

産業安全研究所安全資料

SAFETY DOCUMENT OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1973

過剰酸素中の燃焼危険性と安全対策

駒 宮 功 額

労働省産業安全研究所

目 次

1 ま え が き	1	4.2.1 燃焼限界組成	10
2 酸 素	1	4.2.2 許容酸素濃度, 酸素指数	11
2.1 一般的性質	1	4.2.3 最小発火エネルギー	12
2.2 生理作用	1	4.2.4 発火温度	14
2.3 用 途	2	4.3 発 火 後	17
2.3.1 工 業	2	4.3.1 火炎伝ば速度	17
2.3.2 試験, 研究	2	4.3.2 燃焼圧力 (爆発圧力)	20
2.3.3 医療, 呼吸	2	4.3.3 消炎距離	20
2.4 製造と供給	2	4.4 金属燃焼	22
2.5 過剰酸素雰囲気の形成	3	4.4 特殊燃焼	23
3 事 故 例	4	5 安全対策	23
3.1 火 災	4	5.1 燃焼性試験	23
3.1.1 衣服, 呼吸保護具	4	5.2 装置などの清掃	23
3.1.2 建物, 構造物	5	5.2.1 洗 浄 剤	24
3.1.3 輸 送 機 器	6	5.2.2 洗浄法と検査	24
3.1.4 医 療 機 器	6	5.2.3 有機溶剤の分析	24
3.1.5 その他の密閉容器	7	5.3 電気機器	24
3.2 爆 発	8	5.4 酸素分析	25
3.2.1 密閉密器	8	5.5 そ の 他	25
3.2.2 液化酸素	9	5.5.1 消 火	25
4 過剰酸素中における燃焼	10	5.5.2 酸素酸化プロセス	26
4.1 燃焼の条件	10	5.5.3 酸素の逆流防止	26
4.2 発 火 前	10	5.5.4 ピンインデックス	26
		6 安全基準, 安全指針	27
		引用文献	27

過剰酸素中の燃焼危険性と安全対策

1 ま え が き

酸素は人間の呼吸に欠くことのできない有用なガスであり、製鉄、化学工業、金属加工などの工業部門をはじめ、医療、研究など多方面に利用されていることはよく知られている。しかし、空気と異なり窒素を含まない酸素は強い可燃性をもっていることや、酸素の生理的な有害性については、よく理解されていないようである。このため、酸素や酸素分圧の高い雰囲気による火災や爆発事故が年々繰り返し発生している。

ここでは大気圧より高い酸素分圧 (160mmHg) を越える雰囲気や酸素濃度が21% (Vol 以下略) を越える雰囲気を過剰酸素雰囲気 (Oxygen Enriched Atmospheres¹⁾) と呼び、このような雰囲気内における火災や爆発の危険性と事故予防対策について現在までに発表された資料をもととして解説する。なお、大気圧空気より強い可燃性をもつガスには亜酸化窒素、塩素、オゾンなどがあるが、これらについては省略する。

2 酸 素

2.1 一 般 的 性 質

酸素は無色、無味で透明なガスであり、空気に約21%含まれている。空気に対する比重は1.1で漏れると低い所に長時間たまりやすい。酸素自身が爆発したり、発火するようなことはないが、可燃物の燃焼を支える性質をもっており、これを可燃性と呼んでいる。可燃性のガス、蒸気、ミスト、粉じん、固体は空気や酸素中で点火源に触れると燃焼や爆発をおこす。また、燃焼のように反応時間は短くないが、酸素と水の

存在により多くの金属は腐食されるし、ゴムやプラスチックなどの有機物も酸素により老化が促進される。

酸素は水、有機溶剤をはじめプラスチックや金属にも溶ける。おもな液体の溶解度を表1に示した。つぎに水に対する空気の溶解度を表2に示したが、有機溶剤も水と同じように酸素の溶解度は窒素の約2倍程度大きい。また、エチルエーテルは空気中の酸素のため、爆発性の過酸化物を生成し、爆発事故をおこすことがある³⁾。

表 1 酸素の溶解度²⁾

温度 (°C)	水	アセトン	エチル エーテル	酢酸 メチル	ベンゼン	四塩化 炭素
0	0.0489	0.2550	0.4325	0.2488		0.2865
20	0.0310	0.2736	0.4511		0.2186	0.2996
40	0.0231	0.2954		0.2877	0.2371	0.3124
60	0.0195				0.2576	0.3246

溶解度：1ml に溶解する気体の容積 ml を 0°C, 760mmHg に換算した値

表 2 空気の水に対する溶解度²⁾

温度 (°C)	総 量	N ₂	O ₂
0	0.0286	0.0184	0.0102
20	0.0183	0.0119	0.0064
40	0.0132	0.0087	0.0045

溶解度：表1と同じ

2.2 生 理 作 用

嫌気性菌のような微生物を除き、植物や動物の生命を保つために酸素は不可欠である。人間の場合は呼吸した空気は肺の中で血液と接触し、そのさい酸素は取り入れられ、同時に二酸化炭素が排出される。一方、食物として取り入れられた炭水化物、脂肪、たんぱく質は酸素を十分含んだ動脈血液中の酸素と酸化反応をおこし、そのエネルギーを利用し生命を維持している。

この血液は赤血球や白血球のような球状の成分と、これを浮かべている液体の血漿とからなっている。呼吸のさい空気中の酸素を取り入れる成分は赤血球中のヘモグロビンである。大気圧下で空気を呼吸すると酸素はヘモグロビンと結合し、動脈血液には約20% (Vol) の酸素が含まれ96%の酸素飽和度を示す*。そして表3のように高空や高山のような気圧の低い状態では酸素分圧が大気圧の場合と比較し減少するため、

表3 各高度における気圧、酸素分圧、動脈血酸素飽和度⁴⁾

高 度 (m)	気 圧 (mmHg)	O ₂ 分 圧 (mmHg)	動脈血酸素 飽和度(%)
0	760	159	95
2,000	600	125	92
4,000	460	97	85
6,000	355	74	70
8,000	270	57	50
9,000	230	48	20~40
11,000	170	36	0

動脈血の酸素飽和度は小さくなり、酸素欠乏症や窒息をおこすようになる。また、大気圧下であっても多量の窒素や二酸化炭素のような不活性ガスが噴出したり、狭い区画内に存在すると空気はうすめられ、酸素分圧が低下して酸素欠乏症などの事故をおこすことになる。

一方、重い病気や手術後の患者は一般に呼吸が弱まり、1回の空気吸入量が健康な人より少ない。このため直接ゴム管やマスクを用い酸素を呼吸させたり、酸素テントや保育箱に入れ高濃度酸素の空気を呼吸させ、酸素不足を防いでいる⁵⁾。しかし、健康な人が長時間酸素を呼吸すると酸素中毒**をていしたり、未熟児では視覚障害(未熟児網膜症)***をおこすことがあるので、医師の指示による吸入が必要である。

ところで、高圧下での酸素の吸入は動脈血の酸素飽和度を100%に高めるとともに、表4のように血漿中の溶解酸素量を増加させる。したがって、より高い圧力下で酸素を吸入すれば、理論上赤血球がなくとも溶解酸素のみで生命の維持が可能となる。高気圧酸素治

表4 加圧下における血液中の酸素⁵⁾

気 圧 (絶対)	吸入気成分	肺の酸素 分 圧 (mmHg)	血漿中の 溶解酸素 (vol %)	動脈血酸 素飽和度 (%)
1	空 気	100	0.3	96
1	酸 素	670	1.88	100
2	酸 素	1,433	3.6	100
3	酸 素	2,193	6	100

療室内での手術はこのような理論に基づくものである。ただし、海底居住実験のような場合には通常の空気では酸素分圧が高すぎ、酸素中毒の発生の恐れがあるため、図1のように酸素分圧を0.2~0.5kg/cm²Gに保っている。たとえば、水深100m(約10kg/cm²G)では数パーセントの酸素濃度でも酸素分圧が高いため安全に生命を維持できるが、もしも大気圧でこのような低酸素濃度のガスを吸入すれば窒息死してしまうような危険な酸素濃度である。

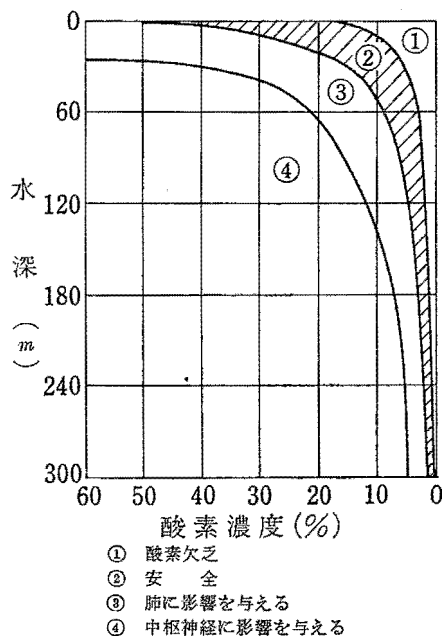


図1 潜水深度と酸素濃度⁷⁾

反対にアポロ宇宙船内のように0.36kg/cm²Aのような低圧下では100%の酸素でも、分圧は低いため、人体に悪影響を及ぼすことはないといわれている。

このほか、植物や微生物の生命現象に対しても大きな影響をあたえることが報告されている⁸⁾。

2.3 用 途

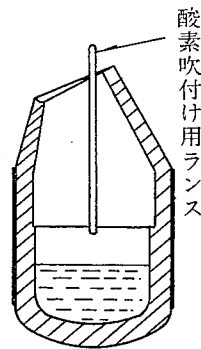
2.3.1 工 業

昭和33年に図2の純酸素転炉⁹⁾(L-D 転炉)がわが国で稼動して以来急速に普及し、現在世界一の設置基

* ヘモグロビンのような酸素運搬体が酸素と結合することを Oxygenation といい、一般の酸化とは区別している。そして高気圧下の Oxygenation を Hyperbaric Oxygenation と呼んでいる。

** 高圧下での酸素吸入では、急性な中毒症状としててんかんのようないけいれんをおこし、大気圧下での長時間の吸入では慢性型の中毒症状として肺炎がおこる。

*** 酸素濃度が高いと網膜が剝離し、赤ちゃんが失明する症状で、現在では酸素を40%以下に下げて盲児の発生を予防している。

図2 酸素転炉⁹⁾

数と製鋼生産量を示し、さらに高炉、平炉、電気炉および鋼片のスカーフィング、切断などを含め、国内酸素消費量の70%以上を鉄鋼業が占めている¹⁰⁾。

化学工業では塩素を用いた酸化プロセスが次第に酸素や空気を用いるようになってきた。現在酸素が使用されている化学プロセスには、つぎのようなものがある。

酸化エチレン（酸素酸化法）、酢酸ビニル（バイエル法）、酢酸ヘキスト法、ナップザック法）、水素（燃料油の部分分解）、塩化ビニル（オキシクロロネーション）、アセトアルデヒド（ヘキスト・ワッカー法、ビショップ・パンパ法）、無水ケイ酸、電子写真用酸化亜鉛などの製造や、パルプのアルカリ-酸素法による漂白、し尿、汚水の処理などに酸素を用いる新しいプロセスの実験も試みられている。

金属工業、輸送機械製造業でも金属の加熱、溶解、切断、溶接用に酸素を支燃性ガスとして用いる各種のバーナーが用いられている。

2.3.2 試験、研究

多くの物質は長い期間空気に触れていると酸化され、変質することが知られている。この変化を比較的短期間に知る目的のため、耐圧容器内に試料を入れ高圧酸素にさらす試験法にはつぎのようなものがある。

○ 酸化安定度試験：グリース（ASTM D 942, JIS K 2569）、航空燃料（JIS K 2278）、タービン油（ASTM D 943, JIS K 2515）

○ 老化試験：ゴム（ASTM D 572）、各種プラスチック、フォームラバー等

このほか、食品、石炭、燃料油等の発熱量測定や、各種の分析（石油製品中のイオウ、低灰化、鉄鋼、赤外分光吸収、CHN分析）に高圧酸素が利用されている。金属では腐食試験や金属切削仕上面精度の向上実験にも用いられており、変わった用途として水中で燃

料ガス-酸素混合ガスを爆轟させて地質の地震探さくを実施している例もある¹¹⁾。

2.3.3 医療、呼吸

酸素テントや未熟児を育てる保育箱、各種のガス麻酔に酸素が用いられ、大病院では手術室や病室へ配管で供給されるようになってきた。また、酸素圧力を動力として利用し、事故や病気による呼吸停止患者に強制的に酸素を吸入させる蘇生器具の利用も増している。炭坑爆発のさい、一酸化炭素中毒患者を治療して以来知られるようになってきた高圧酸素療法も、表5のように各地の大学病院や大病院に治療室が設けられ、その使用が普及しはじめた。なお、潜水病や潜函病のような減圧症の予防と治療に用いられる再圧室も、構造は高圧酸素治療室と同じようなものである。

表5 主要な大型高圧治療、手術装置¹²⁾

所 在	容 積 (m ³)	寸 法 直径×長さ(m)	形 状
名古屋大学医学部	160	5.0×8.5	円筒形
大阪大学医学部	51	4×2.8×5.6	楕円筒形
千葉労災協会病院	50	2.8×8.15	円筒形
札幌医科大学	40	3.6×6.0	"
京都大学医学部	40	2.7×7.2	"
美唄労災病院	30	2.5×5.4	"
九州労災病院	25	2.0×7.5	"

呼吸用としては深海潜水にはヘリウム酸素が用いられるが、浅海用の潜水や消防隊の用いる自己貯蔵型呼吸保護マスクは、排出酸素によるマスク火災と酸素中毒予防上高圧空気が使用されている。つぎに小型を除いた旅客機は高空での気圧低下による酸素欠乏を防ぐため、機内は与圧構造となっているが、もしも与圧がなにかの原因で不能となったときに備え、自動的に酸素が吸入できるような非常用酸素吸入装置（貯蔵用酸素容器付きが機内に配置されている。同じような考えから潜水船や海底居住実験基地にも非常用の酸素が準備されている。なお、金魚や活魚の遠距離輸送にも酸素を封入または吹き込みにより、死滅を防いでいる。

2.4 製造と供給

酸素は通常、空気を圧縮冷却し、ついで再膨脹させ、これを繰り返すことにより液化空気を作り、これを精留塔で窒素と酸素の沸点の差を利用し分離している。このほか、小規模な特殊用途に水電解や、酸素を

含む無機薬品の分解が一部で用いられている。なお、ガス吸着剤を利用し、窒素を除去する方法も二、三検討されている。

酸素の供給は大量の場合には液化酸素タンク車、タンクローリー、タンク船で輸送され、消費場所に液化酸素として貯蔵される。そして所定圧力に調整された酸素が配管を通じ末端消費場所へ供給される。少量消費の場合には高圧容器に 150 kg/cm² の圧力で充てんされたものを、圧力調整器で減圧したうえで利用している。

2.5 過剰酸素雰囲気形成

2.3 に示したような高圧酸素、高圧空気の製造や供給に使用される容器、配管諸装置などの内部は過剰酸素雰囲気である。また液化酸素や高圧酸素の漏れも、空気より重い比重をもつ酸素の性質上、低所や密閉場所にたまりやすく、空気中の酸素濃度を高める。このほか、つぎに示す事例に見られるような、酸素を空気と同じものと考え、作業者が酸素を放出したり圧力源に利用すると酸素が漏れたときと同じように過剰酸素雰囲気を作ることになる。

特殊な例としては鉄をガス切断するさいに、鉄の酸化に必要な切断酸素が完全に使われないまま、火口から放出され、狭い場所内に過剰酸素雰囲気を作ることがある。とくに薄い鉄板を切断するときにはこの危険性が高まる。また、航空機燃料タンク内の空間部は上空に昇り減圧されると、燃料油に溶けていた空気（酸素濃度が高い）が放出され、過剰酸素雰囲気となる場合がある。

3 事 故 例

火災や爆発は可燃物、点火源、支燃性ガスが同時に存在したときにのみ発生することはよく知られている。しかし事故が生じたときに問題となるのは、このうち可燃物と点火源であって、空気がどこにでも存在しているため、アポロ宇宙船や高圧酸素治療室火災などを除き、支燃性ガスそのものについてはほとんど関心がもたれなかった。また、新聞等に取り上げられても、その内容は不正確で多くは通常の火災や爆発として誤って報ぜられている。表 6 は死傷者を伴った事故のみを集めてきたものであるが、年々少くない犠牲者を生じていることがわかる。そこで過剰酸素火災

表 6 過剰酸素中の火災爆発事故

a 衣服の火災事故

年度 (昭和)	件数	死亡	負傷	年度 (昭和)	件数	死亡	負傷
7	1	1	—	34	10(2)	15(7)	(1)
13	2	3	—	35	6	9	—
14	1	1	1	36	4	5	1
15	1	3	2	37	7	9	5
25	1	—	2	38	9	12	—
26	5	3	2	39	8	8	2
27	1	6	—	40	7	9	—
29	1	2	1	41	8	9	1
30	4	4	4	42	4(1)	4(1)	—
31	5	5	2	43	9(1)	17(1)	—
32	13	8	11	44	5(1)	8(4)	—
33	12	7	7	45	6(1)	9(1)	2

(注) 爆発を含まず、() は高気圧下を示す。

b 酸素による爆発および金属火災

年度 (昭和)	件数	死亡	負傷	年度 (昭和)	件数	死亡	負傷
3	1	1	2	34	5	3	9
5	1	1	2	35	3	1	8
6	1	—	6	36	1	1	3
7	1	3	10	38	2	—	6
10	1	1	6	39	1	2	—
12	1	—	6	40	4	1	3
14	1	1	—	41	3	3	2
16	2	—	7	42	10	3	15
24	1	—	—	43	1	—	1
27	1	3	11	44	4	1	4
28	1	—	3	45	3	6	9
30	2	3	4	46	7	1	29
31	2	2	5	47	5	—	6
33	3	1	5				

に関心をもってもらうため、事故例をつぎのような分類順で紹介し参考に供したい。

- | | |
|---------------|-----------|
| 火災 1 衣服、呼吸保護具 | 爆発 1 密閉容器 |
| 2 建物、構造物 | 2 液化酸素 |
| 3 輸送機類 | |
| 4 医療機器 | |
| 5 その他の密閉容器 | |

3.1 火 災

3.1.1 衣服、呼吸保護具

(1) 作業衣

1952年 化学工場 死亡6名

空気液化装置の解体移転のため、地下ピット（縦4.4、横3、深さ3.8m）内でコンクリート基礎のはつり作業中、作業衣が急激に発火し、全員が火傷により死亡した。原因は他の空気液化装置から液化酸素が放出されていたため、ピット内へ酸素が流入し、タガネの火花から発火したものである。

1968年 製鋼工場 死亡3名 重傷1名

電気炉わきの付属機械を設置してあるピット（約66m³）内で機械の保守整備作業中、衣服が急激に燃え全員が死傷した。当日電気炉の操作は行なっていなかったが炉の余熱のため、ピット内の気温は38℃に達しており、近くの酸素配管から酸素をピット内へ放出し、気温を下げようとした。このため酸素濃度が高くなったもので、発火源は持ち込まれた工具類の衝撃火花か、照明用移動灯と推定される。

1968年 造船所 死亡5名

貨物船（247トン）機関室でエンジンの分解作業中作業服が激しく燃え、全員が死亡した。原因は前日アセチレン吹管を持ち込み加熱作業を行なったが、作業後使用した吹管を通風の良い甲板に持ち出さず、そのまま放置していたため、漏れた酸素が蓄積したものと考えられる。

1956年 酸素工場（イギリス） 死亡1名

酸素工場敷地内の地下ピットで、休憩時に煙草に火をつけたところ衣服が発火した。原因は試運転中の酸素プラントから不用の液化酸素が放出されるのでその液化酸素を戸外に捨て、その地点より20m以内をロープでかこみ、禁煙の表示を出していたが、危険区域よりさらに30mも離れたピットへ酸素が流入していたた

めである¹³⁾。

(2) 呼吸保護具

1966年 塗装作業 死亡1名

水槽（1.2×1.2×1.2m）内の塗料塗り替え作業上、古い塗料とサビを落とすため図3のサンドブラスト用ホースマスクを着用して研磨中、マスクの頭部から発火した。原因は空気の代りに酸素容器から酸素を送給していたため、サンダーの火花から発火したものである。

年不明 溶接作業（アメリカ） 死亡1名

ホースマスクを着用してピット内で溶接作業を始めようとした。しかし、ホースマスク用の圧縮空気が入手できなかったため、代りに酸素容器の酸素を送給し溶接作業中、マスクが爆発的に燃え作業者は即死した¹⁴⁾。

3.1.2 建物、構造物

1950年 化学工場 重傷5名 建物1棟（33m³）全焼

空気分離器工場内の詰所で昼の休憩中突然床が発火し、同時に作業員の衣服も燃え5名がそれぞれ2～5週間の火傷を負った。原因は空気分離器の補修のため装置内の酸素を放出していたが、10m離れた詰所に酸素が流れ込み、コンクリート床にしみついていていた油が、煙草の吸がらにより発火したものである。

1962年 酸素工場 死亡1名 重傷3名 建物1棟（500m²）全焼

液化酸素タンク（8,000l）の送給バルブをあけたところ、出が悪いのでさらに強く開けたときにスピンドル部がはずれ、液化酸素が流出した。このため木栓でバルブをふさぎ、そこから25m離れた工作室でスピンドル部を溶接しようとアセチレン吹管に点火したところ、作業服が発火し、火だるまとなった。同時に工場内に爆発を伴う激しい火災が生じ、工場を全焼した。

原因はバルブ操作と修理中に漏れた液化酸素が服にかかり、さらに工場内にも流出したためである。

年不明（アメリカ） 損害100万ドル

液化酸素ローリーのタンクが破裂し、酸素が倉庫内へ流入した。このため爆発的火災が生じ、倉庫と酸素ローリーおよびトラック、乗用車など約20台が破壊された¹⁵⁾。

年不明（アメリカ） 損害不明

病院の洗濯場に付属した酸素容器小屋（50本収容）

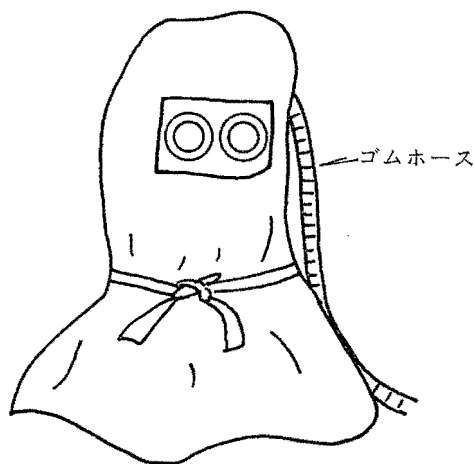


図3 燃えたホースマスク

が発火し、7本の容器が爆発した。火災は酸素により加速され、洗濯場を全焼した¹⁾。

年不明 (アメリカ) 損害719万ドル

ミサイル用サイロ内で液化酸素が漏れ、トンネルを通じて隣のサイロへも流入した。このため過剰酸素雰囲気内で可燃物が発火し、火災となり、ついでミサイル燃料も爆発した¹⁾。

3.1.3 輸 送 機 類

1970年 自動車 (アメリカ)

アポロ13号の打上げ準備のため液化酸素配管とポンプの予冷を行なった。使用した約 2,400l の液化酸素は水路に放出したが、放出場所より60m離れた所に到着した自動車2台が突然炎上した。原因は液化酸素より気化した冷たい酸素が、地上1~1.2mを覆い過剰酸素雰囲気を作ったためである¹⁴⁾。

1964年 深海作業船 死亡2名

ほぼ完成した深海作業船の緊急浮上用空気配管システムを気密検査中、配管のバルブ付近で発火した。このため消火器で初期消火につとめたが鎮火せず、脱出できなかった船内の2名の作業者の救出に手間どった。

原因は、空気用気蓄器として発注した空の酸素容器に酸素が充てんされていたため、検査のさい高圧酸素が空気配管中に噴出し、配管内の油脂などが発火し、続いて配管が燃え、さらに噴出酸素により激しい火災となったものである。

1960年 潜水艦 (アメリカ) 死亡1名

潜水艦基地に繋留されていた潜水艦に呼吸用酸素を補給中爆発し、艦後部発射管室の昇降口から炎を噴出した。過剰酸素火災のため、艦後部を海面下に沈下注水して消火した。3週間にわたる海軍の調査では、高圧酸素ホースの破裂とされている¹⁵⁾。

1969年 地質調査船 (オーストラリア) 死亡3名
負傷7名 損害125万ドル

海中で酸素-プロパン混合ガスを爆轟させ、その反射波により地質を調査する船に液化酸素を補給したが、バルブが破損し液化酸素が船内に流出した。そして緊急処置が行なわれているときに火災が発生し、さらに激しい爆発のため、液化酸素タンク上の甲板が破壊された。そして船は激しく燃え、さらにプロパンタンクも爆発した¹¹⁾。

1966年 ジェット機

ジェット旅客機内乗員用酸素容器に、地上の酸素容器からゴムホースで酸素を充てんするため機内容器バ

ルブ、地上容器バルブ、機内受入用バルブの順にあげたが、数秒後にアルミ製酸素受入装置が発火した。原因はゴムホースと機内酸素受入装置の接続のさい漏れがあったため、タイヤチューブで漏れ止めを行なったが、これがなんらかの原因で発火したものと思われる。

年不明 ジェット機 (アメリカ)

地上で B707 旅客機の乗員用酸素システムを検査中火災が生じた。そして客室の酸素配管から噴出した酸素のため火災は拡大し、客室の窓にあげた穴や火災のため生じた機体の穴から消火作業が行なわれ、1時間半後に鎮火した¹⁾。

3.1.4 医 療 機 器

1970年 減圧症治療室 (再圧室) 死亡1名

水底トンネル建設のため潜函内で作業をしていた技術者が、地上に出たあと膝関節の痛みをうったえた。このため再圧室 (容積 11m³) に収容し、救急再圧表により 2.1 kg/cm²G に空気で加圧したが、50分後に内部で火災が生じ、掛布団と毛布がかなり焼損し、技術者は死亡していた。原因は投光器 (300W) を暖房用に布団の中に持ち込んでいたためと思われる。

1969年 高圧酸素治療室 死亡4名

高圧酸素治療室 (容積約 10m³) 内に2名の医師と2名の患者が入り、酸素で 2 kg/cm²G に加圧して治療研究中突然火災が発生し、続いて高圧酸素治療室を設置した室内も爆発した。原因は加圧された過剰酸素雰囲気 (平均酸素濃度73%) 内で眼底撮影用の電線の一部素線が切れていたか、接続部がはずれかけていたため、コンデンサー充電用の大電流が流れたさい絶縁物が発火したものと思われる¹⁶⁾¹⁷⁾。

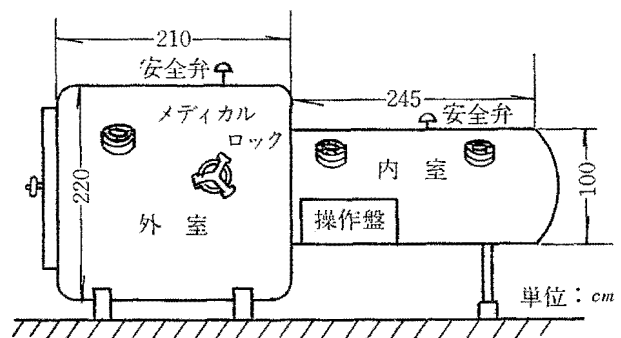


図4 高圧酸素治療室

治療装置を設置した室の二次的な爆発は、安全弁から噴出した可燃物の熱分解による可燃性ガスによるものと考えられている。しかし、燃焼状況は粉じん爆発

の場合と類似しており、安全弁から噴出した多量のスス粉じんの爆発とも考えられる。

1970年 酸素テント 軽傷1名

酸素テント内で心臓弁膜症を治療中の患者が、ベッド上で体を動かしたところ、上半身が発火した。原因は静電気火花によるナイロン肌着の発火といわれているが、テント外ではあるが白金カイロが持ち込まれており、初めに燃料用のベンジンをベル付きインタホンの火花から発火したものとも考えられる。

1959年 酸素テント（アメリカ） 死亡1名

認定を受けていない加湿機が発火し、酸素テントと寝台に延燃した。火災となった寝台はホールに出されて消火器で消火したが、中にいた子供は死亡した。原因は安全制御器の不良か、ベローから送られてくる酸素中での油の発火と思われる¹⁾。

1968年 保育器 死亡1名

保育器内へ持ち込みが禁止されている白金カイロを、母親が入れたためカイロが発火し、生後2月の赤ちゃんが死亡した。

1953年 保育器（アメリカ） 死亡1名 負傷5名

保育器に供給する酸素容器を交換し、調整器を取付けバルブをあけたとき調整器が発火した。そして火は保育器内へ燃え移り、器内の乳児は死亡し、同室の5名の乳児も火傷を負った。原因はバルブを急激にあけたため摩擦熱か静電気により、調整器弁座が発火したものと考えられる¹⁾。

年不明 麻酔用酸素容器 負傷1名

患者をガス麻酔させるため、麻酔医が酸素容器内の酸素を点検しようとバルブ（調整器なし）をあけたところ発火した。原因は助手がパラフィンで汚れた手で

容器の口金部をにぎって運搬したため、パラフィンが発火したものと思われる¹⁸⁾。

年不明 酸素駆動呼吸装置（アメリカ） 負傷1名
濃厚看護室内の患者に酸素駆動呼吸装置から酸素を送っていたが、調子が悪いので酸素治療医が調整した。そして看護婦が照明用スタンドを移動したとき、呼吸装置が発火し、患者は火傷を負った。原因は呼吸装置の電気配線の故障によるものである¹⁹⁾。

3.1.5 その他の密閉容器

1967年 アポロ宇宙船（アメリカ） 死亡3名

宇宙センターの発射台上で地上訓練のため、酸素で0.1 kg/cm²Gに加圧されたアポロ宇宙船司令室内で火災が発生し、宇宙飛行士全員が死亡した。船内は爆発的な火災による圧力上昇で壁が破裂した。原因は詳細に調査されたが、明確な結論は出ず、電気配線によるものと考えられている¹⁾。

1965年 加圧潜水槽付き高圧実験室（アメリカ）

死亡2名、重傷2名

加圧潜水槽で水深75mに相当する潜水実験を酸素15%、ヘリウム85%の混合ガスで行なった。そして減圧のため潜水者を酸素28%、窒素37%、ヘリウム35%の混合ガスの再圧室に移した。しかし、その間に酸素濃度が低下したため、酸素を補充したところ、炭酸ガス吸収装置から発火し、火災となった。原因は同装置の電線の過熱によるものである。

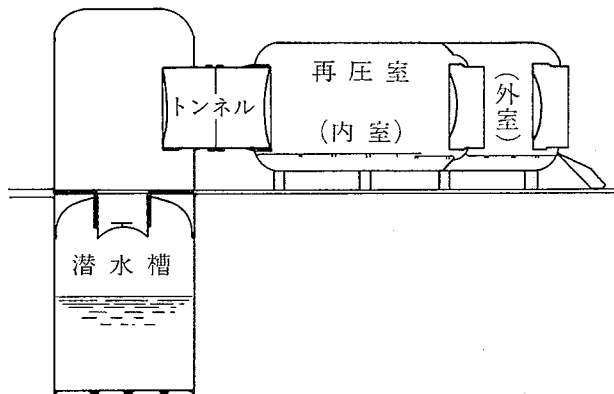


図6 加圧潜水槽付き高圧実験室

1959年 基礎用潜函 死亡6名 重傷2名

高炉基礎用潜函内で、作業者が地上へ戻るとき減圧症予防と減圧時間短縮のため、ロック（約5m³）内で酸素吸入による減圧中、衣服が発火した。原因は0.3 kg/cm²Gの圧力下で吸入用酸素（呼吸には一部しか利用されず、大部分は呼気よりロック内へ放出される）により過剰酸素雰囲気となっており、その中で作業員

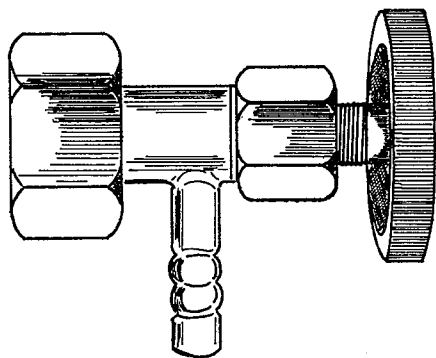


図5 事故を起こしたバルブ

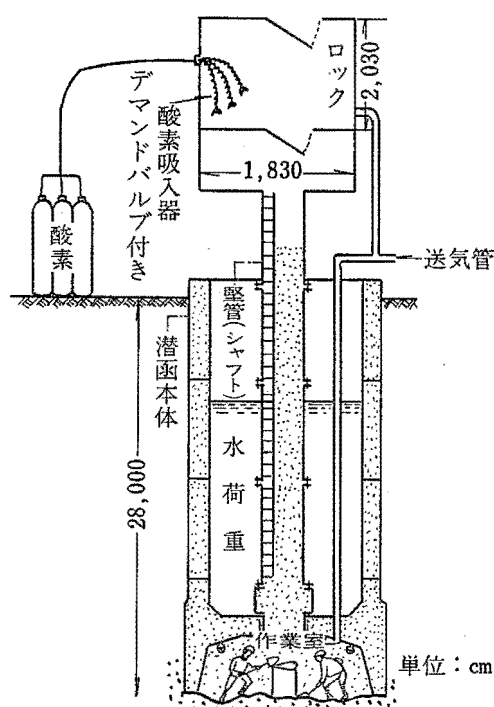


図7 潜函断面

が禁止されている喫煙をしようとしたためである²⁰⁾。

1971年 シールド工法ずい道

ずい道内 (圧力 $1.4 \text{ kg/cm}^2\text{G}$) の台車上でガス切断中、台車脇から落ちた火花が台車軌道上の木毛袋に着火して火災となった。そして付近にしまっていた油圧機からもれたタービン油に延焼したが、過剰酸素雰囲気のため燃焼が激しく消火に長時間を要した²¹⁾。

1969年 チタン製配管 重傷2名

酢酸ビニルプラントでエチレンに酸素を送給し始めたところ、2分後に10インチチタン製配管が焼損破裂してガスを噴出した。このためエチレンが発火し、プラントの一部を焼いた。原因は同プラントのチタン製

配管底部に高濃度酸素部分が作られやすい構造であったため、チタンが自然発火したか、酸素吹込み時に存在したなんらかの発火源により発火したものと思われる。

1970年 チタン製バルブ 重傷3名

新設したオートクレーブ (10 m^3) の $50 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 耐圧試験のため水を張り、窒素で加圧した。しかし、 $35 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ しか加圧できなかったため、窒素の代りに酸素でさらに加圧しようとバルブをわずかに開いたとき、チタン合金製バルブが爆発的に燃えた。原因はチタン合金の自然発火か、バルブに付着していたかもしれない油脂が送酸時になんらかの発火源により発火し、さらにチタンに延焼したものと思われる。

1966年 酸素ホース

溶接作業を始めようとアセチレンバルブを開いて吹管に点火し、次いで酸素バルブを開いたが酸素はなかなか出てこなかった。ところがバルブが全開に近いときに急に酸素が出てくるとともに酸素ホースが爆発した。この工場では1ヵ月のうち溶接作業中、終了時を含め似たような爆発が3回発生した。原因は新設されたばかりの酸素配管内の清掃が悪く、多量の鉄粉や切りくずが発見されたことから、これが発火源となり酸素ホース内面のゴムが発火し、この熱分解による可燃性ガスおよびススがホース内で爆発したものと思われる。

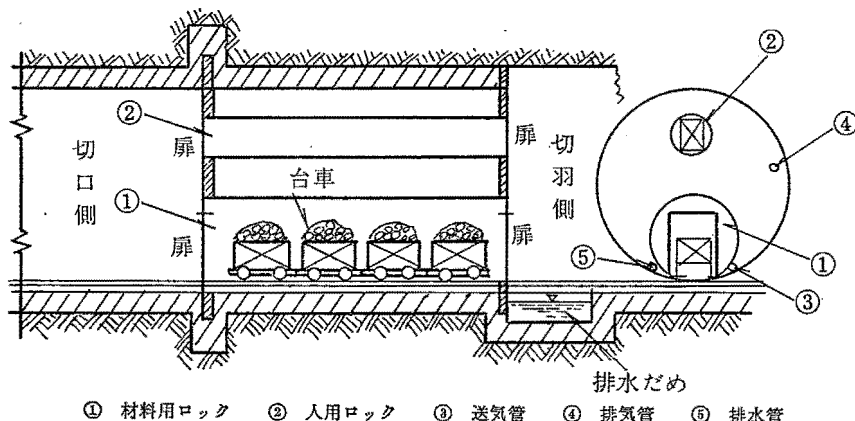
3.2 爆 発

3.2.1 密 閉 容 器

(1) 高圧ガス容器

1970年 機械工場 死亡6名 重軽傷8名

工場内の溶接用酸素容器が突然爆発し、多くの死傷



① 材料用ロック ② 人用ロック ③ 送気管 ④ 排気管 ⑤ 排水管

図8 シールド工法ずい道の断面

者を生じた。調査の結果、溶接作業者は定められた酸素、アセチレンの使用法を、酸素充てん業者は標準的な容器の取扱ひ法をそれぞれ守っていたようであり、過失は認められなかった。原因はどこかで酸素容器内に可燃性ガスか油脂類が混入され、高圧酸素下で混入した可燃性ガスが爆轟したか²²⁾、油脂類が熱分解し、同時に発生した可燃性ガスが爆轟したものと思われる。

1963年 化学工場（アメリカ） 死亡4名 負傷約30名

接触クランキング装置の建設作業中溶接用の酸素容器が突然爆発し、建設会社の作業員に多くの死傷者を生じた。原因は酸素容器内に可燃性物質が混在していたためと思われる²³⁾。

1963年 病院（チリ） 死亡6名 重傷5名

外科医3名、麻酔医2名、看護婦4名が2台の麻酔機械（シクロプロパン容器2本、亜酸化窒素容器2本、酸素容器4本付き）を用い、2名の子供の手術中1本のシクロプロパン容器が爆発した。このため別のシクロプロパン容器のバルブが吹き飛びガスを噴出して発火し、さらに亜酸化窒素も噴出したため激しい火災となった。原因はシクロプロパン容器に誤って酸素も充てんされていたため、容器元栓をあけたとき爆発したものと思定される²⁴⁾。

1970年 機械工場 死亡1名 重傷1名

アクアラング用空気容器（容積 9.4l）に新品の空気圧縮機を用い、空気充てん中突然容器が爆発した。原因は高圧空気中で圧縮機の潤滑油のミストの爆発と考えられる²⁵⁾。

(2) その他

1959年 市水道課 死亡3名 重傷3名

停電のため自家発電機用ディーゼルエンジンの始動準備をはじめた。しかし空気圧縮機の調子が悪く、空気圧は 25 kg/cm² にとどまった。そして始動を試みたが失敗したため、酸素容器2本を購入し、酸素で始動させようとしたが7回目の始動中に高圧空気槽が爆発した。

1971年 商店 重傷2名 軽傷6名

冷房機の圧縮機と凝縮器間の配管を溶接修理後、酸素を用い漏れ試験を行なったが、不良箇所を発見した。このため酸素を放出し、再度溶接後酸素で漏れ試験中冷房機が爆発した。

1966年 工場、民家 軽傷3名

都市ガス用メーターが狭い区域内の5個所でつぎつぎと爆発した。原因は、都市ガス-酸素吹管を使用していた工場で、水封式安全器を用いていなかったため、作業休止中に圧力の高い酸素が吹管を通じて都市ガス配管内へ逆流し、爆発したものである。

1971年 製鋼工場 死亡1名 負傷11名

新設した電気炉で鋼の脱炭作業中、ランス用バルブ、酸素配管 (10 kg/cm²G) および酸素ホースが爆発した。原因は酸素配管終了後、トリクロロエチレンで管内の脱脂洗浄を行なったが、溶剤の排出が不十分であったため、残留溶剤蒸気が爆発したものと思われる。

1966年 化学工場 死亡3名

ゴム老化防止剤の中間原料製造用パイロットプラントで深夜合成実験中、タンク内未反応アニリンの払い出しに高圧酸素を用いたためアンモニアタンクなどが爆発した。

年不明 化学工場（アメリカ）

アルキレーションプラント用の3基のプロパンタンクで爆発が起こり、漏れたガスの火災で同プラントは大きな被害を受けた。原因はプロパンに溶解していた酸素がタンク内で気化し、タンク空間部に過剰酸素プロパン混合ガスを作り、硫化鉄などの発火源により爆発したものと思われる²⁶⁾。

1961年 化学工場 死亡3名

シクロヘキサノンプラントのシクロヘキサン酸化塔3基の内の1基が突然爆発し、火炎を吹き上げ、さらに他の2基もつづいて爆発した。原因は前夜にひん発した停電により、塔内に酸素が蓄積されたためと推定される。

3.2.2 液化酸素

1955年 造船所 死亡3名

液化酸素タンクとブースターポンプとの連結配管接続部から液化酸素のもれを見つけた。このため酸素会社に技術者の出張を依頼し、到着した2名の技術者と酸素運転員が点検中突然爆発が起こった。原因はタンクとポンプ接続部付近から液化酸素が約4時間もれ、これが接続部の厚さ約20cmの可燃性断熱材（ピッチで粘結したコルク）にしみこみなにかの発火源で爆発したものと思われる。なお、この事故以後、断熱材に可燃性物質の使用は禁止された。

1960年 大学実験室 負傷4名

低温下げい性引張破壊試験のため、冷却槽をアムス

ラ試験機に装置し、槽内に液化酸素を注入した。そして30分後に試験を行なったところ、材料の切断とともに槽内が爆発した。

年不明 (ドイツ)

低温下引張試験を行なったが、激しい爆発が生じ、液化酸素とペンタンを入れた冷却槽が破壊され、180 m³ の部屋の窓硝子全部が吹飛んだ²⁷⁾。

1961年 酸素工場 (ドイツ) 死亡15名

低圧空気分離装置の定期分解検査後、装置基礎付近で火災を発見したため、消火作業中突然爆発が起こり、プラントを大破し、消火のため集まった多くの人が死亡した。原因は11日前の検査のさいに、トタン板で覆われた基礎木材が、配管溶接時の熱で発火し、漏れた液化酸素の存在により長期間くすぶり続け、ついに液化酸素のしみこんだ木材が爆発したものと推定される²⁸⁾。

4 過剰酸素中における燃焼

4.1 燃 焼 の 条 件

火災や爆発 (以下燃焼) を起こすためには、可燃物と支燃性ガスと発火源の三つの条件が必要で、このうちの一つを除けば燃焼は生じない。この三つの条件はつぎのようなものである。

可 燃 物：ガス、液体、ミスト、粉じん、固体お

よびそれらの混合物

支燃性ガス：空気、ヘリウム-酸素混合ガス、酸素、
(この他亜酸化窒素、塩素、ふっ素、
オゾン、二酸化窒素などもある)。

発 火 源：高熱物体、火炎、衝撃火花、電気的火
花、断熱圧縮熱、自然発火

通常の燃焼では支燃性ガスである酸素は大気圧空気から供給され、その分圧は約 160 mmHg と一定の値を保っている。したがって、火災や爆発の予防には主として可燃物と発火源が問題として考えられてきた。

しかし、学問や工業技術の発達にともない酸素分圧が 160 mmHg 以上の過剰酸素の利用が盛んになってきたため、事例に見られるような燃焼事故が増加している。そこで、このような雰囲気での燃焼現象の特長を大まかに発火前と発火後に分けて紹介してみる。

4.2 発 火 前

4.2.1 燃焼限界組成

可燃性ガス (以下蒸気も含む) と支燃性ガスが混合しても、可燃性ガスの濃度が薄すぎたり、濃すぎたりすると点火源を与えても発火は起こらない。薄い方の限界を下限、濃い方の限界を上限、その間を燃焼 (または爆発) 限界とそれぞれ呼んでいる。さらにこの限界内でとくに激しい爆轟を生ずる組成を爆轟限界といっている。これらの数値は大気圧下における可燃性ガスと空気との混合ガスについて約 200 種程度発表され

表 7 各種ガス、蒸気の大気圧下における燃焼に関する性質

物 質 名	引火 温度 (°F)	発火温度 (°F)		発火エネルギー (mj)		消炎距離 (mm)		燃 焼 限 界 (vol %)			
								空 気		酸 素	
		空気	酸素	空気	酸素	空気	酸素	下限	上限	下限	上限
水 素	ガス	1,022	1,008	0.017	0.0012	0.64	0.19	4.0 (18.3)	75 (59)	4.0 (15)	95 (90)
メ タ ン	"	999	—	0.30	0.003	2.2	0.3	5.0	15	5.1	61
エ タ ン	"	959	943	0.25	0.002	2.11	0.88	3.0	12.4	3.0	66
ア セ チ レ ン	"	581	565	0.017	0.0002	0.65	0.10	2.5 (4.2)	100 (50)	≤2.5 (3.5)	100 (92)
エ チ レ ン	"	914	905	0.07	0.001	1.25	0.19	2.7	36	2.9	80
シ ク ロ プ ロ パ ン	"	932	849	0.18	0.001	0.28	—	2.4	10.4	2.5	60
エ チ ル エ ー テ ル	-20	380	360	0.20	0.0013	1.85	—	1.9 (2.8)	36 (4.5)	2.0 (2.6)	82 (>40)
トリクロルエチレン	90	788	745	—	18*	—	—	10.5*	41*	7.5*	91*
ア セ ト ン	0	869	—	1.15	0.0024	0.59	—	2.6	13	≤2.6	60*

* 200°F, () は爆轟限界

(注) 本表は文献 1) を主体にし、消炎距離は文献 29) を、爆轟限界は文献 30) を利用した。

ているが、加圧下や酸素中での数値はあまり公表されていない。表7にはその一部を示したが、加圧下や酸素混合ガスでは上限界が高くなる。なお、可燃性ガスと空気混合ガスは水素やアセチレンを除けば爆轟を生じにくい、酸素との混合ガスでは爆轟しやすくなる傾向を示す。このようなガスの燃焼限界の詳細については文献³⁰⁾³¹⁾を参照されたい。

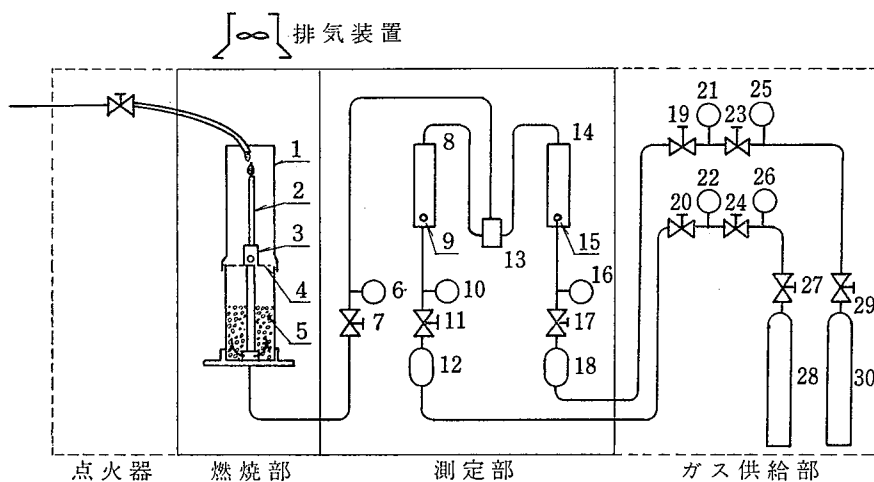
4.2.2 許容酸素濃度、酸素指数

一般的な可燃性固体の燃焼も炭素のような無炎燃焼を除けば、加熱分解により発生した可燃性ガスの燃焼である。この場合一定の点火（熱分解）条件を与えれば、ほとんどの有機物は発生した可燃性ガスが酸素中で必ず燃焼限界組成を作るので発火する。しかし、酸素中に窒素のような不活性ガスを混入してゆくと、ついには点火源を与えても発火しなくなる。つまり、一定の酸素濃度以上の雰囲気中でなければ火炎を伝ばしないのである。これは粉じんや可燃性ガス蒸気の爆発防止上、表8のように許容酸素濃度または限界酸素量として測定され、雰囲気の不活性ガス置換のさいに利用されている³²⁾³³⁾。

表 8 各種燃料の限界酸素量（大気圧，常温）³³⁾

燃 料	限界酸素量 (%)	
	CO ₂ 添加	N ₂ 添加
メ タ ン	14.6	12.1
エ タ ン	13.4	11.0
プ ロ パ ン	14.3	11.4
ブ タ ン	14.5	12.1
ペ ン タ ン	14.4	12.1
ヘ キ サ ン	14.5	11.9
ガ ソ リ ン	14.4	11.6
エ チ レ ン	11.7	11.0
プ ロ ピ レ ン	14.1	11.5
シ ク ロ プ ロ パ ン	13.9	11.7
水 素	5.9	5.0
一 酸 化 炭 素	5.9	5.6
ブ タ ジ エ ン	13.9	10.4
ベ ン ゼ ン	13.9	11.2

一般的な固体については、最近までこの値は測定されていなかった。しかし C. P. Fenimore, F. J. Mar-



試験装置の名称

No.	名 称	No.	名 称
1	燃 焼 円 筒	12, 18	清 浄 器
2	試 験 片 支 持 具	13	ガ ス 混 合 器
3	金 属 製 金 網	14	酸 素 流 量 計
4	ガ ラ ス 粒	16	酸 素 圧 力 計
5	も れ 点 検 圧 力 計	17	酸 素 圧 力 調 整 器
6	閉 止 弁	19, 20, 27, 29	バ ル ブ
7	窒 素 流 量 計	21, 22	供 給 圧 力 計
8	微 調 節 バ ル ブ	23, 24	圧 力 調 整 器
9, 15	窒 素 圧 力 計	25, 26	元 圧 力 計
10	窒 素 圧 力 計	28	窒 素 ボ ン ベ
11	窒 素 圧 力 調 整 器	30	酸 素 ボ ン ベ

図 9 試 験 装 置

tin³⁴⁾の研究報告をもとにした ASTM D 2863-70「酸素指数法」が可燃性固体の燃焼性の比較に便利なのが注目され、JIS K 7201-1972「酸素指数法による高分子材料の燃焼試験法」にも取り入れられた。この数値は JIS の場合、図 9 のような装置内に置かれた長さ 150mm の試料が、3 分以上燃焼を継続するか、または 3 分未満でも 50mm 以上燃えたときの最低酸素濃度を、次式により求めたものである。

$$O.I. = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100$$

[O₂] : 酸素の流量 (l/min)

[N₂] : 窒素の流量 (l/min)

なお、酸素指数の意義は試料の相対的な燃焼性を比較するもので、代表的な数値を表に示したが実際条件下の燃焼性を意味するものではない。たとえば、ポリ

表 9 プラスチックの酸素指数

材 料	酸素指数
ポリアセタール	14.9
メタクリル樹脂	17.3
ポリスチレン	18.2
ナイロン66 (乾燥)	24.3
ポリカーボネート	24.8
ナイロン66 (8%水分)	30.1
エポキシ樹脂	38.3
フッ化ビニリデン樹脂	43.7
塩化ビニリデン	60.0
四ふっ化エチレン	95.0

四ふっ化エチレンの酸素指数が95であることは、酸素95%以下では不燃性であることを意味していないのである。当所で行なった実験は酸素指数法と方法が多少異なるが、ポリ四ふっ化エチレンの酸素指数は約90であった³⁶⁾。しかし、上向火炎伝ばでは約35、水平火炎伝ばでは約50を示したように、最悪の条件を考えれば、酸素指数が90であっても酸素35%以上では燃えるものと考えねばならない。

4.2.3 最小発火エネルギー

可燃性ガス、蒸気、ミストおよび粉じんと支燃性ガスの混合物や、支燃性ガス中に存在する可燃性液体、固体などを発火させるためには、ある大きさのエネルギーを与えなければならない。この最も小さいエネルギーを最小発火エネルギーと呼び、可燃性ガス、蒸気、および粉じんについては多くの測定値が報告されている²⁹⁾³⁹⁾。表7は各種ガス、蒸気の数値であるが大

気圧酸素中では大気圧空気と比較し約 1/100 程度に低下している。なお、大気圧下で酸素濃度を变化させた例を図10に、加圧酸素の影響の一例を表10にそれぞれ

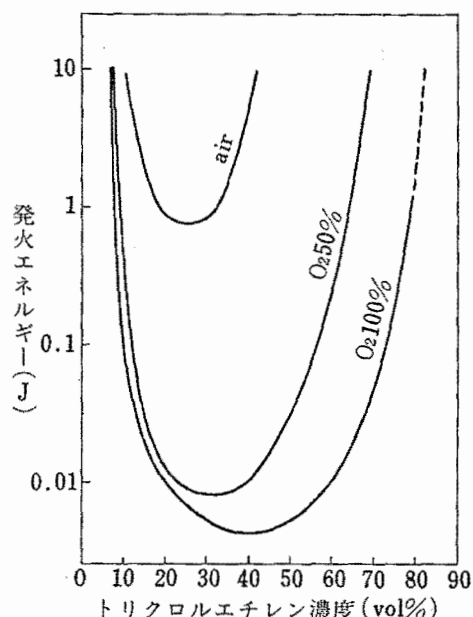


図 10 トリクロロエチレンの発火エネルギー³⁷⁾

表 10 シクロプロパン混合ガスの最小発火エネルギーと消炎距離³⁸⁾

組成 (完全燃焼組成)	気圧	消炎距離 (cm)	最小発火エネルギー (cal)
シクロプロパン-空気	1	0.18	43.0×10^{-6}
シクロプロパン-酸素	1	0.015	0.03×10^{-6}
シクロプロパン-酸素	3	0.005	0.001×10^{-6}

表 11 プラスチック粉じんの大気圧空気中における最小発火エネルギー³⁹⁾

種 類	最小発火エネルギー (mj)
ポリエチレン	10~30
メチルメタクリレート	10~15
ナイロン	20
フェノール樹脂	10~20
ポリエチレンテレフタレート	35
ポリスチレン	40
塩化ビニリデン	8.32 J でも発火せず
一塩化三ふっ化エチレン	同上

示した。とくに表10のようにシクロプロパンの 2kg/cm²G 酸素中の数値は、大気圧空気中の 1/4,000 と非常に低下している。次にプラスチック粉じんの例を表11に示したが、過剰酸素中では可燃性ガスと同じように数値が低下するものと図11から推定される。

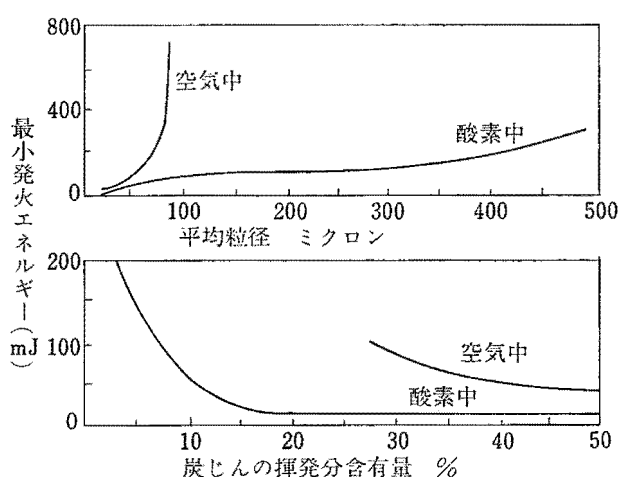


図 11 炭じんの最小発火エネルギーに及ぼす酸素、粒径、揮発分の影響⁴⁰⁾

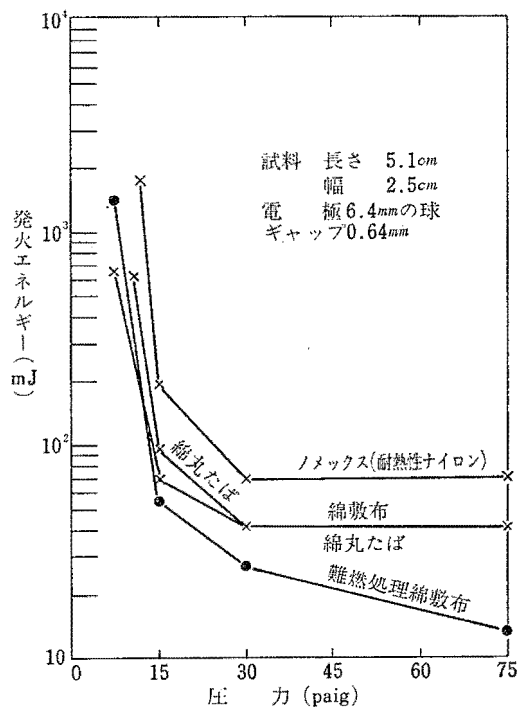


図 12 誘導火花による多孔質材料の酸素中における発火エネルギー⁴¹⁾

固体の場合はガスと異なり、図12、13のように物質の表面状態に大きく影響されるようで、多孔質な物質のように可燃性ガスと接触面が大きいときには、可燃性ガスと同じく数値は低下しているが、硬質な表面をもつ物質では反対に数値は増加している。

上記の結果から最小発火エネルギーが最も低い可燃性ガス、蒸気は、酸素テント内で予想される最大 20mj 程度の静電気火花で発火危険が存在する⁴²⁾。しかし、固体の発火エネルギーはガスの値よりかなり高いた

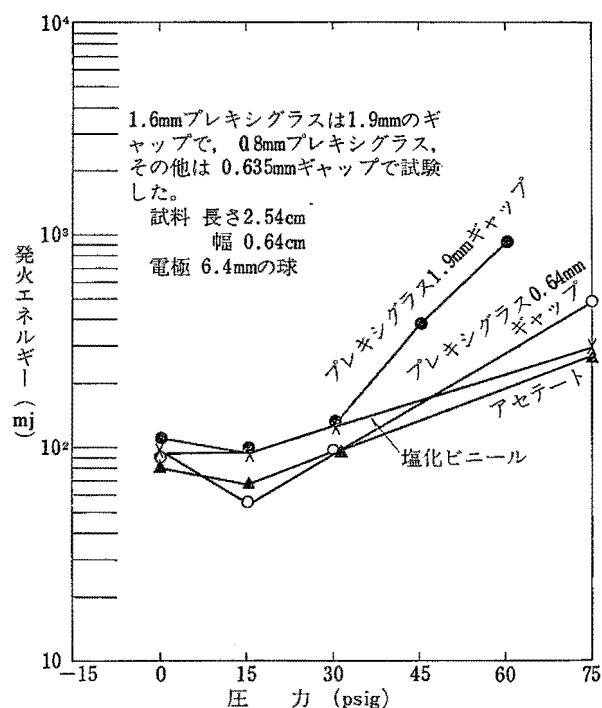


図 13 誘導火花による硬質材料の酸素中における発火エネルギー⁴¹⁾

め、油脂で汚れた綿くずなどを除けば、綿布やプラスチックフィルムの発火危険性は認められない⁴³⁾⁴⁴⁾。なお、さび粉じんを含む乾燥酸素の流動時に発生する静電気火花は酸素テント内で生ずるときのエネルギーより大きいものと予想されるため、固体発火の危険性が高まるものと考えられる。

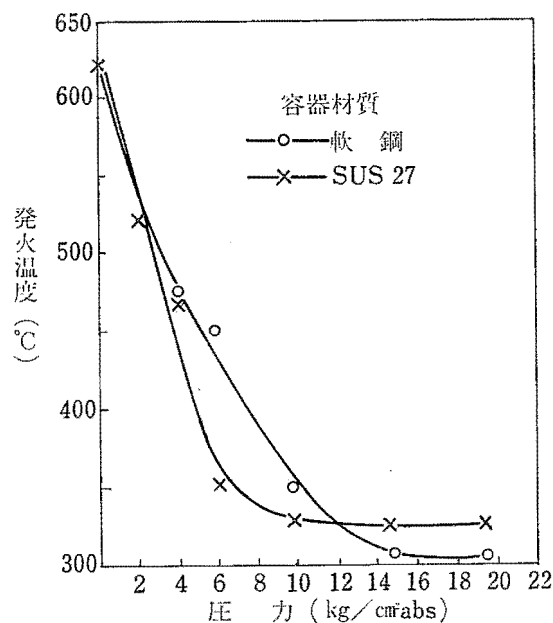


図 14 プロパン-空気混合物(完全燃焼組成)の高圧下の発火温度⁴⁵⁾

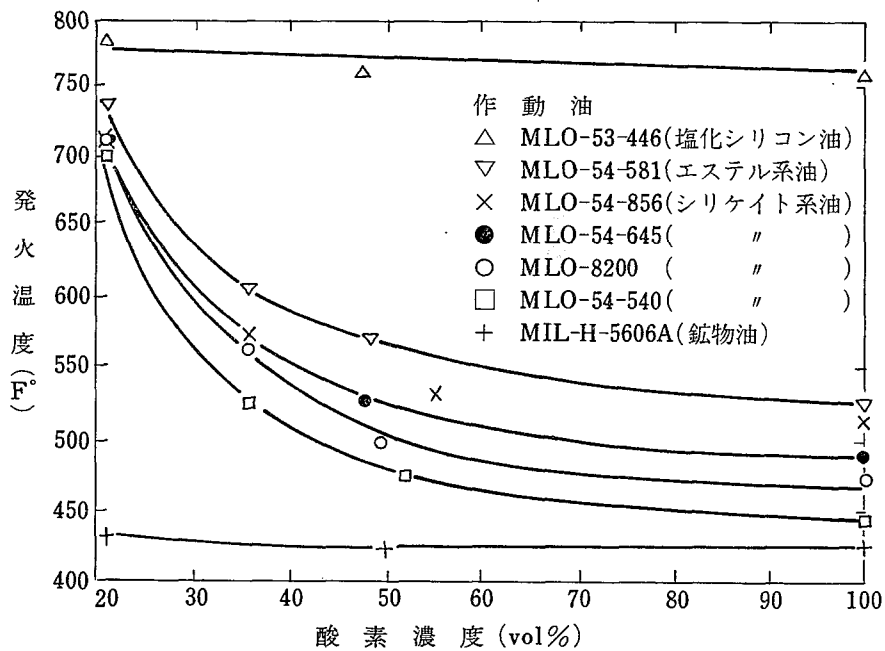


図 15 作動油の発火温度に対する酸素濃度の影響⁴⁶⁾
(大気圧 200cc パイレックス容器)

4.2.4 発火温度

燃焼組成内の可燃性ガス、液体および固体を高温物体に触れさせたり、容器に入れ加熱したりするとある温度以上で発火する。このように燃焼を始めるのに要する最低の温度を発火温度と呼んでいる。この温度の測定法には試料を一定温度の高温物体に瞬間的に触れさせる定温法と、一定速度で加熱昇温させる昇温法とがあり、測定装置の大きさや材質、試料の量、昇温速度などで異なった値を示す。このため発火温度は物質に固有の数値ということとはできないが、電気機器類の

過熱による発火などの予防上重要な数値である。

可燃性ガスの発火温度は表 7 に示したが、大気圧空

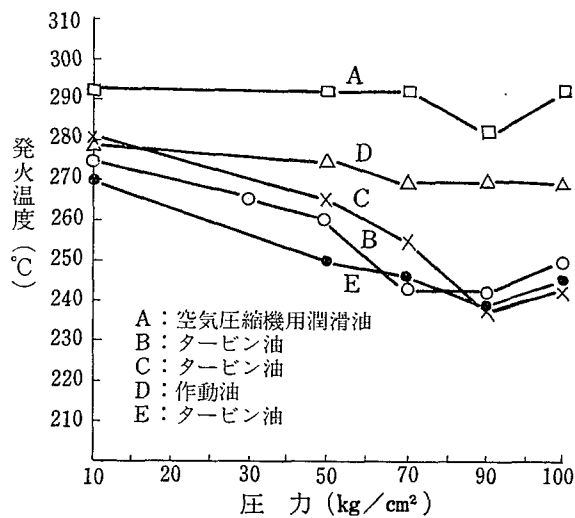


図 16 発火温度と空気圧力との関係⁴⁷⁾

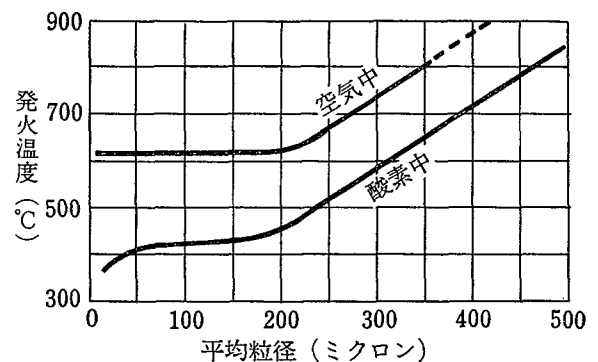


図 17 石炭粉じんの発火温度と粒径の関係⁴⁸⁾

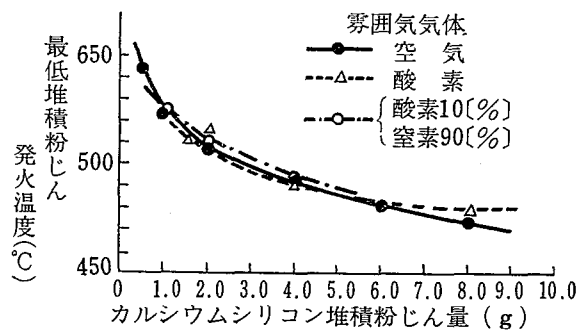


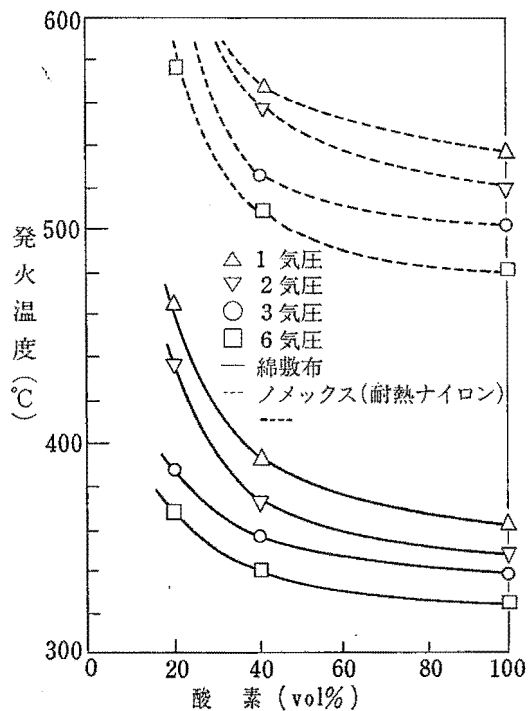
図 18 カルシウムシリコン粉じん量と最低堆積粉じん発火温度⁴⁹⁾

表 12 酸素中における固体の発火温度⁵²⁾

品 名	酸素圧力 (kg/cm ² G)	最低発火温度 (°C)	最低発火温度における発火 遅れ時間 (sec)	発 火 温 度 (発火遅れ 5 秒のとき) (°C)
ポリ四ふっ化 エチレン	0	525	11	550
	3	520	11	535
	6	520	13	530
塩化ビニル	0	320	6	350
	3	290	22	320
	6	280	22	320
アクリル樹脂	0	500	18	>600
	3	480	20	570
	6	460	17	530
難燃加工綿布	0	290	113	440
	3	270	239	380
	6	270	105	360

気と酸素による差は一般に大きくない。つぎに加圧空気の発火温度に対する影響の一例を図14に示したように、プロパン以外のガスや蒸気も一般に圧力の増加は発火温度を低下させる。

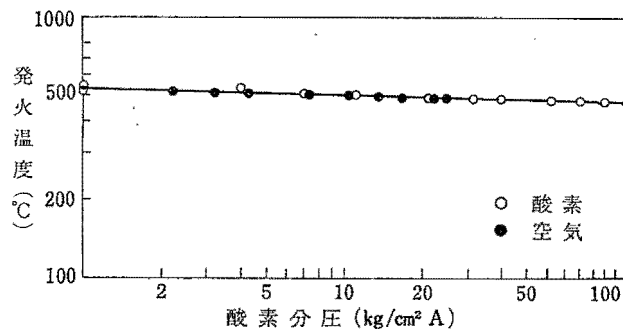
常温で引火性のない潤滑油や作動油の場合は、圧力や酸素濃度の変化に対し図15、16のように分子構造によっては発火温度が低下したり、変化なかったりさまざまである⁴⁶⁾⁴⁷⁾⁴⁸⁾。

図 19 ノメックスと綿織布の過剰中における発火温度⁴¹⁾

粉じんも図17のように酸素中では空气中より発火温度は低下するものや、図18のように酸素濃度の影響を受けないものもある。なお、加圧下の報告はほとんどないため圧力による発火温度変化の一般的な傾向は明らかでない。

プラスチックや布などの固体の発火温度は近年多くの報告が発表されている⁴¹⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾⁵²⁾⁵³⁾。図19や表12にその一例を示したが、多くの物質は圧力や酸素濃度の変化により、比較的大きな影響を受ける。ただしポリ四ふっ化エチレンのように熱安定性の高い一部の物質は図20のように 100 kg/cm² の高圧下でも、あまり発火温度は変化していない⁵⁴⁾。なお、これら固体の発火温度や 4.3.1 の火炎伝ば速度は測定条件の影響がとくに大きいので、相対的な数値と考えていただきたい。

つぎに大気圧空气中では不燃物と考えられている金属も、酸素濃度や圧力の増加により図21、22のように発火したり発火温度が低下するようになる。

図 20 ポリ四ふっ化エチレンの発火温度と酸素分圧⁵⁴⁾

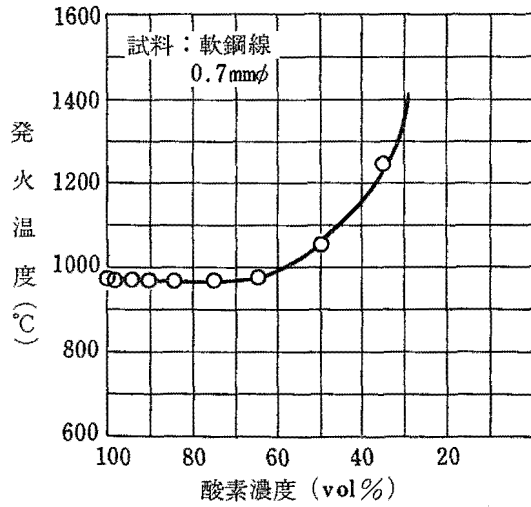


図 21 鋼の発火温度と酸素濃度の関係⁵⁵⁾

このほか発火温度と間接的に関係するものに、電気系統の故障などによる電線絶縁材の過電流による発火がある。表13に減圧下過剰酸素雰囲気中の発火電流を図23に加圧下の被覆劣化例を示した。減圧下では酸素濃度や圧力の増加とともに発火に必要な電流は減少の

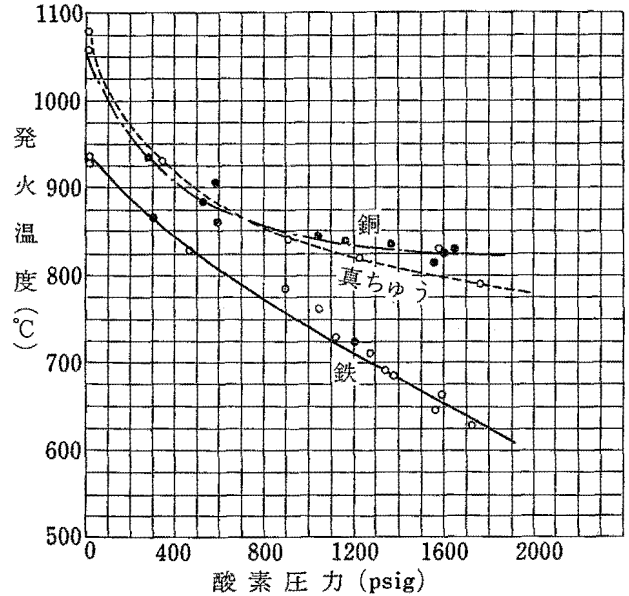


図 22 高圧酸素中の金属線の発火温度⁵⁶⁾

傾向をしているが、加圧下では雰囲気中の熱伝導が高くなるため反対に劣化に要する電流は大きくなっている。

表 13 電線の発火に及ぼす酸素の濃度、圧力の影響⁵⁷⁾

酸素濃度 (vol %)	圧 力 (mmHg)	電 線 A (Amp)	電 線 B (Amp)
98	259	38	44
50	305	48	54
46	280	48	62
40	254	50	58
29	356	78	—
95	101	48	50
96	137	46	—
97	158	44	48
98	208	40	46
98	259	38	44

電線A: 塩化ビニル絶縁ナイロン外装線 #20 ゲージ
電線B: シリコンゴム, ガラス, ポリエステル混合編組織 #20 ゲージ

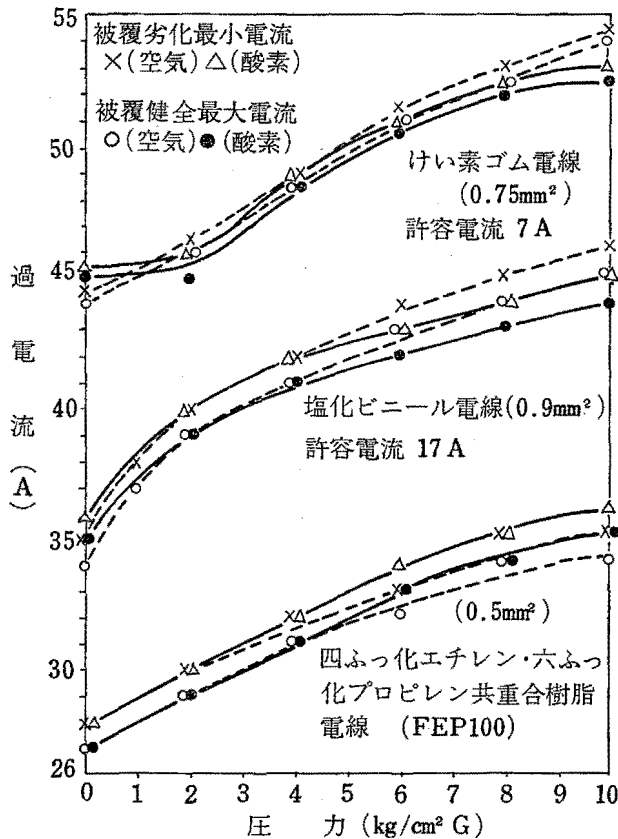
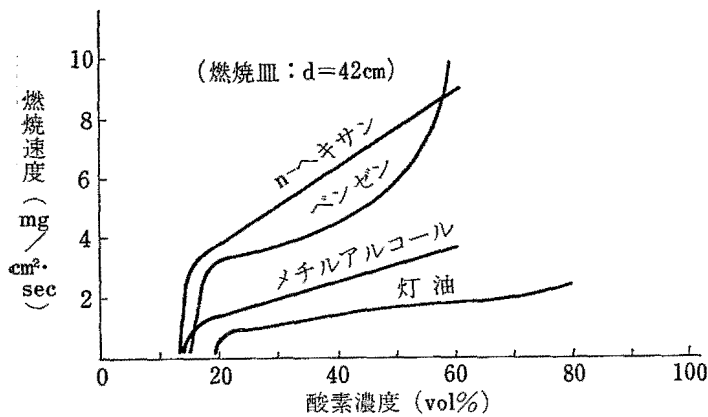


図 23 二、三の被覆電線の電流と被覆の劣化

最後に高圧ガス容器や配管のバルブを急にあげ密閉空間に高圧ガスが圧入されたときに生ずる断熱圧縮によるガス温度の上昇も、可燃物を発火温度まで高めるものである。この断熱圧縮によるガスの温度は次式により算出される⁵⁹⁾。

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\gamma-1/\gamma}$$

T_1 : ガスが圧縮される前の温度 (°K)

図 24 有機溶剤の燃焼速度と酸素濃度⁶⁰⁾

T_2 : ガスが圧縮された後の温度 ($^{\circ}\text{K}$)

P_1 : 圧縮前のガス圧力 (kg/cm^2)

P_2 : 圧縮後のガス圧力 (kg/cm^2)

r : ガス指数, 空気, 酸素とも 1.4

したがって圧縮前の条件を $T_1=15^{\circ}\text{C}$ (288°K), $P_1=1\text{ kg}/\text{cm}^2$ とすると, 圧縮後の P_2 と T_2 はつぎのようになる。

圧力 (kg/cm^2)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)
50	593
100	790
150	927

ただし, 実際のバルブ操作による断熱圧縮は, 圧縮時間の遅れなどにより上記の数値より低いものであるが, 過剰酸素中の固体や液体の発火熱源としては十分なものと考えられる。

4.3 発 火 後

4.3.1 火炎伝ば速度

ガスの火炎伝ば速度は空気との混合ガスと比較すると, 酸素中ではいじりく増大する。また, 圧力の増加も同じような効果をもっている。

液体の液面燃焼でもガスと同じ傾向がみられる。図

表 14 有機溶剤の加圧空気下の燃焼時間⁶¹⁾

圧 力 ($\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$)	燃 焼 時 間 (秒)		
	エチルアルコール	エチルエーテル	メチル・エチル・ケトン
0	47.5	38	83
1	36.5		62
2	30	28.5	51.5
3	26.5	24.5	39

24はその一例であり, このときベンゼンは高濃度酸素中でススの発生が急激に増したと報告されている。表14は 1ml の液体を直径

10cm の時計皿に入れ空気加圧下の燃焼時間を測定したもので, $3\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ では大気圧下の 1/2 前後燃焼時間が短くなっている。

さらに高い酸素中では目に見えない量の油も発火源が存在すると燃焼する。表15は $105.6\text{ kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の高圧酸素下の発火限界量を示したもので, 1 m^2 にわずか数g以下という少量の油も高圧酸素中では火炎を伝ばするものである。

つぎに固体の燃焼は, 一部の金属や炭素を除けば熱分解により発生した可燃性ガスの燃焼であるため, ガスと同じように火炎伝ば速度は過剰酸素の影響を受ける。ただし, 固体の熱分解条件は単純でないので, 火炎伝ば方向, 含水率, 過剰酸素中の不活性ガスの種類, 試験装置などの影響は無視できない²⁷⁾⁴¹⁾⁵²⁾⁶³⁾⁶⁴⁾。図25は綿混紡布の大気圧空気中における含水率による影響で乾燥しているときは湿ったときの約2倍の火炎伝ば速度を示している。また表16は固体試料を減圧酸素中に長時間放置したものと, しないものとの比較で試料により火炎伝ば機構の複雑さを表わしているものと思われる。

つぎに図26のような火炎伝ば方向と速度の関係では, 綿布の場合垂直下向, 水平, 垂直上向の各位置の

表 15 油脂の高圧酸素中 ($150.6\text{ kg}/\text{cm}^2$) の発火性⁶²⁾

種 類	赤外線分析による主な結合グループ	発火しない濃度* (mg/m^2)	発火する濃度 (mg/m^2)
エステル系切削油	C-H, C=O, C-O-C	3,760	3,760
炭化水素系切削油	CH-CH ₂ , CH ₃	75	150
アルコール, エステル系切削油	OH, CH, C=O, C-O-C	1,615	2,150
水溶性系塩	OH, CH, C=O, OH complexed	3,230	3,760
ヘキサデカン	—	1,615	2,150
エステル系圧縮機油	—	2,150	2,690
炭化水素系圧縮機油	—	162	323

* 配管内壁に均一に付着した場合の濃度

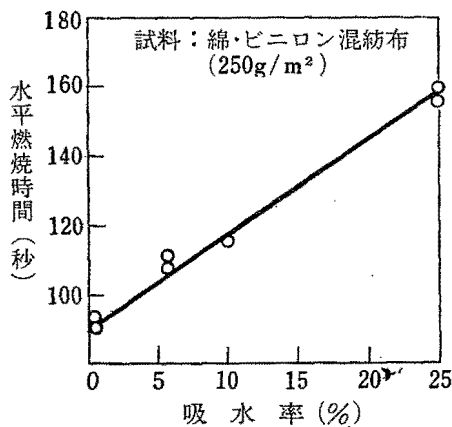


図 25 吸水率と燃焼時間⁶⁴⁾

表 16 酸素貯蔵と火炎伝ば速度¹⁾

物質名	火炎伝ば速度 (in/sec)		
	空气中	258mmHg 酸素	
		酸素中貯蔵前	同じく30日貯蔵後
天然ゴム	0.010	0.61	0.61
ブチルゴム	0.006	0.40	0.31
ネオプレン	不燃	0.32	0.25
シリコンゴム	不燃	0.14	0.14
プレキシングラス (ポリメタクリル酸メチル)	0.005	0.35	0.24
ポリエチレン	0.014	0.25	0.36
ポリスチレン	0.032	0.80	0.51
塩化ビニル	不燃	0.10	0.06
綿ワイシャツ布	自己消火	1.5	2.1
塗料 (3-M)	不燃	0.15	0.31
同上(Pratt & Lambert)	不燃	0.60	0.24
シリコングリース	不燃	0.92	—
洗浄用スポンジ	0.07	8.1	10
テフロン (ポリ四ふっ化エチレン)	不燃	不燃	不燃
ケル (ポリ三ふっ化塩化エチレン)	不燃	不燃	不燃
硝子綿	不燃	不燃	不燃

場合に、垂直下向の火炎伝ば速度を1とすれば、それぞれ約1.6倍、約11倍*に増加している。したがって固体では酸素指数の評価と同じように、火炎伝ば方向を考慮してその数値を評価しなければならない。

今までの結果は過剰酸素中の不活性ガスが窒素の場合

* 垂直向上は均一な火炎伝ばではなく周囲気体の対流による見かけの速度である。

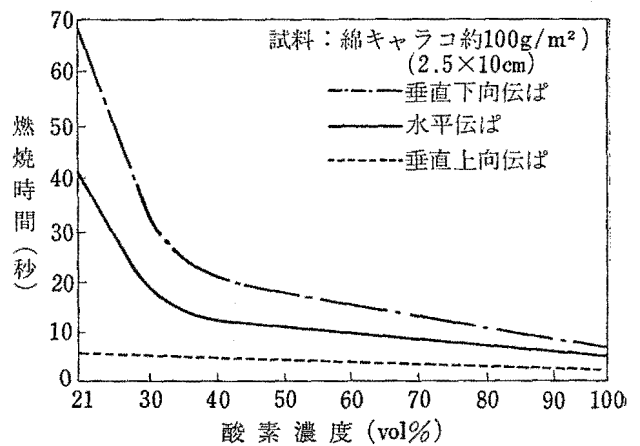


図 26 布の燃焼時間と大気圧酸素濃度の関係⁶⁴⁾

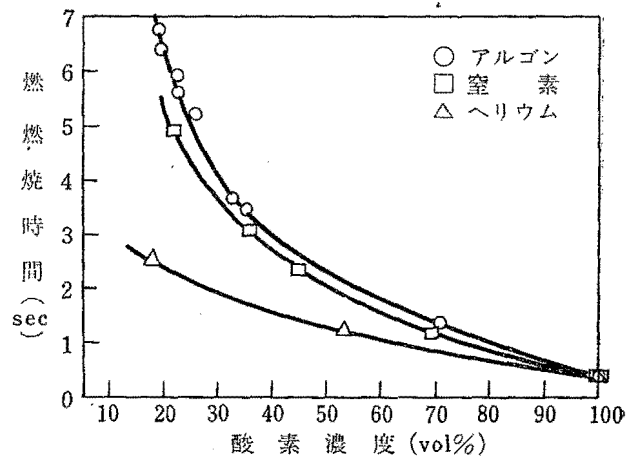


図 27 マグネシウムリボンの火炎伝ば速度と不活性ガスの影響⁶⁸⁾

合であるが、ヘリウムのように空気に対する比重や熱容量が小さく、熱伝導度の高いガスが混入されると、火炎伝ば速度は複雑な影響を受ける⁶⁷⁾。表17、図27にその一例を示したが、数 kg/cm²G 程度の加圧下での有機物はヘリウムの存在により、一般に発火しにくくなるが、発火後の火炎伝ば速度は増減が一定していないようである。

つぎに大気圧過剰酸素中の金属線の火炎伝ば速度を図28に示した。また空気加圧下におけるポリメタクリル酸メチル(厚さ1mm)の水平火炎伝ば速度を図29に示した。この場合空気5kg/cm²Gは、大気圧酸素100%と同一酸素分圧であるが、火炎伝ば速度は大気圧空気の約2倍程度しか上昇していない。アクリル板以外の数種の物質でも純酸素分圧に等しい空気加圧下の火炎伝ば速度増加率は同じような傾向を示している。一方、綿布の場合には図26のように100%酸素中では空

表 17 ろ紙, テリー布の各種雰囲気中の燃焼性 (水平燃焼)⁶⁷⁾

雰 囲 気	圧 力 kg/cm ² (絶対圧)	物 質 名					
		紙		テ リ ー 布		難 燃 テ リ ー 布	
		発火おくれ (秒)	火炎伝ば速度 (cm/sec)	発火おくれ (秒)	火炎伝ば速度 (cm/sec)	発火おくれ (秒)	火炎伝ば速度 (cm/sec)
21% O ₂ 79% N ₂	1.05	6.5	0.23	8.4	0.20	発火せず	
	2.11	6.0	0.28	6.6	0.61	"	
	3.16	7.2	0.28	—	—	"	
	4.22	6.0	0.35	4.8	1.17	"	
	5.27	4.8	0.30	4.9	0.89	5.0	0.03*
21% O ₂ 79% He	1.05	発火せず		—		—	
	2.11	"		—		—	
	3.16	"		—		—	
	4.22	"		—		—	
	5.27	18.0	0.48	18.0	0.40	発火せず	
31% O ₂ 69% N ₂	1.05	6.0	0.43	8.4	1.67	18.0**	**
	2.11	5.6	0.45	5.2	1.57	7.2	0.23
	1.05	17.0	0.76	22.5	1.27	発火せず	
	2.11	14.3	0.69	27.0	1.02	"	
	4.22	—		—		"	
31% O ₂ 34.5% N ₂ 34.5% He	5.27	—		—		**	0.05
	1.05	10.2	0.61	10.8	0.94	発火せず	
	2.11	11.1	0.67	10.2	1.70	"	
	3.16	—		—		9.0	0.38

* 瞬間発炎し, それから全長炎燃焼する。

** 発炎せずに全長無炎燃焼する。

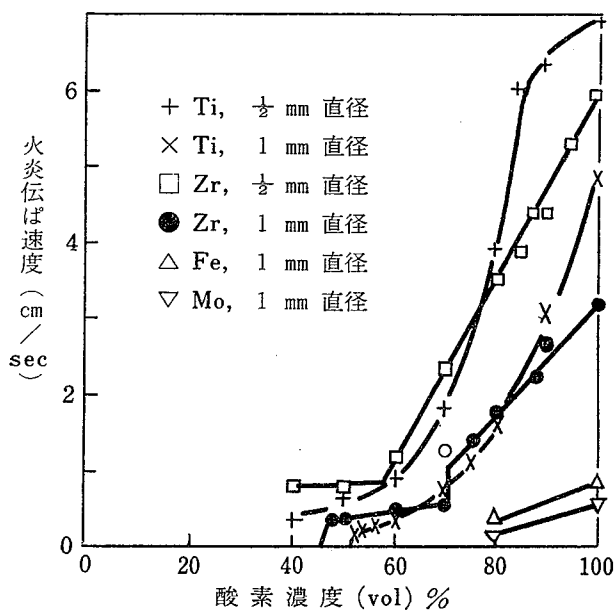
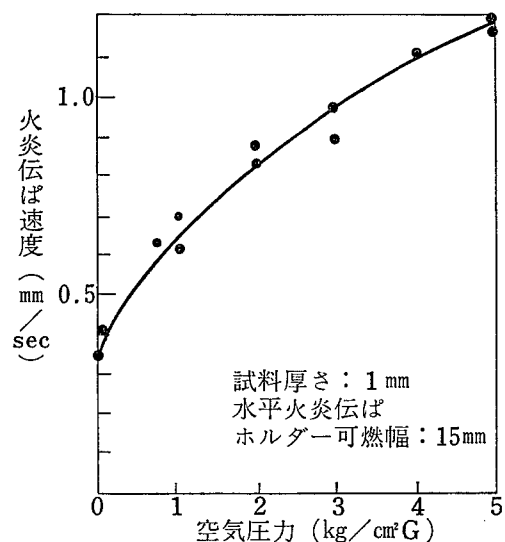
図 28 金属線の火炎伝ば速度と酸素濃度⁶⁸⁾図 29 ポリメタクリル酸メチルの火炎伝ば速度⁵²⁾

表 18 式の m, n の値⁴⁴⁾

物 質	伝ば方向	O ₂ -N ₂		O ₂ -He	
		m	n	m	n
ポリスチレン	水 平	0.76	2.28	0.80	1.52
ポリメタクリル 酸メチル	"	0.82	2.46	0.78	1.48
レーヨン布	45° 下	0.73	2.80		
ビニル電線	水 平	0.52	1.99		
ろ 紙	"	0.60	1.59		

気の約7倍に増加している。すなわち同一酸素分圧で比較すると、酸素濃度の高い方が、圧力を高くするよりも火炎伝ば速度ははるかに大きくなるのである。

この現象はつぎのプラスチックの表面火炎伝ば速度式と表18の実験例から証明されている。

$$v = Ap^m Co_2^n$$

v : 火炎伝ば速度 (cm/sec)

P : 圧力 (atm. abs.)

Co_2 : 酸素濃度

最後に酸素圧力の影響を表19に示したが、大気圧空气中で不燃性のポリ四ふっ化エチレンも、高圧酸素中ではよく燃焼することが示されている。なお、上記の各種物質の火炎伝ば速度は実験上の数値で、実際に燃えたときの数値でないことは酸素指数などと同じである。

表 19 酸素中における火炎伝ば速度⁵²⁾

品 名 () 厚さ(mm)	酸 素 圧 力 (kg/cm ² G)				
	0	1.5	3.0	4.5	6.0
ポリ四ふっ化エチレン (1.0)	0.33	0.74	1.06	1.39	1.56
同 上 (0.05)	6.7	12.5	14.3	16.7	18.2
綿 布	7.1	8.3	10.0	33.3	>50

(水平火炎伝ば, 単位: mm/sec)

4.3.2 燃焼圧力 (爆発圧力)

表 20 ろ紙の燃焼圧力と酸素圧力⁷¹⁾

初 圧 (P_i+1) kg/cm ² A	最 高 圧 力 (P_m+1) kg/cm ² A	圧 力 上 昇 比 (P_m+1/P_i+1)	最高圧力到達時間 (sec)	圧力上昇最大速度 (kg/cm ² ·sec)
2.0	3.5	1.75	4	0.5
3.9	11.0	2.9	5	2.8
6.0	24.0	4.0	5	5.0

一般に可燃性ガスと空気の混合ガスを、初圧が大気圧の密閉容器内で爆発させたときには、最大 10kg/cm²G の圧力を生ずる。しかし、酸素との混合ガスでは爆轟が起きやすくなり、最大圧力は数 10kg/cm²G にも達する。

固体も密閉容器内での燃焼のさいにはガス爆発と同じように、発生する燃焼熱によるガスの膨張や、酸化反応で生成した跡ガスにより圧力が上昇する⁶⁹⁾⁷⁰⁾⁷¹⁾。ことに過剰酸素中では条件により弱いガス爆発程度の圧力上昇を示す。図30、表20は高圧酸素中での濾紙燃焼の一例で図30中のA点は初圧、C点は最高圧力、ABは最高圧到達時間、EF/DEは圧力上昇最大速を意味する。

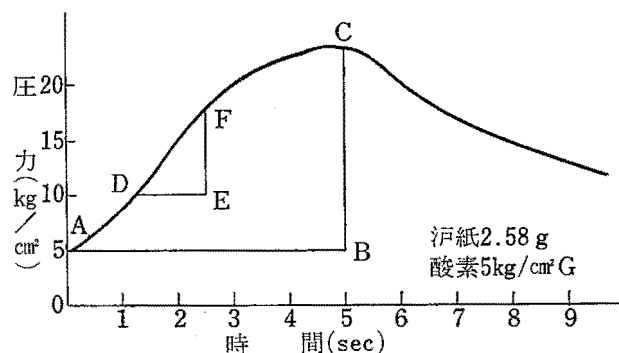
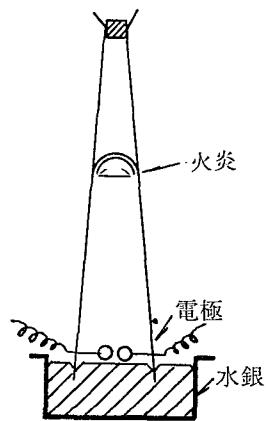


図 30 密閉容器内でろ紙を発火させたときの圧力上昇例⁷¹⁾

液体では高圧空気中の潤滑油やポンプ熱量計を用いるさいの高圧酸素中の重油の燃焼圧力上昇が報告されているが、試料皿内の重油や潤滑油の燃焼は比較のおだやかで初圧 30~60kg/cm²でも2倍の圧力上昇比しか示さない⁴⁸⁾⁷²⁾。しかし、スポンジや綿のように表面積の大きいものを詰めてポンプ熱量計で点火すると爆発事故を起こすことがあるが⁷³⁾⁷⁴⁾、この原因は上記の濾紙の燃焼圧力上昇からある程度推定することができる。

4.3.3 消 炎 距 離

図31のような円すい中空のガラス管内に爆発性混合ガスを入れ、円すい底部で点火すると上方へ火炎は伝

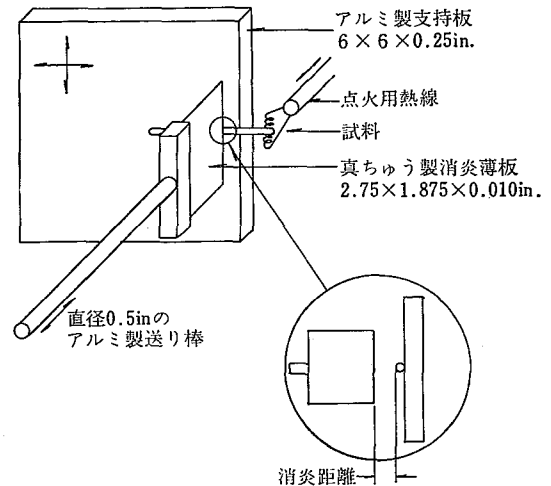
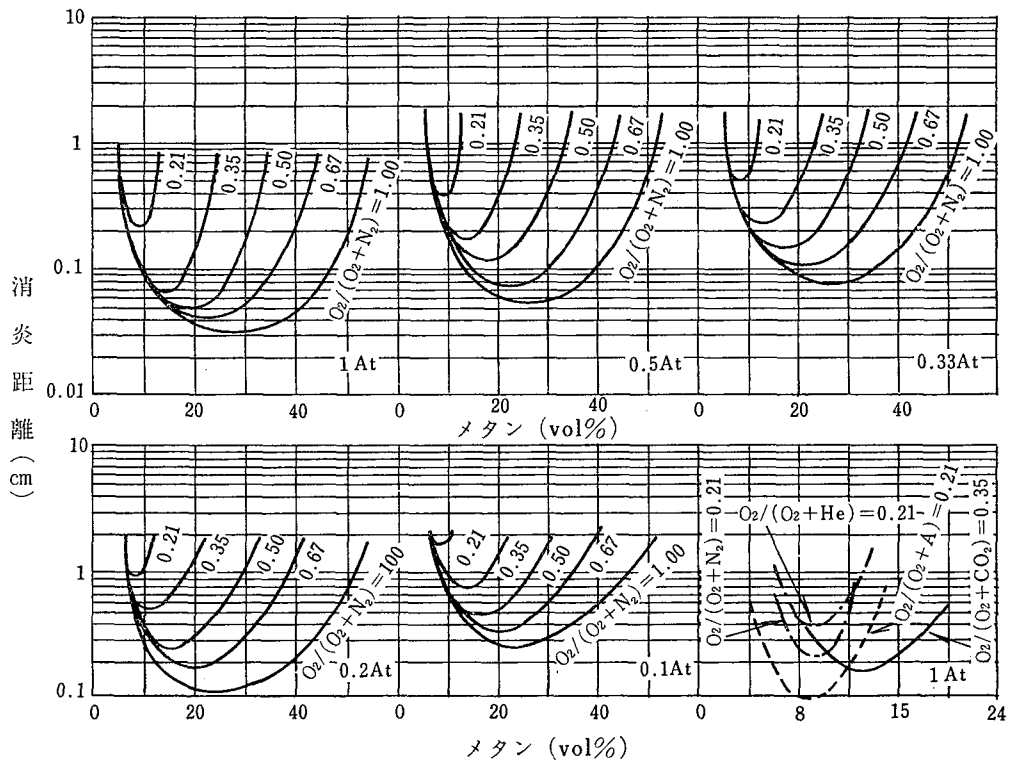
図 31 消炎距離測定装置⁷⁵⁾

ばするが、次第に管径がせばまるため、ある位置で火炎は消える。また、底部の電極の路離を次第にせばめてゆくと、ある距離以下ではもはやいかに大きなエネルギーを与えてもガラス管内の爆発混合ガスは発火しなくなる。前者を消炎直径、後者を消炎距離と呼び、その値は消炎直径の方がやや大きい、消炎機構は同じものと考えられている²⁹⁾³⁰⁾⁷⁵⁾。

この数値は可燃性ガスの発火エネルギーと強い相関があり、また火炎伝ば速度に逆比例することが知られている。表7にその一例を、図32に酸素濃度と不活性

ガスの影響をそれぞれ示した。

ガス以外ではプラスチックなどの薄いフィルム状固体について減圧酸素および大気圧以上の空気や酸素中で測定されている⁷⁷⁾⁷⁸⁾。前者の測定装置と一部の結果を図33, 34に、後者は図35と図36にそれぞれ示したが、大気圧酸素中で得られた数値は図37のように、酸素指数と相関があり、燃焼試験にも利用できるものと思われる。また、この原理を応用すれば、金属間の可

図 33 消炎距離測定装置⁷⁷⁾図 32 メタン・酸素・不活性ガス混合物の消炎距離³⁰⁾

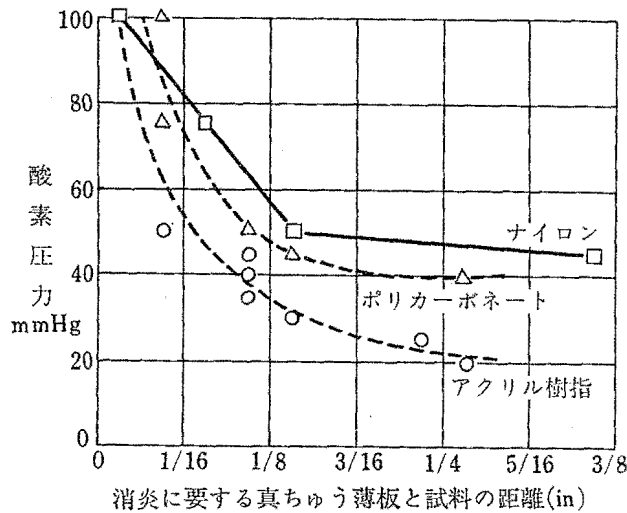


図 34 プラスチックの消炎距離と酸素圧力⁷⁷⁾

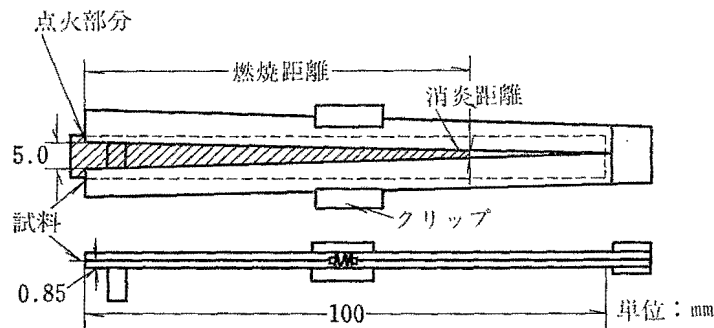


図 35 消炎距離測定装置⁷⁸⁾

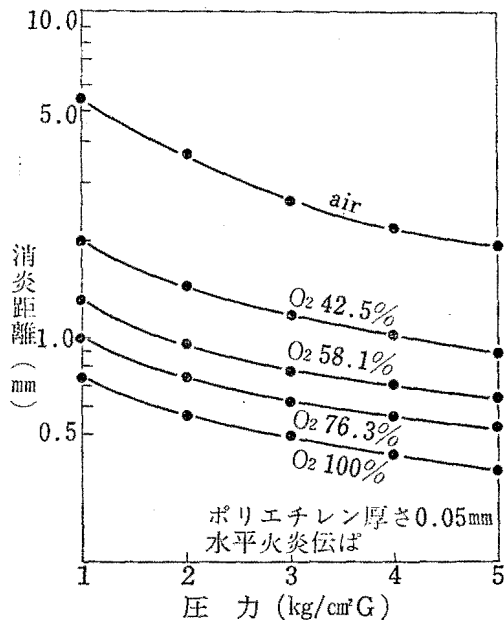


図 36 ポリエチレンの消炎距離と圧力の関係⁷⁸⁾

燃性パッキングの不燃化も可能と考えられる。

4.4 金属燃焼

鉄やアルミニウムなどの金属も、粉末状では空气中で可燃性である。しかし、一般に用いられている金属材料の形態では熱伝導率や熱容量が大きく、その一部を加熱しても温度の上昇は局部的であり、発火温度に達することはない。しかも発火温度も有機物と比較してかなり高いため、空气中では燃えない材料と考えられている。

ところが、金属の燃焼熱は有機物より大きく火炎温度が高いため、加熱された鉄線も過剰酸素中では激して燃え出す。とくに鉄の発火温度は、鉄の熔融温度より低く、さらに加熱により生ずる酸化鉄の熔融温度も鉄より低い。しかも酸化鉄の流動性が良いため、鉄は酸素中で燃焼切断が可能であり、切断面も平滑である。このような条件を満たさないステンレスやコンクリートさえも、鉄粉等を燃焼助剤として用いれば、熔融したうえ酸素で吹き飛ばすことにより切断が可能となる。したがって、酸素を用いる装置や配管内にかなりの発熱量をもつ有機物のような不純物が残存し、これが発火すると銅をはじめ、銅、ステンレスでも燃焼事故を起こす恐れがある⁷⁹⁾⁸⁰⁾。

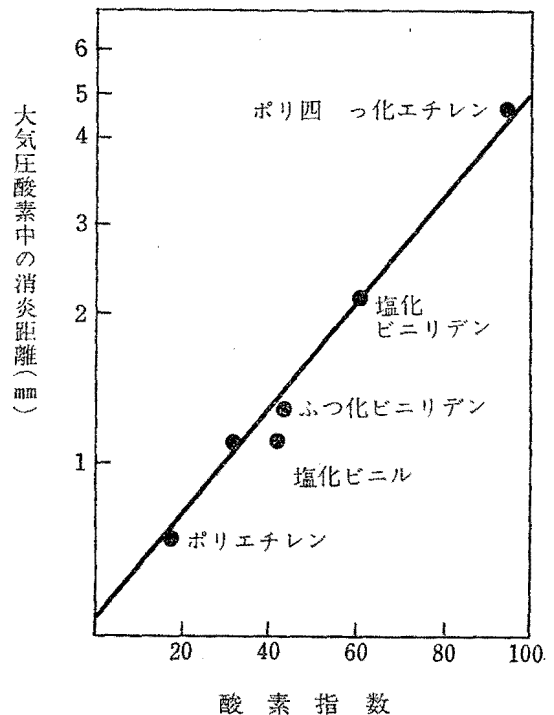
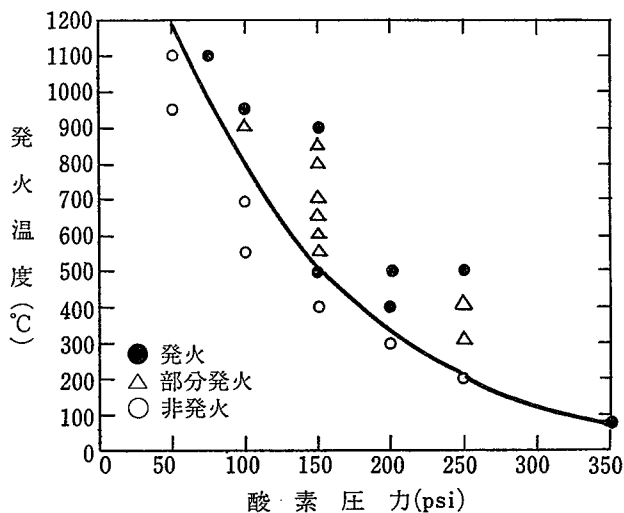


図 37 酸素指数と消炎距離

図 38 チタン棒の発火温度と酸素圧力⁸¹⁾

つぎに事例に示したようにチタニウムは図38のように他の金属と異なり、高圧酸素中で異常に低い発火温度をもっている。また、常温以下でも新しい破断面が高圧酸素に触れたり、高圧下で流動している40%以上の酸素を含むヘリウム混合ガス中でも自然発火することもある⁸¹⁾。したがって、高圧の過剰酸素と触れる恐れがある装置に用いることは避けねばならない。

4.5 特殊な燃焼

事例に示したように製鋼工場のランス用酸素ホースや、酸素-可燃性ガス吹管用の酸素ホースが、可燃性ガスの混入が考えられない状況下で突然爆発することがある。

この原因はつぎのような定性的実験から、酸素中でのゴムホースの燃焼と考えられる。実験はゴムホース内部に点火源を挿入し、加圧した酸素を流したままホース内面を発火させ、ホースの変化を観察した。まず点火するとホース内面に炎が生じ、これが酸素の噴出方向と反対方向へゆっくり延焼を続け、同時にホース噴出口から酸素とともに黒煙を放出した。そして酸素圧力、流速、ゴムホースの物理的条件などにより、ある時点でホースが破裂し、黒煙とともに火炎を噴出した。この現象は酸素中でゴムホース内面が燃えたため、多量のススおよび熱分解により生ずる可燃性ガスがホース内に蓄積し、同時にホース内面燃焼による肉厚の減少（耐圧力の低下）とがからみあい、ホースの破損と爆発を起こしたものと考えられる。

この現象に似た例は3.1.4の高圧酸素治療室火災にも認められている。この事故では高圧酸素治療室内火

災のさい同室は一部熱変形を示しただけで、視窓の破損はなかったが安全弁（一部溶損）から多量のススとガスが治療室を設置した室内へ噴出し、これが爆発したため、同室内窓ガラスは破壊され、同室内にあった可燃物の表面は異常に焦がされた。このような焦げは火炎伝ば速度の遅い、そして発熱量の高い粉じん爆発や、可燃性ガスの濃度が高いときのみに見られる現象である。したがって、この治療室設置室の爆発原因は、治療室内プラスチックの燃焼により生じたススおよび熱分解による可燃性ガスが、急激に設置室内に噴出され、爆発限界濃度以上に達したときに、なにかの点火源から引火したものと考えられる。

5 安全対策

過剰酸素による火災爆発事故を防ぐためには、大気圧空気と燃焼性状が異なることを正しく理解しなければならない。このため過剰酸素の危険性に関する教育、過剰酸素関係作業の職務規定の整備、まちがいが起きても事故と結びつかないような設備の安全化が必要である。以下、技術的な問題について解説する。

5.1 燃焼性試験

過剰酸素中で用いる物質は不燃性のものが望ましい。このような物質の燃えにくさの試験法には、素材の物理、化学的性質の一つとして求める実験室的な材料規格試験と、使用場所における火災に対する安全性を求める大規模な建材を対象としたような用途規格試験がある。過剰酸素中で用いる物質の試験は、実験技術上大きな制約を受けるため実際の火災条件を加味した大規模な試験方法はほとんど実施されていない。したがって実験室的な発火温度、火炎伝ば速度、酸素指数が主な試験法として一般に知られ、このうちの酸素指数は規格化されている。このほか消炎距離や燃焼圧力も実験室的試験方法として今後検討されてよいものであろう。

5.2 装置などの清掃

酸素や高圧空気用の配管、バルブおよび各種装置内が、切削油や潤滑油で汚れていたり、さびや切削くずが残存していると、それらが過剰酸素中で可燃物となるばかりでなく、金属粉じんは摩擦による赤熱化や静電気火花の発生源となることが知られている。

とくに高圧酸素下の油脂の発火濃度は表15に示したように、目に見えないわずかな量でも危険で、各種装置、配管類内は十分清掃しなければならない。たとえば液化酸素を支燃性ガスとして用いるロケットの酸素配管系の洗浄作業はつぎのように厳重である。

「配管のひとつひとつのグリースを落とし、蒸留水で水洗し、配管の組立てをすましてから装置全体の乾燥仕上げを行なう。ポンプ、バルブ、継手など必要とあれば分解し、金属表面に紫外線を当てて調べたり、ろ紙を金属上にかぶせて調べたりする。このほか、装置内にフィルターを入れ清浄さを調べる。」⁸²⁾

このような洗浄作業はつぎのような工程で行なわれるが、ここではその概要を紹介するので、6の12の文献を参照されたい。

1. 洗浄剤の選定
2. 油脂、金属くず、有機物くずの洗浄
3. 洗浄剤の除去
4. 清浄部品の検査
5. 清浄部品の保存

5.2.1 洗 浄 剤

洗浄剤は揮発性であらゆる有機物の除去が可能であり、残渣が残らず、毒性も低く、不燃性であることが望ましい。また、配管等の材質に変化を与えることなく、安価でなければならない。有機溶剤は酸素中では四塩化炭素を除き可燃性で、しかも毒性が強いが、有機物の除去能力や揮発性に勝るので塩素を含んだ四塩化炭素、トリクロルエチレンなどが一般に用いられている。

使用した有機溶剤は窒素の通気で蒸発させ、残留蒸気のないことを分析で確認する。このような操作を省略すると、事例に示したような爆発や、残留四塩化炭素が酸素-アセチレン炎中でホスゲンを生じ、中毒患者を出すことになる。また、これらの溶剤の許容濃度は四塩化炭素で 10ppm、トリクロルエチレンで 100ppm とかなり低いので、取扱いには十分注意しなければならない。

5.2.2 洗浄法と検査

小型部品類は複雑な形状のものでも、洗いむらがなく、作業者も溶剤蒸気の吸入や溶剤との接触の少ない超音波洗浄器の使用が望ましい。単純な形状のもので、その量が少なければ適当な保護手袋と呼吸保護具を着用し、通風の良い所でブラシなどを用い洗浄して

もよい。

大型のものはつぎのような方法のうち、適当なものを選択する。

- (1) スプレーで洗浄剤を材料表面に吹きつける方法。
- (2) 大きな容器の底に溶剤を入れ加熱し、その蒸気で洗浄する方法で、このような装置は市販されている。
- (3) タンクのようなとくに大型のものは、蒸気発生装置から溶剤を蒸発させ、これを洗浄しようとするタンクへ導入する方法。

洗浄後の検査は、清浄な紙で材料や容器の表面各所をぬぐい、この紙についた汚れを紫外線で調べる。ただし紫外線は切削油やグリースに対し蛍光を起こさせるが、動植物性油脂には無効である。このほか、洗浄に用いた溶剤を蒸留してその残渣を調べる方法もある。

5.2.3 有機溶剤の分析

洗浄に用いた有機溶剤が残留していると、火災や中毒の原因となるため、窒素または油分を含まない空気で十分パージし、その結果を分析計器により確認することが必要である。これには微量のハロゲンを検知するハロゲンリークディテクターが便利である。溶剤がハロゲンを含まない有機溶剤であったりディテクターがないときにはガス干渉計（ガス室有効長さ 100mm 以上）を用いればよい。この計器はガスや蒸気の屈折率を空気と比較するもので、多くの有機溶剤の屈折率が空気よりはるかに大きく、かつ、種類による数値差があまりないため、溶剤蒸気の微量を測定できるものである⁸³⁾。空気パージのときにガス室有効長さ 200mm のものを用いれば空気中の0.01%までの溶剤蒸気（四塩化炭素、トリクロルエチレンなど）の測定が可能である。また窒素パージの場合には窒素 100% の屈折率が上記溶剤蒸気の屈折率の0.25%に相当するため、測定値から0.25%を差し引けばよい。

5.3 電 気 機 器

過剰酸素火災原因の多くはタバコの火や溶接火花および衝撃火花などで占められているが、このほかにも種々の原因があり、電気機器もその一つで人工環境気を用いる装置内に設置したものが過熱したり、火花を発生して、これが絶縁物や近くの可燃物を発火させた例などがある。このような火災を防ぐため、装置内で

使用する電気機器は使用場所の雰囲気中の酸素濃度による燃焼危険性に対応して、温度上昇や絶縁物の燃焼性などに十分な安全性もった構造でなければならない。

一方、過剰酸素中に特定の可燃性ガスが混入したり、高圧可燃性ガス中に酸素の混入が予想される化学プラント内などで用いる電気機器は前記の燃焼危険性がなく、かつ、使用雰囲気中の最高圧力、最高酸素濃度下で、いかなる割合のガス混合物に対してもガス爆発の発火源とならないような防爆性をもったものでなければならない。現在市販されている防爆構造の電気機器の大部分は、大気圧下の空気-可燃性ガス混合物に対するガス爆発防止用で、これを過剰酸素雰囲気または高圧可燃性ガス内のガス爆発防止に用いることは危険である。

なお、この項については電気研究部で研究が進められており¹²⁾⁵⁸⁾⁸⁴⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾、近く詳細な内容が報告されることを付記する。

5.4 酸素分析

過剰酸素の分析と警報は火災防止上重要な対策の一つである。酸素の分析計器は一般に大気圧ガスを対象としており、高圧の場合には大気圧まで落として測定している例がほとんどである。測定現場へ携帯できるおもな酸素分析機器の分析原理と一般的な名称は表21のようである。

表 21 酸素分析機器の名称と原理

名 称	原 理
ポーラログラフ式 ガルバニー電池式 ベックマンD-2型 ガス干渉計 オルザット簡易型 検 知 管 安 全 灯	酸素の復極作用 常磁性 ガス屈折率 化学薬品溶液の酸素吸収 化学薬品の変色 燃焼 (炎の長さ変化)

これらの分析計器を用いて酸素を分析する際には、酸素が空気より重いいため低い所に停留していることに注意し、試料ガスを採取しなければならない。また、分析計器の精度を定期的、または使用ごとにチェックすることも必要である。なお、空気分離工場では、酸素の漏れや放出による濃度を自動的に測定し、一定濃度（たとえば25%）以上になると警報を発する装置の

設置が望ましい。このほか、分析計器の選択と使用方法については文献⁸⁷⁾を参照されたい。

5.5 そ の 他

5.5.1 消 火

高圧酸素の流れている酸素配管やゴムホースが燃焼したときは、バルブを止め酸素の供給を停止すればただちに消火することができる。しかし、開放された大気圧の過剰酸素中で発火した衣服の消火は、火炎伝ば速度が速いためなかなか困難である。むしろ、酸素のもれ防止、酸素の警報、難燃衣の着用などの対策によりこの種の事故を予防すべきであろう。

表 22 消火用ハロゲン化炭化水素の酸素中における燃焼性¹⁾

名 称	燃 焼 性
四塩化炭素 (CCl ₄)	可燃 可燃, 分解する 可燃
臭化メチル (CH ₃ Br)	
クロロブロメタン (CH ₂ BrCl)	
ジブロモジフロメタン (CBrF ₂)	不燃(酸素14~95%)
ブロモクロジフロメタン (CBr ₂ ClF ₂)	
ブロモトリフロメタン (CF ₃ Br)	不燃(酸素12~98%)

つぎに再圧室や高圧酸素治療室のように、過剰酸素雰囲気内部に人間が入る場合には、火災感知や消火の設備が必要である。これには従来の大気圧空気下の消火設備のたんなる転用では十分な消火能力を期待することはできない。それは可燃物の火炎伝ば速度が非常に速く、密閉容器内では圧力上昇を生じたり、表22のように臭化メチルやジブロモジフロメタンなどが酸素中で可燃性となることが知られているからである。なお、この項については、自治省消防研究所の中久喜厚氏のもとで研究がまとめられているので、ここでは概要の紹介にとどめ、詳細については文献¹⁾⁴⁴⁾⁸⁸⁾⁸⁹⁾⁹⁰⁾を参照されたい。

まず消火剤としては、毒性のない水が現在のところ最も適したものと考えられている。したがって、高圧酸素治療室などの内部には固定した水スプレーノズルと、移動可能な消火ホースを設けるべきである。ただし、高圧下ではガス密度が高いため、水の散布範囲や水滴の大きさが大気圧空気下と異なる点に注意しなければならない。そして酸素中では発火した衣服の炎は2秒以内に放水が始まり、5秒以内に鎮火することが

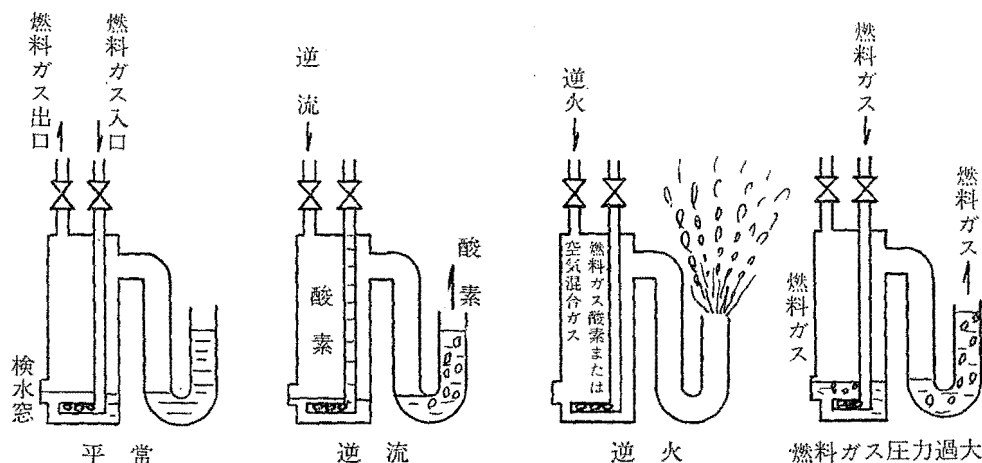


図 39 水封式安全器とその機能

必要とされている⁹¹⁾。

一方、空気分離装置を設置した室内には、酸素警報器を設けるとともに、人の足が触れただけでただちに撒水する消火設備を設けることが望ましい²⁷⁾。

5.5.2 酸素酸化プロセス

気相酸素酸化は、酸素や可燃性ガス蒸気の逆流、流量および流速を常時チェックしてガス爆発を防止する。液相の場合には2.1で述べたように爆発性の過酸化物の生成を伴なうので、その熱安定性などを調べ、反応温度の制御に注意する。また、気相部の容積はなるべく小さくし、生成した過酸化物が付着しないよう、たえず反応液で洗うことが必要である。反応装置は万一爆発しても、被害を最小にとどめるため、爆発圧に耐える構造とするか、破裂板や爆発防護壁を設けることが望ましい⁹²⁾。

このほか2.1で触れたが、酸素の水や有機溶剤に対する溶解度が窒素より高いため、化学プロセスの場合原料や製品中に溶解した空気から発生する過剰酸素による爆発性混合ガスの生成に注意しなければならない。

5.5.3 酸素の逆流防止

酸素-可燃性ガスを火口付近で混合し、火口先端で高温の炎を作る吹管は、使用中に故障などのため圧力の高い酸素が可燃性ガス側に逆流して爆発事故を生ずる恐れがある。とくに可燃性ガスの圧力が $0.07 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 未満のような酸素との圧力差の大きい場合には、その危険性が高くなるため、図39のような水封式安全器を用いなければならない。図から理解できるように、逆流酸素を大気に放出する逆流防止器であり、吹管以外にも化学工場では支燃性ガスと可燃性ガスの混合防止に利用されている。

このほか高圧ガス容器の元栓に逆流防止弁を設け、他のガスの混入や空気の吸入による爆発、汚染を防ぐくふうも知られている。

5.5.4 ピンインデックス

高圧容器入りの水素と酸素が今世紀の初期に実用化されたが、容器の混用による爆発事故がヨーロッパで

表 23 ボンベの塗色

ガス名	色
酸素	黒
水素	赤
液化炭酸ガス	緑
液化アンモニア	白
液化塩素	黄
アセチレン	かっ色
その他	ねずみ

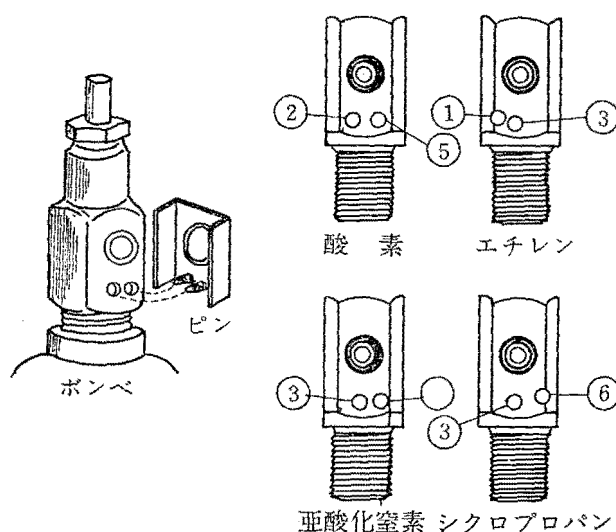


図 40 ピンインデックス⁹⁴⁾

ひん発した⁹³⁾。このため酸素容器の口金のネジは右、水素容器は左ネジとして事故の防止をはかった。その後容器肩部の塗装の色による区分も表23のように実施されているが、高圧ガス、液化ガス容器は90種に達しているため、2種のネジや7色の色分けのみではガスの混用を防止できない。そこでアメリカでは図40のような真空管の足と同じピンインデックスを実施し、麻醉機器に対しガス容器のまちがった取付けを防止する

ことにより事故を予防している⁹⁴⁾。

事故防止のため、このような材料や機械に対しまちがった使い方ができないようなフルプルーフ化をはじめ、事故が生じても危険が起こらないフェイルセーフ化および防火対策として可燃物の代りに火災危険のまったくない不燃物を採用するような本質的な安全化の促進が必要であろう。

6 安全基準, 安全指針

1. 日本化学会編, “酸素”, 防災指針第Ⅳ集, 丸善, (1968).
2. “Gaseous Oxygen,” National Safety Council Data Sheet No. 472.
3. “Oxygen Lances” 同上 No. 360.
4. “Oxygen (Liquid)” 同上 No. 283.
5. “Oxygen” Compressed Gas Association Pamphlet G-4.
6. “Welding and Cutting.” (Oxygen-Fuel Gas Systems) NFPA No. 51.
7. “Standard Nonflammable Medical Gas Systems.” NFPA No. 565.
8. “Standard for Bulk Oxygen Systems” NFPA No. 566.
9. “Inhalation Therapy.” NFPA No. 56 B.
10. “Tentative Standard for Hyperbaric Facilities.” NFPA No. 56 D-T-1968.
11. “Fire Hazards in Oxygen-Enriched Atmospheres.” NFPA No. 53 M.
12. “Equipment Cleaned for Oxygen Service.” Compressed Gas Association Pamphlet G-4.1.
13. “高気圧酸素治療の安全基準” 日本高気圧環境医学会.
14. “電気配線・電気機器の安全対策に関する暫定的勧告” 日本高気圧環境医学会安全対策委員会.

引用文献

- 1) NFPA : No. 53 M “Fire Hazards in Oxygen-Enriched Atmospheres”, (1969).
- 2) 日本化学会 : “化学便覧”, 丸善, (1966).
- 3) 日本化学会編 : “エチルエーテル”, 防災指針第Ⅰ集, 丸善, (1963).
- 4) 人間工学ハンドブック編集委員会編 : “人間工学ハンドブック”, 金原出版, (1966).
- 5) M. Lamy, M. Hanquet : “Hyperbaric Oxygen Therapy”, Acta Anaesthesiologica Belgica, 19, No. 1, (1968).
- 6) 金上晴夫 : “酸素療法について”, 日本胸部臨床, 27, No. 5, (1968).
- 7) J. B. MacInnis : “The Medical Aspects of Living in Under-Ocean Environments”, Under-Ocean Technology, Papers Presented at 54th Annual Meeting, (1967)
- 8) R. Perrimond-Trouchet : “Influence De La Valeur De La Pression Partielle De L'Oxygène Sur La Germination Pendant L'Exposition Et Après Le Retour À L'Air Atmosphérique” Clinical Application of Hyperbaric Oxygen, p. 291, Elsevier Publishing Company, (1964)
- 9) フリードリッヒ・クルップ : “製鉄産業における酸素—特に LD 製鋼における酸素の用法—”, 高圧ガス協会誌, 25, No. 1, (1961)
- 10) 藤沢志郎, 木下梓 : “酸素工業の現況と展望”, 化学経済, 4月号, (1971)
- 11) J. Kilmartin : “Two Liquid Oxygen Explosions, Seismic Survey Vessel, Port Welshpool, Victoria”, Fire Journal, March, (1971)
- 12) 田中, 駒宮 : “高気圧治療設備実態調査報告書”, 労働省産業安全研究所技術資料, RIIS-TN-70-1, (1970)
- 13) ノーザンエコー紙 : (1956, 12, 12)
- 14) J. B. Gayle : “Fire Incident in an Oxygen Cloud”, Fire Journal, Jan, (1971)
- 15) ノーマン・ポルマー : “原子力潜水艦”, 朝日新聞社, (1964)
- 16) 東京消防庁 : “高圧酸素治療室の火災概要”, 近代消防, No. 73, (1969)

- 17) 法貴慶一, 増田閃一: “高気圧環境下における過電流による銅線の溶断, 着火について”, 医科器械学雑誌, 42, No. 7, (1972)
- 18) Y. Ito, H. Horikawa and K. Ichiyonagi: “Fires and Explosions with Compressed Gases”, Brit J. Anaesth, 37, 140, (1965)
- 19) C. W. Walter: “Fire in an Oxygen-Powered Respirator”, JAMA, 197, No. 1, (1966)
- 20) J. V. Harter: “Fire at High Pressure” C. J. Lambertsen/Editor 「Underwater Physiology」 The Williams & Wilkins Company, (1967)
- 21) 丸の内消防署: “国鉄新東海道本線ずい道工事現場の火災”, 東京消防, 51, No. 3, (1972)
- 22) “熊谷市における酸素ガス容器破裂事故調査報告書の要旨”, 高圧ガス保安協会報, No. 86, (1971)
- 23) L. G. Matthews: “Investigation of Oxygen Cylinder Explosion” Distributor Safety Seminar.
- 24) “Hospital Operating Room Explosion”, NFPA Quarterly, Jan, (1964)
- 25) “アクアラング用容器(圧縮空気)の破裂事故報告”, 高圧ガス保安協会報, No. 69, (1970)
- 26) 防火指針, No. 15, “プラント運転の防火・防爆指針”, 日本損害保険協会, (1971)
- 27) “酸素安全対策参考資料”, 日本鉄鋼連盟, (1962)
- 28) 原田光: “ドルトムントにおける空気分離装置の爆発事故とその教訓”, 安全工学, 2, No. 3, (1963)
- 29) 秋田一雄: “最小発火エネルギーと消炎距離”, 安全工学, 7, No. 4, (1968)
- 30) B. Lewis, G. Von Elbe: “Combustion, Flames and Explosions of Gases” Academic Press, (1961)
- 31) M. G. Zabetakis: “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, U. S. Bureau of Mines, Bull 627, (1965)
- 32) 内藤道夫, 松田東栄: “粉じん爆発の危険性とその防止対策”, 産業安全研究所技術資料, RIIS-TN-69-1, (1969)
- 33) 足田 強, 秋田一雄: “燃焼概論”, コロナ社, (1971)
- 34) C. P. Fenimore, F. J. Martin: “Flammability of Polymers”, Combustion and Flame, 10, 135, (1966)
- 35) J. L. Isaacs: “The Oxygen Index Flammability Test”, Fire and Flammability, 1, 36, (1970)
- 36) 駒宮: “プラスチックフィルム燃焼試験”, 安全工学, 2, No. 4, (1963)
- 37) 北川徹三, 渡辺博正: “トリクロルエチレンの爆発危険性”, 安全工学, 6, No. 4, (1967)
- 38) I. Fells, T. Lowes: “Spark Ignition of Cyclopropane-Oxygen Mixture”, Combustion and Flame, 11, 430, (1967)
- 39) M. Jacobson, J. Nagy and A. R. Cooper: “Explosibility of Dust used in the Plastics Industry”, U. S. Bureau of Mines, R. I. No. 5971, (1962)
- 40) I. Hartmann, M. Jacobson and R. P. Williams: “Laboratory Explosibility Study of American Coals”, U. S. Bureau of Mines, R. I. 5052, (1954)
- 41) J. M. Kuchta, E. L. Litchfield and A. L. Furno: “Flammability of Materials in Hyperbaric Atmospheres”, U. S. Bureau of Mines, F. R. 4016, (1967)
- 42) R. J. Plano: “Tests Evaluate Fire Hazard of Static Sparks”, The Modern Hospital, 95, September, (1960)
- 43) P. G. Guest: “Oily Fibers May Increase Oxygen Tent Fire Hazard”, The Modern Hospital, 104, May (1965)
- 44) 中久喜厚: “高圧, 高濃度酸素室の火災と安全対策”, 安全工学, 11, No. 2 (1972)
- 45) 橋口幸雄, 小河原徳治: 日本化学会第18回年会講演要旨集 (1965)
- 46) R. W. Van Dolah, M. G. Zabetakis, D. S. Burgess and G. S. Scott: “Review of Fire and Explosion Hazards of Flight Vehicle Combustibles”, U. S. Bureau of Mines, I. C. 8137.
- 47) 橋口幸雄, 小河原徳治, 浦野洋吉, 岩阪雅二: “高圧空気系の潤滑油による爆発危険性について” 高圧ガス, 9, No. 4, (1972)
- 48) 茂庭喜弘, 本間吉治: “潤滑油の耐燃性”, 潤滑, 16, No. 5, (1971)
- 49) 長谷川和俊, 北川徹三, 行平安男, 城野政道, 田中保夫: “カルシウムシリコン粉じん爆発に関する研究(第2報)”, 安全工学, 8, No. 2, (1969)
- 50) 北川徹三, 長谷川和俊: “酸素中におけるガスケット材料の発火危険性”, 安全工学, 5, No. 1, (1966)
- 51) 本間吉治, 中岡 東: “酸素中における有機材料の発火温度”, 安全工学, 11, No. 3, (1972)
- 52) 駒宮: “過剰酸素中における固体の発火温度と火炎伝ば速度”, 安全工学研究発表会要旨集, (1971)
- 53) M. Guter: “Ignition in High Pressure Oxygen”, AD 648612, First Issued, 1950
- 54) 駒宮, 森崎, 琴寄: “ポリ四ふっ化エチレンの高圧下における発火温度”, 安全工学研究発表会要旨集, (1972)
- 55) 水津寛一, 安田武夫: “ガス切断に関する二, 三の実験(第3報)”, 溶接学会誌, 29, No. 7, (1960)
- 56) M. D. Hersy: “A Study of the Oxygen-Oil Explosion Hazard”, Jour. Am. Soc. Naval Eng, 36, 231, (1924)
- 57) H. A. Klein: “The Effects of Cabin Atmospheres on Combustion of Some Flammable Aircraft Materials” WADC, TR 59-456, (1960)
- 58) 田中隆二, 菅原宣義: “高気圧空気または酸素雰囲気中における絶縁電線の過電流発火危険性”, 電気学会全国大会要旨集, (1971)
- 59) 成田善雄, 伊藤 博: “断熱圧縮による高圧酸素ガスの災害と防止対策”, 安全工学, 6, No. 4,

- (1967)
- 60) 橘 房夫, 稲垣 実, 山下邦博: “燃焼現象に及ぼす周囲の酸素濃度の影響について”, 火災学会春季講演集, (1966)
- 61) H. L. Turner: “Fire Behavior and Protection in Hyperbaric Chambers”, Fire Technology, 1, No. 4, (1965)
- 62) R. A. Walde: “The Relationship of the Chemical Structure of Cutting oils to Their Oxygen Compatibility”, C. E. P, Safety in Air and Ammonia Plant, 7, (1965)
- 63) 疋田 強, 米田罔昭: “酸素中の固体燃焼について”, 安全工学研究発表会要旨集, (1970)
- 64) 駒宮: “布の燃焼性”, 火災, 12, No. 2, (1962)
- 65) A. Nakakuki: “Flame Spread Rates of Solid Combustibles in Compressed and Oxygen-Enriched Atmospheres”, Fire & Flammability, 3, April, (1972)
- 66) C. Huggett, G. Von Elbe and W. Haggerty: “The Combustibility of Materials in Oxygen-Helium and Oxygen-Nitrogen Atmospheres”, SAM-TR-66-85, (1966)
- 67) J. E. Johnson, F. J. Woods: “Flammability of Materials in Abnormal Atmospheres”, U. S. Naval Research Laboratory, Memorandum, (1965)
- 68) G. H. Markstein: “Combustion of Metals” AI-AA Journal, 1, No. 3, (1963)
- 69) Von H. Peters: “Untersuchungen über Drucksteigerungen bei schnellen Verbrennungen im geschlossenen Raum”.
- 70) B. P. Botteri: “Fire Protection for Oxygen-Enriched-Atmosphere Applications” Fire Journal, Jan, (1968)
- 71) 駒宮: “高圧酸素下におけるセルロースの燃焼について”, 安全工学国内シンポジウム予稿集, (1970)
- 72) 佐々木正治: “重油の発熱量測定について”, 石油学会誌, 5, No. 3, (1962)
- 73) 同上: “カロリメータうら, おもて”, 計量管理, 15, No. 2, (1966)
- 74) “Case Histories of Accidents in the Chemical Industry”, 1, No. 395, Manufacturing Chemists Association, (1962)
- 75) 疋田 強: “爆発”, コロナ社, (1965)
- 76) 秋田一雄: “細隙による Flame quenching の理論”, 災害科学研究会, (1970)
- 77) R. L. Durfee, J. M. Spurlock: “Quenching and Extinction of Burning Solids in Oxygen Enriched Atmospheres” Contract No. NAS 9-8470, Atlantic Research Corporation, (1969)
- 78) 駒宮: “固体の消炎距離”, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-20-1, (1971)
- 79) 植田 勇: “炎切断の理論と応用(I)”, 溶接界, 4, No. 9, (1952)
- 80) 北川徹三: “高圧酸素ガス配管の燃焼事故とその原因”, 安全工学, 5, No. 4, (1966)
- 81) F. E. Littman, F. M. Church and E. M. Kinderman: “A Study of Metal Ignitions (I) The Spontaneous Ignition of Titanium”, J. Less-Common Metals, 3, 367, (1961)
- 82) カイダン: “アメリカの宇宙基地”, 朝日新聞社, (1960)
- 83) 磯部 孝, 辻 二郎, 大島秀男, 難波 進: “ガス物理分析法”, 日刊工業新聞社, (1956)
- 84) 田中隆二, 菅原宣義, 落合貞正, 杉淵洋行: “加圧 N_2-O_2 ガス中における絶縁電線の過電流による劣化”, 電気学会全国大会要旨集, (1972)
- 85) 田中隆二, 菅原宣義: “人工環境下における電気設備の安全化に関する研究(第1報)”, 産業安全研究所研究報告, RIIS-RR-19-6, (1971)
- 86) 田中隆二, 菅原宣義: “低圧回路開閉火花による人工環境下の固体着火—過剰酸素の場合—”, 安全工学国内シンポジウム予稿集, (1972)
- 87) 山口 裕: “気中酸素濃度の測定法”, 安全工学, 6, No. 1, No. 2, (1967)
- 88) L. A. Eggleston: “Fire Detection in Hyperbaric Chambers”, Fire Technology, Feb, (1971)
- 89) A. Nakakuki: “Extinction of Fires in Hyperbaric Chambers”, Fire Technology.
- 90) 中久喜厚, 高橋正一: “高圧, 高濃度酸素室内の火災の水噴霧による消火”, 消防研究所報告, 35号, (1972)
- 91) D. M. Denison et al: “Problem of Fire in Oxygen-rich Surroundings” Nature, 218, No. 22, (1968)
- 92) 日本化学会編: “実験化学講座, 17 巻”, 丸善, (1957)
- 93) Dr. Langhans: “思いがけぬ爆発について”, 望月昌記, 災害科学研究会爆発部会, (1956)
- 94) CGA 編: “Handbook of Compressed gases”, Reinhold, (1966)

産業安全研究所安全資料 RIIS-SD-72-1

昭和48年6月30日

発 行 労働省産業安全研究所

〒108 東京都港区芝5丁目35番1号

電 話 (03) 453-8441 (代)

印刷所 新日本印刷株式会社
