酸素の基本的な性質と安全性

日本酸素株式会社 橋 井 一 雄

Fundamental Properties for Oxygen Application and its Handling Safety

Kazuo Hashii

NIPPON SANSO K.K.

This article relates to some technical aspects of oxygen application and handling safety based on the fundamental chemical and physical properties, physiological effect, analytical procedures, production processes, and shipment to a customer.

Keywords: Oxygen, Safety, Pulping, Delignification

はじめに

酸素ガスの生産量は昭和49年約90億Nm³を記録したが、オイルショック、ドルショックを経て低成長安定型時代に入った昭和50年代から今日に至るまで70～80億Nm³で推移している。酸素がこのように大量に消費されているのは酸素ガスの基本的な性質である“酸化性”及び“支燃性”をいろいろな工業的用途に活用しているからである。基本的な利用の特徴をあげると次のようになる。

1) 酸化性の利用

(1) 酸化反応により化成品の合成

一例、酸化エチレンやアルデヒドの製造

(2) 酸化反応により不純物の分解・除去

一例、パルプ製造工程のリグニンの酸化分解
製鋼工程など炭素不純物の酸化分解

(3) 燃焼火炎の高温度の利用

一例、鋼材の溶接・切断

生石灰キルンへの酸素富化、アルカリ回収ボイラーの酸素富化

2) 生体の呼吸用又は微生物・酵素の生物酸化性の利用

一例、魚類養殖、発酵による食品製造、活性汚泥排水処理

酸素の詳しい工業的用途は表11に示した。

ところで、酸素利用の計画と実施、ならびにその設備施工の面で忘れてはならない酸素なるがゆえの注意事項は「酸素ガスは無味・無臭・無色でそれ自身は燃焼しないが、物を燃焼させるのには不可欠であって(1)その発火エネルギーは空気中より小さく(2)火炎温度が高くなり(3)可燃性物質との燃焼範囲も拡大し(4)空気中では燃焼しない物質も酸素中では激しく燃焼する」ことである。そこで禁油、ガス漏洩防止措置をはじめ、設計・材料・機器の選定の面からも「酸素なるがゆえの性質」を配慮したエンジニアリングが必要となる。一例をあげると酸素配管などの施工においては、当然ながら「これら配管や機器の中には油脂・鉄錆・鉄粉・溶接くずなど可燃物を介在させないこと」が安全の基本になる。

本稿は酸素の基本的な性質と安全性に主眼を置いて酸素の基礎、製造と供給、取扱い、用途を解説し紙パルプ製造工程での効率的で安全な酸素利用に資するようまとめた。

1. 酸素の基礎

1.1 酸素の発見

18世紀の中頃まで、すべての空気成分気体は大気と混同されていた。当時の化学者は個々の物質として幾つかの気体を知ってはいたが、これはすべて「空気」と総称され、それぞれの気体の反応は大気中に入っ

くるさまざまな混合物のためであると考えていた。この時代に J. Black は化学反応時の重量変化から定量的研究の先鞭をつけた。更に J. Priestley, H. Cavendish はヘイルズの集気びんを改良して二酸化炭素、二酸化硫黄、塩化水素など水によく溶ける気体の研究を進めることができるようになった。

燃焼の本性が一体何であるかは Priestley (イギリス) の気体の研究及び K. W. Scheele (スウェーデン) の空気中の二大成分の発見によって正しく認識できるようになった。Priestley によって酸素の本格的分離が行われた。1774 年水銀を空気中で熱してできる赤色の酸化水銀を瓶の中の水銀に浮べ、これにレンズによって太陽熱を集中するとガスが発生することを認め、これが燃焼を著しく支持する一種の空気であることを確めた。最初は支燃性だけを実験したので支呼吸性には考えが及ばなかったが、翌年この気体の中でネズミが長く生きることから支呼吸性に気付き、純粋な空気として脱フロギストン空気と命名した。この空気こそ酸素だったのであるが、彼の発見の内容を正しく理解し発展させたのは後述するフランスの A. L. Lavoisier である。

一方、スウェーデンの K. W. Scheele は硝石、酸化水銀などを熱するとき気体が発生し、その中で木炭やロウが大気中よりも激しく燃えることを認めて Fire Air と命名し、空気の一成分であることを推定した。この実験は 1773 年以前に行われていたが、その論文を発行したのが 1777 年とおくれたため酸素発見の優先権は Priestley に帰せられたのである。

1774 年 Priestley は Lavoisier (フランス) に彼が最近発見した正体のよく分らない新しい空気について語った。これが当時燃焼と空気の関係につき研究していた Lavoisier に重大なヒントを与えた。すなわち、この気体が呼吸・燃焼に役立つ空気の成分であって、燃焼は物質とこの気体の結合であることに考えつき定量的にこれを証明した。1777 年 Lavoisier が書いた論文で、その気体に酸素 (オキシジェン) と名づけている。語源はギリシャ語の Oxy 酸味のある + Genes 生ずるである。

1.2 酸素の物理的・化学的性質

酸素は大部分の他元素と化合 (おもに酸化) しその一形態として燃焼あるいは爆発がある。特殊な反応として炭化水素や炭水化物と反応して、アルコールやアルデヒドなどを生ずる緩慢な酸化がある。酸素の気体は無色であるが加圧冷却すれば淡青色の液体、青色の固体となる。これは可視部の赤色光 $6300\text{\AA}$ を吸収するため目で見た色は青色である。

表 1 温度別飽和溶存酸素量 (ppm)

温度 (°C)	0	5	10	15	20	25	30
清 水	14.6	12.8	11.3	10.2	9.2	8.4	7.6
海 水	11.3	10.0	9.0	8.1	7.4	6.7	6.1

酸素ガスはある程度水に溶解する¹⁾。溶解量は表 1 に示す通りである。20°C, 760 mmHg の気体酸素と接触して飽和している水 1 l には酸素 0.0434 gr (0°C 760 mmHg に換算して 0.0310 l) が溶けている。20°C, 760 mmHg の大気 (O₂ 20.9% を含み、水蒸気が飽和しているとき) と接触している水 1 l 中の酸素の飽和量 (溶存酸素量 O₂ mg/水 1 l) は 8.84 mg (8.84 ppm) である。また水と接触する界面又は空間の気体圧力と飽和溶存酸素量との関係は図 1 に示すように、同じ酸

図 1 気体圧力と飽和溶存酸素量

素濃度であれば圧力が高いほど溶存量は大きく、同一圧力であれば酸素濃度が高いほど溶存酸素量は大きい。したがって空気中の約 21% の酸素を使うよりも純酸素を使用したほうが湿式酸化反応、生物酸化反応には好ましいとの考えが生れる。

表 2 に酸素の物理的・化学的性質を一括して示す²⁾。

表 2 酸素の物理的・化学的性質

項 目	その内容・データ
化 学 式	O ₂ (分子量 31.999)
外 観	気体は無色。液体は淡青色
密 度	気体 1.429 kg/m ³ (0°C 1atm)
比 重	1.1049 (空気 1)
比 容	0.6997 m ³ /kg (0°C 1atm)
沸 点	-183°C
融 点	-218.8°C (三重点 圧力 1.2 mmHg 3.33 kcal/kg)

臨 界 温 度	-118.4°C
臨 界 圧 力	50.1atm
臨 界 密 度	0.427kg/m ³
比 熱	C _p 0.2187cal/gr (20°C 1atm) C _v 0.1566 cal/gr (20°C 1atm) C _p /C _v =1.4
熱 伝 導 度	0.0197kcal/m・hr・°C (0°C 1atm)
粘 性 係 数	1.95×10 ⁻⁶ kg・sec/m ² (0°C 1atm)
水に対する溶 解度	49.1cc/H ₂ O/l (0°C 1atm) 31.0cc/H ₂ O/l (20°C 1atm)
ガ ス 密 度	4.740kg/m ³ (-183°C)
液 密 度	1.141kg/l (-183°C)
液体・気体の 体積膨張比	875Å
酸素分子の大 きさ	分子の長さ(長軸) 4.18Å 分子の幅 (短軸) 3.18Å
酸素平衡原子 間距離	1.2074
酸素分子の解 離エネルギー	5.1148eV, 117.96±0.04kcal/mole
固 体 酸 素	α 相 23.89°K 以下で存在, 単斜晶 系 β 相 23.89~43.78°K で存在, 六方 晶系 γ 相 43.78~54.36°K で存在, 立方 晶系
非放射性同位 元素	O ¹⁶ (質量数16) 99.759%, O ¹⁷ (同17) 0.037%, O ¹⁸ (同18) 0.204%

1.3 酸素分子の構造と酸素なるがゆえの性質

酸素の分子構造と酸素の活力との間にどのような関係があるかを原子構造から考えてみたい。

原子の構造と周期律は図2のとおりで、酸素の位置付けが理解される。窒素原子、酸素原子はP軌道に電子を有するから、S軌道にしか電子を有しない水素に比べそれだけ原子は複雑となる。更に、それぞれの2個の原子から構成される分子の分子軌道と外殻電子を

考えると、窒素分子はP軌道に3個の電子があるから、窒素分子では6個の電子を有することになる。3個のシグマ、パイ軌道をPauliの原理にしたがって軌道を満たし安定な窒素分子となる。このような構造から窒素分子すなわち窒素ガスは不活性(安定)であり反応性に乏しい。

活性な酸素分子とその原因「ラジカル」を考える。

酸素分子も安定な窒素分子と同じ軌道をもつが、酸素原子の電子数は8であるから窒素原子の電子数7より1個多く、したがって酸素原子はP軌道に4個の電子を有するから、酸素分子は8個の電子を有することになる。そこでエネルギーの高いパイ反結合軌道にまで電子が入るが、エネルギーが等しい2個の軌道に1つずつ分れて入っている。なぜ1つの軌道に2個の電子が入って安定にならないかについて補足すると、軌道のエネルギーが等しいか、差が小さい場合には電子は別々の軌道に分れて入ることができる。このように1つの軌道に1個の電子が入っている場合、これを不対電子と呼ぶ。1つの軌道に2個の電子が入った場合を電子対という。この不対電子は一般に反応性が強く他の原子や分子の電子と結合しやすい。これを自由に結合できる原子価があると考え、遊離の原子価(フリーバレンス)、あるいは遊離基(フリーラジカル)略してラジカルと言う。これが酸素分子、すなわち酸素ガスの活性の原因である。

酸素分子など2原子間の切断にどの位のエネルギーが必要であるのか、すなわち解離エネルギーを表3³⁾に示す。この表から酸素は自然界特に大気中に存在している極くありふれた気体の中では比較的小さい値であることが分る。

1.4 酸素の生体に対する作用

大気中の酸素濃度が現在の21%程度になったのは

図2 原子の構造と周期律

表 3 分子の解離エネルギー (E: eV)

分 子	解離する位置	E
H ₂	(H—H)	4.4773
N ₂	(N—N)	9.760
O ₂	(O—O)	5.114 _s
F ₂	(F—F)	1.59
Cl ₂	(Cl—Cl)	2.476
Br ₂	(Br—Br)	1.970
I ₂	(I—I)	1.5439
CO	(C—O)	11.09
NO	(N—O)	6.50
H ₂ O	(H—OH)	5.113 ₆
H ₂ S	(H—SH)	3.26
CO ₂	(O—CO)	5.453
N ₂ O	(N ₂ —O)	1.677
	(N—NO)	4.930
SO ₂	(OS—O)	5.61 ₃
O ₃	(O ₂ —O)	1.0 ₄
NH ₃	(H—NH ₂)	4.3 _s
CH ₄	(CH ₃ —H)	4.40 ₆
C ₂ H ₂	(HC—CH)	9.88 ₆

約 2.5 億年前と考えられている。それ以前はかなり低濃度で、地球生成の頃の大気は酸素分圧が 10^{-8} 気圧程度と推定されている。今から約 6 億年前、海中の緑色植物によってかなりの量の酸素が生成され大気中の酸素量は現在の 1/100 ほどになった。そうなると太陽からの紫外線は弱まり、生物は爆発的に多様多彩となって生物による酸素生産量が急激に増えた。今から 4 億年前には酸素分圧は現在量の 1/10 までになって、

図 3 大気中の酸素分圧の変遷

陸上植物の発生が光合成活動を飛躍的に活発化し、地球大気のレベルに一気に達した。(一説には光合成とともに紫外線による水蒸気の分解で酸素分圧が増加したとの学説もある) 図 3 参照

空気中の酸素濃度 21% (大気圧 760 mmHg のもとで 159.2 mmHg の酸素分圧) という値は我々の生体に最も適している。人間の生体の諸機能がこの酸素濃度で最も効率よく働いており、これより低濃度でも高濃度でもその機能は不調となる。人は空気を呼吸し、血液 100 ml につき約 20 ml (0°C 760 mmHg) の O_2 をとり込んで各組織に送り、栄養物質を酸化することにより生ずるエネルギーを利用して活動が続いている。大人 1 人が 1 日に 3,000 kcal のエネルギーをうみ出すためには平均 612 l (1 気圧、室温) の O_2 を必要とする。 CO_2 吐出量は約 511 l/日で消費した酸素量と吐出した炭酸ガス量の容積比は大体 $\text{CO}_2/\text{O}_2 = 0.82 \sim 0.85$ である。

人の呼吸で、空气中酸素濃度の正常状態の下限は

表 4 空気中の酸素濃度と肺胞内及び血液中の酸素分圧

空気中の 酸素濃度 %	酸 素 分 圧 mmHg				安 全 性、並 に 危 険 度
	空 気 中 の 酸 素 分 圧	肺 胞 内 吸 気 の 酸 素 分 圧	血 液 中 の 酸 素		
			酸 素 分 圧	飽 和 度	
23	mmHg 174.8	mmHg 121.5			安 全
21	159.6	110.9	mmHg 103.0	97 %	安 全
19	144.4	100.4	91.0	96	安 全
17	129.2	89.8	78.0	93	稍異状を生ずる 判断にぶる
15	114.0	79.2	64.0	88	安全の最低限度 嘔吐、呼吸困難
13	98.8	68.7	53.0	85	生活可能の最低 線
11	83.6	58.1	42.0	78	意 識 喪 失
5	38.0	26.4	18.0	33	昏睡、6 分で呼 吸停止

表 5 測定用酸素分析計

分析計(法)	測定原理	測定範囲	測定精度	試料ガス 流量	分 析 所要時間	摘 要
黄磷発光式微量 酸素分析計	黄磷と酸素の反 応による発光量 測定	0~10 ppm 0~20 0~50	± 2 %	1.8 l/min	5 min	記録計の接続可 測定用電源内蔵 ポータブル型
隔膜ガルバニセ ル方式酸素計	薄膜ガルバニ電 池方式	0~50 %	± 5 %	—	—	
ガルバニックセ ル型微量酸素分 析計	ガルバニックセ ルの起電力を測 定	0~ 10 ppm 0~ 20 0~100	± 1	2	5 min	記録計の接続可 ポータブル型も有
セラミック式酸 素分析計	酸素濃淡電池の 起電力を測定	0.1~20 /1~20 % 1~100 ppm 98~100 %	±2.0 % ±2.5 % —	0.5 0.5 0.1	5 min	同 上
ガスクロマトグ ラフ	予め吸着剤によ り各成分に分離 したガスの熱伝 導度測定	20 ppm 以上	± 2	1 回に 5 cc	10 min	—
ウインクラー法	酸素による沃素 イオンの酸化度 合を測定	0~100 ppm	± 2	1 回に 1 l	3 hr	化学分析
酸素ガス漏洩警 報器	特殊ガルバニ電 池方式	0~50 %	± 5 %	—	30秒>	警 報 濃 度 25%± 5 % O ₂
ポータブル酸素 濃度計	同 上	0~ 25 % 0~100 %	±0.5	—	5 秒>	同 上 濃 度 18% O ₂

表 6 正常な空気組成とその沸点

空気中の成分	化 学 式	分 子 量	乾燥空気中の成分	沸 点 (°C)
窒 素	N ₂	28.016	78.03 vol %	-195.80
酸 素	O ₂	32.000	20.95 %	-182.97
ア ル ゴ ン	Ar	39.944	0.932 %	-185.86
炭 酸 ガ ス	CO ₂	44.011	0.03 %	- 78.45(昇華)
ネ オ ン	Ne	20.183	18.21 ppm	-245.9
ヘ リ ウ ム	He	4.003	5.24 "	-268.93
ク リ プ ト ン	Kr	83.8	1.139 "	-153.40
キ セ ノ ン	Xe	131.30	0.086 "	-108.12
水 素	H ₂	2.016	0.13~2.0 "	-252.77
亜 酸 化 窒 素	N ₂ O	44.016	約 0.5 "	- 88.47
オ ゾ ン	O ₃	48.000	0~0.05 "	-111.9
一 酸 化 炭 素	CO	28.011	35 以下 "	-191.52
ア セ チ レ ン	C ₂ H ₂	26.038	0.001~1 "	- 84.03
メ タ ン	CH ₄	16.043	約 1 "	-161.49
エ タ ン	C ₂ H ₆	30.07	約 0.1 "	- 88.63

注：標記成分以外にエチレン・プロパンなどの炭化水素及び亜硫酸ガス・硫化水素などの硫黄化合物がごく微量存在することもある。

19%といわれている。(表4参照)

地球上での光合成による酸素生成量は年間約 1.5×10^6 t と推定されている。一方、地球上の酸素の量はほとんど変わっていないようである。1960年から10年間にわたってアメリカで主として海洋上(北緯 50° から南緯 60° にわたる)で測定された結果では大気中の酸素濃度にまったく変化は認められなかった。

1.5 酸素の分析と検知

酸素の分析は p.p.m. から %単位までいろいろのレベルで行われる。分析の目的は製品としての酸素ガス(通常 99.6%以上)の品質確認、燃焼排ガス中の残存 O_2 濃度管理(通常 5%以下)、酸化反応など工業プロセスに供給する酸素ガスの純度確認(通常 99.6%以上)、不活性ガスシールあるいは還元性雰囲気を持

表7 酸素製造装置の発達史

西 暦	元 号	日 本	海 外 諸 国
1857			W. シーメンスによる向流熱交換原理発見
1862			ジュール・トムソンによる絞り効果原理発見
1873			カール・フォン・リンデによるアンモニア冷凍機開発
1895			カール・フォン・リンデによる空気液化実験
1902			同リンデによる精溜法の確立 ジョルジュ・クロードによる精溜法開発
1910			リンデ社による複精溜酸素製造装置開発
1911	明治44	日本酸素, ヒルデブランド社製単精溜・酸素($10M^3/h$)製造装置を購入し稼動開始	
1913	大正 2	日本窒素肥料(株)クロード社製窒素分離装置輸入	
1925	同 14		M. フレンケルによる蓄冷器採用の空気液化分離法の考案
1929	昭和 4	日本酸素, ハイランド社製複精溜・酸素($50M^3/h$)製造装置を購入して操業	
1932			リンデ社, $1,600M^3/h$ 酸素製造装置製作。衝動式膨張タービン試用, 1936年採用。(大型化始り)
1934	同 9	神戸製鋼所, 陸軍技術本部に可搬式液体酸素($9t/h$)製造装置を製作, 納入 日本酸素, 海軍艦政本部に単精溜・酸素($10M^3/h$)を製作納入	
1935	同 10	日本酸素, 複精溜・酸素($40M^3/h$)装置製作	
1937			リンデ・フレンケル特許成立
1939			ソビエット, P. L. キャピツアによる反動式膨張タービン開発と空気液化の報告
1940			米国, 軍需目的の酸素製造装置の開発チーム (NDRC) が発足
1947			米国, Kellogg 社, Elliott 社ともに酸素大型装置の開発・試作
1948			米国, 酸素の量産化計画ラッシュェ
1949	同 24	理化学研究所・日本理化低圧式酸素製造装置の試作(反動式膨張タービンの試作採用)	
1953	同 28	日立製作所同上の機種酸素($300M^3/h$)の製作を本格的に取組, 開始	
1954	同 29	日本酸素, 液体酸素製造装置($500M^3/h$)1号機国产化自社向操業始める。(液酸素時代の始り)	
1959	同 34	神戸製鋼所 ($10,000M^3/h$) 酸素製造装置製作, (超大型化の始り)	
1971	同 46	日本酸素, LNG 寒冷利用の酸素製造装置製作	
1972	同 47	日本酸素 ($35,000M^3/h$) 装置製作	

するための微量酸素濃度の測定管理（通常数 ppm から 1 ppm，例：半導体工業や金属工業保護ガス工程，LNG や LPG タンクの窒素パージ）などのためである。

現在使用されている酸素濃度分析計を表 5 に示す。

2. 酸素の製造と供給

2.1 酸素製造の基本原則と製造法の展開

工業的酸素製造法として広く採用されている空気液化精溜分離法は空気（表 6 参照）を適切な寒冷発生手段により液体空気とし，ついで酸素，アルゴン，窒素などその沸点差を利用して精溜分離することを基本原則とする。また基本操作は圧縮した原料空気の断熱膨張による寒冷の発生，原料空気と酸素，窒素製品間の熱交換による寒冷の回収である。これらの基本原理及び操作によって 1930 年代に大規模製造装置が開発された。我が国における酸素の製造は生産能力毎時 10 Nm³ の装置をドイツから輸入した 1911 年に始る。戦後になり装置の開発と大型化が進み，1972 年に 35,000 Nm³/h と世界的規模のプラントが稼動するまでにいった。 （表 7 参照）

米国は我が国と同様空気深冷分離法による酸素製造に関しては後進国であって，10,000 Nm³/h 級の大型装置が稼動したのは 1940 年代の後半になってからである。

ところで，酸素製造装置の発達をふりかえると 1895 年ドイツの C. V. リンデは，寒冷発生方法としてジュール及びトムソンの絞り効果原理（1862 年）を応用し，寒冷回収法として，W. シーメンスによる向流法熱交換原理（1852 年）を採用した空気液化法を開発したが，これでは単に空気を液化したにすぎず酸素を得るには至らなかった。1905 年液化空気の精溜操作を試み単精溜法に基づく酸素製造法を確立した。しかし単式精溜法は酸素純度が低いため 1910 年に複式精溜法が開発され高純度の酸素の製造が可能となった。

さて，本法による“空気から酸素を工業的に採取する試み”を実践した開拓者はドイツのリンデとともにフランスのクロード及びドイツのハイランドが著名である。彼らは空気の液化に必要な寒冷発生手段として膨張機を導入することを独立に考案（クロード：1902 年，ハイランド：1908 年）した。この方法は断熱膨張により気体にも積極的に仕事をさせるため，リンデの方法に比較して空気液化の効率を著しく向上させた。このような過程を経て，空気から酸素を得る空気分離法の基礎は固められた。しかし今日の大量かつ経済的に酸素を製造することができるようになったのはドイツの M. フレンケルによる蓄冷器（熱交換器の一種）の開発とソ連の P. L. カピッパによる膨張タービンの

開発（1939 年）による。

M. フレンケルが発明した蓄冷器は蓄冷の原理で動作する切換式機構を有し，単位容積あたりの伝熱面積が大きくて熱交換効率が良く，圧力損失が極めて少いという長所を具備しているため，大容量の原料空気と低温製品ガスとの熱交換が可能となった。またこの蓄冷器は原料空気中の水分と炭酸ガス（以前はアルミナゲルで水分を，苛性ソーダで炭酸ガスを分離していた）を冷却過程で固化分離し，パージガス（製品窒素を主に使用）で完全に除去することができる。前記 2 成分の除去系統が省略できることで大型化の推進と操作性の向上が実現した。

P. L. カピッパは反動式膨張タービンの試作をすすめ空気の液化に成功した。従来，寒冷発生手段として採用されていた衝動式膨張タービンに比べ，この方式では圧縮空気の膨張をノズル及びローター翼内と 2 段に分けて行うことによって，そこでの摩擦損失を少くし膨張の仕事速度エネルギーへ有効に転換し，その効率を 80～85% にも高めることができる。したがって，このタービンを酸素製造へ応用することにより従来寒冷補償の手段として必要であった冷凍機など寒冷発生系統をまったく省略し，しかも空気圧縮操作をすべて低圧で行うことが可能となった。これにより，製品酸素（99.6%）の製造電力原単位が低減し，長期連続運転が可能で，また設備の自動化が簡単になり，人件費が軽減できるようになった。40 kg/cm² の高圧窒素を 5 kg/cm² まで膨張させて寒冷を発生する膨張タービンを設備する液化サイクルを組込むことにより数 1,000 Nm³/h の大容量液体酸素発生装置の稼動を可能とした。

2.2 酸素の製造と供給

前項で説明した大容量酸素製造装置の一例を図 4 に示す。

さて，紙パルプ製造工場における酸素の利用は多種多様である。酸素蒸解・釜内黒液酸化・中濃度脱リグニン・酸素漂白・黒液酸化・排水処理・回収ボイラー及び生石灰キルンの酸素富化などで消費する酸素の総量は近い将来パルプ当り 100 kg に達するであろうといわれる。600 t パルプ生産工場では 60 t/日の消費量となるから，酸素製造装置の工場内設置も可能である。世界の実施例は現状では米国バージニア州チェサピーク社が 100 t/日のプラントを，テキサスガルフコーストにあるオーエンス・イリノイ社オレンジ工場では 50 t/日の酸素がビッグ・スリー・オキシジェン社のオンサイトプラントから配管供給されている。カナダのエディーフオレストプロダクト社はエスパノラパルプ

表 8 酸素装置の事故因子と安全対策の要素

因子別	因子の分類	因子の説明	対策上の要素
化学	(1)原料空気中の不純物の濃縮と蓄積	空気中の不純物が最も危険な成分は C_2H_2 、その他 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等炭化水素である。空気分離プロセスで、 C_2H_2 は精溜塔コンデンサーの液酸（以下 LOX）に濃縮・蓄積し、その不安定性故に爆発剤となる。液酸放出設備においても、LOX の蒸発にともない沸点差のため上の状態に至る。放出附近の高濃度 O_2 の注意。（この項は酸素製造装置に適用する）	原料空気取入口の決定。不純物接触除去。 シリカゲル吸着器、LOX 循環吸着器の設置。 放出回数・管理 放出場所の明示。
	(2)潤滑油の混入	原料空気または膨張エンジンなどに使われる潤滑油が混入し空気分離プロセスで (1) のごとく LOX に混入する。さらに製品貯蔵タンク内に蓄積する。LOX を気化し消費する配管系にも溜まる。酸素と接触する部分では原則として一切油脂分は存在しないが、不注意で油の混入ケースもある。	オイルフリー・コンプレッサーを用い、油除去フィルターを設く。 U 型配管のごく油の溜りをつくらない。 “禁油” の管理と徹底 除去フィルター（SUS・アルミ合金・銅合金）使用。 製作や現地工事の管理 配管組立上 Y 型 T 型の接続、湾曲部の対策。 使用できる有機パッキンはテフロン、バイトン、シリコン。
物理的	(3)溶接スケール・ゲル粉体・さび・布片・異物の混入	空気分離プロセスおよび輸送・消費系配管中にこれら異物が混入する。製作・組立・据え付け・試運転・定修・運転中に、異物の混入や侵入の機会があり、微粉状“燃えるもの”または“摩擦発火”の役を果たす。	製作や現地工事の管理 配管組立上 Y 型 T 型の接続、湾曲部の対策。 使用できる有機パッキンはテフロン、バイトン、シリコン。
	(4)継手用パッキン類・洗浄剤の使用	大部分の有機材料パッキン類は燃焼熱が低く、発火点が高い。有機洗浄剤についても同様である。原則として使用禁止であるが、配慮が足りない事故に至る。	使用できる有機洗浄剤は四塩化炭素、パークロルエチレン、フレオン スラックウール、ロックウール、パーライト等を使用すること。 可燃性物質（羊毛、ポリウレタンフォーム）は厳禁。
物理的	(5)断熱材	空気分離装置、LOX 貯槽、C-E、断熱配管の断熱材料は不燃性物質であるが、作業性・取扱い・易さが増加するため製造時油分を微量加えてある。0.5% 以上は好ましくない。 空気分離装置を置く台として 1965 年以前は木材を使っていた。“燃えるもの”として使用はさけるべきである。	弁、黄銅・SUS とする 低温用材料アルミ・SUS・銅とする
物理的	(1)低温 脆性	金属材料は“LOX”の低温や“低温酸素ガス”によってその物性が変わる。装置の外部で通常、常温の部分があったまま低温になると事故を招く。炭素鋼は脆さが極度に増し荷重が加わった状態では少しのシヨックや振動でも手痛い事故になる。	圧縮熱の冷却をする 耐圧容器による保護 設計上、警報システムの組込み。 多重式安全装置の採用 安全弁
	(2)断熱 圧縮	0°C 1atm の O_2 ガスを 150atm まで断熱圧縮工程においてガス温は 900°C に上昇する。この圧縮熱は発火エネルギーになる。通常圧縮熱は冷却水で取除くので断水の発生および弁操作の誤りの場合この現象が起こり得る。真空断熱容器の真空が破壊され大気圧に至る場合にも、起こり得る。	多重量式安全装置の採用 安全弁
物理的	(3)異常 昇圧	容量の如何によらず、LOX 貯蔵の設備において、気化ガスのベントが大気中の水分や炭酸ガスで詰まると内圧が上昇する。また LOX を扱う配管においても弁の誤操作から液化ガスが密閉して配管内圧が上昇する。管群（熱交換器）の高圧系の漏洩は低圧系を破壊する。	軸封部（ラピリンスを含む）に銅合金、または銀合金の使用 異物除去フィルター設置 酸素ガス流速の制限
	(4)機器の金属と金属との摩擦	回転式または往復動圧縮機において、インペラーとケーシング、ピストンとライナーの接触、回転機構への異物の侵入、軸封部とシャフトの接触は事故原因となり得る。圧送用高圧 O_2 配管 (30kg/cm ² G~0kg/cm ² が多い) の壁面と銅片、溶接スケール片、シリカゲル片、エメリー片とは摩擦し高温に至る。	軸封部（ラピリンスを含む）に銅合金、または銀合金の使用 異物除去フィルター設置 酸素ガス流速の制限
生物学的	(1)凍 傷 (2)酸素欠乏 (3)酸素中毒	放出・漏洩・またはとび散った LOX が皮膚に触れたり、LOX で冷えた物体を手にすると発生する装置の修理、停止時、スタートアップにおける窒素ガスバージまたは使用によるブロー場所附近で起こり得る 2kg/cm ² 以上の高圧、純酸素の長時間吸入は好ましくない。	必ず保護具着用。 19% 以上の O_2 の存在を分析の確認 健康者は吸入を行わないこと。

の有する酸化性又は可燃性のコントロールに失敗したり怠ったりする場合と、液体酸素の急激な蒸発による異常昇圧（液封）及びその流体の低温にもとづく装置材料の物性の変化に不注意である場合とにわけられる。前者の事故は化学的因子（燃えるもの）と酸素存在下に発火源が介在して燃焼爆発災害に結びつく。後者の事故は物理的因子に起因すると考えられ装置の破壊、酸素の漏洩を引き起こす。簡単に「酸素装置の事故因子項目、因子の分類、因子の説明及び安全対策の要素」を表8にまとめた⁵⁾⁶⁾。

酸素ガスを圧力 10 kg/cm²G（温度 35℃において）

以上で取扱う場合、空気液化を行うとき、液体酸素を取扱う場合は高压取縮法の適用をうける。酸素の貯蔵設備であるコールドエバポレーターは“高压ガス製造設備”として規定されており、各都道府県知事の許可が必要である。

3.2 紙パルプ工程への酸素利用の安全

酸素・アルカリによるパルプ化、中濃度脱リグニン、パルプの酸素漂白の工程は酸素を加圧しつつ、加温下でリグニンの酸化分解、除去を進める。一方酸素による黒液酸化では有機固型物との副反応が進行する。発熱反応のため系内に熱が蓄積し反応温度が上昇したり、

表 9 木材チップ含有可燃成分およびK P 関係不純物の物性

物 質	パ イ ン オ イ ル Pine oil	メタノール CH ₃ OH	メチルエチル ケトン C ₂ H ₅ COCH ₃	アセトン (CH ₃) ₂ CO	トール油 Tall Oil	ピネン・ ビルファ C ₁₀ H ₁₆	ターペンチ ン C ₁₀ H ₁₆ Turpen- tine	メチルメル カ プ タ ン CH ₃ SH
沸 点 (°C)	186.1 ~226.1	63.89	80	56.5		155.56	148.89	5.78
燃 焼 範 囲 空気中 %	不 明	7.3—36	1.8—10	2.6—12.8	不 明	不 明	0.8—不明	4.1—21 (ドイツ) 3.9—21.8 (アメリカ)
火 災 危 険	中 程 度	中程度、 爆発危険 も同様	左記に同 じ	左記に同 じ	軽 度	軽 度	中程度、 爆発危険 も同様	激しい、 爆発危険 も同様
引 火 点 (°C)	77.78 蒸 留 分 (58.89°C)	11.11	-6.11	-17.78	ロジン酸に ついて 112.6	32.78	35.0	-17.78
発 火 温 度 (°C)		465	515	538	345		252	300 以上
物 質	ジメチル サルハイド (CH ₃) ₂ S	ジメチルジ サルハイド (CH ₃) ₂ S ₂	エチルメル カ プ タ ン C ₂ H ₅ SH	硫化水素 H ₂ S	参 考 (CH ₃) ₂ SO DMSO	参 考 CO	参 考 CH ₄	
沸 点 (°C)	37.5~38	118~109.7	35.0	-57.6	188.89	-191.3	-161.5	
燃 焼 範 囲 空気中 %	2.2—19.7	下限界 2.0 (推定)	2.8—18	4.3—27	2.6—28.5	12.5—74.2	5.3—14.0	
火 災 危 険	激しい、 爆発危険 も同様	中 程 度	メチルメ ルカプタ ンに同じ	熱または 火炎にさら されると危 険被害は中 程度	中 程 度	熱または火 炎にさらさ れると爆発 危険。火炎 にさらされ ると危険	熱または火 炎にさらさ れると危険	
引 火 点 (°C)	-27>	不 明	300	ガ ス	67	ガ ス	ガ ス	
発 火 温 度 (°C)	206	200 以上	299	292 in Air 220 in O ₂	445	609	538	

一酸化炭素やメタンガスが副成する。黒液中に含まれるメルカプタン類は可燃性ガスなので、酸素との混合物は着火エネルギーが存在すれば燃焼する。表 9⁷⁾ のように木材チップはアルコールやケトン、ターペンチンなど揮発性有機物質を含んでおり引火点が低く燃焼下限界も小さい。従ってこの点に注目するとき酸素を使用する反応装置においては、次のような安全上の配慮が必要である^{8)~14)}。

- (1) 酸素脱リグニン反応時、一酸化炭素や揮発性炭化水素が副生するので、反応系より除去し気相安全の確認を行う
- (2) 装置の安全を確保するには、定期的にブローすることが望ましい
- (3) 20%~30%のような高濃度パルプに比較し、中濃度パルプで脱リグニンを行うと一酸化炭素の発生は30%も少くなる。1モルの一酸化炭素に対し炭化水素は0.3モルの比で発生する
- (4) 酸素脱リグニン反応装置の一つの問題は、反応気相部分に蓄積する炭化水素が高温の高濃度酸素ガスと爆発混合組成を形成するので、安全上からは気相空間を極力減らすことが望ましい
- (5) 一酸化炭素ガス濃度はドライベースで3%を越えないこと、炭化水素は1%を越えないこと
- (6) パルプ濃度と発火性の関係は（電気加熱フィラメントの点火テスト）、パルプ濃度が30%以下では着火しにくいのが40%をこすと燃焼が始まった。燃焼は表面のみでシャワーで容易に消える。異常な圧力上昇や温度上昇に対しては破裂板や安全弁の設置が有効である
- (7) 可燃性有機物は消泡剤として使用しないこと
- (8) 酸素蒸解脱リグニン反応装置における操業の安全性確保のための条件
 - ① ラブチャーディスクの設置
 - ② 安全弁の設置

- ③ CO ガスの連続測定
 - ④ 温度、圧力の異常上昇時のインターロック
 - ⑤ 潤滑油、消泡剤は燃焼しにくいものを選定
- (9) パルプ濃度をたとえ30%以下に制御しても、装置内で局所的に高濃度化し異常発熱を起す懸念がある。O₂ 吹き込み近傍又は高濃度の恐れが予想される部位に水・アルカリ水、スチームを噴霧し、安全化を図ることも考えられる。

4. 酸素の用途

表 10¹⁵⁾¹⁶⁾ は我が国における工業ガスの生産状況で酸素は全体の約57%を占め約840万tの生産量である。

その用途を1981年の統計でみると70%は鉄鋼業、16.5%が化学・パルプ、7%が機械工業そして残りが

表 10 日本における工業用ガスの生産量（1981）

ガスの種類	生産量	百分率
酸素	8,368千t	57.16
窒素	5,676	38.77
アルゴン	148	1.01
水素	6	0.04
溶解アセチレン	39	0.27
炭酸ガス	403	2.75
合計	14,640	100.00

販売専業となっている。以下詳細を表 11 に示す。

すなわち (1)その酸化反応性を利用し化成品を製造すること (2)その酸化力により含有する炭素などの不純物を除き金属精錬を行うこと (3)水素やアセチレンを燃料とし酸素で酸化燃焼し発生する高熱で金属を加工すること (4)生物酸化反応性を利用し生ずるエネルギーで生物の活動を促進することの四つの用途に大別できる。

表 11 酸素の用途一覧

産 業	用 途	ア プ リ ケ ー シ ョ ン 技 術 要 素
金 属	金 属 の 加 工	水素—酸素炎 (2,700°C)、アセチレン—酸素炎 (3,100°C)、石炭ガス—酸素炎 (1,800°C) の高温バーナーで金属の切断・熔接 水素—酸素炎は宝石・硝子・水晶・白金の熔融に使う。
	製 鉄・製 鋼	前者は酸素富化 (23%) 空気を使う。後者は純酸素で脱炭・脱磷・脱硫など不純物の除去を行う。
	銅 の 精 錬 亜 鉛 の 精 錬	自溶炉への酸素富化。銅溶融反射炉に酸素注入 焼結炉・焙焼炉・精錬炉への酸素富化 (1~2%) 精錬滓の分離炉への酸素吹込み

	鉛の精錬 鋳物の生産 アルミニウム・銅合金溶 解	溶解炉への酸素富化 酸素富化1～3%でキューボラは溶解速度上昇 酸素—燃料バーナーの中性炎か、還元炎溶解する
化 学	石 油 化 学	エチレンオキシドを銀触媒を用い酸素とエチレンから合成炭化水素と塩酸 と酸素を反応させ塩化物合成（オキシクロリネーションと言い塩化ビニル 製造法）エチレン・酸素の一段反応によりアセトアルデヒド合成（ヘキス トゥッカー法） 一段気相接触法によるプロピレン・アンモニア・酸素からアクリロニトリ ルの製造（モノモ酸化） 炭化水素と水蒸気と酸素の反応による合成ガスの製造（水素と一酸化炭素 の混合ガス。原料ナフサ LPG）
	石 炭 化 学	石炭粉末・酸素・水蒸気から石炭ガス（ H_2 59, CO 26, CH_4 12, CO_2 1%, H_2S), さらに石炭ガスから液体燃料への合成（ $nH_2 + 2nCO \rightarrow (CH_2)_n +$ nCO_2 , などフィッシャートロピシュの反応） 石炭を乾留しガスと油を得、残留チャーを 900°C 加熱水蒸気と酸素と反 応し CO と H_2 が生成、さらにメタネーションにより CH_4 とする。（米 国の開発した HYGAS 法, 石炭 1 t O_2 140m ³ ）
	紙・パ ル プ	酸素アルカリ蒸解によるパルプ製造, 酸素漂白, 釜内黒液・稀黒液・濃黒 液の酸素酸化 ライムキルンやアルカリ回収炉への酸素富化
	セ メ ン ト	ロータリーキルンへの OF バーナーの利用 アルミナ系セメント溶解炉への空気, 酸素バーナー併用
	ガ ラ ス	板ガラス用の溶解炉への空気, 酸素バーナー併用
電 子	半 導 体 製 造	シリコン酸化膜の生成
海洋開発	海底岩盤掘削 潜水用呼吸ガス	クロシン等を燃料とする超音速ジェットバーナー 深海潜水にヘリウム—酸素混合ガスを使用し窒素酔いの防止
生 物 学 微 生 物	医 療 用 酸 素	酸素呼吸器・酸素テント・高気圧酸素治療室など
	吸 入 用	アクアラング, 航空機吸入用
	養 魚 用	純酸素または酸素富化空気を使用し魚の生活体謝を活発にする。 活魚の遠隔地への輸送
	醗 酵 工 業	石油系人工蛋白の製造への利用 微生物醗酵タンクの酸素富化 水素炭酸 ガス酸素混合ガスと微生物利用による多糖類の製造
廃棄物お よび排水 処理	酸素活性汚泥法による排 水処理	曝気槽の能力は空気槽の約3倍となる。
	湖沼・河川の浄化	富栄養化が原因の汚濁河川や湖沼に酸素曝気を行い、微生物を介して生化 学的浄化
	し 尿 処 理	メルカプタン, アミン系の悪臭を酸素の一部をオゾンに転化して使用
	都市ごみの処理	空気—酸素の二段方式, 純酸素の一段方式により, 1,600～1,700°C まで昇 温し, あらゆる固型物を焼却・熔融・熱分解する
	PCBの焼却処理(ポリ塩 化ビフェニール)	純酸素により 1,400°C で熱酸化分解処理
宇宙開発	ロケット打上用	固体燃料かクロシン—液体酸素が現在のロケット推進剤となっている。今 後液体水素—液体酸素が大きな推力を活用するためのシステムとして開発 が期待できる。

おわりに

紙パルプ製造工程への酸素利用は1980年代に入り中濃度 O/E 酸素漂白を中心に急速な展開を見せている。これは酸素が他の漂白薬品に比べて安価であり脱リグニンの性能も同等以上であるためと思われる。しかも COD, BOD, カラーのカットなど環境浄化能力が高く評価されてきたからであろう。酸素の利用は今後、一段と広がると思われるので本稿では、酸素を無事故で効率よく利用するための「酸素の基礎と応用」を歴史・基礎・製造・安全・用途にわけて解説した。十分に説明できない面については機会があれば補足したいと考える。

なお、酸素の製造法として、古典的な水の電気分解法があるが、今日実施例は極めて少い。

一方、新規なものに、吸着剤を利用する PSA 方式、及び合成樹脂膜を応用する膜分離法がある。空気から酸素を濃縮し製造できるので、今日、開発工業化へと展開しつつある。これらについては、別な機会に解説し展望してみたい。

参考文献

- 1) 小林・吉田：安全工学 11 (2) 106 (1972)
- 2) CGA : Handbook of compressed gases Reinhold (1981)
- 3) 井口・林ほか：酸素の化学 共立出版 (1974)
- 4) 館・橋井ほか：わが国における酸素製鋼法の歴史 日本鉄鋼協会 (1982)
- 5) 橋井・西岡：高圧ガス 8 (6) 370 (1971)
- 6) 橋井・河合：安全 20 (5) 45 (1969)
- 7) NFPA : Fire hazard properties of liquids and volatile solids, 13 (1976)
- 8) V. L. Magnotta : Tappi 63 (11) 80 (1980)
- 9) P・P・I : Pulp Paper Industry Jan. 63 (1982)
- 10) 国中：紙パルプ技術タイムス (7) 47 (1983)
- 11) 福田：紙パルプ技術協会，年次大会 (1983)
- 12) 外山：安全工学 13 (1) 24 (1974)
- 13) 橋井・太田：特許 1239955号 Nov. 13 (1984)
- 14) 鈴木：紙パルプ技術協会 第4回環境シンポジウム (1976)
- 15) 三浦：化学工業 1979年1月号69頁
- 16) 通商産業大臣官房調査統計部編：化学工業統計年報 1981年