



高压汽罐に於ける珪酸系罐石防止に関する研究(第1報) : 珪酸の分析法について

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 加納, 久雄, 佐藤, 久次 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3036

高压汽罐に於ける珪酸系罐石防止 に関する研究 (第1報)

珪酸の分析法について

加納久雄 佐藤久次

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

Determination of Silica.

Hisao Kano and Hisatsugu Sato

Abstract

In studying on silica scales and phosphate boiler compounds, it was necessary for the authors to establish the analytical methods of silica not only in ionic or colloidal state, but often in the presence of phosphates.

緒 言

中圧乃至高压汽罐に於て給水中の珪酸が罐石及びタービンブレードの沈着物として甚だ有害な作用を及ぼすことは周知の事実である。著者等は現在広く使用せられている磷酸系清罐剤の作用機構及びその適正使用量に就いて研究を行つたが、その一環として実施した珪酸の分析法に就いて報告する。

実 験 結 果

I 珪酸の比色分析に於ける予備的事項

珪酸の重量分析は時間を要し、且つボイラー給水の場合の如き低濃度の珪酸に対しては甚だ厄介であるので、比色的に定量する方法が一般に行われてゐる。これは pH 1~2 でモリブデン酸アンモニウムによつて生ずる珪モリブデン酸の黄色を、標準液と比較するものであるが、発色を起すのは分子状又はイオン状の珪酸であり、コロイド状珪酸については、この発色の起らないことが報ぜられている¹。これは著者等の実験でも確かめられた。従つてコロイド状珪酸を比色定量することが重要な問題となる。又清罐剤として磷酸化合物を用いている罐水の場合には、比色に対して妨害作用をするので、その除去が同様に問題となる。

1 M. Level: Chaleur et ind., 27, 195 (1946) ; 岡本, 大蔵, 電気化学協会北海道地方大会 (1950)

(1) 標準液

珪酸の比色標準液としては、濃度既知の新しい珪酸ソーダ溶液を発色したものが最も良いが代用標準液として次の如きものが提唱されている。

i) Winkler²はクロム酸カリの使用を提唱した。その0.530g/100mlの溶液1mlが、1mgのSiO₂に相当する。

ii) Dienert及びWandenbulcke³はピクリン酸を用い、36.9mg/lの溶液が50p.p.m.のSiO₂に相当するといっている。

iii) King及びLucas⁴はDienertと同じくピクリン酸を用いたが、充分精製乾燥したものを使用した結果、25.6mg/lの溶液が50p.p.m.のSiO₂に相当することを見出した。

iv) A. P. H. A.⁵によるとWinkler²と同じく、クロム酸カリを用いているが、方法を若干異にする。

v) Swank及びMellon⁶は緩衝したクロム酸カリ溶液を推奨している。クロム酸カリの0.630g/100ml溶液1mlを、25mlの1%硼砂溶液と蒸留水により55mlとした液は、20p.p.m.のSiO₂に相当する。

著者等はピクリン酸及び緩衝クロム酸カリ液を、濃度既知の珪酸ソーダ溶液を発色して生じた珪モリブデン酸と、Duboscq型比色計で比色し何れも大差のないことを認めた。

(2) 珪酸の重量分析

前述の如く比色標準液の調製法として種々の提案があるが、何れを用いるとしても濃度既知の珪モリブデン酸と比較して、相応する濃度を正確に定めなければならない。珪酸の重量分析は常法の如く行つた。即ち市販珪酸ソーダを水に溶解した液5mlを白金皿にとり、1:1HCl 2.5mlを加えて湯煎上に蒸発乾涸する。塩酸ガスの発生止み、内容物が無色となつてから、更に1時間加熱した後濃塩酸5mlで固形物を湿し、水100mlを加えて加熱し、可溶性分を完全に溶解して濾過する。濾紙上の沈澱は充分洗滌し、濾液及び洗液を湯煎上で再び蒸発乾涸する。前と同様1時間加熱した後、濃塩酸2mlで固形物を湿し、水約25mlを加えて可溶性分を溶解し濾過する。上記両回の操作で得られるシリカの量を知るために、沈澱は別々に灼熱しその重量をP₁及びP₂とする。通常の如く弗化水素酸にて純シリカのみを蒸発させ、残渣を灼熱後秤量してP₁及びP₂との差(夫々P₁'及びP₂')を以て純シリカの量とした。第1表に示した結果から、HClとの蒸発乾涸は二回行えば充分であることがわかる。次に濾液中に逃れ去るシリカであるが、通常の如くア

2 L. W. Winkler, Z. anorg. Chem., 108, 248 (1909)

3 Dienert, Wandenbulcke, Compt. rend., 176, 1478 (1923); Bull. soc. chim., 33, 1131 (1923)

4 King, Lucas, J. A. C. S., 50, 2395 (1928)

5 A. P. H. A., Standard Methods for the Examination of Water and Sewage, 7th ed., New, York, (1933)

6 Swank, Mellon, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 348 (1934)

ンモニア水によつて金属水酸化物の沈澱を作り、灼熱して酸化物として秤量し0.0019gであつた。アンモニア水による沈澱の色等により、明らかに鉄が主成分なることが認められたが、仮に全部がシリカとしても1.01% (全SiO₂に対して) にすぎぬ故、以下珪酸ソーダ液中のSiO₂の重量分析に於ては、HClとの蒸発を二度行つて得られる粗シリカ中、HFによつて蒸発するものを以て全珪酸量とした。

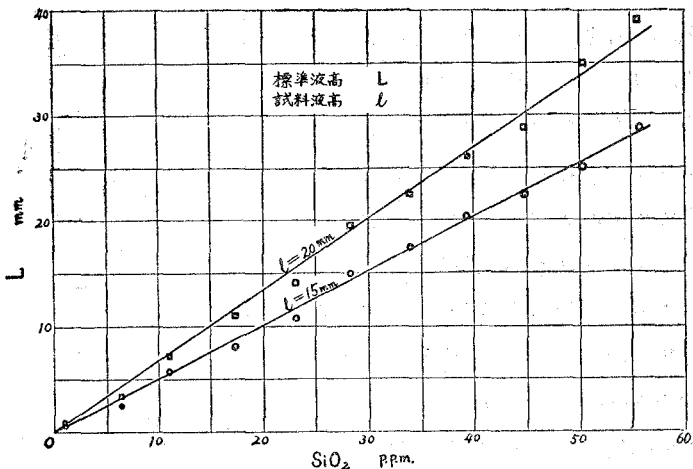
第 1 表 珪酸ソーダ溶液 (比色標準液) 中のSiO₂の定量

粗 シ リ カ		純 シ リ カ		純SiO ₂ 含量 (P ₁ ' + P ₂ ')	$\frac{P_1'}{P_1' + P_2'}$	$\frac{P_2'}{P_1' + P_2'}$
P ₁	P ₂	P ₁ '	P ₂ '			
0.1826g	0.0058g	0.1790g	0.0034g	0.184g	98.12%	1.88%
0.1787	0.0019	0.1783	0.0025	0.1808	98.60	1.40

II クロム酸カリ及びピクリン酸との比色

上記の如く重量分析によりSiO₂含量を定めた珪酸ソーダ溶液をクロム酸カリ及びピクリン酸溶液と比色した。珪酸ソーダ溶液はSiO₂181.6mg/5cc(上記第1表の平均値)の濃度のもの5mlを蒸留水で250mlに稀釈し、その40mlを更に500mlに稀釈したものを所望の濃度まで更に稀釈して用いた。発色は試料50mlに10%モリブデン酸アンモニウム2ml及び1:1 HCl 1mlを加えて、珪モリブデン酸を生成させ30分後比色を行つた。ピクリン酸溶液はピクリン酸0.1902gを水に溶かして100mlとなし、その5mlに更に水を加えて500mlとしたものを用いた。クロム酸カリ溶液は0.630g/100ml 溶液1mlに1% 硼砂溶液25ml及び蒸留水29mlを加えたものを使用した。

ピクリン酸と珪モリブデン酸との比色の結果を第1図に、緩衝クロム酸カリと珪モリブデン酸とのそれを第2図に示した。実験に用いた範囲の珪酸濃度(0~60 p.p.m.)では、何れの場合もBeer's Lawが成立する
又、上記の如く作製した代用標準液の、相当する珪酸濃度は、夫々の図により



第 1 図 珪モリブデン酸—ピクリン酸の比色

ピクリン酸液が29.20p.p.m.
 クロム酸カリ液が25.55p.p.m.
 p.m.なることを知る。

Ⅲ モリブデンブルーとしての比色

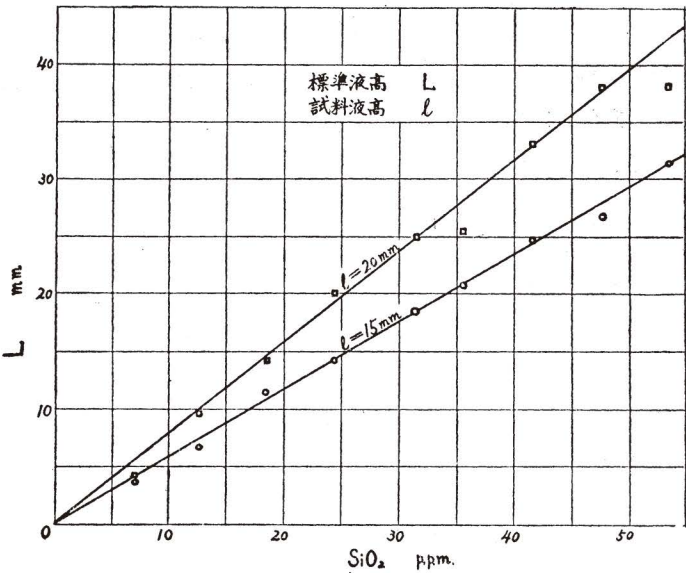
珪モリブデン酸による比色は珪酸の低濃度の場合観察し難く、殊に Duboscq 型に於ては誤差が大きくなるので、より鋭敏な呈色をなすモリブデンブルーとして比色する方が好ましい。著者等はSiO₂として14.53

p.p.m.を含む液を、種々の濃度に稀釈したもの(0~14.53p.p.m.)を試料として、モリブデンブルーによる比色を検討した。

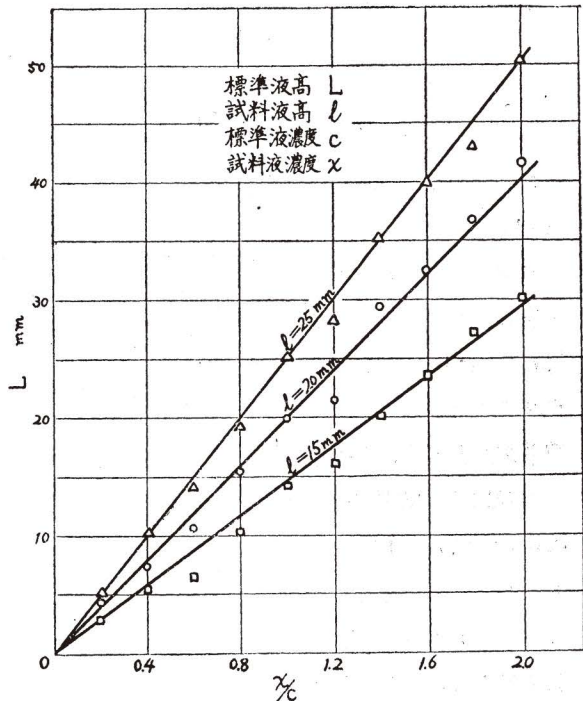
発色の方法は試料50mlに10%モリブデン酸アンモニウム液 10ml 及び 2.5% HCl 5ml を加えて珪モリブデン酸を生ぜしめ、30分後14.5% Na₂SO₃溶液10mlを加えて還元し、30分後モリブデブルーの青色を比色する。第3図に種々の濃度のものを比色した結果を示した。これも Bee's Law に従うことがわかる。

Ⅳ コロイド状珪酸

コロイド状珪酸が珪モリブデン酸を生じないことが、著者等の行つた次の実験によつて明らかである。実験に供したコロイド状珪酸は、比重1.16の珪酸ソーダ溶液を濃塩酸



第2図 珪モリブデン酸—緩衝クロム酸の比色



第3図 モリブデンブルーの比色

25ccに水 100~150ccを加えたものゝ中に滴下して製し、SiO₂ 含量は重量分析により定めた。即ち試料20ml中にSiO₂ 0.3942g, 即ち 1971p. p. m. のコロイド溶液である。この溶液5mlを蒸留水で500mlに稀釈し、その30mlを更に250mlに稀釈せるもの50mlを試料とし、既述の方法によりモリブデンブルーを生ぜしめた。標準液は珪酸ソーダ溶液 (SiO₂ 2.905 p. p. m.) を用いた。比色の結果試料中発色する珪酸は 1.44p. p. m. にして、原コロイド液に於いて発色する珪酸量を算出すると、

$$\frac{1.44 \times 250 \times 500}{30 \times 5} = 1200 \text{ p. p. m.}$$

故に発色して比色される珪酸の割合は

$$\frac{1200}{19711} \times 100 = 6.08\%$$

かくの如くコロイド状珪酸は、そのまゝでは比色分析を行うことが出来ないもので、これを比色し得る状態とするため、NaHCO₃ の適量と加熱する方法が最も適当であり、精度も亦よいと思われる。即ち試料50mlを白金皿にとり、NaHCO₃ を加えて湯煎上で加熱する。冷後HClにてアルカリを中和し、水を加えて全容を100mlとする。その50mlをとり珪モリブデン酸を発色させて標準液と比色した。結果を第2表に示す。

上の実験により NaHCO₃ 法は極めて簡単な操作と、短時間でよく目的を達し得ることがわかつた。

V 磷酸イオンの共存する場合の珪酸の比色定量

磷酸イオンは珪酸と同様にモリブデン酸アンモニウムと反応して、磷モリブデン酸を生成して黄色を呈し、このものは還元されるとモリブデンブルーの発色をする。

第2表 NaHCO₃ 処理をせるコロイド状シリカの発色重量分析値 23.65 p. p. m.

NaHCO ₃ 添加量 g	加熱時間 分	比色値 p. p. m.
0.4	60	24.40
0.4	30	24.22
0.2	90	24.10
0.2	30	22.70
0.2	18	22.60
0.2	5	24.20

従つて珪酸の比色定量を行おうとするに当つては、磷酸イオンの妨害を除去しなければならない。その方法として今迄諸氏によつて提案されているものは三つに大別することが出来る。その第一は比色定量に先立つて磷酸根を不溶性磷酸塩として沈澱除去するもので⁷、沈澱剤としてマグネシヤ混液、CaCl₂-CaCO₃、CaCl₂-NH₄OH、CaCl₂-Na₂B₄O₇-NaOH等が用いられる。これらの沈澱法は操作に要する時間が長いという欠点がある。第二は磷モリブデン酸と珪

7 E. J. King, Biochem. J., 80, 25 (1928); L. A. Thayer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 2, 276 (1930); King, Stantial, Biochem. J., 27, 990 (1933); M. C. Schwartz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 6, 364 (1934)

モリブデン酸の還元の際 pH の調整によつて珪モリブデン酸のみを還元する方法である⁸。第三は磷モリブデン酸の複塩を、種々の酸又はそれらの塩によつて破壊する方法であつて、蓚酸その他が使用される⁹。

著者等は蓚酸による磷酸イオンの妨害除去に関する従来の方法を検討し、Duboscq型比色計を使用する場合には不適当なることを認めた。

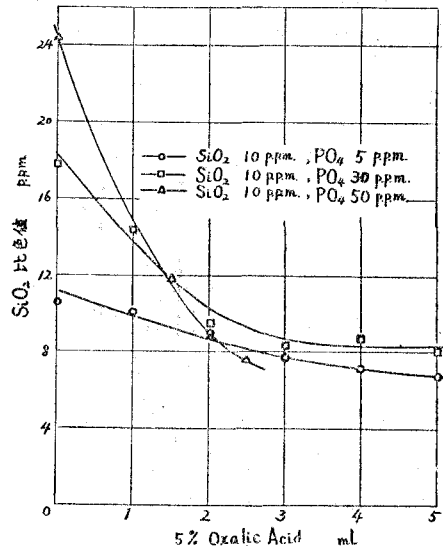
即ち SiO₂ 10 p.p.m. PO₄ 5 p.p.m.

SiO₂ 10 p.p.m. PO₄ 30 p.p.m.

SiO₂ 10 p.p.m. PO₄ 50 p.p.m.

の三種の試料に蓚酸(5%水溶液)の添加量を種々変えて加え比色した結果、第4図に示す結果を得た。

そこで著者等はM. C. Schwartz¹⁰の方法によつて磷モリブデン酸を蓚酸で破壊した後、珪モリブデン酸をImhoffの還元剤(Na₂SO₃-NaHSO₃-アミノナフトールスルホン酸)でモリブデンブルーの発色を行えば、磷酸根の妨害の除去を行うと同時に、高い感度で珪酸を比色定量し得ることを知つた。



第4図 PO₄共存に於けるSiO₂の比色 (蓚酸法によるPO₄の妨害除去)

第3表 磷酸が共存する場合の珪酸の比色分析

SiO ₂ p.p.m.	PO ₄ p.p.m.	SiO ₂ 比色値 p.p.m.	SiO ₂ p.p.m.	PO ₄ p.p.m.	SiO ₂ 比色値 p.p.m.
10	5	10.06	20	10	20.22
10	10	10.15	20	20	20.36
10	20	9.98	20	30	20.22
10	30	10.28	20	40	19.92
10	40	10.28			

試薬：

モリブデン酸アンモニウム溶液 (10g/100ml H₂O)

HCl (1 : 1)

⁸ H. L. Kahler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13, 536 (1941)

⁹ P. Krumholz, Z. anorg. allgem. Chem., 212, 91 (1933); A. Rosenheim, Z. anorg. Chem., 4, 352 (1893); A. Rosenheim, A. Bertheim, Ibid., 34, 427 (1903); Ernst Tschopp, Emilio Tschopp, Hel. Chim. Acta., 15, 793 (1932); R. F. Weinland, K. Zimmermann, Z. anorg. Chem., 108, 248 (1909)

¹⁰ M. C. Schwartz, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 893 (1942)

蓚酸 (5g/100ml H₂O)

還元剤 NaHSO₃ 30g, Na₂SO₃ 1gを水200ml に溶解し 0.5gの 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸を溶解したもの。

操作法は試水50mlに1mlのHCl及び2mlのモリブデン酸アンモニウム溶液を加え、15分後に3mlの蓚酸を、次いで5分後2mlの還元剤を加え10分後に比色する。

SiO₂及びPO₄の既知濃度の、種々の試水に就いての実験の結果を第3表に示したが、極めて満足すべき結果を得た。

総 括

以上の結果を総括すると、

- (1) 所謂イオン状珪酸又は分子状珪酸を、珪モリブデン酸として比色分析を行うに当り、標準液として硼酸ソーダ緩衝クロム酸カリ液及びピクリン酸液は、珪酸濃度 0~60 p. p. m. に於てBeer's Lawが成立し比色を行い得る。
- (2) コロイド状珪酸はNaHCO₃を加えて煮沸することによりイオン化し、珪モリブデン酸又はモリブデンブルーとして比色定量できる。鉱物質珪酸塩の懸濁性コロイドについては研究の対象としなかつたので別に検討を要すると思われる。
- (3) 磷酸イオンの共存は珪酸の比色分析の妨害となるが、蓚酸添加後著者等の方法でモリブデンブルーとして比色すれば、その影響を除去して正確な比色値が得られる。

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)