

(761)

高温型水素検出器の開発

大阪府立大学 工学部 ○椿野晴繁, 山川宏二,
大学院 増田 尚, 福本和之

1. 緒言

高温・高圧水素ガス環境下では、炭素鋼、低合金鋼中に水素が侵入し鋼中にメタン気泡を生じて水素侵食を起こす。このため、高温・高圧水素ガスを用いる石油精製やアンモニア合成などの化学プラントでは、水素侵食の予知方法の確立が望まれている。我々は、水素侵食は鋼中に侵入した水素量に関係あると考え、高温(673-873K)で鋼中水素量を電気化学測定法に基づいて測定する方法および装置の開発に取り組んできた¹⁾²⁾。

ここでは、実機プラントへ適用できる高温型水素検出器の開発、およびそれを用いて得られた実機プラントでのモニター結果について報告する。

2. 実験方法

電気化学測定法は、高温・高圧水素環境の下で鋼中に侵入・拡散透過してきた水素を鋼の他面(検出面)でイオン化($H \rightarrow H^+ + e^-$)させて、その際放出する電子数を水素透過電流値として検出するものである。その透過電流値から、試料中に侵入した水素の含有量を評価することができるため、電気化学測定法は水素含有量を連続に測定できる利点がある。

本検出器の電解槽部の概略をFig. 1に示す。電解質には溶融苛性ソーダ(m. p. = 595 K)を用いて、容器は高純度アルミナ製とした。さらに対極に白金線、比較電極に白金ペーストを焼付けたMgO安定化ジルコニア管(いわゆる空気電極)を用いた。なお、検出面には金めっきを施して材料のアノード溶解を防いだ。検出面積は34 cm²であった。

実機プラントでのモニターは、減圧軽油接触水添脱硫プラント出口に配管したバイパス管について行った。プラントのプロセス流体の温度は391~3℃、水素分圧は約45 kgf/cm²であり、その流速は5~6 L/secであった。バイパス管は2 1/4 Cr-1Mo鋼製で、外径89mm、肉厚11mmであった。管(長さ1m、2本)に、Fig. 1の検出セルを4個取りつけ、各々の水素透過電流を32日間モニターした。なお、水素検出面は-500mV vs air/O₂⁻(ZrO₂)のアノード電位に設定した。このモニター以外に、ガス捕集法による透過水素量の測定も行った。モニター終了後、管内面に生成した皮膜の分析も行った。

3. 実験結果

(1) 水素透過電流は、プロセス流体を流した当初はセル毎ごとに異なっていたが、プロセス流体を純粋水素ガスと仮定した場合の予想透過電流値に比較的近いものであった。しかし、モニターの4日目以後はいずれのセルもその予想値の1/3~1/10にまで減少した。この結果は、バイパス管中に侵入する水素量が曝露時間とともに減少したことを意味する。

(2) ガス捕集法によるデータは、電気化学的測定法のそれにほぼ近似した。

(3) モニターの後、管内面には3層から成るFeS硫化物皮膜が生成していた。さらにそれら硫化物皮膜中には油分(高次の炭化水素分)が含浸していることがわかった。硫化物皮膜の生成とさらにそれに含浸した炭化水素のために、バイパス管中への侵入水素量が減少したものと考えられる。

(4) 以上より、本検出器は水素侵食の予知に有効であることが分かった。さらに実プラントでは水素ガス雰囲気での実験室試験とはかなり異なる結果がえられることも判明した。

参考文献(1) H.Tsubakino et al: Scripta Metal., 18(1984), p.1121

(2) 椿野晴繁ら: 鉄と鋼, 72(1986) p.85..

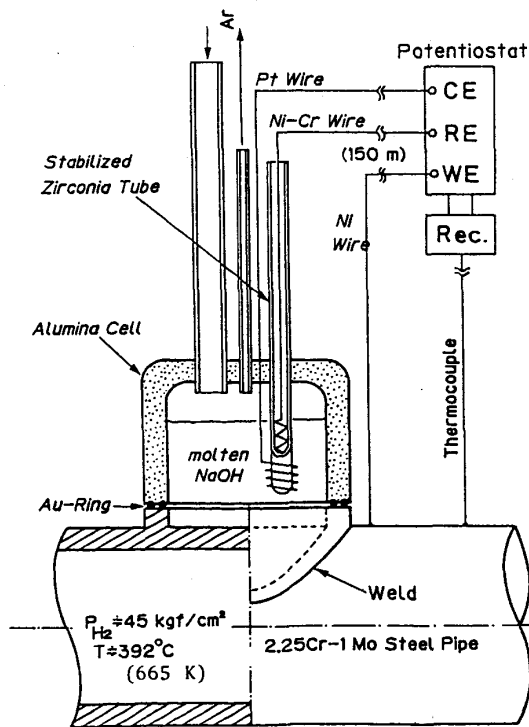


Fig.1 Schematic representation of monitoring apparatus.