

JUNE 1969

RIIS-RR-18-1

UDC 541.25 : 661.91 : 661.96

産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-18-1

水素の爆発危険性についての研究

(第1報)

—水素の爆発限界に及ぼす圧力の影響—

柳生昭三・松井英憲
松田東栄・安本 弘

労働省産業安全研究所

MINISTRY OF LABOUR
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

水素の爆発危険性についての研究

(第1報)

—水素の爆発限界に及ぼす圧力の影響—*

柳生昭三** 松井英憲**

松田東栄** 安本 弘**

Studies of Explosive Characteristics of Hydrogen

(1st Report)

—Effect of High pressures on the Flammability Limits of Hydrogen—

Shōzō YAGYŪ** Hidenori MATSUI**
Tōei MATSUDA** Hiroshi YASUMOTO**

In industries, hydrogen is often used at high pressures and a knowledge of flammability limits of hydrogen under high pressures is required for safe operations. The authors measured flammability limits of H_2 -Air, H_2 - O_2 and H_2 - O_2 - N_2 mixtures at pressures from atmospheric to 80 kg/cm² and examined the effect of high pressures on flammability limits of the mixtures.

The mixtures were ignited in a stainless steel cylinder (7.5 cm in diameter and 50 cm in height) by passing a current through a Pt wire located at the bottom of the cylinder.

Lower and upper limits of flammability for H_2 -Air and H_2 - O_2 mixtures vary specifically with pressures. The lower limits for those mixtures increase from 4 to 5% H_2 corresponding with pressure increase from atmospheric to about 30 kg/cm². They, however, decrease very slowly with the higher pressures, resulting in a little higher even at 80 kg/cm² than those at atmosphere. On the other hand, the upper limits for H_2 -Air mixtures decrease from 75 to 71% corresponding with pressure increase from atmospheric to about 10 kg/cm² and increase at the higher pressure, getting to 76% at 80 kg/cm². Similarly, the upper limits for H_2 - O_2 mixtures decrease from 95 to 94% and again reach 95% at 80 kg/cm². The lower and upper limits at 80 kg/cm² are nearly the same at atmospheric pressure.

Flammability limits for the system H_2 -Air- N_2 at pressures of 20 kg/cm² and 50 kg/cm², presented on a triangular diagram, are narrower than those at atmosphere. Accordingly, the flammability limits for the system H_2 - O_2 - N_2 are estimated not to enlarge more with the pressure elevated to about 80 kg/cm² than those at atmosphere.

* 日本化学会第8回防災化学研究発表会 (Jan. 1968) で要旨を発表.

** 化学課 Chemical Section.

1. 緒 言

水素は工業的に高圧下で取扱われる場合が多いが、高圧下の爆発災害防止に必要な知見は現在なお十分とは言えない。この場合、もっとも重要な特性値は高圧下の爆発限界であり、水素-空気系の爆発限界に及ぼす加圧の影響については、過去に Berl ら¹⁾ および Bone ら²⁾ の報告があるが、使用した実験装置、方法などに不明の点があり、爆発予防上のデータとしては疑問がある。著者らは水素-空気系、水素-酸素系、水素-空気-窒素系および水素-酸素-窒素系の爆発限界を常圧から 80 kg/cm² ないし 50 kg/cm² (ゲージ圧、以下同じ) までの圧力下で測定し、これらの爆発限界に及ぼす加圧の影響を検討したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

水素、空気、酸素および窒素は市販ボンベ入りのものをそのまま使用した。

水素の純度は燃焼法による分析結果が 99.0~99.5 %、酸素の純度は吸収法による分析結果が 99.0~99.5 % であった。

2.2 測 定 装 置

爆発予防上のデータとしての爆発限界を測定する場合、爆発組成範囲をできるだけ広く求めるために、装置は 1) 爆発容器の直径は 50 mm またはそれ以上とする 2) 着火源は瞬間的なエネルギー発生が十分に大きいものを使用する 3) 火炎の伝ば方向を上向とする、の三条件を満たす必要がある。したがって、これらの条件を考慮して、Fig. 1 に示す装置を使用した。

爆発容器はステンレス鋼製の内径 75 mm、内高 500 mm の円筒形耐圧容器で、500 kg/cm² まで水圧による圧力試験がしてある。容器の上ぶたにはガス導入管、手動の電磁かきまぜ装置、熱電対そう入管がつき、下ぶたには着火用プラグがついている。試料ガスの混合は爆発容器内で、かきまぜ板を上下に移動させて行ない、着火時には板を下部におろして火炎伝ばを妨げないようにする。容器側壁の上部には爆発圧力測定用の

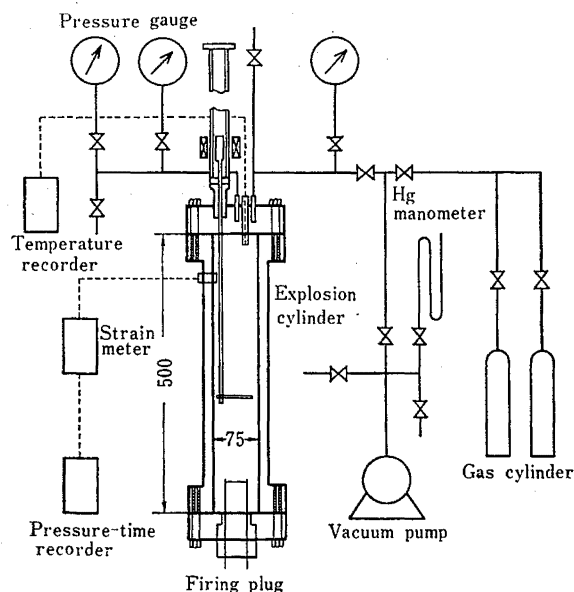


Fig. 1 Experimental arrangement.
爆発限界測定装置

検出器 (ひずみゲージ式エンジン指圧変換器) がついている。ガスの分圧および全圧の測定は精密ブルドン管圧力計を使用した。

ガスの着火は、着火用プラグの電極間に直径 0.3 mm、長さ 20 mm の白金線をはんだ付けしたものを、DC 12 V (6 V, 48 Ah バッテリー 2 台) で溶断する方法を使用した。橋口ら³⁾ によれば、このような方法は溶断時に消費される電気エネルギーが約 20 joule であり、高圧下におけるガス爆発の着火源として良い成績を示すという。着火源にはまた比較のために、この白金線を AC 100 V (電灯線) で溶断する方法、および直径 0.35 mm、長さ 20 mm のニクロム線を DC 12 V で溶断する方法も一部使用した。火炎伝ば方向はいずれも上向である。

爆発の有無はブルドン管圧力計の指針移動の観察、容器上端にそう入した AC 熱電対の出力の高速度ミリボルト記録計による記録、およびエンジン指圧変換器の出力の直記式電磁オシログラフによる記録のうちのいずれか二つを併用して決定した。

爆発容器内の混合ガスの組成は容量ガス分析法、すなわち水素は白金線による徐燃焼法、酸素はアルカリ性ピロガロール液による吸収法を使用して決定した。

2.3 測定方法

真空ポンプで排気した爆発容器に試料ガスをそれぞれのボンベから所定の分圧だけ導入し、電磁かきまぜ装置により混合する。この場合、水素は他のガスとの密度差がきわめて大きいので、実験の再現性をよくするために、十分なかきまぜを必要とした。その一部をとり、分析によりガス組成を決定する。つぎに容器内ガスの圧力を所定の値に調節したのち、着火スイッチを入れ、爆発の有無を判定する。爆発限界と予想される付近で組成のわずかつつ変化する混合ガスを調製し、上記の操作を繰返す。

爆発限界の1点を決定するのに爆発した場合としない場合について、それぞれ4回以上実験し、爆発限界近くの爆発した場合の水素濃度と爆発しない場合の水素濃度との平均値をとって爆発限界を決定した。

3. 実験結果

3.1 水素-空気 2 成分系の爆発限界

水素-空気 2 成分系の常圧から 80 kg/cm^2 までの圧力下における爆発下限界および爆発上限界の測定結果を Fig. 2 に示す。図に見られるように、この系では下限界、上限界ともに圧力の増加によって特異な変化

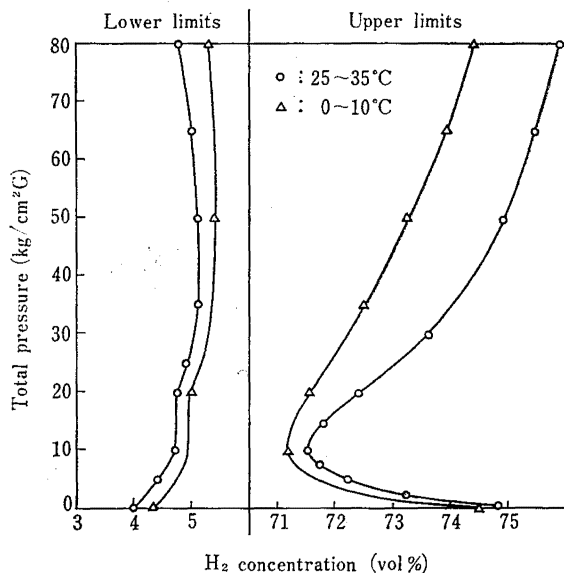


Fig. 2 Flammability limits of H₂-Air mixtures.

水素-空気系爆発限界

を示している。すなわち、爆発組成範囲がはじめ狭くなる方向に変化し、ある値以上の圧力下で逆に広がる方向に変化する。この傾向が上限界ではとくにいちじるしい。このような事実は、過去に Berl ら¹⁾による下方伝ば火炎による測定でみとめられていたが、今回の上方伝ば火炎による測定でも類似の傾向が示された。

また、温度が $25 \sim 35^\circ\text{C}$ (夏期室温) における測定値と $0 \sim 10^\circ\text{C}$ (冬期室温) における測定値を比較すると、その温度差は 25°C 程度であるにもかかわらず、とくに上限界に比較的大きな影響を与えている。したがって、高圧下の爆発限界に及ぼす温度の影響については、今後さらに検討の必要があるであろう。

つぎに、従来 Coward ら⁴⁾および石井ら⁵⁾の実験によって常圧下では一般にみとめられていたことであるが、この系の下限界側では高圧下においても均一組成のままの燃焼は水素濃度が約 10% 以上において可能であり、それ以下の水素濃度では燃焼後ガス中に相当量の未反応水素が残存することがガス分析の結果明らかになった。したがって、残存水素の多い 4~7% の組成域では火炎伝ば後の最大圧力が比較的小さく、とくに下限界曲線の近くではおよそ爆発と呼ぶにはふさわしくないきわめて微弱な圧力上昇を示すにすぎなかった。これらの事実の詳細は次報に報告する予定である。このように水素の下限界は他の可燃性ガスおよび蒸気にみられない特異な状態を示すので、その決定にあたっては、着火スイッチを入れたのちに圧力の上昇および熱電対出力の上昇がわずかも観察された場合には、火炎伝ば性があるものと判定して下限界を求めた。

なお、上記 Fig. 2 の測定に用いた着火源は DC 12 V による白金線溶断法であるが、比較のため極端に強力な着火源として AC 100 V による白金線溶断法を適宜併用したが、DC 12 V の場合と差異はみとめられなかった。

3.2 水素-酸素 2 成分系の爆発限界

水素-酸素 2 成分系の常圧から 80 kg/cm^2 までの圧力下における爆発下限界および爆発上限界の測定結果を Fig. 3 に示す。この系の爆発限界の圧力による影響はさきの水素-空気系の場合に傾向が類似している。すなわち、下限界曲線は水素-空気系とほとんど同一であり、上限界曲線は水素-空気系に比較してわん曲

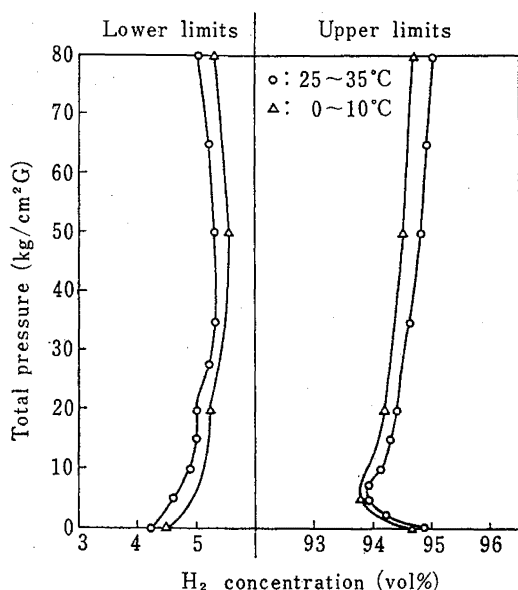


Fig. 3 Flammability limits of H_2 - O_2 mixtures.
水素-酸素系爆発限界

部のピークがはるかに小さい。また、約 $25^\circ C$ の温度差における上限界の差も、水素-空気系の場合より小さい。また、この系の下限界側における特異性は水素-空気系とまったく同様であった。

なお、この系の圧力 80 kg/cm^2 における上限界の測定では、爆発容器に試料ガスを導入中（酸素を導入後、水素を導入）、全圧 $80 \sim 85 \text{ kg/cm}^2$ において突然はげしい爆発がおこることを数度経験した。このような自然発火のおこる原因として、着火用白金線の存在が考えられたので、以後この条件下では白金線に替えてニクロム線を使用して測定した。このニクロム線の使用は、この系の 35 kg/cm^2 における上限界について白金線使用の場合と比較したが、差異はまったくみとめられなかった。

3.3 水素-空気-窒素 3 成分系の爆発限界

水素-空気-窒素 3 成分系の爆発下限界および爆発上限界を常圧、 20 kg/cm^2 および 50 kg/cm^2 の各圧力下で測定した結果を Fig. 4 に示す。この図に見られるように、この 3 成分系の爆発臨界点（下限界線と上限界線が合致する点）は常圧下の値より加圧下の値が安全側に存在し、その結果 50 kg/cm^2 においても全体の爆発組成範囲は常圧時よりかなり狭くなっている。このような傾向も他の可燃性ガスおよび蒸気にもみられない特異な現象である。

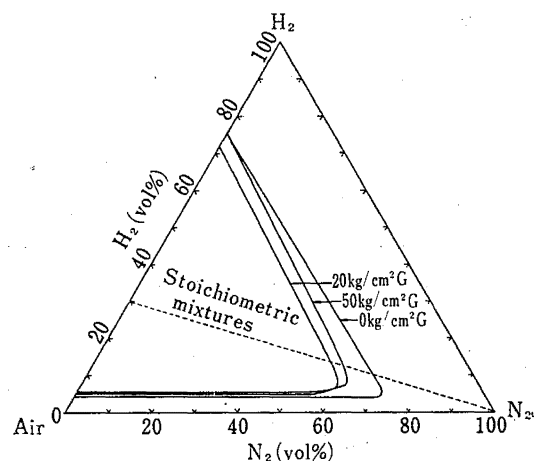


Fig. 4 Flammability limits of H_2 -Air- N_2 mixtures.
水素-空気-窒素系爆発限界

なお、前記 Fig. 4 の測定に用いた着火源は DC 12 V による白金線溶断法であるが、比較のため AC 100 V による白金線溶断法を適宜併用したが、DC 12 V の場合と差異はみとめられなかった。

3.4 水素-酸素-窒素 3 成分系の爆発限界

酸素と窒素の混合物中の酸素濃度が空気組成より高い雰囲気中における水素の爆発限界を常圧、 20 kg/cm^2 および 50 kg/cm^2 の各圧力下で測定し、この結果とさきの Fig. 4 を組合せて、水素-酸素-窒素 3 成分系の爆発限界図としたものが Fig. 5 である。

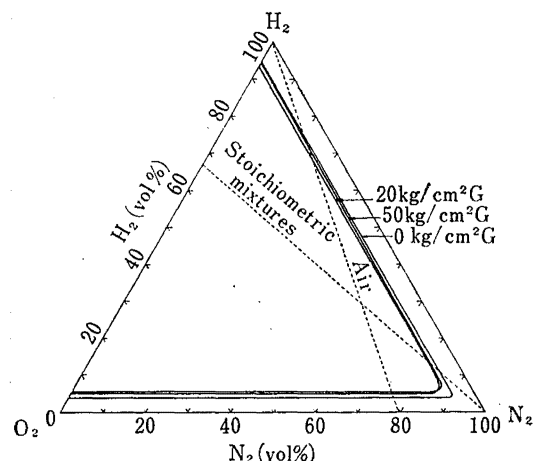


Fig. 5 Flammability limits of H_2 - O_2 - N_2 mixtures.
水素-酸素-窒素系の爆発限界

4. 考 察

(1) 水素-酸素-窒素系の爆発限界-圧力関係図
 : 水素-空気系と水素-酸素系の爆発下限界-圧力関係線図を比較すると、ほとんど同一であり、わずかに水素-酸素系が水素濃度の高い方にずれている。このことは酸素と窒素の熱学的特性、すなわち比熱、熱伝導度などが各圧力下でほぼ等しいことを示している。したがって、水素の下限界曲線の位置と形状は純酸素中から酸素 20%、窒素 80% の混合物中に至るまで一定と考えることができる。つぎに、水素-空気系と水素-酸素系の爆発上限界-圧力関係線図を比較すると、圧力 10 kg/cm² 付近におけるわん曲のピークが前者は大きく、後者は小さい。しかし両者の上限界を酸素濃度であらわすと、ほぼ一致した曲線となり、これを Fig. 6 に示す。したがって、水素の燃焼に必要な最小酸素濃度は純酸素中から酸素 20%、窒素 80% の混合物中に至るまで各圧力下においてほぼ一定と考えることができる。

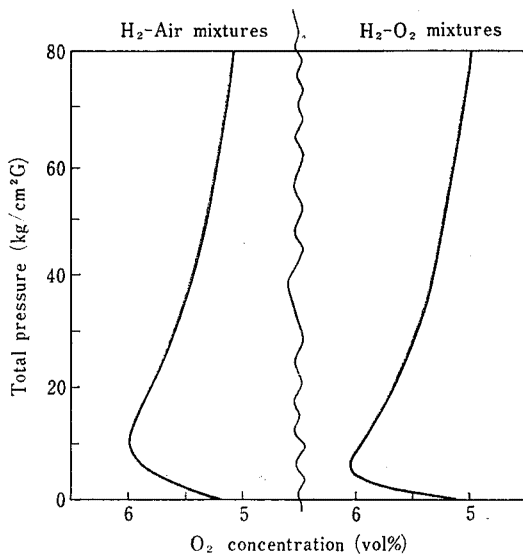


Fig. 6 Upper limits of flammability of H₂-Air and H₂-O₂ mixtures.
 水素-空気系および水素-酸素系の爆発上限界

Fig. 5 の関係に上記の考察結果を加えると、水素-酸素-窒素 3 成分系の爆発限界-圧力の関係が立体図としてえられ、これを Fig. 7 に示した。

(2) 水素-空気系および水素-酸素系の爆発限界-圧力関係図：水素-空気系および水素-酸素系の爆発下

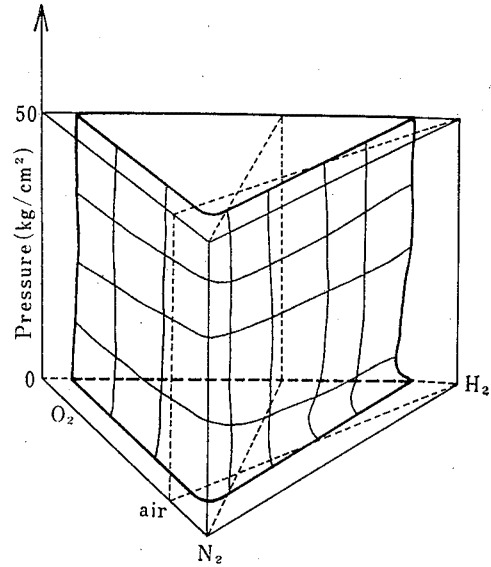


Fig. 7 Effect of high pressure on flammability limits of H₂-O₂-N₂ mixtures.
 水素-酸素-窒素系の爆発限界に及ぼす圧力の影響

限界および爆発上限界が圧力の上昇につれて特異な変動を示す理由として、つぎの二つが考えられる。一つは、混合ガスの熱学的性質、すなわち比熱、熱伝導度などが圧力により変化し、それがガス中の火炎伝ば性に影響を与えるためと考えられる。もう一つは、水素の燃焼反応機構自身、すなわち連鎖反応における素反応の速度定数、平衡定数などが圧力変化の影響を受けるためと考えられる。しかし、現状ではこれらの影響を定量的に説明することは困難である。

(3) 水素-空気-窒素系の爆発臨界点と圧力の関係の異常性：可燃性ガスおよび蒸気-空気-窒素の各 3 成分系では、爆発臨界点は圧力の上昇により爆発組成範囲を広くする方向へ移動するのが普通であるが、水素の場合は逆であった。この理由も混合ガスの熱学的性質の圧力変化にもとづくものと推定される。

(4) 水素の爆発下限界付近における燃焼の異常性：水素と酸素の反応式は下限界でも上限界でも同一の $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ である。上限界における限界酸素濃度は 5~6% であるから、下限界側でも上限界側と同一機構の火炎伝ばをおこすとすれば、下限界は水素濃度が 10~12% であるべきである。事実、爆発圧力の値からみても、上限界における値（初圧の 3.0~3.5 倍）と同程度の値を示すのは水素 10~12% の組成である。しかるに、下限界が 4~5% というような低い

値を示すことから、下限界では上限界と火炎伝ばの形式が異なるものと考えなければならない。この理由について、過去に Goldmann⁶⁾ は常圧の場合の観測から、水素のきわめて大きい拡散性にもとづく局所的な燃焼によって火炎伝ばが維持されると説明した。この作用は加圧下でも同様におこることが本実験で示された。

(5) 水素ガス導入時の自然着火現象の原因：水素-酸素系の圧力 80 kg/cm^2 における上限界測定時の自然爆発については、予期しないこのような現象はきわめて危険であるので、その原因を追究した結果、一応つぎの結論をえた。爆発容器内には着火用の白金線が存在する。この白金線が水素吸着によってある程度発熱すれば、その水素-酸素系反応に対する触媒作用は助長される。この傾向は水素分圧の上昇につれて当然増大するであろうから、ついにこれが着火源として作用し、容器内の爆発性ガスを爆発させるに至ったものと考えられる。この考えは、白金線に替えてニクロム線を使用した場合、自然爆発を生じなかったことで確かめられた。このように触媒的作用をもつ物質の存在が低温度で自然着火をひきおこすことは、今後十分

に認識されなければならない。

5. 結 言

加圧下における水素-空気系、水素-酸素系および水素-酸素-窒素系の爆発限界は従来信頼できるデータの発表例がなかった。そこで、これらの爆発限界を常圧から 80 kg/cm^2 までの圧力下で測定し、爆発限界に及ぼす圧力の影響を検討した。その結果、つぎのことが明らかになった。

これらの爆発限界は、一般にある程度までの圧力上昇によって、はじめ爆発組成範囲を狭くする方向に変化する。さらに圧力が上昇すると、つぎには爆発組成範囲を広くする方向に変化する。その結果、圧力 $50 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ における爆発下限界および爆発上限界は、常圧時の値と差が小さく、ほぼ同程度とみなすことができる。したがって、水素-酸素-窒素混合ガスの爆発予防上のデータとしては、常圧から圧力 80 kg/cm^2 に至るまで、爆発組成範囲に常圧時の値、すなわち下限界は限界水素濃度 4.0% 、上限界は限界酸素濃度 5.0% を採用してよいであろう。

文 献

- 1) E. Berl, G. Werner, Z. angew. Chem., 40, 245 (1927)
- 2) W. A. Bone, D. M. Newitt, C. M. Smith, Proc. Royal. Soc., A 117, 553 (1928)
- 3) たとえば橋口, 小河原, 岩阪, 小沢, 工化, 69, 593 (1966)
- 4) H. F. Coward, F. Brinsley, J. Chem. Soc., 105, 1859 (1914)
- 5) 石井, 安全工学, 3, 290 (1964)
- 6) F. Goldmann, Z. phys. Chem., B 5, 307 (1929)

(昭和 44 年 4 月 10 日受付)

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-18-1

昭和 44 年 6 月 23 日 発 行

発行所／労働省産業安全研究所

東京都北多摩郡清瀬町梅園 1 丁目 4 番 6 号

電 話 (0424) 91—4 5 1 2 番 (代)

印 刷 所 新 日 本 印 刷 株 式 会 社

郵便番号 180—04

UDC 541.25 : 661.91 : 661.96

水素の爆発危険性についての研究. (第1報) — 水素の爆発限界に及ぼす圧力の影響 —

柳生昭三・松井英憲・松田東栄・安本 弘

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-18-1 1~6 (1969)

水素-空気系, 水素-酸素系および水素-酸素-窒素系の爆発限界を常圧から 80 kg/cm² までの圧力下で測定し, 水素の爆発限界に及ぼす加圧の影響を検討した. 測定は直径 7.5 cm, 長さ 50 cm の耐圧容器中で火炎の上方伝播により行なった. (図7, 参6)



UDC 541.25 : 661.91 : 661.96

Studies of Explosive Characteristics of Hydrogen.

(1) Effect of High Pressures on the Flammability Limits of Hydrogen.

S. YAGYŪ, H. MATSUI, T. MATSUDA and H. YASUMOTO.

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety

RIIS-RR-18-1 1~6 (1969)

Flammability limits of H₂-Air, H₂-O₂ and H₂-O₂-N₂ mixtures at pressures from atmospheric to 80 kg/cm² were determined in a stainless steel cylinder having an internal cavity of 7.5 cm in diameter and 50 cm in height. (Fig. 7, Ref. 6)

