

アルミニウム粉じんと水との爆発危険性に関する研究

大塚輝人，板垣晴彦

The Dust Explosion of Aluminum Dust in Water Vapor

*by*

Teruhito OTSUKA and Haruhiko ITAGAKI

産業安全研究所特別研究報告 別冊

Specific Research Reports of the National Institute of Industrial Safety

NIIS-SRR-NO.29(2004) pp.11～16

### 3. アルミニウム粉じんと水との爆発危険性に関する研究\*

大塚輝人\*\*, 板垣晴彦\*\*

### 3. The dust explosion of aluminum dust in water vapor\*

by Teruhito OTSUKA\*\*, Haruhiko ITAGAKI\*\*

**Abstract:** The popular fire-extinguisher is the water. However, some kinds of metals, which have higher oxidation-reduction potential than hydrogen, can react with and get oxygen from water. In this study, aluminum powder is employed to evaluate the reactivity with water. Aluminum is one of the metal used most in the world, especially for electronic device's case as aluminum-magnesium alloy.

The reaction of liquid phase aluminum and water is well studied as the trigger of phreatic explosion, which is physical explosion caused by rapid heat transfer from aluminum to water and vaporization of water. In former days, those accidents were described with only phreatic explosion and temperature of aluminum is the main factor. Recent investigation showed another cause of the explosion. The melted high temperature aluminum is easily distributed in air as droplet in response to the pressure rise of water vapor. As the consequence of mixing of air and aluminum droplet, that makes the surface oxidization of droplet. Therefore, inside of droplet was vaporized by the heat of the surface oxidization. Fog drip explosion, which is the phenomenon that increased inner pressure breaks up an surface aluminum oxide layer, is caused.

This study gives an another scenario of the accident with aluminum and water. In this paper, the experimental result which was measured the explosion characteristic of the aluminum powder under water vapor atmosphere with the 1.0L small-scale explosion container was reported. From this result, it was turned out that even if it was not under high temperature which melts aluminum, and even if oxygen was not contained in atmosphere, when there was sufficient ignition energy, the aluminum powder can cause the explosion with the reaction with water vapor. When this type explosion was occur, hydrogen would be produced. Leakage of this hydrogen could be also another accident.

It is also reported that explosion properties of aluminum powder in air and water vapor mixture atmosphere, comparing to in air only. The big feature is that both the pressure and pressure rise rate are higher at the excess amount of aluminum powder.

**Keywords;** Dust explosion, Water vapor, High temperature, Aluminum powder

#### 1. 緒言

水は、最も広く使用されている消火剤である。しかし、ある種の金属と水が接触すると、水が酸化剤として働くため金属が発熱し、災害の拡大あるいは発生の原因となることがある。特に金属粉体の場合、何らか

の影響で空間中に分散すると比表面積が大きくなるため反応速度は増大し、粉じん爆発を引き起こすことも考えられる。本研究では、粉碎廃棄や研磨工程での水蒸気存在下における金属粉じん爆発危険性をあきらかにするため、近年マグネシウム-アルミニウム合金として電子機器の外装材に、また、日常生活においても

\* 平成15年12月4日、第36回安全工学研究発表会<sup>1)</sup>において一部発表

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

様々な場面で利用されているアルミニウムを対象金属として実験を行った。

従来アルミニウムはその廃棄処理時や精錬時の災害事例から、その溶融物と水との接触による爆発が知られ、通常水蒸気爆発が主な原因と考えられている。また、溶湯の液滴の表面が酸化されて融点の高い酸化アルミニウム膜になり、その反応熱で内部の液体が気化されて表面の酸化膜を破り大気中に反応しながら放散される霧滴爆発<sup>2),3)</sup>も知られている。しかし、いずれの場合も物理爆発の側面が強調されて言及されており、アルミニウムと水との直接の反応については言及されてこなかった。水とアルミニウムとが空間中で反応するのであれば、水素を発生し二次的な災害をもたらす危険性もある。

## 2. 実験装置と方法

Fig.1 に実験装置の概略図を示す。装置は温度制御された状態の1.3Lの気体噴出用のタンクと、1.0Lの密閉型爆発容器を備えている。爆発容器上部には、温度補正されたひずみ計(共和電業製PHL-A-2MPS3)を配し、内部圧力をデジタルオシロスコープによって測定記録することができる。温度制御を行うことで指定した圧力の水蒸気雰囲気をつくり、その雰囲気下でアルミニウム粉じんの爆発特性を測定し、危険性を検討するのが本研究の目的である。温度の不均一性を小さくするため、またヒータの能力面からも、爆発容器としては1.0Lという比較的小さいものを採用した。

爆発容器は高さと同径がほぼ同じ長さ(約11cm)の円筒形を採用した。ニクロムヒータを円筒外周に巻きつけ、蓋になる部分を通して被覆した熱電対を挿入し、温度調整を行った。爆発容器と気体噴出用のタンクをつなぐ配管は、リボンヒータを用いて温度調節を行った。爆発容器は気体噴出用タンクと同じ温度としたが、配管部分では結露を防ぐため5℃高い設定とした。気体噴出用のタンクにおいては圧力計(日本電産コパル電子製PG-208)から圧力を読み、内部に設置した熱電対で温度を測定した。気体噴出用のタンクに水を導入した場合は、その水に温度計が触れるようスポンジ状のものを熱電対の先につけて温度を測定した。したがって、圧力と温度から内部状態をダブルチェックすることが出来る。

着火には、ネオントランスによる最大15kV、20mAの電気スパークを用いた。放電電極は、爆発容器の中心にタングステン棒を用いて4mmの電極間隙に設定した。

粉じんの吹き上げにはFig.1に示す通り、中心部を通る管を分散用の皿上部で曲げ、その管を通して気体を皿に吹きつける形を用いた。

実験の手順は以下の通りである。

1) 気体噴出用のタンク内に過剰の水を入れて加熱し、

所定の温度に設定して、その温度における蒸気圧の水蒸気を充満させる。(水蒸気を用いる場合のみ)

2) 秤量したアルミニウム粉じんを爆発容器内の分散皿に移し、空気中の酸素による試料の酸化を抑制するため、ただちに爆発容器を密閉して減圧(2kPa以下)する。

3) 気体噴出用のタンクへ加圧乾燥空気をゆっくり送入して所定の噴出圧力に調整する。

4) 電磁弁を開いて粉じんを吹き上げる。試料がなければ爆発容器内の最終圧力が、ちょうど大気圧、101kPaとなるタイミングで閉じる。

5) 電磁弁閉鎖後、速やかに電極間に放電火花を200ms発生させ着火させる。

実験に供したアルミニウム粉は平均粒径 $3\mu\text{m}$ の純度99.99%のものである。実験条件はTable 1に示した。気体噴出用のタンクの初期圧力は500kPaとした。150℃の場合のみ加圧空気を送入せず、室温にした気体噴出用タンクを軽く減圧した後、温度が100℃、蒸気圧が101kPaを超えた時点で数度パージを行ってタンク内を水蒸気のみで調整した。このため、150℃での実験のタンク内初期圧力は500kPaよりもわずかに低い。Table 1には、各々の温度での、空気-水蒸気混合気、および乾燥空気雰囲気101kPa 1Lでのアルミニウム当量も示した。アルミニウム当量は、水分子中の酸素原子も含めた総酸素量で $\text{Al}_2\text{O}_3$ に酸化できるアルミニウム量を、空気は21%酸素、79%窒素とし、全ての気体を理想気体として扱って計算したものである。

## 3. 実験結果と考察

Fig.2に典型的な圧力プロファイル例として、80℃、空気、アルミニウム0.7gの結果を示した。測定は0.1ms間隔で行い、ノイズフィルタ類は用いていない。電磁弁の閉鎖と着火用の電気スパークによるノイズが0.4sの時点に入っているが、圧力上昇が実際に起きている時間帯とは明確に分離可能である。圧力上昇速度は、測定点20点を用いて最小二乗法を用いて傾きを計算し、プロットしたものである。測定データのノイズの影響により、圧力上昇速度の0点付近は非常に大きく振動している。しかしながら、圧力上昇速度のピーク周辺は有効数字を十分に取れているので誤差は少ない。圧力上昇速度の最大値は、この場合で25MPa/sである。Kst値については、算出するには容器が小さすぎるためここでは言及しない。

アルミニウム量を変えて圧力上昇のピーク値を各温度で測定したものがFig.3である。乾燥空気の場合、この容器における爆発下限を超えてすぐに立ち上がって最大値をとり、アルミニウムが増加するにつれて緩やかに減少していく。Table 1にあげたアルミニウム当量よりもはるかに大きい値で爆発下限があるのは、吹き上げ用の曲管が電気火花のある中心部

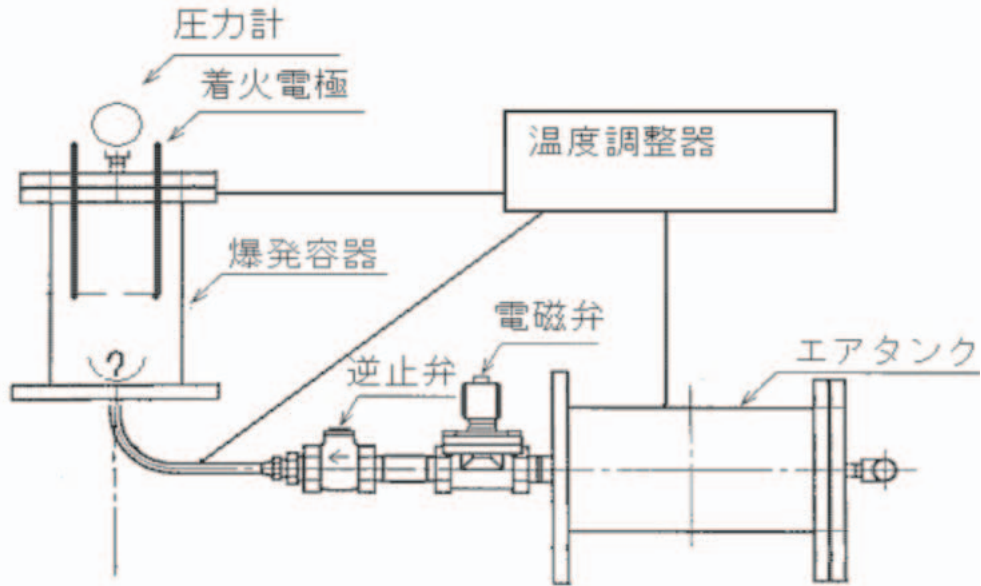


Fig. 1 Schematic view of experimental setup.  
実験装置概略図

Table 1 Experimental condition.  
実験条件

実験温度 (°C)	80	100	120	150
水蒸気圧 (kPa)	47	101	200	482
水蒸気濃度 (Vo1%)	9.4	20	40	100
101kPa 下での露点 (°C)	45	60	76	100
混合気 101kPa 1L の Al 当量 (g)	0.295	0.315	0.364	0.518
乾燥空気 101kPa 1L の Al 当量 (g)	0.261	0.247	0.234	0.218

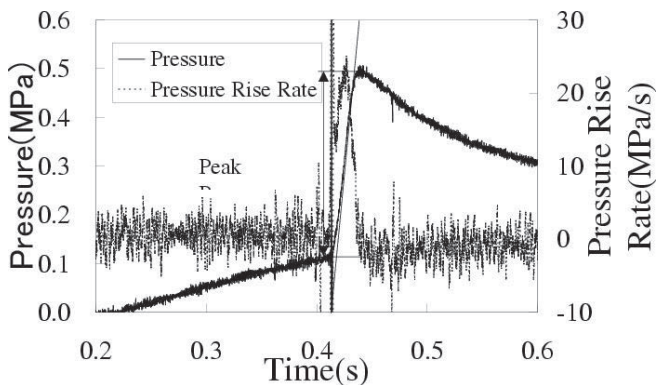


Fig. 2 Typical pressure profile of aluminum dust explosion.  
典型的な爆発圧力波形(80°C, アルミニウム0.7g, 乾燥空気雰囲気)

分への分散を邪魔するため、アルミニウム粉を増やして中心部分の濃度が十分に大きくなった時、周囲部の濃度が過剰な状態になっており、その過剰な量が抑止側にまわるためであると考えられる。この爆発容器を用いた実験同士の比較により、80 °Cから120 °Cにおいて、アルミニウムが大過剰な場合において圧力上昇は、水分があるほうが高く出る傾向があるといえる。

150 °Cでアルミニウム粉を爆発容器に入れずに気体噴出タンクから水蒸気を導入する実験を行ったが、空気の場合ほど終圧は安定しなかった。導入経路で結露した水滴が爆発容器内に混入すること、気体噴出用のタンク内で減圧した分が直ちに内部の水分の沸騰により補われることの二つが原因である。しかしながら、雰囲気は純粋な水分であり、水蒸気中での爆発特性の定性的な傾向は、Fig.3(d) から読み取ることができる。純粋な水蒸気中では、他の条件の実験と爆発下限界が



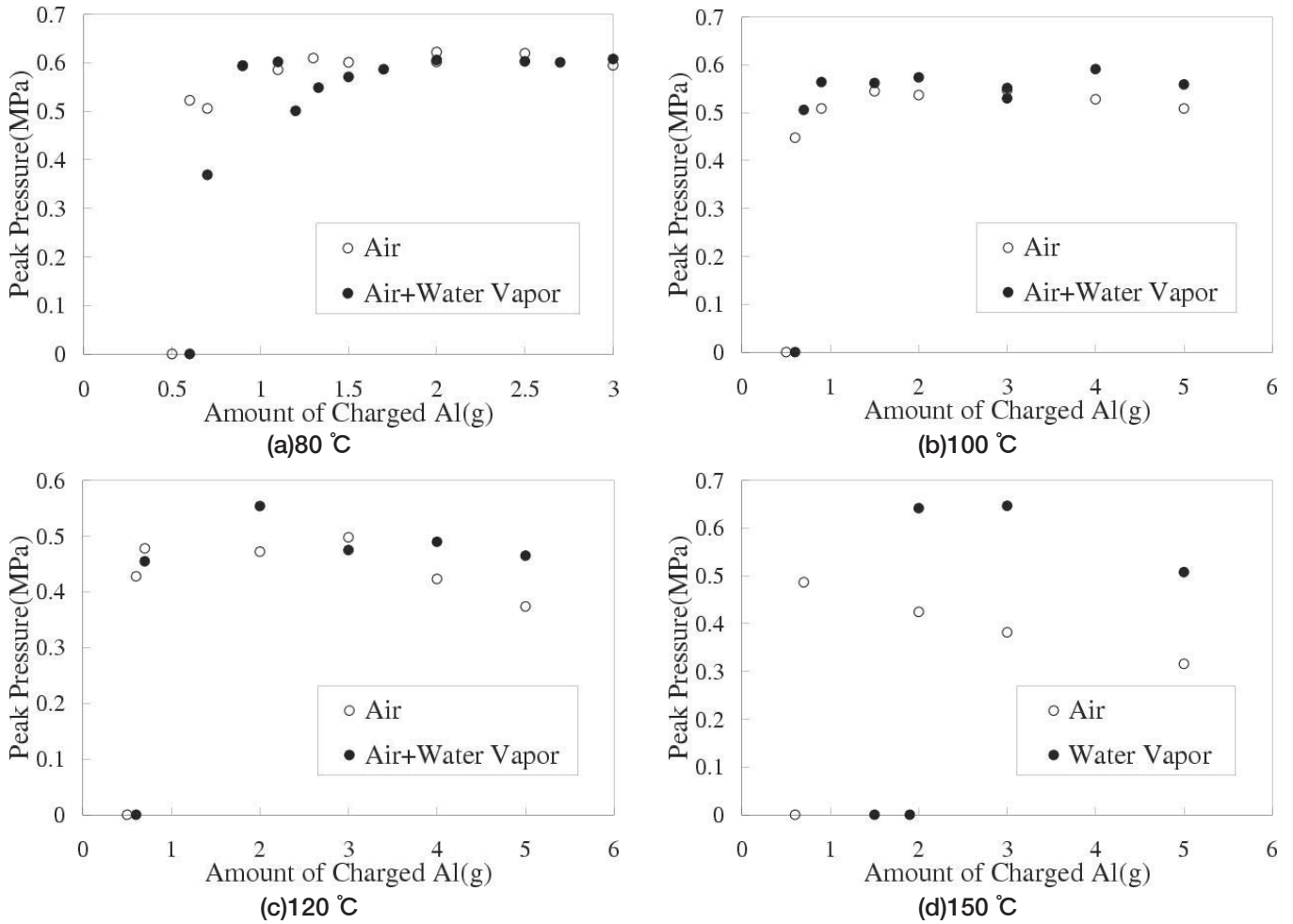


Fig. 3 Peak pressure of aluminum dust explosion.  
圧力上昇のピーク値

大きく異なり、乾燥空気の場合のほぼ3倍にあたる2.0gとなる。この大きな違いは、他の条件での実験で、爆発開始が水分のあるなしにかかわらず空気中の酸素によるものであり、150 °C水蒸気雰囲気の場合は水分子とアルミニウム粉との反応によるものとすれば理解し得る。水蒸気だけの雰囲気の場合でも圧力上昇の傾向は変わらず、爆発下限界の直後が最大であり、以降アルミニウム粉の増加に伴い減少する。

Fig.4 に150 °C、水蒸気雰囲気下での爆発圧力波形を示した。圧力上昇のピーク前後に、空気雰囲気には見られない大きなノイズがある。爆発前後で消失していることから帯電した水滴の影響ではないかと考えられるが、詳細は不明である。また、乾燥空気の場合は数ms程度で圧力上昇をはじめますが、Fig.4では前半部のノイズ部分が十数msという、比較的長い着火遅れが観測された。このことから、着火エネルギーに関して、空気雰囲気に比べて高いと予測される。

圧力上昇速度の最大値をプロットしたものをFig.5に示す。空気雰囲気、空気+水蒸気雰囲気ともに80 °Cと100 °Cの場合は爆発下限界から緩やかに上がって行き、120 °Cでは3.0g以上で減少の傾向が見られる。いずれ

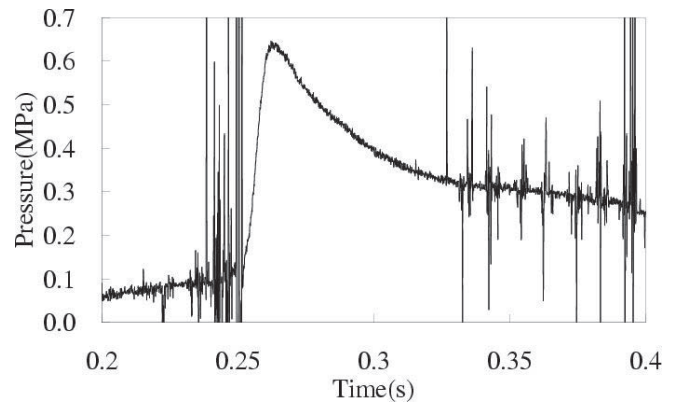


Fig. 4 Pressure profile under water vapor atmosphere of aluminum dust explosion.  
爆発圧力波形(150 °C, アルミニウム3.0g, 水蒸気雰囲気)

の場合でもアルミニウムが過剰にあるとき、水分がある方が上昇速度も大きくなっている。各温度での圧力上昇速度の最大値は、どちらの雰囲気においても温度の上昇に伴い減少している。空気雰囲気の場合、および120 °Cまでの空気+水蒸気雰囲気の場合、空気密度の

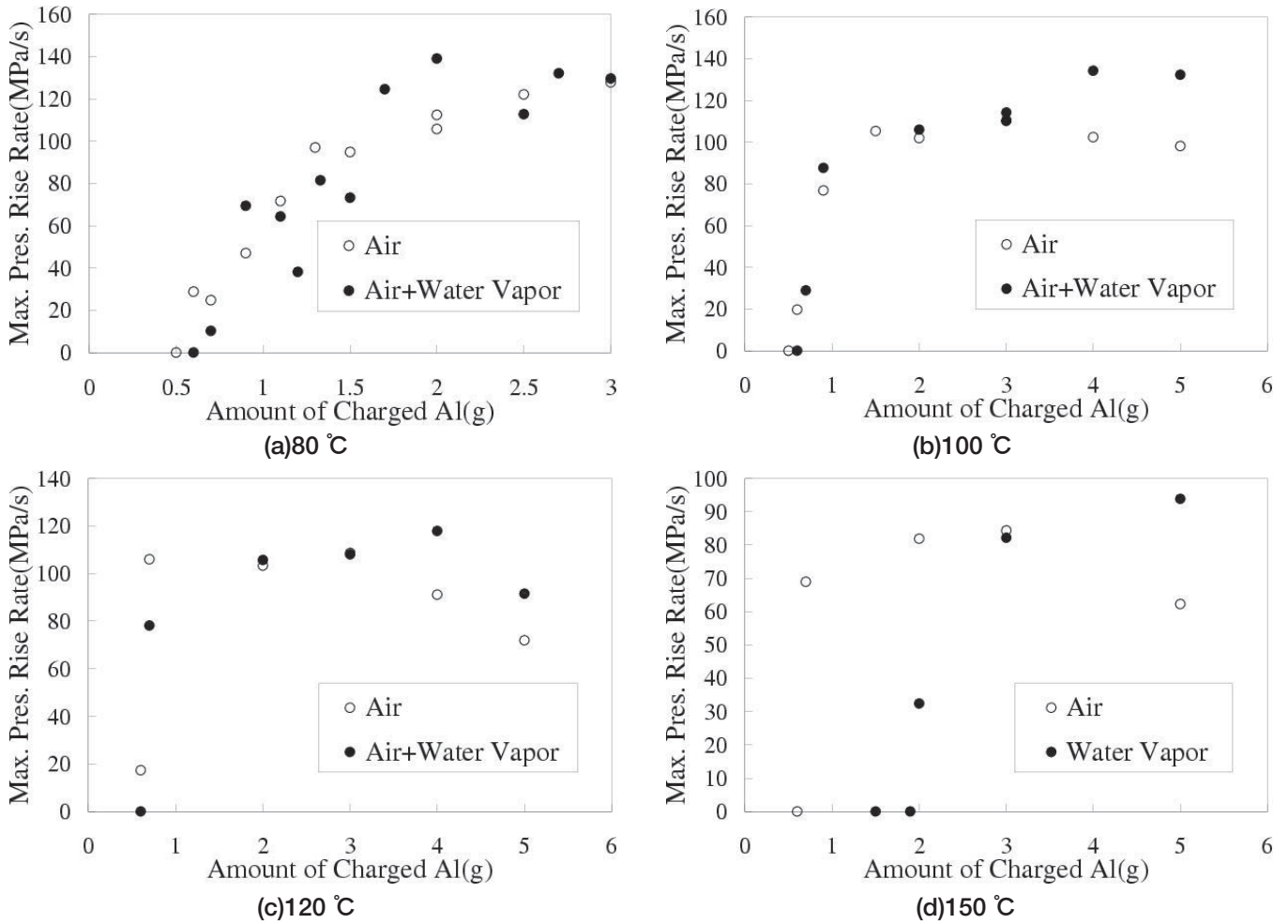


Fig. 5 Maximum pressure rise rate of aluminum dust explosion.

最大圧力上昇速度

減少に伴う酸素分子の減少がその主な理由であると考えられる。

150 °Cの水蒸気雰囲気では、爆発下限界2.0gを超えてから5.0gにいたるまで上昇を続け、5gの時点でもピークにはないと考えられる。プラントでの密閉容器などの破裂は、圧力上昇速度によるところも大きく、容器が破裂すれば反応生成物である水素と、残ったアルミニウムが、より激しい爆発を引き起こすと考えられる。

Fig.6 に各温度における圧力上昇と圧力上昇速度の最大値を示した。通常可燃性ガス等の爆発では、温度上昇とともに圧力上昇の最大値は下がる傾向にあるが、雰囲気中の空気を水蒸気に置換してゆくと水素の発生量が増加し、かつ、水分子中に含まれる酸素原子により反応できるアルミニウム粉が増加する。そのため、水蒸気を含む雰囲気下での圧力上昇の最大値は150 °Cの時点で最大値となっている。

圧力上昇速度に関しては、空気雰囲気でも、水分を含んだ場合でも同様に温度の上昇とともに減少している。通常の粉じん爆発では温度の増加とともに、化学反応速度の増大、粉じん中の水分の減少による消炎効

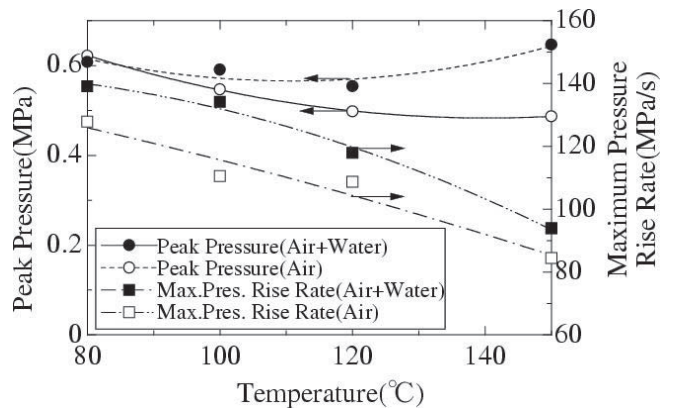


Fig. 6 The largest value of peak pressure and pressure rise rate at each temperature.

各温度における圧力上昇と圧力上昇速度の最大値

果の減少と分散しやすさの増大から圧力上昇速度は増加する傾向になる。しかしながら、化学反応の増大以外は一般に水分を含む木粉等を利用した場合のことで、本実験には当てはまらない。また、容器へのアルミニウム粉の導入時には細心の注意を払ったが、完全

に空気を遮断できてはいないので、酸化皮膜が形成され、その厚さが温度に影響を受ける。ただし、そのような背景があっても導入の条件は同じであるため、空気雰囲気の場合と空気+水蒸気雰囲気の場合との比較は意味を持つ。さらに、雰囲気と当量比でアルミニウムを分散させたと考えて断熱計算を行うと、到達温度に関して空気雰囲気ではわずかに、空気+水蒸気雰囲気では大幅に、低い状態となる。このことから反応速度はむしろ減少している可能性もある。

#### 4. 結言

水蒸気との接触は、実際のリサイクルなどの破碎溶解プラント、または製鉄鑄鉄プラントなどでも容易に実現されると考えられる。湿式の消火設備についても同様である。これらのように金属と高温の水が接触する可能性がある場合には、従来危険性の指摘されている水蒸気爆発のほかに、水との反応による圧力上昇も生じることが考えられることが本研究で示された。また、今回の実験では評価していないが、発生すると予

想される水素による二次的な災害も考慮する必要があるだろう。

水蒸気実験装置の大きさから、5g 以上の実験を行うことは出来なかった。しかし分散方法を検討しなおすことで爆発関与する粉体の割合を増加させることは可能である。また、爆発容器の大きくすることで水蒸気のみ反応を測定する、気体噴出用のタンクを二重に用いることでドライな水蒸気を作って結露を防ぐことで空気との比較を定量的に行うことなども、今後の課題である。

(平成16年7月13日受理)

#### 参考文献

- 1) 大塚輝人, 板垣晴彦, アルミニウム粉じんと水との爆発危険性に関する研究, 第36回安全工学研究発表会講演予稿集, 2003
- 2) 疋田強, 爆発, p.41, コロナ社, 1969
- 3) 若林嘉一郎, 山口信吉, 安全工学, Vol.26, No.4, pp244-246, 1987