

## 報 文

## メタンガスの燃焼爆発に関する擴散論的研究

(昭和25年1月19日受理)

村 田 勉・田 中 一 三

(日本油脂株式会社武豊工場)

## I 諸 言

メタンガスの空気中に於ける燃焼や爆発の問題は炭酸保安の見地から実質的重要性を有するばかりでなく炭化水素の燃焼機構と云う化学反応論上の重要性をも有する。又我々が炭酸燃焼を研究するに当つては燃焼中に埋り込む消焰剤や滅焰剤の機能を考究しなければならぬがその為にもメタンガスの燃焼機構を知る必要がある。

然し乍らメタン(一般的に炭化水素)の燃焼機構は未だ完全に解明されているわけではない。然しメタン酸化の連鎖反応の場合の連鎖担体はホルムアルデヒドと酸素分子との衝突により生ずるとなす説は現在最も有力であるから此の説を一応正しいと考え、反応が連鎖分岐をなしつつ拡散進行すると仮定してメタン酸化反応の伝播を此処に考察して見たいと思う。

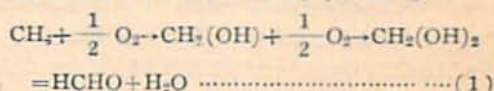
メタン空気混合ガスの点火源としては火焰、加熱、電気スパーク、急激なる圧縮の4種が主なるものであり、それらに関しては多数の研究報告が発表されているにも拘らず、数式化した定量的なものが少い。此の中急激なる圧縮による点火としての爆発衝撃波によるメタンガスの点火条件の問題は筆者が衝撃波の圧力及び市とガスの点火遅れとの関係式を誘導したことにより或る解決が与えられた。然しそれは点火並に爆発の条件が満される場合の研究であつて何等かの原因で混合ガスが局部的に点火されてから爆発に至る途中の過程の考察ではなかつたので、本研究ではその過程のみを問題としてメタンガス燃焼の際の連鎖担体の時間的空間的变化を論じ、最後に炭酸燃焼の消焰剤の機能につき考察を加えることとする。

## II メタンガスの燃焼機構

炭化水素の燃焼の初期段階の機構は未だ論争の余地ある問題である。二つの主なる理論は水酸化説(hydroxylation theory)と過酸化説(oxidation

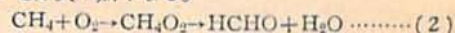
theory)であるが両説とも尚多くの改変を受ける可能性がある。

水酸化説は Bone が提唱し其の後多くの人がそれを発展せしめたものであつて、此の説は炭化水素分子に OH 基を逐次導入して、燃焼の初期段階が継続するとする。例えばメタンの場合には次の如くなる。



即ちホルムアルデヒドと水とになるが此の HCHO は更に種々に変化する。

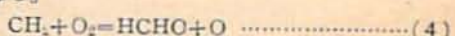
過酸化説は Callender が始めに示唆して Egerton<sup>3)</sup>その他により発展したものであるが、それに依れば充分のエネルギーを有する炭化水素分子が瞬間的に高エネルギーの酸素分子と結合して高エネルギー状態の一時的過酸化物を形成する。次にそれがアルデヒドと水とに分解する。そして此等の分子の有するエネルギーは燃焼過程を継続させることが出来ると云う。例えばメタンでは次の如くなる。



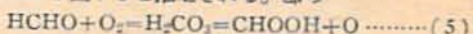
此等の説は多くの人々により論議されているが、Norrish<sup>4)</sup>は水酸化説を次の如く変形した。即ち炭化水素は原子状酸素と反応して始めに complex  $\text{RCH}_2\text{O}$  を形成し、それが  $\text{RCH}$  基と  $\text{H}_2\text{O}$  とに分解する。即ちメタンの場合には次の如くなる。



此の  $\text{CH}_2$  基が酸素と反応してアルデヒドと原子状酸素になる。

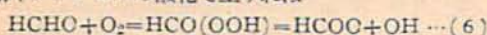


故に連鎖は  $\text{CH}_2$  と  $\text{O}$  とにより交互に運ばれる。酸素原子は始めに何等かの原因でアルデヒドが酸化されて過酸化物となり、それが酸と原子状酸素とに分解することにより生ずると推定される。即ち

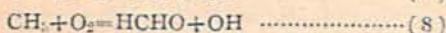
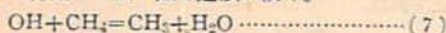


又 von Elbe and Lewis によれば OH 基が次の

如くアルデヒドの酸化で生ずれば



メタンに作用して次の如く連鎖が続く。



即ちこれは OH 基と CH<sub>3</sub> 基とにより連鎖反応が伝播するとなすわけである。更に又 Walsh は此の von Elbe and Lewis の炭化水素の燃焼機構に対する考えを種々批判しているが、それでもメタンの場合には HCHO が CH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> から生ずるとなす点は同じである。

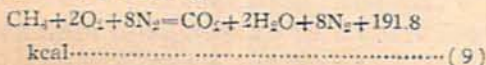
斯くて我々はメタンの酸化の際の連鎖担体の濃度は HCHO の濃度に比例して増加すべきものであることを知る。即ち連鎖担体は HCHO と O<sub>2</sub> との分子衝突により生成するとすれば連鎖生成の速度は O<sub>2</sub> と HCHO との濃度の 1 乗に正比例するわけである。従つて HCHO の濃度変化に就て考察することが直ちに連鎖担体の濃度変化を研究することになるので筆者等は以下に HCHO の拡散による酸素分子との衝突を考察して CH<sub>4</sub> の燃焼伝播の問題を論ずることとする。

さて上述の燃焼反応機構並に別の爆発生成のための熱力学的流体力学的条件を考慮することによりメタン空気混合ガスが点火されてから爆発に至る過程に対し我々は次の如く概言することが出来る。即ち混合ガスが先づ最初に何等かの原因で局部的に点火され酸化反応が開始されると逐次連鎖反応により反応速度が増大し、之に伴い反応熱の発生も多量となり、それにより発熱反応としての自己加速が起り熱爆発に転化するであろう。メタンガスの燃焼爆発の問題を解くには連鎖分岐反応と熱爆発との両者を考慮して研究を進めて行かなければならぬと考えられるが以下まづ前者につき反応の連鎖担体の濃度に関する微分方程式を導き、次にそれを種々の場合につき数学的厳密さを失わぬ様にして解き、最後に燃焼から爆発への移行を考察して見る。

### III メタン酸化反応の連鎖担体濃度変化の基礎方程式

メタンガスの酸化反応の連鎖担体は前節によりホルムアルデヒドと酸素との濃度に比例して生成すると考えて差支えないから 9%CH<sub>4</sub>-air の混合気体に就きホルムアルデヒドが先づ何等かの原因により生じて、それが逐次拡散して連鎖反応的にメタンの酸化が進行するとする。

始めのガス組成を次の如くすれば反応終結後は右辺となるべきものである。



此の左辺の 1 cc 中の全分子数を  $N_0$  とし或瞬間に於けるホルムアルデヒドの分子数を  $n$  とすれば酸素分子数は  $\left(\frac{2}{11}N_0 - n\right)$  となる。而して HCHO と O<sub>2</sub> との分子衝突の中で衝突エネルギーが活性化エネルギー以上となる衝突のみが連鎖生成に役立つ。此の有効衝突数を  $Z_c$  とすれば HCHO の拡散係数を  $D$  とするとき HCHO の濃度変化は次の如く表わされる筈である。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = DV^2n + Z_c \cdots (10)$$

而して HCHO と O<sub>2</sub> との全衝突数を  $Z$  とすれば

$$Z_c = Z e^{-\frac{E}{RT}} \cdots (11)$$

$$Z = 2n \left( \frac{2}{11}N_0 - n \right) \sigma^2 \sqrt{2\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \cdots (12)$$

である。但し  $\sigma$  は HCHO と O<sub>2</sub> との平均分子直径であり  $M_1$  は HCHO の分子量、 $M_2$  は O<sub>2</sub> の分子量である。

(11), (12) を (10) 式に代入すれば一次元即ち平面燃焼波の場合次の如くなる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \alpha n - \beta n^2 \cdots (13)$$

但し此処に

$$\alpha = \frac{4}{11} N_0 \sigma^2 \sqrt{2\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdots (14)$$

$$\beta = 2\sigma^2 \sqrt{2\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdots (15)$$

此の(13)式は CH<sub>4</sub> の酸化の場合に於ける HCHO の濃度変化従つて連鎖担体の濃度変化を表わす基礎式であるが、類似の気体反応の場合にも適用され得る。(13)式は非線型微分方程式であるから一般的に解くことは困難である。

次に問題を三次元とし反応の起点から球対称的に反応が進行するとすれば、その起点を原点とする球座標  $(r, \theta, \phi)$  にて系を表わすとき、 $\theta, \phi$  に関する微分は零となるから任意の点  $r$  に於ける連鎖担体の濃度の変化は(13)式と同様にして次の如くなる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \alpha n - \beta n^2 \cdots (16)$$

此の式を変形して

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + (\alpha - \beta n)n \cdots (16')$$

として右辺の第 2 項中の  $(\alpha - \beta n)$  を見るに(14), (15)式を比較して明かな様に  $n$  が  $N_0$  に比し小さいときは  $\beta n$  は  $\alpha$  に対し無視して差支えない。而して反応の初期には  $n \ll N_0$  であるから(16')は次の如くなる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) + \alpha n \cdots (17)$$

尚又三次元の場合には有効衝突数  $Z_e$  は (11) 式の代りに

$$Z_e = Z \left( 1 + \frac{E}{RT} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (11)'$$

であるから (16) 式中の  $\alpha, \beta$  は次の如くなる。

$$\alpha = \frac{4}{11} N_0 \sigma^2 \sqrt{2\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \cdot \left( 1 + \frac{E}{RT} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14)'$$

$$\beta = 2\sigma^2 \sqrt{2\pi RT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \cdot \left( 1 + \frac{E}{RT} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (15)'$$

一般に反応速度論的取扱いは前の (11) 式が多く使われているが筆者等は此の (11)' 式を有効衝突数の計算に使用することとする。

#### IV 三次元の場合の反応の進行

此の問題は次の如くして解き得る。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{\gamma} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} (n\gamma) + \alpha n \quad (17)$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial t} (n\gamma) = D \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} (n\gamma) + \alpha (n\gamma) \quad (17)'$$

そこで改めて  $n\gamma = u$  と置けば (17)' は次の如くなる。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial \gamma^2} + \alpha u \quad (18)$$

ここで境界条件並に初期条件を次の如く考えておく

$$\left\{ \begin{array}{l} (u)_{\gamma=0} = \text{有限} \quad \text{即ち} \quad (u)_{\gamma=0} = 0 \quad (19) \\ (u)_{t=0} = f(\gamma) \quad \text{即ち} \quad (u)_{t=0} = \gamma f(\gamma) \quad (20) \end{array} \right.$$

(19) は反応開始点即ち点火の位置で連鎖担体の濃度が有限であることを示し、(20) は反応の開始時刻にその濃度が場所の或る函数として与えられることを意味する。

今 (18) 式を解くために  $u = R(\gamma)T(t)$  として変数分離を行い与えらるべき任意定数を便宜上  $\alpha - Dk^2$  とおく。即ち  $\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{R} \frac{d^2 R}{d\gamma^2} + \alpha \equiv \alpha - Dk^2$

此れを解けば特解として

$$T = e^{(\alpha - Dk^2)t}, \quad R = A \sin k\gamma$$

$$\text{即ち} \quad u = A e^{(\alpha - Dk^2)t} \sin k\gamma \quad (21)$$

が得られる。尚  $R(\gamma)$  の解の中で Cosine  $\alpha$  項は条件 (19) から棄却される。 $k$  は任意定数であるため (18) の一般解として (21) を書き直せば

$$u = \sum_{k=0}^{\infty} A_k e^{(\alpha - Dk^2)t} \sin k\gamma \\ = e^{\alpha t} \int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} A(k) \sin k\gamma dk \quad (22)$$

が得られる。

次に此の (22) 式が (20) なる初期条件を満足しなければならぬからその条件を入れる。(22) 式に於て  $t=0$  とすれば

$$(u)_{t=0} = \int_0^{\infty} A(k) \sin k\gamma dk \quad (23)$$

一方 (20) 式を Fourier 積分で表せば

$$(u)_{t=0} = \gamma f(\gamma) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) \sin k\gamma \sin k\lambda d\lambda \quad (24)$$

$$= \int_0^{\infty} \left[ \int_0^{\infty} \frac{2}{\pi} \lambda f(\lambda) \sin k\lambda d\lambda \right] \sin k\gamma dk \quad (25)$$

従つて (23) と (25) と比較して (23) 式の  $A(k)$  としては (25) 式の中の大括弧内を採れば良いことがわかる。即ち (18) 式の解としては

$$u = \frac{2}{\pi} e^{\alpha t} \int_0^{\infty} dk \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) e^{-Dk^2 t} \sin k\gamma \sin k\lambda d\lambda \quad (26)$$

を採ればよい。此の (26) 式を積分するために次の如く変形する。

$$u = \frac{2}{\pi} e^{\alpha t} \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) d\lambda \int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} \sin k\gamma \sin k\lambda dk \\ = \frac{1}{\pi} e^{\alpha t} \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) d\lambda \int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} [\cos k(\gamma - \lambda) - \cos k(\gamma + \lambda)] dk \quad (27)$$

此処で

$$\int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} \cos k(\gamma - \lambda) dk = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Dt}} e^{-\frac{(\gamma - \lambda)^2}{4Dt}}$$

及び

$$\int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} \cos k(\gamma + \lambda) dk = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{Dt}} e^{-\frac{(\gamma + \lambda)^2}{4Dt}}$$

なることを考慮すれば (27) 式は

$$u = \frac{e^{\alpha t}}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) \left( e^{-\frac{(\gamma - \lambda)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(\gamma + \lambda)^2}{4Dt}} \right) d\lambda \quad (28)$$

即ち  $n$  に変えて

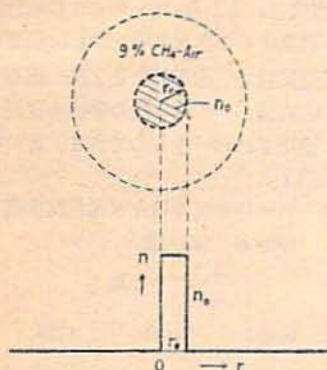
$$n = \frac{e^{\alpha t}}{2\gamma\sqrt{\pi Dt}} \int_0^{\infty} \lambda f(\lambda) \left( e^{-\frac{(\gamma - \lambda)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(\gamma + \lambda)^2}{4Dt}} \right) d\lambda \quad (29)$$

此れが (19), (20) なる条件を満足する (17) の一般解である。此の (29) 式から反応の始めの連鎖担体の濃度の分布  $f(\gamma)$  が与えられれば、任意の距離  $\gamma$ , 任意の時間  $t$  に於けるその濃度  $n$  が計算出来るわけである。

さて筆者等は先づ攪乱なき条件下のメタンガス点火の問題を論じようとするものであるから、例えば電気火花で混合ガスが点火され、ガスの容器は相当大きく

て器壁からの衝撃波や音波の如き圧力波の反射の影響などがない場合である。此の様な場合には電気火花の通路にだけ先づ一定濃度の連鎖担体が生ずると考えるのが妥当であるから図1の如く初期条件を置く。

図1 火花の間の連鎖担体の濃度



$$(n)_{t=0} = f(\gamma) = n_0 \quad (0 \leq \gamma \leq \gamma_0) \\ = 0 \quad (\gamma_0 < \gamma < \infty) \quad \dots\dots\dots (30)$$

従つて (29) 式の  $f(\lambda) = n_0$  とし積分限界を 0 から  $\gamma_0$  までとすれば (29) 式は次の如くなる。

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha t}}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \int_0^{\gamma_0} \lambda e^{-\frac{(\gamma-\lambda)^2}{4Dt}} d\lambda - \int_0^{\gamma_0} \lambda e^{-\frac{(\gamma+\lambda)^2}{4Dt}} d\lambda \right\} \quad \dots\dots\dots (31)$$

右辺の第1項では  $\beta = \frac{\lambda-\gamma}{2\sqrt{Dt}}$ , 第2項では

$$\beta = \frac{\lambda+\gamma}{2\sqrt{Dt}} \text{ と置いて変数を } \lambda \text{ から } \beta \text{ に変えれば}$$

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha t}}{\sqrt{\pi} \gamma} \left\{ \int_{-\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}} (\gamma+2\sqrt{Dt}\beta) e^{-\beta^2} d\beta - \int_{\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}} (-\gamma+2\sqrt{Dt}\beta) e^{-\beta^2} d\beta \right\} \quad \dots\dots\dots (32)$$

即ち

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha t}}{\gamma\sqrt{\pi}} \left\{ \gamma \left( \int_{-\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta + \int_{\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta \right) + 2\sqrt{Dt} \left( \int_{-\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}} \beta e^{-\beta^2} d\beta - \int_{\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}} \beta e^{-\beta^2} d\beta \right) \right\} \quad \dots\dots\dots (33)$$

右辺を計算するに先づ

$$\gamma \left( \int_{-\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta + \int_{\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta \right) \\ = \frac{\gamma\sqrt{\pi}}{2} \left[ \phi\left(\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) - \phi\left(-\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) \right. \\ \left. + \phi\left(\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) - \phi\left(\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

但し

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx \text{ なる誤差函数である。}$$

これは奇函数であるから第2項と第4項は消えて

$$= \frac{\gamma\sqrt{\pi}}{2} \left[ \phi\left(\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) + \phi\left(\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]$$

次に (33) 式の第2項は

$$2\sqrt{Dt} \left( \int_{-\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}} \beta e^{-\beta^2} d\beta - \int_{\frac{\gamma}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}} \beta e^{-\beta^2} d\beta \right) \\ = -2\sqrt{Dt} e^{-\frac{\gamma_0^2+\gamma^2}{4Dt}} \sin h\left(\frac{\gamma_0\gamma}{2Dt}\right)$$

となるから結局 (33) 式は

$$\frac{n}{n_0} = e^{\alpha t} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \phi\left(\frac{\gamma_0-\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) + \phi\left(\frac{\gamma_0+\gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] - \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{\gamma_0^2+\gamma^2}{4Dt}} \sin h\left(\frac{\gamma_0\gamma}{2Dt}\right) \right\} \quad \dots\dots\dots (34)$$

となる。此が境界条件 (19) と初期条件 (23) とを満足する (17) 式の一般解である。此の (34) 式により反応を支配する物質の拡散係数  $D$  がわかり衝突数  $\alpha$  がわかつて居れば始めの連鎖担体の濃度  $n_0$  が与えられる時任意の点  $\gamma$  に於ける任意の時間  $t$  を経過した後の連鎖担体の濃度  $n$  が計算され得る。

仍て 9%CH<sub>4</sub>-air 即ち CH<sub>4</sub>+2O<sub>2</sub>+8N<sub>2</sub> につき各時間毎の  $n$  の分布を (34) 式から計算して見る。

先づ (14)' 式から HCHO と O<sub>2</sub> との有効衝突数を算出しなければならないが: HCHO+O<sub>2</sub>=CHO+HO<sub>2</sub> なる反応の活性化エネルギーは Harding and Norrish によれば  $E=39,000$  cal であり, 又 Naylor and Wheeler によれば  $E=39,000$  cal であり, 又 Naylor and Wheeler によれば 9%CH<sub>4</sub>-air の点火遅れが 0.3 sec の時温度 900°C で点火されるから  $T=1173^\circ\text{K}$  として計算する。

又気体定数  $R=8.3\times 10^7$  erg, 1 cc 中の分子数  $N_0=2.69\times 10^{19}$ , HCHO の分子直径  $\sigma_1=3.3\times 10^{-8}$  cm, O<sub>2</sub> の直径  $\sigma_2=3.0\times 10^{-8}$  cm, HCHO 及び O<sub>2</sub> の分子量  $M_1=30$ ,  $M_2=32$  とすれば

$$\alpha = \frac{4}{11} N_0 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_1 + M_2}} \cdot \left(1 + \frac{E}{RT}\right) e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$= 1680 \text{ per sec}$$

となる。次に拡散係数  $D$  に就いては

$$D = \frac{1}{3\pi N_0 \sigma^2} \sqrt{\frac{RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)}$$

$$= 0.216 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

である。

(34)式を数値算に便利な様に変形して

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\alpha t} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \phi\left(\frac{\gamma_0 - \gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) + \phi\left(\frac{\gamma_0 + \gamma}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] - \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left[ e^{-\frac{(\gamma - \gamma_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(\gamma + \gamma_0)^2}{4Dt}} \right] \right\} \dots (34)'$$

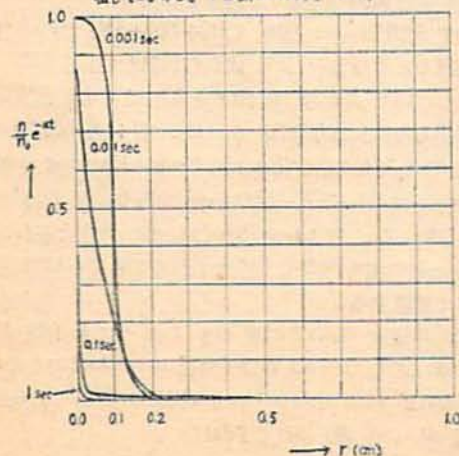
とし、これから  $t=0.001 \sim 1.0 \text{ sec}$  間の  $n/n_0$  の値を初期条件  $\gamma_0 \leq 0.1 \text{ cm}$  にて  $n=n_0$  として計算すれば表1の如くなる。

表1 反応開始より各時間毎の連鎖担体濃度の分布 (三次元  $\gamma_0=0.1 \text{ cm}$ )

|          |      | $\frac{n}{n_0} e^{-\alpha t}$ の値 |         |         |         |
|----------|------|----------------------------------|---------|---------|---------|
| $\gamma$ | $t$  | 0.001                            | 0.01    | 0.1     | 1.0     |
| 0.00     | 0.00 | 1.00000                          | 0.87191 | 0.36961 | 0.12096 |
| 0.02     | 0.00 | 0.99968                          | 0.47351 | 0.02654 | 0.00107 |
| 0.05     | 0.00 | 0.98265                          | 0.41288 | 0.02465 | 0.00072 |
| 0.10     | 0.00 | 0.41700                          | 0.23910 | 0.02464 | 0.00074 |
| 0.20     | 0.00 | 0.00000                          | 0.02288 | 0.01742 | 0.00052 |
| 0.50     | 0.00 | -                                | 0.00000 | 0.00000 | 0.00022 |
| 1.00     | 0.00 | -                                | -       | -       | 0.00005 |
| 2.00     | 0.00 | -                                | -       | -       | 0.00000 |

図2 各時間毎の連鎖担体の濃度分布 (三次元の場合)

値は  $t=0$  のとき  $r \leq 0.1 \text{ cm}$  に於て  $n=n_0$



これは例えば電気スパークの如き点源に近い反応開始の場合に連鎖担体が拡散により伝播する様相を示すものである。他の場合と比較するためにその状況を後に図に示す。

次に爆薬の爆発によつて点火される様な場合には点源でなくもつと大きな半径で反応が開始する。例えば或る炭酸爆薬に就いて筆者の前に求めたものは距離  $9.4 \text{ cm}$  で点火されるから  $\gamma_0=10 \text{ cm}$  の場合に就いても  $n/n_0$  を計算することとする。これは爆薬の安全度を検する坑道試験で臼砲発射にせよ吊し爆発にせよメタンガスの点火源が  $10 \text{ cm}$  位の半径の球面と考えられる場合に適用され得べきものである。此の場合の計算値を表に示す。

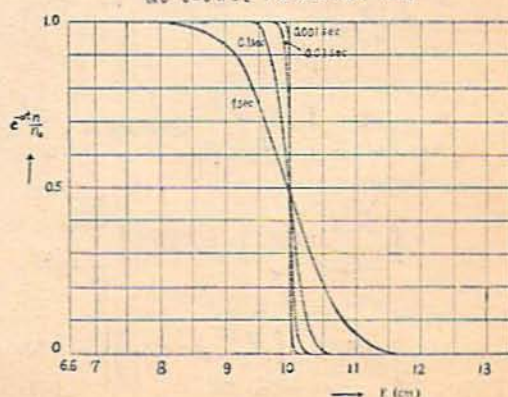
表2  $\gamma_0=10 \text{ cm}$  の場合の連鎖担体濃度の分布 (三次元)

|          |      | $\frac{n}{n_0} e^{-\alpha t}$ の値 |         |         |         |
|----------|------|----------------------------------|---------|---------|---------|
| $\gamma$ | $t$  | 0.001                            | 0.01    | 0.10    | 1.0     |
| 5.0      | 0.00 | -                                | -       | -       | 1.00000 |
| 7.0      | 0.00 | -                                | -       | -       | 1.00000 |
| 8.0      | 0.00 | -                                | -       | -       | 0.99852 |
| 9.0      | 0.00 | -                                | -       | 1.00000 | 0.92674 |
| 9.5      | 0.00 | -                                | 1.00000 | 0.99157 | 0.74997 |
| 9.8      | 0.00 | -                                | 0.99903 | 0.82692 | 0.59497 |
| 9.9      | 0.00 | 1.00000                          | 0.93513 | 0.67739 | 0.54428 |
| 10.0     | 0.00 | 0.49917                          | 0.49738 | 0.49170 | 0.47375 |
| 10.1     | 0.00 | 0.00000                          | 0.06323 | 0.31783 | 0.41382 |
| 10.2     | 0.00 | -                                | 0.00093 | 0.16272 | 0.35598 |
| 10.5     | 0.00 | -                                | 0.00000 | 0.00752 | 0.20467 |
| 11.0     | 0.00 | -                                | -       | 0.00000 | 0.05697 |
| 12.0     | 0.00 | -                                | -       | -       | 0.00096 |
| 13.0     | 0.00 | -                                | -       | -       | 0.00000 |
| 15.0     | 0.00 | -                                | -       | -       | 0.00000 |

此の状況は図3に示す。

図3 各時間毎の連鎖担体の濃度分布 (三次元の場合)

値は  $t=0$  のとき  $r \leq 10 \text{ cm}$  に於て  $n=n_0$



## V 直接連鎖担体が生成する場合

次に混合ガス内で例えば水素酸素の場合の如く、或条件下で中性分子たる  $H_2$  と  $O_2$  とから、直接連鎖担体たる OH 基が自然に生成される様な場合を考察しよう。此の場合の連鎖の生成速度を  $I_0$  とすれば (17) 式に是れを加えて

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (n\gamma) + \alpha n + I_0 \quad (35)$$

なる基礎方程式を得る。此れを解くために先づ次の如く置く。

$$\alpha n + I_0 = \alpha m$$

さすれば (35) 式は次の如くなる。

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{D}{\gamma} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (m\gamma) + \alpha (m\gamma) \quad (36)$$

これは式 (17)' と同一の式であるから前述の如き境界及び初期条件の場合には、解  $m$  は (34) 式と同形であり、結局 (35) の解としての  $n$  は次の如くなる。

$$\frac{n + \frac{I_0}{\alpha}}{n_0 + \frac{I_0}{\alpha}} = e^{\alpha t} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \phi \left( \frac{\gamma_0 - \gamma}{2\sqrt{Dt}} \right) + \phi \left( \frac{\gamma_0 + \gamma}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] - \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{\gamma_0^2 + \gamma^2}{4Dt}} \sinh \left( \frac{\gamma_0 \gamma}{2Dt} \right) \right\} \quad (37)$$

即ち、(35) 式の解も容易に求められるのである。此の (37) 式による  $n$  の変化は (34) 式による  $n$  の変化と同様であるから (34) 式で議論をすればよい。

## VI 一次元の場合の反応の進行

此の場合には (13) 式に於て  $\beta n$  が  $\alpha$  に比しずつと小さいとして

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \alpha n \quad (38)$$

となる。そこで初期及び境界条件を前の場合の如く

$$(n)_{t=0} = f(x) \quad (39)$$

$$(n)_{x=0} = \text{有限} \quad (40)$$

として此等の条件を満足する一般解を求めれば (4) の場合と類似のやり方で次の如く解が得られる。

$$n = \frac{e^{\alpha t}}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty f(\lambda) \left( e^{-\frac{(x+\lambda)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x-\lambda)^2}{4Dt}} \right) d\lambda \quad (41)$$

今実際の場合として図4の如く  $x=x_0$  まで  $n=n_0$  から反応が出發するとする。

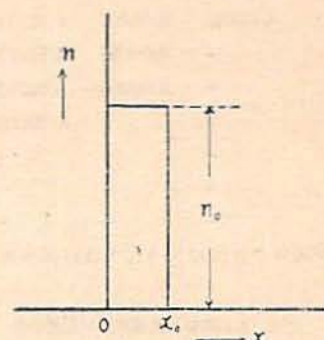
即ち

$$\begin{cases} n=n_0 & (0 < x \leq x_0) \\ =0 & (x < 0) \end{cases} \quad (42)$$

として (41) に代入し変形して行けば最後に  $n$  は次の如くして得られる。

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha t}}{2} \left\{ \phi \left( \frac{x+x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - \phi \left( \frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (43)$$

図4 反応開始時の連鎖担体の濃度



但し

$$\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\beta^2} d\beta$$

此の (43) 式が求むる (38) 式の解である。(43) 式と前の三次元の場合の解 (34) 式と比較するに基き似ているが、三次元の場合には、双曲線関数の項があるが一次元にはそれがない。此の場合にも三次元の場合と同様にして (43) 式につき数値計算を施せば、表3及び表4の如くなる。

表3 反応開始点  $x_0=0.1$  cm の場合の連鎖担体の濃度分布

(一次元、 $t=0$  のとき  $x_0 \leq 0.1$  で  $n=n_0$  とする)

| $x$  | $\frac{n}{n_0} e^{-\alpha t}$ の値 |         |         |         |
|------|----------------------------------|---------|---------|---------|
|      | 0.001                            | 0.01    | 0.10    | 1.0     |
| 0.00 | 1.00000                          | 0.87191 | 0.36961 | 0.12096 |
| 0.02 | 0.99993                          | 0.55451 | 0.36879 | 0.12078 |
| 0.05 | 0.99190                          | 0.76659 | 0.35988 | 0.12077 |
| 0.10 | 0.50000                          | 0.49904 | 0.33225 | 0.11951 |
| 0.20 | 0.00000                          | 0.06404 | 0.24101 | 0.11551 |
| 0.50 | -                                | -       | 0.00603 | 0.08639 |
| 1.00 | -                                | -       | 0.00000 | 0.03833 |
| 2.00 | -                                | -       | -       | 0.00124 |

表4 反応開始点  $x_0=10$  cm の場合の連鎖担体の濃度分布

(一次元  $t=0$  のとき  $x_0 \leq 10$  で  $n=n_0$  とする)

| $x$ | $\frac{n}{n_0} e^{-\alpha t}$ の値 |      |         |         |
|-----|----------------------------------|------|---------|---------|
|     | 0.001                            | 0.01 | 0.10    | 1.0     |
| 5.0 | -                                | -    | -       | 1.00000 |
| 7.0 | -                                | -    | -       | 1.00000 |
| 8.0 | -                                | -    | -       | 0.99882 |
| 9.0 | -                                | -    | 1.00000 | 0.93589 |

|      |         |         |         |         |
|------|---------|---------|---------|---------|
| 9.5  | -       | 1.00000 | 0.99205 | 0.77662 |
| 9.8  | -       | 0.99905 | 0.83225 | 0.61951 |
| 9.9  | 1.00000 | 0.93596 | 0.68486 | 0.56048 |
| 10.0 | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 | 0.50000 |
| 10.1 | 0.00000 | 0.06404 | 0.32514 | 0.43952 |
| 10.2 | -       | 0.00095 | 0.16775 | 0.38049 |
| 10.5 | -       | 0.00000 | 0.00795 | 0.22338 |
| 11.0 | -       | -       | 0.00000 | 0.06411 |
| 12.0 | -       | -       | -       | 0.00118 |
| 13.0 | -       | -       | -       | 0.00000 |
| 15.0 | -       | -       | -       | 0.00000 |

表3及び表4の状況は夫々図5及び図6に示す。

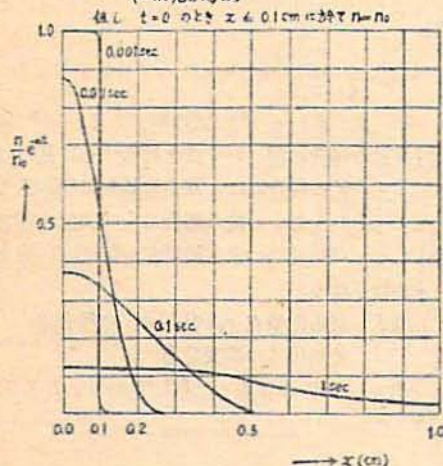
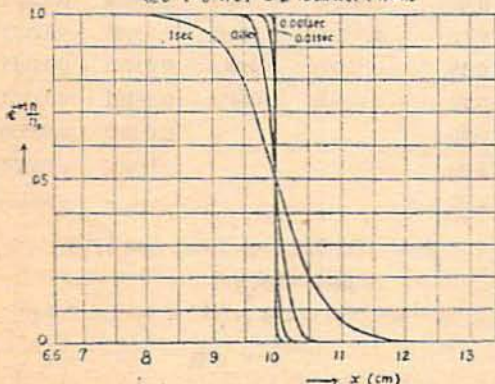
図5 各時間毎の連鎖担体の濃度分布  
(一次元の場合)  
但し  $t=0$  のとき  $x=0.1\text{cm}$  に於て  $n=n_0$ 図6 各時間毎の連鎖担体の濃度分布 (一次元の場合)  
但し  $t=0$  のとき  $x=10\text{cm}$  に於て  $n=n_0$ 

図2と図5と比較するに反応開始位置が原点から0.1 cmのとき即ち点源に近いときは、三次元の場合是一次元の場合に比し極めて急速に拡散する。然るに図3と図6とを比較すれば、反応開始領域が大きく10 cm半径程度のときは三次元と一次元との間に大差

がない。従つて始めに比較的大きな空間が点火される様な場合には、三次元の問題も一次元として取扱つて大過ないことになる。

## VII メタンガスの燃焼速度

気体の燃焼波は、熱伝導と拡散の過程で伝播するものであり、爆震波はその波の中の高圧縮下の化学反応エネルギーで支持される衝撃波である。

本章に於ては9%CH<sub>4</sub>-airの混合気体中の燃焼速度を求めるのであるが、熱伝導の速度は拡散速度より小さいから、筆者等は前章の拡散式による連鎖担体の伝播速度により定まると考える。即ち或程度反応開始空間が大きいときは(43)式に於ける  $n/n_0$  の値が1なる点の伝播速度を求めればよい。

即ち

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{-at}}{2} \left\{ \phi \left( \frac{x+x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - \phi \left( \frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} = 1 \dots (44)$$

から  $(x-x_0)$  と  $t$  の関係を求めることに着目する。此の式に於て例えば  $x_0=10\text{ cm}$  のときは  $t < 1.0\text{ sec}$  の時間内では  $\frac{1}{2}\sqrt{Dt} > 1.076$  であるから右辺の括弧内の第一項は  $\phi(1.076 \times 10) \approx 1.0000$  で殆んど1になると考えてよい。従つて  $t=1.0$  の条件では(44)式は変形されて

$$\phi \left( \frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) = 1 - 2e^{-at} \dots (45)$$

となる。これから反応の初期に於ける各時間毎の  $n/n_0=1$  なる反応面の位置  $(x-x_0)$  とその点迄の速度  $(x-x_0)/t$  を求めれば表5の如くなる。

表5 点火原点からの燃焼波の速度変化

| $t\text{ sec}$ | $x-x_0$   | 速度 cm/sec |
|----------------|-----------|-----------|
| 0.0001         | -0.000667 | -6.67     |
| 0.0002         | -0.000527 | -2.64     |
| 0.000413       | 0.00000   | 0.00      |
| 0.0005         | 0.00243   | 4.86      |
| 0.001          | 0.0185    | 18.5      |
| 0.002          | 0.0532    | 26.6      |
| 0.005          | 0.167     | 33.4      |
| 0.01           | 0.379     | 37.9      |

本表の結果で甚だ興味あることは、反応開始後燃焼波面が一旦収縮して再び膨張し始めることである。即ち0.000413 sec以内では反応開始面に於ける連鎖担体の濃度は、始めの濃度より減少し、続いて元に戻り然る後外方へ濃度が増加することになる。此れは燃焼初期の極めて微小時間の間には拡散による連鎖担体の濃度稀薄化が連鎖分岐の速度より優勢なるためである。

此の事は、炭酸爆薬理論上重要なことであつて、一万分の4秒以内に有効なる消焰剤が、メタンガス中に飛び込んで行けば、メタン酸化反応の連鎖担体の活性を奪うことが容易なわけである。

我々が消焰剤の機能を解明するためには此の様な時間的要素に関し、今後研究を行わなければならないであらう。

次に定常燃焼波の速度を求めるには時間  $t$  が相当大きな場合を考えればよいから、その条件を入れて、(44)式を変形し次の如くすることが出来る。

$$\frac{n}{n_0} = \frac{x_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} \dots\dots\dots (46)$$

そこで  $n/n_0=1$  と置いて対数をとれば、

$$\frac{(x-x_0)^2}{4Dt} = \alpha t + \ln \frac{x_0}{2\sqrt{\pi D}} - \frac{1}{2} \ln t$$

となり此の式の右辺で第2項は定数であるから  $t$  が大なるときは他の2項に比し無視し得るし、又第3項は第1項に比しずっと小さい。仍つて

$$\frac{x-x_0}{t} = \sqrt{4\alpha D} \dots\dots\dots (47)$$

又は  $\frac{dx}{dt} = \sqrt{4\alpha D} \dots\dots\dots (47)'$

として定常燃焼波の速度が求められることになる。此の式は簡単であるが Tanford-Pease<sup>(16)</sup> の燃焼速度式を Friedman and Burke<sup>(15)</sup> が簡略化したものに実際の意味は等しいことが  $\alpha$  の内容を吟味することにより理解される。9%CH<sub>4</sub>-air の定常燃焼速度は前記の数値を、(47)' 式に入れて

$$\frac{dx}{dt} = 38.1 \text{ cm/sec}$$

となる。

此の理論的計算値と実験値とを比較するに Jahn<sup>(12)</sup> によれば 9%CH<sub>4</sub>-air の燃焼速度が 33cm/sec であり、Coward and Hartwell<sup>(13)</sup> によれば 27cm/sec であり、又 Singer and Heime<sup>(14)</sup> によれば 40cm/sec となつてゐる。此等代表的三つの実験値を批判し Lewis and von Elbe は Singer and Hartwell を最も正確と云つてゐる。筆者等の理論値 38.1 cm/sec が此の実験値 40cm/sec に、極めて近似していることは甚だ興味あることと云えよう。

尚、火焰伝播理論としては Hirschfelder and Curtiss の連鎖方程式、エネルギー式及び拡散方程式の3式から解く詳細な研究もあるが、9%CH<sub>4</sub>-air の場合には、要するに拡散現象と連鎖分岐反応とが主要なる因子であるから筆者等の本研究は本筋に於いて間違なき行き方と考える。

## VII 燃焼より爆発への移行と消焰剤の機能

(34) 式でも (43) 式でも  $n$  は  $e^{\alpha t}$  に比例して増加するから或点に於ける連鎖担体の濃度は時間と共に急激に増加することを示している。而してその速度は反応開始時の濃度  $n_0$  及び分子の有効衝突回数  $\alpha$  に大いに影響される。拡散係数  $D$  はそれ自体温度により余

り変化しない。

翻つて燃焼から爆発に移行する過程を考えるに器壁などの如き障害物の存在する場合と何等その様な影響のない無限の空間に爆発性混合ガスが満ちている場合とでは、問題を截然と別けて考察しなければならない。

筆者等が得た (34) 式及び (43) 式は此の場合の後者に属する場合であつて、点火が弱いときは  $n_0$  も小さく、反応速度は急激には増大しないで燃焼の過程がずっと遅くことを示している。此れは Bunsen burner が flash-back しないことに相当する。若しその際でも器壁が存在して微弱ながらも点火に伴い発生する圧力波が器壁から反射し、反射波が伝播しつつある反応面と衝突すれば局部的に圧力が増加し、従つて  $\alpha$  が増加するから指数函数的に急激に反応速度は増大することとなる。

この様な過程を数回繰返せば遂に爆発に至ることが容易に推論される。

尙爆発の爆発の如き強力なる点火源を与えるときは其の周囲の混合ガスは強く圧縮され且つ、始めの連鎖担体の濃度  $n_0$  も大きいから有効衝突回数  $\alpha$  の増大と相俟つて無限の空間でもガス爆発に至るべき機会がある。但し有効なる消焰剤が充分爆発中に含有されるときは連鎖反応の活性を奪ひ、従つて  $n_0$  が小さいので無限の空間では、ガス爆発に至らないで坑道壁等からの反射衝撃波の共同作用が関与して始めてガス爆発に至るわけである。

此の事は、我々が所謂爆発の安全度試験法として坑道試験を行う場合、消焰剤を充分有する炭酸爆発は坑道直径が大きくなると点火しにくいのに、坑道径が小さいと点火し易く、反対に消焰剤を含有しない一般爆発は坑道径に無関係な点火限界量を示す事実と一致する。

さて炭酸爆発の消焰剤の機能としてはその爆発の爆発熱を消すものと解すべきではなくメタンガスの燃焼熱を消すものと解釈すべきである。此の意味の消焰剤の消焰能力を考察する場合には、同一%の各種消焰剤を爆発に混入して安全度試験を行う方法では不充分であつて、爆発に担り込んだ場合の比エネルギー即ち火薬力を同一にする様な配合率として比較しなければならない。各種の燃焼につき此の様な消焰能力を比較実験すれば、物質により大差が認められる。

CH<sub>4</sub>-air が燃焼から爆発に移行してしまつた後では消焰剤の化学的作用は到底此の爆発を阻止するに至らないと考えられるから消焰剤はメタンガスの燃焼初期に作用しなければ効果がない。而してその作用時間はメタンの酸化反応開始後 1 万分の 4 秒以内なることが前章の連鎖担体の伝播速度の計算値から容易に推論さ

れる。

さて消焰剤として食塩と海藻とを併用し、夫等を単独に用いた場合と炭酸塩の安全度を比較するに、同一火薬力の場合には併用した場合の方が安全度が高いことを筆者は既に報告した。この事実は食塩粒子は爆薬の爆発と同時に、爆発生成ガスの膨張面と伴って進行し、それと接触する外界のメタン酸化の連鎖担体の生成を先づ妨げ且つ、その点火遅れの時間を増すことによつて即効的に作用し、海藻粒子は比較的遅く分解しつつ飛散するから僅少の連鎖担体の生成後にも点火遅れの時間内にその活性を奪い遅効的に消焰作用を呈するものと説明される様である。然しその作用時間は9%CH<sub>4</sub>-air に対しては1気圧の場合1万分の4秒以内であるべきであるが、爆薬の爆発によつてその混合ガスが圧縮されている場合には、分子衝突数はずつと増すから、消焰剤の作用時間もずつと短縮しなければ燃焼から爆発への移行を阻止し得ないことになる。

## IX 結 論

1. メタンガス 9% と空気との混合ガスに就き、その燃焼反応は、ホルムアルデヒドと酸素との分子衝突により生成する連鎖担体で、連鎖反応的に進行するとの説に従い、且つ反応は拡散によつて伝播するとして四分子の有効衝突数を  $\alpha$  とし、拡散係数を  $D$  とすれば、連鎖担体の濃度  $n$  は次の微分方程式に従う変化をする。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n + \alpha n \dots\dots\dots (17)$$

2. 此の式の三次元の解は始めに点火されるときの連鎖担体の濃度を  $t=0$  のとき  $\gamma \leq \gamma_0$  にて  $n=n_0$  とすれば、

$$\frac{n}{n_0} = e^{\alpha t} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \phi \left( \frac{\gamma_0 - \gamma}{2\sqrt{Dt}} \right) + \phi \left( \frac{\gamma_0 + \gamma}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] - \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{\gamma^2 + \gamma_0^2}{4Dt}} \sinh \left( \frac{\gamma_0 \gamma}{2Dt} \right) \right\} \dots\dots (34)$$

となる。但し  $\phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

である。

3. 一次元の場合の解は  $t=0$  のとき  $x \leq x_0$  にて  $n=n_0$  とすれば

$$\frac{n}{n_0} = \frac{e^{\alpha t}}{2} \left\{ \phi \left( \frac{x+x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) - \phi \left( \frac{x-x_0}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \dots\dots (43)$$

となる。

4. 此等の解につき数値計算を施し、時間と共に連鎖担体の濃度分布が如何に変化するかを明らかにした。

5. 次に燃焼速度の変化を計算し、1気圧の場合には反応面が1万分の4秒以内では反応開始面より却つて収縮し次に急激に増加することを明らかにした。即ち消焰剤の作用は1万分の4秒以内に有効であると云え

る。

6. 拡散燃焼の定常速度は

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{4\alpha D} \dots\dots\dots (47)$$

であり、9%CH<sub>4</sub>-air に就いて計算すればその速度は38.1 cm/sec となる。これは実験値の40 cm/sec と甚だよく近似している。

7. 連鎖反応的燃焼から爆発へ移行するのは、一点に於ける指数函数的連鎖生成の他に、器壁による反射圧力波が反応面と衝突することによる圧力及び温度増加のために反応が加勢されて、其の機会が増す。

8. 炭酸塩の消焰剤として食塩と海藻とを併用することは、前者の即効性消焰作用と、後者の遅効性消焰作用とが相俟つて安全度の向上に役立つ。

## 文 献

- 1) B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases," Academic Press Inc., New York (1951).
- 2) 村田勉, 工業火薬協会誌 11, No. 4, 224 (1951).
- 3) A. C. Egerton, Nature, 121, 10 (1928).
- 4) R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A, 150, 36 (1935).
- 5) G. von Elbe and B. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 59, 976 (1937).
- 6) A. D. Walsh, Trans. Far. Soc., 42, 269 (1946).
- 7) A. J. Harding and R. G. W. Norrish, Nature, 163, 797 (1949).
- 8) C. A. Naylor and R. V. Wheeler, Safety in Mines' Research Board, No. 9.
- 9) 村田勉, 工業火薬協会誌 11, No. 4, 229 (1951).
- 10) C. Tanford and R. N. Pease, J. Chem. Phys., 15, 433, 861 (1947).
- 11) R. Friedman and E. Burke, Ind. Eng. Chem., 43, No. 12, 2772 (1951).
- 12) G. Tahn, "Der Zündvorgang in Gasgemischen," Oldenburg, Berlin (1934).
- 13) H. F. Coward, F. J. Hartwell, J. Chem. Soc., 1996, 2676 (1932).
- 14) J. M. Singer and S. Heimel, unpublished, U. S. Bureau of Mines, Lewis and von Elbe の著書1) の p. 467 に転載。
- 15) B. Lewis and G. von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases," Academic Press Inc., New York, (1951), p. 465.
- 16) J. O. Hirschfelder and C. F. Curtiss, J. Phys. Coll. Chem., 55, June, 774 (1951).
- 17) 村田勉, 工業火薬協会誌, 11, No. 3, 185 (1950).

## Diffusion Theory of Combustion of Methane in Air

by Tsutomu Murata and Kazumi Tanaka

1. The chain carriers in methane oxydation reaction are formed by collision between formaldehyde and oxygen. According to the diffusion theory of gas reaction, the concentration  $N$  of the chain carriers is expressed by the equation

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \gamma^2 \frac{\partial n}{\partial \gamma} \right) + \alpha n$$

where

 $D$  = diffusion coefficient $\alpha$  = number of effective collision between HCHO and  $O_2$  $\gamma$  = distance in spherical coordinates.

2. We select the initial condition as  $n=n_0$  in the region  $0 < \gamma \leq \gamma_0$  at time  $t=0$ , then the general solution is,

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\alpha t} \left\{ \frac{1}{2} \left[ \phi \left( \frac{\gamma_0 - \gamma}{2\sqrt{Dt}} \right) + \phi \left( \frac{\gamma_0 + \gamma}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] - \frac{2}{\gamma} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-\frac{\gamma^2 + \gamma_0^2}{4Dt}} \sin h \left( \frac{\gamma \gamma_0}{2Dt} \right) \right\}$$

$$\text{Where } \phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$$

3. The concentration of chain carriers in initial reaction region decreases as long as 0.4 millisecond, and increases rapidly after that period.
4. The steady propagation velocity of combustion of gas is expressed as  $\sqrt{4\alpha D}$ , and the calculated velocity for the mixture of 9%  $CH_4$ -air is 38.1 cm/sec.
5. The action of inhibitors such as NaCl and sea-weeds contained in Coal mine explosives should be considered as regard to not only their thermal effect but also the time of their action.

(Nihon Oil and Fats Co., Taketoyo Factory).

## 爆薬の一感度試験法

(昭和27年1月14日受理)

大川 禎三・吉富 宏彦

(旭化成延岡工場)

## I は し が き

爆薬類の感度試験法には、落錐、摩擦、殉爆等による方法が、従来知られているが、以下述べるように、硝安爆薬の基体である、硝安-ジニトロナフタリン混合物の混和過程中的感度変化を知ろうとして、発火点、落錐及び砂上殉爆試験を試みたが、明確なる結果を得なかつた。そのため雷管方式による試験法を試み、良好なる結果を得たので報告する。

## II 実 験 (その1)

## (1) 試 料

現場のエッチランナーを用いて、乾燥硝安 100 kg とジニトロナフタリン 9.6 kg を混和し、混和時間 20, 40, 60 分のとき試料を採取し、試料 No. 1, No. 2, No. 3 とした。なお No. 3 の試料採取後、木粉、澱粉、食塩を添加し、更に 100 分間混和し硝安爆薬としこの試料を No. 4 とした。各試料は 40 メッシュにて篩分し、デシケーター中にて乾燥した。

## (2) 発火点試験

所定温度に調整した鉛のメタルバス中に硬質ガラス製試験管を挿入し、これに試料 0.1 g を小匙にて投入