

3. 可燃性ミストの最小着火エネルギーの測定*

松井英憲**, 大塚輝人**

3. Measurement of Minimum Ignition Energy for Flammable Mists*

by Hidenori MATSUI** and Teruhito OHTSUKA**

Abstract : In industry, flammable liquid sprays are frequently used for the purposes of washing, coating, sterilization and etc. It is very important to assess the explosion hazards of such spraying processes and to take preventive measures against accidental explosions of flammable mists caused by electrostatic discharges.

The experiments were carried out using two different test apparatuses. The ultrasonic atomizer type apparatus was used for obtaining the fundamental data on ignition energy and explosion limit in spray clouds for ethanol/water mixtures, liquid alkanes and some halogenated hydrocarbons. The spray gun type apparatus was used for obtaining the practical data on ignition properties for ethanol and some commercially sold glycolic washing agents/water mixtures.

The following results were obtained through the experiments :

(1) The minimum ignition energies (MIEs) for the mists with a flash point of lower than a room temperature were smaller than 1 mJ, closer to that of the fuel vapour.

(2) The MIEs for the nonvolatile alkane mists with a flash point of higher than a room temperature were constant value of about 4 mJ. This value is generally greater than that of gas explosion and smaller than that of dust explosion by one figure, respectively.

(3) Halogenated hydrocarbon mists such as trichloroethylene were not ignited by sparks with a 12 kV, AC voltage transformer. Those mists can not be ignited by usual electrostatic discharges.

(4) The lower explosion limits (LELs) for dispersed alkane mists were about 40 mg/litre. This value is equal to the LEL for the alkane gases in air at a room temperature. The LELs for the mists of ethanol/water mixtures were 45 to 70 mg/litre, roughly equal to the LEL (62 mg/litre) of the ethanol vapour/air mixture.

(5) Ignition hazards of flammable mists can be drastically reduced by dilution with inert liquids such as water or by atomizing with inert gases such as carbon dioxide.

Keywords : Mist, Spray, Minimum ignition energy, Explosion limit, Flammable liquid

1. はじめに

可燃性液体の噴霧によって形成されるミスト雲の電気スパークによる着火限界の解明は、各種の洗浄工程、コーティング、薬液の噴霧による滅菌工程などにおける静電気による着火爆発危険性の評価や、高圧作動油

の噴出による火災・爆発の防止対策を考える上で重要である。最近では、従来使用されてきた不燃性若しくは難燃性の洗浄剤が、環境汚染対策による規制のため使用できなくなり、各種の可燃性洗浄剤が使用されつつある。しかしながら、これらのミスト雲の着火限界に関するデータはほとんど得られていない。

*第27回安全工学シンポジウムにおいて口頭発表 (1997年7月)

**化学安全研究部 Chemical Safety Research Division

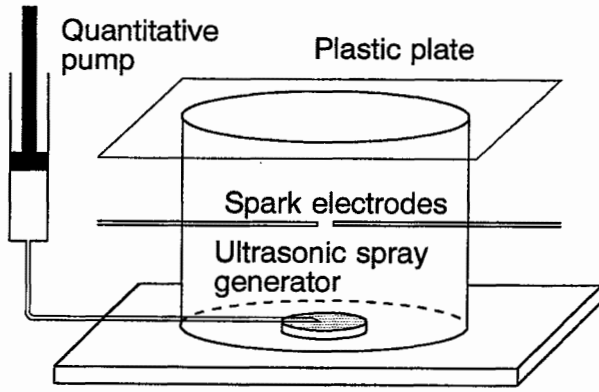


Fig. 1 Experimental apparatus (Ultrasonic atomizer type).
超音波噴霧発生器を用いた実験装置の概略

本研究は、ミストの基礎的な着火特性を明らかにするため、超音波噴霧発生器を用いて、アルカン類、アルコール/水混合物、及び幾つかのハロゲン化炭化水素について、それらのミストの着火エネルギーの測定を行い、引火点との関連について検討した。次いで、実用的な見地から、スプレーガンを用いた幾つかの洗浄剤等の可燃性液体噴霧における、放電火花による着火特性を調べ、ミスト爆発の抑制方法に関する検討を行った。

2. 超音波噴霧器によるミスト雲の着火特性

ミスト雲の着火限界は、ミストの濃度、粒径、流速等の影響を受けるため、基礎的な着火特性の解明には、流速が低く、粒径がなるべく小さいミスト雲を調整する必要がある。そのためには、超音波による噴霧方式が適している¹⁾。

2.1 実験装置及び方法

超音波噴霧発生器を用いた実験装置を Fig. 1 に示す。

直径 20 mm のチタン酸バリウム製超音波振動素子 (振動数: 1.66 MHz) の表面に、流量可変の定量ポンプを用いて、試料液を一定時間 (通常 10 s) 滴下し、プラスチック製爆発筒 (直径 67 mm, 高さ 50 mm) 内にミスト雲を形成した。爆発筒内のミスト濃度は、試料の滴下量によって変化させた。ミストの平均粒径 d は、次式による計算値及びレーザー回析散乱式粒度分布測定装置による測定結果から約 $5 \mu\text{m}$ と推定した。

$$d = 0.6 \lambda = 0.6 (8 \pi \sigma / \rho f^2)^{1/3} \quad (1)$$

ここで、 λ は波長、 σ は表面張力、 ρ は液体の密度、 f は振動子の固有周波数である。

爆発筒内中心部に設置した間隙 2 mm の火花電極間に、容量放電を発生させ、火炎伝播が生ずる最小の

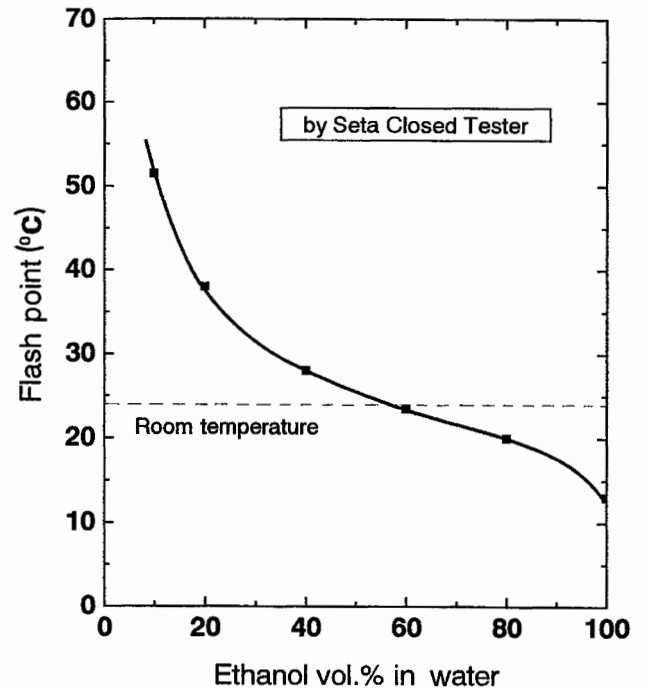


Fig. 2 Flash point of ethanol/water mixtures by Seta closed-cup apparatus.
セタ密閉式引火点試験器によるエタノール/水混合物の引火点

エネルギーを求めた。電気スパークのエネルギーは、着火エネルギー測定器 (アマノ (株) 製, MIES-10) を用いて発生させ、静電容量と印加電圧の選択によって、変化させた。エネルギー値は、 $CV^2/2$ で評価した。本装置による測定可能なエネルギー範囲は、1~500 mJ である。着火の有無は、爆発音と共に爆発筒の蓋が飛んだ場合を着火と判定した。

2.2 実験結果及び考察

2.2.1 エタノール/水混合物ミストの着火エネルギー

ミストの最小着火エネルギーは、温度に依存するが、一般に常温では数 mJ といわれている²⁾。ミストの温度がその引火点より高い場合には、着火エネルギーは小さくなり、その液体蒸気の着火エネルギーに近くなることが予測される。まず、可燃性ミストの着火エネルギーに及ぼす試料液体の引火温度の影響を検討するため、最初に、エタノール/水混合物を実験試料に用いた。エタノール/水混合物の引火温度の測定結果を Fig. 2 に示す。測定方法は、セタ密閉式引火点測定器を用いた。これらの結果から、エタノール/水混合物の引火点が室温より低くなるのは、エタノール濃度が約 60 vol.% 以上であることが分かる。

次いで、エタノール/水混合液ミストの着火エネルギーを測定した結果を Fig. 3 に示す。エタノール 20

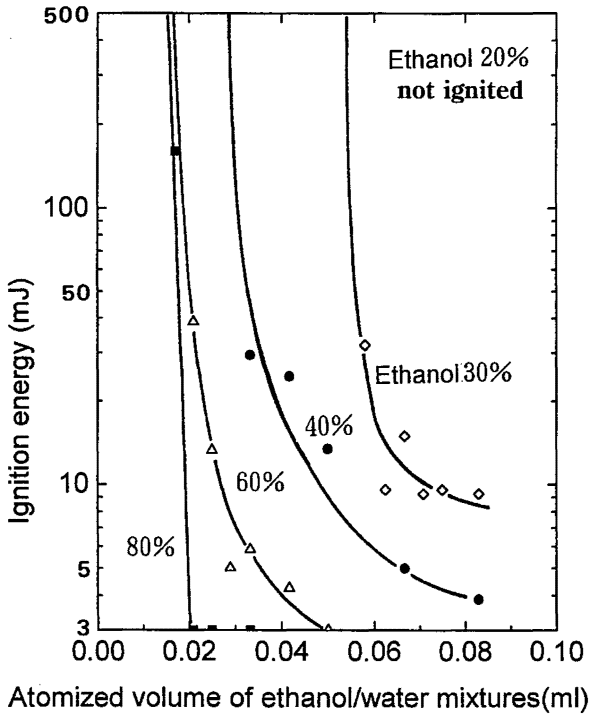


Fig. 3 Ignition energy of ethanol/water mixtures.
エタノール/水混合物の着火エネルギー

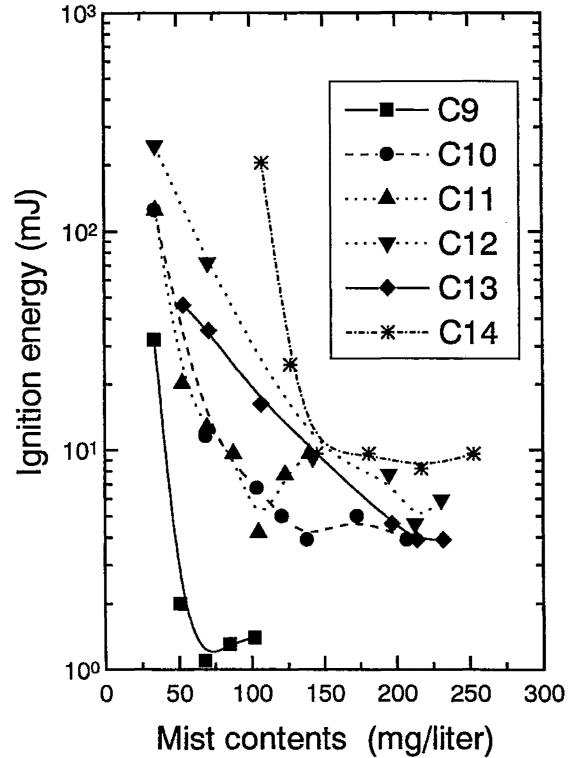


Fig. 4 Relationship between ignition energy and mist concentration for saturated hydrocarbons.
飽和炭化水素のミスト濃度と着火エネルギー

vol. %以下では、0.5 J のエネルギーでは着火せず、引火点が室温よりも低いエタノール 60 vol. %以上では、着火エネルギーは 3 mJ 以下となり、一般の可燃性ガス・蒸気と同程度の着火性があると推定される。これは、ミスト空間に可燃範囲のアルコール蒸気が存在するため、容易に着火が起こるものと考えられる。一方、40 vol. %以下のアルコール濃度では、最小着火エネルギーは、水分含有量の増加と共に大きくなり、20 vol. %以下のアルコール濃度では、もはや着火しなくなる。

ここで、ミスト爆発の下限界濃度に対する水分含有量の影響を更に検討するため、この図から、各混合物ミスト中のアルコールの絶対量に換算した爆発下限界濃度で示すと、45~70 mg/l となり、エタノール蒸気の爆発下限界濃度 3.3 vol. %の重量濃度、約 62 mg/l とほぼ一致することが分かる。

2.2.2 飽和炭化水素のミスト濃度と着火エネルギー

ミストの着火エネルギーに関する本質的な特性を明らかにするため、可燃限界濃度や引火温度範囲がよく分かっている飽和炭化水素について、同様に着火エネルギーの測定を行った。ミスト濃度を変えて着火エネルギーを測定した結果を Fig. 4 に示す。

飽和炭化水素蒸気の重量で示した燃焼下限界濃度 (C_{LL}) 及び化学量論組成 (C_{ST}) は、炭素数によらずほぼ一定値となることが知られている。その値はそれ

ぞれ、 $C_{LL}=40 \text{ mg/l}$ 、 $C_{ST}=106 \text{ mg/l}$ である。

これらの数値から、可燃物の重量濃度で見ると、ミストの場合でも、下限界濃度は、蒸気 (ガス) の場合とほぼ同じになることが確認された。ミストの着火エネルギーは、炭素数 C 9~C 11 では量論組成付近の濃度で最小値を、C 12~C 14 では過濃側で最小値を示す傾向が見られた。

2.2.3 飽和炭化水素の炭素数と最小着火エネルギー

ミストの最小着火エネルギーと引火温度範囲との関係を明らかにするため、飽和炭化水素の下部引火点、上部引火点及び化学量論温度の文献値³⁾を Fig. 5 に示す。

C 7~C 14 までの飽和炭化水素について、ミスト濃度を変えた場合の最小着火エネルギーの測定値を、低級炭化水素のガス爆発の最小着火エネルギーの文献値²⁾と共に Fig. 6 に示す。

C 1~C 7 までの炭化水素ガス又は蒸気²⁾の最小着火エネルギーは、約 0.25 mJ で一定であることが知られている。Fig. 6 から分かるように、C 6 以下では、室温では、ガス又は蒸気濃度が爆発上限を超えるため、ミスト爆発は起こらない。C 7 では、ミスト周辺の蒸気濃度が過濃領域にあるため、大きな着火エネルギーを要し、C 8 では、蒸気濃度が丁度、化学量論組

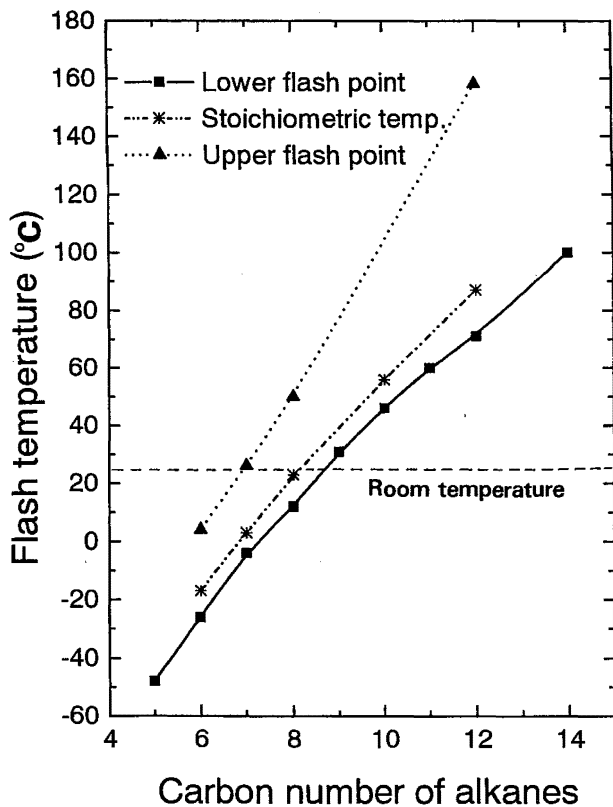


Fig. 5 Explosion temperature range and stoichiometric temperature of saturated hydrocarbons.
飽和炭化水素の爆発温度範囲と化学量論温度

成にあるため最も小さなミストの着火エネルギーを示している。C9では、飽和蒸気濃度は爆発下限界以下ではあるものの、なお蒸気が存在するため、不揮発性のミストに比べるとやや低い着火エネルギーを示している。C10以上になると、蒸気圧が低いため、ほぼ不揮発性のミストと見ることができ、この場合には、最小着火エネルギーは約4 mJで、ミスト固有の一定値を示した。

これらの結果から、ミストで爆発が起こるためには、一旦気化して可燃性混合ガスを生成するのに気化熱を要するため、一般に、ガスより1桁大きい最小着火エネルギーを示すものと思われる。一方、粉体の着火では、溶融、気化、拡散の過程を要するため、液体のミストより更に1桁大きい最小着火エネルギーを必要とするものと考えられる。

2.2.4 ハロゲン化炭化水素ミストの着火エネルギー

ペンタフルオロプロパノール及びトリクロロエチレンは、ネオントランスによる電気スパークでも火炎伝ばは生じなかった。これらの難燃性の液体は、その蒸気と空気との混合物中では火炎伝ばを生じうるが、ミストの状態においては、通常の静電気スパークでは着火しないものと判断される。

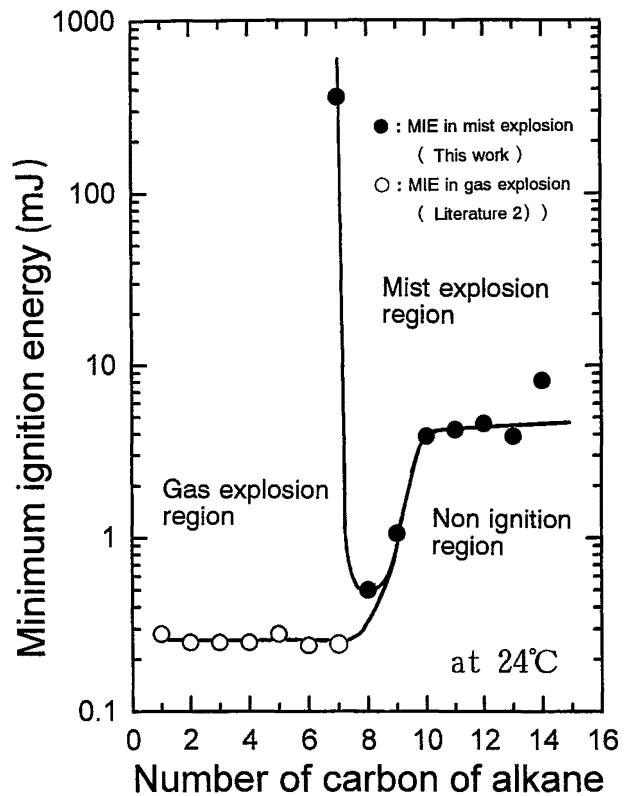


Fig. 6 Minimum ignition energy for carbon numbers of saturated hydrocarbons in mist and gas explosions.
飽和炭化水素の炭素数と最小着火エネルギー

3. スプレーガンによる噴霧ミストの着火特性

塗装や洗浄、滅菌等の目的のために、スプレーガンを用いて可燃性液体を噴霧する工程が多く用いられている。この場合、噴霧液滴の静電気放電により、ミストに着火して、爆発や火災が生ずる危険性がある。このような危険性を回避するため、実際の噴霧条件下でのミストの着火特性を明らかにすることにより、適切な安全対策の確立に寄与することを目的に実験を行った。

3.1 実験装置及び方法

放電間隙約5 mmのタングステン電極に向けて、塗装用のスプレーガン（岩田塗装機工業（株）製、RG-2、口径1 mm）により、幾つかの洗浄剤等の試料液滴を吹き付け、電極間に種々エネルギーの電気スパークを飛ばして、着火の有無を観測した（Photo 1, 2 参照）。この場合、電極とガンの距離を変化させて、着火（10 cm以上の火炎伝ば）に要する最小のエネルギーを求め、その値を最小着火エネルギーとした。電気スパークにより、10 cm以上の火炎伝ばが生じた場合を着火と判定した。

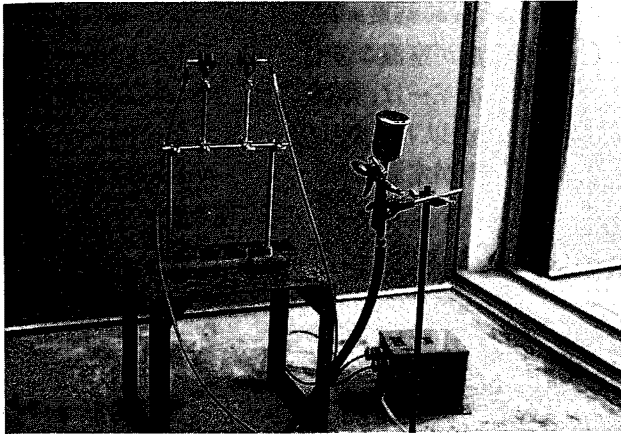


Photo 1 Experimental apparatus (Spray gun type).
スプレーガンを用いた実験装置

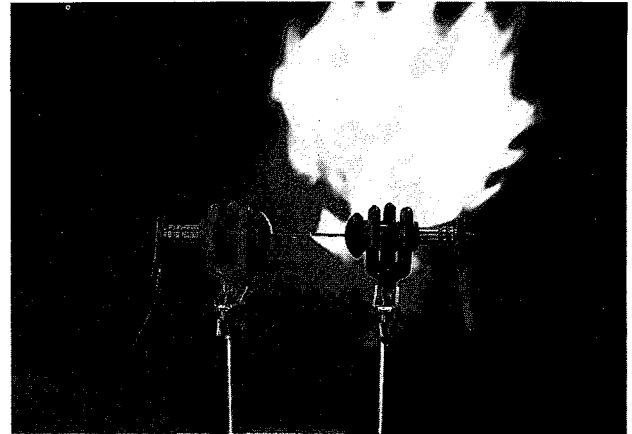


Photo 2 Mist ignition by a spark.
電気スパークによって着火したミスト

最初に、着火の可能性を判定するため、比較的大きなエネルギー源として、ネオントランスによる高電圧電気スパーク (12 kV, 20 mA) を用いた。この場合の放電時間は1秒を標準とした。次いで、着火した場合には、前述の着火エネルギー測定器を用いて、放電エネルギーを種々 (1~500 mJ) 変化させ、火炎伝播が生じる最小着火エネルギーを測定した。エネルギー値は、同じく $CV^2/2$ で評価した。

3.2 実験結果及び考察

3.2.1 エタノールミストの着火特性

エタノールを、圧力、0.5 MPa の空気圧で噴霧した場合 (噴霧量: 1.5 g/s), 6.7 mJ の電気スパークエネルギーでは着火したが、5.8 mJ では着火しなかった。

これらの結果から、エタノールミストは、数 mJ の電気スパークエネルギーで着火することが確認された。これらの測定値は、2.2.1 で示した超音波噴霧による測定値と比較して、大きな値となっている。これは、スプレーガンによるミストの粒径が、超音波噴霧の場合に比べて大きいことと、ミストが流動しているためと考えられる。

スプレーガンによるミストの着火の場合、着火源がノズルに近い位置では、ミストの流速が速いため着火せず、ノズルから遠過ぎると流速は遅くなるものの、ミスト濃度が低くなるためやはり着火しなくなる。すなわち、最も着火しやすい領域が存在する。このことは、スプレーガンの噴霧機構を工夫することにより、ミスト爆発が生じにくい噴霧条件が得られることを示唆している。

空気圧で噴霧する代わりに、二酸化炭素を駆動ガスとしてエタノールを空气中に噴霧した場合、比較的強力な着火源であるネオントランスによるスパークでも、

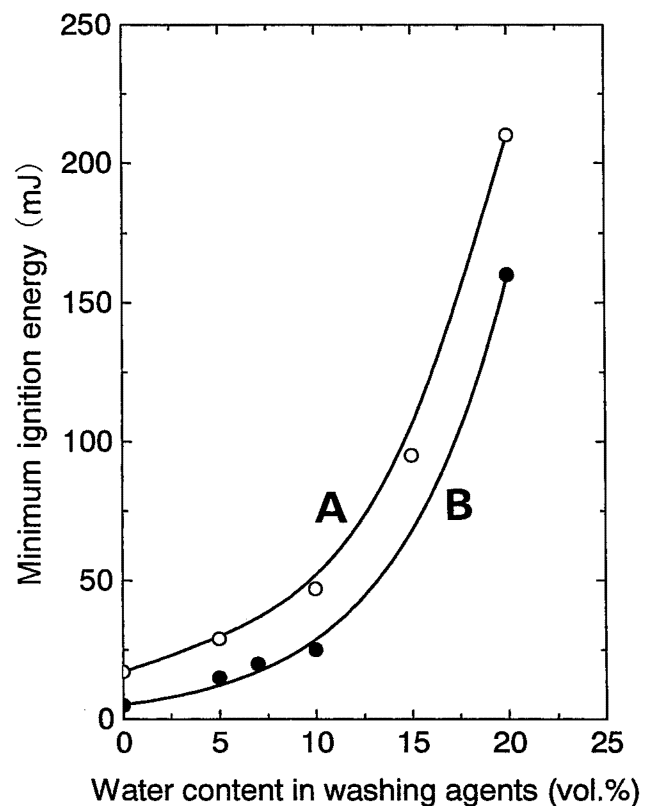


Fig. 7 Minimum ignition energy of glycolic washing agents/water mixtures.

グリコール系洗浄剤/水混合物の最小着火エネルギー

着火は生じなかった。このことから、不活性ガスで可燃性液体を噴霧すると、着火が容易に抑制されることが明らかとなった。

3.2.2 グリコール系洗浄剤ミストの着火特性

市販のグリコール系洗浄剤 2 種類 A, B について、それぞれを水で希釈した場合の最小着火エネルギーを、エタノールの場合と同様に測定した結果を Fig. 7 に示す。水を含まない純洗浄剤の最小着火エネルギーは、5~17 mJ であったが、水添加量の増加につれて最小

着火エネルギーは、急激に増大した。実験に用いた洗浄剤の引火点は、常温より高い(65°C以上)ので、ミストの粒径や流速を変えても、最小着火エネルギーは、数mJ以下にはならないと思われる。

これらの結果から、可燃性の液体ミストでは、水等の不燃性物質を少量添加することにより、最小着火エネルギーを大幅に大きくできることが判明した。

一般に、最小着火エネルギーが10~20mJ程度の可燃性物質は、比較的エネルギー密度の大きな静電気放電、例えば導体からの火花放電、ガラスライニングの沿面放電、大規模噴霧に伴う雷状放電等による着火の危険性がある。しかし、比較的エネルギー密度の小さいブラシ放電、通常の絶縁物からの放電、小規模噴霧に伴うミスト雲からの放電等による着火の危険性は小さいと考えられる⁴⁾。

4. まとめ

可燃性液体の噴霧によって形成されるミスト雲の電気スパークによる着火限界を実験的に測定することにより、各種の洗浄工程、コーティング、薬液の噴霧による滅菌工程などにおける静電気による着火爆発危険性の評価や、高圧作動油の噴出による火災・爆発の防止対策の確立に寄与することを目的として実験を行った。

まず、基礎的な着火特性を明らかにするため、超音波噴霧発生器を用いて、アルカン類、アルコール/水混合物、及び幾つかのハロゲン化炭化水素について、それらのミストの着火エネルギーの測定を行い、引火点との関連について検討した。

次いで、実用的な見地から、スプレーガンを用いて、幾つかの洗浄剤等、可燃性液体噴霧における、放電火花による着火特性を調べ、ミスト爆発の抑制方法に関する検討を行った。

これらの実験の結果、以下の知見が得られた。

- (1) 引火点が室温より低い液体ミストの最小着火エネルギーは、同種の可燃性ガスと同等の値(1mJ以下)を示した。
- (2) 引火点が室温より高い不揮発性の飽和炭化水素ミストでは、最小着火エネルギーは、約4mJの一定値を示した。この値は、一般の可燃性ガス・蒸気の最小着火エネルギーより1桁大きく、粉じん雲のそれより1桁小さい。
- (3) トリクロロエチレンなどの難燃性液体ミストの着火エネルギーは大きく、通常の静電気火花では着火しにくい。
- (4) ミストの可燃成分の爆発下限界濃度(mg/l)は、同じ液体の蒸気によるガス爆発の下限界濃度(vol.%)を重量濃度に変換した値とほぼ一致することが確認された。
- (5) 水等の不燃性溶剤で可燃性液体を希釈したり、二酸化炭素などで噴射することにより、ミストの着火危険性を大幅に軽減し得る。

参考文献

- 1) 楊 新泌, 鶴田 俊, 平野敏右, 可燃性液体の噴霧中を伝播する火炎の熱的構造とその伝ば機構, 燃焼の科学と技術, Vol.1, No.3, pp.197-205 (1993)
- 2) J.M. Kuchta, Bureau of Mines Bulletin 680 (1985)
- 3) 柳生昭三, 引火温度と爆発限界の関係線図(第1集), 産業安全研究所安全資料, RIIS-SD-86 (1986), 及び同(第2集), RIIS-SD-87 (1987)
- 4) 労働省産業安全研究所, 静電気安全指針, RIIS-TR-87-1 (1988)

(平成10年10月20日受理)