

高压汽缶に於ける珪酸系缶石防止に関する研究(第2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1)

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 (2) : Reaction Mechanism of Phosphate Boiler Compounds on Silica Scales and their Appropriate Applications (1)
著者	加納 久雄, 佐藤 久次
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	1
号	5
ページ	667-677
発行年	1954-12-20
URL	http://hdl.handle.net/10258/3037

高圧汽缶に於ける珪酸系缶石防止 に関する研究 (第2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 1)

加納久雄 佐藤久次

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

Reaction Mechanism of Phosphate Boiler Compounds on Silica Scales and their Appropriate Applications I

Hisao Kano and Hisatsugu Sato

Abstract

In elucidating the role of phosphates as boiler compound, the authors found that phosphates, such as sodium triphosphate or sodium hexametaphosphate, kept silica as soluble matter in boiler water and not to be precipitated to form hard scale, and that calcium (probably also magnesium), on the other hand, was taken up by phosphates to precipitate as soft sludge. The authors also calculated the amount of phosphates necessary to add to the boiler water for the prevention of silica scales.

緒 論

罐石の問題に関して著しい貢献を行つた Splittgerber¹ が「給水中の溶存物質が或る場合に罐石となり或る場合に罐泥となるが、その条件に関して未だ確実な所はわからない」と述べているが、其の後諸氏の研究によつて次第に明らかにされつゝある。R. E. Hall² は罐水中に溶存する物質で、その溶解度の温度係数が正の物質は罐石とはならず、負なるものが罐石を生ずるとした。罐水中では CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaSiO_3 , MgSiO_3 等が飽和状態となつてゐる故、何等かの条件によつて過飽和状態が惹き起されれば其の物質は析出する。罐壁は罐水中よりも温度が高いので、溶解度の温度係数が負の物質は罐壁に於て過飽和となり罐石を生成する。温度係数が正の物質は缶内の比較的低温部分即ち缶水中に於て過飽和となつて析出するが

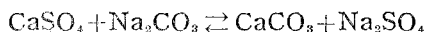
1 Splittgerber : Speisewasserpflge (VGB), S. 16 (1926)

2 R. E. Hall : Bulletin No. 24 Carnegie Institute of Technology (1927);

R. E. Hall 及び共同研究者 : Mining and Metallurgical Investigations Bulletin No. 24 (1927)

水中で析出したものは缶泥となる。又冷却面に缶水が触れるようなことがあれば、そこに温度係数の正なる物質の固い缶石を生成する。

W. Otte³は缶石生成に対する蒸気泡の重要性を指摘しているが同氏によると蒸気泡が缶壁に発生すると、泡の界面に於て過飽和状態が生じ溶解度の温度係数の負なる物質が缶壁上に環状の缶石を生ずる。缶壁上に缶石が出来る理由は鉄表面の吸着性と、鉄に対する缶石の附着性のためであろうと言っている。Partridge⁴は上記 Otte の説を実験的に確めた。同氏は溶解度の温度係数が負なる物質のみが缶石生成に与かるばかりでなく、温度係数の 0 に近い物質も亦蒸気泡の発生によつて過飽和となつて缶石を生ずるとしている。石膏は溶解度の温度係数が負なる代表的物質である。炭酸カルシウムの溶解度は甚だ小であり、殊にアルカリ度が高い場合は溶解度もその温度係数も 0 に近くなる。故に缶水中に Na_2CO_3 を相当量含有せしめる時は CaCO_3 として沈澱し硬質の缶石を生じない。



CaSO_4 系の缶石防止のために保持すべき CO_3^{--} の濃度は理論上次の如く誘導される。上記の平衡に対して質量作用の法則を適用すれば、

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] = L_{\text{CaSO}_4}$$

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = L_{\text{CaCO}_3}$$

が同時に成立しなければならぬ。 L_{CaSO_4} 及び L_{CaCO_3} は一定温度に於ては一定値であり、上の二式の $[\text{Ca}^{++}]$ は同一値である故

$$\frac{[\text{CO}_3^{--}]}{[\text{SO}_4^{--}]} = \frac{L_{\text{CaCO}_3}}{L_{\text{CaSO}_4}} = K_t$$

$$\therefore [\text{CO}_3^{--}] = K_t [\text{SO}_4^{--}]$$

この $[\text{CO}_3^{--}]$ の値よりも大なる $[\text{CO}_3^{--}]$ を保持すれば反応は右行する。従つて CaSO_4 の缶石生成を防ぎ CaCO_3 の缶泥を作ることを促進するために必要な条件は

$$[\text{CO}_3^{--}] > K_t [\text{SO}_4^{--}]$$

である。Hall は此の理論から 185°C のボイラーでは缶水中の $[\text{CO}_3^{--}]$ と $[\text{SO}_4^{--}]$ の関係を次の如く保つならば缶石生成を防止できるとした。

$$\text{CO}_3 \text{ p.p.m.} > 0.0888 \text{ SO}_4 \text{ p.p.m.}$$

$$\therefore \text{SO}_4/\text{CO}_3 < 11.3$$

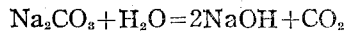
然るに Partridge は SO_4/CO_3 の比が Hall の得た値より遙に大でも差支えないことを実験的に証

3 W. Otte: Mitt. Verein Großkesserbesitzer, Nr. 17 (1928)

4 E. P. Partridge: Formation and Properties of Boiler Scale, Engineering Research Bulletin, No. 15 (1930)

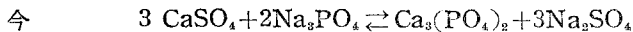
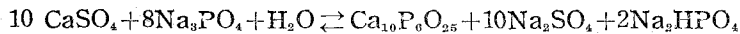
明し、上の185°Cの場合SO₄/CO₃<100なる時は缶石が生じないとした⁵。かゝる相異が如何なる理由によるかはC. E. Joos, R. E. Larson, F. G. Straub, F. G. Straub及びR. E. Larson等の研究によつて明らかとなつたが、それは要するにHallの用いたCaCO₃, CaSO₄等の溶解度の値に誤謬があつたこと、共存する他の塩類の影響を考慮に入れていなかったことに帰する。Straubは150~2,000lbs/□"に於ける実験から、

- (イ) CaCO₃の溶解度はNa₂CO₃又はNaOHが相当量存在する時は殆んど0に近い。
- (ロ) 30p. p. m. のNa₂CO₃が存在する時は1,000 lbs./□"に於てもCaSO₄が析出しない。
- (ハ) SO₄/CO₃の従来値は小に過ぎる。
- (ニ) 缶水中に於けるNa₂CO₃の分解反応

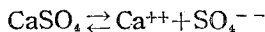


の起る程度は蒸気中のCO₂の分圧従つて給水中のCO₂含量によつて影響を受ける。汽缶圧力が高い程、又給水中のCO₂が少い程、上記反応に対するCO₂の影響は小となる。又Na₂CO₃の完全な分解は起り得ないとした。田崎氏⁶によると35kg/cm²の缶圧力の場合、Na₂CO₃の分解は最高80%であるという。

磷酸系清缶剤で最も早くから用いられたのは第三磷酸ソーダであるが、それはNa₂CO₃が高温高圧の場合CO₃²⁻のOH⁻への加水分解を起すので、不安定なNa₂CO₃の代りに安定なNa₃PO₄を用うべきことをHallが提唱したためである。磷酸イオンによる硫酸カルシウムの缶石防止に対しては、CaSO₄とNa₃PO₄とから生ずるCa₃(PO₄)₂の溶解度の温度係数が正であるためと考えられている。尙田崎氏⁷は高温高圧に於てCaSO₄溶液にNa₃PO₄を作用させた場合にはCa₃(PO₄)₂の分子式に相当するよりも多くCaを含むCa₁₀P₆O₂₅, Ca₄P₂O₉等の種々の沈澱を生ずることを述べている。



の平衡に就て考えると、CaSO₄及びCa₃(PO₄)₂の液底体が存在する場合は、



の平衡が同時に成立し、

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] = K_{\text{CaSO}_4} = K_1$$

5 E. P. Partridge: Trans. A. S. M. E. RP-54-10 (1932)

6 田崎正浩: 電気化学, 8, 62 (1940)

7 田崎正浩: 前出

及び

$$\begin{aligned}
 [\text{Ca}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{---}]^2 &= K_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = K_2 \\
 \therefore [\text{Ca}^{++}] &= \frac{K_1}{[\text{SO}_4^{--}]} = \left\{ \frac{K_2}{[\text{PO}_4^{---}]^2} \right\}^{\frac{1}{3}} \\
 \therefore [\text{PO}_4^{---}] &= \frac{K_2^{\frac{1}{2}}}{K_1^{\frac{2}{3}}} [\text{SO}_4^{--}]^{\frac{2}{3}} = k_p [\text{SO}_4^{--}]^{\frac{2}{3}}
 \end{aligned}$$

従つて缶石防止の為の条件は

$$[\text{PO}_4^{---}] > k_p [\text{SO}_4^{--}]^{\frac{2}{3}} \cdot D^{\frac{1}{2}}$$

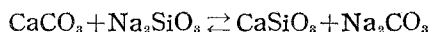
k_p は作業圧力によつて定まる恒数であり、缶水中の硫酸イオンと全硫酸塩濃度との間の関係を与える D なる因子が附加される。Hall は $p=11.2 \text{at.}$ に対し次の如き値を与えた。

$$k_p = 1.64 \times 10^{-4}$$

にして $\text{SO}_4 = 1000 \text{p. p. m.}$ の場合、 $D=0.65$, $[\text{PO}_4^{---}] > 4 \text{p. p. m.}$

$\text{SO}_4 = 2000 \text{p. p. m.}$ の場合、 $D=0.59$, $[\text{PO}_4^{---}] > 11 \text{p. p. m.}$

他方田崎氏⁸はソーダ灰による缶石防止に関する研究の結果から 30kg/cm^2 以下の缶圧力の場合にフェノールフタレンアルカリ度を 160 以上に保つ時は CO_3^{--} 及び OH^- の作用によつて CaSO_4 の缶石を生ぜず、溶液中に於ける Ca^{++} の濃度も甚だ小となるため CaCO_3 も缶石として附着し難く缶底沈澱物として沈降することを確認め、ソーダ灰も優に清缶剤として有効であると言つている。尙同氏は珪酸系缶石に就いて言及し、缶水中に珪酸塩が過剰に存在する場合は Ca とも結合し、熱伝導悪き缶石が生ずることを認めている。



而してソーダ灰による珪酸系缶石の防止についての同氏の研究によると、 CaSiO_3 に対して Na_2CO_3 が当量の場合は液中の SiO_2 が減少し、 Na_2CO_3 を過剰に存在せしめると SiO_2 は殆ど全部 Na_2SiO_3 として溶存する。依つて有害な珪酸系缶石防止のためにはアルカリ度を高くしてやらねばならず、 $\text{pH} 11.75$ 程度に保つ必要があるとしている。

著者等は 34kg/cm^2 程度の圧力の場合磷酸系清缶剤が珪酸質缶石の生成防止に対しどのような作用と効果を有するか、又汽缶の安全操業の為に缶水中に保持すべき清缶剤量は如何程かという点に関する基礎研究を行つた。

実 験 結 果

1. シリカ及びカルシウムに対する第三磷酸ソーダ及びヘキサメタ磷酸ソーダの作用

攪拌式外部加熱式のオートクレーブにより、第三磷酸ソーダ及びヘキサメタ磷酸ソーダの珪酸ソーダ及び石膏の混合水溶液に対する作用に関し実験を行つた結果、これから磷酸塩の適量の添加によりシリカの沈降を殆ど完全に防止すると共に、溶液中から Ca を略々完全に除き得ることが明らかとなつた。実験条件及び結果を第 1 表及び第 2 表に示した。加えた PO_4

8 田崎正浩：前出

(ヘキサメタ磷酸ソーダについては完全に加水分解して生ずべき PO_4 量に換算)を横軸にとり SiO_2 及びCaの溶液中残留率を縦軸にとつて示すと第1図及び第2図となる。第三磷酸ソーダは添加量が大となる程缶水のpH値が増すに反し、ヘキサメタ磷酸ソーダはpH値が減つてくるが何れも加水分解を起すためである。

次に同様にして SiO_2 量を上記の約2倍600p.p.m.としてヘキサメタ磷酸ソーダの添加量を変えて実験を行つた。この場合 SiO_2 、Caの外 SO_4 及び PO_4 の溶存量をも測定した。 SO_4 の定量は

第1表 第三磷酸ソーダによるシリカの析出防止とカルシウムの除去

実験 番号	SiO_2 (初) p.p.m.	Ca (初) p.p.m.	Na_3PO_4 添加量 PO_4 として p.p.m.	pH (初)	温度 °C	時間 hrs	SiO_2 (後) p.p.m.	Ca (後) p.p.m.	pH (後)	SiO_2 残留率 %	Ca 沈澱率 %
T 1	279	86.8	149	10.24	240	7	207	11.2	9.54	74.1	87.1
T 2	269	98.5	306	10.46	240	7	252	4.4	9.92	93.5	95.4
T 3	303	92.2	458	10.78	240	7	292	1.7	10.54	96.4	98.1
T 4	293	94.1	611	11.01	240	7	285	1.9	10.89	97.2	98.0

第2表 ヘキサメタ磷酸ソーダによるシリカの析出防止とカルシウムの除去

実験 番号	SiO_2 (初) p.p.m.	Ca (初) p.p.m.	$(NaPO_3)_6$ 添加量 PO_4 として p.p.m.	pH (初)	温度 °C	時間 hrs	SiO_2 (後) p.p.m.	Ca (後) p.p.m.	pH (後)	SiO_2 残留率 %	Ca 沈澱率 %
H 7	297	94.2	0	10.18	240	7	138	22.1	8.60	46.3	76.6
H 3	330	105.0	93	9.57	240	7	242	10.0	—	73.0	90.5
H 2	353	80.0	265	9.39	240	7	338	2.0	9.39	96.0	97.5
H 5	300	92.0	466	9.34	240	7	246	0.4	7.15	82.0	99.6
H 6	278	90.5	652	9.36	240	7	283	4.2	7.04	101.8	95.4

PO_4 及び SiO_2 が共存するので通常の $BaCl_2$ 、 K_2CrO_4 による容量法は適用できないので種々検討した結果、塩酸ベンチジン法が好適であることを知つた。

(イ) SO_4 130 p.p.m.

(ロ) SO_4 130 p.p.m. ; PO_4 500 p.p.m.

(ハ) SO_4 130 p.p.m. ; PO_4 500 p.p.m. ; SiO_2 600 p.p.m.

の三種の試料液につき予備的に SO_4 の分析を試み、生じた硫酸ベンチジンを遊離塩基とするに要する $NaOH$ (N/10)が同一滴定数を示したので該法は現在の目的に用いることがわかつた。又 PO_4 の定量はL. S. Stoloff⁹の方法を改変し下記の如き比色法を行つた。

即ち当面の場合溶液中にシリカが共存するので、これが比色分析の操作中 PO_4 と同様の挙動を行う故、予め PO_4 と分離しなければならない。通常の重量分析に於ける如く SiO_2 を沈澱として除いた汚液を100mlのメスフラスコに採る。濾紙は充分蒸留水で洗い、洗液も上記メスフラスコに入れ、最後に標線まで水を加えて100mlとする。濾液は塩酸酸性であるから、 PO_4 の比色

⁹ L. S. Stoloff: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 636 (1942)

分析に適当な pH とすため予め中和を行つておかねばならない。そのために上記 100ml のメスフラスコから一定量(20ml)をピペットでとり、メチルオレンジを指示薬として N/2 NaOH にて中和し、中和に必要な NaOH 数を知る。次に別に 20ml の液をメスフラスコからとり、中和に必要な N/2NaOH を加え、別の 100 ml メスフラスコに入れ標線まで蒸水を加える。これで PO_4 の比色試料液ができたので、次の如くモリブデンブルーを発色して比色した。

標準液は $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を蒸溜水に溶解し、その濃度を重量法で定め PO_4 として 21.38p. p. m. に稀釈したものをを用いた。

発色用試薬は次の如く製したものを使用した。

モリブデン酸アンモニウム試薬

5g のモリブデン酸アンモニウムを 1 N- H_2SO_4 100ml に溶解する。

ヒドロキノン試薬

0.5g のヒドロキノンを 100ml の蒸溜水に溶解し、1 滴の濃硫酸で微酸性とする。

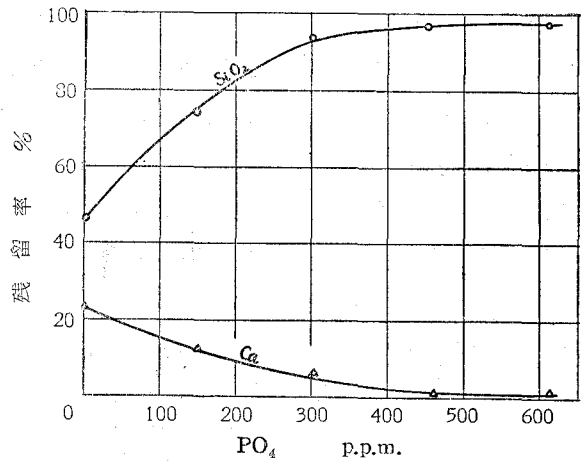
亜硫酸ソーダ試薬

20% 水溶液

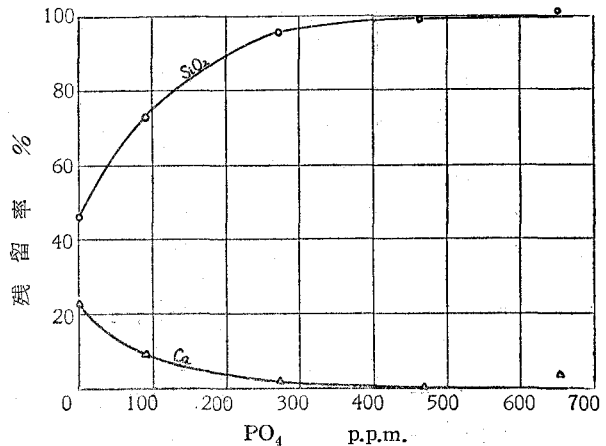
標準液及び試料液共に 15ml をとり、次の順序で試薬を加える。各試薬添加の間隔は 15 分間とした。

(1) モリブデン酸アンモニウム試薬 2ml, (2) ヒドロキノン試薬 2ml, (3) 亜硫酸ソーダ試薬 3ml。

SiO_2 633 p. p. m., Ca 102p. p. m. の液に対しヘキサメタリン酸ソーダの添加量が種々なる場



第 1 図 Na_3PO_4 による SiO_2 の析出防止と Ca の除去



第 2 図 $(\text{NaPO}_3)_6$ による SiO_2 の析出防止と Ca の除去

合について、 240°C 、 $34\text{kg}/\text{cm}^2$ で6hrs. 加熱攪拌後、液中に溶存する SiO_2 、 Ca 、 SO_4 及び PO_4 を分析し第3図の結果を得た。このモデル的実験では、ヘキサメタ磷酸ソーダの添加量 200 p. p. m. 附近が SiO_2 の析出防止のための適正量と考えられるので、これから給水に対して加えるべき清缶剤の量を算出しよう。

原水中の SiO_2 濃度を20p. p. m. とすると、本実験に用いた SiO_2 633p. p. m. の水は原水が1/31.7に濃縮されたことになり、原水に対するヘキサメタ磷酸ソーダの添加量は

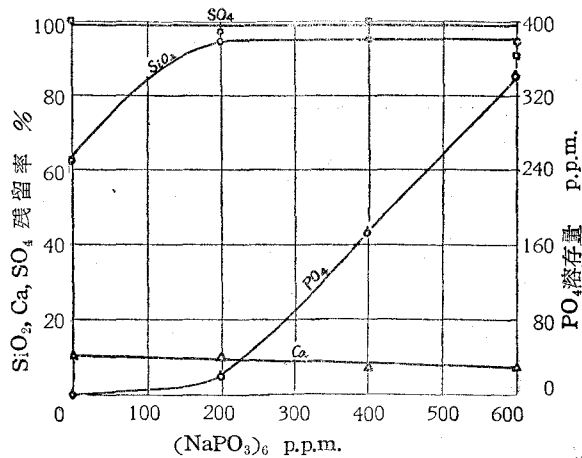
$$200 \times 1/31.7 = 6.31 \text{ p. p. m.}$$

従つて原水1tに対する添加量は6.31g/tとなる。

これを PO_4 に換算すると5.88g/tとなる。

2. 工業用水による試験

これまで行つた実験は人工的に CaSO_4 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$ 等を蒸溜水に溶解した試水に対する第三磷酸ソーダ及びヘキサメタ磷酸ソーダの作用に就いてであつて、実際の工業用水の如く水中成分の多種の場合は如何であろうか。実験室的には特に製作しない限り高圧ボイラーの作業条件を実現して実際操業に近い状態で試験を行うことは困難である。依つていくらかでも上の要求を満すために次の如き実験を試みた。



第3図 溶存 PO_4 と SiO_2 、 Ca 及び SO_4 残留率の関係

水は本学実験室に配水されている水道水を直径4cm、長さ60cmのゼオライト層を通して軟化し、これを真空蒸発器を用いて約 50°C で減圧濃縮を行い、約 $1/10$ 量まで濃縮した後オートクレーブに仕込み、清缶剤溶液の適当量を添加し、 240°C 、 $34\text{kg}/\text{cm}^2$ に加熱攪拌しつゝ、6hrsを要して水を徐々に蒸発せしめ、オートクレーブ中に残留する液に対して SiO_2 が約600p.p.m.となる如く計算量の水を蒸発させた。然る後取出して SiO_2 、 Ca 、 SO_4 、 PO_4 、 Cl 、アルカリ度の測定を行つた。結果を第3表、第4表、第4図及び第5図に示す。これらの実験は試水採取時の違いによる水中成分の変化、濃縮度の変動等、実験に対する同一条件の維持が必ずしも満されなかつたけれども、一面現場作業中かゝる程度の変動が生じうと思われるのでこれを許容して、得られた結果から清缶剤の適正添加量を求めてみよう。尙原水濃縮度約30に於て実験を行つた理由は、或る製鉄工場の復水式ボイラーに於ける水の物質収支から、缶水が軟化給水の $1/30$ に濃縮されている実例を採用したのである。第4図に示したヘキサメタ磷酸ソーダの場合

第3表 工業用水に対するヘキサメタ磷酸ソーダの作用

実験 番号	軟 水 濃縮度	仕 込 水 濃縮度 cc	仕 込 水							オートクレーブ 残 水 量 cc	残留水に対する (NaPO ₃) ₆ 濃度 PO ₄ として p.p.m.
			SiO ₂ p.p.m.	Ca p.p.m.	SO ₄ p.p.m.	Cl p.p.m.	PO ₄ p.p.m.	フェノール フタレンア ルカリ度※	メチルオレ ンジアル カリ度※※		
P1	12.66	800	286	20.7	—	—	—	—	—	325	105
P2	11.95	800	241	14.5	—	93.3	—	—	—	325	274
P3	12.20	800	223	7.4	92.8	715.0	—	—	—	278	0
P4	12.20	700	223	7.4	92.8	715.0	—	—	—	246	199
P6	12.30	800	285	25.2	28.9	123.2	13.8	5.33	16.70	405	562

全濃縮度	残 留 水							SiO ₂ 残留率 %
	SiO ₂ p.p.m.	Ca p.p.m.	SO ₄ p.p.m.	Cl p.p.m.	PO ₄ p.p.m.	フェノール フタレン アルカリ度 ※	メチルオレ ンジアル カリ度 ※※	
31.2	526	8.3	145	286.0	89.0	10.32	13.08	74.6
29.4	549	12.4	92	190.5	172.0	7.05	13.85	92.5
35.1	486	11.2	172	2000.0	40.6	10.17	14.33	75.9
34.7	562	6.6	182.2	—	187.4	—	—	88.6
24.3	447	4.6	57	242.0	367.9	7.48	14.95	79.4

※ フェノールフタレンを指示薬とし、試水100ccを中和するに要するN/10-H₂SO₄の滴定数

※※ メチルオレンジを指示薬とし、試水100ccを中和するに要するN/10-H₂SO₄の滴定数

第4表 工業用水に対する第三磷酸ソーダの作用

実験 番号	軟 水 濃縮度	仕 込 水 濃縮度 cc	仕 込 水							オートクレーブ 残 水 量 cc	残留水に対する Na ₃ PO ₄ 濃度 PO ₄ として p.p.m.
			SiO ₂ p.p.m.	Ca p.p.m.	SO ₄ p.p.m.	Cl p.p.m.	PO ₄ p.p.m.	フェノール フタレンア ルカリ度	メチルオレ ンジアル カリ度		
C1	12.9	800	233	25.2	101.0	92.3	31.2	3.28	3.64	287	112
C2	12.9	750	233	25.2	101.0	92.3	31.2	3.28	3.64	267	218
C3	12.9	750	233	25.2	101.0	92.3	31.2	3.28	3.64	210	70
C4	12.9	750	233	25.2	101.0	92.3	31.2	3.28	3.64	325	269
C5(P3)	12.2	800	223	7.4	92.8	715.0	—	—	—	278	0

全濃縮度	残 留 水					水		SiO ₂ 残留率 %
	SiO ₂ p.p.m.	Ca p.p.m.	SO ₄ p.p.m.	Cl p.p.m.	PO ₄ p.p.m.	フェノールフタレ ンアルカリ度	メチルオレンジ アルカリ度	
33.7	625	2.5	135	185	74.1	8.87	12.60	96.3
36.2	513	10.7	70	259	119.8	8.72	14.61	82.6
46.1	684	4.6	114	275	117.0	13.60	18.00	86.6
29.8	521	9.9	59.6	212	262.0	15.60	16.39	97.0
35.1	486	11.2	172	2000	40.6	10.17	14.33	75.9

シリカ残留率92.5%の点をとると、全濃縮度29.4の水に対してヘキサメタ磷酸ソーダをPO₄として274p.p.m.の濃度となる如く添加しており、且つ濃縮度(平均)は30.9であるから、原軟化水1tに対して添加すべきヘキサメタ磷酸ソーダの量を算出すると次の如くなる。

$$PO_4 = \frac{0.274}{30.9} = 8.86g$$

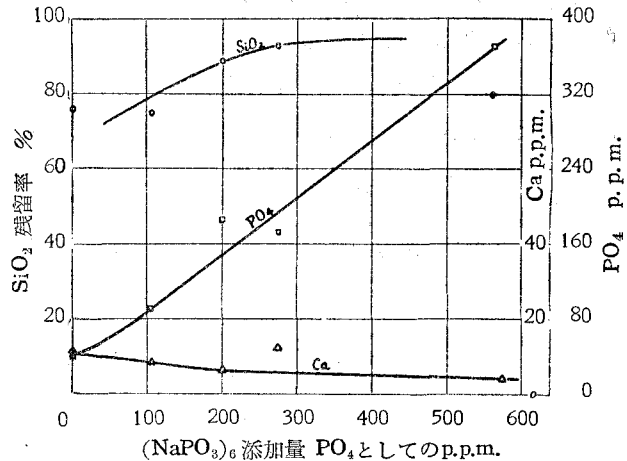
1tの軟化給水に対してのPO₄添加量は8.86g/tとなり、これはヘキサメタ磷酸ソーダの9.5g/tに相当する。

又、第三磷酸ソーダ添加の場合、シリカ残留率が92.5%の点で、PO₄は略々275p.p.m.であるから濃縮度(平均)36.2として1tの軟化給水に対して添加すべきPO₄の量を求めると7.59gとなり、これはNa₃PO₄の13.1gに当る。

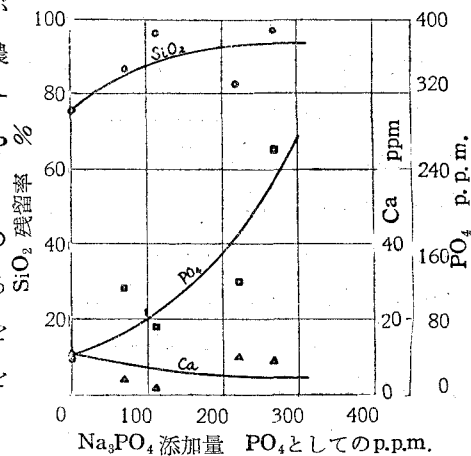
第3図のCa約100p.p.m., SiO₂約600p.p.m.の場合に於けるヘキサメタ磷酸ソーダ添加量に関する実験及び本節の工業用水に対する実験から、軟化を充分に行つた水に対しては、PO₄として8~9g/tを用いれば充分と考えられる。

3. ヘキサメタ磷酸ソーダの罐石溶解作用

ヘキサメタ磷酸ソーダは種々特異な表面活性的性質を有するので一旦汽缶内で生成した缶



第4図 工業用水に対する(NaPO₃)₆の作用



第5図 工業用水に対するNa₃PO₄の作用

石に対しても何等かの作用をするものと予想できる。

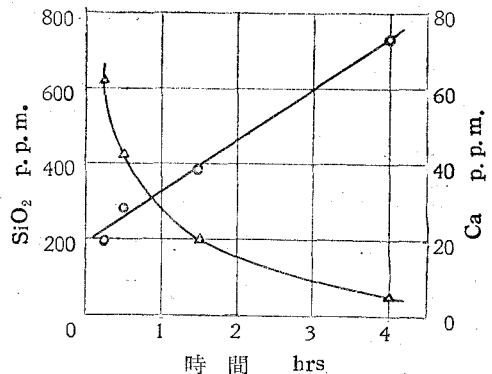
粉碎乾燥した 10g の缶石をコルベンにとり、蒸留水 200cc を加え湯浴上加熱攪拌し、温度 92~95°C に達した時一定量のヘキサメタ磷酸ソーダ溶液（濃度 5g/l の溶液 50cc）を注入し、4hrs 加熱攪拌後、沾過して透明濾液について SiO_2 及び Ca を分析した。予めヘキサメタ磷酸ソーダを添加せずに蒸留水 250cc のみにて 4hrs 加熱を行つた白試験は、水も亦缶石を溶解して SiO_2 及び Ca を溶出することを示したが、ヘキサメタ磷酸ソーダ添加の場合と著しい差異があり、後者では加熱時間の増加と共に SiO_2 溶出量が増加し、 Ca は初期に著しく溶出するが（ヘキサメタ磷酸とカルシウムとの錯塩を形成すると考えられる）加熱時間の経過と共に加水分解を受けて正磷酸塩として沈澱するため、溶存カルシウム量は減少した。実験結果を第 5 表及び第 6 図に示す。向使用した缶石の化学分析結果は次の通りである。

成分	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	P_2O_5	SO_3	MgO	灼熱減量
重量百分率	33.4	16.2	7.73	33.4	3.4	1.17	0.46	4.30

第 5 表 ヘキサメタ磷酸ソーダの缶石溶解作用

実験番号	スケール	水 cc	ヘキサメタ磷酸 ソーダ (5g/l 溶液) cc	加熱時間 hr	SiO_2	Ca
	g				p. p. m.	p. p. m.
S 1	10	250	0	4	67.2	12.4
S 2	10	200	50	4	735	5.4
S 3	10	200	50	1/2	287	42.4
S 4	10	200	50	1.1/2	386	20.2
S 5	10	200	50	1/4	195	62.0

本実験では珪酸及びカルシウムのみに着目してヘキサメタ磷酸ソーダの缶石溶解作用を認めたのであるが液全体はコロイド状分散物質を多く含み、5000 r.p.m. の遠心機では容易にこれを分離することができなかつた。ヘキサメタ磷酸ソーダの顕著な作用と認められ清缶剤としての作用機構に対する一つの手がかりと思考されるが、詳細は今後の研究に俟たねばならない。



第 6 図 $(\text{NaPO}_3)_6$ による缶石の溶解

要 約

圧力34kg/cm²の汽缶に於ける珪酸系缶石防止に関する基礎研究として、珪酸及び石膏を含む試料水に対する磷酸系清缶剤の作用を検討し、磷酸系清缶剤はカルシウムを磷酸塩として沈澱させることにより悪質の缶石とはせずに缶泥として沈降させること、珪酸を沈澱物又は缶石として析出させず缶水中に溶存せしめる作用をもつこと、及びSiO₂約600p.p.m., SO₄約240p.p.m.の場合(Na₂O、 x SiO₂及びCaSO₄以外の物質を溶存せず)、PO₄を約22p.p.m.に保てば珪酸質の缶石を生成しないことを明らかにした。実際の工業用水に於ては諸種の溶解物質を含むので、SiO₂500~600p.p.m.の場合でも保持すべきPO₄は90~170p.p.m.となり、これから給水に対して加えるべき清缶剤量を決定することができる。

又ヘキサメタ磷酸ソーダによる缶石溶解作用から、Caに対する親和性とSiO₂を溶存させる著しい特性が清缶機構の裏付けとなることを推論した。

本研究は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、同所前所長香春常務、平田工務部長、大沼動力課長、加藤忠氏及び菊地望君等の多大の御援助を受けた。又本研究の費用も同社の負担によるものであり、今回発表を許可せられたことに対しても上記の方々と共に、同社の御厚意に厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和29年6月17日受付)