Research Reports of the National Institute
of Industrial Safety, NIIS-RR-2001 (2002)
UDC 614.839:66.094-3.926.214

オゾン／酸素混合ガスの分解爆ごう波伝ぱ特性*

水谷高彰**，松井英憲**

Decomposing Detonation Propagation Properties of Ozone/Oxygen Mixtures*

by Takaaki MIZUTANI** and Hidenori MATSUI**

Abstract : Ozone is the strong oxidizing agent which has been used for water treatment, pulp bleaching and others. Recently, along with development of ozone generator, high concentration of ozone up to 20 vol.% in oxygen has been able to be obtained. It is well known that ozone is rapidly decomposed into oxygen with detonation by some ignition sources. But the decomposing detonation properties of high concentration ozone in a tube are not sufficiently clear. It is important to clarify the decomposing property for safe handling of ozone.

In this study, the decomposing detonation of ozone/oxygen mixtures of up to 20 vol.% of ozone in oxygen under high pressure of up to 1.0 MPa in a tube were experimentally investigated. The mixtures were ignited by a driver detonation of the stoichiometric oxy-hydrogen mixture. Detonation properties such as wave velocity and pressure were measured with piezo electric transducers mounted along the tube. Slow and constant detonation propagation profiles were obtained. We also investigated the quenching ability of a wire gauze as well as the concentration limit for detonation propagation. Under these experimental conditions, direct initiation of detonation by the driver detonation of the stoichiometric oxy-hydrogen mixture was easily achieved at much lower concentrations than the limit of deflagration. The observed detonation properties, such as wave velocity and pressure, fairly agreed with C-J calculated values. The detonation velocity (900 to 1,200 m/s) and the pressure ratio to initial pressures (5 to 9.5) were not affected by the initial pressure of the mixtures. Near the detonation limit, typical spinning detonations with oscillatory pressure waves were observed.

Keywords ; Ozone, Decomposition, Detonation, High pressure

1. はじめに

オゾンは環境汚染しない強力な酸化剤であり，水処理やパルプ漂白をはじめとして，様々な用途に用いられてきている。近年，オゾナイザーの技術の進歩とともに，生成できるオゾンの高濃度化が進んでおり，酸素ガスからオゾンを生成する方法では，20vol.%といった高濃度のオゾンが比較的容易に得られるようになってきた。一方，オゾンは熱などの要因により急速に分解して酸素を生成することが知られている[1, 2]。この分解燃焼には発熱と圧力上昇を伴うため，高濃度のオゾンを取り扱う場合，十分な安全性を確保する必要がある。

前報[3]では，オゾン濃度20vol.%以下，初圧1.0MPa以下のオゾン／酸素混合ガスの円筒状容器及び管状容器内での分解火炎の挙動について実験し，この条件下では，火炎から爆ごうへの遷移は起きないことを報告した。しかし，オゾンは強力な着火源による衝撃波により直接，爆ごうが発生することが知られている[4]。

多くの可燃性混合ガスは，着火点付近にスプリング

---

* 平成12年10月27日，The Third International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions において一部発表した。

* Journal of Loss Prevention in the Process Industries 14 (2001), pp559-565 に一部掲載された。

** 化学安全研究グループ　Chemical Safety Research Group

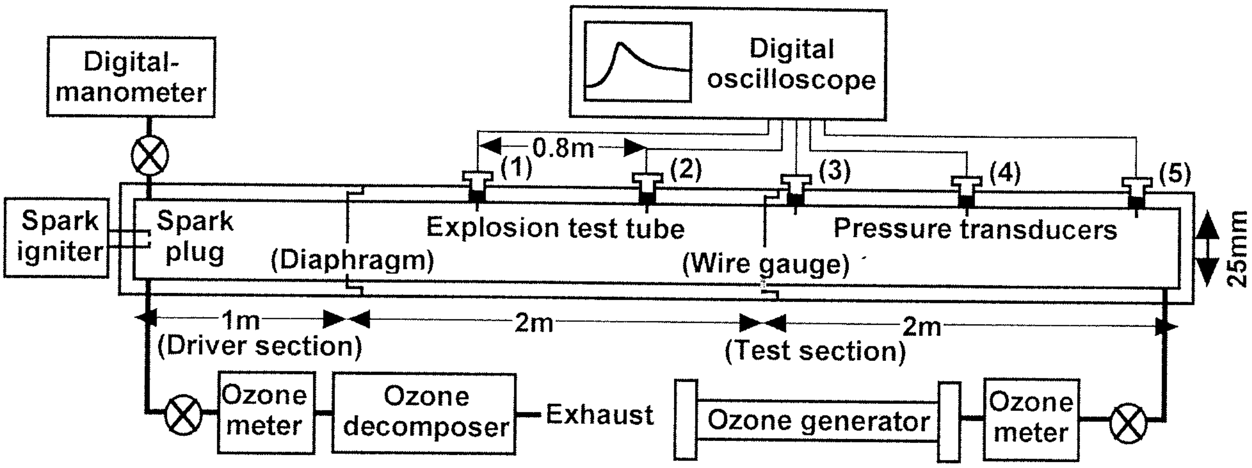

Fig. 1　Schematic of the experimental apparatus.
装置全体の概略

状の障害物を設置することにより火炎が加速されることが知られている。そこでオゾン／酸素混合ガスにも同様の手法を試みたが，火炎は障害物の付近のみで加速されるだけで，すぐに一定の火炎速度に落ち着き，爆ごうへの転移は見られなかった。

そこで本研究では，オゾン分解燃焼測定装置を組み立て，管状容器内でオゾンを駆動爆ごう波を用いて直接起爆し，分解爆ごうさせてその爆ごう伝ぱ特性を測定した。また，管状容器内に焼結金網を挿入することにより，爆ごうの消炎についても合わせて検討した。

2. 実　験

管状容器を接続した実験装置全体の概略を Fig. 1 に

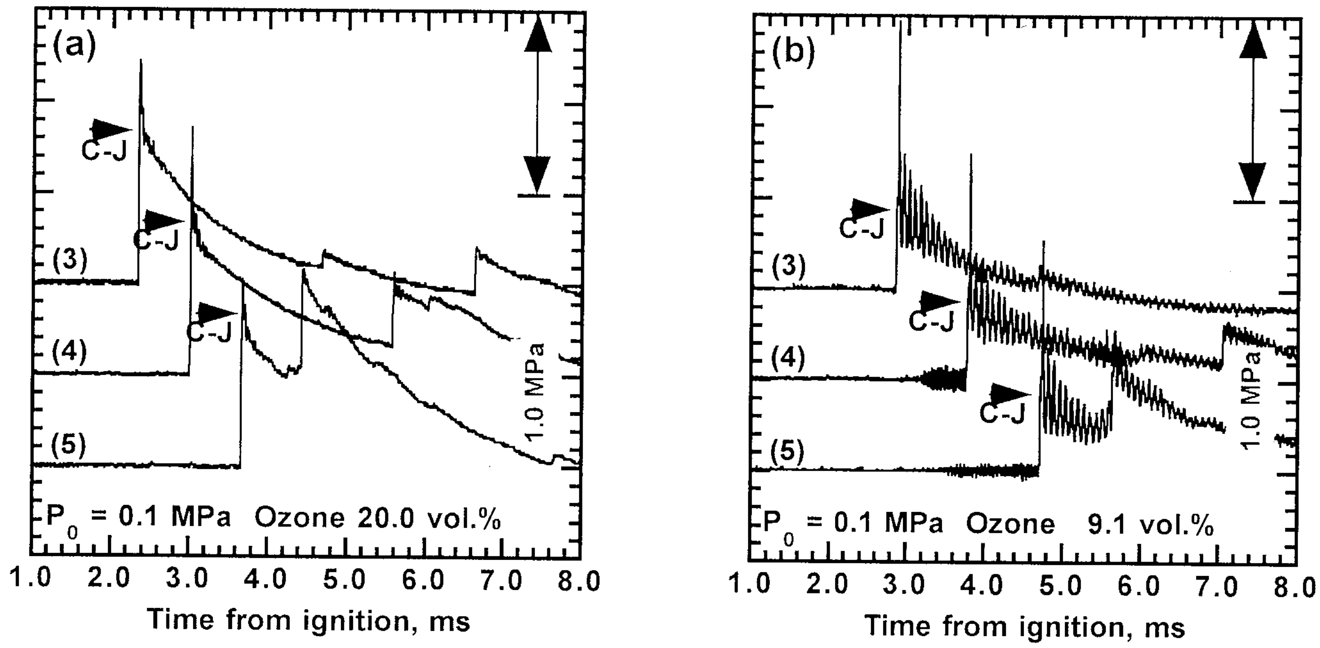

Fig. 2　Typical pressure records of steady and spin detonations in ozone/oxygen mixtures
(a) Steady detonation in 20.0 vol.% ozone at 0.1 MPa
(b) Spin detonation in 9.1 vol.% ozone at 0.1 MPa.
オゾン/酸素根号ガスの定常爆ごう波とスピン爆ごう波の圧力波形の一例
(a) 定常爆ごう（オゾン濃度 10.0vol.%, 初圧 0.1MPa）
(b) スピン爆ごう（オゾン濃度 9.1vol.%, 初圧 0.1MPa）

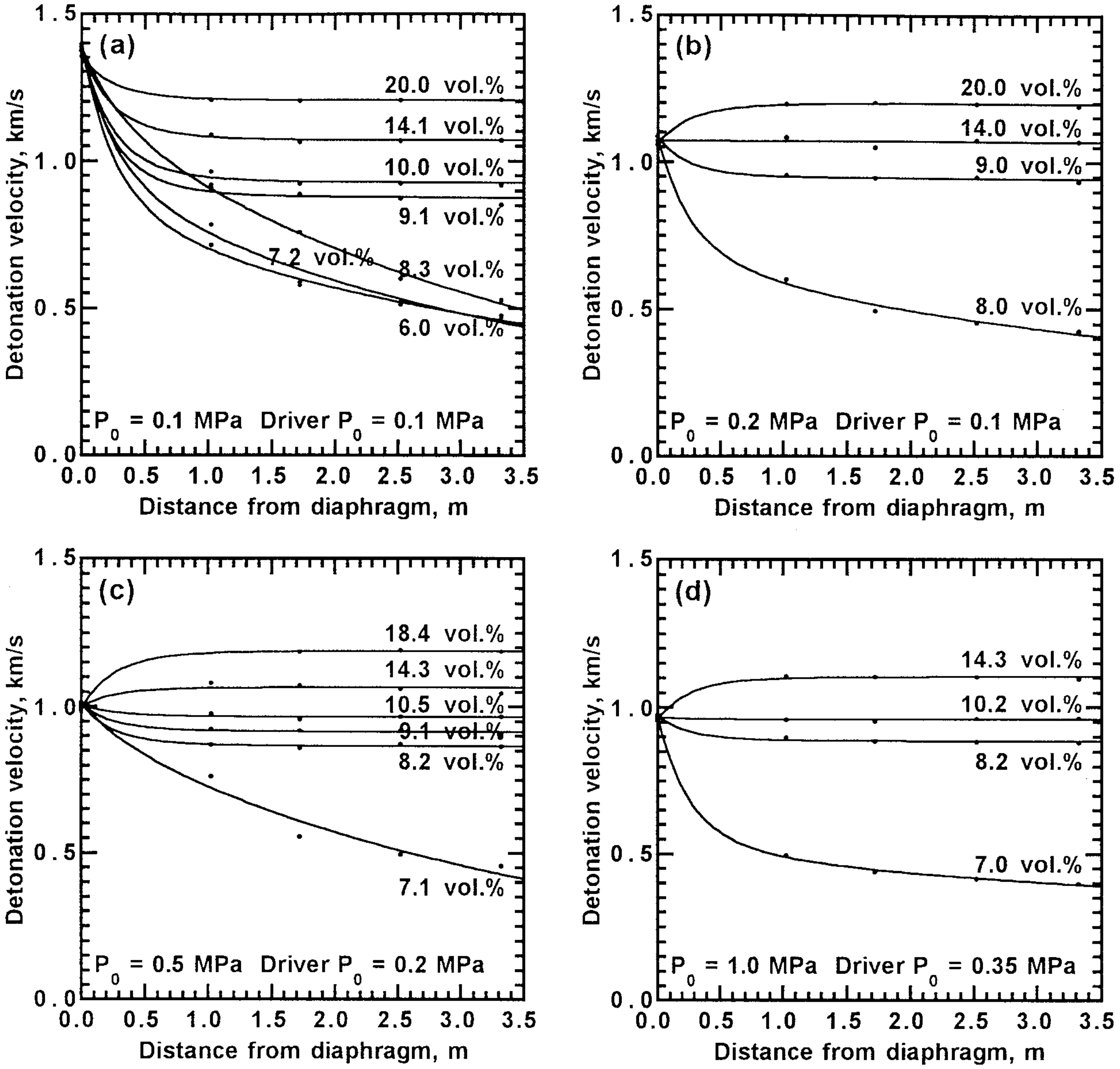

Fig. 3 Change of the detonation or shock wave velocitoy along the test section of the tube in different concentrations of ozone at each initial pressure of 0.1MPa(a), 0.2MPa(b), 0.5MPa(c) and 1.0MPa(d)
異なる初圧(0.1MPa(a), 0.2MPa(b), 0.5MPa(c) and 1.0MPa(d)), オゾン濃度における衝撃波の波面速度の遷移

示す。ボンベより供給される純酸素は，日本酸素製オゾナイザーにより，一部オゾン化され，大気圧～1.0MPa, 0～20vol.%のオゾン／酸素混合ガス（以下「試料ガス」と記す）となる。試料ガスは，オゾンメーターを経て爆発容器に供給される。排気はオゾンメータ・オゾン分解装置を経て酸素として排気される。吸気側・排気側のオゾン濃度測定器の値が等しくなることをもって，容器内が試料ガスにより十分置換されたと見なした。

管状容器は内径 25mm のステンレス・スチール管で，ステンレス製・ダイアフラム(厚さ 0.03mm)によって仕切られた長さ 1.0m の駆動部と長さ 4.0m の測定部から成り立っている。起爆源には，駆動部内での水素／酸素の量論組成の混合ガスによる爆ごうを用い，水素／酸素混合ガスの初圧を試料ガスの初圧と同程度にすることにより，十分な強さの衝撃波を試料ガス中に伝ぱさせた。容器には，5 つの piezo 型圧力変換器(PCB-113A24)を測定部に 80cm 間隔で配置し，爆ごうの圧力と速度を測定した。なお，オゾンの分解ではイオンや可視光を殆ど発生しないため，イオンプローブやフォトセンサーでは，圧力測定に比べ微弱な信号しか得られなかった。圧力波形はデジタルオシロスコープ(LeCroy9304A)で記録・解析した。消炎の実験では，

測定部の中央に焼結金網を挿入し，金網の前後での爆ごうの変化を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 爆ごう波面圧力・速度と伝ぱ限界

爆ごう波により，オゾン/酸素混合ガスを直接起爆した。管状容器はステンレス製のダイアフラムにより，長さ1mの駆動部と長さ4mの測定部に分けられている。駆動部に導入した量論組成の水素/酸素混合ガスの初圧は試験ガスの初圧 0.1, 0.2, 0.5, 1.0MPa に対し，それぞれ 0.1, 0.1, 0.2, 0.35MPa に設定した。駆動部の水素/酸素混合ガスを放電により着火し，生じた爆ごう波を測定部に導入した。測定位置(3), (4), (5)で測定されたオゾン/酸素混合ガスの定常爆ごう波とスピン爆ごう波の圧力波形の一例を Fig. 2(a), (b)に示す。駆動部から測定部に入った直後の透過衝撃波特性（衝撃波速度）は衝撃波関係式[5]を用いて計算した。Fig. 3(a), (b), (c), (d)に測定された異なるオゾン濃度・初圧における衝撃波面速度を示す。爆ごうした場合は衝撃波面速度が一定に安定するのに対し，爆ごうしなかった場合には，衝撃波は減衰する。Fig. 4 に Fig. 3 から求めた異なる初圧における爆ごうを起こすための最低のオゾン濃度（爆ごう下限界濃度）を示す。爆ごう下限界濃度は初圧0.1, 0.2MPaで9vol.%, 0.5, 1.0MPaで8vol.%であり，測定部の初圧よりむしろ，駆動部の初圧の影響を受けた結果となった。Fig. 5 に初圧 0.35MPa の駆動爆ごう波を用いて初圧 0.1MPa，オゾン濃度 7.1vol.% の試験ガスを起爆した場合の衝撃波面速度を C-J 値（チャップマンージュゲー・ポイントにおける爆ごう波特性値）と共に示す。この条件下では，過大（オーバードリブン）爆ごうが観測され，下限界濃度は 7vol.% となり，爆ごう下限界濃度は駆動部の初圧（エネルギーに対応）に大きく依存している事が明らかとなった。Fig. 6, 7 に観測された爆ごう波面速度と爆ごう波面圧力を計算で求めた爆ごう波の C-J 値と共に示す。スピン爆ごうの場合，振動圧力の中間値を爆ごう波面圧力として用いた。測定結果は測定誤差の範囲内で計算値である C-J 値によく一致した。爆ごう速度 900～1,200m/s と，爆ごう波面圧力/初圧比 5～9.5 は試験ガスの初圧の影響を殆ど受けなかった。これは，オゾンの分解爆ごう波面温度が 900～1,500K といった低い火炎温度であるため，圧力に影響を受ける主要因の酸素ラジカルが殆ど生成しないためである。爆発限界の近傍では，振動圧力波形を伴う典型的なスピン爆ごうが観測された。振動圧力波形の中間値は計算で求めた C-J 値に，振動圧力波形の最大値は C-J 値の 2 倍（フォン・ノイマンスパイク）にそれぞれ良く一致した。また，振動波形の波長は管状容器の内径のおよそ 3 倍となった。これらの結果は，爆ごうの衝撃波と反応帯

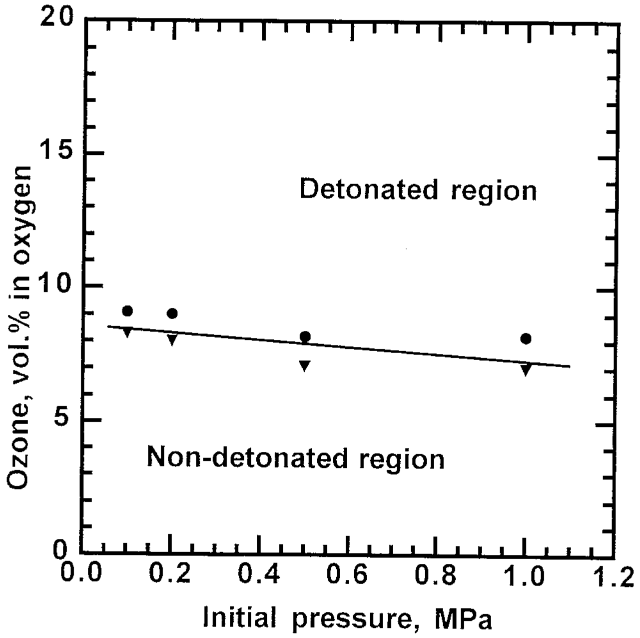

Fig. 4　Ozone concentrations of lower detonation lomit with initial pressures.
初圧とオゾン爆ごう下限界濃度

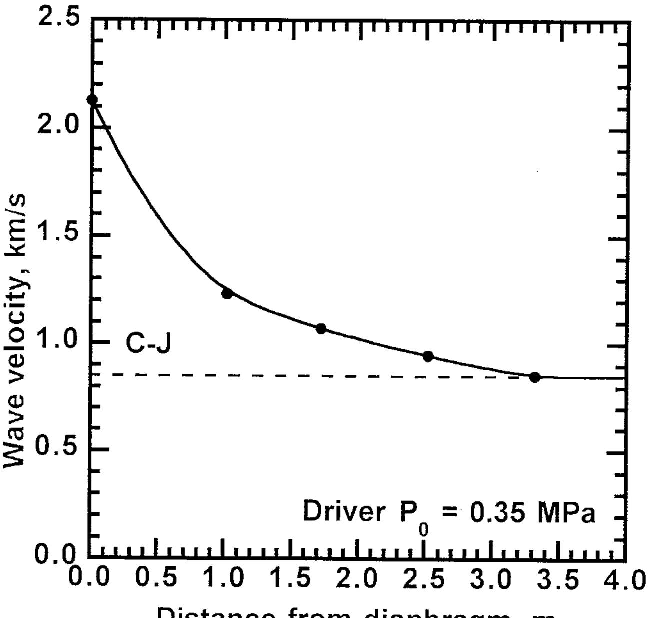

Fig. 5　Wave velocity of over-driven detonation with C-J value in 7.1 vol.% ozone at 0.1 MPa.
オゾン濃度 7.1vol%，初圧 0.1MPa における駆動部初圧 0.35MPa による過大（オーバードリブン）爆ごうの波面速度と C-J 値

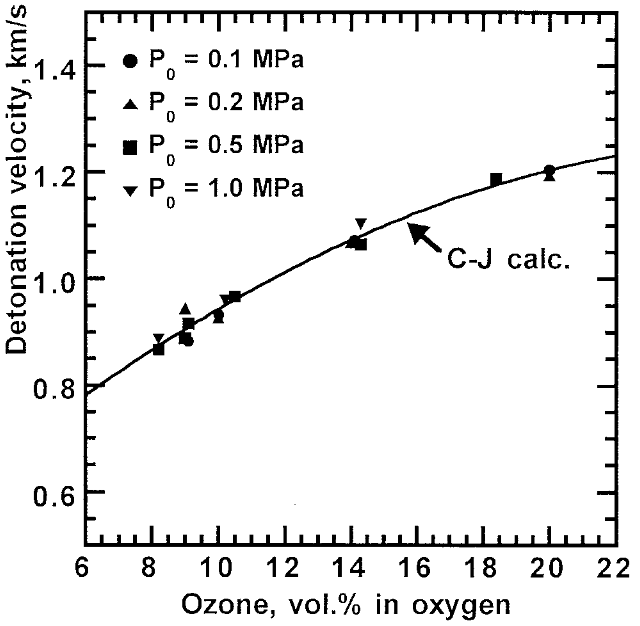

Fig. 6 Detonation velocity with an ozone concentration at various initial pressures.
初圧とオゾン爆ごう伝ぱ速度

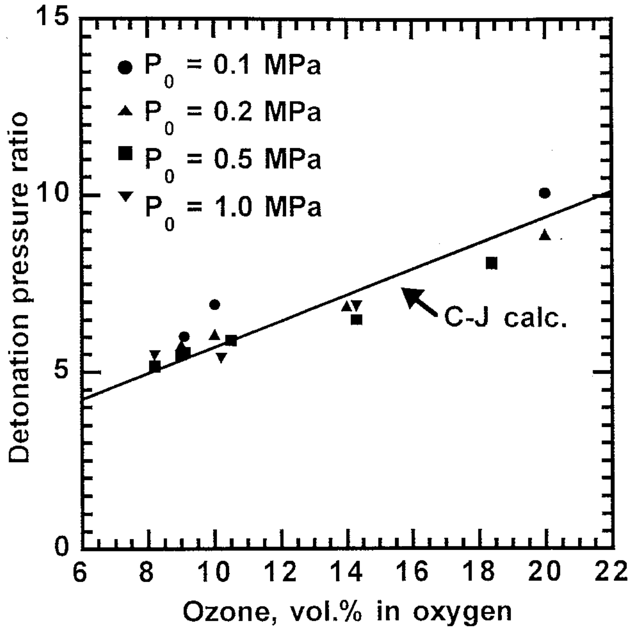

Fig. 7 Detonation pressure with an ozone concentration at various initial pressures.
初圧とオゾン爆ごう圧力

（火炎）が一つの面を構成しているとするモデルを立てて計算された結果であるC-J値と良く一致した。このことは，オゾン/酸素混合ガスの爆ごうは，温度・圧力・速度共に低いにも拘わらず，衝撃波を受けてからの反応遅れが短く，反応速度が速いため，上記シミュレーションで用いたモデルに良く一致していると考えられる。スピン爆ごうの最前部で観測されるフォン・ノイマンスパイクは反応速度が速く，圧力計の応答時間(1 μ s)と同等だったが，殆どの測定で明確にとらえることができた。

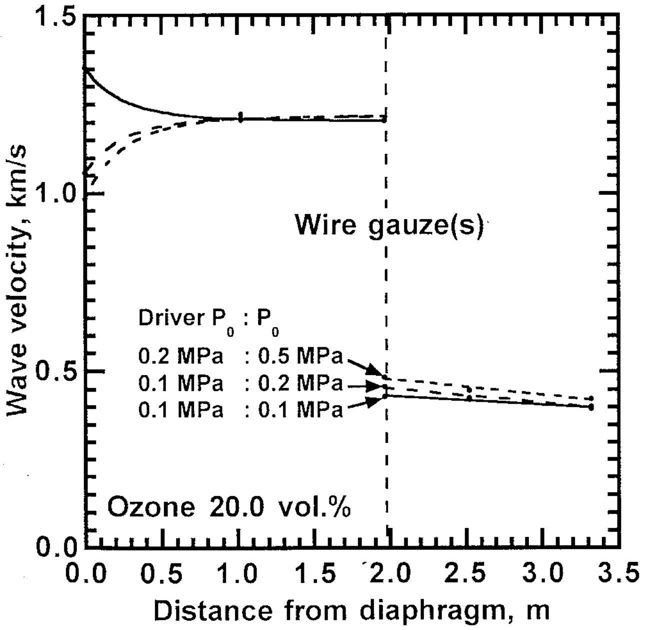

Fig. 8 Change of wave velocity before and after the wire gauze(s) in 20.0 vol.% ozone at different initiation conditions.
異なる初圧，オゾン濃度 20.0vol.%における消炎素子前後の衝撃波面速度の変化

3.2 爆ごうの消炎

オゾン/酸素混合ガスの爆ごうを消炎するための消炎素子の有効性を調べるため，60 メッシュの金網を 6 枚焼結させて作成した消炎素子を用いて爆ごうの消炎試験を行った。消炎素子は長さ 4m の測定部の中央に設置した。Fig. 8 に消炎素子の前後における，初圧の異なる 20vol.%のオゾン/酸素混合ガスの爆ごうの波面速度の変化を示す。爆ごうは消炎素子に達すると減衰し，透過衝撃波と熱い既燃ガスが消炎素子の下流側へ透過した。下流側では，減衰していく透過衝撃波のみが観測され，火炎の爆ごうへの転移は観測されなかった。そこで，消炎素子の下流側の火炎の挙動を調べるため，圧力変換器(3)，(4)，(5)と同じ位置に熱電対を取り付けた。Fig. 9 にオゾン火炎の再着火が観測された場合の熱電対の出力の一例(初圧 0.1MPa，オゾン濃度 15.5vol.%)を示す。オゾン濃度・初圧がオゾン分解爆発の着火限界を上回っている場合，消炎素子を透過し乱流となった熱い既燃ガスは未燃ガスと混合し，再着火した。下流側の火炎は消炎素子による乱流のため初め

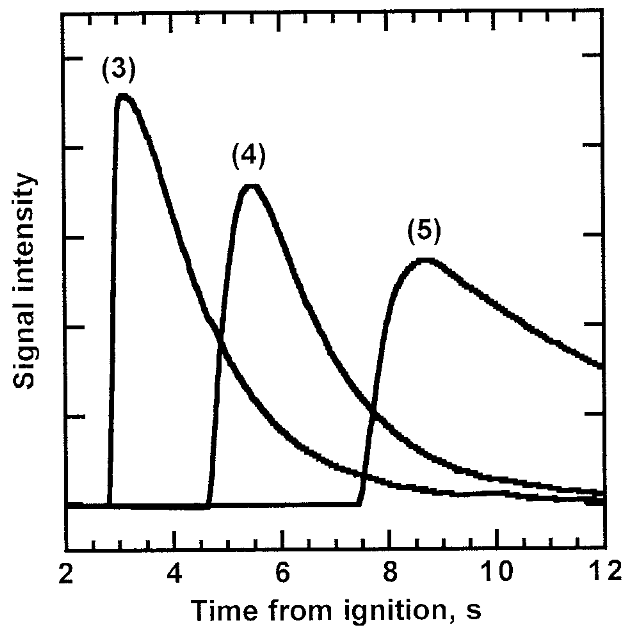

Fig. 9 Signals from thermocouple behind a wire gauze in 15.5 vol.% ozone at 0.1 MPa initial pressure.
初圧 0.1MPa，オゾン濃度 15.5vol.%における消炎素子の下流側に設置した熱電対の信号波形の一例

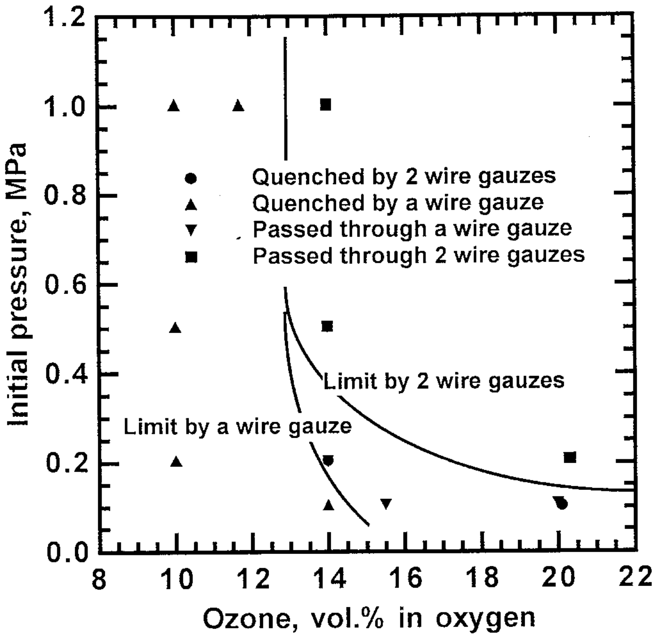

Fig. 10 Detonation quenching limit by wire gauze(s) in relation with ozone concentration and initial pressure.
消炎素子によるオゾン爆ごうの消炎限界

は速い速度で伝ぱするが，その後減衰し，一定速度の爆燃として伝ぱした。オゾン濃度・初圧が低くオゾン分解爆発の着火限界を下回っているか，消炎素子によって既燃ガスが十分冷却できる条件の場合，再着火は観測されず，消炎素子の直後のみで熱い既燃ガスが観測された。Fig. 10 に消炎素子によって爆ごうの火炎が消炎できる限界を示す。前報[3]から，同様の消炎素子でこの火炎を消炎できることが分かっているため，爆ごう用の消炎素子の下流に，もう一枚爆燃用の消炎素子を設置することにより，容易にこの爆燃を消炎できることが示唆される。

4. まとめ

本研究により，現在のオゾナイザーによって得られるオゾン濃度 20vol.%以下，初圧 1.0MPa 以下，常温のオゾン/酸素混合ガスの爆ごう特性について，以下のことが明らかとなった。

(1) 爆ごうの下限界濃度は同容器の爆燃の下限界濃度であるオゾン濃度 14vol.%よりずっと低い 7～9vol.%であった。

(2) オゾンの爆ごうは，伝ぱ速度，圧力，温度が低いにもかかわらず，計算された C-J 値とよく一致した。これは，反応帯と衝撃波の間の熱損が小さいこと，即ち衝撃波を受けてすぐにオゾン分解反応が完了することにより，反応帯と衝撃波が一致していることを示している。

(3) 爆ごう下限界濃度は初圧の影響を殆ど受けなかったが，駆動爆ごう強度を強くすることにより，より低い下限界濃度が得られた。

(4) 焼結金網製の消炎素子により爆ごうを阻止することに成功した。消炎素子の後方で火炎は一時的に加速したが，すぐに安定した火炎に沈静化した

(5) 前報の結果から，もう 1 つ消炎素子を挿入することにより，一つ目の爆ごう減衰用素子の後方に発生する火炎を消炎することができることが示唆された。

謝辞

日本酸素（株）の米倉正浩氏・岩本一帆氏には，試料ガスの調製，実験全般において，多大の御協力を頂きました。この場を借りて感謝いたします。

参考文献

1) Riesenfeld E. H., Zeit. Elektrochem., 29, 121 (1923)
2) Cook G. A., Spadinger E., Kiffer A.D., and Klumpp C. V., Industrial and Engineering Chemistry, 48, 736 (1956)
3) T. Mizutani, H. Matsui, NIIS-RR-2000, 25 (2001)
4) Harper S. A.,Gordon W. E., Ozone chemistry and technology, the Advances in Chemistry Series, 21, 28 (1959)
5) Rudinger G., ″Non-steady Duct Flow: Wave-Diagram Analysis″, Dover Publications, Inc., New York, (1968)

(平成１４年１月２１日受理)