

高压汽缶に於ける珪酸系缶石防止に関する研究(第3報) : 磷酸塩?缶剤の作用機構並びに適正使用量について(その2)

その他(別言語等)のタイトル	Studies on Prevention of Silica Scale Deposits on the High Pressure Steam Boiler (3) : Reaction Mechanisms of Phosphate Boiler Compounds on Silica Scales and their Appropriate Applications (2)
著者	佐藤 久次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	1
号	5
ページ	679-684
発行年	1954-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3038

高压汽缶に於ける珪酸系缶石防止 に関する研究 (第3報)

磷酸塩清缶剤の作用機構並びに適正使用量について(その2)

佐藤久次

Studies on Prevention of Silica Scale Deposits on the High Pressure Steam Boiler III

Reaction Mechanisms of phosphate Boiler compounds on
Silica Scales and their Appropriate Applications 2

Hisatsugu Sato

Abstract

In the present paper the author discussed the reaction mechanism of boiler compounds on silica scales in high pressure steam boilers. The main compositions of boiler compounds were ortho-phosphates or metaphosphate. It was concluded that both ionic and colloidal silica were combined with sodium of phosphate to form sodium silicate when boiler compounds were applied. Sodium silicate dissociated and retained in solution, eventually it prevented silica scale deposits on boilers.

Amounts of phosphates to be added in boiler water were calculated. The calculated value was well in accord with the experimental value reported in the previous paper,

I 前 言

缶石の問題はボイラー出現の当初から厄介な問題として取扱われたものであるが、近年に至つてボイラーの能率の向上と共に、一層重大な問題として、広く考慮されるに至つた。缶石は缶体のみならず、エコノマイザー並にタービン羽根等に於ても、軽視すべからざる障害を惹起していることは周知の通りである。然るに一方、第二次大戦中、アメリカに於ては一つのボイラーを、年間僅かに7日間の停止修補のみで、連続運転したという報告もあつて、ボイラーの利用率の向上も著しいものがある。かかる利用率の向上は結局

- 1) 燃料及燃焼に関する設計及管理の改善
- 2) 給水処理及缶水処理の進歩向上

による結果と考えられる。尙、レフラー缶、ラモント缶の如くボイラーそのものには蒸溜水を使用する場合においては、缶石の障害は少いと思われるが此の場合においても、蒸発器に於て缶石処理の問題を避けることはできない。更にまた火力発電所の如く大量給水の場合には、些細な処理の当否が全体に及ぼす影響は極めて大きいのである。よつて給水管理はボイラーの能率維持上重要なことは論を俟たないが、一方に於て缶水管理を等閑視することは当然許されない。たとえイオン交換樹脂の如きを用いて充分軟化処置を施し、且つペーレープロウ、連続ブロー等によつて固形分の濃縮を防いでも、給水中の分析誤差以内の微量成分、特に非イオン状のシリカの如きは、やがて濃縮されて缶石成分となることを避けることはできないであらう。特に高圧ボイラーに於ては、給水並に缶水中の微量の珪酸は悪質缶石となり、更にタービン羽根にまで附着してその運転の障害となつている。著者等は特に珪酸系缶石の障害除去の立場から、磷酸塩系清缶剤の機能について研究を開始し、第1報¹及第2報²に於て基礎的実験の結果を発表した。本報に於ては第1報及第2報の結果に基づき磷酸塩系清缶剤が缶水中の珪酸に及ぼす機構を論じ、それによつて導かれた清缶剤の最適使用量について報告する。

Ⅱ 罐石防止に関する研究の概観

かくの如く缶石の問題は汽缶能率上重大問題たるにかゝらずその生成機構、特性、並にその防止及除去についての基礎的研究は乏しく、僅かに20年前のPartridge³及Stumper⁴の論著があるだけである。此等の論文中的重要事項に就いては第2報中に概述した。此等の研究で、最も注目し得るものはHall,⁵ Otte及Partridge⁶の所説である。Hallによれば缶石を生成する成分は、すべてその溶解度が負性であること、即ち温度が上昇すると溶解度が減少する物質であつて、溶解度が正性、即ち温度が上昇すれば溶解度も亦増加するような物質は、缶水中で濃縮されても缶泥となり、缶石を形成しないということである。又、Otte及Partridgeによれば、缶石生成には蒸気泡の界面の濃度が過飽和となることに関係があるという。

Ⅲ 珪酸系罐石(シリカスケール)

地下水は一般に10~20mg/lの珪酸を含むのが普通であるが、地表水でも北海道の如く、酸性土壌の土地を流れるものは、相当多量の珪酸を含んでいる。さてシリカスケールの汽缶管理上に於ける重要性については、今日何人も疑う者はないが、30年前位までは、珪酸ソーダが缶

1 本研報 1, 657 (1954)

2 本研報 1, 665 (1954)

3 Partridge, Formation and Properties of Boiler Scale, Engineer. Research Bulletin, No. 15(1930)

4 Stumper, Physikalische Chemie der Kesselsteinbildung und ihre Verhütung, II Aufl. (1933)

5 Hall, Bulletin, No. 24, Carnegie Inst. of Technology (1927)

6 Otte, Mitt. verein, Grosskesselbesitzer, No. 17 (1928)

Partridge, Trans, Amer, Soc, Mechan, Eng, 51, 383 (1929)

内処理用清缶剤として使用せられた事がある。今日でも使用せられている軟化剤ゼオライトの成分は、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ の組成を有する珪酸塩で、給水管理が充分でない場合は、無珪原水にも SiO_2 を賦与する虞れがあることを思えば、未だ珪酸の有害性に対する認識は充分とは言えない。シリカスケールの有害性を、実験的事実に基いて最初に指摘したのは、Ebele及びHobhauer⁶である。彼等は比重の小さい缶石、即ち気孔性の缶石の方が、比重の大きい缶石即ち緻密な缶石よりも熱伝導率が低いこと、並に気孔率の大きい缶石程、シリカスケールの含有率が高い事を示した。尙、作業状態が高圧、高負荷率となる程気孔性、即ち熱伝導率の低いシリカスケールの生成する可能性が大となることを認めた。缶石の伝熱性については、Graham (1860)以来多くの研究があるが、結局缶石のボイラーに対する障害は、缶石それ自身の伝熱抵抗に基因することよりも、缶石の気孔内に充満する蒸気膜の伝熱抵抗に基因する方が主であるということは、Schmidt及びSnodgrass⁷の研究以来、一般に認められている所である。又タービン羽根の珪酸化は 250° 乃至 270° 位で最も起り易いという⁸。

さて、このシリカスケール防止については、Hall⁹が缶内調水法として普通のスケールの防止の目的で磷酸塩の使用を提唱した際にふれたのが最初であり、その後多数の学者及び技術者によつて研究せられた。Behrman及びGustafson¹⁰の綜説には、多くの脱珪法が示してあり硫酸鉄塩、アルミン酸ソーダ、泥状マグネシウム及びドロマイト—石灰等の缶内又は缶外使用等が挙げられてある。その後近年になつてイオン交換剤による脱珪¹¹が提唱せられ、既に多数の商品が市場に出ている。最近岡本等¹²は、アルミニウムを電極とする電解的脱珪法を研究し、試験中である。

然るに在来発表された何れの方法に依るも、現在尙缶外処理による給水の完全脱珪は困難である。それは給水中のシリカが、イオン形並にコロイド形の両形態で存在することから考えても当然である。天然水中のシリカが、イオン形のみでなく、相当多量にコロイド形に存在することは岡本等¹³の指摘した所であり、第1報に於ても、著者等が之を確かめている。更に又シリカが高温高圧の下に於ては、相当揮発性を有することも明らかにされているから¹⁴、これがタービン羽根等に於ける、低圧側へのシリカスケール附着の一原因であることも疑う余地はない。茲に於てシリカスケールの防止に対しては、給水処理のみに満足することなく缶水処理を

7 Snodgrass : Univ. Ill. Eng. Exp. Sta. Bull., (1907)

8 小栗 : 化学機械協会年報, 6, 209 (1945)

9 Hall : Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 47, 863 (1925)

10 Behrman, Gustafson : Ind. Eng. Chem., 32, 468 (1940)

11 Bauman, Eichhorn, Wirth ; Ind. Eng. Chem., 39, 1453 (1947)

12 岡本, 大蔵, 須藤 ; 電気化学, 19, 289 (1951)

13 岡本, 大蔵, 香山 ; 日化第3年會に発表(昭, 25)

14 香山, 大蔵 ; 日化, 72, 773 (1951)

Nieuwenberg, Zon ; Rec. trav. chim., 54, 129 (1935)
Brady ; J. Phys. Chem., 57, 706 (1953)

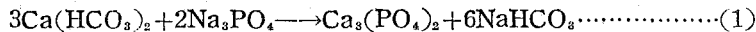
も必要とする所以である。

シリカ並に珪酸塩の化学は極めて複雑であつて、その組成も、状態や生成過程等で著しく異なる。しかし軟化水中では、Ca及びMgは極めて少いのであるから、シリカスケールの組成としては、Ca並にMgの珪酸塩は考える必要なく、 $x\text{SiO}_2$ の状態を主として考えて差支えないと思う。

IV 磷酸塩清缶剤による脱珪

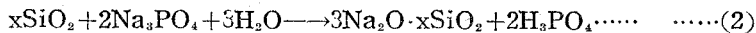
従来の脱珪法は、概ね給水の缶外処理に属する方法であるが、磷酸塩による脱珪は缶内処理に属する。磷酸塩は、由来普通の缶石防止の目的で使用されて来たものであるが、今日アメリカは勿論、本邦に於ても、各正磷酸ソーダ、ピロ磷酸ソーダ、並にメタ磷酸ソーダ等が缶内処理用に使用せられ、ボイラーのみならず、タービン羽根に於けるシリカスケール防止に対しても、その実効は広く認識せられている。然るにその SiO_2 との関係における理論や使用技術上の報告さえも、まだあまり発表されていない。著者等はその適正使用量を前報で実験的に定めたので、今回その理論的根拠を考察した。

正磷酸塩の硬度成分に対する反応については

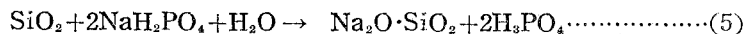
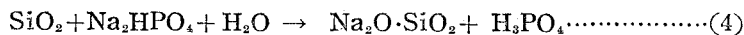
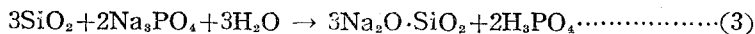


によつて $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ として沈折し、缶外処理の場合は濾去され、缶内処理に於ては、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶解度が正性と考えられるから缶泥となるので、缶石にはならないとされている。この際の磷酸ソーダの理論所要量は、硬度1度の水1トンにつき、正磷酸三ソーダ $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ならば41g、所謂ヘキサメタ磷酸ソーダ(NaPO_3)ならば12gである。

しかし0.1度以下の低硬度の軟化水に於ては、Ca及びMgは殆んど除去されているから、その珪酸塩や磷酸塩は殆んど生成しないと考へてよいであろう。そこでシリカは概ね SiO_2 として遊離しているものと考えられるから、それと正磷酸塩が高圧で作用した場合のみを考えると、次の反応形式をとるであろう。



今 $x=1$ 、即ち生成物質の組成が常に $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ であるとすれば、各磷酸塩とシリカとの作用は次の如くなる。

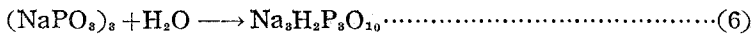


清缶剤として市販されているヘキサメタ磷酸ソーダは、第一磷酸ソーダ NaH_2PO_4 を 600° 以上に灼熱溶解し、急冷して得られた透明ガラス状の吸湿性物質で、俗にGraham塩と称せられる

ものである。Karbe及びJander¹⁵の研究によれば、これは極めて高重合の化合物と考えられるが、構造式等は不明であるから $(\text{NaPO}_3)_n$ の式をこれにあててのは不当である。これは水と煮沸すれば、トリメタ磷酸ソーダ $(\text{NaPO}_3)_3$ を生成することは、Bell¹⁶の指摘した通りである。尙磷酸塩の水和作用に関しては今尙不明の点も多く、特に高圧ボイラーの如き条件の下に於ける水和作用は全く未知である。又第一磷酸ソーダを $420\sim 490^\circ$ に加熱すれば、トリメタ磷酸ソーダと共に、俗にMaddrell塩と称せられる $(\text{NaPO}_3)_x\text{H}_2\text{O}$ の組成を有する、ポリ磷酸塩ができる。このものに就いても最近詳細な研究がなされ¹⁷、高温部で生成したものは、 $x=30\sim 72$ と推察された。これは比較的的に難溶性な点で、メタ磷酸塩と区別されるが、高温で水と煮沸すればトリメタ磷酸ソーダ $(\text{NaPO}_3)_3$ になる。

Thilo¹⁸によれば、ヘキサメタ磷酸ソーダ $(\text{NaPO}_3)_6$ の如き組成の物質は理論上その存在が困難であつて、その存在が理論的に可能なメタ磷酸塩は、トリメタ磷酸塩 $(\text{NaPO}_3)_3$ 及びテトラメタ磷酸塩 $(\text{NaPO}_3)_4$ のみであるという。従つて市販の所謂ヘキサメタ磷酸ソーダも、清缶剤として取扱ひその作用機構を論ずる場合は、トリメタ磷酸ソーダ $(\text{NaPO}_3)_3$ と考えて差支えないと思われる。

Bell¹⁶によればトリメタ磷酸ソーダは、水和によつて次の如く反応が進行する。



仮にヘキサメタ磷酸ソーダ $(\text{NaPO}_3)_6$ であるとしてもその水和作用は、



であつて終局に於て、第一磷酸ソーダ NaH_2PO_4 となることは、Bellの示した通りであろう。従つてこの水和生成物たる第一磷酸塩が、シリカ又はシリケートイオンと作用する場合は、前記の(5)式に従ふこと当然である。(5)式に於て $2\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{SiO}_2$ の理論値は 4である。又これを NaPO_3 に換算すれば 3.4である。しかしながら一般に珪酸ソーダの組成は、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ であつて、その比重の小さい程、 x は大となる¹⁹。缶水の如き稀薄溶液中での組成は不明であるが今仮りに水硝子と等しいと考えて、それに近い組成をもつものとするれば $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ であるから $2\text{NaPO}_3/4\text{SiO}_2$ の計算値は 0.86である。即ち缶水中の SiO_2 1ppm、に対し、トリメタ磷酸ソーダ 0.86ppm、が在存すれば可溶性の珪酸ソーダが生成するから、 SiO_2 は缶石として沈折することなく、イオンとして溶存する訳である。同時に正磷酸イオン H_2PO_4 が遊離するから、

15 Karbe and Jndear, Kolloid Beih. 54 (1942)
 16 Bell, Ind. Eng. Chem, 39, 136 (1947)
 17 Partridge, Hicks and Smith, J, Amer. Chem. Soc, 63, 454 (1941)
 Thilo u. Plaetschke, Ang. Chem. 61, 260 (1949)
 18 Thilo, Ang. Chem. 63, 508 (1951)
 19 Mellor, Compreh. Treat. on Inorgan. and Theor. Chem VI. , 319

pHが低下する筈である。今一つの例として軟化給水中の SiO_2 を平均 16ppmとすれば、これに対するトン当りのメタ磷酸ソーダの所要量は、計算によつて、 $0.86 \times 16 = 13.8\text{g}$ となる。所で第2報においては実験の結果から、原水中の SiO_2 が 16ppmの場合、その溶存残留率 92.5%に於て、メタ磷酸ソーダの所要量を約 10g/tと算出した。この値は上記計算値と大体一致していると見てよい。勿論前報告の実験は、 Ca^{++} の共存の場合で、磷酸は Ca の沈降にも消費されたとすれば、実際 SiO_2 のために必要な磷酸塩の量は更に少ないことになる。

前報によれば、メタ磷酸ソーダの大過剰は缶水のpHを著しく低下させるが、これは水和作用で(6)及び(7)式に従い反応が進行して酸性の第一磷酸ソーダ NaH_2PO_4 を生ずる結果であると考えられる。正磷酸塩 Na_3PO_4 の場合は、pHに著しい変化のないことも理論とよく一致している。単にシリカスケールの防止の目的のみならば、理論上正磷酸でも同様の効果が期待される訳である。前報の実験はよくこれを証明しているが、正磷酸鉄塩は相当可溶性であり、且つpHの著しく高い点は、適性使用を過つた場合の障害が大きいおそれがある。メタ磷酸塩は鉄を侵すこと少く、水和分解後の形も NaH_2PO_4 であることは、その使用量を甚しく過らない限り、pHを著しく変化させることもないと思われる。

NaOH や Na_2CO_3 もシリカ溶存には役立つが、その他の欠点は正磷酸より甚しいこと勿論である。たゞ第一磷酸ソーダ及び第二磷酸ソーダの混用については、シリカスケール防止の効果が期待されるので、研究の価値ありと思う。

尙、第2報の実験結果に見られるように、磷酸系清缶剤の適性量使用だけでは、 SiO_2 の溶存を95%以上にするには困難である。又軟化水中にも多少の硬度成分が残存していることを考慮に入れると、磷酸塩系清缶剤中に Na_2CO_3 を少量配合使用するのが適當ではないかと思われるが、これも実験によつてその適正量を決定すべきである。

尙溶液中の $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の形態については、多くの不明の点があるので、今後の研究によつて上記の理論を実証し度いと思つている。

総 括

高压ボイラーにおけるシリカスケール防止の方法として、今日実施されている各種磷酸塩による缶内処理について、その効果を理論的に証明した。特に所謂ヘキサメタ磷酸ソーダがトリメタ磷酸塩であることを述べ、その清缶剤としての効果に論及した。

本研究は昭和26年度富士製鉄株式会社室蘭製鉄所の依頼によつて開始されたものである。その遂行に当つては同所香春前所長を始め平田工務部長、大沼動力課長、加藤忠、菊地望氏等の御援助を受けたこと多大である。茲に記して厚く感謝の意を表するものである。又今回発表を許可されたことに対しても深く感謝の意を表する。(昭和29年6月15日受付)