

6. 噴霧工程における爆発性雰囲気—可燃性蒸気の静電スパークによる着火性*

山隈瑞樹**

6. Explosible Atmosphere due to Spraying Processes-Ignition Properties of Flammable Vapor by Electrostatic Sparks *

by Mizuki YAMAGUMA**

Abstract; In a spraying process, flammable liquid such as a volatile organic solvent is usually contained in the sprayed substance, and often forms a flammable atmosphere if it evaporates in a poorly ventilated space. Actually, numerous explosions and fires occur each year — one of the main causes of which is an electrostatic discharge. Occurrence of a fatal explosion in a shipyard, for example, has been reported, where an airless sprayer was used to paint the wall of a tanker under construction. A spray can also create an explosible mixture, because it contains liquefied gas such as LPG or DME. Therefore, it is necessary to determine the sensitivity of the volatile substance to an electrostatic discharge in order to carry out a safety assessment. However, conventional methods are so complex and cumbersome that data can only be obtained by trained personnel and a lot of time. In order to solve this problem, we designed a novel, easy-to-operate apparatus to measure the sensitivity of a volatile flammable liquid under various temperature conditions. The ignition energies and explosion limits for 15 solvent vapor/air mixtures were measured using the apparatus. For all the mixtures, the minimum ignition energies (MIEs) decreased exponentially, and the explosion limits expanded with increasing test temperature. The acetone vapor/air mixture, among others, depended strongly on the temperature — the MIE at 25°C was less than one-third that at 100°C. Empirical equations for estimating the upper and lower explosion limits by an electrostatic spark from those by a more energetic ac spark were derived. A mixture of acetone, water, and air was effectively inactivated when the water concentration was 30 vol% at 100°C.

Keywords; Explosion limit, Flammable vapor, Flash point, Minimum ignition energy, Solvent

* 安全工学誌Vol.47, No.2 (2008)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

産業現場における噴霧帯電に伴う爆発・火災の典型的な発生機構は、噴霧物に含まれる可燃性物質が作業空間に充満して爆発性混合気を形成し、これが静電気帯電した噴霧装置、作業員等からの静電スパークによって着火するというものである。例えば、エアレス塗装機を用いて通気性の悪い場所で塗装作業を行うと、塗料に含まれるトルエン、キシレン等の有機溶剤が気化し、容易に爆発性雰囲気形成される。特に最近の災害事例には、造船所において建造中の船内を塗装中に爆発が発生したというものが多い。スプレー缶による非破壊検査（浸透探傷試験）においては、噴射剤として用いられている液化石油ガス（LPG）やジメチルエーテル（DME）が爆発性雰囲気を形成することが知られている¹⁾。その他にも、化学プロセスにおいては高温で可燃性液体を取り扱う場合があり、漏洩事故があると高温の爆発性雰囲気が形成されるおそれがある。

このように噴霧を伴う工程が危険であることが認識されているものの、噴霧物に含まれる可燃性溶剤類の着火危険性、特に、実工程の温度条件での着火エネルギーおよび爆発範囲という客観的なデータは十分ではない。その一因として、溶剤蒸気の着火エネルギーを測定するためには、通常ガス用試験測定装置の構成に加えて、気化機構および精密な温度調節機構を付加する必要がある。操作も熟練を要するため、実施可能な試験機関に限られるという点が指摘できる。この問題を解決するため筆者らは、独自の機構による簡便な着火エネルギー試験装置を開発した。今回は、産業上の需要が高い有機溶剤15種類を選択し、最小着火エネルギーおよび爆発範囲の温度特性を行うとともに、アセトンを対象として水蒸気の不活性ガスとしての有効性等に関する測定を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 着火試験装置

着火試験装置は、Fig. 1に示すように、爆発容器（Explosion vessel）、リザーバ（Air reservoir）および温度調整機構（Temperature controller）で構成されている。爆発容器およびリザーバはアルミニウム製とし、両容器の側面にリボンヒータ（最高温度350℃）を巻き付け、さらに爆発容器の底部にはワイヤーヒータ（同350℃）を密着して取り付け、これにより容器内部のガス温度

を室温から約210℃まで任意に設定可能としている。爆発容器の頂部にはシリコンゴム製セプタムを有する注入孔（Injection hole）が設けてあり、こ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溶剤試料（液体）を注入して気化させる。リザーバ内部は0.2 MPa程度に加圧されており、爆発容器へ同温度に加熱された空気を供給すると同時に、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。一般に、溶剤蒸気は分子径が大きく、かつ、分子間の相互作用が無視できないので気体の状態方程式が成り立つ範囲は極めて限られている。したがって、本研究では、予め全試料について注入量と蒸気圧の関係を測定して検量線を作り、これにより所望の蒸気濃度を得るための液体量を決定した。

爆発容器の中央部に放電用の電極（ステンレス製、直径1mm、先端角30度）を設けている。

2.2 最小着火エネルギーの測定方法

容量性静電スパーク用電源（最大電圧16kVdc、静電容量10～1000pF）を用いて、常圧（101kPa）における空気（ボンベ入り乾燥空気）との混合気の最小着火エネルギー（MIE = Minimum Ignition Energy）を測定した。放電エネルギー W は、Fig. 2に示す放電系の等価回路に基づき、次式で計算した。

$$W = \frac{1}{2} \left(\frac{C_s + C_{fi}}{C_s + C_{fi} + C_{fo}} \right) (C_s + C_{fi}) V_s^2 - \frac{1}{2} \frac{Q_r^2}{C_s + C_{fi} + C_{fo}} \quad (1)$$

ただし、 V_s [V] は電源の電圧、 C_s [F] はコンデンサの静電容量、 C_{fi} および C_{fo} はそれぞれ高電圧スイッチ（High voltage switch）からみて電源側および負荷側の浮遊容量（stray capacitance）、 Q_r [C] は放電後の回路残留電荷である。本研究では、仕様上の制限から発生可能な放電エネルギー最大値を128 mJ（1000 pF、16 kV）とした。最小値は、爆発容器内の温度、圧力、試料気体の組成等の影響を受けるが、0.10～0.12mJ（10pFを使用）であった。本報に関する実験においては、 Q_r は放電前に C_s および C_{fi} に蓄えられていた電荷の1/10以下であった。これはエネルギーに換算すれば1%以下である。

なお、本報では一定の温度および蒸気濃度において着火に要した放電エネルギーの最小値¹⁾を着火エネルギーと、また、一定の温度における蒸気濃度と着火エネルギーの関係を示すグラフにおいて、その極小値をその温度における最小着火エネルギーと定義する。

¹⁾ 真の着火エネルギー W は、着火する最小の放電エネルギー W_1 と着火しない最大の放電エネルギー W_2 の間に存在する（ $W_1 < W < W_2$ ）が、本報では、両者の差が小さい（0.01～0.02mJ）ので、便宜上 $W = W_1$ とした。

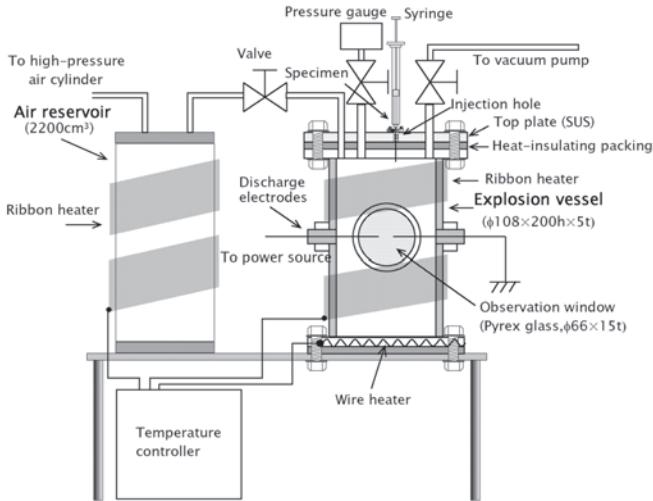


Fig. 1 Apparatus for measuring the MIEs and explosion limits of low-volatile solvents.
 溶剤蒸気の最小着火エネルギー及び爆発範囲測定装置

2.3 爆発限界濃度の測定方法

爆発下限界濃度および上限界濃度の測定においては、定格出力電圧15 kV および電流20mAのネオントランスを放電用電源¹として用い、0.2s通電して放電ギャップ(6~10mmで最適な距離)でスパークを発生させた(以下、交流スパークという)。着火の判定は火炎帯が容器壁に達することを目視確認して行った。限界濃度の計算方法等は規格²⁾に準拠した。

なお、本報では、交流スパークを用いたときの爆発下限界濃度 (LELa: Lower Explosion Limit by ac spark, vol%) および上限界濃度 (UELa: Upper Explosion Limit by ac spark, vol%) に加え²⁾、静電スパーク (128 mJ) を用いた爆発下限界濃度 (LELe: Lower Explosion Limit by electrostatic spark, vol%) および上限界濃度 (UELe: Upper Explosion Limit by electrostatic spark, vol%) を測定した。これは、通常の定義の爆発限界に対して、噴霧工程において重要な着火源である静電スパークによる爆発限界がどの程度異なるものかを知るためのものである。

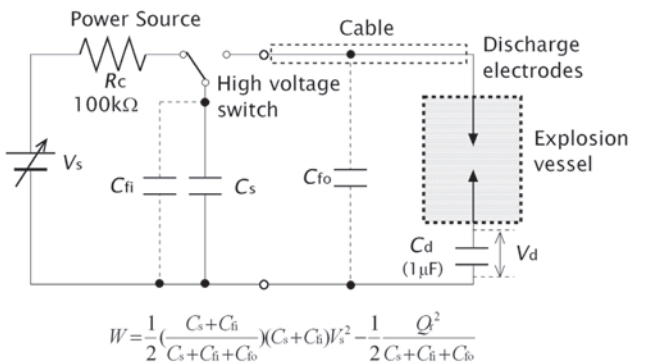
2.4 溶剤試料

一般的な溶剤の中から、引火点の低いもの(常温で爆発性混合気を形成する物質) 12種類および引火点の高いもの(常温では爆発性混合気を形成しない物質) 3種類を選択した。それぞれの名称、分子式、試料純度、分子量³⁾、引火点⁴⁻⁵⁾ および発火点⁴⁻⁵⁾ はTable 1およびTable 2の第1~第6列に示すとおりである。なお、これらの試料は、すべて試薬として市販されているものである。

本研究では、測定温度を、低引火点溶剤においては25℃、50℃ および100℃、高引火点溶剤においては50℃、100℃ および150℃ とした。

2.5 水蒸気の添加方法

蒸留水を所定の分圧となるよう爆発容器に注入した(したがって、空気の湿度とは異なる)。なお、この実験は水蒸気による不活性化の効果をj知るためのものであるが、今回は対象物質をアセトンのみとした。その理由は、実際にアセトン水溶液を50℃以上の温度で使用する産業工程が多数存在するため、実験結果に対するニーズが高いと考えられるためである。また、水の飽和蒸気圧を考慮し、50℃では最大10vol%, 100℃では最大30



$$W = \frac{1}{2} \left(\frac{C_s + C_{f1}}{C_s + C_{f1} + C_{f0}} \right) (C_s + C_{f1}) V_s^2 - \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C_s + C_{f1} + C_{f0}}$$

- W: Discharge energy
- Vs: Voltage applied to Cs
- Cs: Capacitance of fixed capacitor (10pF~1000pF)
- Cf1: Resultant input stray capacitance (11pF)
- Cf0: Resultant output stray capacitance (14pF)
- Cd: Capacitance of measurement capacitor (1μF > (Cs+Cf1+Cf0))
- Vd: Voltage on Cd after discharging
- Qr: Residual charge after discharge (= (Cs+Cf1)Vs - Cd·Vd)

Fig.2 Equivalent electric circuit of the testing apparatus.
 測定装置放電系の等価回路

¹ 規格ASTM E6812では、照明器用変圧器 (16kV, 30mA, 通電時間0.2~0.4s) を推奨しているが、国内での入手の容易さから定格15kV, 20mAのネオントランスとした。通電時間は、0.2s以上であれば実験結果にほとんど違いがないことを事前に確認して決定した。

² 本来、LELおよびUELと表記すべきであるが、交流スパークによることを明示するためにLELaおよびUELaとした。

Table 1 Ignition characteristics of organic solvents with low flash points.
低引火点溶剤蒸気の着火特性

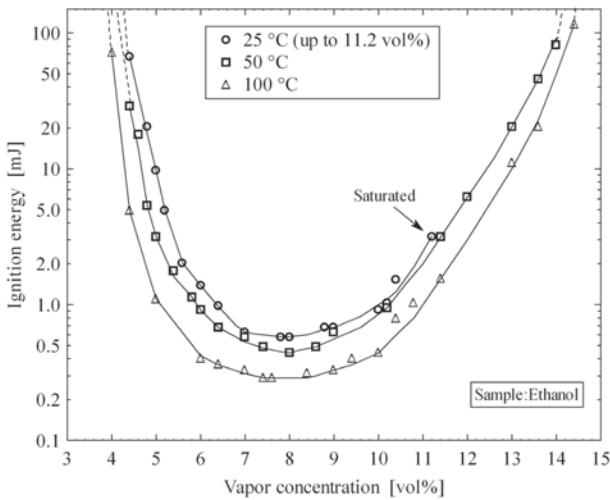
Substance	Molecular formula	Purity of sample [%]	Molecular weight	Flash point [°C]	Ignition point [°C]	25 °C			50 °C			100 °C											
						MIE [mJ]	Conc. [vol%]	LELe [vol%]	UELe [vol%]	LELa [vol%]	UELa [vol%]	MIE [mJ]	Conc. [vol%]	LELe [vol%]	UELe [vol%]	LELa [vol%]	UELa [vol%]						
Methanol	CH ₃ OH	>99.8	32.04	11	385	0.53	14.0	8.5	>17.6	6.4	>17.6	0.38	14.4	8.0	25.0	6.2	>30.0	0.26	14.8	7.5	25.3	5.8	35.0
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	>99.5	46.07	12	363	0.58	7.8	4.4	>11.2	3.3	>11.2	0.44	8.0	4.4	14.2	3.1	>15.0	0.29	8.2	4.0	14.4	3.0	23.5
Isopropyl alcohol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	>99.0	60.10	12	399	0.79	5.2	3.4	>7.3	2.3	>7.3	0.44	5.3	3.2	8.9	2.2	14.0	0.31	5.4	2.8	10.4	2.1	15.2
Tetrahydro furan	C ₄ H ₈ O	>99.5	72.11	-20	230	0.29	4.4	2.4	8.4	1.6	>11.0	0.23	4.6	2.4	9.2	1.6	12.6	0.12	4.8	1.8	10.0	1.5	14.1
Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	>97	86.18	-26	223	0.53	3.0	1.3	5.6	1.0	7.3	0.40	3.1	1.3	5.9	1.0	7.5	0.29	3.2	1.2	6.4	0.9	7.7
Petroleum benzine*	Mixture	>90	-	<26	223	0.36	3.0	1.6	5.0	1.1	7.3	0.29	3.1	1.6	5.6	1.0	7.5	0.17	3.2	1.4	6.4	1.0	7.7
Acetone	CH ₃ COCH ₃	>99.5	58.08	<20	465	0.79	6.4	3.6	10.0	2.7	12.7	0.47	6.5	3.2	11.0	2.5	13.2	0.23	6.6	3.2	11.2	2.3	14.4
Ethyl acetate	CH ₃ COOC ₂ H ₅	>99.5	88.11	-4	426	0.79	5.6	2.8	9.4	2.1	12.0	0.63	5.7	2.6	9.8	2.0	12.2	0.40	5.8	2.4	10.4	1.9	12.3
Methyl ethyl ketone	CH ₃ COC ₂ H ₅	>99.0	72.11	-9	404	0.58	4.8	2.4	9.2	1.8	12.0	0.40	4.9	2.2	9.4	1.7	12.1	0.34	5.0	2.0	10.0	1.6	12.5
Benzene	C ₆ H ₆	>99.5	72.11	-11	498	0.49	4.0	1.8	7.4	1.3	7.8	0.40	4.0	1.6	8.0	1.3	7.8	0.29	4.1	1.4	8.0	1.1	8.0
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	>99.5	92.14	4	480	0.40	3.4	1.8	>4.2	1.2	>4.2	0.36	3.5	1.4	>5.0	1.0	>5.0	0.23	3.5	1.4	6.6	1.0	7.0
1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	>99.0	88.10	18	180	0.33	5.0	2.4	>5.8	1.9	>5.8	0.23	5.1	2.4	>11.7	1.8	>11.7	0.15	5.2	2.2	14.0	1.7	22.0

*: mixture (n-Hexane > 60%)

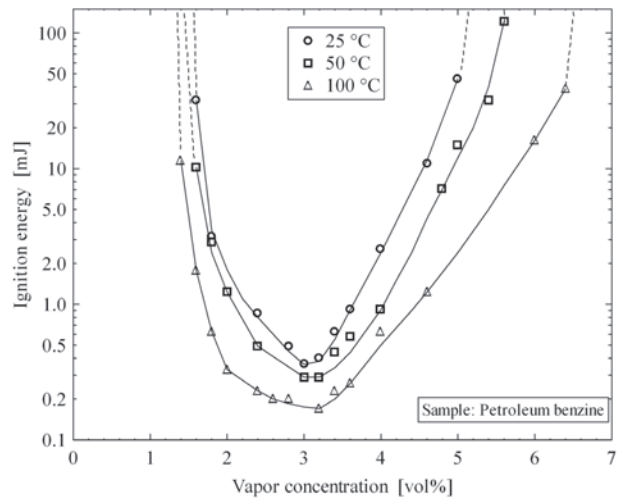
Table 2 Ignition characteristics of organic solvents with high flash points.
高引火点溶剤蒸気の着火特性

Substance	Molecular formula	Purity of sample [%]	Molecular weight	Flash point [°C]	Ignition point [°C]	50 °C			100 °C			150 °C											
						MIE [mJ]	Conc. [vol%]	LELe [vol%]	UELe [vol%]	LELa [vol%]	UELa [vol%]	MIE [mJ]	Conc. [vol%]	LELe [vol%]	UELe [vol%]	LELa [vol%]	UELa [vol%]						
Styrene	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	>99.5	104.20	32	490	(0.63)	(2.7)	1.4	>2.7	1.0	>2.7	0.26	3.6	1.4	>5.6	0.9	7.5	0.17	4.0	1.4	7.7	0.8	8.1
m-Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	>98.0	106.20	25	527	0.57	2.8	1.8	>3.4	1.1	>3.4	0.40	2.9	1.4	6.2	0.9	>6.4	0.26	3.0	1.2	6.4	0.8	7.0
Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	>99.5	142.28	46	209	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	0.40	2.3	0.8	>3.4	0.6	>4.0	0.26	2.3	0.8	5.0	0.6	>5.2

n.m.: not measurable () least value



(a) Ethanol



(b) Petroleum benzine

Fig. 3 Examples of ignition energies by an electrostatic spark for solvents with respect to the temperature. 着火エネルギーの温度依存性 ((a) エタノール, (b) 石油ベンジン)

vol% の水蒸気濃度とした。

3. 実験結果および考察

3.1 着火エネルギーとその温度特性

3.1.1 一般的な傾向

静電スパークによる着火エネルギーの測定例をFig. 3 に示す。図中の表示“Saturated”は、試験温度において蒸気圧が上限に達したことを意味している。また、全試料の測定結果の一覧をTable 1およびTable 2に示す。過去の研究で得られた知見の通り、温度の増加とともにMIEを含め着火エネルギーは全般的に低下⁶⁾する。

今回の測定値を過去の測定値と比較すると、常温におけるMIEは必ずしも一致しない。例えば、メタノールおよびテトラヒドロフランの常温におけるMIEは、文献⁷⁾では0.14mJおよび0.54mJであるが、本実験結果では0.58mJおよび0.29mJであり、整合性があるとは言い難い。これは、この種の測定が電極の材質・形状、エネルギーの与え方、放電電極間隙、測定数および処理方法等多くのパラメータの影響を受けるためにやむをえず生じる事態と考えられる⁶⁾。例えば、本実験においては、電極間隙がFig. 4に示すように大きな影響を及ぼすので、着火エネルギーを確定するためには、各々の測定条件において最適な電極間隙を探すための予備的試験を繰り返し行う必要があった。さらに、測定回路の浮遊容量に残留する電荷を着火試験前に確実に除去しないと深刻な誤差要因となる。したがって、これらの操作を慎重に行うか否かによっても異なる数値となることが予想される。いくつかのデータ集を比較すると、しばしば互い

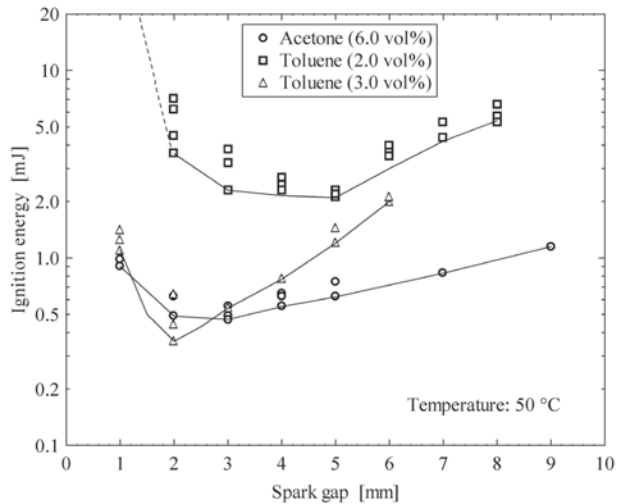


Fig. 4 Typical examples of the effect of a spark gap on the ignition energies. 着火エネルギーに対する放電ギャップの影響

に数値が異なるのは以上のような事情によるものと考えられるから、この種のデータを利用するときは、数値は装置に依存するものであり、物理定数ではないことに配慮する必要がある。

3.1.2 MIEの変化

温度による特性変化のうち、安全上重要な指標であるMIEの変化をFig. 5にまとめた。

温度に対してMIEは概ね指数関数的な減少を示すので、近似的には次のような関係式が提唱されている⁸⁾。

$$W_2 = W_1 \exp\{k \cdot (T_1 - T_2)\} \quad (2)$$

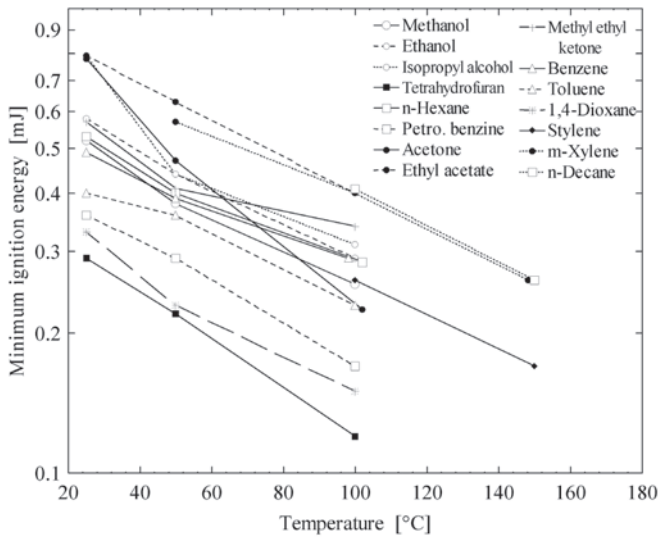


Fig. 5 Temperature dependence of the minimum ignition energies for all the samples tested.
最小着火エネルギーの温度依存性

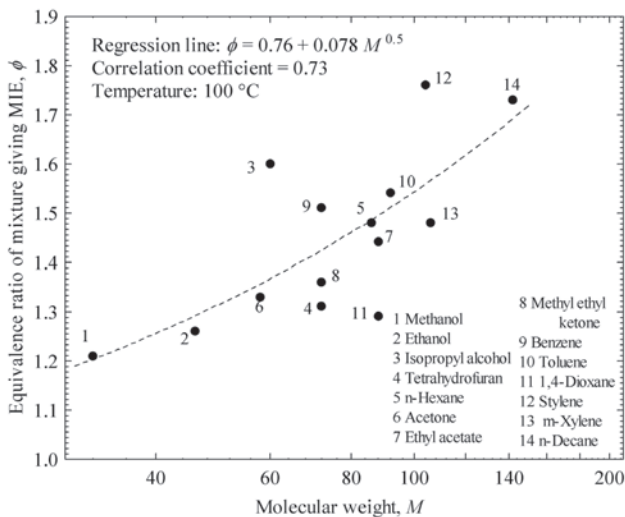


Fig. 6 Equivalence ratio of the vapor-air mixture giving MIE with respect to the molecular weight
最小着火エネルギーと当量比の関係

ここで、 k は物質毎に異なる係数、 W_1 および W_2 は温度 T_1 および T_2 における MIE である。

今回の実験によれば、15種類の溶剤は、 $k=0.006\sim 0.016$ である。Magisonらは $k=0.008$ としているが⁸⁾、今回の試料については、これが当てはまるのは炭化水素系溶剤であり、他は若干異なる値となる。なかでも、理

由は不明であるが、アセトン ($k=0.016$) は際立って温度依存性が高い (25°C で MIE = 0.79mJ, 100°C で MIE = 0.23mJ) ので、高温での取扱いには注意すべきことが示唆される。今後このようなデータが蓄積されていけば、温度依存性についての適切な分類およびメカニズムの解明にもつながるであろう。

3.1.3 MIEと当量比の関係

MIEは、MIEにおける当量比 ϕ (MIEを示す蒸気濃度と化学量論濃度の比¹⁾) と相関があることが知られており、定性的には空気中での可燃物質の拡散係数 D_f と酸化物 (酸素) の拡散係数 D_o の違いによって説明されている。すなわち、 $D_f = D_o$ であれば $\phi = 1$ であるが、 $D_f > D_o$ であれば $\phi < 1$ 、 $D_f < D_o$ であれば $\phi > 1$ となる。これは、たとえば、 $D_f < D_o$ のときは可燃物質は酸素よりも反応領域へ拡散が遅いのでより多くの量が要求されるためである。⁹⁾

Uralら¹⁰⁾ は、拡散係数が分子量 M の関数であることから、炭化水素について $\phi = 0.29 + 0.155M^{0.5}$ という実験式を得ている。本報で用いた試料 (石油ベンゼンを除く) について100°C における M と ϕ の関係を求めると、Fig. 6に示すように $\phi = 0.76 + 0.078M^{0.5}$ となる。炭化水素のヘキサンおよびデカンについてはUralらの式で予測される値と若干異なるものとなった。全体としては $M^{0.5}$ と ϕ 間に正の相関性 (相関係数0.73) が認められるが、ばらつきも大きいので分子量以外の要因も考慮すべきことが示唆される。また、Table 1およびTable 2に示すように、温度が増加するにつれて ϕ が増加する傾向が全ての試料について認められる。これも、拡散係数が温度の関数であることから、高温になるほど試料と酸素の拡散係数の差 ($D_o - D_f$) が大きくなることが要因の一つと考えられる。

3.2 爆発範囲とその温度特性

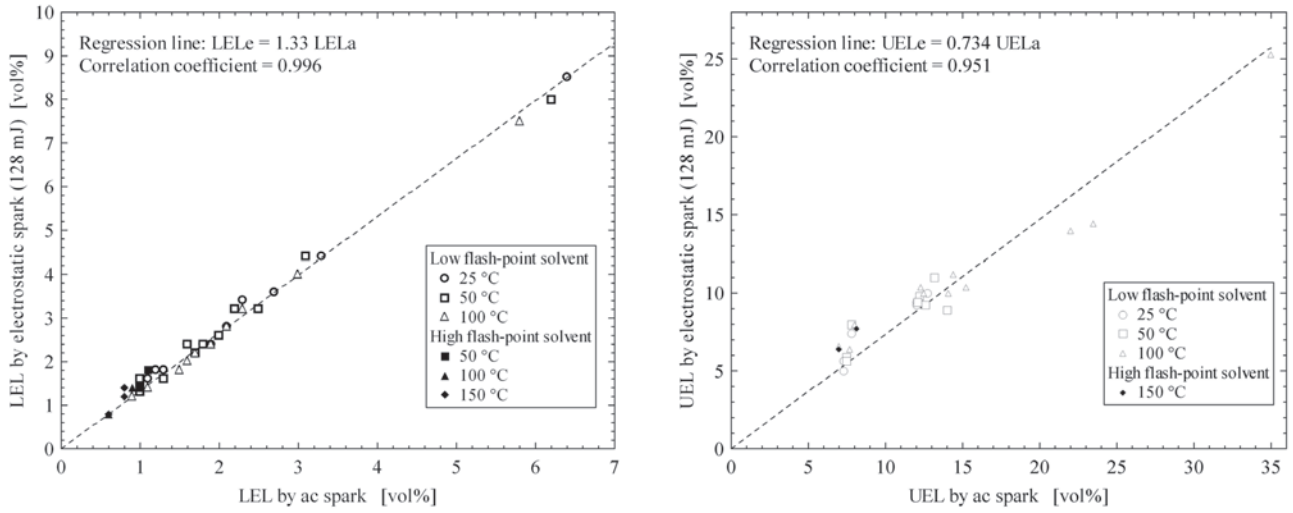
3.2.1 一般的な傾向

各試験温度における全測定結果はTable 1およびTable 2の第7～第24列に示す通りである。これらの表中では、UELaおよびUELeが試験温度における飽和蒸気圧となる場合は、その飽和蒸気圧の濃度を記している (不等号 “>” の付いた数値)。過去の同種研究例から予想されたことであるが、温度の上昇とともに爆発範囲は拡大する⁶⁾。

3.2.2 限界濃度の温度変化

一般の可燃性ガスについては、25°Cにおける限界濃度LEL₂₅およびUEL₂₅に対して、温度 t における限界濃

¹⁾ 本来、当量比は (燃料濃度/酸化剤濃度) 実際 / (燃料濃度/酸化剤濃度) 化学量論で定義されているが、空気中での可燃性物質の着火性に関する先行文献にならい、このような定義とした。



(a) Lower explosion limit (LEL) (b) Upper explosion limit (UEL)
 Fig. 7 Relationship between the explosion limits by ac spark and those by an electrostatic spark.
 静電スパークと交流スパークによる爆発限界の関係

度 LEL_t および UEL_t を予測するものとして, Burgess-Wheeler の理論を用いた次式が広く用いられている⁶⁾。

$$LEL_t = \{1 - 0.000784(t - 25)\}LEL_{25} \quad (3)$$

$$UEL_t = \{1 + 0.000721(t - 25)\}UEL_{25} \quad (4)$$

今回の試料にこれらの式を適用すると, たとえば, 低引火点溶剤の場合, 100°C における予測値とのずれの割合 (実測値と予測値の差を予測値で除したもの) の絶対値は, LEL_a について0.004~0.11, UEL_a について0.001~0.021であり, 良好な適合性があると判断される。

3.2.3 スパークの影響

交流スパークによる爆発限界は公開データが多いので, その値から静電スパーク (本報では128mJ) による爆発限界が予測できれば便利である。そこで, Fig. 7 (a) および (b) に示すように, 最小二乗法を用いて線形回帰分析を行ったところ, 次の近似式が得られた。

$$LEL_e = 1.33 LEL_a \quad (5)$$

$$UEL_e = 0.734 UEL_a \quad (6)$$

データ数が限られているので改善の余地はあるが, いずれも相関係数は0.95以上であるので実用上問題ないと考えられる。

3.2.4 着火特性の総合的比較

溶剤間の着火特性を総合的に比較するため, 100°C (高引火点溶剤は150°C) におけるMIE, 化学量論濃度および爆発限界をFig. 8のようにまとめた。これには, 5mJの静電スパークによる爆発範囲を合わせて描いている。

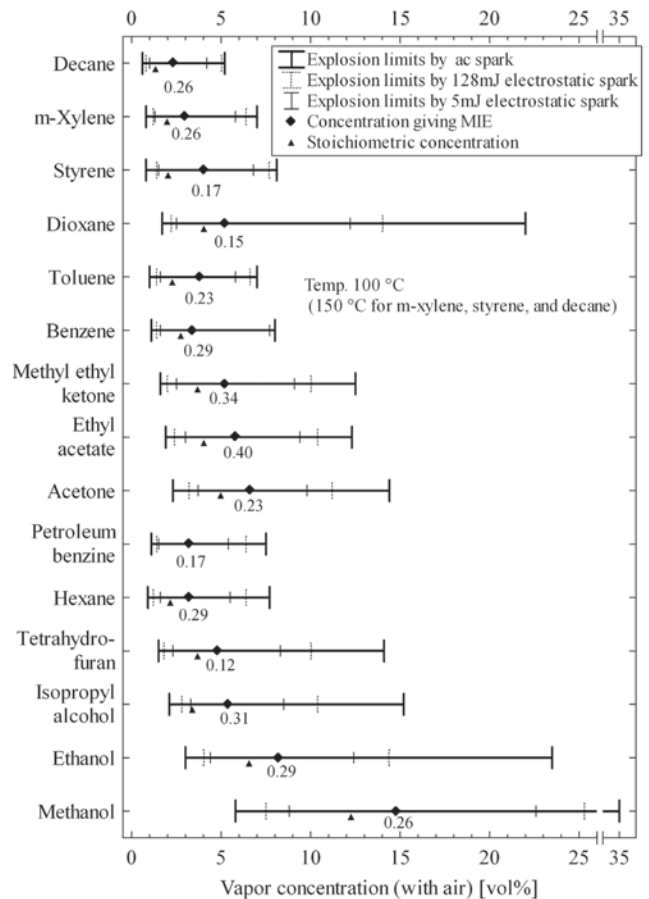
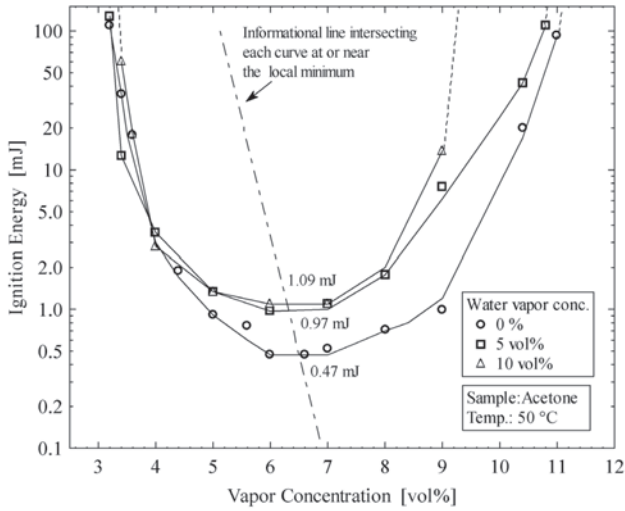
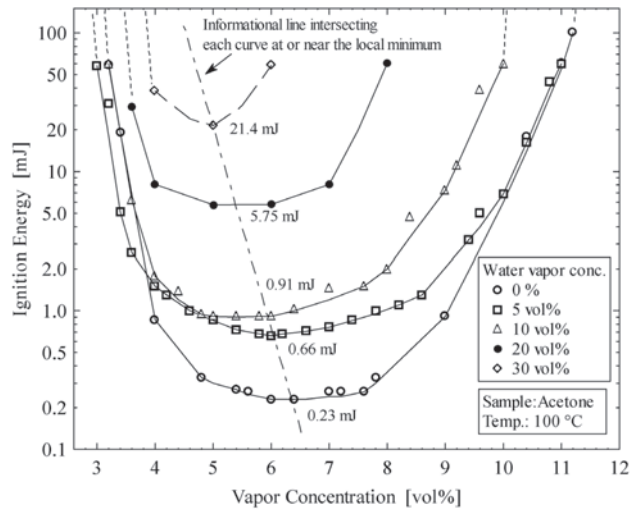


Fig. 8 Explosion limits and MIE for the test samples by various discharge energies at high temperature. 種々の放電エネルギーによる爆発範囲と最小着火エネルギー



(a) Experiment at 50°C



(b) Experiment at 100°C

Fig. 9 Effect of the water vapor concentration on the ignition energies for acetone.
アセトンに対する水蒸気の静電気感度抑制効果 ((a) 50°C, (b) 100°C)

従来のように数値を提示するだけでなく、このような図にして視覚的な効果を加味することにより、産業現場における従業員教育等の効果が上がると期待される。

3.3 水蒸気による着火抑制効果

アセトンを対象に水蒸気濃度が着火エネルギーに与える影響を50°Cおよび100°Cで測定した結果をFig. 9 (a) および (b) に示す。¹

50°Cおよび100°Cいずれにおいても、水蒸気濃度が増加するとMIEの大幅な増加、爆発範囲の縮小、特に、上限の有意な減少がみられる。ただし、水蒸気濃度10 vol%までの添加ではMIEは依然1mJ程度と小さく、また、爆発範囲も下限界にはほとんど影響が無く、上限界が2%程度減少する程度であるので、十分安全化されたと判定することはできない。50°C程度以下の温度では添加可能な水蒸気濃度の上限が低いので実用的な効果は期待できない。

一方、20vol%以上ではMIE、爆発限界ともに顕著に安全側へ移行する。特に、30vol%ではMIE>20mJであり、かつ、爆発範囲も4~7vol%と狭くなるので、通常の産業工程でほぼ上限と想定される静電スパーク(20~30mJ程度)では着火の可能性は極めて低い。環境の多湿化は、静電気発生量の減少および水蒸気が電気的負性ガスとして作用するので放電が発生しにくくなるという面でも効果があるので、使用温度が高く、水蒸気濃度を30vol%以上とすることが可能であれば、総合的には

かなりの安全化が期待できる。

4. まとめ

噴霧工程でよく使用される有機溶剤15種類について、様々な使用環境があることを考慮し、温度を25°C~100°Cまたは50°C~150°Cに変化させて、空気との可燃性混合気の着火エネルギー(MIE)、爆発範囲、その他の測定を行った。主な結果をまとめると以下の通りである。

- (1) MIEは温度上昇に対して指数関数的な低下を示した。また、爆発範囲も拡大した。特に、アセトンは温度依存性が高く、100°CにおけるMIEは25°Cの1/3以下であった。
- (2) 交流スパークによる爆発限界から静電スパークによる爆発限界を推定する実験式を得た。
- (3) アセトンを対象にした水蒸気添加による不活性化実験において、水蒸気濃度の増加にともない顕著なMIEの増大および爆発範囲の縮小が認められた。たとえば、水蒸気濃度30vol%とするとMIE>20 mJ、かつ、爆発範囲が4~7vol%となり、通常の産業工程での静電スパークでは着火しない程度となった。

¹ 本試験装置は、爆発容器で直接気化させる方式なので、多種類の溶剤の混合気を容易に作る事ができる。

謝辞

試験装置の改良および試験の実施にあたり、中島諄二氏(元理化学研究所)には多大の尽力いただいた。

参考文献

- 1) 山隈瑞樹：スプレー缶噴霧時の帯電危険性－非破壊検査用スプレー缶を中心として－，安全工学，43-4，pp.229-237 (2004)
- 2) ASTM E681: Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)
- 3) 日本化学会編，化学便覧基礎編，丸善，p.378 (1975)
- 4) 安全工学協会編，安全工学便覧，コロナ社，p.161 (1980)
- 5) Zabetakis M.Z., Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, US Bureau of Mines, Bulletin 627 (1965)
- 6) Vytanis B.: Ignition Handbook, Fire Science Publishers, (2003)
- 7) 例えば：産業安全研究所技術指針，RIIS-TR-87-1, (1988)
- 8) Magison, E.C.: Electrical Instruments in Hazardous Locations, 4th edition, ISA, Research Triangle Park NC (1998)
- 9) Blanc, M.V., Guest, P.G., von Elbe, G., and Lewis, B., : Ignition of Explosive Gas Mixtures by Electric Sparks.
III. Mixtures of Hydrocarbons and Ether with Oxygen and Inert Gases, pp.363-367, 3rd Symposium on Combustion and Flame and Explosion Phenomena (1949)
- 10) Ural, E. A., Zalosh, R. G., and Tamanini, F., Ignitability of Jet-A Fuel Vapors in Aircraft Fuel Tanks, pp. 14-1 to 14-13, Aircraft Fire Safety (AGARD Conf.) (1989)

(平成20年12月15日受理)