

ガス爆発限界に就いて (第1報)

(昭和32年2月15日 受理)

植竹万太郎・浜崎正文

(旭化成工業株式会社 坂ノ市工場)

緒 言

水素、一酸化炭素、アルコール、エーテルなどのガスと酸素又は空気との混合ガスが電気火花や高温に加熱された固体片又は白金、石綿などに触れると瞬間的に強烈な圧力変化及び爆音を伴い、その結果として容器の破壊火災の災害が起る事になる。これらのガスは一気圧の下で又減圧した場合どれほどのエネルギーを与えると急激な爆発反応を起すかは既に文献に記載されている。即ち種々の炭化水素と空気との混合気体を電気火花によつて一気圧の下で点火するのに必要な電気エネルギーは Lewis¹⁾ の実験に依れば約 0.2 ミリジュールを示している。無煙火薬を製造すると硝化セルロースの溶剤としてアルコール及びエーテルを多量に使用するために減圧の下ではアルコールガスと空気、エーテルガスと空気アルコールエーテルガスと空気の混合ガスを造り、溶剤回収工室に於ては上記の混合気体が或種のエネルギーを与えると極めて爆発燃焼を起し易い状態になる。本実験の目的は常圧下及び減圧下に於てアルコール、エーテル等と空気の混合ガス及びこれらのガスに不活性ガス（主として窒素ガス）を注入し、温度と混合ガスの割合を変化し金属線燃断の電気エネルギーを与えその組成の爆発限界を求め無煙火薬の安全な作業条件を決定せんとしたものである。

2 実験要項

2.1 実験装置 (図参照)

2.2 実験操作

真空ポンプを運転し圧力計の読みで爆発筒の内部を殆んど真空とし圧力計を読みながら下部恒温槽のキャピラリーの中の任意のガスをピンチコックを開いてそれぞれ注入し最後にその温度の乾燥空気を注入し、内部圧力を外気圧と一致させる。次に交流電流のスイッチを入れ電橋をスパークさせ爆発筒内の空気との混合ガスが爆発するかしないかを実験した。

下記データーに記載した可燃物爆点は 10/30回、5/5回以上爆発したものである。減圧時のデーターは上記操作でガスを注入一気圧となし再び真空ポンプを運転し、圧力計の読みで任意の減圧とした。

2.3 電橋の燃断エネルギー

電気電管の燃断を表現する時に点火力積²⁾は、

$$\int_0^t I^2 dt = [JcrS^2/\rho] T$$

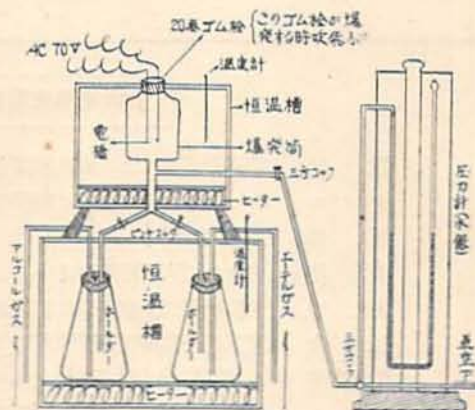
I = 電流, t = 点火時間, J = 仕事当量

T = 点火薬の発火温度, c = 電橋の比熱

r = 比重, S = 断面積, ρ = 比抵抗

上記の様式で点火のエネルギーを算出している。本実験に用いた点火のエネルギーを試みに上式で計算してみると、電橋の直径 0.35mm, $c=0.092\text{cal/g}^\circ\text{C}$, $r=0.8927$, $T=200^\circ\text{C}$ (エーテル発火温度) として、そのエネルギーは大体 350mJ で本実験の目的を達成するには充分なるエネルギーである。

電橋の燃断エネルギーを厳密に言えば電橋の断面積ハブダー付、燃断時間等のバラツキで燃断エネルギー



爆発筒 300cc 容積 内径φ25mm
電橋 φ0.35mm 長さ15mm 材質・銅
実験装置

のバラツキは大きい。本実験の目的には影響はない。

2.4 使用薬品

アルコール、エーテル共に JIS 規格特級品を使用した。窒素は旭化成延岡薬品部の製品を使用した。

3 実験結果

3.1 アルコール、空気混合ガスの爆発限界 Fig. 1

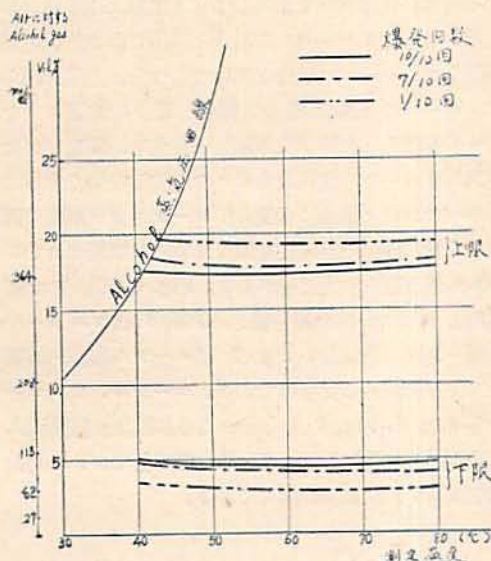


Fig. 1 アルコール、空気混合ガスの爆発限界

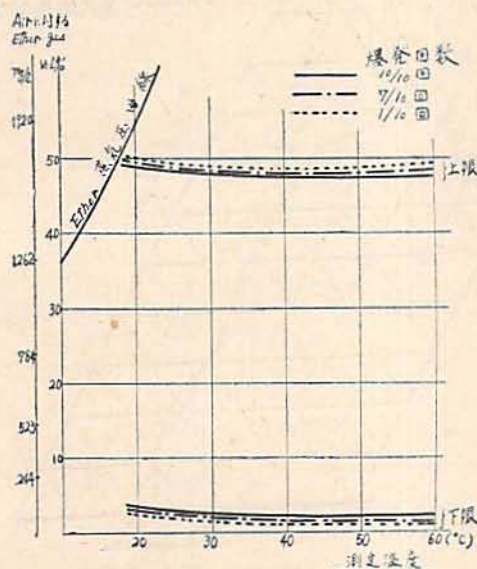


Fig. 2 エーテル、空気混合ガスの爆発限界

点は上限界で空気に対するアルコールガス%が18%前後、下限界で前後で4%の間にある混合ガスは全部爆発した。爆発音に就いては定性的なものであるがアルコールガス%が下限に近い爆発音が高い。測定温度の要因を考慮し実験したが40°C→80°C迄の温度の影響は殆んど見られなかつた。

3.2 エーテル、空気混合ガスの爆発限界 Fig. 2

Fig. 2 のグラフに示す様にエーテル爆発限界点は上限界で空気に対するエーテルガス%が48%前後、下限界で2%前後であつた。爆発音及び測定温度変化実験に就いてはアルコールガスと同様特別な変化は認めなかつた。上記実験結果(アルコール、エーテルガスの上下爆発限界)を文献と比較すると大体一致した値がみられる。文献に依る爆発限界を記載すると次の如くなる。

可燃物	A ⁽³⁾		B ⁽⁴⁾	
	下限界 Vol %	上限界 Vol %	下限界 Vol %	上限界 Vol %
正ヘキサン	1.25	6.90	1.3	6.9
アセトン	2.15	13.00	3.2	11.6
ベンゾール	—	—	1.4	6.7
二硫化炭素	1.00	50.00	—	—
アルコール	3.28	19.00	4.3	19.0
エーテル	1.70	48.00	1.9	48.0

* A) 化学便覧 (p.~908)

B) Encyclopedia of Chemical Technology (Volume 5 p.~932)

3.3 アルコール、エーテル空気混合ガスの爆発限界 Fig. 3

Fig. 3 のグラフに示す様にエーテルを1%前後混合したアルコール、空気の爆発限界線はアルコール、空気の二成分の爆発上限界 (Fig. 1 アルコール18%前後) よりも約1~2%高く20%前後である。エーテル5%混合した場合は寧ろ約2%低くなるがエーテルを増加するに従つて上限界が移動している。然し爆発下限界はアルコールと空気、エーテルと空気の場合と大差がなかつた。

測定温度変化実験でエーテルの混合率が大きいと爆発上限界が温度差で有意に出て、実験回数を重ねると有意差は認められないかも知れない。下限界は温度差に依る有意差は認められなかつた。

3.4 アルコール、窒素空気混合ガスの爆発限界 Fig. 4

不活性ガス(窒素ガス)を注入する事によつてアル

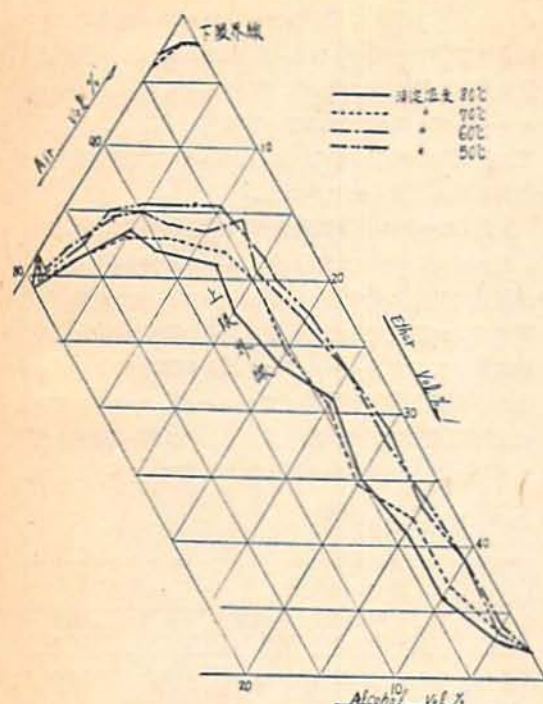


Fig. 3 アルコール，エーテル，
空気混合ガスの爆発限界

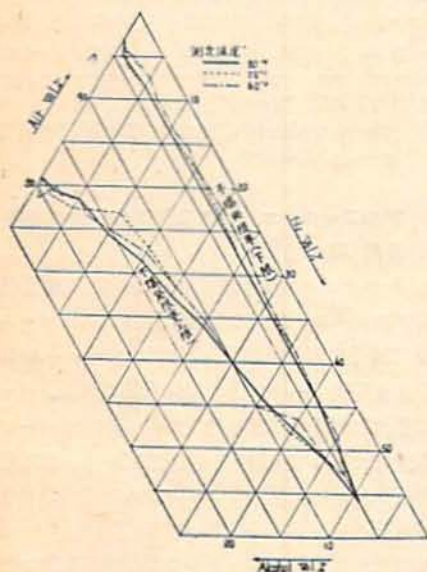


Fig. 4 アルコール，空気，窒素，
混合ガスの爆発限界

アルコール，空気の混合ガスの爆発限界範囲を縮める事が出来るかどうかと言う事を目的で本実験を実施した。下限界は不活性の窒素ガスを注入しても変化は認められなかった，即ち下限界線は4～5%前後でアルコー

ルと空気混合ガスの場合と変わらない。上限界線は窒素ガス注入の影響を受け窒素ガス50～51%注入した時下限界線と合致した。結局不活性の窒素ガスを注入してアルコールガスの危険性をなくするにはアルコールガスの濃度にも依るが下限界線近くのアルコールガスの爆発の危険を除くには少なくとも窒素ガス50%を以上注入する必要がある。

3.5 エーテル，窒素ガス，空気混合ガスの爆発 限界 Fig. 5

不活性の窒素ガスを注入しても下限界には影響を与えないことはアルコールの場合と同様であつた。上限界線もアルコールの場合と同様であつた。上限界線もアルコールの場合と類似の傾向を取り，窒素ガスを52～53%注入した時下限界線と一致する。窒素ガスを注入してエーテル空気混合ガスの危険性を失くするにはエーテルガス濃度にも依るがエーテルガス濃度に関係なく常に爆発の危険性を除くためには窒素ガスを53～54%以上注入する必要がある。Fig. 6, Fig. 7 は前記Fig. 4, Fig. 5 を書き替え，Fig. 6 はアルコール—窒素—窒素の三成分，Fig. 7 はエーテル—窒素—窒素の三成分を図示したものである。エーテル，アルコールも Fig. 6, Fig. 7 からわかる様に酸素注爆発限界が最低9%前後となつている。その他のガスの実験値を摘録すれば次表の如くである。

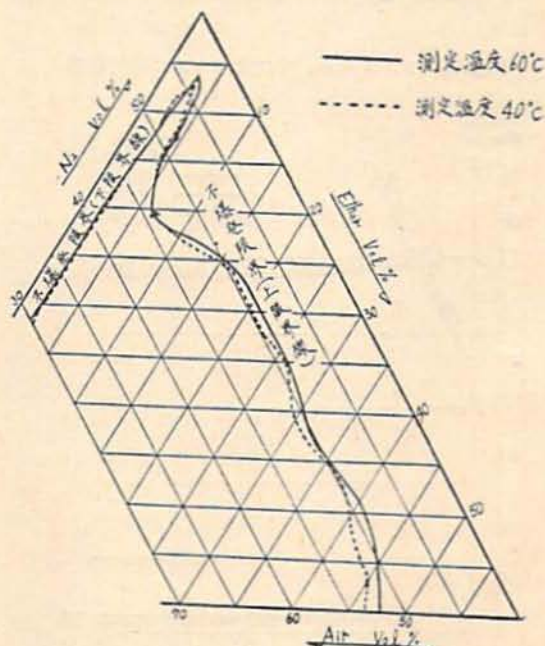


Fig. 5 エーテル，空気，窒素，
混合ガスの爆発限界

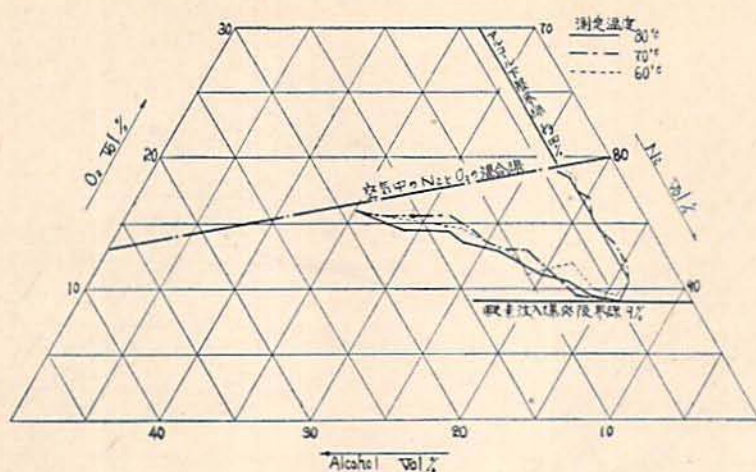


Fig. 6 アルコール, 酸素, 窒素, 混合ガスの爆発限界

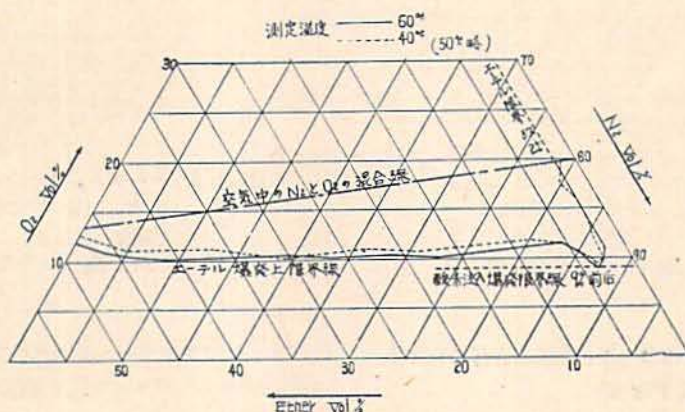


Fig. 7 エーテル酸素窒素混合ガスの爆発限界

種 類	分 子 式	空気中の爆発限界		不爆発限界のガス組成		摘 要
		下 限 Vol. %	上 限 Vol. %	酸 素	窒 素	
メ タ ン	CH ₄	5.0	15.0	12.1	87.9	B. Lewis Combustion Flames and Explosions of gases
ブ タ ン	C ₄ H ₁₀	1.86	8.41	12.1	87.9	
ペ ン タ ン	C ₅ H ₁₂	1.40	7.80	12.1	87.9	
ヘ キ サ ン	C ₆ H ₁₄	1.25	6.90	11.9	88.1	
ブ ロ ビ レ ン	C ₆ H ₆	2.00	11.10	11.9	88.1	
ブ ロ バ ン	C ₈ H ₆	2.37	9.50	11.4	88.6	
エ タ ン	C ₂ H ₆	3.22	12.40	11.0	89.0	
エ チ レ ン	C ₂ H ₄	2.75	28.60	11.0	90.0	
一 酸 化 炭 素	CO	12.50	71.20	5.6	94.4	
水	H ₂	4.00	74.20	5.0	95.0	
エ ー テ ル	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	1.9	48.5	9.2	90.8	本 実 験 値
ア ル コ ー ル	C ₂ H ₅ OH	4.2	18.5	9.5	90.5	

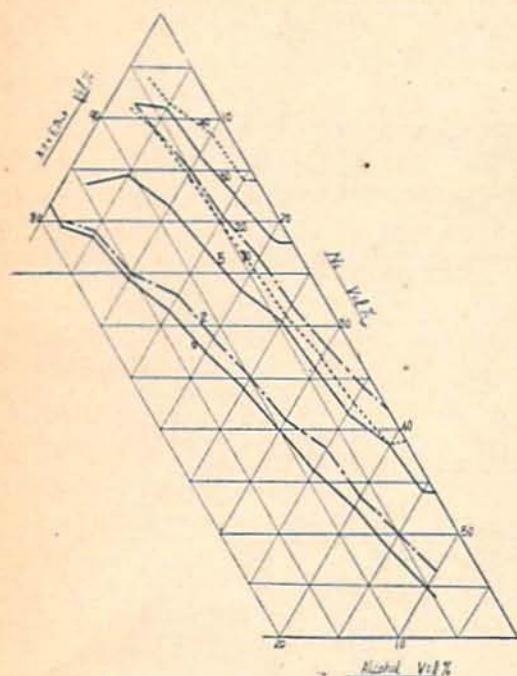


Fig. 8 エーテル，アルコール，空気，窒素，混合ガスの爆発限界
(エーテルを独立させたグラフ)

註 数字は Ether 含有量を示す

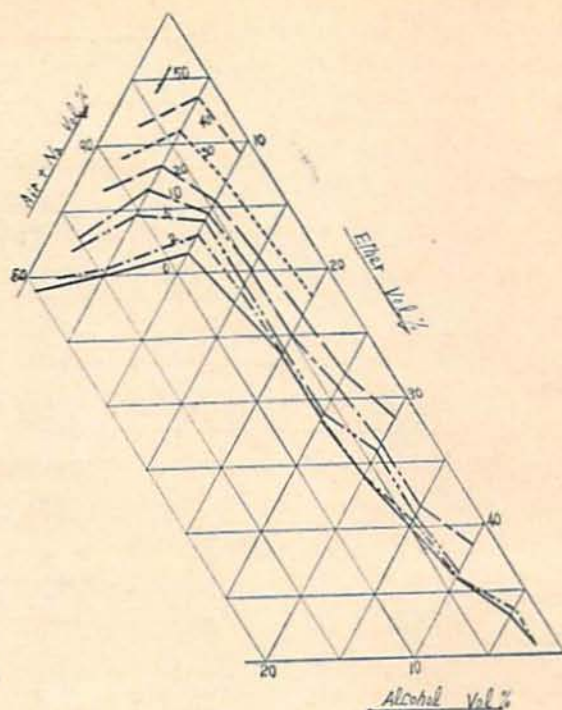


Fig. 9 エーテル，アルコール，空気，窒素，混合ガスの爆発限界
(窒素を独立させたグラフ)

註 数字は N₂ 含有量を示す

3.6 エーテル，アルコール，窒素混合ガスの爆発限界 Fig. 8, Fig 9

エーテル，アルコール，空気の混合ガスにどれほどの窒素ガスを注入したら不爆発限界が得られるか，窒素ガスを窒素ポンプ依りゴム管で恒温槽のホルダー中に移し一気圧として爆発筒の中に注入して実験を試みた。爆発した限界をグラフに記載したものが Fig. 8, Fig. 9 である。

Fig. 8 のグラフはエーテルを独立させてエーテル 2, 5, 10, 15%として爆発限界を記入したものである。Fig. 9 のグラフは窒素を独立させて窒素を 0, 2, 5, 10.....%として爆発上限を記入したものである。

爆発限界の巾を縮めようと試みるものであるこの場合エーテル，アルコールガスの濃度にも依るが前記アルコール—窒素—空気，エーテル—空気—窒素の実験と同様約50%以上の窒素ガスを注入すると爆発限界は消失する。

3.7 減圧下に於けるガス爆発限界 Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12

Fig. 10 はアルコールガスの圧力変化に依る爆発限界でアルコールガスと空気の混合ガスは圧力 400mm/Hg 迄は爆発上限，及び下限も大なる変化はないが更に減圧すると上下限界の巾は縮少し圧力 275mmHg

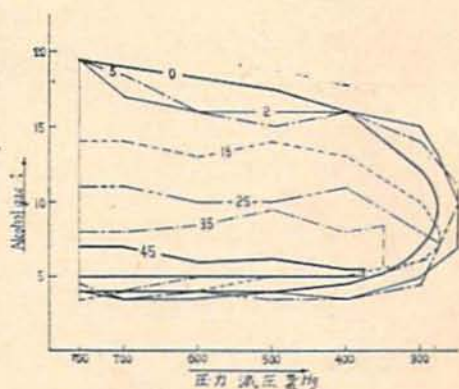


Fig. 10 Alcohol-N₂ 混合 gas の圧力変化に依る爆発限界

註 数字は N₂ 含有を示す

附近で上限下限が一致した。窒素ガスを注入してやると注入窒素ガスの増加と共に上限界の巾は縮少し圧力 370mm/Hg 附近で下限界と一致した。此の時下限界は窒素爆ガスの影響をうけなかつた。

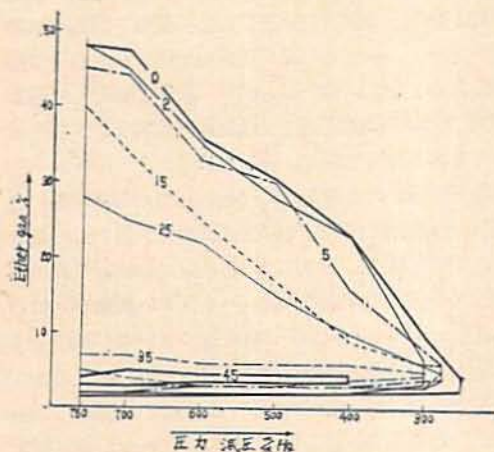


Fig. 11 Ether-N₂ 混合 gas の圧力変化に依る爆発限界

註 数字は N₂ 含有%を示す

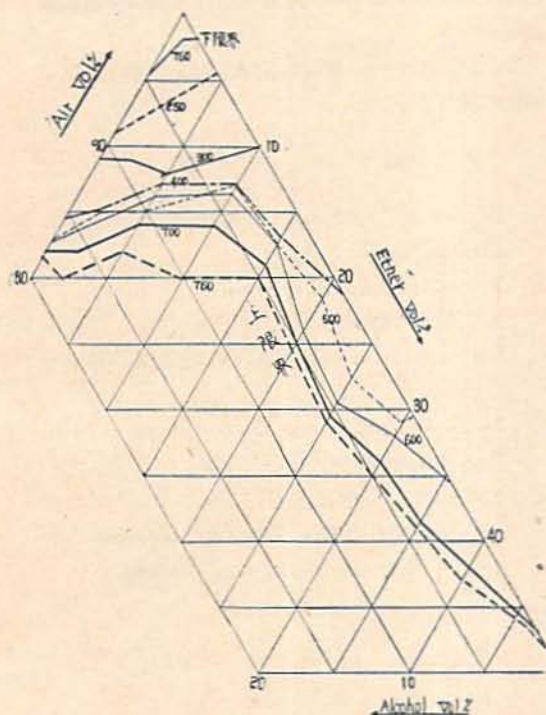


Fig. 12 アルコール、エーテル、空気混合ガスの圧力変化に依る爆発限界

註 数字は圧力 (mmHg) を示す

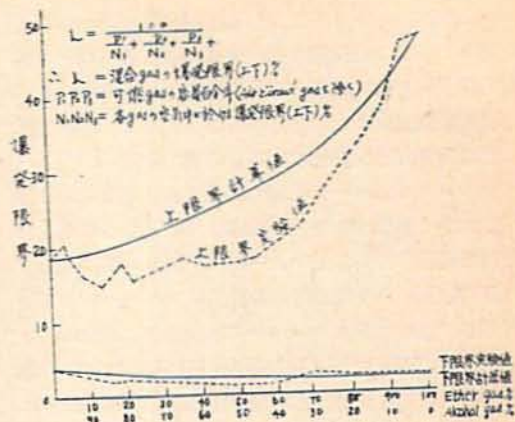


Fig. 13 Le Chatelier の式から計算した Ether Alcohol 混合 gas の爆発限界と実験値

Fig. 11 はエーテルガスの圧力変化に依る爆発限界で実験で注入する窒素ガスを含有しないアルコールガスは圧力 700mm/Hg を下ると上限界が急激に降下し、エーテルガス 2.2% 前後で下限界と一致しその時の圧力は 250mm/Hg であった。窒素ガス注入増加と共に上限界の巾は縮少し、注入窒素ガスが 45% 附近で下限界と一致した。下限界は減圧及び窒素ガス注入に依り左右されなかつた。注入窒素ガス 45% では圧力 400mm/Hg 附近で上限界、下限界が一致した。

3.8 Le Chatelier⁵⁾ の式から計算したエーテル、アルコール混合ガスの爆発限界 Fig. 13

Le Chatelier⁵⁾ の式は

$$L = 100 / (P_1/N_1 + P_2/N_2 + \dots)$$

∴ L = 混合ガスの爆発上下限界 %

∴ P₁, P₂, P₃ = 可燃ガスの容量百分率 (空気と不活性ガスを除く, P₁ + P₂ + P₃ + ... = 100%)

∴ N₁, N₂, N₃ = 各ガスの空气中に於ける単独爆発上, 下限界

上式を用いてアルコールとエーテルの混合ガスの爆発限界を計算すると Fig. 13 となる。即ちエーテル%が増加すると混合ガスの爆発上限界は上り下限界は僅かに下る。アルコールの場合はその反対となり計算値と比較すると下限界は一致するが上限界は Fig. 13 の如く余り一致しないが安全度から考えると Le Chatelier の式で計算して充分である。

4 結 語

Lewis¹⁾ 等の実験によると炭化水素に就いての点火エネルギーの最低値は各炭化水素の濃度に依るがいずれも 0.2mJ 程度を示している。無煙火薬製造上エー

テル, アルコールを溶剤として使用するがこれらの溶剤ガスから起る危険性を失くするには装置内のガス濃度を爆発限界外に保持するか又は不活性ガスの注入により酸素濃度を少なくとも9%以下にして二次活性化による連鎖反応を抑制する事が必要である。

アルコール, エーテル等の混合ガスの爆発限界は圧力が大きく影響するので溶剤回収では減圧の可能な装置内で操作した方が好い。一般に可燃ガスには可燃する圧力範囲があり筆者等の実験ではアルコールの下限界圧が 275mm/Hg, エーテル下限界圧が 250mm/Hg であった。下限界圧以下で爆発反応が起らないのは第二次活性化即ち伝播反応が起り得る反応密度が余りにも小さいためと思われる。これにはカボチャ型溶剤回収機が最適である。現在 130~160mm/Hg の減圧下で運転しているので爆発災害を起す様な事はない。

カボチャ型以外の他の溶剤回収室に於てはアルコール, エーテルガスが極めて危険な可燃成分状態をなすのでここでは常に不活性ガスの窒素を機械運転中常に注入する様にしている。筆者等の実験結果ではアルコール—空気, エーテル—空気, アルコール—エーテル—空気に窒素ガスを注入してその不爆状態とするには窒素ガスを少なくとも50~54%以上注入しないといけない事が判明したが, 実験問題として今 Vm^3 の容積を持つ装置に毎分 vm^3 の窒素ガスを注入し或時期に窒素の量が Qm^3 となつたとした場合窒素の増加速度は

$$dQ/dt = v - vQ \quad \text{但し } v \text{ は窒素の濃度}$$

$$v = Q/V \quad \text{であるから}$$

$$dQ/dt = v(1 - Q/V)$$

$$V, v \text{ を一定として積分すれば}$$

$$vt = -V \ln(1 - Q/V) + k$$

$$t=0 \text{ のとき, } Q/V=0.8 \text{ であるから}$$

$$k = V \ln(1 - 0.8) = V \ln 0.2$$

∴ 空気中の窒素, 酸素の成分比を 0.8:0.2 とす。

$$\begin{aligned} vt &= V \{ \ln 0.2 - \ln(1 - Q/V) \} \\ &= 2.303 V \{ \log 0.2 - \log(1 - Q/V) \} \end{aligned}$$

Fig. 6, Fig. 7 より実験で注入して不爆限界をなす窒素ガスの54%は可燃ガス—酸素—窒素成分中の窒素%

で表わせば91%であるから91%になるまで注入すべき窒素の量は

$$vt = 2.303 V \{ \log 0.2 - \log 0.09 \} = 0.799 V$$

となる, 即ち装置の一部を開放したまま, 装置の容積の約8割以上の窒素を注入した後操作を開始すればアルコール, エーテルガス組成の如何にかかわらず爆発限界外となる。然し Lewis¹⁾ 及び後藤氏⁶⁾ は容器の大きい程下限界圧が下り爆発即ち伝播反応が起り易くなる事を述べており, 若しこれがアルコール, エーテルと窒素ガスの場合にも適用されるならば実験に使用した爆発筒に比較して溶剤回収機は大きいから窒素ガスの量を増加しなければならない。Lewis¹⁾ 又は不活性ガス添加で窒素ガス依りヘリウム, 炭酸ガスの方が点火エネルギーが大きい事を述べているが不活性ガスを大量使用する場合に窒素ガスの方が値段の面で最適である。Hinshelwood⁷⁾ は酸素, 水素を 500~600°C の範囲で実験してヘリウム, アルゴン及び窒素等の不活性気体が反応を促進する事を確認している。上記実験 (40°C→80°C) の結果では窒素ガスは爆発反応の抑制剤である事を確認した。

直接実験を担当された中尾, 平山, 日高の3君に謝意を表す。

尚, 本報告の一部は昭和32年度西部支部秋期研究発表会に於て発表した。

文

献

- 1) B. Lewis "Combustion Flames and Explosions of Gas".
- 2) 岡崎, 工火薬協会誌 9p.~110.
- 3) 化学便覧, 丸善 (p. 908).
- 4) Encyclopedia of chemical Technology (Volume 5, p. 932).
- 5) M. G. Zabetakis and G. W. Jones: Chem. Eng. Progress 51, 411 (1955).
- 6) 佐々木伸二 "化学反応論" 共立.
- 7) Hinshelwood "The Reaction between Hydrogen and Oxygen" (1934) Oxford.

Explosion limits of Alcohol-Air and Alcohol-Ether-Air

By Mantaro Uetake and Masafumi Hamasaki

It is well known that, in manufacturing smokeless powder, the mixed gas of alcohol-air or alcohol-ether-air is in danger of explosion on the process of solvent recovery. The purpose of the present experiment is to determine the explosion limits of the mixed gases and conditions for safety operations in manufacturing smokeless powder.

As reported in this paper, the mixed gases of various proportions were prepar-

ed under atmospheric and reduced pressures and their explosion limits for spark ignition were determined. We have come to the conclusion that to avoid such explosion hazards, the gas densities in the apparatus must be kept out of the explosion limits or chain reactions should be controlled by introducing 50% inert gas (N_2 gas).

(Sakanoichi Plant, Asahi
Chemical Industry Co., Ltd.)

ピクリン酸, トリニトロアニソール及び トリニトロトルエンの熔融体の粘度式

(昭和31年12月20日 受理)

伊 東 威

(防衛大学校 化学教室)

I ま え が き

爆薬の熔潰を行うにあつて、熔潰爆薬の粘度(η)と温度(T)との関係を求めておく事が必要である。1949年 O. K. Khaishbashev¹⁾ はトリニトロトルエン(TNT)及びTNT-テトリール混融物の η - T 関係がTammannの粘度式によつて表わされる事を述べている。筆者はピクリン酸(PA), トリニトロアニソール(TNA)及びTNTの熔融体について粘度を測定した。本報の目的は之等の試料について η - T 関係式を提示することにある。

II 実 験

(1) 試 料

PA, TNA 及び TNT は夫々水又はアルコールで

精製再結晶した。融点の測定値は PA [122.°C] TNA [67.6] 及び TNT [80.6] である。

(2) 粘度測定

測定は Ostwald 粘度計の毛細管径 0.4mm 及び 0.3mm の2種を使用した。恒温槽は流動パラフィンを満しの中に加熱用ニクロム線を浸し水銀温度調節器により温度調整した。その温度動揺は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ である。恒温槽を所定の温度に維持して粘度計の大球に入れられた一定量の爆薬を熔融する。この熔融爆薬を二連球を用いて粘度計の流下基準目盛まで押し上げ、而かる後流下時間を測定する。

粘度の絶対値算出は水を粘度の標準物質とし Poiseuille の式から導かれる次式を用いて算出する。

$$\eta = \rho t \eta_w / \rho_w t_w \quad (1)$$