

1. 序 論

山隈瑞樹 *

1. Introduction

by Mizuki YAMAGUMA*

Abstract; Static electricity generated during spraying of liquid may often become an ignition source for a flammable gas or vapor mixture, even for mists. In this comprehensive study, a variety of experiments and numerical simulations were carried out in relation to electrostatic phenomena and ignitions associated with spraying. Themes of this study were selected according to surveys and analysis of labor accidents, and the topics that are considered most important and urgent were examined intensively. This study is divided into three sub-themes; results for the respective sub-themes are summarized as follows:

(1) Static electrification associated with sprayers and characteristics of explosive atmosphere caused by solvents

Experimental investigations were carried out in relation to electrostatic properties (charge, effects of nozzles, temperature, etc.) during the use of sprayers such as airless sprayers and spray cans; mechanisms of explosions and fires; and methods to mitigate static charge. In addition, an innovative testing apparatus for determining the explosion ranges and minimum ignition energies of volatile organic solvents at various temperature was fabricated, and fifteen popular solvents were subjected to testing. The results are analyzed systematically.

(2) Development of safety evaluation methods for spraying process

In order to investigate hazards of ignition of an explosive atmosphere caused by incendiary discharge from a charged mist cloud created in a large-scale spraying process, charges generated during spraying of water at pressures up to 84 MPa were measured, and numerical simulations were conducted for occurrence of incendiary discharge from a charged mist cloud formed in a container. Experimental results show that tap water mist cannot produce incendiary discharge, and static charge can be reduced by employing a nozzle having a wider bore. According to the results of the numerical simulations, the author proposes a practical risk assessment method for a large-scale charged mist cloud formed in a cylindrical structure.

(3) Risk assessment for ignition of flammable mist caused by accidental leakage of pressurized liquid

Experimental investigations were conducted to assess the possibility of ignition upon accidental leakage of a pressurized flammable liquid. Ignition energies for mists ejected from an air sprayer were measured and the results show that most liquids having flash points higher than room temperature can be ignited by an electrostatic spark of 10 mJ or less. Styrene mist, especially, can be ignited with a spark as low as 4 mJ. Addition of nitrogen to the air for a sprayer is effective for mitigating the possibility of ignition. Static current is greatly affected by the pressure of the liquid.

Keywords; Electrostatic hazard, Explosive atmosphere, Minimum ignition energy, Risk assessment, Spray electrification

* 電気安全研究グループ Electrical Safety Research Group

1. はじめに

可燃性液体が噴霧されると、ミストおよび蒸気が空気中に分散して爆発性混合気を形成する。同時に、噴霧は多量の静電気を発生させる工程でもあり、後述するように、静電気放電によって爆発性混合気が引火・爆発したと考えられる災害事例は非常に多い。

噴霧に伴う災害には、大別すると二つの形態がある。第一の形態には、配管の破裂やノズルの故障・誤操作による噴出、すなわち非意図的、偶発的な噴出に基づく災害がある。この形態の災害は石油化学プラントやパイプライン等で特に重要な問題であり、多くの災害事例がある。第二の形態には、塗装、検査、ドライクリーニング、消火設備、高圧洗浄、噴霧洗浄、スチーム噴射、排ガス処理、噴霧造粒、気液接触を伴う化学反応プロセス等のように、可燃性溶剤、石油類等の液体を噴霧することが不可欠な工程での災害がある。特に、ドライクリーニングおよび半導体・電子基板の洗浄工程の溶剤、並びにスプレー缶用噴射剤については、不燃性のフロン系溶剤がオゾン層破壊の原因物質とされて全廃されたため、ヘキサン、トルエン、アルコール等の可燃性有機溶剤および液化石油ガス (LPG)、ジメチルエーテル (DME) 等の液化ガスへの切り替えを余儀なくされた。これらの新しい溶剤は引火性が極めて高いため、爆発および火災が多発しており、帯電管理技術および爆発防止技術の確立が産業界から求められている。さらに、広い空間での噴霧によって形成される帯電電荷雲は、電荷雲の大きさ、容器および付属物の形状・材質等によって局所的に強い静電界を形成し、着火性静電気放電を発生するおそれがあることも指摘されており、実験事実に基づいた安全性評価方法またはリスクアセスメント手法の確立が求められている。

液体の噴霧・噴出に伴う帯電の研究は、古くから実施されており、多くの論文および成書¹⁻²⁾があるが、産業現場での安全管理やリスクアセスメントの観点から総合的になされた研究は少なく、実証的根拠のある安全管理技術の確立には至っていないのが現状である。

以上のような背景を踏まえ、本プロジェクト研究は、新たな視点から実験的知見および数理モデルに基づく解析を行い、その結果を基に、噴霧帯電機構とそれによる災害の発生および防止技術に関する取組みを行っている。

2. 噴霧による静電気災害の現状

一般に、学術書、報道等により、静電気が爆発・火災等の産業災害と密接な関係があることはよく知られているが、どの工程で、どのような機構で、どの程度の頻度でこれらの災害が発生しているのかについての具体的なイメージはあまりないと思われる。というのも、静電気現象は再現性に乏しく、かつ、現場に証拠となるものがほとんど残らないという技術上の制約のみならず、犯罪捜査の一環として調査されることが多く、法令により秘密保持が求められ、調査結果が公表されないという事情があるからである。

そこで、当方の調査データ¹⁾をもとに噴霧帯電に関する事例分析を行った結果を紹介することとした。本論の意義および価値を知る上でも参考になると考えている。

2.1 静電気関連災害の現状

調査データ (1989-2004年) には111件の爆発・火災が含まれる。まず、物質の状態と操作方法に着目して帯電過程をTable 1のように分類した。

集計結果をFig. 1に示す。粉体摩擦 (50件) が全体の半数近くを占めており、以下、液体流動 (21件)、液体噴

Table 1 Classification of processes that generate harmful static charges.
帯電過程の分類

分類項目	内容
1) 粉体摩擦	粉体の物理的操作(輸送, 剥離, ふるい分, 移替え等)に伴う粉体または関連部材等の帯電
2) 液体流動	配管移送, 容器間の移替, ろ過等の際の流動に伴う帯電
3) 液体噴出	通常操作, 事故を問わず, 液体が配管等から急速に外気中へ漏洩・噴出することに伴う帯電
4) 気体噴出	通常操作, 事故を問わず, 気体が配管等から急速に外気中へ漏洩・噴出することに伴う帯電
5) 衣類摩擦	衣類の摩擦に伴う帯電(着衣した人体の摩擦, 洗濯機・乾燥機内の衣類同士の摩擦等)
6) ロール	シート状物体をローラーで連続的に移動させる工程でのシート状物体の帯電
7) 樹脂摩擦	粉粒体以外の合成樹脂品の摩擦に伴う帯電
8) 研磨	研磨作業に伴う人体または研磨機器の帯電
9) その他	1)~8)に含まれないもの

¹⁾ 主として(独)労働安全衛生総合研究所または関連機関が実施した災害調査資料に基づく。

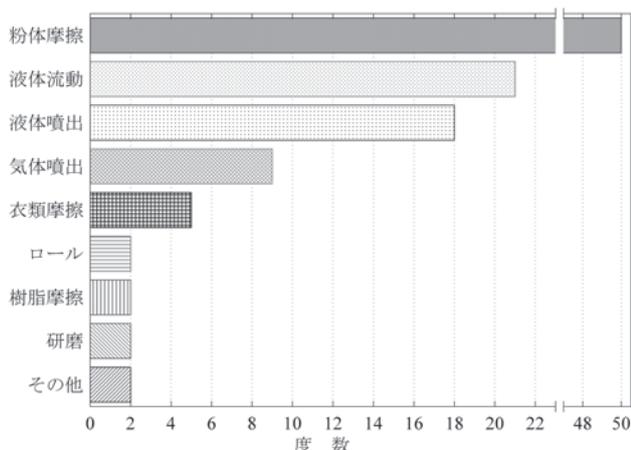


Fig.1 Number of explosions and fires by electrification process.
帯電過程別爆発・火災の発生件数 ('89-'04)

Table 2 Classification of flammable substances.
発火物の分類

分類項目	内容
1)可燃性ガス	常温常圧で気体のもの(水素, 低級炭化水素等)
2)高引火性液体	引火点 20℃以下のもの(第4類特殊引火物, アルコール, 第1石等)
3)低引火性液体	引火点 21℃以上のもの(第4類第2~4石等, キシレン等)
4)非金属粉じん	プラスチック, 薬品, 穀物粉等
5)軽金属粉じん	比重約 4 以下の金属(アルミニウム, マグネシウム等)
6)重金属粉じん	比重約 4 を超える金属(クロム, タンタル等)

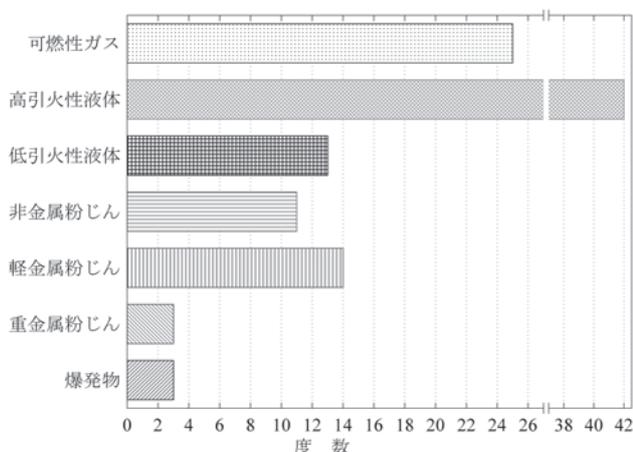


Fig. 2 Flammable substances ignited by electrostatic sparks.
静電気放電で着火した発火物 ('89-'04)

出(18件)および気体噴出(9件)が上位を占めている。衣類摩擦, ロール, 樹脂摩擦, 研磨等は比較的度数が小さいが, これは, 静電気の発生が少ないことよりも可燃性物質が併存する機会が小さいことに起因するものと考えられる。

衣類摩擦の中には, 業務用洗濯機(ドライクリーニング)における乾燥作業時の爆発(3件)が含まれる。これは, 1990年代前半に集中しており, 環境問題による規制強化により溶剤の切り替え(有機塩素化合物から炭化水素系へ)が行われた時期と一致している。

次に, 発火物に関しては, 状態, 引火点等を考慮して Table 2のように分類した。

集計結果を Fig. 2に示す。常温で爆発性混合気をつくる可燃性ガスと高引火性液体とで約半数を占めている。しかし, 比較的引火しにくい低引火性液体でも多くの発火事例がある。これは, 高温で取り扱ったり, 噴出してミストになった場合には着火危険性が高くなることを意味している。

粉じんでは軽金属の発火が多い。最近には特に, 自動車部品, 電子機器等の材料としてアルミニウムおよびMg-Al合金の需要が増加しており, その製造工程(研磨等)または廃棄工程(集じん等)で生じたものである。

2.2 噴霧・噴出に伴う静電気関連災害の分析

帯電過程の中で噴霧・噴出に係るものは「液体噴出」と「気体噴出」である。これらは39件であり, 全体の35%を占める。したがって, 噴霧・噴出を伴う工程(異常時を含む)が静電気関連災害として重要なウェイトを占めていることがわかる。

まず, 液体噴出の内訳をみると, Fig. 3に示すように, スプレー缶および塗装装置という噴出装置使用時の災害ならびに配管の破裂等の異常およびバルブの異常(誤操作を含む)等のプラント異常時の災害がほぼ半々である。特に, スプレー缶はすべて浸透探傷検査(PT検査)関連であり, スプレー缶の内容物に起因する帯電特性および通気性が悪く爆発性混合気を形成しやすい作業環境という二つの要因が重なった結果と考えられる。次に気体噴出の内訳を見ると, Fig. 4に示すように, 気体噴出の原因として最大のものは配管異常である。特に, フランジの締め付けの不具合によって噴出した事例が多い。バルブの異常(誤操作を含む)による噴出も少ない。噴出したガスは, ほとんどが水素である(9件中7件)。水素は透過性が高く, かつ, 最小着火エネルギーも約20μJと極めて小さいので災害事例が多いと考えられる。事例の中には, 温度差が著しい工程で膨張と収縮という繰り返しの応力によってフランジが緩んだとみられるものもあった。なお, 通常, 気体みの噴出では静電気は発生しないが, ダスト, ミスト等の微粒子を含む

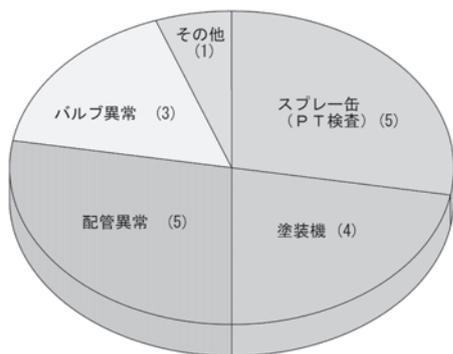


Fig. 3 Causes of ejection of liquid.
液体噴出の要因分析

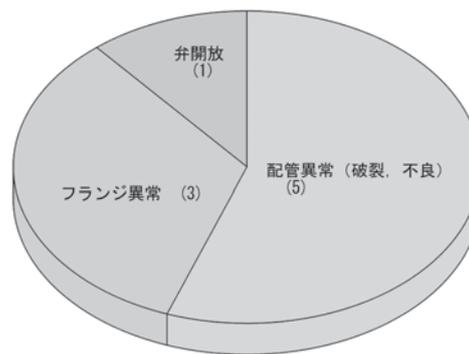


Fig. 4 Causes of ejection of gas.
気体噴出の要因分析

Table 3 Accident cases occurred during operation of sprayers (presumably due to spray electrification)
噴霧装置操作中の災害事例 (噴霧帯電と推測されるもの)

発生年	作業内容	被災者数	噴霧装置 (圧力)	塗料および希釈液の主な成分	当初の推定着火源
1980	ドックで建造中の船内の防錆塗装	死 2 傷 1	エアレス塗装機	トルエン, キシレン, IPA, MIBK, 酢酸メチル, クロム酸鉛	作業灯電球(100W)の破損
1981	集合住宅エレベータ内壁塗装	死 2	エア式スプレーガン(5 ~ 7 kgf/cm ²)	合成樹脂, キシレン, セロアセ, トルエン	噴霧帯電 (人体の接地不良)
1984	道路用表示用塗料タンクの洗浄	傷 1	エアレス塗装機(120 kgf/cm ²)	シンナー (トルエン 80%)	噴霧帯電 (塗装機接地不良)
1993	ドックで建造中の船内の防錆塗装	死 1	エアレス塗装機	トルエン, IPA, コールターールピッチ, MEIC	付近で行っていた研磨作業による火花
1994	石油貯蔵タンクの屋根塗装	死 1 傷 1	携帯型電動エアレス塗装機(75 kgf/cm ²)	エポキシ樹脂, トルエン, MIBK, MEK, 酢酸ブチル, イソシアネート	塗装機電源スイッチの火花
1996	大型攪拌容器の浸透探傷検査	傷 8	スプレー缶 (現像液)	LPG, 脂肪族炭化水素, エタノール, 無機微粉末	電工ドラムとプラグの接触不良による火花
1997	LNG タンクの浸透探傷検査	死 3	スプレー缶 (現像液)	LPG, 脂肪族炭化水素, 非イオン系界面活性剤, 無機微粉末	手持灯内の電球の熱
1998	合板の吹き付け塗装	死 2	エアレス塗装機	トルエン, 酢酸エチル, 酢酸イソブチル	噴霧帯電 (塗装機接地不良)
1999	住宅用フェンスの吹き付け塗装	死 1	手持ちガン型静電塗装機	洗浄用シンナー	噴霧帯電 (塗装機および人体の接地不良)
2002	スプレー缶の廃棄処分	傷 2	スプレー缶 (現像液)	LPG, 脂肪族炭化水素, 非イオン系界面活性剤, 無機微粉末	噴霧帯電 (人体の接地不良)
2004	ゴミ焼却施設のボイラの溶接箇所のPT検査作業	死 1 傷 1	スプレー缶 (現像液)	LPG, 脂肪族炭化水素, 非イオン系界面活性剤, 無機微粉末	噴霧帯電 (人体の接地不良)

記号 : MIBK:メチルイソブチルケトン, IPA:イソプロピルアルコール, MEK:メチルエチルケトン,
LPG: 液化石油ガス

Table. 4 Accident cases due to abnormal ejection of flammable liquid.
異常噴出に伴う災害事例

発生年	帯電物体 帯電原因	発火物	概 要
1990	配管破損 液体噴出	重油蒸気	製油所構内の減圧蒸留装置において、加熱炉循環ポンプ吐出配管の一部が破損し、循環油（重質油）が漏洩して火災が発生した。破損した配管部分には、炭素鋼（STPG38）が使用されており、当該配管内を流れる高温硫化物により配管の肉厚が腐食減肉して内圧により破損したものと考えられる。噴出した循環油が帯電して放電が発生し、高温で蒸気濃度が高まっていたため引火したものと推定される。
1993	配管不良 液体噴出	水素、 石油蒸気	石油脱硫プラントにおいて、原料を予熱する熱交換器の接合部から火炎が上がっているのを巡視中の作業員が発見した。熱交換機のフランジ接合部のシールが劣化していたため水素および高温軽油原料が漏れ、静電気放電により着火したものと推定される。なお、シールの劣化は前々回の定期検査の際に既に確認されていたが、これが放置され、修理が行われなかった。
1998	フランジ異常 気体噴出	水素、ベンゼン蒸気	石油化学工場のベンゼン製造プラントにおいて、リサイクル用の混合ガス（水素、ベンゼン他）の蒸発器の入口側フランジ部から混合ガスが噴出して火災となり、施設の一部を焼損した。フランジ部のボルトの軸応力が不均一であったため、温度変化によりゆるみが生じて漏れたものである。
1999	計器締め付け不良 液体噴出	残査油	製油所の常圧蒸留装置において、日常点検時に温度計の故障を発見したので修理するため、暖気待機中のポンプの温度計を流用しようと温度計を取り外した際に、温度計の保護管部分から残査油（約 346℃）が漏れ出し、ねじ込もうとしたが次第に霧状に噴出し火災となった。火災は約 15 分後に鎮火したが、この際に作業員が残査油を浴びて熱傷を負った。原因は、保護管のねじ部が供回りして緩んだためと考えられる。
1999	容器の破裂 液体噴出	BH3/THF	化学工場のテント倉庫にステンレス製容器に入れたBH3/THF（ボランのテトラヒドロフラン溶液）を保管中、4日後に突然容器が破裂し倉庫が全焼した。原因は、溶液が自己発熱分解し、発生した水素の圧力により破裂したと推定される。なお、着火源は不明であるが、破裂の際の衝撃、あるいは、噴出帯電による静電気火花が考えられる。
1999	バルブ操作不良 液体噴出	廃液（ジブチルエーテルを含む。）	半導体用感光剤工場において、酸性の廃液を中和処理するため廃液タンクに入れ、続いて苛性ソーダを入れて循環ポンプを起動し循環バルブを開いた時、タンク内で爆発が起きて火災となり、1名が火炎により火傷を負った。原因は、設備や作業方法の不備で廃液タンクおよび循環ライン内にジブチルエーテルなどを含む油層が完全に排出されずに残存し、その蒸気が廃液の噴出帯電による静電気火花により着火したものと考えられる。
2000	バルブ操作不良 液体噴出	ノルマルヘキサン	脱脂大豆製造ラインにおいて、ロートセル（油抽出機）から排出された抽出油（ノルマルヘキサンを含む大豆粕）はDT（脱溶剤機）に送られ、吹き込み蒸気と間接蒸気により熱せられてノルマルヘキサンが除去される。爆発は、DTの内部で発生し、DT付設のスクラバーが大破し、DT付属設備の修理を行っていた3名が火傷を負った。原因は、ノルマルヘキサンを供給するバルブが完全に閉じられておらず、若干量のノルマルヘキサンが噴射口より供給されたため、ダンパーの間隙から流入した空気と混合し、着火したものと考えられる。

ことがあり、これらの物体が静電気を発生させていると考えられる。

2.3 災害事例

過去の噴霧・噴出に伴う静電気に起因すると考えられる災害事例のうち、本研究との関連で重要なものをリストアップする。

Table 3は噴霧装置（塗装機、スプレー缶等）を使用中に発生したと考えられる爆発・火災事例である。この表で紹介する事例は、当初の調査では他の着火源と判定されたが、本研究の成果を利用して再度吟味した結果、噴霧帯電に伴う放電が着火源と推定されるに至ったものである。この表からわかるように、災害発生当時は噴霧による静電気は着火源として考慮されていなかった事例も多い。

次に、Table 4は、異常な事態（事故、故障等）が生じた場合の噴出が原因となって生じたと考えられる事例である。ほとんどが大規模な化学プラントで発生している。静電気以外に重要な点は、噴出物が高温・高圧となっていたことであり、常温とは異なった着火特性を有することに留意する必要がある。

3. 本研究の概要

前章までに述べた産業災害の現状と噴霧帯電に関する社会的および学術的ニーズを考慮し、本研究では次のような三つのサブテーマを設定し、その下で個別の研究課題（各2課題）を実行した。本プロジェクト研究に携わった3名の担当研究員はいずれかのサブテーマの責任者となっている。各課題の研究成果は内外の論文誌に掲載された他、成果の一部は静電気対策に関する指針³⁾にも反映されている。

各サブテーマの成果の概要は次のとおりである。なお、次章以降の本論にはサブテーマ名は表示されず、その下の研究課題のみが表示される。

3.1 噴霧装置における帯電と爆発性雰囲気

現在、産業用噴霧装置は噴霧帯電に対する考慮がほとんどなされていないため、例えば移動式噴霧装置（エアレス塗装機、スプレー缶等）が使用中に強力に帯電し、これが原因となって静電気による電撃や着火を誘発したと考えられる事例が多い。

そこで、本研究項目では、噴霧帯電による災害防止の基本となる噴霧装置における液体の噴霧帯電特性に関して基礎的な実験データを測定し、帯電量に与える重要な要素の抽出、災害発生機構の推定、帯電防止技術の基礎等に関する研究を行った。また、噴霧装置における爆発性雰囲気は、噴霧物中に含まれる可燃性物質、特に、揮発性の高い有機溶剤が密閉された作業領域で使用された

ときに形成されることが多い。作業場の温度条件も様々であることから、爆発性雰囲気形成は周囲の環境とも大いに関係がある。

このような点を踏まえて、噴霧物の溶剤として使用される物質を多数選択し、温度条件による着火特性（爆発範囲、最小着火エネルギー等）を詳細に実験し、系統的に整理した。

3.2 噴霧プロセスの安全性評価技術の開発

産業の場では液体噴霧を伴うプロセス技術（塗装、洗浄、反応、造粒等）が数多く用いられているが、これには噴霧帯電による着火のリスクがあることから、安全性評価技術の開発が要請されている。

本研究項目では、噴霧プロセスにおいて空気中に噴霧された帯電液滴雲（以下、「空間電荷雲」という。）からの静電気放電による可燃性混合気の着火危険性を把握するため、①噴霧プロセスを模擬した超高压水ジェット噴射装置を閉空間で噴射し、空間電荷・電位・電界分布の測定および放電の観察を行い、水の導電性、ノズルの孔径等の影響について調べるとともに、②空間電荷と噴霧空間の幾何学的形状を与えたときの数値電界解析を行い、たとえば、タンクの半径が与えられたとき、着火性放電を防止するための空間密度の限界値を明らかにするなど、噴霧プロセスに対する一般的なリスク評価方法を提案している。

3.3 漏洩噴出時の着火危険性の評価

化学プラント等において可燃性の液化ガス、高加圧液体等が装置・パイプラインの亀裂やフランジ接続部等から漏洩噴出すると、噴出条件（液組成、圧力、温度、亀裂の形状、周辺状況）によっては、帯電液滴の空間電荷雲からの放電により噴出したガス・液体が着火し、ときには大規模な爆発・火災を誘発することが多くの事例から知られている。そのため、可燃性液体等を取り扱う施設においては、突発的な漏洩噴出による爆発火災の被害の拡大防止のため、噴出時の着火危険性をあらかじめ把握しておく必要がある。

そこで、本サブテーマでは、高加圧液体が開放空間等に噴出したときのミストの着火特性、特に放電火花最小着火エネルギーを測定するとともに、漏洩時の静電気発生量測定および着火防止手段を検討した。その結果、たとえば、スチレンのミストは4mJ以下で着火すること、噴射ガスに窒素を添加することにより大幅に着火エネルギーを減少させることが可能であること、および、噴射圧力のコントロールにより電荷発生量を大幅に低下できることなどの知見を得た。

参考文献

- 1) 例えば, Bailey A. G, Electrostatic Splaying of Liquids, Research Studies Press, 1988
- 2) 例えば, 増田閃一, 最近の静電気工学, 高圧ガス保安協会, 1974
- 3) 労働安全衛生総合研究所, 静電気安全指針, JNIOOSH-TR-No.42, 2007

(平成21年1月15日受理)