

NH混合ガスの高温域における可燃下限界測定試験
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

2002年1月

千代田化工建設株式会社

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
449 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184,
Japan

© 核燃料サイクル開発機構
(Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2002

NH混合ガスの高温域における可燃下限界測定試験
(核燃料サイクル開発機構 契約業務報告書)

塚田 隆治*

要旨

プルトニウム転換技術開発施設の焙焼還元工程は、常温～約800℃の温度領域で運転され、還元ガスとして窒素－水素混合ガス（NHガス）が使用されている。ここでNHガス中の水素濃度は、空気との混合状態における可燃下限界を考慮して、6vol%以下になるよう設計・管理されている。

この水素濃度管理値は、高温域における実測値がないことから、常温域における可燃下限界濃度を用いて解析的に求めて設定されたものであるため、本試験では窒素－水素－空気の3成分ガスを使用して実際の高温暴露試験を行い、高温域における水素の爆発（燃焼）現象発生の有無を確認した。

水素の爆発下限界に関する従来からの知見を加味した本試験結果の考察から、以下の結論が得られた。

- (1) 水素が4～5%、これを酸化するのに必要な量以上の酸素（2%以上）、他は窒素の3成分で構成される混合ガスを500～800℃の温度に暴露すると、水素－酸素系のゆるやかな酸化反応（緩慢燃焼）が生じる。
- (2) この緩慢燃焼の程度は温度の上昇とともに漸次増大し、800℃では水素のほぼ全量が酸素によって消費される。
- (3) 500℃以上の温度に保持されたNHガスに任意量の空気が混入しても、緩慢燃焼が生じるのみで、火炎の伝ばによる大きな圧力上昇を伴う燃焼（すなわち爆発現象）は全く起こらない。

本報告書は、千代田化工建設株式会社が核燃料サイクル開発機構との契約により、(社)産業安全技術協会の協力を得て実施した業務成果について述べるものである。

機構担当課：東海事業所 再処理センター 処理部 転換技術課

*千代田化工建設株式会社

Experiment for the Lower Limit of Explosion of NH Gas
in High Temperature Range

Ryuji Tsukada*

Abstract

The reduction procedure of MOX powder at the Plutonium Conversion Development Facility is operated in the temperature range of ambient to 800°C and the mixed gas of nitrogen and hydrogen (which is called as NH gas) is fed as reducing gas. The hydrogen concentration in the NH gas is designed and controlled below 6 volume %, considering the lower limit of explosion when being mixed with air.

This concentration of hydrogen was set analytically because of lack of actual data in that temperature range. Therefore it was planned to confirm by experiment whether hydrogen explosion would actually take place or not when mixed with air in high temperature range. Experiment was conducted by exposing the test gas, which consists of nitrogen, hydrogen and air, to high temperature.

From the test results and information reported so far, following conclusions have been derived.

- (1) When the mixed gas, which consists of 4 ~ 5% hydrogen, oxygen of enough concentration to oxidize the hydrogen and nitrogen for the rest, is exposed to the high temperature in the range of 500 ~ 800 °C, moderate oxidation reaction (slow combustion) between hydrogen and oxygen takes place.
- (2) The extent of this slow combustion grows as temperature is raised, and almost all the hydrogen is consumed by oxygen at 800°C.
- (3) Even if the NH gas kept above 500°C is mixed with air, explosion with rapid and serious pressure increase by flame propagation will never occur but only moderate combustion will take place.

This work has been performed by Chiyoda Corporation with co-operation of The Institute of Industrial Safety under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute(JNC)
JNC Liaison : Tokai Reprocessing Center, Reprocessing Operation Division,

Conversion Technology Section

* : Chiyoda Corporation

目 次

1. はじめに	1
2. 試験の目的	2
3. 水素の爆発下限界の特異性	5
3.1 爆発限界の定義	5
3.2 水素の爆発下限界の燃焼形態から見た特異性	5
3.3 水素の爆発下限界付近における爆発圧力	8
4. 高温下における水素-空気系ガスの着火性	11
4.1 水素の発火温度	11
4.2 水素の最小着火エネルギー	11
4.3 500°C以上の高温下の爆発下限界	12
5. 流動する水素-酸素-窒素3成分系ガスの高温下における反応性挙動	14
5.1 試験の装置及び方法	14
5.2 R点組成ガスによる試験結果	17
5.3 S点組成ガスによる試験結果	18
5.4 T点組成ガスによる試験結果	19
5.5 試験結果のまとめ及び考察	20
6. 安全性評価	22
7. おわりに	23
8. 参考文献	24

表 目 次

表-1 空気中における水素の爆発限界（常温、常圧）	6
表-2 水素-空気系の爆発圧力の測定結果（大気圧、21~23°C）	9
表-3 水素-空気系（水素30%）の爆発圧力に及ぼすガス温度の影響	10
表-4 R点組成ガスの反応後水素濃度	17
表-5 S点組成ガスの反応後水素濃度	18
表-6 T点組成ガスの反応後水素濃度	19

図 目 次

図-1 水素-空気-窒素3成分系ガスの爆発範囲（常温、常圧）	3
図-2 3成分系の爆発範囲に及ぼす温度の影響	4
図-3 高温下の水素-空気-窒素3成分系の爆発範囲とQ B線の関係	4
図-4 水素の爆発下限界の火炎伝ば方向による差異	8
図-5 水素-空気系の爆発限界に与える温度の影響（下方伝ば）	12
図-6 試験に用いた混合ガスの組成	14
図-7 試験装置構成図	15
図-8 ステンレス製加熱管を取り付けた赤外線ゴールドイメージ炉	16
図-9 R点組成ガスの温度と反応後水素濃度の関係	18
図-10 S点組成ガスの温度と反応後水素濃度の関係	19
図-11 T点組成ガスの温度と反応後水素濃度の関係	20

写 真 目 次

写真-1 試験装置の全体写真	15
写真-2 加熱炉中の反応管周辺の写真	16

1. はじめに

プルトニウム転換技術開発施設の焙焼還元工程は、常温～約 800℃の温度領域で運転され、ここで還元ガスとして使用される窒素－水素混合ガス（以下、NHガス）は、空気との混合状態における可燃下限界を考慮してNHガス中の水素濃度が 6vol%以下になるよう設計・管理されている。

空气中における水素の爆発限界については、常温・常圧条件では数多くのデータがあるが、高温域における測定例は少なく、わずかに報告されているデータについても最高温度が 400℃程度である。従って上記の水素管理濃度は常温域における可燃下限界濃度から解析的に求めたものであり、実験的検討を行って高温域における水素の爆発（燃焼）現象発生の有無を確認し、安全性の再確認を行うため本試験が計画された。

試験は社団法人産業安全技術協会に委託して行われ、所長である柳生昭三氏のご指導の下で試験の実施、試験結果の検討が行われた。

本報告書は、窒素－水素－空気 3 成分系ガスの高温曝露試験結果をとりまとめるとともに、その特異性が指摘されている水素の爆発下限界に関する従来からの知見を適宜加えた議論を行うことにより、NHガスを取扱う設備の安全性検討の参考に供するものである。

2. 試験の目的

NHガスは窒素と水素の混合物で、支燃性ガスの酸素を含まないので、それ自身は温度の高低に関係なく安定で、爆発や燃焼の起こる危険性は全く存在しない。問題となるのは、このガスが減圧下の装置内で取り扱われた際に起こる空気の混入である。すなわち、その場合には水素-空気-窒素3成分系ガスの爆発性の問題を生ずる。この3成分系ガスの常温、常圧下の爆発範囲(爆発組成域)については、既に詳細な研究が行われており¹⁾、その結果を図-1に示す。

いま、図-1において、NH初期ガスの組成をQ点で示すと、これに空気が混入した場合の組成変化はQB直線上をB点に向けて移動する。図から分かるように、Q点が今回のNHガスの初期条件($H_2 : 5.4\%$, $N_2 : 94.6\%$)である場合には、この直線QBは爆発範囲を横切らないので、混入空気量の如何にかかわらず、3成分系ガスが爆発組成になることはない。この場合のQ限界組成(空気混入により爆発性となるNHガス中の許容最大水素濃度)は、(社)産業安全技術協会の研究により、常温、常圧下で6.1%であることが明らかになっている。¹⁾

次に、ガス混合物の爆発範囲は温度の上昇につれて拡大することが知られており、上記のような可燃性ガス、空気、不活性ガスからなる3成分系の爆発範囲に及ぼす温度の影響の一般的傾向を図-2に示す。

従って、先の図-1に示した常温下の水素-空気-窒素3成分系ガスの爆発範囲も、高温下では当然に図-3に示すように拡大しているので、この場合のQB線は爆発範囲を横切るであろう。すなわち、混入空気量のある特定範囲内で、混合ガスは爆発性を示すことになる。

ただし、一方において、水素の爆発下限界は、他の可燃性のガスや蒸気とは大いに異なる特異性を持っており、そのために、この3成分系ガスの高温下におけるQB線上で爆発と呼べるような現象が起こりうるか否かの確証は得られていない。そこで、以下に記載する今回の試験及び考察は、この疑問に答える形で行われたものである。

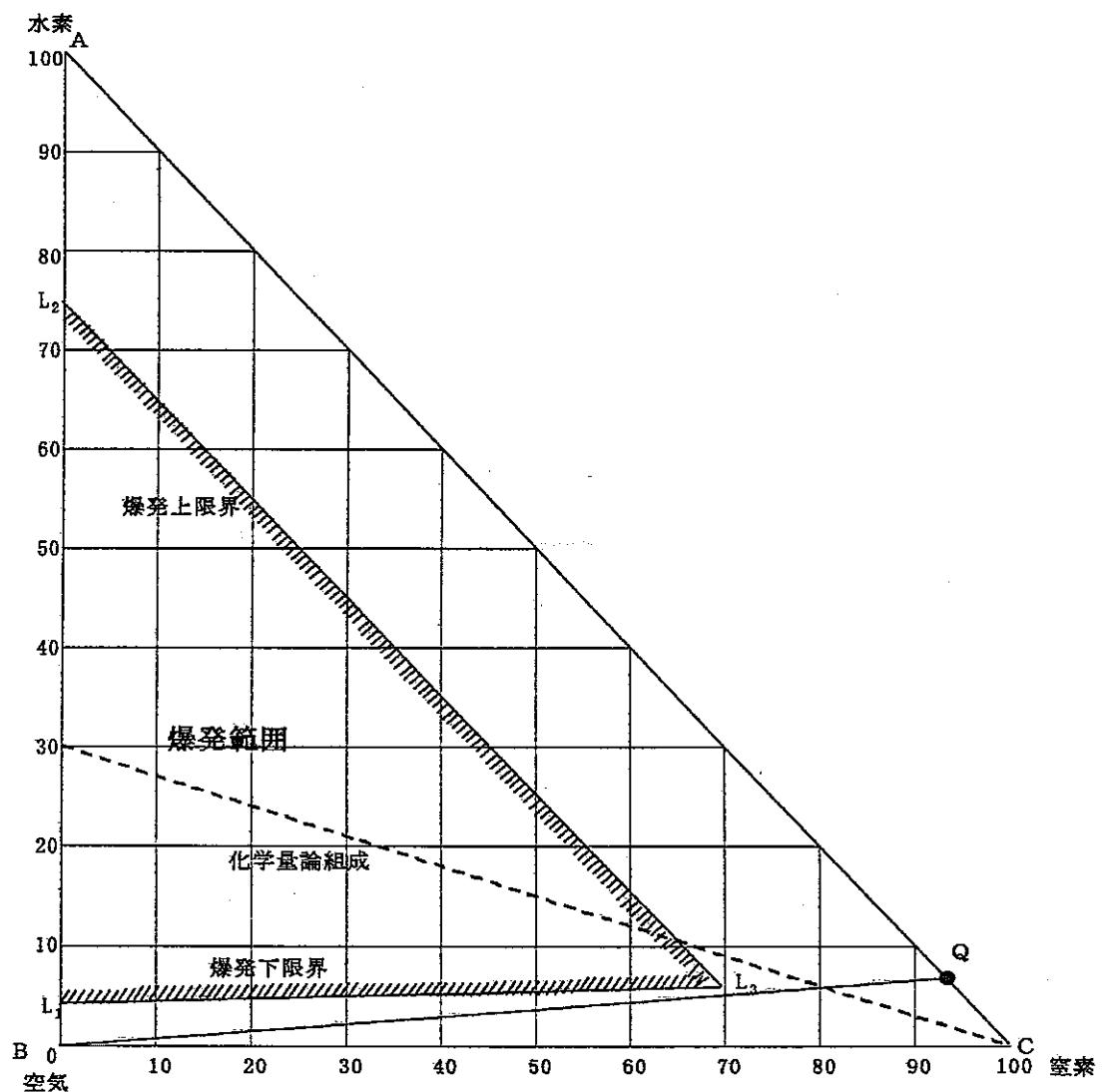


図-1 水素-空気-窒素3成分系ガスの爆発範囲(常温、常圧)

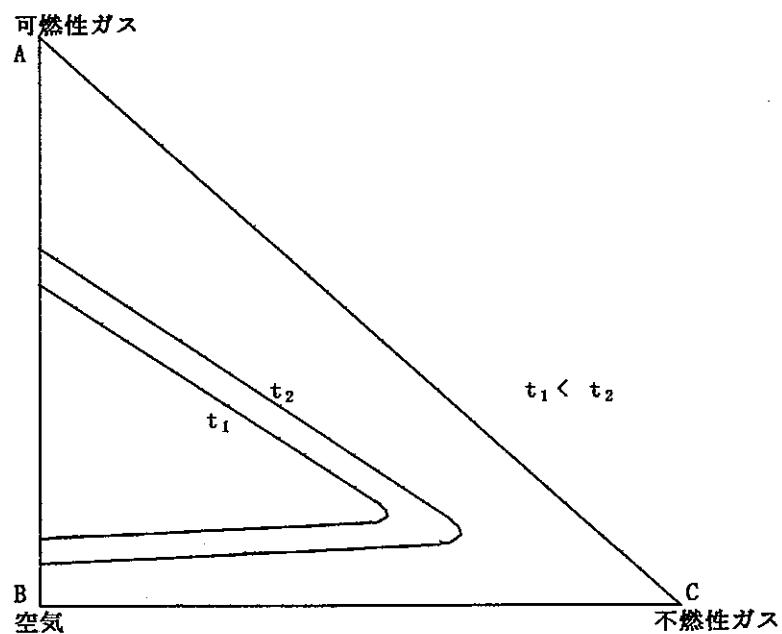


図-2 3成分系の爆発範囲に及ぼす温度の影響

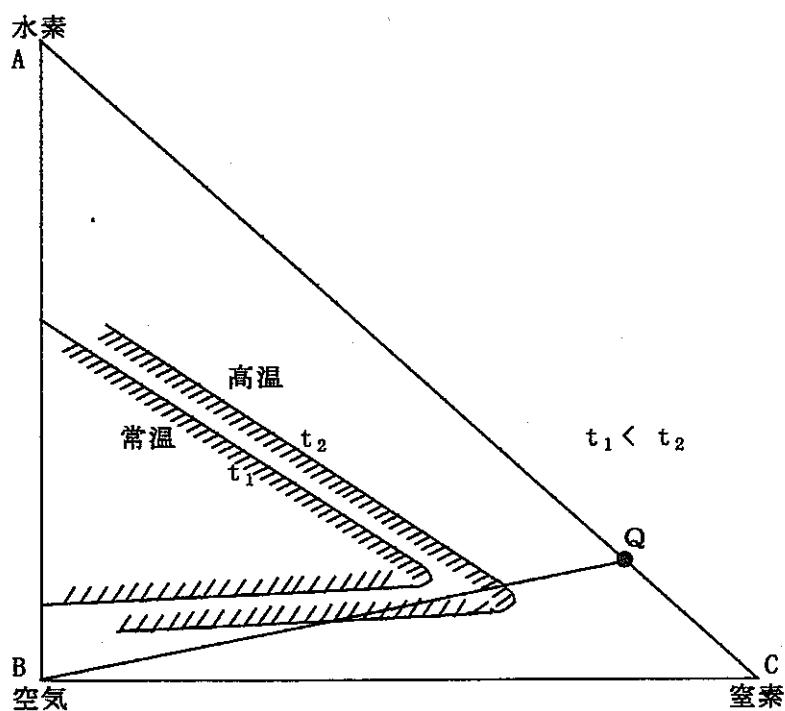


図-3 高温下の水素-空気-窒素3成分系の爆発範囲とQ-B線の関係

3. 水素の爆発下限界の特異性

3.1 爆発限界の定義

可燃性ガス及び蒸気の爆発限界の定義には、いくつかの表現方法があるが、一般的には「無限の広がりを持つ混合ガスにおいて、局部的に発生した火炎が持続的に伝ばするかしないかを決める限界のガス組成をいう」と定義するのが最も妥当である。また、燃焼限界あるいは可燃限界というのも同義語であるが、爆発防止のような危害予防上の立場からは、爆発限界という用語を用いるのが適切であろう。通常は可燃性成分の濃度で表され、可燃性成分－支燃性成分の2成分混合系には爆発限界が2ヶ存在するので、低濃度の方を爆発下限界、高濃度の方を爆発上限界という。これらの値は、混合ガスを構成する可燃性と支燃性の両成分の組成が不変であり、且つ混合ガスの温度と圧力が一定であれば、この混合系に固有の特性値であるべきである。しかし、この値を実験的に求める場合には、混合ガスを入れる容器の大きさに制限があり、また局部的火炎を発生させるまでの過程も一様ではないために、結局このような実験時の諸条件によって、混合ガス中の火炎伝ばの現象自身が複雑な影響を受けることになる。従来の文献に示された爆発限界の値が、同一物質に対してかなり相違していることが多いのは、このためである。以上の理由から、爆発限界を測定する場合には、測定の目的に応じて実験条件を十分に吟味する必要がある。

3.2 水素の爆発下限界の燃焼形態から見た特異性¹⁾

空气中における水素の爆発下限界には、他の可燃性ガス及び蒸気には見られない特異な性状がある。すなわち、10%以下の低濃度水素混合ガスは、極めて特異な燃え方をするのである。この特異性とは、一体どのようなものであろうか。この事実を知るために、既に文献上の記載などから明らかになっている知見を以下に紹介する。

先ず、従来の文献に示された比較的小さい容器中の水素の爆発限界（上限界も含む）の測定値を表-1に示し、次にこの下限界における燃焼形態の特異性を述べる。

水素と空気の混合物中の火炎は光輝が極めて薄く、且つほとんど無色であり、特に下限界付近における火炎は、完全な暗室内でも、ほとんどまたは全く目に見えないものである。目に見えないこのような火炎が、垂直管中を上方に伝ばして頂上に来たことを知るには、火炎が到達すると思われる直前に、管の頂部に少量の純粋な水素を導入すればよい。このとき、火炎が水素濃度の大きい部分に達すると、鋭い爆発が起こるから、それによって火炎の伝ばしたことを知ることができる。火炎の通過後に管中のガスを分析しても、火炎が

表1 空気中における水素の爆発限界（常温、常圧）

容器の状態	火炎の伝ば方向	管の寸法(cm)		爆発限界(vol%)		水蒸気の含有量
		直径	長さ	下限界	上限界	
密閉した球状容器又はポンベ	上方伝ば	7.5	150	4.15	75.0	半分飽和
		5.0	150	4.15	74.5	"
		2.5	150	4.25	73.0	"
	水平伝ば	7.5	150	6.5	-	半分飽和
		5.0	150	6.7	-	"
		2.5	150	7.15	-	"
管	下方伝ば	7.5	150	8.8	74.5	半分飽和
		5.0	150	9.0	74.0	"
		2.5	150	9.4	71.5	"
	上方伝ば	10.2	150	4.0	75.0	乾燥
		5.3	150	4.19	74.6	"
		5.0	180	4.0	72.0	"
開放管	水平伝ば	2.5	150	4.2	-	"
		2.5	150	6.2	-	飽和
		2.5	-	-	71.4	-
	下方伝ば	0.9	150	6.7	65.7	飽和
		21.0	31	9.3	-	飽和
		5.3	150	9.0	-	乾燥
密閉した球状容器又はポンベ	-	容量(ml)	5.0	8.9	71.2	-
			2.5	150	9.7	-
		1,000	8.7	75.5	飽和	
		810	5.0	73.5	-	
		350	4.6	70.3	飽和	

伝ばしたかどうかを知ることはできないが、それは下限界付近の混合物では、火炎は管中の水素のごく一部分を燃やすに過ぎないからである。先ずはこの事実に驚かされる。何故ならば、水素の全量を燃やすのに必要な酸素量は、下限界付近では十分過ぎるほど存在しているからである。

直径 10cm、長さ 180cm の管、及び直径 5cm、長さ 450cm の管中で、火炎の上方伝ばにより、水蒸気を飽和した場合の水素の下限界を調べた結果によれば、火炎の持続的伝ばは 4.1 ± 0.1% 以上の水素を含む場合に起こることが認められた。

一方、水蒸気を飽和した場合の水素の上限界は、このような大きい容器中では測定されていないが、太くて短い管、及び細くて長い管中の上方伝ばによる試験によれば、約 74.2% の水素を含む混合物であることが認められた。

以上の諸結果により、空気中の常温、常圧下の水素の爆発範囲は、火炎の上方伝ばのとき 4.0~75%、水平伝ばのとき 6.5~75%、下方伝ばのとき 9.0~75% とするのが妥当であろう。安全管理の数値としては、最もシビアな値を与える上方伝ばのデータをとて、爆発範囲を 4.0~75% と定めるべきである。

水蒸気の影響については、乾燥した場合も湿った場合も、下限界はほとんど等しく、上限界は水蒸気を飽和すると、理論的に多少低下するはずであるが、実際上ではこれを考慮する程の差は認められない。

水素と空気の混合物の場合、その下限界は火炎の伝ば方向の違いによって大きな差が現れているが、これはこの混合系のもつ大きな特徴である。この現象に対して、F. Goldmann(1929)は次の説明を行ったが、その後の研究の結果により現在でもこの説は支持を受けている。

水素 4.15%を含む水素と空気の混合物の燃焼温度を計算してみると、到底発火温度に達しないことが明らかであるから、この混合物が均一の組成で燃焼するためには、そもそも発熱量が著しく不足していることになる。しかるに、垂直管中の上方伝ばの場合には、この混合物中における火炎は、発光した小さい球状体の集合した状態で上方へ移動する。このとき、これらの各小火炎の前面では、未燃焼の水素が火炎面に拡散してくるが、水素分子の特に大きい運動性により、その拡散は他のガス(酸素及び窒素)よりも著しく急速である。従って、小火炎前面に存在する混合物中の実際の水素濃度は、周囲のガス中の濃度よりも相当に高くなる。上方伝ばの場合には、このような作用によって、小火炎ごとに分割されたそれぞれの区域で、局部的に水素の濃縮が行われるために、水素濃度の大きくなつた部分だけが燃焼を継続してゆくことができる。その結果、小火炎の集合によって構成される全体としての火炎の伝ばが保持されるわけである。

一方において、下方伝ばの場合には、このような局部的な燃焼がほとんど起こらない。この理由は、下方伝ばでは、火炎前面に存在する未燃焼ガスの予熱が不十分で、温度上昇が顕著でないために、水素分子の火炎面への拡散が促進されないからであろうと考えられている。

均一組成のままでの燃焼は、直径 5cm の管中の上方伝ばによる実験によれば、10%の水素含有状態ではじめて可能になるという。

これと同様な現象は、比較的に分子量の大きい有機物の蒸気と空気の混合物において、火炎が上方伝ばする場合の爆発上限界にも認められる。この場合には、有機物蒸気より酸素の方が拡散性が大きいから、容易に火炎前面に移動できる結果、局部的に酸素の濃縮が行われ、酸素濃度の大きくなつた部分だけが燃焼を継続することができる。従って、上方伝ばと下方伝ばのそれぞれで求めたこれらの物質の上限界を比較すると、一般に比較的大きな差が認められる。

なお、以上述べた水素の爆発下限界付近における燃焼の特異性をまとめると次のようになる。

- (1) 水素の爆発下限界は、火炎の伝ば方向によって大きく異なる。すなわち、図-4に示すように、上方伝ばと下方伝ばによる差が 5%にも及び、このような傾向は他の可燃性ガス及び蒸気にはほとんど見られない。
- (2) 水素 10%以下の混合物の燃焼では、十分な酸素が存在するにもかかわらず、含有水素の一部分が燃えるに過ぎず、燃焼後のガス中に相当量の水素が残留する。
- (3) 上記の部分燃焼域では、部分燃焼による当然の帰結として、爆発圧力が水素濃度の低下とともに異常に小さくなる。特に、水素 6~4%域の発生圧力は極めて微少であり、これについては次項に述べる。

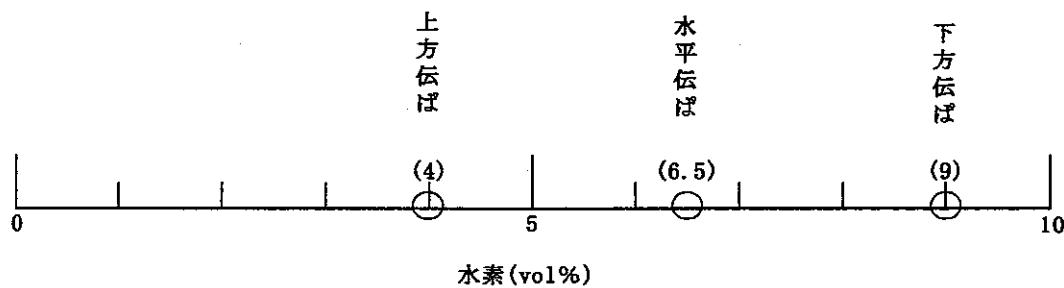


図-4 水素の爆発下限界の火炎伝ば方向による差異

3.3 水素の爆発下限界付近における爆発圧力²⁾

爆発範囲内にある可燃性のガスまたは蒸気と空気の混合ガスを密閉容器内で着火すると、火炎は容器全体に急速に伝ばし、その伝ば速度が音速以下の場合には、圧力が一様に上昇する。これは燃焼熱の放出によって、内部の燃焼後ガスが熱膨張するからである。このときの発生圧力を爆発圧力という。この圧力は、例えば内燃機関では機械的エネルギーに変えて有効に利用されるが、逆に爆発災害では破壊作用となって被害を与えることになる。

ある混合系の爆発圧力が最大値を示すガス組成は、可燃性成分が空気中の酸素と過不足なく反応する組成、すなわち化学量論組成であり（実際には、可燃性成分がこれより僅かに

過剰側にある)、このときの圧力を最大爆発圧力という。この組成の爆発圧力は、化学反応式、燃焼熱などのデータから、コンピューター計算でも求められるが、器壁などへの熱損出を考慮しないので、計算値は実際より若干高い値となる。しかし、それ以外の組成の爆発圧力は、計算で求めることが容易でないので、一般に実測で求められる。このように、最大爆発圧力は可燃性成分の種類によって異なるので、爆発圧力上昇速度とともに、ガス爆発の激しさを評価する指標として用いられている。その値は初圧の4~8倍であり、8倍以上になることは稀である。従って、爆発前の圧力が大気圧であれば、爆発による発生圧力は一般に8気圧以下である。

次に、爆発圧力は、可燃性成分の種類やガス組成の他にも、混合ガスの初圧、初温、容器容積などによっても影響を受ける。すなわち、ガスの初圧に比例して、また初温に反比例して増大する。これは、圧力が高い場合、また温度が低い場合には、ガス密度が大きくなるからである。また、爆発容器の容積が大きくなると、単位容積当たりの器壁面積が小さくなり、壁面からの熱損失の割合が減少するために、爆発圧力が高くなる。しかし、容積が1,000倍になってもその差は10%程度で比較的に小さい。

ここで、水素一空気系の爆発下限界付近(4.0~10.0%)における爆発圧力の測定結果を表-2に示す。

表-2 水素一空気系の爆発圧力の測定結果(大気圧、21~23°C)

水素濃度 (vol%)	爆発圧力 (kg/cm ² G)	水素濃度 (vol%)	爆発圧力 (kg/cm ² G)
4.0	0.05	6.0	0.4
4.2	0.1	7.0	0.6
4.5	0.1	8.0	1.2
5.0	0.2	9.0	2.0
5.5	0.3	10.0	2.7

一般に、水素以外の可燃性ガス及び蒸気では、爆発下限界における爆発圧力が2~3 kg/cm²Gであるが、表-2の結果から、水素は10%付近で漸くその値に達することが分かる。このように、水素が4.0~5.5%の範囲の爆発圧力は0.3 kg/cm²G以下で極めて小さく、

また圧力上昇速度も同様に極めて小さいので、およそ爆発とは呼び難いような現象であり、このことも水素の爆発下限界の特異性を示す根拠となっている。更に、爆発圧力は爆発前のガス温度の上昇とともに低下することが知られており、水素の場合の例を示したもののが表-3である。

以上の諸結果から、水素濃度が低く(5.5%以下)、しかもガス温度が高い(200°C)場合の爆発圧力は微々たるものであり、化学装置を破壊するほどの圧力を発生しないことが容易に推測されるであろう。

表3 水素-空気系(水素30%)の爆発圧力に及ぼすガス温度の影響

ガス温度(°C)	爆発圧力(Kg/cm ² G)
27	6.6
66	6.0
93	5.3
148	4.6
204	3.6

4 高温下における水素一空気系ガスの着火性

4.1 水素の発火温度³⁾

発火温度（一般には発火点）とは、空気中の可燃性物質が、一般に着火源と呼ばれる1,000°C以上の温度を持つ電気火花や火炎、あるいは赤熱金属線のような局部的な高温物との接触による発火ではなく、その物質自身の温度上昇によって自然に発火する場合の最低温度をいう。可燃性ガス及び蒸気の発火は、空気または酸素と混合したときの濃度が、爆発範囲に入らないと起こらないので、その発火温度は空気または酸素との混合ガスに対するものである。また、この場合の発火温度は、混合ガスの組成によって変化し、ある混合比のときに最低値があり、この最低値をその物質の発火温度とする。このような発火温度の既知データは、物質の燃焼・爆発特性値をまとめた便覧などに収録されており、特に低い物質で200°C程度、一般には350°C以上の物質がほとんどである。無機化合物では、二硫化炭素(100°C)と硫化水素(260°C)のように極端に低いものもあるが、他は500°C以上で一般に高い。

発火温度の測定法には種々の方法があるが、最も広く用いられるのは、支燃性ガスを満たして一定温度に加熱した容器中に適量の試料を導入し、一定時間後の発火の有無を調べる方法である。このような方法で水素一空気系の発火温度を求めた結果は500~570°Cと報告されている。ただし、この付近の温度で発火するためには、水素濃度が20%以上のかなり高いことが必要で、爆発下限界付近の5%の混合ガスを発火させるには、更に相当に高い温度が必要であろう。

ところで、以上に述べた発火温度とは、混合ガス中の局所で発火により生じた火炎（容器壁全体で同時に一様に発火することは、まずあり得ない）が、未反応部分に伝ばしていく現象である。しかし、この発火温度以下の温度でも、発火温度に近づくにつれて、火炎は生じないが、一般に緩慢燃焼と呼ばれるゆるやかな酸化反応が起こることが知られている。この反応は金属などの器壁表面が触媒作用を営む場合が多い。ただし、この現象は爆発とは異なり、顕著な圧力上昇がないので、器物を破損するような危険性はない。

4.2 水素の最小着火エネルギー⁴⁾

爆発性の混合ガス中で電気火花をとばす場合、火花のエネルギーが圧力、温度、ガス組成などによって決まるある値より大きいと着火が起こる。この限界の値は一般に最小着火エネルギーと呼ばれ、電気火花や静電気火花によって着火が起こるかどうかを決める重要な

な値である。

この値は、空気中における有機物のガス及び蒸気では 0.2~0.5mJ 程度の物質が多いが、水素では 1 桁小さく 0.02mJ であることが知られている。しかも、これらの値は一般に温度の上昇により著しく低下する。従って、水素は他の一般的な可燃性ガス及び蒸気に較べて、発火温度は高いので、温度に対する着火性は比較的に鈍感であるが、最小着火エネルギーは極めて小さいので、電気火花のような超高温の局所的着火源に対しては極めて鋭敏であると言える。ただし、着火エネルギーの値は上述の発火温度と同様に、混合ガスの組成によって著しく変化し、ある混合比のときに最低値が存在する。水素の着火エネルギーが 0.02mJ というのは、この最低値で、水素濃度が化学量論組成（30%）付近の場合であり、爆発下限界付近の 5% の混合ガスを着火するには、相当大きいエネルギーを必要とすると考えられる。

4.3 500°C以上 の高温下の爆発下限界⁵⁾

ガス及び蒸気の爆発下限界は温度によって変化する。すなわち、一般に温度の上昇により下限界は低下し、上限界は上昇するので、全体として爆発範囲が拡大する。次の図-5 は水素-空気系の爆発限界に及ぼす温度の影響を示したもので、測定条件は直径 2.5cm、

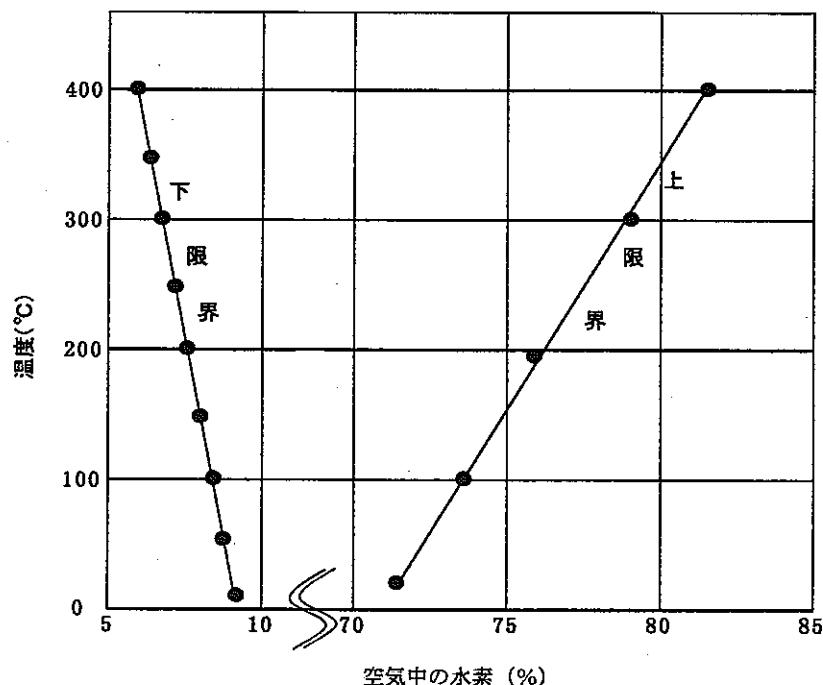


図-5 水素-空気系の爆発限界に与える温度の影響（下方伝ば）

長さ 150cm の密閉管中の下方伝ばである。この場合、最も広い爆発範囲を与える上方伝ばのデータはないが、その理由は測定が実験的に困難なためであろう。

では、なぜ困難かと言えば、既に 3.2 項と 3.3 項で詳述したように、上方伝ばによる常温下の下限界は 4.0% であり、この付近の水素濃度では爆発による圧力発生は極めて微弱である上に、火炎は暗所でも目視できず、これらの傾向は高温になるほど助長される。その結果、このような条件では爆発性の有無の判定が極めて困難となり、実際上で上方伝ばによる高温下（特に 200°C 以上）の水素の爆発下限界の実測は不可能と言えるであろう。

一方、理論的考察によると、爆発限界の温度による影響は、下方伝ばの場合より、上方伝ばの場合の方が小さいと考えられている。図-5 の結果から、下方伝ばによる下限界は、常温の 9% から 400°C の 6% まで、直線的に約 3% 低下していることが分かる。従って、上方伝ばによる下限界は、常温の 4% から 400°C では 2% あたりまで、直線的に約 2% 低下すると予測される。

更に温度が上昇して 500°C に達すると、この付近の温度は発火温度に近いので、水素の一部は酸素と緩慢な酸化反応を起こすようになり、安定な水素-空気混合ガスとして存在できなくなる。このような現象はガス組成が爆破範囲内にあるなしにかかわらず一様に起こるであろう。従って、この状態では一定の爆発限界の値を求めることが不可能になる。

更に温度が上昇して 500°C を超え、遂に発火温度に到達し、このときガス組成が爆発範囲内にあれば、混合ガスは自然に着火して火炎伝ば（爆発）が起こる可能性がないわけではない。ただし、この現象、すなわち水素濃度が 2~5% の低濃度で火炎伝ばが起こるためには、火炎は必ず上方伝ばでなければならない。このことは、高温による自然着火でなく、高温下で電気火花のような局所的着火源を与える場合も同様である。その上、仮に 500°C 以上の高温下で、このような低濃度水素混合ガスで火炎伝ば現象が起きたとしても、その時の圧力発生は極度に微小で、ほとんど検知できない程度と考えられる。以上要するに、500°C 以上の高温下の水素の上方伝ばによる爆発限界（特に下限界）は実測が不可能であり、実際にも爆発下限界は存在しないと考えるべきであろう。

以上の記述は、水素-空気 2 成分系の場合であるが、これに窒素を加えた 3 成分系の場合、例えば前掲の図-3 (p. 4)においても、現象自体は上記と全く同様に考えることができる。

5 流動する水素-酸素-窒素3成分系ガスの高温下における反応性挙動

先に、2項の「試験の目的」で述べたように、図-3(p.4)中のQ点(N_2 :94.6%、 H_2 :5.4%)のガスに空気が混入した場合の組成変化であるQB線上のガスにおいて、酸素濃度が2.0%及び5.0%の2つの場合を、ここでは検討することとした。これらのガス組成は次の図-6中のR点及びS点であり、その組成を下記に示す。

R点 [空気:9.6% (O_2 :2.0%)、 H_2 :4.9%、 N_2 :85.5%]

S点 [空気:23.9% (O_2 :5.0%)、 H_2 :4.1%、 N_2 :72.0%]

なお、参考のために、酸素が十分に多い場合の例として、水素濃度5.4%の水素-空気系(T点)についても試験を実施した。

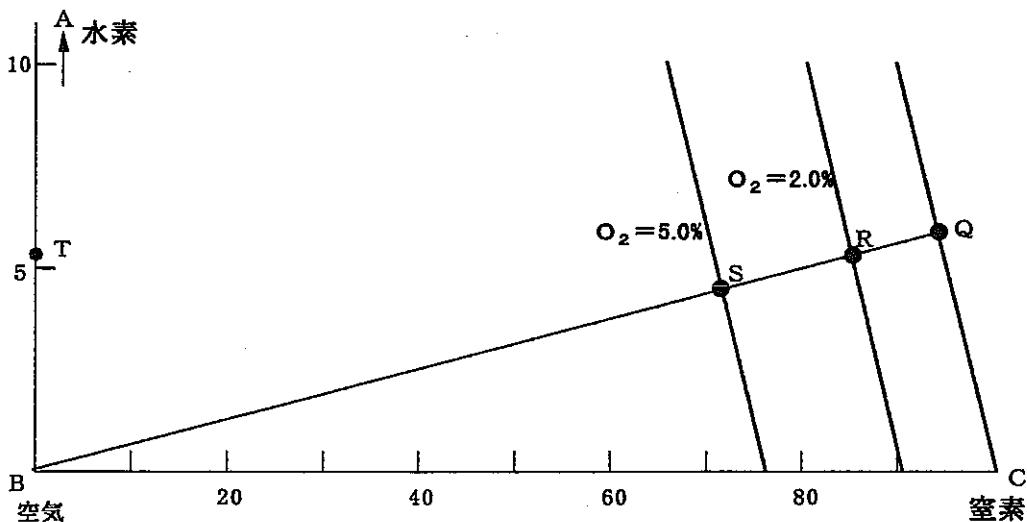
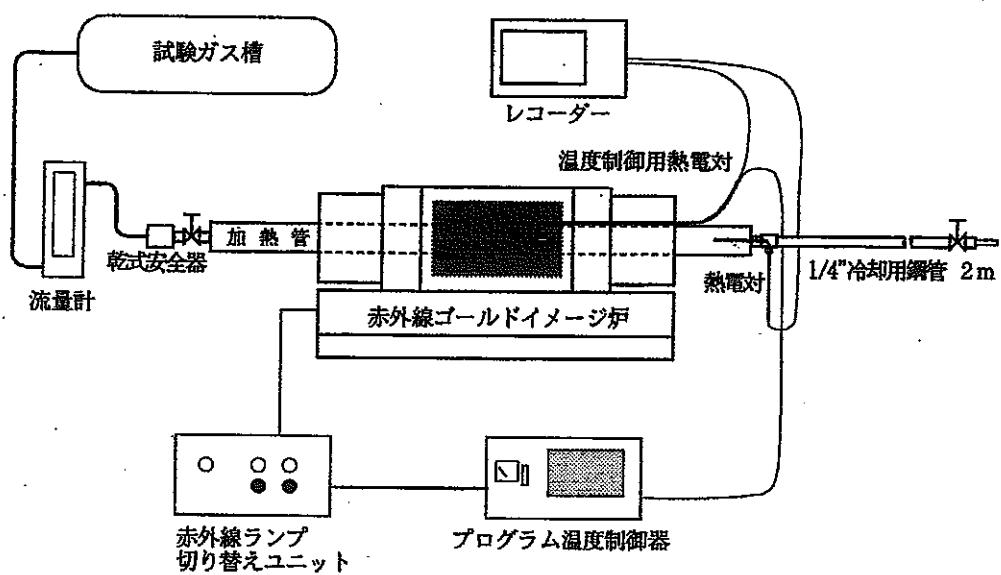


図-6 試験に用いた混合ガスの組成

5.1 試験の装置及び方法

この試験は、上記のR点、S点及びT点の各組成を持つ水素-酸素-窒素3成分系混合ガスを、500°C、650°C及び800°Cに加熱した反応管中を流動させた場合に、爆発的現象の発生有無の確認、更に反応管前後のガス中の水素濃度の測定により、水素-酸素系の反応性の挙動を知ろうとするものである。

この試験装置の全体の構成を示したものが図-7及び写真-1であり、また反応管を加熱する赤外線加熱炉の周辺装置を示したものが図-8及び写真-2である。反応管は内径3.1cm、長さ100cmのステンレス鋼製円筒で、これを加熱炉中に水平に設置し、有効加



図一7 試験装置構成図

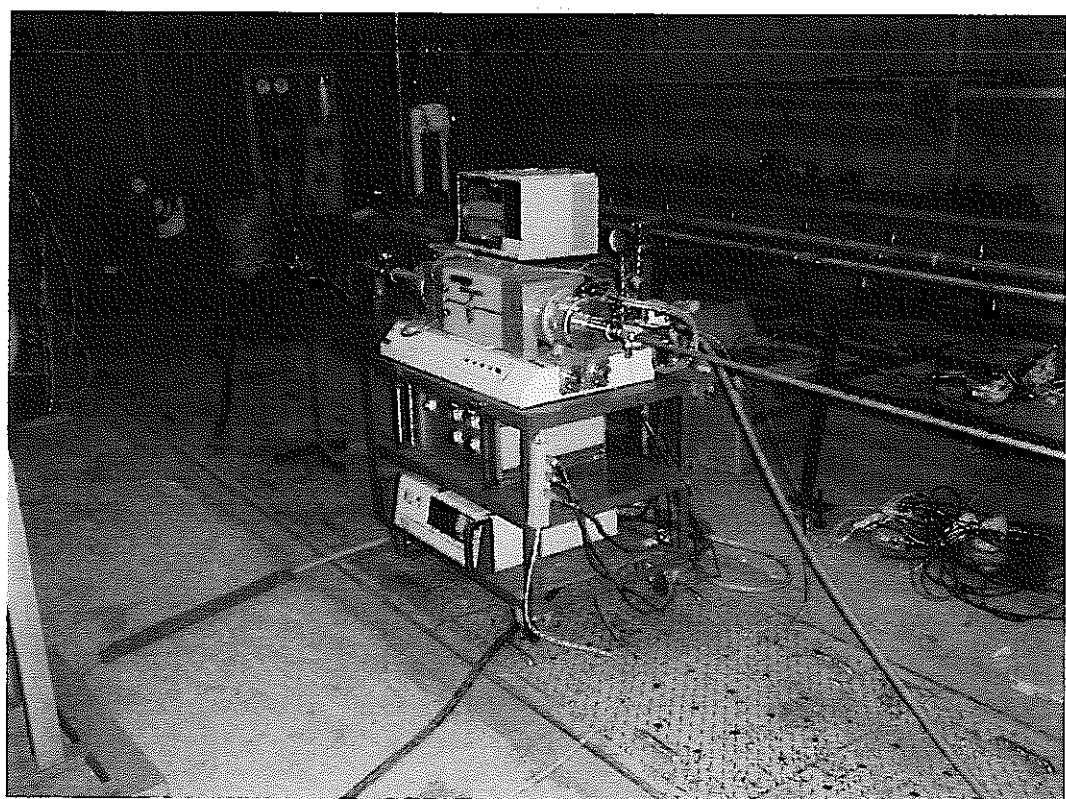
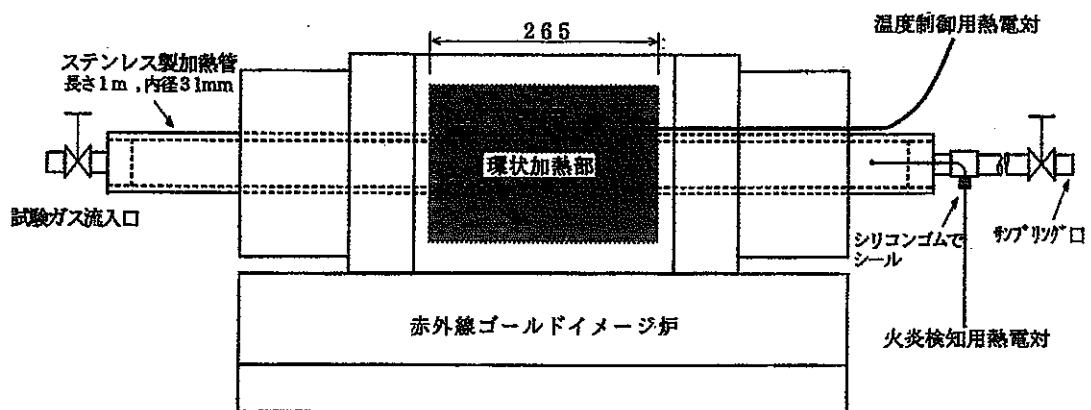
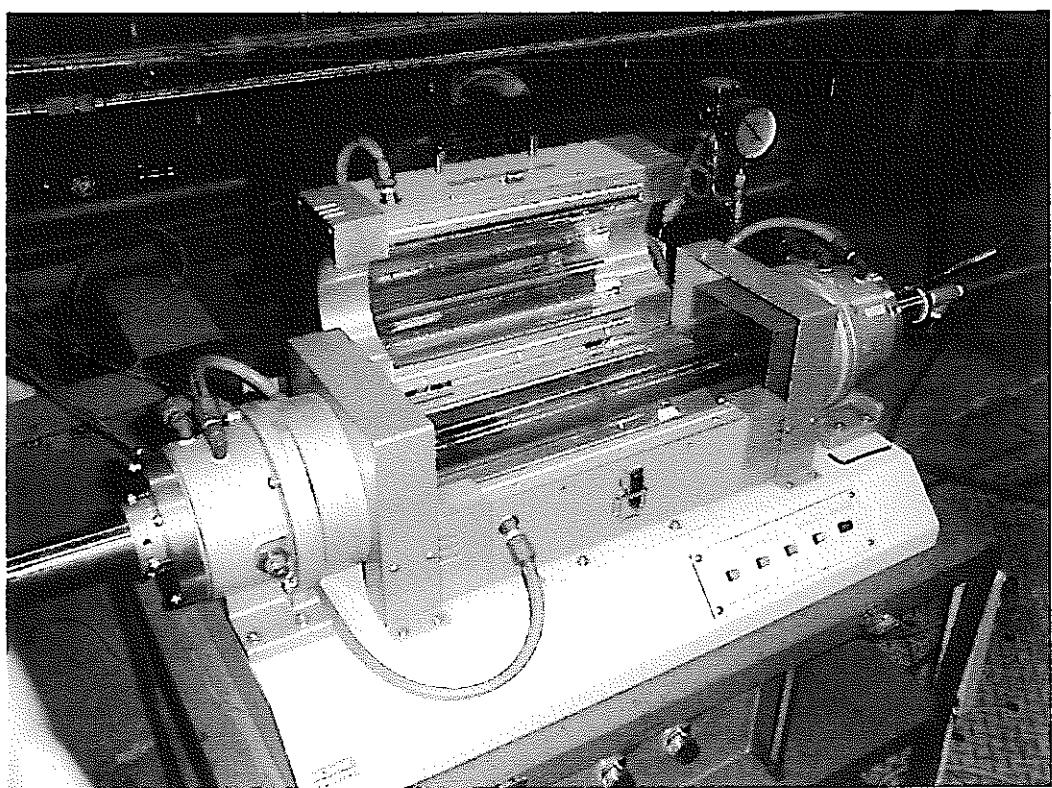


写真-1 試験装置の全体写真



図一8 ステンレス製加熱管を取り付けた赤外線ゴールドイメージ炉



写真一2 加熱炉中の反応管周辺の写真

熱部分は約30cmである。基準加熱温度の測定は、反応管の加熱部中央、外側上面に密着した熱電対の出力による。また、反応管出口の内部中央に高感度の熱電対を設置してあるが、これは流出ガス温度を知るとともに、若し管内で爆発的現象（火炎伝ば）が起これば、その有無の検出ができるようになっている。

試験するには、先ず試験ガス槽に調合した試験ガス中の水素と酸素の濃度を分析装置により確認する。分析装置にはガスクロマトグラフ及び光学干渉濃度計等を使用した。この試験ガスを流量計と乾式安全器（逆火防止器）を通したのち、一定温度に加熱した反応管中に導入する。このガス流動の状態で、反応管より流出したガスを冷却したのち、分析装置により水素濃度を測定する。

5.2 R点組成ガスによる試験結果

R点組成に相当する混合ガスを試験ガス槽に調合し、その分析結果は水素 5.1%、酸素 2.0%（残部は窒素）であった。このガスを流量を大、中、小の3段階(200ml/min, 1,000ml/min, 2,000ml/min)に変化させ、500°C、650°C及び800°Cのそれぞれ一定温度に加熱した反応管中に導入して、管通過後ガス中の残留水素濃度を測定した。これらの試験結果をまとめたものが表-4であり、表中の水素濃度の値は数回の分析結果の平均値で示してある。また、表-4の結果を図で示したものが図-9である。なお、この組成ガスでは、650°C以上の高温下で酸素が反応により全量消費されると、水素が約1%残留することになる。

表-4 R点組成ガスの反応後水素濃度

(試験ガス：水素 5.1%、酸素 2.0%)

ガス流量 (ml/min)	反応管温度 (°C)		
	500	650	800
200	2.0 %	1.0 %	1.0 %
1,000	2.3 %	1.2 %	1.0 %
2,000	3.3 %	2.1 %	1.0 %

また、この試験における反応管へのガス流通中に、爆発（火炎伝ば）と考えられるような温度上昇及び圧力上昇は、全く観察されなかった。

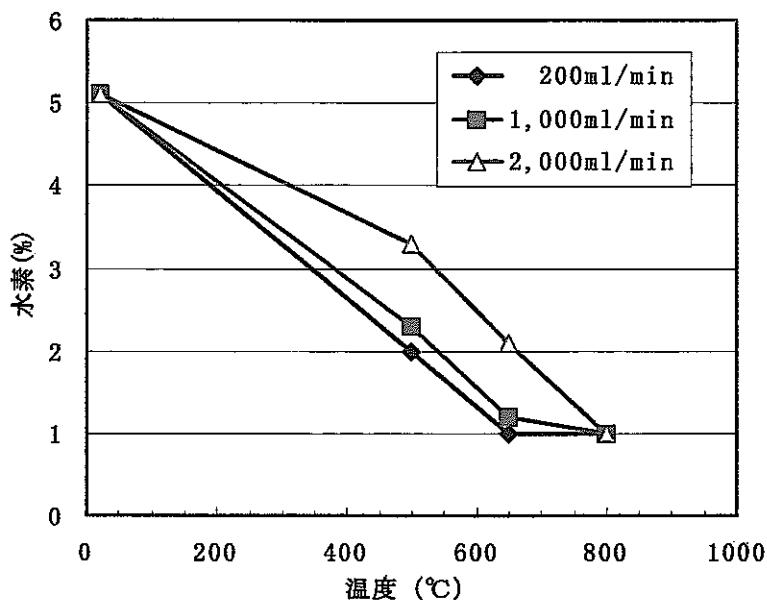


図-9 R点組成ガスの温度と反応後水素濃度の関係

5.3 S点組成ガスによる試験結果

S点組成に相当する混合ガスを調合し、その分析結果は水素4.3%、酸素5.0%（残部は窒素）であった。このガスを用い、上記のR組成ガスと同要領で行った試験結果をまとめたものが表-5及び図-10である。

表-5 S点組成ガスの反応後水素濃度

(試験ガス：水素4.3%、酸素5.0%)

ガス流量 (ml/min)	反応管温度 (°C)		
	500	650	800
200	2.4 %	0.4 %	0 %
1,000	3.8 %	2.1 %	0 %
2,000	3.9 %	3.1 %	0 %

また、この試験における反応管へのガス流通中に、爆発（火炎伝ば）と考えられるような温度上昇及び圧力上昇は、全く観察されなかった。

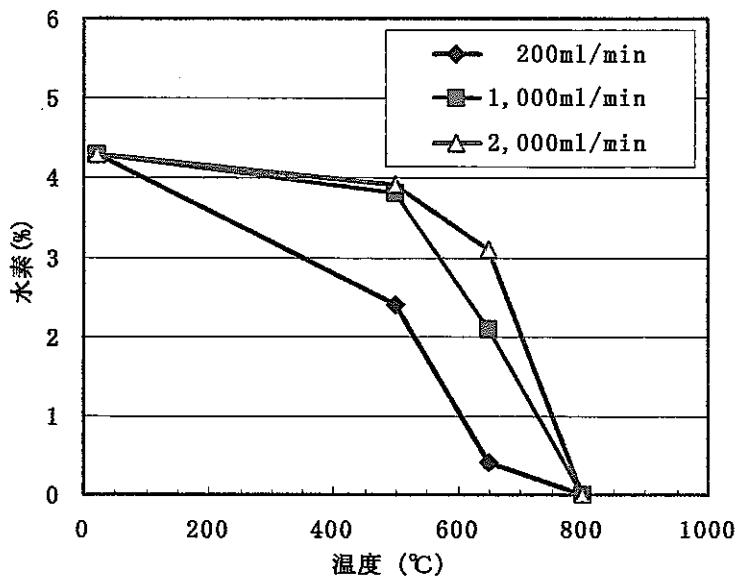


図-10 S点組成ガスの温度と反応後水素濃度の関係

5.4 T点組成ガスによる試験結果

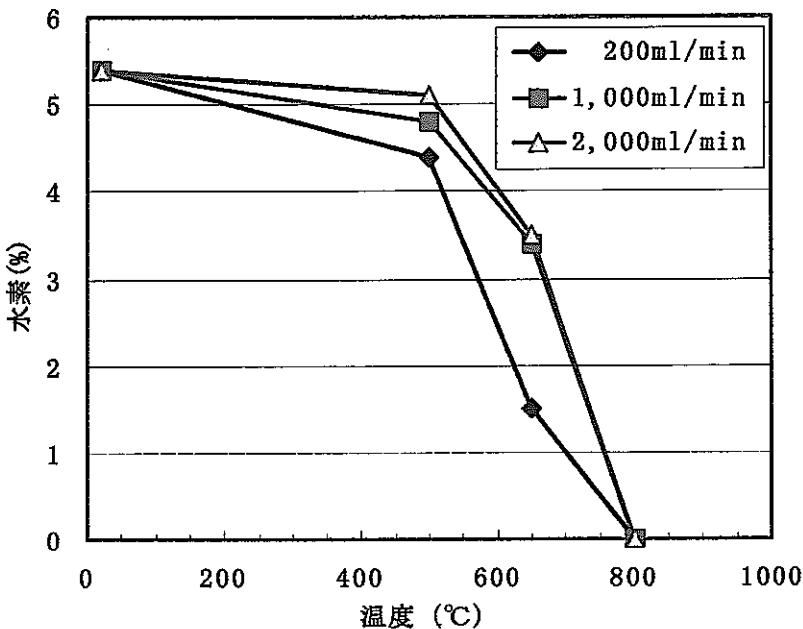
既に述べたように、この試験は酸素が十分に存在する場合の水素の反応挙動を知るために、参考として行ったものである。すなわち、T点組成に相当するガスとして、空気中の水素濃度が5.4%（酸素19.8%）の混合ガスを調合した。このガスを用い、上記と同要領で行った試験結果をまとめたものが表-6及び図-11である。

表-6 T点組成ガスの反応後水素濃度

(試験ガス：水素5.4%、酸素19.8%)

ガス流量 (ml/min)	反応管温度 (°C)		
	500	650	800
200	4.4 %	1.5 %	0 %
1,000	4.8 %	3.4 %	0 %
2,000	5.1 %	3.5 %	0 %

また、この試験における反応管へのガス流通中に、爆発（火炎伝ば）と考えられるような温度上昇及び圧力上昇は、全く観察されなかった。



図—11 T点組成ガスの温度と反応後水素濃度の関係

5.5 試験結果のまとめ及び考察

上掲の図—9、図—10及び図—11を比較、検討すると、次のことが言えるようである。

温度の影響については、500°Cでは酸素との反応（緩慢燃焼）によって消費される水素の割合が全般に比較的小さいために、高温曝露後もかなりの量の水素が残留している。

一方 800°Cでは、どの場合も水素は完全に消費され、高温曝露後に水素が全く残留しない。その理由は、800°Cという温度はその混合系の発火温度に近いか、あるいはそれを越えているであろうから、混合ガスが高温の管壁に接触すると同時に、ガス中の水素の全量は酸素と反応してしまうためと考えられる。また、これらの中間の 650°Cでは、500°Cと 800°Cの中間的な結果を与えており、高温曝露後に半量程度の水素が残留している。

なお、十分な酸素を保有しているT点ガス組成（図—11）では、500°Cにおける水素の消費量が特に小さいが、この事実は予想外であり、その理由も正確には把握できなかつた。ただし、強いて考察を進めると、一般にこのような緩慢燃焼（酸化反応）では、管内壁の金属表面が触媒作用を営むものと予想されるので、薄い酸化皮膜を形成していると思われる管内壁の状態によって酸化反応の起こる程度が変化するのは、むしろ当然であろう。また、この場合の金属酸化皮膜は、水素に対して酸素を供給する役目を果たし、自らは金

属本体に還元される可能性がある。若し、器壁にこのような作用があるとすれば、酸化皮膜を確実に形成している管壁の方が容易に水素を消費することになる。上記の試験は、予備実験として一連の試験の最初に実施したために、酸化皮膜の形成が不十分であった可能性が考えられた。

次に、ガス流量（流速）の影響については、500°C及び650°Cでは、流量の小さい方が残留水素を少なくする傾向がある。これは流量が小さいとガス流速が小さくなるので、その分管内の高温域での滞留時間が長くなるからである。この場合の流量と流速の関係は次のようになっている。すなわち、流量がそれぞれ 200ml/h、1,000ml/min、2,000ml/h の場合に流速は、それぞれ 0.44 cm/sec、2.2 cm/sec、4.4 cm/sec である。今回の試験の 800°C では、どの流速でも残留水素は 0% であったが、流速が更に大きくなると、残留水素を生じる可能性はある。

6. 安全性評価

本稿では、NHガス（水素 5.4%、窒素 94.6%）に空気が混入した場合の水素一空気一窒素3成分系ガスについて、500～800°Cの高温下における爆発（あるいは燃焼）危険性の検討を行った。そこで、これらの条件下の安全性評価という観点から、得られた結果をまとめると、以下のようなになる。

- (1) NHガスに空気を混入していくと、そのガス組成は図-1 (p. 3) 中のQ B直線上をQ点からB点へ向けて移動する。このとき、Q B線は常温、常圧下では水素一空気一窒素3成分系ガスの爆発範囲に入ることはない。しかし、高温下では図-3 (p. 4) に示すように、爆発範囲に入る可能性が高いが、これは火炎が上方伝ばする場合に限られる。
- (2) NHガスへの空気の混入により、ガス中の酸素濃度が 2%及び 5%になる組成は図-6 (p. 14) 中のR点及びS点である。そこで、R点及びS点の組成ガスを調合し、これらのガスを 500°C、650°C及び 800°Cに加熱した内径 3.1cm、長さ 30cm の水平ステンレス鋼管中に、0.4～4.4cm/sec の流速で流し、管通過前後のガス中の水素濃度の分析により、水素一酸素系の反応性挙動を調べた。
- (3) 上記の試験結果は、500°Cでは管通過後の水素濃度の低下は比較的に小さく、この温度では水素一酸素系の反応は不十分であることが示された。次に、800°Cでは混入した酸素量の 2 倍の水素が反応 [$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$] により消費され、管通過後には水素はほとんど残留せず、この温度では水素一酸素系の反応は十分であることが明白になった。また、650°Cでは水素の消費量も 500°Cと 800°Cの中間的であった。
- (4) また、上記の試験では、高温するために自然に発火して火炎の伝ばを生ずる爆発（あるいは急激な燃焼）的現象は、何れの場合にも発生しなかった。このことは、ガス流通中に反応管中の急激な温度上昇及び圧力上昇が全く観察されなかつたことから判断された。従ってこのような 500°C以上の温度条件下的水素一酸素系の反応は、ゆるやかな酸化反応（緩慢燃焼）であると考えられた。

なお、今回の試験では反応管を水平に設置しているので、仮に爆発が起こるとすれば、火炎は水平伝ばとなる。ちなみに、常温下の水平伝ばによる爆発下限界は、3.2 項で述べたように 6.5%であるから、図-5 (p. 12) の結果から推定して水平伝ばによる 400°Cの下限界は 4%付近であろう。従って、500°C以上の温度における水平伝ばの下限界が存在するとすれば、4%以下になると予測される。それにもかかわらず、今回の試験で火炎伝ばと目される現象が全く観察されなかつたことは、緩慢燃焼による水素濃

度の下限界以下への低下か、あるいは着火しなかったかのどちらかであろう。

(5) 今回の試験結果に従来からの知見を加えて考察すると、次の結論が得られる。

水素が4~5%、これを酸化するのに必要な酸素量(2%以上)、他は窒素の3成分で構成される混合ガスを500~800°Cの温度に曝露すると、水素-酸素系の緩慢燃焼が起こる。その程度は温度の上昇とともに漸次増大し、800°Cでは水素のほぼ全量が酸素によって消費される。この場合に、火炎の水平伝ば形式による燃焼(すなわち爆発現象)は起こらない。このような傾向は火炎の上方伝ばにおいても同様と考えられる。

また、仮に強力な電気火花のような局所的着火源の存在により、火炎伝ば形式の燃焼が起きたとしても、その圧力上昇は表-2(p.9)、表-3(p.10)などの結果から類推して0.05kg/cm²G以下で、極度に微小なものである。従って如何なる条件下でも工業的規模の機器を損傷するほどの効果には遙かに及ばないであろう。

以上要するに、500°C以上の温度に保持されたNH₃ガスに任意量の空気が混入しても、通常の爆発(一般に圧力上昇は最低でも初圧の2倍以上である)のような現象は全く起こり得ないと言える。

7. おわりに

本報告をまとめるに当たり、多くのご指導を頂いた社団法人産業安全技術協会所長の柳生昭三氏に感謝する。

8. 参考文献

- 1) (社)産業安全技術協会：水素混合ガスの安全性に関する研究(1)、動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書, PNC TJ8655 96-001, (1996)
- 2) (社)産業安全技術協会：水素混合ガスの安全性に関する研究(2)、動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書, PNC TJ8655 97-001, (1997)
- 3) 柳生 昭三、中村 正信：気体の発火温度測定、第16回安全工学研究発表会講演予稿集、p.23(1983)
- 4) 秋田 一雄：最小発火エネルギーと消炎距離、安全工学、7、296 (1968)
- 5) 柳生 昭三：ガス及び蒸気の爆発限界、p.6、安全工学協会(1977)