自動酸化により自己発熱している粉体層における 2形態の熱的安定限界の存在と特徴

中 島 耀 二*, 古 澤 智*, 梁 華*, 田 中 達 夫*

The Existence and Characteristics of Two States of Thermal Stability Limits in Autoxidative Self-heating Powder Beds

by

Yoji NAKAJIMA[†], Satoru FURUSAWA[†]
Hua LIANG[†] and Tatsuo TANAKA[†]

Two opposing effects of aeration are expected : one improves the thermal stability by air flow cooling, and the other enhances autoxidative heating by the promoted reaction rate with fresh air. The latter is hazardous for powder beds in which the autoxidation is suffocated by the resistance of oxygen diffusion through the bed.

According to a model calculation, the thermal stability limits of autoxidative powder beds are classified into two types, i.e., the oxygen deficit type and the F-K(Frank-Kamenetskii) type. In the first type, the temperature rise is quite high, and the oxygen concentration becomes low, but the thermal stability is fairly robust against the deterioration of ambient conditions. The F-K type exhibits a sharp contrast to the above type. The stability of the F-K type is critical and apt to result in a thermal catastrophe. Aeration will improve the thermal stability of the F-K type.

Key Words : Aeration, Autoxidation, Oxygen Deficit, Self-heating Powder Bed, Spontaneous Ignition

1. 緒 言

自動酸化反応によって発熱している粉体層に通気を行うと、粉体層の熱的安定性に二つの相反する効果が予想される。すなわち、空気の流れによる対流冷却効果と、新鮮な空気の供給による自動酸化反応の促進効果である。主として前者の効果だけが現れる粉体層では通気が粉体層の熱的安定性を高めるものと期待できるが、酸欠状態にある粉体層では後者の効果が顕著に

現れ、自然発火の危険性を増してしまう。

Frank-Kamenetskii¹⁾は反応速度式のArrhenius項を巧妙に近似し、粉体層の自然発火の危険度が粉体層の大きさや環境温度などを含む単一の無次元パラメータで評価できることを明解に示した(本報では以降、この理論をF-K理論と略称する)。F-K理論では粉体層の自動酸化反応の速度が粉体層内の酸素濃度に無関係であると仮定するので、粉体層の深部に対しても大気酸素濃度での反応速度を想定して熱的安定性を検討している。このため通気をして理論上は酸化反応が促進されることはなく、通気による冷却作用だけが安定論の計算に付け加わることになる。したがって熱的安定性がF-K理論によって評価できる粉体層に関する限り、通気の冷却作用が自然発火の防止に寄与することは確実であろう。

平成4年8月6日受付

粉体工学会春期研究発表会(1990年5月、大阪)にて一部発表

*北海道大学工学部合成化学工学科(〒060 札幌市北区北13 西8)

TEL 011-716-2111(内線 6591)

†Dept. of Chem. Process Eng., Faculty
of Eng., Hokkaido Univ.,
(Kita-ku Sapporo, 060)

一方, Bowes²⁾が指摘するように, 実在の粉体層では, その中を酸素が拡散するときの抵抗が粉体層内部の酸素濃度を著しく低下させ, いわゆる燻(くすぶ)り状態寸前で熱的安定性を辛うじて保っている状況も考えられる。そのような場合に通気をしたり, あるいは意図的に通気をしないまでも粉体層を掘り返したりすれば危険な状況になり得ることは論を待たない。明らかな燻り状態で発煙している粉体層に通気をするのではないであろうが, 発煙していなくても通気が危険な粉体層が存在する可能性は高い。実際の粉体層に通気をするとき, どのような粉体層であれば熱的安定度を高めることができるかについては, その粉体層の大きさや伝熱特性, 発熱反応特性, 環境温度などが複雑に関係するものと想像され, 簡単には判断できない。

Bowes²⁾は酸素の拡散抵抗を考慮して粉体層の熱的安定性を論じており, この種の検討に参考になる。しかしBowesの手法は代数的な簡潔さのために, 伝熱項に対して非常に粗い近似(伝熱方程式中の $\nabla^2 T$ を T の1次式で置き換える)を用いているため, 本研究の目的にはその結果の信頼性に疑念が生じる。そこで本報では, 粉体層内での酸素濃度の低下に伴う発熱速度の変動も考慮して, 一次元粉体層内部での温度と酸素濃度の分布を数値解析することにより, 酸素の拡散抵抗が粉体層の熱的安定性にどのように関与するかを検討した。その結果, 粉体層の熱的安定の限界状態には, F-K理論で大まかに近似できる状況と, Bowesが指摘したような酸素濃度が著しく減少する状況の2形態が, 現実の粉体層で両方とも起こり得ることが分った。

本報ではこの両者をF-K型限界と酸欠型限界と仮称して区別する。通気冷却の効果は, 限界状態がF-K型になる粉体層の安定化に有効と思われるが, 酸欠型にはむしろ逆効果になろう。また, 環境温度の変動などによって熱的安定限界を起えた粉体層がその後にとどる経過が2つの型では著しく異なるため, 悪条件におかれた粉体層がどちらの型の限界に達するかを知ることが安全対策上極めて重要なことである。そこで本報では, この2つの形態の存在とそれぞれの特徴を理論的に明らかにするとともに, 現実の粉体層がどちらの型に属するかを粉体層の反応特性や伝熱特性から判別する方法について述べる。

2. 粉体層内の熱収支式と酸素の拡散方程式

粉体層の自動酸化反応が酸素濃度 $C(\text{mol}/\text{m}^3)$ に関して n 次で, 発熱速度の温度依存性がArrheniusの表現

式に従うとすれば, 通気をしていない一次元粉体層内での熱収支式は

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \left(\frac{C}{C_0} \right)^n f_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (1)$$

となる。ここで $T(\text{K})$ は絶対温度, $t(\text{s})$ は時間, $x(\text{m})$ は一次元粉体層の底面からの距離, $\rho c(\text{J}/\text{m}^3 \cdot \text{K})$ は粉体層の体積比熱, $\lambda(\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}))$ は粉体層の熱伝導度, $Q(\text{J}/\text{mol})$ は酸素を1モル消費したときの粉体層の発熱量であって, ほとんどの有機物粉体では300~400kJ/molの範囲に入る。また $C_0 \approx 8 \text{mol}/\text{m}^3$ は粉体層外部の酸素モル濃度, $E(\text{J}/\text{mol})$ は活性化エネルギー, $R=8.314 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ は気体定数である。なお反応の頻度因子 $f_0(\text{mol}/\text{s} \cdot \text{m}^3)$ は酸素濃度 C が外気の標準濃度 C_0 のときの値とし, 酸化反応による粉体層の変質を考慮せず, 時間に依存しないものと仮定する。

自動酸化反応ではガスの生成がないため粉体層内の酸素の拡散は比較的単純に扱える。粉体層内の酸素の拡散係数に関する研究はあまりないが, Bowes³⁾は粉体層内の見掛けの拡散係数 D^* と大気中の酸素の拡散係数 D_0 の関係として次の2つの形を紹介している。

$$D^* = 0.66\epsilon D_0 \quad (2)$$

$$D^* = \epsilon^{3/2} D_0 \quad (3)$$

ここで ϵ は粉体層の空間率である。 $\epsilon=0.33\sim 0.60$ の範囲内ではEqs. (2), (3)の差違は15%程度であるので, どちらの式によっても D^* は通常の粉体層に対して大差ない値になるが, BowesはEq. (3)を推奨している。ただし, D_0 は絶対温度 T の関数であって

$$D_0 = 1.8 \times 10^{-5} (T/273)^{1.75} (\text{m}^2/\text{s}) \quad (4)$$

と近似されるので, 厳密には D^* は粉体層の温度, したがって位置の関数になる。しかしここでは簡単のため粉体層内の温度変化による影響を無視し, D^* を粉体層内で一定として扱う。このような前提のもとで, 粉体層内の酸素のモル濃度 C について拡散方程式を立てればEq. (5)となる。

$$\epsilon \frac{\partial C}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \left(\frac{C}{C_0} \right)^n f_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (5)$$

3. 粉体層内の温度と酸素濃度の平衡分布

Eqs. (1), (5)の時間微分項を0とおいて得られる解はいつも定常解であるとは限らず, 不安定な平衡解も含まれているので, 平衡温度分布 $T_0(x)$ および平衡酸

素濃度分布 $C_e(x)$ と呼ぶことにする。Eqs. (1), (5)からArrhenius項を消去すると、平衡時における温度分布と酸素濃度分布が次式を満足することがわかる。

$$\frac{d^2 T_e}{dx^2} = -\frac{D^* Q}{\lambda} \frac{d^2 C_e}{dx^2} \quad (6)$$

これに温度に対する境界条件として、粉体層の底面($x=0$)と上面($x=L$)で同一の環境温度 T_0 を与え、酸素濃度については、底面で $dC_e/dx=0$ (密閉)、上面で $C_e=C_0$ (大気開放)を与えると、

$$C_e = C_0 - \frac{\lambda}{D^* Q} \{T_e - T_0 + (L-x)T_{e0}'\} \quad (7)$$

ここで T_{e0}' は粉体層底面での平衡温度分布の勾配を示すが、その値はこの段階では決定できない従属変数である。Eq. (7)を用いてEq. (1)に含まれる平衡酸素濃度分布を消去すれば、平衡温度分布に関して次式を得る。

$$0 = \lambda \frac{d^2 T_e}{dx^2} + Q \left[1 - \frac{\lambda}{D^* C_0 Q} \{T_e - T_0 + (L-x)T_{e0}'\} \right]^n \times f_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_e}\right) \quad (8)$$

Eq. (8)に与える境界条件は任意ではなく、Eq. (7)の誘導に用いたものと同じでなければならない($T_e=T_0$ at $x=0$ and L ; $dC_e/dx=0$ at $x=0$, $C_e=C_0$ at $x=L$)。これ以外の境界条件に対してはEq. (6)から計算をやり直さなければならない。ここでは粉体層の上面と底面が同一温度 T_0 にあり、底面が密閉されている場合に限って解析を進める。

Eq. (8)を無次元化して書き改めると

$$0 = \frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \delta \left[1 - \frac{A}{B} \{ \theta + (1-\xi) \theta_0' \} \right]^n \exp \frac{\theta}{1+\theta/B} \quad (9)$$

ここで無次元上昇温度 θ および無次元距離 ξ はそれぞれ次式で定義される。

$$\theta = (E/RT_0) \cdot (T_e - T_0) / T_0 = B \cdot \Delta T / T_0 \quad (10)$$

$$\xi = x/L$$

また無次元パラメタ B , δ , θ_0' , A は

$$B = \frac{E}{RT_0}, \quad \delta = \left(f_0 \frac{QL^2}{\lambda T_0} \right) \cdot B \cdot \exp(-B),$$

$$\theta_0' = \frac{d\theta}{d\xi} \Big|_{\xi=0}, \quad A = \frac{\lambda T_0}{D^* C_0 Q} \quad (11)$$

なお前述の T_{e0}' に対応する θ_0' は独立なパラメタではなく、Eq. (9)に与える次の無次元上昇温度に関する境界条件Eq. (12)を満足できるように従属的に決定される。

$$\theta = 0 \text{ at } \xi = 0 \text{ and } 1 \quad (12)$$

実際の数値解法では $\xi=0$ での θ と θ_0' を与えてEq. (9)を積分し、 $\xi=1$ での θ がEq. (12)の条件を満足できるような θ_0' を試行法で捜すことになる。この際、単一の粉体層条件に対しても解が一つとは限らないことに十分に注意しなければならない。

Fig. 1 は実際にもありそうな粉体特性($n=1$, $B=30$, $A=2$)を想定し、いくつかの δ に対して θ_0' を与え、Eq. (9)を数値積分して粉体層上面($\xi=1$)での θ を計算した例である。 $\xi=1$ での θ (縦軸の値)を0にする θ_0' だけが求める温度分布の解を与える。この図から、小さな δ に対してはEq. (12)の境界条件を満足する θ_0' が1つしか存在しないが、 $\delta=3$ に対して例示した図中のA, B, C点のように、ある範囲内の δ に対しては境界条件を満足できる θ_0' が1つの δ に対して3つあることが分かる。なお、大きな δ に対しては、数値計算を注意深くしないとC点の存在を見落してしまうが、後述のように、どのように大きな δ に対してもC点の解が存在することは解析的に証明できる。

Fig. 2 は、 $\delta=2, 3, 4$ のそれぞれにつき3つずつ得られる θ_0' の値に対して、平衡温度分布をEq. (9)から計算した結果である。これらの温度分布は、数学的な意味では与えられた δ に対して定まる θ_0' の固有値A, B, Cに付随した固有関数に相当すると解釈されるが、ここでは簡単に解A, B, Cと呼んで区別する。

解A, B, CはEqs. (1), (5)の時間微分を0とおいて得られた温度分布であるが、それらが安定に存在し得

Fig. 1 θ_0' satisfying the upper boundary condition

Fig. 2 Temperature distributions A, B, C for a few values of δ

る定常的な分布であるかどうかは安定論的検討をしないと判定できない。その最も単純な方法は、それぞれの温度分布にわずかな擾乱を加えた時の動的な変動を Eqs. (1), (5) にしたがって追跡することである。それを実行した結果、中央に現れる分布(解 B)は僅かな温度変動によって下あるいは上の温度分布(解 A あるいは C)に移行する不安定な平衡状態であることがわかった。

実際の粉体層で定常の温度分布が解 A あるいは解 C のどちらになるかは初期条件や外乱の状況によって決まり、環境温度の変動などによって解 A から解 C へ遷移することもある。解 A の状態は粉体層内の上昇温度が低く、発火の危険性は全くない。しかしこれと全く同じ条件の粉体層でも、初期条件や外乱の状況によって解 C の状態になると極めて危険になることがある。例えば Fig. 2 の状態では、解 A の温度分布の最大上昇温度が $\delta=4$ でも高々 10K であるのに対し、解 C では $\delta=2$ の場合でさえ上昇温度は 100K 以上に達しており、かなり危険な状況になってしまう。Eq. (7) から $\delta=3$ のときの温度分布に対して粉体層内部の酸素濃度の分布を計算して Fig. 3 に示した。この図から解 C では粉体層内部で酸素がほとんど無くなり、いわゆる酸素欠状態になって熱的安定が辛うじて保たれている状態であることがわかる。

Fig. 2 には解 A, B, C の温度分布が δ の増加に応じて変化する方向を矢印で示してある。 δ がさらに大きくなるとある限界の大きさ (Figs. 1, 2 では $\delta \approx 4.78$) で下側の解 A は中央の不安定解 B と一致し、それ以上の δ では消滅する。しかし上側の定常解 C は δ がどのように大きくなっても (A が 0 でない限り) 数学的な意味で存在し続ける。Fig. 1 で大きな δ の曲線でもその右

Fig. 3 Oxygen concentration distributions A, B, C

端が急上昇して 0 を横切るのはこのことの反映である。しかも解 C しか存在できないような大きな δ でも粉体層の最大上昇温度があまり高くなりえず、自然発火には至らない状況もありえる。このような状況を理解するための簡単な解析を以下に説明する。

まず、 $x=0$ ($T_0=T_0$) でも酸素濃度が負にはならないという条件を Eq. (7) に課すと

$$T_{\infty}' \leq \frac{T_0}{AL} \quad \text{or} \quad \theta_0' \leq \frac{B}{A} \quad (13)$$

を得る。つまり T_{∞}' の最大値は T_0/AL となり、これに x の全領域で酸素濃度が負にならないという条件を更につけ加えると Eq. (7) から

$$\Delta T/T_0 \leq x/AL = \xi/A, \quad 0 \leq \xi < 1 \quad (14)$$

が得られる。この式の等号は $\delta \rightarrow \infty$ のときに成立し、解 C の極限状態を与えている。このことは Fig. 2 の解 C の温度分布の推移をたどると了解できる。Eq. (14) は、粉体層の内部で起り得る最大の上昇温度 $\Delta T_{\max}$ が T_0/A を決して超えず、もし A の値がある程度大きければ解 C の状態になっても安全な場合があることを示している。さらに Eq. (14) は、どのように大きな δ の粉体層でも酸素の拡散抵抗を無視しなければ、数学的な意味では定常解 C が常に存在することを証明している。

4. 安全限界

Appendix で述べるように、F-K 理論は $A \rightarrow 0$ の場合に相当する。この状況に対して Fig. 1 に相当する図を想像すると、 $A \rightarrow 0$ なので解 C を与える C 点が横軸 (θ_0' 軸) の無限遠に移動するため、F-K 理論では解 C が存在しない。したがって δ が大きくなって解 A, B が消滅すると、それ以上の δ では定常解がなくなる。この

ことに基づいてF-K理論では安全限界値 δ_c を定義している。ところが本報での議論によれば、酸素の拡散抵抗の影響を考慮に加えると、どのように大きな δ でも定常解が数学的な意味で存在することがわかった。このためF-K理論のように定常解の存在条件を安全限界として採用することができない。

本報では粉体層内の最大上昇温度 $\Delta T_{\max}$ が $0.2T_0$ を超える δ を安全限界値 δ_c と考えてみる。つまり常温($T_0 \approx 300\text{K}$)で60K程度の温度上昇は許容できると仮定するのである。なお $\Delta T_{\max}$ を $0.25T_0$ に変更しても後述の計算結果に生じる差異はそれほど大きくないので、この基準の任意性は実用上の支障をあまり生じないと考えられる。ただし、ここでの計算では1つの δ に対して2つの安定な温度分布A, Cが存在する場合があることに関連して、安全限界値 δ_c の決定をF-K理論のように理論的に明解にできない点があるので少し詳しく説明する。

一定の特性(B, A, n)を持つ粉体層に対して、いろいろな δ で粉体層内部の平衡温度分布をEq. (9)を用いて計算する。 δ が小さいときはFig. 1で説明したように温度分布は解Aの1つしか存在しない。またそのときの温度分布の最大上昇温度が上記の安全基準を超えることは現実にはありえない。

δ がもう少し大きくなると2つの定常解A, Cが同時に存在するようになる。解AはF-K理論で考察されている定常温度分布と本質的に同じ性格をもっている。F-K理論によればこの温度分布で起り得る最大上昇温度は、無次元量 $\theta_m (=B \cdot \Delta T_{\max}/T_0)$ で高々1.2である(Appendix参照)。したがって、F-K理論に対応する解Aの温度分布の最大上昇温度も $1.2T_0/B$ 程度であると考えられる。(なお、詳しい数値計算によれば、 B が小さいときには $2T_0/B$ 程度まで大きくなる。)普通の物質では $B (=E/RT_0)$ の値は10以上であるから、解Aの最大上昇温度が安全基準を超える場合は殆どない。

ところが同じ δ に対する解Cの最大上昇温度は大抵の場合安全基準を大幅に超えてしまう。このため、解Cでの最大上昇温度が上記の安全基準を満足できるような δ を限界値とすると、F-K理論による限界値よりかなり小さな値になり、過度に安全側に偏った基準になってしまう。しかも解Cの温度分布が生じるためには、粉体層の初期温度がかなり高いとか、粉体層を加熱するとか、相当に過酷な環境が必要であることが多い。このような理由によって、解Cの最大上昇温度が安全基準を超えている場合でも、解Aが共存する限り

解Aの最大上昇温度によって δ の安全限界値を決定することにした。その結果、本報の計算($B > 10$)では解Aが存在する δ の範囲は事実上の安全域になる。

前節で述べたように、 δ がある値 δ_d に達すると解Aと解Bが一致し、定常温度分布は解Cだけになる。実際の安全限界は δ が δ_d を超えて大きくなっていく過程で判断される。この際、 δ の安全限界値 δ_c の決定に関連して2つの異なる状態が考えられる。

1) δ が δ_d を超え温度分布が解Cに移行すると、その最高上昇温度が安全基準を超えてしまうことがある。この場合には δ_c として δ_d を採用する。この状況は基本的にはF-K理論の安定限界と同じであるので、F-K型限界と呼ぶことにする。F-K型の安定限界にある粉体層は、一般に粉体層の上昇温度は比較的小さく、酸素濃度もあまり低下しない。しかし δ が僅かに大きくなっただけで破局的状態に陥る危険性ははらんでいる。

2) 温度分布が解Cに移行しても、最大上昇温度が安全基準以内に納まっている場合。このときには δ を δ_d よりも更に大きくできるので、最大上昇温度が安全基準に達する δ を δ_c とする。この状況で安定限界にある粉体層の最大上昇温度は $0.2T_0$ に達しており、粉体層内部の酸素濃度の低下が著しい。また δ が少々大きくなっても最大上昇温度が若干高くなるだけで、燃り状態のような破局的状態に至るにはまだかなりの余裕が残されている。この限界の特徴は酸素濃度の著しい低下にあるので、酸欠型限界と呼ぶことにする。

$B (=E/RT_0)$ の値は常温でおおむね10~100の範囲にある。例えば石炭で10、おがくず及びコルク; 40, セルロース; 60, ニトロ化合物; 50~100である。反応次数 n については、おがくずに対してBowesは0.7程度の値を採用している⁴⁾。石炭に対しては0.4~0.8程度の値が報告されていると聞か^{4,5)}、基本的には個々の物質につき実験的に求めなければならない。 $A (= \lambda T_0 / D^* C_0 Q)$ については (λ / D^*) が粉体層の空間率の影響をかなり受けるが、おがくずで1~1.3, コルクで2~2.5, 石炭で2.5~3程度であり、5を超える物質はほとんどないと思われる。

Fig. 4は $n=1$ の場合につき上記の基準による安全限界値 δ_c をEq. (9)から計算した結果である。数値積分には倍精度のRunge-Kutta-Fehlberg法⁶⁾を用いた。図中の下部の水平線(点線)は酸素の拡散抵抗がないときの発火限界値である。この値は厳密には B によって多少変化するが、ここではF-K理論による限界値($\delta_c = 3.51$)を採用した。なおF-K理論の原報¹⁾では粉体層の厚さを $2L$ としているためこの限界値が0.88に

○: boundary points between the F-K type and the Oxygen deficit type

Fig. 4 Dependence of δ_c on Λ and B for $n=1$

なるが、計算に食い違いがある訳ではない。この水平線から δ_c が離れるほど酸素の拡散抵抗が粉体層の熱的安定度を高めていることを意味している。

Fig. 4で $\Lambda \geq 5$ で $\delta_c \rightarrow \infty$ になるが、熱伝導が十分に高く $\Lambda \geq 5$ の場合には、どのように厚い粉体層でも、また環境温度が相当高くても安全に保存できることを示している。このことは前節で述べた、 $\Delta T_{\max}$ が T_0/Λ を決して超えないという予測に対応している。もし温度上昇の限界値を $\Delta T_{\max} = 0.25T_0$ に選びなおすと $\Lambda \geq 4$ で $\delta_c \rightarrow \infty$ になるが $\Lambda < 4$ の領域での δ_c 曲線の変化は僅かである。

$\Lambda < 5$ の領域では B や n の値によって拡散抵抗の影響は複雑になる。例えば $B=90$ では反応次数に関係なく拡散抵抗の影響は全くといってもよいほど現れないが、 B が小さくなるにしたがい影響が強くなる。また当然のことながら n が大きいほど酸素濃度の影響を受け易いため、拡散抵抗の影響が強く現れる(Fig. 5参照)。なお、 $\Lambda \geq 4$ の領域では計算精度が低下してFigs. 4, 5ともに信頼度に多少の疑問があるが、最悪の状態($\delta \rightarrow \infty$)でも $\Delta T_{\max} = 0.25T_0$ であるので実際上は安

Fig. 5 Dependence of δ_c on Λ and B for $n=0.5 \sim 1.5$

全域であり、多少の計算誤差は問題にならないと考える。

ここでF-K限界と酸欠限界の具体的な計算例を示し、それぞれの特徴を説明する。例えば $n=1$, $B=40$, $\Lambda=2.5$ ではFig. 4から $\delta_c \approx 4.6$ となるが、この場合F-K理論の限界値(3.51)とあまり差がないのでF-K限界状態とみなせる。実際、Eq. (9)で計算してみると、この粉体層では環境温度の上昇などにより δ が4.7に僅かに増加しただけで解Aが消滅してしまうことがわかる。その結果、粉体層内部の温度分布は解Aの状態から解Cの状態に移行し始め、最終的には $\Delta T_{\max}$ が $0.04T_0$ から $0.3T_0$ に上昇する。しかもこの際、 δ が4.6以下の安全域に復旧しても、温度分布が解Aの安全状態に復帰するとは限らず、状況によっては解Cの危険状態に向かって移行し続けることも十分にあり得る。このようにF-K型の限界値は文字通りの限界であって、実際にはかなり危険な状態であることが少なくない。

これに対し、 $n=1$, $B=10$, $\Lambda=2.5$ ではFig. 4から $\delta_c \approx 25$ となり、F-K理論による限界値のおよそ7倍にもなっているので酸欠限界にあると思われる。この場合には、F-K理論で予想される限界厚さの $\sqrt{7}$ ($=2.6$)倍の粉体層でも酸素の拡散抵抗のために最大上昇温度 $\Delta T_{\max}$ が $0.2T_0$ に抑えられ、自然発火に至らない。更に、この粉体層で δ が限界値を超えて32(粉体層の厚さの変化に換算するとF-K限界の3倍)になったとしても、破局的状態に至るにはまだ若干の余裕があり、Eq. (9)の計算結果によれば $\Delta T_{\max}$ が $0.2T_0$ から $0.22T_0$ に上昇するに過ぎない。このように自然発火状態への移行が穏やかであるのが酸欠型限界の特徴である。

F-K限界と酸欠限界のどちらになるかは n , B , Λ で決る。Figs. 4, 5には、解Aが消滅する Λ をそれぞれの B の値に対して曲線上の丸印で示した。 Λ がこの境界値より小さいと解Aが存在し、F-K型の限界になり、 Λ がこれより大きければ酸欠型限界になると判断すればよい。例えば $n=1$, $B=40$ の反応特性の粉体であれば、粉体層の実効熱伝導度や酸素の拡散係数の兼ね合いで $\Lambda > 3.6$ となったときに酸欠型限界になる。

5. 結 言

粉体層内の酸素の拡散抵抗が粉体層の熱的安定性に及ぼす効果を簡単な数式モデルで考察した。その結果酸素の拡散抵抗の存在が粉体層の熱的安定限界に強く関係する状況とあまり影響しない状況があることがわかった。本報では前者を酸欠型限界、後者をF-K型限界と仮称した。粉体層が何らかの原因によって熱的

安定限界を超えた場合にたどる経過は、この限界の型によって著しく異なる。すなわち、酸欠型限界は粉体層内部の酸素濃度の著しい低下を特徴とし、環境温度などの外的条件変化に対する熱的安定度の変動は後者に比較して穏やかである。一方、後者のF-K型限界では酸素濃度があまり低下しないためF-K理論の安定限界と類似した特性を示し、僅かな外的条件の変動によって破局的な状況に移行することがあり、一旦その方向に移行しだすと外的条件が元の安全条件に戻っても暴走が止まらないこともあり得る。

悪条件におかれた粉体層がこの2つの型のうちどちらの型の限界に達するかを判断することは、万一この限界を超えたときの粉体層の熱的挙動が全く異なるので、安全対策上重要なことである。本報の検討によれば、安全限界の型は n , B , Λ できまることがわかった。これらのパラメータは粉体粒子の大きさに依存する頻度因子や粉体層の厚さに関係しない。このため、この判定は粉体の種類が与えられれば比較的容易にで

き、それぞれの限界特性に応じた適切な安全対策をとることが可能になると思われる。

Eqs. (1), (5)に基づいて動的な考察をすると、粉体層内部の酸素濃度の変化速度は、粉体層の温度の変化速度に比較して遙かに速いことが予想できる。実際に動的变化状態を数値計算で追跡すると、酸欠型限界の粉体層の場合には、粉体層の温度上昇が危険な状態に達するよりも遙か以前に、粉体層深部の酸素濃度が著しく低下することがわかる。したがって酸欠型限界に達する粉体層では酸素濃度を監視することにより危険を予知できるはずである。しかし、F-K型限界の場合には酸素濃度の低下が小さく、粉体層の温度上昇も僅かなので、危険の予知はかなり難しい。このため、F-K型限界に達する粉体を多量に蓄積する場合には、単なる安全監視ではなく、もっと積極的な手段による安全対策が必要になる。そのような手段の一つとして、筆者らは通気による冷却を考察しており、それについては次報で報告する。

Nomenclature

B	: equals E/RT_0	(-)	T_{∞}^*	: equals dT_e/dx at $x=0$	(K/m)
C	: concentration of oxygen	(mol/m ³)	T_0	: ambient temperature	(K)
C_e	: concentration of oxygen at equilibrium	(mol/m ³)	t	: time	(s)
C_0	: ambient concentration of oxygen	(mol/m ³)	x	: distance from the bottom of powder bed	(m)
c	: specific heat of powder bed	(J/kg·K)	ε	: porosity of powder bed	(-)
D^*	: diffusion coefficient of oxygen in powder bed	(m ² /s)	Λ	: equals $\lambda T_0/C D^* Q$	(-)
D_0	: diffusion coefficient of oxygen in atmosphere at temperature T_0	(m ² /s)	λ	: thermal conductivity of powder bed	(W/(m·K))
E	: activation energy for autoxidation	(J/mol)	ρ	: bulk density of powder bed	(kg/m ³)
f_0	: frequency factor at normal concentration of oxygen	(mol/s m ³)	θ	: dimensionless temperature rise	(-)
L	: thickness of powder bed	(m)	θ_m	: maximum dimensionless temperature rise	(-)
n	: order of reaction	(-)	θ'_0	: equals $d\theta/d\xi$ at $\xi=0$	(-)
Q	: heat of reaction for 1 mole of oxygen consumption	(J/mol)	ξ	: dimensionless distance from the bottom of powder bed	(-)
R	: universal gas constant	(J/(mol·K))	δ	: equals $(f_0 Q L^2/\lambda T_0) \cdot B \cdot \exp(-B)$ or the F-K parameter	(-)
T	: temperature	(K)	δ_c	: critical value of δ to ignition	(-)
T_e	: temperature at equilibrium	(K)	ΔT	: equals $T_e - T_0$	(K)
			$\Delta T_{\max}$	: maximum of ΔT	(K)

References

- 1) Frank-Kamenetskii, D. A. : "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics", p. 374, Plenum Press(1969)
 - 2) Bowes, P. C. : "Self-heating : evaluating and controlling the hazards", p. 49, Elsevier(1984)
 - 3) *ibid.*, p. 301
 - 4) *ibid.*, p. 287
 - 5) Takahashi, H. *et al.* : *J. Soc. Powder Technol.*, *Japan*, 23, 437(1988)
 - 6) Watanabe, C *et al.* : "Suuchikeisann software", p. 167, Maruzen(1989)
 - 7) Moriguchi, S. *et al.* : "Suugaku Koushiki I", p. 154, Iwanami zensho(1969)
- Gradshteyn, I. S. and I. M. Ryzhik : "Table of Integrals, Series, and Proucts", p. 92, Academic Press(1980)

Appendix

F-K理論の原報¹⁾では、パラメタ δ がある限界値 δ_c より小さければ、どのような場合でも安定な温度分布に落ち着くような印象を与える。これに対し、酸素の拡散抵抗を考慮に入れたために安定化されているはずの本報の検討によれば、 δ が小さくても初期条件によっては発火の危険を伴う高温側の定常解に移行する可能性が指摘された。この意味において、酸素の拡散抵抗の存在がかえって不安定性を増しているような印象を与えるかも知れないし、さらにこの誤解がこうじればF-K理論の軽視につながるかも知れない。しかし筆者らはF-K理論を高く評価しているのでそれを要約し、本報での理論との整合性を確認する。

F-K理論ではEq. (9)をEq. (A-1)で近似する。この式はEq. (9)で $B \rightarrow \infty$ の極限をとると形式的に得られるが、その場合には反応速度 $f_c \exp(-B)$ が $f_c \rightarrow \infty$ としても0になってしまうことなど、F-K理論の物理的な背景に不合理な点が出てしまう。筆者らはEq. (9)で $A \rightarrow 0$ の極限をとって、さらに $B \gg \theta$ を前提に、指数関数項の $\theta/(1+\theta/B)$ を θ で近似したものがF-K理論であると理解するのがよいと考えらる。

$$0 = \frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \delta \exp(\theta) \quad (\text{A-1})$$

上式に $d\theta/d\xi$ をかけて変形すると

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{d\theta}{d\xi} \right)^2 = -2\delta \frac{d\{\exp(\theta)\}}{d\xi}$$

したがって

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \pm \sqrt{2\delta} \sqrt{\exp(\theta_m) - \exp(\theta)} \quad (\text{A-2})$$

ここで θ_m は積分定数であるが、 $\theta = \theta_m$ で θ が極値をもつことから粉体層内の無次元の最高上昇温度を意味することがわかる。Eq. (12)の境界条件に対してF-K理論では中心対称の温度分布、したがって粉体層の中央で最高温度に達することは自明である。そこで上式を ξ に関して0から1/2まで(この範囲では θ は増加関数なのでEq. (A-2)の複号は正号を採用する)、 θ に関して0から θ_m まで積分すると次式が得られる⁷⁾。

$$\frac{-2\log\{\sqrt{\exp(\theta_m)} - \sqrt{\exp(\theta_m) - 1}\}}{\sqrt{\exp(\theta_m)}} = \sqrt{\delta/2} \quad (\text{A-3})$$

Fig. A-1はEq. (A-3)の左辺をいろいろな θ_m に対して計算した結果を示す。図から分かるように、Eq. (A-3)の左辺には最大値があるので、どんな δ でもEq. (A-3)を満足できるというわけではない。正確な計算によると、左辺の最大値は $\theta_m = 1.1868$ のとき1.3255となるので、 δ が3.514以上ではEq. (A-3)の解がない。したがってこれより大きな δ の粉体層の温度分布は定常解を持たず、暴走系になるというのがF-K理論の主張であって、このことに関する限り異論を挟む余地はない。

ところが δ がこの安定限界より小さいとき、例えば $\delta = 2(\sqrt{\delta/2} = 1)$ のときには θ_m には0.32895および2.8955の2

Fig. A-1 Graphic representation of left-hand side of Eq. (A-3)

つの値が求められる。そこでそれぞれの θ_m に対して、 $\xi = 0$ で $\theta = 0$ およびEq. (A-2)より $d\theta/d\xi|_0 = 2\sqrt{\exp(\theta_m) - 1}$ の境界条件を与えEq. (A-1)を数値計算してみると、いずれの場合もFig. A-2に示したように $\xi = 1$ での境界条件

Fig. A-2 Temperature distributions below the critical point ($\delta = 2$)

を確かに満足するし、温度上昇が $\Delta T = T_0 \theta/B$ で表わせることを思い起こせば、高い方の温度分布でも最高温度上昇は B が20程度の普通の粉体では50K以下である。したがっていずれの温度分布も妥当な解であると言わざるをえない。しかし安定論的な検討を加えると上側の温度分布は不安定平衡状態にあって、安定には存在しえない温度分布であることが結論できる。このような不安定平衡の温度分布の存在は、何らかの事情によって実際の温度分布がこの分布を乗り越えると、仮に δ が限界値よりかなり小さくても暴走系になることを示すものである。したがって、F-K理論でも δ が限界値より小さければ絶対的な安全性を保証しているわけではない。

F-K理論のFig. A-2の下側の温度分布は本報の解Aに、上値の温度分布は解Bに対応する。これに対しEq. (14)でその極限が示される解Cは $A \rightarrow 0$ の状態では発散してしまい、F-K理論ではその存在を定常解として認識する必要がなかったに過ぎない。このように考えればF-K理論が本報の検討に包含されることが理解できるであろう。