

# メタンの爆発限界と温度および圧力による影響

化学課 田 口 昇  
鶴 見 平 三 郎  
内 藤 道 夫

## 1. ま え が き

可燃性ガスあるいは引火性液体の蒸気の爆発危険性を知ることはガス爆発の防止対策を検討する上にきわめて重要な前提条件である。特に爆発限界はガス、蒸気が空気または酸素と混合した場合に爆発性混合ガスを形成する組成の範囲 (Vol %) を示すもので、ガスあるいは蒸気が漏洩した場合の危険状態形成の可能性、あるいは装置、容器、配管などの内部におけるガス爆発の可能性などを検討し、安全操業遂行の条件を見出す上にきわめて重要な鍵となるものである。したがって各種のガス、蒸気の爆発限界について、これまで多数の研究者によって測定が行なわれ、その結果が発表され利用されてきている。

しかし、これらのデータは、おおむね常温、常圧における測定値であって、温度および圧力の異なる条件下ではその値はかなり変わってくるものと考えられている。しかも、実際の工場内の環境条件下においては温度、圧力ともに変化する場合が多く、特に最近の化学工業においては可燃性ガスや引火性液体を高温、高圧で取扱う機会が多くなっており、過去の測定値のみではその安全性を把握することが困難な場合が少なくない。

当所においては、かねてよりこの問題に着目し、これまで石炭ガス、発生炉ガス、ブタンなどについて爆発限界の圧力による影響について測定を行なってきたものであるが、たまたま、昨年末東京瓦斯株式会社総合研究所において、天然ガス (メタン97Vol%, 以下%はすべてVol%) を変成して都市ガスの稀積ガスを製造する際の高温、加圧下でのメタン空気混合ガスの爆発性について問題が提起され、その検討が当所に依頼された。これに基づいて当所において調査したが、別記のごとく温度、圧力両条件の下に爆発限界を測定したデータは見あたらず、従来の資料のみではその安全性を確認することができず、実際の操業条件に基づく爆発限界測定の必要が認められた。なお

(1) この種の特種条件における爆発限界の測定は当所

がこれまで研究課題として取上げてきた問題と一致すること。

- (2) メタンは現在化学工業における基礎原料として重要な位置を占めており、その利用分野も益々拡大するものと認められること。
- (3) メタンの高温、加圧条件下での爆発限界の解明が単に都市ガス工業における工程の安全化に役立つだけでなく、広くメタン利用工業全般の安全に寄与するものと考えられること。

などの理由もあり、当所におけるガス、蒸気の爆発特性に関する研究の一環として、これを取上げ実験を行なうことにしたものである。

## 2. 目 的

天然ガスの組成は、採取場所その他により若干の差異がみとめられるが、おおむねメタンが主成分であり、その爆発範囲は、5.3%~14.0%程度とされており、この値は、常温、常圧における値である。

しかしながらメタンを化学工業で取り扱う場合には、問題は必ずしも常温常圧下におけるような単純なものでなく、たとえば、前記のような天然ガスを変成して都市ガスの稀積ガスとして用いようとする場合を取っても、変成効率をあげるために高温、加圧下においてメタンを処理することが必要である。

メタンに関する研究は、多数の研究者により古くから行なわれており、過去の研究結果から解明されている主要な点をあげるとつぎのとおりである。

- (1) 常圧のもとで温度をあげると、温度の上昇にとともに、上限値はひろがって行くが、下限値は、ほとんどひろがりをみせていない。①
- (2) 常温のもとで圧力をあげると、上限値は、きわめて大きなひろがりをみせているが、これに反して下限値は、ほとんどひろがりをみせていない。②③
- (3) 減圧下における温度および圧力の影響については、温度の増加に伴い爆発限界が拡大しているが、減圧の影響については、異なった状態を示してお

り、加圧下におけるそれとは、同一のもとに論ぜられない。④⑤

(4) 高温、加圧下における爆発限界の値は、二三の研究者により報告されているが、いずれも推定された結果であり実測値ではない。⑥⑦

(5) 爆発限界の測定方法としては、火炎伝ばん方向によって差異があり、上向伝ばんによる値が最も大きなひろがりを見せており、またメタンの高温、加圧下における酸化反応については、反応開始の温度は、ほぼ500°Cと600°Cの間にあり、組成にほとんど関係せず、全圧に左右され圧力が高くなるほど、低温から反応が始まっている。⑧

すなわち、上記のごとく従来多くの研究が行なわれているが、これらはすべて、常温常圧下での爆発限界の測定、温度圧力いずれかが変化した場合あるいは加温下減圧状態の爆発限界におよぼす影響などについてそれぞれ行なわれたものであり、高温加圧下での実験例は見られない。

このため、たとえば現在問題となっているメタン変成時の操業条件（1例をあげると温度400°C、圧力10 kg/cm<sup>2</sup>）下における操業上の不安を解決するまでに至っていない。このことは、メタンを變成する場合に限らず、広く化学工業全般の懸案事項であり、メタンを高温、加圧下で取り扱う装置の操業安全を期することが、安全工学上の重要な問題となっているため、本実験の主要な目的をつぎのとおりとした。

- (1) メタン空気混合物の爆発限界について温度、圧力両条件の変化に伴う影響について測定を行なう。
- (2) 温度および圧力は、変成炉等の現実の装置の操業条件およびメタンの高温、加圧下における酸化反応を考慮し、温度は最高400°C、圧力は最高10 kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧）とする。
- (3) 下限界値については、温度および圧力によるいちじるしい影響がみられないことと実用工学的見地から測定を行わず、上限界値のみを測定する。
- (4) メタンの変成時には水蒸気をメタンの半量添加するが、このような不活性ガスが混入した変成原料ガスの高温加圧下における爆発上限界を測定し、変成工程の操業上の安全性を確認するとともに各種の不活性ガスがメタンの爆発限界に高温加圧下ではどのような影響を与えるかについて測定する。

### 3. 実験装置

今回の爆発限界測定においては高温しかも加圧下という条件が伴うため、従来当所で使用してきた常温、高压用の爆発限界測定装置は使用できないため新たに設計す

ることとし、各種文献を参照したうえ、特に東京工業試験所、橋口氏が酸化エチレンについて温度150°C、圧力6 kg/cm<sup>2</sup>の条件で爆発限界を測定した際に使用した装置を参考とし、最高温度400°C、初圧10 kg/cm<sup>2</sup>程度で使用しうることを条件として装置を設計製作した。すなわちこの爆発限界測定装置のフローシートは図1に示すとおりであって、その主要構成要素は、爆発容器、自動温度記録計、ブルドン管式圧力計、真空計、電気炉および炉温調節用スライダック、点火線電源用スライダック、電磁用セレン整流器、真空ポンプ、メタン、空気、窒素、炭酸ガスの各ポンプおよび圧力調整器、バルブ配管類である。

図-1 高温高压用爆発限界測定装置フローシートと構造図

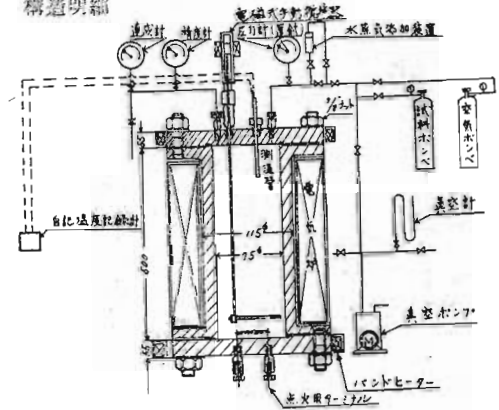
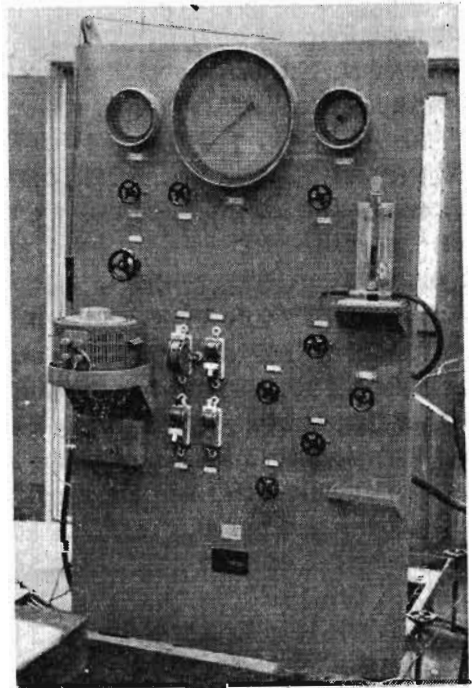
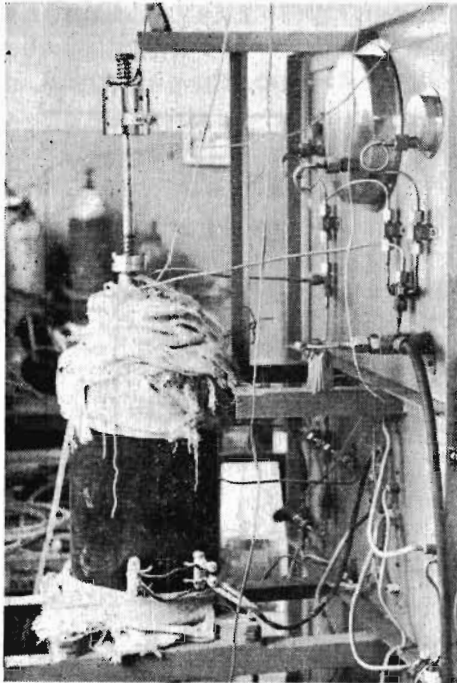


図-2 高温高压用爆発限測定装置 前面 操作盤



このうち自動温度記録計、真空ポンプ、各種ポンプ、点火線電源用スライダックをのぞき、図2.3に示すように、爆発容器と電気炉を中心に、バルブ、ゲージ、配管、配線等を一つの架台とパネル板にまとめ台車を取りつけて移動可能な装置とした。

図-3 高温高压用爆発限界測定装置  
裏面 電気炉付き本体



装置主要部分の仕様はつぎのとおりである。

(1) 爆発容器：図1に示すような構造でステンレス鋼製円筒形耐圧容器であって、内径75mm、肉厚20mmで上下両端に外径180mm、内径同径、肉厚45mmのフランジを溶接してあり、肉厚55mm、外径同径の蓋をフランジに埋めこんだ8本のボルト(7/8吋φ)ナットで締めつけて密閉する。

この容器は垂直に架台に取り付けるが、上蓋にはガス出入口、電磁攪拌用ガイド、測温管、受圧ヘッド取付口が設けてある。また下蓋には点火用電極が二本封じてある。容器内の密閉空間の長さは500mmで容積は約2ℓである。容器内部には手動式電磁攪拌装置があり、ステンレス鋼板製攪拌板をマグネットコイルの手動による上下運動を利用して上下せしめ、ガスの組成を均一にする。この攪拌板には中央に穴があり、測定時には管上方に釣り上げられ、火炎伝播のさまたげにならないようになっている。

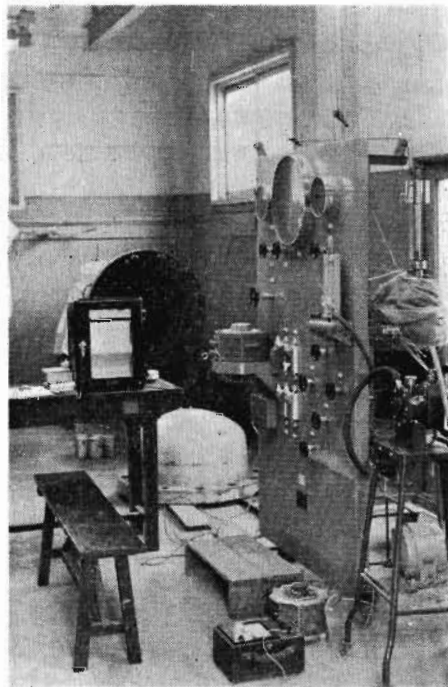
なおこの容器は今後の他の高压関係の実験を予想して500kg/cm<sup>2</sup>の水圧試験に耐えるものとした。

容器は外部から電気炉(200V 4kW、100V 2kWどちらでも切換使用可)より加温されるが、これだけでは温度分布が均一になりにくいので上下の蓋板にそれぞれ100W 1kWのバンドヒーターを取りつけ、これをアスベスト布で包み、できるだけ熱の放散を防止して炉内の温度分布の均一化をはかった。(図3)

(2) 圧力計：圧力計はガスの混合比を定めるための精度計(ブルドン管式径300mm、0~15kg/cm<sup>2</sup>、最小目盛0.1kg/cm<sup>2</sup>)と減圧状態をみる連成計(-1~15kg/cm<sup>2</sup>)、および爆発の有無を確認するための置針圧力計(0~100kg/cm<sup>2</sup>)を使用した。

(3) 温度測定装置：爆発容器の上蓋にステンレス鋼管製外径8mm、内径3mm、長さ150mmのものを取りつけ測温管とした。この保護管にAC熱電対をそう入し、自記温度記録計(1点ペン書き、記録紙のおくり早さ1mm/毎分、測定範囲0~1400°C、最小目盛20°C)によって着火前のガス温度および着火時の温度変化を記録した。(図4)

図-4 操作盤(右側)と自記温度記録計(左側)



なお、所定の温度に昇温する場合、爆発容器の上、中、下部ではかなり温度のバラつきがみられるため、圧力ヘッド用開口部に、点火線にまで達する長い保護管をそう入して容器内各部の温度を測定し、各部が所定の温度に達した後、この保護管を取除き固定の測温管に切り換えて使用した。

(4) 点火装置：容器下蓋に封入された2本の電極間に

ニクロム線 (#23, 間隔28mm) を取りつけ、電圧20V, 電流10Aの交流電源により3秒以内で赤熱して着火源とした。(通電時間3~4秒)

#### 4. 試料

(1) メタンガスは市販の6000ℓ入ポンベのものを2本使用したが、この2本のポンベ中のメタンガスの分析結果は表-1に示す通りであって、いずれもメタン97%以上のものである。

表-1 メタンガスの分析結果

ボンベ番号	No. 1	No. 2
CH <sub>4</sub>	97.06	98.39
N <sub>2</sub>	1.91	1.01
O <sub>2</sub>	0.43	0.20
CO <sub>2</sub>	0.60	0.40
比重 (空気=1)	0.570	0.563

注: CO<sub>2</sub> はヘンペル, 他はガスクロマトグラフによる。

(2) 空気, 窒素および炭酸ガスは市販のポンベ入りのものをそのまま使用した。

#### 5. 実験方法

今回の実験ではガスの混合と爆発を同一容器で行なったわけで図1により順を追って説明すると、爆発容器内の各部の温度が所定の温度で、温度差が1目盛(20°C)以内になったならば密閉して真空にする。真空計の読みで2mmHg以下にまで減圧したことを確認してから空気を常圧まで送入する。その後メタン, 空気, 不活性ガスをそれぞれの濃度を精度計の目盛できめた圧力だけ送り(常圧の空気量も含める), 電磁コイルを約1分間上下して攪拌混合させる。

この場合, 9 kg/cm<sup>2</sup>以下の初圧で爆発の有無を測定する際は, すべての総圧を9 kg/cm<sup>2</sup>として混合ガスを作った。すなわち精度計の目盛が0.1 kg/cm<sup>2</sup> 刻みになっているので, 真空→9 kg/cm<sup>2</sup>では100目盛となり, 1目盛1%の100分比で濃度をきめられるからである。

したがって濃度の最少差は1%である。また初圧10 kg/cm<sup>2</sup>の試験ガスを作る場合は10 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力でガス相互の目盛比が100分比になるような圧力を計算によって選び, 過剰圧力は放出した。

攪拌回数, 混合濃度の適否等については予め干渉計, 酸素分析計, ガスクロマトグラフなどによりチェックした。

所定の初圧の混合ガスができたならば, 連成計および

精度計付属のバルブその他一切の配管系統を閉じ, 置式式圧力計はそのままとし, 点火源のスイッチを入れ4秒間通電する。

置針式圧力計の針のふれ, 温度記録計に表われる温度変化によって爆発の有無を確認する。

通電時間内に爆発が認められた場合は, 爆発限界内(yes ○)と見なし, 通電終了後に爆発が生じた場合は(点火おくれ●), 爆発が全く認められない場合は爆発限界外(No ●)とした。

1回の試験が終了すると爆発容器内の燃焼または未燃焼ガスを真空ポンプで排出し, 爆発後の場合は容器温度が所定の温度になるまで自然放冷してからつぎの爆発試験を行なう。

点火おくれのある濃度や限界附近と思われる濃度については同一濃度, 圧力で繰返し試験を行なって確認する。

300~400°Cという高温では昇温まで数時間を要し, また所定温度に達した後に温度を変える場合は非常に時間を必要とするため, 1日1温度点で実験を行なった。

このようにして所定の温度における圧力と爆発限界濃度の関係を求めたわけで, 温度は常温, 100°C, 200°C, 300°C, 350°C, 400°Cの段階に分けて行なった。

不活性ガスを添加する実験では $\frac{\text{不活性ガス}}{\text{メタン}} \geq 1$ の量比の場合は350°C, 10 kg/cm<sup>2</sup>の条件のみで実施した。

なお400°C付近の温度で実験を行なう場合に限って混合ガス生成後の干渉計によるガス分析の結果と精度計の

表-2 メタン-空気混合ガス(50%)の組成変化  
温度400~430°C

a. 10 kg/cm<sup>2</sup>

組成%	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
試料番号						
No. 1	1.0	9.4	0.4	3.1	45.5	40.6
No. 2	4.4	1.3	1.9	3.4	45.5	43.5
No. 3	4.9	1.7	0.6	2.6	47.3	42.9

b. 5 kg/cm<sup>2</sup>

組成%	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
試料番号						
No. 4	0.9	9.7	0.1	3.3	47.1	38.9
No. 5	2.0	7.5	0.2	2.7	47.9	39.7
No. 6	3.0	5.6	0.2	2.7	48.1	40.4

注(1) No. 1, No. 4 原料ガスを爆発容器に充填後1分間攪拌後直ぐ採取

No. 2, No. 5 同上攪拌後5分間放置後採取

No. 3, No. 6 同上攪拌後10分間放置後採取

(2) ガスクロマトグラフ定性分析の結果 C<sub>2</sub> 以上の炭化水素は検出されず。

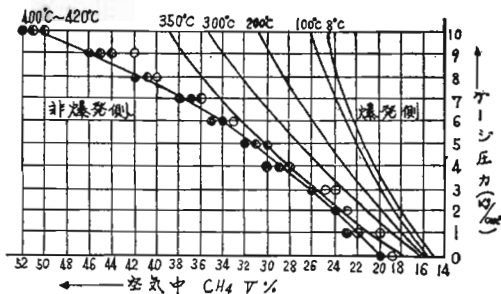
読みによる濃度とに差異が生じ、しかも時間とともに変化することが認められ、メタンが緩慢な酸化分解を受けているものと推定されたのでガス混合後の時間と組成変化の関係をチェックした。すなわち、それぞれ 10 kg/cm<sup>2</sup>, 2 kg/cm<sup>2</sup>の加圧下で1分間攪拌後、(1)直後、(2)5分後、(3)10分後の3段階に分け、各試料ガスをガスクロマトグラフおよびヘンベルで分析した結果、表2のようなガス組成のとおり、時間の経過とともに酸素量が減少することが判明したので400°Cにおける実験では組成変化がまだ起らない攪拌直後に点火することとした。

## 6. 実験結果

### (1) メタンの爆発上限界と温度圧力の関係

常温、100°C、200°C、300°C、350°C、400°Cの各温度条件におけるメタンの爆発上限界濃度と初圧(0~10 kg/cm<sup>2</sup>ゲージ圧)の関係を測定したところ図5のような圧力-濃度関係図が得られた。すなわち

図-5 メタンの爆発上限界と温度圧力の関係 (その1)



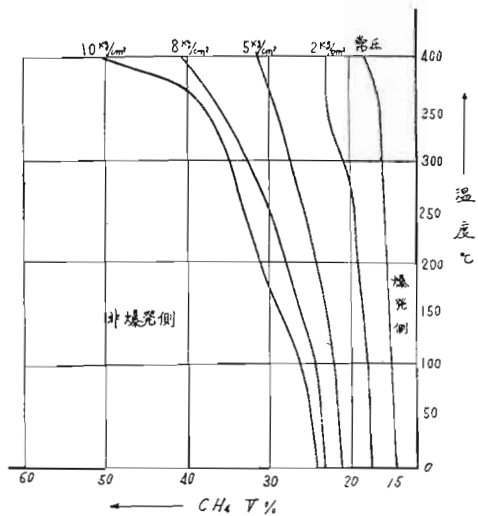
常温	: 15~24%	9%拡大	0 → 10 kg/cm <sup>2</sup>
100°C	: 15~26%	11%拡大	〃
200°C	: 16~31%	15%拡大	〃
300°C	: 16~35%	19%拡大	〃
350°C	: 17~38%	21%拡大	〃
400°C	: 19~51%	32%拡大	〃

のようになり、圧力の上昇とともに爆発上限界は拡大するが、温度の上昇によって大きな影響を受け、温度、圧力がともに高くなると加速度的に爆発限界が拡大することが分った。

なおこの結果を常圧、2 kg/cm<sup>2</sup>, 5 kg/cm<sup>2</sup>, 8 kg/cm<sup>2</sup>, 10 kg/cm<sup>2</sup>の加圧下におけるメタン濃度-温度関係図として示すと図6のようになる。すなわち

常 圧	: 15~19%	4%拡大	常温→400°C
2 kg/cm <sup>2</sup>	: 17~23%	6%拡大	〃
5 kg/cm <sup>2</sup>	: 21~31%	10%拡大	〃
8 kg/cm <sup>2</sup>	: 23~41%	18%拡大	〃

図-6 メタンの爆発上限界と温度圧力の関係 (その2)



10 kg/cm<sup>2</sup>: 24~51% 27%拡大 〃

であって、350°C、5 kg/cm<sup>2</sup>を超えると急激に爆発限界が拡大する。特に400°C付近の温度では圧力の影響が非常に大きくなることが分る。

### (2) メタン+不活性ガス(混合比 1:0.5)の爆発上限界と温度圧力の関係

前記研究目的で述べたように、メタンの変成には水蒸気をメタンの半量混入しこれに空気を2.5倍加えたものを原料ガスとして変成炉に送入するのであるが、送入前に予圧、予熱するので、その際の爆発危険性の有無を確認する必要がある、そのため、メタン+水蒸気(1:0.5)の混合ガスの爆発上限界と温度圧力の関係を測定することとしたが、水蒸気を添加混合せしめるには装置の改造など問題があるので、先ず同じ不活性ガスである窒素および炭酸ガスの水蒸気の代用として使用し、これらの不活性ガスが混合したメタンの爆発上限界を前記の条件と同じ条件において測定した。混合ガスは窒素の場合はあらかじめ1:0.5の比率で混合容器にて調整し、これをボンベに充填して用いた。また炭酸ガスは直接分圧により爆発容器内で混合した。

#### (1) 窒素

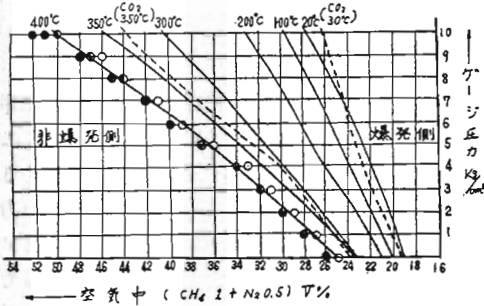
メタン+窒素(1:0.5)混合ガスの常温、100°C、200°C、300°C、350°C、400°C各温度における爆発上限界濃度と圧力の関係を測定したところ、図7のような結果を得た。この結果によるとこの混合ガスの爆発上限界が温度圧力によって受ける影響の状態はメタンの場合とあまり変わらないで、

常温	: 19~28%	9%拡大	0 → 10 kg/cm <sup>2</sup>
100°C	: 20~29%	9%拡大	〃

200°C	: 21~33%	12%拡大	//
300°C	: 23~40%	17%拡大	//
350°C	: 23~45%	22%拡大	//
400°C	: 25~50%	25%拡大	//

ようになるが、400°C 10kg/cm<sup>2</sup> 付近での爆発上限界の拡大傾向はメタンの場合よりやや少ないが、これは不活性ガスの効果が影響しているものと思われる。

図-7 メタン+不活性ガス (1:0.5) の爆発上限界と温度圧力の関係



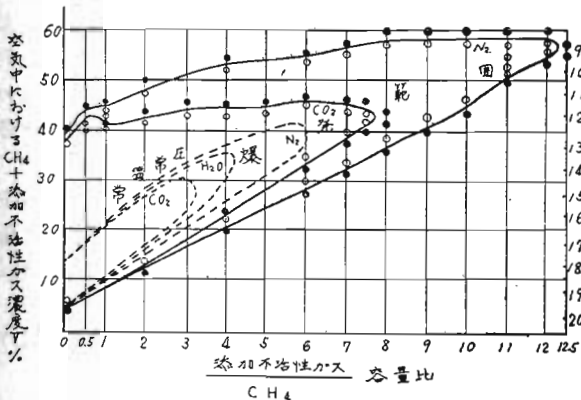
(2) 炭酸ガス

窒素の場合と同様炭酸ガスを使用して常温 (30°C)、350°C の各温度における混合ガスの爆発上限界濃度と圧力の関係を測定したが、その結果は図7の破線のような曲線で示される。これによると爆発上限界の温度圧力による影響の受け方は窒素のそれに比較してあまり変わらないが、1%程度濃度が低いようである。文献に知られているように不活性ガスの混入量が少ない場合は不活性ガスの種類によっては爆発限界はほとんど変化しない (常温常圧) という傾向が加圧下高温という条件においてもほぼ同じであることが分った。

(3) 高温加圧下における空気-メタン-不活性ガス三成分の爆発範囲

図-8 メタンの爆発範囲と不活性ガスの添加量の関係

注: (1)実線は350°C, 10kg/cm<sup>2</sup>におけるもの  
(2)点線は文献による常温常圧におけるもの



メタン+不活性ガスの色々の混合ガスの爆発範囲については常温常圧下の測定記録は文献により知られているが、高温加圧下におけるそれについては知られていないので、350°C, 10kg/cm<sup>2</sup>の条件で窒素および炭酸ガスを使用し、 $\frac{\text{不活性ガス}}{\text{メタン}}$ 比を色々変えた混合ガスについてそれぞれの爆発限界を測定し、三成分間の爆発範囲として示すと図8, 図9のようになる。

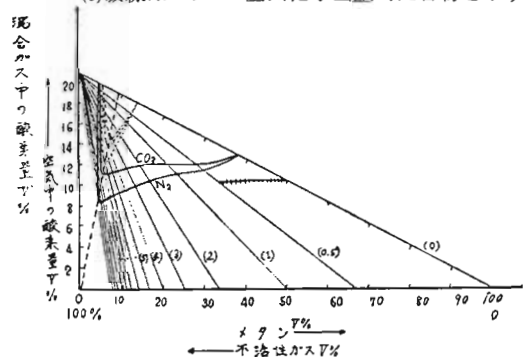
図8は横軸に $\frac{\text{不活性ガス}}{\text{メタン}}$ 比を縦軸にメタン+不活性ガスの濃度を取り、爆発限界の濃度-容量比点を結んで爆発範囲を示したもので曲線の内側が爆発範囲、外側が爆発範囲外である。この図で実線内が350°C, 10kg/cm<sup>2</sup>場合、点線内が常温常圧 (文献による) の場合の爆発範囲で、窒素と炭酸ガスをそれぞれ別々の曲線で示している。

これによるとメタン+窒素混合ガスの爆発可能な最高濃度は58%であって、この場合の爆発可能な最低酸素量は9%以下であるから、常温常圧時のそれに比較するとかなり少ない酸素量で爆発し得るのである。また爆発可能な $\frac{\text{窒素}}{\text{メタン}}$ 比は12まで拡大しており、常温常圧時の比=6のほぼ倍に当る。すなわち10kg/cm<sup>2</sup>, 350°Cの条件下では常温常圧時の倍以上の不活性ガスで稀釈せねば爆発性を失わせることができないわけである。

つぎに同様な条件下におけるメタン+炭酸ガスの爆発可能な最高濃度は46%であって、この場合の爆発可能な最低酸素量は11%を少し上回る量で、窒素の場合と同様

図-9 メタン-空気-不活性ガスの三成分と爆発範囲の関係

- 注: (1)実線の曲線内は350°C, 10kg/cm<sup>2</sup>における爆発範囲を示す。  
(2)点線の曲線内は文献による常温常圧における爆発範囲で外側よりN<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>で稀釈したものを示す。  
(3)細線に付した( )内の数字は $\frac{\text{不活性ガス}}{\text{メタン}}$ の量比を示す。  
(4)は400°C 10kg/cm<sup>2</sup>におけるN<sub>2</sub>添加の爆発上限界を示す。  
(5)破線はメタン-空気化学当量の混合物を示す。



に常温常圧時のそれに比較するとかなり少ない酸素量で爆発し得るわけである。また爆発可能な炭酸ガス/メタン比は7.5で常温常圧時の比3.25のはば倍であり、窒素の場合と同様な傾向を示している。

また図9は前記実験結果を空気、不活性ガス、メタンの三成分を不等辺直角三角形で示し、三成分と爆発範囲の関係を示したものである。空気100%とメタン不活性ガス間の任意の比率の点を結んだ細線が空気中のある比率で混合したメタン+不活性ガスの0~100%の濃度線となる。したがって前図に示した各不活性ガス/メタン比における爆発限界点をこの細線にもとめてむすべば図中の曲線のような爆発限界線が得られる。

なお不活性ガス100%の点とメタン-空気線のメタン9.5%を結ぶ破線は、メタン-酸素の化学量論的混合物の線である。

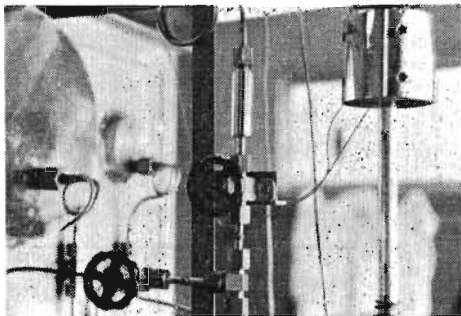
この図によると常温常圧時の爆発範囲(点線内)と350°C、10kg/cm<sup>2</sup>におけるそれとでは大きな相違があり、高温加圧時では非常に拡大していることが分るし、特に上限界はその傾向が大きい。

また400°C、10kg/cm<sup>2</sup>では(---線で示す)350°Cの場合と同様、不活性ガスの混入量の増加に従って化学当量線に向って爆発限界が狭まらる傾向が認められる。

#### (4) 不活性ガスに水蒸気を使用することについて

これまでの実験結果および文献から、水蒸気を不活性ガスとしてメタンに混合した場合の高温加圧下における爆発範囲は窒素と炭酸ガスの丁度中間になるものと推定され、また $\frac{\text{水蒸気}}{\text{メタン}}=0.5$ 程度の混合比では他の不活性ガスの場合とほとんど同じような爆発限界を示すものと考えられたが、高温加圧下におけるそれに関するデータは知られていないので、装置を一部改造して実験することにした。すなわち図10に示すとおり、爆発容器へのガス送入配管にバイパスを設け、その途中に内容積約10Cの水タンクを取りつけ、あらかじめ計算量の水を注射器で入れ、最初に空気をバイパスを通して水とともに送入しついでガスを所定圧力まで入れる方法により実験し

図-10 水蒸気添加用水槽(中央)と  
手動式電磁コイル(右側)



た。しかし、バルブ、ゲージ類への配管、攪拌用ガイドなどの温度が容器本体よりもはるかに低いため、容器内に吹きこまれて水蒸気となったものがこれら低温部で凝縮する結果となり、計算量の倍量を使用しても一定の結果が得られず、1回ごとに異なるようなバラツキを示したので、この装置を使用して一定濃度に水蒸気を添加することが不可能であることが分ったため、不活性ガスとして水蒸気を使用する爆発限界の測定は中止した。なお今後液体の爆発限界測定装置を設計した場合にこれを利用すれば測定可能と思われる。

## 7. 総 括

(1) メタンの爆発上限界は高温加圧下においては非常に大きな影響を受け、圧力温度の上昇とともに急速に拡大し、400°C、10kg/cm<sup>2</sup>の条件では51%まで達する。

(2) メタンは空気と混合した場合、常圧付近の圧力では500~600°Cの高温で緩慢な酸化分解を起すことが知られているが10kg/cm<sup>2</sup>付近まで加圧すると400°Cでも酸化分解を起す。しかし350°Cまでの温度では加圧しても分解は認められない。

(3) メタンに不活性ガスを加えた場合、不活性ガス量がメタンの0.5倍以下であれば、高温加圧下であっても、不活性ガスの種類によってその混合ガスの爆発限界には大きな差異が認められない。

(4) メタン1に対し不活性ガス0.5を混合したガスは、メタン単独の場合と同様に高温加圧下では爆発上限界がいちじるしく拡大し、400°C、10kg/cm<sup>2</sup>においては50%に達する。したがって変成に使用するガス濃度は37.5%含有のものであるから、400°C、10kg/cm<sup>2</sup>の条件では爆発限界内のガスといえる。

すなわち400°Cでは5kg/cm<sup>2</sup>以上の加圧で、350°Cでは6kg/cm<sup>2</sup>の加圧で爆発限界に入ることになるが、この測定条件は実際の操業条件と比較して火炎の上方伝播、ニクロム線による点火、ガスの静止というきわめて苛酷であり、この結果から直ちに予圧、予熱の条件を安全限度内に定める必要があるかどうかは疑問である。ただ操業過程において350°C、6kg/cm<sup>2</sup>以上の条件で、実験条件と同じ状態ならば、爆発の生ずる可能性もあるわけで、このような状態にならぬよう操業面に十分な考慮を払わねばならない。

(5) 350°C、10kg/cm<sup>2</sup>の高温加圧下ではメタンが空气中で爆発性を失うまでに必要とする稀釈不活性ガス量は、窒素ではメタンの12.5倍以上、炭酸ガスでは8倍以上であって、常温常圧の稀釈量の倍以上を必要とする。この場合爆発可能な最低酸素量はそれぞれ、9%、11.5%である。

(6) 高温で加圧下という条件が伴う工程で可燃性ガスを取扱う場合は予想以上の爆発危険性をもつことが分かったので、メタンをはじめ各種の可燃性ガスについてはこのような条件下で取扱う際はその爆発性を十分に測定把握して操業上の安全を確保することが重要と認められる。

## 8. 結 語

今回の実験では装置の構造や特性上、温度の設定、濃度の決め方などに限界があり、精密な実験結果は期待できなかったが、密閉でガスが静止し、ニクロム線による点火で火炎の上方伝播というきわめて苛酷な条件で爆発限界も非常に拡大するような方法で実験を行なったため、爆発限界を定めて安全操業上の資料とするには一応所期の目的を達成できたものと考えられる。なおガスが流動したり、点火源の種類を変えたり、火炎の下方伝播を行なわせるような場合は爆発限界にかなり異なる結果が出るものと思われ、今後検討の余地がある。

なお、終りに本研究の実施に当り、東京ガス株式会社総合研究所よりガス分析その他に御協力を得たことを記して感謝の意を表す。

## 文 献

① H. F. Coward and G. W. Jones : U. S. Bur. of mines Bull., 503, 43 (1952)

② G. W. Jones, R. E. Kennedy and I. Spolan : U. S. Bur. of mines Rept. Invest., 4557, Fig. 4 (1949)

③ A. E. Dunstan, A. W. Nash, B. T. Brooks and H. Tiger : The Science of Petroleum, 4, 2888 ~ 2889 (1938)

④ 望月昌 : メタンの可燃限界におよぼす組成、圧力、温度の影響 : 工業火薬協会誌, 22, 1, 11 (1961)

⑤ H. F. Coward and G. W. Jones : U. S. Bur. of mines Bull., 503, 42 (1952)

⑥ 北川浩・西山栄 : 炭鉱ガスの低温液化精溜装置, ケミカル・エンジ, 4, 24 (1958)

⑦ B. Lewis and G. von Elbe : Combustion Flames and Explosions of Gases, 187 (1951)

⑧ 国府三郎 : メタンおよび関連低分子炭化水素利用に対する工業物理化学的研究, 高圧ガス協会誌, 26, 3, 101 (1962)

⑨ 橋口幸雄 : 酸化エチレン-不活性気体系の爆発限界, 安全工学, 1, 2, 89 (1962)

⑩ H. F. Coward and G. W. Jones : U. S. Bur. of mines Bull., 503, 7 (1952)

⑪ H. F. Coward and G. W. Jones : *ibid.*, 503, 47 ~ 49 (1952)



- a) It is suitable to use wire nets of over 20# wire. and the nets of 13mm meshes.
- b) It must wrap the other by the 10cm—15cm breadth and at the wrapped part it must be banded alternately "Chidori" at intervals of 50cm~60cm.
2. Level preventing wire nets in the job sites;  
It must be set every two floor by the ways mentioned in the article 1.
3. Preventing canvas;  
As strong a canvas of vynilon or trayon as a wire net must be used.
4. Asagao ;  
It must keep the angle between the level 20~30 degrees and need to be used thicker timber plates than 1.5cm.

## Influences of Temperature and pressure on the Inflammability Limits of Methane

by. N. Taguchi  
H. Turumi  
M. Naitō

Influences of temperature and pressure to the upper inflammability limit of methane are studied.

Experiments to establish the upper limit in the temperature range from room temperature to 400°C and pressure range from atmospheric to 10 atm, show that the upper limit is raised with rise of temperature and pressure, and is 51 per cent by volume at maximum temperature with maximum pressure.

On the other hand, influences of added inert gas on the inflammability range of methane under elevated temperature and pressure are also studied.

The results show that the minimum volume of inert gas to added for noninflammabilizing methane and air mixtures at 350°C with 10 atm, is about two times at normal condition.