

可燃性液体の発火温度の圧力依存性について*

板垣晴彦**

The Dependence of Initial Pressure on the Autoignition Temperature of Flammable Liquid*

by Haruhiko ITAGAKI**

Abstract: Autoignition temperatures (AIT) of flammable liquids have been measured by many researchers. Especially, many data by the ASTM method have been reported. However, a fire sometimes happened at the chemical plant due to the autoignition of some flammable liquids though those were dealt with under the lower temperature than the data measured by the ASTM method. Because, the AIT, by its very nature, is dependent on the chemical and physical properties of the material, the method and apparatus employed for its determination. Actually, the data reported by one literature is often different from the data reported by another literature.

Therefore, the author paid attention to the size of the test vessel for the measurement of AIT at first. The dependence of AIT on the size of vessel was measured for pentane and decane. If the one liter round bottom flask was used, AITs of pentane and decane were 16 and 18, respectively lower than the measurement data by the ASTM method using the 200 ml erlenmeyer flask. The heat conductive model was introduced to estimate the AIT in the larger vessel. As the result, it was reported before that the AIT which depended on the size of the test vessel could be estimated by using the heat conductive parameter which mainly expressed the ratio of the volume and the surface area of the test vessel.

Next, to study the dependence on initial pressure in the test vessel, AIT for decane was measured by using a 500ml round bottom flask in a closed container. The AIT decreased with the rise in the initial pressure. AIT in 0.40 MPa was 192 that was 10 lower than AIT in 0.10 MPa, and the ignition delay time was over ten minutes. The thermal explosion theory was applied to the results. And, the simplified relationship between AIT and the initial pressure was obtained. It was shown that the ratio of AIT difference increased in proportion to the logarithm of the ratio of initial pressure. The relationship between the ratio of initial pressure and the ratio of measured AIT difference for decane fitted straight line well. AIT under another pressure in the same vessel could be estimated when AITs were obtained at some initial pressures.

Keywords; Flammable liquid, Ignition temperature, Autoignition, ASTM method, High pressure

* 平成14年10月25日, The Fourth International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, France において一部発表した。
* Archivum Combustions, Poland に一部投稿中。
** 化学安全研究グループ Chemical Safety Research Group

1. はじめに

可燃性液体の発火温度は多くの研究者によって測られており、特にASTM (American Standard of Testing Method) 法^{1,2)}による測定値が数多く報告されている。しかし、化学プラントにおいてASTM法による測定値よりも低い温度で可燃性液体を取り扱っていたにもかかわらず、その可燃性液体の自然発火を原因とする火災が起きることがある。なぜならば、発火温度はいわゆる物性値ではなく、可燃性液体自体の化学的・物理的性質のほかに、試験方法や試験装置、及びその測定条件によっても変化する値であるからである。実際、ある文献での発火温度が別の文献のデータと異なることはまれではない。

そこで、著者はまず発火温度の測定に使用する試験容器の大きさに着目し、ペンタンとデカンについて試験容器の大きさを変えて発火温度を測定した。その結果、(1)1000ml丸底フラスコを用いた際のペンタンとデカンの発火温度は、200ml三角フラスコを用いたASTM法の測定データよりも、それぞれ16、18低くなること、(2)容器の大きさと発火温度の関係について熱発火理論を適用し、主に試験容器の容積と表面積の比率を表す熱伝導パラメータを用いた熱伝導モデルを導いたこと、(3)この熱伝導モデルによって、大きさが異なる容器における発火温度の推測が可能なること、を前報³⁾にて述べた。

本報では、試験容器の大きさに引き続いて、発火温度の試験容器の初期圧力への依存性を明らかにするため、別の密閉容器内に試験容器全体を格納することによって、初期圧力の変化に伴うデカンの発火温度の変化を実測した。また、熱発火理論を基礎として初期圧力と発火温度の簡略な関係式を導出し、実測値との比較検討を行った。

2. 試験装置と方法

試験装置は、密閉容器、試験容器、及び熱電対とPID制御により供給電力が調節されている3組のヒーターを持つ電気炉から構成されている。試験容器は、最近のASTM法²⁾で用いる500ml丸底フラスコである。高圧下での発火温度の測定を実現するために、試験容器全体がFig. 1に示すように圧力計、観測窓、フォトセルが備えられている密閉容器内に格納されている。

試験方法は、最初に試験容器内を新鮮な空気で満たし、所望の温度に調整しておく。次にポンプによって必要量の試料を試験容器内に注入する。注入後は試験容器内を目視で観察すると同時にフォトセルにより発光を計測する。

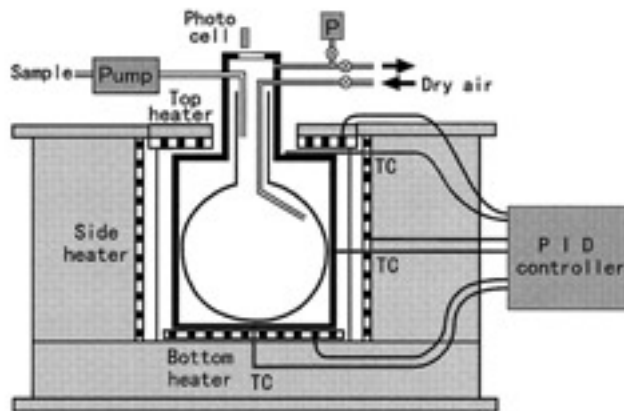


Fig. 1 Apparatus of autoignition temperature.
発火温度試験装置

発火の判定は、同一条件での3回の試験のうち少なくとも1回試験容器内に火炎が出現した場合を「発火する」とした。試験後は自然発火の有無にかかわらず試験容器内を新鮮な空気で十分に洗浄し、試験容器の温度が復帰してから次の試験を行った。

3. 試験結果

3.1 圧力及び発光の測定波形の例

Fig. 2は試験容器内の圧力と発光の信号波形の例である。試料が導入されると、10秒以内に終わる試料の気化によって試験容器内の圧力が若干上昇する。その後、圧力は徐々に上昇するが、この上昇は容器内での試料の緩やかな化学反応に伴う発熱によるものと考えられる。

図の上部は発火が起きない場合であり、しばらくすると圧力上昇が止まる。これは発熱速度が遅いため、ある時点以降は試験容器外への放熱と化学反応による発熱がつり合って温度上昇が止まるためである。

図の下部の場合では圧力上昇が止まらず、ついには発火が起きて火炎が観測される。これは発熱速度が試験容器外への放熱速度を常に上回り温度が上昇し続けるためである。発火遅れ時間とは、試料を導入してから発火が起きるまでの時間のことをいう。

発火が起きる場合、通常は瞬間的に強い発光がみられるが、燃料が過多の領域においては図の破線に示すように緩やかに上昇する場合があった。この原因は、おそらく微弱な火炎、火炎の中断、あるいは冷炎によるものとみられる。ただし、この現象は後述の最低発火温度よりも常に高い温度の領域で起きる現象なので、詳細には観察していない。

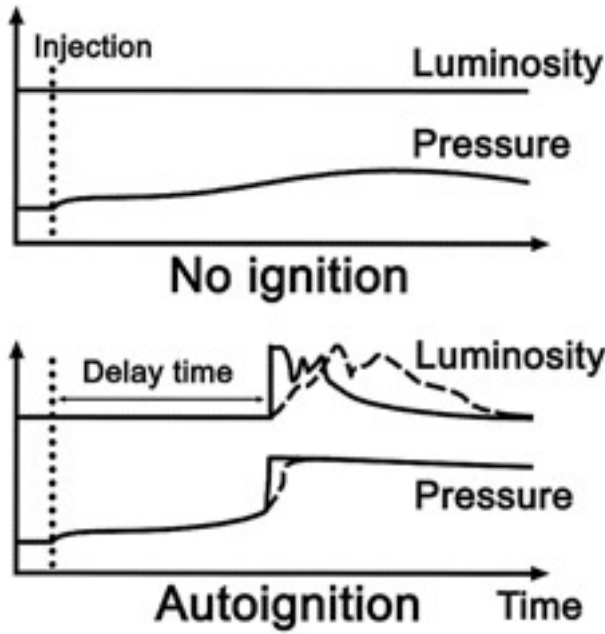


Fig. 2 Examples of records of pressure and luminosity profile.
圧力と発光の信号波形の例

3.2 初期圧力ごとの発火領域

Fig. 3 は 5 つの初期圧力別のデカンの発火領域である。発火は、各領域を示す線の上側の領域で起きる。図中の×印は「発火しない」のデータである（以後同様）。本報で述べる発火温度とは、それぞれの発火領域の最低温度（最低発火温度と呼ぶことがある）を指す。

初期圧力が0.10MPaの場合の発火領域は、他に比べて幅が狭い。ただし、試料が過多で、かつ、最低発火温度よりも高い温度の領域（図の中央上部付近）において圧力上昇だけが観察される場合があった。これは微弱な火炎あるいは冷炎が生じているためとみられる。発火温度202 は、試料量が0.5mlの時の値だが、仮にこの試料0.5mlが試験容器外へ散逸せず均一に気化したとすると、その蒸気の濃度は約17vol.%と計算される。この濃度値は化学量論濃度の約12倍に相当する。

初期圧力を0.12MPaに高めると発火領域の幅は広くなる。0.15MPaの場合は、さらに広くそして平坦となる。これは、試料量が変わらなければ初期圧力が上昇すると試料の濃度が相対的に減少すること、及び初期圧力の上昇につれて反応速度が増加すること、が原因と思われる。

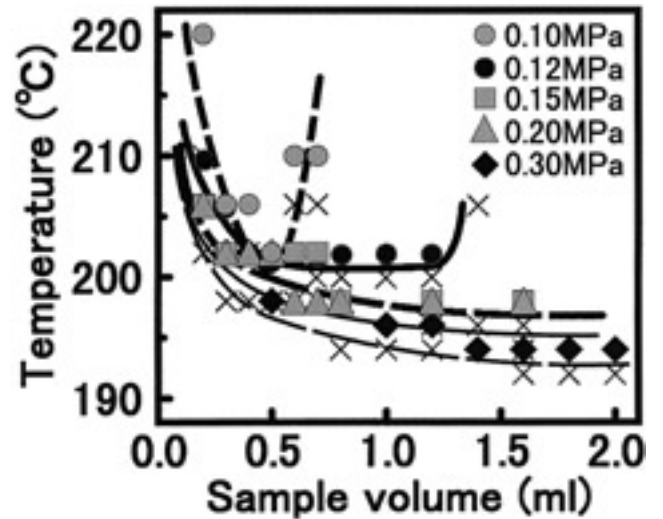


Fig. 3 Autoignition areas at 5 initial pressures for decane.
デカンにおける初期圧力別の発火領域

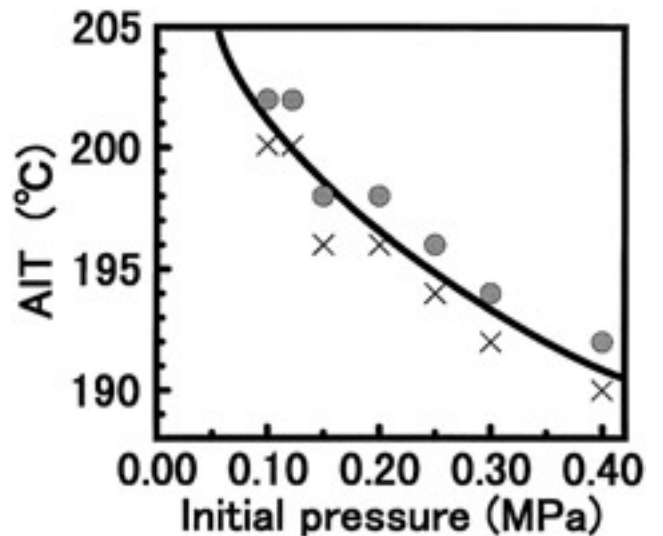


Fig. 4 Relationship between initial pressure and AIT for decane.
デカンにおける初期圧力と発火温度の関係

3.3 初期圧力と発火温度の関係

Fig. 4 はデカンにおける初期圧力と最低発火温度の関係である。初期圧力が0.10MPaの時、発火温度は202 であるが、初期圧力が上昇すると低下し、0.40MPaの時には192 となり、0.10MPaの時よりも10 低くなった。この初期圧力と発火温度の関係については、4章で考察する。

3.4 発火遅れ時間

Fig. 5 は初期圧力が0.10MPaの場合のデカンの発火

遅れ時間で、同一温度でのデータを結んである。点線の上側の領域では発火は起きない。

同一温度であれば発火遅れ時間は試料量を変えてもあまり変化しないが、詳細に見ると試料量が0.4ml付近において発火遅れ時間は最も短くなるようだ。なお、発火遅れ時間の最長は、発火温度である202 の時の約100秒である。

Fig. 6 は、初期圧力が0.30MPaの場合の結果である。発火遅れ時間は202 では0.10MPaとほぼ同じ100秒程度であるが、220 と高い場合には0.10MPaでは約50秒だったものが10~20秒と半分以下となる。一方、初期圧力が上昇して低い温度でも発火が起きるようになる領域では、発火遅れ時間はFig. 5 よりも明らかに長く、発火温度である194 における発火遅れ時間は約7分であった。なお、初期圧力を0.40MPaに高めると、発火遅れ時間の最長値は10分を超えた。

4. 発火温度の圧力依存性

4.1 熱発火理論の適用

熱発火理論に基づくと、自然発火の現象は次のように説明できる。まず、化学反応による発熱速度が外部への放熱速度を超えるため、試験容器内の試料自身の温度が上昇する。試料の温度が上昇すると、化学反応速度が増して発熱速度はさらに速くなる。これが繰り返されて温度が上昇し続け、ついには発火が起きる。

いま、化学反応による発熱速度が次に示すアレニウス式⁵⁾によって表されるとする。

$$dq_1/dt = A Q V P^n * e^{-E/RT} \quad (1)$$

ただし、

- dq_1/dt = 発熱速度 (kJ/s), ρ = 密度 (kg/m³),
- A = 頻度因子 (1/s Paⁿ), Q = 反応熱 (kJ/kg),
- V = 容器の容積 (m³), P = 圧力 (Pa),
- n = 圧力項の反応次数 (-),
- R = 気体定数 (kJ/mol K), T = 温度 (K),
- E = みかけの活性化エネルギー (kJ/mol)

である。

次に、試験容器の表面における熱伝導がニュートン則に従うならば、表面から外界への放熱速度は(2)式として表される。

$$dq_2/dt = hS(T - T_a) \quad (2)$$

ただし、

- dq_2/dt = 放熱速度 (kJ/s), S = 容器の表面積 (m²),
- h = 熱伝導係数 (kJ/s m²K), T_a = 外界の温度 (K)

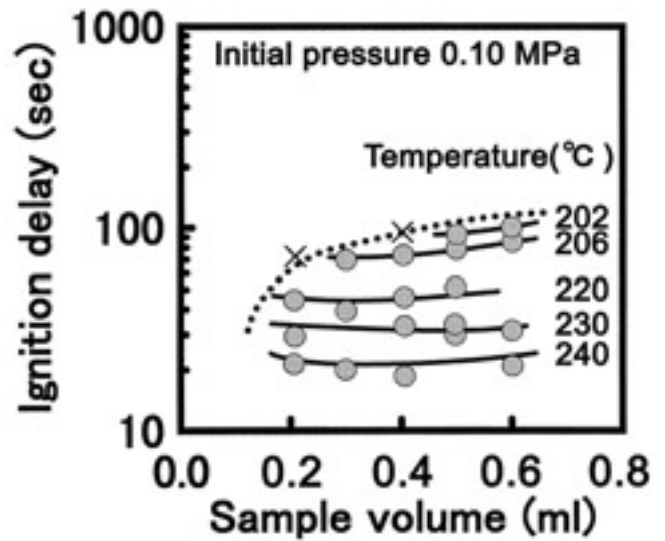


Fig. 5 Relationship between sample volume and ignition delay for decane at 0.10MPa. 初期圧力0.10MPaにおけるデカンの試料量と発火遅れ時間の関係

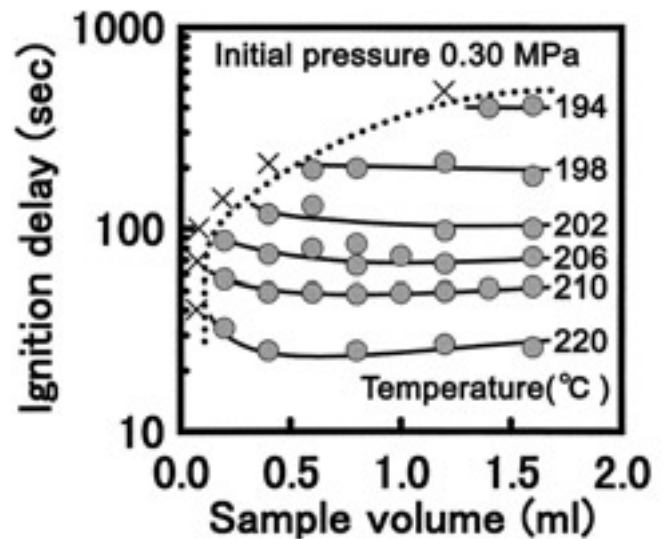


Fig. 6 Relationship between sample volume and ignition delay for decane at 0.30MPa. 初期圧力0.30MPaにおけるデカンの試料量と発火遅れ時間の関係

である。

容器内の温度 (T) が発火が起きるか否かの臨界温度である時、発熱速度と放熱速度が平衡していなくてはならず、(2)式は(1)式と等しくなる。さらに、臨界温度と外界の温度の差は次式によって近似することができる⁶⁾。

$$T_{cr} - T_a = RT_a^2/E \quad (3)$$

ただし、

T_{cr} = 臨界温度(K)
である。

4.2 発火温度と初期圧力の関係の簡略化

さてデカンの測定値の場合、外界の温度が発火温度よりも40Kほど高いと、発火遅れ時間は1秒以下となる。この温度は熱発火理論での臨界温度(T_{cr})と同一の値ではない。しかし、この温度では直後に自然発火が起きる温度であるから、確実に発火が起きる温度とみなすことができよう。するとデカンの場合は、発火温度(T_a)の値が475K付近であったから、

$$(T_{cr} - T_a)T_a \approx 1 \quad (4)$$

が成り立つ。そこで上記の(1),(2),(3)式を連立させ、さらに(4)式に基づく数学的近似を行うと次式が得られる。

$$\ln(T_a^2/P^n) = K' - E/RT_a$$

変形すれば

$$n \ln P = 2 \ln T_a - K' + E/RT_a \quad (5)$$

となる。ただし

$$K' = \ln(AEQV/hRS) + 1$$

である。

ここで、初期圧力が P_0 の時の発火温度を T_{p0} と書き表し、圧力が P の時の発火温度 T_a との差を dT と定義する。

$$dT = T_{p0} - T_a \quad (6)$$

初期圧力が P_0 の時には、(5)式は次のように書き直せる。

$$n \ln P_0 = 2 \ln T_{p0} - K' + E/RT_{p0} \quad (7)$$

以上の(5),(6),(7)式を連立させれば、次式が得られる。

$$n \ln(P/P_0) = 2 \ln(1 - dT/T_{p0}) + E/RT_{p0} \{1 / (1 - dT/T_{p0}) - 1\} \quad (8)$$

さてデカンの測定値の場合、発火温度の差(dT)は初期圧力が0.40MPaと0.10MPaの間で10Kである。また、初期圧力が0.10MPaの時の発火温度(T_{p0})は475Kで

ある。したがって、 $dT/T_{p0} \ll 1$ となるので、(8)式は数学的に次式のように近似できる。

$$n \ln(P/P_0) = -2 dT/T_{p0} + (E/RT_{p0}) (dT/T_{p0})$$

$$dT/T_{p0} = K'' \ln(P/P_0) \quad (9)$$

ただし、

$$K'' = n(E/RT_{p0} - 2)$$

である。

この(9)式は、発火温度の差の比(dT/T_{p0})が初期圧力の比の対数 $\{\ln(P/P_0)\}$ に比例していることを示しているから、この2つの値を軸とすれば測定値が直線関係にあることになる。

4.3 無次元化された初期圧力と発火温度の関係

Fig. 7は4.2節で導かれた2つの値を軸として測定値をプロットした図である。この図より発火温度の測定値は良い直線関係にあることがわかる。すなわち、無次元化された初期圧力の対数 $\{\ln(P/P_0)\}$ と無次元化された発火温度(dT/T_{p0})は比例関係にあると考えられる。さらに高い圧力範囲にまでこの関係が成り立つか否かは、今後確認する必要があるが、少なくとも0.10MPaから0.40MPaまでの範囲であるならば、同一の容器における他の初期圧力での発火温度をこの図中の直線を用いて推定することができる。

そして、熱発火理論が多くの化学物質に適用可能で

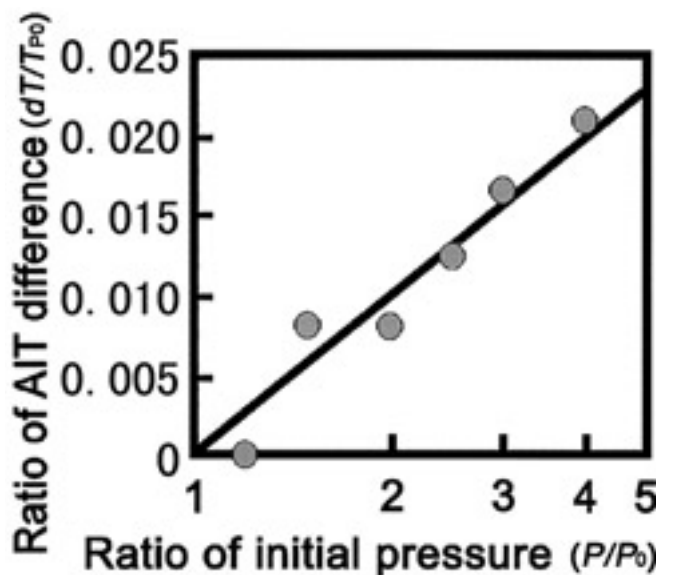


Fig. 7 Relationship between ratio of AIT difference and ratio of initial pressure for decane. デカンにおける初期圧力の比と発火温度の差の比の関係

あることを考えると、他の容器や他の物質についても、いくつかの初期圧力での発火温度を得ておけば、その他の初期圧力での発火温度を推定できる可能性がある。

5. まとめ

密閉容器内に格納した500ml丸底フラスコを用いて高圧下のデカンの発火温度を測定したところ、発火温度は初期圧力の上昇につれて低下した。初期圧力が0.40MPaの時の発火温度は192 であり、0.10MPaの時の値よりも10K低かった。その際の発火遅れ時間は10分を超えた。

熱発火理論を基礎として発火温度の圧力依存性について考察し、発火温度の差の比が初期圧力の比の対数に比例することを導出した。

デカンについて、初期圧力の比と発火温度の測定値の差の比の関係をプロットしたところ、良い直線関係にあり、いくつかの測定値が得られていれば、他の初期圧力における発火温度を推定可能であることがわかった。

参考文献

- 1) ASTM D2155-66, 1966.
- 2) ASTM E659-78, 1984.
- 3) 板垣晴彦, 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, 産業安全研究所研究報告 NIIS-RR-2000, pp.19~24, 2001.
- 4) H. Itagaki and T. Mizutani, The Dependence of Pressure and Scale for the Autoignition Temperature about Flammable Liquid, Proceeding of the Asia Pacific Symposium on Safety Volume 2, 33~36, Kyoto, Nov. 2001.
- 5) 近藤重雄, 可燃性ガスの爆発危険性と温度・圧力条件, 化学技術研究所報告, 86-2, pp.53~62, 1991.
- 6) P.C. Bows, Self-heating: evaluation and controlling the hazards, 26, ELSEVIER, 1984.

(平成15年1月28日受理)