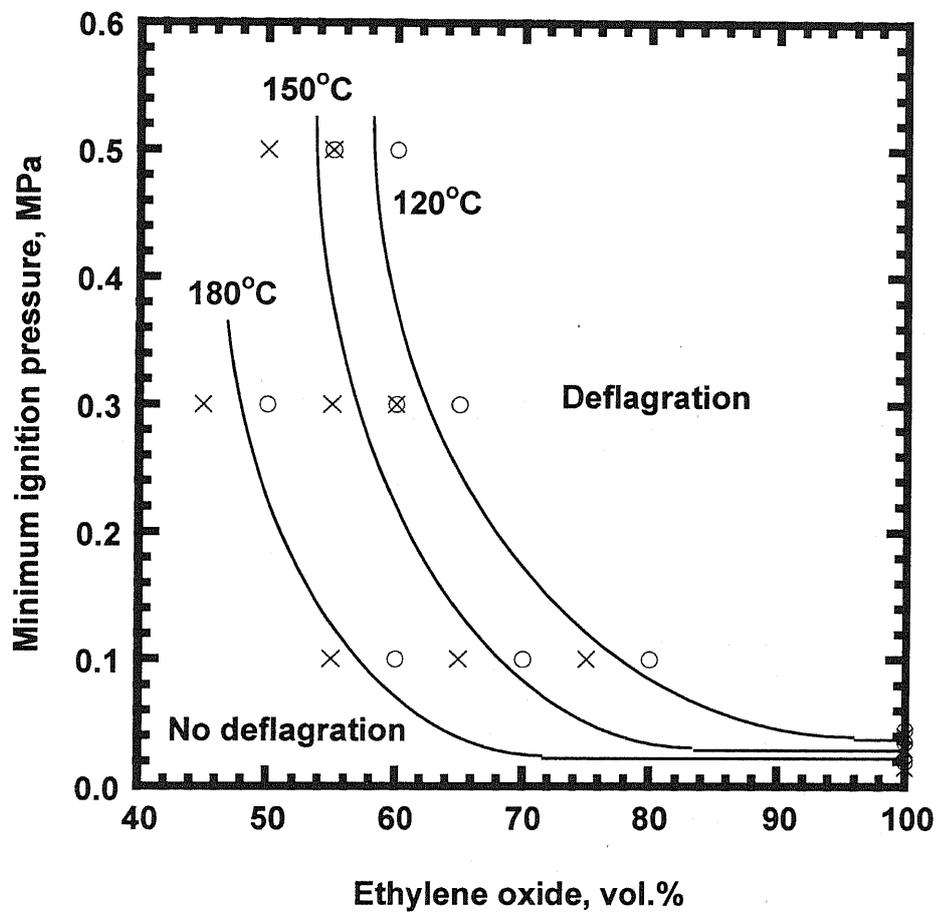


図4.5 エチレンオキシド/窒素混合ガスの分解爆発限界圧力
(初圧0.5MPa以下、空間放電電極使用)

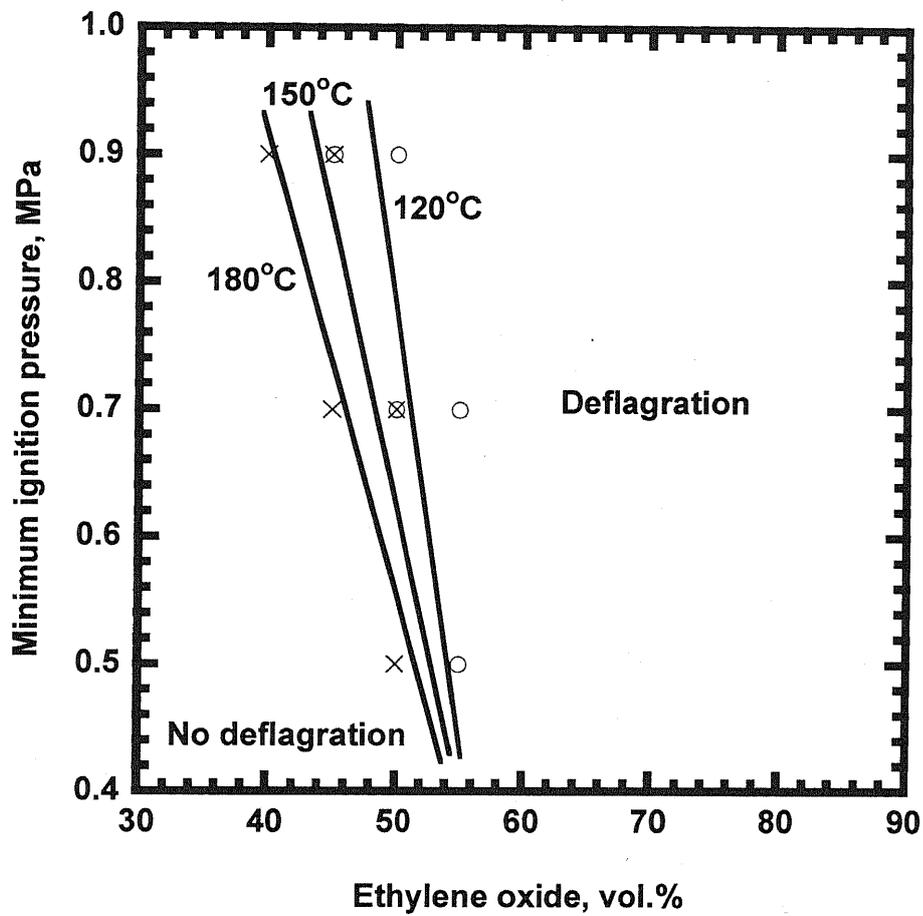


図4.6 エチレンオキシド/窒素混合ガスの分解爆発限界圧力
(初圧0.5MPa以上、沿面放電電極使用)

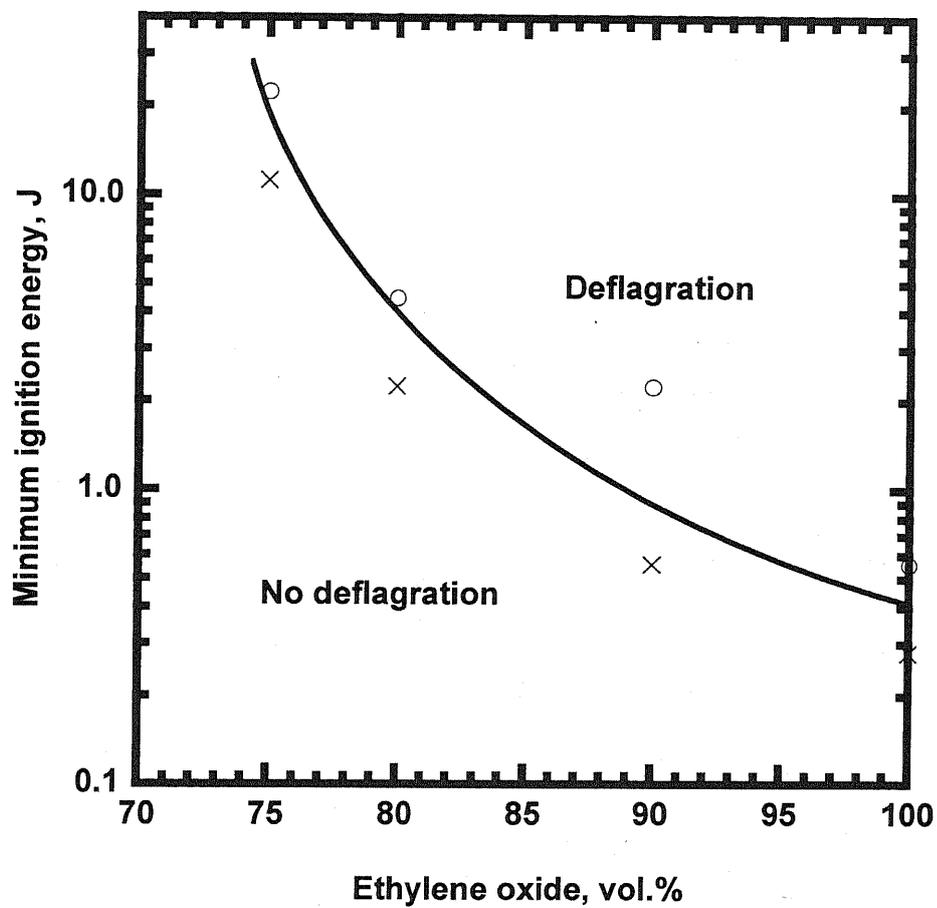


図4.7 エチレンオキシド/窒素混合ガスのエチレンオキシド濃度と最小着火エネルギー
(初温150°C、初圧0.2MPa)

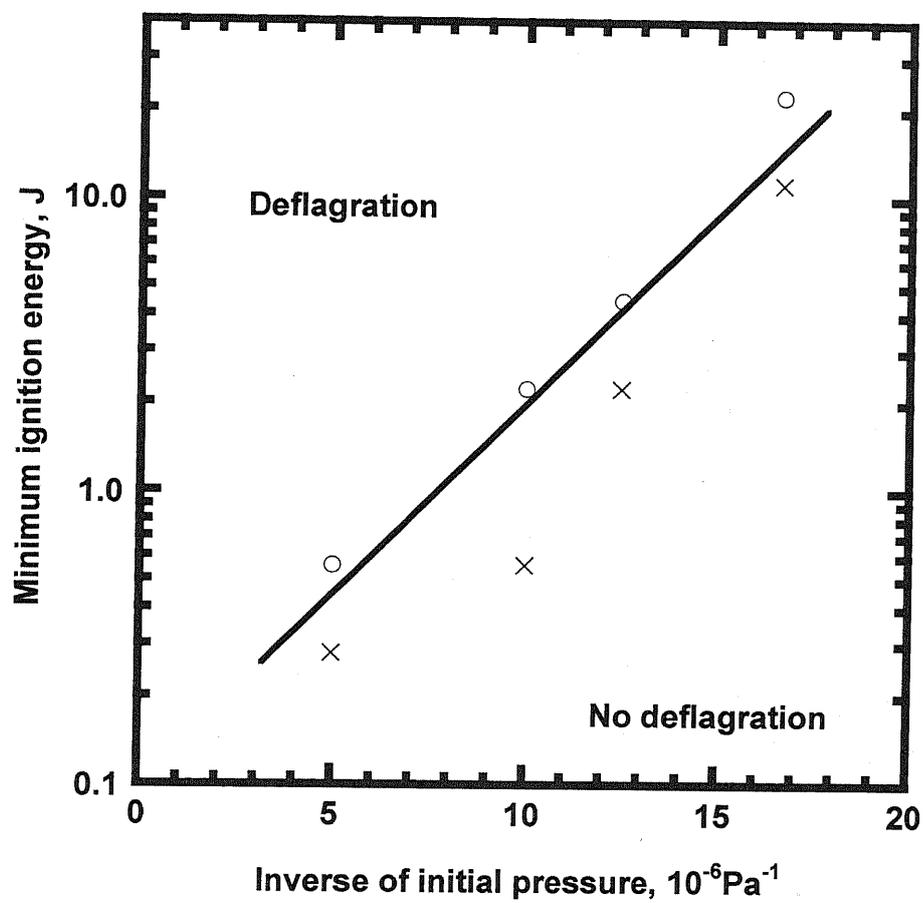


図4.8 純エチレンオキシドガスの初圧と最小着火エネルギー（初温150°C）

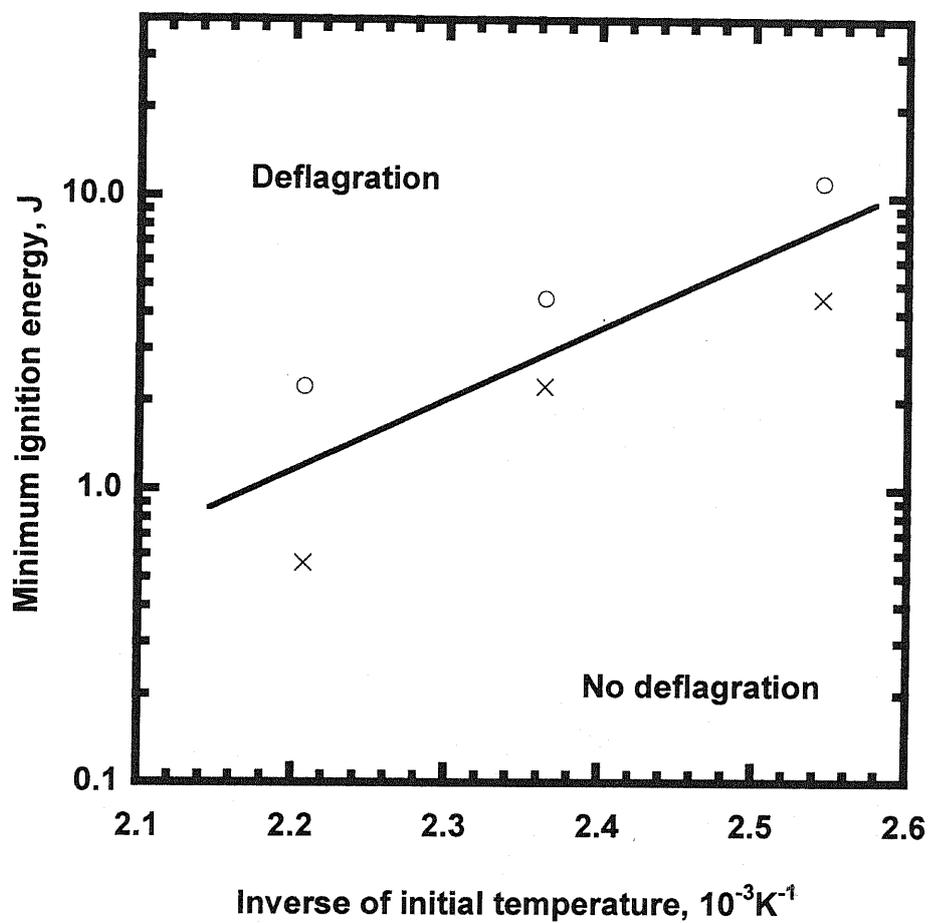


図4.9 純エチレンオキシドガスの初温と最小着火エネルギー (初圧0.1MPa)

第 5 章 結 論

本研究は、分解性ガスを産業界で安全に取り扱うために、爆発限界条件、最大爆発圧力、伝ば機構、消炎条件などの分解特性値に着目し、温度、圧力、希釈濃度などの分解性ガスを取扱う条件が分解特性に与える影響を明らかにすることを目的とし、実験に基づき分解特性値を測定、比較検討するとともに、可燃性混合ガスの特性解析で用いられてきた手法で分解特性の解析を行ったものである。以下に本研究で得られた結果を示す。

第 1 章は序論であり、研究の背景と既往の研究について整理するとともに、本研究の目的と構成について述べた。

第 2 章では、オゾン／酸素混合ガスの分解爆発特性について、オゾン濃度 0～20vol.%、常温、初圧 0～1.6MPa の条件下で実験、解析を行い以下の結果を得た。

- ・ 分解燃焼特性は 1.0MPa 以下の範囲内では最大爆発圧力が初圧に比例する以外には初圧の影響をほとんど受けない。
- ・ オゾン濃度 10vol.% 以下では着火しない。
- ・ オゾン濃度 14vol.% では、最大爆発圧力／初圧比は 3.5 程度、 K_G 値／初圧は 1 程度、火炎伝ば速度は 0.5m/s 程度であり、燃焼による力学的な威力は他の可燃性ガスの爆発に比べて格段に小さい。
- ・ 着火位置は最高圧力に殆ど影響を及ぼさないが、着火下限界濃度が大きく変化する。
- ・ 着火下限界濃度付近では、着火源より上方のみが反応する部分燃焼が発生する。
- ・ 上方火炎伝ばはオゾン濃度が高濃度から着火下限界濃度に下がるにしたがい、球状からキノコ状に変化し、下方伝ばは水平な火炎面になる。このことは、オゾンの分解爆発が熱対流の影響を大きく受けているためである。
- ・ 着火直後を除き、管路でも火炎は加速せず、最大で 1m/s 程度の火炎伝ば速度に落ち着くため、爆燃から爆ごうへの転移は発生しない。
- ・ 爆ごうの下限界濃度は管型爆発実験容器の爆燃の下限界濃度であるオゾン濃度 14vol.% より相当低い 7～9vol.% である。
- ・ オゾンの爆ごうは、伝ば速度、圧力、温度が低いにもかかわらず、計算された C-J 値とよく一致した。これは、反応帯と衝撃波の間の熱損が小さいこと、即ち衝撃波を受けてすぐにオゾン分解反応が完了することにより、反応帯と衝撃波が一致していることを示している。
- ・ 爆ごう下限界濃度は初圧の影響を殆ど受けなかったが、駆動爆ごう圧力を高くすることにより、より低い下限界濃度が得られた。

- ・ オゾン濃度 10vol.%では、最小着火エネルギーは 30mJ 程度、オゾン濃度 14vol.%では、最小着火エネルギーは 0.2mJ 程度であり、他の可燃性ガスの爆発と同程度である。
- ・ 孔径 2mm の仕切り板でオゾンの分解爆燃を、焼結金網製の消炎素子により分解爆発を阻止することに成功した。消炎素子の後方で火炎は一時的に加速したが、すぐに安定した火炎に沈静化した。さらにもう 1 つ消炎素子を挿入することにより、一つ目の爆発減衰用素子の後方に発生する火炎を消炎することができる。
- ・ オゾンの分解反応による発熱量は小さく、本来なら伝ばし難い分解性ガスであるにも拘らず、オゾンの分解反応速度が速く、輻射が小さいため熱損が小さいので、一般の可燃性混合ガスの爆発では伝ばできないような低エネルギーの条件下でも弱い爆発が伝ばすることにより、これらオゾン／酸素混合ガスの分解爆発が特徴付けられていることが分かった。

第 3 章では、アセチレンガスの分解爆発について、 -60°C ～常温初圧 0～0.2MPa の条件下で実験、解析を行い以下の結果を得た。

- ・ 最大爆発圧力は初温の低下とともに大きくなり、その傾向は断熱化学平衡計算から得られる計算値と一致するが、その値は計算値を大きく下回る。
- ・ 爆発限界圧力は初温の低下とともに大きくなる。
- ・ 上方火炎伝ばは初温が下がるにしたがい、球状からキノコ状に変化し、下方伝ばは水平な火炎面になる。このことは、アセチレンの分解爆発が熱対流の影響を大きく受けているためである。
- ・ 着火直後を除き、上方伝ば火炎は加速せず、最大で 30cm/s 程度の火炎伝ば速度に落ちついた。
- ・ 円筒容器内の上方火炎伝ば速度は 30cm/s 程度であり、他の可燃性ガスの火炎に比べて格段に小さい。
- ・ 火炎伝ばはまず上方に伝ばし、容器上端に到達してから、下方伝ばが始まる。また、下方伝ばの終端付近では熱対流と輻射の影響で分解火炎が乱れる。
- ・ 下方分解火炎が乱れている時に爆発圧力の上昇が観測される。

第 4 章では、エチレンオキシド／窒素混合ガスの分解爆発特性について、エチレンオキシド濃度 0～100vol.%、温度 $120\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、初圧 0～0.9MPa の条件下で実験、解析を行い以下の結果を得た。

- ・ 初圧を 0.015MPa 以下もしくは、エチレンオキシド濃度を 40vol.%以下にすることにより分解爆発を抑制できる。
- ・ 最小着火エネルギーは 0.1J のオーダーであり、静電気対策を十分行うことにより分解爆発を抑制できる。

- ・ エチレンオキシドの窒素希釈効果は、エチレンオキシドの加圧による分圧の増大以上に大きく、高圧下の分解爆発の抑制に有効な方法である。
- ・ 分解爆発の最小着火エネルギーは分解反応の活性化エネルギーに依存しており、本研究の実験範囲を超えて高圧・高温になると急激に最小着火エネルギーが小さくなり危険性が増すと推定される。

第5章「結論」においては、本研究で得られた結果を総括し、その要点を抜粋して示した。

分解性ガスの爆発特性について、従来の研究成果から

- ・ 分解性ガスは純ガスでも爆発する。
- ・ 分解性ガスの爆発限界は着火源を慎重に吟味しないと大きく異なる実験結果を与える。

等の特性は明らかになっていたが、本研究では実験および計算の両面から、分解性ガスの爆発特性を詳細に解析した結果、

- ・ 分解性ガスは可燃性混合ガスと比べ分解火炎伝ば速度が遅く、特に爆発限界近傍の条件下では熱対流が分解火炎伝ばに大きな影響を与え、キノコ型等、可燃性混合ガスの爆発では見られない火炎伝ば形状が観測される。
- ・ このような遅い分解火炎伝ばが消炎せずに維持される機構はガスの種類によって異なる。オゾンでは輻射によるエネルギーの散逸が少なく分解反応時間が短いため分解火炎が断熱的に伝ばできるためである。一方、アセチレンやエチレンオキシドでは逆に輻射および分解反応熱が大きく、未反応ガスを予め加熱できるためである。どちらの要因にせよ、可燃性混合ガスの爆発では伝ばできないような化学ポテンシャルの低い条件でも、分解爆発では火炎伝ばを維持する機構が働き、その結果、遅い分解火炎とそれにより引き起こされる現象が観測される。

という分解爆発の特徴と、その特徴を発現する機構が明らかになった。

以上のことから、本研究は分解性ガスの爆発特性解析および、分解爆発の危険性評価や安全対策に対し有用な知見を与えることができた。

発表論文等一覧

1. 学位論文を構成する公表論文

- 1) T.Mizutani, H.Matsui, H.Sanui, M.Yonekura: "Decomposing Detonation and Deflagration Properties of Ozone/Oxygen Mixtures", J. Loss Prevention in the Process Industries, 14(6), pp.559-565(2001)
- 2) T.Mizutani, A.Miyake, H.Matsui: "Decomposing Deflagration Properties of Acetylene under Low Temperatures", J. Loss Prevention in the Process Industries, 20(4-6), pp.688-690(2007)

2. 国際会議発表論文

- 1) T.Mizutani, H.Matsui, H.Sanui, M.Yonekura, A.Miyake, T.Ogawa: "Properties of Decomposing Explosion Pressure and Flame Propagation Behavior of Ozone/Oxygen Mixture in Closed Vessel", Proc. 1st Conference of the Association of Korean-Japanese Safety Engineering Society, pp.119-122(1999)
- 2) T.Mizutani, H.Matsui, H.Sanui, M.Yonekura: "Decomposing Detonation and Deflagration Properties of Ozone/Oxygen Mixtures", Proc. 3rd International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, pp.326-331(2000)
- 3) T.Mizutani, A.Miyake, H.Matsui: "Decomposing Deflagration Properties of Acetylene under Low Temperatures", Proc. 6th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions, (3), pp.818-824(2006)
- 4) T.Mizutani, A.Miyake: "Decomposing Deflagration Propagation of Acetylene under Low Temperatures, Proc. 7th International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions", (1), pp.317-321(2007)

3. 主な口頭発表

- 1) 水谷高彰, 松井英憲, 甲斐一樹, 石岡久道, 三宅淳巳, 小川輝繁: "高濃度オゾンの分解燃焼特性", 第8回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.25-28(1999)
- 2) 水谷高彰, 松井英憲: "高温・高圧下でのエチレンオキシドの分解爆発特性", 第32回安全工学研究発表会予稿集, pp.157-160(1999)
- 3) 水谷高彰, 松井英憲, 甲斐一樹, 石岡久道: "高濃度オゾンの分解火炎の伝播挙動", 第9回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.171-174(2000)
- 4) 水谷高彰, 松井英憲: "オゾン/酸素混合ガスの分解火炎伝播特性", 第11回日本オゾン

協会年次研究講演会講演集, pp.78-81(2001)

- 5) 水谷高彰、松井英憲: “オゾン／酸素混合ガスの爆発限界濃度近傍における分解爆ごう特性”, 平成 17 年度 衝撃波シンポジウム講演予稿集, pp.419-422(2006)

4. 参考論文

- 1) 水谷高彰, 松井英憲: “高温・高圧下でのエチレンオキシドの分解爆発特性”, National Institute of Industrial Safety Research Report, **RR-99-11**, pp.95-99(2000)
- 2) 水谷高彰, 松井英憲: “オゾン／酸素混合ガスの分解火炎伝ば特性”, National Institute of Industrial Safety Research Report, **RR-2000-4**, pp.25-33(2001)
- 3) 水谷高彰, 松井英憲: “オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう波伝ば特性”, National Institute of Industrial Safety Research Report, **RR-2001-4**, pp.39-35(2002)
- 4) 水谷高彰: “高濃度オゾンの爆発危険性”, セイフティエンジニアリング, **34**(3), pp.19-23(2007)
- 5) 水谷高彰: “オゾン／酸素混合ガスの最小着火エネルギー”, 労働安全衛生研究, **2**(1), (2009)(受理済み)

5. 参考口頭発表

- 1) 水谷高彰: “¹⁷O ラベルしたポリ (L-アラニン) のコンホメーションと ¹⁷O NMR 化学シフト”, 第 47 回 高分子学会年次大会予稿集, p985(1998)
- 2) T.Mizutani: “A Study on Determination of Decomposition Characteristics”, Proc. the 31st Annual Conference on North American Thermal Analysis Society, p.61(2003)
- 3) 水谷高彰, 熊崎美枝子: “有害ガス除害剤の発熱危険性評価手法の開発”, 第 38 回 安全工学研究発表会予稿集, pp.93-94(2005)

謝 辞

本研究は、横浜国立大学大学院 環境情報学院 人工環境と情報部門 三宅淳巳教授および小川輝繁名誉教授のご指導のもとで纏めたものであり、社会人博士課程後期学生として指導を賜った平成 18 年度から平成 20 年度までの 3 年間は勿論のこと、入学以前から暖かいご指導と的確なご助言を頂きましたことについて深甚の謝意を表します。

また、横浜国立大学大学院における本研究の着手に際しては、独立行政法人 産業安全研究所 鈴木芳美 元理事長、花安繁郎 前化学安全研究グループ担当部長（現 横浜国立大学 安心・安全の科学研究教育センター 教授）、および独立行政法人 労働安全衛生総合研究所 前田豊 理事、安藤隆之 化学安全研究グループ担当部長、並びに横浜国立大学安心・安全の科学研究教育センター 関根和喜 特任教授、横浜国立大学大学院 笠井尚哉 准教授に大変お世話になりました。この場にて、厚くお礼申し上げます。

労働省 産業安全研究所に入省して以来、独立行政法人 産業安全研究所 松井英憲 元理事（現 社団法人 産業安全技術協会 理事）には、爆発危険性の研究についてゼロからご指導を頂き、深く感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり、芝浦工業大学 斎藤寛泰 助教および独立行政法人 労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループ 八島正明 上席研究員には、理論的解析と燃焼工学の基礎について沢山の助言を頂戴致しました。また、論文の作成にあたっては、横浜国立大学大学院 環境情報学院 小川・三宅研究室の皆様、独立行政法人 労働安全衛生総合研究所 化学安全研究グループの皆様のご協力を頂きました。この他にも沢山の方々からご指導、ご鞭撻を頂きました。多くの方々からご支援を頂きましたことに対し心から感謝いたします。

最後に、辛い時や迷った時に、研究者および人生の先輩として心の支えとなってくれた両親にこの論文を捧げます。