軽質油・絶縁油などの流動帯電と 障害低減対策

正 員 渡 辺 茂 男 (愛知工業大学 電気工学科)

1. ま え が き

絶縁性液体が固体面に沿って流動すると帯電することは、よく知られている。この流動帯電現象は石油関連工業では静電気災害事故の原因となる。また、油中変圧器では絶縁事故の原因の一つとなる。

変圧器の静電気事故防止対策として帯電防止剤の添加により、発生電荷量を抑制する方法あるいは電荷発生量の少ない絶縁油を使用する方法などが取られている。しかし帯電防止効果を上げるためには、どのような種類の帯電防止剤がよいか、あるいはどのような性質の絶縁油が帯電しないかなどを知ることも必要であり、帯電機構をも考慮した静電気帯電防止対策を立てる必要がある。

今回は筆者が行ってきた実験を一つの例とし、過去に報告されているデータとも併せ、帯電量がどのようなファクタによって支配されるかを紹介した後、帯電量低減対策の簡単な一例を紹介する。

2. 軽質油中の解離性添加物濃度と流動電流

流動帯電現象は種々の要因の影響を受ける現象で、どの要因が最も影響を与えるかを見極めることは大変困難である。物性的な要因の一つとして、従来から液体の導電率が注目されてきた。流動電流を液体の導電率との関係で眺める場合には、導電率が電荷密度と移動度の積であることに目を向けることが重要と思われる。また、更に電荷密度を流動電流との関係で眺める場合には電荷の挙動、すなわち界面に吸着するイオン量に目を向ける必要がある。

添加物濃度と流動電流の関係は過去に多くの研究者が実験を行っている。そこで、まず Leonard らが行った実験結果⁽¹⁾を以上の観点から眺め、整理をしてみよう。

Leonard らはジェット燃料である JP-4, JP-5 の 2 種類の試料液体を用い、この中にイオン性界面活性剤 ASA-3 [Cr-Ac (カチオン性界面活性剤), Ca-OT (アニオン性界面活性剤), メチルビニルピリジンとラウリルメタクリル酸の共重合性(カチオン性界面活性剤) 3 種の混合物} を 0.01~5 ppm を混入し、流動電流を測定している。

ところで、固体面に吸着する吸着イオン数は Langmuir の吸着理論⁽²⁾から導かれる次式によって決まることが知られている。

$$(n_i)^i/n_i = [(z_i)^i - (n_i)^i]/(z_i - n_i) \times \exp(-\Delta G_i/RT) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 $(n_i)^i$: 界面に吸着したイオン数、 n_i は溶液バルク中に含まれる単位体積あたりのイオン数、 $(z_i)^i$: 界面に吸着できる最大イオン数、 z_i : は溶液中に存在し得る単位体積あたりの最大イオン数、 ΔG_i : 1 mol のイオンを界面から引き離すのに要する仕事 (ギブスのエネルギー)、 R : 気体定数、 T : 絶対温度

ここで、 ΔG_i はイオン濃度に関係するファクタであることを考慮し、活性剤濃度を X とすると界面に吸着されるイオン数 y_1 を表す(1)式は次のように簡単になる。

$$y_1 = A \exp(-BX) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 A は流速や流路の形状に、 B はギブスエネルギーに関係する定数

また、加えたイオン性活性剤のイオンになる割合は解離指数 ρK_a と解離定数 K_a で表され、 $\rho K_a = -\log K_a$ ⁽³⁾ の関係があること、および液体中に加えられた界面活性剤濃度と解離指数 ρK_a との関係は実験結果⁽⁴⁾から

$$\rho K_a = A_1 \exp(CX) \dots \dots \dots (3)$$

なる式で近似できることから、バルク中に存在している解離イオン量 y_2 は

$$y_2 = K_a X_1 = X_1 / \exp(\exp(CX)) \dots \dots \dots (4)$$

Streaming Electrification in Light, Insulating Oil and Method for Reducing Impediments. By Shigeo Watanabe, Member (Aichi Institute of Technology).

ここで、 X_1 : 解離性物質の量によって決まる定数、 C : 解離に関係する定数と表すことができる。

流動電流* はバルク中の全イオン量と界面に吸着されるイオン量の積によって決まるものと考えたと

$$I \propto y_1 y_2 = A \{ \exp(-BX) \} X_1 / \exp \{ \exp(CX) \} \quad (5)$$

で示すことができる。

Leonard の実験結果と (5) 式とをフィッティングさせた結果を図 1 に示す。このとき (5) 式の A, B, C の値はそれぞれ 2×10^{-7} , 4, 0.08 であった。 B をギブスエネルギーに関係する量とし、仮にギブスエネルギーに比例すると仮定すれば

$$BX = \Delta G_i / RT \quad (6)$$

と書くことができる。流動電流が最大値を示す添加物濃度 1 ppm を X に、 R に気体定数 $8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, T に 298 K を代入すると、 ΔG_i の値として 9.9 KJ/mol が得られる。

ちなみに Leonard の実験は等温断熱で実施されたものと推定できるので、JP-4 の活性化エネルギーを求めると 0.103 eV となる。液体の電気伝導における負電荷の活性化エネルギーは、 n -ヘキサン (30°C で粘度 0.29 cP) で 0.078 eV , n -ヘプタン (30°C で粘度 0.367 cP) では 0.087 eV , n -デカン (30°C で粘度 0.796 cP) では 0.126 eV , 正電荷の活性化エネルギーは、 n -ヘキサンで 0.108 eV , n -ヘプタンでは 0.117 eV , n -デカンでは 0.139 eV である⁽⁶⁾。JP-4 (30°C で粘度 0.77 cP) の粘性は n -デカンに近いので、これを考慮すると帯電には負電荷が大きな影響を与えているものと推測することができる。これは従来から指摘されている事実と一致している。

図 1 Leonard の実験結果と筆者の計算結果

Fig. 1. Leonard's experimental result (additive concentration) and the authors' calculated results.

*: パイプラインでは、パイプの内面の界面に流入する電流であり、電気的に絶縁されたある長さのパイプの外表面と接地との間に接続された電流計に指示される値がそれに対応する。

過去に実施された実験結果では導電率が 10^{-12} S/cm 付近で帯電量は最大値を示し、更に導電率が増した場合には帯電量が減少している。この帯電量の減少する原因は「導電率が増すので、電荷の緩和現象が増大するため」と説明されている⁽⁷⁾ようである。しかし、帯電量はバルク中に存在するイオンの量と界面に吸着するイオンの量の積によって表すことができること、すなわちバルク中のイオン量が増加すれば当然帯電電荷の緩和も増大するが、それよりも界面に吸着するイオンの量が飽和するから、帯電量がある濃度以上で減少すると考えるほうがより理解しやすいように思われる。

3. トランス油中の解離性物質と流動電流

試料中に添加物を加えないで解離性物質の量を変化させることは一般には難しいように思われる。このような場合には液温を変えると、試料の解離状態が変わりイオン濃度が変化する。

液温を変えながら流動電流を測定した実験としては、本多⁽⁸⁾、田村⁽⁹⁾、檜垣ら⁽¹⁰⁾の報告がある。

以下に上記研究者らの測定結果が (5) 式のような簡単な式に乗ることを示すことにする。試料液体の温度変化による解離指数変化の実験データ⁽¹¹⁾は、近似的に次式で表示することができる。

$${}_p K_a = D \exp(Et) \quad (7)$$

ここで、 D, E : 液体の種類によって決まる定数、 t : 液温 ($^\circ\text{C}$)

解離定数は解離指数と ${}_p K_a = -\log K_a$ の関係で結ばれている。なお、(7) 式は熱力学の分野で知られているファントホッフの式⁽¹²⁾を用いても導くことができ、次式で示される。

$$\log K_a = a/T + b \log T + cT + d \quad (8)$$

ここで、 a, b, c, d : 定数、 T : 絶対温度

この式を大ざっぱに近似すると (7) 式を導くことができる。(8) 式は液温が $0 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で成り立っている。液量 $x_1 \text{ mol}$ あたりに存在する解離イオンの量 y_3 は

$$y_3 = x_1 K_a = x_1 / \exp(D \exp Et) \quad (9)$$

与えられる。一方、(1) 式を再度簡単に表示すると

$$y_4 = F \exp(-N/T) \quad (10)$$

ここで、 F, N : は液体の種類によって決まる定数

で表すことができる。

従って、流動電流密度 I_t (パイプ内面の単位面積あたり発生する電流) は

$$I_t \propto y_3 y_4 = F \exp(-N/T) x_1 / \exp(D \exp Et) \quad (11)$$

図2 本多らの実験結果と筆者の計算結果
Fig. 2. Honda's experimental result (liquid temperature) and the authors' calculated results.

図3 田村らの実験結果と筆者の計算結果
Fig. 3. Tamura's experimental result (liquid temperature) and the authors' calculated result.

で表されることになる。

図2に本多らの測定結果を、図3に田村らの測定結果を、図4に檜垣らの測定結果を示す。図中、実線が(11)式によって得られた値を、○、□および△印は結果を示す。

4. 障害低減対策の一方法

帯電量を低減する最も簡単な方法は輸送速度を減少することであろう。しかし、これまでに述べた事からを考慮すると更に二つの方法が考えられる。一つは電荷の界面への吸着を妨げる方法であり、もう一つは液体中のイオンの解離を妨ぐ方法である。

界面への吸着を妨げる最も簡単な方法はパイプ壁面を粗くすることであり、イオンの解離を妨げる簡単な方法は界面活性剤の混入である。上記二方法について

図4 檜垣らの実験結果と筆者の計算結果
Fig. 4. Higaki's experimental result (liquid temperature) and the authors' calculated results.

図5 パイプ面の状態と電荷密度との関係

Fig. 5. Roughness of pipe inner wall vs. charge density.

の実験結果(パイプ径 3mm で流速を変化した場合)を図5に示す⁽¹³⁾。図中○と●印は滑らかなパイプで、△と▲印は粗いパイプで測定された電荷密度を示す。また界面活性剤の濃度を変えた場合の実験結果も併せて示す。結果はレイノルズ数 500 付近で発生する電荷密度が減少している。この原因は電気二重層の形成時間に関係していると説明されている⁽¹⁶⁾。これらの結果を眺めると、上記二方法は静電気障害低減対策として有効なことがわかる。

5. まとめ

5.1 帯電機構について

従来、流動電流は液体の導電率の関数として表示さ

れることが多いようである。しかし同じ導電率の液体でも帯電量の異なることがあり、導電率と帯電量との間の関係に疑問をもつ研究者も見受けられる⁽¹⁴⁾。今回提案した(5)式または(11)式を用いれば、この種の疑問にある程度答えられると思われる。すなわち、液体の導電率も帯電量も液体中に存在するイオン量に密接に関係しているが、帯電量はこのイオンを界面まで運び吸着させるエネルギーとバルク中のイオン積との積でその大きさが決まるものと思われる。従って、帯電防止を効率良く行うには、解離イオンの量を減らす方向に働く添加物を加えれば良いことになる。これはイオン性界面活性剤を加えるのではなく、ノニオン性界面活性剤を加えたほうが帯電防止に効果があることを意味しているものと推定される⁽¹⁵⁾。

5.2 帯電度の評価について

帯電の度合いを表すのに現在は導電率、 $\tan \delta$ 、酸化度などの方法が用いられている。ところが、どの方法が最適かを決定するのは困難である。しかし、(11)式の後半の指数項（液体中に存在する解離イオン量）で表示するとすれば、異なった油の帯電度を簡単に比較することができる。

本多らの測定結果（50℃）を用いると高帯電度油では0.766、低帯電度油は0.755、また田村らの測定結果（50℃）では高帯電度油は0.780、低帯電度油は0.623となり、値の低いほど液体中に含まれる解離イオンの量も少なく、帯電の度合いも低いことがわかり、一応、帯電量の多寡は評価することができる。

これまで帯電量をコントロールするファクタとして導電率が最も一般的に用いられてきた。しかし、導電率では帯電量のピーク現象が完全には説明できないことなどから、これまでのように帯電量を導電率の関数として表す場合には注意が必要と思われる。換言すると、種類の異なる液体では導電率が等しいからといって帯電量が等しいとは限らない。また導電率にはすべてのイオン種が関係するが、帯電量には幾つか特定のイオン種のみが関係するので、その特定のイオン種の

濃度や解離指数などの化学的性質を調べたのち帯電現象を調査する必要がある。

今回得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 帯電量の多寡は液体の導電率のみによって決まるのではなく、界面活性剤などの添加物を加える液体では、添加物中に含まれる解離性物質の解離イオン濃度（イオン積）と固体と液体界面に吸着するイオン量によって決まるものと推定される。

(2) 添加物を加えない液体の場合では、液体中にもともと存在する解離性イオンの濃度と界面に吸着するイオン量によって決まるものと推定される。

(3) 静電気障害対策としては、界面への吸着電荷量を減少させる方法と解離イオンを減少させる方法があり、具体的にはパイプ内壁面を粗くする手法と界面活性剤を混入する手法が考えられる。

以上の事がらから、簡単な静電気災害防止対策は液体中に存在するイオンの界面への吸着が最も影響を与えていると推定できるので、発生電荷量の多寡は界面活性剤などを添加し、液体中に存在する解離イオン量を制御できれば可能と思われる。

（昭和62年10月26日受付）

文 献

- (1) J. L. Leonard & W. H. Carhart: *J. Colloid & Interface Science*, **32**, No. 3 (1970)
- (2) 北原・渡辺: 界面電気現象論, p. 35 (昭 53) 共立出版
- (3) 日本化学会編: 化学便覧基礎編Ⅱ, p. 993 (昭 55) 丸善
- (4) 日本化学会編: 同上Ⅱ, p. 1000 (昭 55) 丸善
- (5) 日本化学会編: 同上Ⅱ, p. 1010 (昭 55) 丸善
- (6) 電気学会編: 誘電体現象論, p. 248 (昭 48)
- (7) A. Klinkenberg & J. L. van der Minne: *Electrostatics in the Petroleum Industry* (1958)
- (8) 本多・池田・大久保: 静電気学誌, **3**, 258 (昭 54)
- (9) 田村・渡辺・宮本・山田: 同上, **3**, 266 (昭 54)
- (10) 檜垣・加子・森山・平野・平石・栗田: 同上, **3**, 283 (昭 54)
- (11) 日本化学会編: 化学便覧基礎編Ⅱ, p. 994 (昭 55) 丸善
- (12) 田中: 酸と塩基, p. 53 (昭 58) 裳華房
- (13) 渡辺・藤井・田辺・大橋: 電学論A, **106**, 49 (昭 61-10)
- (14) 桜井: 石油製品添加剤, p. 174 (昭 54)
- (15) 渡辺: 静電気学誌, **55**, 401 (昭 61)
- (16) 渡辺・藤井・田辺・大橋: 電学論A, **106**, 41, (昭 61-5)