

石油系液体中の静電気測定について

伊 藤 正 一

Study of the Basic Measurement of the Static Electricity in Petrarium.

Masakazu ITO

Static electricity in petrarium in oil tanks brought about by the convection current through pipes are measured by using the steel sphere probe.

Ions in liquid move to the probe proportionally to the potential difference between the probe and in liquid, then leak to the earth through the insulation resistance of the prove carriage. The voltage drop is observed as the probe potential. To extend the curves obtained with prove potentials and the corresponding leakage current under the various insulation resistance show the true value of the potential in liquid (neighbourhood of prove) at the point of zero current.

Similar curves can be obtained with the different size prove and show the same value of the potential in liquid but they have the different inclination respectively.

These inclination of curves are inversely proportional to the radii of the probes.

This fact shows that the movement of ions to the prove is due to the electric force.

Therefore we are able to consider as follows.

when the prove has the potential V' and the leakage current through it is I , the field strength of its surface is V'/r . Where r is the radius of the prove and $I/4\pi r^2 = K.(V-V')/r$. where V is potential in liquid and K is conductivity of it.

In this test we find the same value of K calucurated from each curves.

Such characteristics is obtained not only for grounded tanks but for the insured one from the earth.

The ion density of test liquid will be estimated from the relation of $K=Q.\mu$. where μ is the ion mobility and Q is the ion density.

1. ま え が き

絶縁性の液体がパイプ輸送などによって帯電し特に液体が可燃性の油であるときはタンク中で、時には爆発事故を引起すことはよく知られていることである。このような事故を防止するためにはパイプ中での電荷発生をさげることが出来ないとなれば、帯電量をなるべく最小限に抑えることしかしかたがない。このためには液体自身の抵抗率を下げ発生した電荷を速かに大地に逸走するようにすること、パイプ中での液体の流速と電荷発生の割合及びタンク中での電位分布並に電荷密度を正確に知り、流速を調節制御することの二つの行き方がある。

一般にこのようなことで発生した電荷、即ち静電気は現われる電位は相当高いにもかかわらずその電気量は非常に僅かで、この種の測定には普通では考えられない困難さが伴うことの上に、その帯電の機構が皆目訳っていないことが実験をいよいよ困難にしている現状であるが、前者については只今のところ石油系の液体に限定されるが微量の投入で抵抗率を $10^{11}\Omega cm$ 程度に低下せし

める除電剤が Shell 研究所で開発されていて操業上安全度に対しかなり寄与している⁽⁵⁾。後者については、Bustin 氏⁽¹⁾らは矢張り石油についてパイプ中での流動電位に基く電流は乱流域においては流速の 1.75 乗に比例して生ずることを実験的に示している。即ち、

$$I = T.K.V^{1.75}(I - e^{-L/TV}) \quad (A)$$

ここで、 T ：液体の時定数 $= \epsilon.\rho$ (秒)

K ：パイプの経及び液体の種類で定まる常数

V ：流速 (m /秒) L ：パイプの長さ (m)

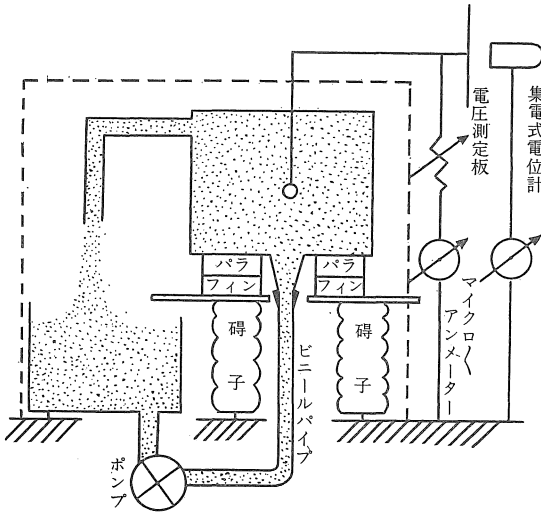
大方の研究者は上の結果を一応支持しているが、このことは液体の構造との関連性の上にて理論的にも納得の行くよう大いに研究を進めなくてはならない点と考えられる。

又タンク中に充填中の液体各部の電位並に電荷密度の測定は殆んどなされていないようである。

筆者は帯電したタンク中に球探極を挿入することで液体中の電位を測定したので⁽²⁾一部を報告し御批判を仰ぎたい。

2. 実験装置

第1図に示すように、上部に吐出口をつけた高さ、直径共に40cmの鉄製タンクの底部中央より内径2.5cmのP.Vパイプ3mを通して計量式油ポンプによって毎分50lの流速で軽油を送り込む。従ってタンク内の液面



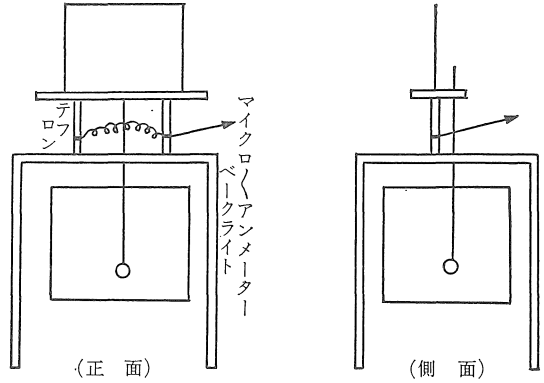
第1図 測定装置
Fig. 1 Measuring system of static electricity in oil.

の高さは常に一定に保たれた状態で油は循環し電荷を帯びる。なおこのタンクは三本の波形がい子上にベークライト板をのせ、その上に5cm厚のパラフィン板2枚を積重ねた上に設置され、約 $10^{11}\Omega$ の絶縁抵抗をもっているが、必要に応じ適当なリークを附加して抵抗値をかえることができる。

油中に吊下げる電極は鋼球をポリエチレン絶縁電線の先端に鑲付したもので、直径の異なるもの数個を用意した。この電極の示す電位の測定には、集電式電位計⁽³⁾を用いたため、之と結合させる測定板(約 30cm^2 の導体板)を電極に結ぶ必要があり、これらをサポートするため長さ10cmのテフロン棒(10mmφ)2本を使ったので、電極系の絶縁抵抗は約 $10^{12}\Omega$ となり、又39P.Fの静電容量をもつようになった。漏洩電流の測定は、タケダ理研製 μA アンペアメータ T.R 5型によった。

3. 実験方法及び結果

帯電した石油の入った実験タンク中の各点の電位を求める方法として、上記の電極を油中に吊すと、油中電荷の附着により生ずる電流が電極支持物を通して大地へ流れ、球は之と支持物の絶縁抵抗によりきまる電位をもつことになる。そこでこの抵抗を種々の値に変えると之に従って電極電位が変ってくる。絶縁抵抗を変えるには、

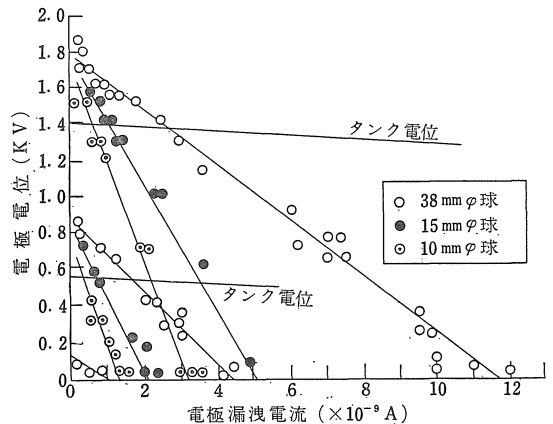


第2図 電位測定板
Fig. 2 Measuring electrode and plate.

第2図に示す如く、電極及測定板を支持しているテフロン棒に締付けた導体リングの位置を上下することによって簡単に行われる。勿論マイクロアンペアメータはこのリングに結ばれているので、この状態ではその指示はテフロン棒の表面より漏洩する電流のみを現わすこととなり伝導電流を含まないが、この値は上記絶縁抵抗値より考え僅であると思われる。しかしリングを棒の下端附近に取付けた時のみ念のためチェックしてみたところ、矢張り無視しても差支えない程度であった。

次に集電式電位計の除電作用についてであるが、この計器は最大感度において、電荷減衰の時定数が30秒程度で、厳密には之の補正をすべきであるが、この実験ではこれより数段低い感度で使用したことから一応補正を行わずその儘の読みをとった。

以上の方法によって接地及び絶縁タンクの場合について電極よりの漏洩電流及びそれに対応して電極電位を同時観測した結果を第3図に示す。この図において電極電

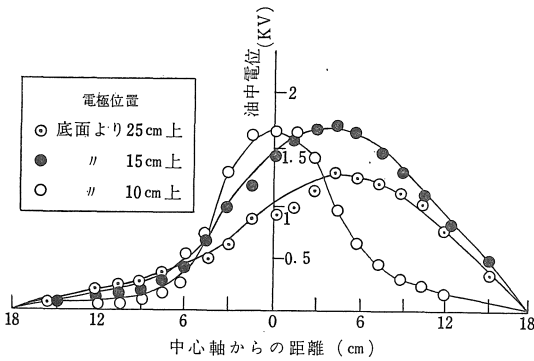


第3図 電極電位—漏洩電流特性曲線
Fig. 3 Potentials of measuring electrode vs leakage current passing through measuring electrode.

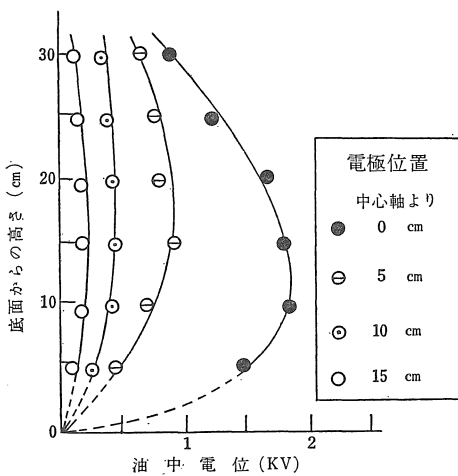
流ゼロの点の電位は、径の異なる球電極について夫々得られる特性曲線の延長と電位軸との交点で、同一状態のタンク中に於ては各直線の延長は一点に集っている。ここで以上の記録の各点は夫々設定後一分間程度経過した後の一定状態になったときの値を取ったものである。

4. 実験結果の考察

今若し帯電せる油中の電極の電位が、その置かれた油中の場所と同電位であるならば、少々の問題はあるにしても大体において油中と球との間での電荷の授受はない筈で、第3図に於ける電極電流ゼロの点に対応する電極電位はその場所の油中電位と考えて差支えなからう。第4図はこの実験タンク中の各場所に於けるこの方法による電位の実測値を示したものである。



第4図 (a) 油中電位の径方向分布曲線
Fig. 4 (a) Radial distribution of static potential in oil tank.



第4図 (b) 油中電位の軸方向分布曲線
Fig. 4 (b) Longitudinal distribution of static potential in oil tank.

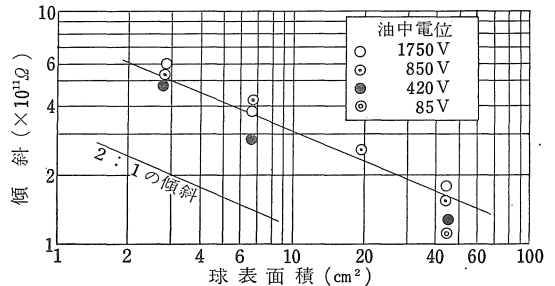
ここで第3図に於て得られた各直線群を、油中の電荷源より電極を通して外部に電流を供給する負荷特性曲線

として眺めてみると、これらの示す傾斜は内部抵抗、即ちここでは電極近傍に於ける油中の電気抵抗及び電極面における接触電位差の如き量の含まれたものを示すこととなる。この値が何によってきめられているかを調べてみると第1表及び第5図の如くなり、球表面積でなく、

球直径(mm)	38	25	15	10
球表面積 (cm ²)	45.3	19.6	7.07	3.14
油中電位 (V)	($\times 10^{11}$ Ω)	($\times 10^{11}$ Ω)	($\times 10^{11}$ Ω)	($\times 10^{11}$ Ω)
1750	1.50		3.50	5.34
850	1.78	2.50	4.00	5.32
420	1.20		2.67	4.40
85	1.07			

第1表 電極特性曲線の傾斜と球電極の大きさとの関係

Table. 1 Relation between the inclination of curves and the surface area of electrodes.



第5図 電極特性曲線の傾斜と球電極表面積との関係

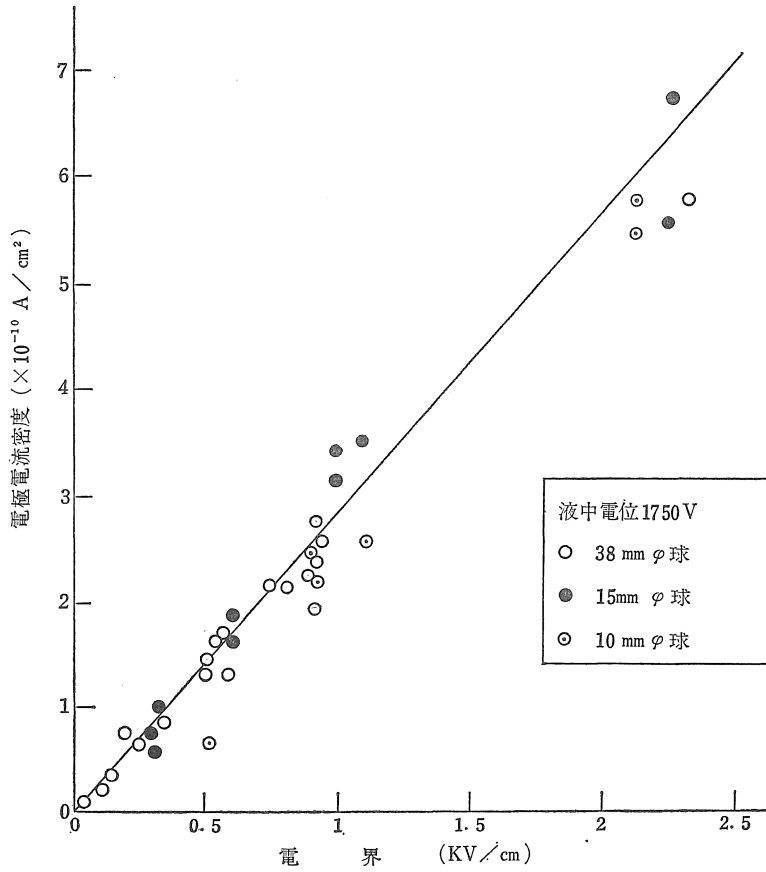
Fig. 5 Inclination for measured electrode characteristics vs surface area of measured electrode.

球径に逆比例し、この油(丸善ソバメ印軽油 $\epsilon=2.2$ $\rho=3 \times 10^{12} \Omega cm$)については、大体 $10^{11} \Omega$ の order の値になっていることがわかった。油の流動状態、温度及び油の種類並に極端なタンクの絶縁状態の変化さえさせなければこの値に変化のないことが確められた。この事実から過渡状態はともかくとして、タンク中への電荷の流入と漏洩の平行したある一定状態では球電極への電荷の附着は球のそのときもつ電氣量によってきまることがわかる。

今ここで大地への漏洩電流ゼロのときの球電極電位を V とすると、

$$V = Q / 4\pi\epsilon r \quad (V)$$

ここで Q : 球の電氣量, ϵ : 軽油の誘電率, r : 球半径で、球表面電荷密度を ω とすれば、



第6図 球電極電流密度と球表面電界との関係

Fig. 6 Relation between the current flow into the measuring electrode from the surrounding oil and the electric field near the electrode.

球電極の径 (mm)	油中の電位 (V)	電極表面の電界 (KV/m)	電極電流 (10 ⁻⁹ A)	電極電流の密度 (10 ⁻⁶ A/m ²)	油中の電荷密度 (mC/m ³)
10	1750	350	3.5	111	3.2
	850	170	1.5	48	2.8
	420	84	0.8	2.5	3.0
15	1750	230	4.8	68	3.0
	850	114	2.2	31	2.7
	420	56	1.6	22.6	4.0
25	850	68	3.3	16.9	2.5
38	1750	92	11.8	26	2.8
	850	45	4.5	9.9	2.2
	420	22	3.4	7.5	3.4
	85	4.5	0.75	1.6	3.6

- (1) Ion mobility を $10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と仮定。
- (2) $\rho = 3 \times 10^{10} \Omega\text{m}$ の軽油を 50 l/min の流速で循環帯電させたときの値。

第2表 油中の電荷密度環
Table 2. Charge density in oil.

$$\omega = Q/4\pi r^2 \quad (C/m^2)$$

球表面の油中の電界は,

$$E = \omega/\epsilon \quad (V/m)$$

となり, このとき油中と球電極との間に電荷の受授は全くない. そこでこの球電極電位をゼロにもってくると, E と等しい電界が油中より球電極に働き, 電位ゼロの点に対応する電極電流が生ずると考えてみる. すると支持物の抵抗によって定まる或電位 V' を球がもっているときには

$$E' = (\omega - \omega')/\epsilon \quad (V/m)$$

の電界が油中より球に働き, 特性曲線上の V' に対応する電流を生ずると考えられる. 斯様に考えて, 第3図を油中より球へ働く電界と, それに対応する漏洩電流密度との関係に書き直してみると, 第6図の如くなり, 各測定点は殆んど一直線上に並び, この直線の傾斜は使用した軽油の抵抗率と一致する. そこで大まかではあるが, よく知られている低電界中のイオン電流の関係

$$I = Ne\mu E \quad (A/m^2)$$

ここで, Ne : 電荷密度, μ : イオン移動度

を適用して球近傍の油中の電荷密度を求めてみることにする. 上記関係式は厳密には, 油中電荷の流動, 拡散等による事項をも含むべきであるが, この点に関しては後程述べることとして, これらを省略した結果を第2表に示す. ここでイオン移動度 μ の確な値は今の所不明で, これを知ることはこのイオンの種類を知る手掛ともなるわけであるが, 一応鉱油中では, $10^{-4} \sim 10^{-6} (m^2/v.sec)^{(4)}$ の範囲にあるとされていることから, この油の粘性 (約 $2Cst$) とも考え合せ 10^{-4} の order を取り算出したもので, 完全に遮蔽された金属製タンク中の同一点に於ける電荷密度は, 油の種類及び流入速度一定の場合には, 油タンクの接地, 非接地にかかわらず, 又測定電極の大きさにも無関係に同じ値となっている.

ところでここで求められた油中電荷密度の値はかなりの仮定の入った値であるが, 流動による油の帯電量についての実験結果の報告はあまりないが, 例えば Klin-kenberg氏⁽⁵⁾によれば, $10^{10} \Omega m$ のガソリンについて, 流入電流 (streaming current なる語を用いている) $2 \times 10^{-10} A$ に対して, $3 \times 10^{-8} C/m^3$ の値が報ぜられて居り, この実験での電流値 $10^{-8} A$ に対する値として, 油中がこの程度の帯電量になり得ることは妥当のように思われる. しかしこの値がこの場所

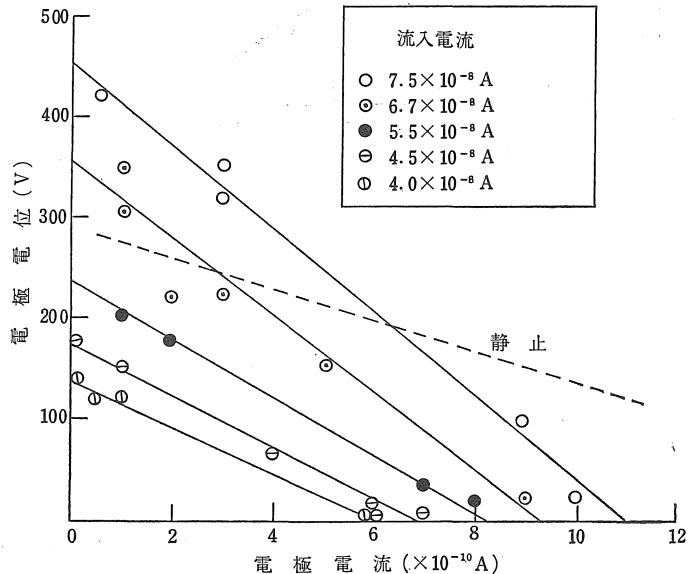
での正しい値であるかどうかについては別の裏付が必要であるのはいうまでもないことで, この点に関しては今後の実験にまつことにしたい.

5. 結果に及ぼす温度その他の影響

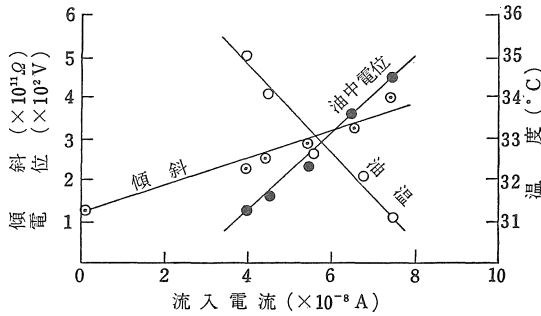
長時間連続して軽油を循環させると温度が上昇するが, これにつれてタンク中への流入電流の値が変わってくる. ここで流入電流としたのは $10^{10} \Omega$ 程度に絶縁したタンクと大地間に電流計を結びその読を取ったもので, 上部吐出口よりの漏洩電流は含まれていないが, その値は受タンクを適当に絶縁した状態でこれと大地の間に電流計をつなげば一応簡単に知ることができ流入電流 $10^{-8} A$ に対し $10^{-10} A$ 程度の値で一応無視しても差支えない事をたしかめた.

油温を一定に保てば上記のようなことは起らない. 流入電流と油中の電極電位は略一定の比例関係を示し電流の減少と共に油中の電極電位も下降するが, 特性曲線の傾斜は小となってくる.⁽⁶⁾この模様を第7図及び第8図に示す. この図で曲線の延長が流入電流ゼロの位置に交る点の示す傾斜の値はこの油の静止時の電気抵抗と一致する. 油の抵抗率の測定は油電極を用いてのブリッジによる方法と, この実験タンクを絶縁した状態でタンク壁に直接直流の一定電圧を加え, その時の油中電極電位, 電流曲線の傾斜から求める前記方法とを併用したが, 両者共一致した値を示した.

一般にかかる油中の静電気帯電量は発生と消滅の平衡の保たれたある値を示すといわれており, 特性曲線の傾斜, 即ち電極近傍の油の電気抵抗が小なる時程帯電量が

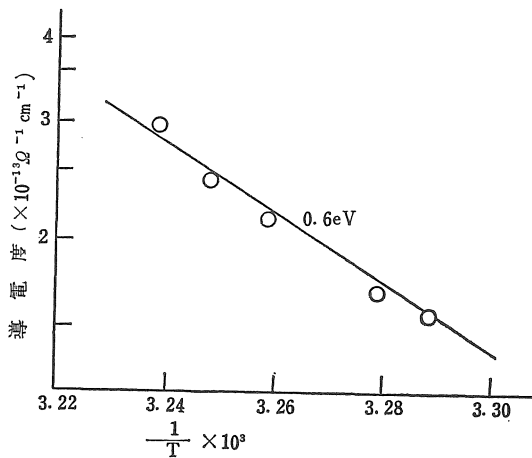


第7図 各流入電流に対する電極特性曲線
Fig. 7 Electrode characteristics by the varying current flow into tank.



第8図 温度特性
Fig. 8 Temperature dependence of charging characteristics.

少く、従って電極電位が低く現われてもよいかも知れない。ちなみにこれら各特性曲線により得られる導電度の温度による活性化エネルギーを求めてみると、第9図に示す如く $0.6eV$ の値が得られ、測定温度範囲の狭いこと及び試料の純度等の点からも言及するのに多少の難はあるかも知れないが、軽油の成分である炭化水素中にこ

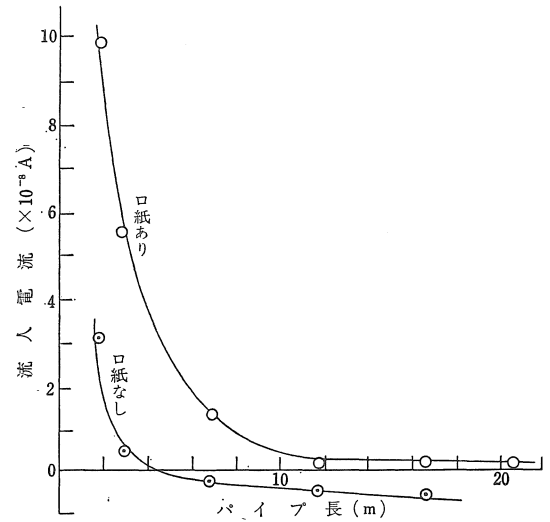


第9図 導電度の温度特性
Fig. 9 Temperature dependence of conductance

の様なエネルギー単位がないとすれば、之は油中に含まれる不純物による導電を示すことになる。事実或種の金属塩及アスファルテン等の適当量の混入により著しく帯電量の増すこと⁽⁶⁾、又同一軽油でも封切当初の刺戟臭の強い時程静電気発生量の多い事は屢々経験する所で、この様な特性は油中での静電気作用に寄与する電荷担体の探索への手掛となり得るであろう。しかし最近 Forster 氏⁽⁷⁾は或種の不飽和炭化水素について低電界の下で、導電度の活性化エネルギー $0.45eV$ を得、含有する不純物のふるまいに無関係な分子から分子への電子の jumping process を含む導電を述べていることも考慮

すべき重要な事柄と考えられる。

流入電流は又油タンクとポンプとの間の連絡用ビニールパイプの長さを変えても、又油の流速の変化によっても変わってくる。⁽⁸⁾第10図にその一例を示す。流速を変える方法としてはポンプからパイプへの入口に側路用のバ



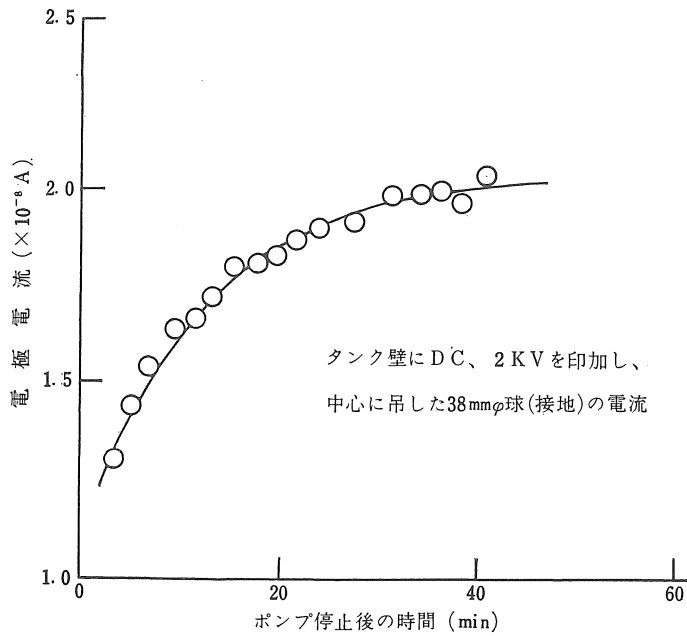
第10図 流入電流とパイプ長との関係
Fig. 10 Current into tank through vinyl pipe vs pipe length.

ルブを設け調節した。このような方法をとったのは油ポンプの機構上の面によるためである。これらの方法で流入電流を減少させると電極電位はそれに比例して低下し、特性曲線の傾斜も温度特性の場合と殆んど同じ傾向で小さくなって来る。

以上の事柄はさきへのべたイオン電流の関係をその儘受取ると甚だ理解しにくいことになる。それはタンク中への流入電流が増し、油中の電位が上昇してくると、僅かであるが油中の電気抵抗が増してくる。即ち同じ電荷たん体が動いているとすると電荷密度が減少してくる如く考えられることになるからである。

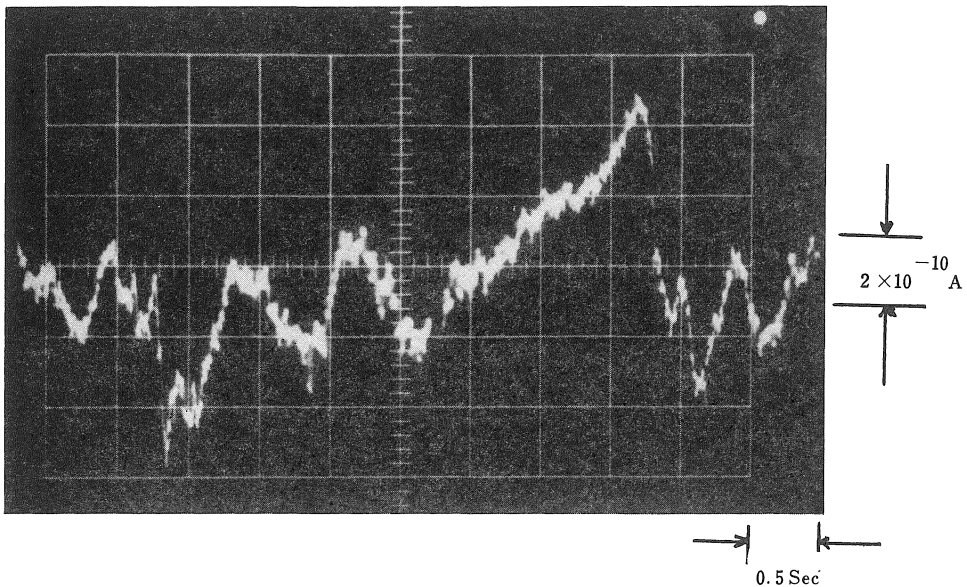
このことと一応関連のあると思われる現象が油の電気抵抗の経時変化にも現われてくる。今流動により帯電した油を静止せしめ、絶縁したタンク壁と接地電極の間に一定の直流電圧を印加し、電極電流の経時変化を測定してみると、第11図の如くなり明に油の抵抗値は時間と共に減少し、相当の時間を要するが、最終的には元の値即ち実験開始前静止時の抵抗値に一致するに至る。

以上の事実を説明するにはこれ迄の実験では不十分であるが、一応石油中に含有される水分、アスファルテン、オレフィン分、サルファ分等の不純物の影響が電界の上昇と相俟って、油中のイオン移動度に寄与し(最大一桁程度迄)しているものと考えなくてはならないよう



第11図 電流の経時変化

Fig. 11 Relation between the leakage current and the time after stopping the pump.



第12図 電極電流オシログラム

Fig. 12 Electrode current oscillogram.

である。

第12図は電極電流のオシログラムの一例で、油タンク中の電極を接地したときの電極電流中に含まれる脈動分を示すものである。この脈動分は電極系の静電容量及絶縁抵抗並に油の放電の時定数に支配されるものであるの

はいう迄もないことであるが、この場合は上記の電極の状態から、油中より電極への電流の中の脈動分そのものとして受取って差支えない。これをベース電流 10^{-8} A とにらみ合わせると数%程度で、流速を小にするとそれに比例してこの脈動分の割合は減少する。連絡パイプの長

きを変えることによって油タンク中への流入電流を減少せしめると、接地電極の電流もそれにつれて減少するが、その中に含まれる脈動分の割合は減少しない。

この脈動分は前述の電極特性曲線の傾斜に対しての補正を必要とさせる。それは曲線中の電流値大（電極支持物の絶縁抵抗の比較的小）の所に対してはその平均値に対応する電位の観測値を与へ、電流値小の部分に対しては尖頭値に近い値に対応する電位の観測値を与えるからである。しかしこのような較正を第8図に施しても結果の傾向を大きく変える程にはいたらない⁽⁹⁾。今若し石油の流動帯電時の電極特性曲線の傾斜と静止時の石油の抵抗を示す曲線のそれとの差違にまで流動の影響が及んでいるとすると、流速を変化させた時電極電流中に含まれる脈動分の割合が変わってくるという結果より明な如く、これを補正した結果は静止時のそれと一致してもよいと思われるのに、そのようにはならない。結局この実験の程度での流速（50l/min, 20cm/sec, パイプ中）では流動の影響は僅かであると考えたい。

6. あ と が き

従来、静電気の測定に際しては、現われる電位は相当大であるにもかかわらずその発生量が僅かであることにより、測定計器自体の漏洩電流が相当問題になるのに、この点については余り考慮されていない場合が多い。従って簡単な方法で、計器よりの漏洩電流をも承知の上での測定方法の確立の意味で、基礎的実験として前述の方法を行ったのであるが、静電気を帯電した液体の中へ入れた探極の示す電位と、液体中の電位との関係、並に探極への電荷附着の機構の一端を一応明にし得たと考えている。

電極電位、電流特性曲線の傾斜が液体の温度の変化のみならず、其の他の状態の変化に対しても略同一傾向に比較的規則正しく流入電流に従って変わってくることは大へん興味のあることで、この点を詳しく調べることはかかる静電気現象の機構解明の一つの方法に充分なり得ると考えられる。

終にのぞみ本研究に対し御指導頂いた名古屋大学工学部教授上田実氏に厚く感謝する。又終始試料油の提供を受けた丸善石油株式会社に対し厚く謝意を申し述べる。

文 献

- (1) W. M. Bustin, T. L. Culbertson and C. E. Schelecker: Proc. A. P. I, 37(III), 30 (1957)
- (2) 伊藤 上田：昭37電気東海支部連大 94
昭38電気連大 1137
- (3) 木脇：電試研報 582 (昭35)
- (4) 電気学会放電ハンドブック：402 (昭36)
- (5) Klinkenberg：37th Annual Meeting of the American Petroleum Institute in Chicago Nov. 12 (1957)
- (6) 伊藤 上田：昭38電気東海支部連大 29
- (7) Forster：J. Chem. Physic 40 86 (1964)
- (8) 伊藤 上田：昭39電気連大 1000
- (9) 伊藤 上田：第9回静電気研究会 (昭39)