

## 高圧酸素供給における安全技術の確立 —有機系ガスケットの発火特性把握—

### Experimental Studies on the Flammability of Materials in the Pressurized Oxygen Atmospheres

土屋 茂\*

TSUCHIYA Shigeru

本報では酸素ガスの危険性を確認するため、擬試験装置を製作し、高圧酸素中で急速にバルブを開いた際の有機材料の発火特性を調べ、事故の原因のいくつかについて考察した。バルブ開時間を変えて発火頻度を測定した結果では、3秒以上かけてバルブを開けると発火を低減出来ることが分かった。また、バルブ2次側配管に事前に圧力を充填しておくことにより、発火が大きく低減出来、供給設備等で急激な圧力上昇が避けられない場合の対応策として有効であることが判った。さらに、配管内に有機材料の異物を混入した際には発火頻度が大きく上昇した。これより、酸素ガス設備において発火事故を防ぐためには、異物を取り除き清浄にしておくことが重要であることが確認できた。これらの試験データより、高圧酸素ガス設備や操作の改善を目指している。

Fire accidents have not cease yet, also in the oxygen supply equipments, so various ignition tests data have been systematically accumulated to prevent fires and to improve those systems and operations. In this report, general causes of the ignitions and fires in the oxygen atmospheres were summarized. Using an ignition testing device, studies were carried out on the flammability of polymeric materials under opening operation of a valve in the pressurized oxygen. The results were as follows; to change an opening speed of the valve for more than 3 seconds, reduced the frequency of ignition. To raise a secondary tube pressure before opening the valve, also reduced the frequency of ignition and can be an effectively safe operation when one can not avoid a rapid pressure increase in an oxygen supply equipment. Moreover, the ignition frequency rose greatly when an unexpected organic material existed in a tube. This indicates that keeping clean is important to avoid fire accidents for the oxygen supply equipments.

#### 1. はじめに

酸素ガスは人類が生存するために必要なガスであるとともに、鉄鋼の精錬や化学品の合成などの工業用や、宇宙ロケットの燃料用、さらには患者の呼吸医療用など、様々な分野で使用されている。この酸素ガスは支燃性の性質を持っており、着火源、可燃物があれば爆発的な燃焼を起こし、大きな事故に繋がる可能性がある。

工業ガスメーカーでは、社員教育の一環としてガス

\* 開発・エンジニアリング本部山梨研究所安全・物性研究室

の特性やガスの取り扱いに関する研修会が行われており、危険性の高い可燃性ガスや毒性ガスとともに、酸素における危険性についての教育も受ける。その中でも高圧酸素ガスは、急速にバルブを開けた際に、下流側の末端部でガスが圧縮される圧縮熱（一般的には断熱圧縮と呼ばれている）によりガス温度が上昇し、微量の油脂分やごみなどの可燃性物質が存在すると、爆発的な燃焼を引き起こすため、取り扱いの際の注意喚起が行われてきた。しかしながら、高圧酸素ガスに関する発火事故は、高圧ガス保安協会(KHK)で公表されている事例の中でも毎年数件程度発生し、バルブ等

で使用されるガスケットのみの焼損など、公表されていない軽微なものを含めると年間数十件以上起きているものと思われる。これら高圧酸素ガスによる発火事故を防ぐために、保安教育や設備改善などを行って事故の抑制に努めているが、事故を根絶出来ない状況にある。

## 2. 酸素ガスによる発火の要因

10MPa を超える高圧酸素ガスの雰囲気中では、ガスケットなど構成部材の発火温度の低下や、燃焼速度の増加などが起こり、1 MPa 以下の雰囲気下とは大きく異なる特性を示し、一層危険性が増すことがある。

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  
バルブ開時に下流側配管末端部でガスが圧縮されることにより発生する熱。
- ・微粒子の配管との摩擦、衝突による発熱  
施工時や圧縮機の摩擦により発生する微粒子や金属粉が、高速で管壁などに衝突した再発生する熱。
- ・機器の摩擦・衝突による発熱  
圧縮機や金属製バルブなど質量あるいは運動量の比較的大きい物体が衝突した際に発生する熱。
- ・共鳴による発熱  
ガス流れ部に空洞等があると音響振動が発生し、温度上昇を引き起こす。粒子が存在したり、ガス速度が速いと温度はさらに急激に上昇する。
- ・電気アークや静電気放電  
モーターブラシで発生する電気アークは、易燃性材料を発火させる。また、静電気によるアークでも発火の可能性があると言われている。

その他、可燃物の発火を左右する要因としては、物質の組成と純度、試料のサイズ、形状、酸化物層の特徴、試験器具、異物混入、ガス圧力、ガス組成などがある。

このような発火要因の中で、発火温度が低く、発熱量の大きな PTFE などの有機系ガスケットが発火すると、金属材料に延焼する可能性があり、火炎を伴った高圧ガスの噴出といった大事故に繋がる危険性もある。

酸素ガス雰囲気下での他の事故要因としては、

- ・バルブを急速に開ける人為的なミス
- ・ラインの自動化に伴う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混入した異物の発火
- ・医療用酸素等の高圧充填 (20MPa) による発火危険性の増大

などの環境が挙げられる。

この内、人為的なミスについては、初心者による操作ミスや、作業慣れによるうっかりミス、さらには、作業の習熟による過信から、手順を省いた操作や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って事故が発生している。

酸素ガスにはこのような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において十分な安全対策が必要となってくる。

当社では、酸素ガスの安全な取り扱い技術の確立を目指し、高圧酸素ガスの雰囲気下での発火特性を把握し、設備設計や操作条件の改善に役立てている。

本報告では、酸素ガスによる発火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スケットの発火特性について測定し、高圧酸素を取り扱う際の危険性を把握した。

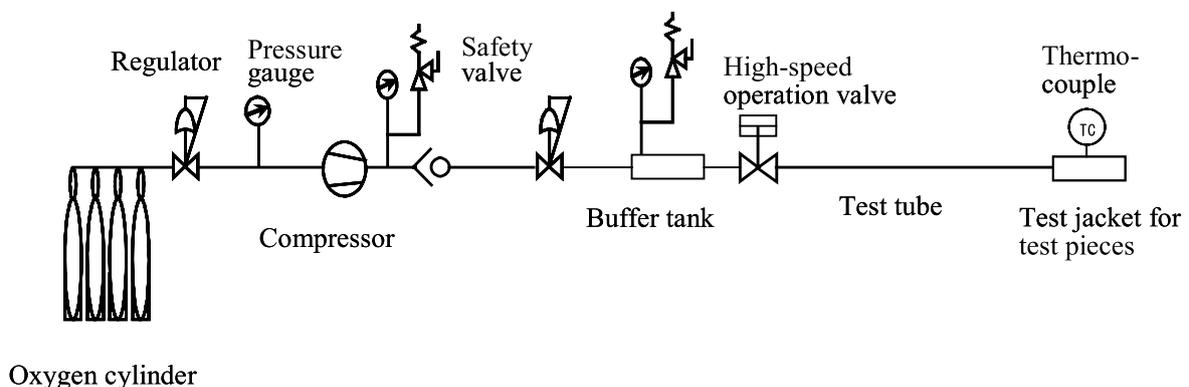


Fig. 1 Schematic diagram of ignition testing device.

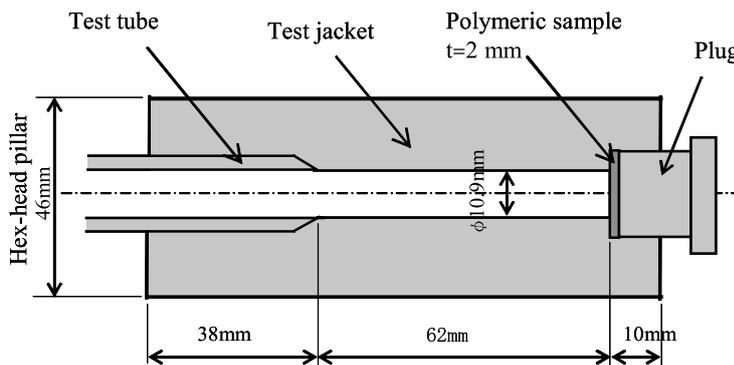


Fig. 2 A drawing of the test jacket.

### 3. 有機系ガスケットの発火特性

#### 3.1 試験方法

Fig.1に有機系ガスケットの発火特性を把握する試験装置の系統を示す。

試験装置は高圧酸素ガスの供給設備とバッファータンク、高速作動バルブ、および試験配管と有機系ガスケットを設置するジャケット部で構成される。酸素ガスは酸素濃度99.5%以上の工業用酸素を用い、これを圧縮機で昇圧した後、レギュレーターにより所定の圧力に調整し、容量3Lのバッファータンクに充填した。高速作動バルブ（バルブ構造により異なるが、本試験装置では配管内径 $\phi$ 5.7mm、 $L=1140$ mmの条件下で10MPaまでの昇圧時間が20ms）の下流側には、配管形状による発火への影響を測定するため、配管内径や配管長を変えた種々の測定配管を接続し、さらに、下流末端部にはFig.2に示したように試験材料である有機系ガスケットを固定するプラグを設置した。なお、外気温度などの影響を防ぐために、バッファータンク、バルブ試験配管にヒーターを設置し、試験ガス温度を一定とした。

試験方法は、下流先端部に円盤状に加工した外形19mm、厚さ2mmの有機材料ガスケットを設置し、配管内のガスが酸素に置換されるまで十分にパージを行い、高速作動バルブを開くことによりガスケットの発火有無を確認した。ガスケットの発火有無の確認は、同じ条件下で試験を25回以上繰り返し、発火した割合を発火頻度として評価した。なお、試験に用いた有機系材料ガスケットは主に酸素ガス設備で使用されているNylon66、PTFE(Poly-TetrafluoroEthylene)、PCTFE(Poly-Chloro Trifluoro Ethylene)を選択し、また、発火の影響を測定する試験条件として、配管内径、バルブの開時間、バルブ下流側配管の圧力、酸素ガスの温度、および異物混入の有無を設定し、発火特性を測定した。

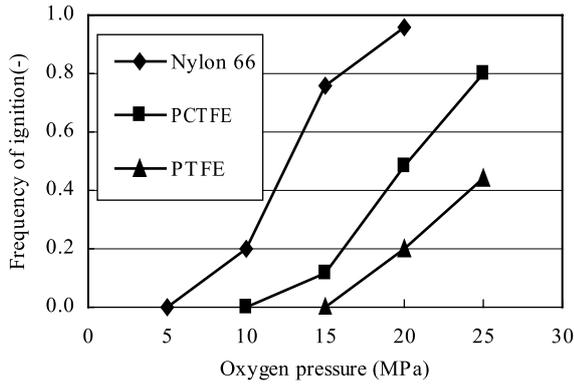
#### 3.2 ガスケット材質および配管系の影響

高速作動バルブの下流側に設置した試験配管の内径や長さの条件を変えた場合のNylon66、PCTFE、PTFEの発火特性をFig.3に示す。どの配管の条件下においても、有機系ガスケットの発火頻度はNylon66 > PCTFE > PTFEの順になり、各ガスケットの酸素雰囲気下での自然発火温度(Nylon66: 217℃, PCTFE: 400℃, PTFE: 475℃(昇温速度1℃/min, 圧力10MPa時))と同じ傾向を示した。配管内径14.3mm、長さ1430mmの試験配管によるガスケットの発火頻度は、15MPaの圧力下でNylon66が8割に近い発火頻度を示しており、高圧酸素ガス供給ライン等での使用には適切ではないことが確認された。また、20MPaを超える圧力ではPCTFEの発火頻度が約5割、PTFEも約2割と高くなっていくため、20MPaを超える圧力での有機材料の使用には圧縮熱が起こらないような操作や設備設計の注意が必要である。

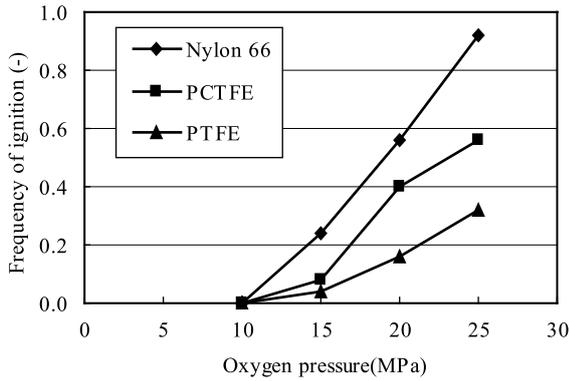
一方、高速作動バルブの下流側に設置した配管内径を変更した場合、配管内径5.7mmの条件下においてはPCTFE、PTFEの両材質とも20MPaでは発火が起らなかったが、配管内径10.9mmの条件となるとPCTFEが約4割、PTFEが約2割の発火頻度となり、配管内径が10mmを超えると発火の危険性が大きくなると思われる。

#### 3.3 バルブ開時間の影響

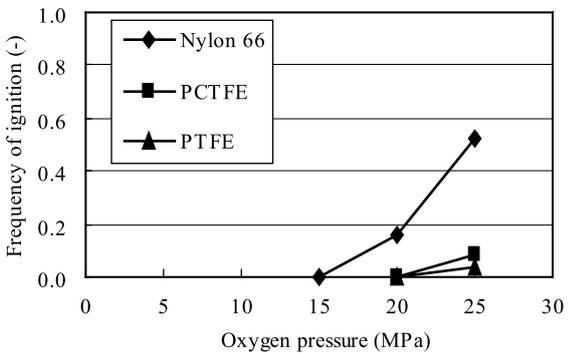
高圧酸素ガス供給における発火の危険性を防ぐため「酸素ガスラインのバルブはゆっくり開けましょう」といった注意喚起事項が提唱されているが、バルブを開く時間を定量的に捉え発火特性を測定した事例は少ない。そこで、バルブ開時間の条件を種々変えてPCTFEによる発火特性を測定した。配管内径10.9mm、 $L=1090$ mmの条件下でのPCTFEの発火頻度の結果をFig.4に示す。また、同一試験配管で有機系ガスケットをNylon66とした際の発火頻度測定



(a) Tube inside diameter  $\phi$  14.3 mm, L=1430 mm<sup>1)</sup>



(b) Tube inside diameter  $\phi$  10.9 mm, L=1090 mm<sup>3)</sup>



(c) Tube inside diameter  $\phi$  5.7 mm, L=1140 mm<sup>3)</sup>

Fig. 3 Ignition frequency of polymeric samples.

結果を Fig.5 に示す。

PCTFE および Nylon66 とともにバルブを開く時間を短くするとガスケットの発火頻度が増加することが確認された。また、PCTFE をガスケットに用いた場合にはバルブを3秒以上かけてゆっくり開けると圧縮熱による発火はかなり低減できることがわかった。さらに、PCTFE と Nylon66 を比較した場合、PCTFE は3秒以上の時間をかけてゆっくりバルブを開けることにより発火を抑制することができるが、Nylon66 の発火頻度はバルブの開時間を10秒かけても、15MPa の圧力下で約2割程度になり、発火の抑制はできないことが確認された。

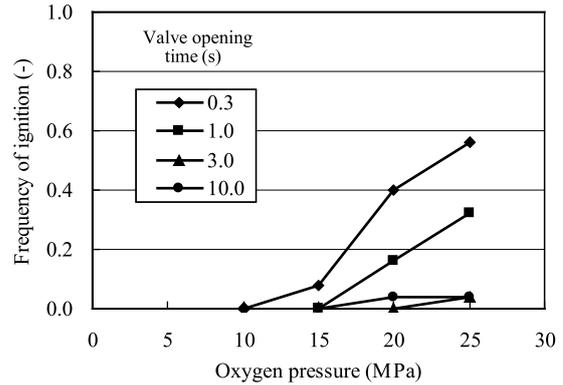


Fig. 4 Frequency of ignition of PCTFE, dependency of valve opening time<sup>1)</sup>.

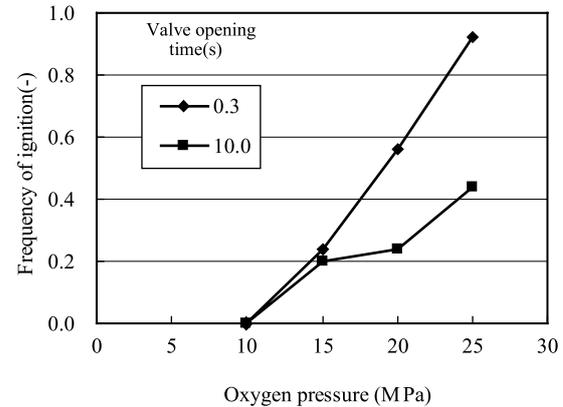


Fig. 5 Frequency of ignition of Nylon66, dependency of valve opening time<sup>3)</sup>.

したがって、高圧酸素の供給設備に Nylon66 をガスケットとして使用することは不向きであると考えられる。

### 3.4 バルブ下流側の配管圧力の影響

急速にバルブを開いた際の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ことが確認されたが、設備によってはバルブの上流側と下流側の急激な圧力変動が避けられない場合もあり、その対策としてバルブを開ける前にバルブ下流側の配管圧力を充圧させておく方法が有効である。そこで、バルブ下流側の配管圧力の昇圧の効果を確認するため、配管の圧力条件を変えてガスケットの発火頻度を測定した。

Fig.6 に、内径 10.9 mm、配管長 1090 mm における PCTFE 発火頻度の配管圧力依存性を示す。

バルブ下流側の配管圧力が 0.1 MPa (大気圧) の場合、15 MPa から発火が起こり、20~25 MPa では約半数のガスケットが発火することが確認された。また、バルブ下流側の配管圧力を 0.3 MPa に充圧した場合、15 MPa では発火は見られず、20 MPa でも約2割程度に発火は抑えることが確認できた。さらに、

バルブ下流側の配管圧力を0.6MPaに充圧すると、20MPaでも発火は生じなかった。

このような結果より、急激な圧力変動を避けられない設備においては、バイパスラインなどを設けてバルブ下流側の配管圧力をあらかじめ昇圧しておくようなシステムを装備することが有効であると考えられる。

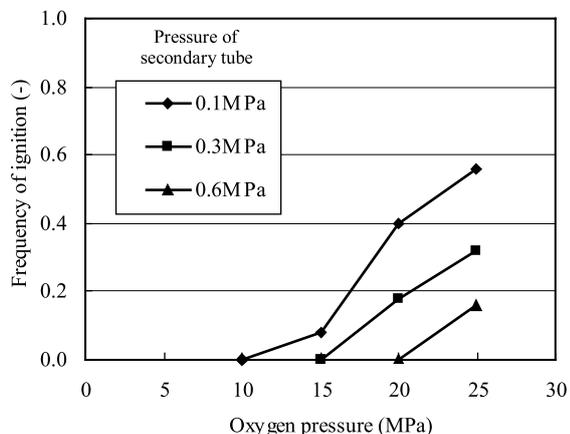


Fig. 6 Frequency of ignition of PCTFE, dependency of secondary tube pressures<sup>1)</sup>.

### 3.5 ガス雰囲気温度の影響

有機系ガスケットは、ガスの温度が高くなるにつれ酸化・分解反応が促進され、発火の危険性が高まる可能性がある。そこで、ガスの雰囲気温度を変えてPTFEの発火頻度を測定した。

ガス雰囲気温度30℃、60℃における発火特性の結果をFig.7に示す。

PTFEの発火頻度は、ガス雰囲気温度が高いほど発火頻度が高くなることが再確認できた。また、ガス雰囲気温度が60℃の場合、10MPaから20MPaまでの圧力範囲では約2割程度の発火頻度であるが、25MPaになると発火頻度が約9割に上昇することが確認された。したがって、夏場や直射日光が当たるような場所での高圧酸素の供給は危険性が増加すると考

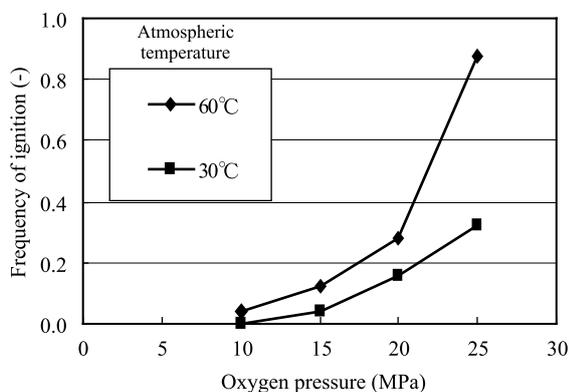


Fig. 7 Frequency of ignition of PTFE, dependency of atmospheric temperatures<sup>3)</sup>.

えられる。そのため、高圧酸素設備の設置は、温度が高い場所や、直射日光が当たるような場所を避けるよう設置することが望ましいと考える。

### 3.6 異物の影響

有機系ガスケットのほかに可燃性物質の異物が混入すると、その異物が着火源となり発火事故の原因となる可能性が高くなることが考えられる。そこで、本試験装置の下流側末端部の有機系ガスケット (PTFE) 付近に PTFE 製のシールテープ (10mm × 13mm × 0.1t) を挿入し、シールテープ、および有機系ガスケットの発火特性を測定した。

Fig.8にシールテープと有機系ガスケットの両方を挿入した時のそれぞれの発火頻度、および有機系ガスケットの発火頻度を示す。

10MPaの圧力下において、PTFE ガスケットのみでは、発火は見られなかったが、シールテープを混在させると PTFE ガスケットは2割を超える発火頻度となった。また、PTFE ガスケットとともに挿入したシールテープの発火頻度は7割以上であった。この現象は挿入したシールテープの発火により、板状の PTFE ガスケット表面近傍の温度が上昇し、発火しやすい状態が配管内部で形成されたものと示唆できる。

このように、同じ材質であっても、塊状のもの、薄いシート状のものとは発火頻度が大きく異なることが分かった。

今回は、ボンベにバルブを装着させる際に用いるシールテープを異物としたが、有機材料の形状や材質によっては、さらに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、毛羽立った状態や、溝が入るなど表面が荒れている状態もあり、その状態は新品のガスケットに比べ発火し易い状態になっていることも想定される。さらに、有機材料ガスケット等が削れて発生した粉状の存在も発火の危険性を高めることとなる。したがって、定期

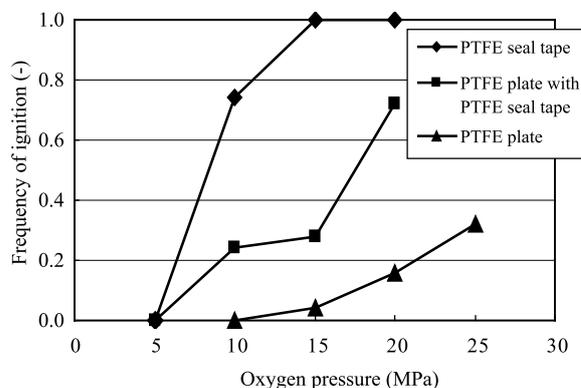


Fig. 8 Frequency of ignition of PTFE seal tape, PTFE plate and PTFE plate with PTFE seal tape<sup>1)</sup>.

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, およびガスケットの定期的な取り替えが発火事故防止には重要であると考ええる。

### 3.7 有機材料の発火による金属フィルターへの延焼

高圧酸素ガス供給設備の発火事故を未然に防ぐためには, 発火源の一つである異物の混入を防ぐことが重要であり, 清浄度の高い材料の使用や施工後のフラッシングを行っている。しかし, 細かな異物や, 構成部材の摩擦部から発生するパーティクル等が配管内に残存し発火の可能性は残る。

万一, 発火した際の火災事故の影響は, 主として燃焼伝播の範囲と速度で決定されるため, 金属材料の選定は重要な因子となる。特に, 配管の異物やパーティクルを捕集するフィルターは断面積も大きく, 耐燃性材料を選定し供給設備に使用することが延焼の抑制には重要である。

そこで, フィルターの材質として, ステンレスフィルターとリン青銅製焼結金属のフィルターを選定しそれぞれの発火特性を測定した。

Fig.9に, 各フィルターにシールテープ (PTFE 製) 10mm × 13mm × 0.1t を装着し, 発火させた時のフィルターの燃焼状態を示す。

ステンレス製のフィルターでは, シールテープの発火とともにフィルターも燃焼し, フィルターとしての役割を果たさなくなる状態になることを確認した。この状態はフィルター自体が高圧酸素雰囲気中で燃焼物となり, 他の配管等へ燃焼が伝播する危険性も高くなることが示唆される。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フィルターの溶融は認め



(a) Gauze type stainless filter. (b) Sintered filter made of phosphorus bronze.

Fig. 9 Combustion characteristics of the filters by the ignition of PTFE seal tape<sup>1)</sup>.

られず, フィルター材質として優れていることが確認された。

## 4. おわりに

発火試験装置を用いて有機系ガスケットによる発火特性を定量的に測定し, 設備や操作条件の改善に役立つ指標を明らかにした。今後は, 供給設備で発生する圧縮機の金属粉や, ガスケットの削り粉, グリース等の潤滑材などが混入した際の発火特性について試験を実施し, 得られたデータは随時公表して行く予定である。また, 講習会等でこれらのデータや事故事例を用いて安全に対する教育を実施し, 酸素ガスに対する危険性の啓発活動を行い事故防止に結びつけていきたい。

### 参考文献

- 1) 土屋茂. 高圧ガス. 143, 28-33 (2006).
- 2) 土屋茂. 第39回安全工学研究発表会講演予稿集. 31-32 (2006).
- 3) 土屋茂. 安全工学. 46 (3), 144-149 (2007).