

衝撃波によるメタンガスの点火に関する考察

(昭和24年7月9日受理)

村 田 勉

(日本油脂武豊工場)

(第 1 報)

緒 言

炭坑内に爆発限界内のメタンガスが存在するとき、發破用の爆薬に依つてこれに点火するための因子は次の5種に分類され得る。

1. 爆薬の爆轟による火焰
2. 爆薬により生ずる生成ガス及其のガスの残餘反應
3. 爆轟に伴い飛散する灼熱粒子
4. 爆轟に伴う壓力波及び衝撃波
5. 爆薬の緩慢なる燃焼による火焰

之等の因子の中本報告に於ては爆薬の爆轟に伴う衝撃波によるメタン空気混合ガスの点火に関して理論的考察を加えることとする。

急激なる加壓による点火

メタン空気混合ガスの爆薬による点火に関し Perrot and Gawthrop が試験坑道にて寫眞的に研究した結果は、爆薬が消失してから 1/1,000~1/2,000 秒後にメタンガスの点火が起ることを明かにした。それにより氏等はメタンガスの点火が大部分衝撃波によつて行われると結論して居る。

メタン空気混合ガスの爆発限界に対する壓力の影響としては Bone²⁾ 等によれば 1 氣壓の場合 CH₄%=5.6~14.3 であるのに對し、始めの壓力を増加するに從い下限は殆んど變化しないけれども上限は著しく増大する。例えば 125 氣壓の下では CH₄%=5.7~45.5 と廣範圍の爆発限界を示す。

又斷熱壓縮による点火に関しては Dixon³⁾ によれば CH₄ の含有量を 3% から次第に増加して 8% 附近に到れば最も壓縮比少くして点火し、それ以上になると再び壓縮比を増加しなければならぬ。即ち 8% 附近の CH₄ の場合最も点火し易い。1935 年英國の發表によるも同様のことが言える。

斷熱壓縮實驗に於ては筒筒内に壓縮するためのピストンは点火の瞬間停止するのであるから長時間壓縮の状態を保持する。此の點は壓縮衝撃波の通過の如き微小時間の壓縮の場合と異なるのであるが、一應 CH₄ が

8~9% 附近の混合割合のとき最も点火し易いものとして筆者は論旨を進めたいと思う。

又單なる斷熱壓縮の場合には壓縮後の加熱時間が長いから比較的低い温度で点火するが、衝撃波の場合は短時間の加熱であるから相當高い温度にならなければ点火しないことも容易に推察されることである。

温度と点火遅れとの關係

CH₄ 9% のメタン空気混合ガスに就き温度と点火時間の遅れとの關係として Naylor and Wheeler の結果から筆者は嘗て次の如き實驗式を提出した。

$$\theta_i = \frac{4,169 \times 10^{12}}{T^{14.07}} \dots \dots \dots (1)$$

但し θ_i は点火遅れ (sec) であり、T は絶對温度 (°K) である。此の式によれば假りに炭礦用爆薬の火焰持続時間が 1/10,000 sec とすれば T=2,344°K (2,071°C) となり、爆薬の爆發温度が 2,070°C 以下ならば其の火焰ではメタンガスに点火しないことを示して居る。

衝撃波の温度、壓力

氣體の初の状態を壓力 P₁, 容積 v₁, 温度 T₁ とし、其の中に衝撃波が傳播する場合に衝撃波内の壓力 P₂, 容積 v₂, 温度 T₂ とすれば、Rüdenberg⁷⁾ が Riemann-Hugoniot の理論的研究から誘導した次の關係が得られる。

$$P_2 - P_1 = \frac{2\rho_1}{\gamma + 1} (C^2 - a^2) \dots \dots \dots (2)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{2\gamma}{(\gamma + 1)^2} \frac{C^2 - a^2}{C_p} \left[1 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a}{C} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (3)$$

但し C は衝撃波の速度にして a は常温に於ける音波の速度である。空氣中では 15°C で a=340 m/s (2), (3) 式から C に對する P₂, T₂ が計算され得る。

衝撃波の速度及厚さとメタンガスの点火との關係

メタン空気混合ガスの衝撃波による点火を考える場合には、衝撃波の壓力と其の加熱時間、即ち波の速度

と厚さが問題となる。衝撃波の厚さを L 、速度を C とすれば加圧時間 θ は

$$\theta = \frac{L}{C} \quad (4)$$

となる。

さて温度と点火遅れとの関係は一般に (1) 式の如く表わされる。

$$\theta_1 = \frac{A}{T^n} \quad (5)$$

故に (3) (4) 及び (5) 式から衝撃波によりメタン空気混合ガスが点火されるための衝撃波の厚さを表わす次の関係が得られる。

$$L = \frac{CA}{\left[T_1 + \frac{2\gamma}{(\gamma+1)^2} \cdot \frac{C^2 - a^2}{C_p} \left\{ 1 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a}{C} \right)^2 \right\} \right]^n} \quad (6)$$

従つて 9%CH₄-air の混合ガスの点火に要する衝撃波の厚さの最小値としては (1) 式の $A=4.169 \times 10^{12}$ 及び $n=14.07$ を (6) に代入して次の関係が得られる。

$$L = \frac{4.169 \times 10^{12} C}{\left[T_1 + \frac{2\gamma}{(\gamma+1)^2} \cdot \frac{C^2 - a^2}{C_p} \left\{ 1 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a}{C} \right)^2 \right\} \right]^{14.07}} \quad (7)$$

この (7) 式から衝撃波の種々の速度 C に対する波の厚さ L を計算すれば表の如くである。尚表には波の圧力 P_2 及び温度 T_2 を計算して示す。

表 1 9% CH₄-air の点火のための衝撃波の速度、厚さ、温度、圧力

C(m/s)	L(cm)	T ₂ (°K)	P ₂ (kg/cm ²)
1000	1.48 × 10 ⁵	753	10.2
1500	5.08 × 10 ²	1363	23.2
1800	7.50 × 10	1843	33.4
1900	2.08 × 10	2020	37.2
2000	6.63	2213	41.3
2100	2.10	2413	45.6
2200	8.57 × 10 ⁻¹	2623	50.1
2300	2.70 × 10 ⁻¹	2843	54.8
2400	7.58 × 10 ⁻²	3068	59.5
2500	4.25 × 10 ⁻²	3308	64.6
2600	1.14 × 10 ⁻²	3553	69.8
2700	4.28 × 10 ⁻³	3813	75.5
3000	2.87 × 10 ⁻⁴	4638	93.3

本表中速度と厚さとの関係を圖示すれば圖 1 の如くであり、点火境界線の下及び左方は安全界にして其の上及び右方は危険界と言うことになる。

次に衝撃波の速度と厚さとの関係の理論式としては Taylor の研究があるが、それは速度が音波の速さを

僅かに越える程度の超音速の場合であり、爆発衝撃波の如き言わば超々音速の場合には適用されない。従つて此の様な現象に対する理論的取扱いは将来の研究に待つべきものである。

衝撃波の速度及び厚さに関する実験値

爆発衝撃波の速度及び厚さに関する実験値は僅少であるが、瞬間寫眞法や壓力時間関係の実験値から得られるものを以下記述する。

Payman and Woodhead⁹⁾によれば炭酸燐酸たる Celmonite 113g を空中懸吊爆発にての実験の結果は次の如くである。

	薬柱軸方向	側面方向
衝撃波の速度 C(m/s)	3040	1860
厚さ L(cm)	0.52	1.5

此の値を表 1 の値と比較するに軸方向はメタンガスへ点火の危険性があるが、側方向は安全である。

清水氏によればヘクソゼン 1g を空中懸吊爆発にて $C=1000$ m/s のとき $L=0.3$ cm を得た。これは小薬量たるため安全界に入る。

Gawthrop¹¹⁾は電氣雷管を銅管内にて爆発せしめ、試験抗道類似の実験にて爆発室の上下壁面よりの反射波を撮影して居るが、それによると衝撃波は $C=3000$ m/s にて $L=2.3$ cm にして反射波の $L=1$ cm である。これは危険界に入つて居る。

又清水氏の水中心爆発実験によればピクリン酸の薬量を種々に變更して爆心から 1m の距離に於ける衝撃波の壓力繼續時間は次の如くである。

薬量(g)	C(m/s)	壓力繼續時間(sec)	L(cm)
100	1500	1/20,000	7.5
1,700	1600	1/10,000	16
9,000	1900	1/6,000	32

即ち衝撃波の厚さは薬量と共に増大することを示している。此のことは定性的には氣體中に於ても言えることであつて、薬量が増加すればメタンガスへ点火し易くなる事實と一致する。

以上の諸実験値だけでは筆者の與えたメタンガス点火のための衝撃波の速度と厚さとの関係式 (7) の妥當性を検討するには不充分であるから、その徹底的検討のためには今後の実験の累積に期待せざるを得ない。

結 論

爆薬の爆発に伴う衝撃波の速度を C とし、厚さを L とするとき、9%CH₄-Air 混合ガスが此の衝撃波に依つて点火されるためには波の速度と厚さとの間に如何なる関係が存在すべきかを理論的に考察し、次の關

係式を誘導した。

$$L = \frac{4.169 \times 10^{12} C}{\left[T_1 + \frac{2\gamma}{(\gamma+1)^2} \cdot \frac{C^2 - a^2}{C_p} \left\{ 1 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a}{C} \right)^2 \right\} \right]^{14.67}}$$

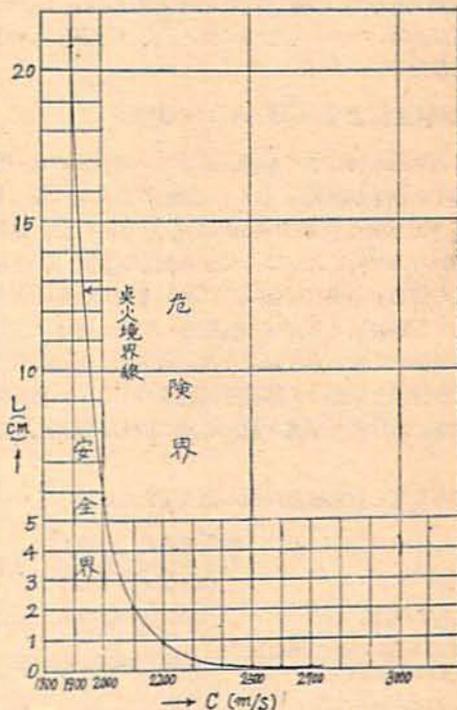
これを数値的に計算してメタンガス着火の危険界と安全界とを分ち、次に之を数種の実験値と比較検討した。

文 献

- 1) Perrot and Gawthrop: Ind. Eng. Chem., 19 (1927), 1293.
- 2) Bone, Newitt and Townend: Gaseous Combustion at High Pressure (1929) 317.
- 3) 鮎延: 火兵學會誌, 31 (昭 12) 316.
- 4) 黒澤: 炭礦技術叢書, 6, 發破と爆發 (昭 24) 10.
- 5) Naylor and Wheeler: Safety in Mines Research Board. paper No. 9.
- 6) 村田: 炭礦技術, 3, 9 (昭 23. 9 月號) 12.
- 7) Rüdberg: Artil Monatsh., (1916), 287. Schmidt: Z. Schiess-Spreng., 27 (1932), 149.
- 8) Taylor: Durand, Aerodynamic Theory Vol. II (1935), 218.
- 9) Payman and Woodhead: Proc. Roy. Soc., 163 (1937), 1575.
- 10) 清水: 火研報甲第 277 號 (昭 12).

- 11) Gawthrop: Explos. Eng. 12 (1934), 47.
- 12) 清水: 未發表.

圖 1 9%CH₄-Air の点火のための衝撃波の速度 (C) と厚さ (L) との関係



(第 2 報)

緒 言

曩に爆薬の爆發衝撃波によるメタン気空混合ガスの点火の問題を考察するに當り主としてガスの温度と点火時間の遅れとの関係を基礎として論じた¹⁾。然るに實際は衝撃波の温度の他に壓力も点火時間の遅れを短縮し、点火を容易ならしむる作用をなす。そこで本報告では温度、壓力の兩者を考慮してメタンガスの点火に関して考察することとする。

温度、壓力とメタンガスの点火との関係

Garner 及び Ham がメタン酸素混合ガスに就き温度、壓力を變えて火焰に対する点火遅れを研究した結果によれば、或範圍での壓力 P, 温度 T 及び点火遅れ θ の間の関係は Semenoff 式

$$P^n e^{-E/RT\theta} = \text{const} = A \dots\dots\dots (1)$$

に合致することを示して居る。

さて Naylor 及び Wheeler のメタン空氣混合ガスの点火温度と点火遅れとの関係の實驗値から log θ ~

$\frac{1}{T}$ 関係をグラフにすれば圖 1 の如く略 1250°K 附近を折點とする線が得られ、其の前後では綺麗な直線となる。

これより筆者は CH₄-Air 混合ガスの点火に對する壓力指數 n, 活性化エネルギー E, 恒數 A を次の如く算出した。

	1250°K 以下の場合	1250°K 以上の場合
n	2.05	1.8
E	28600	40700
A	$\frac{1}{7.73 \times 10^5}$	$\frac{1}{9.33 \times 10^7}$

此の n, E の値に関して別に Garner や Neumann の算出したものは次の如くである。

	Garner 及 Ham	Neumann
n	2.13	1.8
E	23610	41000

即ち活性化エネルギー E の値は Garner の場合は筆者の 1250°K 以下のときに近く Neumann の場合

は筆者の 1250°K 以上のときの値に殆んど等しい。温度 1250°K (=977°C) を境として活性化エネルギーが変ることは、CH₄ の酸化反応機構が約 1000°C 附近を境として變化するものと考えられる。

尚壓力指數 n に関しては H₂-Air の場合 Shtern 等に依れば $n=1.5$ となつて居るから CH₄-Air の場合と異なる。

衝撃波による CH₄-Air の點火

高速の衝撃波による爆発性混合ガスの點火の可能性に關する抽象的記述は多くの文献に見らるゝ所であるが、定量的な實驗や理論は殆んどなかつた。最近 Zel'dovich 等は H₂, CO, CS₂ の如き可燃性ガスと酸素との混合ガス中に彈速 2,000 m/s までの銃彈を打ち込んで衝撃波による點火の實驗を行つた。而して尖頭彈では點火しないが平頭彈では點火することから此の點火が彈體と氣體との摩擦熱に因るのでなく、平頭彈の前面に於ける衝撃波の壓縮作用に因ると結論して居る。

其の主なる實驗成績は次の通りである。

	點火のため の最小速度 (m/s)	衝撃波 の温度 (°K)	ρ/ρ_0
2 H ₂ +O ₂ +7 Air	1320	1420±70	4.2
2 CO+O ₂ (satd. with H ₂ O at 20°C)	1590	1420±50	6.0
CS ₂ 22%+O ₂ 78%	1330	1210±50	6.9

而して $v=1500\pm 150$ m/s の場合の點火遅れは $\theta=10^{-5}\sim 10^{-6}$ sec であることも確めた。

氏等の實驗に於て衝撃波の厚さに言及して居ないこと及び CH₄-Air に關する實驗が行われて居ないことは筆者の目的とする衝撃波に依る CH₄-Air の點火の問題の研究には不十分であるけれども、衝撃波だけによる爆発性ガスの點火のための最小速度を求めたことは此の方面の研究に大いに奇與し得るであろう。

CH₄ は前記の可燃性ガスより寧ろ點火しにくい性質があるから CH₄-Air を點火するための衝撃波の最小速度は恐らく 1600 m/s を越えるであろうと想像される。

さて CH₄-Air の點火に關し筆者の算出した活性化エネルギーと壓力指數とを用いて (1) 式を書けば

$$1250^\circ\text{K 以下で} \quad P_2^{2.65} e^{-25500/RT} \theta = \frac{1}{7.73 \times 10^5} \dots\dots\dots (2)$$

$$1250^\circ\text{K 以上では} \quad P_1^{1.8} e^{-30700/RT} \theta = \frac{1}{9.33 \times 10^7} \dots\dots\dots (3)$$

となる次に CH₄-Air 混合ガスの始めの状態を壓力 P₁, 温度 T₁, 密度 ρ_1 とし衝撃波内の壓力 P₂, 温度

T₂ とすれば衝撃波の速度を C する時

$$P_2 - P_1 = \frac{2 \rho_1}{\gamma + 1} (C^2 - a^2) \dots\dots\dots (4)$$

$$T_2 - T_1 = \frac{2 \gamma}{(\gamma + 1)^2} \cdot \frac{C^2 - a^2}{C_p} \left[1 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{a}{C} \right)^2 \right] \dots\dots\dots (5)$$

なる關係式がある (Rüdenberg) 但し此處に a は常温に於ける氣體中の音速である。

CH₄ の比熱としては International Critical Table 並びに之物理常數表の平均値として

$$C_p = 1.1 \quad \gamma = 1.127$$

を取り、9%CH₄-Air 混合ガスに就ては

$$C_p = 0.324, \quad \gamma = 1.362, \quad \rho = 0.125$$

となる。之等の値を用いて (4), (5) 式から衝撃波内の壓力, 温度が任意の速度 C に對して計算される。但し $a=340$ m/s, T₁=288°K, P₁=1 kg/cm² とする。

次に衝撃波の厚さを L とすればそれによる壓縮時間は

$$\frac{L}{C} = \theta \dots\dots\dots (6)$$

であり、此の θ 時間が CH₄-Air の點火遅れの時間以上であれば、その衝撃波によつて點火するわけである。従つて (6) 式の θ は最も小さいときでも點火遅れに一致して初めて點火の條件を満すことになる。故に (6) 式の θ を (1) 式の θ に代入すれば衝撃波面の壓力 P, 温度 T のときの CH₄-Air に點火するための波の速度 C, 波の厚さ L の關係式が次の如く得られる。

$$L = \frac{CA e^{E/RT}}{P^n} \dots\dots\dots (7)$$

此の (7) 式と (4), (5) 式並びに (2), (3) 式から衝撃波の任意の速度 C に對する壓力 P₂, 温度 T₂ 及び CH₄-Air 點火のための波の最小厚さ L を計算すれば表 1 の如くである。

C(m/s)	P ₂ (kg/cm ²)	T ₂ (°K)	L(cm)	
			(2) 式	(3) 式
1000	10.4	633	0.81 × 10 ⁵	1.82 × 10 ⁷
1200	15.0	793	5.08 × 10 ³	1.67 × 10 ⁴
1400	20.7	980	8.8	7.9 × 10
1600	27.0	1197	0.41	1.24
1800	34.2	1441	3.67 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻²
2000	42.2	1715	5.37 × 10 ⁻³	4.0 × 10 ⁻³
2200	51.2	2018	1.12 × 10 ⁻³	5.10 × 10 ⁻⁴
2400	60.9	2349	3.15 × 10 ⁻⁴	8.93 × 10 ⁻⁵
2600	71.5	2707	1.09 × 10 ⁻⁴	2.49 × 10 ⁻⁵
2800	83.0	3097	4.4 × 10 ⁻⁵	8.21 × 10 ⁻⁶
3000	95.2	3516	2.05 × 10 ⁻⁵	3.01 × 10 ⁻⁶

即ち CH_4 -Air 混合ガスが衝撃波によつて点火するための波の速度と厚さとの関係は (2) 式に従う場合と (3) 式に従う場合とで若干の差異がある。(2) 式によるときは波の速度 C が 1500 m/s 以下の場合波の厚さ L は相当厚くなければ点火せず。又 (3) 式に依るときは $C < 1600 \text{ m/s}$ の場合同じく波の厚さが相当厚くなければ点火しないことになり、その様に厚い衝撃波は氣體中では生じ難いから此の程度の速さ以下の衝撃波では点火は起らないと考えられる。

次に (2) 式と (3) 式による波の厚さ L の計算値の交点は略波の速度 $C=1900 \text{ m/s}$ の所にあり、それ以下の速度では (2) 式による L が小さいが、それ以上の速度では (2) 式による値が大きい。而して (2) 式 (3) 式ともに $C > 1800 \text{ m/s}$ では速度による厚さ L の変化は比較的小さい。尚厚さ L の変化の激しい部分を圖示すれば圖 2 の如くであつて不点火領域が線の左方であり、点火領域は右方になる。

以上は衝撃波に因る CH_4 -Air 混合ガスの点火の問題を定量的に考察したのであるが、衝撃波の速度と厚さに関する精密な実験値がないので現在までの所筆者の誘導した式 (7) 又は (2), (3) 等の妥當性に関する検討が行われ難い。

結 論

1. CH_4 -Air 混合ガスの点火のための活性化エネルギーは 1250°K 以下にて $28,600 \text{ cal/mol}$, 1250°K 以下にて $40,700 \text{ cal/mol}$ である。
2. 衝撃波の速度 C , 壓力 P , 温度 T のとき CH_4 -Air が点火するためには波の厚さ L が次式に従わねばならぬ。

$$L \geq \frac{CA_0 e^{E/RT}}{P^n}$$

3. 此の式を 9% CH_4 -Air に就き計算し、此の混合ガスが点火するためには衝撃波の速度が 1600 m/s 以上であるべきことを推論した。

尚、本研究に於ける数値計算は日本油脂株式会社武豊工場研究課の佐藤雄宣君が行つたものであることを記し、此處に感謝の意を表する。

文 献

- 1). 村田 炭礦技術第 4 巻 11 號 1~3 頁「炭礦爆薬についての一考察」
- 2) Garner and Ham, Proc. Roy. Soc., London, A 170 (1939) No. 940, 80~101.
- 3) Naylor and Wheeler, S. M. R. B., paper No. 9.

- 4) Shtern, Kravets and Sokolik. Acta Physicochim, U. R. S. S. 8, 461; J. Phys. Chem. U. S. S. R. 11 (1938) 706.
- 5) Zel'dovich and Shlyapintokh, Doklady Akad. Nauk., S. S. S. R. 65 (1949) 871.
- 6) Rüdénberg, Artill. Monatsh., (1916) 287. Schmidt. Z. S. S. 27 (1932) 149.

圖 1 $\log \theta \sim \frac{1}{T}$ 關係

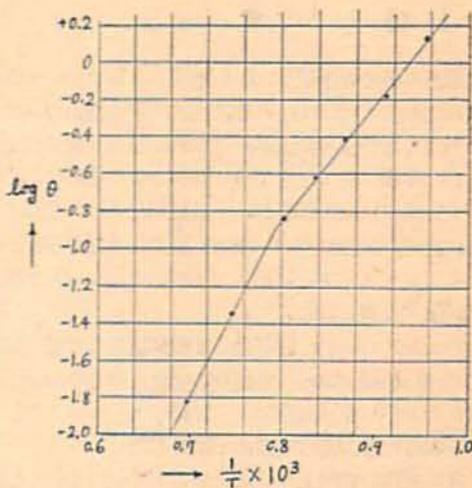


圖 2 CH_4 -Air 混合ガスの点火のための衝撃波の速度と厚さとの關係

