

DEC. 1975

RIIS-RR-24-4

UDC 614.833 : 541.126

産業安全研究所研究報告

RESEARCH REPORT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

RR-24-4

可燃性粉体層のくすぶり温度

松 田 東 栄
内 藤 道 夫

労働省産業安全研究所
MINISTRY OF LABOUR
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

可燃性粉体層のくすぶり温度

松田 東栄*・内藤 道夫*

Smouldering Temperature of Combustible Dust Layer

T. Matsuda and M. Naito

A layer of combustible dust on a hot surface may ignite if the temperature of the surface is sufficiently high. Although a considerable amount of experimental investigation by many workers have been carried out, the method has not been defined of measuring the minimum temperature, at which smouldering combustion, rather than ignition itself, occurs. The temperature leading to smouldering were taken to be the smouldering temperatures of the dust layers.

Temperature-time records, which gave arrival time to the smouldering were obtained on the centre of the upper surface of dust layers for wood, corn-fibre, soybean protein, cocoa-husk and other powders. The dust layer was either put on the pre-heated plate of constant temperature, or formed with cylindrical metal sleeve of various diameters and depths at room temperature and then heated up to a pre-determined smouldering temperature. Plots of arrival times versus reciprocal of the smouldering temperatures on semilogarithmic co-ordinates were made to compare the smouldering characteristics with kinds of dusts and heating methods. These representations gave straight lines with slopes, which also depended on the size of dust layers in most cases. For relatively small sizes of dust layers, the frequent occurrence was observed of smouldering from the peripheral edge of the layers with free convection of air, corresponding to the measurement of temperature distribution in the interior of the layer. This makes it difficult to correlate to the other factors.

The other results are as follows. According to the infrared spectrum of heated pulp powders, the absorption of carbonyl vibration bands was increased only just prior to the pyrolysis of the layer. The application of thermal theory to the results of wood dust layers suggests the reaction with apparent activation energy 30 kcal/mol, which is compared to that of pyrolysis of wood of large amounts. The charred residues of some kinds of dusts were not brought to surface combustion at their smouldering temperature. It was assumed that the combustion reaction of the gaseous pyrolysis products did not occur in the dust layer, containing air at first.

* 化学研究部

1. ま え が き

可燃性粉じんが長時間にわたり高温表面に蓄積して、いわゆる粉体層を形成する可能性がある場所では、これらの粉体の発火・燃焼による火災・爆発の危険性を伴う場合が少なくない。これらの危険性を表わす特性値の一つとして、粉体層が燃焼にいたる最低の温度というものが考えられる。従って、粉体層の形成可能な装置や機械器具等の表面温度は、それらの粉体層の最低燃焼危険温度以下に保つことによって火災爆発災害の原因とならぬようにする必要があり、同時に各種の粉じんの層状状態における発火燃焼特性を明らかにする必要が生ずる。

これまで、発火に至る高温表面の最低温度は粉体層の発火温度と呼ばれ、多くの実験的研究がなされてきた^{1-4,10)}。Palmer および Tonkin は²⁾、コルク粉体等について粉じん粒子径が小さくなる程、発火温度は低くなり、粉体層の厚みが大きくなる程同様に低下する事などを報告している。同じような結果は炭じんについても、Hardy³⁾によって測定され、試料層の密度、空気の影響なども合わせて検討された。発火温度とは別に粉体層のくすぶり燃焼、すなわち、火炎を伴わない燃焼について、Palmer⁴⁾はその燃焼速度を測定することによって検討した。一方、Thomas および Bowes らは⁶⁾、熱発火理論を高温表面における粉体層の発火の問題に旨く適応して限界条件での温度と試料の厚みの関係を与えている。最近でも熱理論の適応についての研究が見られるが⁷⁾、可燃性粉体層を扱ったものは多くはないようである。

一方、粉体層の発火温度として、電気炉内の高温雰囲気中に試料を置いて測定する方法⁸⁾も別に知られているが、我々が問題とする大気中における平面的な高温表面での粉体層の発火とは、短時間内で火炎の発生を伴う発火というよりは、長時間加熱により、多量の煙を放出するくすぶり現象に相応し、ある場合に赤熱にいたる現象である。そこで我々は火炎をともなう発火温度と区別する意味で、これをくすぶり温度と呼ぶことにするが、これはすでに VDI^{9,10)}において、厚さ5mmの可燃性粉体層がくすぶり燃焼にいたる最低の高温表面の温度と定義されている。ところが、このようなくすぶり温度の根拠が必ずしも明らかでなく、その測定については実用的な方法が使用されているにす

ぎない。また、これまでの検討では、くすぶり燃焼に至る時間的な過程は単に2時間以内のくすぶり燃焼ということで詳しい時間と現象の関係は知られていない。そこで実際的なくすぶり温度を測定する上で、単に限界温度を求めるだけでなく、試料表面上における温度変化から求めた到達時間と温度との関係などについて実験的検討を行い、幾つかの種類の粉体のくすぶり現象を調べてみたので報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置

高温表面として直径18cm、厚さ0.6cmの銅円板を電気抵抗線によって下部から均一に加熱する形式のものを使用した。原理的にはこれまで報告されているものに同じである。装置の外観をPhoto. 1に示す。加熱板の温度制御および測定のための熱電対(クロメル-アルメル)は、加熱板中心よりいずれも4cmのところ、加熱板内に側面より開けた小穴に差し入れて行った。温度変化はレコーダーに記録して読み取ったが、一定温度制御中の温度変化は、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であった。加熱円板の試料と接する表面内の温度分布は粉体試料の熱伝導と比べて十分大きいものであるから無視できた。なお、加熱板は銅板製で高温加熱によって容易に酸化銅が形成され、これが試料の酸化反応の触媒となる可能性があったが、これをアルミ板で置き換



Photo. 1 A hot-surface apparatus
粉体層加熱装置

えてもデータには影響がないのでそのまま使用する事にした。通常、加熱板と接する粉体試料面だけはより早く熱分解を受けるが、その後の分解の伝ばが継続されない場合は、最終的な結果に影響を与えないものと見なした。加熱用の電気抵抗線には、二種類の大きさのものを組み込ませ、相対的な低・高温での加熱用を使用できるようにした。他に、赤外分光光度計（日立製 285 型, KBr 錠剤法）を粉体のくすぶりに至るまでの熱酸化の程度を調べる目的で利用した。

2.2 粉体試料

くすぶり燃焼をひきおこす粉体の大部分が農産物によるものであることから、木粉（米ツガ*、200メッシュ通過、水分約 5%）について基本的な実験を行った。他の試料として比較のために、パルプ粉末やコーンファイバー**、ナタネ粕、大豆タンパクおよびココア・ハスク***なども用いた。いずれも入手した粉体を特に精製することなくふるい分けを行ってそのまま使用した。各試料の水分は乾燥法で平均、コーンファイバー約 4%、ナタネ粕約 8%、大豆タンパク約 10% であることを確認したが、いずれもかなりのバラツキを示した。

2.3 測定方法

加熱板上での試料の成型は、任意の厚みと直径を持つ型枠を使用して行った。これらの厚みと直径は試料のくすぶり温度に及ぼす重要な因子であるが、粉体層の充填密度は厚みが小さい場合にのみ影響することが明らかになっているので⁶⁾、成型密度についての詳しい実験は行わなかった。秤量した粉体は、成型枠内に均一にならして上部から平板で押し付け成型した。型枠はその後に取り除いた。

ここで言うくすぶり温度は、とりあえず一定温度に保った加熱板の試料が、くすぶりに至る場合の加熱板の温度をさし、特に断わらない限り特定成型サイズの粉体層または最低温度についてのものではない。室温から昇温させて一定温度に維持する加熱方法（これを便宜上一部昇温と呼ぶことにする）では、試料の成型は容易であったが一定温度に加熱した表面上で試料を成型する事は粉体の種類によっては、かなり困難な場合もあった。成型した試料を加熱板上に移す方法も有

効な場合があったが、いずれにせよ、30 秒以内に準備するようにした。くすぶり温度の最低値を求める場合、最低値付近ではかなりのバラツキを示すので、5°C 単位で整理した温度において、4 回の実験中でくすぶり現象を示す最低温度を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 試料の成型サイズとくすぶり温度の関係

くすぶり温度の測定において最も大きい影響を与える因子は、既に明らかにされているように、粉体層内での蓄熱条件と周囲への放熱条件に影響する因子であると考えられるが、その中で粉体層の成型サイズは直接的な変数とみなすことができる。成型サイズは直径および厚みにおいて変数とすることができるが、測定上の便宜を考えれば余り大きいサイズで多量の粉体を使用することは実用的でない。これらの制限は主に測定装置によるものであるが、Fig.1 に木粉についての試料の厚みおよび直径と最低くすぶり温度の関係を示

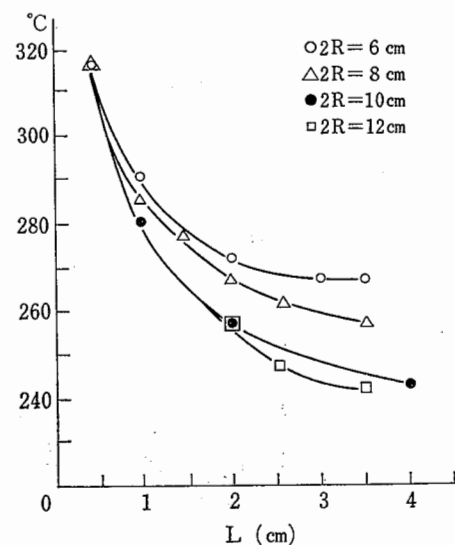


Fig.1 Smouldering temperatures as function of width (L) and diameter ($2R$) for sawdust* layers on hot surface.

(* hemlock spruce)
コメツガ木粉のサイズ (厚み: l ; 直径: $2R$) と最低くすぶり温度の関係

* 南方産ツガ材

** とうもろこし粒の表皮

*** カカオ豆の表皮

した。この場合、厚み 5mm においては直径の影響を受けず、すべて 315°C の最低くすぶり温度を示したが、厚みが大きい程直径による温度差は大きくなる。このように、VDI⁹⁾ でのくすぶり温度の定義が一見合理的であるように思えるが、試料が薄いと外的条件によって影響され易くなり同一温度における繰り返し実験でのくすぶり現象の有無のパラツキが大きい。また、厚みが小さいと後に述べるように、くすぶり現象の発生が試料中心であるとは限らない場合が多い。更に、このように薄い粉体層では層密度が大きい影響を及ぼすので⁶⁾、厚さ 5mm での最低くすぶり温度はかなり測定条件によって影響されるものと思われる。また、大豆タンパク粉体にみられるように粉体の種類によっては、5mm の厚みにおいて直径によるくすぶり温度の差が見られ、上のような一致は得られなかった。

試料の厚みを L (cm) として、くすぶり温度と $1/L$ の関係はほぼ直線を与えることを Palmer および Tonkin²⁾ は述べ、 $1/L=0$ の場合の温度を求めているが、この場合 Fig.2 に示すように試料の直径によって異った温度を示すので、このような値を定めることはあまり意味がないように思われる。

3.2 くすぶり過程の試料層表面温度変化

Fig. 3, 4 は米ツガ粉体試料層の冷却側表面中心の

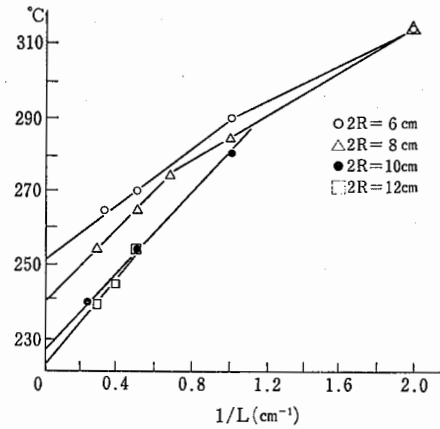


Fig.2 Smouldering temperatures against $1/L$.
くすぶり温度と厚みの逆数の関係

温度変化を記録した 1 例である。まず Fig.3 は試料直径 10cm、厚さ 2cm、密度 0.233g/cm³ のものについて室温から昇温加熱させ、一定温度 259°C および 261°C に放置させた場合の表面中心温度変化を示す。加熱速度は一定でなく、初めやや急激で設定温度に近づくにつれて遅くなりその変化は図にみられる通りである。二つの曲線は、くすぶり現象が検知された場合とそれが生じない場合に相当し、その区別は明白である。これらの温度曲線に対応する試料の外観上の変化

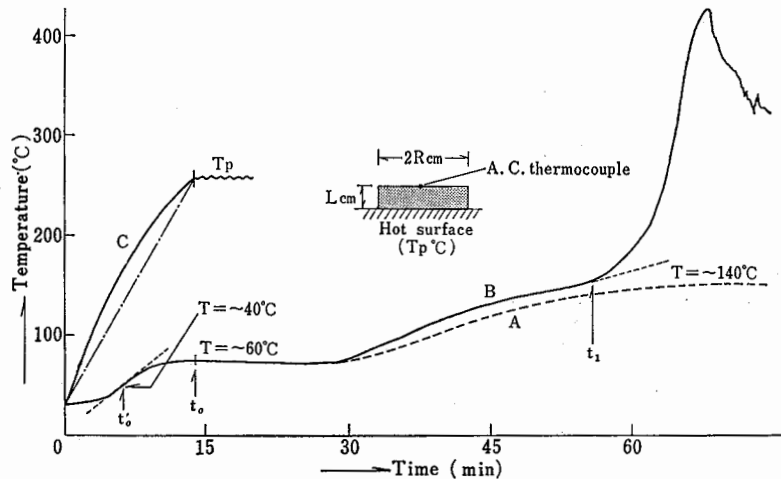


Fig.3 Temperature-time records on cool surface of the sawdust layer ($L=2$ cm, $2R=10$ cm)
A : non-smouldering at $T_p=259^\circ\text{C}$
B : smouldering combustion at $T_p=261^\circ\text{C}$
C : hot surface of the plate to $T_p=261^\circ\text{C}$
Arrival time $t=t_1-t_0$ (43 min)
試料表面中心における温度変化. 到達時間 $t=t_1-t_0$
A : $T_p=259^\circ\text{C}$, B : $T_p=261^\circ\text{C}$, C : 加熱板温度の変化

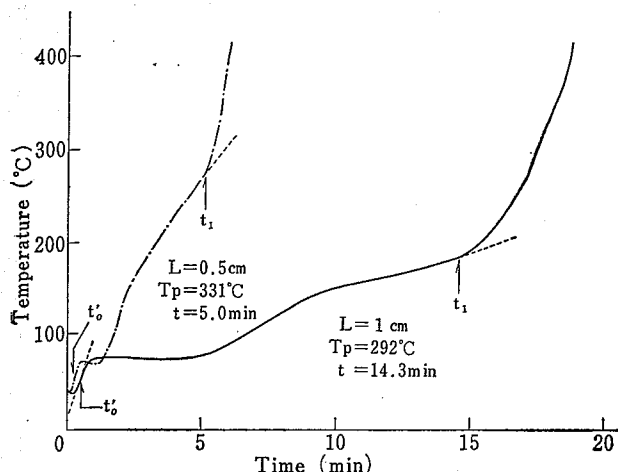


Fig.4 Smouldering combustion of sawdust layer on pre-heated plate and definition of arrival time.

定温法における試料表面温度変化 (コメツガ木粉)

は次の通りであった。すなわち、試料は室温から加熱され、表面温度約 60°C において温度上昇が停滞する。この部分は試料中の水分の気化によるもので、含水率の大きい粉体程長くなり、また試料の厚みにも依存する。その後、試料は徐々に昇温し続け、場合によってわずかな分解ガス (痕跡程度の二酸化炭素、ギ酸、酢酸、グリオキサール等である事が知られている)、すなわち煙を放出するが、この段階での温度変化からは、その後において発熱反応が進行するかどうかはわからない。ほとんどの場合、引き続いて多量の分解ガスが放出され炭素質残渣生成物が表面中心に現われて急激な温度上昇が、初めて記録されるので、大部分の粉体ではくすぶり現象はその炭素質残渣の生成によって外観上容易に識別できた。急激な温度上昇後あるピークに達した後、熱電対は炭素質残渣と接触して温度変化は下降を迎えるが、やがて十分な酸素供給があると、いわゆる“おき”となって再び (表面) 燃焼を開始し、温度上昇を示す (この部分の温度変化は省略)。くすぶり現象に至らない場合は、粉体層の放熱条件や加熱条件で定まる特定の表面温度で維持される定常状態に達する事になるが、限界近くでは実際上かなりの発熱がみられた後、全体的なくすぶりに到らない場合は次第に温度が低下し、かなりの時間後に一定温度に達する。すなわち、くすぶり現象が見られない場合でも反応物質の消耗がある場合に相当し、粉体層を不活性のもののみならずすることはできない。

このように、くすぶり現象は熱分解ガスの放出を伴い固体残渣を生成するものであるが、VDI⁹⁾ で定めているくすぶり燃焼は固体残渣の表面燃焼に到った場合を示している。しかし、可燃性の分解ガスが空気と混合して爆発範囲の濃度を形成する可能性があるため、固体残渣の燃焼にはかかりなく、その危険性を認識する必要がある。

一定温度に加熱した表面に試料を成型した場合の試料表面の温度変化は、Fig.4 に示すような曲線で、室温から昇温させた場合と同じような傾向を示す。試料層内の温度分布については一部後述するが、粉体層内の炭化または燃焼の伝ば速度も考慮すれば測定位置、粉体層のサイズなどが大きく影響する事が予想される。しかし、試料表面は放熱側面として温度測定の意義も大きく熱の流れの境界に位置し試料サイズに関係なく容易に測定できる利点があったので、くすぶり温度の測定においてすべて試料表面中心の温度を記録して以下の検討を行った。

3.3 くすぶり到達時間と温度との表示

表面中心における温度変化の 1 例を Fig.3 および 4 に示したが、一般に一部上昇させて測定した場合は、加熱温度が一定温度に達してから急激な温度上昇

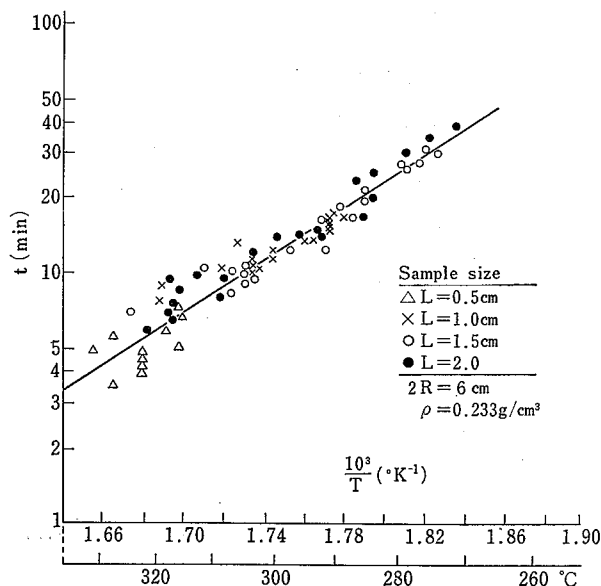


Fig.5 Semilogarithmic representation of the results: $\log t = \phi(1/T_0)$, for measurements on the pre-heated plate.

くすぶり到達時間と温度の半対数表現 (定温法)

が開始されるまでの時間を取って試料表面でのくすぶり現象に到る、いわゆる到達時間というようなものを定める事ができよう。Fig.3 において、この到達時間 (t) を、 $t=t_1-t_0$ によって定義することにする。同様な考え方で、定温法では試料および熱電対などの設定に時間を要するので、Fig.4 に示すように最初の温度上昇曲線の接線方向の傾斜の中点をその始点とする ($t=t_1=t_0'$)。この部分での曲線は粉体層の厚みが大きい程緩やかな立ち上りを示すが、大部分の場合その中点の温度は約 40°C であった。

このようにして求められる米ツガ木粉の一定密度における各試料厚さ (直径 6cm) のくすぶり到達時間と温度との関係は、必ずして明確なものではないので、半対数グラフ上にくすぶり到達時間 (t) と温度 (絶対 T_0) の逆数の関係、いわゆるアーレニウス型の関係式をプロットして試料の加熱方法によるデータの比較を行ってみた。その結果、Fig.5, 6 に示すように $\log t$

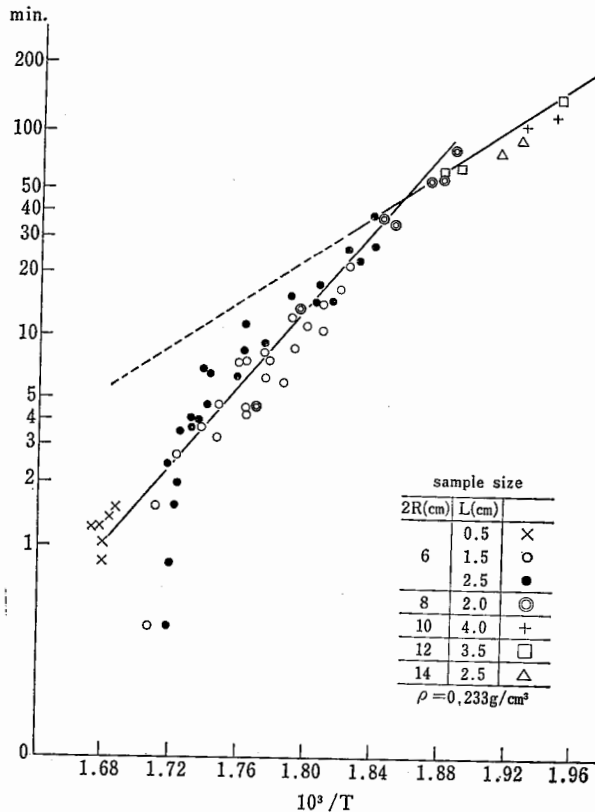


Fig.6 Relation between the arrival time and the smouldering temperature for various sizes of the sawdust layers with heating-up to the const. temp.
種々の試料サイズと到達時間、温度の関係 (一部昇温)

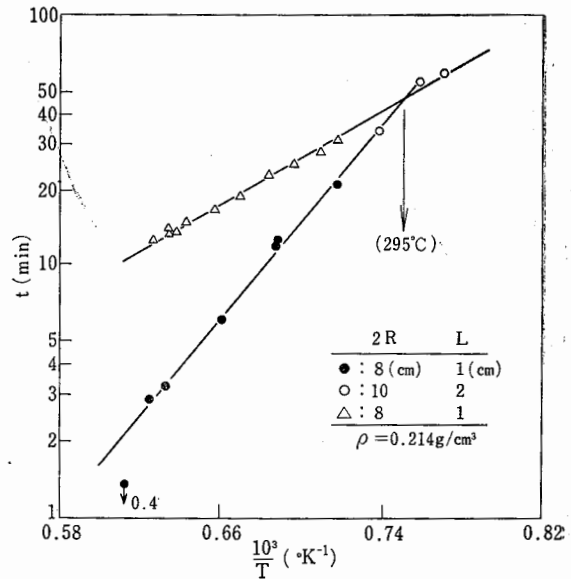


Fig.7 The $t(1/T_0)$ dependence for pulp dust layers.

△—on the pre-heated plate
○●—with heating-up from room temp. to the const. temp.

パルプ粉体の加熱方法によるくすぶり到達時間と温度の関係

と $(1/T_0)$ の関係はほぼ直線関係で示されるように思われる。Fig.5 は定温法における場合で、試料の厚みによるバラツキは比較的少なく、データ間に直線を引く事が出来る。一部昇温させた場合は、試料のサイズによって定温法の場合よりもかなり大きいバラツキを示すが (Fig.6), 270°C 以下の温度領域になると定温法の場合の直線の延長上に分布するのが見られる。逆に高温部分では、いずれにしてもバラツキは大きい。そこで、これらの米ツガ木粉の替りに精製パルプ粉体 (200 メッシュ以下) について同じような関係を、一、二の試料サイズにおいて測定したところ、Fig.7 のように加熱方法の違いによってそれぞれ直線関係をえた。このように比較的均質な組成と思われる試料では、よい直線を与えるので以下のくすぶり現象に到る時間と温度との関係をこのような表示で行なう事が出来るが、これが一種の近似式にすぎない事は上の説明から明らかであろう。

3.4 くすぶり到達時間の選択

上記の $\log t \sim 1/T_0$ 座標系でのデータ表示において加熱方法の違いにより異なった二つの直線が与えられたが、これは前述のようにくすぶり到達時間の定義の与え方に依るものと思われる。両直線が一致する温度領域では定温法でも一部昇温させた場合でも、同じく

すぶり温度において同一の到達時間を与えるので、この温度領域では二つの加熱方法は同じものと考えてよい。

Fig.3 の温度曲線によれば、到達時間の始点 (t_0) は最初の温度停滞部分の途中にあって、これは加熱板の所定温度によって変化する。所定温度が低い程、 t_0 は Fig.4 すなわち定温加熱の場合の始点 (t_0') に近づき、 $t=t_0'$ となる温度が存在する。従って、 t_0-t_0' の時間差は、Fig.6 および 7 の二直線の傾きの差を説明し温度が高くなる程、時間差は大きくなる。昇温加熱の場合も、定温加熱のような始点 (t_0') から到達時間を求めデータをプロットすると、Fig.8 のように一部のデータを除いて一定の傾きを持つ直線を与える。これを、これまで説明した Fig.5 および 6 の定温、昇温法による直線と比較すると、Fig.8 に於て各点線で示すように、いずれも一点で交差する関係にある。この交差点は、約 270°C のくすぶり温度に相当する。一方、これより低い温度では前述のように定温法の直線一本によって表わされる事から、 $t_0 < t_0'$ とはならず、 t_0 は t_0' にほとんど一致する事を示している。これは加熱板の放出熱量に対して粉体層のサイズが大きくなりすぎて熱容量が増すことによって、 t_0 に達する時間が実際には、より長くかかるためであろう。従って、このような装置での測定および Fig.8 のような表

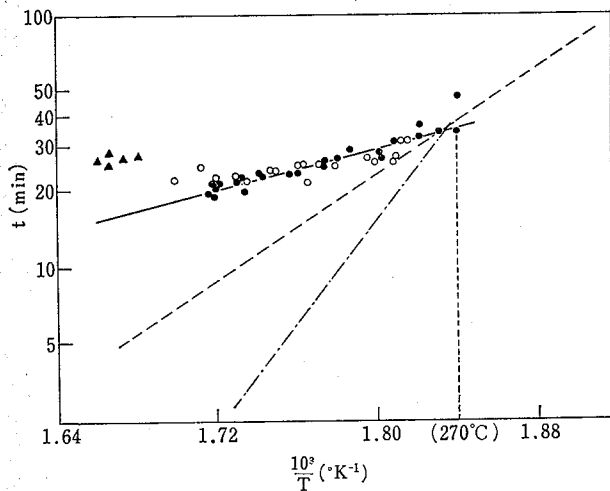


Fig.8 Reciprocal of the smouldering temperature versus arrival time, which is defined tentatively as $t=t_1-t_0'$ in Fig.3

一部昇温におけるコメツガ粉体のくすぶり到達時間を、 $t=t_1-t_0'$ (Fig.3) とした場合の表示。点線は Fig.6, 7 に依る。

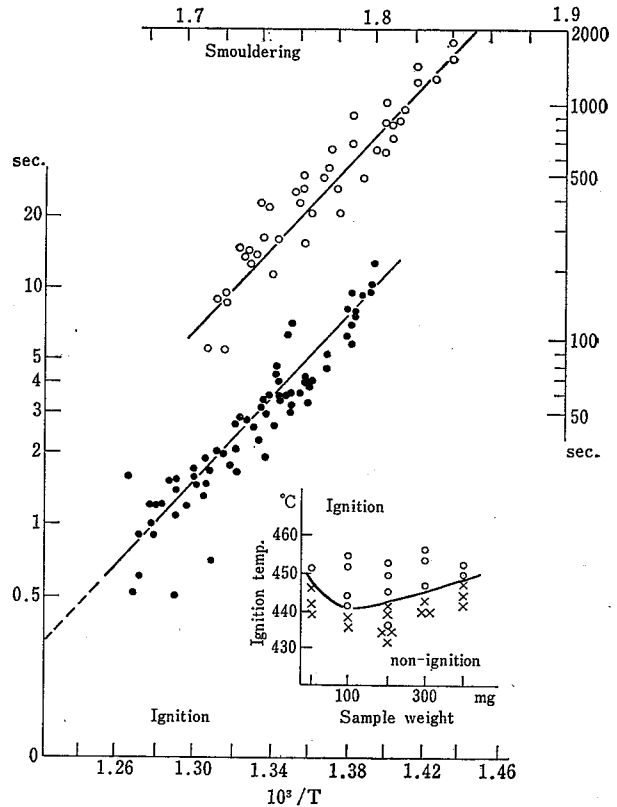


Fig.9 Comparison of smouldering with ignition temperature and time for sawdust. 発火温度とくすぶり温度および時間の比較 (コメツガ木粉)

示には、測定条件上の制約がある。しかし、一部昇温させた場合のくすぶり到達時間としては、前に与えたように加熱板温度が一定温度に達した時点を開始とした方が、定義の与え方として明確であり妥当なように思われるが、この場合の加熱方法に本質的な差はないものと見られる。現に、くすぶり温度の最低値は、いずれの加熱法によっても 5°C 以内で一致して明確な差を示さなかった。

3.5 発火温度との比較

いわゆる可燃性粉体の発火温度とは、粉じん・空気混合物の高温表面との接触による発火が観察される場合の表面温度を意味すると思われるが、可燃性液体ないしは固体の発火温度と同様な方法¹¹⁾で、米ツガ粉体の発火温度を測定する事も可能であろう。しかし、このような測定例については余り見あたらない。ただ、この場合にはガラス製三角フラスコ (容積 250 ml) の底部に粉体試料を投入して瞬間的な発火現象を観るの

で、いわゆる粉体としての特性は余り問題にならず可燃性固体のそれと同様に扱うことができる。すなわち、米ツガ粉体は高温表面に落下して、恐らくその一部は急激な熱分解を行ない可燃性分解ガスを発生させ、部分的にせよ、粉体粒子としての特性を失う事になるろう。

米ツガ粉末の最低発火温度 (440°C) を与える試料量は、約 100 mg であったので、この試料量で粉体の投入から発火までの遅れ時間と温度との関係を測定し、Fig.9 の結果を求めた。瞬間的な発火後は、かなりの固体残渣がフラスコ内に残り、毎回容器を取換える必要があったが、それでも純粋な可燃性固体・液体などのデータとは比較にならない程、大きいバラツキを示す。このような発火温度と遅れ時間の半対数グラフ上における表示では、一般に直線関係で示されるが、この場合の直線の傾きは一部昇温におけるくすぶり温度とその到達時間の同じような関係を表わす直線の傾きとほとんど一致した。そこで、Fig.9 には、くすぶり温度におけるデータも合わせて表示するにとどめるが、これらの理由については、更に検討が必要であるろう。

3.6 各種粉体のくすぶり温度と到達時間

3.6.1 コーン・ファイバー

これまでの結果は米ツガ粉体を中心にして求めたもので、くすぶり燃焼後の固体残渣は灰分だけとなるが、粉体の種類によっては分解ガスの放出後、多量の炭素質残渣を生成するものがある。コーン・ファイバー粉体はこのような分解生成物を形成して、それを一定の高温表面に長時間放置させても、いわゆる炭素質成分の表面燃焼には達しない場合が多い試料の一種であった。この場合も各試料サイズの層表面での温度変化を記録したが、くすぶり現象に対する温度変化は米ツガ木粉の場合のように急激なものではなかった。しかし温度の立ち上りは容易に求めることが出来た。

試料の粒度は、100 メッシュ以下の粗いものであって、粒子形状は平板状に近い。Fig.10 は定温法におけるくすぶり到達時間に及ぼすコーン・ファイバーの粒度の影響を示したものである。データは限られたものであるが、明らかに粒度の大きいもの程、到達時間は大きく、しかもこのような表示法において直線の傾きは等しいことを示している。すなわち、これらの傾きが反応に特徴的な数値に関連するものであれば、粉

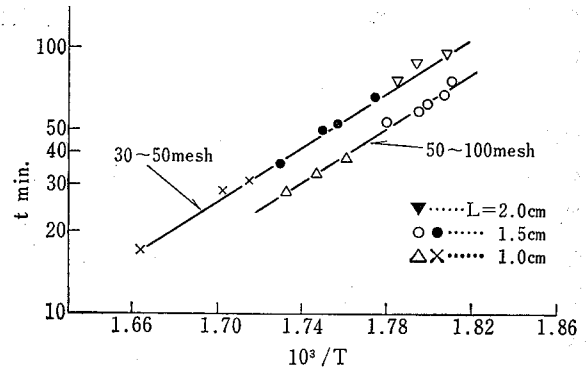


Fig.10 Effect of particle size on arrival time for corn fibre dust layer. (on the pre-heated plate. 2R=6cm)
コーン・ファイバー粉体の粒度による到達時間差 (定温法)

体の粒度にかかわらず一定となる事を示していると考えられることもできよう。なお、粉体の水分含有量についても、このような関係が予測できることをつけ加えておく。

3.6.2 大豆タンパク

Fig.11 は大豆タンパク粉体について室温から昇温させた場合のくすぶり温度と到達時間についての上のような表示である。この場合には、試料のサイズによって著しく異なった直線の傾きを示す。この試料は吸湿性が強く、かつタンパク質の熱的変成を起し易い粉体であるため、くすぶり現象に到る試料の乾燥段階

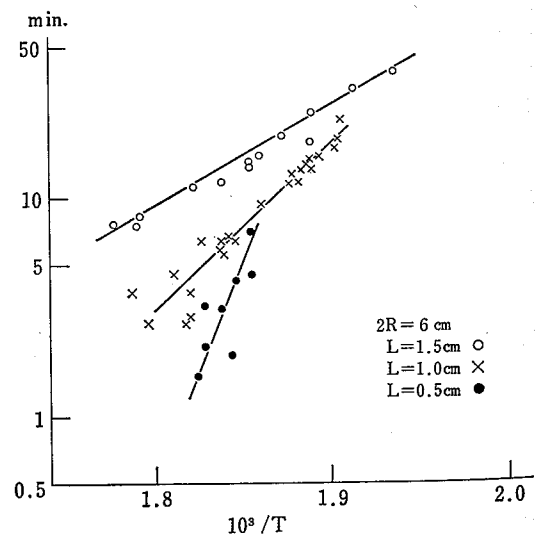


Fig.11 Effect of width of dust layer for smouldering of soybean protein.
大豆タンパク粉体層の厚みの影響

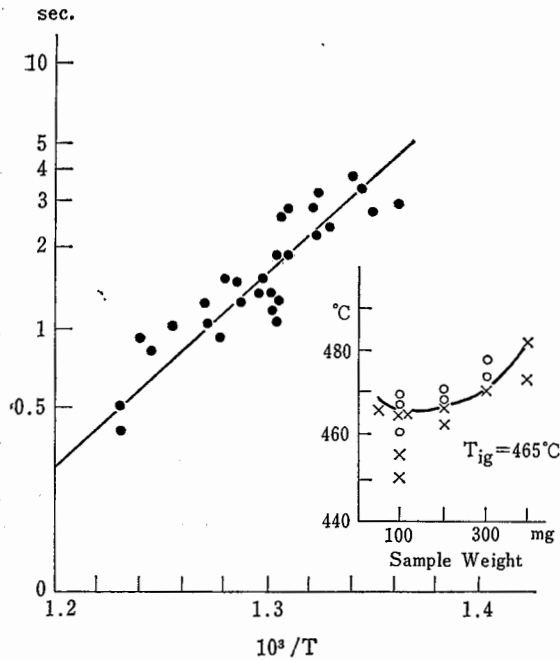


Fig. 12 Semi-log plot for ignition of soybean protein dust.

大豆タンパク粉体の発火温度と遅れ時間の関係で、既に大きい粉体の熱的性質の変化をひき起し以後の熱分解過程に影響を及ぼすと考えられる。発熱による温度上昇はかなり大きいが多量の分解ガスの生成とともに炭素質残渣と未分解粉体の密度が異って試料層の形状が変わって、それが試料全体に割れ目を形成させる原因になる。これは、試料の厚みが大きい程、割れ目の発生は大きく炭化残渣の燃焼に影響する。Fig. 12に大豆タンパクの発火温度と発火遅れ時間との測定結果を示したが、この場合には直線の傾きに対応するくすぶり温度のそれは見い出せなかった。試料をフラスコ内に投入すると、木粉の場合以上に多量の分解ガスを急速に放出し混合ガスの発火が見られた。また炭素質残渣のカルメラ状の形態から粉体のある成分は熔融分解したものと思われる。このようなことから、発火での熱分解とくすぶり燃焼での熱分解生成物は異なったものであるかもしれない。

3.6.3 ナタネ粕

ナタネ粕のくすぶり燃焼は試料のサイズが比較的小さい場合は、側面からリング状に進行する点に特徴が見られるように思われる。しかし、表面中心から進行するケースも幾つか観察され、このような発生の区別を試料のサイズや加熱方法、加熱温度などによって関連づけることは困難であった。この場合の典型的な温度変化とくすぶり形態を図式的に昇温加熱について

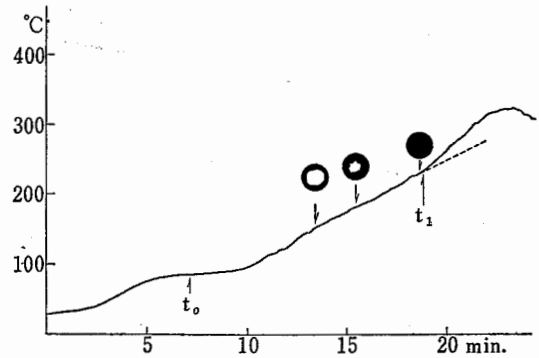


Fig. 13 Typical temperature-time record in the centre of surface for rape-seed refuse dust layer.
ナタネ粕、粉体層の表面中心における温度変化(昇温)

Fig. 13に示した。到達時間を求めるための温度の立ち上りは、あまり明瞭でなく、総体的な発熱量も少ないようである。ただ、温度の変化は試料層表面中心で測定しているので試料の分解に伴うくすぶり現象の伝ばが表面の縁より中心に向かって進行し、中心での熱電対が分解層に接触した時点で、わずかな温度の立ち上りが記録されるだけである。温度の変化が不明瞭な場合は試料の外観上の変化と合わせて求めることが出来た。既に述べたように、そもそもこのように発熱量が少ない場合は固体状分解生成物の燃焼を伴わない場合に相当するが、炭素質残渣の燃焼は、かなりの時間遅れを取って生ずることが多く、これが表面中心での温度に影響するのはごく限られた場合であった。ナタネ粕では固体残渣の燃焼、すなわち“おき”が生ずるのは厚みが薄く ($L=0.5\text{ cm}$, $\rho=0.531$) 比較的温度が高い場合であった。しかも、これらの燃焼は外観上、明白に区別することが困難な場合が多いが、気流側の試料側面と内部との中間部分で最初に進行するようである。定性的には酸素の拡散と熱的条件の必要条件が満たされるようなところとみることが出来る。酸素の拡散は、また生成物である二酸化炭素の除去にも都合がよいところでもあろう。この場合には熱対流が、このような役割を取るとも思われる。

ナタネ粕の一定温度に保った加熱表面における到達時間と温度との関係を Fig. 14 に示す。これによると試料の直径および厚みによってかなり異った傾向を示し、それらの直線の延長は低温部において一点で交差するようで見られる。試料の直径が大きい方が、この場合到達時間は短いという結果を示すが、これは試料

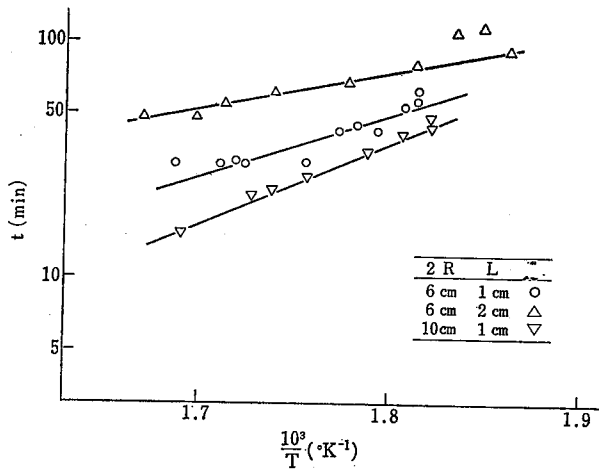


Fig. 14 Effect of size of dust layer for rapeseed refuse (on the pre-heated plate)

ナタネ粕粉体層の試料サイズとくすぶり温度・時間の比較 (定温法)

の分解が縁から進行するということと必ずしも一致しない。従って、試料表面でのくすぶり進行速度は、粉体層内部の発熱などによっても支配されていると考えられ、くすぶり到達時間を層内温度分布と関連させてみる必要がある。なお、試料全体の分解が外観上完了した時点での炭素質残渣は、もとの粉体層の約 1/3 の質量にすぎなかった。

3.6.4 ココア・ハスク

使用したココア・ハスク粉体は、浮遊粉じん雲状態で、いわゆる粉じん爆発を引き起さないものであった (電気スパーク及びニクロム線による着火)。粉じん爆発のデータによるとココア関係の粉じんはかなり激しい爆発性を示すことが知られているので、この粉体の油脂成分などはかなり乏しいものと考えられる。詳し

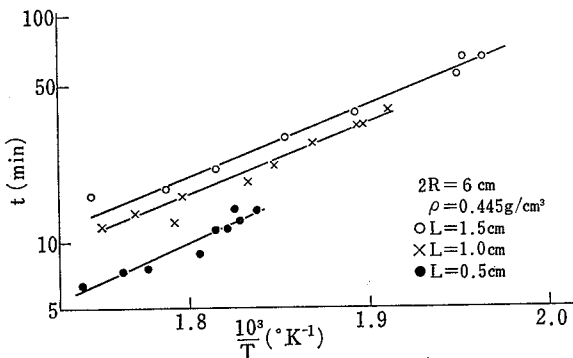


Fig. 15 Semi-log plot of arrival time versus reciprocal of the smouldering temperature for cocoa husk dust layer (on the pre-heated plate) ココア・ハスク粉体のくすぶり温度および到達時間

くは分析を必要とするとしても、着火源部分において“火の粉”のみを形成し火炎は見られなかった。しかるに、この粉体は煙草のようなくすぶり燃焼を行う。すなわち、熱分解による炭素質残渣の生成にきわめて接近した表面燃焼が観察されるからである。表面燃焼域は、灰の生成によって容易に識別でき、周囲の空気と接触する試料側面において特に顕著である。分解領域は試料表面で、最初に中心、縁あるいはそれらの中間のいずれにおいても発生するが、この場合も、試料の同じ加熱条件でも一定の規則のもとにこれらが観測されるわけではなかった。いずれにしても、くすぶり燃焼は比較的容易に進行する。Fig. 15 に、到達時間と温度との関係を示す。試料層の厚みによって異った直線を示すが、それらの傾きはほとんど同じものである。

3.7 ココア・ハスク試料層内の温度分布

上記の結果は、主に試料表面中心での温度変化から求めた到達時間を扱った。これが試料層内の温度分布またはくすぶり現象とどのような関係にあるかを調べることは、到達時間の解釈上必要なことであるが、実験的には粉体の種類やサイズによって多少異り、明確な関係を求めることは困難であった。このことの最も大きい原因は、既に述べたような縁効果によるものであろうと思われる。ここでは、ココア・ハスク試料層内の垂直方向における測定例を Fig. 16 に示した。

粉体試料はまず、高温加熱板から熱伝導によって加熱されるので、最も高い温度を示す部分は最初、当然加熱表面側にある。その後の蓄熱過程から層内の温度が上昇して激しい発熱を示すに到る時間的な温度変化は、加熱方法によってかなり異ってくるが、熱発火理論によって与えられる温度分布と基本的には同じものと思われる。粉体の種類によっては、水分や揮発成分の気化あるいは熱的変成のため層内の温度変化に影響がみられる。いずれにせよ、内部でのくすぶり現象が認められる時点、加熱表面温度よりも高い温度を示す場合とすれば、試料表面温度から求まる到達時間との関係は、ココア・ハスク粉体のこの例では加熱方法に拘らずほとんど一致する。しかし、他の測定例では層内部での発熱がかなり進行した状態で初めて検出される場合もあって、何らかの関連性を与えない。この場合、試料表面での温度は、その変化率が重要であるが、必ずしも表面上に分解層が見られなくとも、高温

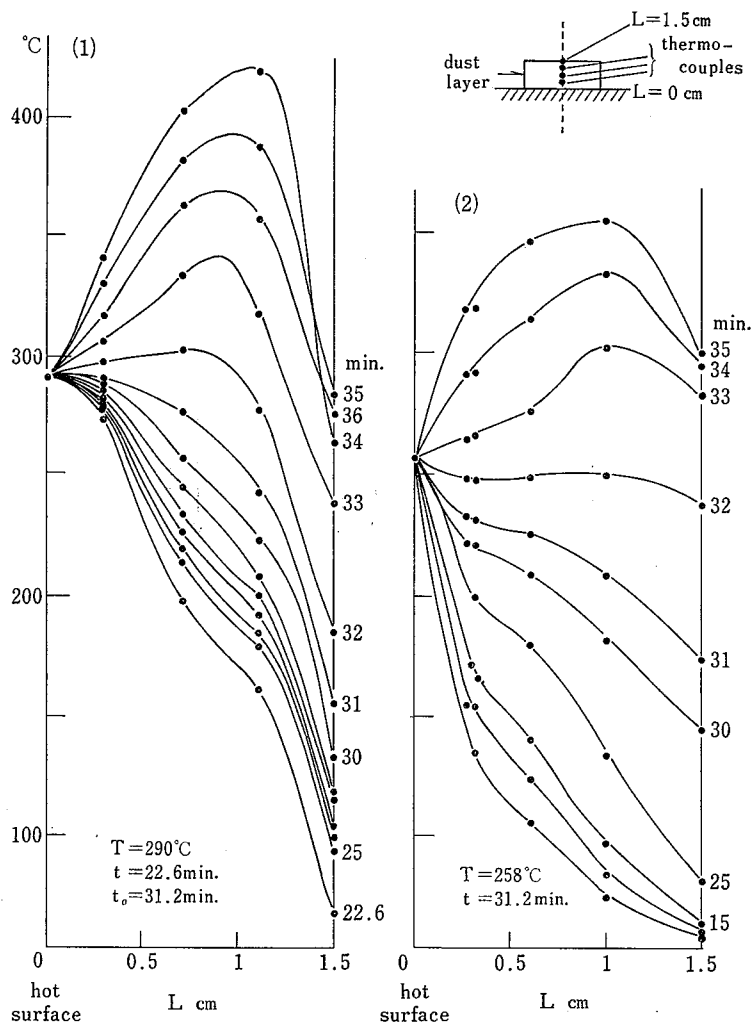


Fig.16 Temperature distribution in the cocoa husk dust layer.
 $2R=6\text{ cm}$, $l=1.5\text{ cm}$, $\rho=0.445$
 (1) with heating-up to 290°C .
 (2) on the preheated plate of 258°C .
 ココア・ハスク粉体層内の温度分布の例
 (1) 一部昇温 (290°C) (2) 定温上 (258°C)

の反応性分解ガスによって発熱が検出される場合もある。粉体層サイズによる差が見られない木粉は、このような例であろう。更に粉体層内でのくすぶり燃焼発生点から表面中心への燃焼速度だけによって到達時間が関連づけられない理由は、試料層内の水平方向の温度分布が示すように、試料の側面からくすぶりが生ずる場合も見られるからである。Fig.17 は、任意の高さ ($L_1\text{ cm}$) における水平方向の層内分布を示すが、試料の外側が熱分解を先に受けて、試料内部が分解残渣層に囲まれた形で、内部の未分解試料の発熱をひき起すケースもみられる。ココア・ハスクでの分解残渣

層は容易に表面燃焼をひき起すので、外観上、灰分によって被覆された場合でも内部に未分解の試料が存在することもありうる。

このように、試料層表面での温度変化によって求まる到達時間と層内部でのくすぶり燃焼の開始時間（これに到るまでの時間を誘導時間と呼んでいる）との関係は、各粉体試料ごとに層内温度分布を詳細に測定することによって更に検討されなければならないが、この場合の試料サイズのように小さい粉体層では、熱気流（対流）のような雰囲気条件を受け易く、一定したくすぶり伝ば性を与えないように思われる。それにも

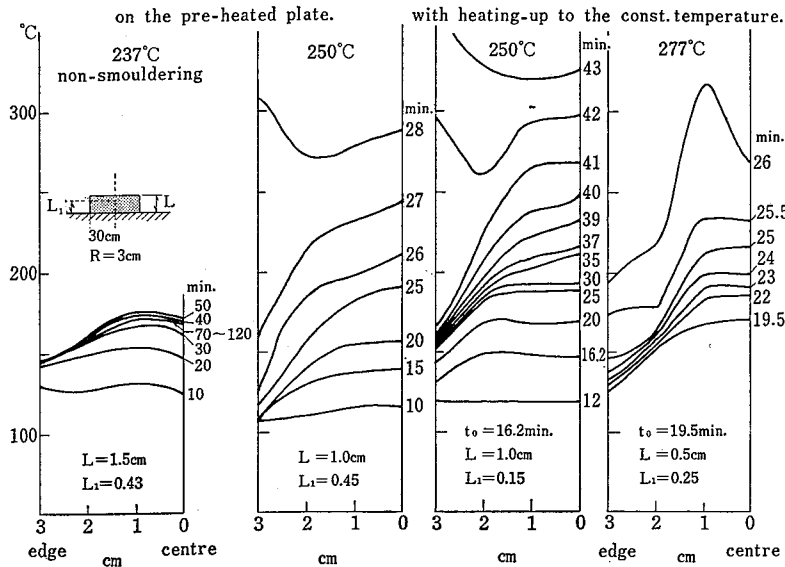


Fig.17 Temperature distribution along some levels in the cocoa husk dust layer.

ココア・ハスク粉体層内の水平方向温度分布

拘らず、これまで扱ったように到達時間がくすぶり温度と一定の関係で表わされることは、到達時間を誘導時間と同じような意味に考えることができるものと思われる。

3.8 発熱反応の見かけの活性化エネルギー

熱発火理論で与えられる発火の限界条件は次式で定義される無次元パラメータ δ_c がある値より大きいことにより与えられる^{12,13)}。

$$\delta_c = \frac{E}{RT_p^2} A e^{-(E/RT_p)} \cdot \frac{r^2}{K}$$

$$\cong \frac{1}{8} \left[\frac{E}{RT_p^2} (T_p - T_0) \right]^2$$

ただし、 T_p は加熱温度、 E は発熱反応の見かけの活性化エネルギー、 $Ae^{-(E/RT_p)}$ は反応速度、 R はガス定数、 K は熱伝導率、 r は試料厚みの $1/2$ 、 T_0 は室温、この式の左辺の関係から $\log(\delta_c T_p^2/r^2)$ と $1/T_p$ は比例関係にあってその比例定数から、発熱反応の活性化エネルギーを求めることができる。米ツガ粉体の限界くすぶり温度は粉体層の直径によっても異なるが (Fig. 1)、最低値について上の関係によって E の値を求めると、 30 kcal/mol であった。くすぶり温度と同じような条件で測定した、ぶな材粉体の発熱反応の活性化エネルギーは 29 kcal/mol であったという報告があるが⁶⁾、ここで求めた値はこれに近い。

一方、Fig.10 における米ツガ粉体の発火温度と遅れ時間から求まる見かけの活性化エネルギーは、 $42 (\pm 2) \text{ kcal/mol}$ であって、くすぶり燃焼の場合と異っている。すなわち、米ツガ粉体のくすぶり温度と発火温度における発熱反応の律速段階が異なる機構のものである事を示していると思われる。ところで、Fig.10 において発火温度と到達時間から測定したくすぶり温度を比較して、両者はほとんど同じ直線の傾きを取ることを示したが、くすぶり温度での傾きが必ずしも活性化エネルギーに対応したものではないので、これ以上の比較はできない。

3.8 パルプ粉末の熱酸化

加熱表面上に、木粉のような可燃性粉体を、粉体の分解温度以下の低温度で長時間放置した場合、粉体はかなりの熱酸化を受ける事が知られており、これは低温発火の原因になるとも考えられている¹⁴⁾。そこで、この場合の実験条件でくすぶり燃焼に到る前に、どの程度の試料の熱酸化がみられるか、ここで使用した粉末パルプ試料について熱酸化に基づくカルボニルおよびカルボキシル基吸収領域の赤外吸収変化を測定して定性的な検討を行なってみた。試料はセルロース (約 50%) へミセルロース、リグニンを主成分とする混合物で、必ずしも化学的に純粋なものではないので吸収帯の強度は相対的に比較せざるをえない。その結果、

加熱温度や時間に拘らず、パルプ粉末（白色）の焦げ（黄色ないし褐色）が見られない限り、これらの領域での吸収の進展はなかった。焦げが進行するにつれて、この吸収強度は大きくなり分解終了後の炭化残渣では帯の広い吸収特性を示し、帰属は困難となる。セルロースは加熱されるとタールの主成分であるレボグルコザンになるが、この物質が熱酸化を受けると同時に分解して種々の可燃性ガスを生ずるものと考えられ、この場合特に加熱中における顕著な熱酸化は認められない。しかし、熱分解に到る熱酸化は重要な開始反応に変わりはないであろう。

4. 結 論

直径 18cm の加熱板上に、任意の直径（6～12cm）および厚み（0.5～約 3cm）の可燃性粉体の堆積層を形成してくすぶり温度を調べた。実験結果は主に試料層表面中心の温度変化を記録して、くすぶり現象に到る到達時間を定め、くすぶり温度の絶対温度の逆数と到達時間の対数についてデータを表示した。それらの主な結果は次の通りであった。

(1) 粉体試料の成型層の厚みが薄く、直径が大きくなる程、一般にくすぶり現象の発生が試料中心とは限らず最低くすぶり温度の測定上のバラツキが大きくなる。

(2) 天然高分子粉体でのくすぶり現象は、一般に可燃性分解ガス（煙）の発生と炭化残渣の生成を伴うが、実験条件での試料量では、発生した分解ガスが発炎することはほとんどなく、何らかの口火を与えた場合にはじめて発炎するという、いわゆる引火可能な状態を形成する。これに対して、炭化残渣は空気の接触および拡散によって酸化、発熱を起こして赤熱する場合と、これらの発熱に到らない場合がある。そこで粉体の種類によっては、熱分解ガスの放出と炭化残渣の生成に伴う発熱ピークと、炭化残渣の表面燃焼による

発熱ピークが分離されて記録されるもの、同時に記録されるもの、第一の発熱ピークだけのものとに区別できる。

(3) くすぶり温度の測定において、試料層を室温から一定温度まで昇温加熱させた場合と一定温度において最初から加熱させた場合の測定結果に本質的な差はないと考えられる。

(4) くすぶり到達時間の対数と温度の絶対値の逆数の関係は、比例関係にあることが実験的に確認された。

(5) 可燃性液体の発火温度の測定装置を用いて可燃性粉体の発火温度を測定した。その結果、発火遅れ時間は大きいバラツキを示すが、ほぼ適切な最低発火温度を与える。

(6) 試料層内の温度分布は基本的には、従来の熱発火理論によって示されるものと同じであるが、試料層の側面から分解するものもみられる。これらは空気の対流によって引き起される酸素の拡散が支配的な場合であろうと思われる。

(7) パルプ粉末の赤外吸収変化を測定して、この粉体のくすぶり燃焼が熱酸化分解の伝ばによるものである事を再確認した。

もとより、ここで調べた天然高分子物質の粉体はごく限定された種類のもので、多くの可燃性粉体について適応できるものではない。たとえば、分解に到る前に融解・蒸発するような粉体では、くすぶり温度を求める事ができないし、金属粉じん等では熱酸化に到る温度が存在する。しかし、多くの高分子粉体であれば、くすぶり分解燃焼を示すものと考えられるし、くすぶり温度をどのように測定ないしは定義づけるかは別にして、実際面では火災爆発予防上くすぶり温度ははなはだ重要な特性値であると思われる。くすぶり燃焼における熱分解ガスの組成、あるいは分解機構など未解決の点が少なくないが、くすぶり温度の測定法を確立する上で参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) L. Cohen and N. W. Luft, Fuel 34, 154 (1955)
- 2) K. N. Palmer and P. S. Tonkin, Comb. and Flame 1, 14 (1957)
- 3) V. O. Hardy, SMRE Report No. 136 (1956)
- 4) K. N. Palmer, Comb. and Flame 1, 129 (1957)
- 5) P. H. Thomas and P. C. Bowes, Trans. Farad. Soc. 57, 2007 (1961)

- 6) P. C. Bowes and S. E. Townshend, Brit. J. Appl. Phys. 13, 105 (1962)
- 7) A. R. Shovman, A. B. Donaldsen and H. Y. Tsao, Comb. and Flame 23, 17 (1974)
- 8) H. G. Dorset, J. M. Jacobson and I. Nagy, U. S. Bureau of Mines RI 5624 (1960)
- 9) Verein Deutscher Ingenieure 2263 (1971)
- 10) Handbuch der Raumexplosionen (ed. H. H. Freytag) S. 171, 213 (1965)
- 11) 柳生昭三, 安全工学 11 (2), 93 (1972)
- 12) A. G. Merzhanov and A. E. Averson, Comb. and Flame 16, 89 (1971)
- 13) P. H. Thomas "Self-heating and thermal ignition-A guide to its theory and application". ASTM STP 502 p.56-82 (1972)
- 14) 大谷杉郎, 火災 18 (1), 6 (1968)

(昭和 50 年 9 月 30 日受理)

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-24-4

昭和50年12月20日

発行所 労働省産業安全研究所

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

郵便番号 108

UDC 614.833 : 541.126

可燃性粉体層のくすぶり温度

松田東栄・内藤道夫

産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-24-4, 1~14 (1975)

高温加熱表面上に沈降堆積した可燃性粉体層の発火燃焼危険性に関して、直径約 18 cm の加熱円板装置によって、くすぶり温度を実験的に検討した。

その結果、くすぶり燃焼に到る時間とくすぶり温度の関係はアーレニウス型の関係で表示され、くすぶり燃焼には熱分解生成物である炭素残渣の表面燃焼を伴うものと、伴わないものが観察された。その他、くすぶり温度の測定法に関して試料サイズの影響などを調べた。試料は、大豆カス、同タンパク、コーンファイバー、ナタネ粕、ココア・ハスクなどであった。

(写真 1, 図17, 参14)



UDC 614.833 : 541.126

Smouldering Temperature of Combustible Dust.

by T. Matsuda and M. Naito

Research Report of the Research Institute of Industrial Safety, RIIS-RR-24-4, 1~14 (1975)

Smouldering temperatures of dust deposits on a hot plate were measured for several kinds of agricultural powders.

Results are shown on an Arrhenius-type basis for the smouldering temperature and the time required for occurrence of smouldering combustion.

(1 Photo, 17 Figures, 14 Refs.)

