

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/cm² 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、その貯蔵に高圧容器の必要なこと、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¹⁾、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²⁾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³⁾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⁴⁾、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 東京都目黒区中目黒一丁目

** 久野島化学(株) 技術部 広島県三原市門一町

2. 2 実験装置

実験に使用した装置の概要を Fig 1 に示す。爆発

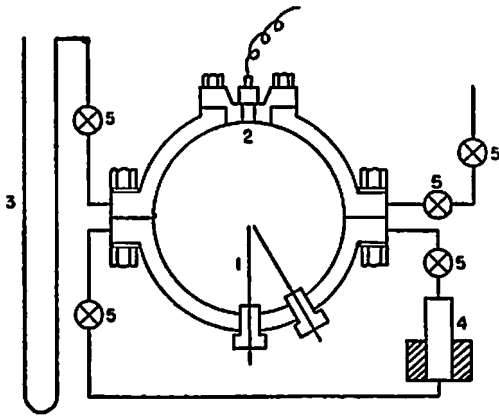


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus
 1: Firing plug
 2: Strain gage pressure pick up
 3: Manometer
 4: Magnetic pump
 5: Valve

容器はステンレス鋼製球形容器の内径 25cm, 容積 8.17l のもので、中心で着火できるように電極が取付けである。そのため火炎伝ばに対する器壁の影響は無視できる。

着火装置は電極の先端に白金線 (0.3mmφ, 長さ40mm) をろう付けし AC100V で溶断した。また必要な場合には 50mg のニトロセルローズを白金線に添加した。容器には循環ポンプが付属していて、0.8l/min の速度でガスを循環して容器内部のガス組成を均一にすることができる。容器には 4 個の高圧弁が付属していて、それぞれ、初圧測定用 水銀 マノメーターの接続、ガスの入口、循環ポンプの出入口となっている。容器上部に、ストレインゲージ圧力計 (30kg/cm²用) を取付け、火炎伝ばによる圧力上昇を検出し、オシログラフに記録する。

2. 3 実験方法

真空ポンプであらかじめ容器を真空にした後、おのおのガス濃度に応じた分圧をマノメーターで読みとり採取する。つぎに循環ポンプを 20min 作動させてガスのかきまぜを行なう。その後、高圧弁をすべて閉じ着火装置を作動させ、オシログラフに圧力変化が記録されたとき、着火したとする。そして一般に行なわれるように、爆発上限界は、着火した場合の蒸気最大濃度 V_i と着火しない最小濃度 V_n を求め $\frac{1}{2}(V_i + V_n)$ を限界値とし、爆発下限界は、着火した最小濃度 L_i と着火しない最大濃度 L_n とを求め $\frac{1}{2}(L_i + L_n)$ を

限界値とする。限界の一点を決定するのに着火した場合としない場合につき、それぞれ 2 回以上実験した。

4. 実験結果

4. 1 爆発限界測定結果

実験結果のなかで、限界値に最も近い着火したときと、着火しないときとの測定結果を表 1 に示し、これより計算した爆発限界値を Fig 2 に、三角線図上に示した。表 1 で終圧と記したのは、着火後 30min 放置した後の圧力、 P_e/P_i は爆発圧力の初圧に対する比、 t は圧力上昇が開始してから最高圧力に達するまでに要した時間 (sec) である。

表 1 C₂H₄O-CH₃Br-air 混合ガスの爆発限界の測定結果

混合ガス組成			初圧	温度	終圧	P_e/P_i	t	着火の有無
C ₂ H ₄ O (vol%)	CH ₃ Br (vol%)	air (vol%)	(mm Hg)	(°C)	(mm Hg)		(sec)	
(爆発上限界)								
49.8	50.2	0	762	20	765	1.2	1.5	○*
49.0	51.0	0	765	20	765			×*
36.0	44.0	20.0	766	8	761	1.2	0.6	○
35.1	44.9	20.0	764	7	764			×
27.0	33.0	40.0	764	10	766	1.4	0.8	○
26.0	34.0	40.0	764	16	764			×
19.1	20.9	60.0	768	18	807	3.5	2.2	○
18.0	22.0	60.0	764	17	764			×
6.5	13.5	80.0	769	10	769	1.3	0.5	○
6.1	13.9	80.0	769	12	769			×
2.4	15.6	82.0	764	19	750	2.0	0.6	○
2.0	16.0	82.0	767	16	767			×
0	14.5	85.5	770	14	753	2.4	1.0	○
0	15.0	85.0	765	12	765			×
(爆発下限界)								
0	13.0	87.0	766	15	729	2.7	1.2	○
0	12.5	87.5	766	7	766			×
2.0	8.0	90.0	754	21	653	5.9	1.2	○
1.5	8.5	90.0	766	12	766			×
3.5	1.5	95.0	766	13	737	4.0	1.7	○
3.0	2.0	95.0	766	19	766			×
3.2	0	96.8	762	17	763	1.2	0.7	○
3.1	0	96.0	764	14	764			×

注 *) 着火源として、pt線にニトロセルローズ 50mg 添加

○…着火 ×…着火せず

本実験の結果は、常温、常圧で、酸化エチレン-空気等の爆発限界は、3.15%~100%、臭化メチル-空気系の爆発限界は12.75%~14.75%であった。また常温常圧で酸化エチレンの分解爆発を防止するために添加する臭化メチルの必要量は50.6%であった。

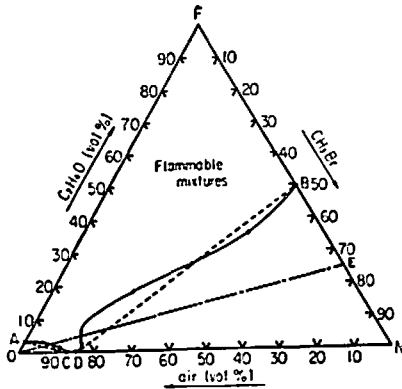


Fig. 2 Limits of flammability of $C_2H_4O-CH_3Br$ -air mixtures (1)

混合ガス組成が爆発範囲内にあるときの、爆発危険性を検討するために測定した実験結果を表2に示す。

表2 $C_2H_4O-CH_3Br$ -air 混合ガスの爆発圧力の測定結果

混合ガス組成			初 圧	温度	終 圧	P_e/P_i	t
C_2H_4O (vol%)	CH_3Br (vol%)	air (vol%)	(mm Hg)	(°C)	(mm Hg)		(sec)
100	0	0	753	15	1202	5.6	1.7
70.2	29.8	0	766	17	953	4.3	1.7
60.4	39.6	0	763	18	781	1.8	0.7
53.0	47.0	0	771	17	789	2.0	0.8
4.0	5.0	91.0	757	15	665	7.0	0.2
7.0	10.0	83.0	768	12	804	7.0	0.6
2.5	9.0	89.5	762	14	648	8.4	0.5

表2の結果、酸化エチレンの分解爆発は臭化メチルの添加により抑制されるが、臭化メチルの抑制効果はメタンなどに比べて意外に少なく、爆発圧力を初圧の2倍以下に抑制するためには臭化メチル40%以上の添加が必要なこと、着火を完全に防ぐためには50%以上の添加が必要ことが分つた。また臭化メチルを50%以上添加した混合ガスでも、その完全燃焼組成に近くなるように空気を混合すると、初圧の7~8倍にも達するはげしい爆発のおこることが分つた。

4.2 着火方法の影響

本実験では初めは、炭化水素可燃性ガスの爆発限界測定実験に使用してよい結果をえている方法の、白金線(0.3mmφ, 長さ2cm)をDC12Vで溶断する方法を使用した。臭化メチル-空気系でその爆発限界の文献値である、13.5%, 14.0%, および14.5%で着火しなかつた。

それで着火方法を検討し、AC100Vで溶断することにより4.1の結果をえた。臭化メチルは火炎では着火しにくく、火花放電で着火するという報告⁹⁾があるがこの場合も溶断の際の強力な接点開離放電が着火源として有効であると考えられる。酸化エチレン-臭化メチル系の測定にはニトロセルローズ50mgの添加が有効であつた。白金線の場合爆発限界は酸化エチレン58%で、ニトロセルローズを添加すると表1のように49.4%と広がつた。臭化メチル-空気系の場合はニトロセルローズの添加は影響がなかつたので、この実験では酸化エチレンの分解爆発の限界測定にのみニトロセルローズを添加した。

4.3 Le Chatelierの法則による爆発限界の推算

空気における混合ガスの単独成分の爆発限界値から任意の混合組成の爆発限界値を推算する方法としてLe Chatelierの法則がある。

L を混合ガスの爆発限界組成(vol%), C_i, L_i を*i*番目の成分の濃度(vol%), 爆発限界値(vol%)とすると、 L は次式で示される。

$$L = 100 / \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{L_i} \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n C_i = 100$$

酸化エチレン-臭化メチル-空気混合物の爆発下限値を計算するために、 $L_1=3.15\%$ (酸化エチレンの下限界) $L_2=12.75\%$ (臭化メチルの下限界)の値を(1)式に入れて計算した結果はFig2の直線ACで示される。図で分かるように実測値にかなり近い値をえている。

爆発上限界を同様に、 $L_1=100\%$ (酸化エチレンの上限界) $L_2=14.75\%$ (臭化メチルの上限界)の値を(1)式に入れて計算すると、結果はFig2の直線DFで示される。これは全く実測値とかけはなれていない。これは酸化エチレン100%の場合火炎が限界の性質をもっていないためである。それで、分解爆発の限界である酸化エチレン49.4%, 臭化メチル50.6%の混合物を、仮に上限界100%の単独成分と考えてこれにLe Chatelierの法則を適用して計算し、その結果を三角線図上に表わすとFig2の直線DBがえられる。この結果は下限界のようには近似的ではないが、実測値に近い値を示している。

以上の結果は、酸化エチレン-臭化メチル-空気混合物の爆発限界は、ほぼLe Chatelierの法則にしたがうこと、したがつてこの場合臭化メチルは特に燃焼抑制作用をもっていないことを示している。

5. 酸化エチレン-臭化メチル混合物のくん蒸剤としての安全性

酸化エチレン-臭化メチル混合物をくん蒸剤として貯蔵するためには、気相中の酸化エチレンの分解爆発を防止できる量の臭化メチルが必要である。本実験の結果臭化メチル 50.6% 以上が必要なことが認められた。

酸化エチレンと臭化メチルの混合比が vol% で、75 : 25, 50 : 50, および 25 : 75 の場合の爆発下限界を Fig 2 の図の上で求め、その値をくん蒸単位の g/1.5 m³ で表わすとそれぞれ 170, 325, および 520g/1.5 m³ になる。くん蒸剤の細菌に対する有効量は 200g/1.5 m³ であるので臭化メチルを 50% 以上添加したものは、空気中で均一に混合された場合、その濃度を爆発下限界以下に保持して作業することができる。しかし、大気圧下の作業では、たとえば、Fig 2 の E の組成の混合物は空気中に放出されると、均一に混合されるまでの間に、E と O とを結ぶ直線上のすべての組成をとるので、爆発性混合ガスが一時的に生成するので注意なくてはならない。緒言に述べた Coleman の限界安全比率は、Joint Fire Research Organization (JFRO) の実験結果に基づくものであるが、この結果の爆発限界線を三角線図上に書き改めて示すと Fig 3 の点線のようになる。

同じ図上に本実験の結果を実線で示した。図で分かるように JFRO の結果は爆発範囲がせまく安全の目的には不適當である。本実験の結果は、酸化エチレン-臭化メチル混合物には、どのような割合の空気と混合

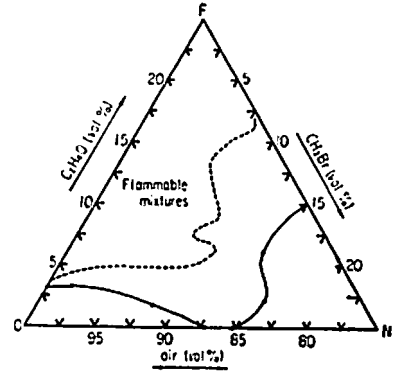


Fig. 3 Limits of Flammability of C₂H₄O-CH₃Br-air mixtures (2)

しても爆発性混合ガスにならない安全な混合比率は無いことを示している。

文 献

- 1) E. H. Coleman, *The Industrial Chemist* 36 211 (1960)
- 2) 鶴田, 太田, 戸部, 原田, *食品衛生学雑誌* 5 139 (1964)
- 3) M. G. Zabetakis *Bur. Mines Bulletin* 627 (1965)
- 4) H. W. Hill, *Chem. Eng Progress* 58 No. 8 46 (1962)
- 5) G. W. Jones, *Ind Eng. Chem.* 20 367 (1928)

The Limits of Flammability of Ethylene Oxide-Methyl Bromide-Air Mixtures

by Yukio Hashiguchi, Tokuji Ogahara, Hideo Horiko

The mixture of ethylene oxide and methyl bromide has been used as a fumigant for the control of insect pests in foodstuffs.

To assess the explosion hazards involved in handling the fumigant, the limits of flammability of the mixtures in air was measured at room temperature and atmospheric pressure in a eight liter spherical bomb. As ignition source a strand of Pt wire positioned in the center of the bomb was fused by the application of AC 100V. Any detectable pressure rise was taken as the indication of inflammation. The results obtained are as follows.

The flammability ranges of ethylene oxide in air, and methyl bromide in air were 3.15~100%, 12.75~14.75%, respectively. The ranges of flammability of all possible mixtures of ethylene oxide, methyl bromide and air was shown in a triangular diagram (Fig. 1). The safety of the fumigation is ensured by keeping the concentration of the fumigant low enough to inhibit combustion.

(Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo)