

オゾン／酸素混合ガスの分解火炎伝ば特性*

水谷高彰**, 松井英憲**

Decomposition Flame Propagation Properties of Ozone/Oxygen Mixtures*

by Takaaki MIZUTANI** and Hidenori MATSUI**

Abstract: Ozone is the strong oxidizing agent which has been used for water treatment, pulp bleaching and others. Recently, along with development of ozone generator, high concentration of ozone up to 20 vol.% in oxygen has been able to be obtained. It is well known that ozone is rapidly decomposed into oxygen with flame propagation by some ignition sources. But the decomposing explosion properties and the flame propagation behaviour of high concentration ozone in a closed vessel are not sufficiently clear. It is important to clarify the decomposing property for safe handling of ozone.

In this study, explosion properties such as explosion pressure, flame propagation behavior and the flame velocity of ozone/oxygen mixtures in the closed vessel were investigated. A stainless steel cylinder (106 mm i.d., 114 mm in height, 1.0ℓ in volume) and a stainless steel tube (25 mm i.d., 5.0m length, 2.5ℓ in volume) were used for explosion vessels. The concentration of ozone was detected by ozone meters placed on both sides ahead of the inlet and behind the outlet of the explosion vessel. The electric spark was used for ignition source. Schlieren system was introduced to visualize the flame propagation in the cylindrical vessel.

The experimental results of ozone up to 14 vol.% in oxygen using the cylindrical vessel were as follows:

- (1) The maximum decomposition explosion pressures and the pressure rising rates increased in proportion to the initial pressures up to 1.6 MPa in this experiments.
- (2) The lower explosion limit was 10.5 vol.% in this vessel.
- (3) The ratio of the maximum decomposition explosion pressures to initial pressures was less than 3.5.
- (4) K_G values were less than 1.
- (5) The location of ignition sources had less effect on the maximum explosion pressures, but had much effect on the lower flame propagation limits.
- (6) At the ozone concentration near the lower flame propagation limit, a partial flame propagation was observed. And the mixture below the ignition point was unburned.
- (7) The shape of upward flame was a sphere (under the higher concentration) or a mushroom like (near the lower flame propagation limit). The shape of downward flame was a horizontal plane.

* 平成 11 年 3 月 3 日, 第 8 回日本オゾン協会年次研究講演会において一部発表した。

* 平成 11 年 11 月 24 日, The 1st Conference of the Association of Korean-Japanese Safety Engineering Society において一部発表した。

* 平成 12 年 3 月 8 日, 第 9 回日本オゾン協会年次研究講演会において一部発表した。

* 平成 12 年 10 月 27 日, The Third International Symposium on Hazards, Prevention, and Mitigation of Industrial Explosions において一部発表した。

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

(8) The flame velocities were less than 0.5 m/s.

The experimental results of ozone up to 20 vol.% in oxygen using the tube vessel were as follows:

- (1) Flame propagation took place above 14 vol.% ozone.
- (2) Except for just after the ignition, acceleration of the flame was not observed.
- (3) The steady flame propagation with a velocity of less than 1 m/s and the maximum explosion pressure of less than twice the initial pressure were obtained.
- (4) Deflagration to detonation transition (DDT) was impossible under the conditions for the experiments. However, with higher ozone concentrations, faster flame propagation is predicted and DDT is likely.

Keywords; Ozone, Decomposition, Deflagration, Visualization

1. はじめに

オゾンには強力な酸化作用があり、水処理やパルプ漂白をはじめとして、様々な用途に用いられてきている。近年、オゾナイザーの技術の進歩とともに、生成できるオゾンの高濃度化が進んでおり、酸素ガスからオゾン生成する方法では、20 vol.%といたった高濃度のオゾンが比較的容易に得られるようになってきた。一方、オゾンは熱などの要因により急速に分解して酸素を生成することが知られている^{1,2)}。この分解燃焼には発熱と圧力上昇を伴うため、高濃度のオゾンを取り扱う場合、十分な安全性を確保する必要がある。

そこで本研究では、オゾン/酸素混合ガスの分解燃焼の化学平衡計算を行い、着火した時の最高圧力/初圧比及び断熱火炎温度を求め、オゾンの分解燃焼の特性について検討した。次に、オゾン分解燃焼測定装置を組み立て、円筒容器及び管状容器内でオゾン分解燃焼させてその火炎伝ば特性を測定した。また、不可視であるオゾンの分解火炎の伝ば挙動を観測するため、円筒容器ではシュリーレン装置を導入することにより可視化し、管状容器では熱電対により火炎位置を検知することで、オゾンの分解火炎の伝ば挙動について詳細に検討した。円筒容器では、着火位置を変えることにより火炎伝ば方向の差異についても合わせて検討した。

2. 実験

化学平衡計算は、燃焼を断熱定容燃焼とし、反応生成物として O, O₂, O₃ を仮定して計算を行った。

円筒容器を接続した実験装置全体の概略を Fig. 1 に示す。ボンベより供給される純酸素は、富士電機総合研究所製オゾナイザー又は日本酸素製オゾナイザーにより、一部オゾン化され、大気圧~1.0 MPa (一部 1.6 MPa), 0~20 vol.%のオゾン/酸素混合ガス(以降、試料ガスと記す。)となる。試料ガスは、オゾンメータを経て爆発容器に供給される。排気はオゾンメータ・

オゾン分解装置を経て酸素として排気される。吸気側・排気側のオゾンメータの値が等しくなることをもって、容器内が試料ガスにより十分置換されたと見なした。着火源にはパワーイグナイター(約 15 KV, 50 mA の放電を発生する装置)を用い、1 秒間電極間に空間放電を発生させることで着火エネルギー源とした。爆発圧力は動歪み型の圧力計で測定し、最大圧力、昇圧速度等を求めた。

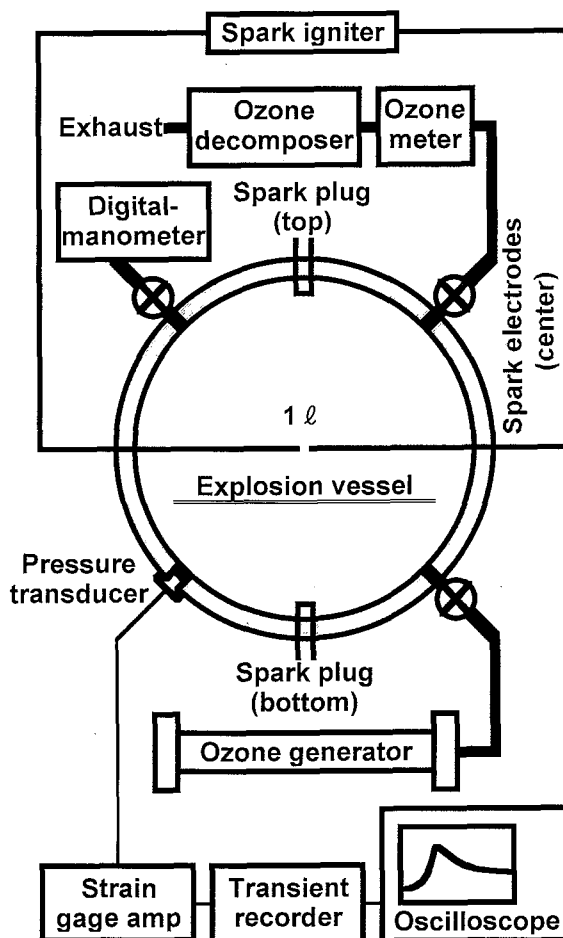


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus (cylindrical vessel).
装置全体の概略(円筒容器)

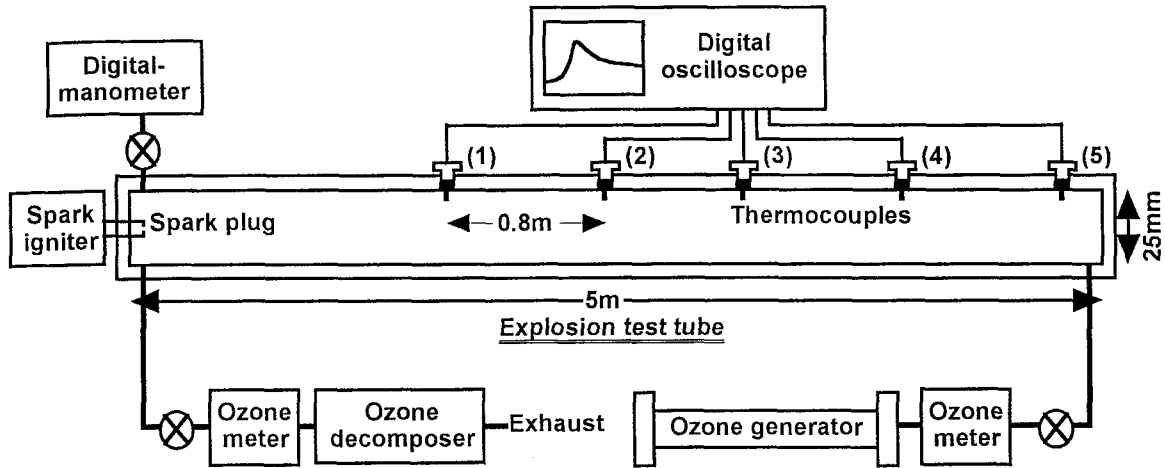


Fig. 2 Schematic of the experimental apparatus (tube vessel).
装置全体の概略 (管状容器)

容器の内径が 5 cm 以上であれば、ガス爆発伝ば特性は容器の大きさにほとんど依存しないという可燃性混合ガスの爆発特性に関する知見から、円筒容器には、容積が 1.0ℓ で、直径 106 mm、長さ 114 mm の円筒形で、ほぼ縦横比が 1:1 の容器を用いた。

管状容器の概略を Fig. 2 に示す。管路では火炎速度が加速するという可燃性混合ガスの爆発特性に関する知見から、内径 25 mm、長さ 5m の管状容器の 5ヶ所に火炎検知装置 (熱電対) を取り付けました。

オゾンの分解火炎は可視光を発光せず、火炎内のイオンも少ないため、肉眼等の可視光観測や、イオン検知器等で火炎を観測することはできない。そこで、シュリーレン装置を用い、オゾンの分解火炎を可視化した。シュリーレン装置は、光透過性のある試料の屈折率の勾配を透過光の輝度に変換して測定する装置である。火炎をシュリーレン装置で観測すると、火炎が未反応領域に比べ高温のために屈折率が大きく異なることから、火炎の高温部が観測される。また、シュリーレン装置の導入が難しい管状容器では熱電対 (直径 0.3 mm、K 型) を用いて火炎の位置を検知した。

3. 実験結果及び考察

3.1 爆発圧力と温度の計算

化学平衡計算による酸素中のオゾン濃度に対する密閉容器中の爆発圧力/初圧比と断熱火炎温度を Fig. 3 に示す。酸素中のオゾンの分解燃焼では、オゾン濃度 40 vol.%以下で、圧力上昇比及び温度上昇はほとんど初圧の影響を受けず、オゾン濃度 40 vol.%以上でのみわずかに初圧が高い方が圧力比及び温度が高くなる傾向が見られる。この傾向は、高温では酸素の解離により O 原子 (ラジカル) が発生することに起因するものであ

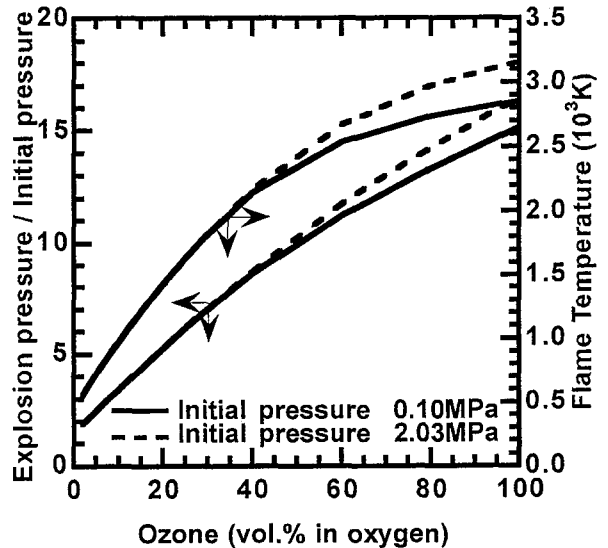


Fig. 3 Calculated value of explosion pressure and flame temperature of ozone/oxygen mixtures.
化学平衡計算による爆発圧力/初圧と火炎温度

る。今回着目しているオゾナイザーで得られるオゾン濃度の範囲 (0~20 vol.%) では、爆発圧力/初圧比及び火炎温度は、オゾン濃度とともに、ほぼ直線的に上昇しており、オゾン濃度 20 vol.%でも爆発圧力/初圧比は 4、火炎温度は 1,300K 程度と見積もれる。温度が 1000K に満たない火炎は持続的に伝ばできないという可燃性ガスに関する知見から、オゾン濃度 20 vol.%は着火下限界付近の濃度であることが計算上想定される。

3.2 オゾンの自己分解速度

最初に、円筒容器を用いた場合のオゾンの自己分解速度について実験、検討した。オゾンは常温下でも容器内で酸素へと徐々に自己分解する。オゾンが酸素に分解すると、分子数が増加するため、密閉容器内の圧

力の上昇を測定することにより自己分解速度を測定できる。分解反応 $O_3 \rightarrow 3/2O_2$ から、オゾンの分解率を求めたものを Fig. 4 に示す。オゾンの分解反応は容器内壁の触媒効果などが複雑に作用し、1次反応速度式、2次反応速度式のどちらにも合わなかったが、本研究での封入から着火までの数分では殆ど濃度が下がらないことを確認した。

3.3 爆発圧力

大気圧下のオゾン濃度 14 vol.% の試料ガスの中心点火時の分解燃焼の圧力変化の測定例を Fig. 5 に示す。一般に可燃性混合ガス (当量比) の最高爆発圧力比は 7~8, 容積 1l 程度の容器内の最大昇圧速度が 50~100

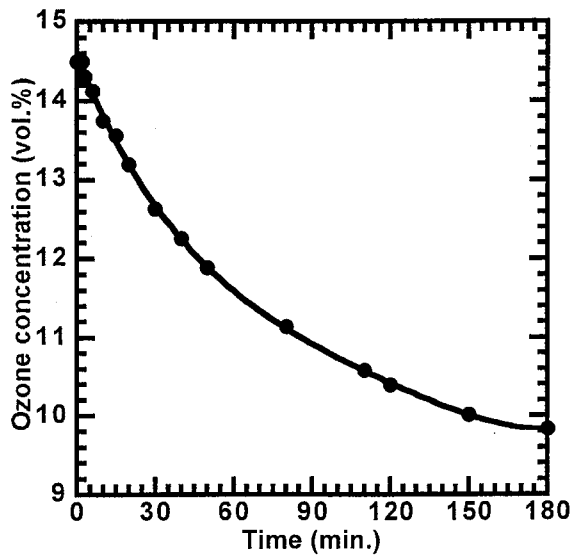


Fig. 4 Auto-decomposing rate of ozone in the vessel.
オゾンの自己分解速度

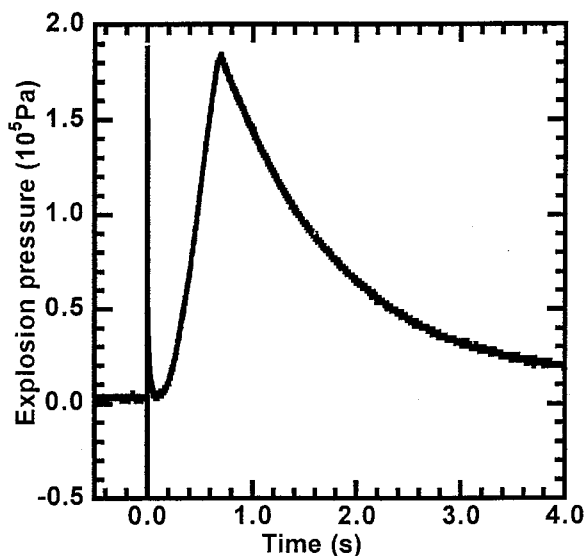


Fig. 5 A pressure profile of ozone deflagration.
オゾン分解燃焼の圧力波形の一例

MPa/s となることと比べると、オゾンの燃焼は昇圧速度が小さく、圧力も低いことが分かる。

同様の測定をオゾン濃度 0~14 vol.%, 初圧 0.1~1.6 MPa の範囲内で行い、それぞれの分解燃焼の最高圧力及び圧力上昇速度のデータを得た。最高圧力を初圧で割って整理したデータを、化学平衡計算で求めた値とともに Fig. 6 に示す。オゾン濃度 10 vol.% 未満ではどの初圧でも分解燃焼は観測されなかった。最高圧力/初圧比は初圧にはほとんど影響を受けず、オゾン濃度が上昇するとともに直線的に増加することが分かる。本研究の実験条件下では、着火下限界濃度は、初圧に関係なくオゾン濃度 10 vol.% と求められる。また、オゾン濃度が増加するとともに、測定値と計算値の差が小さくなるという結果は、燃焼速度が大きくなるに従い、容器壁面などによる熱損が小さくなっていくという事実を反映しているためと考えられる。

昇圧速度を K_G 値/初圧で整理した。 K_G 値とは、以下の式で表される初圧が大気圧のガスの爆発威力を測る指標である。

$$K_G = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \times \sqrt[3]{V} \quad [\text{bar} \cdot \text{m/s}] \quad (1)$$

ここで $(dP/dt)_{\max}$ は最大昇圧速度、 V は容器容積を表す。 K_G 値は、容器の大きさによる効果を無次元化した値であり、 $[\text{bar} \cdot \text{m/s}]$ のディメンジョンで示される。 K_G 値の値が大きいほど爆発の威力が大きく、水素-空気混合ガスで 659 bar·m/s, メタンなど可燃性混合ガスで 60~100 bar·m/s 程度である³⁾。本研究では、 K_G 値を初圧でその値を割ることにより、大気圧以外

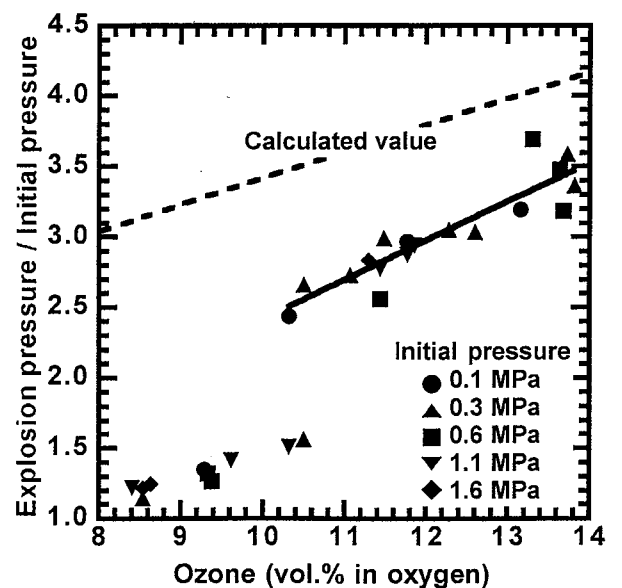


Fig. 6 Explosion pressure/initial pressure and concentration of ozone.
爆発圧力/初圧比とオゾン濃度

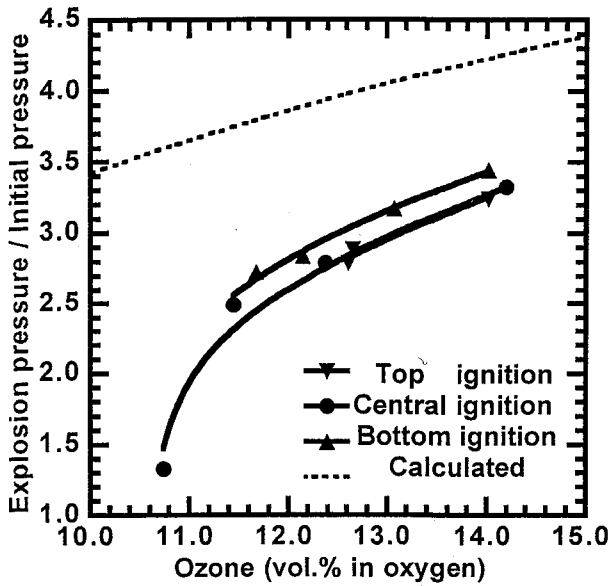


Fig. 7 Explosion pressure/initial pressure with ozone concentration ignited at different locations at atmospheric pressure.
大気圧下における異なる着火位置での爆発圧力／初圧比とオゾン濃度

のデータの評価にも利用出来るよう拡張した。 K_G 値／初圧は、[m/s] のディメンションで示され、火炎速度に対応した値となる。また、大気圧下のデータでは 1 atm \equiv 1 bar となることから、従来の K_G 値をそのまま評価の基準として利用できる。オゾン濃度 0~14 vol.% の範囲内では K_G 値／初圧は最大で 1.4 であった。この値は、可燃性ガスの K_G 値の約 100 分の 1 であることから、非常に緩やかな燃焼であることが分かる。この値はオゾン濃度の上昇とともに、指数関数的に増加した。また、最高圧力／初圧比の結果と同様に K_G 値／初圧は初圧の影響をほとんど受けなかった。

3.4 着火下限界濃度及び最高圧力と着火位置

初圧が大気圧の場合の異なる着火位置（容器の上端、中心、下端）によるオゾン分解燃焼の最高圧力を化学平衡計算により求めた値と合わせて Fig. 7 に示す。なお、図に示した各曲線の左端以下のオゾン濃度では火炎が観測されなかった。着火下限界濃度は中心点火で 10.5 vol.%, 下端点火で 11.5 vol.%, 上端点火で 12.5 vol.% となった。上端点火より下端点火の方が低い限界濃度を持つ理由は、一般に火炎は熱対流の効果のため下方より上方に伝ばしやすい性質を持つためである。また、中心点火の場合、点火位置が容器の壁から最も遠くなるため、下端点火では容器の壁の冷却効果により消炎してしまう濃度でも着火し、最も低い限界濃度を示した。

最高圧力は着火位置に関係なく、ほぼ同じ値を示し

た。下端点火による最高圧力が、やや大きい値を示したことは、下端点火の場合、他の着火位置の場合に比べ、火炎伝ばの過程で、火炎が容器の壁などによる冷却効果を最も受けにくいためと考えられる。

3.5 分解火炎の形状と着火位置

初圧が大気圧で着火位置が容器の中心にある場合のシュリーレン測定結果を Photo 1 に示す。オゾン濃度が十分高い 14 vol.% の場合、火炎は着火位置を中心にほぼ球状に広がり、全ての試料ガスが反応する (Photo 1 の (a))。オゾン濃度がやや低い 13 vol.% の場合、火炎は着火位置を下端に縦に潰れた球状に広がり、容器の上半分が反応する。その後、中心から下端に向かって水平な火炎面が伝ばし、最終的には、全ての試料ガスが反応する (Photo 1 の (b))。さらに、オゾン濃度が着火下限界濃度に近い 10.7 vol.% では、火炎はキノコ状に上方に伝ばする。上端まで火炎が到達すると火炎はさらに横向きに伝ばし、水平な火炎面を形成する。水平な火炎面は下方に伝ばするが、中心付近で伝ばが止まり、それ以上反応せず、下半分の試料ガスは未反応のまま残る部分反応となった (Photo 1 の (c))。この結果は、熱対流と火炎伝ばの速度が拮抗しており、その優劣により伝ばの形態が支配されているためと考えられる。Photo 1 の (a) の場合、火炎伝ば速度が比較的速いため、対流の効果は殆ど見られない。Photo 1 の (b) の場合、火炎伝ば速度と熱対流速度が拮抗しており、初め下方火炎伝ばは見かけ上、止まって見える。上半分の反応が終了すると、熱対流の効果が消失するため、火炎は下方に伝ばしていく。さらに、Photo 1 の (c) の場合には熱対流の速度が火炎伝ば速度を超え、球状の火炎面は上方に押し上げられる。この時、着火点ではまだ放電が持続しているため、着火点からはスパークによって一部、分解したホットガスが狼煙状に立ち昇る。この結果、キノコ状の火炎が観測される。また、火炎が上端に達した後は、Photo 1 の (b) と同様に火炎伝ばするが、火炎が下半分に達すると、十分冷えた試料ガス及び壁面によって冷やされ、消炎してしまうと考えられる。

次に着火位置を容器の上端及び下端に変更した場合のシュリーレン測定結果を Photo 2 に示す。着火位置が容器の上端にある場合、着火したときはオゾン濃度に関係なく必ず水平な火炎面が下方に伝ばし、全ての試料ガスが反応した (Photo 2 の (a))。着火位置が容器の下端にある場合、オゾン濃度が十分高い 14 vol.% では、火炎は点火位置を下端とする球状に伝ばし、全ての試料ガスが反応した (Photo 2 の (b))。着火位置が容器の下端で、オゾン濃度が着火下限界濃度に近い

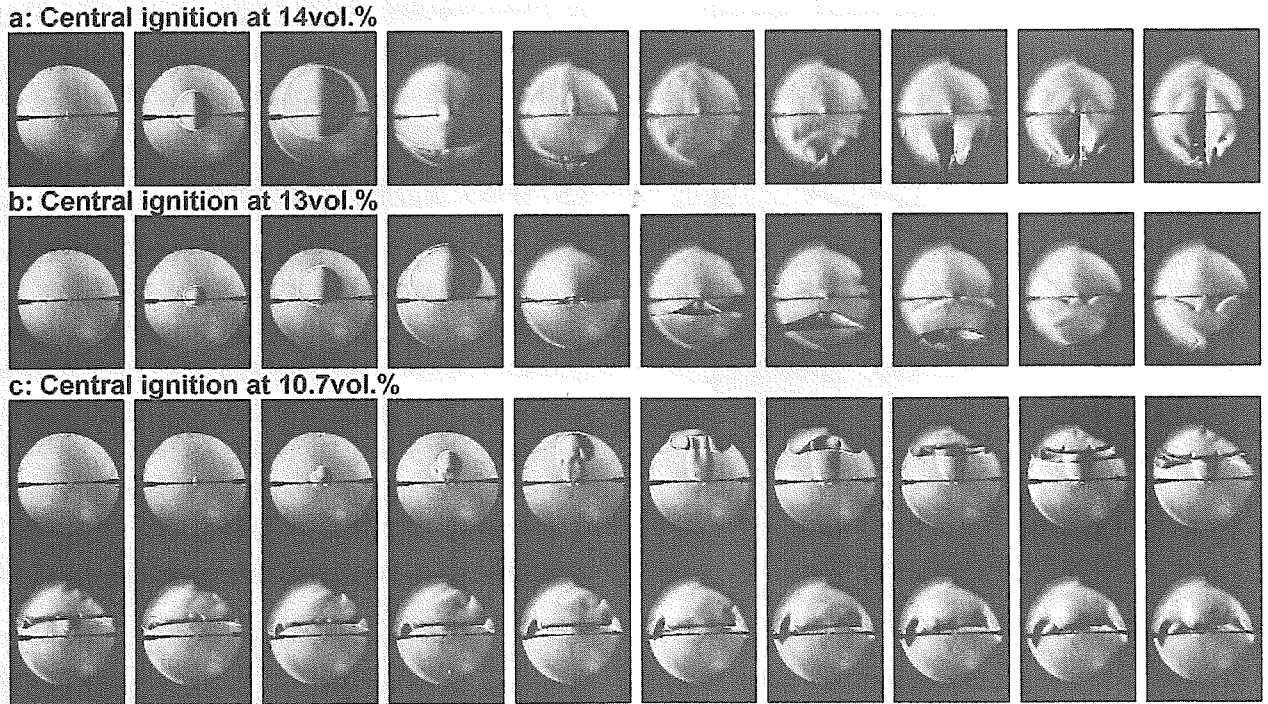


Photo 1 Schlieren photographs of the flame propagation behaviour at a central ignition (15 fps).
中心点火によるオゾン分解火炎伝ばのシュリーレン画像 (15 fps)

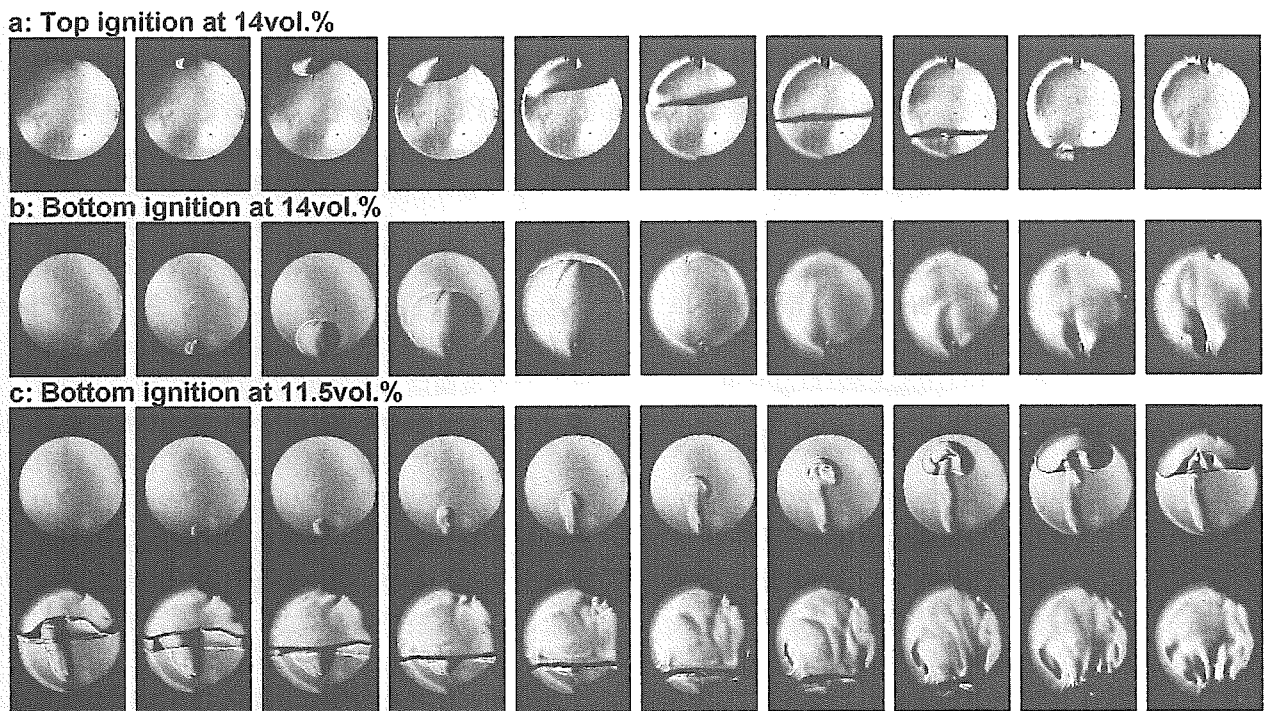


Photo 2 Schlieren photographs of the flame propagation behaviour at top and bottom ignitions (15 fps).
上端点火および下端点火によるオゾン分解火炎伝ばのシュリーレン画像 (15 fps)

11.5 vol.%では、中心点火の場合と同様に、キノコ状の火炎が上端まで伝ばし、火炎が横に広がった後、水平な火炎面が下端まで伝ばし、全ての試料ガスが反応した (Photo 2 の (c))。点火位置による火炎伝ば挙動の違いを前節の最高圧力の結果と合わせて考えると、2

つのことが分かる。着火下限界濃度付近では、中心点火の場合のみ部分反応が観測されるため、中心点火による結果のみが着火下限界濃度付近で最高圧力が徐々に低下するという Fig. 7 に示される結果が得られた。下端点火による火炎は、未燃ガス中を下端から上端へ

上昇していくため、火炎により未燃ガスが効率よく加熱される。その結果、上端点火では火炎伝ばしないオゾン濃度での下方伝ば火炎の形成 (Photo 2 の (c) の後半) や、他の点火位置に比べて高い爆発圧力、すなわち高い火炎温度を引き起こしていると考えられる。

3.6 円筒容器内の火炎伝ば速度

上端点火及び下端点火を用いた実験結果から求めた火炎伝ば速度とオゾン濃度の関係を Fig. 8 に示す。上方伝ば、下方伝ば、共にオゾン濃度が増加するにつれほ

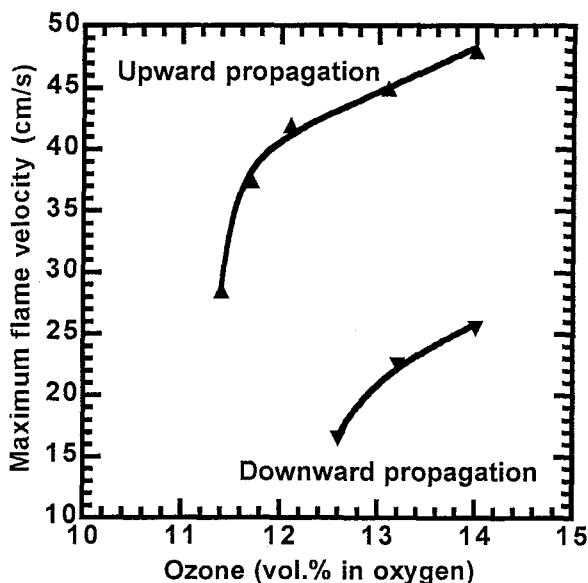


Fig. 8 The maximum flame velocity with ozone concentration in up and downward flame propagations.
上方及び下方伝ば火炎における最高火炎伝ば速度とオゾン濃度

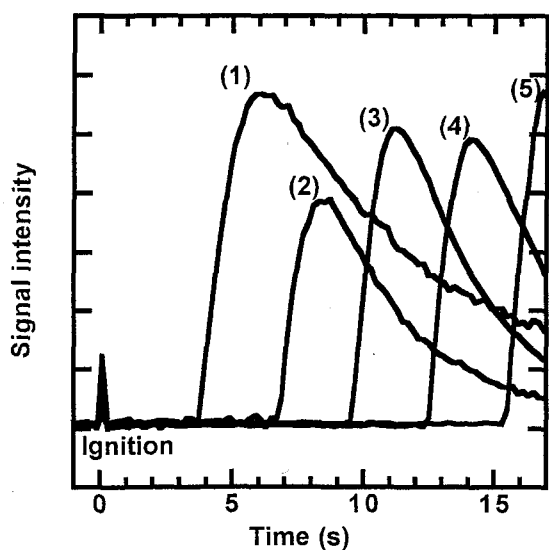


Fig. 9 Signals from thermocouples.
熱電対の出力信号波形の一例

は直線的に伝ば速度が増加し、今回実験した 14 vol.% 以下のオゾン濃度の範囲では、上方伝ばが 0.3~0.5 m/s、下方伝ばが 0.15~0.25 m/s であった。なお、上方伝ば速度が 11.5 vol.% で急激に直線から離れて小さくなっているのは、着火しなかった場合に発生する放電によるホットガスの熱対流による上昇速度が、ほぼ 0.25 m/s であることから考えると、殆ど伝ばよりは熱対流の効果で火炎が移動していることが分かる。

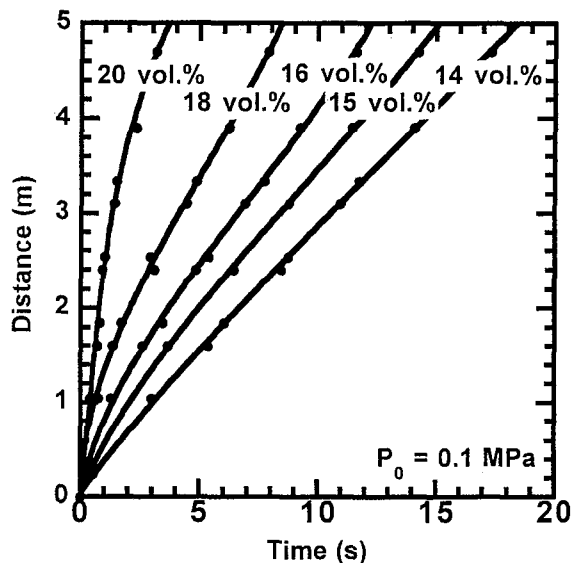


Fig. 10 Time-to-distance diagram for flame front in various concentrations of ozone at an initial pressure 0.1 MPa.
大気圧下におけるオゾン濃度と火炎の時間-距離線図

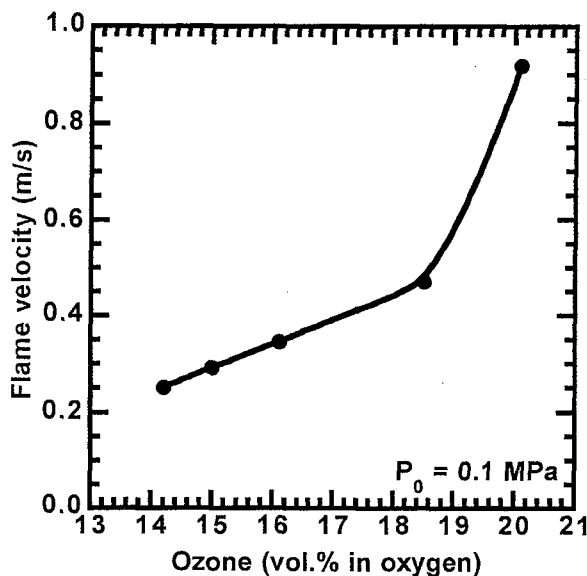


Fig. 11 Steady flame velocity with ozone concentration at an initial pressure 0.1 MPa.
大気圧下におけるオゾンの火炎伝ば速度とオゾン濃度

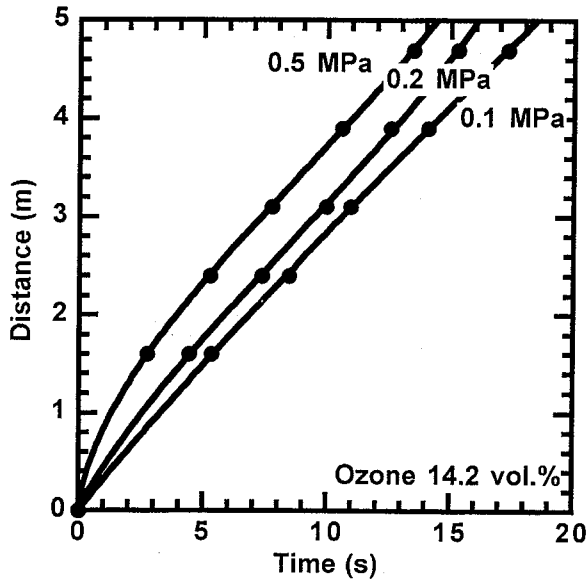


Fig. 12 Time-to-distance diagram for flame front in 14.2 vol.% ozone at different initial pressures. オゾン濃度 14.2 vol.%における初圧と火炎の時間-距離線図

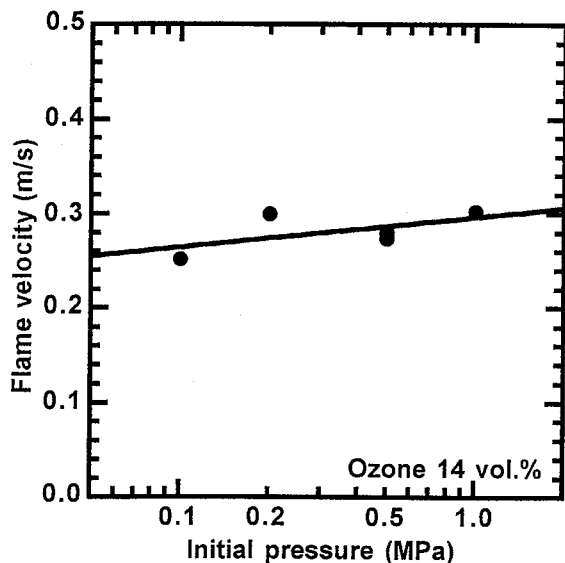


Fig. 13 Steady flame velocity with initial pressure in 14 vol.% ozone. オゾン濃度 14 vol.%のオゾンの火炎伝ば速度と初圧

3.7 配管内の火炎伝ば速度

管状容器内を火炎が伝ばしたときの熱電対からの信号波形の一例を Fig. 9 に示す。着火端やオゾン濃度を変更することにより、着火からの時間と火炎の到達位置の関係を詳細に測定した。初圧が大気圧下の異なるオゾン濃度の火炎の時間-距離線図を Fig. 10 に示す。オゾン濃度 14 vol.%以上で試料ガスは着火し、火炎伝ばした。着火直後、火炎は加速するが、すぐに一定速度

に落ちついた。前節の結果から、オゾン分解火炎は発熱量が小さいため既燃ガスの膨張が小さい。また、遅い火炎は未燃ガスに乱れを発生しない。これらの理由で、一定速度の火炎が発生していると考えられる。この速度を管路でのオゾン火炎伝ば速度と定義し、オゾン濃度と火炎伝ば速度の関係を測定した結果を Fig. 11 に示す。管路での着火下限界オゾン濃度 (14 vol.%) は円筒容器を用いた実験 (10 vol.%) より高い結果となった。この結果は容器が狭く (直径 25 mm)、着火初期における熱損が大きくなったためと考えられる。また、オゾン濃度 14 vol.%の火炎速度 25 cm/s は円筒容器の下方火炎伝ば速度に対応している。火炎速度はオゾン濃度の上昇とともに、徐々に増加し、オゾン濃度 20 vol.%の付近で急激に増加する。爆発最大圧力はオゾン濃度 20 vol.%でも初圧の 2 倍程度であった。

オゾン濃度が着火限界濃度付近の異なる初圧の火炎の時間-距離線図を Fig. 12 に示す。また、この線図から求めた初圧と火炎伝ば速度の関係を Fig. 13 に示す。この結果から、火炎伝ば速度は初圧の影響を殆ど受けないことが分かった。

多くの可燃性混合ガスによる火炎は管路で加速し、爆ごうへ遷移するが、本研究の条件下では管状容器内においてもオゾンの火炎は加速しないため、爆ごうへの遷移は起きなかった。多くの可燃性混合ガスは、着火点付近にスプリング状の障害物を設置することにより火炎が加速されることが知られている。そこでオゾン/酸素混合ガスにも同様の手法を試みたが、火炎は障害物の付近のみで加速されるだけで、すぐに一定の火炎速度に落ちついた。

4. まとめ

本研究により、現在のオゾナイザーによって得られるオゾン濃度 0~20 vol.%のオゾン/酸素混合ガスの分解燃焼特性について、以下のことが明らかとなった。

- (1) 分解燃焼特性は 1.0 MPa 以下の範囲内で初圧の影響をほとんど受けない。
- (2) オゾン濃度 10 vol.%以下では着火しない。
- (3) オゾン濃度 14 vol.%では、爆発圧力/初圧比は 3.5 程度であり、オゾン濃度 20 vol.%では、5 程度と予測される。
- (4) オゾン濃度 14 vol.%では、 K_G 値/初圧は 1 程度であり、燃焼による力学的な威力は他の可燃性ガスの爆発に比べて格段に小さい。
- (5) 着火位置は最高圧力に殆ど影響を及ぼさないが、着火下限界濃度が大きく変化する。
- (6) 着火下限界濃度付近では、着火源より上方のみが反応する部分燃焼が発生する。

- (7) 上方火炎伝ばはオゾン濃度が高濃度から着火下限界濃度に下がるに従い、球状からキノコ状に変化する。
- (8) 下方伝ばは常に水平な火炎面を維持して伝ばする。
- (9) オゾン濃度 14 vol.%では、円筒容器内の火炎伝ば速度は 0.5 m/s 程度であり、他の可燃性ガスの火炎に比べて格段に小さい。
- (10) より狭い内径 25 mm の管状容器ではオゾンの着火下限界濃度が 14 vol.%に上がる。
- (11) 着火直後を除き、管路でも火炎は加速せず、一定の火炎伝ば速度に落ちつく。
- (12) 管状容器内の火炎伝ば速度は最大で 1 m/s 程度であり、他の可燃性ガスの火炎に比べて格段に小さい。
- (13) 爆燃から爆ごうへの転移は発生しない。
- (14) 今回の実験範囲 (~20 vol.%) を超えてオゾン濃度が高くなると、最高圧力・火炎伝ば速度が急激に増加し危険性が増すことが予想される。

謝 辞

(株) 富士電機総合研究所の石岡久道氏・甲斐一樹氏、日本酸素(株)の米倉正浩氏・岩本一帆氏には、問題提起及び試料ガスの調製、実験全般において、多大の御協力を頂きました。この場を借りて感謝いたします。

参考文献

- 1) E.H.Z. Riesenfeld, *Elektrochem.*, 29, p. 121 (1923).
- 2) G.A. Cook, E. Spadinger, A.D. Kiffer and C.V. Klumpp, *Industrial and Engineering Chemistry*, 48, p. 736 (1956).
- 3) NFPA-68, *Guide for Venting of Defragnations* 1994 Edition, National Fire Protection Association, p. 51 (1994).

(平成 13 年 1 月 30 日受理)