

解 説

高圧酸素ガスの発火特性について — 試験及び解析の報告 —

土屋 茂

大陽日酸(株) 開発エンジニアリング本部 山梨研究所

1. はじめに

工業ガスメーカーでは、入社後、研修会などでまずガスの特性の説明があり、危険性のある可燃性ガスや毒性ガスとともに、支燃性ガスである酸素における危険性についての話もされる。その中で、高圧酸素ガスは急速にバルブを開くと圧縮熱により発火の危険性があるので、取り扱いの際には十分注意をするように言われてきた。しかし、これまでに酸素ガスに関するいくつかの発火事故が発生している。

事故の要因としては、バルブを急速に開ける人為的なミスや、ラインの自動化に伴う各種自動バルブ等の動作不良や制御システムの不備、メンテナンス不足による構成部材の劣化による発火や異物の発火、さらに、医療用酸素等の高圧充填（20 MPa）による発火危険性の増大などの環境の変化もある。

人為的なミスには、熟練労働者の不足による操作ミスや、逆に、作業に慣れてしまって安全に対する注意不足によるうっかりミス、さらに、作業習熟による過信から、手順を省いた操作や時間短縮のための安全装置を外した運転など、通常では考えられないような操作により事故が発生していることもあるように思われる。

事事故例などからこれらの事故の原因が考えられるが、酸素ガスには支燃性ガスとしての危険性

があり、これらの危険性を理解し、供給設備においては設備や操作面で十分な安全対策が必要となってくる。

弊社は、一昨年10月の合併により、工業用ガスの安全な取り扱い技術の独自研究を目指して、「安全・物性研究室」を発足させた。研究課題の一つとして、高圧酸素ガス中での発火特性を把握するため、各種試験を実施している。試験項目としては、高圧酸素雰囲気中での有機材料ガasketの発火温度の測定や、模擬試験装置を用いて、急速にバルブを開いた際の有機材料ガasket等の発火傾向等を調査しており、今回、測定結果の一例を示す。

2. 酸素ガスの危険性

高圧酸素ガス雰囲気中では、構成部材の発火温度が低下したり、燃焼速度が増加するなど、低圧力の場合とは大きく異なる特性を示すことがあり、危険性が大きくなることもある。

ここで、火災事故が起こるには発火源が必要であり、酸素ガス雰囲気中での発火の原因としては以下のことが考えられている。

- ・急速なバルブ操作時の圧縮熱による温度上昇による発火
- ・微粒子の配管への衝突による発火
- ・機器の摩擦・衝突による発火
- ・高速ガス流による発火

高圧酸素ガスの発火特性について

・静電気による発火

これらの原因による発火現象の解析のために、海外では、試験方法等を規定して各種試験が実施されている。

また、これらの発火原因により発火が起こると、構成部材である金属材料でも発火の危険性があり、火炎を伴った高圧ガスの噴出といった大事故につながる危険性もある。

金属材料の発火危険性を示す一例として、表1は米国試験・材料協会（ASTM G 124）で規定されている試験で、金属材料の酸素雰囲気中での燃焼性を示すデータである。酸素雰囲気中で鉛直にした丸棒の下端に着火材で材料に火をつけ、燃焼を続ける限界圧力（下限圧力）を測定したものである。ここで、316ステンレス鋼は3.5 MPa以上の雰囲気下では、いったん火がつくと燃焼を継続することが分かり、小さな発火源から配管の焼損といった大事故につながる可能性があることを示している。

表1 各種材料の燃焼継続限界圧力¹⁾

材料	限界圧力 [MPa]
モネル 400	> 68.9 ^{注1}
真鍮 360	> 68.9
ニッケル 200	> 55.2
銅 102	> 55.2
錫入銅	> 48.3
ハステロイ C276	20.7
インコネル 625	20.7
304 ステンレス鋼	6.9
316 ステンレス鋼	3.5
炭素鋼 A302B	≤ 3.5 ^{注2}
鉄（商業純度）	≤ 0.7
アルミニウム 2219	0.2
アルミニウム 5058	≤ 0.2
チタン（商業純度）	≤ 0.007

注1 >は、試験された最高圧で材料が自続燃焼を補助しなかったことを示す。限界圧は（存在する場合）、表示数値を上回る。

注2 ≤は、低圧で試験を実施せず、よって限界圧が表示数値以下であることを示す。

3. 酸素の発火試験

3.1 試験装置

図1に、弊社で実施している発火試験の模擬試験装置の系統を示す。

酸素ガスを圧縮機で昇圧し、圧力調整器で所定

の試験圧力に調整する。試験装置では、高速作動バルブで封止されたバッファータンクに蓄圧された酸素ガスを、高速作動バルブを急速に開くことにより2次側配管内のガスが圧縮され（圧縮熱により）、試験配管末端部において温度上昇する。試験配管末端部には圧力センサーや熱電対を配置し、圧力・温度挙動を計測する。また、試験配管末端部に発火治具を設置し、図2に示すように、発火治具末端部に板状の有機材料ガスケットを配

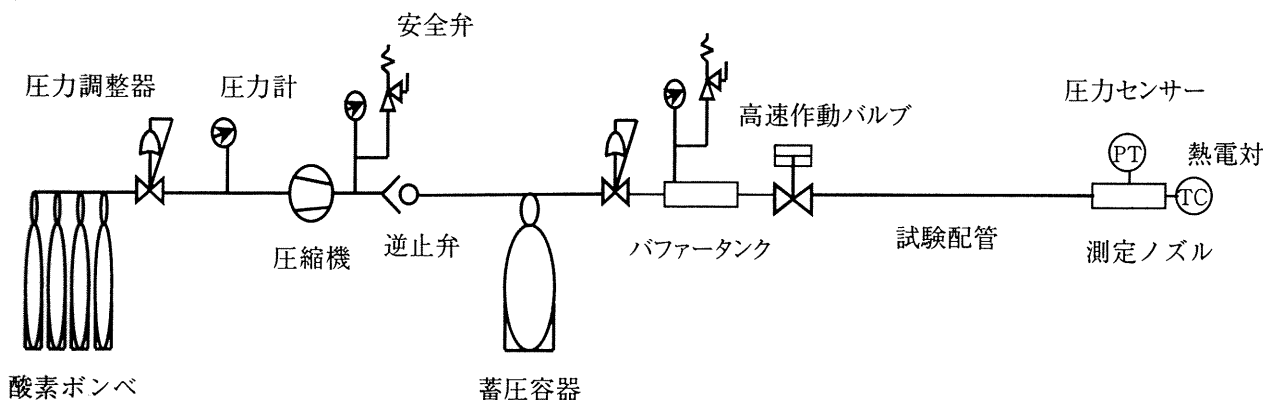


図1 試験装置系統

解説

置した。そして、急速にバルブを開いた際のガスケットの発火の有無を確認し、発火頻度として評価している（今回は25回試験を実施し、発火した割合で示している）。

試験では、配管形状や圧力、バルブ開速度、有機材料材質等を変更し、発火条件等を測定している。

試験装置の高速作動バルブ以降の外観と発火治具概要を図2に示す。

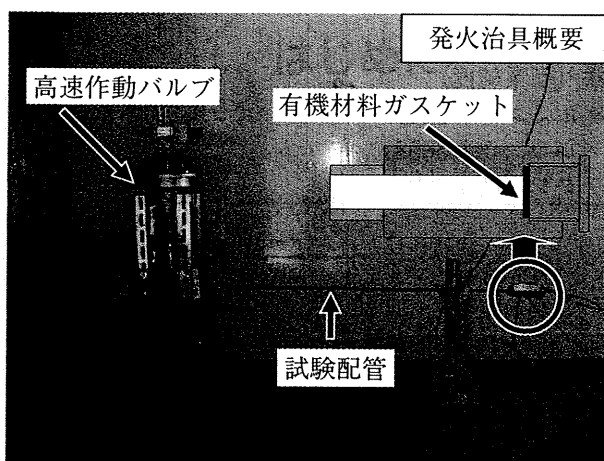


図2 試験装置外観と発火治具概要

3.2 各種有機材料ガスケットの発火頻度

この試験装置を用いて、PTFE（テフロン）、PCTFE（ダイフロン）、ナイロン6・6の発火頻度を測定した結果を図3に示す。

各材料の酸素雰囲気中での自然発火温度はPTFEが400～480℃、PCTFEが350～420℃、ナイロン6・6が200～300℃であり、急速バルブ開時の発火のしやすさも自然発火温度と同じ傾向を示している。

ここで、ナイロン6・6は、15 MPaの圧力条件で8割近い発火頻度を示しており、供給ライン等での使用には注意が必要である。

また、20 MPaを超える圧力ではPCTFEの発火頻度も高くなっていくため、20 MPaを超える圧力での有機材料の使用には、圧縮熱が起これらような操作や設備設計の注意が必要である。

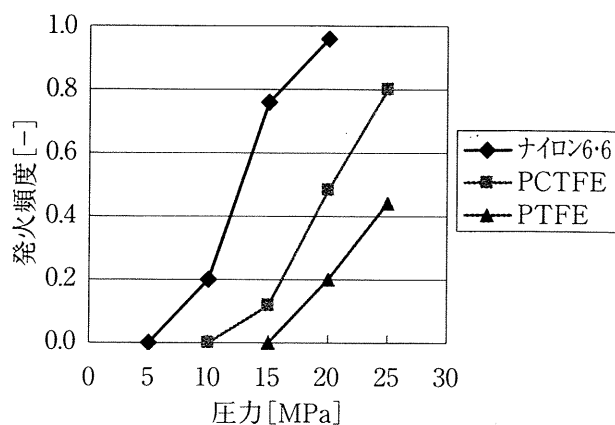


図3 各種材料の発火頻度

3.3 バルブ開速度の影響

ここで、どの程度のバルブ開速度で開くと圧縮熱による発火を防止することができるかが問題であるが、各バルブ開速度でのPCTFEの発火頻度測定結果を図4に示す。

あくまで模擬配管での測定結果ではあるが、バルブを3秒以上かけてゆっくり開けると、圧縮熱による発火はある程度防ぐことができるものと思われる。

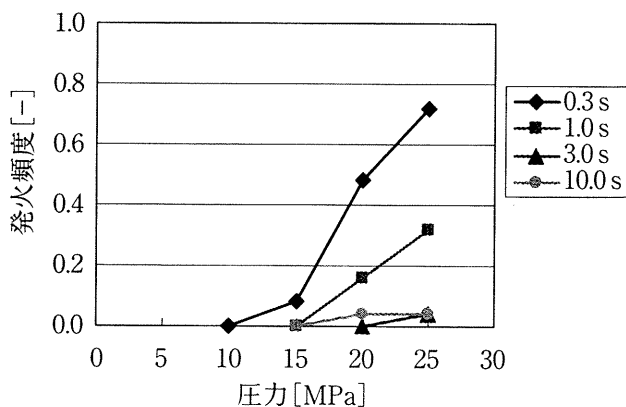


図4 各バルブ開速度での発火頻度

3.4 2次側圧力の影響

このように、急速にバルブを開いた際の圧縮熱による温度上昇に伴う発火事故を防ぐためには、バルブをゆっくり開けるのが効果的である。しかし、設備等の問題で急激な圧力変化を避けられない場合は、バルブ2次側配管にあらかじめ圧力を

張っておく方法が有効である。図5に、模擬試験装置2次側配管に圧力を張った場合と、大気圧の場合の発火頻度を比較した測定結果を示す。

試験では、有機材料ガスケットはPCTFEを用い、2次側配管圧力を0.1 MPa（大気圧）と0.6 MPaとし、発火頻度を比較した。

その結果、2次側配管が0.1 MPaの場合は15 MPaから発火が見られ、20 MPaでは約半数が発火するが、2次側配管を0.6 MPaに充圧すると、20 MPaでも発火は見られなかった。

このように、急激な圧力変化を避けられない設備においては、バルブ2次側配管をあらかじめ昇圧しておくようなシステムが有効であると思われる。

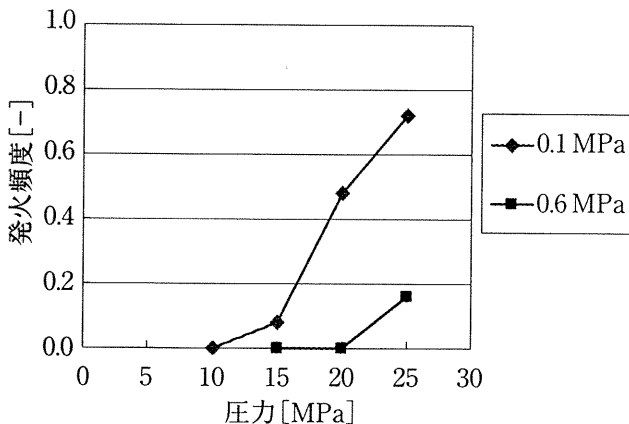


図5 2次側配管充圧時の発火頻度

3.5 フィルター材質の影響

高圧酸素ガス供給設備で発火事故を防ぐためには、発火源の一つである異物の混入を防ぐことが重要となる。そのために、清浄な部材の使用や、施工の際のゴミの混入防止、施工後のフラッシングを十分に行うなどの対策を行っているが、残存異物や、構成部材の摩擦部から発生する異物等による発火の可能性がある。

発火を防止するため、定期的に配管内の清掃や異物除去のためのフィルターの設置を行うが、フィルター自体も異物の捕集により発火の危険性があり、材質等の選定には十分注意が必要である。

そこで、フィルターの材質選定の際にも、模擬試験装置を用いて発火特性を調べ、問題がないことを確認してから使用している。

図6 (a, b) に、ステンレス網とリン青銅製焼結金属のフィルターにそれぞれシールテープ（PTFE製）10 mm×13 mm×0.1 tが捕集され、圧縮熱によりシールテープが発火したことを想定し、その際のフィルターへの影響を調べた試験結果を示す。

ステンレス製の網では、シールテープの発火とともに網も燃焼し、フィルターとしての役割も果たさなくなるばかりか、高圧酸素雰囲気中では可燃物となり、配管等への延焼といった危険性も出てくる。一方、リン青銅製焼結フィルターは、シールテープが発火しても熔融は認められず、フィ

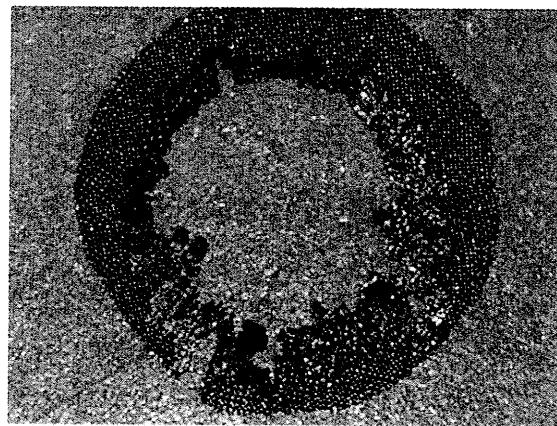


図6a ステンレス製網フィルター

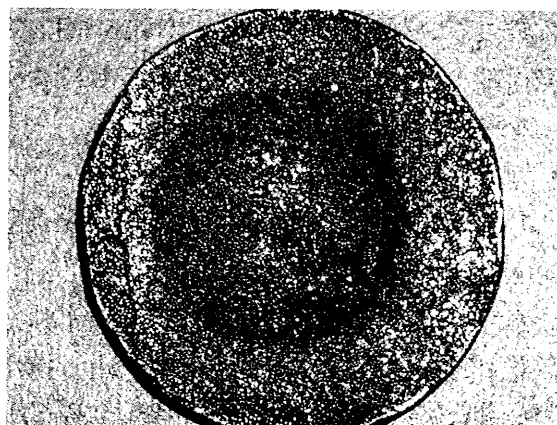


図6b リン青銅製焼結フィルター

ルター材質として優れていることが示された。

3.6 異物の影響

配管内に異物等が入っていると、異物が着火源となり、事故の原因となる。そのため、定期的な配管内の清掃や異物除去のためのフィルターの設置が発火事故防止に重要である。異物が混入した際の発火危険性を調べた一例を図7に示す。

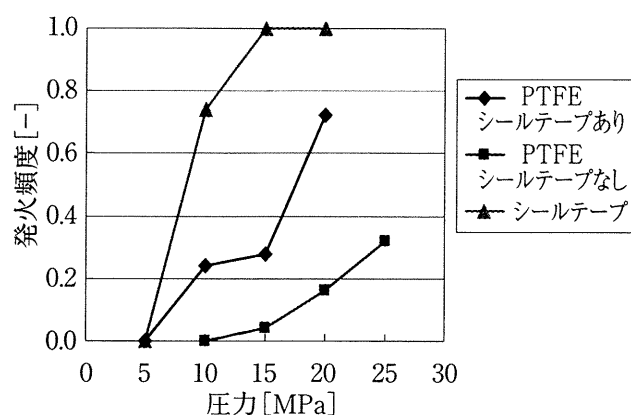


図7 シールテープ混入時の発火頻度

模擬試験装置末端に有機材料ガスケット (PTFE) を設置し、その近傍にシールテープ (PTFE製) 10 mm×13 mm×0.1 tを挿入した際のガスケットの発火頻度を測定した結果、シールテープが挿入されていると、挿入されていない場合に比べ、発火頻度が大幅に上昇する結果となった。これは、板状の有機材料に比べ、シールテープは発火しやすく (シールテープは15 MPaで全数発火)、シールテープが発火することにより板状の有機材料も発火するためと思われる。

今回はシールテープでの試験結果のみであるが、粉状の有機材料や異なる材質では、発火頻度が大きく変わることが想定される。

また、実際に使用されているガスケットは、表面状態が荒れている (毛羽立っていたり、溝が入っている状態) 場合もあり、その際には新品のガスケットに比べ発火しやすい状態になっているこ

とも想定される。

4. 数値解析

これらの有機材料の発火特性試験のほかに、数値解析を行い、急速バルブ開時の温度や圧力挙動の解析を行っている。

図8にガス最高温度挙動を示す。この図は、各時間において最も酸素ガス温度が高くなった値をプロットしたものである。酸素ガスの温度は急激に上昇し、約0.02秒後に最高温度に達し、供給圧力が10 MPaの場合には733℃、供給圧力が25 MPaの場合には895℃という高温になった。その後、ガス温度は低下していき、供給圧力が10 MPaの場合3秒後には200℃以下となった。ガス温度が高温を保持する時間は短く、本現象は瞬時的であることが分かった。

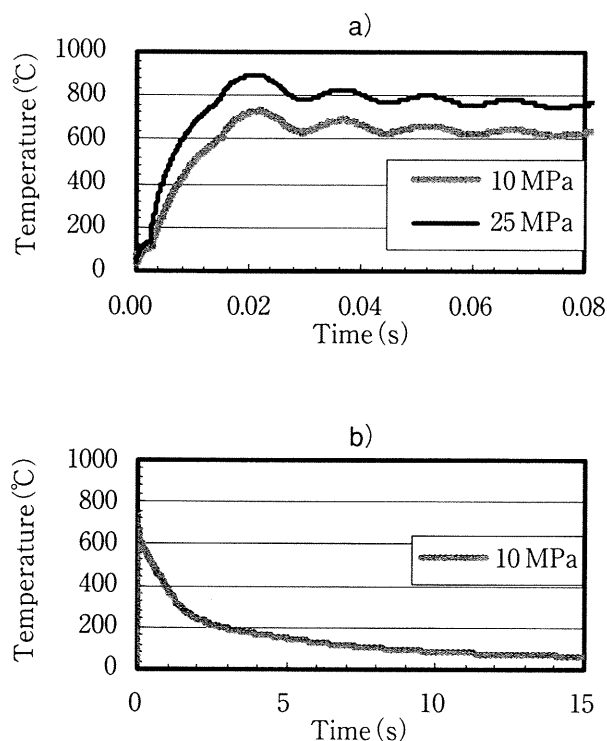


図8 ガス最高温度挙動解析結果²⁾

- a) 0.08秒後までのガス最高温度挙動
- b) 15秒後までのガス最高温度挙動

図9にガス温度分布挙動を示す。供給圧力が10 MPaの数値解析結果である。ガス温度が高温となっているのは管末端部近傍のみであり、ごく限

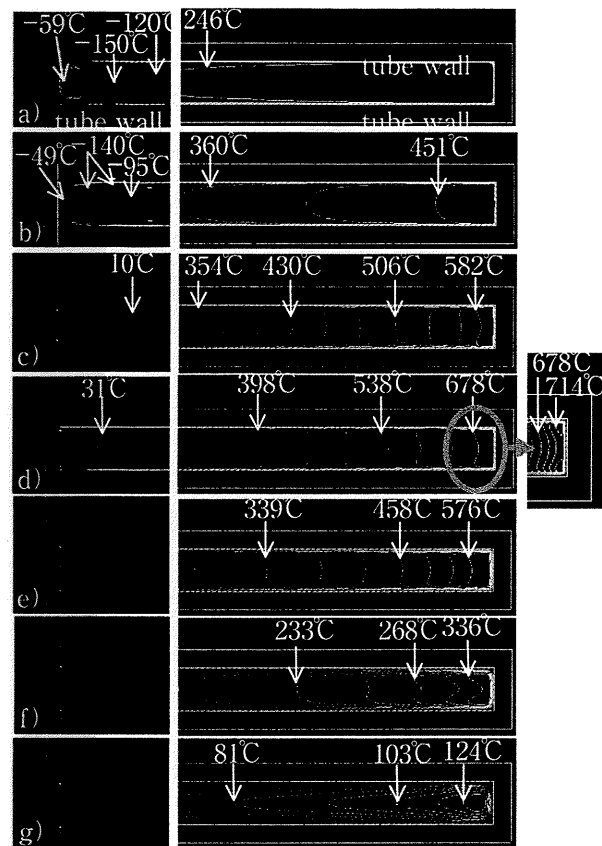


図9 数値解析によるガス温度分布²⁾

a) 5 ms後, b) 10 ms後, c) 15 ms後, d) 20 ms後
e) 0.1 s後, f) 1 s後, g) 10 s後

られた領域であることが分かった (図9d)。ガス温度が最高値を示す位置は、時間が経過すると管壁近傍から管中心軸上に移行した (図9g)。また、解析初期には、バルブ近傍に高圧ガスが膨張することによって形成される、初期温度より低い温度領域が存在する。その領域は、時間が経過していくと小さくなっていき、約0.02秒後には存在しなくなった。

5. おわりに

弊社研究室では、事故解析や各種発火条件の測定、高圧酸素ガス設備の設計指針や操作方法についての検討を行っており、今後得られたデータは随時公表していく予定である。これらより得られた知見が事故防止に役立てば幸いである。

参考文献

- 1) Beeson, H.D., Stewart, W.F., and Woods, S.S., "Safe Use of Oxygen and Oxygen Systems : Guidelines for Oxygen System Design, Materials Selection, Operations, Storage, and Transportation," ASTM, (2000).
- 2) 中林, 長坂, 土屋, 大陽日酸技報, No24, 28-33 (2005)