

高压ガスの分解爆発危険性

橋 口 幸 雄*

高压ガスの爆発危険性のうちで、分解爆発危険性は酸素がなくても単一ガスで発生する爆発なので重要である。ここでは、多くの研究結果のある、アセチレン、酸化エチレンを例として分解爆発危険性とその爆発防止対策の最近の進歩について解説した。

1. ま え が き

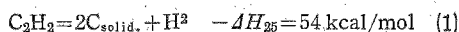
アセチレンガスが、燃料ガスとして利用され始めた当時、アセチレンを圧縮液化して現在のプロパンのようにボンベに充て込んで利用している間に数回の爆発災害が発生した。この原因を明かにする目的で Berthelot と Vieille が研究してアセチレンは空気がなくとも 2 atm 以上では点火すると爆発の発生することを見出して、1819年に発表した。このようにして分解爆発現象が発見された。

このように、酸素のような支燃性ガスと混合しなくても、単一のガスで圧力および温度条件が適当であると、点火によって火炎が全体に伝ばし、爆発となるガスがある。これを分解爆発性ガスとよぶ。この性質をもつガスとしては、アセチレン、モノビニルアセチレン、メチルアセチレン、エチレン、酸化エチレン、四フッ化エチレン、プロパジエン、ヒドラジン、亜酸化窒素、オゾン等がある。しかし、これらのガスの分解爆発危険性については、アセチレン・酸化エチレン等の現在まで工業的に重要であった物質以外には、研究が少なく、将来これらのガスを高压・高温下で使用するときには十分な安全工学的研究が必要である。

ここでは、分解爆発の危険性と希釈ガスによる安定化技術の確立されているアセチレンと酸化エチレンについて述べる。

2. アセチレンの分解爆発

アセチレンガスを密閉ガラス管中に圧入して、その一端に点火すると、明るい黄色の火炎が管中を伝ばするのがみられる。そしてそのあとガラス管の中はすすで満たされている。これはアセチレンの分解爆発でありその反応は次式で示される。



* 通産省工業技術院化学技術研究所

2・1 分解爆発の発生

初めて、アセチレンの分解爆発を実験した Berthelot と Vieille は、圧力 2 atm 以上でスパークとか加熱した針金で点火すると爆発のおこることを報告している。アセチレンの取扱いについて書かれた解説などに現在でも“アセチレンは圧縮すると爆発する”という記述がみられるが単に圧縮のみでは発火せず、何らかの発火源が必要である。

あらかじめ真空にしておいた加熱鋼管にアセチレンを導入する方法で測った発火温度を表 1 に示した¹⁾。ここで粉末とは、さび、パイプのスケール、アルミナ、シリカゲル等である。

静電気スパークによっても容易に発火する。容量放電で測定した最小発火エネルギーと圧力との関係を図 1 に示した²⁾。この測定結果から次の実験式が得られた。

$$E = 1.140 \cdot P^{-2.65} \quad (2)$$

ここで、 E は最小発火エネルギー [J]、 P はアセチレン圧力 [kg/cm²] である。この式で計算すると、圧

表 1 3~25 atm において鋼管中でアセチレンの爆発を開始させるに必要な温度

清浄な空の管	400~425°C
粉末 1 g の存在	280~300°C
固体 1 g の存在	170°C

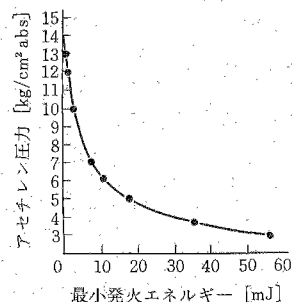


図 1 アセチレン圧力と最小発火エネルギーとの関係

力 25 kg/cm^2 では $0.2 \times 10^{-8} \text{ J}$ になりプロパン-空気混合ガスの化学量論比の最小発火エネルギーに等しくなる。分解爆発は高压ほど発生しやすくなるという従来の経験が発火エネルギーの数値として明らかにされた。

2.2 分解爆発の限界圧力

前述のように、アセチレンの分解爆発は圧力 2 atm a. で発生することが見だされてから、アセチレンに点火しても火炎伝ばのない圧力、すなわち限界圧力について多くの研究が行なわれ、実測による決定には、点火エネルギーと測定容器直径が大きな影響のあることが明らかになった。

図2は¹⁾、Rimarski, Boesler, によって得られた容器直径と限界圧力との関係である。ここでは点火に白金線の溶断を使用している。これらの結果からアセチレンは常温では分解爆発のおこる最小圧力は 1.42 atm a. で、これ以下では安全であると考えられている。

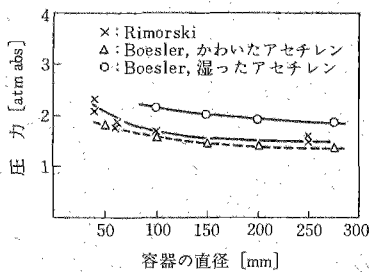


図2 容器直径の関数として示した乾燥アセチレンと湿ったアセチレンの限界爆発圧力

しかし、1954年に Hüll の工場で、アセチレンのパイプラインに誤って塩素を入れたことにより分解爆発が発生し、直径、15, 30, および 60 cm のパイプラインを 2 km にわたって分解爆発が伝ばした。このときのアセチレン圧力はわずかに 1.03 atm a. であった。このような低い圧力での分解爆発は管の断面で一様に発火させると発生する。 2.5 atm a. のアセチレンを入れた爆発管中で発生した爆発を低い圧力のアセチレンを入れたパイプ中に導入することによって実験的に再現できた。それで、現在では 1.42 atm a. という限界圧力は意義を失っている。

なお、我が国の労働安全衛生規則では、溶接に使用するアセチレン発生装置の圧力が $1.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ をこえることを禁止している(第301条)。それで、溶接に関連する本の中には $1.3 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ (約 2.26 atm a.) 以下のアセチレンは安全であるという記述をしたものもあるがこれは誤りで、この規則の圧力以下にしても安全ではないことは、図2の数値より明らかである。

なお、高压ガス取締法では、アセチレンを 25 kg/cm^2

cm^2 ゲージ以上に圧縮することを禁止している。

2.3 爆発圧力²⁾

アセチレンの分解爆発は 54 kcal/mol の発熱である。熱損失がないと仮定すると生成する火炎は 3100°C になる。この温度では $2\text{C} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2$ 間の平衡があり6%の C_2H_2 が存在する。これが冷却の過程で C_2H_4 , C_2H_6 が生成すると考えられている。それで分解爆発後の生成ガスは、 H_2 が主成分で、 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 を少量含有する。

密閉容器中で分解爆発が発生すると、最大爆発圧力は初圧の9~10倍である。初圧 $2 \text{ kg/cm}^2 \text{ a.}$ より $10.05 \text{ kg/cm}^2 \text{ a.}$ までの実験結果を表2に示した。

アセチレンの分解爆発はパイプライン中を進行するとデトネーションになることが知られている。直径 2.5 cm の管中で測定された発火してからデトネーションになるまでの誘導距離を表3に示した。初圧が高くなるほどデトネーションになりやすく、発生する圧力も初圧の20~50倍となるので破壊力は大きい。

表2 アセチレンの分解爆発における爆発圧力測定結果

初圧 P_i [kg/cm ²]	温度 [°C]	最高圧力 P_m [kg/cm ²]	終圧 P_f [kg/cm ²]	P_m/P_i	最高圧力到達時間 [sec]
2.00	12.0	16.9	2.04	8.5	0.186
3.95	12.0	37.1	4.05	9.4	0.122
5.98	12.0	58.0	6.28	9.7	0.0968
7.96	12.0	76.0	8.45	9.6	0.0780
10.05	13.0	101.8	9.99	10.1	0.0352

表3 直径 2.5 cm の管におけるデトネーション誘導距離

初 圧 [atm]	3.5	3.8	5.0	20.0
誘導距離 [m]	9.1	6.7	3.7	0.9~1.0

2.4 希釈による分解爆発の防止

一般の爆発性混合ガスに不活性ガスを加えて、爆発を抑制できると同様に分解爆発を防止する確実な方法として不活性ガスによる希釈がある。アセチレンの分解爆発を抑制するのに必要な不活性ガスの量は、測定容器内にアセチレン-不活性ガス混合ガスを入れ、白金線溶断により点火して火炎伝ばの有無を見て、火炎抑制に必要な限界量を決定する。窒素については、混合ガスの全圧が 100 atm 以上まで測定値があり³⁾、 20 atm の混合ガスを非爆発性にするには 15°C で65%必要である(図3)。

その他に、Reppe らは希釈用ガスとして、水素、メタン、エチレン、一酸化炭素、等について $20\sim 30 \text{ atm}$ まで測定している。筆者らは更にプロパン、ブタンについて測定を行なった。その結果はまとめて図4に示した³⁾。

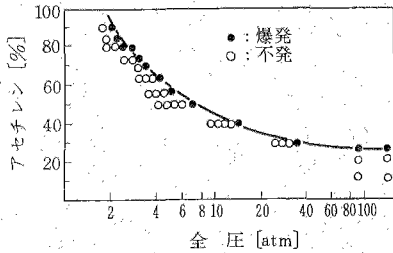
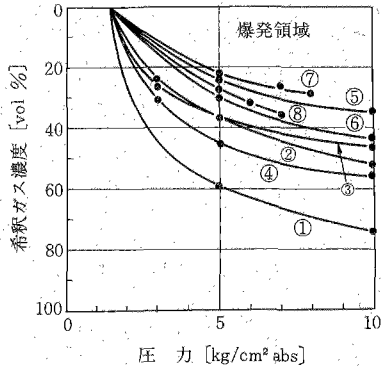


図3 アセチレン-窒素混合物の爆発限界圧力



①: H₂, ②: N₂, ③: CH₄, ④: C₂H₄, ⑤: C₂H₆,
⑥: C₃H₈, ⑦: C₄H₁₀, ⑧: C₄H₈

図4 アセチレン-不活性ガス系の爆発限界

このように分解爆発が不活性ガス希釈で抑制できるのは、分解火炎の温度が添加ガスにより低下し、火炎伝ばに必要な限界火炎温度以下になるためである。この原理によって、希釈ガスが多成分である場合、個々のガスの爆発限界値からその混合希釈ガスで爆発を抑制するのに必要な量を次の方法で計算できる。

たとえば、ある圧力下で H₂, CH₄, C₂H₄ 混合ガスで C₂H₂ を希釈して爆発を抑制するために必要な濃度 U_{mix} は、図4で得られるその圧力での各成分の限界濃度を U_{H_2} , U_{CH_4} , $U_{C_2H_4}$ [vol%] とし、混合ガス中の各成分の濃度を C_{H_2} , C_{CH_4} , $C_{C_2H_4}$ [vol%] とすると次式で示される。

$$U_{mix} = \frac{100}{C_{H_2}/U_{H_2} + C_{CH_4}/U_{CH_4} + C_{C_2H_4}/U_{C_2H_4}} \quad (3)$$

ただし、 $C_{H_2} + C_{CH_4} + C_{C_2H_4} = 100$

希釈による分解爆発の防止は、化学プラントで実際に利用され、たとえば、ドイツのビニルエーテルプロセスでは、アセチレンを窒素で希釈して、全圧18~22 atm で運転された。

また、アセチレンを製造する目的で炭化水素を熱分解すると、アセチレンは約30%でその他は、水素、メタン、エタンの混合ガスが得られる。この熱分解ガスは、何気圧まで安全に圧縮できるかということが重要であるが、(3)式を利用することによって図4の値よ

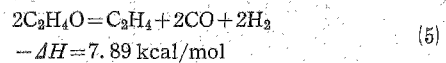
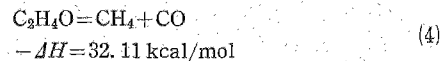
り推算できる。

3. 酸化エチレン (エチレンオキド) の分解爆発

酸化エチレンは、エチレングリコール等の原料として石油化学工業で大量に生産されている物質である。この沸点が10.7°Cであるので、加圧下で貯蔵、使用されることが多い。今より30年程以前の用途は、殺虫、殺菌剤であり、その作業で爆発災害をおこしている。それで、古くからその爆発危険性が研究されている。

空気中の爆発限界について、1930年に Jonesら⁴⁾が、直径5 cm、長さ180 cmのガラス管中で上方伝ばで測定して3~80%と報告している。この値が、1952年に Bureau of Mines の Bulletin に、Cowardらが発表した⁵⁾ 諸物質の爆発限界表に使用されたので、広く信用されていた。しかし、1949年に Burdenらは⁶⁾、内径5 cm、長さ130 cmのパイレックス管中の上方伝ばによる測定で、酸化エチレンの爆発範囲は3.6~100%であり、純酸化エチレンの分解爆発の発生することを認めている。また、Haeni⁷⁾らも Jones とほぼ同じ実験方法で、上限界は100%が正しいと報告している。観察された火炎は、下限界より68%までは明るい火炎で、濃度の高い部分では青白色の分解火炎である。

この分解爆発における酸化エチレンの分解反応は次の式で示される。



大気圧下の分解爆発では、(4)式が50.2%、(5)式が23.3%であり、残りは未反応の酸化エチレンである。

3.1 限界圧力

Bourgoyneらは⁸⁾、内径5 cm、長さ30 cmのガラス円筒内で、大気圧より減圧にいたるまでの酸化エチレンの空気中の爆発範囲の研究を行なって、その結果を、Burdenらの実験結果と共に一つの図に示している。図5に示したように、火炎は酸化エチレン濃度が高くなると共に、明るい火炎より、うすい青白色の火炎になり、大気圧より低い条件でも純酸化エチレン中で分解炎の発生することが認められている。管の長さが短い方が安定な火炎を発生し、150 cmの管では、限界圧力が18°Cで633 mm Hgであり、30 cm管では300 mm Hgになる。温度200°Cでは、限界圧力は100 mm Hg 近くになる。

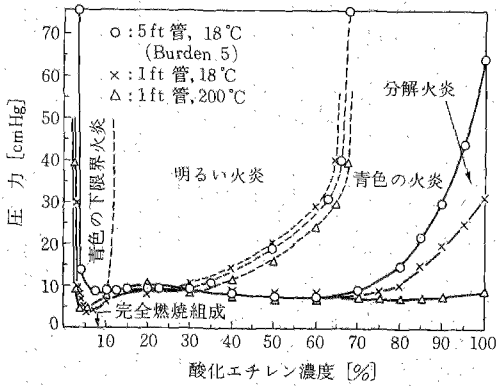


図5 酸化エチレン-空気系の18°Cおよび200°Cにおける爆発範囲

3・2 分解爆発の発生⁹⁾

純酸化エチレンの大気圧における自然発火温度は571°Cである。

加熱金属線のような局部発火源でも発火させることができる。種々の材質の金属線に熱電対を取付けて、酸化エチレン中で電流で加熱し、発火温度と圧力との関係を求めたのが図6である。圧力が上昇すると発火温度が低下する。

火花放電では発火しにくく、常圧の酸化エチレン中で針状電極を使用して10000ボルトの電圧で火花放電を行っても発火しないという報告もある。容量火花放電法で発火に必要な最小エネルギーを測定した値として、1.5 atm 175°Cの条件で1ジュールであったと報告されている。

酸化エチレン-空気系の最小発火エネルギーである 2×10^{-4} ジュールと比較するとかなり大きな値である。それで、酸化エチレンの分解爆発の実験にはスパークよりエネルギーの大きい金属線の溶断(例えば、径0.3 m, 長さ20 mmの白金線)がしばしば使用される。

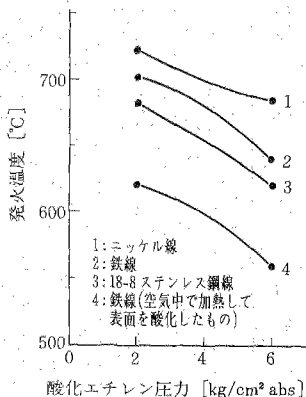


図6 酸化エチレンの発火温度におよぼす金属線材質と初圧との影響

3・3 分解爆発で発生する圧力

酸化エチレンの分解爆発で最高圧力はどの程度になるかということは、酸化エチレンを使用する装置の安全設計に必要である。

Burgoyne らは¹⁰⁾、内容積2.44 lの円筒形耐圧容器中で、電気容量形圧力変換器を使用して、酸化エチレンの分解爆発圧力を測定している。

図7に最高爆発圧力 P_E の酸化エチレンの初圧 P_I に対する比、および燃焼生成物の最終圧力 P_F の P_I に対する比の二つを P_I に対してプロットしたものを示す。 P_F と P_I は125°Cで測定し、その比は絶対圧で計算した。 P_E/P_I は酸化エチレンの初圧が155 lb/in² (10.9 kg/cm²) absになると6.4にも増加するが圧力上昇の速度は比較的小さい。図8に純酸化エチレン蒸気の155 lb/in² (10.9 kg/cm²) absにおける圧力時間記録を示す。最高圧力増加速度 $(dp/dt)_{max}$ はD点でおこり、わずかに 1.2×10^4 lb/in²s (844 kg/cm²s)である。

このように圧力上昇速度はおそいのは、酸化エチレンの分解爆発の伝ば速度がおそいからである。それで、容器の内部表面積Aと容量Vとの比V/Aが変わると熱損失も大きくなり発生する爆発圧力に影響を及ぼすことが予想される。これは図9に示した実験結果によって確認されている。酸化エチレンを使用する装置ではV/Aを小さくなるように設計すると、もし、分解爆発が発生しても圧力は小さくなる。

Burgoyne らは、その後、実験装置を改良し、爆発圧力の測定にピエゾ形の圧力計を使用して、100°Cで

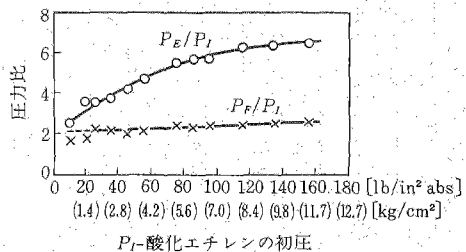


図7 酸化エチレンの125°Cにおける最大爆発圧力 P_E と分解生成物の圧力 P_F とを酸化エチレンの初圧 P_I の関数として表示する

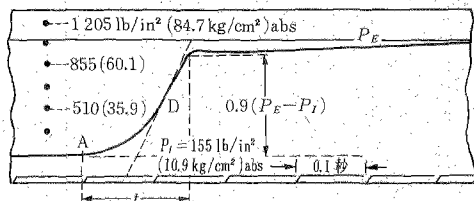


図8 酸化エチレンの初圧155 lb/in² (10.9 kg/cm²) abs 温度125°Cにおける分解爆発の圧力-時間記録

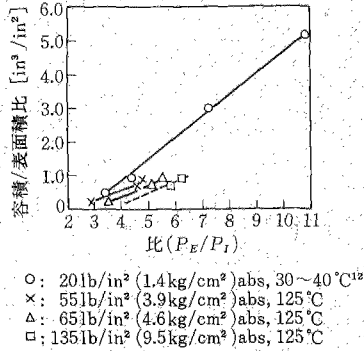


図9 純酸化エチレンの分解爆発圧力に対する(容積/表面積)比の影響

初圧 135 lb/in² までの酸化エチレンの分解爆発の圧力の測定結果を公表している¹¹⁾がそれを図10に示した。そして図7に示した値は実際より低くなっていて、誤りであると述べている。

図10には測定値と共に、反応式より計算した計算値と、それに容器に対する熱損失を補正した補正值を初圧に対してプロットしてある。

これらの資料から、酸化エチレンの分解爆発は、一般のガス爆発に比べて、火炎速度もおそく、爆轟になる可能性もないので、爆発による最高圧力は多くても初圧の10倍程度であることが結論される。

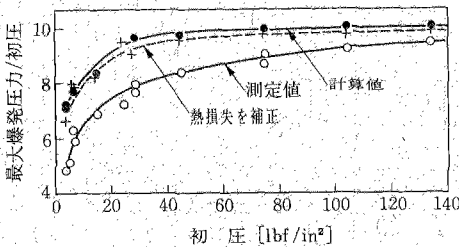


図10 酸化エチレンの100°Cにおける爆発圧力比に対する初圧の影響

4. 希釈による爆発の防止

酸化エチレンが気相で存在する装置では、爆発防止のために窒素、及び炭酸ガスによる希釈が使用されている。

酸化エチレン-不活性ガス系の爆発限界の測定は、窒素について多く研究が行なわれている¹⁰⁾⁻¹³⁾。

図11に種々の混合比の窒素と酸化エチレン混合物で酸化エチレン分圧125 lb/in² (8.8 kg/cm²) absの場合に発火させたとき発生する爆発圧力を混合物の中の窒素の割合の関数として図示する¹⁰⁾。図からわかるように純酸化エチレンの初圧 125 lb/in² (8.8 kg/cm²) absの場合、爆発圧力は 760 lb/in² (53 kg/cm²) absであるが、60%の窒素を含む場合は 1350 lb/in² (95 kg/cm²) absになる。この理由で酸化エチレ

ンの分解を防ぐために希釈気体を加えるときは“不十分な量の希釈気体を加えない”ように確かめることが重要である。酸化エチレンの分圧 125 lb/in² (8.8 kg/cm²) absのときは少なくとも67%の窒素が125°Cにおける分解爆発を防ぐためには必要である。

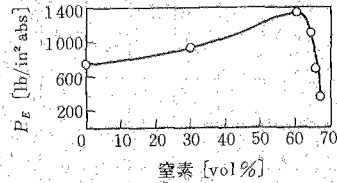


図11 窒素と酸化エチレン混合物で酸化エチレンの分圧が 125 lb/in² (8.8 kg/cm²) absの場合着火によって発生する圧力

酸化エチレン蒸気の温度 20°C から 125°C までの範囲について、必要窒素量の測定結果を図12に示した¹⁰⁾。

液体の酸化エチレンを貯蔵している容器は窒素によって、希釈して安全にしなければならない。容器中の酸化エチレン圧力は、液体の温度によって定まるので、酸化エチレン液相温度に対して窒素を加えた後の全圧で表示するのが実用上便利である。

Burgoyne らは、図12の結果を使用して図13を作成している¹³⁾。図で、AB線は図12より計算した限界値である。それに対して窒素10%多く含むCD線を爆発防止のために窒素を加えて保持すべき全圧を求めるのに使用している。液相温度 20°C 付近では窒素30%であり、55°C 以上では50%以上の窒素が必要などを示している。

希釈による爆発防止について最初に研究したのは、Hess と Tilton であるが¹³⁾、圧力 30 lb/in² (2.1 kg/cm² G) で酸化エチレンと種々の不活性ガスとの混合系の爆発限界を測定している(表4)。そして、より高温、高压でもこの値が適用できるとして、安全に必

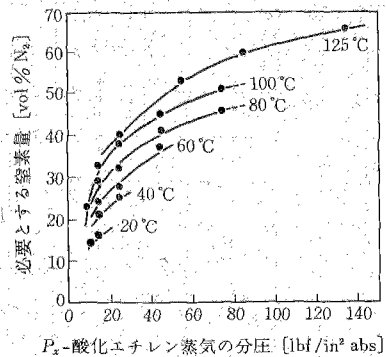


図12 種々の温度で酸化エチレンの爆発を抑制するのに必要な窒素量

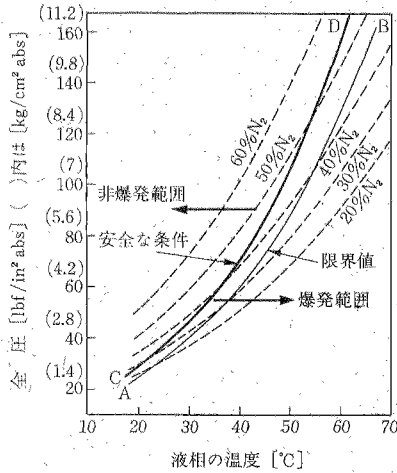


図 13 液体の酸化エチレンを貯蔵する容器で気相の爆発を防止するために窒素を加えて保持すべき全圧

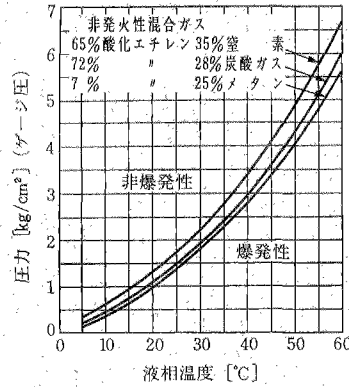


図 14 容器内が酸化エチレンの液相および気相と希釈剤との3成分であるときの容器内圧力の安全限界

要な不活性ガスを求める図表を作成した(図14)。これは我が国でも現在まで、酸化エチレン取扱いの安全基準として利用されているが¹⁴⁾、図13に明らかなように高温部分では信頼できない。

高压ガス取締法では、「酸化エチレンの充てん容器には温度45°Cにおいて、内部のガスが4 kg/cm²Gになるように窒素ガスまたは炭酸ガスを充てんすること」となっている。これは図14によったものであるが、窒素4 kg/cm²Gでは図12によると必ずしも完全とは判断できないので、窒素の場合は5 kg/cm²Gになるまで充てんすることが好ましいと考える。

5. おわりに

ここでは、高压ガスの分解爆発危険性の例として、アセチレンと酸化エチレンについてその概要を述べた。いずれも多く災害例があり、また法規的な制限も多くあったのでこのように多くの研究がなされて、

表 4 種々の希釈剤中における酸化エチレンの爆発下限界

希 釈 剤	酸化エチレンの爆発下限界 [%]
水 窒 素	75
炭 酸 ガ ス	75
メ タ ン	82
エ タ ン	85
プ ロ パ ン	93
ブ タ ン	95
	97

安全取扱技術が確立された。これ以外のガスについて、分解爆発危険性の資料のあるものについては、安全工学便覧に書いてあるのでそれを参考にしていただきたい。

現在、産業に利用されるガスのなかには分解爆発性のもも多いが、その危険性、および災害防止対策に関する研究は少ない。大きな災害の発生する前に、多くの安全工学上の研究を行なう必要があると考える。

参 考 文 献

- 1) S. A. Miller & E. Penny: Symposium on Chemical Process Hazards with Special Reference to Plant Design, p.87 (1960)
- 2) 橋口・藤崎: 工化, 61, 515 (1958)
- 3) 橋口: 化学と工業, 21, 77 (1968)
- 4) G. W. Jones & R. E. Kennedy: Ind. Eng. Chem., 22, 146 (1930)
- 5) H. F. Coward & G. W. Jones: U.S. Bur. of Mines Bull., 503 (1952)
- 6) F. A. Burden & J. H. Bourgoyne: Proc. Roy. Soc. (London), A 199, 328 (1949)
- 7) E. O. Haenni, W. A. Affens, J. G. Lento, A. H. Yeomans & R. A. Fulton: Ind. Eng. Chem., 51, 685 (1951)
- 8) J. H. Bourgoyne & R. F. Neale: Fuel, 32, 17 (1953)
- 9) 橋口: 有機合成化学, 22, 30 (1964)
- 10) J. H. Bourgoyne, K. E. Bett & R. Muir: Symposium on Chemical Process Hazards with Special Reference to Plant Design, p.30 (1960)
- 11) J. H. Bourgoyne, K. E. Bett & R. Lee: 3rd Symposium on Chemical Process Hazards, p. 1 (1967)
- 12) 橋口: 安全工学, 1, 89 (1962)
- 13) L. G. Hess & V. V. Tilton: Ind. Eng. Chem., 42, 1251 (1950)
- 14) 日本化学会編: 防災指針, 酸化エチレン (丸善)