

## 1 リットル球形容器を用いた可燃性液体の発火温度の測定

板垣晴彦\*

### Measurement of Autoignition Temperatures of Flammable Liquids Using 1 Liter Round Vessel

by Haruhiko ITAGAKI\*

**Abstract:** Autoignition temperatures of flammable liquids have been measured by many researchers. Many data by the ASTM method have been reported especially. However, a fire sometimes happened due to the autoignition of the flammable liquid when the flammable liquid leaked out though it was dealt with under the lower temperature than this measured data by the ASTM method. Because, autoignition temperature is not the value specific to the material, but it varies with the measuring device and the method. Actually, the data reported by a literature is often different from the data reported by another literature. Therefore, the flammable liquid may sometimes ignite under lower temperature than the measured data by the ASTM method.

So, the author paid attention to the size of the test vessel for the measurement of autoignition temperature among the factors which influenced autoignition temperature, and the test vessel was expanded to the 1 liter round bottom flask. The autoignition temperatures of pentane and decane were lower 16 °C and 18 °C respectively than the measurement data by the ASTM method using the 200 ml erlenmeyer flask, if the 1 liter round bottom flask is used.

It is considered that the heat balance of the accumulation and the dissipation decides the occurrence of the autoignition of gas and vapor by the same reasons as for solid and liquid. In other words, as the scale of the vessel becomes large, the autoignition temperature of gas is thought to decrease by the same reasons as the phenomenon that the autoignition temperature of solid and liquid decrease. Therefore, if the vessel is large, there is a suspicion in the safety as for accepting directly the reported data which was measured by using the small vessel.

So, the heat conductive model was introduced to estimate the autoignition temperature in the larger vessel. The model assumed that the heat conduction to the vessel wall from the gas was rate-determining step for the heat conduction to the outside from the whole gas. Next, the heat conductive parameter which mainly expressed the ratio of the volume and the surface area of the vessel was introduced. Then, it was shown that the autoignition temperature which depended on the scale of the vessel could be estimated by using this heat conductive parameter.

**Keywords;** Flammable liquid, Ignition temperature, Autoignition, Critical radius, ASTM method, Scale law

#### 1. はじめに

化学プロセスにおいては、様々な可燃性液体が高温環境中で取り扱われており、この高温の可燃性液体が

漏洩あるいは放出された際に自然発火を起こして火災となる事例がしばしば見受けられる。例えば、緩んだバルブやフランジ、もしくは配管の亀裂部から漏洩した場合、あるいは試料採取作業中の誤操作により放出

\* 化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

された場合などである。

可燃性液体の発火温度は、古くから測定されており、特に ASTM 法<sup>1,2)</sup>による発火温度の測定は、様々な機関で幅広く行われており、多くの物質についての測定値が報告されている<sup>3)</sup>。

ところが、発火温度の値は、物性値、すなわち物質が定まれば一意に決まる値ではなく、測定装置や測定方法によって異なる値をとる。実際、文献に記載された数値を比較してみると、数値が 100℃ 以上異なることが少なくない。この結果、ある定められた試験機器と手順に従って得られた発火温度値より低い温度環境中で取り扱ったとしても、自然発火が起こる可能性がある。

そこで、本研究では、自然発火に影響する要因の中から最低発火温度に影響を及ぼす要因として、発火温度の測定の際に用いる試験容器の大きさに着目し、試験容器を最大で 1000 ml の丸底フラスコまで拡大し、発火温度の測定を行った。

## 2. 測定装置及び方法

### 2.1 測定装置

Fig. 1 に示す測定装置は、可燃性液体の発火温度測定に幅広く用いられている ASTM 法の発火温度測定装置にほぼ準拠する測定装置である。

その構成は、試料を滴下する試験容器とこれを取り囲む均熱筒、この試験容器を所望の温度に加熱する電気炉、及び試験容器の温度を設定温度に保持するための 3 つの温度センサーと電力制御部からなる。電気炉のヒーターは、上部、側面、底部の 3 つに分割されており、各部分の温度センサー（熱電対）からの信号に基づいて試験容器の温度が設定された温度となるよう

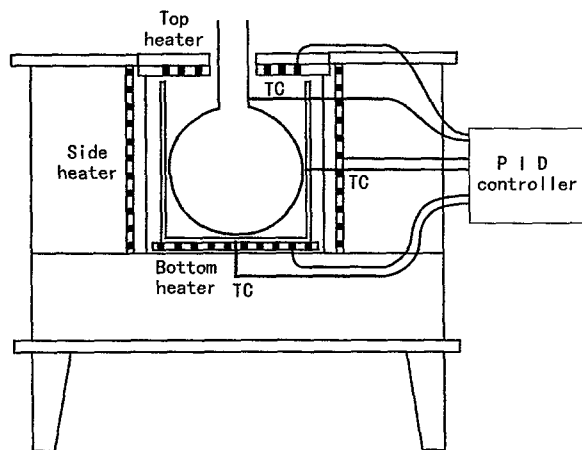


Fig. 1 Outline of autoignition temperature apparatus. 発火温度測定装置の概略図

にヒーターへの供給電力が自動的に制御されている。この自動制御によって、上部、側面、底部の温度差は 2℃ 以内に保たれる。

なお、最近の ASTM 法<sup>4)</sup>では試験容器として 500 ml 丸底フラスコを使用するように規定されているが、大口径の電気炉を使用するとともに均熱筒を複数用意し、500 ml の丸底フラスコ、及び 1000 ml の丸底フラスコの試験容器も使用できるように改良してある。

### 2.2 測定方法

測定の手順は、まず、試験容器を加熱し、設定温度に達して温度が安定した後、試験容器の 3 か所（首元、中央部、底部）の温度差が 2℃ 以内であることを確認する。

次に、試料を注射器で測り取り、これを手早く試験容器内に滴下する。滴下と同時にストップウォッチを作動させ、試験容器内において発火が起こるか否かを観察する。発火が起きた場合には、滴下の瞬間から発火が起こるまで時間を発火遅れ時間として記録する。

発火の判定は、試験容器内、あるいは試験容器の口に火炎などの発光が認められた場合を発火とし、発煙や煙の噴出のみの場合は不発火とした。

不発火と判定された場合、同一条件での測定を繰り返し、3 回以上不発火と判定された場合、その測定条件は不発火とした。

なお、発火の有無にかかわらず、測定後は試験容器内を十分に換気し、再び試験容器の温度が安定した後に、次の測定を行った。

### 2.3 供試試料

測定に供した試料は、直鎖の飽和炭化水素の中から常温で液体であり最も炭素数が少ないペンタン、及び炭素数が 10 のデカンである。この 2 試料についての物性値は Table 1 のとおりである。なお、試料にはいずれも関東化学製の特級試薬を用いた。

Table 1 Specific data of Samples. 供試資料の物性値<sup>5)</sup>

Name	n-Pentane	n-Decane
Chemical formula	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
Molecular weight	72.1	142
Specific gravity (15 °C / 15 °C)	0.631	0.734
Boiling point (°C)	36.0	174
Flash Point (°C)	-48	46
Explosion limit (vol.%)	1.5-7.8	0.8-5.4

### 3. 実験結果

#### 3.1 試験容器ごとの発火領域

Fig. 2 と Fig. 3 は、横軸を滴下した試料量、縦軸を試験容器の温度とし、3種類の試験容器ごとに発火が起こる領域（上側が発火領域）の限界を図示したものである。

Fig. 2 はデカンの発火領域である。200 ml 三角フラスコを用いる旧来の ASTM 法<sup>1,2)</sup>での最低発火温度は試料量が 0.2 ml の時の 206 °C であったが、500 ml 丸底フラスコでは試料量が 0.6~0.8 ml の時に 198 °C、1000 ml 丸底フラスコでは試料量が 1.0~1.4 ml の時に 190 °C であった。それぞれ旧来の ASTM 法よりも 8 °C、及び 16 °C だけ発火領域が低温側に拡大した。Fig. 3 は同様にペンタンの発火領域である。1000 ml 丸底フラスコでの最低発火温度は 244 °C で、旧来の ASTM 法で

の最低発火温度よりも 18 °C 低下した。

Fig. 4 と Fig. 5 は、横軸を試験容器 100 ml あたりの試料量に直し、同じデータをプロットし直した図である。

Fig. 4 のデカンでは、試験容器 100 ml あたりの試料量が 0.1~0.15 ml 付近の時に発火温度が最低となる。仮に滴下した試料が瞬時に蒸発し、その蒸気が試験容器内の空気と均一に混合したとすると、その濃度の計算値は約 20 vol.% になる。この濃度は、化学量論組成の約 15 倍の濃度に相当する。

Fig. 5 のペンタンでは、発火温度が最低となるのは試験容器 100 ml あたりの試料量が 0.05 ml 付近の時であり、その濃度の計算値は約 18 vol.% である。この濃度は、化学量論組成の約 7 倍の濃度にあたる。

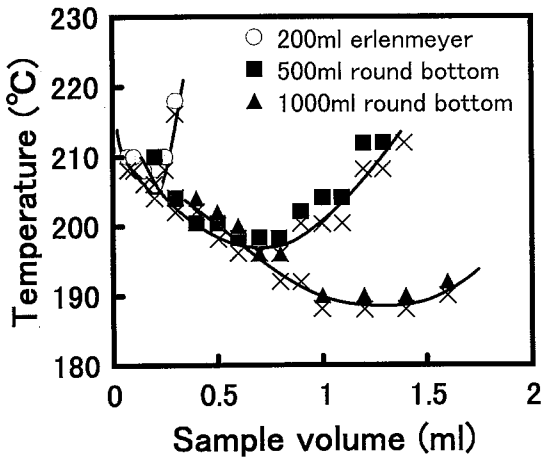


Fig. 2 Relationship between autoignition temperature and sample volume for decane.  
デカンの発火領域

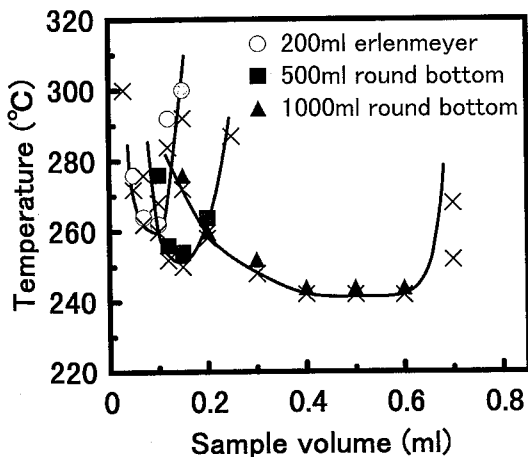


Fig. 3 Relationship between autoignition temperature and sample volume for pentane.  
ペンタンの発火領域

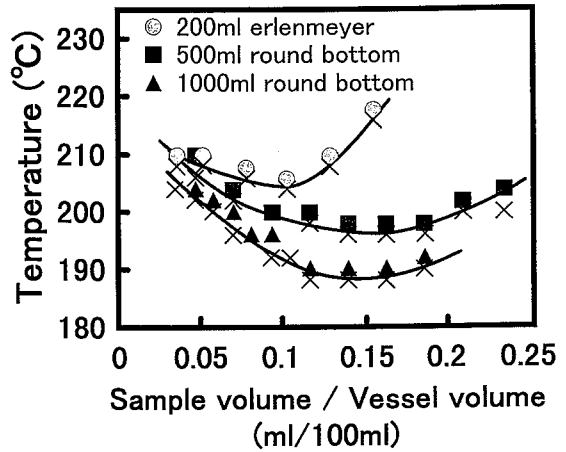


Fig. 4 Relationship between autoignition temperature and sample volume per vessel volume for decane.  
デカンにおける試験容器の容積 100 ml あたりの試料量と発火温度

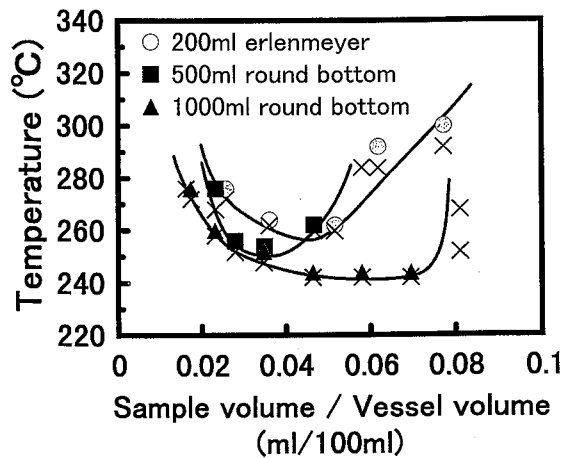


Fig. 5 Relationship between autoignition temperature and sample volume per vessel volume for pentane.  
ペンタンにおける試験容器の容積 100 ml あたりの試料量と発火温度

### 3.2 試験容器ごとの発火遅れ時間と温度の関係

Fig. 6 と Fig. 7 は、各試験容器で試料量をそれぞれの最低発火温度を示す際の試料量のまま、試験容器の温度を変化させて、発火遅れ時間を測定した結果である。

デカンの場合、200 ml と 500 ml の試験容器では最低発火温度の際の発火遅れ時間は最長でも 4 分弱であるが、1000 ml では試験容器の温度が低くなるにつれて蓄熱過程がそれだけ長く必要となるため、最低発火温度の際の発火遅れ時間は 6 分を超えた。

ところで、一般に発火遅れ時間と試験容器の温度との間には、

$$\log \Delta t = K + E/RT \quad (1)$$

$\Delta t$  : 発火遅れ時間 (sec)  $R$  : 気体定数 (J/mol/K)  
 $E$  : 活性化エネルギー (J/mol)  $K$  : 定数 (sec)  
 $T$  : 試験容器の温度 (K)

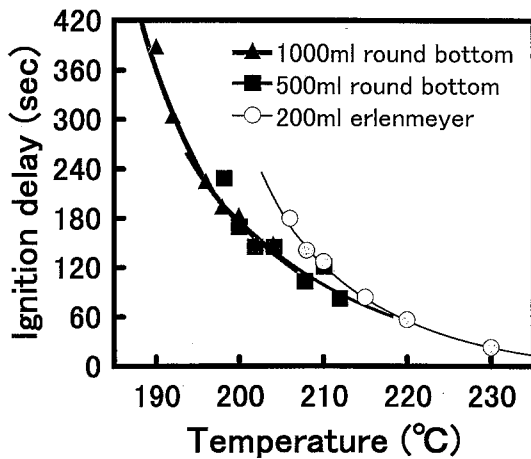


Fig. 6 Ignition delay of decane.  
 デカンの発火遅れ時間

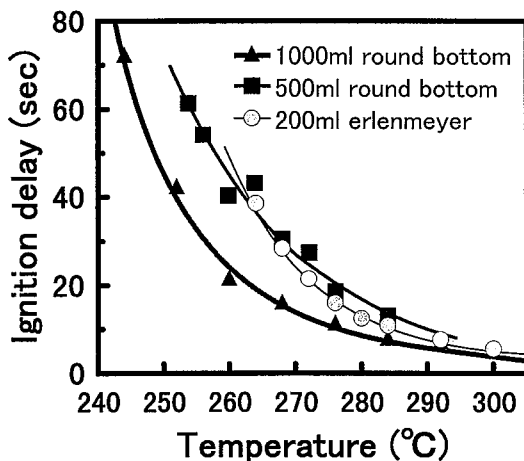


Fig. 7 Ignition delay of pentane.  
 ペンタンの発火遅れ時間

の関係があることが知られている。そこで、Fig. 8 と Fig. 9 に縦軸を発火遅れ時間の対数目盛、横軸を試験容器の温度の絶対温度の逆数目盛とし、プロットし直した。

プロットは高温域と低温域でやや傾きが異なるが、おおむね直線関係にあるので、Fig. 8 と Fig. 9 の各プロット群に対して回帰直線を算出した。Table 2 にそ

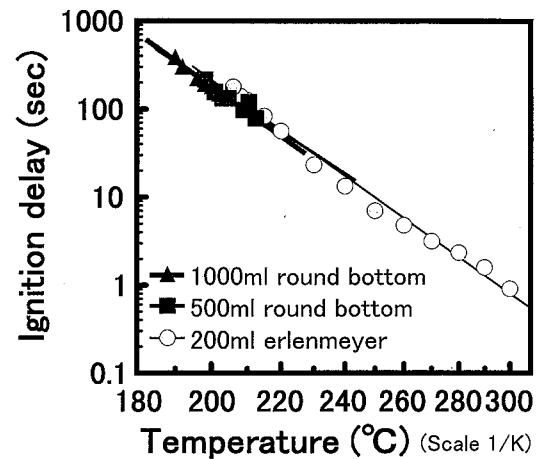


Fig. 8 Arrhenius plot of decane.  
 デカンのアレニウスプロット

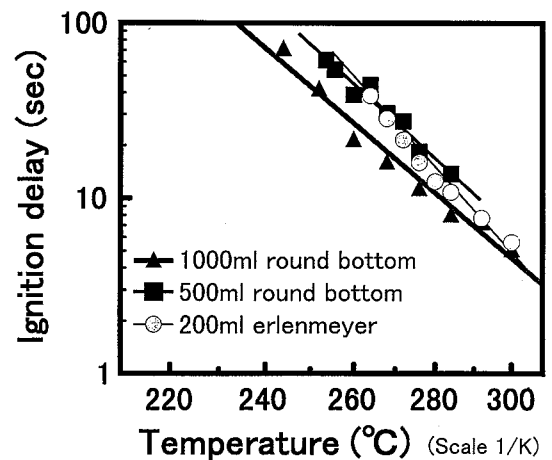


Fig. 9 Arrhenius plot of pentane.  
 ペンタンのアレニウスプロット

Table 2 Slope of regression line of arrhenius relationship.  
 アレニウスプロットの回帰直線の傾き

Sample	Vessel	Slope
Decane	200 ml	$1.52 \times 10^4$
	500 ml	$1.36 \times 10^4$
	1000 ml	$1.52 \times 10^4$
Pentane	200 ml	$1.63 \times 10^4$
	500 ml	$1.41 \times 10^4$
	1000 ml	$1.36 \times 10^4$

の回帰式の傾きを示した。

#### 4. 熱発火理論の適用

自然発火の現象は、熱の出入りの面から見ると、反応により生成した熱の発生速度が外界へ放散する熱の速度を上回るために自分自身の温度が上昇し、反応速度が速くなる結果、ついには発火すると考えることができる。

ここで、試験容器内の熱の移動について着目すると、容器内の可燃性ガス混合気中は自然対流が起こり熱の移動は容易である。一方、可燃性ガス混合気と試験容器の間の伝熱は、固体と流体間の伝熱であるから、境膜を介した伝熱となる。すなわち、温度場のモデルは可燃性ガス混合気内部の温度が均一であり、試験容器の壁面において外界への放熱がなされるモデルとみなすことができる。

ここで、発熱速度が次の0次のアレニウス式

$$dq/dt = \rho QVA \cdot e^{-E/RT} \quad (2)$$

$q$ : 発熱量 (J)  $t$ : 時間 (sec)  $\rho$ : 密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$Q$ : 反応熱 (J/g)  $V$ : 体積 (cm<sup>3</sup>)

$A$ : 頻度因子 (1/sec)

$E$ : みかけの活性化エネルギー (J/mol)

$R$ : 気体定数 (J/mol/K)  $T$ : 温度 (K)

に従うとする。また、壁面における放熱がニュートンの冷却則に従うとすると、その冷却速度は

$$dq/dt = hS(T - T_a) \quad (3)$$

$h$ : 境膜伝熱係数 (J/sec/m<sup>2</sup>/K)

$S$ : 容器壁の面積 (m<sup>2</sup>)

$T$ : 試料の温度 (K)  $T_a$ : 容器壁の温度 (K)

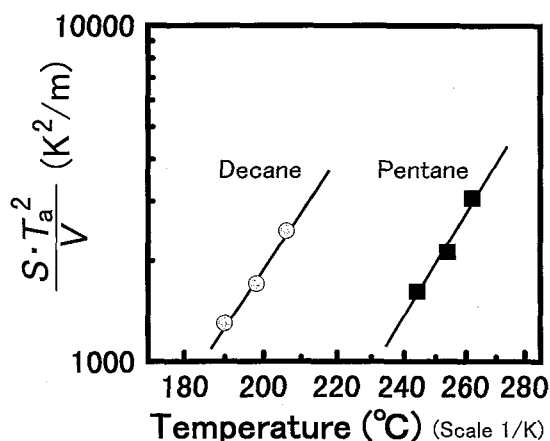


Fig. 10 Relationship between heat conduction parameter and autoignition temperature.  
伝熱パラメータと最低発火温度の関係

で表される。発火の限界とは両者が均衡する状態であるから、発熱速度の(2)式と放熱速度の(3)式が等しくなければならない。

いま、試料が発火する限界温度を  $T_{cr}$  と表すと、容器壁との温度差は次式で近似できる。

$$T_{cr} - T_a \doteq RT_a^2/E \quad (4)$$

すると、(2)式の指数項内は

$$\begin{aligned} -\frac{E}{RT_{cr}} &= -\frac{E}{RT_a} \cdot \frac{1}{1 + RT_a/E} \\ &\doteq 1 - E/RT_a \end{aligned} \quad (5)$$

と近似できる<sup>6)</sup>から、結局、

$$hSRT_a^2/E = \rho QVA \cdot e^{1-E/RT_a}$$

$$ST_a^2/V = \rho QEA/Rh \cdot e^{1-E/RT_a}$$

$$\ln(ST_a^2/V) = K' - E/RT_a \quad (6)$$

となる。ただし、 $K' = \ln(\rho QEA/Rh) + 1$  である。

(6)式より、発火の限界における  $ST_a^2/V$  (以下、伝熱パラメータという。) の自然対数と  $T_a$  の逆数の間に直線関係があり、傾きが  $-E/R$ 、 $y$  切片が  $K'$  に相当することがわかる。

Fig. 10 は、測定を行った3つの試験容器における最低発火温度を試料ごとにプロットした図である。

(6)式の導出に用いた仮定が適切で、かつ、境膜伝熱係数や発熱量などのパラメータが同一であるとみなせれば、図中の回帰直線を外挿することにより、様々な大きさや形状の容器における最低発火温度を推定することができる。例えば、ペンタンにおいて、3リットルの球形の場合では、最低発火温度を233°Cに仮定すると縦軸の値が1040 K<sup>2</sup>/mとなり、ほぼ回帰直線上の値となるので、最低発火温度は約233°Cと推定できる。

#### 5. まとめ

可燃性液体の発火温度は古くから測定されており、特に ASTM 法による測定値の報告例は多い。ところが、これらの測定値よりも低い温度で取り扱っていたにもかかわらず、漏洩の際に自然発火を起こし火災となった事例がみられる。

これは、発火温度が物性値ではないので測定装置や測定方法により異なる値を取るためである。そこで、最低発火温度に影響を及ぼす要因の中から、発火温度の測定の際に用いる試験容器の大きさに着目し、試験容器を最大で1000 mlの丸底フラスコまで拡大して、ペ

ンタンとデカンに対して発火温度を測定した。その結果、1000 ml の丸底フラスコを用いた場合には、それぞれ ASTM 法による測定値よりも 16℃ 及び 18℃ 低い温度でも発火が起きることが確認された。

これは、ガス・蒸気 of 自然発火においても、蓄熱と放熱のバランスが発火の有無を左右しており、固体・液体の自然発火の限界温度がスケールが大きくなるにつれて低温側に移行する現象と同様であると思われる。

そこで、試料から外界への伝熱は、試料表面での外界への伝熱が支配するとした熱伝導モデルとみなし、主として容器の容積に対する表面積の比を表す伝熱パラメータを導いた。そして、この伝熱パラメータを用いることにより、容器のスケールが異なる場合の最低発火温度を推定できることを示した。

## 参考文献

- 1) ASTM D2155-66 (1966).
- 2) (財) 総合安全工学研究所編, 安全工学実験法, pp. 140-142, 日刊工業新聞社 (1983).
- 3) 柳生昭三, 林年宏, 可燃性物質の発火温度に関するデータ表 (1), 安全工学, 6-4, pp. 278-283 (1967).
- 4) ASTM E659-78 (1984).
- 5) 疋田強, 改訂燃焼概論, pp. 196-204, コロナ社 (1982).
- 6) 産業安全技術総覧編集委員会編, 産業安全技術総覧, pp. 251-252, 丸善 (1999).

(平成 13 年 1 月 30 日受理)