

4. 静電気放電による噴霧液体の着火特性 (その1) *

崔 光石 **, 山隈 瑞樹 **, 大澤 敦 **

4. Characteristics of Ignitability of Sprayed Liquids due to Electrostatic Spark (I)*

by Kwang Seok CHOI**, Mizuki YAMAGUMA** and Atsushi OHSAWA**

Abstract; Electrostatic charge often presents in typical liquid processes and operations, such as filling tanks and containers, road and rail tanker deliveries, and insulation pipes through which liquids pass. In particular, a liquid charges rapidly when it spews out through a small hole or a crack that occurs unexpectedly due to some problems in a pipe. This charging phenomenon may give rise to an explosion or ignition of the liquid. The minimum ignition energy (MIE) is a reasonable and practical index to assess the ignition risk of flammable liquid.

This paper reports the results of experiments dealing with the MIE due to an electrostatic spark of a sprayed liquid under various conditions. As the sample materials, four kinds of the liquid - kerosene, n-decane, m-xylene, and styrene - were used in this study. The spatial distribution of the MIE in spraying liquid under various conditions was also investigated in this study.

The results obtained from the experiment are as follows:

- (1) The spraying phase of all liquid samples under room temperatures (below 30°C) can be ignited by a spark with a discharge energy of below 10 mJ irrespective of their flash point. The most sensitive sample used in this study was styrene, which was ignited with 4 mJ of spark energy. This suggests that a sprayed liquid must be managed to ensure safety since it is always possible that the energy from an electrostatic spark might exceed the values described above and that it could be generated in the spraying process.
- (2) An optimum region affected by factors such as the velocity, concentration, and particle size of liquid exists for the ignition of a sprayed liquid.

Keywords; Electrostatic spark, Spraying liquid, Ignitability, Minimum Ignition Energy

* Advanced Powder Particles, Vol. 18, No. 1, pp.105-115 (2007) において一部誌上発表した。

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

1. はじめに

静電気放電によって起こる災害の問題は決して新しいものではない。しかし、それらが特に注目される原因のひとつは、化学プラントにおけるスーパータンカー、タンクローリー、輸送用大型配管などで起こる爆発・火災のように、その災害によって引き起こされる社会への影響が大きいことにある。実際、スーパータンカーやタンクローリーを洗浄する際、静電気放電による事故が発生したり、可燃性の液化ガス、高圧液体、低導電率 (1×10^{-10} S/m 以下) の液体などが、装置・配管の亀裂やフランジ接続部などから漏洩噴出し、静電気放電により大規模な爆発・火災を誘発したりしていることが多くの事故事例で見とれる。このような背景から、可燃性液体など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・火災の被害拡大を防止するために、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。可燃性液体の着火現象については、Post¹⁾、Walmsley²⁾、Kramer^{3,4)}、松井⁵⁾、西岡⁶⁾ など多くの研究者によって解明されてきているものの、そのデータは十分とはいえない。また、これらの実験に使用された装置は小型であることが多く、これらの実験結果をそのまま現場で起こる実規模の可燃性噴霧液体の着火特性には結び付けることは難しい面がある。そこで、本報では、実際の現場の状況に近く、試料量も多くした噴霧ミストの着火試験装置を試作し、低引火性液体の噴霧状における着火特性について測定を行った。その結果について報告する⁷⁾。

2. 実験

2.1 噴霧液体の着火試験装置および方法

噴霧液体の着火試験装置の主要部分をFig. 1に示す。同実験装置は、次の二つの装置から構成されている。一つは液体噴霧装置で、市販のノズル口径1 mm のスプレーガン (アネスト岩田製、W-100)、空気弁、空気コンプレッサー (日立、0.40P-7S)、ミスト除去装置 (SMC、AME250)、噴霧コントロール装置などから構成されている。もう一つは、静電気放電発生装置で、静電容量型高電圧電源回路 (キャパシタ: 10 pF~2500 pF、充電電圧: 0~16kV、環境衛生研究所製、MIES-10型) 及び測定機器 (高電圧プローブ、デジタルオシロスコープ (Tektronix、AM503)、パーソナルコンピュータなどから構成されている。

今回の試験では、放電電極として、先端を約60度の円錐状に加工したステンレス棒 (直径2 mm) を採用し、電極間の間隙は2 mm とした。液体噴霧装置では圧縮空気 (0.1~0.3 MPa) によって、実験用試料が放電電極に向かって、7秒間ミスト状で自動噴霧される。その噴霧

ミストに1秒間に1回の割合で静電気放電発生装置により電極に静電気放電を発生させる。この着火試験を3回まで繰り返すうちに着火し、火炎が10 cm 以上伝搬した時を着火と判定する。静電気放電エネルギーを徐々に増加して実験を繰り返し着火が起きるのに要する最小の放電エネルギーを求め、その値をミストの最小着火エネルギー (MIE_s) とした。 MIE_s はキャパシタの静電容量 C 及び充電電圧 V を $CV^2/2$ に代入して計算した。なお、今回の静電気放電発生装置で発生できる最大放電エネルギーは320mJである。

標準的な試験手順をまとめると以下のとおりである。

- (1) 液体試料をスプレー容器に充填する。
- (2) 噴霧コントロール装置で噴霧圧力、噴霧時間を所定の値に設定する。
- (3) 実験用液体試料を放電電極に向かって、ミスト状で噴霧させる。
- (4) 静電容量型高電圧電源回路で印加電圧およびキャパシタを静電気放電エネルギーが小さい側に設定する。
- (5) 静電気放電を発生させ、7回放電を繰り返した後、ブラシで両電極を清掃する。
- (6) 着火しない場合は、静電気放電エネルギーを増加して再度着火を試みる ((5)に戻る)。
- (7) 着火した場合は、その静電気放電エネルギーを算出し、 MIE_s とする。

実験の安全性を考慮し、着火試験装置の上方及び前方には金属製メッシュを取り付けた。金属製メッシュは液体の着火・爆発時にフレームアスタとして機能し、発生する熱及び圧力を低く抑える効果がある。さらに火種による火災・爆発を防止するため、前方1.5mにある排気装置 (Anest Iwata、Wd-10D) の前では水カーテンを設置した。

2.2 低引火性の有機溶媒蒸気着火試験装置の概要⁸⁾

低引火性の有機溶媒蒸気着火試験装置は、引火点が常温を超える有機溶媒について、その蒸気の静電気放電による着火エネルギー (MIE_v) を測定する装置である (Fig. 2)。装置の主要部は爆発容器とリザーバ (ともにアルミニウム製) である。両容器の周囲にはリボンヒーターを巻き付け、さらに爆発容器の底部にはワイヤーヒーターを密着して取り付け、加熱することによって、容器内中心部のガス温度を室温から約200℃まで任意に設定することを可能としている。爆発容器の頂部にはシリコンゴム製セパタムを有する注入孔が設けてあり、そこからガスクロマトグラフ用の高精度ガスタイトシリンジを用いて試料を注入して気化させることができる。爆発容器の中央部両側の側壁から放電用の電極 (ステンレス製、直径1mm) を内部に挿入している。リザーバ内部

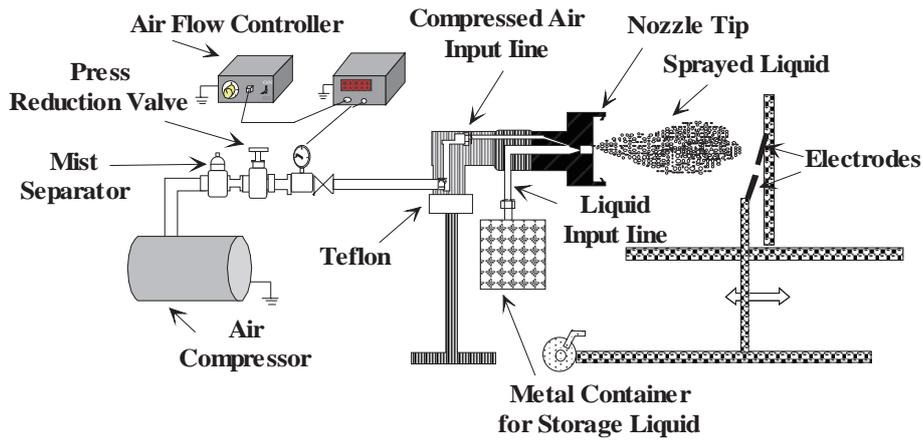


Fig. 1 MIE measurement system for sprayed liquids.
噴霧液体の最小着火エネルギー試験装置

は0.2MPa程度に加圧することができる。これは爆発容器へ同温度に加熱された空気を供給するとともに、その際に生じる気流によって空気と溶剤蒸気の混合を促進するねらいがある。

2.3 試料

試験用試料液体として、石油工業、化学工業等で広く使用されている灯油を用いた。着火試験に先立って、灯油試料は液体専用のマイクロフィルタ（Wako Industrial, IF1AJ, 10 l/min）及び吸着剤（シリカゲル）を使用して循環通過（12時間）させ不純物を除去した。また、産業現場のドライクリーニング工程で使用されている有機溶剤として、デカン、キシレン、スチレンの3種類（特級試薬）も用いた。これらの試料の導電率を含む主な特性をTable 1に示す（一部のデータは化学物質等安全データシート（MSDS）から抜粋）。液体の導電率の測定には、Fig. 3に示す液体試料用の電極容器を使用した。対電極と主電極（内側）の間に直流電圧（1000 V）を印加し、電極間に流れる導電電流から算出した。電極容器の電極定数 k は1 (m)である。なお、今回の実験での噴霧圧力と試料の噴霧量の関係をTable 2に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 噴霧液体の最小着火エネルギー

今回の実験での典型的な噴霧液体の着火パターンをFig. 4に示す。右手前から左奥への液体の噴霧 (a)、静電気放電による着火 (b)、噴霧方向への火炎伝播 (c)、及びフレームアレストによる消炎 (d) という一連の動作が示されている。噴霧着火試験装置を用いて、4種類の可燃性液体の噴霧ミスト状におけるMIE_sを測定した結

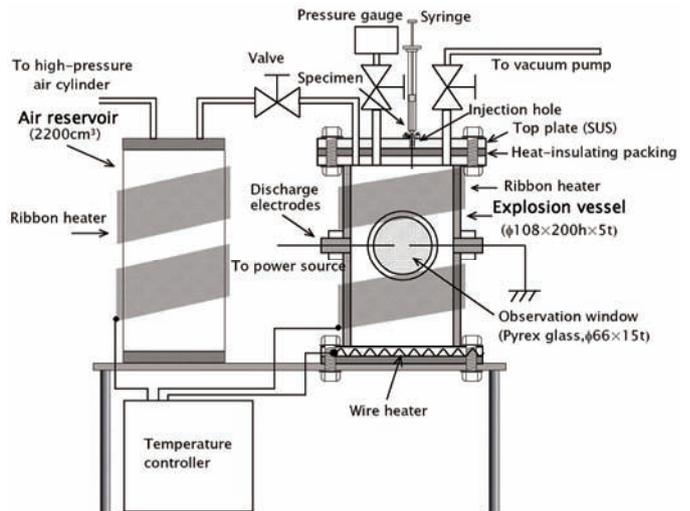


Fig. 2 Apparatus for measuring MIE_v of low-volatile solvents.
有機溶媒蒸気着火試験装置

果をTable 3の左側に示す。同時に、噴霧液体の着火特性をより容易に調べるため、有機溶媒蒸気着火試験装置を用いて蒸気状におけるMIE_vを様々な温度（室温から150°Cの間）で測定した。それらの結果をTable 3の右側に示す。

結果によると、まず、4つの全ての試験試料に対して、液体が噴霧されてミスト状になると、その引火点とは関係なく、30°C以下でも数mJ程度の小さなエネルギーで着火する危険性があることが確認された。特に、スチレンの場合、4mJという小さいMIE_sを示した。スプレー塗装などの噴霧プロセス中に、スプレー塗装機などの接地不良や、作業者が何らかの理由で帯電した場合に生じる放電エネルギー値は数mJまで達する場合もあり、今

Table 1 List of liquid samples used in experiments.
試験用液体試料

Specimen	Molecular formula	Molecular weight	Flash point [°C]	Ignition temperature[°C]	Conductivity* [S/m]	Density** [g/ml]
Kerosene	-	-	50	280	3.50×10^{-14}	0.79-0.80
n-decane	$C_{10}H_{22}$	142.28	46	209	1.10×10^{-14}	0.73
m-xylene	$C_6H_4(CH_3)_2$	106.17	25	527	9.70×10^{-12}	0.86
Styrene	$C_6H_5CH:CH_2$	104.15	32	490	1.30×10^{-12}	0.90-0.91

*: voltage applied to electrode was set at 1000 V. **: measured at 20 °C

Table 2 Relationship between supply air pressure and total mass flow rate of liquid samples.
噴霧圧力と液体試料の噴霧量の関係

Specimen	Total mass flow rate [g/s]		
	0.1 MPa*	0.2 MPa*	0.3 MPa*
Kerosene	0.77	1.11	1.54
n-decane	0.50	0.92	1.55
m-xylene	0.50	0.92	1.52
Styrene	0.50	0.98	1.52

*: air pressure supplied to nozzle



Fig. 3 Test cell for determination of electrical conductivity of liquid.
導電率測定用の電極容器

回の実験で得られた結果は安全上の対策が不可欠であることを示している。

一般に、液体の着火は引火点と大きく関係しており、引火点より低い温度では、静電気放電でも、アーク放電でも着火することはない。しかし、今回、明らかになったように何らかの理由によって液体表面の面積が非常に大きくなった場合は、引火点以下の温度でも着火する可能性が高い⁹⁾。これは、液体試料が噴霧によって、微粒子化され、空気との接触表面積が大きくなり、着火した

と考えられるが、詳細な検討が必要である。今回の実験から液体が微粒子化されると引火点よりも低い温度でも着火可能であることが実証された。

一方、液体が蒸気状の条件では、 MIE_v は温度が上昇するほど低下した。特に、いずれの試料も引火点に顕著に依存し、室温 (30 °C) において、放電エネルギーが250mJ 以下では着火しなかったが、100°C になると約1 mJ 以下、140°C になると約0.3mJ 以下で着火することがわかった。これらの温度の影響に対する考察は、Fenn¹⁰⁾、King¹¹⁾ 等がすでに報告している。これらのことから、有機溶剤の着火に関する危険性評価をし、安全対策を立てる際には、温度の影響も考慮する必要がある。

3.2 噴霧空間内における最小着火エネルギーの分布

Fig. 5 に示すように、噴霧液体の着火試験装置において電極とガンの距離 (X 軸) と高さ (Y 軸) を変化させて、噴霧ミストの噴霧空間内における最小着火エネルギー (MIE_s) の分布を測定した。実験には灯油を用いた。噴霧圧力は0.1, 0.2および0.3 MPa に設定した。 MIE_s 分布の実験結果をTable 4~6 に示す。噴霧液体の静電気放電による着火性は着火源 (静電気放電用電極) の位置に大きく依存した。Table 4 に示されているように、噴霧圧力0.1 MPa では着火源がガンのノズルに近い位置 (X : 50 mm, Y : 0 mm) の場合、噴霧液体は静電気放電により着火するのに180 mJ の大きなエネルギーが必



Fig. 4 Typical sequence of the explosion of a sprayed liquid ((a) sprayed liquid clouds before ignition, (b) ignition, (c) flame propagation in the sprayed liquid, and (d) extinction of flame).
典型的な噴霧液体の着火パターン（液体の噴霧 (a), 着火 (b), 火炎伝播 (c), 及び消炎 (d)）

Table 3 Ignitability between the spraying phase and vapor/air mixture phase of samples.
噴霧状態と蒸気状態における試料のMIE の比較

Specimen	MIE of spraying phase [mJ]	MIE of vapor/air mixture phase [mJ]			
	Below 30 °C	Below 30 °C	50 °C	100 °C	150 °C
Kerosene	7.2	No ignition	No ignition	1.20	0.37
n-decane	7.2	No ignition	No ignition	0.40	0.26
m-xylene	9.8	No ignition	0.57	0.40	0.40
Styrene	4.0	No ignition	0.63	0.26	0.26

要であった。さらに、0.2 MPa (Table 5), 0.3 MPa (Table 6) と圧力を増やすと、 $X: 50 \text{ mm}$, $Y: 0 \text{ mm}$ において、本報での最大放電エネルギー320mJ でも着火しなかった。この時の電極の位置の空気の流速を測定したところ、本研究で採用した最低圧力の0.1 MPa でも流速測定機 (Kanomax, Mode. No. 6115) の測定可能な最大値である50 m/sを超えた。このことは、液体のミストや空気の流速が非常に速いので、静電気放電によりミストが着火し、火種を形成する際に、冷却効果が大きく、着火するためには大きなエネルギーが必要となることを意味する。なお、ノズルから遠ざかると

($X: 700 \text{ mm}$, $Y: 0 \text{ mm}$), 流速は遅くなるものの (2 m/s 以下), ミスト濃度が低くなるためやはり着火しにくくなると考えられる。ミストの濃度や速度については、今後、粒子画像流速測定法 (PIV) などの分析装置を利用し、より定量的な考察を行う予定である。

一方、噴霧液体の着火性に及ぼす主な要因として、噴霧ミストの粒径が考えられる。レーザー光を利用した粒度分布測定装置 (東日コンピュータアプリケーションズ社, LDSA-1400A) を用いて、噴霧ミストの粒径分布を測定した。焦点距離を300 mm, サンプル時間を2.0 s, オート・スタート平均測定を10回にし測定を行った。その結果をTable 7に示す。結果によると、スプレーガンと粒度測定点の距離 (X) が増加するほど、粒径は大きくなった (A ($X: 150, Y: 0$), B ($X: 200, Y: 0$), C

($X: 400, Y: 0$))。静電気放電による粉体の着火特性によく知られているように粒径が大きくなるほど、着火するには大きなエネルギーが必要になる。その結果から、着火源がノズルから遠くなると着火しにくくなった要因のひとつに、ミストの粒径サイズの影響があると推察される。

同じ距離 (X) で噴霧ミストの上部領域 (Y) と下部領域 (-Y) の粒径を比較すると (D, E), 上部 ($X: 200, Y:$

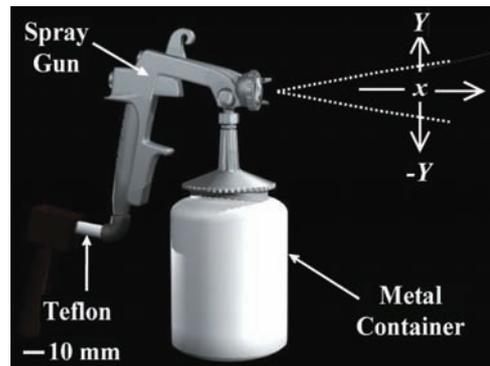


Fig. 5 Image of the spray gun used in this study.
スプレーガンのイメージ

30) が下部 ($X: 200, Y: -30$) より明らかに粒径が小さい。Table 4~6に見られるとおり、同じ距離 (X) の測定点では、一般に噴霧ミストの上部領域が下部領域より

Table 4 Spatial distribution of MIEs [mJ] in spraying liquid under 0.1 MPa of P.
噴霧空間内におけるMIE s [mJ] の分布 (噴霧圧力 : 0.1 MPa)

X		horizontal distance from nozzle tip [mm]											
		X50	X100	X150	X200	X250	X300	X400	X500	X600	X700	X800	X1000
vertical distance from nozzle tip [mm]	Y100	N.I*	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I
	Y50	N.I	N.I	N.I	180	29	180	180	98	245	N.I	N.I	N.I
	Y30	N.I	N.I	N.I	11	11	11	21.6	38.4	38.4	N.I	N.I	N.I
	Y0	180	29.4	11	7.2	7.2	9.8	21.6	38.4	38.4	128	N.I	N.I
	-Y30	N.I	N.I	N.I	21.6	21.6	21.6	21.6	72	72	N.I	N.I	N.I
	-Y50	N.I	N.I	N.I	N.I	320	320	245	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I
	-Y100	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	

*N.I: No ignition.

Table 5 Spatial distribution of MIEs [mJ] in sprayed liquid under 0.2 MPa.
噴霧空間内におけるMIE s [mJ] の分布 (噴霧圧力 : 0.2 MPa)

X		horizontal distance from nozzle tip [mm]										
		X50	X100	X200	X300	X400	X500	X600	X700	X800	X1000	X1200
vertical distance from nozzle tip [mm]	Y100	N.I*	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I
	Y50	N.I	N.I	N.I	180	98.0	72.0	180	180	N.I	N.I	N.I
	Y0	N.I	50.0	9.80	7.20	21.6	29.4	38.4	72	128	N.I	N.I
	-Y50	N.I	N.I	N.I	320	98.0	320	250	180	N.I	N.I	N.I
	-Y100	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I

*N.I: No ignition.

Table 6 Spatial distribution of MIEs [mJ] in sprayed liquid under 0.3 MPa.
噴霧空間内におけるMIE s [mJ] の分布 (噴霧圧力 : 0.3 MPa)

X		horizontal distance from nozzle tip [mm]										
		X50	X100	X200	X300	X400	X500	X600	X700	X800	X1000	X1200
vertical distance from nozzle tip [mm]	Y100	N.I*	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I
	Y50	N.I	N.I	N.I	98.0	98.0	72.0	98.0	128	N.I	N.I	N.I
	Y0	N.I	180	12.8	7.20	12.8	29.4	29.4	72.0	180	320	N.I
	-Y50	N.I	N.I	N.I	180	72.0	180	N.I	128	N.I	N.I	N.I
	-Y100	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I	N.I

*N.I: No ignition.

着火しやすいのは、このためであろう。

結論として、噴霧液体中には最も着火し易い領域が存在する。例えば、噴霧圧0.1 MPa、噴霧量0.7 g/s の条件では、最も着火し易い領域はガンから電極までの距離 (X 軸) が200 mm、その点の高さ (Y 軸) が0 mm の近

傍であった。

今回の実験では、電極とガンの位置関係を、水平距離 (X 軸) と高低 (Y 軸) のみ変化させてMIE_s 分布を測定したが、左右方向 (Z 軸) の拡がりを見るために、追加実験が必要である。

Table 7 Particle size at various positions in a sprayed liquid.
噴霧空間内におけるミストの粒径分布

Measuring Point (X*,Y**), [mm]	Particle size [μm]		
	D 10 (10% volume-average)	D 50 (50% volume-average)	D 90 (90% volume-average)
A (X:150,Y: 0)	6.15	21.28	37.94
B (X:200,Y: 0)	6.97	23.62	42.21
C (X:400,Y: 0)	9.80	30.80	52.92
D (X:200,Y: 30)	6.18	20.36	37.71
E (X:200,Y: -30)	7.19	24.73	44.03

*: X-axis (horizontal distance from the nozzle tip), **: Y-axis (vertical distance from the nozzle tip)

4. まとめ

本報では、可燃性液体の噴出・噴霧における静電気放電による爆発・火災を防ぐために必要な基礎データを得ることを目的とし、噴霧状における液体の着火特性を定量化する実験を行った。

次のような結果が明らかになった。

- (1) 全ての試験試料（灯油，デカン，キシレン，スチレン）に対して、噴霧液体の着火性は引火点と関係なく、数 mJ 程度の小さな静電気放電エネルギーで着火する危険性があることが確認された。特に、スチレンの場合、4mJ という小さい着火エネルギーを示した。
- (2) 噴霧空間内における最小着火エネルギーの分布を測定した結果、着火源の位置が噴霧されたミストや空気の流速、ミストの濃度、ミストの粒径などに大きく影響されるため、噴霧液体の最も着火し易い領域が存在する。例えば、噴霧圧0.1 MPa、噴霧量0.7 g/s の条件では、最も着火し易い領域はガンから電極までの距離（X 軸）が200 mm、その点の高さ（Y 軸）が0 mm の近傍であった。

今後は噴霧液体の着火試験装置を利用し、爆発防止対策の一環として高圧空気に不活性ガスを添加することによる噴霧液体の着火性の変化や、噴霧液体とノズル間で発生する噴霧電流などの測定を行う予定である。

謝辞

一部の測定とまとめにあたって、元理化学研究所の中島諄二氏に協力及び助言を頂いたことに感謝する。

参考文献

- 1) L. Post, M. Glor, G. Luttgens, and B. Maurer, J. Electrostat., 23, (1989) 99.
- 2) H. L. Walmsley and J. S. Mills, J. Electrostat., 28, (1992) 61.
- 3) H. Kramer, J. Electrostat., 30, (1993) 77.
- 4) H. Kramer and H. Frochtenigt, J. Electrostat., 30, (1993) 159.
- 5) 松井英憲, 大塚輝人, NIIS-SRR-No.17, p. 13-18 (1999).
- 6) 西岡雪子, 柏倉幸一郎ら, 安全工学, Vol. 39, No. 1, pp.19-23 (2000)
- 7) K. S. CHOI, M. YAMAGUMA, and A. OHSAWA, Advanced Powder Particles, Vol. 18, No. 1, pp.105-115 (2007)
- 8) 山隈瑞樹, 安全工学, Vol. 46, No.2 pp71-78 (2007)
- 9) U. von Pidoll, J. of Loss Prev. Process. Ind., Vol. 14, pp. 103-109 (2001)
- 10) Fenn, J.B., Lean, Ind. and Eng. Chem. 43, pp.2865-2869 (1951)
- 11) King, I.R., and Calcote, H.F., J. Chem. Phys. 23, pp.2444-2445 (1955)

(平成20年12月8日受理)