

産業安全研究所技術資料

TECHNICAL NOTE OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1976

プロパン空気系混合ガスの実験的最大のセーフ・
ギャップの温度依存性に関する研究

鶴見 平三郎

プロパン-空気系混合ガスの実験的最大のセーフ・ギャップの温度依存性に関する研究

鶴 見 平 三 郎*

1. ま え が き

セーフ・ギャップの温度に対する依存性については、測定容器の内部にみたされたガスおよび蒸気の温度、測定容器を囲ぎょうするその温度すなわち雰囲気温度、容器自体の温度特にギャップ部分を構成するフランジの温度あるいは、内部のガスおよび蒸気の燃焼にともなう燃焼生成物の温度に影響される。

K. H. Grobleben¹⁾ は、 CH_4 -空気系の混合ガスを用いて測定容器内で燃焼させた場合の燃焼生成物の温度およびエンタルピを測定しているが、必ずしも実験的最大のセーフ・ギャップ (以下 M. E. S. G. という) は、燃焼生成物の温度またはエンタルピが最大値をしめす濃度においてあらわれていない。すなわち CH_4 8.7 vol % (以下%といい、特記のない場合においてはいずれも空気系の混合ガスをしめす) においてあらわれており、この濃度は、燃焼生成物の温度またはエンタルピが最大値をしめす濃度よりも希薄な濃度である。

測定容器内部のガスまたは蒸気そのものを予熱することによって着火し、温度の影響を実験または算定した研究者としては、H. Phillips²⁾ および K. Nabert³⁾ の両氏があげられるが、後者の研究は、均一に容器を加温しなければならないという実験技術上の制約から内容積 15 ml の小型の測定容器を用いたものである。

すなわち K. Nabert は、 CH_4 、 $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ 、 C_2H_4 および H_2 について 293°K より 535°K までについて実測して、 H_2 以外については、セーフ・ギャップの温度による依存性がほぼ直線関係であることを見出している。ただし H_2 については、ある程度のバラツキが報告されている。

また同氏は、各実測温度における外部容器に対する点火確率を求めており、 H_2 および C_2H_4 について、直線関係で、点火確率を近似している。

さきに掲げた S. M. R. E.⁴⁾ の H. Phillips は、文献値を用いて CH_4 の M. E. S. G. に対する温度の影響

を推定し、300°K から 500°K にわたり直線関係であると報告している。

これまで述べて来た内容はセーフ・ギャップの温度に対する依存性に関して研究を行なっている英国および西独⁵⁾ における研究の全体のすがたであるが、筆者が行なったこの研究においては、内容積 8,000 ml の標準容器を用いて研究を行なうこととし、これらの各国のデータと比較対照を行なうこととした。

このことは、現実の化学工場の危険場所の様相にてらしても、極めて必要なことであり、また基礎工学的にみても有用である。

対象とした燃料は、現下最も取扱われる頻度の多い C_3H_8 を取りあげることとし、プロパンのセーフ・ギャップの温度依存性については、いまだ各国のデータにみられないものである。

2. 実 験

2.1 実験装置

図1に掲げた実験装置を製作し、研究はこの装置を用いることによって行なった。装置はガス混合装置部、加熱装置部、圧力計測装置部およびこの研究の主体となるセーフ・ギャップ測定部に大別される。

2.1.1 セーフ・ギャップ測定部

この測定部は、内外二つの容器部からなり、内部の容器の内容積は、8,000 ml であり、上部と下部とに分けられ、そのフランジの長さは 25.0 mm である。材質は、SUS 304 からなり、その形状は、球状であり、中心で点火することにより火炎の3次元の伝播が均等にできる如く設計してある。

フランジ間のギャップは、球状容器下半部に連結されているシャフト部に取りつけた2個のダイヤルインジケータからの出力を計測することによって測定するものであり、その精度 $\pm 5 \times 10^{-3}$ mm である。また、フランジの上下面は、スリ合せにより完全な精密加工されていて、部分的なギャップの差異がないようになっており、その状態は、上記のとおり2個のダイヤル

* 化学研究部

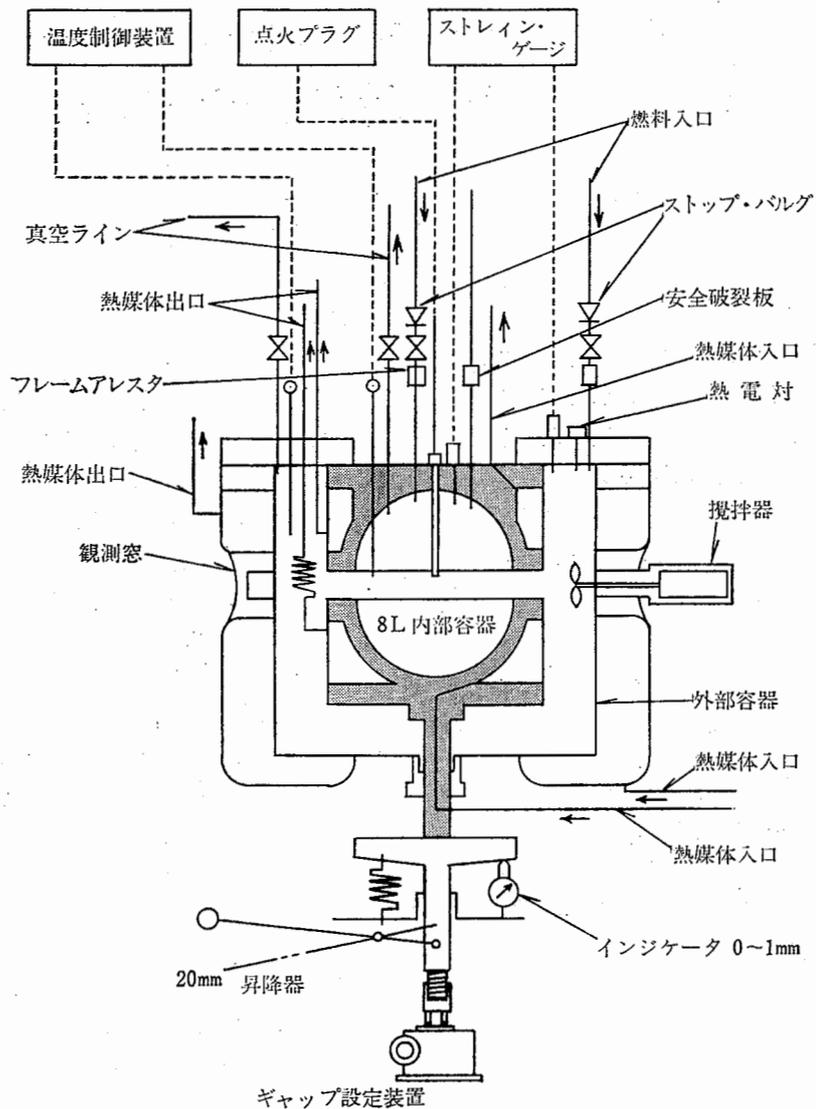


図1 セーフ・ギャップ測定装置スケルトン

インジケータにより絶えずモニターされている。

これらの詳細を図示したものが、前掲の図1であり、内部容器のフランジの外縁と外部ガス室の内壁までの距離は、61mmであり、壁により外部容器内のガスがじょう乱され点火されるという壁による影響⁶⁾が全くないように設計したものである。

2.1.2 ガス混合装置

プロパン-空気系混合ガスは、高圧ガス混合容器内に貯えることによって、一測定値における試料ガスの成分濃度の相違から来る誤差をさけた。なお、試料ガスの調整法は、精密連成計(精度 $\pm 0.5 \times 10^{-2} \text{ kg/cm}^2$)を用いて分圧法によって行ない、完全に均質な状態になるまで約3時間そのまま放置した。濃度のチェックは、干渉計を用い、その精度 $\pm 1 \times 10^{-2} \%$ である。

2.1.3 加熱装置部

内外の容器中の試料ガスの温度ならびに容器フランジの温度を完全に均一にするため、ヒータによる直接加熱をさけ、熱媒体を用い、内外の容器中の試料ガスの温度差がないように自動制御を行った。自動制御計器の精度は、設定温度に対して $\pm 0.2\%$ である。

2.1.4 圧力計測装置

内部容器中の爆発の可否および外部容器に対する火炎伝ばの状況をモニターするために、ストレインゲージを用い、その圧力上昇曲線を電磁オシログラフおよびメモリスコープを用い記録した。なお内部容器中の試料ガスに対する点火は、火花放電法による中心点火であり、二次電圧 15,000 V, 20 mA のネオン・トランスとイグニッションプラグを用いた。

上記の装置の写真を掲げると写真1のとおりであり、右側はセーフ・ギャップ測定部であり、左側は加熱装置部である。



写真1 実験装置の外観

2.2 実験方法

セーフ・ギャップの測定方法には、鶴見⁷⁾の報文にしめすとおり二つの方法があり、この研究では、内外の容器中の試料ガスの濃度は、同一のものを用いた。

2.2.1 試料ガスの種類および濃度

試料ガスは、プロパン-空気等の混合ガスを用い、その濃度は、IEC⁸⁾の報文により4.20%とした。使用したプロパンの純度は、分析の結果その成分は、99.6% C₃H₈ および残りは C₂H₆ である。

2.2.2 ギャップ

ギャップの設定方法は、ダイヤル・インジケータでモニターしながら、油圧ギヤで内部容器の接合部のギャップを微動調整し、さらにバックラッシュによる誤差を防ぐ意味で一定方向で設定した。ギャップのインクリメントは、10⁻²mm である。

2.2.3 実験回数

各国の研究者の報文および「工場電気設備防爆指針⁹⁾」にもとづき、1測定点当り15回行なった。火炎伝ばの確認は前節に既述したとおり、電気信号により計器に記録された結果から行った。

3. 研究結果

研究は、0kg/cm²(G)において試料ガスの温度を変化させることにより行われ、各温度条件下におけるM. E. S. G. を測定するとともに、これに影響を及ぼす

試料ガスの発生圧力等の挙動を実測したものである。試料ガスの初期温度は、299°K、313°K、353°K、393°K、433°K および 473°K の6点であり、この研究の結果を各項目別に取りまとめると以下に記載しておりである。

3.1 点火相対度数

内部の容器内の火炎により、外部の容器の試料ガス

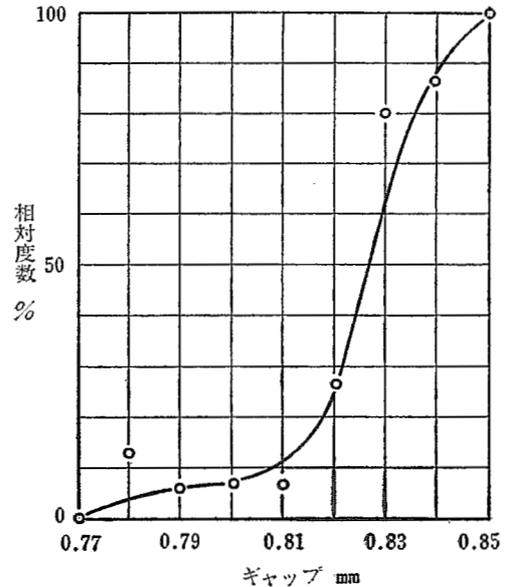


図2 混合ガスの爆発前の温度393°Kを用いた場合の点火相対度数曲線

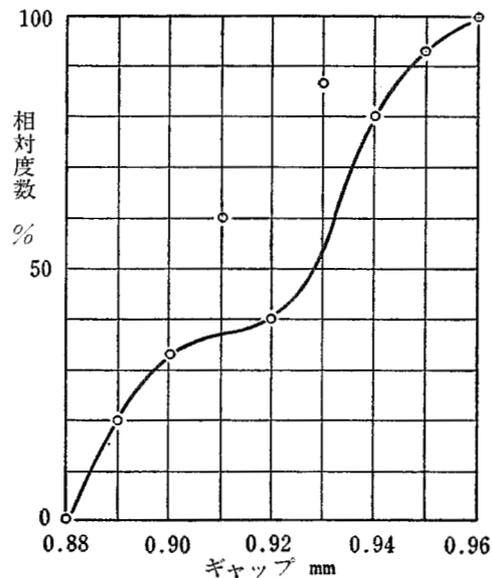


図3 混合ガスの爆発前の温度299°Kを用いた場合の点火相対度数曲線

表 1 各温度における M. E. S. G. 実測データ (その 1)

299°K (実温)		313°K		353°K	
ギャップ (mm)	火炎伝ばの状況	ギャップ (mm)	火炎伝ばの状況	ギャップ (mm)	火炎伝ばの状況
0.96	15 I	0.90	1 I	0.87	1 I
0.95	1N 14 I	0.88	1 I	0.86	4N 1 I
0.94	3N 12 I	0.87	1 I	0.85	11N 1 I
0.93	2N 13 I	0.86	4N 1 I	0.84	5N 1 I
0.92	9N 6 I	0.85	1N 1 I	0.83	6N 1 I
0.91	6N 9 I	0.84	1N 1 I	0.82	15N (M. E. S. G.)
0.90	10N 5 I	0.83	3N 1 I		
0.89	12N 3 I	0.82	15N (M. E. S. G.)		
0.88	15N (M. E. S. G.)				

(注) I = 火炎伝ば
N = 非火炎伝ば

表 2 各温度における M. E. S. G. 実測データ (その 2)

393°K		433°K		473°K	
ギャップ (mm)	火炎伝ばの状況	ギャップ (mm)	火炎伝ばの状況	ギャップ (mm)	火炎伝ばの状況
0.85	15 I	0.89	1 I	0.75	1 I
0.84	2N 13 I	0.85	1 I	0.74	1N 1 I
0.83	3N 12 I	0.84	1 I	0.73	4N 1 I
0.82	11N 4 I	0.83	3N 1 I	0.72	15N (M. E. S. G.)
0.81	14N 1 I	0.80	1 I		
0.80	14N 1 I	0.79	15N (M. E. S. G.)		
0.79	14N 1 I				
0.78	13N 2 I				
0.77	15N (M. E. S. G.)				

(注) I = 火炎伝ば
N = 非火炎伝ば

に点火波及する相対度数を求めることは、限定された数の実験結果から、統計的にセーフ・ギャップを算定するうえに意義が深いものであると Bruce¹⁰⁾ によって報告されている。

図 2 および図 3 は、393°K および 299°K における点火相対度数を実測した曲線である。

3.2 M. E. S. G.

299°K から 473°K までの M. E. S. G. を求め、温度のインクリメントは、313°K から 473°K までの間については、各 40°deg ごとの温度上昇であり、ギャップのインクリメントは、10⁻²mm である。実測値をしめ

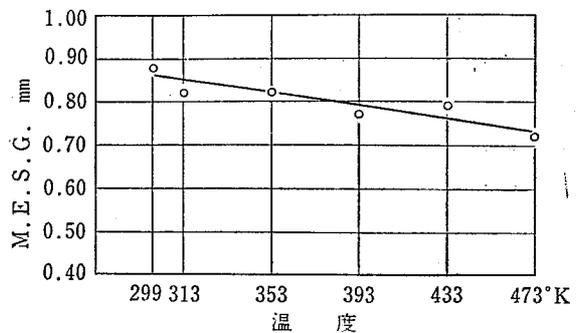


図 4 実験的的最大セーフ・ギャップ (M. E. S. G.) と初期温度との関係

すと表1および表2のとおりである。

図4は、前掲の表より求められた M. E. S. G. の温度による挙動を一つの図にとりまとめたものである。

3.3 爆発圧力

内外の容器には、熱電対およびストレインゲージ型圧力トランスジューサーが装着され、火炎伝ばをモニターした。熱電対は未燃ガスが発火し、温度上昇したか否かを記録するに止め、火炎伝ばの現象を以下に述べる圧力効果とともに二重にチェックするために用いたものにすぎないので燃焼最高温度の実測値については、ここではふれない。

図5は、内部容器および外部容器の爆発圧力をそれぞれ試料ガスの初期温度との関係においてプロットしたものである。

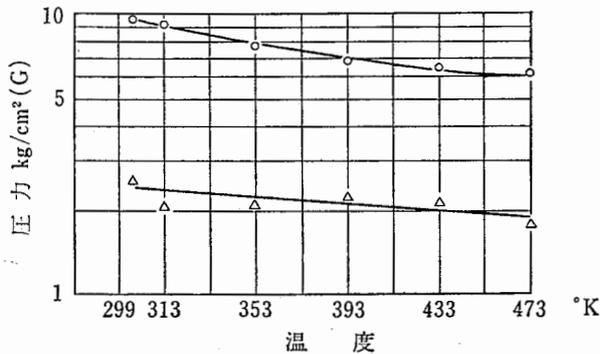


図5 初期温度と測定容器内の爆発圧力との関係
(注) ○=外部容器
△=内部容器

図6には上記実験における1例として、ギャップを M. E. S. G. +10⁻²mm としたときの圧力-時間曲線の

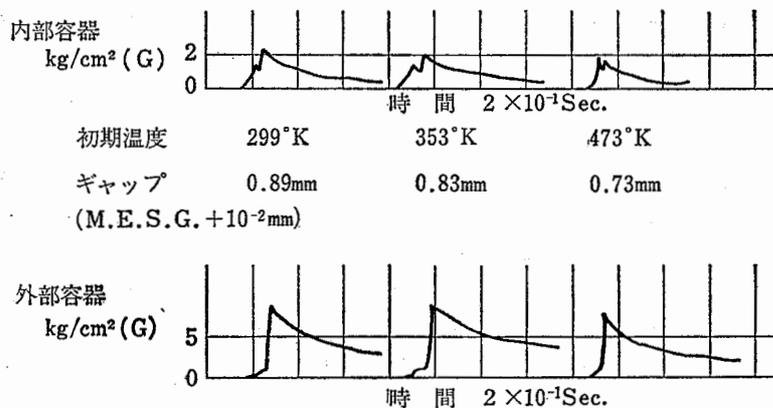


図6 各温度における圧力上昇曲線

プロファイルをしめす。内部容器のプロファイルにおいて2つの圧力ピークが見られる。

図7には2つの圧力ピークを、試料ガスの初期温度との関係においてしめた。

図8は、最高圧力到達時間 Δt と試料ガスの初期温度 T との関連を、 $\log \Delta t - 1/T$ の関係を用いてしめたものである。

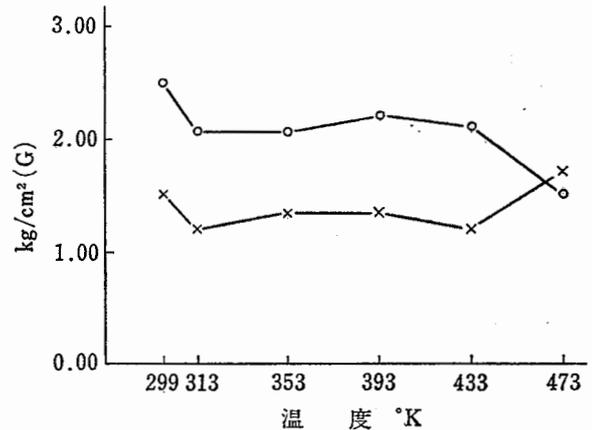


図7 各温度における内部容器内爆発圧力の挙動
(注) ×=第1圧力ピーク
○=第2圧力ピーク

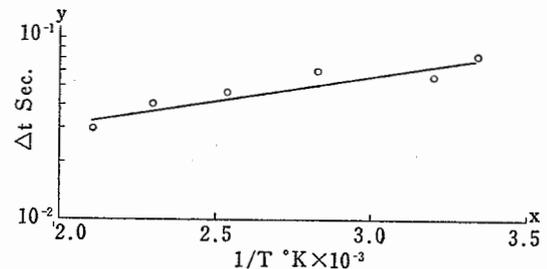


図8 1/T °K と最高圧力到達時間 Δt との関係

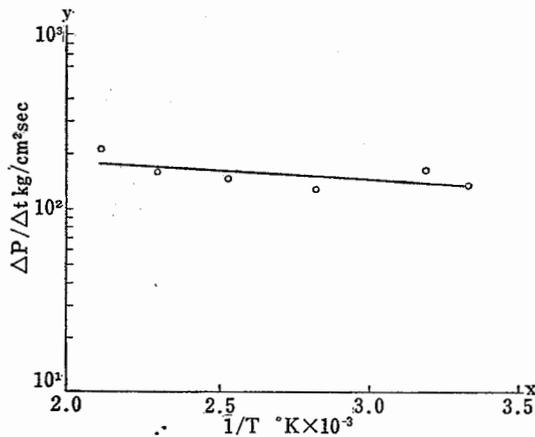


図9 1/T°K と外部容器内の昇圧速度 Δp/Δt との関係

図9は、平均昇圧速度 Δp/Δt と試料ガスの初期温度 T との関連を log Δp/Δt を縦軸に、1/T を横軸にとりプロットしたものである。

4. 考 察

プロパン-空気系の混合ガスの高温におけるセーフ・

ギャップの挙動を実験的にみた場合、つぎのことがいえる。

4.1 点火相対度数の温度依存性

299°K および 393°K における点火のシーケンスは、表3のとおりであり、実験回数による点火相対度数の変化は表4のとおりである。

このことから、点火相対度数の実験回数に対する依存性があきらかにしめされた。

4.2 M. E. S. G. の温度依存性

図4にしめすごとく、M. E. S. G. の温度依存性は、明らかであり、これらの実験結果を1次関数で近似すると次の実験式が得られた。

$$y = -0.7157 \cdot 10^{-3}x + 1.070$$

$$y : \text{M. E. S. G. } 10^{-2}\text{mm}$$

$$x : \text{温度 } ^\circ\text{K}$$

この実験式を用いて、プロパン-空気系混合ガス爆発等級1と2との境界温度および爆発等級2と3との境界温度を推定してみるとつぎのとおりである。

表3 各種温度における点火のシーケンス

温 度	ギャップ (×10 ⁻² mm)	実 験 結 果														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
299°K	96	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	95	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○	○	○	○
	94	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	●	○
	93	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	92	○	○	●	○	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
	91	○	●	●	●	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	90	●	○	●	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
	89	●	○	●	○	●	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○
	88	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○
393°K	85	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	84	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	83	○	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	82	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	81	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
	80	●	●	○	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○
	79	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	78	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	77	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○

(注) ● = 非火炎伝ば
○ = 火炎伝ば

表 4 実験回数による点火相対度数の変化

M. E. S. G. からの変位 ($\times 10^{-2}$ mm)	温度 (°K)	ギャップ ($\times 10^{-2}$ mm)	点火相対度数		
			5回まで	10回まで	15回まで
8	299	96	1.00	1.00	1.00
	393	85	1.00	1.00	1.00
7	299	95	1.00	1.00	0.93
	393	84	0.80	0.80	0.87
6	299	94	1.00	0.90	0.80
	393	83	0.60	0.70	0.80
5	299	93	1.00	0.90	0.87
	393	82	0.40	0.30	0.27
4	299	92	0.60	0.40	0.40
	393	81	0.00	0.10	0.07
3	299	91	0.40	0.60	0.60
	393	80	0.20	0.10	0.07
2	299	90	0.40	0.30	0.33
	393	79	0.00	0.10	0.07
1	299	89	0.40	0.30	0.20
	393	78	0.00	0.10	0.13
M. E. S. G.	299	88	0.00	0.00	0.00
	393	77	0.00	0.00	0.00

(注) 点火相対度数 = $\frac{\text{非火炎伝ばの回数}}{\text{全実験回数}}$

$$T_{1-2} = 657^{\circ}\text{K}, T_{2-3} = 937^{\circ}\text{K}$$

すなわち、プロパン-空気系混合ガスのセーフ・ギャップは、温度の上昇に伴い、直線にそって減少の傾向をしめし、その爆発等級は危険側に移行する。ただし後者の温度は、プロパンの発火点¹¹⁾以上の温度であるので現実には、この温度に至るまでにプロパンは発火する。

4.3 爆発圧力の温度依存性*

各温度条件下における爆発圧力と燃焼最高温度について NASA のプログラム¹²⁾を用いて平衡計算を行ない求めた結果をしめすと表 5 のとおりであり、この研

* ただし、上記の値は、実験式より求めた計算値であり、現実の防爆機器にかかる条件を適用するには、セーフ・ギャップという定数以外に、機器を構成する各部の高温条件下における物性を総合的に考慮しなければならないから、単に爆発等級の転移温度のみを考え、爆発等級の限界温度まで機器の温度上昇が安全上可能であると考えすることは危険である。

表 5 各種初期温度のプロパン-空気系燃料ガスの最高燃焼温度および圧力の理論値

初期条件		理論最高温度 (°K)	理論最高圧力 (ATM)
初期温度 (°K)	初期圧力 (ATM)		
298	1.000	2504.423	9.082
318	1.000	2510.890	8.539
353	1.000	2522.263	7.737
393	1.000	2535.165	6.995
433	1.000	2548.111	6.391
473	1.000	2560.983	5.889

究において実測した結果と同様に、温度の上昇に伴い減少した。

この関係を 2 次関数で近似すると、次の実験式が得られた。

$$y = 0.121 \cdot 10^{-3} \cdot x^2 - 0.1140x + 32.91$$

$$y : \text{圧力 kg/cm}^2 \quad x : \text{温度 } ^{\circ}\text{K}$$

これらは、外部容器の爆発圧力の挙動であるが、これに反して内部容器の爆発圧力の実測値は、各温度においてほぼ一定値をしめしている。

このことは温度の上昇に伴う反応速度の変化とあいまって、セーフ・ギャップの温度の増加に伴う減少の挙動を規定する要因の一つといえよう。

ここで、内部容器内の爆発圧力の挙動を解析すると図 6 でわかるように、二つのピークを記録しており、初めのピークは、あらかじめ内部容器内に封入した予混ガスの爆発のプロファイルをしめし、2 番目のピークは、外部容器よりの未燃ガスの内部容器内への侵入による燃焼およびその時点ではすでに外部容器のガスは、燃焼反応を開始しているから、その圧力の投影とが重なった複雑なプロファイルをしめしていると考えられる。そしてこの波高は、図 7 のとおり 433°K までは、2 番目のピークは初めのピークより高いが、473°K の場合には、この関係が逆転している。既述のとおり、このプロファイルは、M. E. S. G. + 10^{-2} mm のギャップを設定した場合のものであり、限界値付近の複雑な爆発現象の様相をしめしているものといえよう。

図 8 および図 9 の縦軸は、いずれも反応速度に関連のあるファクターの実測値であり、この研究の対象になった温度範囲においては、温度に対する依存性は、直線関係にしめされる。これらのことから、この実験の場合における火炎の伝ば条件下の活性化エネルギー E の値も求めることができると思われる。

5. む す び

これまでに述べた研究結果からみて、プロパン-空気系の混合ガスを対象とし、実験的に測定したセーフ・ギャップの混合ガスの初期温度を変化した場合のその挙動については、つぎの事がらが結論づけられる。

5.1 温度依存性

M. E. S. G. の温度依存性については、この実験の範囲内の温度においては、つぎの実験式がえられた。

$$y = -0.7157 \cdot 10^{-3}x + 1.070$$

$$y : \text{M. E. S. G. } 10^{-2}\text{mm}$$

$$x : \text{温度 } ^\circ\text{K}$$

すなわち、M. E. S. G. は、温度の上昇に伴ない直線的に減少することが解明された。

5.2 爆発等級の転移温度

上記のことからみて、プロパン-空気系の混合ガスが爆発等級1より爆発等級2に転移する温度は、657°Kであることが推定される。

5.3 総 括

この研究結果および C_3H_8 以外のガスを用いて行なった実験の文献¹³⁾¹⁴⁾からみて、M. E. S. G. の温度上昇に伴う減少は、明らかである。したがって、常温における M. E. S. G. が、爆発等級の限界値に近い値をしめす可燃性ガスおよび蒸気については、周囲温度のわずかな上昇によって、爆発等級の変動が考えられよう。よって、応用工学的にみるならば、これらの可燃性ガスおよび蒸気に対する耐圧防爆機器については、たとえ許容温度内においても、温度上昇に対する安全性については、じゅうぶんな考慮が必要である。

特にこのことは例えば、耐圧防爆構造の電気機器の高温度環境下あるいは高熱物体からの影響を受けやすい場所における設置、機器自身による熱の蓄積、ヒータを内蔵する場合など容器内部の可燃性ガスおよび蒸気が加温されれば、そのフランジのギャップの消炎に対する安全性は、減少せざるをえないことを意味するものであり、実用的な観点から留意すべきことである。

なお、この研究の概要については、日本化学会第32春季年会（1975年4月1日～4日開催）において発表済である。

（昭和50年10月1日受理）

主要参考文献

- 1) K. H. Grobleben, Der Ausströmungsvorgang als Ursache der Ausserzündung bei der druckfesten Kapselung, (1967)
- 2) H. Phillips, A Reaction-Rate Theory for Flameproof Enclosures, Symposium on Flameproofing, Intrinsic Safety and other Safeguards in Electrical Instrument Practice, (1962)
- 3) K. Nabert, The Significance of a Standard Apparatus for Testing Safe Gaps for the Safety of Electrical Equipment in respect of Explosion hazard, (1967)
- 4) Safety in Mines Research Establishment, the United Kingdom.
- 5) Phsikalish-Technische Bundesanstalt, Bundesrepublik Deutschland.
- 6) D. W. Woodhead et al., "Brit. Elec. & Alld. Ind. Res. Assn. Tech. Repts." D/T 129 (1961)
- 7) 鶴見：ナフサ分解ガスのセーフ・ギャップについての研究，労働省産業安全研究所研究報告，RR-17-2 (1968)
- 8) Commission Électrotechnique International : Premier complément à la Publication 79-1, Matériel électrique pour atmosphères explosives. (1957)
- 9) 工場電気設備防爆指針，172 (1974)
- 10) C. E. R. Bruce : "Flameproof Electrical Apparatus-Re-Assessment of Values of Statistical Maximum Safe Gap on the Basis of the Integral Curve of a Normal Distribution", The Elec. Research Assn. Tech. Repts. D/T 279 (1953)
- 11) N. Irving Sax : "Dangerous Properties of Industrial Materials" Second Editon, (1963)
- 12) F. J. Zelezink, S. Gordon, NASA TN D-1454 (1960)
- 13) K. H. Grobleben, Der Ausströmungsvorgang als Ursache der Ausserzündung bei der druckfesten Kapselung, (1967)
- 14) K. Nabert, The Significance of a Standard Apparatus for Testing Safe Gaps for the Safety of Electrical Equipment in respect of Explosion hazard, (1967)

以上

産業安全研究所技術資料 RIIS-TN-75-6

昭和 51 年 1 月 30 日 発行

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 番 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社

郵便番号 108