

## 水素濃度とセーフ・ギャップの関係について

鶴見平三郎\*

### 1. 結 言

セーフ・ギャップは、ガスの発火特性をしめす一つのプロセス定数として Safety in Mines Research Establishment (英), Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (西独), Разработаны Государственным институтом по проектированию и исследованию взрывобезопасного электрооборудования (ソ連: 国立防爆型電気設備設計調査研究所) などから測定結果ならびに測定法などが発表されている。そしてこれらは、各国とも独自の装置を用い、最大実験的セーフ・ギャップ (m. e. s. g.) の名称のもとにあくまで実験的に測定した数値である。

したがって、セーフ・ギャップの理論的な説明が必要とされ、H. Phillips<sup>1)</sup> によるセーフ・ギャップの Max. Entrainment Rate に依存する報文、J. R. Grove<sup>2)</sup> によるセーフ・ギャップと最小消炎直径の相関に関する書翰、C. Slack および D. W. Woodhead<sup>3)</sup> によるセーフ・ギャップと最小点火電流の相関関係に関する報文あるいは、L. Urbancová<sup>4)</sup> によるエチレン-空気系混合ガスを対象としたセーフ・ギャップの測定法に関する報文などがあげられる。

水素は、JIS C 0903 によつて爆発等級3に属するガスとされ、最も危険なランクに属する気体である。水素用防爆機器を設計する場合においては、各国とも爆発試験を実施し、火炎が伝ばしない最大ギャップに一定の安全係数を乗ずることによつてその設計を行っている。

したがって水素-空気系混合ガスに対する m. e. s. g. の値は関心を呼び、P. B. Smith と J. R. Blackwell<sup>5)</sup>, D. H. Jones と N. L. Heathcote<sup>6)</sup> などの報文ならびに再測定に関する報告等がみられる。

この報文は、セーフ・ギャップの水素濃度による依存性を求め、これと消炎距離との関連を解明し、さらに m. e. s. g. の再測定を行なつたものである。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 実験装置

##### 2. 2. 1 概 要

実験装置は、球状の標準容器、バンド状の外部ガス室、マノメータ、ガス混合装置、機械計測装置および排気装置よりなつており、その主要部分の外観図をしめすと Fig. 1 のとおりである。

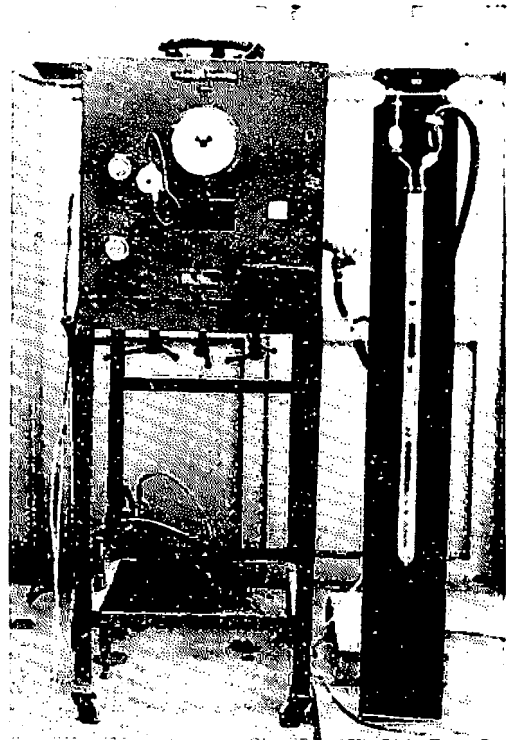


Fig. 1 Experimental apparatus

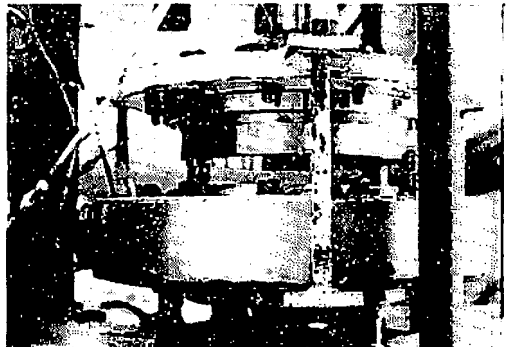


Fig. 2 Standard vessel and external gas chamber

昭和42年3月9日 受理

\* 労働省産業安全研究所 東京都北多摩郡清瀬町船場1-4-6

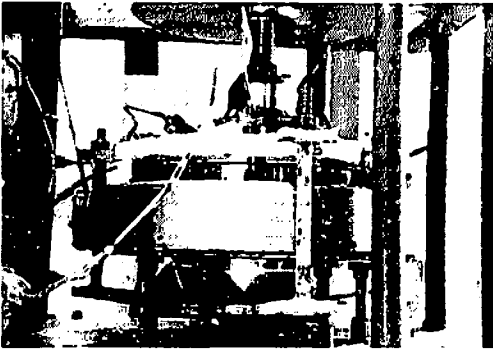


Fig. 3 Standard vessel and external gas chamber



Fig. 4 Spherical vessel

Fig. 2 は、外部ガス室を外した状態であり、中央にみえる容器が標準容器である。

Fig. 3 は、外部ガス室を標準容器のフランジの部分に装着し組立てた状態をしめしている。

### 2. 1. 2 標準容器

Fig. 4 にしめすような二つに分割可能な球状容器を標準容器とし、引火側の外部ガス室については、バンド状の容器を用いた。

容器は、すべて SUS 27 を用い、最高使用圧力 20 kg/cm<sup>2</sup> の圧力容器として設計された。

バンド状の外部ガス室の外径は、498mmφ、標準容器のフランジの外縁との距離は 99.6mm である。D. W. Woodhead, D. H. Jones および J. R. Blackwell<sup>1)</sup> の報文によるギャップ外面の障害物が水素-空気系混合物のセーフ・ギャップに対し影響をおよぼす距離は 1 1/2" であり、したがって外部ガス室壁の発火に及ぼす影響はない。

標準容器の内容積は、BS229 と同様に 8,000cc であり、フランジの奥行きは、1" (25.4mm) である。フランジ面の表面アラサは、▽▽▽である。

### 2. 1. 3 ガス混合装置その他

水素-空気系混合ガスは、精密圧力計を用い分圧法

によって調整し、内容積 64l の高圧ガス混合容器内に混合貯蔵することによって一測定点におけるガス濃度の相違から来る誤差をさけた。

機械計測装置は、ストレインゲージ (固有振動数 45,000c/s; 120Ω, 4ゲージ) からなるピック・アップを標準容器および外部ガス室に装着しストレインメータで圧力を計測する装置からなっている。

記録は、ブリッジ回路の出力をガルバを用い POP 方式により行なつた。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 ガス濃度

標準容器内および外部バンド状容器内の水素ガス濃度は、同一濃度のものを用いた。

ガス濃度のチェックは、標準容器内より混合ガスを採取し干渉計を用いて測定した。

### 2. 2. 2 ギャップ

Fig. 5 にしめすように二つに分離した標準容器下部のフランジ面にスキマ板をおき、上下の半球状の標準容器をしめつけ、シクネス・ゲージを用いて止まり側と通り側を測定することによってギャップの寸度を決定した。

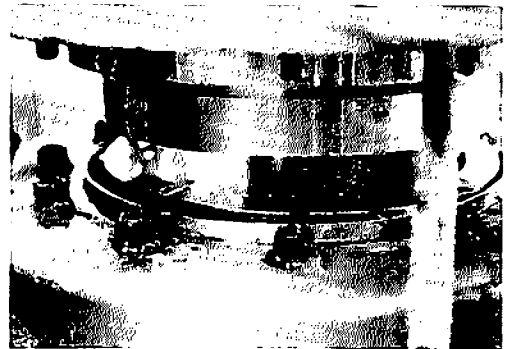


Fig. 5 Standard vessel and thickness plates

### 2. 2. 3 発火の確認

標準容器の中央に点火プラグをつけ、ネオントランスを用い標準容器の内部ガスに点火し、火炎を3次元に伝ばさせた。外部バンド状容器内のガスの発火状況は Fig. 6 にしめすようにストレインゲージにより応答された圧力変動によって計測するとともに、必要がある場合には、外部バンド状容器に取り付けた点火プラグにより逆着火し、外部ガス室中のガスの燃焼状態により再確認した。

## 3. 実験結果および考察

水素-空気混合ガスの濃度別の実験的セーフ・ギャップ、最大爆発圧力への到達時間および最大昇圧速度の測定を行なつた。混合ガスの初圧は、常圧および 0.5kg/cm<sup>2</sup> ゲージ圧で行ない、測定濃度範囲は、常圧

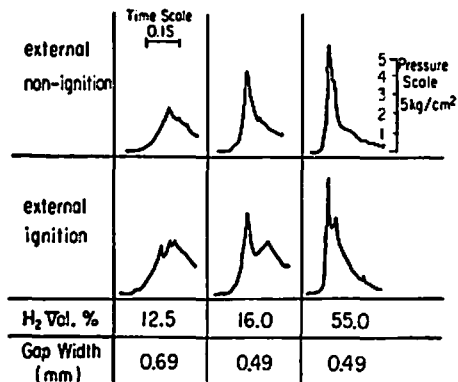


Fig. 6 Explosion pressure-time records in the inner vessel for external ignitions and non-ignitions at atmospheric pressure.

の場合は、9.0%から66.0%であり、0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧の場合には、9.5%から67.5%の範囲で行なつた。温度は室温において測定し、19°Cないし33°Cの温度範囲内であつた。

### 3. 1 実験的セーフ・ギャップ

常圧および0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧下の水素-空気混合物の濃度別のセーフ・ギャップの限界曲線はFig. 7およびFig. 8にそれぞれしめすとおりである。

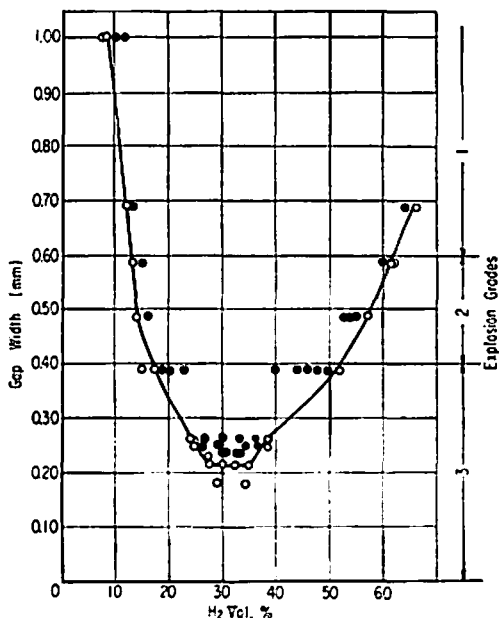


Fig. 7 Experimental safe gaps for hydrogen/air mixtures at atmospheric pressure. Vessel Volume, 8l Gap Length, 25.4mm ● Ignition ○ Non-ignition

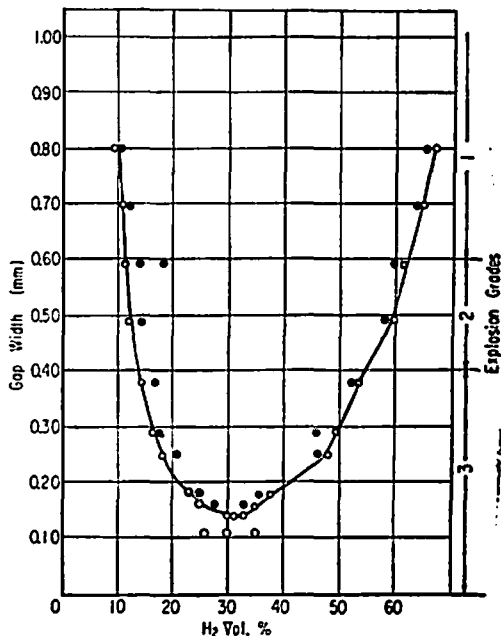


Fig. 8 Experimental safe gaps for hydrogen/air mixtures at 0.5kg/cm<sup>2</sup> G. pressure. Vessel Volume, 8l Gap Length, 25.4mm ● Ignition ○ Non-ignition

m. c. s. g. は、水素空気の量論的混合物の濃度にみられ、常圧下の実験では、0.22mm (精度±0.005 mm) である。一方0.5 kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧下の実験では、m. e. s. g. は0.14mmであり、常圧下の値に比して36%減値となつている。

実験回数は、常圧の場合については15回、0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧の場合には、10回実施した。その実施の結果は、Table 1 および Table 2 にそれぞれしめすとおりである。

限界点の判定については、前記の回数連続実験で1回でも外部ガスが燃焼した場合には、不安全側とし、一定の測定濃度における15回あるいは10回の連続実験で、外部ガスの燃焼が1回でもみられなかつた最も大きなギャップをもつてその濃度における限界点と決定した。

なお、水素-空気混合ガスの m. c. s. g. と単に称した場合は、安全上の考慮から各濃度別のセーフ・ギャップの限界点のうちの最低値をもつてあらず。ただし、m. e. s. g. をしめた濃度に限定して考える場合には、その濃度において外部ガスの燃焼が1回でもみられなかつた最も大きな実験的に測定されたギャップである。

**Table 1** Result of 15 explosion tests carried out by using flange gaps of various widths at atmospheric pressure.

Gap Width (mm)	Hydrogen Vol. % (I=Ignition, N=Nonignition)				
0.18	29.0 (15N)	34.0~ (15N) 35.0	—	—	—
0.22	27.5 (15N)	30.0 (15N)	32.5 (15N)	35.0 (15N)	—
0.24	26.6 (15N)	29.0 (6I, 9N)	30.0 (13I, 2N)	32.5 (4I, 11N)	33.5 (3I, 12N)
0.25	24.0 (15N)	25.0 (8I, 7N)	25.5 (1I, 14N)	29.0 (14I, 1N)	34.5 (2I, 13N)
	36.5 (1I, 14N)	38.5 (15N)	—	—	—
0.26	24.0 (15N)	25.0 (15N)	26.5 (5I, 10N)	30.0 (13I, 7N)	33.0 (8I, 7N)
	36.0 (3I, 12N)	38.5 (15N)	—	—	—
0.39	15.0 (15N)	17.0 (15N)	19.0 (15I)	20.0 (15I)	23.0 (15I)
	40.0(15I)   44.0(15I)   46.0(15I)	—	48.0 (15I)	50.0 (6I, 9N)	52.0 (15N)
0.49	14.0 (14N)	16.0 (7I, 8N)	53.0 (15I)	54.0 (15I)	55.0 (5I, 10N)
	57.0 (15N)	—	—	—	—
0.59	13.0 (15N)	15.0 (9I, 6N)	60.0 (8I, 7N)	62.0 (15N)	63.0 (15N)
0.69	12.0 (15N)	12.5 (4I, 11N)	13.5 (15I)	64.0 (10I, 5N)	66.0 (15N)
1.00	9.0 (15N)	9.5 (15N)	10.0 (4I, 11N)	11.8 (8I, 7N)	—

**Table 2** Result of 10 explosion tests carried out by using flange gaps of various widths at 0.5kg/cm<sup>2</sup> gauge pressure.

Gap Width (mm)	Hydrogen Vol. % (I=Ignition, N=Nonignition)				
0.11	26.0 (10N)	30.0 (10N)	35.0 (10N)	—	—
0.14	30.0 (15N)	31.0 (10N)	33.0 (10N)	—	—
0.16	25.0 (10N)	28.0 (3I, 7N)	33.0 (10I)	35.0 (10N)	—
0.18	23.0 (10N)	25.0 (4N, 6N)	35.5 (3I, 7N)	37.5 (10N)	—
0.25	18.5 (10N)	20.5 (2I, 8N)	46.0~(1N, 9N) 46.3	48.0 (10N)	—
0.29	16.5 (10N)	17.6 (6I, 4N)	46.0 (4I, 6N)	50.0 (10N)	—
0.38	14.0 (10N)	17.2 (10I)	52.5 (8I, 2N)	54.0 (10N)	—
0.49	12.0 (10N)	14.5 (5I, 5N)	58.0 (2I, 8N)	60.0 (10N)	—
0.59	11.5 (10N)	14.3 (4I, 6N)	18.5 (10I)	60.0 (2I, 8N)	62.0 (10N)
0.70	11.0 (10N)	12.5 (2I, 8N)	64.5 (1I, 9N)	65.5 (10N)	—
0.80	9.5 (15N)	10.5 (1I, 9N)	66.0 (1I, 9N)	67.5 (10N)	—

この実験におけるギャップのインクリメントは、2/100mmであるから、常圧および0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧下の真の限界点は、0.22mm+2/100mm未満あるいは0.14mm+2/100mm未満の範囲内に存在するものといえる。

### 3.2 水素濃度と爆発等級

水素濃度と爆発等級の関係については、K. Nabert および G. Schön<sup>9)</sup> によつて定められたVDE0165と同様ギャップの値が0.6mmをこえる部分を爆発等級1とし、同じく0.4mmをこえ0.6mm以下の部分を爆発等級2とし、同様に0.4mm以下の部分を爆発等

級3とすると実験結果は、以下のとおりである。なお、この分類方法は、JIS C 0903においても採用されている。

常圧下の実験において、爆発等級3と爆発等級2との境界濃度については、0.39mmのギャップにおいて17.0% (15N)、19.0% (15I)であり、この範囲におけるセーフ・ギャップの限界曲線は、燃料が増加すると減少の傾向がみられるから、下限境界濃度は、約18%である。これと同様に上限境界濃度については、50.0% (6I, 9N)と、52.0% (15N)であるから約51%である。

つぎに爆発等級2と爆発等級1との境界濃度については、0.59mmのギャップを装着した状態のときの実験結果より判定すると、13.0% (15N), 15.0 (9I, 6N) および 60.0% (8I, 7N), 62.0% (15N), 63.0% (15N) から考えて下限境界濃度および上限境界濃度は、それぞれ約14%および61%と判定される。

加圧下の場合の水素濃度と爆発等級との関係については、爆発等級3と爆発等級2との境界濃度は、ギャップ0.38mm (14.0%, 10N), ギャップ0.29mm (16.5%, 10N: 17.6%, 6I, 4N) およびギャップ0.38mm (52.5%, 8I, 2N: 54.0%, 10N) によって下限境界濃度および上限境界濃度は、それぞれ約16%および53%であると考えられる。またこの状態における爆発等級2と爆発等級1の境界濃度については、ギャップ0.59mm (11.5%, 10N: 14.3%, 4I, 6N) およびギャップ0.59mm (60.0%, 2I, 8N: 62.0%, 10N) であり、これから下限境界濃度および上限境界濃度は約12%および61%と考えられる。

### 3.3 m. e. s. g. と昇圧速度

常圧下における水素-空気系混合ガスの爆発圧力は、NFPAに示されている10lの容器を用いた文献値と実験誤差範囲内において一致をみ、最論的濃度より多少濃い濃度である32%ないし35%の範囲に圧力のピークがみられた。

0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧の状態における水素濃度と最大昇圧速度の関係については、Fig. 9に示すとおり

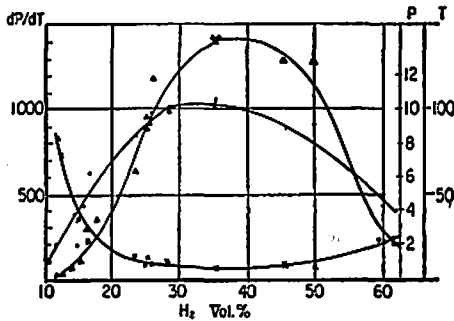


Fig. 9 Plot of  $P$ ,  $T$  and  $dP/dT$  against gas concentrations, obtained in the inner vessel with various gaps at 0.5kg/cm<sup>2</sup> G. pressure.

$P$ : Explosion pressure, kg/cm<sup>2</sup> G  
 $T$ : Pressure rise time, millisecond  
 $dP/dT$ : Max. rate of pressure rise, kg/cm<sup>2</sup> s. G

であり、最大爆発力および最大昇圧速度をしめす点は水素濃度35%のところに存在し、m. e. s. g. がみられる濃度よりずれている。

### 3.4 比開口断面積および比開口容積

実験に用いたスキマ板の数は、幅10mmのもの8枚であり、この数はギャップの寸度にかかわらず一定である。

したがって、内容積に対する比開口断面積 (S.O.A.) および比開口容積 (S.O.V.) は、ギャップの寸度に対して直線関係になり、この関係をしめすとFig. 10のとおりである。

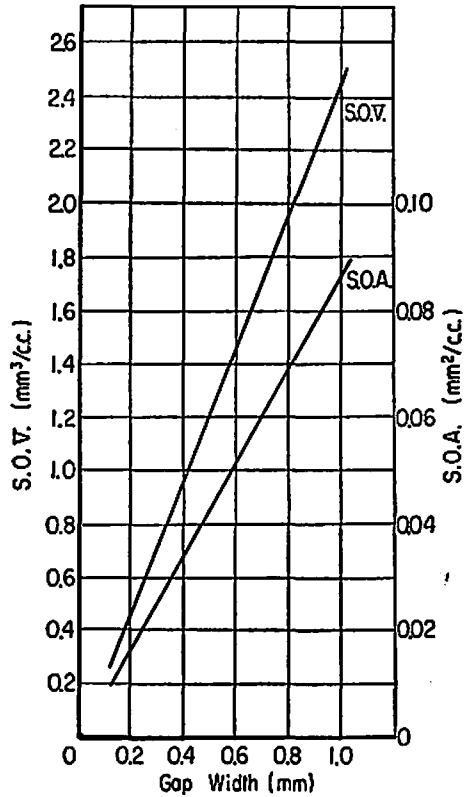


Fig. 10 Correlation of specific open volume and specific open area with gap width.

常圧の場合の m. e. s. g. であるギャップ0.22mmにおける S.O.A. は 0.019 mm<sup>2</sup>/cc であり、S.O.V. は 0.544 mm<sup>3</sup>/cc であつた。

S.O.A. および S.O.V. は、次式により計算した。

$$S.O.A. = \frac{W}{V} (2\pi r - ne)$$

$$S.O.V. = \frac{W}{V} \{L\pi(2r+L) - ns\}$$

$W$ : ギャップの寸度  $V$ : 標準容器の内容積

$r$ : 標準容器の内径  $n$ : スキマ板の枚数

$e$ : スキマ板の幅  $L$ : 標準容器のフランジの長さ

$s$ : スキマ板の面積

## 4. 結 語

### 4. 1 実験的セーフ・ギャップ

m. e. s. g. は、鼠論的混合物の濃度においてみられ、常圧下の実験では、0.22mmであり、初圧を0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧とした場合は、0.14mmであつた。

したがつて0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧に加圧した状態では、常圧下のm. e. s. g. に比して36%の低下を示し、セーフ・ギャップの圧力に対する強い依存性をしめした。

m. e. s. g. は、最大昇圧速度をしめす濃度の点よりも水素が少い点にみられ、この現象は、筆者<sup>9)</sup>によるアセチレン-空気系混合ガスのセーフ・ギャップに関する研究においても同様な傾向が観察された。

S. O. A. および S. O. V. に対するセーフ・ギャップの依存性については、有意の連関は、この研究ではみられなかつた。

### 4. 2 セーフ・ギャップの消炎距離 (Quenching distance) に対する依存性

水素-空気系混合ガスに対する B. Lewis, von Elbe<sup>10)</sup> によりしめされた濃度別の消炎距離と、セーフ・ギャップとの相関関係を見ると、Fig. 11 のとおりで

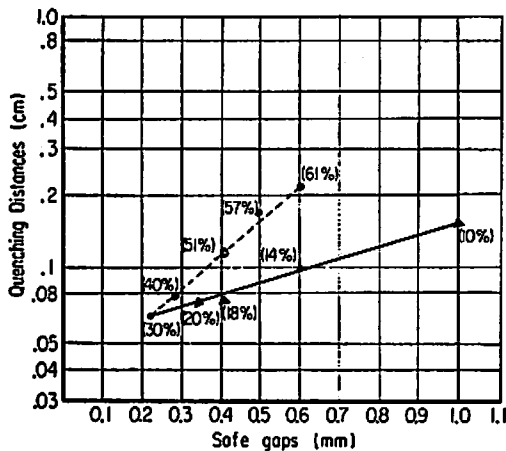


Fig. 11 Relationships between quenching distances and Safe gaps for hydrogen/air mixtures at atmospheric pressure.

-----for upper critical line  
— for lower critical line

あり、下部限界線と上部限界線との交点にm. e. s. g. をしめす点が求められ完全な相関をしめした。ただしFig. 11 は常圧下におけるものである。

### 4. 3 水素濃度と爆発等級

水素濃度と爆発等級との関係については、常圧下の実験では、爆発等級3と爆発等級2との境界濃度は、約18%および51%であり、爆発等級2と爆発等級1と

の境界濃度は、約14%および61%である。

爆発等級におよぼす圧力の影響は、圧力によつて拡大する傾向がみられ、初圧を0.5kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧とした場合、爆発等級3は、上限境界濃度および下限境界濃度においてそれぞれ2%の拡大をみ、爆発等級2においては、下限境界濃度が2%拡大した。

### 4. 4 他のデータとの比較

常圧下の条件下におけるm. e. s. g. についてはP. B. Smith および J. R. Blackwell<sup>11)</sup> によつて報告された0.011" に比しては、やや低目の値をしめした。この研究は、同氏らの実験と同じく、内容積8,000cc、フランジ奥行25.4mmを条件としたが、ガス濃度については、同氏らの実験は、most easily ignited mixture (24%) と most incendive mixture (32%) の組み合わせを用いたものであり、この研究とは測定方法が異なつている。

終りにこの研究に際し御助言をいただいた疋田強東大教授に厚く御礼申し上げます。

なお、この研究は日本化学会第7回防災化学研究発表会(昭42年1月24日)において発表した。

## 文 献

- 1) H. Phillips; Combustion and Flame, 7, 129 (1963) H. Phillips; IEE Conference Report Series, 3, 22 (1962)
- 2) J. R. Grove; Combustion und Flame, 10, 309 (1966)
- 3) C. Slack, D. W. Woodhead; Proc. IEE, 113, 297 (1966)
- 4) L. Urbancová; Brennstoff-Chemie, 46, 81 (1965)
- 5) P. B. Smith, J. R. Blackwell; ERA, D/T 117 (1959)
- 6) D. H. Jones, N. L. Heathcote; ERA, D/T 135 (1962)
- 7) D. W. Woodhead, D. H. Jones, J. R. Blackwell; ERA, D/T 129 (1961)
- 8) K. Nabert, G. Schön; Sicherheitstechnische Kennzahlen brennbarer Gase und Dämpfe, 10 (1966)
- 9) 鶴見平三郎, 労働省産業安全研究所報告, 14, 3 19 (1966)
- 10) B. Lewis, von Elbe; Combustion, Flames and Explosions of Gases, 339 (1961)
- 11) P. B. Smith, J. R. Blackwell; 前出5)

# Study on the Safe Gaps with Hydrogen-Air Mixtures

by H. Tsurumi

Experimental safe gaps with hydrogen-air mixtures have been measured by 8 liter spherical stainless steel vessel with 1 inch flanges at atmospheric pressure and 0.5hg/cm<sup>2</sup> gauge pressure.

From the experiments, the following facts were made clear.

- 1) Maximum experimental safe gap (m. e. s. g.) is 0.22mm at atmospheric pressure.
- 2) Experimental safe gap is influenced by concentration and pressure.
- 3) Hydrogen-air mixtures with concentration from 18 percent to 51 percent belong to Explosion Grade No. 3.
- 4) Experimental safe gap has a marked correlation to quenching distance.

(Industrial Safety Institute, The Ministry of labor)

## 研究論文

### 酸化エチレン-臭化メチル-空気混合物の爆発限界

橋口幸雄\*・小河原徳治\*・堀向秀夫\*\*

#### 1. 緒 言

酸化エチレンは殺虫、殺菌用のくん蒸剤としてすぐれた性質をもっているが、空気と混合した場合蒸気濃度3%から100%までの広い爆発範囲になり、何らかの原因で発火するとはげしい爆発をおこす欠点がある。それで単独で使用することは非常に危険であり、また事故例も報告されている。この爆発危険性を減少させ、安全に作業を行なうために窒素、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈することが考えられ実用されている。この場合には、その貯蔵に高压容器の必要なこと、酸化エチレンと沸点の非常に異なる希釈ガスとを常に同一混合比で取出すための特殊の装置を必要とすることなどの欠点がある。それで酸化エチレンに近い沸点をもち、燃焼抑制作用のあるハロゲン化炭化水素の混合が考えられて、そのうちでも殺虫、殺菌の作用の大きい臭化メチルの混合が実用的であるので、その安全性の検討の目的で酸化エチレン-臭化メチル混合ガスの空気中における爆発限界が測定されている。

Coleman は<sup>1)</sup>、従来の標準法による爆発限界の測定結果から限界安全比率 (Limiting Safe ratio) として  $\text{CH}_3\text{Br}/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}=1/0.6$  をえて、これより大きい比では安全であるとしている。しかし、この値は、鶴田ら<sup>2)</sup>の直径 6.6cm、長さ 10cm のガラス管中での実験では安全でないことが示された。最近の研究<sup>3)</sup>では、ハロゲン化炭化水素を含む混合ガスの爆発限界測定には、従来の標準法の管径では管壁の影響があり適当でないこと、また臭化メチルの爆発限界は、着火方法により大きく影響されること<sup>4)</sup>、が明らかにされた。この結果から考えると、酸化エチレン-臭化メチル混合ガスの従来の爆発限界値は信頼できないので、本報ではより適当と考える装置によつて爆発限界の測定を常温、常圧で行ない、殺虫、殺菌剤としての酸化エチレン-臭化メチル混合ガスの安全性を検討した。

#### 2. 実 験

##### 2.1 試 料

酸化エチレンは市販ボンベ入りのもの(純度99.8%以上)をフラスコで簡単に蒸溜し、臭化メチルは市販ボンベ入りのもの(純度99.8%以上)をそのまま使用した。

昭和42年3月11日受理

\* 東京工業試験所第6部 東京都日野区中目黒一丁目

\*\* 久野島化学(株) 技術部 広島県三原市門一町