総 説

粉じん爆発のはなし(1)

田 中 達 夫*

Tatsuo TANAKA

古くは炭鉱における炭じん爆発で一挙に数100人の死者が出たという記録があるが、食品、金属、薬品、プラスチック等と粉体を取扱う工業の拡大と発展に伴い、時として起こり得る粉じん爆発は、粉体の処理工程に携わる者にとってもっとも危険な災害であり、あらゆる考察と対策を講じてこれを未然に防がなければならない。最近、米国では農産物の貯蔵や輸送行程の爆発が社会問題にも発展しており、年間1000トンを超すそれらを輸入しているわが国にとってもこれは見逃すことはできない事実である。約1世紀にさかのぼる粉じん爆発に関する研究は、しかし、未だに個々の爆発特性に関する経験的実験データの集積の段階にあり、この際たとえ未熟ではあっても、爆発現象に関する統一的な定量的見解を求めるのは有意義なことであろう。

1. 着火温度の推算

1.1 着火温度の定義

粉じんが着火する原因は随所に見られる。たまった静電荷の放電、はだかの電熱や火災、摩擦熱による温度上昇等々であり、避け難いハプニングによる着火のチャンスは案外に多い。いずれにしてもある種の粉じん雲は適当な条件のもとである温度以上になると着火する。着火温度は、一定の大きさや形状の炉を用いて、これを外から加熱し、粒子群が燃えて火炎を生ずる時のガスの温度として定義され多くの物質に対して測定されている。Fig.1はCasselとLiebman¹⁾が行なった軽金属とその合金の粉に関する実験データであり、Fig.2はHartmannとNagy²⁾によるいくつかのプラスチック粉末の着火温度である。傾向は逆であるが、いずれも粒子径の関数であることに注目したい。

さて、着火のメカニズムとしては次のように考えられ

よう。(1)熱は外から粒子に入り、その表面温度 T_s (絶対温度) を高める。(2)酸化反応が固体表面で起こり、そのため一層温度 T_s が上り、熱分解などによって可燃性ガスが発生する。(3)このガスに酸素が混じり着火して火炎を発する。(4)火炎による熱のための温度上昇が酸化反応を促進し、反応熱がますます発生する。固体の表面温度 T_s を横軸に、反応熱 q_1 と固体表面から外界へ対流によって逃げる熱量 q_2 を図示すると Fig.3 のようになり、 $q_1 < q_2$ の時は常に酸化反応のレベルに保たれ、 $q_1 > q_2$ では燃焼がさらに進行するが、 $q_1 = q_2$ かつ $dq_1/dT_s = dq_2/dT_s$ の時に始めて定常状態が保たれる。この時の T_s 軸の切片の座標 (すなわち外界の温度 T) を実験的に定め、これを着火温度と定義するのである。Cassel らが1

Fig. 1 Comparison of empirical ignition point of some metals with the predicted values vs. the particle size

昭和55年8月7日受付

* 北海道大学工学部合成化学工学科 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)

TEL 011-711-2111

Fig. 2 Comparison of empirical ignition point of some plastics with the predicted values

Fig. 3 Definition of ignition temperature

個粒子に対し、対流のみによって q_2 から計算されると考えた理論は、粉じん濃度の充分低い実験値に対してよく適合したが、少しばかり濃厚な粉じん濃度の場合にはまったく一致しなかった。

1.2 粉じん雲の着火温度による理論

筆者ら³⁾は上の事実を考慮し、1個の粒子ではなく、炉の中に粒子群が均一にばらまかれた直径 l の仮想的な球形の粉じん雲を考え、さらに伝熱機構として放射（ふく射）を導入した。

さて1個の球形粒子（直径 D_p ）に対する酸化反応速

度は Hottel ら⁴⁾により次式で与えられている。

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{k_s}{\sqrt{T_s}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) C_g \pi D_p^2 \quad \dots\dots(1-1)$$

m は粒子の質量、 t は時間、 k_s は反応速度定数、 E は活性化エネルギー、 R はガス定数、 C_g は酸素濃度である。むしろ T_s は固体表面の絶対温度である。球状の粉じん雲を考えたからその中の粒子個数 n は

$$n = C_d l^3 / \rho_s D_p^3 \quad \dots\dots(1-2)$$

で与えられる。 C_d は粉じん濃度（たとえば g/cm^3 ） ρ_s は粒子密度(g/cm^3)である。よってこの粉じん雲の発生する単位時間当りの熱量 G は Q を単位質量当り発生する反応熱として

$$G = n Q (-dm/dt) \\ = n \pi D_p^2 \frac{A}{\sqrt{T_s}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad \dots\dots(1-3)$$

ただし $A = C_g k_s Q$

一方この粉じん雲から単位時間に逃げる熱 U は対流 U_1 と放射 U_2 を考えると次のようになる。

$$U_1 = n \pi D_p^2 h (T_s - T) \quad \dots\dots(1-4) \\ U_2 = n \pi D_p^2 (\varepsilon_p a_G \cdot \sigma T_s^4 - a_p \varepsilon_G \cdot \sigma T^4) \\ + \pi l^2 (\varepsilon_p a_w \sigma T_s^4 - a_p \varepsilon_w \sigma T_w^4) \quad \dots\dots(1-5)$$

(1-4) 式の h は境膜伝熱係数で Ranz-Marshall の式 $h = 2k/D_p$

を使って (k は空気の熱伝導率) 計算できる。また (1-5) 式の ε は放射率、 a は吸収率で、添字の b, G, w はそれぞれ粒子、ガス、炉壁を表す。 σ は Stefan-Boltzmann 定数である。(1-5) 式の第1項はすべての粒子からガスへ移る正味の放射熱量で、第2項は粉じん雲の周囲と壁との間の正味の放射熱量である。 $T_w = T$ と仮定し、Cassel らにならって $G = U, dG/dT_s = dU/dT_s$ の条件から次の連立式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \frac{A}{\sqrt{T_s}} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) &= h (T_s - T) + B T_s^4 - C T^4 \\ \left(\frac{E}{RT_s^2} - \frac{1}{2T_s}\right) \frac{A}{\sqrt{T_s}} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) &= h + 4B T_s^3 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(1-6)$$

$$\text{ただし } B = \sigma \varepsilon_p \{a_G + a_w l^2 / (n D_p^2)\} \\ C = \sigma a_p \{\varepsilon_G + \varepsilon_w l^2 / (n D_p^2)\}$$

Table 1

	ρ_s [g/cm ³]	ε_p —	E [kcal/mol]	$\frac{A}{cm^2 \cdot sec}$ [cal. $^{\circ}K^{1/2}$]
Cellulose acetate	1.2	0.8	26.0	2.2×10^9
Ethyl cellulose	1.2	0.5	18.5	5.9×10^7
Vinyl butyral	1.05	0.38	46.0	1.4×10^{16}
50-50 Mg-Al	2.1	0.031	18.6	1.2×10^5
Mg	1.7	0.028	17.7	1.5×10^8
Coal	1.0	0.9	20.0	9.1×10^5

$\sigma = 1.355 \times 10^{-12}$ [cal/cm²·sec·°K⁴]

Fig. 4 Correlation of A value with the activation energy

理屈の上ではこの連立方程式から T_s を消去して得られる T が定義による着火温度であり、これは A , B , C などの定数、したがってそれらに含まれるいくつかの因子によって変化することになる。

1.3 着火温度の計算と実測値

一例として次のような条件で、粒径 D_p を変えた時の T の変化を実測値と比較してみよう。Cassel らおよび Hartmann らの実験条件には合わせて、 $C_d \approx 40 \text{ mg/l}$ 、炉の体積 $= 250 \text{ cm}^3$ 、さらに $a_w \approx \varepsilon_w \approx 0.9$, $a_g \approx \varepsilon_g \approx 0.01$ (ガスふく射) そして $a_p \approx \varepsilon_p$ とする。扱われた軽金属やプラスチックに関するその他のデータは Table 1 に示す。 A の値はそれぞれの物質の活性化エネルギーに対し、Fig. 4 のように関係があるので、任意の物質に対し評価される。さてこのように計算した各物質の着火温度

Fig. 5 Comparison of empirical ignition temperature of some metals and plastics with the predicted values

と各粒子の直径 D_p とを点綴すると Fig. 5 の破線のように、実測値との一致はかなりよい。これらは Cassel らの一個粒子に関する理論がまったくあてはまらぬ実験値であることを考えれば大変満足な結果である。しかも金属とプラスチックでは粒径の依存性がまったく逆である事実を、見事に一つの理論でカバーしている。では Cassel らとどこが違うかといえば、粉じん雲を考えたことと対流の外に放射を考えたことだけである。軽金属などは放射率 ε が極度に小さく、逆にプラスチックでは ε が比較的大きいことが、この曲線の傾向の違いであると思われるが、実は D_p の実験範囲が 1 桁違っていて、この中間の大きさで石炭について計算すると、理論曲線は下に凸型となるが、かつて発表されたこの粒径範囲の石炭のデータが Fig. 6 のようにほぼ似たような最小着火点を持つ事実がある。以上のことからこの節で考えた粉じん雲均一分散模型は、今後ある程度使えそうに思える。

Fig. 6 Comparison of empirical ignition temperature of coal with the predicted values

Fig. 7 Relation between emissivity and particle size to give the minimum ignition temperature

この推算に基づいてもっとも着火しやすい筈の最小着火温度を与える粒径を各物質に対して求め、それぞれの物質の放射率に対してプロットすると Fig.7 のようになっている⁵⁾。ただし このことに関する実験的検証はない。

2. 火炎伝播速度の推算

2.1 伝播モデル

細長いパイプのような場合を除き、火炎の伝わる方向に代表として粒子が一行に並ぶと考えることが許されるような広い空間の粉じん雲を考える。前節と同様に、均一直径 D_p の球形粒子が一定間隔 (Fig.8) L をおいて配列していると考えたと

$$L = \left\{ \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_s / C_d \right\}^{1/3} \quad \dots\dots(2-1)$$

C_d は粉じん濃度、 ρ_s は粒子密度である。いま図の1番の粒子が何らかの理由で着火して球状の火炎を発生し、そ

Fig. 8 Model of propagation with notation

の大きさを半径 R_b 、温度を T_f で表わす。さらに一個粒子に均等に割当てられた稜長 L の立方体の責任空間を破線で示す。さて1の粒子の燃焼によって火炎が生じ、この火炎からの熱は放射と対流によって右側の2, 3...の粒子を加熱する。たとえば2番の粒子はこの熱を受けて刻々と温度上昇があり、遂にはその着火温度に達して燃焼を始める。一般に (n) 番の着火から $(n+1)$ 番目の着火までの時間 Δt_n が火炎の伝播に要する時間で、これからいわゆる燃焼伝播速度 (Burning Velocity) が求まる。

一方、1番の粒子の燃焼によって発生するガスのための圧力上昇により、もし容器の左側を閉じ、右側が開放されていれば、第2の粒子のセクション以下の空間は右側へ押出される。以下順々に同時に燃えている粒子のため、このような膨張による移動が重なるための膨張速度が加算されねばならない。この値が理論的に考えられる火炎伝播速度である。

2.2 燃焼伝播速度

粒子1の火炎に基づくそのまわりのガスの温度分布 $T(x, t)$ は拡散方程式に対し、次の境界条件を満足する解として得られる。

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \quad \dots\dots(2-2)$$

x は伝播方向の距離であり、境界条件は $x=R_b$ で $T=T_f$ (火炎温度)、 $t=0$ で $T=T_0$ (初期温度) として

$$T(x, t) = (T_f - T_0) \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa t}} \right) + T_0 \quad \dots\dots(2-3)$$

κ は熱拡散率である。ここで大切なことは火炎の半径 R_b であるが、これに対し Miesse⁶⁾ は次式を与えている。

$$R_b = (D_p/4) \{ 1 + \sqrt{1 + (2k^*/D_p)} \} \quad \dots\dots(2-4)$$

D_p はむろん粒子の直径であり、 k^* は物質定数で液滴に対し $1 \sim 10 \text{ cm}$ という値をとるといわれる。固体についてはデータがないので本稿ではほぼ液滴のそれと同じものとする。このような温度条件下に、粒子①から L の

Fig. 9 Flame propagation time from n -th particle to $(n+1)$ th particle

ところに置かれた粒子②に対する動的な熱収支は、その粒子が受ける熱量が放射による正味の熱量と対流による熱量の代数和であることから、

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_s C_{ps} \frac{dT_{dL}}{dt} &= h \pi D_p^2 (T_{gL} - T_{dL}) \\ &+ \frac{\pi}{2} D_p^2 (a_p \varepsilon_f F \sigma T_f^4 + a_p \varepsilon_G \sigma T_G^4) \\ &- \pi D_p^2 \varepsilon_p \sigma T_{dL}^4 \end{aligned} \quad \dots\dots(2-5)$$

T_{dL} は粒子の温度、 T_{gL} は (2-3) 式で $x=L$ とおいたガスの温度、 ρ_s, C_{ps} は粒子の密度と比熱であり、 h は熱伝達係数、 a, ε はそれぞれ放射の吸収率と放射率 ($a \approx \varepsilon$) で、 σ はステファン・ボルツマン定数、 F は形態係数と呼ばれる粒子と火炎との相対的な配置によって評価される。 T_G は燃えているガスの温度で、ガスふく射を考慮している。前節と同様に添字 p, f, G は粒子、火炎およびガスを表わす。

定量的な取扱いの詳細は省き、まず火炎と粒子がそれぞれ円板で向き合っているとして F を算定し、ガスの温度 T_G は、燃焼ガスがたとえばセルローズ・アセートの場合 N_2, CO_2, O_2 および H_2O から成っている、断熱的に到達しうる最高温度であり、さらにガス放射率 (H_2O と CO_2 のみ関係し、他は放射に対して透明である) をそれぞれのガスの分圧とガス塊の代表大きさから計算することによって、(2-5) 式により T_{dL} の経時変化の計算が可能となる。(2-5) 式を簡単化して、第3項を無視すると

Fig.10 Burning velocity from n -th particle to $(n+1)$ th particle

$$\frac{dT_{dL}}{dt} = \xi (T_{gL} - T_{dL}) + \zeta (\varepsilon_f F \cdot T_f^4 + \varepsilon_G T_G^4) \quad \dots\dots(2-6)$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= 12k / \rho_s C_{ps} D_p^2 \\ \zeta &= 3 \sigma a_p / \rho_s C_{ps} D_p \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(2-7)$$

この線型一次方程式の解は

$$T_{dL}(t) = e^{-\xi t} \left[\int_0^t e^{\xi t} (\xi T_{gL}(t) + \zeta (\varepsilon_f F T_f^4 + \varepsilon_G T_G^4)) dt + T_{d0} \right] \quad \dots\dots(2-8)$$

ただし T_{d0} は $t=0$ における粒子の初期温度。

さてこの式の時間 t は、当然0から粒子1が燃え尽きるまでの時間 τ まで有意である。何故なれば τ 以降では火炎はなくなっている。この反応完結時間 τ は、もし拡散律速ならば粒径の2乗に比例し

$$\tau = K_D D_p^2 \quad \dots\dots(2-9)$$

とおける。この K_D は Essenhigh⁷⁾ らによる液滴の燃焼では $100(\text{sec}/\text{cm}^2)$ 、固体では $1000(\text{sec}/\text{cm}^2)$ のオーダーになるといわれる。石炭の平均値では $2000(\text{sec}/\text{cm}^2)$ と報告されている。 t が $0 \sim \tau$ までの間のある時間に、 $T_{dL}(t)$ が次第に上昇してゆき、遂に $T_{dL} = T_{ig}$ (着火温度) に達した時の時間を(2-8)式の積分上限から求めるならば、それは粒子①から粒子②へ、さらに粒子②→粒子③……への伝播時間の間隔 Δt を意味することになり、一般に (n) 番目から $(n+1)$ 番までの伝播に必要な時間間隔 Δt_n をこのようにして求めるならば火炎伝播速度 U_n は

Fig.11 Overall expansion velocity

$$U_n = L / \Delta t_n \quad \dots\dots(2-10)$$

で計算される。

たとえばセルローズ・アセテートを例として代表的な計算をした結果⁹⁾, Δt_n は Fig.9 のように一定値に収束し, したがって火炎伝播速度は Fig. 10 のように数 10cm/sec~1m/sec という値になっていて, これは既往の実測値²⁶⁾ とよく一致している。

2.3 膨脹速度, および総括的火炎伝播速度

金属を除く可燃性粉体粒子は燃焼によってガスを発生する。ある時間 θ で質量 $m(\theta)$ の燃焼中の粒子とその未燃焼部分の大きさ $D_p(\theta)$ との関係は

$$m(\theta) = m_0 \left[1 - \left(\frac{D_p(\theta)}{D_{p0}} \right)^3 \right] \quad \dots\dots(2-11)$$

m_0 は $\theta=0$ の時の大きさ D_{p0} 粒子の質量である。時間 θ と反応完結時間 τ の間には近似的に

$$\theta / \tau = 1 - \left(D_p(\theta) / D_{p0} \right) \quad \dots\dots(2-12)$$

が成立ち, これを (2-11) 式に代入して微分すると

$$\frac{dm(\theta)}{d\theta} = \frac{3m_0}{\tau} \left(1 - \frac{\theta}{\tau} \right)^2 \quad \dots\dots(2-13)$$

さて粒子の 1 モルに相当するガス体積 V_1 は, 粒子 1 モルあたりの空気のモル数を n_N とすると

$$V_1 = n_N \cdot RT_0 / P \quad \dots\dots(2-14)$$

$$n_N = \left(\frac{M}{C_d} \right) / 22.4 \quad \dots\dots(2-15)$$

M は粒子の分子量, C_d は粉じん濃度 (g/l) である。

1 モルの粒子の燃焼によって発生するガスのモル数の正味の増加量を n_C とすると, 燃焼後 V_1 の体積は同じ圧力 P , ガス温度 T_G に対して V_2 の体積を持ち

$$V_2 = (n_N + n_C) RT_G / P \quad \dots\dots(2-16)$$

体積増加は $(V_2 - V_1)$, したがって $(\Delta m / M)$ グラムモルの粒子の燃焼による体積増加は, この空間の断面積 $= L^2$ を考えて

$$L^2 \Delta x = (V_2 - V_1) (\Delta m / M) \quad \dots\dots(2-17)$$

Δx は x 軸方向への膨脹距離である。上の式を代入して

$$\therefore L^2 \Delta x = \left\{ (n_N + n_C) T_G - n_N T_0 \right\} \left(\frac{R}{P} \right) \left(\frac{\Delta m}{M} \right) \quad \dots\dots(2-18)$$

$\lim_{\Delta \theta \rightarrow 0} (\Delta x / \Delta \theta) = dx / dt =$ 膨脹速度 v であるから

(2-13) 式を用いて

$$\begin{aligned} v(\theta) &= \frac{R}{L^2 MP} \left\{ (n_N + n_C) T_G - n_N T_0 \right\} \frac{dm}{d\theta} \\ &= \frac{3m_0 R}{L^2 MP \tau} \left\{ (n_N + n_C) T_G - n_N T_0 \right\} \left(1 - \frac{\theta}{\tau} \right)^2 \end{aligned} \quad \dots\dots(2-19)$$

いま $S(\text{固体}) + n_1 O_2 \rightarrow n_2 CO_2 + n_3 H_2 O$

のような化学方程式で表される燃焼反応では

$$n_C = (n_2 + n_3) - n_1$$

であり, 例としてセルローズ・アセテートでは

$\therefore n_C = 18 + 13 - 18 = 13$ である。

一つの粒子のみが燃えているとき, その火炎のはるか前方の空間の移動速度 $V(t) = v(t)$ であり, 二つの粒子が同時に燃えている時は

$$V(t) = v(t) + v(t - \Delta t)$$

である。 Δt は前節で求めた伝播時間である。一般に n 個の粒子が同時に燃えている時ののはるか前方空間の移動速度 (膨脹速度) は

$$V(t) = \sum_{i=0}^{n-1} v(t - i \Delta t) \quad \dots\dots(2-20)$$

$t > \tau$ では同時に燃えている粒子個数 n は当然一定になり, $V(t)$ も一定となる。セルローズ・アセテートの物

Fig.12 Model of propagation with notation

性定数($\rho_p=1.28\text{g/cm}^3$, $C_p=0.35$, $\varepsilon_p=0.8$, $M=450$)を用い前節と同様に $\varepsilon=a$ と考え、 $T_f=1600(\text{K})$, $T_0=T_{d0}=293(\text{K})$ として、膨脹速度 $V(t)$ を計算した結果、 $D_p=20\mu$ と 40μ , $C_d=0.6(\text{g/l})$ に対し、Fig.11 のような理論曲線を得た。すなわち時間の経過に従って、この節に述べた膨脹速度は数 10m/sec にも達する。これは前沢⁹⁾がその著書の中で、初め火炎速度は遅く段々加速されて、ある場合に $50\sim 60\text{m/sec}$ に達するという経験的事実の記述によく一致する。実際の火炎速度は $V(t)$ と $U_N(t)$ (前節) の和であるが $V(t) \gg U_N(t)$ であるから後者は省略した。

1 節 2 節からわかることは、本稿で考えた簡単な粉じんモデルが、今後いろいろな爆発特性の予測に対し使えそうだということである。実際には時間的にも空間的にもゆらぎのある粉じん雲に対し、このように均一粒径、均一分散モデルを固定できるならば、理論的には大層簡単になるといわねばならない。

3. 爆発の下限濃度と上限濃度の推算

ガス爆発と同様、粉じん爆発が起こるためには粉じん濃度がある範囲内になければならない。その低い方と高い方の限界濃度をそれぞれ下限濃度および上限濃度とい

う。後述のように下限濃度は測定が比較的容易なためデータも多いが、上限濃度の方ははっきりせず、公表されたものは少ないが、何れも粒径によって変化し、とくに上限の方は強く酸素濃度に依存することがわかっている。本節では問題の物質についてこれらの限界濃度を推算する方法を考える。

3.1 下限濃度の理論的考察

前節までに扱ったと同様、粉じんモデルを間隔 L をもって均一に空間内にばらまかれた球形の粒子群とみなす。(Fig.12) 粒子間距離は次式で与えられる。

$$L = (\rho_s / C_d)^{1/3} D_p \quad \dots\dots (3-1)$$

一般に粉じん雲を球座標で考えるならば、中心の粒子①が着火し、この火炎からの放熱によって粒子②が加熱される。もし粒子①の燃焼が終了瞬間に粒子②が着火温度 T_{ig} に達して着火燃焼を始めるような限界状態を考えると、それは火炎が伝播するギリギリ瀬戸際の状態であり、その条件をみたす L から (3-1) 式の C_d が計算される。これが理論的に考えられる爆発下限濃度である。

さて球座標に関する熱拡散の方程式は次式で与えられる。

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \kappa \left\{ \frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right\} \quad \dots\dots (3-2)$$

T_g は中心からの距離 r で時間 t におけるガスの温度であり、 K は熱拡散率である。境界条件： $r=R_b$ (火炎半径) で、 $T_g=T_f$ (火炎温度) $t=0$ で $T_g=T_i$ (初期値) としての解は

$$T(r,t) = (T_f - T_i) \frac{R_b}{r} \text{erfc} \left(\frac{r - R_b}{2\sqrt{\kappa t}} \right) + T_i \quad \dots\dots (3-3)$$

Table 2

	K_D (sec/cm^2)	ρ_s (g/cm^3)	C_{ps} (cal/g K)	ε_p [-]	H_{298} (kcal/g)	Ignition temp. (K)
Vinyl butyral	2000	1.05	0.35	0.38	8.5	680
Cellulose acetate	2000	1.2	0.35	0.8	5.1	850
Ethyl cellulose	2000	1.2	0.35	0.5	5.7	710
Urea resin	2000	1.2	0.35	0.51	4.7	622
Terephthalic acid	2000	1.2	0.35	0.5	4.9	953
Aluminum	2000	2.7	0.214	0.03	7.0	1000
$\sigma = 1.355 \times 10^{-12} (\text{cal/cm}^2 \text{ sec K}^4)$				$\kappa = 0.277 (\text{cm}^2/\text{sec})$		
$k = 1.13 \times 10^{-4} (\text{cal/cm sec K})$				$\varepsilon_f = 0.9$

Fig.13 Comparison of empirical minimum explosible concentration of dust with the present theory

R_b には(2-4)式が適用され、 T_f に対しては N_p モルの粒子が燃える時の生成熱 ΔH やガスの比熱から計算される断熱火炎温度を使って、たとえば $r=L$ における時間 t のガス温度 T_{gL} を(3-3)式から計算できる。

一方前節と同様に $r=L$ の位置にある粒子に対する動的熱収支より、粒子温度を T_{dL} として

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_s C_{ps} \frac{dT_{dL}}{dt} &= \pi D_p^2 h (T_L - T_{dL}) \\ &+ \left(\frac{\pi}{2} D_p^2 a_p \varepsilon_f F \sigma T_f^4 \right. \\ &\left. - \pi D_p^2 \varepsilon_p \sigma T_{dL}^4 \right) \dots\dots (3-4) \end{aligned}$$

右辺第1項は対流の項、第2項は火炎から粒子へ移動する正味の放射熱の項である。記号は前節のそれとまったく同じである。第2項の後の項すなわち粒子からの放射熱を前項に比べて無視すれば、線型一次方程式となり、(3-4)式を簡単化して積分すると

$$T_{dL}(\eta) = e^{-\xi\eta} \left[\int_0^\eta e^{\xi\eta'} \{ \xi T_L(\eta') + \zeta \} d\eta' + T_{d0} \right] \dots\dots (3-5)$$

$$\begin{aligned} \text{ただし} \quad \left\{ \begin{aligned} \xi &= 12KDk / \rho_s C_{ps} \\ \zeta &= 3KD \varepsilon_f a_p F D_p \sigma T_f^4 / \rho_s C_{ps} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \dots\dots (3-6)$$

かつ $\eta = t/\tau$

ただし、燃焼完結時間

$$\tau = K_D D_p^2 \dots\dots (3-7)$$

またこれらの記号を使えば、ガス温度 T_{gL} は(3-3)式か

ら

$$\begin{aligned} T_L(\eta) &= (T_f - T_i) \frac{R_b}{L} \operatorname{erfc} \left(\frac{L - R_b}{2\sqrt{\kappa K_D D_p^2 \eta}} \right) \\ &+ T_i \dots\dots (3-8) \end{aligned}$$

前述の爆発下限濃度の物理的意味は $t=\tau$ 、すなわち $\eta=1$ の時に $T_{dL}(1)=T_{ig}$ (着火温度)になるということである。(3-8)式の $T_{gL}(1)$ を L の値を変えて求め、それを(3-5)式に代入することにより $T_{dL}(1)=T_{ig}$ の条件を満足する L を試算により出す。この L を(3-1)式に代入して得られる C_d が下限濃度でなければならない。

3.2 下限濃度：実測値と計算値の比較

Hartmannら¹⁰⁾が俗にハートマン装置といわれる実験装置を使用して測定したいくつかの物質についての下限濃度の測定値と比較するため、それらの物質の計算に必要な定数をTable 2に示した。 ΔH_{298} は生成熱である。 R_b を決める(2-4)式の k^* の値は不明なので、報告されている1~10cmの間に变化させた。それらの結果をFig.13に示す⁵⁾。実線は k^* の値をパラミタとして前項の理論による計算値を示し、●は報告された実測値であり、粒径 D_p によって変化している。セルローズ系の物質については $k^* \approx 10\text{cm}$ であるが、 k^* の値がもっと小さいものがよく適合する物質もある。何れにしても最初に与えた明快な下限濃度の定義がかなりよく実測値およびその粒径依存性と一致することがわかるであろう。

3.3 上限濃度の理論的考察¹¹⁾

一方、上限濃度があるという理由に対し容易に想像されるのは、燃焼に必要な酸素が欠乏することである。このことは、限られたスペースの中にある酸素が、粉じん雲の中の一部の粒子の燃焼に追いつくために拡散することを考えねばならないが、そのために系内の粒子群の一

Fig.14 Upper and lower explosive limits of dust concentration of terephthalic acid in relation to oxygen concentration

部が着火せずに残ったり、全体の容器体積が上限濃度に関係したりして不便であり、理論的な定義がしにくくなる。一つの明快な定義としては、全空間の酸素量を粒子1個分に等分に割当て、1個の粒子はこの割当てられた酸素量を消費し切るまでに、次の未着火粒子がその熱を貰って着火し、次々に火災が伝播し、すべての粒子が燃えつきないまでも、少なくとも着火するよな条件を上限濃度と考えればよいであろう。

さて酸素濃度を C_O (mol/cm³) で表わすと、1個粒子が占める酸素のモル数 N_0 は次式で与えられる。

$$N_0 = m_0 \frac{C}{C_d} \quad \text{.....(3-9)}$$

m_0 は1個粒子の質量で、 C_d は粉じん濃度 (g/cm³) である。 N_0 を使って燃焼する粒子の質量 m_1 は、1モルの粒子の燃焼に必要な酸素モル数を N_1 として

$$m_1 = \frac{N_0}{N_1} \cdot M_p \quad \text{.....(3-10)}$$

M_p は粒子の分子量である。

一方、前節と同様に一個粒子の燃焼完結時間 τ に対する燃焼時間 θ は近似的に

$$\frac{\theta}{\tau} \approx 1 - \frac{D_p(\theta)}{D_{p0}} \quad \text{.....(3-11)}$$

であり、さらに幾何学的関係と(3-11)式を使って

$$\frac{m(\theta)}{m_0} = 1 - \left(1 - \frac{\theta}{\tau}\right)^3 \quad \text{.....(3-12)}$$

Fig.15 Upper and lower explosive limits of dust concentration of aluminum in relation to oxygen concentration

ただし、 $m_0(\pi/6)D_{p0}^3\rho_s$ である。(3-10)(3-11)(3-12)式から(3-9)式で与えられる酸素量を使うに必要な時間 θ_1 は

$$\frac{\theta_1}{\tau} = 1 - \left(1 - \frac{C}{C_d} \frac{M_p}{N_1}\right)^{1/3} \quad \text{.....(3-13)}$$

この無次元時間 θ_1/τ 内に(3-5)式の第2の粒子温度は次式の T_{dL} に達する。

$$T_{dL}\left(\frac{\theta_1}{\tau}\right) = e^{-\xi\theta_1/\tau} \left[\int_0^{\xi\theta_1/\tau} e^{\xi\eta} \{ \xi T_L(\eta) + \xi \} d\eta + T_{d0} \right] \quad \text{.....(3-14)}$$

粉じん濃度 C_d が高くなると、モデルにおける火炎半径 R_d の値よりも粒子間隔 L が小さくなることもあり、このような時には常に $R_d = L$ を考え、したがって $T_{dL}(\eta) = T_f$ と考える方がよい。すると(3-14)式右辺は積分されて

$$T_d\left(\frac{\theta_1}{\tau}\right) = e^{-\xi\theta_1/\tau} \left[\left(T_f + \frac{\zeta}{\xi}\right) \left(e^{\xi\theta_1/\tau} - 1\right) + T_{d0} \right] \quad \text{.....(3-14')}$$

さて与えられた酸素濃度 C_O に対し(3-8)式と(3-13)(3-14)式を試算的に使って計算される $T_{dL}(\theta_1/\tau) = T_{ig}$ (着火温度)になる条件の C_d (上限濃度)を求めることができる。与えられた C_O に対し $T_{dL}(\theta_1/\tau) \approx T_{ig}$ になるギリギリの C_d が酸素下限濃度である。ここで注意すべきは、火炎温度 T_f が、与えられた酸素を使って燃焼する固体のモル数が多いほど高いことで、このような

細かい配慮をしながら正確に計算が行なわれる。このような酸素濃度に対する考慮は実は前項の下限濃度に対してもなされるが、詳細は省略する。

3.4 計算値と実測値の比較

さて残念ながら上限濃度に対する実験報告は少なく、計算値と比較することはできないが、多くの物質につき通常数 (グラム/l) といわれている。

Craven と Foster¹²⁾ は、酸素濃度の稀薄な場合のテレフタル酸につき、また石浜と榎本¹³⁾ はアルミニウムについて爆発粉じん濃度領域に関する実験を行なっている。それぞれを Fig.14, Fig.15 の破線でこれを示す。これに対し実験と同じ物質についての物性定数を用い、上述の理論に従って電算機により計算された爆発領域を実線で示す。両者には若干のずれがあるが曲線の傾向に

おいてもかなりよい一致を示している。図の横軸は酸素濃度であり、その下限値はテレフタル酸 ($D_p=40\mu$) に対しては 10.8%, アルミに対しては 7.2% と計算されるが、実測値はそれぞれ 12.4% および 10% と報告されており、まずまずの一致を示している。実験的にはほとんど正確に測ることは不可能であるが、爆発上限濃度の計算値としてはテレフタル酸に対し 1.41g/l, アルミに対しては 4.32g/l であり、これらは経験的なデータとよく合っているといえるであろう¹⁴⁾。何れにしても粉じん爆発を避けるために、粉じん濃度をここに推算される上限、下限の範囲外に置くこと、酸素濃度をこの計算下限値以下にすること (これを Inerting という) は一つの有効な対策として充分考えられてよいし、その予測は可能である。

引用文献

- 1) Cassel, H.M. and I.Liebman : *Combust. & Flame*, **3**, 467 (1959)
- 2) Hartmann, I. and J. Nagy : U.S. Bur. Mines, RepInv. No. 3751 (1944)
- 3) 三井良一, 田中達夫 : *I & EC. Proc. Des. Dev.* **12**, 384 (1973)
- 4) Parker, A.S. and H.C. Hottel : *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1095 (1952)
- 5) 野村伸一郎, 田中達夫 : 化学工学論文集, **4**, 634 (1978)
- 6) Miesse, C.C. : 6th Symp. Combustion., p. 732 (1957)
- 7) Essenhigh, R.H. and I. Fells : *Discuss. Faraday Soc.*, **30**, 208 (1960)
- 8) 野村伸一郎, 田中達夫 : 化学工業論文集, **5**, 47 (1979)
- 9) 前沢正礼 : 概説安全工学 (共立出版) p.85(1975)
- 10) Hartmann, I. et al : U.S. Bur. Mines RI. No. 5062 (1954)
- 11) 野村伸一郎, 鳥本匡聡, 田中達夫 : 化学工学協会年会前刷 (1980)
- 12) Craven, A.D. and M.G.Foster : *Combust. Flame*, **11**, 408 (1967)
- 13) 石浜 渉, 榎本兵治 : 15th Symp. Combust., p.479 (1974)
- 14) 前沢正礼 : 前出, p.78