

MAR. 1973

RIIS-RR-21-4

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-21-4

水素の爆発危険性についての研究

(第2報)

—水素-空気混合物の爆発圧力—

柳 生 昭 三
松 田 東 栄

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2報)

——水素-空気混合物の爆発圧力——*

柳 生 昭 三**・松 田 東 栄**

Studies of Explosive Characteristics of Hydrogen

(2nd Report)

——Explosion Pressures of Hydrogen-Air Mixtures at High Pressures——

Shôzô Yagyu** and Tôei Matsuda**

In many cases, hydrogen is industrially used at elevated pressures. The previous paper dealt with the effect of high pressures on the flammability limits of hydrogen. The present paper describes the effect of high pressures on the explosion pressures of hydrogen-air mixtures.

The explosion pressures, times to attain maximum explosion pressure and average rates of pressure rise were measured at room temperature and pressures from atmospheric to 50 kg/cm² to specify explosive characteristics of mixtures of hydrogen and air. The experimental apparatus used is shown diagrammatically in Fig.1. The mixtures were ignited at the bottom of a 7.5cm diameter and 50cm high cylindrical bomb. The explosion pressures were measured by strain gauge transducer and recorded on two-channel oscillograph.

The results showed that the ratios of maximum explosion pressure to initial pressure are nearly constant for the same concentrations of hydrogen in the mixtures, and that the maximum value of the ratios is about 7.5 when the hydrogen concentrations are 30—35 per cent. Near the upper and lower limits of flammability of hydrogen-air mixture, the ratios are 3.0 and 1.0, respectively. Hydrogen Concentration is about 10 per cent in lower fuel side, which is equivalent to the ratio of 3.0. The relation between hydrogen concentrations and times to attain the maximum explosion pressure corresponds to that of explosion pressure ratio. The pressures increase relatively slow in the region less than 10 per cent of hydrogen, but develop rapidly within 100 ms beyond that concentrations. As above mentioned, the explosion pressure is determined by multiplying the initial pressure at a certain concentration. This means that the average rates of pressure rise enlarge with the increase of initial pressure.

* 日本化学会第9回防災化学研究発表会 (Jan. 1969) において発表

** 化学研究部 Research Division of Chemical Engineering

1. 緒 言

水素は工業上では加圧下で使用される場合が多いので、その爆発危険性を明らかにするため、前報¹⁾では水素-空気系、水素-酸素系などの高圧下における爆発限界を報告した。實際上で、ガス組成が爆発範囲に入ることを確実に避けることができれば、安全対策として理想的であるが、ある場合には作業上の制約から、ガス組成が爆発限界付近または爆発範囲に入らざるをえないこともあると思われる。このような場合の安全対策には、爆発圧力に耐える装置の採用、または破裂板式安全弁の設置などが考えられる。これらの対策を実施するための基礎資料として、水素の爆発圧力についての特性を知る必要がある。

水素の爆発圧力については、水素-空気系の常圧下における測定結果が多数報告されているが、高圧下での測定は Bone ら²⁾の報告以外に見るべきものがない。しかも、Bone らのデータは爆発現象を全体的に把握するのに利用できるが、爆発限界付近の爆発圧力は不明の点が多く、安全対策上のデータとして十分ではない。

そこで、著者らは水素-空気系の爆発圧力を常圧から 50 kg/cm^2 (ゲージ圧、以下同じ) までの圧力下で、爆発限界付近を含めた種々のガス組成において測定し、同時に最高圧力到達時間および圧力上昇平均速度を求めた。さらに、前報¹⁾で水素の爆発下限界は他の可燃性ガスまたは蒸気にみられない特異な状態を示すことを報告したが、この現象を明らかにするため、爆発後ガス中の未反応水素濃度を測定し、これと爆発圧力の関係を検討したので、あわせて報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

水素、空気とも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 $99.0 \sim 99.5\%$ であった。

2.2 測定装置

実験に使用した装置は、前報¹⁾の爆発限界測定装置と同じであるので、ここでは詳述は避ける。Fig.1 に

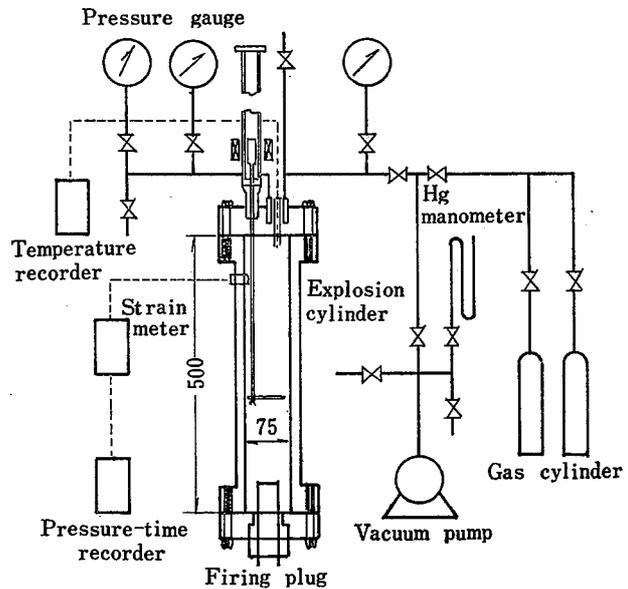


Fig.1 Experimental arrangement.
(爆発圧力測定装置)

その概要を示した。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/cm^2 まで水圧による圧力試験がしてある。その下部に着火用プラグ、上部側壁に爆発圧力測定用のストレインゲージ式圧力検出器を取りつけてある。さらに容器の上ぶたには、ガス導入管、電磁かきまぜ装置、熱電対、その入管および分析用ガス放出管がついている。試料ガスの混合は電磁かきまぜ板を上下させて行ない、着火時には、火炎伝ばを妨げないようにするとともに、爆発時の圧力による損傷を避けるため、かきまぜ板を容器底部におろした。

着火は着火用プラグ電極間に径 0.35 mm 、長さ 20 mm のニクロム線をはんだ付けして、これを $DC 12 \text{ V}$ で溶断して行なった。圧力検出器はストレインゲージ式圧力計 (共和電業製エンジン指圧変換器 PE 型) で、予想される爆発圧力に応じ、定格容量 $10, 30, 100$ および 500 kg/cm^2 の 4 種類を使いわけた。この出力を動歪測定器 (共和電業製 DPM-3 CT 6) で増幅したのち、直記式電磁オシログラフ (横河電機製 EMO-62 型) で記録した。圧力の記録はあらかじめ圧力校正器で直接に、または標準ブルドン管圧力計を用い空気圧で間接に検定した。

2.3 測定方法

爆発容器を真空ポンプで排気したのち、所定の圧力まで水素および空気を導入する。爆発によって生じた水分が冷却して器壁をぬらすので、真空ポンプでの排気は長時間を要した。導入したガスは電磁かきまぜ装置により十分混合する。混合ガスの分析は白金線使用による徐燃焼分析法によった。分析にかなりの時間を要するので、分析後ふたたびかきまぜを行ない、所定の初圧にガス圧を調整する。つぎに着火スイッチを入れ、同時に爆発圧力の時間経過をオシログラフに記録する。爆発下限界側では、爆発後の未反応水素濃度を分析した。

3. 実験結果

3.1 爆発圧力比と水素濃度の関係

爆発前の圧力 (以下初圧 P_i) が 0, 5, 10, 30 および 50 kg/cm² の 5 種の圧力下における水素濃度と爆発圧力の関係を Fig.2 に示す。ここで、爆発圧力は爆発

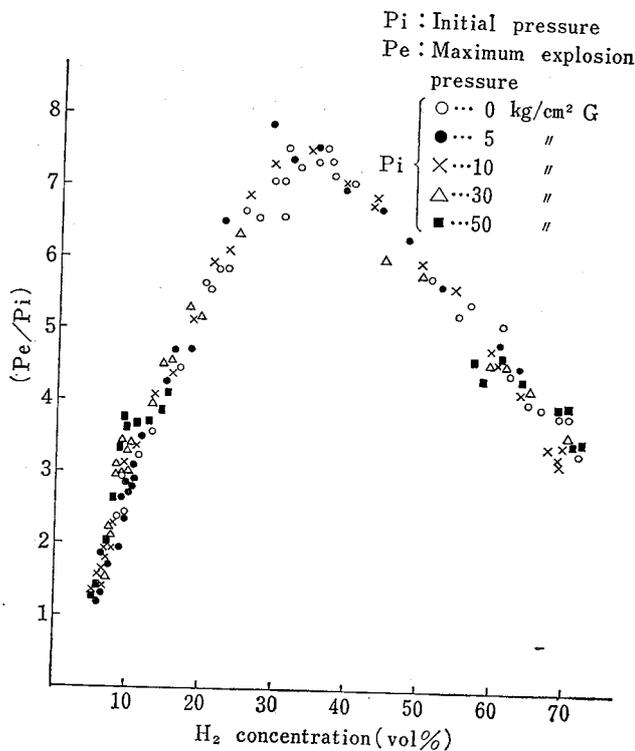


Fig.2 Ratio of explosion pressure to initial pressure and hydrogen concentration.
(爆発圧力比と水素濃度の関係)

後の最高圧力 P_e と初圧 P_i (いずれも絶対圧) の比 P_e/P_i であらわした。この比は水素濃度が一定であると初圧に関係なく、ほぼ一定であり、この系の最高値は水素濃度30~35%の組成で約7.5であった。実験的に求められる最高爆発圧力は化学量論組成 (29.5%) より若干高い濃度で与えられる、という従来の知見と上記の結果は一致する。また爆発上限界付近の爆発圧力は、爆発範囲に入ると急激に初圧の3.0~3.5倍を示し、水素濃度による爆発圧力比の変化は、上限界を境にしてきわめてはっきり区別される。これに対して、爆発下限界付近での爆発圧力は、爆発範囲に入っても急激な変化を示さず、初圧からわずかつつ徐々に高くなっている。したがって下限界を爆発圧力の変化によって求めることは、微小な圧力変化を検出しなければならないので、このような系ではかなり困難である⁹⁾。上限界における爆発圧力比3.0~3.5に対応する下限界側の水素濃度は10~12%であるが、さらに下限界側ではこの水素濃度から下限界に至るまで、爆発圧力比は連続して低下することに、この系の特徴がある。なお、初圧50 kg/cm²の測定で、爆発圧力が250 kg/cm²を越えた場合には、爆発時のガス漏れを止めることができなかつたので、爆発圧力は測定できなかった。

3.2 下限界側における爆発前後の水素濃度の変化

この系の下限界付近では、上限界の爆発圧力に比較して、いちじるしく小さい爆発圧力を示したので、下限界付近における爆発後ガス中の水素濃度を測定し、爆発前後の水素濃度を比較した。Fig.3 にその結果を示す。

初圧5および10 kg/cm²では、それぞれ水素11および10%で、はじめて水素は完全に燃焼しているが、初圧30および50 kg/cm²では、水素9%でもはや爆発後に水素は残っていない。しかし、Fig.3の結果は全般にばらつきが大きく、定量的な関係とはいいいにくい。その理由として、爆発容器に円筒型のものを使用したので、たとえば球型容器を使用する場合に比べれば、器壁の影響などによる火炎伝ばの不均一性があり、そのために残存水素量がばらつくのかもしれない。

しかしいずれにしても、水素濃度が下限界から10%付近までの組成域で、混合ガス中に十分な量の酸素が存在しているにもかかわらず、かなりの量の水素が残存することはきわめて特異なことである。この現象は

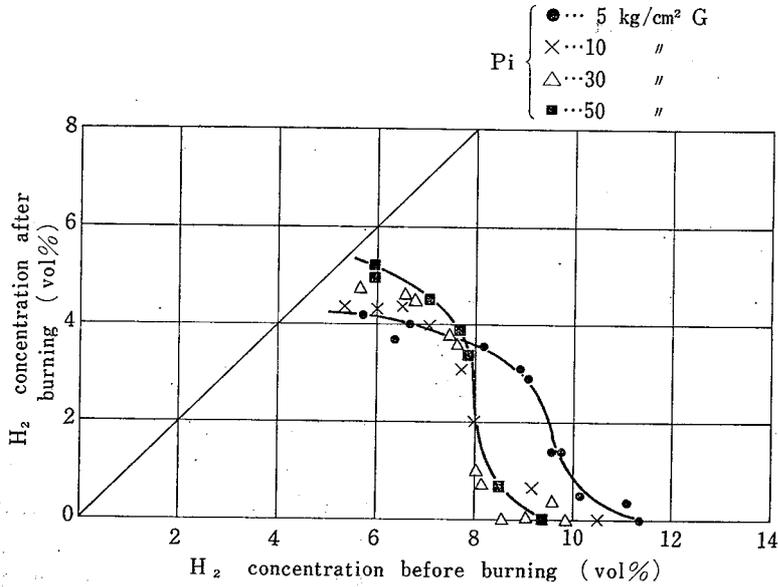


Fig.3 Hydrogen concentration before and after burning of the mixture near the lower limit of flammability.
(爆発下限界付近の混合ガスの爆発前後の水素濃度)

従来常圧下で石井⁸⁾らによって認められていたが、高圧下でもほぼ同様であった。水素濃度10%以下の組成域で爆発圧力比が異状に小さい値を示すのは、この領域に相当している。

3.3 最高圧力到達時間と水素濃度の関係

圧力が上昇しはじめてから最高圧力に達するまでの時間を最高圧力到達時間という。この値は爆発時の爆発圧力-時間のオシログラムから容易に読みとれる。

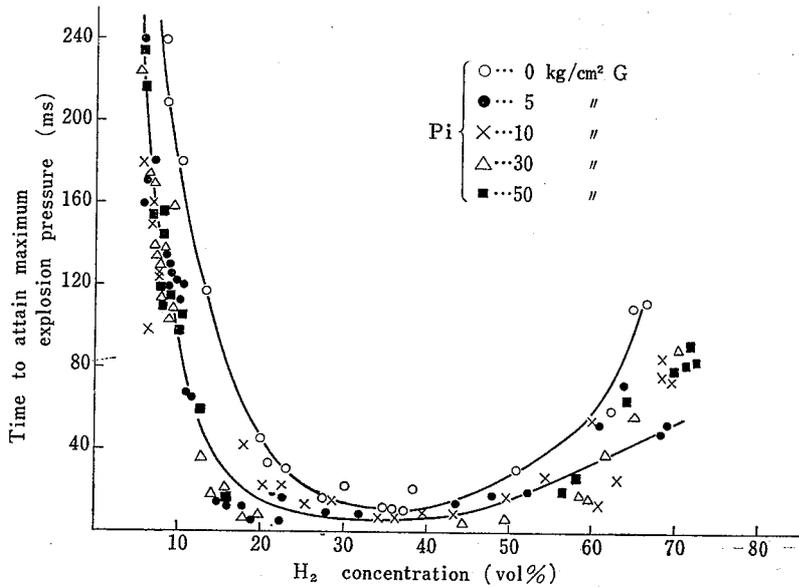


Fig.4 Time to attain maximum explosion pressure and hydrogen concentration.
(最高圧力到達時間と水素濃度の関係)

この時間と水素濃度との関係を示したものが Fig.4 である。

初圧 0 kg/cm^2 での最高圧力到達時間は、他の初圧における値よりも全水素濃度範囲において大きい傾向を示している。しかし、高圧での最高圧力到達時間は少なからぬばらつきがみられ、初圧によって比較することが困難であり、かつ顕著な差異はみられない。とくに、水素濃度10%以下では、高圧での最高圧力到達時間はほとんど同じ分布をしており、初圧による差はほとんどないとみられる。

全水素濃度における最高圧力到達時間の分布は、数 ms から最高約 260 ms までにおよび、これらの関係を爆発圧力比と水素濃度との関係に対比させると、その傾向が類似している。すなわち、爆発上限界での最高圧力到達時間は 80 ms 前後にすぎないのに、爆発下限界では約 260 ms であり、上限界での約 80 ms に対応する下限界側の水素濃度は10%前後である。また最高圧力到達時間の最小値は水素30~40%の範囲にある。これらの結果は Bone ら²⁾によってえられた値と大差ない。

3.4 圧力上昇平均速度と水素濃度の関係

圧力上昇平均速度とは、爆発時の最高圧力を最高圧力到達時間で除したものである。Fig.2 と Fig.4 に示した結果から求めた圧力上昇平均速度と水素濃度との関係を Fig.5 に示した。

図からわかるように、圧力上昇平均速度の最大値は、初圧が高くなると急激な変化を示す。また、それらの最大値は水素濃度が35%付近においてえられる。初圧 0, 5 および 10 kg/cm^2 における圧力上昇平均速度の最大値はそれぞれ約 0.8, 5.5 および $11.8 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{ms}$ で、およそ初圧 (絶対圧) の割合に比例している。したがって、ここでは示していないが、初圧30および 50 kg/cm^2 での最大値は31および $51 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{ms}$ 程度と推定される。また、圧力上昇平均速度の最大値以外の水素濃度におけるこれらの値も同様に、さらに他の圧力下であってもそのおおよその推定はできると考えられる。すなわち、Fig.2 および Fig.4 で示したように、一定水素濃度における爆発圧力比は初圧に関係なくほぼ一定であり、また最高圧力到達時間もばらつきはあっても初圧によって大きい変化がみられないことから、前者を後者で除した値もまた初圧にあまり依存しない一定値となるであろう。この値に初圧を乗ず

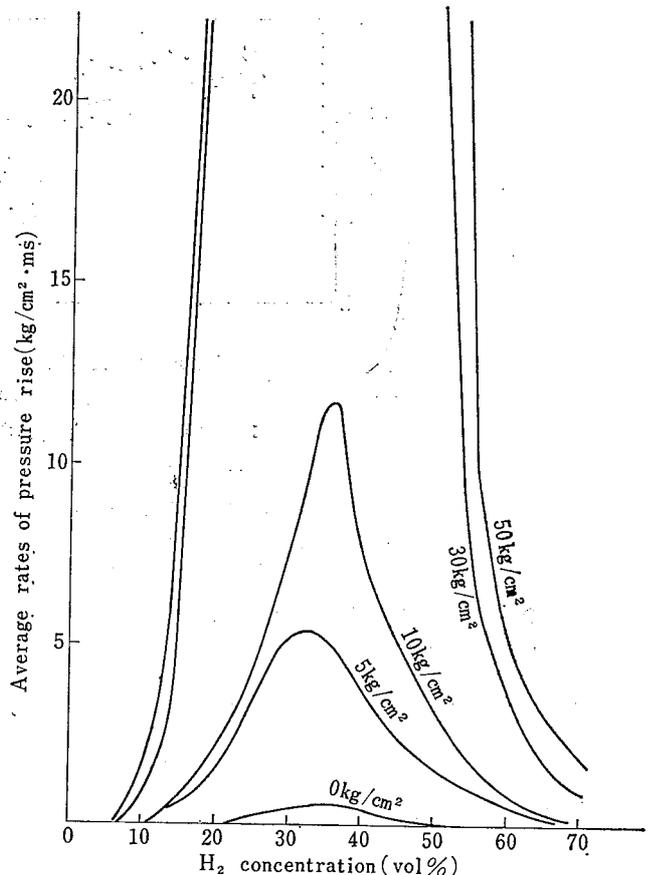


Fig.5 Average rates of pressure rise and hydrogen concentration.

(圧力上昇平均速度と水素濃度の関係)

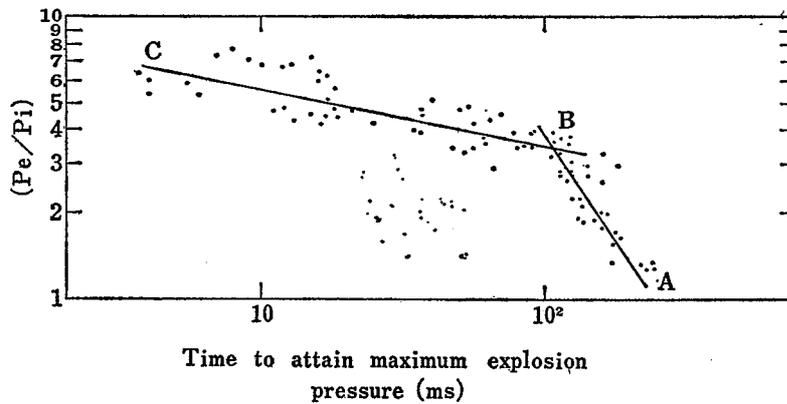
れば圧力上昇平均速度がえられるから、一定水素濃度では初圧によって圧力上昇平均速度は大きく変化すると考えられる。

4. 考 察

4.1 測定条件の影響

爆発圧力に及ぼす測定容器の容積や形状、着火源の種類と強さおよび位置などの影響については、ここでは検討しなかったが、それらの個々の影響は比較的低圧で他のガス混合物についてえられている従来の知見が参考になる。

今回の結果は、ここで採用した特定の測定条件下のものであり、とくに最高圧力到達時間および圧力上昇平均速度は、他の測定条件下ではその値が変化すると考えられる。これらの点については、なお検討を要する。しかし、それらの値の絶対値は変化しても、水素



注：各初圧の区別をしていないが、いずれの初圧でも同様な分布をとる。

Fig. 6 Relation of explosion pressure ratios and times to attain maximum explosion pressure.

(爆発圧力比と最高圧力到達時間の関係)

濃度との関係などに示されたいくつかの傾向は、あまり変化しないものと考えられる。

4.2 爆発圧力比と最高圧力到達時間の関係

水素-空気系の爆発圧力比と水素濃度の関係を示した Fig. 2 の結果と、最高圧力到達時間と水素濃度の関係を示した Fig. 4 の結果から、水素濃度によって爆発圧力比と最高圧力到達時間を関連づけることができる。この結果を Fig. 6 に示した。

すでに述べたように、爆発圧力比は一定水素濃度では初圧によって変化しないが、最高圧力到達時間はばらつき範囲内で初圧が高いほど短くなっているような傾向は、Fig. 6 にも反映されている。水素濃度を測定点に対応させると、図中の A 点は下限界濃度に相当し、水素濃度が増すにつれて B 点をへて、最高圧力到達時間ももっとも小さく、かつ最大爆発圧力比を示す水素濃度に相当する C 点に至る。すなわち、下限界-最大爆発圧力濃度-上限界に対応して、測定点は A-B-C-B に分布し、B 点では上限界と水素濃度約 10% の測定点がプロットされている。したがって、これらの測定点は A-B および B-C の二つの領域に分けて考えることができる。B-C-B の変化は、C 点を中心としてその両側が爆発圧力について対称的であることを示している。このことはガス中の水素濃度と発熱量の関係から説明できる。一方、A-B の領域は水素の下限界に特有な性質であることをすでに述べた。

さらに、このような関係は Fig. 7 の圧力上昇平均速度と最高圧力到達時間の関係によっても示される。こ

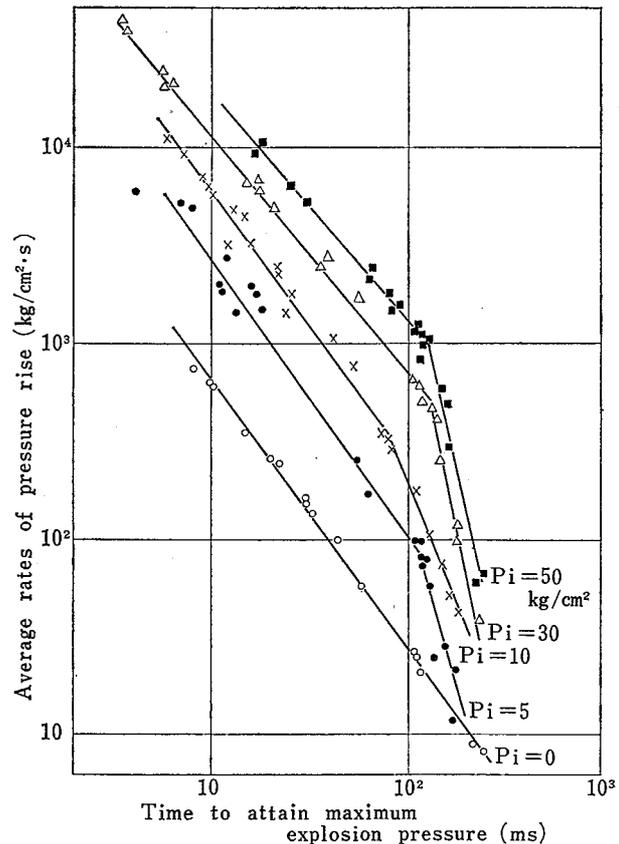


Fig. 7 Relation between average rates of pressure rise and times to attain maximum explosion pressure.

(圧力上昇平均速度と最高圧力到達時間の関係)

こでは、初圧 0 kg/cm² では屈曲点がみとめられないが、他の初圧における屈曲点は Fig. 6 と同様に、水素濃度約 10% および上限界濃度に相当する。

4.3 爆発下限界付近における特異性

このことはすでに前報¹⁾において一部述べたが、今回は爆発圧力および爆発前後の水素濃度の分析の二面から再検討した結果、従来常圧下で観測されていた下限界付近における燃焼の特異性は、高圧下においても同様におこることが確認された。このような性質は他の可燃性ガスおよび蒸気の下限界にはみられない。

これを要するに、下限界付近における水素4~8%の組成域では、高圧下においても爆発圧力は初圧の2倍以下であり、しかも圧力上昇速度がきわめて小さいので、その爆発危険性は比較的小さいと考えてよいであろう。

5. 結 言

加圧下における水素-空気混合物の爆発圧力は従来 Bone らによるデータ以外にみるべきものがなかった。そこで著者らはこの爆発圧力を常圧から50kg/cm²までの圧力下で測定し、爆発圧力に及ぼす圧力の影響を検討した。また同時に、最高圧力到達時間および圧力上昇平均速度を求めた。その結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 爆発圧力比は水素濃度が一定であれば、初圧に関係なくほぼ一定であり、その最大値は水素濃度30~35%において約7.5である。爆発下限界付近では水素濃度が約10%に達するまで、爆発圧力比は1から3へ連続的に増大する。一方、上限界における爆発圧力比は約3.5である。この下限界付近の性状は水素に特有なもので、これらのことから下限界付近における爆発危険性は比較的小さいと考えられる。

(2) 最高圧力到達時間は初圧5kg/cm²以上では、水素濃度が一定であれば、初圧による影響は一般に小さく、ほぼ一定とみなすことができる。その最小値は水素濃度30~40%において数msである。また、最高圧力到達時間の水素濃度による変化は、爆発圧力比のそれに対応している。

(3) 圧力上昇平均速度も水素濃度30~40%において最大値を示すが、この値は初圧が大きくなると一般に急激に増大するので、この点に注意を要する。

以上、今回の実験でえられたデータは、水素を高圧下で取り扱い装置において、装置の破裂を防ぐための耐圧強度の設定、および破裂板式安全弁の設計資料として利用できると思う。

(48.2.7 受付)

文 献

- 1) 柳生, 松井, 松田, 安本: “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”, 産業安全研究所報告, RR-18-1 (1969)
- 2) W. A. Bone, D. M. Newitt, D. T. A. Townend: “Gaseous combustion at high pressures”, Longmans, Green and Co. (1929)
- 3) 石井: “水素爆発限界の圧力による測定”, 安全工学, 3, 290 (1964)

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-21-4

昭和48年6月5日

発行所 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝5丁目35番1号
電話 03-453-8441 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社

UDC 624.1214 : 622.353

岩石微震音に関する研究 (第2報)

—大谷石の微震音発生特性について—

産業安全研究所報告 RIIS-RR-21~2, 1~16

岩石が応力をうけて破壊にいたる過程において、岩石内部の微小破壊による微震音(弾性衝撃波)が発生する。建築用石材である大谷石の採石場では、過去において落盤、崩壊などの災害が発生しているが、この防止対策の一つとして微震音の利用が考えられる。このための基礎的データを得るため、実験室および採石場において、各種の荷重状態における破壊過程で発生する微震音について記録、解析を行ない、その発生特性を追求した。その結果、大谷石微震音は、他の岩石にくらべてエネルギーレベルが小さいこと、低応力下で頻発する傾向があること、微震音の発生と岩石の変形との間に相関関係が存在することなどが明らかとなった。

(図 25, 参考 8)



UDC 624.1214 : 622.353

Experimental Study on Micro-Seismic Noises in Rocks (2nd Report)

—Characteristics in the Generation of Micro-Seismic Noises in Rhyolitic Tuff (Oyaishi)—

I. MAE, Y. SUZUKI

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety

RIIS-RR-21-2 (1972), 1~16.

Rocks in instability under stress are prone to generate micro-seismic noise. The detection of m. s. noise may be applicable for a method of prediction roof falls or pillar failures in quarrying works.

The present paper describes the m. s. noise activities during the course of destruction rhyolitic tuff specimens under several stress condition. In generally, m. s. noise in rhyolitic tuff generate more frequently in low stress stage and magnitude of m. s. noise is small relatively than other kind of rock. Occurrence frequency of m. s. noises is related to increment of strain in specimen.

(25 Figures, 8 References)

