662. 612. 31 : 542. 42

過濃混合気のブンゼン火炎に関する研究*

木 村 逸 郎**, 右 川 春 雄***

Studies on the Bunsen Flames of Fuel-Rich Mixtures

by Itsuro KIMURA and Haruo UKAWA

In the measurement of burning velocities by the burner method, it is known that large values of burning velocities are obtained by the influence of atmospheric oxygen in the case of fuel-rich mixtures. In this respect, the effects of oxygen concentration in atmosphere, the size of burner and the flow rate of mixture on burning velocities have been examined, and it has been shown also that the value of the burning velocity of a fuel-rich mixture measured on the spherical flame seems to agree with that measured on the Bunsen flame in nitrogen atmosphere. Furthermore, in this investigation, the estimation of the value of activation energy in the combustion of propane from the correlation between burning velocities and temperatures of reaction zone has been done.

1. ま え が き

可燃性混合気の層流燃焼速度の測定法としてはシャボン玉による方法, 定容球形容器による方法, 円形管による方法, バーナ法などがあるが, このうちバーナ法はその測定法が簡単であるために最も多く用いられている。この方法によって, 燃焼速度の正しい値をうるために考慮を払わねばならぬいくつかの点が指摘されているが, その一つに外気中の酸素の影響がある。このことに関して Jost⁽¹⁾ はその著書に, 過濃混合気の燃焼速度をバーナ法により大気中で測定すると大きな値が得られたという Ubbelohde や Smith の実験結果を引用するとともに, その原因は大気中の酸素が混合気と混じることにあると述べている。

その後 Byrne⁽²⁾ はメタン, エチレン, プロパン, 一酸化炭素, 水素と空気の混合気について, 外気中の酸素の濃度をかえて可視ブンゼン火炎すいを観察し, 水素-空気混合気をのぞいては外気中の酸素の濃度が大きくなるほど火炎すいの面積が減少することを認めている。さらに彼はサンプリングを行なって, 混合気の反応帯には外気中の酸素が混じっていないことを確認して Jost の説明のまちがっていることを示すとともに, 外気中の酸素による燃焼速度の増大の原因は, 外炎の部分からの熱伝導による加熱であろうと述べている。

Byrne の行なった研究は上述のごとく定性的な結論

をうるにとどまっております。後でわかるようにその結論の一部には誤をもふくんでいる。筆者らは外気中の酸素の濃度, 可燃性混合気の混合比, バーナの径, 可燃性混合気の流量をかえて燃焼速度の測定を行ない, その結果からこれらが燃焼速度に及ぼす一般的な結論を導くとともに, それに関する定性的な説明を試みた。さらに, 実験結果を適当な燃焼速度の理論式に適用してプロパンの燃焼反応における総合活性化エネルギー(global activation energy)の値を推定することも試みた。

2. 実験装置と方法

2.1 燃焼装置 燃焼装置は第1図に示すようなもので, 窒素と酸素の混合比を任意にかえうる十分広い容器の中に可燃性混合気のブンゼン火炎が作られ

第1図 燃 焼 装 置

* 昭和 35 年 4 月 1 日 第 37 期通常総会講演会において講演, 原稿受付 昭和 36 年 1 月 24 日。

** 正員, 東京大学工学部 (東京都文京区本富士町)。

*** 東京大学工学部。

る。バーナとしては、4種類の大きさの円形断面のノズルバーナ(ノズル部の内径: 3, 5, 8, 12 mm)と長方形断面のバーナ(8 mm × 24 mm)を用いた(第2, 3図)。円形ノズルバーナの場合には、ノズル部の上流の大きい断面部に100メッシュのスクリーンをそう入して流出する混合気中の乱れをなくしてある。長方形バーナの場合には開口部まで約50 cmの助走部があるので、流出する混合気は完全に発達した速度分布をもつ層流状態にあるものと考えてよい。これらのバーナは水で冷却されており、流出する混合気の温度は燃焼の行なわれている場合においても室温よりも5°C以上高くなることはなかった。用いた可燃性混合気はプロパン-空気、水素-空気混合気であるが、各燃料ガスおよび空気はオリフィスによって定量された後完全に混合してノズル部へ送られる。用いたプロパンの純度は97%で、残りはほとんどプロピレンとエタンである。用いた水素の純度は99.5%以上である。

燃焼装置の下部から、オリフィスによってそれぞれ定量した窒素と酸素を完全に混合して送りこむが、この混合気は、乱れをなくすためのスクリーンを通して燃焼容器に流れこみ、さらに容器の上ふたにもうけられた穴を通して大気中へ流出する。燃焼容器内の圧力はほぼ大気圧である。燃焼容器へ送りこむ混合気の流量を50 cc/sと1200 cc/sの範囲にわたってかえてみたところ過濃混合気においても火炎の内炎、外炎の形状にほとんど変化が認められなかったが、この事実は少なくともこの流量の範囲では、容器中の混合気の流速がバーナから流出する可燃性混合気の流速に比べて十分小さく火炎に影響を与えるにいたらないこと、また過濃混合気の二次燃焼に必要な酸素の供給に対して器壁の影響が現われないことを示している。この結果に基いて、この実験においては燃焼容器へ送りこむ混合気の量は常に150 cc/sに保つことにした。

第2図 円形ノズルバーナ

2.2 燃焼速度の測定(バーナ法) バーナ法による燃焼速度の測定法には面積法、角度法、微粒子追跡法があるが、この実験においては微粒子追跡法に比べて簡単な面積法あるいは角度法によって燃焼速度を測定した。また燃焼速度を測定するには火炎面の位置を決定する必要があるが、これに対してはシュリーレン写真を用いた。火炎面の位置の決定に対して直接写真を用いることは加熱による流線の広がりがあるために不適当で、シュリーレン写真を用いるのが適当であることが知られている⁽³⁾。また影写真の外縁も火炎とフィルム面の距離が小さくなるにつれてシュリーレン写真と一致することが知られている⁽⁴⁾。

円形ノズルバーナを用いた円すい形火炎の場合にはシュリーレン-面積法によって燃焼速度を測定したが、火炎面の面積はノズルの内径と火炎すいの高さから火炎面を円すいと考えて求める方法をとらず、シュリーレン写真の火炎面の面積を直接計算して求めた。ノズルバーナを用いているので、火炎の形状はほぼ円すいに近く、火炎面を適当に二分して一つの円すいと一つのせ頭円すいの表面積の和を計算することにより精度のよい火炎面の全表面積をうることができた。長方形バーナを用いた二次元火炎の場合には、シュリーレン-角度法によって燃焼速度を測定した。このときには管から流出する混合気の流れ分布を、あらかじめ同じ混合気について検定されている熱線風速計で測定し、これとシュリーレン写真の火炎面の傾斜から各位置における燃焼速度を計算した。

2.3 燃焼速度の測定(定容容器による方法) 筆者らは比較のために、定容容器中の球形火炎による燃焼速度の測定も行なった。定容容器の中心で点火して球形火炎をつくり、その伝播過程の初期の圧力上昇がごくわずかのときに燃焼速度を測定すると、その初期圧力に対する燃焼速度の値を知ることができる。定容

第3図 長方形バーナ

容器中の初期段階の球形火炎に対しては次の関係式が成り立つ。

$$\frac{r_i}{a} = \left(\frac{P - P_i}{P_e - P_i} \right)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{r_b}{a} = \left(1 - \frac{P_i}{P} \frac{T_u}{T_i} \frac{P_e - P}{P_e - P_i} \right)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$T_u = T_i \left(\frac{P}{P_i} \right)^{(\gamma_u - 1)/\gamma_u} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 P ：ある時期における容器内の圧力、 P_i ：初期圧力、 P_e ：燃焼ガスの組成が、 P_i のもとで燃焼した燃焼ガスの組成と同じと考えた場合の燃焼完了時の容器内の圧力、 T_i ：混合気の初期温度、 T_u ：ある時期における未燃混合気の温度、 r_b ：ある時期における火炎の半径、 r_i ：ある時期における燃焼ガスが点火前に占めていた球体の半径、 a ：燃焼容器の等価半径、 γ_u ：未燃混合気の比熱比である。また燃焼速度 S_u は

$$S_u = \frac{dr_i}{dt} \left(\frac{r_i}{r_b} \right)^2 \left(\frac{P_i}{P} \right)^{1/\gamma_u} \quad \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる。 P_e を計算で求め、ある時刻における P の値および P の時間に対する変化を測定すると (4) 式と (1), (2), (3) 式から燃焼速度を知ることができるが、これが Lewis らによって行なわれた方法である⁽⁵⁾。火炎が必ずしも球形に広がるとはかぎらないので、この方法の場合には火炎が球形に広がっていることを確認しておかなければならない。一方燃焼速度は

$$S_u = \frac{dr_b}{dt} \left/ \left(1 + \frac{(P_e/P) - 1}{\gamma_u} \right) \right. \quad \dots\dots\dots (5)$$

の形で示されるから、 P_e を計算により求め、ある時刻における r_b の値および r_b の時間に対する変化を測定すると、(5) 式と (2), (3) 式から燃焼速度を知ることができる⁽³⁾。

次に P_e を計算で求める方法を述べる。燃焼が完了して定容容器の中の圧力が P_e になったときのガスの温度を T_e とすると (P_e の定義からわかるように、 P_e および T_e は実際に燃焼完了時に現われる圧力および温度ではなく仮想上のものである)、 P_e は次式で与えられる。

$$\frac{P_e}{P_i} = \frac{m_b}{m_i} \frac{T_e}{T_i} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 m_i は燃焼前の混合気のモル数、 m_b は燃焼後のガスのモル数である。また T_e は次式により与えられる。

$$T_e - T_b = \frac{R}{C_{v(b)}} \left(T_b - \frac{m_i}{m_b} T_i \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 T_b は圧力 P_i のもとで燃焼が行なわれたときの燃焼ガスの温度で、温度による比熱の変化および解離を考慮にいれて計算される。 $C_{v(b)}$ は燃焼ガスの分

子熱で温度 T_e と T_b の平均温度における値を用いる。また R は普遍気体定数である。 P_e を求めるには、まず T_b と $C_{v(b)}$ と m_i/m_b を計算し、(7) 式によって T_e を求めこの値を (6) 式に入れて P_e を求める。

筆者らは上述の二つの方法 [(4) 式による方法および (5) 式による方法] によってそれぞれ独立に燃焼速度を求め、両者がよく一致することを確認してその値を用いた。 P_e の計算値を用いず、 P と r_b に関する測定から燃焼速度を求める方法は、精度が悪いことが知られているので用いなかった⁽³⁾⁽⁵⁾。この実験において用いた燃焼容器は内測 30 cm×9 cm×9 cm のもので、その中心において火花で混合気に点火した。圧力経過はこの目的に対して十分な周波数特性を有する容量形指圧計により記録した。火炎伝ばに関するデータは火炎のシュリーレン像を高速度カメラにより撮影して得られた。火花電極は垂直に装置されており、火炎の形状は球形からいくらかずれて、電極を回転軸とした回転円体に近い形状を示した。計算に際しては、火炎面の水平方向の半径 p_b 、垂直方向の半径 q_b を測定し、 $(p_b^2 q_b)^{1/3}$ を火炎の半径 r_b と考えた。

2.4 火炎温度の測定 火炎温度の測定は、ナトリウム-D 線反転法を用いて、長方形バーナによる二次元火炎において行なった⁽⁶⁾。この実験に用いた光学系を第 4 図に示す。比較光源のタングステンフィラメントの像を火炎の奥行の中心にむすばせ、この像と火炎の像を分光器のスリットのところにむすばせる。このときレンズ 1 の口径比はレンズ 2 のそれより大きくしておく必要がある。比較光源の温度はそれに流す電流値によってきまるが、この電流値と温度の関係は光高温計によって、あらかじめ検定されている。さらに反転点を求めてガスの温度を測定するときには、D 線

第4図 スペクトル線反転法による温度測定装置

第5図 ナトリウム蒸気発生装置および管路系統

第6図 プロパン-空気混合気の火炎の直接およびシュリーレン写真

に対するタングステンの温度によるふく射能の変化を考慮する。D線の反転点における温度の読みは測定をくり返した場合だいたい 5°C 以内であった。この実験においては、温度の測定は火炎の幅約 0.1 mm 、長さ約 0.2 mm の部分について行なわれている。光学系の位置は固定されておりバーナは上下、左右へ移動が可能であるが、その位置は 0.1 mm の精度で決定することができる。第5図はナトリウム蒸気の発生法および管系を示す。ナトリウム蒸気は、 NaCl の水溶液の液面と電極の間に連続的に火花をとばすことによって、燃料ガスと混合する以前の空気流中に混入される。ナトリウム蒸気を含む可燃混合気の大部分はフィルタを通ることによってナトリウム蒸気が除かれる。一方、ナトリウム蒸気を含む一部分の可燃混合気が、小さな管からバーナの開口部の上流で主流中に流出する。この場合、バーナの開口部において、この影響によって流速分布が乱されないことが確認されている。かくしてナトリウム蒸気を含む混合気は火炎の奥行の中心部にかぎられるので、端面の影響のない温度測定が可能である。可燃混合気中のナトリウム蒸気の量が増すと火炎温度の低下がおこるので、この測定においては反転点の判定に支障をきたさぬかぎり、ナトリウム蒸気の含有量を少なくした。

3. 実験結果と考察

3.1 燃焼速度に対する外気中の酸素の影響 第6図は 4.5% と 6.5% のプロパン-空気混合気について、外気中の酸素の濃度（モル割合）を変えたときの火炎の直接およびシュリーレン写真を示す。この場合のバーナは 8 mm 円形ノズルバーナである。 4.5% 混

第7図 プロパン-空気混合気の燃焼速度

合気においては外気中の酸素の濃度の変化による影響はほとんど認められないが、 6.5% 混合気においては著しい影響が認められる。すなわち、外気中の酸素の濃度の増加によって外炎が小さくなって内炎に近づくとともに内炎も小さくなっているのが写真からわかる。プロパン-空気混合気の可燃範囲は $2.12 \sim 9.35\%$ 、理論混合比は 4.03% でその最大燃焼速度は 4.3% 付近の混合気において得られることが知られている。ここには 4.5% と 6.5% 混合気に対する写真のみを掲載したが、 4.5% よりうすい 4% 、 3.5% 混合気も 4.5% 混合気と同じく外気中の酸素の濃度の変化による影響をうけないことが認められた。一方 4.5% より濃い 5.5% 混合気になると相当影響をうけるようになり、さらに濃くなって 6.5% 、 8% となるにつれてますます著しい影響をうけるようになることが

認められた。

第7図は上述のことを定量的に表わすためにシュリーレン-面積法によって燃焼速度を計算した結果で、外気中の酸素の濃度を横軸に、可燃混合気中のプロパンの容積の百分率をパラメータにとってある。4.5%, 4% 混合気についてここに得られた燃焼速度の値は他の研究者による値とよく一致している。3.5%, 5.5%, 6.5%, 8% 混合気において $O_2/(N_2+O_2)=0$ における測定点がないのは、この点においてはこれらの混合気の火炎は安定でないことによる。過濃プロパン-空気混合気のブンゼン火炎に対する外気中の酸素の影響については、Byrne も定性的にここに述べた結果と同じ結果を得ている。

Byrne は水素 25.7%, 窒素 66%, 酸素 8.3% の混合気について外気中の酸素の濃度を変えた実験を行ない、この混合気のブンゼン火炎が、外気中の酸素によって影響されないことから、過濃水素-酸素-窒素混合気のブンゼン火炎は過濃炭化水素-空気混合気のブンゼン火炎と異なって外気中の酸素の影響を受けないと結論している。筆者らは、水素-空気混合気の可燃

範囲は非常に広く Byrne が実験を行なった混合気は十分過濃な混合気でないことから、Byrne の結論に対して疑問をいだき、水素-空気混合気について実験を行なってみた。第8図は5 mm 円形ノズルバーナを用い 47.6% および 63.4% 水素-空気混合気について、外気中の酸素の濃度を変えて燃焼速度をシュリーレン-面積法で測定した結果である。47.6% 混合気についてここに得られた燃焼速度の値は他の研究者による値とよく一致している。水素-空気混合気の可燃範囲は 4~74.2%, 理論混合比は 29.6% で、その最大燃焼速度は 43% 付近の混合気において得られることが知られている。第8図の 63.4% 水素-空気混合気による実験結果が示すように、過濃水素-空気混合気のブンゼン火炎は外気中の酸素によって影響を受け、このことについては過濃炭化水素-空気混合気のブンゼン火炎と定性的には異なっていない。

第9図は、6.5% プロパン-空気混合気について、混合気の流量とノズルの径をかえた実験結果である。ノズルの径 8 mm に対しては三つの混合気流量(15.4, 30.8, 61.5 cc/s) に対する結果が記入されているが、これから混合気の流量によっては燃焼速度に対する外気中の酸素の濃度の影響はほとんど変わらないことがわかる。一方ノズルの径を変えると、燃焼速度に対する外気中の酸素の濃度の影響が著しく変わり、小さいノズ

第8図 水素-空気混合気の燃焼速度

第9図 6.5% プロパン-空気混合気の燃焼速度

時間間隔 3.64 ms

第10図 定容容器中における 6.5% プロパン-空気混合気の燃焼、中心で点火

ルほど影響が大きくなっている。この混合気のブンゼン火炎は窒素 100 %の外気中では安定ではないので、その点の測定値は得られないが、外気中の酸素の濃度が小さくなっていくにつれて、大きさの異なる三つのノズルで測定した燃焼速度の大きさはいずれもしだいに小さくなっていき、濃度が 0 になるときにはある一つの共通の値に近づくようにみえる。

第 9 図に示す実験結果と比較するために 6.5 % プロパン-空気混合気の燃焼速度を定容容器中の球形火炎によって測定した。第 10 図に、同時撮影した伝ば火炎の連続シュリーレン写真と圧力経過のオシログラムを示す。第 1 表には (6), (7) 式にしたがって 6.5 % プロパン-空気混合気の P_e を計算した経過を示す。 T_b の計算に対しては次に示す解離を考慮したが、必要なデータは、Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties (Series III, National Bureau of Standards, Washington, D. C.) のものを用いた。

第 1 表

T_i °K	P_i cm Hg	T_b °K	m_i/m_b	$C_v(b)$ cal °K mol	R cal °K mol	T_e °K	P_e cmHg
291	76.0	1854	0.838	7.24	1.986	2296	716

第 11 図 長方形バーナ
6.5 % プロパン-空気混合気の
燃焼速度

第 2 表と第 3 表はそれぞれ (4) 式と (5) 式によって燃焼速度を計算した経過を示す表である。燃焼速度の値としてそれぞれ 8.73 cm/s と 8.85 cm/s が得られているが、これはだいたい満足すべき一致であると思う。この二つの値から 6.5 % プロパン-空気混合気の燃焼速度は約 8.8 cm/s と考えられるが、この値はバーナ法で外気中の酸素の濃度が 0 である場合の燃焼速度とだいたい一致することが第 9 図から推察される(第 9 図における * 印は燃焼速度 8.8 cm/s を示す)。このことは、過濃混合気の燃焼速度のバーナ法による測定に対して次の結論を与える。すなわち、過濃混合気の燃焼速度をバーナ法で測定するには、外気中の酸素の濃度を 0 にして測定すればよい。その場合火炎が安定でなければ、酸素の濃度を変えて測定し酸素の濃度が 0 の場合の燃焼速度を外そうして求めればよい。

第 11 図は長方形断面のバーナを用い、6.5 % プロパン-空気混合気の燃焼速度をシュリーレン-角度法で測定した結果である。横軸 x は第 12 図に示すようにバーナを中心からの距離で、 $x=4$ mm は管壁の位置にあたる。また図中のパラメータは、外気中の酸素の

第 2 表

P cm Hg	dP/dt cm Hg/s	r_i/a	r_b/a	dr_i/dt cm/s	S_u cm/s
77.84	1.48×10^2	0.1423	0.2727	32.6	8.73

$$P_i = 76.0 \text{ cm Hg}, \quad \gamma_u = 1.358,$$

$$P_e = 716 \text{ cm Hg}, \quad a = 8.56 \text{ cm}$$

第 3 表

$(r_b/a)^3$	dr_b/dt cm/s	P cm Hg	S_u cm/s
0.017753	62.5	77.605	8.85

$$P_i = 76.0 \text{ cm Hg}, \quad \gamma_u = 1.358,$$

$$P_e = 716 \text{ cm Hg}, \quad a = 8.56 \text{ cm}$$

第 12 図 長方形バーナにおける火炎

濃度である。バーナの壁の近くで燃焼速度が小さくなるのはその冷却作用のためであり、中心部において燃焼速度が小さくなるのは、過濃混合気であるために拡散により中心部では酸素が特に不足するためであろう。いずれにしても外気中の酸素の濃度が大きいほど火炎全般にわたって燃焼速度が大きくなっている。

次に、やはり 6.5% プロパン-空気混合気について、長方形断面のバーナを用いて、ナトリウム-D 線反転法によって火炎の温度測定を行なった。測定を行なった位置は第 12 図に示す A 点であるが、これはシェリーレン円すいの $x=2\text{ mm}$ の位置において火炎面に垂線を引き、それが可視円すいと交わる点である。可視円すいはある幅をもっているが、A 点はその中心である。一般に炭化水素の層流火炎において、可視部はその反応帯の中のシェリーレン部（密度こう配が最大のところ）と反応完了位置の間にくるが、この部分が出す青紫の可視光線は C-C と C-H の出すスペクトルであることが知られている。このことは可視部においては反応しつつある混合気が、C-C および C-H という基の最も多く現われる段階にあることを示している。筆者らはこの段階で温度をはかり、その温度をもって反応帯の温度の指標としたわけである。第 4 表に外気中の酸素の濃度を変えた場合の、 $x=2\text{ mm}$ における燃焼速度および A 点の温度の測定結果を示す。この表から、外気中の酸素の濃度が増大して燃焼速度が大きくなっているときには、反応帯の温度も上昇していることがわかる。

外気中の酸素の濃度の増大による過濃混合気の燃焼速度の増大の機構としては、外気中の酸素が過濃混合気と混じりその混合比が変化し反応速度および発熱量が大きくなることと、外炎の部分（過濃混合気が内炎の部分で燃焼した後さらに外気中の酸素を得て燃焼している拡散火炎の部分）からの加熱の増大によって内炎の部分の温度が上昇し、その部分における反応速度が増すことが考えられる。しかし外気中の酸素が過濃混合気と直接に混じるといことは、内炎と外炎が接している火炎の下部をのぞいては考えることはできない。したがって、第 11 図において火炎の下部以外のところで燃焼速度が大きくなっているのは、外炎の部

分からの加熱によるものと考えられる。このことに関し、Byrne はサンプリングを行なって内炎の部分には外気中の酸素が混入していないことを確認している。外炎部から内炎部への伝熱は次のべる理由でふく射によるものは少ないので、主として熱伝導（この熱伝導は流れと逆方向である）によるものと考えられる。燃焼ガスの中に存在する CO_2 , H_2O また未燃ガスの中のプロパンは熱線の範囲にスペクトルを持っているが、外炎部の燃焼ガスの容積がこの場合小さいこと、また未燃ガスの中のプロパンの量が少ないことからふく射による伝熱が問題にならなくなる。

第 9 図に示した実験結果は、上述の考察の結果を用いると定性的に説明することができる。まず、外気中の酸素の濃度が増すと一般に燃焼速度が大きくなるということは、外炎部の温度上昇にともなう外炎部による内炎部の加熱の程度の増大ということで説明される。また、混合気の流量によっては燃焼速度に対する外気中の酸素の濃度の影響はほとんど変わらず、一方ノズルの径によっては影響が大きく変り、小さいノズルのときほど影響が大きくなるということは、次のようにして説明される。第 13 図において (b) は (a) と同一のノズルであるが流量の異なる場合で、(c) はノズルの内径を (a) の $1/\mu$ にした場合である ($\mu > 1$)。外炎の形状を直径がノズルの内径と等しい円筒面で近似し、その温度 T_{out} は一定の混合気および一定の外気に対しては一定と考え、また内炎の形状を底面の直径がノズルの内径と等しい直円すいで近似し、その温度 T_{in} ($T_{\text{in}} < T_{\text{out}}$) は一定の混合気に対しては一定と考える。さらに火炎すいの面に直角方向の未燃ガスの流速（燃焼速度）を一定と考え、また熱流の方向を火炎すいの面に直角と考え（この仮定は火炎すいの頂角が大きくなければ許される）、外炎による内炎の加熱の程度は外炎から内炎への伝熱量によって判定す

第 4 表

外 気 $\text{O}_2/(\text{N}_2+\text{O}_2)$	燃 焼 速 度 cm/s	可視円すいの温度 °C
0.092	12.5	1 665
0.21	13.9	1 735
0.50	18.2	1 818
1.0	21.0	1 892

第 13 図

るものとする。さてこの模型において外炎から内炎への熱流を考えると、その大きさは火炎の下部ほど大きくなるが、火炎すい面全体の平均の熱流を考えるとその値は(a)の場合と(b)の場合で同一である。一方(c)の場合には(a)の場合よりも大きくなる。すなわち、混合気の流量が変わっても外炎による内炎の加熱の程度は変化しないが、ノズルが小さくなると加熱の程度が増大することになる。

3.2 燃焼速度と反応帯の温度の相関 燃焼反応

における活性化エネルギーを知ること、その機構を解明する上から興味のあることである。第4表には6.5%プロパン-空気混合気について、外気中の酸素の濃度を変えた場合の燃焼速度と反応帯の温度の指標が与えられているので、これを用いてプロパンの燃焼反応における活性化エネルギーを求めてみよう。このためにはまず適当な燃焼速度の式を求める必要がある。第14図に普通の火炎面の温度経過と、過濃混合気のブレンゼン火炎の場合のように背後から加熱される火炎面の温度経過を示す。この図において T_0 は混合気の初期温度、 T_i は混合気中において反応が目立ってくる温度、 T_{fad} および T_f はそれぞれ背後から加熱のないとき、および加熱のあるときの反応完了時の燃焼ガス温度である。また x は火炎面に直角方向の座標で、 x_i 、 x_{fad} 、 x_f はそれぞれ温度が T_i 、 T_{fad} 、 T_f になる位置である。いままでにしばしば活性化エネルギーの値の推定に用いられているSemenovの燃焼速度の式⁽⁷⁾はその導出の過程で、反応帯($x_i < x < x_{fad}$)におけるエネルギーの式として、エネルギーの式【付記(12)式】左辺第2項を無視したものを用いている。このことは、反応速度は温度上昇とともに急に増大するので、背後から

加熱のない場合には反応がほとんど x_{fad} の近くで行なわれることを考えると許される仮定であるが、背後から加熱のある場合には x_f の近くでも温度こう配が0でないのでこの仮定は許されない。筆者らは背後から加熱のある火炎に対しても適用できる燃焼速度の式を、火炎面におけるエネルギーの式から出発して求めたが(付記参照)、その結果は次式で示される。

$$S_u^2 = \frac{\rho_m}{\rho_0^2} \frac{\lambda_i}{c_p} \frac{(T_{fad} - T_0)}{(T_i - T_0)} \alpha \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 λ_i : 温度 T_i における熱伝導率、 c_p : 定圧比熱、 ρ_0 : 未燃混合気の密度、 ρ_m : 反応帯におけるガスの平均密度である。また α は反応帯における平均反応速度で次式であらわされる。

$$\alpha = \text{const.} \cdot e^{-(E/RT_m)} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 T_m : 反応帯の平均温度、 E : 活性化エネルギー、 R : 普遍気体定数である。

Semenovは燃焼速度の式を求めるにあたってエネルギーの式のみならず拡散の式をもあわせ考慮したが、背後から加熱される火炎の場合には、エネルギーの式を簡単化する仮定が許されなかったので拡散の式をも考慮することは不可能であった。また、燃焼波の簡単化した模型から出発しているMallardとLe Chatelierの燃焼速度の式⁽⁸⁾があるが、これは次の形で与えられている。

$$S_u = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{1}{(x_{fad} - x_i)} \frac{T_{fad} - T_i}{T_i - T_0} \dots\dots\dots (10)$$

背後から加熱のない火炎の場合には、 $x_{fad} - x_i = S_u / \alpha$ であることを考えると(10)式と(8)式は類似の形をしていることがわかる。

混合気が同一で背後からの加熱の程度のみが異なるときには、(8)式において ρ_0 、 λ_i 、 c_p 、 T_0 、 T_i 、 T_{fad} を一定と考えることができ、 α に(9)式を入れて対数をとってみると、

$$2 \log S_u + \log T_m = -\frac{E}{RT_m} + \text{const.} \dots\dots\dots (11)$$

第14図 普通の火炎面の温度経過および背後から加熱される火炎面の温度経過

第15図

この場合 $\rho_m \propto 1/T_m$ と考えている。ここで T_m として反応帯における可視部の温度を用いることにすると、第 4 表に示した実験結果によりプロパンの燃焼反応における活性化エネルギーを知ることができる。すなわち、第 15 図に示すように縦軸に $2 \log S_u + \log T_m$ 、横軸に $1/T_m$ をとるとその傾斜から活性化エネルギーを求めることができ、その値は 42 kcal/mol となる。低温におけるプロパンの酸化においては活性化エネルギーは 38 kcal/mol であることが知られており、Dugger⁽⁹⁾ がこの値を用いて Semenov の燃焼速度の式により燃焼速度を予想して妥当な結果を得ていることを考えると、ここに得られた 42 kcal/mol という値はだいたい妥当なものであると思われる。かくのごとくだいたい妥当な活性化エネルギーの値が出てきたということは、この場合の燃焼速度に対して (8) 式が適当であること、また T_m に対して可視部の温度を用いたことが許されることを示すものと考えてよからう。背後からの加熱が極端に大きくなったときには、付記における (8) 式の導出過程をみればわかるように、簡単な (8) 式の形に燃焼速度は表わされないが、この実験における程度の加熱に対しては (8) 式は成り立つものと考えられる。

4. 結 論

この研究のおもな結論としては次のことがあげられる。

1. 過濃混合気のブンゼン火炎における燃焼速度は、外気中の酸素の濃度が増すと一般に大きくなる。混合気の流量によっては燃焼速度に対する外気中の酸素の影響はほとんど変らないが、ノズルの径によっては大きく変り、小さいノズルの場合ほど外気中の酸素の影響で燃焼速度が大きくなる。

2. “水素火炎は、炭化水素の火炎と異なり外気中の酸素の影響をうけない” という Byrne の結論は誤りであり、水素火炎も同じように外気中の酸素の影響をうける。

3. 球形火炎による燃焼速度の測定結果とバーナ法による燃焼速度の測定結果と比較してつぎのことがわかった。過濃混合気の燃焼速度をバーナ法で測定するには外気中の酸素の濃度を 0 にして測定すればよい。その場合火炎が安定でなければ、酸素の濃度を変えて測定し酸素の濃度が 0 の場合の燃焼速度を外そうして求めればよい。

4. 外気中の酸素の濃度が増大して、過濃混合気のブンゼン火炎における燃焼速度が大きくなっているときには、それにもなった反応帯の温度上昇が認めら

れる。

5. 外気中の酸素の濃度の増大による燃焼速度の増大の機構としては、火炎のごく下部をのぞけば、外炎の部分からの加熱の増大によって内炎の部分の温度が上昇し、その部分における反応速度が増すことが考えられる。また、この考えにもとづいて、1. にのべた実験結果を定性的に説明することができる。

6. 反応帯の温度と燃焼速度に関する実験結果を適当な燃焼速度の式に適用して、プロパンの燃焼反応における総合活性化エネルギーを計算したところ 42 kcal/mol という値を得た。

付 記

火炎面におけるエネルギーの式は

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - \rho_0 u_0 c_p \frac{dT}{dx} + \rho Q \alpha = 0 \quad \dots\dots\dots (12)$$

ここで、 λ : 熱伝導率、 ρ : 密度、 ρ_0 : 未燃混合気の密度、 u : ガス速度、 u_0 : 火炎面に対する未燃混合気の流れ、 c_p : 定圧比熱、 Q : 単位質量の混合気の発熱量、 α : 反応帯における平均反応速度である。火炎面を予熱帯 ($x < x_i$) と反応帯 ($x_i < x < x_f$) にわけて考える。予熱帯においては (12) 式の左辺第 3 項を無視して積分し、 $x = -\infty$ で $T = T_0$ 、 $dT/dx = 0$ および $x = x_i$ で $T = T_i$ の条件を用いると、 $x = x_i$ における温度こう配は次式で与えられる。

$$\left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=x_i} = \frac{\rho_0 u_0 c_p}{\lambda_i} (T_i - T_0) \quad \dots\dots\dots (13)$$

ここで λ_i は温度 T_i における熱伝導率である。一方反応帯においては、第 3 項を考慮して (12) 式を積分し、 $x = x_f$ で $T = T_f$ および $x = x_i$ で $T = T_i$ の条件を用いると、 $x = x_i$ における温度こう配は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=x_i} &= \frac{\rho_m Q \alpha}{\lambda_m} \frac{\lambda_m}{\rho_0 u_0 c_p} \\ &+ \frac{\frac{\rho_0 u_0 c_p}{\lambda_m} (T_f - T_i) - \frac{\rho_m Q \alpha}{\lambda_m} (x_f - x_i)}{e^{\frac{\rho_0 u_0 c_p}{\lambda_m} (x_f - x_i)} - 1} \quad \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

ここで、添字 m はその物質定数の値として反応帯における平均温度における値を用いることを示す。また反応帯における平均反応速度 α は Arrhenius の式に従うものと考えておく。すなわち

$$\alpha = \text{const.} \cdot e^{-(E/RT_m)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 T_m は反応帯における平均温度である。一方反応帯の厚さと平均反応速度の間には

$$x_f - x_i = \frac{u_m}{\alpha} \quad \dots\dots\dots (15)$$

なる関係が成り立ち、また単位質量の混合気の発熱量は

$$Q = c_p(T_{fad} - T_0) \quad (16)$$

で表わされる。さてここで、(14)式の右辺の第2項が第1項にくらべて小さいことが次のようにして示される。

$$\frac{\rho_0 u_0 c_p}{\lambda_m} \equiv A, \quad \frac{\rho_0 u_0 c_p}{\lambda_m} (x_f - x_i) \equiv B$$

とおくと(14)式の右辺第1項は $(A/B)(T_{fad} - T_0)$ 、第2項は $[A(T_f - T_i - T_{fad} + T_0)]/(e^B - 1)$ と表わされる。まず、 $B > 0$ であるから

$$\frac{1}{B} > \frac{1}{e^B - 1} \quad (17)$$

なる関係が成り立つ。また加熱が特に著しくないときには、

$$(T_{fad} - T_0) > |T_f - T_i - T_{fad} + T_0| \quad (18)$$

なる関係が成り立つ。したがって、(17)式と(18)式により加熱が特に著しくないときには、一般に(14)式の右辺第2項は第1項にくらべて小さいことがわかる。実際のデータを用いて計算してみると B は 1~3 の程度の大きさになり、第2項は第1項にくらべてかなり小さくなるので、第2項を無視すると(14)式は

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=x_i} = \frac{\rho_m Q \alpha}{\rho_0 u_0 c_p} \quad (19)$$

(13)式と(19)式の右辺を等置し(16)式を用いると次式が得られる。

$$S_u^2 = u_0^2 = \frac{\rho_m}{\rho_0} \frac{\lambda_i}{c_p} \frac{(T_{fad} - T_0)}{(T_i - T_0)} \alpha \quad (8)$$

終りに、研究を行なうにあたり有益な助言をいただいた熊谷清一教授に感謝の意を表する。

文 献

- (1) W.J. Jost, *Explosion and Combustion Processes in Gases* (1946), 87, McGraw-Hill Book Co., New York.
- (2) J.F. Byrne, *Fourth Symposium (International) on Combustion* (1953), 345, Williams & Wilkins Co., Baltimore.
- (3) J.W. Linnett, *Fourth Symposium (International) on Combustion* (1953), 20, Williams & Wilkins Co., Baltimore.
- (4) J.R. Grove, M.F. Hoare, & J.W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 46 (1950), 745.
- (5) J. Manton, G. von Elbe, & B. Lewis, *Fourth Symposium (International) on Combustion* (1953), 358, Williams & Wilkins Co., Baltimore.
- (6) B. Lewis & G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases* (1951), 259, Academic Press Inc. Publishers, New York.
- (7) Y.B. Zeldovich, D.A. Frank-Kamenetsky, & N.N. Semenov, *J. Exp. Theor. Phys.*, 10 (1940), 1427; N.N. Semenov, *Adv. Phys. Sci. (Moscow)*, 24 (1940), 433.
- (8) E. Mallard & H. Le Chatelier, *Ann. Mines.*, 8 (ser. 4), (1883), 274.
- (9) G.L. Dugger & D.M. Simon, *Fourth Symposium (International) on Combustion* (1953), 336, Williams & Wilkins Co., Baltimore; G.L. Dugger & D.D. Grabb, 同, 302 ページ.

電気爆発で金属造形

チタニウム、ステンレス鋼、タングステンのような造形困難な金属も水中の電気爆発によって簡単に造形することができる。その新プロセスは *capacit or discharge electro-spark forming* と称し GE 社研究部で試験中である。これが完成すれば同社は造形困難金属関係だけで毎年数百万ドルの節約ができるようになる。

新プロセスでは造形すべき金属を水中の鋳型に入れる。鋳型には電気爆発装置があって爆発により強烈なショックウェーブを金属に与えると、金属はただちに鋳型どおりに造形される。この際鋳型から空気を完全に取除いておかないと金属の表面がなめらかにならない。

金属の造形に必要とされていた TNT, ダイナマイ

ト, その他爆発性化学薬品の使用がこれで不必要となったわけである。目下のところ電気爆発用として 35 000 V を使用しているが、将来は 100 000 V 以上が使用されるようになるだろう。

航空機やミサイルの部分品の製造がこれで非常に簡単になった。これまでの試験で新プロセスによる好成績を示したのは上記金属のほかニオブウム合金、モリブデン合金、ある種のベリリウム合金である。

新プロセスでは金属のプレヒーティングを必要とせず、室内温度でさしつかえない点が大きな利点である。

[Sci. News Letter, 79, 9 (1961), 133]

(日本科学技術情報センター提供)