

PSB (Process Safety Beacon) 2017年1月号 の内容に対応	SCE・Net の 安全談話室 (No.127)	化学工学会 SCE・Net 安全研究会作成 (編集担当:山岡龍介)
	http://www.sce-net.jp/anzen.html	

今月のテーマ:高濃度酸素の危険性

(PSB 翻訳担当: 山本一巳、山岡龍介、竹内 亮、小谷卓也(纏め))

司会: 今月号のPSBは、高濃度酸素を取り扱うときの危険性がテーマです。まず、今月号の記事全般についての感想や、何か疑問、意見がありましたらお聞かせください。

小谷: ‘あなたにできること’の4番目に「閉鎖空間で酸素濃度が正常より高い場合や低い場合には調査すべきだ」と、should beを使った強制力の弱い(抽象的)表現になっていますが、何をどう調べろというのか理解できません。Shall, must, ought toなどを何故使わなかったのでしょうか?

山岡: 閉鎖空間では、酸素濃度が高いと火災の危険があり、低いと酸欠事故などの危険がありますので、正確な酸素濃度、正常に戻す方策、可燃性物質の存在の有無、空気マスクの必要性などが調査の対象になると思います。特に酸素貯槽に入槽して内部の点検や工事の作業を行う場合は酸素濃度(18~22%)の法規制もあり注意が必要です。強制力の弱い表現にしているのは、現場の状況や作業内容などが一様でないので、調査内容を具体的に示せないからだと想像しました。

澁谷: アポロ1号の事故で、司令船の船内をなぜ酸素100%にしたのでしょうか

澤: 余計な窒素を持ち込まなくてよく、色々な意味で効率的だと考えたからではないでしょうか。

小谷: 仰るように余分な窒素を宇宙まで持ってゆかなくても済むというメリットを重視したようですね。それと発射時の火災危険防止のため窒素と酸素の混合気を使用することを検討したものの、宇宙船と宇宙服の検査のため気密実験室で窒素を含む空気を減圧したとき意識を失った事故があったことも重視したそうです。

(その後の調査で、100%酸素1気圧の環境下で長時間過ごす健康障害が発生することが分かりました。当時は宇宙船内の気圧を0.3気圧程度に下げて、100%酸素を使用していた様です。気圧を下げることで宇宙船の内圧に対する強度を下げることで、窒素を運搬しないことで軽量化を図っていたとする説が有力です。事故は気圧を下げる前に発生したと考えられます。)

司会: 高濃度酸素の使用が原因で生じた事故やトラブルについての経験、知見がありましたらお聞かせください。高濃度酸素でなくても、酸素やその他酸素に係わりのある物質でも結構です。

竹内: 夏場に溶接工事中、作業者があまりに暑いので圧縮空気をホースで衣服に吹き込みながら作業していて、衣服が燃えたという事例がありました。衣服に油が染みついていたこと、圧縮空気により酸素供給量が増加したこと、溶接の火花、と条件が揃って着火したものです。酸素供給量の増加という危険を認識していなかったために起きた事故です。

山本: 調べてみると、日本では造船ブームの始まった昭和31年から急にこのような事故が増加し、多くの作業者が焼死したとあります。原因は閉ざされた空間の中でガス切断機やホースからの酸素もれで、高濃度の酸素雰囲気とは知らず火気作業を開始したことにより、衣服が着火して急激に燃えたのが多かったようです。空気中では衣服が上から下へ燃焼する速度は遅いのですが、高濃度の酸素雰囲気では上から下へ一気に燃えるようです。

山岡: 失敗知識データベースの事例ですが、福岡県のガス充填所で医療用酸素ガスをアルミ製の容器に充填した直後に容器のバルブ取付け部から肩部にかけて突然溶融し、火が噴き出す事故がありました。原因は酸素の急速充填と、バルブのパッキン表面と充填枝管内に油分が付着していたことで、急速充填による断熱圧縮で高温となり油分が着火したこと、更に着火によりアルミニウムと酸素とが反応して急激に発熱しアルミを溶融させたことによります。なお、油分は容器検査時に混入した潤滑油と判明しています。

澤: 空気を吸い込み過ぎてハイパー(医療分野で使う過呼吸症候群のこと)になった事があります。これは、ポンペを背負って運動量の多い清掃作業を地下ピットでして呼吸をし過ぎて、ハイパーになり息切れの症状を起こしたというもの。酸素を取り込みすぎると血中の二酸化炭素が減り過ぎるため呼吸の刺激になる炭酸

ガス濃度が低くなり発症したものでした。新聞紙などを顔面にしておくと言われています。

(その後の調査で、血液中の二酸化炭素と酸素の量は競合しないことが分かりました。酸素は主にヘモグロビンと結合して血液中に取り込まれますが、二酸化炭素は重炭酸イオンの形で水分に溶解しています。この経験はポンペを背負った状態で作業をしたために酸素を取り込もうとして激しく呼吸をしたことにより、血液中の二酸化炭素が減少して過呼吸症状になったものです。)

三平： 私が入社する前のことですが、アセトアルデヒドの酸化による過酢酸の研究開発で、爆発により死亡事故が起きたとのこと。過酢酸は現在殺菌消毒薬として酢酸と過酸化水素から製造し、製品中の過酢酸濃度は高くありません。過酢酸は内部二重結合をもつオレフィンのエポキシ化の反応剤として貴重視され、高濃度のものを作ろうとしていました。純酸素を使って酢酸から過酢酸の製造は反応が複雑で、まず酸素原子を含んだ中間体が生成し、それが逐次分解して過酢酸ができて来ます。この中間体が不安定で衝撃や熱により爆発しやすい物質だったのです。

牛山： フェノールもパーオキサイドを経由するので危険を伴います。2013年12月に米国シカゴ郊外のフェノールプラントで、停電によりキュメンハイドロパーオキサイド生成反応器の冷却ができず爆発を起こして大事故になったことがありました。パーオキサイドを生成しなくても、空気酸化では反応原料が爆発限界に入るため非常に危険で、フタル酸やマレインさんの製造では以前はよく爆発事故を起こしました。

長安： 金属は一般的には燃えないと思われがちですが、チタンは酸素で燃えます。インターネットで「チタン 燃焼」で検索するとシャーレに入れたチタンの削りくずのようなものにトーチで点火すると最初は炎を上げて燃え、その後無煙燃焼を継続する動画が見られます。

私が半世紀ほど前に勤めていた工場有機合成反応器のチタン製循環配管が酸素ガスにより穴が開いた事故を身近に経験しました。反応液を大循環させ、循環配管に酸素ガスを吹き込み、吹き込まれた酸素ガスの気泡は吸収されつつ触媒と有機物を含む液中で反応するものですが、プラント新設・試運転後間もない時に、この循環配管に穴が開き、液が吹き出すという事故が発生しました。後でいろいろと実験調査した結果、吹き込まれた酸素ガスは設計通りに液中分散せず、配管の一部は酸素ガスと接している状態だったと推定され、しかもこの反応器の温度と圧力では金属チタンが燃えてすぐに減肉してしまうことが分かりました。

竹内： 酸素は支燃性物質として最も一般的ですが、支燃性ガスには酸素以外にも多くのガスがあり、かつ、酸素よりも強いガスがあります。フッ素や塩素などがその例で、これらのガスの取扱いにも注意が必要です。昨年、経産省のプロジェクトでチェックポイントを抽出した対象事故事例に2009年に山口県で発生した三フッ化窒素の充填施設での事故がありました。プロジェクトの報告書には産総研が研究した支燃性ガスに関するレポートも含まれていましたが、経産省も支燃性ガスの危険性には着目しているということだと思います。

司会： 高濃度酸素の危険性や、高濃度酸素だけでなく酸素や酸素に係わりのある物質を取り扱う上での注意点についての知見をお聞かせください。

斎藤： かなり前から酸素燃焼バーナーを用いたガラス溶解窯が工業化されています。また、90%程度の酸素濃度の酸素富化空気を用いた活性汚泥法による廃水処理プロセスはすでに日本だけでなく世界各国で実用化されています。曝気槽の大きさが1/3程度になり、密閉化が可能になるので都市部で問題になる悪臭対策にもなるなどの利点があります。純酸素にしない理由は酸素の製造コストだと思われます。濃度は90%程度で十分で、コストをかけて純酸素にするメリットはほとんどなく、安全面でも気を遣う必要がないからでしょう。酸素濃度を高めたことによる事故については聞いたことがありませんね。

澤： 空気からPSAで窒素を不活性ガス封入用として分離した残りの酸素リッチガスをボイラー燃焼用に使用することを検討したことがあります。

山本： 製造では反応缶内の酸素を追い出すために、空気から窒素発生装置で分離した窒素を使用しています。調べてみると窒素発生装置のコンプレッサーは、どのメーカーもオイルフリーのものを用いていました。分離された酸素の方については、特に注意事項は見つかりませんでした。配管内の汚れや放出する場所には注意をする必要があると思います。

竹内： 大学の時の実験室で、酸素ポンペを開けるときにそっと開けないと危険だと教えられました。酸素ポンペが危険だという認識はなかったのですが、開け始めるときは気をつけるようにしました。今月のPSBに「酸素が圧力調整弁を通過したときに発熱した」のが火災の原因と出ていますが、この発熱は通過時の摩擦熱ではなく

断熱圧縮によるものでしょう。断熱圧縮による発熱は、バルブを急に開くとガスが低圧側に急速に流入して圧力とともに温度も急上昇する現象で、油分やごみ、シール材など可燃物があればすぐ発火します。一気に900℃にまで上昇した例があるそうです。また、流れを止めるためにバルブを急いで閉めた場合も同様に圧力が上昇するので発熱します。このPSBの酸素ポンベの事例のように、レギュレータがタンクと別になっている場合、バルブを急に開くとガスがレギュレータ内に急速に流入して温度が急上昇し、可燃物があれば発火の危険があります

山岡： 高圧ガス保安協会の関係業界への通知文書に「酸素などの断熱圧縮による事故に注意」というのがあります。これによれば、昭和40年から平成25年までの高圧ガス事故で、ガスの断熱圧縮による発熱に起因する事故は38件ありました。調査によれば、事象は火災が28件・爆発が2件・破裂・破損などが8件、物質は全て酸素、発生設備は圧力調整器が19件・バルブが12件などとなっています。なお、断熱圧縮による発熱のメカニズムの説明もありますが、それは竹内さんの発言内容と一致します。

牛山： 断熱圧縮の危険性では、酸素より強力な助燃剤として使われる3フッ化窒素の例もありました。ボンベ間の均圧化のためにバルブを開けただけで爆発が起きたもので、危険性が高いのでバルブ操作には注意が必要です。

三平： 酸素を使う反応では、エチレンを酸化してアセトアルデヒドにするヘキスト・ワッカー法のプラントとアセトアルデヒドを酸化して酢酸にするプラントを経験しました。管型反応器で塩化パラジウムと塩化銅の触媒を使うエチレンの酸化反応は安定していて、大きなトラブルや事故は経験しませんでした。酢酸への酸化反応は戦前から工業化されていて、初期には事故があったようです。反応開始時に誘導期があってパーオキサイドなど危険な初期反応物が生成されます。改善するために触媒開発が行われて反応はスムーズに立ち上がるようになりました。その後ロジウム触媒を使ってメタノールと一酸化炭素からの酢酸合成が始まって、現在酸化法による酢酸プラントはなくなりました。

山岡： 確かにパーオキサイドは反応性が強く、不安定なものが多いため色々な事故が起きていますので、適切な運転管理が必要です。私が在籍したコンビナートに酸化エチレンプラントがありますが、酸素による酸化反応の危険性だけでなく、製品の酸化エチレンには分解爆発性があるので注意深く管理していました。また、酸化エチレンを貯槽などに貯蔵する場合は爆発を防ぐために希釈剤として窒素を加え、貯槽から取り出す場合は必ず液相から取り出します。

澁谷： フッ素化合物に六フッ化硫黄という物質があります。電気絶縁性が高く、無毒・不燃性で優れた絶縁材料として用いられていますが、欠点は地球温暖化係数が高く規制対象の物質です。フッ酸を電気分解しフッ素ガスを発生させ、一方硫黄は加熱してガス化させます。混ぜると瞬間的に反応し六フッ化硫黄が生成します。フッ素は酸素よりも酸化力が強く、強力な支燃性ガスで反応性に富み、腐食性も強いので、取り扱いに細心の注意が必要です。硫黄ガスも反応性が高いので取り扱いには注意が必要です。しかし、製品の六フッ化硫黄は全く毒性のない安定した物質で、電気設備の絶縁材として現代生活に役立っています。これが化学の面白いところです。

竹内： 高校野球の球児が疲労回復のために酸素カプセルに入るということを聞いていたので、どのくらいの濃度の酸素なのか気になって調べてみました。酸素カプセルには空気を1.3気圧程に圧縮して体内の溶存酸素量を増やすタイプと、酸素濃度を最大50%程度まで高めるタイプのものがあるようです。酸素濃度を上げるタイプの場合は着火しやすくなる危険があるので気をつける必要がありますね。

澤： 未熟児が入る酸素保育器が燃えたという事故がありましたが、高濃度酸素は家庭で使用するボンベも含めて医療分野でよく使われ、事故も多く発生しているので、正しく扱わないといけませんね。

長安： PSB記事の「知っていますか」に空気中の酸素濃度が上がると燃焼範囲が広がる、自然発火温度が下がる、最少着火エネルギーが下がると書かれています。いくつかの例を見てある程度定量的に考えると次の事が言えます。爆発限界濃度については、下限界は空気中でも酸素中でも殆ど変わらず、上限界は空気中に比べて酸素中では大幅に増加します(文末の参考を参照)。発火温度については、水素は空気中も酸素中も585℃で不変ですが、燃料油では空気中に比べて酸素中では大幅に下がり、ガソリンの場合は約380℃→約270℃、灯油、重油では430℃前後→250℃第となります。最少着火エネルギーについては、例えばエチレンの場合空気(酸素21%)中に対して酸素濃度50%では6分の1となり、純酸素中では約12分の1となるというデータがあります。

小谷：地球上の生物に必要な不可欠な酸素も取り扱う現場では要注意ということですね。

製油所関係では相当でこずっていたようです。AMOCO の親会社であった StandardOil(Indiana)が現場従業員用に作成した booklet(1958 年版)には、以下のことが留意点として挙げられていましたが、今でも通用すると思うので紹介しておきます。

- できるだけ可燃限界 (flammable limit) から遠い状態で運転すること。
- 酸素があれば爆轟を起こしやすい。酸素のない状態で運転するよう心掛けること。
- 酸素の有無は必ず測定し判断すること。当て推量をしてはならない。
- ガソリン、ケロシン・潤滑油・グリース・ワックスなど固体あるいは液体では簡単には燃えないが、蒸気であれば簡単に着火しやすい。(ガソリンは蒸気やミストになり易いので要注意。)
- 製油所では燃えやすい物質が多い故、酸素や空気と接触しないよう留意すること。
- 装置内に空気が入る主な原因は以下の通り
 - ・開放された配管や容器からの大気
 - ・プロセス用水や洗浄用水とともに入った大気
 - ・真空系に入った空気
 - ・開放弁や欠陥のある弁から入った空気
 - ・開放された機器の液面低下に伴い入った大気
 - ・配管のブローに使われた圧縮空気
 - ・攪拌に使用した空気

司会：高濃度酸素は、可燃性物質に対して空気よりも発火しやすく、爆発範囲も広いので取扱いには十分注意して安全性をチェックする必要があります。また、高濃度でなくても酸素自体が酸化力の強い物質ですし、生命にも直接関与していますので、工場の現場だけでなく、生活の面でも気をつけたいです。

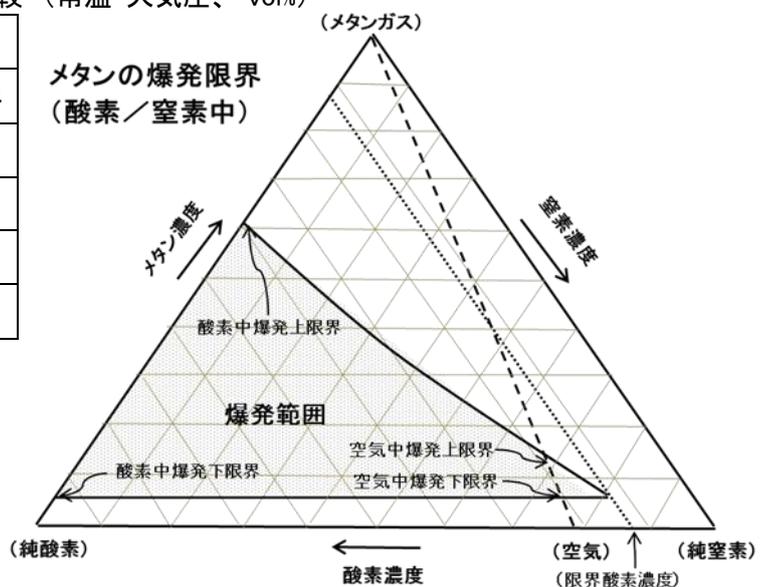
高濃度酸素を直接扱った方は少ないようですが、色々貴重なご発言をありがとうございました。

< 参 考 >

可燃性ガスの空気中と酸素中の爆発限界濃度比較 (常温・大気圧、vol%)

可燃ガス	空気中		酸素中	
	下限界	上限界	下限界	上限界
水素	4.0	75	4.0	95
メタン	5.0	15.0	5.1	60
エタン	3.0	12.5	3.0	66
プロパン	2.1	9.5	2.1	55

出典：高圧ガス保安技術・中級第 14 次改訂版
(高圧ガス保安協会)



キーワード：酸素、高濃度酸素、低濃度酸素、可燃性物質、爆発限界、爆発範囲 (燃焼範囲)
酸化、過酸化、レギュレータ、圧力調整器(弁)、過呼吸症候群

【安全談話室メンバー】

飯濱 慶、井内謙輔、牛山 啓、小谷卓也、齋藤興司、澤 寛、澁谷 徹、竹内 亮
中村喜久男、長安敏夫、松井悦郎、三平忠宏、山岡 龍介、山本一己、渡辺紘一