

粉体爆発に関する研究

(昭和24年7月1日受理)

正 田 強

(東京大学第一工学部火薬学教室)

第三報 堆積粉体の燃焼性能

I 緒 言

堆積状態にある粉体は粉塵系の特別の場合即ちその濃度が極度に大きい場合であつて、それが燃焼するには外部から酸素が補給されねばならぬ。従つてその反応は緩慢であり、爆発的にはなり得ないから、粉体爆発とは現象としては異なるものであるけれども、その基本的な過程は同一であり、吾々は堆積粉体の燃焼性能を研究することにより粉体爆発反応に対する有用な基礎的知識を得る事が出来る。

著者は既に「木粉木炭類の發火燃焼性と無機鹽類の影響」に就て發表した、そして褐色木炭や木粉が粉体爆発を起し易く、黒色木炭は稍困難であるだろうことを推定した。こゝでは木炭類の燃焼特性に就て(これを實驗9とする)は重複をさけて省略し、主として炭塵に就ての實驗結果を述べる。

實驗の装置は前報告と同様、石英メフリングによる連続精秤装置を用いた。

II 實驗 10 炭塵の燃焼特性

200# 全通の炭塵試料 $C_1 \rightarrow C_7$ (附表1) 120 mg を乾燥した空気、酸素及窒素氣流 (110 cc/min) で加熱した時の減量曲線を求め圖14を得た。

i) 窒素氣流中で加熱すると揮發分が 350°C 附近より分解蒸發を始める。最初は緩慢に、續いて次第に速度を増し、 800°C 近くで略完了する。揮發分放出速度は揮發分含量の多い炭塵程大きい。

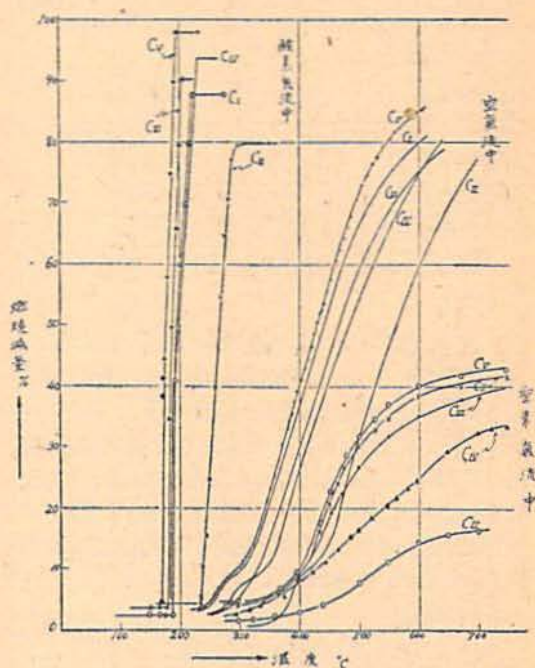
石炭中の揮發分は木炭の場合より可成り強固に緻密に内包され、その分解蒸發も可成りの高温を要することが分る。

ii) 空氣中で加熱すると揮發分含量の多い炭塵程低温で發火する。發火は突然に生じ最初反應が激しいが、次第に本格的な燃焼に移行し比較的均齊に燃えて行く。揮發分18%の C_{11} (本溪湖無燐炭) は發火點 380°C で、他の揮發分の多い炭塵に比し約 100°C 高い。炭塵の發火には揮發分の分解が重要な役割を演ずる事は明かであり、何れの炭塵も揮發分の分解開始後

暫くして發火している事が圖に見られる。そして發火後の燃焼狀況は黒色木炭の場合と良く似ている。即ち緩慢な燃焼の誘導期間が殆どなく突然に發火し最初暫

圖 14

炭塵の燃焼及び分解曲線



く減量が多い。これは後に述べる様に發火直前に炭塵が良く酸素を吸収しその爲の重量増加と揮發分の分解の爲の重量減少とが約合、曲線には餘り變化が表れないが内部で次第に發熱反應が生じて或る温度で急に發火するものとして理解される。

尚この曲線から分る様に燃焼は均齊であつて、揮發分だけが先燃焼している様子は見られない。これはこの場合酸素供給が不充分で、反應速度が遅く自己加熱効果が少いので揮發分が發熱燃焼するに至らず表面燃焼が起つているからである。

粉塵系を形成した場合には酸素補給は遙に容易となるから揮発分の發熱傳播には非常に有利となる。酸素氣流中で加熱した場合は比較的粉塵系の場合に近いと思われる。

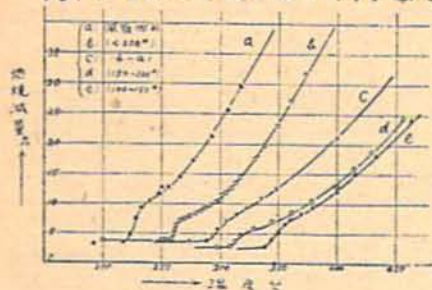
iii) 酸素氣流中では發火點は著しく低下し、燃焼速度も著しく増大する(圖 14)。この場合も揮発分の少い CII は他に比し發火點は高い。空氣中の場合と特に異なる點は揮発分の優先燃焼が認められる事で燃焼曲線にはコークス燃焼との境界點を認める事が出来る。勿論この兩者は劇然と分離されるものでない事は明かであるが、炭塵爆發の初期過程に於て揮発分が優先的に燃焼するであろうことは想像に難くない。

粒度の影響

次に粒度の影響を見る爲 Cv をタイラー標準篩により各粒度に篩分した試料につき測定し、圖 15 を得

圖 15

15. 炭塵 Cv の燃焼曲線に対する粒度の影響



た。圖中 (b) は 200# 全通のもの、(a) は (b) 試料を前報實驗 1, 2 の如く風漛法により分粒し 30 μ 以下の微粒子のみを分取したもの、(c) は (b) より (a) を除去した残りの部分である。圖に明かな様に炭塵の發火點は粒度により著しく左右せられるもので微粒子を除いた炭塵は可成り發火し難くない。

炭塵爆發の場合にも同様に微粒子の存在が重要な條件であることが推定される。

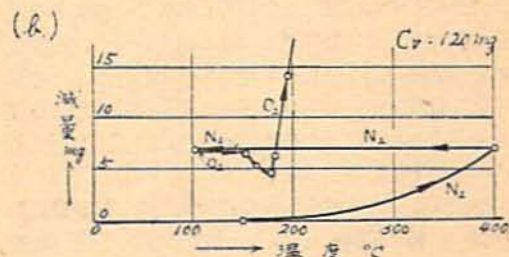
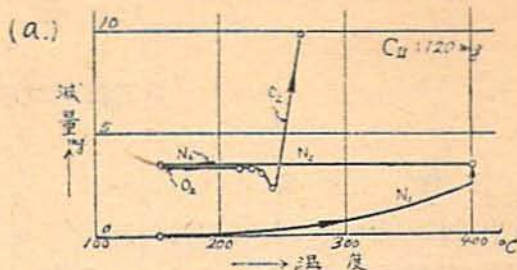
炭塵の酸素吸収

19) Parr は歴青炭塵は高温にて良く酸素を吸収し、これが發火を促進すると述べ、炭塵の酸素吸収性を炭塵の構造、不飽和化合物及び内在する無機に歸している。著者はこの事を確める爲、次の實驗を行つた。炭塵 Cv 120 mg を最初窒素氣流中で 400°C迄加熱し減量 7 mg を示した時加熱を中止して放冷し 100°C迄下げる。次に窒素氣流を酸素氣流に切換え再び加熱を始める。すると 160°C 邊より徐々に重量を増加し始め 2.8 mg の酸素を吸収した後 175°C で急激に發火した。この経過は、圖 16(b) に示した。又 CII の試料に就て同様の實驗を行つた所、圖 16(a) に示す様に發火直前に約 1 mg の酸素を吸収するのが認められた。

窒素中の加熱により炭塵の表面酸化物が除去せられ、一部の揮発分が除かれると炭塵表面が淨化されたことになり、酸素吸収の効果を明瞭に示すものと思は

圖 16

16. 炭塵の酸素吸収



れる。このことより考えると清浄な表面を持つ炭塵は酸素に対する親和性が大きく、従つて炭塵爆發に対する感受性も加熱処理を行わぬものよりも大きいものと推定される。この事實は後に實驗 18 により確認された。

炭塵を空氣又は酸素で注意深く處理すると、自然發火性が非常に減少すると云う Rosin²⁰⁾の實驗結果は窒素中で處理した著者の場合とは丁度逆に表面酸化物を形成させる事により炭塵の表面活性を減少させたものであり、炭塵が永く空氣中に放置されると次第に爆發性を減少するのもこれと同じ現象である。

III 實驗 11 各種粉體の發火點

連續稱秤装置により測定した各種粉體の燃焼曲線より得られた發火點(急激酸化反應開始温度)の値を表 9 に一括して示す。

表 9 堆積粉體の發火點

| 粉體 | 粒度 | 發火點 °C (空氣中) |
|---------|-------|--------------|
| 炭塵 CII | <200# | 380 |
| 炭塵 CIV | 〃 | 300 |
| 炭塵 CIII | 〃 | 280 |
| 炭塵 CI | 〃 | 260 |
| 炭塵 CV | 〃 | 260 |

| | | |
|-----------|----------|-----|
| 黒色木炭 | 200~300# | 205 |
| 褐色木炭 | ● | 240 |
| 木粉 | ● | 265 |
| 活性炭 | ● | 430 |
| 油煙 | ● | 420 |
| ナフタレン | <200# | 90 |
| アンストラセン | 200~300# | 120 |
| 無水フタル酸 | <200# | 150 |
| デニトロナフタレン | ● | 170 |
| 澱粉 | ● | 270 |
| 小麦粉 | ● | 260 |
| ピクリン酸 | <100# | 200 |

これらの発火點は緩慢な酸素供給の下に於てであり、既に炭塵に就て見た様に酸素氣流中では発火點は著しく低下する。従つて発火點の絕對値には重要な意義はないが定性的に發火の難易を示す相對値として、粉體爆発に対する基礎資料の一となる。

IV 摘 要

- i) 炭塵の發火が粒度により著しい影響を受ける事及び外氣中の酸素分壓により發火燃焼性が大いに異なる事を知つた。これからは何れも反應速度の増加による自己加熱効果が急速に進展する結果である。
- ii) 發火直前に炭塵が良く酸素を吸収し得る事を窒素氣流中で加熱處理した炭塵に就て確認し酸素吸収性の大きい炭塵程爆発し易い事を推定した。
- iii) 炭塵の空氣中燃焼曲線では揮發分の優先燃焼は殆ど見られぬが、酸素中の燃焼では自己加熱が大で發焔燃焼となり揮發分の優先燃焼が或程度認められる。粉塵系では各粒子が空氣に包まれ酸素供給が容易であるから、粒度と濃度が適當であれば充分の自己加熱を生じ得て、揮發分の優先燃焼が生ずるものと考えられる。
- iv) 其他數種の粉體の發火點を測定した。

第四報 粉體爆発の點火源と限界濃度に就て

I 結 言

粉體爆発が生ずる爲には

- 1) 粉塵系の生成 (濃度, 粒度, 酸素分壓)
- 2) 點火源 (強度, 作用空間, 作用時間)

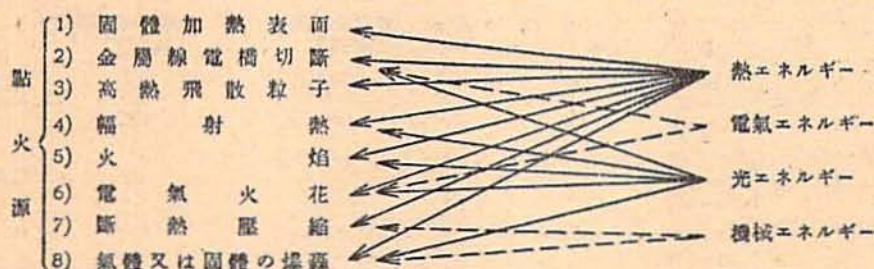
の二條件が同時に滿されねばならぬ。この際爆発が生ずるに必要な最低と最高の限界濃度がある。

しかし、粉塵系は極めて不安定な系で絶えず動いておるものであるから限界濃度と云ふ概念は粉體爆発の場合には可成りの幅を持つ便宜的なものに過ぎぬのであつて、從來測定せられた限界濃度の値が測定者、測定法により可成り異なるのは寧ろ當然と云える。*

*次に今一つ重要な點は點火源の種類によつて限界濃度の値が著しく變動することである。點火源が強いと反應速度が大きくなり、濃度が低くても單位時間の反應量は多くなりうるから爆発傳播も容易となる。

即ち粉體爆発の限界濃度は一方では粉塵系の不均一性 (分散性, 浮遊性) により「ばらつき」が起ると共に他方では點火源の性質により變動する。所が從來は單一點火源での實驗結果のみについて爆発性を論じている例が多いが、點火源の種類によつては限界濃度の測定には甚だ不適當なものもあるから、吾々は點火源の特性を充分考慮する必要がある。

點火源には次の様な種類のものが考えられる。



熱、電気、光等のエネルギーは判然と區別し得るものではないが、矢印で示したものに最も關係が深い。この中熱エネルギーは何れの場合にも最も重要なものである。

從來實驗室で點火源として屢々用いられて來たのは上記の 1), 5) 及び 6) であり、又大規模な坑道試験には 8) が用いられた。著者は前記の 1) 又は 5) の

方法、即ち加熱管中を落下させたり、加熱線又は火焰に向つて吹付ける方法は限界濃度の測定には不適當であることを確め、2) の方法が最良の結果を與えることを知つた。(これには 3) の効果も一部含まれる)。又ある種の目的 (第 5 報) には 6) の方法が良い。又更に特殊點火源として 4) の輻射線は興味ある結果を與えた。7) と 8) の方法は装置の關係で實驗出來な

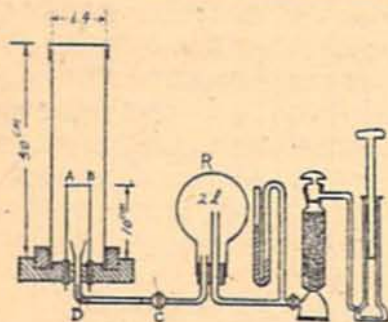
かつた。

II 実験の装置と方法

装置の概要を 圖 17 に示す。D 部に一定量の粉體

圖 17

17. 粉体燃焼実験装置略図



を入れる。R(2l フラスコ) に一定量の乾燥空気又は酸素を貯え、孔の大きいコック C を用いて粉體を燃焼管中に噴出させる。噴出口より 10 cm 上方に点火源を置き爆発の生否を見る。点火源の詳細は夫々各実験の項で説明する。この方法で生成した粉塵系をチンダル光により観察した所では、氣流の渦動と共に粉體も渦動し最初極めて不均一な状態を示すが、氣流の噴出が停止した直後比較的一様な散亂状態となり、粗粒子から直ちに落下を始める。2 秒後には 90% の粉が沈降して下り。微粒子は永く浮遊して煙霧質を作っているが、これらのみでは如何に強い点火源でも発火しない。従つて噴上直後の比較的均一な濃度の時期を見

計つて点火源を作動させるのが最も良い方法である。實驗 12, 13 の如く永續的に存在する点火源の場合には粉體重量による差異は餘り現れぬ。

III 実験結果

實驗 12 ニクロム加熱線による点火

圖 17, AB 電極間に徑 0.4 mm, 長さ 30 cm のニクロム線を徑 8 mm, 長さ 25 mm の螺旋状に巻き中央に石英管を挿入し、その中に熱電對を入れ温度を測定する。豫め一定温度に加熱したニクロム線に粉體を吹付け、燃焼の生ずる限界温度を測定し表 10 を得た。

主なる結論は次の如くである。

- i) 粒度の影響は餘り著しくはない。
- ii) 浮遊性の影響も餘り表れない。
- iii) 揮発分の燃焼性能が最も大きい因子となつてゐる。そのため發火に遅れを生ずることが屢々ある。
- iv) 粉體の量に餘り影響されない。

これらの結果は本法が粉體燃焼の限界濃度を測るためには極めて不適當であることを示している。

本法の様な永續性点火源では次々と新しい粉體が点火源の領域に入つてくるので、豫熱を受ける粉體量が多くなり、従つて点火源の影響を受けずに自分の力で爆発を傳播する限界濃度を知ることは困難となる。

本法による發火の限界濃度は、表 9 の堆積粉體の場合と平行關係がない上に、殆どの粉體の發火温度が、800~1000°C (例えば更に Wheeler 氏の測定値から見ても) の範圍にあり、差が明瞭に表れぬことも本法の缺點である。

表 10 粉體を加熱線に向つて噴出した時の限界燃焼温度

(() 内は空氣にて噴出, 他は酸素にて噴出した場合)

| 粉 | 體 | 粒 度 (#) | 浮 遊 性 (表 2, kn) | 重 量 (mg) | 部分的に燃焼する下限温度 (°C) | 大部分が燃焼する温度 (°C) | 備 考 |
|-----------|----|---------|-----------------|----------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 木 | 粉 | 200~300 | ~3.7 | 35 | 800(840) | 890 | } 活潑な燃焼 |
| | | 150~200 | - | 35 | 820 | 860 | |
| | | 100~150 | - | 35 | 890 | 920 | |
| 褐色 | 木炭 | 200~300 | ~6.8 | 35 | 640(750) | 820 | } 活潑な燃焼 |
| | | 150~200 | - | 35 | 635 | 900 | |
| | | 100~150 | - | 35 | 635 | 960 | |
| 黒色 | 木炭 | 200~300 | ~9.8 | 35 | 800~850 | - | } 焰は傳播せず 極く一部のみ |
| | | 150~200 | - | 35 | ~940 | - | |
| | | 100~150 | - | 35 | ~960 | - | |
| 活性 | 炭 | 200~300 | ~6.7 | 45 | >1000° | - | 不燃 |
| ナフタレン | | 200~300 | 小 | 115 | 815(860) | 860 | } 弱き燃焼 |
| | | 150~200 | - | 115 | 835 | 910 | |
| | | 100~150 | - | 115 | 825 | 850 | |
| | | 80~100 | - | 115 | 810 | 914 | |
| アンソラセン | | 200~300 | ~1.8 | 35 | (930) | (970) | 燃焼 |
| ジニトロナフタレン | | 200~300 | ~3.8 | 35 | (855) | (~1000) | 35 |
| ピクリン酸 | | 200~300 | 小 | 50 | (505) | (600) | 35 |

実験 13 市ガス焰による點火

圖 17. A-B の中央に徑 2mm のガラス管を上方に向けて立て、それに市ガスを送り一定高さの火焰を作り點火源とした。

測定結果を表 11 に示す。

この方法の缺點の一つは點火源の強さを廣い範囲に調制する事が困難なことであり、今一つは矢張りニクローム線と同じく繼續點火源である事である。従て限界量が明瞭に表れず、揮發分燃焼の役割のみが過大に表れてくる憾みがある。併しガス火焰はニクローム加熱線よりは遙かに強い點火源であり、粉塵系での活性化過程が急速に進むから發火の遅れも少く、ニクロ-

ム線の場合程その缺點は目立たない。

表 10 の結果を要約すると、

- i) 點火源が強いから稀薄な濃度の粉塵も良く爆発し得る。
- ii) 揮發分の少ない粉體は矢張り燃え難い。
- iii) 燃焼熱量の大きい粉體の方が良く燃える。爆發性を持つピクリン酸が多量でないとは爆燃しないのに、アンストラセンは少量で良く同程度の爆燃を行う。これは粉體爆發の一特徴である。
- iv) 實驗 12 の場合と同じく、ナフタレンの燃焼はアンストラセンに比し遙かに弱い。これは浮遊性の小さい事に由ると思われる。

表 11 ガス火焰による點火

| 粉 體 | 粒 度 mesh # | 焰の長さ mm | 氣 流 (空氣又は酸素) | 發火燃焼する限 界粉體量 mg | 備 考 |
|-----------|---------------|--------------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| ナフタレン | 150~200 | 5 | air | 10 | 10~400 mg 迄完全燃焼, 弱し |
| | | | O ₂ | 5 | |
| アンストラセン | 200~300 | 5 | air | 7 | 爆 燃 |
| | | | O ₂ | 5 | |
| デニトロナフタレン | 〃 | 5 | air | 10 | 爆 燃 |
| | | | O ₂ | 10 | |
| ピクリン酸 | <150 | 10 20 20 | air | 100 | 多量の時にのみ爆燃 |
| | | | air | 45 | |
| | | | O ₂ | 45 | |
| 木 粉 | 200~300 | 5 15 5 15 | air | ~25 | 限界不明瞭燃え方弱し |
| | | | air | ~15 | |
| | | | O ₂ | ~30 | |
| | | | O ₂ | ~10 | |
| 褐色木炭 | 200~300 | 5 15 5 15 | air | ~45 | 限界不明瞭燃え方弱し |
| | | | air | ~10 | |
| | | | O ₂ | ~35 | |
| | | | O ₂ | ~10 | |
| 黑色木炭及活性炭 | 200~300 | 5~50 | air | - | 不 燃 |

実験 14 電橋切斷による點火
(限界濃度曲線の測定)

装置は圖 17 に示したものをを用い、唯點火源としてアルミニウムフューズ線を A-B 電極間に架け、粉體噴出後適當の時期(約 1/2 秒後)に一定の電流(交流)を通じて作動させるものである。フューズの徑は 0.315 mm, 長さ 32 mm, 回路の全抵抗は 0.150 ohm, 誘導率は 0.35 m Henry である。

この點火源の切斷状況を寫眞に撮影して調べた所、20V 以下の電壓では架線の中央附近が熔斷し、そこに弱い誘導火花が飛ぶのみであるが電壓が上るとつれて火花は大きくなり、40V 附近から火花の發生と同時に熔融アルミニウム粒子が表面燃焼を行いつつ四方に飛散する様になる。60V 以上では激しい音と強い光を伴うに至る。

即ちこの點火源は、

- a) 熔斷迄のジュール熱
- b) 誘導火花
- c) 高温飛散粒子 (40V 以上の場合)

の3要素から成る綜合エネルギー源であり、このエネルギーの強さを絶対値で評價する事は困難であるので、ここでは電壓を以てエネルギー強度の測度とする。

この方法の長所としては次の諸項を挙げ得る。

- i) 點火源の強さを簡単に而も廣範囲に調制する事が出来る。

* (註) 誘導火花のエネルギー $\frac{1}{2} Li^2$ は電壓の自乗に比例する、ジュール熱は I^2rt で電流が大になると時間が短くなり従て電壓による變化は比較的少い、但し時間の短い方が有効。アルミニウムの表面燃焼による熱量は評價困難であり、其他にも火花により生ずるイオン又は活性分子の効果も存在する。従つて電壓の函数としてエネルギーを求めても、餘り實際的な値は得られぬであらう。

- ii) 瞬間点火源の性質を持つているから、一部に発生した火焰が以後点火源の援助なしに傳播し得るか否かを知るのに適している。
- iii) 各種のエネルギー形態が同時に含まれているから、粉體の種類によつて選擇的な効果を與える様な事が少い。
- 事等である。

次に大體の粉塵濃度を見積る爲、ノズルの形状、噴出壓力を種々變化させた時の粉塵の分布状況をチンダル光線により觀察し分布區域を測定した。勿論この様にして求めた濃度は大略の平均濃度に過ぎない。

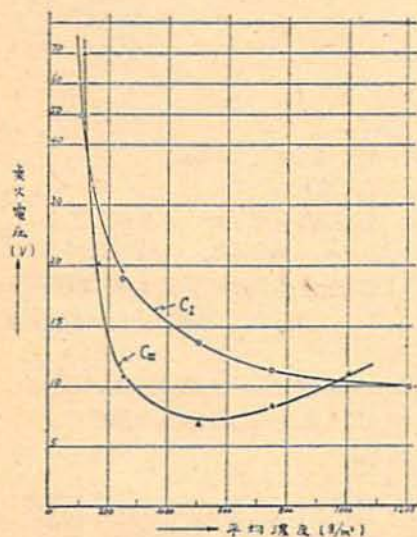
或る濃度での實驗を各種電壓の点火源に對して行い、粉塵濃度—限界電壓(点火エネルギー)曲線を求めた結果を圖18~22に示した。

圖18は炭塵C_I及びC_{III}、圖19は同C_Vに就ての結果である。炭塵C_{II}(無煙炭)は最高電壓(110V)に於ても点火しない。

得られた曲線を見ると、C_V及びC_{III}では何れも濃度500g/m³附近に極小點があり、それより高濃度では漸次上昇し、点火し難くなるが併し爆發上限界濃度は更に遙かに高濃度の部分にあると思われる。200g/m³以下の濃度では急激に曲線が上昇し、点火に大なるエネルギーを要する様になる。この實驗での爆發下限濃度は何れも略々100g/m³であつた。C_Iの

圖 18

18. 炭塵の爆發限界曲線 (I)



曲線に極小點が表れていないのは、C_Iは浮遊性が最も少い炭塵である爲凝集沈降し易く、從て計算で求めた濃度が實際よりも過大になつておるからであらう。

圖19曲線I、II、IIIは粒度の影響を示すもので

ある。粉體爆發に於て粒度がこの様に著しい影響を持つ事は、前に實驗10で堆積粉體の点火點に對する影響を調べた時に豫想された通りである。

炭塵に酸性白土を混ざると浮遊性が著しく抑制される事は既に述べた。圖19A、及びBの曲線は酸性白土を夫々10及び30%混合した場合の限界曲線で

圖 19

19 炭塵の爆發限界曲線 (I)

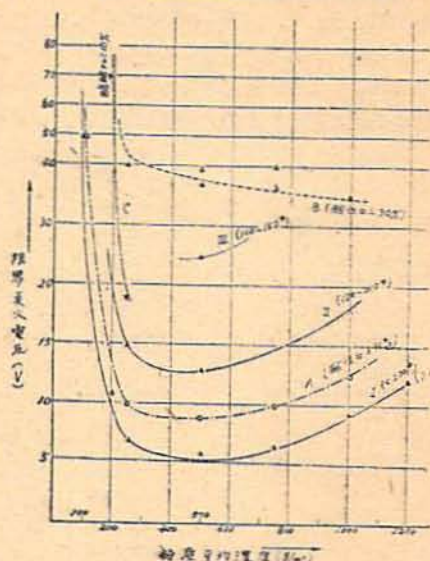
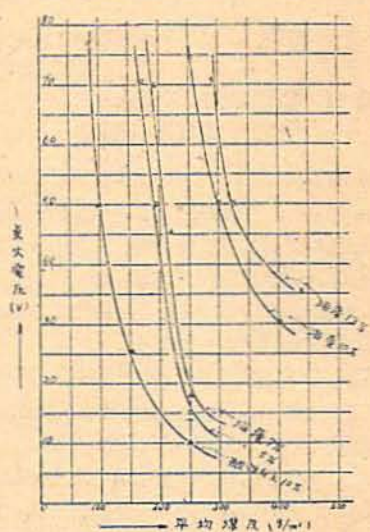


圖 20

20. (炭塵C_I+海産粉)の限界曲線

ある。即点火エネルギーの増加が明白であり、30%混合した場合は曲線に極小がなく、C_Iの時と同様に浮

遊性が減少している為と思われる。

曲線 C は醋酸アルミニウムを 10% 混合した場合で下限濃度は約 190 g/m³ に増大している。この場合にも浮遊性の抑制は大きい原因である。

圖 20 は海藻粉を夫々、5, 7, 10 又は 13% 宛 Cv に混合した場合で、10% 混合すると下限濃度は 250 g/m³ に増加する。海藻粉はその含有するカリ成分、ハロゲン成分に消滅作用があるから、浮遊抑制効果と相俟つて発火を抑えているものであろう。

圖 21 には澱粉、褐色木炭、無水フタル酸、及び小麦粉の爆発限界曲線を示した、小麦粉以外はどれも良く似ている。小麦粉が著しく高濃度の方へづれた曲線と異なるのは表 2 に示した様に、その浮遊性が非常に悪いからである。

圖 21

21. 粉体爆発限界曲線

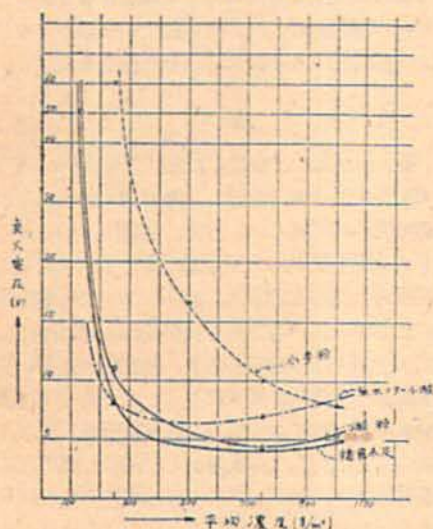


圖 22 は爆発性物質を含む単體有機化合物數種に就ての測定結果である。各試料を空氣で噴出した場合と、酸素を用いた場合の兩方が示してある。

この圖は粉體爆発の特長を明瞭に表している。今圖の結果を考察する為、これら粉體の關係數値を表 12 に示す事にする。

圖 22 と表 12 を見比べると、燃燒熱の大きい方が低濃度で燃焼し、爆発物であるチエトロナフタリン、ピクリン酸は高濃度の時に始めて本來の爆発性が有効に發揮される事。堆積粉體の發火點と粉體爆発の難易とは比較的良い平行關係を示している事、(實驗 12 の最低發火溫度とは平行性が無い) 等が分る。

アンスラセンの爆発はナフタレンに比べると、遙かに激しい、それは浮遊性が大きい事に依るもので、酸

素分壓の影響が極めて大きく表れる。ナフタレンが浮遊性の少い割合に良く燃えるのは揮發性が大きい為で、その燃え方は弱く、粉體爆発と云ふより寧ろ蒸氣の燃焼に近いものである。

圖 22

22. 粉体爆発限界曲線

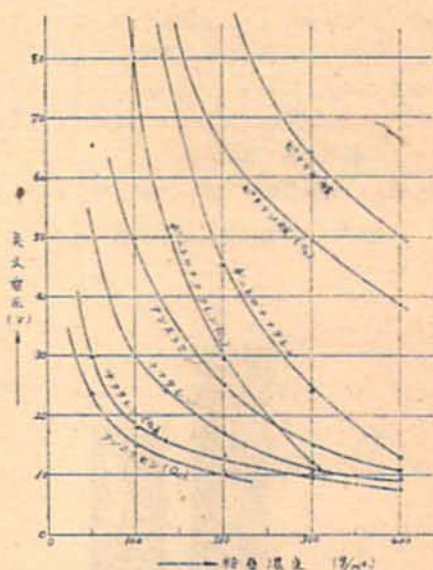


表 12

| 粉體 | 特數 | 燃燒熱 (cal/g) | 融點 (°C) | 100 mg の完全燃焼に要する O ₂ (cc) | 發火點 (°C) (實驗 11) |
|-----------|----|-------------|---------|--------------------------------------|------------------|
| ナフタレン | | 9,614 | 80 | 210 | 70 |
| アンスラセン | | 9,510 | 216.5 | 207 | 120 |
| チエトロナフタレン | | 5,290 | ~138 | 98.7 | 170 |
| ピクリン酸 | | 2,690 | 120 | 31.8 | 200 |

以上の考察からも分る様に、粉塵中に發火中心が形成される為には粉體粒子が相互に或る程度近接して、短時間に一定量以上の熱量が放出される必要がある。元來粉體爆発は外氣と粉體との酸化反應により生ずるものであるから、粉體の粒度と濃度が反應速度に重要な影響を持つ事は明かである。爆発の初期傳播過程は換言すれば熱量蓄積過程であるから、ピクリン酸の様に燃燒熱の少い物質は譬え個々の粒子が爆発的に分解し得るとしても、低濃度の所では熱量蓄積が起らないのである。併し乍ら爆轟波の様な強力な點火源が存在する場合には、この實驗とは大分様子が違つて来てピクリン酸等は最も激しく而ももつと低濃度でも爆発し得るであろう事は注意せねばならぬ。

實驗 15 閃光電球の放射線による點火

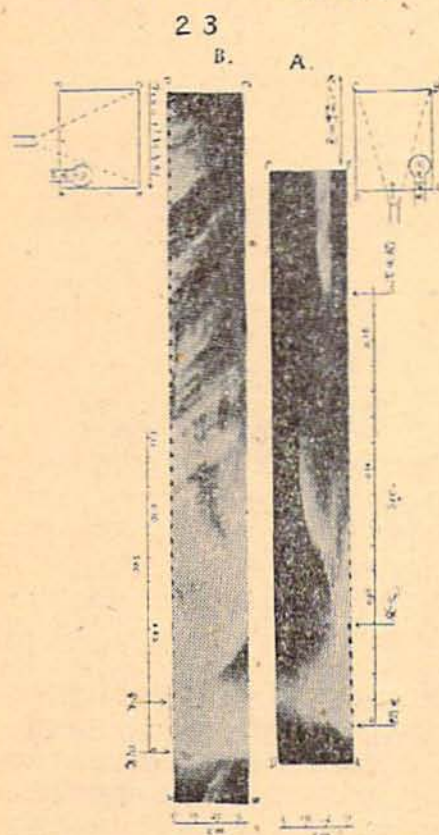
装置は圖 17 と同様のもの、唯燃焼管を大型のガラス箱（幅 15 cm、高さ 70 cm）に代え、噴出口上 40 cm の所の箱側面にアルミ箔入り市販閃光電球を吊し、粉體を酸素で吹出した直後、電流を通じて閃光を發せしめ、點火源としての性能を調べた。

電球表面の温度上昇は僅少なもので過ぎぬから、この場合の點火エネルギーは熱放射のみと考えて良い。

空気で吹出した場合は何れの粉體も發火しなかつたが、酸素で吹出した場合は、炭塵 C_I、C_{III}、C_{IV} 及び C_V は何れも發火し燃焼した。又褐色木炭及びアルミニウム粉は稍弱く燃焼した。

この様に、粉塵系が瞬間的に放射される熱線により

圖 23 閃光電球による炭塵の發火



轉起されて發火し、燃焼し得ると云う事實は粉體燃焼反應の傳播機構に重要な暗示を與えるものである。即ち氣體燃焼反應では殆ど取るに足らぬと思われる放射効果が、ここでは相當に重要な役割を演ずる。炭塵の様に黒度の大きい粉體では放射の授受がより効果的に行われることも推定され、更に又強い光を出す點火源（例えば火花、燃焼しつつある飛散粒子、爆轟波等）

では、粉體の放射熱による活性化——例えば揮發分の放出、又は分解——を受け爆發の傳播を容易ならしめる事等も考えられる。

閃光電球による炭塵發火の状況を迴轉寫眞で撮影した結果を圖 23 に示す。(A) 及 (B) のフィルム移動方向は圖に示した通りである。(A) で見ると、閃光は約 0.08 sec 繼續しており、炭塵の發火は閃光發生後約 0.03 sec 後に電球に近接して發生している。そして側方へ約 2.5 m/sec の速度で火焰が擴つて行く、この第一火焰が上方へ去つて消えた頃、第二の新火焰が發生している。

(B) 寫眞によると、閃光開始後約 0.02 sec で發火し、火焰は上方に向い、約 10 m/sec の速度で傳播して行く、この第一の火焰とは別箇に、第二、第三の火焰が斷續發生している。この様に焰が連續しないのは、粉體爆發の一つの特徴で、粉塵の濃度が均一でない事に起因するものと思われる。

このような斷續的な燃焼において高濃度部で強く光る粒子からの熱放射が、次の層の粒子に放射エネルギーを與えて活性化する事は大いに有り得る事である。

XII 成 果

i) 點火源が異れば粉體の發火状況も異つて來るから、唯一つの點火源で實驗した時の發火性はある限られた意味しか持ち得ない。殊に、加熱=クローム線、又はガス火焰を點火源とすると、測定する粉塵系に對して點火源の作用空間が大に過ぎるか、又は作用時間が長きに過ぎる爲、粉體から放出される可燃性揮發分の燃焼が主體となる傾向があり、點火源の影響を受けない粉塵系への傳播が曖昧になる。この意味で粉體爆發の點火源には瞬間的に發生し直ちに消滅して了うものが良い。電氣火花は點火源としては少し強すぎるので、著者はアルミニウムフューズの電流熔斷を點火源とする方法を創案し、限界濃度を測定するにはこれが最も適當である事を確め、諸種の粉體について、限界曲線（點火電壓—濃度）を求めた。

ii) 浮遊性が良くて比較的均一な濃度に分散すると思われる粉體の場合には、限界曲線に極小が表れる。それは多くの場合平均濃度 400~600 g/m³ 程度の範囲にあり、こゝで最も容易に發火する。

iii) 爆發上限濃度は測定が困難であり、又實際問題としても重要な意味を持たぬから測定しなかつた。

iv) 爆發下限濃度は多くの粉體で約 100 g/m³ 附近であつた。これは理想的な立方體充填の場合を考えると、粒子間隔は粒子直径の 10 倍となる様な濃度である。従來の測定値を見ると、Gliwitzky²³⁾ は炭塵の爆發下限を 100~200 g/m³ と與え、Steinbrecher²⁴⁾ は Brikettkohle の爆發上限を 1,300 g/m³、最適濃度を

600, 下限濃度を 300 g/m^3 と與えた (點火源は誘導火花), 又揮發分の多い炭塵には下限濃度 130 g/m^3 としている。何れも著者の測定と略々一致している。併し點火源が強くなればこれらは可成り違つた値となるであろう事は既に述べた通りである。

v) 炭塵の最適爆發濃度は本實驗では約 500 g/m^3 であり, 下限濃度は約 100 g/m^3 である, 理論的完全燃燒濃度は約 130 g/m^3 であるから, 最適濃度は理論濃度の約4倍も濃く, この値は略々揮發分のみが完全燃燒しうる濃度に近い。この様に粉體爆發の初期に於ては理論量より可成り濃い場合にのみ, 有效な發火中心が形成される事が分かるが, この結果, 火焰通過後には尙多量の未燃燒部分が残る事となり, 新しい空氣の補給によつて二次爆發が起る事になる。(第6報参照) 又濃度が濃い結果粒子は相互に接近しているから, 燃燒により粒子表面に生ずる擴散層は互いに重なり合つて攪亂され, 單一粒子の燃燒の場合程擴散層の存在を重視する必要はないものと思われる。この問題に就ては後に理論的考察を加える。

vi) 炭塵の爆發限界に對して粒度の影響は顯著である。粒度が小さければ浮遊性が良く, 反應速度が大きい事による。浮遊性を抑制する様な物質を添加すると爆發し難くなる。海藻粉は浮遊抑制効果以外に消焰作用があるらしく思ふ。

vii) 比較的構造が類似して、燃燒熱の異なる4種の有機化合物の爆發限界曲線を求めた。

その結果に基き粉體爆發と固體爆薬の爆發との差異を明かにし, 粉體爆發の一特性を理解する事が出来た。結局粉塵系の一局部に生ずる反應熱が大きくて, 發火點の低い場合が爆發し易い事になるが, これには, 粒度, 浮遊性, 濃度, 反應速度及び揮發性等が密接に関連している。

viii) 特殊な點火源として閃光電球を用いた場合に就て實驗し, 粉塵系が熱輻射のみで活性化され燃燒しうる事實を示した。これより粉體爆發ではその起爆並びに傳爆に際して, 輻射エネルギーの授受による活性化過程が相當重要な位置を占めるであろう事が推定された。

第五報 炭塵爆發に對する消焰効果に就て

I 緒 言

吾々は氣體又は固體の爆發反應に於て, 少量の消焰劑が良く爆發反應を阻止し, 又火焰の發生を抑止し得る事を知つている。アルカリハライドはその代表的なものであり, その作用は反應の連鎖機構を捕獲するに在ると言われる。炭礦爆薬に混入された消焰劑が爆薬自體の火焰を抑制すると同時に, 炭塵爆發にも有効に作用すれば甚だ好都合である。從來炭礦では爆發を防止する爲岩粉撒布が行われているが, これは消焰劑ではない。その効果は浮遊抑制と熱量吸収にあり, 従て相當多量を混合しない限り爆發防止にはならぬ。

著者は粉體爆發の内最も實際的な意義の多い炭塵爆發に就て消焰作用を検討し, 從來の僅少な實驗資料を補足すると共に, 氣體爆發反應等に於る消焰作用と比

較して考察を加える。

II 實驗 16 炭塵爆發に對する消焰効果

裝置は圖 17 と同じで點火源としては電氣火花を用いた。先づ交流 100V を單捲變壓器により任意の電壓に落し, これをネオンドランス (150 倍) にかけて高壓とし, 尖端鐵電極 (徑 2mm, 間隔 4mm) 間に火花を飛ばす, これに向つて炭塵を吹出す。

この連続火花は強力な點火源で, 飛び得る最少の火花で既に炭塵に點火し得る。従て消焰効果を見るには適した點火源であり, 消焰劑がこの強力な點火源の作用をどこ迄滅殺し得るかを調べるわけである。著者はこれに對し二種の實驗を行つた。

第一は消焰劑を豫め炭塵に良く混合しておき, これを電氣火花に向つて噴出させる方法。

第二は消焰劑を水で濡し電極尖端に塗布した後火花を飛ばし, 點火源附近に消焰劑の高エネルギー状態の雰囲気を作つておいて, これに向つて炭塵を噴出させる方法である。

第一の方法に従い, 9種の無機物質を各割合に炭塵 C_1 に混合した場合の限界火花電壓 (一次回路) を測定した結果を圖 24 に示す。粉體粒度は全部 200# 全通, 一回の噴出量は 0.2 g である。

第二の方法に従い 13種の無機物を一回約 2 mg (10 mg を5回に塗る) 宛塗る火花を飛ばし, 各種重量の炭塵 C_1 を噴出させた時の限界火花電壓 (一次回路)

* (註) 點火源として爆薬を用い試験坑道で大規模な實驗²⁵⁾を行つた結果揮發分が夫々 32, 25, 16% の炭塵に對し, 下限濃度は夫々, 50~75, 75~100, 125 g/m^3 と測定され, 又 32% 揮發分のもの最適濃度は 100 g/m^3 と報告された。

** Burke, Schumann²⁶⁾ 氏等の理論的計算によると擴散層の厚さは單一粒子燃燒の場合, 粒子直径の 10 倍以上もあると云う。

*** 從來炭塵爆發を抑制するに必要な無機物質の量は, その熱容量に逆比例するとの説が一部にあるが, それはそれら試料が主として熱吸収効果しか持たぬ事を證明するに過ぎぬ。従てこれらは消焰劑ではない。

を測定し圖 25を得た。この際火花を飛ばす最初水分の蒸發に基く濃度を生ずるが、これは間もなく消え、次

圖 24

24. 炭塵 C_1 の「R界真火工 C_2 」に対する濃度の影響
(乾分22.0% 湿度2.0% 200°C)

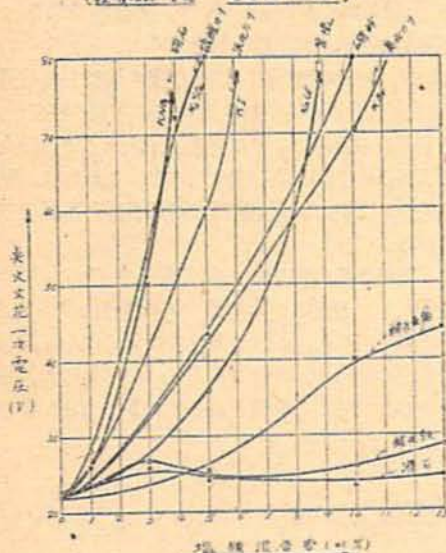
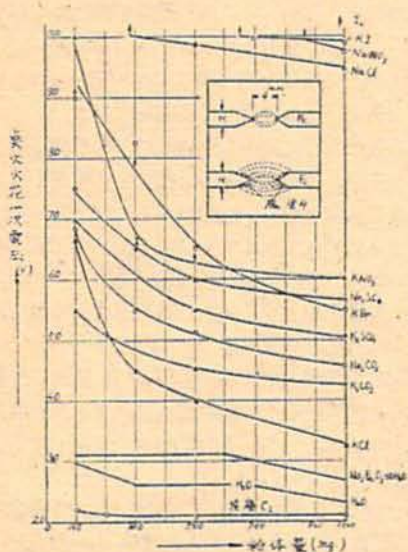


圖 25

25. 炭塵に塩類を塗布した時の炭塵 C_1 の爆発限界曲線



で圖 25の内に示した様に、鹽類を塗布した表面から、特異の光芒を發しつつ、稍擴大された範圍に火花が飛ぶこの時粉體を噴出するのであるが、これは實驗條件の規制が可成り厄介である。

時としては電壓にして 5V 以上の差が出る事もあつたが餘り偏差の大きい測定値は捨て平均値を採つて描いたのが圖 25の曲線であり、大體の傾向としては誤りはないものとする。

尙鹽類塗布に當り用うる少量の水の效果を知るため、水のみを塗布した場合をも圖示した。即ち水の影響も若干あるが、大部分は鹽類自體の效果が表れておるものと見做して良いであろう。

これら實驗の結果を摘要し、若干の考察を加えよう。

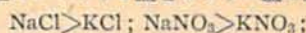
i) 圖 24 及び 25 からも分る様にアルカリ鹽類は多少共消滅効果を持つ事が認められるが、その作用が單に熱吸收のみであると推定される滑石、酸化亜鉛或は酸化鐵等は消滅効果が極めて少い。

ii) 礬砂は第一の方法によると圖 24 の如く相當の效果を示すが、第二の方法によつた圖 25 では消滅効果が極めて少い。第二の方法では鹽は高エネルギー状態に置かれるから、結晶水による熱吸收效果は最早存在せず化學的觸媒作用のみが問題になるからであろう。即ち礬砂の消滅効果は主としてその結晶水の蒸發に基く熱吸收に存するものと推定される。

iii) 實驗方法が變れば消滅効果の表れ方も變つて來る事は兩圖より明かである。第一法では物理的熱吸收效果(並びに浮遊抑制效果)と化學的消滅効果が共に表れるが、第二法では後者のみが表れるから、消滅効果を知るには第二法が適していると思われる。

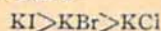
iv) 今圖 25 の結果に基づき、アルカリハライドを中心とする消滅劑の消滅效果を比較して見よう。

先づナトリウム鹽とカリウム鹽の效果を見ると、



の如く、同一陰性基を持つ化合物ではナトリウム化合物の方が一般に消滅効果が大きい。併しこれは同一重量(塗布量には若干の誤差は免かれぬが、大體同一量が塗布されたものと見做して)對しての結果であり、分子量はナトリウム化合物の方が小さいからモル數で比較するとこの順位は逆轉するかも知れぬ。

次に陽性基として K を持つハロゲン化物の消滅效果の順位は



* (註) Jorissen 氏等²⁰⁾はデキストリン粉に 1% の酸化鐵を混ぜずと爆發下限濃度が 40 から 19mg/l に減じ、18% 混合すると 84 mg/l に再び上昇すると云つてゐる。圖 24 の炭塵に就ての結果では 5% 附近で若干促進的に作用している様に見える。著者は各種の炭塵に Fe_2O_3 を混合した場合の效果を調べたが、粒度が小さく、揮發分の大きい炭塵に對しては何れも 4~8% 混合すると最も發火し易くなるのを見た。併し Fe_2O_3 のこの様な奇異な行動に就ては尙充分の検討を要すると思われるのでこゝではこれ以上觸れぬ事とする。

となり、ハロゲン原子量の大きい方が効果が大きい。この順位は Jorissen 氏等がメタン酸化反応に対するアルカリハライドの抑制効果に就て得た結果及び北川徹三氏が火薬消焰効果に就て得た結果と一致する。この順位は同一重量に対するものであるが、分子量もこの順位になつておるから、同一モル数に対しても順序は同じである。

これら消焰劑の作用機構を反應の微細機構に迄立入つて考察する事は尙將來の問題であろうが、定性的には次の推定が許されるであろう。

凡ての爆発反應に於て、その起爆過程に連鎖反應が參與している事は確實である。有効な消焰劑とはこの連鎖反應を分枝させるに有効な連鎖擔體をその發生の初期に於て捕獲し、以後の連鎖分枝を阻止する能力を持つ物質であると云える。この連鎖擔體としては水素原子が最も重要であり、これを容易に捕獲する物質例

えばヨードが顯著な懸媒効果を示すのもこの考えより説明しうる。併し KI, KCl 等の化合物になると反應が複雑であるから真相の把握は容易でない。これら鹽の消焰効果が解離原子にあるのか或は分子そのものにあるのかは從來屢々論議の對象となつた。これらの鹽は高エネルギー状態に於て一部氣態となり、又一部は原子に解離しているであろう。併し乍ら、これら鹽分子の周圍には同時に活性化された水素、酸素、窒素其他のガス分子が常に存在しているのであるから、解離が實際に生じなくても、それ以前に既に複雑な各種の反應が起るものと推定される。この際連鎖擔體との反應性に富む分子程消焰効果は大きい筈である。この様な反應性は鹽の原子解離エネルギーと成程度並行するであろう。今 Mott, Gurney "Ionic Crystals" に従い、KI, KBr 及び KCl の原子解離エネルギーを計算すると、

| | 格子エネルギー | | ハロゲンの電子親和エネルギー | | アルカリのイオン化エネルギー | | 原子解離エネルギー |
|-----|---------|---|----------------|---|----------------|---|----------------|
| | W | + | E | - | I | = | W _A |
| KCl | 165 | + | 87.3 | - | 99.6 | = | 152.7 kcal/mol |
| KBr | 159 | + | 81.8 | - | 99.6 | = | 141.2 |
| KI | 152 | + | 74.3 | - | 99.6 | = | 126.7 |

となる。即ち KI は解離エネルギー最小であり、最も反應性に富むものとなれば、消焰効果も又最大であると云う實驗結果と一致する。従て同一系列の鹽類の原子解離エネルギーはそれら鹽の消焰効果判定の一つの手掛りとなるものと考えられる。

v) 金属ヨードは消焰効果極めて大きく、ヨード蒸氣中では全く焰の發生を見ない。前章(IV)で海藻が可成りの消焰効果を示すのを見たが、それはその中に含まれる I, Br 又は K, Na 等の効果に基くものと考えられる。

vi) KNO₃, NaNO₃ 等の酸化劑が大なる消焰効果を示す事實も興味深い。堆積状態ではこれら酸化劑は常に酸化を促進するのであるが、粉塵では酸素供給が容易で酸化劑を必要としないから、酸化劑としては効果無く、逆にアルカリ原子の消焰効果が表れて来るも

のと考えられる。

III 摘 要

炭塵爆発反應に於る消焰劑の効果に就て、二方法により實驗し、ヨード、ハロゲン化アルカリ等氣體及び固體爆発反應に対する消焰劑が粉體反應に対しても略々同様の効果を与える事を確めた。この事は粉體爆発の起爆過程が結局氣相反應を主體とするものであり、凡ての爆発反應の初期過程が何れも類似の連鎖反應を含む事を暗示するものである。又ハロゲン化アルカリの消焰効果の順位が原子解離エネルギーの順位と一致する事を述べた。

本研究は文部省科學研究費及び東大工學部綜合研究費の援助を受けて行われたものであることを付記し感謝の意を表す。

附表 炭塵及び木炭の分析

| 種類符號 | 採取箇所 | 水分 (%) | 揮發分 (%) | 固定炭素 (%) | 灰分 (%) | 燃焼熱 (cal/g) |
|------------------------|--------------|--------|---------|----------|--------|-------------|
| 無煙炭炭塵 C _{II} | 本溪湖第一部西二片第三切 | 0.90 | 18.80 | 62.10 | 18.20 | 7,060 |
| 瀝青炭炭塵 C _{III} | 赤柴炭礦第一斜坑三番層 | 3.08 | 33.49 | 49.07 | 14.36 | 7,810 |
| 炭塵 C _{IV} | 赤柴井五番層 | 2.74 | 35.93 | 53.99 | 7.34 | 7,180 |
| 炭塵 C _I | 大ノ浦, 三坑三尺 | 2.21 | 39.10 | 42.20 | 16.50 | 6,380 |
| 炭塵 C _V | 大ノ浦, 不詳 | 2.50 | 40.10 | 51.30 | 8.70 | 7,940 |

* NaCl に就て計算すると 183+87.3-118.5=151.8となり、KCl と略同一の値を得る。

II 木炭分析

| 種類 | 備考 | 炭素 (%) | 水素 (%) | 酸素窒素 (%) | 灰分 (%) | 燃焼熱 (cal/g) |
|------|-------------------|--------|--------|----------|--------|-------------|
| 活性炭 | 市販品, 朝日化学 | 87.24 | 2.05 | 8.91 | 1.80 | - |
| 黑色木炭 | 原材棒木, 炭化度 33, 岩鼻製 | 78.56 | 5.70 | 15.24 | 0.50 | 6,270 |
| 褐色木炭 | 原材棒木, 炭化度 75, 岩鼻製 | 60.05 | 7.10 | 32.05 | 0.80 | 5,030 |
| 木粉 | 原材棒木, 岩鼻製 | 50.70 | 6.00 | 42.60 | 0.70 | - |

文 獻

- 17) 疋田: 工業火藥協 8, 75 (1947); 9, 21 (1948).
 18) 大島義清・福田義民: 工化 33, 733 (1930).
 19) S. W. Parr: Ind. Eng. Chem. 17, 120 (1925).
 K. Peters & W. Cremer: Ang. Chem. 47, 529 (1934).
 20) Rosin: Braunkohle 27, 241 (1928); 又は Eucken, Jakob: Der Chemie Ingenieur, Bd. 3, 1, 271 (1927).
 21) R. W. Wheeler: Colliery Guardian 127, 861 (1924).
 W. F. Gibbs: "The Dust Hazard in Industry" London (1925) p. 74.
 22) 渡邊定五: 工業火藥協 9, 71 (1948).
 23) Gliwitzky: Electro-techn. Zeit. 59, 1149 (1938).
 24) H. Steinbrecher: "Wesen, Ursachen und Verhütung der Kohlenstaubexplosionen und Kohlenstaubabbrände" Halle (1931) s. 8.
 25) Ann. des mines: 5, 233 (1914).
 26) R. Goto & E. Suito: Review of Phys. Chem., Japan: Celebrating Issue of Prof. Horiba (1946) 82.
 27) S. P. Burke & T. E. W. Schumann: Ind. Eng. Chem. 23, 406 (1931).
 28) van der Dussen: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 54, 873 (1935).
 Wheeler: Trans. Farad. Soc. 32, 1244 (1936).
 29) Jorissen, van der Dussen, Matla & Liefde; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 52, 403 (1933).
 30) Willbourn & Hinshelwood: Proc. Roy. Soc. A 185, 353, 376 (1946).
 Cullis & Hinshelwood: Ibid A 186, 469 (1946).
 31) Jorissen & Lebbink: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas: 58, 959 (1939).
 32) 北川徹三: 未發表.

Studies on Dust Explosion (III, IV, V)

By Tsutomu Hikita

III. Combustion properties of accumulated coal dusts in nitrogen, oxygen or air stream were examined by the spring balance. Coal dust heat-treated in nitrogen atmosphere absorbs much oxygen just before ignition occurs and this suggests that such heat-treatment may provide the proper condition for the propagation of explosion and in fact this will be proved by later experiments.

IV. To measure the limit concentration of dust explosion, various ignition sources were tried and it was concluded that the method of breaking the metal fuse-wire by electric current was most suitable for the purpose.

The relation curves between ignition energies and dust concentrations were obtained in many cases. The lower explosion limit was mostly about 100 g/m³, and the most proper concentration to ignite was in range of 400~600 g/m³.

Then it was clarified that the reaction heat evolved in unit volume and in unit time, for which grain size, concentration and volatile matter would play the important role, was the determining factor for flame propagation.

Flash lamp for photo as a special ignition source was tried to know whether the radiation energy would be capable to ignite the dusts and we found it had the sufficient power to ignite coal, brown charcoal, or aluminum dusts.

V. Flame-suppressing effects of inorganic salts as alkali-halide for coal dust explosion were examined by using electric spark emitted between the iron poles coated with thin layer of the salt as the ignition source. Experimental results showed the remarkable effects of I₂, KI, NaCl, KCl, KBr, NaNO₃, and KNO₃ etc. to suppress the ignition of coal dust similarly in case of gaseous explosion.

(Lab. of Explosives. University of Tokyo)