

グラスダメージ監視装置「新型メゾンデP」

Glass Damage Monitoring Equipment "New Type Meβsonde P"

(化)技術部 製品開発課
榎本 正
Tadashi Enomoto

Periodical visual inspections or spark tests with pinhole tester have been carried out to check the glass damage of glassteel apparatus. To prevent serious accidents, it's desired to defect glass damages at an early stage. New type "Meβsonde P" is the equipment which can continuously monitor glass damages and it's function is not affected by the characteristic change of contents. The measuring principle is based on current measurement using an external voltage source.

まえがき

グラスチール製機器はその用途に応じて、ガラスの種類、ガラス厚み、ガラス面検査方法を選定して製作されている。使用中の不測の事故などによる原因でガラスが破損した場合、製品中へ母材金属イオンが溶出し、あるいは腐食環境が著しい場合には、短時間で母材金属を貫通し、大事故に直結することがある。

メゾンデPは、グラスチール機器本体のみならず攪拌翼およびバッフル等の缶内挿入物のグラスダメージを連続監視し、警報する装置である。従来、ガラス面の点検は、定期検査時の缶内目視検査あるいはピンホールテスターを用いたスパークテストにより行われてきた。この場合、グラスダメージの発生から発見までの時間遅れにより、大幅な補修が必要となったり、極端な場合には補修が不可能となる。本装置を使用することによりグラスダメージをいち早く検出し、グラス破損に起因する損失を最少限に食い止めることができる。

当社は、1973年にメゾンデPを発表して以来、今日までユーザ各位に多数利用頂いてきたが、今回従来品の欠点を改良し、より使い易く精度の高い製品へとモデルチェンジを実施した。写真1にグラスダメージ監視装置「新型メゾンデP」の変換器(Type PS-8701)を示す。なお、本装置は本質安全防爆構造 i 3n G5 を認可申請中である。

1. メゾンデPの測定原理

メゾンデPの測定原理を第1図に示す。グラスチール製缶体の母材金属(P₂極)と缶内液相中の電極(N極)の間に、外部より直流電圧を印加する。ライニングガラスが健全であれば、その電気絶縁性により、電流はほとんど流

れない。グラスにチップング、クラックなどが発生し、母材金属が液中に露出すれば、缶内液を介して通電することを利用してはいる。

したがって、本装置を使用するためには、缶内液体が電気の導体であること、すなわち、缶内液体の比伝導度が 10^{-3} S/cm 以上の電解質溶液であることが条件となる。

上記に示すように、メゾンデPは電流の測定を基本原理としているが、回路抵抗に相当する液体の比伝導度およびガラスの体積固有抵抗は温度変化の影響が大である。すなわち、比伝導度及び体積固有抵抗とも、温度の上昇にとりも、電気抵抗が小となる方向に変化する。例えば、25°Cの温度上昇で、ガラスの体積固有抵抗は1オーダー低下する。

また、液体の比伝導度も、温度変化のみならず、その濃度変化にも影響される。実機レベルにおいては、内容液の温度、濃度とも単一条件であることは皆無であり、温度及び濃度変化に対する補償が必要となる。第1図中、電極P₁と電極Nで構成される交流回路がこの補償回路に相当する。

次に等価回路図(第2図)を用いて、詳細な説明を行う。

1.1 検出回路

電極P₂およびNで構成される直流回路である。グラスダメージを直接測定する回路であるため、以降、本回路を

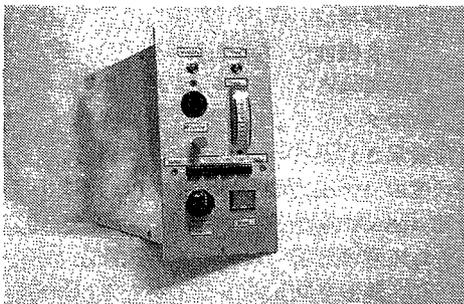
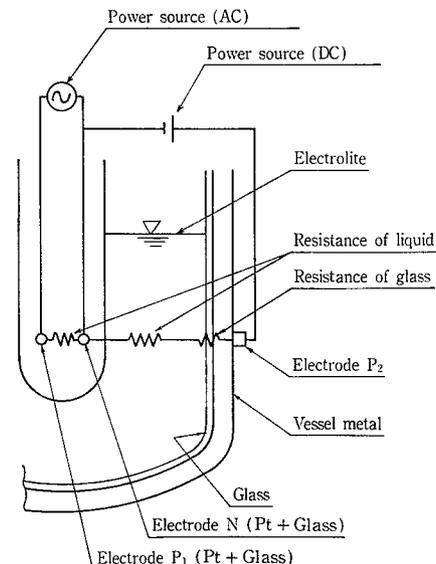
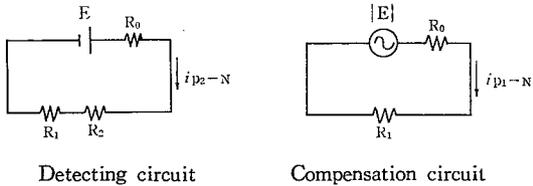


写真1 メゾンデP変換器(型式PS-8701)
Photo.1 Meβsonde P transducer (Type. PS-8701)



第1図
メゾンデPの測定原理図
Fig. 1
Measuring principle of Meβsonde P



第2図 メゾンデPの等価回路
Fig. 2 Equivalent circuit of Meßsonde P

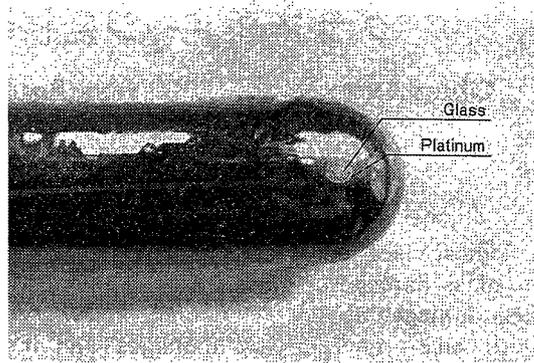


写真2 白金電極
Photo. 2 Platinum electrode

の骨子であり、ガラスダメージ度を%表示することにより、ガラスダメージの判定が容易となった。

ガラスダメージ度 G. F. は(1)式および(2)式より、

$$G.F. = \frac{i_{P2-N}}{i_{P1-N}} \times 100 = \frac{K}{1 + R_2 / (R_0 + R_1)} \times 100 (\%) \quad (3)$$

ここで

$$K = E / |E| \quad (-)$$

ガラスが健全であれば、 $R_2 \gg (R_0 + R_1)$ であるから、G. F. は ≈ 0 となる。ガラスのダメージの進行にしたがって、 R_2 が小さくなり、G. F.が大きくなる。

2. メゾンデPの概要

2.1 構成

第3図にメゾンデPの構成図を示す。メゾンデPはガラス製電極部、安全保持器(本安バリア)及び変換器により構成されている。

2.1.1 ガラス製電極

電極は白金とガラスの混合物よりなり、バフール等のガラスライニング表面に埋込まれている。この白金電極は1対計2個あり、ガラス層中に埋込まれた導電体により端子箱に導かれている。

電極部の拡大写真(写真2)にみられるように、白金とガラスは互いにかみ合い機械的に安定な構造となっている。

2.1.2 安全保持器

本システムは、センサーと変換器間に安全保持器を設置することにより、本質安全防爆構造(i3 nG 5, 申請中)を構成している。安全保持器は、検出回路用と基準回路用それぞれ1個が用意されている。

2.1.3 変換器(P S-8701)

変換器は上述の安全保持器と同様に非危険場所に設置される。次に、変換器の各機能について述べる。

1) ガラスダメージ度モニター

変換器にはガラスのダメージ度 G. F. (検出回路電流/基準回路電流) が%表示されたモニターが付いている。さらに、このダメージ度の外部出力端子(4~20 mA)が設けられており、記録計(注文主準備品)に接続できる。経時変化の状態を記録として残すことにより、より正確なダメージ判定が可能であり、誤診を防止することができる。

ガラスが健全であれば、G. F. は0~20%を指示し、ガラスのダメージの進行にしたがって、G. F. は増加する。

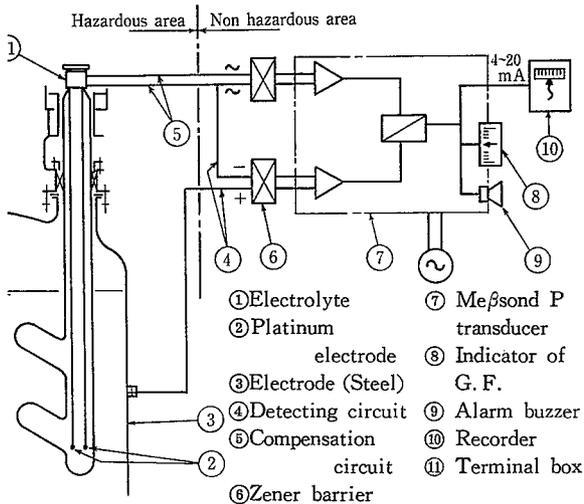


図3 メゾンデP構成図
Fig. 3 Configuration of Meßsonde P

回路、また、その電流値を検出回路電流 i_{P2-N} と称す

i_{P2-N} は次式で表わされる。

$$i_{P2-N} = \frac{E}{R_0 + R_1 + R_2} \quad (A) \quad (1)$$

E : 回路電圧 (V)

R_0 : 回路の内部抵抗 (Ω)

R_1 : 液の電気抵抗 (Ω)

R_2 : ガラスの電気抵抗 (Ω)

$$R_0 < R_1 \ll R_2$$

ガラスが健全である場合は、ガラスの電気抵抗 R_2 が大きいので、検出回路電流 i_{P1-N} はほとんど流れない。ガラスがダメージが生じた場合には、ガラスの電気抵抗がほとんど0となるため、数 mA の電流が流れる。

基準回路

電極 P₁ および N で構成される交流回路である。上述の温度及び液濃度変化を補償するための回路であり、以本回路を基準回路、また、その電流値を基準回路電流 i_{P1-N} と称する。

i_{P1-N} は次式で表わされる。

$$i_{P1-N} = \frac{|E|}{R_0 + R_1} \quad (A) \quad (2)$$

|E| : 回路電圧実効値 (V)

ガラスダメージ度

新型メゾンデPは、上記検出回路電流 i_{P2-N} を基準回路電流 i_{P1-N} で除した値をガラスダメージ度と定義し、ガラスダメージの評価基準とした。本項がメゾンデP改良型

第 1 表 各種液体の比伝導度
Table 1 Specific conductivity of liquids

| Liquids | Temp. °C | Concentration % | Specific conductivity σ/cm |
|--------------------------------|----------|-----------------|-----------------------------------|
| HCl | 15 | 5 | 0.4 |
| | 15 | 20 | 0.77 |
| H ₂ SO ₄ | 18 | 5 | 0.21 |
| | 18 | 99 | 8.5×10^{-3} |
| HNO ₃ | 18 | 5 | 0.26 |
| | 15 | 62 | 0.50 |
| H ₃ PO ₄ | 15 | 10 | 5.6×10^{-2} |
| | 15 | 87 | 7.1×10^{-2} |
| CaCl ₂ | 18 | 5 | 6.4×10^{-2} |
| | 18 | 35 | 0.14 |
| KCl | 18 | 5 | 6.9×10^{-2} |
| | 18 | 21 | 0.28 |
| K ₂ CO ₃ | 15 | 5 | 5.6×10^{-2} |
| | 15 | 30 | 0.22 |
| KOH | 15 | 4.2 | 0.15 |
| | 15 | 42 | 0.42 |
| NaOH | 15 | 2.5 | 0.11 |
| | 15 | 20 | 0.34 |
| HBr | 15 | 5 | 0.19 |
| | 15 | 15 | 0.50 |
| NaCl | 18 | 5 | 6.7×10^{-2} |
| | 18 | 25 | 0.18 |
| Beer | 12 | — | 5.7×10^{-4} |
| Sake | 12 | — | 1.2×10^{-3} |

2) 警報機構

ガラスダメージ度が設定値に達した時点で、警報ランプ及び警報ブザーが作動する。警報設定値は任意に選定できるが、通常は30~50%に設定する。

3) 警報作動遅れタイマー

液投入、排出操作時の疑似警報(第3章に詳述)に対処するため、警報作動遅れタイマーが内蔵されている。遅れ時間は押しボタンにより選択する。設定した時間以上に、警報状態が継続すれば警報が作動する。

例えば、液投入時間が50分の場合、遅れ時間を60分に設定すれば、疑似警報を防止することができる。ダメージ度モニターは警報作動遅れタイマーの設定とは無関係に連続指示することは出来ない。

2.2 メゾンデPの仕様

| | |
|---------|---------------------------------------------|
| 防爆構造の種類 | 本質安全防爆構造 |
| 防爆等級 | : i 3n G5 |
| 本質安全回路 | |
| 検出回路: | max. 12 V, max. 24 mA |
| 基準回路: | 〃 〃 |
| 電源 | : AC 100/200 V, 50/60 Hz |
| 消費電力 | : 約15 W |
| 伝送出力 | : 4~20 mA (負荷抵抗750 Ω 以下) |
| 周囲温度 | : 0~40 °C |
| 外形寸法 | : $\varnothing 105 \times H200 \times L320$ |
| 重量 | : 約3 kg |
| 内容物比伝導度 | $10^{-3} \sigma/cm$ 以上 |

2.3 特長

本装置の特長を、当社製旧メゾンデP (Type I C-41P) と対比して説明する。

- (1) 温度変化に起因する、液の比伝導度の変化およびガラスの比抵抗の変化にも影響されず、安定したガラスの監視ができる。(従来は影響される場合があった)
- (2) ガラスのダメージ度が%表示されているため、保守管理が容易である。(従来は表示なし)
- (3) ガラスのダメージ度を外部記録計で連続記録できる。(従来は記録機能なし)
- (4) 警報遅れタイマーの設定時間が広範囲となり(max. 60 min) 液投入、排出時の疑似警報を防止し易くなった。

2.4 使用上の制限

1) 内容液比伝導度

内容液を介して通電するという検出原理上、内容液は電解質溶液であることが条件となる。液の比伝導度が $10^{-3} \sigma/cm$ 以上であれば使用可能である。

第1表に代表的な液体の比伝導度を示す。無機溶液についてはそのほとんどが使用可能であり、有機溶液についてもかなり広範囲のものが使用できる。

2) 気相部の検出は不可

上鏡部等の気相部の検出はできない。気相部は、定期的に液を充満させて検査をする方法がある。

3) タンタル以外の補修材の使用不可

ガラス面補修材として、タンタル以外の金属を使用している場合、これを介して通電するので補修材はタンタルを使用する必要がある。

本装置は、タンタル補修材の表面に電気化学的に絶縁膜を形成することができ、タンタル補修付機器にも使用できる。

4) 金属製排出バルブの使用不可

バルブを介して通電するため、金属製排出バルブは使用できない。当社標準のフラッシュバルブ等、ガラスライニング製バルブを使用する。

5) 導電性の缶内挿入物がある場合

挿入物を介して通電するため、ノズルへの取付は絶縁ボルトを用い、缶体との間を絶縁する。

6) 連続プロセスには使用できない。

第3章に説明するように、液投入および排出が連続するプロセスには使用できない。

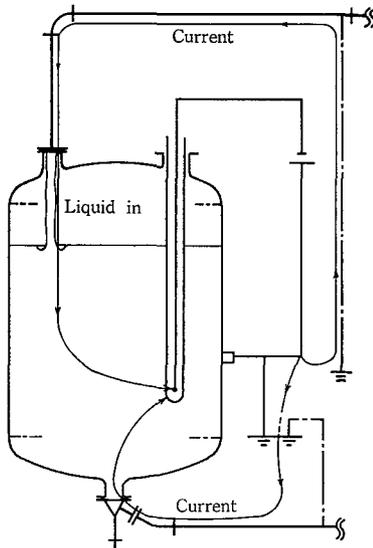
3. 疑似警報について

溶液中の白金電極とガラスライニング母材金属間の通電の有無を検出するという、本システムの測定原理上、ガラスダメージの発生以外にもG.F.値が増加することがある。これを疑似警報と称することとし、下記にその例を示す。

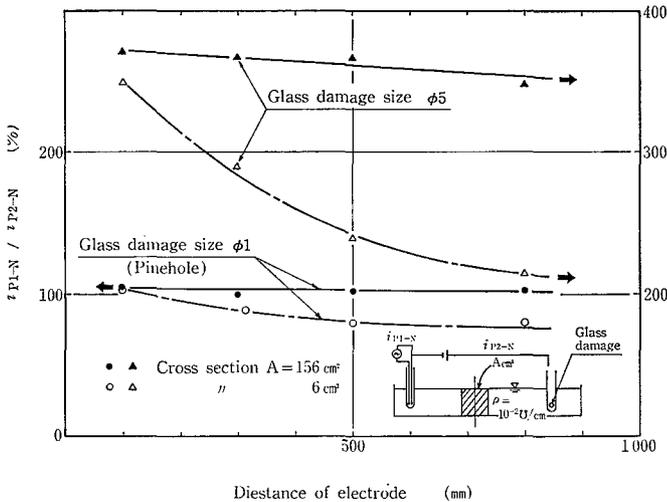
3.1 液投入および排出時

ガラスチール製機器であっても、そのノズル配管には金属材料を使用している場合が多い。通常、配管サポートはガラスチール製機器の支持構造物に直結されている。

したがって、液投入及び排出時には、第4図に示すように、投・排出液→金属配管→支持構造物の順に通電する



第4図
液入・液出時の検出回路電流（疑似警報）
Fig. 4
Measuring circuit current at inlet & outlet (Spurious alarm)



第6図 i_{P2-N}/i_{P1-N} 電極間距離と水路断面積の影響
Fig. 6 i_{P2-N}/i_{P1-N} effect of electrodes distance & channel area

ことになる。この結果、ガラスダメージ度モニターの指示値が一時的に大きくなる。投・排出液量が多い場合には、ガラスダメージ度が警報設定値を越える場合がある。この現象に対しては、警報作動遅れタイマーを設定することにより、警報ランプ及びブザーの作動を防止することができる。

また、この現象は各バッチ毎に繰返されるため、本来のガラスダメージ発生時との区別は明瞭である。

1.2 液層ノズルよりの液洩れ時

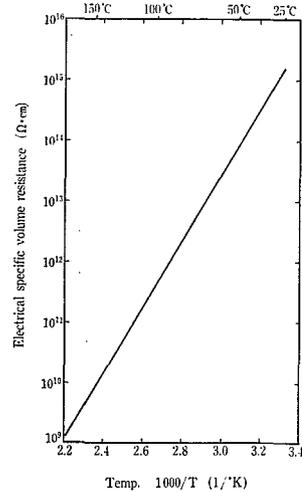
排出口等の液層にあるノズルガasketより液の液洩れにより、ダメージ度モニターの指示値が増加する場合がある。

当社製反応機類のノズルは、その端面までガラスライニングされており、ガasketより液の滲み程度では本装置に対する影響は小さいが、保守管理上、定期的なガasketの増締めが必要である。

本現象はガラスダメージ以外の疑似信号であるが、いい換えれば、ノズルガasketよりの液洩れ検知にも利用できることになる。

1. グラスダメージ検出可能範囲

本装置による検出可能範囲、すなわち、ガラスダメージ



第5図 グラスの体積固有抵抗
Fig. 5 Electrical specific volume resistance of glass

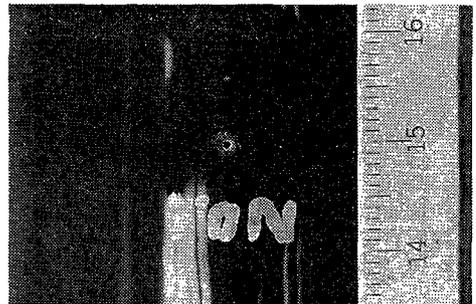


写真3 グラスダメージの一例
Photo. 3 Example of glass damage

発生の如何なる段階で検出が可能かを明確にしておく必要がある。

基本的には、ガラスの固有抵抗が大きい（第5図参照）ため、ガラスの表層剥離程度では検出回路電流は小さく、ガラスダメージ指示値の変化は小さい。さらにガラスダメージが進行するにしたがって、指示値が増加し、ダメージが母材金属にまで達すれば、指示値は急増する。

指示値の変化の割合は、ガラスダメージが深いほど、また面積が大きいほど大きい。

4.1 グラスダメージの大きさ

検出感度はガラスダメージの大きさ、すなわち母材金属の露出面積の大きさに比例する。

写真3は、ガラスダメージの一例である。このφ1.0 mm程度のピンホールに対してもガラスダメージ度は100%近い値を指示する（第6図参照）。

4.2 グラスダメージ部までの距離

メゾンデPを設置するガラスチール製機器のサイズは、小は数10 lから、大は数10 m³にわたる。したがって、検出用白金電極からガラスダメージ部までの距離も数cm～数mの範囲となる。

第6図は、ガラスダメージまでの距離の影響についての実験結果である。白金電極とガラスダメージ部の間の液断面積及びガラスダメージの大きさをパラメータにとった。液断面積が極端に小さい(6 cm²)場合には、距離の増加にしたがって、ガラスダメージ度(G.F.)は小さくなるが、液断面積がある程度大きくなると、距離の影響はほとんど無視できる。

実機の場合には、白金電極とガラスダメージ部の間に広がる液断面積はさらに大きいため、距離の影響は無視でき、気相部を除く缶体内面のあらゆる場所のガラスダメージを検出できる。また、ガラスダメージ面積が大きいほどガラスダメージ度が大きくなることがわかる。

5. 電気化学的現象

メゾンデP使用時には、内容液の比伝導度に応じて基準回路に電流が流れる。第7図に基本回路電流と内容液の比伝導度の関係を示す。白金電極表面で生じる種々の電気化学現象について次に説明する。

5.1 分極

電解質溶液中の2個の白金電極間に外部より直流電圧を印加すると、各々の電極表面に電解生成物が生じ、外部電圧とは逆の起電力が発生する。

1N HCl を例にとると、最初に流れる電流による電解により、陽極に Cl₂、陰極に H₂ を発生し、これらが電極表面を覆う。その結果、次のような外部電圧とは逆の起電力の電池が形成される。



したがって、外部電圧としてはある値以上を印加しなければ、電流は流れない。この電圧を分解電圧といい、上記HClの場合約1.35 V、その他の多くの酸及びアルカリでは約1.7 Vである。分解電圧の値は溶液の濃度の増加あるいは温度の上昇に伴ってわずかに減少する。

このためメゾンデPの基準回路は、交流電源回路となっており、分極現象の影響を防止している。

5.2 白金電極からのガス発生量

5.1節に示すように、基準回路では電気分解が行われる。一般的な酸およびアルカリ液では、電解生成物は気体である。

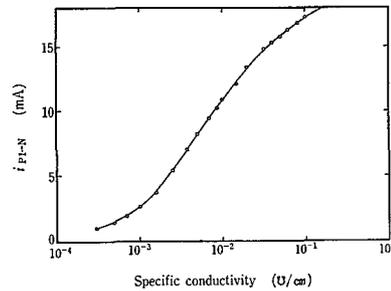
電解生成物の析出量はファラデーの法則により、

$$m = \frac{i \cdot t}{9.65 \times 10^4}$$

m : 析出量(g 当量)

i : 基準回路電流 (A)

t : 通電時間 (sec)



第7図
基本回路電流(液比電導度の影響)
Fig. 7
Compensation circuit current (Effect of specific conductivity)

また、気体の状態方程式より、0 °C、1 atm、n モルの気体の体積は、

$$v = 22.4 n \quad (\ell)$$

比伝導度 10⁻¹ Ω/cm の HCl 液で 24 hr (=86 400sec) メゾンデPを使用した場合の気体の発生量は、次のとおりである。

• Cl₂ の発生量(陽極)

Cl₂ 1g 当量は 1/2 モル

$$v = \frac{22.4}{2} \frac{i \cdot t}{9.65 \times 10^4} \\ = \frac{22.4}{2} \frac{0.017 \cdot 86\,400}{9.65 \times 10^4} = 0.170 \quad (\ell)$$

• H₂ の発生量(陰極)

H₂ 1g 当量は 1/4 モル

$$v = \frac{22.4}{4} \frac{0.015 \cdot 86\,400}{9.65 \times 10^4} = 0.085 \quad (\ell)$$

実際には、本装置でのガス発生量は通電特性上、上記値の 1/10 程度であり、プロセスへの影響は無いものと考えられる。

む す び

メゾンデPはライニングガラスの破損のみならず、フランジガスケット部やタンタル補修部からの液洩れをも検出できるので、プロセス上の主要設備であるガラスチール製機器の保守管理に大いに役立つものと確信している。

ガラスチール製 pH センサー「メゾンデpH」、熱電対温度計「メゾンデT」のメゾンデシリーズの一環として、利用願えれば幸いである。当社では、さらにメゾンデシリーズの充実に努めたい。

〔参考文献〕

- 1) 後藤ほか：新編物理化学，(1967)，廣川書店
- 2) 金属表面技術協会：電気メッキ技術，(1972)，朝倉書店
- 3) 神鋼ファウドラ・ニュース：Vol. 17, No. 4 (1973) p.1