

紹 介

混合氣體の組成と其の爆發限界

荒 木 義 男*

緒 言

I 濃度函数としての爆發限界

(A) 爆發の起る條件、數式的表現

(B) 實驗結果との比較

(1) H_2-O_2 H_2 -空氣

(2) CH_4-O_2 CH_4 -空氣

(3) $CO-O_2$ CO -空氣

II 不活性氣體の影響

(A) 數式的表現

(B) 實驗結果との比較

(1) 空氣中での H_2 , CO , CH_4 及び C_4H_{10} の爆發限界に對する Ar , N_2 , He 及び CO_2 の影響

(2) 上下兩限界に於ける可燃氣體の量の和と不活性氣體の量との關係

緒 言

近來爆發反應に於いて觀察される多數の現象は、連鎖機構を假定する事に依つて説明されるものと考へられて居る。低壓に於いて起る現象の説明、又或物質の少量を加へることに依つて起る促進或は抑制作用の説明等に連鎖反應の假定は重要な意味を有することは否定出来ない。然しながら其の中には特殊な假定が多數に含まれてゐて或る點では不滿を感じるものである。

爆發限界に關しても連鎖機構説から説明される所が多いのであるが、もつと簡単な假定から出發しても爆發限界に關する事柄を或程度説明出来るものである。

實驗から見られる様に混合氣體の爆發性は混合氣體の組成に依つて影響される所が大きいのであるが、從來、氣體爆發現象を説明する爲に反應速度恒數及び其の溫度に依る影響等に注意が向けられて、濃度の函数としては餘り注目されなかつた傾向がある。そこで爆發限界と氣體組成との關係を考察した研究の二三に就いて、茲に紹介しようと思ふ。

I. 濃度の函数としての爆發限界

A. 爆發の起る條件、數式的表現

Heiningen¹⁾ は爆發が起る時には、其の可燃性混合氣體に就いて反應速度は或る特殊な値を越さなくてはならぬと云ふ假定より出發した。

爆發反應は氣體の溫度と密接な關係がある。或る溫度以上では反應が直ちに起る。之より低い溫度では或る時間の後に起る。更に低溫になると反應は起らぬ。反應速度は溫度の上昇に依つて急激に増大し、反應に依つて發生する熱量も亦之に伴つて増加する。然し發生した熱は周圍に向つて移動して行く。單位時間に移動する熱量は略々周圍との溫度差に比例する。斯くして或條件の下に於ては溫度の上昇といふに、發生する熱量が周圍に移る熱量よりも大きくなる。此の時から溫度は自動的に昇り、此處で所謂爆發が起る。

今 A, B 二氣體の反應速度 S が次式を満足すると假定しよう。

$$S = kC_A \cdot C_B$$

* 京都帝國大學理學部化學教室。

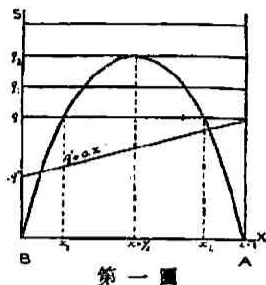
k は温度、反應物質、反應の起る媒質に依つて決る反應恒数を表はす。 C_A 及び C_B は夫々氣體の濃度を示す。 A の x 瓦分子と B の $(1-x)$ 瓦分子とが V 立中に在るとすると

$$C_A = \frac{x}{V} \quad C_B = \frac{1-x}{V}$$

故に

$$S = \frac{kx(1-x)}{V^2} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式の曲線は $x=1/2$ を對稱軸とする拋物線となる。之を圖示すると第一圖となる。今反應速度 S が或る特殊な値 q を越す時に爆發が起ると假定すると、 $S=q$ と $S=kx(1-x)/V^2$ との交點 x_1 及び x_2 が夫々二つの爆發限界を表はすことになる。 A を可燃氣體とすると x_1 が下限界、 x_2 が上限界となる。



第一圖

所が反應管の直徑が小さくなると爆發は起り難くなり、毛細管中では爆發は起らない事實から考へて、 q が總ての組成の混合物に對して同一であり、二つの限界が $x=1/2$ に對して對稱であるといふことは一般的には斷定し難い所である。此處に於いて熱傳導の問題を考慮に入れる必要がある。

今 q は氣體の熱傳導率 η に比例するとし、又 η は組成の直線函數であると考へると、

$$\begin{aligned} q &= K\eta = K\{x\eta_A + (1-x)\eta_B\} \\ &= K\eta_B + K(\eta_A - \eta_B)x \\ &= q' + ax \end{aligned}$$

茲に η_A 、 η_B は夫々 A 、 B の熱傳導率とする。同様に A の x 瓦分子、 B の $(1-x-y)$ 瓦分子、及び P の y 瓦分子の混合物に於いては

$$q = q' + ax + by$$

茲に

$$q' = K\eta_B \quad a = K(\eta_A - \eta_B) \quad b = K(\eta_P - \eta_B)$$

此の事は爆發限界が、拋物線と x 軸に平行でない直線との交點に依つて與へられることを示す。²⁾

以上の見解に基づいて壓力が爆發限界に及ぼす影響を見る。今、理想氣體の法則が適用されると考へると

$$\begin{aligned} pV &= C \\ S &= \frac{kp^2x(1-x)}{C^2} = k'p^2x(1-x) \end{aligned}$$

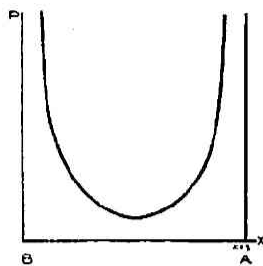
爆發限界に於ては

$$S = q = q' + ax$$

故に爆發限界を與へる式は次の如くなる。

$$k'p^2x(1-x) = q' + ax \dots\dots\dots (2)$$

壓力を減少させると單位體積中の分子數は減じ、從つて熱傳導は小さくなるが分子の平均自



第二圖

由行路は大きくなる。此の二つの作用が相殺して熱傳導率は壓力に無關係となる。

今 $a=0$, 即ち $\eta_A=\eta_B$

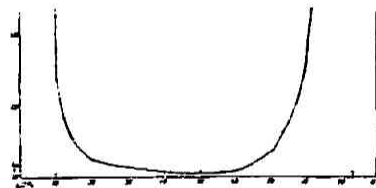
とすると (2) 式は $k'p^2x(1-x)=q'$ となり第二圖の如き曲線となる。 $\eta_A \neq \eta_B$ なる時は $x=1/2$ に對して對稱ではなくなるが大體之に似た形の曲線となる。高壓では二つの爆発限界があるが壓力の減少とともに兩限界は互に近づき遂に或る壓力に於て一致し、其の壓力以下では爆発は起らなくなる。

B. 實驗結果との比較

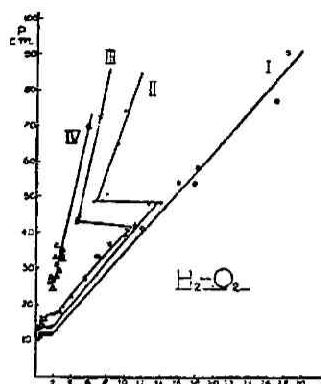
種々の人が實驗を行つた結果に依れば、理論式より導いた第二圖によく似た結果も出てゐるが、又一方上の式で現はされない様な事も見出されてゐる。

1. H_2-O_2 H_2 -空氣

Drop³⁾ は H_2-O_2 に就いて實驗を行ひ第三圖に示す結果を得た。Heiningen の説に合ふ様な形となつてゐる。彼は直徑 3 cm., 長さ 30 cm. の硝子管の上部に白金電極を 1 mm. の間隙を作つて封入した反應管を用ひた。振子が振れて水銀面上を掠める時に感應コイルの一次電流が流れ、二次回路の白金電極に火花が飛ぶ様にした。この時火焰が混合氣體を傳播して反應管の下まで行つた時を以て爆発が起つたとした。下限界(燃燒氣體 H_2 の少い方の限界)では火焰の傳播速度は大きく、目で認められない位である。上限界(H_2 の多い方の限界)では火焰傳播速度は極めて小さい。

第三圖 H_2-O_2 系の壓力限界 (J. Drop)

Dijksman⁴⁾ は H_2-O_2 に關して細かい觀察をし、爆発の起ること、起らないことの規定法を別にきめて實驗を行つた處。Drop の型とは異つた曲線を得た。組成の中間の部分では壓力限界曲線は平らで、兩端に近い組成の處では壓力は急に増加する。以前の研究は組成の中間に近い部分に力が入られて來たが、Dijksman は壓力限界が急に上昇する部分に注目して實驗を行つた。先づ直徑 1.45 cm. の硝子管の中間に白金電極を封入し、管は電極の下に約 22 cm., 上に約 34 cm. ある反應管を用ひた。第四圖は此の反應管の中で、四つの異つた組成の H_2-O_2 混合物に就いて、火花通過前後の壓力差と壓力との關係を示すものである。即ち混合氣體 I (9.89% H_2) に於ては壓力 12 cm. の處で壓力の減少量が急に大きくなる。即ち曲線の傾きが急に變化する。曲線と壓力軸との角が小さければ反應量小さく、大きければ反應量大きいことになる。従つて此の轉移點が爆発限界に相當すると考へることが出来る。混合氣體 IV (8.32% H_2) では 76 cm. 以下の壓力では爆発しない。混合氣體 II 及び III は異つた型をとる。例へば III (9.02% H_2) は三つの部分から成る。即ち 17 cm. 以下では IV の傾きと同一で爆発は起らず、42.5 cm. 以上 (76 cm. 以下) でも IV の傾きと同じで爆発は起らず、17 cm. と 42.5 cm. との間では I の傾きと同じで爆発が起る。此の様にして爆発を規定し、 H_2-O_2 の下限界附近に於ける爆発限界の模様を圖示すれば第五圖となる。二つの壓力限界の中で壓力の低いものを第一限界、高いものを第二限界と呼ぶ。爆



-ΔP (mm.)

H₂-O₂

I 9.89% H₂

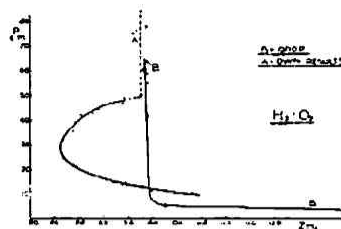
II 9.54% H₂

III 9.02% H₂

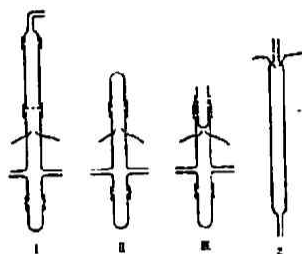
IV 8.32% H₂

第四圖 混合氣體の壓力と火花通

過後の減少壓力との關係

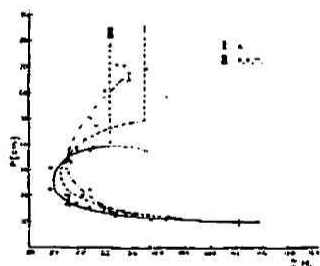


第五圖 H₂-O₂ 系の壓力下限界



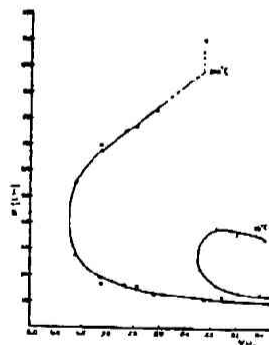
第六圖 反應容器の形

發しない場合にも壓力が減少するのは電極附近の發火の爲であり、爆發したとする時には火焰が管の底まで行くのが認められた。反應管の形(第六圖)が爆發限界に影響を及ぼす時の様子が第七圖に示してある。又第六圖2の形、即ち内徑 1.55 cm., 長さ 49 cm. の硝子管の上方に電極のある反應管を用ひ 200°C 及び 15°C で實驗した壓力限界は第八圖の様になる。



第七圖 反應容器の形が第二

限界に及ぼす影響



第八圖 異なる温度に於ける H₂-O₂

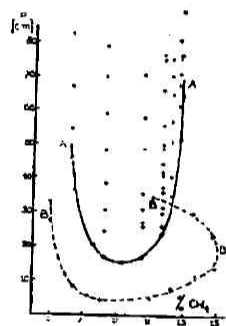
系の壓力下限界

Dijksman は H₂-空氣に就いても最初に述べたと同じ條件で實驗を行つた。H₂-O₂ の場合によく類似して下限界(H₂ の少い側)に第一、第二限界のあることを見出してゐる。

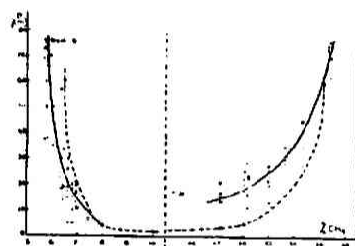
2. CH₄-O₂, CH₄-空氣

Lavrov 及び Bestchastny⁵⁾ は硝子容器を用ひ電氣火花放電による點火の方法で CH₄-空氣混合氣體の爆發限界を調べ第二壓力限界の存在を見出してゐる。混合氣體の發火の第二限界に

關し二つの理論がある。Haber 及び Alyea⁶⁾ は第二壓力限界が氣體の性質に關係せず、氣體の壁への吸着状態が壓力及び溫度に依つて變化し、壁の上での活性中心の生成が止まる様な吸着状態が第二限界に相當し、此の壓力以上の壓力では燃焼は起らないと云ふ。即ち第二限界は壁の性質にして、氣體の特別な性質には無關係であるとした。一方 Semenoff⁷⁾ 及び Hinshelwood⁸⁾ は第二限界は燃焼氣體の性質に關係すると云ふ。壓力を上昇せしめると、連鎖破壊の確率が増して均一連鎖反應の速度が減少する。活性中心の生成は壓力の二乗に比例し、活性中心の消失は三乗に比例すると考へて、活性中心の消失量が連鎖分枝數に等しい時に第二限界が現はれると言つた。Lavrov は熱せられた壁の接觸作用を避ける爲に火花放電の方法で此の實驗を行つて第二限界を見出し、Haber 及び Alyea の説は正しくないと言つてゐる。實驗結果は第九圖の點線に示す。彼は燃焼限界が放電エネルギーの増大に従つて廣められることを指摘してゐる。

第九圖 CH_4 -空氣系の壓力限界

曲線 A (實線):
A. J. Dijkman
曲線 B (點線):
Lavrov

第十圖 CH_4 - O_2 系の壓力限界

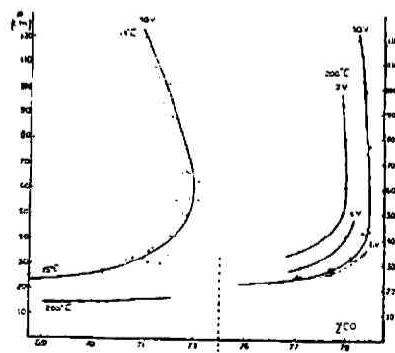
實線: Dijkman

點線: Drop

上の如く Lavrov 等は CH_4 -空氣に就いて第二壓力限界を見出したと言ひ、又他には斯かる第二限界は發見出来なかつたと言ふ研究者があるので、Dijkman 及び Brandhof⁹⁾ は CH_4 -空氣混合氣體に就いて Lavrov 等と同一實驗條件の下で此の實驗を繰返した。硝子の反應管を立て、管の上方で火花發火をさせる方法を取つた處、第九圖の實線に示す如く第二限界は見出されなかつた。 CH_4 - O_2 混合氣體に就いても此の實驗を行ひ第十圖に示す様な Drop³⁾ の結果と殆んど一致する結果を出し、第二限界は見出すことが出来なかつた。

3. $\text{CO}-\text{O}_2$, CO -空氣

Dijkman 及び Brandhof⁹⁾ は CO -空氣, $\text{CO}-\text{O}_2$ 系に就いて實驗した。 CO -空氣に於いては上限界(CO の量の多い側)の方で常溫及び 200°C に於て第二限界を發見した。第十一圖に示す様に此の第二限界は垂直に近く、 H_2-O_2 及び H_2 -空氣の場合と其の趣を異にしてゐる。 $\text{CO}-\text{O}_2$ 系に於ても空氣の場合と同様に第二限界は殆んど垂直で、之を第二限界と見做し得るか否かには疑問がある。

第十一圖 異なる溫度及び異なる火花強度に於ける CO -空氣 系の壓力上限界

II. 不活性氣體の影響

A. 數式的表現

不活性氣體の影響を Heiningen¹⁾ の説に従つて述べる。不活性氣體を加へることにより

- (1) 反應する氣體の濃度の低下,
- (2) 熱傳導率に於ける變化,
- (3) 反應恒數に於ける變化

等の事項が考慮に入れられる。

反應氣體 A, B 及び不活性氣體 P の夫々 x , $(1-x-y)$ 及び y 瓦分子の混合氣體が V なる體積を占める時反應速度は

$$S = \frac{kx(1-x-y)}{V^2} = k'x(1-x-y)$$

爆發が起る爲に必要な反應速度の限界値を q とすると、爆發限界は次式で與へられる。

$$k'x(1-x-y) = q \quad \dots\dots\dots (3)$$

之を圖示すれば第十二圖の如くなる。爆發限界は $x=0$, $y=-x+1$ を漸近線とする双曲線となる。不活性氣體 P を加へて行くと爆發域は次第に狭くなり、遂に P の或る値(第3式に於ては $y=1-2\sqrt{q/k'}$)以上では爆發は起らなくなる。

$$q = q' + ax + by$$

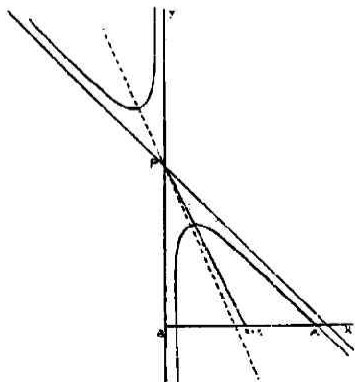
とすると (3) 式に對して次の補正式が與へられる。

$$k'x(1-x-y) = q' + ax + by \quad \dots\dots\dots (4)$$

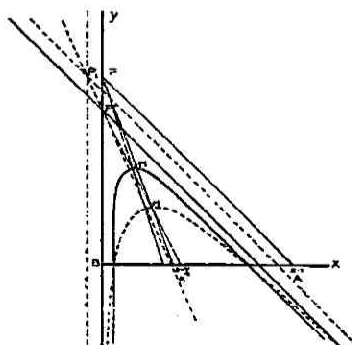
第十三圖に於いて實線及び點線は夫々 $b=0$ 及び $b \neq 0$ なる場合を表はす。

不活性氣體の反應恒數に及ぼす影響を考へるに、斯かる場合には反應恒數の變化は加へられる氣體の濃度に比例すると考へられる。¹⁰⁾ 即ち

$$k = k' + Ky$$



第十二圖



第十三圖

と書く事が出来る。 k' は不活性氣體がない時の値、 K は不活性氣體に関する常數である。

$$(k' + Ky)x(1-x-y) = q' + ax + by \dots\dots\dots (5)$$

(4) 式を満足する x の値が二つあり之を x_1, x_2 ($x_1 < x_2$) とする。

$$x_1^2 + (y-1)x_1 + \frac{ax_1}{k'} + \frac{by}{k'} + \frac{q'}{k'} = 0$$

$$x_2^2 + (y-1)x_2 + \frac{ax_2}{k'} + \frac{by}{k'} + \frac{q'}{k'} = 0$$

$$\text{之より} \quad y = -(x_1 + x_2) + 1 - \frac{a}{k'} \dots\dots\dots (6)$$

$$(5) \text{ 式より} \quad y = -(x_1 + x_2) + 1 - \frac{a}{k' + Ky} \dots\dots\dots (7)$$

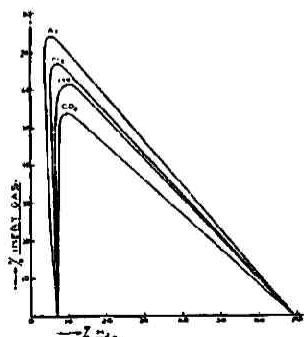
此の式を見ると (4) 式に依つて與へられる爆発域に對し、上下兩限界に於ける可燃性氣體の量の和と、不活性氣體の量とが直線關係をなし、而も此の直線は兩座標軸と 45 度の傾をなすことが判る。

B. 實驗結果との比較

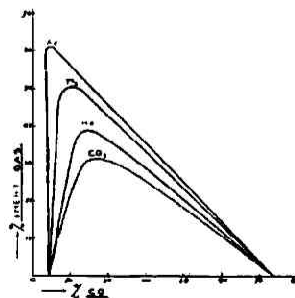
1. 空氣中の H_2 , CO , CH_4 及び C_4H_{10} の爆発限界に對する Ar , N_2 , He 及び CO_2 の影響

Heiningen¹¹⁾ は H_2 , CO , CH_4 及びブタンが空氣中で燃焼する時に Ar , N_2 , He 及び CO_2 が爆発限界に及ぼす影響を研究した。其の結果を第十四、十五、十六、十七圖に示す。不活性氣體が四つの可燃氣體の爆発力を抑制する力の順序は同一で、 $CO_2 > He > N_2 > Ar$ となつた。此の事實は熱傳導率と關係がある様である。熱傳導率の順序は $He > N_2 > Ar > CO_2$ であり CO_2 が特別な位置にあるのは、 CO_2 が高温では吸熱分解を受けて熱の一部が消費される爲であると考へられる。¹⁾

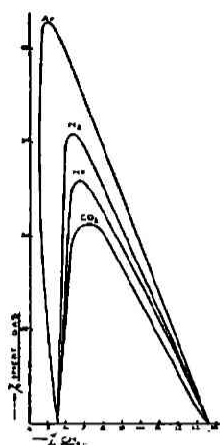
Coward 及び Hartwell¹²⁾ は CH_4 に對する不活性氣體の影響を研究した處 $CO_2 > N_2 > He > Ar$ の順序となつた。¹⁾ 又 Posthumus¹³⁾ は N_2O について、Booy¹⁴⁾ は CH_4 に就いて $He > CO_2 > N_2 > Ar$ の順序を得た。



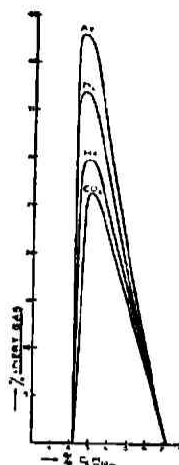
第十四圖



第十五圖



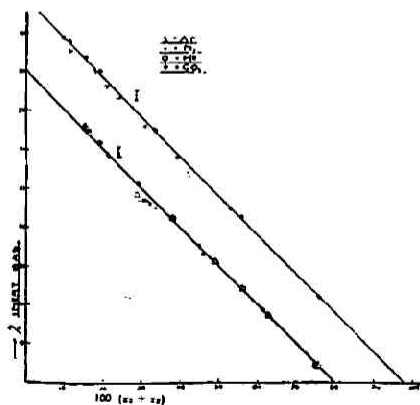
第十六圖



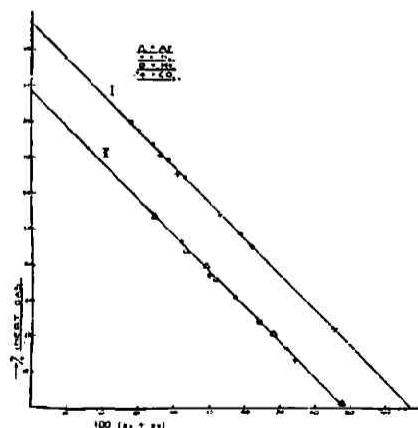
第十七圖

2. 上下兩限界に於ける可燃氣體の量の和不活性氣體の量との關係

(6), (7) 式の結果に關聯し Jones, Posthumus 及び Heiningen の實驗結果を圖示する。第十八圖に於ては H_2 —空氣—不活性氣體 (Ar, N_2 , He, CO_2) 系の結果にして、曲線 I, II は夫々 Jones 及び Heiningen¹¹⁾ の實測値より取つた。第十九圖は CO —空氣—不活性氣體 (Ar, N_2 , He, CO_2) 系にして曲線 I, II は夫々 Jones 及び Heiningen¹¹⁾ の實驗に依るものである。第二十圖は Posthumus の行つた H_2 — N_2O —不活性氣體 (Ar, N_2 , He, CO_2) 系の實驗結果であつて、²⁾ Heiningen の式を満足する様な直線關係が現はれてゐる。

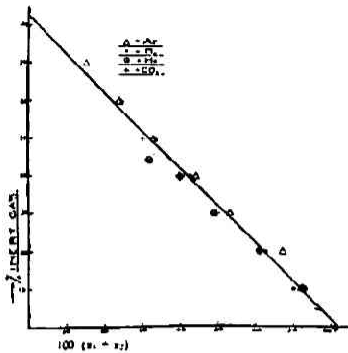


第十八圖



第十九圖

× × × × ×



第二十圖

可燃性氣體の爆發限界は、氣體の濃度、溫度、加へられた不活性氣體の種類及び量、反應容器の種類、大きさ、形、火花放電の強さ、電極の位置等多数の實驗條件によつて左右されるものであり、可燃性氣體固有の性質に歸せらるべきものではない。併しながら可燃性氣體混合物の組成は爆發限界に大きな影響を及ぼすものである。此の方面から Heiningen 及び Drop 等は起爆の條件に簡単な假定を置き、之に熱傳導を考慮に入れて爆發條件式を求めた。但し此の理論は氣體爆發反應を均一系反應であると假定した時に成立つものである。此の理論によつて實驗事實を或る程度説明出来るのであるが、併し尙、幾多の疑問が残されて居る事は云ふ迄もない。

文 獻

- 1) J. van Heiningen, *Rec. trav. chim.*, 55, 85 (1936).
- 2) K. Posthumus, *ibid.* 49, 309 (1930).
- 3) J. Drop, *ibid.* 54, 671 (1935).
- 4) A. J. Dijkman, *ibid.* 57, 1059 (1937).
- 5) F. A. Lavrov & A. L. Bestchastny, *Acta Physico. U.R.S.S.*, 1, 975 (1935).
- 6) Hubert N. Alyea & F. Haber, *Z. physik. Chem.*, B 10, 193 (1930).
- 7) N. Semenoff, *Z. Physik.* 48, 571 (1928).
- 8) H. W. Thompson & C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc., A* 122, 610 (1929).
- 9) A. J. Dijkman & C. van den Brandhof, *Rec. trav. chim.*, 59, 445 (1940).
- 10) E. H. Riesenfeld & E. Wassmuth, *Z. physik. Chem.*, A 143, 397 (1929).
- 11) J. van Heiningen, *Rec. trav. chim.*, 55, 65 (1936).
- 12) H. F. Coward & F. J. Hartwell, *J. Chem. Soc.*, 128, 1522 (1926).
- 13) J. Booy, *Rec. trav. chim.*, 51, 868 (1932).