Research Report of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-89, 1989
UDC 621.319.7,66.063.8,537.241

可燃性液体の攪拌による静電気帯電の定量化と帯電防止*

児玉　勉** 田畠泰幸**

Static Electrification of Dielectric Liquids Caused by Agitation

by Tsutomu KODAMA** and Yasuyuki TABATA**

Abstract; Agitation of flammable liquids is often conducted in many manufacturing factories for various purposes such as suspension, emulsion, solution, blend, mix and so on. It is well known that when low conductivity liquids contain impurities like solid particles and water droplets a large amount of static charge accumulates in the agitated liquids and thereby fires and explosions may take place due to the discharges of statics electricity.

The purpose of this study is to investigate experimentally the mechanism of static charging caused by agitation and the anti-static effect of additives for suppressing static electricity.

In the experiments, liquids are stirred in a cylindrical stainless vessel of 310 mm in diameter and 315 mm in depth with an impeller of paddle type and measurement was made of the electrostatic field strength with a static field meter set on the top cover of the vessel. This field strength was transformed into the charge density by multiplying a certain factor calibrated from the experiments.

The results obtained from the experiments are as follows:

Neither pure liquids (kerosene, methanol, ethanol, acetone, xylene, n-hexane) nor the mixtures of pure liquids (xylene/methanol, xylene/ethanol, xylene/n-hexane) yielded a significant level of static charge by agitation.

When the water content of kerosene was above 0.3% vol, the charge densities increased with the increase of water content of as far as 30% vol and reached a high level of about 10 $\mu C/m^3$ at higher rotating speeds than 400 r/min. After the stop of agitation under the condition as above, the static potentials continued to increase for a certain period of time, and as the result the relaxation time of static charge also became longer up to about three times as long as the value calculated from the conductivity of liquid in the exponential-decay theory. These phenomena were caused most likely by the charge separation at the interface between the continuous phase (kerosene) and the dispersed phase (water), which settled down to the bottom owing to the difference of specific gravity.

The kerosene deteriorated by the corona discharge with or without water was also charged up to the same level as the pure kerosene with a high content of water during and after agitation, which suggested the presence of impurities dispersed in the deteriorated kerosene.

Addition of a conductivity additive "ASA-3" to any kinds of kerosene with or without water could greatly reduce the charge density down to a level of 0.1 $\mu C/m^3$ during and after agitation

---

* この研究の一部は 22nd IEEE/IAS Annual Meeting (1987, Atlanta U.S.A.) にて発表した。

** 電気研究部 Electrical Safety Research Division

when the conductivity of the liquid was just raised up to about 1000 pS／m.

From the discussion on the generation and leakage of static charge, it was guessed that the static electrification of liquids with the dispersed phase caused by agitation was mainly ascribed to the preferential adsorption of ions, which were produced a lot at the interface between the dispersed phase and the continuous phase, to the wall of the vessel.

Keywords: Static Electricity, Static Charging, Agitation of Liquid, Suppression of Static Charging, Prevention of Electrostatic Hazard, Fire and Explosion, Conductivity Additive (ASA-3)

1. 緒　言

石油や有機溶剤などの可燃性液体は，燃料，石油・化学製品の原料，又は各種目的の溶剤として，石油工業，化学工業をはじめとする多くの製造業で使用されている。可燃性液体は導電性が低いものが多く，配管輸送などにより発生した静電気が蓄積するため，取扱い時に静電気による火災，爆発を起こす危険性を有している[1,2]。すなわち，静電気帯電によりタンク内の液体の電位が高くなると液面から静電気放電を起こし，この放電火花が可燃性液体蒸発と空気との混合気体の着火源となってタンクの爆発や火災を引き起こす。とくに，導電率が 1×10^{-10} S／m以下の低導電性液体は，静電気の帯電性が高いため静電気による火災，爆発を起こしやすく，災害事例の大部分は低導電性液体の取扱い時に集中している[3,4]。

液体の静電気帯電現象としては，配管輸送による流動帯電がよく知られ，研究成果も多く発表されているが[5-7]，攪拌による帯電もしばしば災害の原因となる[4]。具体的には，石油製品を調整するための異種油のブレンド[8]，タンク底の遊離水や配管洗浄水などの混入水と石油の混合[5]，粉体と溶剤のミキシング[9]などにおける攪拌時に火災，爆発が発生している。攪拌操作は，化学工業や石油工業における基本操作の一つであるので，その静電気帯電危険性を明らかにすることは，災害防止上重要である。

攪拌による液体の帯電に関する研究成果は，一部報告[9-11]されているものの，理論的な解明がなされていないばかりか，実験データも不足している。そこで，可燃性液体攪拌時の帯電に影響する要因の解明，帯電危険の把握，及び帯電防止方法の検討を目的として，本研究を実施した。

2. 攪拌による静電気帯電現象の概要

液体の攪拌中には，容器壁や攪拌翼と液体との界面において液体の流動が起こり，配管内の流動帯電の場合と同様に器壁でのイオンの選択的吸着現象が起こる。すなわち，界面電気作用により液中のイオンのうち正又は負のどちらか一方の極性イオンが他方より優先的に壁面に吸着される。このため，液体中の電荷の均衡が破れ静電気の発生が起こる。液体中に粒子状の物質，例えば水滴，粉体などが分散している場合には，攪拌によりこの分散粒子と液体間に相対運動が起こり，界面において，正，負イオンの分離が起こり，結果的に液中のイオンが多くなる。これらのイオンは上記の容器壁や翼壁に接近したときに選択的に吸着されるため，分散粒子の量が多いと極めて多量の静電気が発生する。一方，液体が帯電すると，液体と器壁との界面において帯電電荷を大地へと緩和させる漏洩電流が流れる。この漏洩電流は，帯電量と液体の導電率にそれぞれ比例する導電電流であるので，これにより液体の帯電量が抑制される。

液体の攪拌を停止すると，しばらくは慣性力により液体の流動が続き，やがて静止するが，攪拌が停止するとともに粒子を分散させる力が弱まるため，分散粒子が液体との比重差により沈降又は浮上を開始する。この際の粒子と液体との相対運動により新たな静電気発生が起こり液体が帯電する。このため，攪拌停止後液体の帯電量がなかなか減少しなかったり，反対に帯電量が増加する現象が現れる。

以上のような静電気の発生及び緩和の現象については，定性的には説明されるものの，定量的にはほとんど解明されていないので，以下の実験により定量的検討を試みた。

3. 実験方法

実験は小型の金属容器中の試験液体を回転式攪拌翼で攪拌し，攪拌中及び攪拌停止後の液体の帯電量を測定するもので，Fig. 1に実験装置の概要を示す。攪拌機は化学実験用の定速型攪拌機（東京理化器械

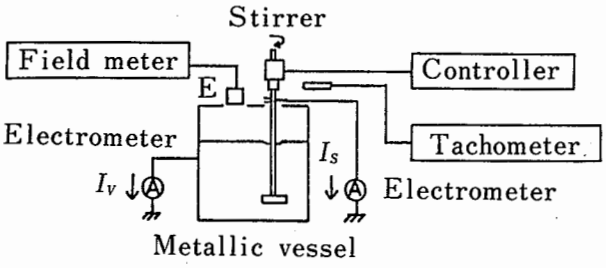

Fig. 1　Schematic diagram of experimental set-up.
実験装置の概要

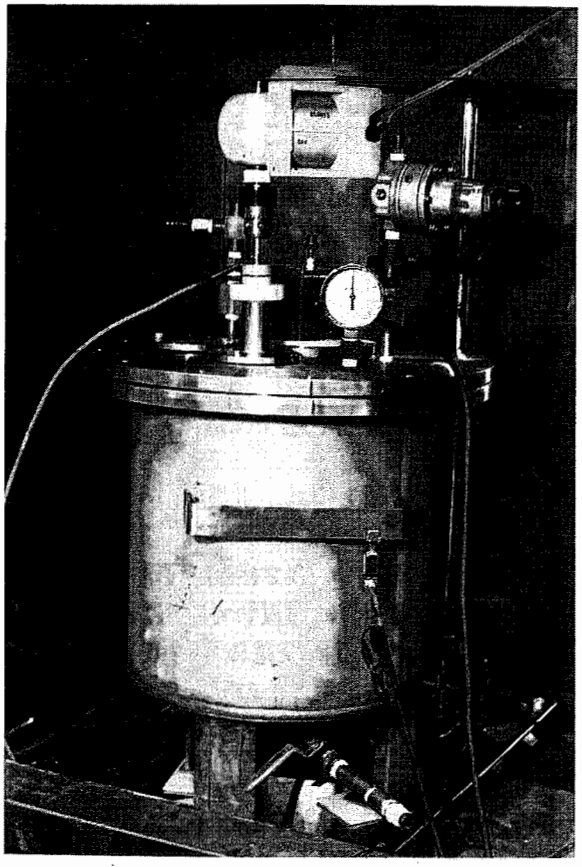

Photo 1　Agitating vessel of sealed type.
密閉式攪拌タンク

*1　アルキルサルチル酸のクロム塩，カルシウムエアロゾル，及びアルカダイン（ラウリル－ステアリル－メタクリエート）と２－メチル　５－ビニルピリジンの３ポリマー）をキシレンに溶解したもので，主として航空燃料用帯電防止剤に使用される。

DCL-2RT）を用い，付属のコントローラにより回転数を200～1000rpm（毎分回転数）の範囲内で任意に調整した。回転数は非接触の反射光式デジタル回転計で読み取った。攪拌翼は，基本的な形状のものとしてパドル型翼を選定した。羽根の寸法等は，その影響を予備実験で調べた結果[12]を参考にして，翼径を75mm，羽根傾斜角を90度，羽根数を４枚とした。攪拌容器は２種類のステンレス製円筒タンクを用いた。以下，Ａタンク，Ｂタンクと呼ぶ。タンクの寸法は，Ａタンクが直径315mm，深さ330mm（容量25.7ｌ）で，Ｂタンクが直径310mm，深さ315mm（容量23.8ｌ）である。Ｂタンクは減圧が可能な密閉式タンクであり，有機溶剤の攪拌を行う実験では窒素で置換して使用した。Photo 1はこのタンクの外観である。Ａタンクは開放タンクであり，黄銅製金網を張った上蓋を取り付けて使用した。試験液体として灯油は市販のものを，またｎ-ヘキサン，キシレン，アセトン，メタノール，エタノールはいずれも特級試薬を用いた。添加物として水は蒸留水を，除電剤は液体用帯電防止剤（シェル製ASA-3*1）を用いた。攪拌する試験液体の量は，静止した液面と攪拌容器の上蓋内面との距離が10cmとなるように，Ａタンクの場合は17.9ｌ，Ｂタンクの場合は16.2ｌとした。攪拌翼は攪拌容器内に鉛直に挿入し，攪拌効率[13]及び予備実験の結果[12]を参考にして，攪拌軸を中心から半径の1/3偏心させ，攪拌羽根を攪拌容器底から液深さの1/3上の位置に設定した。

静電気の測定は，主として静電界測定器（リオンEA-07）を用いて行った。具体的には，攪拌容器の上蓋の中心から少し離れた位置の開口部に，静電界測定器のプローブをその前面が蓋の下面とほぼ水平となるように取り付け，液体の帯電により生じるプローブ前面の静電界強度を測定した。なお，各試験回転速度での攪拌時間は帯電量がほぼ飽和する５分間とし，攪拌停止直前の値を読み取り攪拌中の静電界値とした。また，攪拌停止後の静電界値の時間変化も記録計で観察した。

攪拌中に測定された静電界値をEとすれば，これは(1)式で表されるように液体の帯電電荷密度qに比例する。

$$q=bE \qquad (1)$$

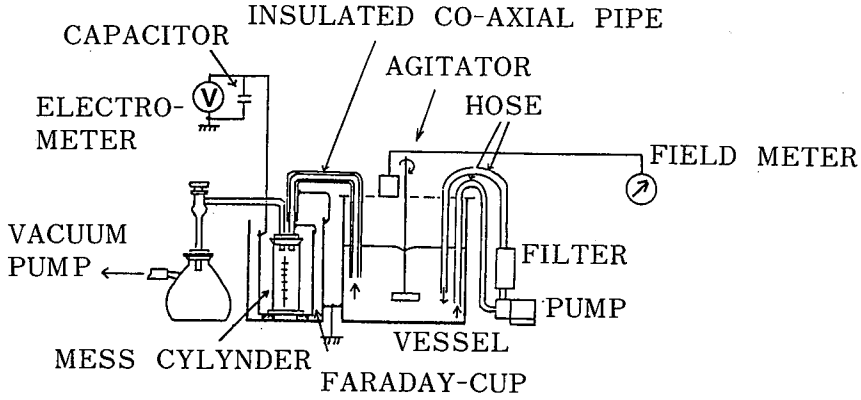

Fig. 2 Schematic diagram of experimental set-up for measuring the relation between electrostatic field-strength and charge density.
帯電電荷密度較正実験装置の概要

ここで，b は攪拌容器と攪拌翼の大きさ及び液量により定まる比例定数であり，これを実験的に求めれば静電界値から帯電電荷密度を知ることができる。Fig. 2 は静電界値と帯電電荷密度との関係を求めるために使用した較正実験装置の概要である。本装置では，測定の精度を高めるため攪拌容器内の液体をポンプにより循環させ，途中に設けたマイクロフィルタにより液体を強制帯電[*2]させた。電荷密度は液体の一部を真空吸引してファラデーカップ法[*3]で測定した。すなわち，(2)式から体積電荷密度を求めた。

$$q=\frac{Q}{V} \qquad (2)$$

ここで，Q, V はそれぞれ真空吸引されたサンプルの電荷量と体積である。なお，液体の吸引に用いたパイプは互いに絶縁された二重金属細管であり，外管は接地し内管はファラデーカップの内容器と電気的に接続した。したがって，吸引パイプは電気的にはファラデーカップの一部とみなされ，測定結果は吸引パイプの入口における液体の電荷密度を与える。

Aタンクについては，この実験で得られた比例定数 b を(1)に代入し，(3)式の関係を得た。

$$q=0.10E \qquad (3)$$

ここで，q の単位は μC/m^3 で E の単位は V／cm である。

Bタンクについては比例定数を求めていないが，寸法がAタンクとほとんど変わらないことから，ほぼ(3)式が成り立つと考えられる。したがって，以下AタンクとBタンクとを区別しない。

静電気に関する測定としては，静電界値のほかに攪拌容器及び攪拌翼の接地電流も測定した。すなわち，大地から絶縁されるとともに互いに絶縁された攪拌容器及び攪拌翼と大地間にそれぞれエレクトロメータを接続し，攪拌時に流れる微少電流を測定した。攪拌翼は軸の途中にテフロン製カップリングを設けて絶縁した。攪拌容器接地電流，攪拌翼接地電流をそれぞれ I_V, I_S とすると，定常状態では電流連続則により(4)式の関係が成り立つ。

$$I_V+I_S=0 \qquad (4)$$

液体の導電率は，Photo 2 に示すような液体用電極を攪拌容器内の液体中に挿入して測定した。液体用電極はガード付きの平行円板電極であり，エレクトロメータを接続する主電極，その周りのリング状ガード

*2 強制帯電の方法としては，マイクロフィルタの代わりにスパウト部分を設けてコロナ荷電する方法も採用した。コロナ荷電装置はコロナ放電に伴って発生する空気イオンを物体に付着させて帯電させる装置で，ここでは針状放電電極及びこれに対向する板状接地電極からなる棒型の直流式除電器を用いた。金属製スパウトを層状に流れる液体の表面から約 1 cm の距離にこの荷電装置を設置し，針電極に負極性の直流高電圧を印加して液体を負極性に帯電させた。帯電量は印加電圧を 3～7 kV の範囲で変えて調整した。

*3 外容器が接地され，内容器が絶縁された二重導体容器であり，帯電物体が入ったときの内容器の電位上昇Vをエレクトロメータで測定することにより，帯電物体の電荷量QをQ＝CV なる関係式から算出する。ここで，Cは内外容器間の静電容量であり，通常はこの間に並列に接続したコンデンサの静電容量に等しい。

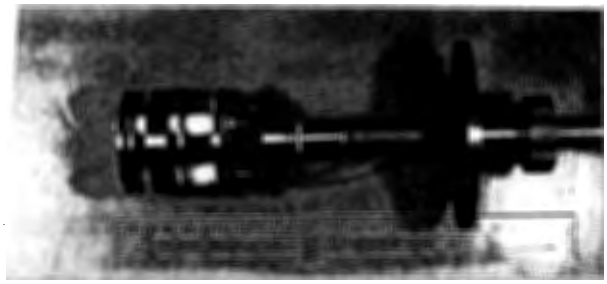

Photo. 2 Conductivity cell of immersed type.
導電率測定用電極

電極（接地），及び主電極を上下から挟んで対向する2枚の対向電極からなる。対向電極と主電極間に直流電圧（1，又は10V）を印加し，電極間の液体を流れる導電電流を測定し，(5)式から導電率を算出した。

$$\kappa = \frac{I}{k \cdot U} \qquad (5)$$

ここで，κ［S／m］は液体の導電率，U［V］は印加電圧，I［A］は測定電流であり，k［m］は電極定数で，本電極では0.1mである。なお，灯油の導電率は一般にマイクロフィルタ及び吸着剤（活性アルミナ等）を循環通過させて調整した。

4. 実験結果

4.1 液種等の影響

液体の種類が攪拌帯電に及ぼす影響を調べるため，種類の異なる試験液体をそれぞれ単独に攪拌する帯電実験，及び2種類の液体を液種の組み合せと混合割合を変えて混合攪拌する帯電実験を行った。

4.1.1 液種等の影響

有機溶剤としてアセトン，エタノール，メタノール，キシレン，n-ヘキサン，及び石油製品として灯油を試験液体に選んで，これらをそれぞれ単独に攪拌して帯電量を測定した結果をTable 1に示す。表中の電荷密度は攪拌中の静電界値から(3)式により求めたものである。この結果は，導電率が10^{-12}S／mのオーダーであるキシレンと灯油の帯電量がこれより導電率が低いn-ヘキサンやマイクロフィルタ等でろ過した灯油，及び導電率が10^{-6}S／mから10^{-5}S／mのオーダーであるアゼトン，メタノール，エタノールより一桁程度大きい。帯電量と導電率との関係は単純でなく，帯電量は導電率のある範囲（後述する実験から10^{-12}S／mから10^{-9}S／m程度と考えられる。）で最も大きくなる傾向がみられる。

Table 1 Results of measurement of electrostatic field-strength of various liquids caused by agitation.
各種液体の攪拌による帯電量の測定結果

Liquid	Conductivity (S／m)	Electrostatic field-strength (V／cm)	Charge density[1] (C／m³)
Acetone	1.0×10^{-5}	-1.3	-1.3×10^{-7}
Ethanol	1.1×10^{-5}	-0.58	-5.8×10^{-8}
Methanol	1.6×10^{-6}	0.24	2.4×10^{-8}
Xylene	3.2×10^{-12}	-2.2	-2.2×10^{-7}
Hexane	6.6×10^{-14}	-0.044	-4.4×10^{-9}
Kerosene[2]	2.0×10^{-12}	-3.6	-3.6×10^{-7}
Kerosene[3]	1.5×10^{-13}	0.29	2.9×10^{-8}

Notes:
Speed of rotation, 800 r／min
1 Calculated by equation (3)
2 Before filtration
3 After filtration

電荷密度の大きさから帯電の危険度を評価すると，どの液体も電荷密度の絶対値は1μC／m³より小さい。事故災害に結び付きやすい帯電の危険度限界[14]は1～10μC／m³程度と考えられるので，ここでは危険限界の指標を1μC／m³（静電界値では10V／cm，以下同じ）として危険性を評価する。これをあてはめると，精製された液体を単独で攪拌する際の帯電の危険性は低い。

4.1.2 混合液体の攪拌による帯電

2種類の液体を混合割合を変えて攪拌した実験の結果をTable 2に示す。ここで，試験液体の組み合せは，導電率や化学的性質の異なる溶剤の混合を想定して，キシレンとメタノール，キシレンとアセトン，及びキシレンとヘキサンの3通りを選んだ。表中の静電界ピーク値は，攪拌停止に引き続いて静電界値（絶対値）の増加が起こったときのその最大値である。ピーク値が記載されていないものは，静電界が攪拌停止後時間とともに減少する。これによると導電率の低いキシレンに導電率の高いアセトンやメタノールを混合すると，混合割合に応じて混合溶剤の導電率が大きく増加するものの，攪拌時の帯電量は混合液体の種類や混合割合に余り影響されない。また，導電率の低いヘキサンを混合した場合も，帯電量の大きさはアセトンやメタノールを混合した場合と余り違わない。混合液体攪拌時には，単一液体の攪拌時と異なって攪拌停止後

Table 2　Results of measurement of electrostatic field-strength caused by mixing of liquids.
異種液体の混合攪拌による帯電量の測定結果

Liquid	Contents of B (%)	Conductivity (S／m)	E[1] (V/cm)	Ep[2] (V/cm)
A, Xylene B, Methanol	1	6.9×10^{-12}	-4.1	—
	3	2.1×10^{-10}	-1.3	—
	7	1.3×10^{-8}	-3.8	—
	10	5.5×10^{-7}	-2.8	-4.1
A, Xylene B, Acetone	1	1.3×10^{-11}	1.0	—
	3	2.4×10^{-11}	2.3	—
	10	7.5×10^{-10}	-3.4	-5.1
A, Xylene B, Hexane	1	1.7×10^{-14}	0.53	0.81
	3	3.5×10^{-14}	-0.22	-0.43
	10	3.3×10^{-14}	-2.3	-3.2
	30	1.7×10^{-14}	-1.9	-3.7
	50	1.7×10^{-14}	-2.6	-3.9

Notes:
Speed of rotation, 800 r／min
1 Electrostatic field-strength during agitation
2 Peak value of electrostatic field-strength after a stop of agitation; — shows no peak

に静電界が上昇してピーク値が現れる現象が観察されたが，停止後の静電界は攪拌中の高々2倍になる程度で危険限界指標以下である。ピーク値の生ずる原因としては混合液体が完全に溶解しあっていないことが考えられる。すなわち，混合液体の相溶性が良くないと攪拌時に液が2相に分離し，攪拌停止後にこの相間で相対運動が起こるため，新たな静電気発生が生じて静電界増加及びピーク値が現れると推察される。

結論的には，異種液体を攪拌混合する際には，攪拌停止後に電位上昇が起こりやすいものの，帯電による危険性は低い。

4.2　水滴を含む液体の攪拌帯電

攪拌操作において，連続相を成す液中に他の液体が微細な液滴として浮遊する分散相を形成する場合がある。例えば，液温を均一に保つために攪拌する石油製品等に遊離水が含まれるときや，乳化等のため溶解性の乏しい液体どうしを混合攪拌するときなどである。このような条件では，攪拌に伴う分散液滴相と連続液相との相対運動により両者の界面で多量の静電気発生が起こるため，帯電が大きくなると予想される。ここでは，代表モデルとして油中に水滴が分散する場合の帯電特性を調べる実験を行った。具体的には，灯油中に水を添加しその添加量が攪拌帯電に及ぼす影響を調べた。試験液体としては，精製された清浄灯油（以下，「精製油」という。）のほかに劣化した灯油（以下，「劣化油」という。）も使用した。液体が劣化すると劣化生成物その他の不純物を含むため，これらが攪拌時に粒子状の分散物質となることにより，精製液体とは異なった攪拌帯電傾向を示すことが予想される。そこで，劣化生成物を含むと推定される劣化油として，油中でのコロナ放電により劣化させた灯油を用いた。試験液体の導電率は生成油が0.1pS／m，劣化油が2～3pS／mであった。なお，測定された静電界の極性は以下の実験を通じて全て負極性であった。

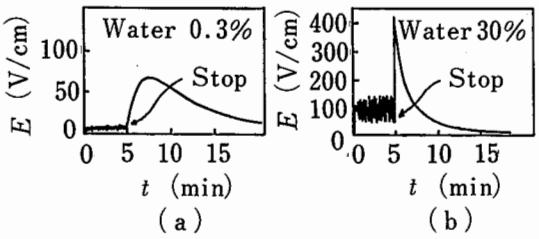

Fig. 3　Recorder traces of electrostatic field-strength; liquid, kerosene; speed of rotation, 1000 r／min.
静電界測定記録の例

4.2.1　帯電特性の概要

精製油に水を混合し攪拌した場合の攪拌中及び攪拌停止後の静電界測定記録の例をFig. 3に示す。攪拌停止後に静電界が上昇する現象が現れているが，これは沈降帯電に起因すると考えられる。沈降帯電は，攪拌により油中に分散した微小水滴が攪拌停止後に沈降する際に，水滴と灯油との界面で起こる静電気発生現象である。Fig. 3に示されるように，攪拌中の「静電界値」，及び攪拌停止後の「静電界上昇値」（停止後のピーク値から停止直前の値を差し引いた値），また攪拌停止からピーク値に達するまでの「ピーク時間」，及びピーク値（ピーク値が現れない場合は攪拌停止直後の静電界値）からその50%に減衰するまでの「半減時間」は水の混合量により影響される。以下これらについて検討する。Fig. 4に静電界値（E），静電界上昇値（ΔE），ピーク時間（t_p），及び半減時間（t_h）の定義を示す。

4.2.2　攪拌中の帯電特性

精製油へ水を混入し攪拌した場合の攪拌中の静電界値（E）と水混合量との関係をFig. 5に示す。これによると，攪拌速度が約400rpmになると灯油中への水滴

分散が起こり帯電が増大する。また，水混合量が0.3%volを越えると油中への水滴分散による帯電増大効果が現れ，水混合量をさらに増加すると水滴分散量が増加し静電気発生が増大する。ここで，攪拌中の灯油・水混合液体の導電率は，攪拌中に導電率測定電極を挿入して測定した結果をFig. 6に示すように，水混合量が0.3%volから30%volの範囲では水混合量にほ

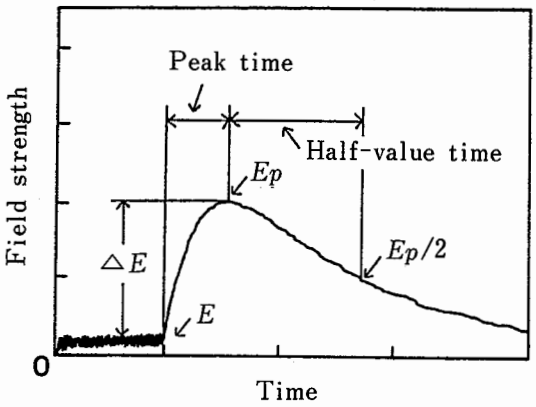

Fig. 4 Definition of "increase of electrostatic field-strength, ΔE","peak time, t_p" and "half-value time, t_h" after a stop of agitation.
静電界上昇値，ピーク時間，及び半減時間の定義

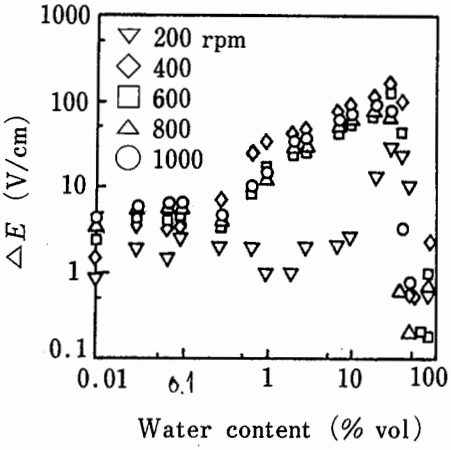

Fig. 5 Electrostatic field-strength during agitation versus water content; liquid, kerosene.
攪拌中の静電界値と水混合量の関係

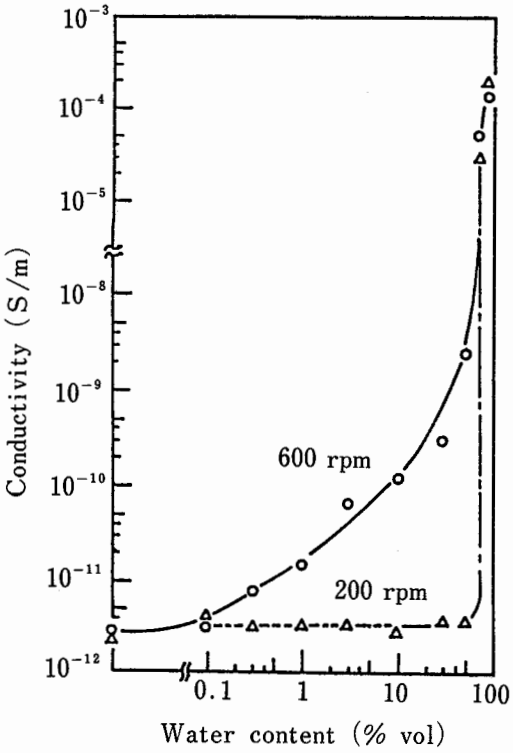

Fig. 6 Conductivity of kerosene during agitation versus water content.
攪拌中の導電率と水混合量の関係

ぼ比例して増加する。それにもかかわらず帯電量が水混合量にほぼ比例して増加するのは，水混合効果が電荷漏洩（導電率に依存する。）よりも電荷の発生の方に大きく働くためと推察される。帯電量は水混合量が30%volで最大となり，これ以上の混合量では反対に減少する。これは，水混合量が30%volを越えると，灯油中に水滴が分散する分布状態が変化するためと推察される。また，水混合量が50%以上では，灯油に替わって導電率の高い水の方が連続相になるためほとんど帯電しなくなる。

劣化油の測定結果は精製油と異なった傾向を示す。Fig. 7は，劣化油と精製油の攪拌中の静電界値を比較したものである。劣化油は水を含まない場合でも水を含んだ精製油の最大値と同程度の帯電を示し，水を混合しても帯電量は水混合量が30%volまで大きく変化しない。水混合量30%volにおける攪拌中の導電率（Fig. 6）は約1×10^{-9}S／mであるので，これ以下では帯電が導電率によらないことを意味する。これは，劣化油が多数の微細な粒子状不純物を含み，攪拌時に30%volの水混合に匹敵する量の静電気発生を起こす

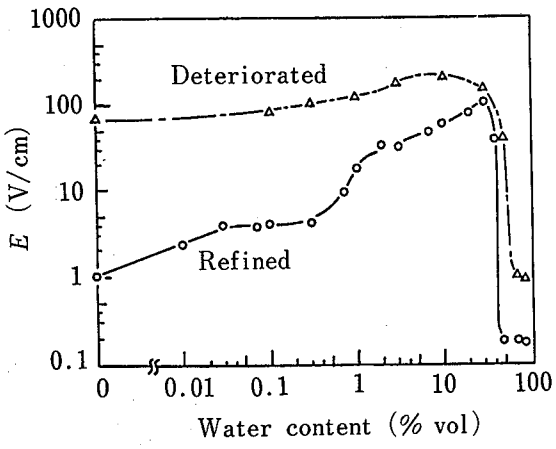

Fig. 7 Comparison of electrostatic field-strength during agitation between deteriorated kerosene and refined kerosene; speed of rotation, 600 r／min.
劣化油と精製油の攪拌中静電界値の比較

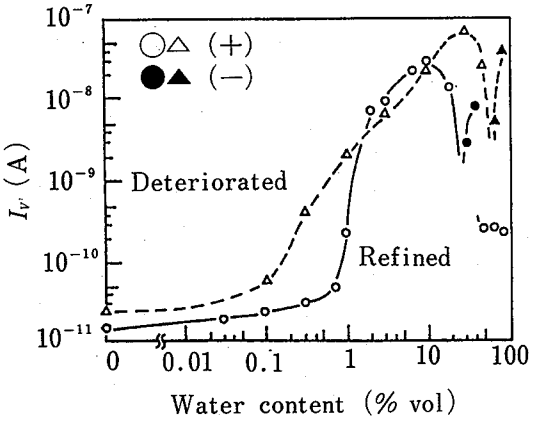

Fig. 8 Grounding current of vessel during agitation versus water content; liguid, kerosene; speed of rotation, 600 r／min.
攪拌容器接地電流と水混合量の関係

ためと推察される。

攪拌容器接地電流の測定結果は，液体の導電率に依存する傾向が強いものの，静電界値の結果と類似の傾向を示す。Fig. 8は，劣化油と精製油の攪拌中の攪拌容器接地電流を比較したものである。劣化油，精製油とも水混合量が大きいときに電流の符号が反転する。攪拌容器接地電流と帯電量や導電率との関係，及び接地電流の符号の意味については後に考察する。

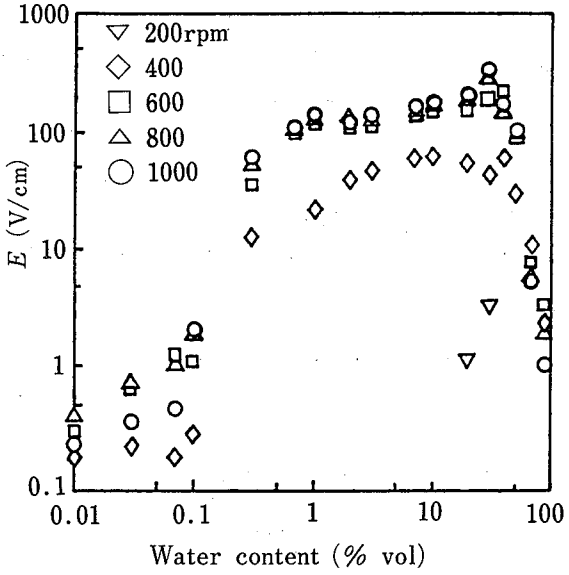

Fig. 9 "Increase of electrostatic field-strength" after a stop of agitation versus water content; liquid, kerosene.
攪拌停止後の静電界上昇値と水混合量の関係

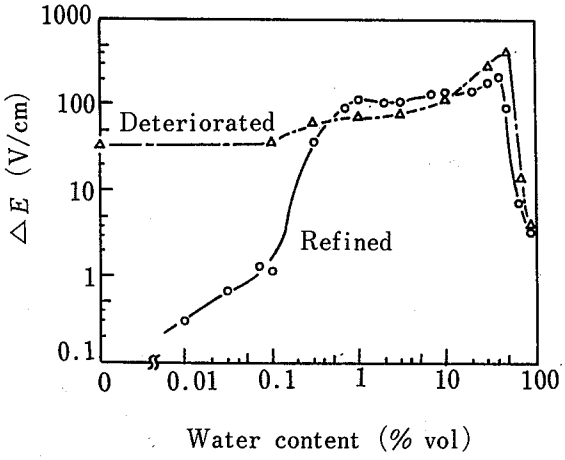

Fig. 10 Comparison of "increase of electrostatic field-strength" after a stop of agitation between deteriorated kerosene and refined kerosene; speed of rotation 600 r／min.
劣化油と精製油の攪拌停止後静電界上昇値の比較

4.2.3 攪拌停止後の帯電特性

攪拌中の静電界値の測定に引続き，攪拌停止後の静電界上昇値（ΔE）を測定した結果をFig. 9に示す。精製油の静電界上昇値と水混合量との関係は傾向がFig. 5とほぼ一致し，これより攪拌停止後の静電界上昇が

灯油中に分散した水滴の沈降帯電に起因することが確認される。ただし，静電界上昇値は攪拌速度が400 rpmよりも600rpm以上のときの方が大きいことから，沈降帯電は水滴の分散の度合いに影響されやすいといえる。静電界上昇値は攪拌中の静電界値と異なり，水混合量0.3～30%volの範囲でほぼ一定値となり，このことは沈降帯電による電荷発生が水混合量にほぼ正比例して増加することを示す。

劣化油の静電界上昇値も攪拌中の静電界値とほぼ同じ傾向を示す。Fig. 10は劣化油と精製油の静電界上昇値を比較したものである。劣化油は水を混合しない場合も水を多く含んだ場合と同程度の帯電を示すことから，劣化油が粒子状の劣化生成物を多数含み，攪拌停止後に沈降帯電を起こすことが推察される。

4.2.4　攪拌停止後の帯電変化

攪拌停止後の静電界の時間変化からピーク時間及び半減時間をそれぞれ読み取った結果をFig. 11，Fig. 12に示す。

帯電量の減衰が次の(6)式で示す指数関数緩和則に従う場合は，半減時間は液体の緩和時間から(7)式により算出できる。

$$q=q_0\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \tag{6}$$

$$t_h=0.693\,\tau \tag{7}$$

$$\tau=\varepsilon/\kappa \tag{8}$$

ここで，t_h[s]は半減時間，τ[s]は緩和時間で，ε[F/m]，κ[S/m]はそれぞれ液体の誘電率及び導電率である。試験に用いた灯油の導電率測定結果（精製油0.1pS/m，劣化油2pS/m）と誘電率（比誘電率2.1）を(7)，(8)式に代入すると，水を含まない精製油の半減時間は130秒，劣化油のそれは6.4秒となる。

精製油の結果をみると，ピーク時間及び半減時間は水の混合量の増加につれて長くなり，約0.3%volで最大となる。水混合量0.3%vol付近で急激に静電界上昇値（Fig. 10）が大きくなることから，時間変化が遅くなる原因は沈降帯電であると推察される。水混合量をさらに増すと，ピーク時間と半減時間は水混合量が30%volまでは減少する。この水混合範囲では静電界上昇値が余り変化しないことから，時間変化が速くなる原因の一つとして分散水滴の沈降速度の増大が考えられる。以下，分散水滴の沈降速度について検討する。分散水滴には重力，浮力，及び粘性抵抗力だけが働くと仮定して運動方程式を立てると(9)式のようになる。

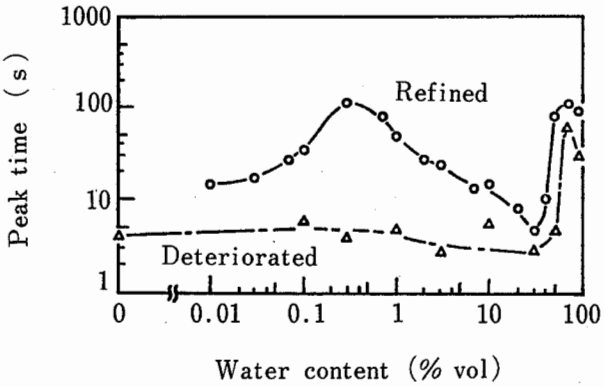

Fig. 11　"Peak time" of electrostatic field-strength after a stop of agitation versus water content; liquid, kerosene; speed of rotation, 600 r/min.
ピーク時間と水混合量の関係

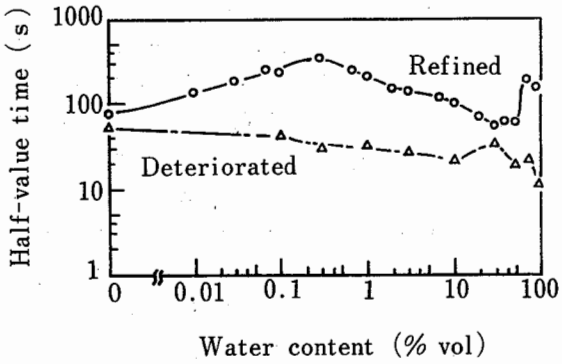

Fig. 12　"Half-value time" of electrostatic field-strength after a stop of agitation versus water content; liquid, kerosene; speed of rotation, 600 r/min.
半減時間と水混合量の関係

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=mg-\frac{4\pi a^3}{3}\rho_k g-\frac{dx}{dt}6\pi\eta a \tag{9}$$

ここで，mは水滴の質量，xは鉛直方向の位置変数，gは重力の加速度，aは水滴の半径，ρ_kは灯油の密度，ηは灯油の粘性係数である。(9)式を変形すると，(10)式となる。

$$\frac{d^2x}{dt^2}=g\left(1-\frac{\rho_k}{\rho_w}\right)-\frac{9\eta}{2a^2\rho_w}\frac{dx}{dt} \tag{10}$$

ここで，ρ_wは水の密度である。(10)式で左辺を零として終端速度v_tを求めると，次式となる。

$$v_t = \frac{2a^2 g(\rho_w - \rho_k)}{9\eta} \qquad (11)$$

(11)式から水滴の沈降速度は水滴の粒径の自乗に比例する。この結果から，水混合量が0.3%volから30%volまでは水混合量の増加につれて水滴の粒径が増大するため，沈降速度が速くなり，ピーク時間や半減時間が減少することが推察される。水混合が50%vol以上では，水（連続相）に灯油の液滴が分散する状態へと相の逆転が起こるので，水混合量が増え灯油の割合が減るほど，灯油液滴の粒径が小さくなり，その結果浮上速度が遅くなってピーク時間や半減時間が再び増加すると推察される。

劣化油の方はピーク時間，半減時間とも精製油と異なり，水混合量を増しても30%volまでほぼ一定であった。これより，劣化油では劣化生成物の沈降帯電の方が水滴のそれよりも支配的であると推察される。

4.2.5　帯電危険性の評価

水と混合する石油等の帯電による危険性を評価すると，水混合量が0.3～40%volでは攪拌中の帯電量が危険限界指標の1μC／m³を越え，危険性が高い。また，この水混合量では攪拌停止後に帯電量の上昇が起こり，帯電が攪拌中の2倍以上に達する危険性がある。さらに，水混合量が10%vol程度までは帯電のピーク時間や半減時間が水を含まない場合より長くなり，最大でピーク時間は10倍，半減時間は3倍に達する危険性がある。したがって，攪拌終了後の液の払い出し，試料採取などの取扱作業は水を含まないときの3倍程度長い静置時間を置いてから行う必要がある。一方，水混合量が0.3%vol以下及び40%vol以上では攪拌中及び攪拌停止後とも帯電量が危険限界指標以下で危険性は低いと評価される。

劣化液体の攪拌においては，粒子状の劣化生成物を含む場合には水滴を含まなくとも多量の水滴を含む場合と同様に，攪拌中に大きな帯電，及び攪拌停止後に高い帯電上昇を示す危険性がある。したがって，劣化した可能性がある液体を攪拌する場合には，劣化の過程，状況を把握するなどの注意が必要である。

4.3　除電剤の効果

可燃性液体攪拌時の帯電による着火を防止するためには，攪拌による帯電量を危険水準以下に抑制することがまず考えられ，そのためには液体の導電率を高める方法が一般的である。そこで，導電率を高めるために用いる除電剤を液体に添加して，その帯電防止効果を調べる実験を行った。

4.3.1　除電剤による導電率の増加

石油製品，有機溶剤等の絶縁性液体に除電剤を添加すると，一般に添加濃度に比例して液体の導電率が増加する。これは，イオン性物質を高濃度で含む除電剤の添加によって液体中のイオン濃度が高まるためで，(12)式で表されるように導電率が増加する。

$$\kappa = e\,(z^+ n^+ \mu^+ + z^- n^- \mu^-) \qquad (12)$$

ここで，κは液体の導電率，eは電子の素電荷（1.602

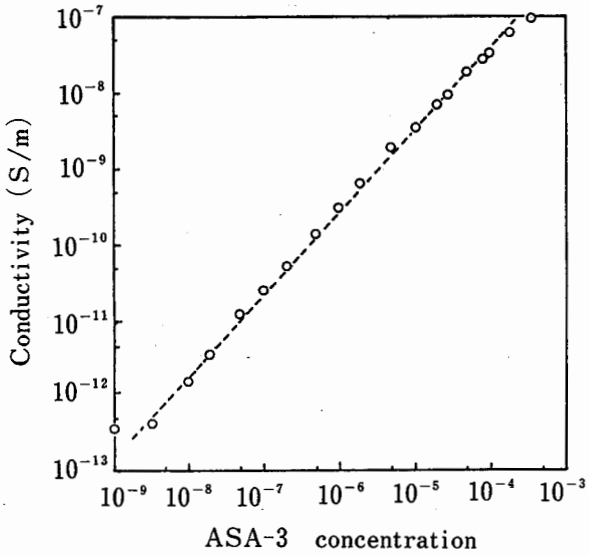

Fig. 13　Rest conductivity of kerosene versus concentration of ASA-3.
灯油の導電率とASA-3添加濃度の関係

×10⁻¹⁹C），z^+, z^-は正，負イオンの原子価数，n^+, n^-は正，負イオンの濃度，μ^+, μ^-は正，負イオンのイオン移動度である。Fig. 13は，ASA-3を添加した精製油の導電率の測定結果であり，導電率はASA-3濃度にほぼ正比例して増加する。以下，この導電率と帯電との関係を検討する。

4.3.2　攪拌中の帯電に対する除電剤の効果

攪拌中の静電界値（E）と導電率の関係をFig. 14に示す。導電率は別に断わらない限り静止し，水滴をほとんど含まない状態の灯油について測定した値である。Fig. 14から劣化油及び水滴を含む精製油の帯電防止のためには，導電率を1000pS／m（1×10⁻⁹S／m）程度に高める必要があることがわかる。このために必要なASA-3濃度はFig. 13から約4ppmである。この導電率は，配管内の流動帯電によるタンク内の帯電危険防止のために必要とされる導電率の水準値（50～

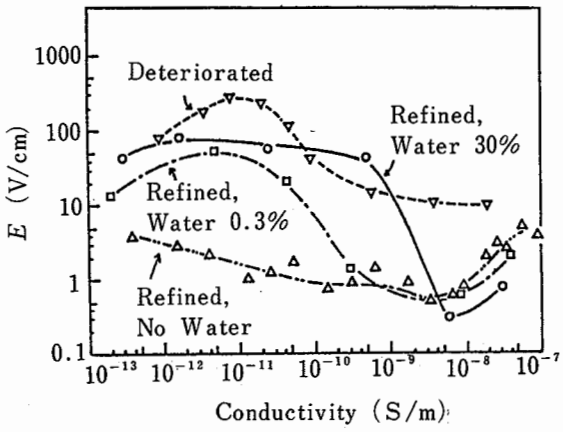

Fig. 14 Electrostatic field-strength during agitation versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r／min.
攪拌中の静電界値と導電率の関係

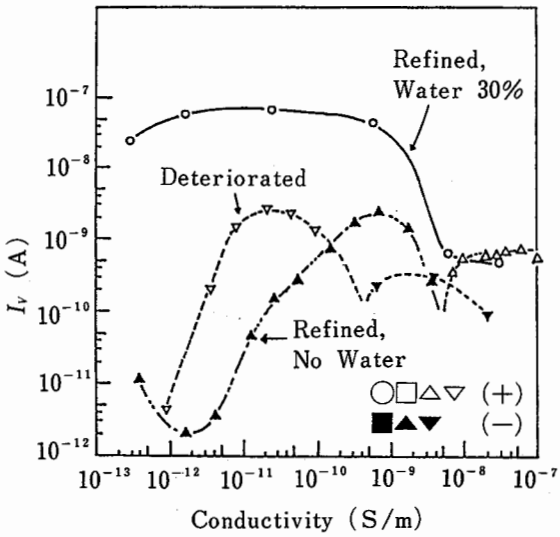

Fig. 15 Grounding current of vessel during agitation versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r／min.
攪拌容器接地電流と導電率の関係

100pS／m）に比べて10倍以上である。Fig. 14では導電率が10pS／mまでは導電率の増加とともに静電界値がかえって増加する傾向がみられる。これは，除電剤を添加してイオン濃度を増すと，(12)式に従って導電率が高まるが，一方で静電気の発生量も増加するためと考えられる。すなわち，10pS／m程度までの導電率増加では電荷緩和効果よりも電荷発生効果の方が高いためかえって帯電が増加し，導電率をさらに高くすると電荷緩和が電荷発生を上まわって帯電が減少しはじめる。とくに，水混合量が30%volと多い場合には電荷発生が極めて大きいため，導電率を1000pS／m以上に高めないと電荷緩和効果が現れない。ただし，導電率が5000pS／mを越えると，静電界値が再び上昇する傾向がみられるので，導電率は適量に調整すべきである。Fig. 15は，攪拌中の攪拌容器接地電流（I_V）の測定結果であり，水混合量30%volの場合は電流値が1000pS／m程度の導電率まで高い値を維持している。このことからも水滴混入による電荷発生が極めて大きいことが確認される。除電剤を添加しない灯油に水を30%volを混合した液体の攪拌中の導電率（Fig. 6）はほぼ1000pS／mであるので，これ以下では除電剤添加の効果が現れないのは当然といえる。

4.3.3 攪拌停止後の帯電変化に対する除電剤の効果

攪拌停止後の静電界上昇値（ΔE）と導電率の関係はFig. 16に示すとおりであり，攪拌中の静電界値の傾向（Fig. 14）と類似している。この結果から，劣化油及び水滴を含む精製油の攪拌停止後の沈降帯電による帯電上昇を抑制するためには，攪拌中の帯電抑制の場合と同様に，導電率を1000pS／m程度に高める必要が

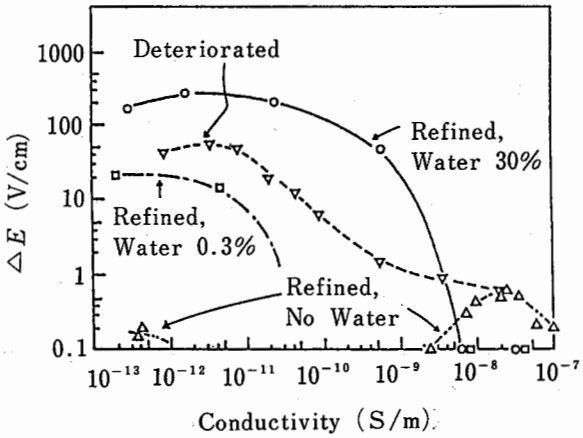

Fig. 16 "Increase of electrostatic field-strength" after a stop of agitation versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r／min.
攪拌停止後の静電界上昇値と導電率の関係

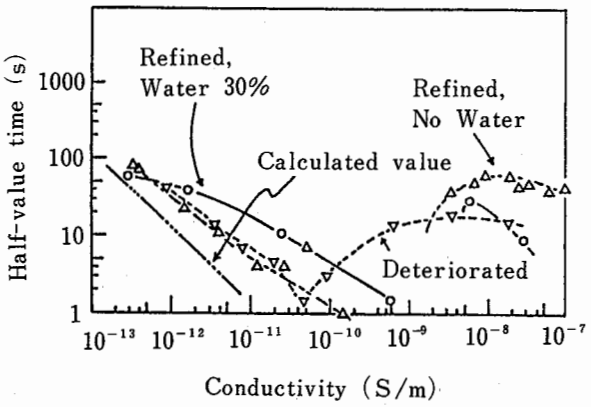

Fig. 17　"Half-value time" of electrostatic field-strength after a stop of agitation versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r/min.
攪拌停止後の半減時間と導電率の関係

あることがわかる。

攪拌停止後の半減時間と導電率の関係は Fig. 17 に示すとおりである。図中の3点鎖線で示す直線は液体の緩和時間から(7)式で求めた計算値である。導電率が1000pS/m 程度までは導電率の増加につれて半減時間が減少するが，半減時間の大きさは導電率から求めた計算値の2～20倍である。半減時間が計算値より長くなる原因としては，水滴又は劣化生成物の沈降帯電のほかに，除電剤添加そのものの影響が考えられる。後者は除電剤が分散粒子となって沈降帯電に寄与することを意味する。水を含まない精製油の半減時間が計算値より長くなり，また導電率が1000pS/m以上で各試料とも半減時間が再び増大する原因はこの除電剤の沈降帯電によると考えられる。このことからも，除電剤の濃度は必要以上に高すぎると好ましくない。

4.3.4　除電剤による帯電防止効果の評価

攪拌により粒子状の分散相となる水，劣化生成物等を含む液体を攪拌する際の帯電危険を防止するためには，液体に除電剤等を添加してその導電率を1000 pS/m程度に高めることが効果的である。この大きさの導電率になると，攪拌中の帯電及び攪拌停止後の帯電上昇が共に危険水準以下に抑制されるとともに，攪拌停止後の帯電減衰時間も短くなり一層安全化される。ただし，除電剤は一方で電荷発生の助長剤として働くため，除電剤の使用にあたっては添加濃度を適正量に維持する必要がある。

5.　攪拌による帯電現象に関する考察

ここでは攪拌による静電気発生現象を解明する一つの試みとして，攪拌時に攪拌容器及び攪拌翼から大地に流れる接地電流と静電気帯電との関係を検討する。

以下，分析を簡単化するため攪拌時の液体の電荷分布が均一であるという近似のもとで考察する。Fig. 18は攪拌中の測定の概要である。図中のI_V，I_Sはそれぞれ攪拌容器接地電流，翼接地電流で，I_{Vl}，I_{Sl}は導電によって帯電液体からそれぞれ容器，翼に流れる漏洩電流成分，またI_{Vg}，I_{Sg}は容器，翼と液体とのそれぞれの界面での静電気の発生電流成分を表す。静電気の発生電流は，液体中の正又は負イオンのどちらか一方が他より多く器壁に吸着されて起こる電荷分離に伴う電流である。これらの電流値の間には次の関係式が成り立つ。

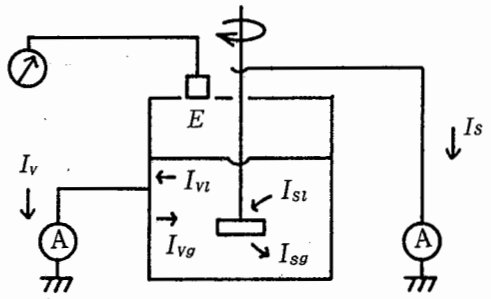

Fig. 18　Schematic diagram of electric current during agitation.
攪拌中の接地電流測定の概要

$$I_V = I_{Vl} - I_{Vg} \tag{13}$$

$$I_S = I_{Sl} - I_{Sg} \tag{14}$$

$$I_V = -I_S \tag{15}$$

ここで，漏洩電流I_{Vl}，I_{Sl}は導電電流であるため，どちらも液体の帯電量（言い換えれば静電界値E）と液体の導電率κの両者に正比例すると考えられる。Fig. 19はこの関係を確かめた実験の結果である。攪拌中の液体の帯電が極めて大きい条件では，漏洩電流に比べて発生電流が無視できるので，(13)，(14)式からこのときの接地電流を漏洩電流とすることができる。Fig.

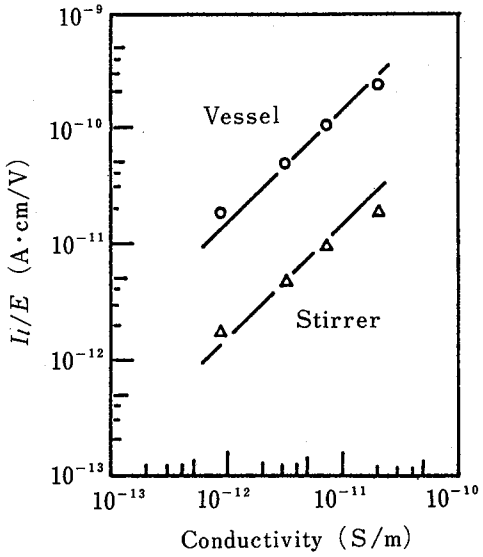

Fig. 19　Ratio of leakage current to electrostatic field-strength versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r／min.
漏洩電流と導電率，静電界値の関係

19の漏洩電流は，攪拌中の液体を強制帯電させて求めたものであり，導電率は除電剤 ASA-3 を添加して調整した。この結果は次の関係式で表される。

$$I_{Vl}=c\,\kappa E \tag{16}$$

$$I_{Sl}=d\,\kappa E \tag{17}$$

ここで，c，d は比例定数である。(16)式を(17)式で除すると，次式が得られる。

$$\frac{I_{Vl}}{I_{Sl}}=\frac{c}{d}=l \tag{18}$$

ここで，l は攪拌容器と攪拌翼の形状や攪拌速度でほぼ定まる定数であり，Fig. 19から求めた結果は約10である。発生電流についても同様な次の比を考える。

$$\frac{I_{Vg}}{I_{Sg}}=g \tag{19}$$

(13)～(15)，(18)，(19)式から次の関係式が得られる。

$$I_V = I_{Sl}\,\frac{l-g}{1+g} \tag{20}$$

この結果は，$l>g$ のとき攪拌容器接地電流と攪拌

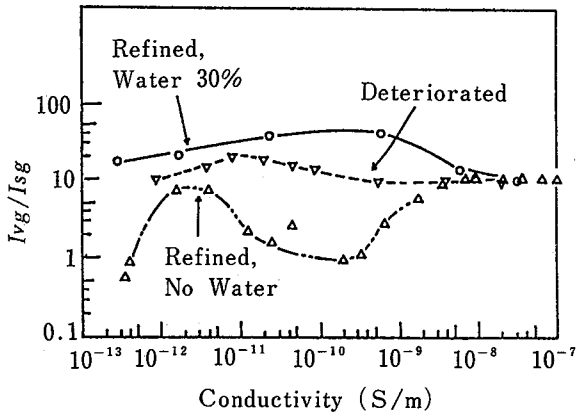

Fig. 20　Ratio of vessel's generating current to stirrer's one versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r／min.
攪拌容器発生電流と攪拌翼発生電流の比

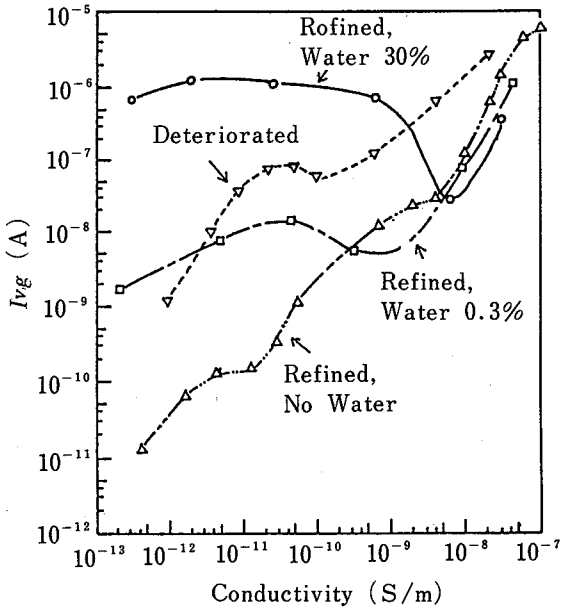

Fig. 21　Calculated value of vessel's generating current versus rest conductivity; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 600 r／min.
攪拌容器発生電流の算出結果

翼漏洩電流（極性は攪拌容器漏洩電流及び静電界値と同じ）が同符号で，反対に $l < g$ であればこれらの符号が異なることを示す。Fig. 20は前述のFig. 14，15の実験結果に(13)～(17)の関係式を適用し，発生電流 I_{Vg}，I_{Sg} を算出し，(19)式から g を求めた結果である。Fig. 20とFig. 15から g 値が l 値（約10）より大きいときに，攪拌容器接地電流と静電界値（負極性）に符号の違いが起こることが確認される。$g > l$ は容器／液体界面における電荷発生が活発になることを意味するので，この観点から実験結果を考察すると，この電荷発生の活発化は液体中に微小な粒子状物質が多数分散する場合に起こる。Fig. 21は攪拌容器発生電流（I_{Vg}）の算出結果であり，これからも容器／液体界面での静電気発生が除電剤の添加量や粒子状物質の存在と深い関係があることが示される。

以上の検討により，水滴等微細な粒子状物質が多数分散する液体の攪拌による多大な静電気発生は，液体と粒子状物質との相対運動によって多数発生した正，負極性イオンのどちらか一方が主として攪拌容器／液体界面で選択的に吸着されて起こることが確認された。

6. 結　言

可燃性液体攪拌時の静電気帯電に起因する火災，爆発等の災害防止を目的として，攪拌帯電の定量化と帯電防止に関する実験検討を行った結果，次のことが明らかになった。

(1)　1種類の液体の攪拌，及び溶解しあう異種液体の混合攪拌による帯電量は少なく，攪拌による静電気危険性は小さい。

(2)　液体に水が0.3%vol以上含まれると，攪拌中の水滴の分散により攪拌中の帯電が危険水準まで高まるとともに，攪拌停止後にさらに帯電上昇が起こり，攪拌中及び攪拌停止後の静電気危険性が大きい。

(3)　液体が劣化し，粒子状の劣化生成物を含む場合には，多量の水を含む場合と同様に，攪拌中及び攪拌停止後の静電気危険性が大きい。

(4)　液体中に水や劣化生成物が含まれる場合には，攪拌停止後の帯電減衰が液の導電率から予測されるより数倍遅くなることがあるので，停止後の静置時間に留意する必要がある。

(5)　液に除電剤等を添加し，その導電率を 1×10^{-9} S／m程度に高めると，水や劣化生成物が含まれる場合の攪拌中及び攪拌停止後の帯電量を安全水準まで抑制することができる。

(6)　液体中に水や劣化生成物が含まれる場合の帯電現象は，攪拌により液体中に分散した水滴や粒子と液体との相対運動により，その界面で多量の電荷分離が起こることに起因する。これにより攪拌中に多量の電荷発生が起こり，攪拌停止後には沈降帯電により帯電上昇が起こる。

（平成2年4月15日受理）

参 考 文 献

1)　労働省産業安全研究所編，“静電気安全指針”，産業安全研究所技術指針 RIIS-TR-87-1（1988）

2)　静電気学会編，“静電気ハンドブック”，オーム社，pp.707-896（1981）

3)　労働省産業安全研究所編，“製造業における静電気災障害の実態調査”，産業安全研究所技術資料 RIIS-TN-74-2（1975）

4)　自治省消防庁編，“危険物製造所等の事故事例集”（昭和48-57年）

5) A. Klinkenberg and J. L. van der Minne, “Electrostatics in the Petroleum Industry”, Elsevier (1958)

6)　自治省消防庁消防研究所編，“静電気帯電の災害防止技術に関する調査研究総合報告書”（1982）

7)　児玉勉，田畠泰幸，静電気学会講演論文集’82，pp.200-202（1982）

8)　日本損害保険協会編，“防火指針12，タンク類の防火・防爆指針，p.118（1970）

9) B. Vos, C. Douwes, L. Ramackers and J. M. van der Weerd, Electrostatic Charging of Suspensions during Agitation”, Proceedings of 1st International Congress on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry, Elesevier, pp. 381-384 (1974)

10) J. E. Owens and B. E. Schorn, “Electrostatic Ignition Hazards with Flammable Liquids”, IEEE Conference Record 79 CH 1423-3 IA, Paper Number PCI-79-4, pp.29-37 (1979)

11) H. Kraemer, “Electrostatic Charging of Poorly Conductive Liquid Systems-Suspensions, Emulsions and Solutions-by Agitating”, Journal of Electrostatics, Vol. 10, pp.89-97 (1981)

12) 児玉勉，田畠泰幸，静電気学会講演論文集’84，pp.184-187（1984）

13) 例えば，亀井三郎編，“化学機械の理論と計算（第2版）”，産業図書，pp.435-452（1975）

14) N. Gibson, "Electrostatic hazards - a view of modern trends", Electrostatics 1983, Institute of Physics, pp.1-11 (1983)