

Research Reports of the Research Institute
of Industrial Safety, RIIS-RR-90, 1990
UDC 621.319.7,66.063.8,537.241

固液二相系の攪拌・混合による静電気帯電の定量化と帯電防止*

児玉 勉**, 田畠泰幸**

Electrostatic Charging of Dielectric Liquids Mixed with Powders Caused by Agitation

by Tsutomu KODAMA** and Yasuyuki TABATA**

Abstract: Mixing of powders and flammable liquids is often conducted in chemical industry for various purposes such as suspension, emulsion, resolution, blending and so on. It is well known that a presence of dispersed phase due to solid particles or water droplets in poorly conductive liquids produces a large amount of electrostatic charges during an agitation and thereby may lead to fires or explosions due to electrostatic discharges.

In order to investigate experimentally electrostatic charging due to the agitation of dielectric liquids loaded with various kinds of powders and charge suppression by an increase of liquid conductivities, experiments have been made using a cylindrical stainless vessel, 310 mm in diameter and 315 mm in depth, with an impeller of paddle type. The electrostatic charging of liquids was measured with an electrostatic field meter set on the top cover of the vessel, and the field strength measured was transformed into the charge density of liquids by multiplying a certain factor.

Results obtained from the experiments are as follows:

Mixing of any kinds of tested powders such as glass powders (frit), glass beads, adipic acid, titanium dioxide and epoxy resin, into the poorly conductive liquids, kerosene and xylene, caused not only a high level of charge density above $10 \mu\text{C}/\text{m}^3$ during the agitation but also a large increase of electric potential after a stop of agitation when the particle size was below $200 \mu\text{m}$ in medium diameter. These increases of electrostatic charging are ascribed to the separation of charges due to relative movements of solid particles and liquid at the interface between them during and after the agitation.

Electrostatic charges increased with the increase of the quantity of the powders in liquid, but turned to decrease and reversed the polarity of charge with the further increase of the powders.

Both additions of a conductivity additive "ASA-3" into kerosene and methanol or acetone into xylene indicated great reduction of the charge density down to a level of $0.1 \mu\text{C}/\text{m}^3$ during and after the agitation when the conductivity of liquid was raised up to about $1\text{nS}/\text{m}$.

Key Words: Static Electricity, Electrostatic Charging, Agitation, Mixing, Dielectric Liquid, Powder, Electrostatic Hazard, Fire and Explosion, Conductivity Additive

1. 緒 言

化学工業などでは、塗料、インキ、接着剤、ゴム・

プラスチック材料の製造のため、粉体と溶剤とを攪拌、混合する操作が多く行われているが、このような固液二相系の攪拌過程においては、粉体が多数の

*この研究の一部は第 13 回及び第 14 回静電気学会全国大会 (1989, 1990) にて発表した。

**電気研究部, Electrical Safety Research Division

微細粒子となって液中に分散するため、前報で報告した油水混合系の攪拌時の静電気帯電^{1,2)}と同様に、微細粒子と連続液相の相対運動等により、多量の静電気が発生する³⁾。液体が絶縁性の高い可燃性の有機溶剤であると、これに静電気が蓄積し、静電気放電を起こすようになり、この放電が可燃性液体の蒸気と空気との混合気の着火源となって、火災や爆発などの災害を引き起こすおそれがある⁴⁻⁶⁾。一方、液体の絶縁性が低いと、これに発生した静電気が大地に漏洩して帯電量は小さくなる。いかえると、何らかの方法で液体の導電率をある程度高めると、帯電防止することができる^{7,8)}。

固液攪拌による帯電現象については、過去に一部実験的な研究⁹⁻¹¹⁾がなされているものの、データ数は少なく、またこれらの実験に使用された帯電装置は1000 cm³以下の少量の試料を用いるカップ型装置であるので、これらの実験結果を直ちに実際の攪拌時における帯電現象及び帯電防止に結び付けることはできない。そこで、固液二相系の攪拌、混合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、実際の攪拌モードに近く、試料の量も多くしたモデル実験装置を用いて系統的な実験を試みたので、その結果について報告する。

2. 攪拌、混合による静電気帯電現象の概要

粉体を含む液体を攪拌機で攪拌すると、多数の粉体粒子が液中に広く分散するようになる。この分散した粉体と液体との接触面（界面）では正と負の極性電荷（通常は、イオン）が対向し、電気二重層が形成される。攪拌による流動が起こると、粉体と液体の比重差によってこれらが相対運動を起こすので、それに伴って界面の二重層電荷は機械的に分離され、粉体と液体とにそれぞれ反対符号の電荷が多数生じる。ただし、これだけでは液体と粉体が混合した状態の固液混合系では正と負極性の電荷の均衡がとれているので、静電気が帯電したことにはならない。しかし、攪拌容器や攪拌翼の器壁では、流動する液体や粉体と接する面で、正、負どちらかの極性イオンが他より多く吸着される選択的吸着が起こるので、ここではじめて固液混合系の正と負極性の電荷の不均衡が生じ、正又は負極性のどちらかが他方より多くなる過剰電荷、すなわち静電気の帯電が起こる。

攪拌が停止すると、攪拌により液中に分散した粉

体が液体との比重差によって沈降を開始する。粉体粒子の沈降が起こると、これに従って液体/粉体との界面の二重層電荷の機械的分離も起こる。すなわち、一方の極性の電荷をもった粉体が沈降し、他方の電荷をもった液体が取り残される。これによって結果的に液体の静電気帯電が起こり、これを沈降帯電と呼んでいる。この沈降帯電が起こると、攪拌停止後に液面の電位の急な変化が起こり、攪拌中よりも電位が高くなり、ピーク値が現れることがある。電位の変化の速さは、粉体の粒子の沈降速度に関係する。なお、粒子の最終的な沈降速度である終端速度は次式で与えられる¹⁾。

$$V_t = \frac{2a^2g(\rho_p - \rho_l)}{9\eta} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 a は粒子の半径、 g は重力の加速度、 ρ_p は粒子の密度、 ρ_l は液体の密度、 η は液体の粘性係数である。(1) 式より、粒子の沈降速度は粒径の自乗に比例し、また粒子と液体との比重差が大きいほど沈降速度が速く、これが本研究の帯電現象に影響を及ぼすのである。

3. 実験方法

3.1 実験装置

実験装置は、前報¹⁾の実験で使用したものとほぼ同じで、その概要は Fig. 1 に示すとおりである。攪拌容器は直径 310 mm、深さ 315 mm（容量 23.81）のステンレス鋼製、円筒型の密閉式タンクであり、有機溶剤の攪拌を行う実験では、タンク内の空気を窒素で置換した。攪拌機は定速攪拌機であり、コンローラーにより回転数を 200 ~ 1000 rpm（毎分回転数）の範囲内で任意に調整した。攪拌翼は翼径 75 mm、羽根傾斜角 90 度、羽根板数 4 枚のパドル型翼である。攪拌する試験液体・粉体の総量は、静止液面と攪拌容器の上蓋内面との距離が 10 cm となるように 1620 cm³ とした。攪拌軸は攪拌容器の中心から 7 cm 偏心させて鉛直に挿入し、攪拌羽根を容器底から 7 cm 上の位置に設定した¹⁾。

攪拌試料の帯電量を測定するため、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（リオン EA-07）のプロープ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、試料の帯電により生じるプロープ前面の静電界強度を測定した。前報¹⁾で示したように、ここで測定した静電界（単位

Table 1 Properties of powders used in experiments.
試験粉体の性状

Items	Glass powder (Frit)	Glass beads, GBL	Glass beads, GBM	Titanium dioxide	Adipic acid	Epoxy resin
Specific gravity	2.5	2.5	4.2	4.2	1.34 (18°C)	1.19 (25°C)
Particle size ¹ (μm)	(Table 2)	31,41,60 or 106	30 or 41	0.83	158	1000-2000
Chemical properties	Components, SiO ₂ 56% B ₂ O ₃ 18% Na ₂ O 14% Al ₂ O ₃ 6% CaO 6%	Soda lime-silicate glass Sphere rate, > 95%	Titan Barium system glass Sphere rate, > 95%	Rutile type	Molecular formula, HOOC(CH ₂) ₄ -COOH	Epoxy equivalent, 800-900g Molecular weight, 1350

Note 1) Medium diameter (50% volume-average) of samples, except epoxy resin, measured using Malvern.

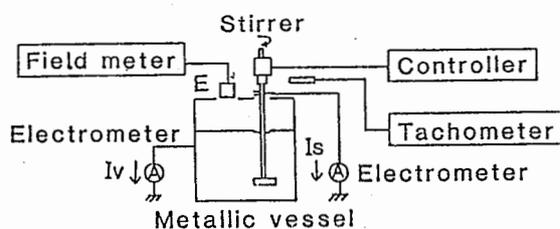


Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up.
実験装置の概要

V/cm) は、電荷分布がほぼ均一であるという条件のもとでは、係数 0.1 を掛けることによって電荷密度 (単位 $\mu\text{C}/\text{m}^3$) に換算できる。

そのほか、静電気の発生に関する情報を得るため¹⁾、攪拌容器を大地から絶縁し、これと大地間にエレクトロメータを接続して攪拌容器接地電流を測定した。液体の導電率は、前報¹⁾で示したような液体用電極を攪拌容器内の静止液中に挿入して、実験の開始前及び終了後に測定した。なお、原則として灯油の導電率は、マイクロフィルタ及び吸着剤 (活性アルミナ等) を用いて、実験開始前にほぼ一定となるように調整した。

一定の条件のもとで行う 1 回の実験では、攪拌時間を 30 分、その後の静止時間を 30 分とし、その間の静電界値の変化を連続的に測定した。

3.2 試験液体及び粉体

3.2.1 試験液体及び添加物

試験液体としては、絶縁性の高い可燃性液体を代

表して、炭化水素系液体である灯油及び有機溶剤のキシレン (特級試薬) を用いた。

液体の導電率を高めるための添加物としては、液体用帯電防止剤 (シェル製 ASA-3¹⁾)、及び導電性が比較的高いアセトン又はメタノール (いずれも特級試薬) を用いた。なお、実験を通じて、灯油の導電率はほぼ $0.1\text{pS}/\text{m}$ 、キシレンのそれはほぼ $2 \sim 4\text{pS}/\text{m}$ であった。

3.2.2 粉体試料

粉体試料としては、白色無機顔料の二酸化チタン、有機モノマー粉体のアジピン酸、代表的な合成高分子樹脂のエポキシ樹脂など、実際によく使用されるものを用い、これらの濃度が帯電に及ぼす影響などを調べた。そのほか、粉体の粒径分布や形状の影響を調べるため、ガラス粉、ガラスビーズも粉体試料として使用した。ガラス粉は、ガラス原料 (フリット) をボールミルで粉砕したものを用い、ガラスビーズは、日本粉体工業協会の基準粉体のソーダライム・シリケートガラスビーズ (GBL-30,40,60,100) と同チタン・バリウムガラスビーズ (GBM-30,40,) の 2 種類を用いた。これらの粉体の主な性状を Table 1 に示す。このうちガラス粉は、ふるい分けにより、Table 2 に示すように、7 通りに分級して使用した。なお、粉体の粒径は、レーザ回折式粒度分布測定装置 (Malvern 製) を用いて、50% 平均の体積平均粒径を測定したものである (化学研究部松田主任研究官測定)。また、Photo 1 は試験粉体の電子顕微鏡写真 (機械研究部田中主任研究官撮影) である。

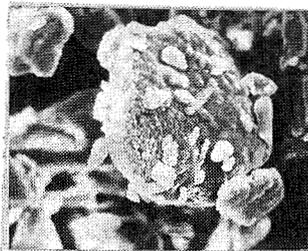
Table 2 Medium diameter of Classified glass powders.
分級ガラス粉の平均粒径

Mesh number	Aperture of sieves (μm)	Medium diameter ¹ (μm)
200 under	< 74	32
200-145	74-105	71
145-100	105-149	124
100- 65	149-212	197
65- 48	212-297	305
48- 35	297-425	440
35 over	> 425	> 600

Note 1) 50% volume-average measured using Malvern



(a) Glass powders (b) Titanium dioxide



(c) Adipic acid

Photo 1 Shape of powders observed by SEM.
試験粉体の電子顕微鏡写真

4. 実験結果

4.1 攪拌・混合による帯電特性

固液二相系の攪拌・混合時の帯電に及ぼす要因としては、粉体の種類・粒径・形状・濃度、液体の種類・性状、添加物、攪拌の規模・方法・速度等が考えられるが、これらのうちのいくつかについてその影響を調べる実験を試みた。ここでは帯電量として、攪拌中に帯電量がほぼ一定値に落ち着く攪拌開始から 30 分経過後（停止直前）の静電界値 (E)，及び攪拌停

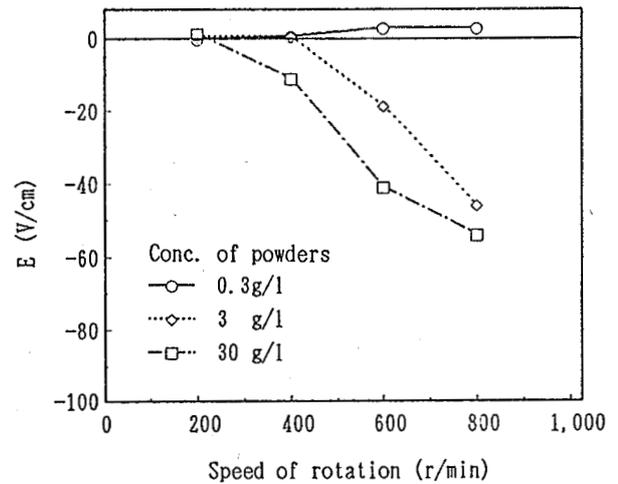


Fig. 2 Relation between electrostatic field-strength during agitation and speed of rotation; liquid, kerosene; powder, glass beads (GBM-40 μm).
攪拌中の静電界値と攪拌翼回転数の関係

止後に静電界値が極大値を示す場合のそのピーク値 (E_p) に着目し、この両者についての結果を検討した。なお、前者の静電界値は攪拌中の固液二相系の電荷密度に比例し、後者の静電界ピーク値は攪拌停止後の固液二相系の液面電位に関する情報を与える。

4.1.1 攪拌速度の影響

攪拌速度は、液体への粉体の分散の度合、液体/粉体界面での相対速度、器壁における液体の流動速度に関係するため帯電に対する影響が大きいと思われる。

Fig. 2, 3 は、灯油にガラスビーズ (GBM-40) を混合した場合の測定結果であり、Fig. 2 に示されるように、攪拌速度が増加するにつれて攪拌中の帯電量は増大し、一般に回転数が 600 rpm 以上になると帯電量が一段と多くなる傾向がある。この傾向は、Fig. 4 に示される容器接地電流と回転数との関係ともよく一致する。容器接地電流は、液体/粉体界面での電荷分離の大きさをほぼ表す¹⁾ことから、回転数が 600 rpm 以上になると、主として液体/粉体の界面での相対運動に伴う電荷分離が多くなる結果、固液二相系の電荷密度が増加することが予想される。

これらの攪拌速度の影響は、Fig. 3 に示されるように、攪拌停止後の静電界ピーク値の場合でも類似するが、ピーク値の方は回転数が 400 rpm 以上で大きなピーク値が現れる。攪拌停止後の静電界ピーク値は、液中に分散した多数の粉体粒子が液体との比重差によって沈降するのに伴って起こることから、こ

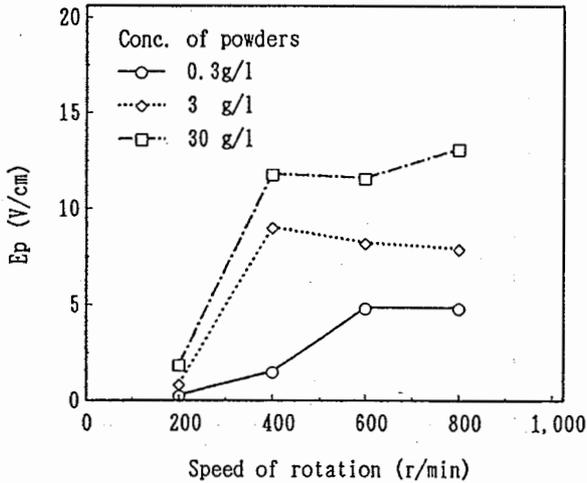


Fig. 3 Relation between the peak value of electrostatic field-strength after stop of agitation and speed of rotation; liquid, kerosene; powder, glass beads (GBM-40 μ m).
攪拌停止後の静電界ピーク値と攪拌翼回転数の関係

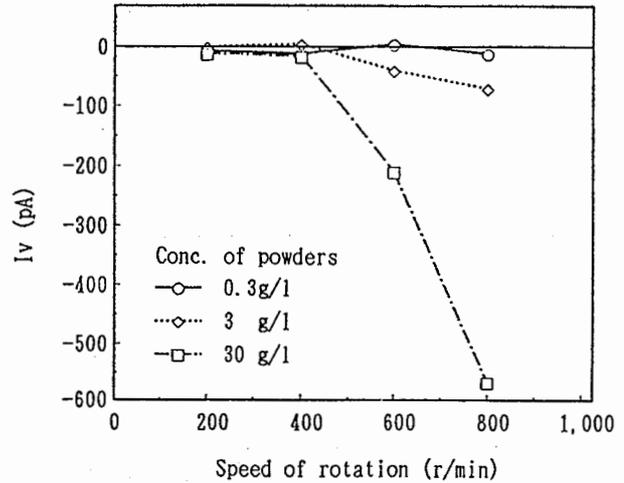


Fig. 4 Relation between grounding current of vessel during agitation and speed of rotation; liquid, kerosene; powder, glass beads (GBM-40 μ m).
攪拌中の容器接地電流と攪拌翼回転数の関係

の実験結果は、ほぼ 400 rpm 以上の回転数で沈降帯電に必要な粉体の液中への分散が起こることを意味している。なお、以下は回転数 800 rpm での測定結果について検討する。

4.1.2 粒径、形状等の影響

液中に混合する粉体の濃度は、液中に分散した粉体粒子の総面積に直接関係するため、静電気発生量への影響が大きい。同様に粉体の濃度が同じであっても、粒径が異なると、粉体粒子の総面積が粒径に反比例して変化するため、静電気発生量が異なる。それ以外に粒径は、(1) 式に示されるように、粉体粒子が液体から受ける粘性抵抗に関係するため、粒子の運動速度に影響し、結果的に電荷分離に影響する。

Fig. 5, 6 は、分級したガラス粉 (フリット) を灯油と混合した場合の測定結果であり、これらに示されるように、攪拌中の帯電量及び攪拌停止後の静電界ピーク値の両者とも、粉体の平均粒径及び混合濃度によって影響される。なお、これらの図の横軸は、Table 2 に示す平均粒径である。

Fig. 5 に示されるように、粉体濃度が 0.3g/l と低いときは、粒径に依らず攪拌中の帯電量は問題にならないが、粉体濃度が 3g/l になると、平均粒径が 70 μ m 以下の場合にのみ、大きな負極性の帯電を示す。粉体濃度が 30g/l に増加すると、同様に平均粒径が 70 μ m 以下の場合に大きな負極性の帯電を示すほかに、平均粒径が 300 μ m 以上の場合に、反対に正極性

の大きな帯電を示す。ここで、帯電の極性の相違は、粒径の大小によって帯電機構に違いがあることを意味している。すなわち、負極性の帯電は、液体/粉体の界面での相対運動で正極性に荷電した粉体が容器壁等に吸着されることによる負極性の過剰電荷生成に支配され、逆に正極性の帯電は、容器壁等と流動・摩擦した粉体の正極性帯電による正極性の過剰電荷生成に支配されると推察される。したがって、前者は粒子の総表面積が大きい微小粒径の場合に起こり、一方後者は比較的粒径が大きい場合に起こっている。これらの中間の粒径では前者と後者の帯電機構が相殺されるため、帯電がほとんど観察されない。

一方、攪拌停止後の静電界ピーク値は、Fig. 6 に示されるように、攪拌中の帯電量と様相が異なり、粉体濃度が 0.3g/l の場合でも、平均粒径 70 μ m 以下では攪拌中の静電界値より大きな負極性のピーク値を示す。粉体濃度が 3g/l になると、さらにそのピーク値は大きくなり、ピーク値をもつ平均粒径も 200 μ m まで大きくなる。これに反して、攪拌中の帯電が正極性で大きい場合は、停止時の静電界上昇は起こらず、明確なピーク値も現れない。

攪拌停止後の液面電位の急な変化は、主として液体と粉体の比重差による粉体の沈降に伴って起こるが、その電位変化の機構には次の二つが考えられる。その一つは、液体と粉体の相対運動による電荷分離、すなわち沈降帯電であり、この場合は一般に正極性

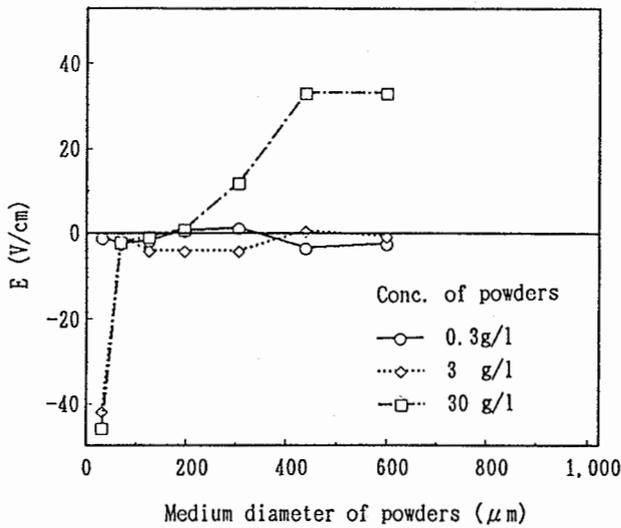


Fig. 5 Relation between electrostatic field-strength during agitation and medium diameter of glass powders; liquid, kerosene; powders, sieved frit, speed of rotation, 800rpm.
 攪拌中の静電界値とガラス粉の平均粒径の関係

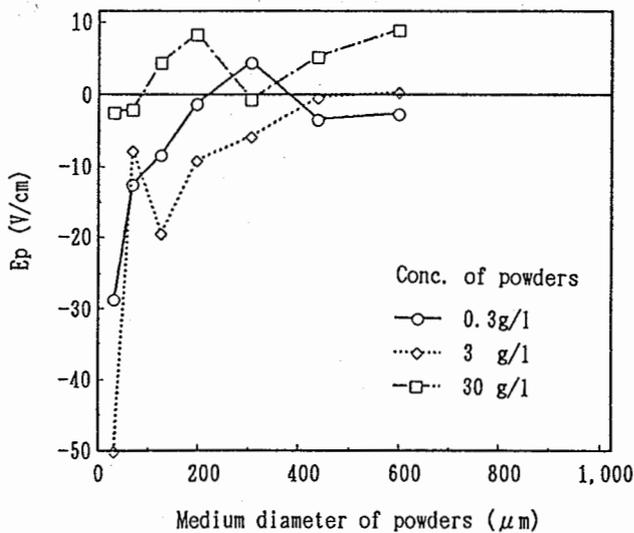


Fig. 6 Relation between the peak value of electrostatic field-strength after stop of agitation and medium diameter of glass powders; liquid, kerosene; powders, sieved frit, speed of rotation, 800rpm.
 攪拌停止後の静電界ピーク値とガラス粉の平均粒径の関係

に荷電した粉体が沈降し、負極性に荷電した液体が残されるため、液面電位は負の方向に変化する。これにより、攪拌中の帯電が小さくても大きなピーク値を示したり、また攪拌中に負極性に帯電している場合は、停止に伴って液面電位がさらに増加して、大きなピーク値をもつ。このような電位変化は、粒径

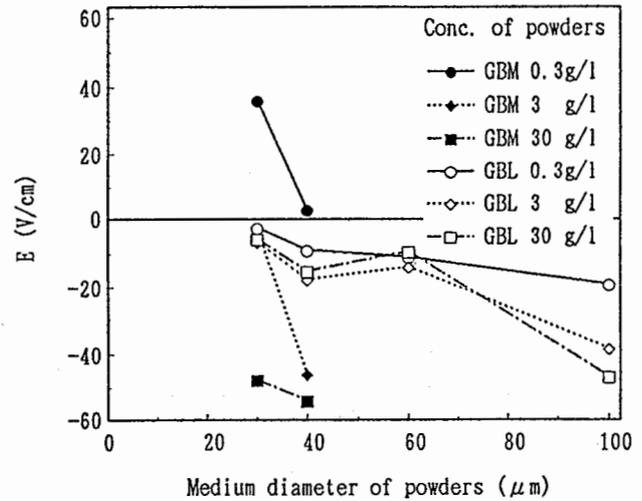


Fig. 7 Relation between electrostatic field-strength during agitation and medium diameter of glass beads; liquid, kerosene; powders, GBL and GBM, speed of rotation, 800rpm.
 攪拌中の静電界値とガラスビーズ粒径の関係

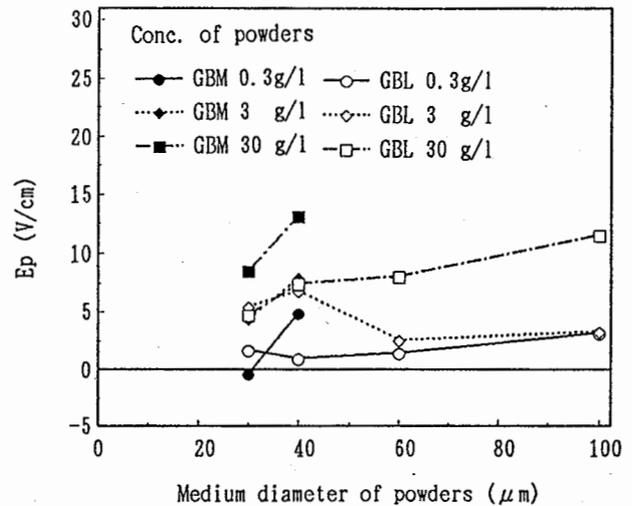


Fig. 8 Relation between the peak value of electrostatic field-strength after stop of agitation and medium diameter of glass beads; liquid, kerosene; powders, GBL and GBM, speed of rotation, 800rpm.
 攪拌停止後の静電界ピーク値とガラスビーズ粒径の関係

が比較的小さい沈降帯電を起こしやすい粉体を混合する場合に起こる。

もう一つの電位変化は、攪拌中に帯電した粉体が停止後に電荷をもったまま沈降することによって起こるもので、この場合は一般に液面電位の速い減衰として現れ、明確なピーク値は伴わない。

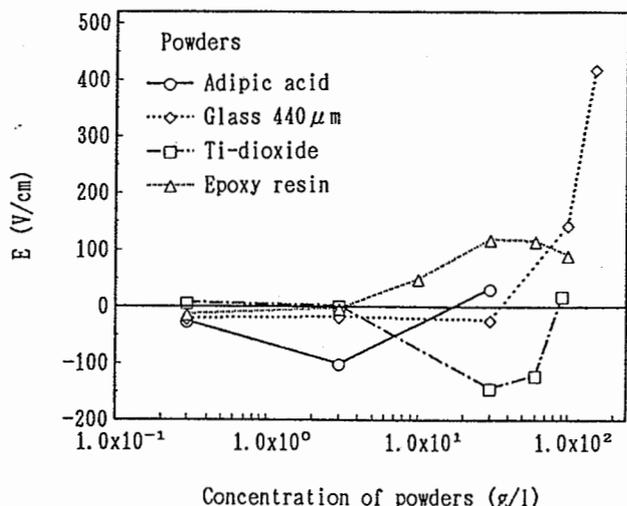


Fig. 9 Relation between electrostatic field-strength during agitation and concentration of powders; liquid, xylene; speed of rotation, 800rpm.
攪拌中の静電界値と粉体濃度の関係

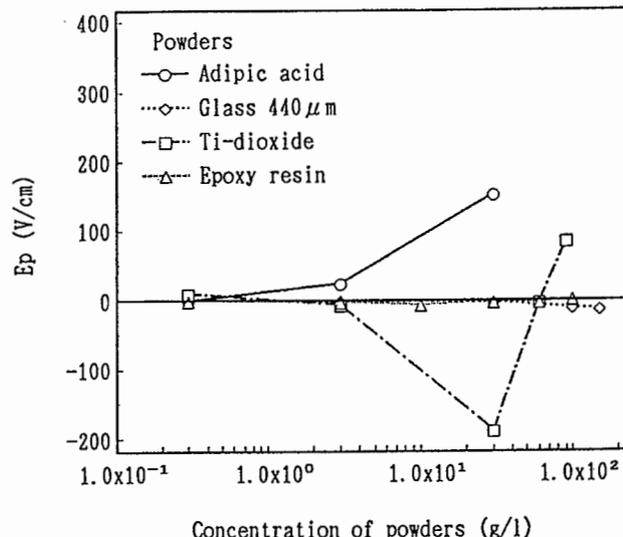


Fig. 10 Relation between the peak value of electrostatic field-strength after stop of agitation and concentration of powders; liquid, xylene; speed of rotation, 800rpm.
攪拌停止後の静電界ピーク値と粉体濃度の関係

Fig. 7, 8 は、材質の異なる 2 種類のガラスビーズを粉体試料として用い、これらを灯油と混合した場合の測定結果である。ガラスビーズは真球・単一粒径に近い基準粉体であるので、これにより攪拌中の帯電量及び攪拌停止後の静電界ピーク値に及ぼす粒径の影響がより明確にされると期待された。しかし、結果は比重が 2.5 と小さなソーダライム・シリケートガラス (GBL) と、同 4.2 と重いチタンバリウム系ガラス (GBM) とで、かなり異なった帯電傾向となった。また、これらの帯電傾向は、Fig. 5,6 に示した粉砕ガラス原料 (フリット) と異なることから、再現性の乏しさが懸念されるものの、攪拌中及び攪拌停止後の電位変化が粉体の形状や材質、比重によってかなり影響されることは明らかである。なお、粉体濃度が 0.3g/l と低くても攪拌中の帯電量が大きいという GBM-30 の測定結果は、粒径が数十 μm 以下と小さい場合に、粉体濃度が微小でも攪拌中の帯電及び停止後の電位上昇の両者に注意を要する、という災害防止上見落とせないことを示唆している。

4.1.3 粉種等の影響

液体/粉体の界面における分離電荷の量及び極性は液体及び粉体の材質によって影響されるため、粉体の種類によって攪拌時の帯電特性は異なったものとなる。また、粉体の種類が違くと、一般に粉体の形状及び粒径も異なるので、これらによっても帯電が影響される。

Fig. 9,10 はキシレンに各種粉体試料を攪拌、混合した場合の測定結果である。これらに示されるように、攪拌中の帯電量及び攪拌停止後の静電界ピーク値はともに、粉体の種類によって異なる帯電傾向を示す。

Fig. 9 に示されるように、アジピン酸の攪拌中の帯電量は、混合濃度が低いときは負極性を示し、濃度が高くなるとその絶対値が大きくなるが、さらに濃度を高めると、帯電量が減少し、ついには正極性に反転する。二酸化チタン及びガラス粉 (平均粒径 440 μm) もアジピン酸と同様に、粉体濃度が増加するにつれて攪拌中の帯電量が負極性から正極性へと反転する。なお、ガラス粉の結果からは、さらに濃度が高くなると、正極性の帯電が極めて大きくなる傾向が示される。エポキシ樹脂の帯電は他の粉体と異なり、粉体濃度が低いときは、わずかな負極性の帯電にとどまるが、濃度が 10g/l 以上では正極性に帯電し、30 ~ 60g/l 付近で最大値を示す。粉体濃度の変化に伴う帯電極性の反転の原因としては、4.1.2 に述べたような帯電機構の変化が考えられる。

Fig. 10 に示されるように、アジピン酸の攪拌停止後の静電界ピーク値は、粉体濃度によらず正極性で、濃度が高いほどピーク値も大きい。ここで、粉体濃度が 30g/l では、この付近でちょうど攪拌中の帯電の

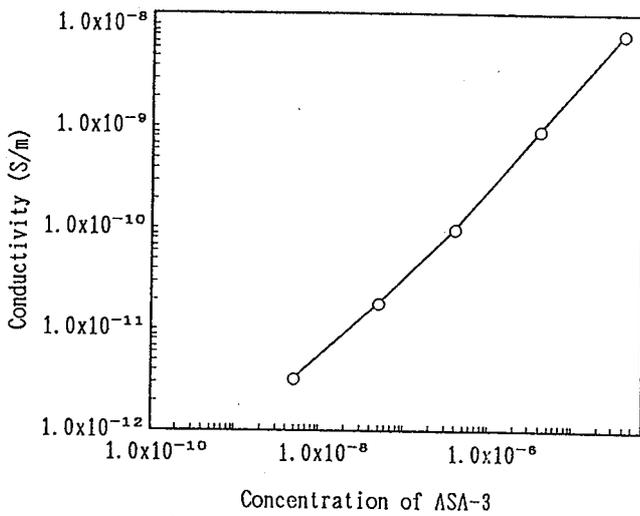


Fig. 11 Relation between conductivity of kerosene and concentration of conductivity additive, ASA-3.
灯油の導電率と除電剤 ASA-3 添加濃度の関係

極性反転が起こるため、攪拌中の帯電は小さいものの、粉体の分散により十分な電荷分離が生じるため、停止後の静電界ピーク値が極めて大きくなるのが注目される。攪拌停止後の静電界ピーク値は、アジピン酸（平均粒径 160 μm ）のほかに二酸化チタン（平均粒径 0.83 μm ）の濃度が高い場合に大きなピーク値が観測され、その極性は攪拌中の帯電極性と同極性であった。他のガラス粉（平均粒径 440 μm ）とエポキシ樹脂（平均粒径 600 μm 超過）にピーク値が現れなかった理由としては、これらの粉体は粒径が大きく、沈降帯電が起きにくいと推定される。

4.1.4 攪拌、混合による帯電危険性の評価

以上の帯電特性の測定結果に基づき、固液二相系の攪拌、混合による帯電危険性を以下に評価する。ここで、攪拌時の帯電量の安全水準値は、前報¹⁾で述べたように、電荷密度では $1 \mu\text{C}/\text{m}^3$ 以下、静電界測定値では 10 V/cm 以下として評価する。

粉体と電気的絶縁性の高い液体とを攪拌、混合するとき、攪拌速度が 400 rpm 程度以上であると、粉体濃度が 0.3g/l 程度と小さくても、攪拌中の帯電が危険な水準に達する。この帯電量は、粉体の濃度が大きくなるにつれて大きくなり、ある濃度で最大に達し、それ以上濃度を増すといったん帯電量は減少するが、さらに濃度を増すと帯電極性が反転したのち、再び濃度の増加につれて帯電が安全水準を越えて大きくなる傾向である。極性が反転する濃度は粉

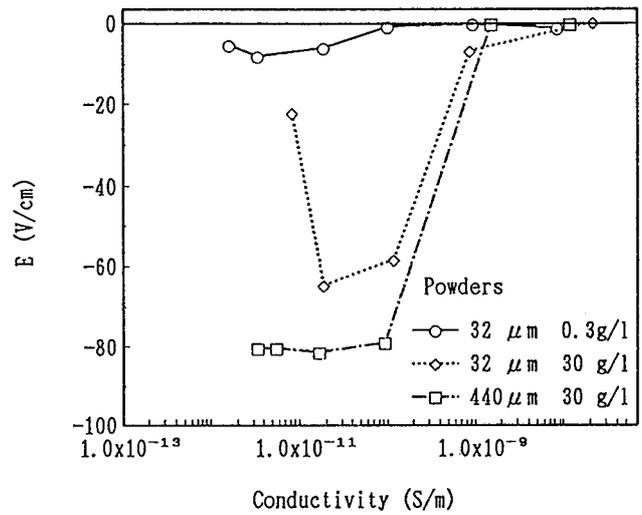


Fig. 12 Relation between electrostatic field-strength during agitation and conductivity of liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 800rpm.
攪拌中の静電界値と導電率の関係

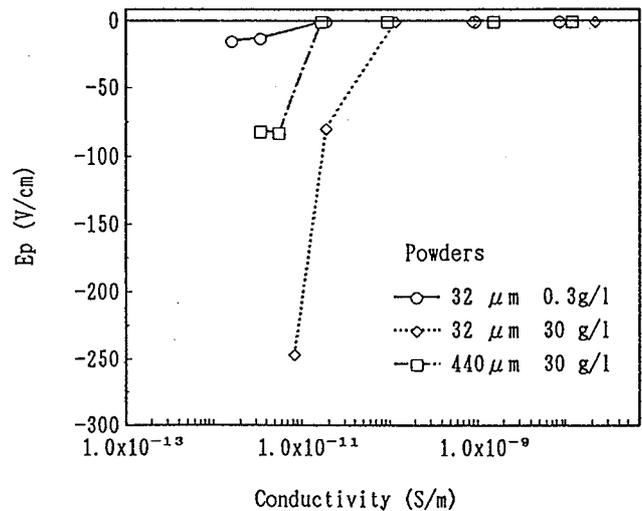


Fig. 13 Relation between the peak value of electrostatic field-strength after stop of agitation and conductivity of liquid; liquid, kerosene; conductivity additive, ASA-3; speed of rotation, 800rpm.
攪拌停止後の静電界ピーク値と導電率の関係

体の種類にもよるが、10 ~ 100g/l 程度の範囲であり、安全のためには、粉体の種類、粒径、濃度にかかわらず攪拌中の帯電が危険な水準に達すると見た方がよい。一方、攪拌停止後の電位の上昇は、一般に粒径が 200 μm 程度以下の場合に顕著に現れる傾向であり、このような粉体を攪拌、混合する場合には、

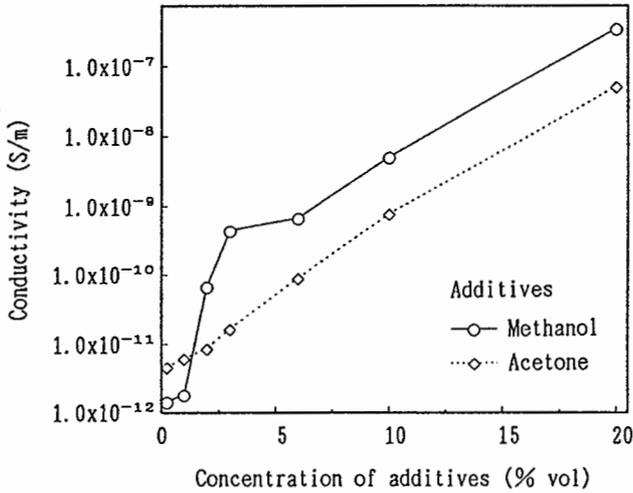


Fig. 14 Relation between conductivity of mixed solvent and concentration of conductive organic solvent; liquid, xylene.
混合溶剤の導電率と添加溶剤濃度の関係

ほぼ攪拌停止直後に攪拌中の帯電よりさらに大きな電位のピーク値が現れるので、注意を要する。

4.2 導電性添加物による帯電防止

電氣的絶縁性の高い液体に除電剤を添加したり、導電性の比較的高い有機溶剤を混入して液体の導電性を高めると、電気伝導によって固液二相系の帯電を防止することが可能である。この場合の帯電防止効果は、液体の導電率と深い関係にあるので、除電剤の添加と、極性溶剤の混入の両者について、その帯電防止効果の解明を目的として以下の実験を試みた。

4.2.1 除電剤の添加

前報¹⁾の研究で使用した除電剤 ASA-3 を灯油に添加して、その帯電防止効果を調べた。Fig. 11 は、除電剤添加濃度と灯油の導電率の関係であり、灯油の導電率は除電剤の濃度にほぼ正比例して増加する。

Fig. 12,13 は、除電剤を添加した灯油の導電率と攪拌中の帯電量及び攪拌停止後の静電界ピーク値との関係である。ここで、粉体はガラス粉のうち、4.2.2 に述べた実験で、帯電現象に特徴が見られた平均粒径及び濃度を選定した。

Fig. 12 に示されるように、導電率が 1×10^{-10} S/m 程度までは攪拌中の帯電量はほとんど減少しないが、導電率が 1×10^{-9} S/m まで増加すると、どの粉体試料の場合も急激に帯電が減少する。攪拌停止後の静電界ピーク値の方は、Fig. 13 に示されるように、導

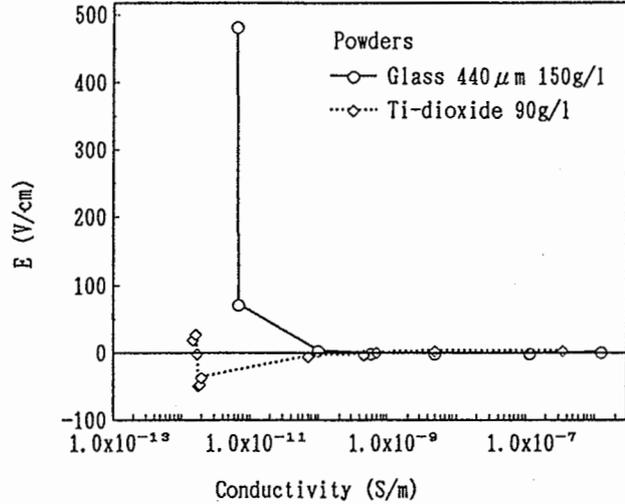


Fig. 15 Relation between electrostatic field-strength during agitation and conductivity of liquid; liquid, xylene; added solvent, methanol; speed of rotation, 800rpm
攪拌中の静電界値と混合溶剤の導電率の関係

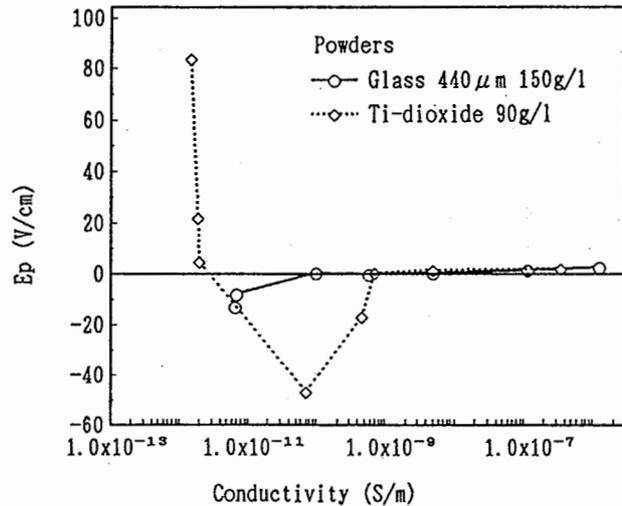


Fig. 16 Relation between the peak value of electrostatic field-strength after stop of agitation and conductivity of liquid; liquid, xylene; added solvent, methanol; speed of rotation, 800rpm.
攪拌停止後の静電界ピーク値と混合溶剤の導電率の関係

電率が 1×10^{-10} S/m 程度まで増加すると、ピーク値は現れなくなる。

4.2.2 導電性有機溶剤の混入

導電率が極めて低い炭化水素系液体に、アルコールやケトン類のような有極性溶剤を混合すれば導電

率が高まり、混合濃度によって液体の導電率を調整することができる。Fig. 14は、キシレンにメタノール又はアセトンを混入した場合の、混入濃度と導電率の関係であり、添加溶剤の割合が1%以上になると、その濃度増加につれて導電率が大きく増加する。

Fig. 15,16は、メタノールを混入したキシレンにガラス粉（平均粒径 $440 \mu\text{m}$ ）又は二酸化チタン粉を攪拌、混合した場合の帯電を測定した結果である。Fig. 15に示されるように、メタノールの混入によってキシレンの導電率を $1 \times 10^{-10} \text{S/m}$ 程度まで高めれば、攪拌中の帯電量は著しく減少する。また、攪拌停止後の静電界ピーク値の方は、Fig. 16に示されるように、導電率が $1 \times 10^{-9} \text{S/m}$ 程度まで増加すると、ピーク値は現れなくなる。

4.2.3 帯電防止効果の評価

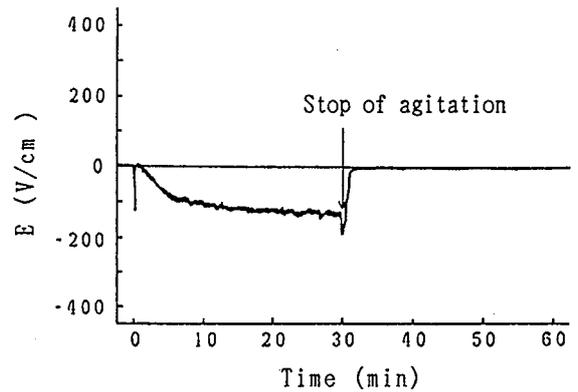
除電剤及び導電性溶剤の添加による帯電防止に関する実験結果は、これらの添加により液体の導電率が $1 \times 10^{-9} \text{S/m}$ 以上になると、どの粉体を混合した場合も、攪拌中の帯電量及び攪拌停止後の電位上昇、いずれもが安全水準以下に抑制されることを示している。この導電率の大きさは、前報¹⁾で明らかにした液/液二相系の攪拌による帯電防止に必要な導電率と同じ水準であり、配管輸送による流動帯電の防止に要求される導電率水準の約10倍である。このことは液体/粉体の界面における電荷分離が極めて大きいため、導電率を $1 \times 10^{-9} \text{S/m}$ 以上に高めないと、攪拌による帯電及び沈降帯電を電気伝導によって防止できないことを意味している。

5. 帯電特性に対する考察

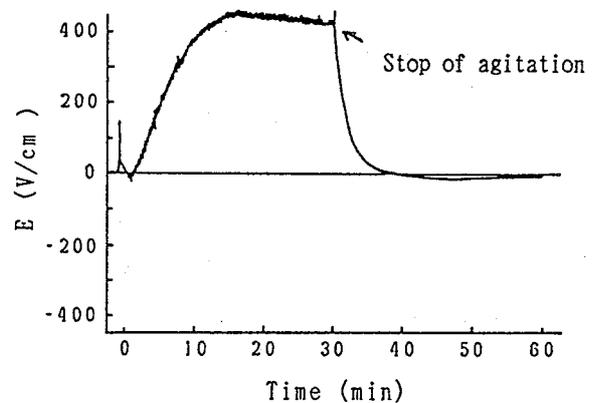
4.2で述べたように、粉体の種類、粒径、混合濃度と帯電の関係は単純ではなく、粒径や濃度の変化につれて帯電の極性が反転するような複雑な現象を示す。攪拌停止後の電位の変化もまた同様で、電位の増加によるピーク値の有無、大小、極性が粉種、粒径、混合濃度によって影響される。ここでは、これらの帯電特性について定性的な考察を試みる。

Fig. 17は、キシレンに各種粉体を混合し、その攪拌中および停止後の静電界を測定した実験結果 (Fig. 9, 10) から、代表的小および特徴的な測定チャートをとレースした例である。図に示すように、攪拌中および攪拌停止後の帯電の変化は粉体の種類や濃度によりさまざまな形態をとる。

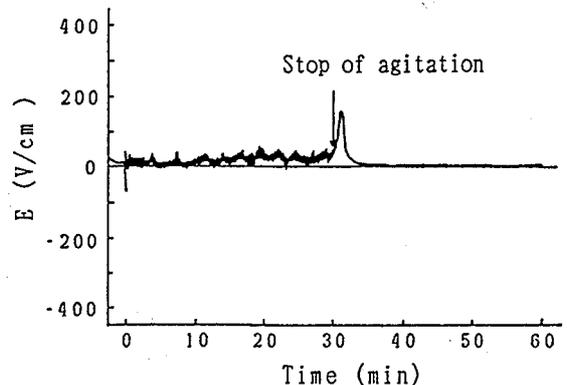
Fig. 17(a)は、攪拌中の帯電が比較的大きく、攪拌



(a) powder, titanium dioxide; concentration, 30g/l



(b) powder, glass(frit) $440 \mu\text{m}$; concentration, 150g/l



(c) powder, adipic acid; concentration, 30g/l

Fig. 17 Traces of measured electrostatic field-strength during and after agitation; liquid, xylene; speed of rotation, 800rpm.

攪拌時の静電界測定記録の例

停止後に同一極性で電位が上昇し明らかなピーク値を示す例であり、この種の帯電傾向は粉体の平均粒径

が 200 μm 以下と小さく、かつ帯電極性の反転が起こる濃度より小さい濃度のときに多く現れた。この場合の攪拌中における静電気（正又は負極性の過剰電荷）の発生は、液体/粉体界面での相対運動に伴って荷電した粉体の器壁における吸着現象によって起こり、一方攪拌停止後の電位上昇は粉体粒子の沈降に伴う液体/粉体界面での沈降帯電現象によって起こると推察される。

Fig. 17(b) は、この実験で観測された最大の帯電を示したもので、攪拌中の帯電量が大きく、停止後の電位のピーク値がほとんど現れない例である。この種の帯電傾向は、粉体の平均粒径が 300 μm 以上と大きく、かつ粉体濃度が 10g/l 以上の場合に多く観測された。この場合の攪拌中における静電気の発生は、主として器壁での流動・摩擦による粉体の帯電によって起こり、また攪拌停止時にはこの帯電粉体の沈降によって電位の低下が起こると推察される。

Fig. 17(c) は、攪拌中の帯電が小さいにもかかわらず、攪拌停止後に大きな帯電上昇が観測された例で、この帯電傾向はちょうど帯電極性が反転する粉体の粒径や濃度のときに多く現れた。この場合の攪拌中における静電気の発生は、液体/粉体界面での電荷分離に伴う粉体の帯電 (a) と、器壁との流動・摩擦による粉体の帯電 (b) の両者によって起こり、これらが相殺されるために攪拌中には大きな帯電が現れない。しかし、攪拌停止時の電位変化は沈降帯電 (a) と荷電粉体の沈降 (b) のどちらか大きい方、一般には前者によってもたらされるため、電位の上昇によるピーク値が現れると推察される。

6. 結 言

可燃性液体と粉体を攪拌、混合するとき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、帯電の定量化と帯電防止に関する実験を行った結果、次のことが明らかになった。

- (1) 電氣的絶縁性の高い液体中へ粉体が分散するような攪拌操作を行うと、液体/粉体界面での電荷分離の増大等によって、攪拌中の帯電及び攪拌停止後の電位上昇が危険水準まで大きくなることが多い。
- (2) 攪拌速度が大きいほど帯電量は大きくなる傾向があり、実験では攪拌翼の回転数が 600 rpm 以上の場合に大きな帯電が観測された。なお、粉体の粒径が小さい場合や濃度が大きい場合には、より

低い攪拌速度でも帯電が比較的大きくなる傾向を示す。

- (3) 粉体の種類が同じでも粒径が異なると、帯電の大きさや極性に違いが生じる。ガラス粉の場合、平均粒径 30 μm のときと、平均粒径 440 μm ・600 μm のときに、それぞれ極性の異なる大きな帯電が観測され、中間の粒径では帯電が小さかった。また、平均粒径が比較的小さい (200 μm 程度以下) 粉体では、一般に攪拌停止後に電位が増加して大きなピーク値が現れる。なお、粉体の形状や比重の違いも帯電特性に影響する。
- (4) 粉体の種類が異なると、材質、粒径分布、形状等が異なるため、帯電特性に影響する。アジピン酸、二酸化チタン、エポキシ樹脂、ガラス粉のどの試験粉体も粉体濃度によっては危険な帯電を示す。
- (5) 粉体の濃度が増加すると帯電量が増加するが、さらに濃度が増していくと帯電が減少に転じ、帯電の極性が反転する傾向を示す。
- (6) 液に除電剤や比較的導電性の高い有機溶剤を加えて、その導電率を $1 \times 10^{-9} \text{S/m}$ 程度に高めると、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。

謝辞 試験粉体の電子顕微鏡写真は機械研究部の田中正清主任研究官に撮影していただき、試験粉体の粒度分布は化学研究部の松田東栄主任研究官に測定していただいた。また、日本ペイント (株) 安全環境部の角田哲夫氏には粉体試料の提供と実験条件に対する助言をいただき、油化シェルエポキシ (株) には粉体試料の提供をいただいた。ここに、深謝の意を表します。

(平成 3 年 5 月 14 日受理)

参 考 文 献

- 1) 児玉 勉・田島泰幸：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，労働省産業安全研究所研究報告 RIIS-RR-89, 1989 (1990), 79-93
- 2) T. Kodama and Y. Tabata: Phenomena Specific to Static Charging of Liquid Caused by Agitation, Conference Record of 1987 IEEE/IAS Annual Meeting (1987), 1649-1653
- 3) 静電気学会液体帯電現象研究委員会編，絶縁液体の帯電現象，静電気学会技術報告第 2 号，

- (1990), 40-43, 静電気学会
- 4) 前出 3), 55-65
 - 5) 労働省産業安全研究所編, 製造業における静電気災害の実態調査, 産業安全研究所技術資料 RIIS-TN-74-2 (1975)
 - 6) 静電気学会編, 静電気ハンドブック, (1981), 732-777, オーム社
 - 7) 前出 3), 66-76
 - 8) 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), 13-33
 - 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 (1974), Elsevier, 381-384
 - 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 (1979), 29-37
 - 11) H. Krämer: Electrostatic Charging of Poorly Conductive Liquid Systems - Suspensions, Emulsions and Solutions- by Agitating, Journal of Electrostatics, Vol. 10 (1981), 89-97