

化学物質の性質と管理～酸化性物質の危険性と事故例2

**酸化性固体の一般的特性** 酸化性

- 常温、常圧下で固体比重は1より大きく、一般に水に溶けない
- 不燃物質である
- 水と作用すると発熱する
- 強酸化剤であり、他の物質を酸化させ、強酸化にに触れると分解して酸素を放出する
- 各種塩類のナトリウム塩は潮解性が強いものが多い

① 品名：物質名  
塩素酸塩、過塩素酸塩、過マンガン酸塩、硝酸塩、過酸化塩、重クロム酸塩、五種過酸化塩など  
消防法危険物第1類、第5類

**酸化性液体の一般的特性**

- 比重は1より大きく、水によく溶けるがその際の溶解熱で発熱する
- 無機化合物で、自身は不燃性物質である
- 強酸化剤であり、他の物質を酸化させ、可燃性有機物の燃焼を促進する
- 人体に有害で、分解して有害ガスを発生する可能性がある
- 腐食性があり、皮膚を犯す可能性がある

① 品名：物質名  
過塩素酸、過酸化水素水溶液、硝酸、フッ化塩素、三フッ化臭素、五フッ化臭素などのハロゲン化合物類 多くは消防法危険物第6類

化学物質の性質と管理～物質のエネルギー危険性分類

分類	危険内容	物質名
酸化性	可燃物と接触して火災や爆発を引き起こす	酸化性気体、液体、固体
可燃性	点火源があると、空気などの酸化性物質と接触して燃焼・爆発する	可燃性気体、蒸気、液体、固体、可燃性初じん
発火性	点火源がなくとも空気と接触して燃焼する	自然発火性気体、液体、固体、自己発熱性物質
禁水性	水と接触して発火したり可燃性ガスを発生する	禁水性物質
自己反応性	単独で分解したりおきな反応熱を発生する	爆発性物質、分解性物質、重合性物質、有機過酸化物質
混触危険性	2種類以上の物質を混合した時、発熱・発火したり、有害物が発生する危険性	-
混触危険性	大きな熱を発生したり、危険な化学物質が生成する反応の危険性	-

化学物質の性質と管理～酸化性物質の取り扱い上の注意

**酸化性物質の取り扱い上の注意** 酸化性

日光の直さを選び、換気の良い乾燥した冷暗所に保管、貯蔵する

過熱、衝撃、摩擦を避け、容器は耐酸性材料で破壊しないものを使用し、危険物の漏出を避けるため容器を密閉する


水、有機物、可燃性、還元性物質、強酸類と接触しないようにする

潮解性物質や水と作用して発熱する物質は湿度にも注意する

① 事故例 硝酸アンモニウムの爆発事故

4500トンの硝酸アンモニウム爆発  
死者・行方不明者:669人  
負傷者約2000人

直径165m、高さ96m、深さ18.5mのクレータ



化学物質の性質と管理～酸化性物質の危険性と事故例1

**「化学物質について」** 酸化性

他の物質に酸化を起こさせる物質で、可燃物と接触したり混合して燃焼や爆発を起こす性質をもっている。

① 酸化性気体：空気、酸素、塩素、フッ素、亜酸化窒素など

② 酸化性液体：過酸化水素、硝酸、過塩素酸など

③ 酸化性固体：塩素酸塩、過塩素酸塩、硝酸アンモニウム(硝安)など

④ 過酸化水素 + 加熱 + 不純物 → 分解

⑤ 硝酸アンモニウム・塩素酸カリウム → 熱・摩擦・衝撃 → 爆発

⑥ 200t 貯蔵物 (MMA、ナトリウム、アスファルト) + 酸化性物質 + 可燃性物質 → 火災発生

化学物質の性質と管理～可燃性気体・蒸気による危険性と事故例1

可燃性気体、蒸気の爆発限界	物質名	爆発下限界 (vol%)	爆発上限界 (vol%)	可燃性
△特に危険性が高い物質	メタン	5.3	15.0	
① 爆発下限界が低い物質	エチレン	3.1	32.0	
	・ガソリン	2.5	100.0	
	・エチルエーテル (1.3vol%)	4.0	75.0	
	水素	4.0	75.0	
	一酸化炭素	12.5	74.0	
② 下限界と上限界の差が大きい物質	ガソリン	1.4	7.4	
	エタノール	3.3	19.0	

② 高圧ガス保安法での可燃性気体の定義  
「空気との混合気の爆発下限界が10vol.%以下または爆発上限界と下限界の差が20vol.%以上のもの」

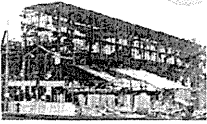
③ 労働安全衛生法での定義  
労働安全衛生法施行令の別表第一に提示されており、この中に「可燃性のガス(水素、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパン、ブタンその他の温度15℃、1気圧において気体である可燃性のもの)」

④ GHSでの可燃性/引火性ガスの定義  
標準気圧101.3kPa、20℃において、空気との混合気が爆発範囲を有するガス

### 化学物質の性質と管理～可燃性気体・蒸気による危険性と事故例2

**事故例 水素の爆発事故** 可燃性

1949年、アンモニア合成用の水素が噴出  
工場内の電気火花が放出時に発生した静電電圧によって、着火  
17名死亡



事故を契機として、ガスの検知警報や静電電気の  
発生防止など、可燃性ガス取扱の安全化が進められた

**ガス爆発災害の未然防止対策および防御の対策**

ガス爆発の未然防止	防止するガス現象の種類	防衛対策の種類
	混合気形成	ガスセンサー、ガス供給遮断装置、不活性ガスによるバーン
ガス爆発発生後の防御	着火源の存在	防爆型電気機器、静電気抑制対策（アースなど）
	火炎伝播	フレイムアレスター、suppression system
ガス爆発発生後の防御	圧力上昇	圧力放出装置 (ラフチャーディスク、エキスパージョン・ベント)

### 化学物質の性質と管理～発火性物質による危険性と事故例

**発火性**

- 発火性
  - 空気中で自然に発火
    - 自然発火性物質  
エリソリン
  - 空気中で酸化され発熱
    - 自己発熱性物質  
リノール酸、リノレイン酸等

消防法危険物第3類  
国連勧告  
クラス 4.2

リノール酸、  
リノレイン酸等

**事故例 自己発熱性物質により蓄熱火災例**

- ◎揚げかす中の天ぷら油の予熱発火
- ◎酸化重合型塗料かすの発火
- ◎機械工場などでぼろ布に染み付いた機械油の発火

**事故例 特殊材料ガスといわれる、半導体製造用ガス**

半導体製造工場のプラズマCVD装置で、モノシランガスの流量制御装置が不調のため、大量のシランガスが排気ダクトに流れ、空気と接触して発火。排気ダクトに可燃性のプラスチックを使っていたことも、事故を拡大させた。

### 化学物質の性質と管理～可燃性液体による危険性と事故例

**可燃性液体の引火点** 可燃性

物質名	引火温度 (℃)	燃焼限界 (体積%)	発火温度 (℃)
アセトン	17.8	2.6~13	538
エチルアルコール	12.8	3.3~19	392
メチルアルコール	11.1	7.3~36	343
エチルエーテル	-45.0	1.9~48	180
トルエン	4.4	1.4~6.7	538
アクリロニトリル	0.0	3.0~17	481
灯油	30~60	1.1~6	342
二硫化炭素	-30.0	1.3~44	97

◎引火性液体とは 可燃性

消防法：  
腐敗して引火点が250℃未満の物質  
国連勧告：  
引火点が60.5℃以下の物質(密閉式)  
GHS：  
引火点93℃以下の物質

◎引火点：  
物質から生じる可燃性蒸気が空気と混合し、口火によって火炎を形成する最低温度

◎発火温度：  
物質を空気で加熱するとき、火源がなくとも発火する最低温度

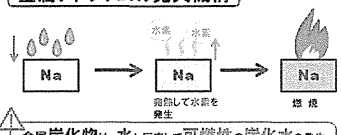
引火点の低い可燃性物質 → 気化した蒸気に着火 → 大爆発

引火点の高い可燃性物質 → ほろ布に含浸 → 容易に引火 → 火災

※火源により含浸材料が加熱され、可燃性液体の引火点以上になるため

### 化学物質の性質と管理～禁水性物質による危険性と事故例

**金属ナトリウムの発火機構** 禁水性



消防法危険物第3類

◎禁水性物質  
カリウム  
ナトリウム  
カーバイド  
アルキルアルミニウム  
アルキルチウム  
リン化カルシウム  
水素化ナトリウム  
水素化リチウム

**事故例 金属ナトリウムの発火事故**

金属ナトリウム入りのガラスビンを運んでいる途中で落下し、床が水でぬれていたためナトリウムが水と発熱的に反応して、エーテルの蒸気に着火

※インドホテルの惨事は代表的な事例

### 化学物質の性質と管理～液体酸素の危険性

**液体酸素の危険性** 液体酸素

- 液体酸素は-183℃と低温なため、発火とは無縁と考えられがちであるが、海外では、液体酸素と木炭との混合物を『産業用爆薬』として使用している例もあり、可燃性物質との混合には細心の注意が必要である。
- 液体空気は使用中あるいは貯蔵中に、沸点の低い酸素が先に蒸発して酸素濃度が高くなる可能性があり、液体酸素と同等の扱いが必要である。
- 液体酸素を開放化で長時間放置していると、空気の酸素が溶解し、ついで酸素の蒸発により酸素が濃縮される可能性もあるといわれており、液体酸素、液体空気と同様な注意が必要とされる

### 化学物質の性質と管理～自己反応性物質による危険性と事故例

**自己反応性物質** 自己反応性

分解して熱・圧力を発生(熱、衝撃、光により分解が誘発)  
ニトロ化合物やシアノ化合物、過酸化物質など特殊な官能基あり

重合により熱を発生(熱、不純物、光によって重合開始)  
塩化ビニルやアクリロニトリルなど低分子の不飽和化合物が代表例

**自己反応性物質の代表的な官能基の例** ◎特殊な官能基をもつ

- ◎ニトロ化合物: -NO<sub>2</sub> トリニトロトルエン
- ◎シアノ化合物: -CN シアノニウム塩類
- ◎過酸化物質: -O-O- 過酸化水素
- ◎アジド: -N<sub>3</sub> アジ化ナトリウム
- ◎アセチレン化合物: -C≡C- 類アセチリド

**代表的な重合性物質** ◎低分子の不飽和化合物

- ◎塩化ビニル(CH<sub>2</sub>=CHCl)
- ◎アクリロニトリル(CH<sub>2</sub>=CHCN)
- ◎アセチレン(CH≡CH)
- ◎エチレン(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)
- ◎テトラフルオロエチレン(CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)
- ◎酸化エチレン(CH<sub>2</sub>=O)

◎固体過酸化物質・・・少量でも摩擦などの刺激で爆発

◎液体過酸化物質・・・濃縮、過熱、不純物の混入で爆発

### 化学物質の性質と管理～混合危険性

混合危険性

「エネルギーの発生」と「有害物の発生」に分類される

混合危険性とは  
2種類以上の化学物質が混合された際に、混合前のそれぞれの状態より危険な状態になること

安全工学分野の混合危険  
混合による発火・爆発危険性

混合危険の中でも、特に2種類以上の化学物質が接触時あるいは混合直後に発火・爆発を起こす場合、「混触危険」あるいは「混触発火」と呼ぶ場合がある

### 化学物質の性質と管理～有害物の生成危険

混合危険性

誤混合による有害物の発生はボパール事故のように水との反応以外に、中和による事故例が多い。特に廃液処理中の事故が多い。

廃液に硝酸が含まれていると、他の強酸と反応して処理中の有害な窒素酸化物が発生。塩酸を含む廃液では、塩素が発生する危険性がある。

アルカリ廃液では・・・

- 1 硫化ソーダ、硫化カルシウムなどの硫化物を含む廃アルカリは、硫酸などの強酸との混合により、猛毒の硫化水素が発生する。
- 2 亜硝酸塩を含む廃アルカリを酸で処理すると毒性の高い窒素酸化物が発生する。
- 3 写真現像液などの亜硫酸塩を含む廃アルカリを酸で中和すると、有毒な亜硫酸ガスが発生する。
- 4 メンキ廃液などのシアン化合物を含有する廃アルカリを酸で処理すると、猛毒のシアン化水素が発生する。
- 5 次亜塩素酸塩を含む廃アルカリを酸で中和すると、毒性の高い塩素ガスが発生する。

### 化学物質の性質と管理～危険物の混載

混合危険性

危険物の類別に混載を禁止する組み合わせ(消防法)

	第1類	第2類	第3類	第4類	第5類	第6類
第1類	—	×	×	×	×	○
第2類	×	—	×	○	○	×
第3類	×	×	—	○	×	×
第4類	×	○	○	—	—	×
第5類	×	○	×	○	—	×
第6類	○	×	×	×	×	—

×:混載禁止  
○:混載可

第1類: 酸化性固体  
第2類: 可燃性固体  
第3類: 自然発火性および禁水性物質  
第4類: 引火性液体  
第5類: 反応性化学物質  
第6類: 酸化性液体

### 化学物質の性質と管理～混合危険性評価法

混合危険性

混合危険性評価法

薬品Aと薬品Bの混合を計画しているとき、

- 1 それらを混ぜると、『発火・爆発』が起きるか否か
- 2 発火・爆発が起きたら『どのくらいの規模か』『どのくらいの威力か?』

が事前に分かれば、十分な安全対策を準備して扱うことが可能

反応熱計算では、最大反応熱を与える反応生成物を予測することで、反応熱の最大値を求めることが可能

あくまで反応が起こった場合に発生する可能性のある熱量であり、実際に反応が起きるか否かを計算結果だけから予測することは不可能

実験的手法が不可欠

混合により、発火・爆発反応が起きるか否か、あるいは、混合によってできたと思われる発火・爆発性物質が、どの程度の刺激を与えられと反応するかを知るために!

### 化学物質の性質と管理～エネルギーの発生危険

混合危険性

エネルギーによる危険性は、発火・爆発や熱的に不安定な物質の生成で、殆どは、酸化性物質と可燃性物質の組み合わせ

混触により発火の可能性:  
過酸化ナトリウム、無水クロム酸、過マンガン酸カリウム、高度さらし粉  
+ クリセリン、エチレングリコール、エタノール

混触により爆発の可能性:  
過酸化水素とアミン類、液体酸素と可燃性物質

感度の高い発火・爆発危険性混合物を生成:  
ヨウ素酸、クロム酸、ニクロム酸アンモニウム + 可燃性物質  
オキシハロゲン酸塩 + 可燃性物質

混触により爆発性有機過酸化物を生成:  
窒素 + エーテル、オレフィン

ハロゲンとアジ化合物、アンモニオと金属、アジ化ナトリウムと金属、アセチレンと金属は爆発性化合物をつくる組み合わせで特に危険性が高い

### 化学物質の性質と管理～化学物質のエネルギー危険性に関する法規

化学物質のエネルギー危険性に関する法規

保安法規	対象物質	概要
消防法 (総務省)	一般的には、20℃で液体または固体	第1類(酸化性固体)、第2類(可燃性固体)、第3類(自然発火性及び禁水性物質)、第4類(可燃性液体)、第5類(自己反応性物質)、第6類(酸化性液体)に分類。それぞれの危険性を判定する試験法と、判定基準が定められている。
高圧ガス保安法 (経済産業省)	圧縮ガス、液化ガス	一般高圧ガス(35℃で1MPa以上の気体) 液化アセチレン、液化ガス、特殊材料ガスコンピナートの石油化学工場や、タンクローリー等の高圧ガスによる災害を防止するための高圧ガスの製造、貯蔵、移動等を規制する法律。
労働安全衛生法 (厚生労働省)	労働者の危険を防止するための措置をとるべき物質	労働災害防止のための種々の安全基準や責任体制を規定。労働災害を発生する恐れのある物質を規定。消防法とはことなり、物質規定で試験法や取扱規程はない。
火薬取締法 (経済産業省)	法令で定める火薬類	火薬(推進的効果)、爆薬(破壊的効果)、火工品(雷管、爆薬等)に分類される。これらの火薬類の製造、販売、貯蔵、運搬、消費そのための取り扱いを規制する。



### 燃焼の定義とその形態～燃焼の定義

ものが燃える現象は・・・  
 「強い発熱反応が高速で起る現象であり、  
 一般に発光を伴う化学反応」

化学反応は温度が高いほど促進される性質を持っており、  
 燃焼反応では、強い発熱作用が生み出す高い温度と大きな反応速度は  
 表裏の関係にある

燃焼は、燃焼反応に伴う素反応の過程のほか、様々な過程を伴う。

たとえば、木材や灯油の燃焼では・・・

火炎からの熱を受けて木材が熱分解を起こして可燃性気体と発生する過程	発生した可燃性気体の火炎に向かって拡散過程	空気中の酸素の火炎に向かっての拡散
可燃性気体と酸素の燃焼反応	発生した熱の移動	火炎の移動や燃焼生成物の移動

① 燃焼過程が多様であるため、燃焼現象も多様

### 燃焼の定義とその形態～予混合火炎の構造

予混合火炎での火炎は、  
 予熱帯と、反応帯よりなる。

→ 予熱帯・・・化学反応が殆ど起っていない  
 → 反応帯・・・反応が盛んに起っている

- 主として反応帯からの熱により温度上昇し、反応帯に達すると活発な反応を起こし、反応がほぼ終了したときに、温度  $T_3$  の燃焼ガスとなり、火炎から離れていく。
- 反応が完了したその過程で熱損失が無ければ、 $T_3$  は断熱火炎温度に等しい。
- 混合気中の可燃性気体と酸化剤の濃度は、反応帯に達する前に反応帯への拡散により減少し始め、反応帯において、可燃性気体と酸化剤は消費していくが、発生した中間生成物はこの反応帯の中でその濃度が最大となる。
- 中間生成物は、その一部が高温の燃焼ガス中に残留し、下流側に流れていくほか、上流の予熱帯へも拡散する。中間生成物は、燃焼ガス温度が低下するにつれて減少してゆく。予熱帯へ拡散する中間生成物中の活性基が、燃焼反応を促進する。
- 新たな未燃焼の予混合気体が次々に供給されるため燃焼反応は継続し、火炎は維持される。

### 燃焼の定義とその形態～燃焼に必要な要素

燃焼に必要な要素、燃焼が起こることや燃焼が継続するためには必要な要素がある。

- **可燃物**：一般に酸化されるものであり、かつ発熱反応するもの。常温・常圧において可燃物は、気体・液体・固体に大別される。
- **酸化剤**：一般に酸素そのもの。ただし塩素と水素のように酸素の局所しない燃焼もある。空気中の酸素だけで燃えにくい場合には、酸素供給源として、硝酸、過酸化水素、過硫酸カリウムなどの酸化剤を使う場合もある。
- **熱エネルギー**：混合気を反応させるエネルギー。通常は、炎、高温物体、摩擦熱などの熱。
- **ラジカルの存在**：反応を促進させる。OHその他の活性な連鎖伝達体。

反応の必要要素

```

  graph TD
    A[可燃物] --- B[酸素]
    A --- C[熱エネルギー]
    B --- C
  
```

反応の必要要素

```

  graph TD
    D[可燃物] --- E[酸素]
    D --- F[熱エネルギー]
    E --- F
    G[連鎖伝達] --- D
    G --- E
    G --- F
  
```

### 燃焼の定義とその形態～予混合火炎の構造

円筒型バーナー上に形成した層流予混合火炎の場合、  
 流線は火炎面に達するまで垂直に上昇し、そこで火炎面に直角に曲がり、  
 外炎形状にしたがって上昇する。  
 つまり、  
 未燃ガスはどのような場合でも火炎面に直角に入り込む ことを意味する。

● **燃焼速度（層流燃焼速度）**  
 予混合火炎は可燃性混合気中にある速度で伝播するが、火炎面を固定して考えれば、  
 火炎面に向かって可燃性混合気が流れ込んでくることになるので、可燃性混合気が  
 火炎面に流れ込む速度の逆方向の速度成分

### 燃焼の定義とその形態～燃焼形態

**予混合火炎 (premixed flames)**  
 予め燃料と酸素（空気）が混合した可燃混合気に点火したときに生ずる制御された燃焼形態  
 （エンジン内の燃焼、バーナー火炎、ガス爆発など）

**拡散火炎 (diffusion flames)**  
 最も頻繁に見られる燃焼形態  
 建物火災、森林火災における燃焼は殆どすべてがこの形態

**燻燃 (smoldering)**  
 赤熱した炭の燃焼や、布団の綿がくすぶるときの無炎燃焼のように、  
 火炎を伴わない燃焼形態。  
 拡散火炎の最初と最後に見られる燃焼形態（燃え残りなど）

**自然発火 (spontaneous combustion)**  
 化学反応により系内に放出された熱と系外へ逃げる熱とのバランスにより、最終的に燃焼あるいは有炎燃焼にいたる燃焼形態  
 （油がしみこんだ布、積み上げられた干草や木材チップなど）

### 燃焼の定義とその形態～予混合火炎の特徴

予混合火炎 (premixed flames)の特徴

- 1 伝播性を有すること。  
 管内伝播火炎のように未燃焼混合気を管内に満たして静止させた状態で一端で点火すると、反応速度に見合った速さで火炎は管内を伝播する。平面状火炎のように反応速度に見合った速さで混合気をバーナーから噴出すると静止した火炎が形成される。
- 2 実用的には拡散火炎に比べ爆が生成しにくい。燃料と空気の混合比を変化させることで燃焼ガスの温度を变化させられることから、NOxの排出を制御できるといった利点がある。
- 3 可燃性混合気を十分な速度で噴き出さないと逆火（火炎がバーナーに逆戻りする現象）が起き、爆発事故にいたる危険性がある。
- 4 ガソリン機関における燃焼場での局所当量比はほぼ均一であり、ブンゼンバーナーでは全領域の局所当量比がノズルから噴出される混合気の当量比（1以下）より小さい。

**燃焼の定義とその形態～燃焼速度の測定方法**

**面積法**

$$S_u = (A_b / A_f) U_f$$

$U_f$ : ハーナー口における未燃混合気の流れ  
 $A_b$ : ハーナー断面積  
 $A_f$ : 火炎面積  $A_f = \pi R \sqrt{R^2 + H^2}$   $R$ : 火炎半径の半徑  
 $H$ : 火炎高さ

**角度法**

燃焼速度は火炎面に直角に進むことを考慮して

$$S_n = U_f \cdot (dy_0 / dy_1) \sin \theta$$

流管の面積比  $(dy_0 / dy_1)$  は多くの火炎でほぼ 1 に近いので、近似して

$$S_n = U_f \cdot \sin \theta$$

角度を測定する位置として

(1) ハーナー口における未燃燃焼ガスの流速分布を放物線とみなして平均流速が得られる位置

$$r = R \sqrt{2} = 0.707R$$

(2) 直接写真と影写真による結果がよく合う位置

$$r = 0.4R$$

**燃焼の定義とその形態～理論混合気と当量比**

予混合火炎が酸化剤と燃料との混合気中を伝播しうるためには、混合気の混合比、圧力、温度などについてある条件が存在し、その限界を超えると伝播できなくなることが経験的に知られている。この限界を可燃限界と呼ぶ。

可燃性気体の濃度が理論混合気での濃度より

小さい側 (希薄側, 空気過剰側) で限界範囲 → 可燃下限界  
 大きい側 (過剰側, 空気不足側) で限界範囲 → 可燃上限界

炭化水素系の可燃性気体が空気中で燃えるときの可燃性気体濃度

下限界 → 理論混合気での濃度の約半分  
 上限界 → 理論混合気での濃度の 1.5~3 倍程度

断熱火炎温度や燃焼速度は、理論混合気よりも過剰側で最大値をとる

炎の色

空気過剰側 → やや紫がかった青色	いずれも過ぎ違つた不燃炎
燃料過剰側 → 緑を帯びた青色	

**燃焼の定義とその形態～燃焼速度の測定方法**

表 2-20 各種ガスの最高燃焼速度 (空気中) (25°C)<sup>(1)</sup>

混合気体	最高燃焼速度 (cm/sec)
メタン	44.8
エタン	47.6
プロパン	46.4
アセチレン	155
エチレン	73.5
プロピレン	72.5
ベンゼン	47.6
シクロヘキサン	44.0
酸化メチレン	89.5
酸化プロピレン	67.0
水素	252
一酸化炭素	52.0

(空気中の水含有率 0.31%)  
 (1) 燃焼速度: 化学計算より算出  
 (2) 燃焼速度: 化学計算より算出

燃焼速度は常温、常圧では可燃性混合気の組成を強く受けるが、混合強度(当量比)が1付近(多くの場合、1より少し上回るところで)最大となる。これは、高温の火炎内で熱解離反応(吸熱反応が多い)が生じているためと考えられている。

**燃焼の定義とその形態～火炎の伝播速度**

火炎の伝播速度 ( $V$ ) は、可燃性混合気の燃焼速度 ( $S_L$ ) と膨張比 ( $E = \rho_u / \rho_b$ ) の積により

$$V = S_L \cdot E = S_L \cdot (\rho_u / \rho_b)$$

$\rho_u$ : 未燃燃焼の混合気密度  
 $\rho_b$ : 燃焼ガスの混合の密度

なお、予混合雰囲気と乱れなく燃焼する際の速度に相当。火炎温度が 2000 [K] になるため、火炎からの放射熱の影響も大きい。

**例題**

炭化水素の化学量論組成混合気の燃焼速度 ( $S_L$ ) を 0.4 m/s とし、膨張比を右表から推定すると、開空間における火炎の伝播速度はおおよそいくらかになるか。

可燃性ガス	実定燃焼速度 (m/sec)	膨張比
水素	2382	6.88
一酸化炭素	2384	6.96
アセチレン	2674	7.26
メタン	2224	7.53
エタン	2229	7.86
プロパン	2247	7.98
ブタン	2270	8.04
エチレン	2370	8.06
アセチレン	2539	8.41

$$V = 0.4 \times 8 = 3.2 \text{ [m/s]}$$

**燃焼の定義とその形態～理論混合気と当量比**

**理論混合気**: 未燃混合気の組成が可燃性気体と酸化剤とが過不足なく反応し完全燃焼する組成の混合気

**理論酸素量(量論酸素)**: 燃料を完全燃焼させるのに必要な酸素の量

**当量比**: 燃料の過不足を示す変数

$$\phi = \frac{[F/A]}{[F/A]_{st}}$$

$\phi < 1$ : 希薄混合気 (lean mixture)  
 $\phi = 1$ : 理論混合気 (stoichiometric mixture)  
 $\phi > 1$ : 過濃混合気 (rich mixture)

例えは、メタン/空気混合気の場合……

理論混合気におけるメタンと空気の容積比 → メタン: 空気 = 1: 2/0.2  
 $[F/A]_{st} = 1 / (2/0.2) = 0.105$   $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

燃料濃度が 5% (燃料 5%, 空気 95%) の場合、当量比は

$$\phi = \frac{[F/A]}{[F/A]_{st}} = \frac{0.05 / 0.95}{0.105} = 0.50$$

**燃焼の定義とその形態～燃焼速度に対する可燃性混合気の温度の影響**

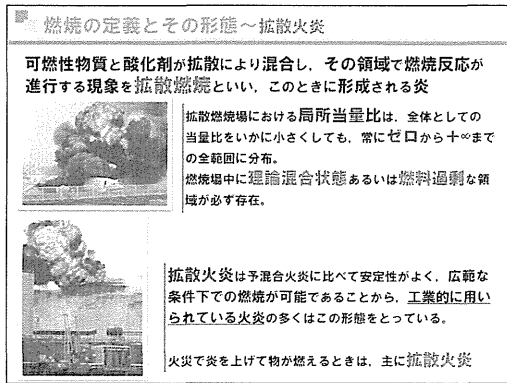
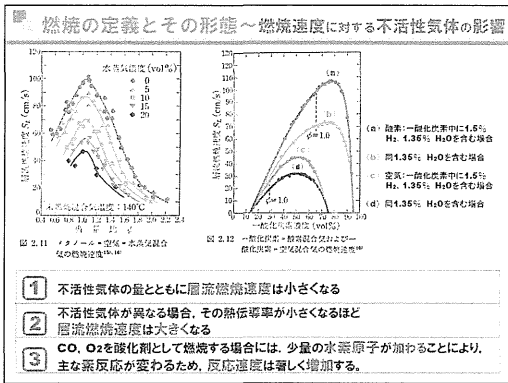
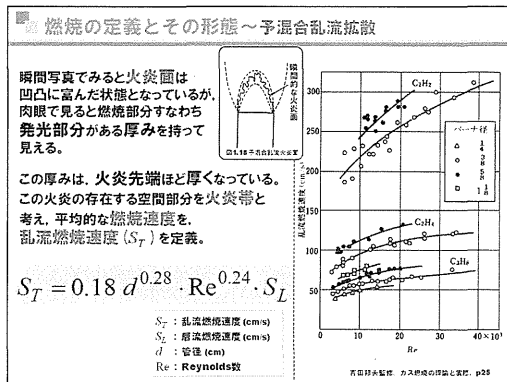
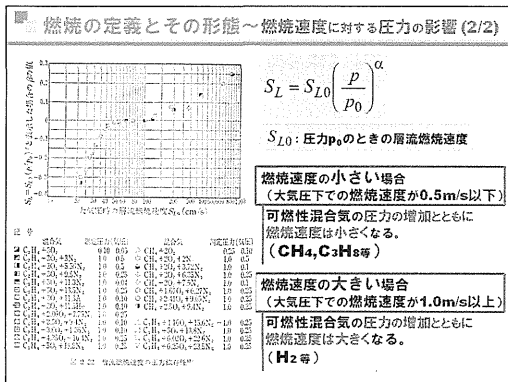
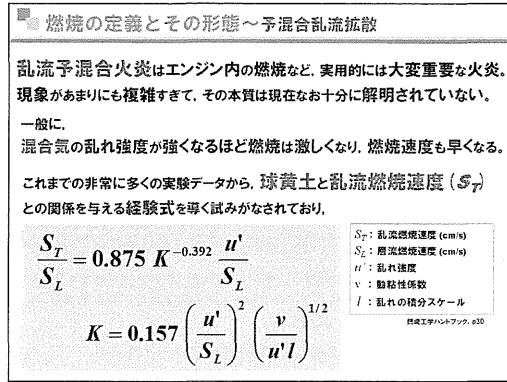
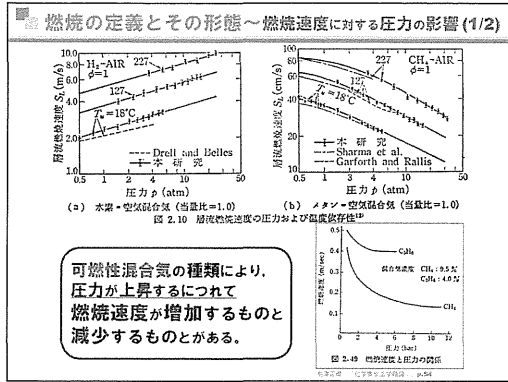
図 2-47  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  の燃焼速度と温度の関係

図 2-48  $CH_4$  の燃焼速度と温度の関係

$$S_L = B + CT_1^n$$

$S_L$ : 燃焼速度 (m/s)  
 $T_1$ : 可燃性気体の初期温度 (K)  
 一般に  $n$  は 2~3 の間にある

可燃性ガス	B	C	n	適用範囲 (K)	文献
$CH_4$	0.1	$3.71 \times 10^{-8}$	2.0	150~700	124
$C_2H_6$	0.1	$1.6 \times 10^{-8}$	2.11	141~615	123
$C_2H_4$	0.1	$3.42 \times 10^{-8}$	2.0	200~616	124
$C_2H_2$	0.1	$2.59 \times 10^{-8}$	1.74	200~617	124



**燃焼の定義とその形態～拡散火炎**

可燃性気体と酸化剤が反応する速度は、それらが反応帯に向かって拡散する速度に依存。また分子の拡散速度はその濃度勾配にほぼ比例。  

$$f = \frac{d}{dx} \left( k \frac{dC}{dx} \right)$$

→ 火炎付近の可燃性気体あるいは酸化剤の濃度分布によって火炎の様子が異なる。

化学種の濃度分布が流れ場に依存することから、可燃性気体と酸化剤の濃度分布に依存する拡散火炎の様子は、流れ場と密接な関係にある。

拡散火炎自体には、予混合火炎の時のような未燃側、既燃側といった区別が無く、かわりに、空気層(酸化剤側)、可燃性気体側として区別する。

消費される酸素と可燃性気体が、個々の反応帯の部分で過不足なく化学量論関係で供給される性質を持つため、**火炎形状はその条件を満足するような位置を速くするように定まる。**

乱流火炎は、層流拡散火炎と乱流拡散火炎に大別される

**燃焼の定義とその形態～予混合火炎と拡散火炎の比較**

	予混合火炎	拡散火炎
形態	燃料と酸化剤は火炎に到達する前に混合している	燃料、酸化剤が火炎の両側から別々に供給される
律速段階	反応速度、熱移動速度	拡散速度
伝播性	伝播性がある 燃焼速度が定義される	伝播性はない 燃焼部分の拡大がある(燃え拡がり)
例	ブンゼンバーナーの炎 ガソリン機関	ろうそくの炎 ディーゼル機関

**燃焼の定義とその形態～層流拡散火炎**

可燃性気体と酸化剤(空気)が、出会った境界に火炎が形成される

濃度分布をとると、火炎の両側それぞれに可燃性気体と酸素が存在し、火炎でこれらが反応して消費されるため火炎に向かって濃度が低下し、火炎で濃度がほぼゼロ。

温度分布も、火炎で高くなり火炎から離れたにしたがって低くなる。

可燃性気体と酸化剤が反応する速度は、それらが反応帯に向かって拡散する速度に依存する。  
 → 火炎付近の可燃性気体あるいは酸化剤の濃度分布によって火炎の様子が異なる。

反応物(燃料、酸化剤)は火炎に向かって濃度勾配が存在し、その濃度勾配に応じた分子拡散が起こり、反応物が火炎に供給され、火炎が維持される。

# 化学安全工学

▶ **気体燃焼**  
 液体燃焼  
 固体燃焼

**燃焼の定義とその形態～層流拡散火炎**

拡散火炎の場合には、燃料と空気の拡散による混合域中で反応が進むため、その速度は混合過程に支配される。このため、厳密な意味での燃焼速度は定義できない。

燃料は火炎に沿って単調に上昇し、外側に存在するもののみが燃焼に関与する。

外側に近い燃料は炎からの加熱を受けながら気相中で熱分解を起こす(酸素と反応しない)。

このとき、炭素分が遊離し、炭素分に富む小さな微粒子(煤粒子)が生成され成長する。これが高温で発光して大きな発光域をつくる。

拡散火炎が予混合火炎に比べ輝炎を作りやすいのはこのため生じた炭素粒子の粒子径が大きい場合や、温度や酸素が不十分な場合などに、反応しきれないまま流れに乗って炎の外に飛び出すと、定温の周囲気体で冷やされ輻射も弱まり、黒い微粒子になって黒煙のもととなる。いわゆる煤が生じる。

**気体燃焼～爆発**

**爆発 (explosion)**とは  
 破裂や化学反応により、大きな音を出して、物質(主として気体)が急速に膨張する現象

**化学爆発**  
 Chemical explosion: 化学反応に原因して起こる化学的变化

- ガス爆発
- 火薬類の爆発
- ミスト爆発
- 分解、重合、酸化などの急激な発熱反応による爆発
- 粉塵爆発

**物理爆発**  
 physical explosion: 相変化などによる物理的变化

**熱移動型蒸気爆発**  
 (vapor explosion due to heat transfer)  
 溶融塩または溶融金属が水と接触したときに生じる

**平衡破壊型蒸気爆発**  
 (vapor explosion due to collapse of thermal equilibrium)  
 ホイラーや圧縮気体の容器に孔があいたときに生じる

**相転移爆発**  
 (explosion due to phase transition)  
 苛性ソーダが大気流が流れたときに導線が切れて生じる電線爆発  
 無定形アンチモンから単結晶アンチモンへ相転移



**気体燃焼～爆発**

爆発災害防止の観点からは

- ① 高速の化学反応や相変化などにより瞬時の温度上昇やガス化が起こり、気体が高速で膨張する。
- ② 容器内の圧力が何らかの原因で上昇したり、容器の破損が起こり、容器が大破して高圧の内容物が高速で膨張する。
- ③ 密閉容器内で高速の化学反応が起こり、容器内圧力が急上昇する。
- ④ 大きな荷重を受け、大きなひずみが生じている材料が破壊し、破断片が飛散する。
- ⑤ 核分裂や核融合エネルギーにより瞬時に温度上昇や気化が起こって気体が急激に膨張する。

**気体燃焼～ガス爆発**

**ガス爆発**とは  
可燃性気体と支燃性気体（酸化剤、空気中の酸素など）が混合した可燃性混合気中を火炎が速い速度で伝播していく現象

その被害として……

- ・空間内の圧力上昇：構造物の損傷、破損した破片の飛散
- ・圧力波の伝播：周囲での損傷（窓ガラス破損など）
- ・熱的損傷：高温の燃焼生成気体による損傷。周囲の可燃物に燃え移り火災となる場合もある
- ・燃焼生成気体による被害：有害燃焼生成気体による人体への傷害

**気体燃焼～爆発**

**爆燃(deflagration)：**  
燃焼速度や分解速度が $10^1 \sim 10^2$  m/sのオーダーの激しい燃焼反応  
燃焼反応生成物 - 空気の密閉空間内での圧力上昇は、初期圧の5倍程度

**爆轟(detonation)：**  
爆発反応面と衝撃波面とがほぼ一体となって伝播する現象  
・ガス爆発の燃焼速度：2,000～3,000 m/s程度  
・液体や固体の燃焼速度：3,000～8,000 m/s程度  
炭化水素 - 空気の密閉空間内での圧力上昇は、初期圧の20倍程度

爆燃	爆轟
反応が進むと密閉容器内の圧力は一様に上昇	燃焼波面が超音速で伝播するため未反応部には残ったままのままで伝播して、波面のところで不連続に最高圧まで上昇

**気体燃焼～閉空間でのガス爆発**

完全に解放された空間での爆発では、殆ど圧力上昇は起こらない  
→ 爆燃による発熱反応や分解反応によるガス化や気体分子数の増加によって圧力上昇があっても、直ちに音速で伝播する圧力波により、圧力解放が行われるため。

密閉球形容器の中心で点火し、燃焼波面が球状に拡がると仮定したときの、圧力上昇は

$$P_f = P_i \frac{n_f T_f}{n_i T_i} = P_i \frac{M_f T_f}{M_i T_i}$$

$$P_{(t)} = k P_i \frac{s_u^3 \cdot t^3}{V} + P_i \quad k = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{P_f}{P_i} \right)^2 \left( \frac{P_f}{P_i} - 1 \right) \gamma$$

P: 圧力, P<sub>f</sub>: 最大圧力, P<sub>i</sub>: 初期圧力, n: モル数, T: 絶対温度, V: 容器内容積, s<sub>u</sub>: 燃焼速度, M: 分子量, t: 時間, i: 未燃ガス状態, f: 燃焼後のガス状態

**気体燃焼～ガス爆発**

**ガス爆発**  
可燃性気体 (flammable gases) および可燃性液体 (flammable liquids) の蒸気は、支燃性気体（空気、酸素、塩素、二酸化窒素など）と一定の割合で混合すると、**可燃性混合気 (flammable gas-mixture)** を形成する。これに何らかの発火源が与えられれば、ガス爆発に至る。

可燃性気体として……

水素(H<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、硫化水素(H<sub>2</sub>S)、都市ガス など

可燃性液体として……

ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、エチルアルコール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)、アセトン(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)、エーテル(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、ガソリン、灯油 など

単一成分であっても爆発を起こす物質として……

アセチレン(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、エチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、メチルアセチレン(CH<sub>3</sub>C≡CH)、モノヒニルアセチレン(CH<sub>2</sub>=CHC≡CH)、二酸化塩素(ClO<sub>2</sub>)、ヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)、ヒドロキシルアミン(NH<sub>2</sub>OH)、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)、アジ化水素(HN<sub>3</sub>) など

**気体燃焼～閉空間でのガス爆発**

$P_{max}$  を計算するには、未燃焼ガスのモル数 ( $n_f$ ) と燃焼後のガス温度 ( $T_f$ ) の値が必要

通常、化学平衡計算にて爆発時の平均分子量と最高火炎温度を算出

計算結果は、容器壁への熱損失を考慮しない断熱火炎温度となるため、実際の火炎温度よりも1割程度高い値となると言われている。

いずれにしろ、ガス爆発(定容燃焼)の最大爆発圧力は、

- ・ ガスの種類
- ・ ガス濃度
- ・ 初期圧力
- ・ 初期温度
- ・ 容器容積
- ・ 発火源

に依存！

### 気体燃焼～閉空間でのガス爆発

混合気は定圧下で燃えると、体積が6～7倍前後に膨張するが、周囲が壁で囲まれ膨張が抑えこまれると圧力上昇となって現れる。

圧力が1気圧上昇すると壁面には1 m<sup>2</sup>の床にはほぼ 10 ton の物が乗ったのと同じ大きさの力が内外圧の差となって作用する。通常の建築物ではそれよりもはるかに小さな圧力上昇で窓ガラスや壁面の破壊が起こる。

ΔP (kgf/cm <sup>2</sup> )	爆風圧の効果(被害)
0.003	ジェット機の衝撃音(約150ホン)
0.01	窓ガラスが割れる
0.15	屋根破壊、樹木が30%程度倒れる、鼓膜が破れる
0.5	家屋全壊、跡に障害を受ける
1.0	油タンク圧壊

$\Delta P = 0.01 \text{ kgf/cm}^2 = 9.66 \times 10^3 \text{ atm} = 0.01 \text{ atm}$   
 $1 \text{ kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4 \text{ Pa} = 735.559 \text{ mmHg} = 0.9678 \text{ atm}$

### 気体燃焼～ガス爆発の危険性の評価

$K_G$ 値は化学装置や容器内で生じる万一の爆発に対して、安全装置として用いられる爆発圧力放出口の開口面積を決定する際極めて有用な値

可燃性ガス・蒸気の爆発圧力特性

可燃物	最大爆発圧力 [bar]		$K_G$ [bar·m/s]	
	静止下	流動下	静止下	流動下
メタン	7.3	8.7	55	460
プロパン	7.3	8.7	75	500
都市ガス(6B)	7.3	8.5	140	650
水素	7.0	7.7	590	1270
新鋭プロピル	7.5		40	
メチルエチルケトン	8.3		56	
トルエン	7.2		56	
メタノール	7.0		66	
酢酸エチル	8.5		67	

(1bar=100kPa)

- 水素はメタンに比べて10倍の爆発威力がある。
- 可燃性混合気がじょう乱状態にあると、静止している場合に比べて1桁程度爆発の威力が増大する。
- 一般の有機溶媒蒸気は、プロパンと同程度の爆発威力をもつ。

### 気体燃焼～ガス爆発の危険性の評価

可燃性のガス・蒸気の爆発危険性を評価するには……

- 爆発範囲
- 爆発の起こりやすさ(感度)の指標となる、最小着火エネルギーや発火温度
- 爆発の激しさ(威力)の指標となる、最大爆発圧力、最高火炎速度、燃焼速度、 $K_G$ 値

$K_G$ 値は、密閉容器内における爆発圧力特性の測定によって得られる、ガス・蒸気に固有の値

$$K_G = \left( \frac{dP}{dt} \right)_{\max} V^{1/3} \quad (\text{bar} \cdot \text{m}/\text{sec})$$

$(dP/dt)_{\max}$ : 最大圧力上昇速度  
 $V$ : 爆発容器の容積  
1 bar = 100 kPa

### 気体燃焼～ガス爆発災害の未然防止対策および防御の対策

ガス爆発災害の未然防止対策および防御の対策

	阻止するガス爆発の過程	防護対策の例
ガス爆発の未然防止	混合気形成	ガスセンサー、ガス供給遮断装置、不活性ガスによるバージ
	着火源の存在	防爆型電気機器、静電気抑制対策(アースなど)
ガス爆発発生後の防御	火災伝播	フレイムアレスター、 <b>suppression system</b>
	圧力上昇	圧力放出装置(ラプチャーディスク、エクスポージョン・ベント)

### 気体燃焼～ガス爆発の危険性の評価

先程の関係式は、圧力と火炎速度の要素から成り立っており、 $K_G = fn$  (圧力, 火炎速度) (bar·m/sec)

以下の事項を意味する。

容積の異なる爆発容器でも、

- 1 同一圧力、同一混合ガス
- 2 同じ形の爆発容器
- 3 同程度のじょう乱状態
- 4 同一の発火源と発火位置

という同じ条件下で発生した爆発の場合には、同じ  $K_G$  値が得られる。

例えは、容積 64 m<sup>3</sup> の球形容器の圧力最大上昇速度は、1 m<sup>3</sup> の球形容器の値の1/4

$$r_m \cdot V^{1/3} = \text{const} = \frac{K_G}{10} \Rightarrow \left( \frac{1}{64} \right)^{1/3} = \frac{1}{4}$$

### 気体燃焼～初期温度、初期圧力の影響

表 4-1 最大爆発圧力に及ぼす初期圧力の影響 (対空気濃度 5% のプロパン)<sup>\*)</sup>

初期圧力 ( $P_i$ ) kPa (絶対圧)	最大爆発圧力 ( $P_m$ ) kPa (絶対圧)	$P_m/P_i$
200	1620	8.10
400	3300	8.27
600	4895	8.16

\*) 1 bar = 100 kPa, 燃焼速度、燃焼伝播速度は初期圧力、初期温度とともに減少

① 最大爆発圧力は初期圧力に比例  
 爆発圧力最大上昇速度( $r_m$ )は以下の初気圧の範囲では直線的に増大

② 最大爆発圧力は初期温度の上昇とともに減少

- 27°C → 818.4 kPa (絶対圧)  $r_{m-C_3H_8} = 0.63 P_i + 17.2$   $P_i = 0 \sim 310$
- 204°C → 597.8 kPa (絶対圧)  $r_{m-H_2} = P_i + 68.9$   $P_i = 0 \sim 310$

③ 対空気濃度 vol.% のプロパン  
 ④ 対空気濃度 vol.% の水素

注) 温度が高いと容器中に存在する物質の量が減少するため報告されている ※ただし32リットル容器中

### 気体燃焼～容器容積の影響

容器の容積が大きくなると、単位容積あたりの容器壁面積が小さくなる。  
 → 壁面からの熱損失が小さくなる。  
 このため最大爆発圧力は少し高くなるが、その差はわずか。

容器容積の増大とともに、最大爆発圧力に達するまでの時間が長くなるため、圧力上昇速度は遅くなる。

1 bar = 100000 Pa  
 = 750.060 mmHg  
 = 1.0197162kgf/cm<sup>2</sup>  
 = 0.98692313 atm

図3.14 異なる容積の容器内爆発圧力経路の比較 (プロパン/空気 化学基礎組成混合ガス)

### 気体燃焼～圧力重積 (pressure piling)

圧力重積とは  
 複数の容器や部屋がパイプで連結されていたり、密閉容器や部屋が小さな穴を境つ隔壁で仕切られてると、最大圧力が一般の密閉容器内の爆発圧力の理論式で求められるよりもはるかに大きくなる現象

第1室で爆発が始まると、ガスの膨張によりその部屋の未燃ガスが急速に第2室へ進入  
 第2室で爆発するときには未燃ガスが高くなっているとともに、じょう乱が生じるために起こる現象

第2室が爆発し圧力が上昇すると、生成ガスが第1室に流れるが、パイプや小孔での抵抗が大きく流量が十分でない場合、第2室の最大圧力は大きくなる

### 気体燃焼～じょう乱の影響

最大爆発圧力は、対空気化学量論濃度では、初期のかく乱による増加はわずか(約5%)であるが、燃焼上限と下限とは著しくなる。  
 燃焼下限界にあるメタン-空気混合気による試験では、かく乱により最大爆発圧力が30%大きくなったと報告されている。

爆発圧力上昇速度は送風速度とともに直線的に上昇し、かく乱を加えなかった場合の約5倍に達している

容器内の可燃性混合気が

- じょう乱状態にある場合
- 容器の空気が複雑な形状を有しているような場合

には、未燃混合気のかくれによる火炎面積の増大によって火炎速度が遅くなるため、圧力上昇も増大する。

### 気体燃焼～圧力上昇

完全密閉でなく、開口部分のある容器や部屋の中での爆燃による圧力上昇

- 圧力上昇速度を支配する因子 (燃焼・分解速度、反応面の面積、発熱量など)
- 開口からの気体の流出速度 に依存

放散口のある閉空間での爆発現象は、閉空間構造物内で爆発が生じたときに内圧の上昇を抑えて構造物の破損を回避するために放散口から圧力を逃がすなどの事象と一致するので実用的な意味がある。

しかし・・・  
 その挙動については、規模効果、放散口と構造の関係、閉空間内での流体の流れなど未解明の部分も多い。

### 気体燃焼～発火源の影響

爆発圧力の上昇に及ぼす発火源の影響(容積20リットル、対空気濃度9.4%のメタン使用、圧力 101.325kPa(絶対圧))

発火源	質量	平均dP/dt	200Pa圧を超過するまでの時間t
スパーク	11.8	4.65	53
細火薬	100mg	11.8	4.65
粗火薬	250mg	11.8	6.32
フラッシュ粉末	400mg	29.2	14.0

平均のdP/dtは250mgの粗火薬と400mgのフラッシュ粉末を使用した場合に、著しく増加。

理由:  
 圧力の上昇速度が大きいのは、強い発火剤の使用によって火炎面積が拡大するためと報告されている

「フラッシュ」効果:  
 (マクネンウムと熱安定剤ナトリウム)

### 気体燃焼～開放下での蒸気雲爆発

開放系蒸気雲爆発(unconfined vapour cloud explosion)とは  
 大量の可燃性ガスや蒸気が大気中に漏洩し、空気と混合して着火爆発する現象。

石油化学の発達で大量の可燃性気体・液化ガス、過熱液体や引火性液体を取り扱うプラントの増加とともに発生するようになった災害。

化学産業災害の中で蒸気雲爆発の占める割合は高い。

開放系蒸気雲爆発の激しさは、漏洩して気体になった可燃物の

- 量
- 種類
- 漏洩速度
- 漏洩から着火までの遅れ時間
- 蒸気雲が滞留している場所の施設
- 設備などの構造物の影響

などに左右される。

**■ 気体燃焼～蒸気爆発およびBLEVE**

**蒸気爆発とは**  
液体が過熱状態となり、爆発的に沸騰する現象

例  
溶融金属と水の接触、  
溶融塩と水の接触、  
高温油と水の接触、  
低温液化ガスと水の接触など

**BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion)とは**  
液体の貯槽が周囲の火災で加熱され、容器内部圧力が上昇するとともに容器材料の強度が低下して破損したとき、内部の液体は過熱状態となっているため爆発的に蒸発する現象

内部の液体が可燃物である場合は蒸発した蒸気が空気と混合して燃焼し、ファイヤーボールとなり、量が多いと二次的な爆発が起こる。

**■ 気体燃焼～粉塵爆発への安全対策(2/2)**

⑤ 着火源除去：  
電気的火花、機械的火花、静電気放電などの着火源を設備的に排除しておく。

⑥ 不活性ガスシール：  
着火源の除去が完全でない場合は、窒素などの不活性ガスシール下で取り扱う。

⑦ 放散口設置：  
万一粉塵爆発を起こした場合、設備の破壊を防止するため、爆発放散口を設置する。

⑧ 伝播防止：  
爆発が起こった場合、爆発が伝播するのを防止するため、断面積の小さい部分を設置したり、緊急爆発抑制装置や遮断装置などの伝播防止設備を設置する。

⑨ 被害拡大防止対策：  
爆発が起こった際の被害の拡大を防止するため、防火設備の設置、管理、緊急処置訓練を日頃から行っておく。

**■ 気体燃焼～粉塵爆発**

**粉塵爆発とは**  
可燃性粉体が空気中に浮遊した状態で爆発する災害

粉塵爆発を起こす粉塵  
金属粉、食品、試料、化学薬品、染料、繊維類、プラスチック粉、石炭など多岐にわたる。

特徴

① ガス爆発に比べて、燃焼速度は小さいが、燃焼時間が長く、単位容積あたりの発熱量が大きいので、破壊力大きい。

② 最初の部分的な爆発により、堆積している可燃性粉塵が舞い上がり、次々に爆発的な燃焼が連続し、被害が大きくなる。

③ 一般に、最小着火エネルギーはガス爆発に比べて大きい。

④ 爆発性粉塵は可燃性固体粒子と酸化性ガスの混合物であるため、分子レベルでの均一な混合は不可能。  
このため、不完全燃焼となりやすいため、一酸化中毒を起こし易い。

⑤ 爆発の際、粒子が燃えながら飛散するので、これを受ける可燃物は局所的にひどく炭化したり発火する可能性がある。  
特に人体に降りかかった場合には火傷がひどい。

**■ 気体燃焼～蒸相の反応性化学物質の爆発**

化学物質の中には、ある温度より高い環境下に置くとその温度で発熱分解したり、あるいは衝撃、摩擦、加熱などのエネルギーを加えると激しい発熱反応を起こす物質がある。

「不安定物質」あるいは「反応性化学物質」と呼ばれており、代表的なのは

- ・ 火薬
- ・ 有機過酸化物
- ・ 発泡剤
- ・ 過酸化水素
- ・ ニトロセルロース製品
- ・ 反応中間体や医薬品原料など

付加価値を高めるため、反応性の強い物質と合成することが多いが、この種の物質は不安定物質が多い。

**■ 気体燃焼～粉塵爆発への安全対策(1/2)**

① 粉塵の性質を知る：  
取り扱う粉塵の燃焼特性(爆発下限濃度、最小着火エネルギーなど)を知っておくこと、静電気特性(体積抵抗率、帯電電荷量など)も必要。

② 粉塵の爆発下限濃度以下で取り扱う：  
粉塵量をつくらないこと。  
局所排気設備を設けることで、粉塵濃度を爆発下限濃度で管理する。  
また、粉体を水や高引火点液体で湿体化して発塵を抑制する。

③ 粒径の大きいもので取り扱う：  
プロセス上支障がなければ、顆粒状、ペレットなど粒径の大きい粉体で扱う。

④ 静電気対策：  
導体をアースして、非接地導体をつくらない。  
粉塵量が存在する箇所には樹脂などの帯電性物質を使用しない。  
粉体の投入、充填などに携わる人は静電服、静電靴を着用し、人体を除電する。  
床などに散水して湿度を上げることも帯電防止に役立つ。

**■ 気体燃焼～燃焼範囲**

燃焼範囲は可燃性ガスの物理化学的定数であるが、その実測値については測定法、測定装置(容器の形、大きさ)および測定条件(着火方法)の影響を受ける。

測定法:「火炎伝播法」と「バーナー法」に大別される。

バーナー法: 燃焼範囲の測定よりも燃焼速度の測定に適している

火炎伝播法: アメリカ鉱山局で開発された装置が標準的なものとされ広く用いられている

### 気体燃焼～燃焼範囲

都市ガスが漏れたからといって直ちに爆発する訳ではない。

燃焼し得る組成範囲を

“可燃範囲 (inflammable region)”

“燃焼範囲 (flammability limits)”

“燃焼範囲 (combustible region)”

濃度範囲の限界を“燃焼限界”といい

下限界 (Upper Explosion Limit)

上限界 (Lower Explosion Limit)

などと呼ぶ。

燃焼範囲の測定は、常に火炎の伝播という現象の観察によって行われることから、「可燃性ガスの燃焼範囲を燃焼が起こる濃度範囲と考えるよりも、火炎の伝播が可能な濃度範囲」と解釈できる

燃焼下限界は火炎が伝播しえる最低の可燃性ガスの空気中の濃度であることから、このときの可燃性混合気の燃焼による発熱量は最低になり、その結果、火炎温度も最低になる。

### 気体燃焼～火炎伝播方向と燃焼範囲

	爆発範囲 (vol%)	H	F
塩化メチレン	14.1 ~ 20.8	0.48	0.18
アンモニア	15.0 ~ 28.0	0.87	0.27
塩化メチル	8.2 ~ 20.2	1.46	0.36
メタン	4.6 ~ 15.9	2.46	0.46
プロピレン	2.0 ~ 11.1	4.6	0.58
一酸化炭素	12.5 ~ 74.0	4.9	0.59
塩化ビニル	3.6 ~ 33.0	8.2	0.67
エチレン	2.7 ~ 36.0	12.3	0.73
水素	4.0 ~ 75.0	17.8	0.77
アセチレン	2.5 ~ 100	39.0	0.84
シラン	1.37 ~ (100)	72.0	0.88

爆発危険性のデータ集として……

- 化学実験の安全指針、丸善、1999
- 化学防災指針集成、丸善、1996
- 樋口幸雄訳、「可燃性ガスおよび蒸気の爆発危険性」、高圧ガス保安協会、1974.
- 横生昭三、「ガスおよび蒸気の爆発限界」、安全工学協会、1974.

性質が大きく異なる物質を比較するには……

$$F \text{ ナンバー } F = 1 - \left( \frac{\text{爆発下限界}}{\text{爆発上限界}} \right)^{0.5}$$

危険度  $H = \frac{\text{爆発上限界} - \text{爆発下限界}}{\text{爆発上限界}}$

$0 < H < \infty$

$0 < F < 1$

### 気体燃焼～燃焼範囲

多くの場合、可燃性液体は気化して発生した蒸気と空気とで火炎を形成して燃える。

可燃性液体の蒸気が気相でとりうる最大蒸気圧は、温度で決まる飽和蒸気圧であり、温度に対し指数関数的に変化する。

このため、空気/蒸気混合気の可燃範囲は温度によって変化する。

- 雰囲気温度が上昇すると、下限界濃度は減少し上限界濃度は増加 → 可燃範囲は広がる。
- 十分温度が高くなると、霧火領域が現われる。
- 温度が低下し、飽和蒸気圧曲線以下の温度では、可燃性蒸気の凝結が始まり、蒸気と空気の混合物の中に小さな液滴(ミスト)が形成され、ミストが浮遊した状態の可燃性混合気となり、噴霧爆発 (spray explosion, mist explosion) を起こす領域が存在する(多くの可燃性物質はこのような性状を示す)。

可燃性物質の測定

一定の圧力条件の下での可燃範囲と温度の関係

### 気体燃焼～Fナンバー

Fナンバーとは

Fナンバーは、爆発上下限界に対する分子構造や大きさの影響を加味するための規格で、異なる可燃性ガスの危険性の比較に特に有用であり、扱える。

塩化メチレン	F=0.18	微燃性	0.0~0.2
アンモニア	F=0.27	弱燃性	0.2~0.4
塩化メチル	F=0.36	常燃性	0.4~0.6
メタン、プロパン	F=0.5前後		
水素、エチレン	F=0.8前後	強燃性	0.6~0.8
アセチレン、シラン、ゲルマンなど		超燃性	0.8~1.0

→ Fナンバーを用いて可燃性ガスのクラス分け(分級)が可能

単独のガスで微燃性に属するものは非常に少ないが、どのようなガスであれ不活性ガスを希釈すれば容易にこのような状態になる。

### 気体燃焼～火炎伝播方向と燃焼範囲

図 2.2 火炎伝播方向と燃焼範囲

測定管の下部で点火した火炎が上方に伝わる“上方伝播”に比べると、同じ測定範囲をへええる(下限界の測定値は大きくなり、上限界の値は小さくなる。特に、上限界に対する影響が大きい)。

測定管の下部で点火した火炎が上方に伝わる“上方伝播”により未燃焼の混合気への熱移動が促進され、未燃焼の混合気の温度が上昇する。この温度上昇による燃焼反応の促進により、上方伝播は下方伝播に比べて下限界の測定値は小さくなり、上限界の測定値は大きくなる(燃焼範囲は広がる)。

ちなみに燃焼管を水平にして測定すると、上方伝播と下方伝播の中間的な値が得られる。

### 気体燃焼～Fナンバーの特徴

- 爆発限界値から簡単に計算できる。
- ガスの性質を危険性の順に単調に増加する一つの数値で表現できる。
- 数値の範囲は0~1であり、相対的な性質を表現するのに適切である。
- 定量的に優れており物理的な議論の対象になりうる。
- 可燃性ガスを爆発危険性により自動的にクラス分けすることができる。
- 支燃性ガスの危険性を可燃性ガスの危険性と同一物差しで議論できる。
- 高圧下の危険性を常圧下の危険性と直接比較できる。

爆発危険度  $H = (U - L) / L$

### 気体燃焼～燃焼限界の基本式

**燃焼限界の基本式**  
 燃焼限界を十分な大きさの容器で測定すれば、断熱近似が成立し、燃焼によって発生した熱はすべて未燃ガスの加熱に使用されると考えられる。  
 このとき、燃焼下限界濃度  $L$  (vol%) の混合ガスについて、単位火炎面あたりの熱収支を考えたと

$$L = \frac{100}{\Delta H_c} \{h_b(T_L) - h_u(T)\}$$

$\Delta H_c$ : 燃料ガスのモル燃焼熱  
 $h_b(T_L)$ : 燃焼ガスも標準温度から温度  $T_L$  に加熱するのに必要なエンタルピー  
 $h_u(T)$ : 未燃ガスも標準温度から温度  $T$  に加熱するのに必要なエンタルピー

燃焼下限界は、燃焼熱  $\Delta H_c$ 、ガスの比熱、実燃温度  $T$ 、および火炎維持燃焼温度  $T_L$  の関数となる。  
 下限界ではガスの比熱は空気の比熱にほぼ等しくなるので、様々なガスの燃焼下限界は、 $\Delta H_c$ 、 $T$ 、 $T_L$  の関数となる。

### 気体燃焼～問題

問題: 20°Cにおけるプロパンの燃焼下限界濃度は 2.1vol% である。200°Cにおける燃焼下限界濃度を推察せよ。

解答  
 断熱状態では、放出された熱量はすべて燃焼生成物の温度上昇に使用されるので

$$\left(\frac{LFL}{100}\right) \Delta H_c = \int_{T_0}^{T_{f,LFL}} n C_p dT$$

$\Delta H_c$ : 燃料の燃焼熱  
 $LFL/100$ : 燃料のモル分率  
 $n$ : 燃料/空気混合気1モルあたりの燃焼生成物のモル数  
 $C_p$ : 燃焼生成物の比熱  
 $T_0$ : 燃料/空気混合気の初期温度  
 $T_{f,LFL}$ : 燃焼下限界における混合気の前燃火炎温度

燃焼生成物の比熱は、燃焼生成物の比熱の平均値に等しいと仮定すると

$$\left(\frac{LFL}{100}\right) \Delta H_c = n C_p (T_{f,LFL} - T_0)$$

### 気体燃焼～バージェス・ホイラー(Burgess-Wheeler)則

燃焼下限界濃度の温度依存性を示したものは、飽和炭化水素およびその誘導体では、燃焼下限界の値とその燃焼熱との積は、ほぼ一定になる

$$L \cdot \Delta H_c \approx K$$

$$K = 4600(\text{vol}\%)(\text{kJ/mol})$$

先程の関係式と比較すると

$$K = 100 \{h_b(T_L) - h_u(T)\}$$

1 cal = 4.186 J  
 二酸化炭素をはじめとする可燃性の種々の化合物および水素を除く

飽和炭化水素についてBurgess-Wheelerの法則に示される関係と、燃焼下限界での火炎温度が最低になるとの関係とを考慮すると、燃焼下限界における火炎温度はほぼ一定ということになり、これより低い温度の火炎は存在しないことになる。

### 気体燃焼～問題

問題: 20°Cにおけるプロパンの燃焼下限界濃度は 2.1vol% である。200°Cにおける燃焼下限界濃度を推察せよ。

解答  
 $T_{f,LFL} = 1,600\text{K}$ ,  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ,  $LFL = 2.1\text{vol}\%$  であることから、

$$\frac{\Delta H_c}{n C_p} = \frac{(T_{f,LFL} - T_0)}{(LFL/100)} = \frac{1600\text{K} - 293\text{K}}{2.1/100} = 6.22 \times 10^4 \text{ K}$$

燃焼熱、比熱ともに温度の関数であるが、温度の依存性が小さいと仮定し、この効果を無視することで、200°Cにおける下限界濃度を予測できる。

$$\frac{\Delta H_c}{n C_p} = \frac{(T_{f,LFL} - T_0)}{(LFL/100)} = \frac{1600\text{K} - 493\text{K}}{LFL/100} = 6.22 \times 10^4 \text{ K}$$

∴  $LFL \approx 1.8\text{vol}\%$

### 気体燃焼～バージェス・ホイラー(Burgess-Wheeler)則

表 2.3 下限界付近の火炎温度(平均値による)

炭化水素	濃度 (%)	火炎温度 (°C)
メタン	5.10	1,222
プロパン	2.01	1,200
n-ブタン	1.60	1,233
n-ペンタン	1.19	1,158
n-ヘプタン	0.94	1,228

C,H,O-containing fuels:  
 LFL付近での燃料火炎温度:  
 1600K (= 150°C)  
 水素: 980K, CO: 1500K,  
 アセチレン: 1200K

温度によって下限界濃度は直線的に低下し、1,100~1,300°Cでは下限界濃度はゼロ(火炎伝播に必要な最低火炎温度は1,100~1,300°Cである)

- 燃焼下限界における断熱火炎温度は、その燃料の反応性の程度を示す指標であり、断熱火炎温度が高い燃料ほど、反応性が高い。
- 燃焼によって混合気単位体積あたりに発生する熱がほぼ一定であり、混合気的大部分が窒素であることから、可燃性気体が異なっても燃焼ガスの比熱がほとんど変化しない。

### 気体燃焼～燃焼限界の予測式 (1/3)

多くの可燃性ガス(ハロゲン化炭化水素および消炎直径、消炎距離の大きい可燃性ガスを除く)の燃焼範囲の測定値と化学量論濃度( $C_{st}$ )との間には以下の関係がある。

$$LFL = A \times C_{st}$$

$$UFL = B \times C_{st}$$

※ 下限界は実測値と比較的良く一致するが、上限界についての相違は良くない

表 2.4 A, B の概算値<sup>(1)</sup>

	A の値
飽和炭化水素	0.555 ± 0.024
不飽和	0.482 ± 0.033
芳香族炭化水素	0.531 ± 0.034
脂肪族アルコール	0.476 ± 0.058
・ エステル	0.552 ± 0.035
・ エーテル	0.571 ± 0.093
・ アルデヒド	0.597 ± 0.071
・ ケトン	0.692 ± 0.068

	B の値 (n+1 換算数)
飽和炭化水素	1.80 ± 0.27 n
・ エステル	2.40 ± 0.27 n
・ 1級アルコール	3.15
芳香族炭化水素 (n<9)	2.83
脂肪族アルコール (n<9)	2.83

# 102

④ 気体燃焼～化学量論濃度 (Stoichiometric concentration)

**化学量論濃度(Stoichiometric concentration)**とは  
可燃性ガスの燃焼を論ずる際に、可燃性ガスを完全に燃焼させるのに必要な空気との混合気の組成

一般に  $C_m H_n O_\eta X_\kappa$   
(m, n, η, κ は正の整数, X はハロゲン元素を示す)

で表される化合物の化学量論による完全燃焼組成にあるときの可燃性ガスの濃度 ( $C_{st}$ %)

$$C_{st}(\%) = \frac{100}{1 + 4.733 \times \{m + (n - 2\eta - \kappa) / 4\}}$$

④ 4.733 は乾燥空気中の酸素含有率 0.2095 の逆数

# 105

④ 気体燃焼～燃焼危険性の予測 (1/3) -燃焼範囲に及ぼす温度の影響-

「燃焼下限界においては燃焼によって混合気単位体積あたりに発生する熱がほぼ一定」

※ 燃焼限界を十分な大きさの容器で測定すれば、断熱近似が成立し、燃焼によって生じた熱はすべて未燃ガスの加熱に使用されると考える。

$$\frac{LFL_1}{100} \cdot \Delta H_c \approx const. = C_p(T_f - T_1)$$

$$\frac{LFL_2}{100} \cdot \Delta H_c \approx const. = C_p(T_f - T_2)$$

$$\frac{LFL_2}{LFL_1} = \frac{C_p(T_f - T_1) / \Delta H_c}{C_p(T_f - T_2) / \Delta H_c}$$

$$= \frac{T_f - T_2}{T_f - T_1} = \frac{T_f - T_1 - (T_2 - T_1)}{T_f - T_1} = 1 - \frac{T_2 - T_1}{T_f - T_1}$$

$$\frac{LFL_2}{LFL_{25}} = 1 - \frac{T - 25}{1300 - 25} = 1 - 0.000784(T - 25)$$

$T_f$ : 炎核温度 (4,200°C)  
 $T_1$ : 雰囲気温度 (25°C)  
※ 比熱の温度依存性は無視

# 103

④ 気体燃焼～燃焼限界の予測式 (2/3)

飽和脂肪族炭化水素の場合  
下限界 (LFL) と上限界 (UFL) の間には、以下の関係が成立する。

$$UFL = 7.1 \times LFL^{0.58}$$

または

$$UFL = 6.5 \times \sqrt{LFL} = 4.8 \times \sqrt{C_{st}}$$

# 106

④ 気体燃焼～燃焼危険性の予測 (2/3) -燃焼範囲に及ぼす温度の影響-

Zabetakisらは、Whiteによる「一般に下限界濃度の断熱火災温度は初期温度によらず一定である」との報告に基づき、バージェス・ホイラー則を修正して次式を提案。

$$L \cdot \Delta H_c + \Delta Q = const.$$

$\Delta Q$ : 与えられた混合ガスを標準温度 (298.15K から) 実験温度まで加熱するのに要する熱量

$\Delta Q$  は温度  $T$  とはほぼ直線関係にあるので、燃焼下限界も温度に対してほぼ直線的に変化する。  
その結果、燃焼限界の温度依存性は次式で予測可能

※  $\Delta H_c$  および  $C_p$  の温度依存性を考慮

下限界  $\frac{LFL_T}{LFL_{25}} = 1 - 0.000721(T - 25)$

上限界 (温度  $T$  において冷炎の形成はないとする)

$$\frac{UFL_T}{UFL_{25}} = 1 + \frac{T - T_1}{1412 - T_1} = 1 + 0.000721(T - 25)$$

# 104

④ 気体燃焼～燃焼限界の予測式 (3/3)

常温・空気中での下限界濃度  $L_{25}(g/m^3)$

種々の炭化水素系可燃性液体および気体に対して、実測値の統計的比較結果から

$$L_{25} = 48 \pm 4 (g/m^3)$$

例として: メタン [38], エタン [41], プロピレン [42], アセチレン [29], エチレン [35]

④ ガソリン、ジェット燃料など高級炭化水素の混合物からなる工業製品などの下限界濃度を推定する場合は便利。

常温・空気中での下限界濃度  $L_{25}(vol\%)$  と化学量論濃度  $C_{st}(vol\%)$  との比

炭化水素系物質では  $\frac{L_{25}}{C_{st}} = 0.54 \pm 0.05$  下限界濃度は化学量論濃度の約1/2であることを示している

例として: 水素 [0.14], エチレン [0.41], アセチレン [0.32], メチルアセチレン [0.34]

④ 硫黄化合物、窒素化合物では統一的な値とならない。

# 107

④ 気体燃焼～燃焼危険性の予測 (2/3) -燃焼範囲に及ぼす温度の影響-

水素に対しては下限界  $\frac{LFL_T}{LFL_{25}} = 1 - 0.00129(T - 25)$

さらに、前頁の関係式は、例えば酢酸エチルやメタノールのように高温時 (酢酸エチル: 325°C, メタノール: 300°C) に分解し始めるような物質に対しても適用できない。

右図に示したように、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの燃焼上限界温度依存性は、前頁の関係式に従わない (冷炎の形成によると考えられている)

Figure 112 The effect of temperature on the UFL for several hydrocarbons<sup>24</sup>

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす温度の影響-

燃焼範囲に及ぼす温度の影響は比較的単純

- 温度の上昇とともに一直線に下限界は小さくなり
- 上限界は大きくなる

水蒸気-空気系の燃焼範囲に及ぼす温度の影響 (直径2.5cmの管中の下方伝播)

大気圧下の脂肪族炭化水素 (エチレン系不飽和炭化水素は除く)

下限界 ( $C_{LP}$ , %) および上限界 ( $C_{UP}$ , %) は、25℃における下限界値 ( $C_L$ , %) および上限界値 ( $C_U$ , %) から次式で推定できる。

上限界  $C_{UP} = C_U + 0.75(T - 25) / H_c$

下限界  $C_{LP} = C_L - 0.75(T - 25) / H_c$   $H_c$ : 燃焼熱 (真熱量 kcal/mol)

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

大気圧下では、圧力が低下しても最初の間は燃焼範囲は殆ど変化しないが、100 mmHg以下になると急速に小さくなり、30 mmHg付近で下限界値と上限界値が一致する。

これは、可燃性混合気中を炎が伝播するには、この混合気が圧力以上にあることが必要であることを示している。

これを「圧力限界」または「最小燃焼圧力」と呼び、多くの炭化水素では30mmHg前後。

図 2.10 メタンの燃焼範囲と圧力の関係

参考文献: 化学安全工学概論, p.25, 丸井出版

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

温度の場合と異なり、大気圧付近での変動については殆ど影響を受けないが、0.3～0.5気圧 (230～280 mmHg) 以下の低圧になると、燃焼範囲は狭くなり、2気圧以上の高圧下では広がる。いずれの場合も、下限界への影響は少ないが、上限界への影響は大きい。

燃焼範囲に及ぼす圧力の影響は比較的単純で、温度の上昇とともに一直線的に、

- 下限界は小さくなり
- 上限界は大きくなる

図 2.11 プロパンの燃焼範囲と圧力の関係

参考文献: 化学安全工学概論, pp.25-27, 丸井出版

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

Pressure limits for several gases and vapors

Substance	Reaction	Pressure limit [atm]
Acetylene	Combustion in oxygen	<0.001
	Decomposition, pure fuel	1.4
Methane	Combustion in air	0.066
Chloroacetylene	Decomposition, pure fuel	0.066
Ethylene oxide	Decomposition, pure fuel	0.7
Propadiene	Decomposition, pure fuel	2.2
Methyl acetylene	Decomposition, pure fuel	4
Ethylene	Decomposition, pure fuel	70
propylene	Decomposition, pure fuel	1000

Brandesらによれば、アセトン、酢酸エチル、ヘキサン各蒸気の圧力限界は、ほぼ3kPa(0.03 atm, 22.5 mmHg) 室温での天然ガスの圧力限界は約6.8kPa(0.067 atm, 51 mmHg)

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

天然ガス(メタン:85～95%, エタン:15～5%の混合気)について、1 atm から 680 atm の広範囲に亘って行われた実験結果によると、下限界値および上限界値と圧力の関係は次式で現される。

$LFL = 4.9 - 0.71 \cdot \log P = 4.9 - 0.31 \cdot \ln P$

$UFL = 14.1 + 20.4 \cdot \log P = 14.1 + 8.9 \cdot \ln P$

$P$ : 圧力[atm]

標準偏差: 下限界値(0.53%), 上限界値(1.51%)

気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

上限界の変化を示す曲線に不規則性が見られる。

図 2.11 プロパンの燃焼範囲と圧力の関係

図 2.12 エチレンの燃焼範囲と圧力の関係

図 2.13 プロピレンの燃焼範囲と圧力の関係

参考文献: 化学安全工学概論, pp.25-27, 丸井出版



■ 気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

LFLは酸素濃度の増大に対して殆ど変化せず、空气中と純酸素中でもほぼ等しい値となる。しかし酸素濃度が21%よりも、徐々に低くなると最小酸素濃度(minimum oxygen concentration)に到達する。

▷ UFL では、酸素濃度の増加とともに増大し、この関係は次式で与えられる。

$$UFL(oxygen) = 120 - \frac{216}{\sqrt{UFL(air)}}$$

①なお、空气中と純酸素中でのUFLの測定値があれば、任意の酸素濃度中のUFLが次式により算出できる

$$UFL = 0.12(UFL(oxygen) - UFL(air))\sqrt{x - 21} + UFL(air)$$

①: 算出したい酸素濃度 [vol.%]

Figure 102 The relation between UFL in air and UFL in oxygen

■ 気体燃焼～Le Chatelier 式の限界 (1/2)

通常は、互いに反応しない四成分混合までだが、産業界で取り扱われている殆どの可燃性ガスの混合気は、この範囲内であるのでこの関係式は広く使われている

表2.5 混合ガスの燃焼範囲の実測値と計算値 \*\*

混合気組成 (%)			下限界 (%)		上限界 (%)	
水素	一酸化炭素	メタン	実測値	計算値	実測値	計算値
100	0	0	4.1	—	71.5	—
50	50	0	6.1	6.1	71.8	72.5
0	100	0	12.5	—	73.0	—
0	50	50	7.7	7.1	22.8	24.9
0	0	100	5.0	—	15.0	—
33.3	33.3	33.3	5.7	5.7	26.9	31.8

下限界においては計算値と実測値の対応は良好  
上限界については精度が多(数成分以上の可燃性気体の混合気については、その傾向が強いのて実測することが望ましい)

■ 気体燃焼～燃焼危険性の予測 -燃焼範囲に及ぼす圧力の影響-

高温高圧下での燃焼範囲の測定

① 吹き上げ用ファン  
② 点火器  
③ 熱電対  
④ 圧力計装置

表 2.8 Anbratz の式の定数

	定 数 値		
	a	b	c
メタン	56.0	0.9	0.040
エタン	52.5	0.9	0.045
プロパン	47.5	0.9	0.042
ブタン	41.5	0.9	0.045
エチレン	64.0	0.2	0.083
プロピレン	43.5	0.2	0.095
ブチレン	32.0	0.2	0.097

脂肪族炭化水素類の燃焼上限界値の変動

$$C_{up} = a(P-b)^c$$

C<sub>up</sub>: 圧力 P での燃焼上限界 (%)  
a, b, c: 定数

参考文献: 化学工業安全工学編, pp. 3031, 株式会社

■ 気体燃焼～Le Chatelier 式の限界 (2/2)

同系あるいは同族化合物からなる可燃性物質では実測値と良い一致が見られるが、そうでない場合および冷炎が生じるような領域では適用できない。

以下の混合ガスへの適用は無理がある

水素	—	硫化水素
メタン	—	硫化水素
エチルエーテル	—	二硫化炭素
ベンゼン	—	二硫化炭素
アセトン	—	二硫化炭素
アセトアルデヒド	—	二硫化炭素
塩化メチル	—	塩化エチル
塩化エチル	—	臭化メチル
塩化メチル	—	臭化メチル
エタノール	—	フルフラール

■ 気体燃焼～多成分系の可燃下限界濃度

性質のさほど異なる可燃性気体であれば、いくつかの可燃性気体を混合しても、それと空気の混合気において、単位体積の発熱量がある値に達していれば、燃焼可能なはずであると推定できる。

$$L_m = \frac{100}{\sum_i (C_i / L_i)}$$

L<sub>m</sub>: 混合した可燃性気体の限界濃度 [vol.%]  
C<sub>i</sub>: 混合した可燃性気体中の成分 i の濃度 [vol.%]  
L<sub>i</sub>: 成分 i の下限界濃度 [vol.%]

→ 同系あるいは同族化合物からなる可燃性物質では実測値と良い一致が見られるが、そうでない場合および冷炎が生じるような領域では適用できない。

例題

CH<sub>4</sub>: 50%, H<sub>2</sub>: 25%, CO: 25% からなる混合ガスの空気中での燃焼範囲を求めよ。  
但し、CH<sub>4</sub>: 5~15vol%, H<sub>2</sub>: 4~75.6vol%, CO: 12.5~74.2vol% とする。

■ 気体燃焼～Le Chatelier 式の適用方法

混合気中に炭酸ガス、窒素などの不活性ガスが含まれている場合のLe Chatelier式の適用方法

混合気中に含まれているそれぞれの可燃性ガスと不活性ガスを適当に配分し、この配分された複数の混合気のそれぞれの燃焼範囲をあらかじめ作成された既存の燃焼範囲図から読み取り、Le Chatelier式に適用し、燃焼範囲を算出する。

例えは・・

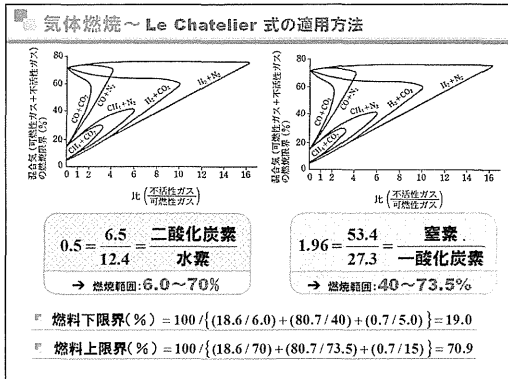
右表のような混合気の場合  
[水素+炭酸ガス]、[一酸化炭素+窒素]、[メタン]の混合気と考える

混合気の種類	含有 (vol%)
水素	12.4
メタン	0.7
一酸化炭素	27.3
炭酸ガス	6.2
窒素	53.4

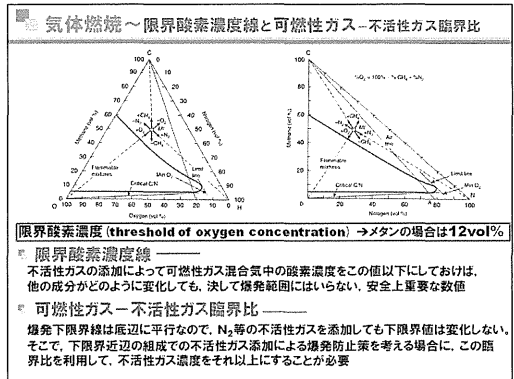
それぞれの含有率

[水素+炭酸ガス]	18.6 (= 12.4 + 6.2) vol%
[一酸化炭素+窒素]	80.7 (= 27.3 + 53.4) vol%
[メタン]	0.7 vol%

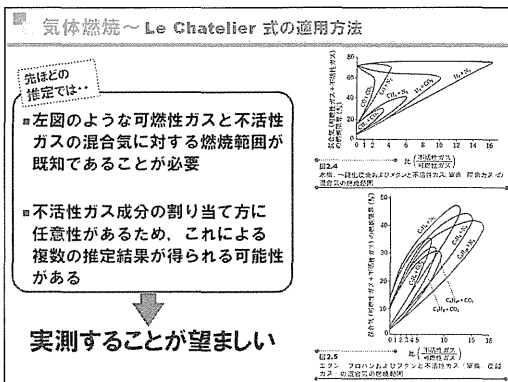
120



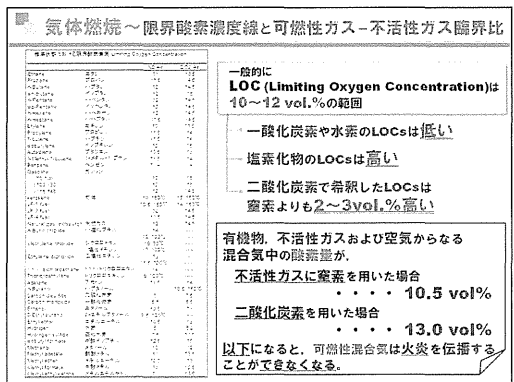
123



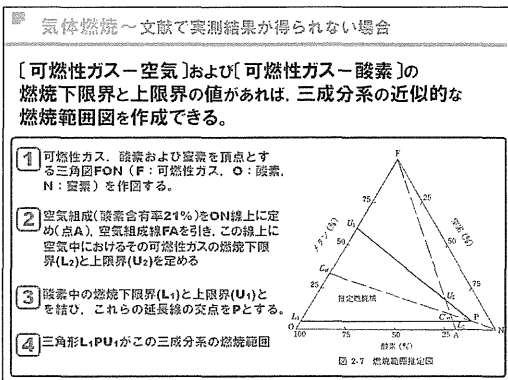
121



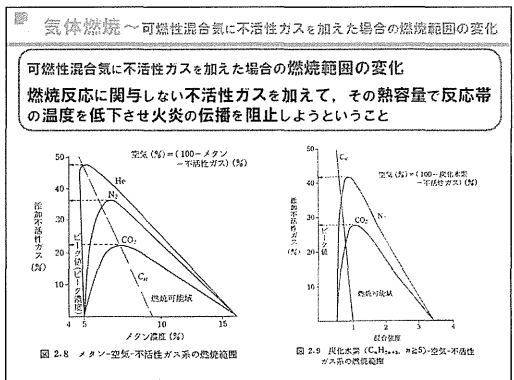
124



122



125



**気体燃焼～希釈による爆発危険性防止の基本的考え方**

**下限界の場合不活性ガスを少量添加しても、燃焼下限界は殆ど変化しない**

① 下限界付近では元々燃料が不足して、酸素が余っている状態なので不活性ガスを少量添加しても酸素濃度が多少変化しても燃焼限界に殆ど影響がない。

**上限界の場合**

① 燃料過剰で酸素不足の状態であるので、不活性ガスの添加により燃焼限界に大きな影響を及ぼす。

**液体燃焼～可燃性液体の燃焼**

可燃性液体は多くの場合、気化して発生した蒸気と空気とで火炎を形成して燃える。  
可燃性液体の蒸気が気相でとりうる最大蒸気圧は、温度で決まる飽和蒸気圧であり、温度に対し指数関数的に変化する。このため、空気／蒸気混合気の可燃範囲は温度によって変化する。

アルコールランプのように芯燃焼する場合や火炎などで液面の一部が局所的に加熱される場合などに燃焼が継続されることがある

液体には流動性、表面張力などの固有の物理的性質があるため、その燃え方には

- ① 液面上で燃える場合
- ② 多孔質固体にしみこんだ状態で燃える場合
- ③ 液滴群(スプレー、ミスト)として空気中で燃える場合

等さまざま

**気体燃焼～不活性ガス添加による爆発防止の基本的考え方**

**不活性ガス添加による爆発防止の基本的考え方**

- 燃焼反応に関与しないガスを加えてその熱容量で反応熱の温度を低下させ、火炎の伝播を阻止することであるから、分解爆発にも有効。
- 分解爆発危険性は圧力に大いに依存するため、希釈により安全性を確保するには分解爆発の圧力依存性を測定することが重要。

① 不活性ガスとして、窒素やアルゴンなどの他、メタン、プロパンなども可燃性ガスも有効。

② メタンやプロパンの比熱は窒素やアルゴンよりも大きいので、分解爆発を抑制する効果は大きい。

図 2-6 アルカンの分解爆発に及ぼす圧力依存性

**液体燃焼～単一成分の可燃性液体に対する温度と可燃範囲、引火点の関係**

多くの可燃性液体は危険物第4類に指定されている  
その特徴は、  
・可燃性固体よりも低い温度で気化が起きやすい  
・燃焼が始まると拡大しやすい  
一般に常温大気圧下で沸騰しない種類の液体の蒸気は、空気より重い

火炎に覆われた部分は、火炎からの熱を受けて液温が沸点近くまで上昇し盛んに蒸発しながら燃える。  
火炎の温度は、可燃性気体や可燃性固体とほぼ同じ。  
なお通常の液体では、気液界面での燃焼反応により表面燃焼は起こらないと考えてよい

# 化学安全工学

液体燃焼  
固体燃焼

**液体燃焼～可燃性液体の引火点 (Flash point) とは...**

**可燃性液体の引火点 (Flash point) とは**  
空気中で、可燃性液体の液面付近に火炎伝播が起るのに十分な濃度の蒸気を生じる最低温度  
このような性状を示す液体 可燃性液体 (flammable liquids)

液体が引火するということは、  
その表面付近には可燃性液体から発生した蒸気と空気の可燃範囲にある可燃性混合気体 (flammable mixture) が形成されていることを意味し、  
混合ガスの爆発限界と密接な関係がある

雰囲気より低い引火点を有する可燃性液体は、常時、表面に可燃性混合気体を形成しており、引火・爆発の危険性が高い。

可燃性液体の温度がその物質の引火点よりも高い場合には、火源との接触により引火する危険性がある。

**液体燃焼～可燃性液体の引火点 (Flash point) とは…**

下部引火点 (下部引火温度, **lower flash point**) とは蒸気濃度が燃焼下限界にあるときの可燃性液体または固体の温度。  
 ⇒ 可燃性液体または固体の温度が、下部引火点以下に保たれている場合には、発火は起こらない。

上部引火点 (上部引火温度, **upper flash point**) とは燃焼上限界の濃度に達したときの液体または固体の温度

図2.54 上部引火点と下部引火点の関係  
文献: 産業技術 化学安全工学講座 vol.7, 共立出版, 1990

可燃性液体の蒸気圧線図が存在するとき・・・

可燃限界値が求められていれば → **引火点**  
 (flammable range, flammable limit)

下部および上部引火点があつていれば → **空気中における可燃範囲**  
 (flammable range, flammable limit)  
 をそれぞれ算定することが可能

各種の液体の蒸気圧は Clausius-Clapeyron の式から得られる Cox 線図で表される

**液体燃焼～有機性水溶液**

有機性水溶液  
 低級のアルコール類, ケトン類, アミン類, 有機酸などの中には親水性があるため, その水溶液の引火性が問題となることがある。

水の添加量が増すに従って, 下部引火点, 上部引火点ともに上昇し, ある量以上添加すると引火性を示さなくなる。

水の蒸気が可燃性混合気に対して不活性効果を示すため  
 引火点の低い物質は水蒸気濃度が低い  
 ため水の添加効果は小さく,  
 引火点の高い物質では少量の添加でも引火性を示さなくなる。

メチルアルコールの場合:  
 95%の水を加えても77℃で引火するが  
 96%の水を加えるともはや引火しない。

メチルアルコール水溶液の引火温度範囲\*  
(セクシオ形式引火点試験器による)  
 Ref. J. Inst. High School of Fire Science, vol.17,  
 pp.479-476, 1999

※この突端の点は, 可燃範囲のピーク値に対応し, 安全対策を考える上で重要なデータとなる

**液体燃焼～可燃性液体の引火点 (Flash point) とは…**

温度と蒸気圧の関係は, Clausius-Clapeyron の関係がよく知られているが, 先程の関係式は, さまざまな仮定を含んでいるため実在物質の蒸気圧を表現するに不十分

蒸気圧を表すさまざまな半理論式が提案されており実用上はアントワン (Antoine) の式が広く用いられている。(1888年に提案された蒸気圧に関する実験式)

$$\ln p^* = A - \frac{B}{C + T}$$

$p^*$ : 純液体の温度  $T$  における飽和蒸気圧 [Pa]  
 $T$ : 温度 [K]  
 A, B, C: 実測値をもとに決められた成分毎の係数  
メタノールの場合  
 A=22,1088, B=3137.02, C=-94.42,  
 温度範囲: 288~404 [K]

**液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算 (1/2)**

メチルアルコールの下限界濃度: 6.7 vol%

75 wt% のメチルアルコール水溶液の場合  
 密閉式容器の引火点における蒸気空間の圧力:  
 $101325 \times 0.067 = 6.79 \text{ kPa}$   
 $6.79 / 0.628 = 10.8 \text{ kPa}$  (75 wt% のメチルアルコールのモル分率は 0.628)

$$\ln p^* = A - \frac{B}{C + T} \Rightarrow T = \frac{B}{A + \ln p^*} - C$$

メチルアルコールの場合  
 $A = 16.59214, B = 3643.314, C = -33.424$   
 温度範囲: 288~404 [K]  
 $p^* = 10.8 \text{ kPa}$

$T = 289.8 \text{ K} = 16.6^\circ\text{C}$

**液体燃焼～圧力の影響**

圧力が上昇すると引火点は高くなり,  
 圧力が低下すると引火点は低くなる。

全圧 (kPa)	下限界でのトルエンの飽和蒸気圧 (kPa)	トルエンの密閉式コップ引火点(°C)計算値
101,325	1.22	4.2
200	2.43	16.0
75	0.912	-0.5

可燃性液体の引火点は, 山岳地帯では海面と同じ高度の地域より低くなる。

**液体燃焼～有機性水溶液の引火点の推算 (2/2)**

引火点が高い場合は, 水蒸気の影響を考慮しなければならない。

引火点の計算は, Raoult の法則に依り水溶液に適用される。  
 いかなる混合物であっても, ある成分が100%に近ければRaoultの法則が成り立つ。  
 このためには水溶液が理想溶液であるかどうかをチェックしておく必要があるが,  
 水溶液中のモル分率が 0.8 以上有れば, 誤差 7% 以下で成り立つと言われている。

引火点の高い化合物中に極少量の揮発性物質が混入すると引火点の低い混合物を生じることがある。

例示は  
 引火点 111.1 °C のエチレンジグリコール中に 2 wt% のアセトアルデヒドが含まれている(空気中のアセトアルデヒドの燃焼下限界は 4 vol%)  
 理想状態を仮定すると, 水溶液中のアセトアルデヒドのモル百分率: 2.8%

$0.028p = 0.04 \times 101325$   
 アセトアルデヒドの蒸気圧は 145 kPa → 29°C