

ASD-1 形 日 立 シ リ カ 分 析 計

Type ASD-1 Hitachi Silica Analyzer

桜井 恒 文*
Tsunebumi Sakurai

黒羽 逸 平*
Ippei Kuroha

谷 島 喜 之*
Nobuyuki Yajima

内 容 梗 概

火力発電所の大容量化に伴い、給水処理技術と水質監視装置の重要性が一般に認識されてきた。特にシリカは除去困難な付着物を作ったり、缶石の堆積あるいは缶石を生ずる原因となるため、その挙動については常時監視することが必要である。

このようなすう勢から給水および缶水中のシリカ濃度を自動的に連続測定して監視するシリカ分析計を完成した。その原理は次のとおりである。すなわち被検水の一定量を採取し、酸性モリブデン酸アンモニウム溶液を加えてケイモリブデン酸を生成させ、共存イオンの発色を抑制するためシュウ酸または酒石酸溶液を加えたのち、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸を加えて還元しモリブデン青を生成させる。この青色液の吸光度を測定し電子管式記録計で連続記録する装置である。

1. 緒 言

ボイラの高温、高圧化に伴い、給水処理技術も著しい進歩を示してきたが、なおボイラの事故障害の原因が給水、缶水の不良に起因することが多い。これは戦後、技術の導入そのほかによってボイラが急速に進歩したにもかかわらず、給水処理技術の重要性が一般に認識されていなかったことに起因するが、最近ボイラの給水および缶水の JIS 原案委員会において、試験法と制限値が決められ再認識されてきた。

わが国の水は硬度、溶解固形分は比較的低いが、シリカはむしろ高い場合が多い。缶水のシリカ含有量が多いと硬い缶石を作りやすく、また高圧ボイラでは Selective silica carry over の問題がある。蒸気に対するシリカの溶解度は圧力ならびに温度とともに増加する。ボイラからの発生蒸気中のシリカの量は、主としてその蒸気の圧力、温度ならびに缶水のシリカ濃度に支配されるが、缶水の pH および溶解固形分の種類、濃度にも若干の影響を受ける。また缶水のアルカリ化をカ性ソーダでなく、アンモニア、モリフォリン、ヒドラジンで行うことによって促進される。蒸気に溶解したシリカはタービンに運ばれ、蒸気の圧力、温度の減少とともにその溶解度を減じ、タービン翼、ロータ、ケーシングなどに付着する。タービン翼に付着析出したシリカはタービンの効率を低めるから除去しなければならないが、低圧部に析出したものは不溶性であり、除去することはなかなか困難である。

この現象を防止するには蒸気中のシリカの濃度を低める必要があり、それには缶水のシリカ濃度を低めなければならない。したがって蒸気中に溶解してくるシリカの量を実質的にタービンに支障をきたさない量におさえることを目的として制限値を制定する必要がある。このた

め今般 JIS 原案が決まったが、この制限値以内になるよう常にシリカ濃度を測定して汽機の運転管理を行うことがボイラ使用の常識となった。

また缶外処理として原水処理の今後の傾向は次のようになると思われる。

大形旧式ボイラには蒸化器を主用

大形新式ボイラには純水装置を主用

純水装置（イオン交換樹脂）使用の場合には全塩脱塩水中のシリカが制限値をこえた場合にはただちに再生、洗浄を実施せねばならない。このためイオン交換樹脂の交換能力を常時監視して、汽機給水を確保することが必要である。

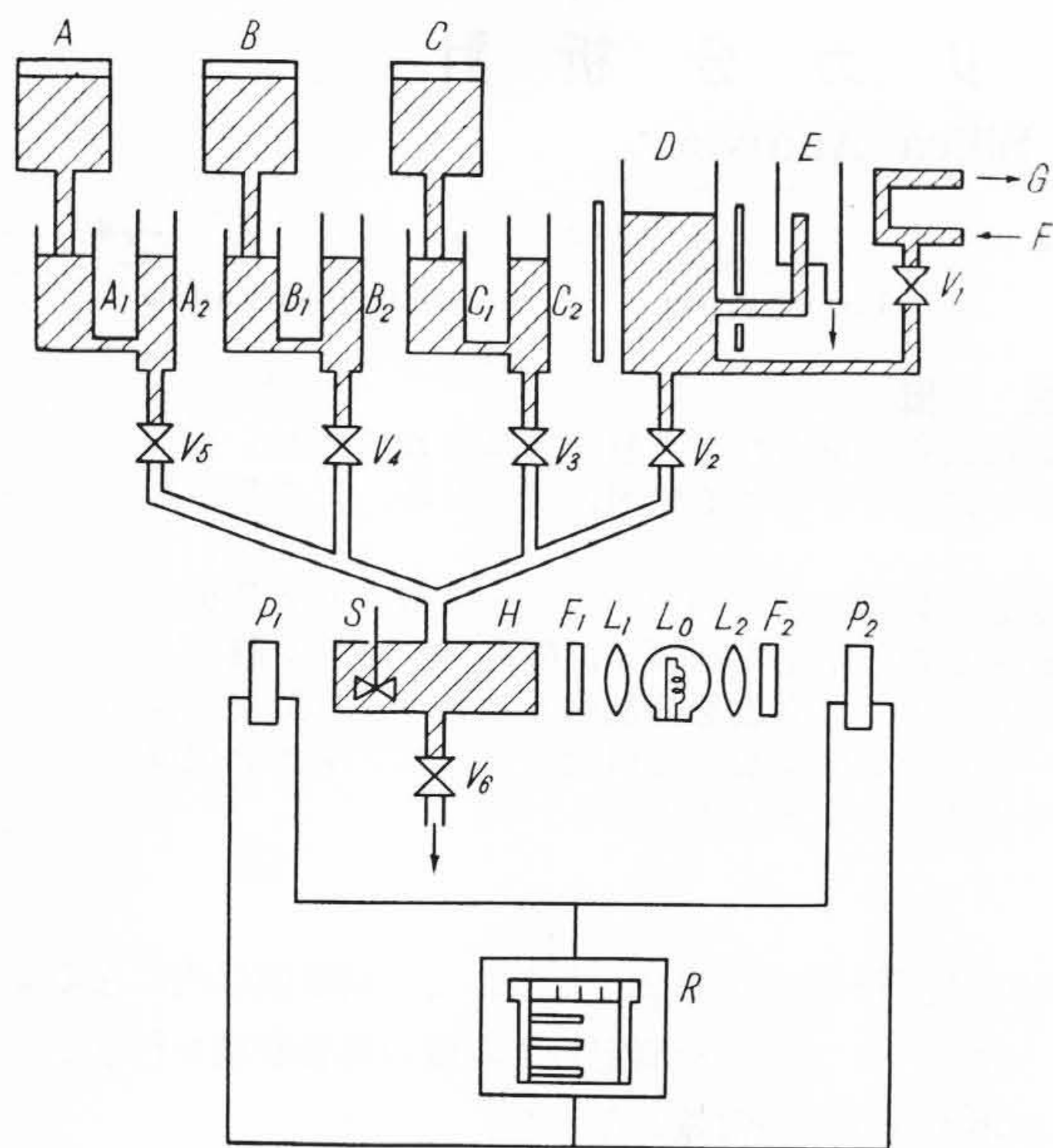
水中シリカの化学的定量法については古くから研究されているが^{(1)~(4)}、連続測定用のシリカ分析計は国内にはなく、国外では西ドイツの Bran & L bbecke 社とアメリカの Milton Roy 社の 2 社だけである。上述のごとく最近大容量の火力プラント増設に伴い、ますますその需要は増加する傾向にあり、わが国においてもシリカ分析計開発の必要性が強調されるようになってきた。数年前より日立製作所では全自動式のシリカ分析計の研究を進め、連続流の一部を間欠的に一定量、一定温度で採取し、試薬を添加し、被検水を発色させて吸光度を測定し、シリカ濃度を電子管式記録計に記録するシリカ分析計を完成した。測定範囲は 0~3 ppm SiO₂ であるが測定法を変えることにより高濃度のシリカ分析計の製作も可能である。

本稿はその原理、構造および実験結果について紹介するものである。

2. 原 理

シリカ分析計は被検水一定量を採取し、一定量の試薬を添加して発色させ、これを光電比色法で測定する装置で、その原理図を第 1 図に示す。被検水は採取管内を F

* 日立製作所多賀工場

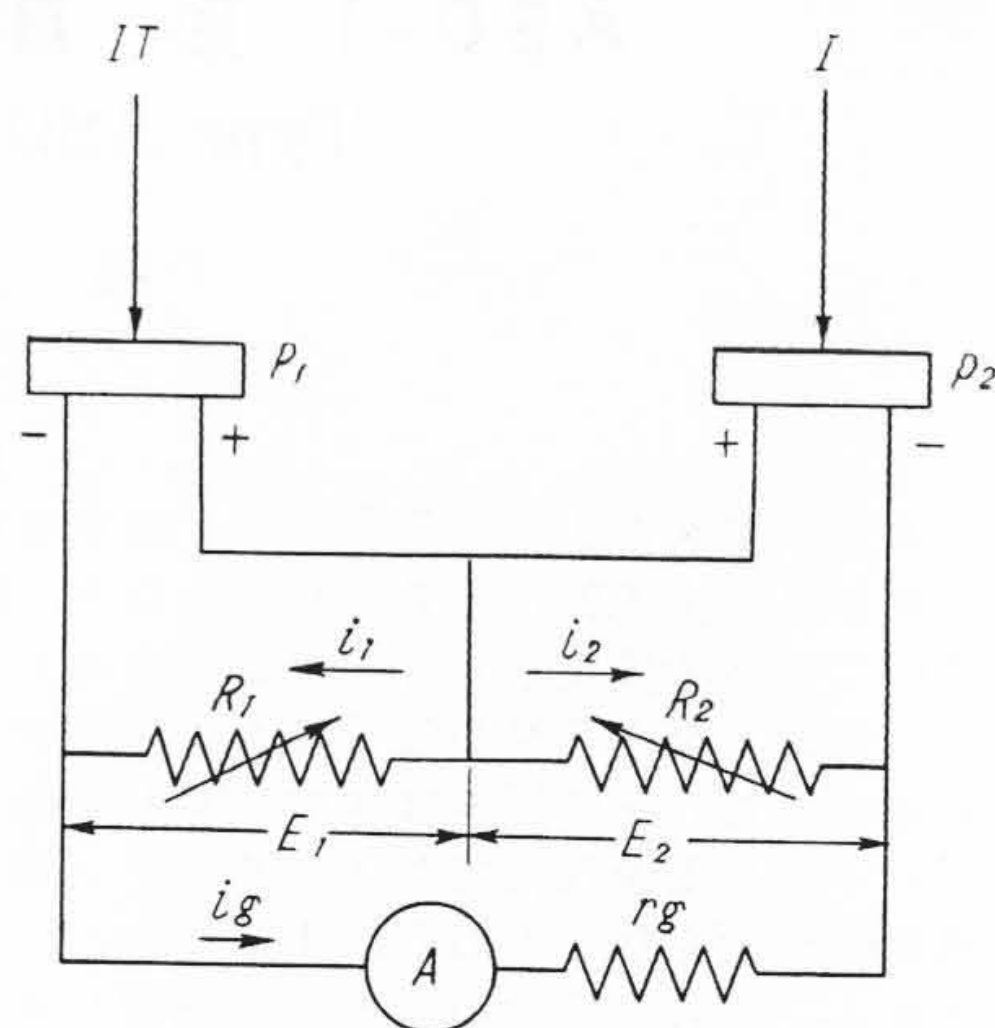


第 1 図 シリカ分析計の原理図

A, B, C: 試薬槽 E: 溢流槽
 A₁, A₂, B₁, B₂, C₁, C₂, D: 計量槽
 P₁, P₂: 光電池 S: かくはん器
 H: セル R: 指示記録計
 L₀: 光源 L₁, L₂: レンズ
 F₁, F₂: フィルタ G, F: 試料水

より G へ連続流となって流れている。電磁弁 V₁ が動作すると被検水は自動温度制御付計量槽 D に流入し、溢流槽 E の作用により一定水位に保たれ、一定温度に加熱されてセル H に送られる。これは発色の場合酸性度が一定であれば温度によって異なるので被検水の温度は一定に保つ必要があるためである。セル H は自動温度制御付加熱室内に收容され、発色測定の間一定温度を保持する。試薬は試薬槽 A, B, C に貯蔵され、計量槽 A₁, B₁, C₁ を満たして一定量計量され、添加準備を完了している。試薬 A (10% 酸性モリブデン酸アンモニウム溶液) 一定量は電磁弁 V₅ を動作させてセル H 内に流入し、さきに送られた被検水と反応してケイモリブデン酸 (モリブデン黄) を生成する。反応を促進するためにかくはん器 S を使用している。呈色が最高着色度に達したのち、共存イオンの妨害を除くため電磁弁 V₄ を動作させて試薬 B (10% シュウ酸または 10% 酒石酸溶液) 一定量を送り込む。次に電磁弁 V₃ を動作させて試薬 C (1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液) 一定量を送り込み、ケイモリブデン酸を還元するとモリブデン青となり青色に発色する。これを 660 mμ の波長を用いて測定し、平衡回路を経て記録計に測定値を記録する。上記の動作は同期電動機により回転されるカム形管制器により制御される。

光電比色法において溶液の濃度を定量する基本原理はつぎの Lambert-Beer の法則である。



第 2 図 平衡回路

P₁: 測定光電池 P₂: 基準光電池

$$-\log T = \epsilon_{\lambda} c d \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに $-\log T$: 吸光度 (T = 透過率)

ϵ_{λ} : 吸光係数

d : 溶液の厚さ

すなわち光度計によって吸光度 $-\log T$ を測定し、濃度 C を算定する。ここに定数 ϵ_{λ} は溶液中の溶質によって特有の波長特性をもち、 ϵ_{λ} が最大になる波長を選択して測定すれば最大の検出感度がえられる。モリブデン青の最大吸収波長は 815 mμ であるが、本分析計ではセレン光電池を採用しているので 815 mμ には感度がなく、660 mμ のフィルタを使用して吸光度を測定している。

本分析計では 2 個の光電池を用いて両者の出力を比較する示差式回路を用いているのでこの回路について略説する。その原理図を第 2 図に示す。この回路において二つの光電流 i_1 および i_2 がそれぞれ可変抵抗 R_1 および R_2 を通して流れるから

$$i_g = i_2 - i_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに i_g : メータに流れる電流

i_1 : 測定光電池回路の電流

i_2 : 基準光電池回路の電流

ここで光電池特性が直線関係をしめす場合には

$$i_1 = KTI \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{および } i_2 = KI \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここに T : 溶液の透過率

I : 照射光の強度

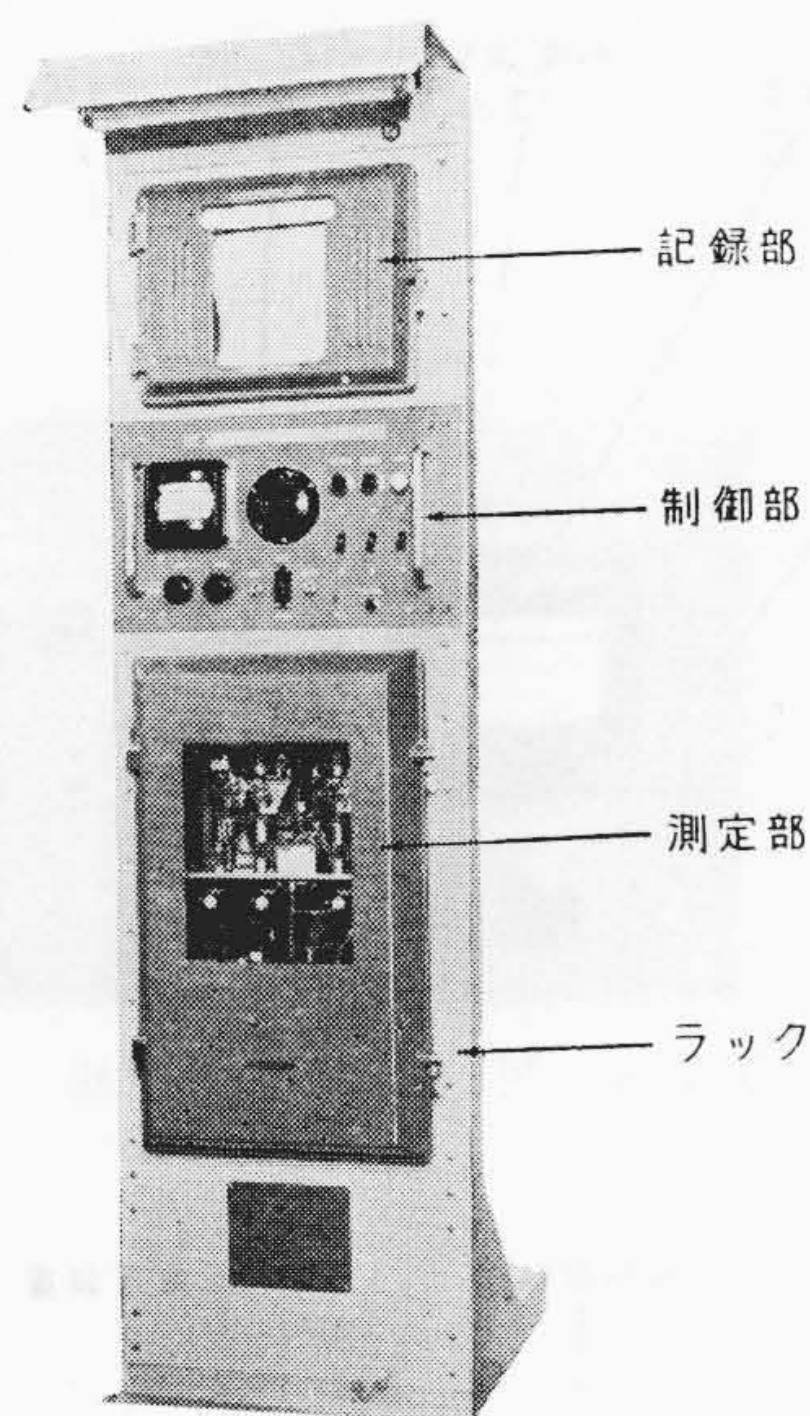
キルヒホフの法則により

$$i_g r_g + (i_g - i_2) R_2 + (i_g + i_1) R_1 = 0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式 (2) ~ (4) を式 (5) に代入して

$$i_g = \frac{KIR_2 - KTI R_1}{r_g + R_1 + R_2} \equiv A - TA' \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\therefore \frac{di_g}{dI} = \frac{KR_2 - KTR_1}{r_g + R_1 + R_2} \quad \dots\dots\dots (7)$$



第3図 シリカ分析計の外観

したがって $R_2 = TR_1$ の時に $i_g = 0$ となり、同時に $di_g/dI = 0$ であるから、光源変動の影響を受けずに透過度が零位法的に $T = R_2/R_1$ として測定される。しかし本装置では最も手軽に直読記録するために次のような方式をとった。すなわち共通の光源で2個の光電池を同時に照射し、可変抵抗 R_1 , R_2 を調節して入射光の強度差や光電池特性の個別差を打消し $i_g = 0$ ならしめれば、式(6)において $T=1$ より $A=A'$ となる。つぎに透過度 T (キ

$$i_g = A(1-T) \dots \dots \dots (8)$$

となり、電流計は $(1-T)$ の一次関数としての振れを示す。

3. 構 造

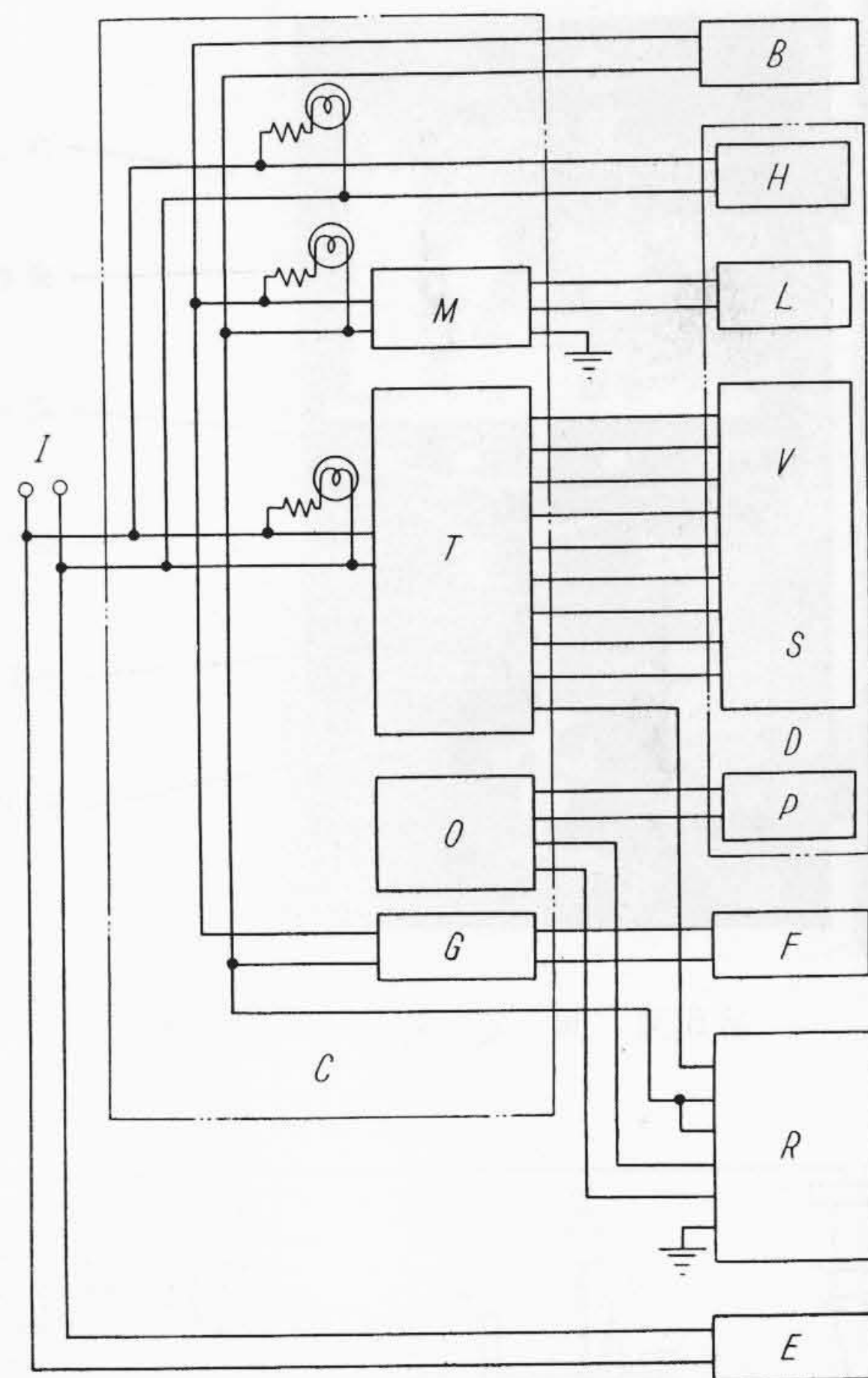
第3図の外観図、第4図の配線系統図に示すように本分析計は測定部、制御部、記録部およびラックより構成されている。また本分析計の仕様は測定範囲 0~3 ppm SiO_2 、試料水流量 10~30 l/h、試料水温度 10°C 以上、測定温度 $25^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ である。

3.1 測定部

測定部は第5図に示すように採水部、発色部、光度計部、換気部および各部を連結する配管系よりなり、ガラス部品には硬質ガラスを採用している。

3.1.1 採水部

採水部は循環する試料水より一定量の新しい被検水を周期的に採取し、約 25°C の恒温水となるように恒温室を兼ねている。第1図において、試料水は岐管出口に設けた流量調節弁によって水圧を減じ、常時 10~30 l/h 内外で流通する。電磁弁 V_1 が開くと試料水は計



I: 入力 C: 制御部 M: 定電圧装置 T: タイマー
B: 換気扇 H: 恒温装置 L: 光源電球 V: 電磁弁
S: かくはん器 P: 光電池 O: 光電流回路 D: 測定部
F: 警報 G: 警報回路 E: 蛍光灯 R: 記録計

第4図 配線系統図

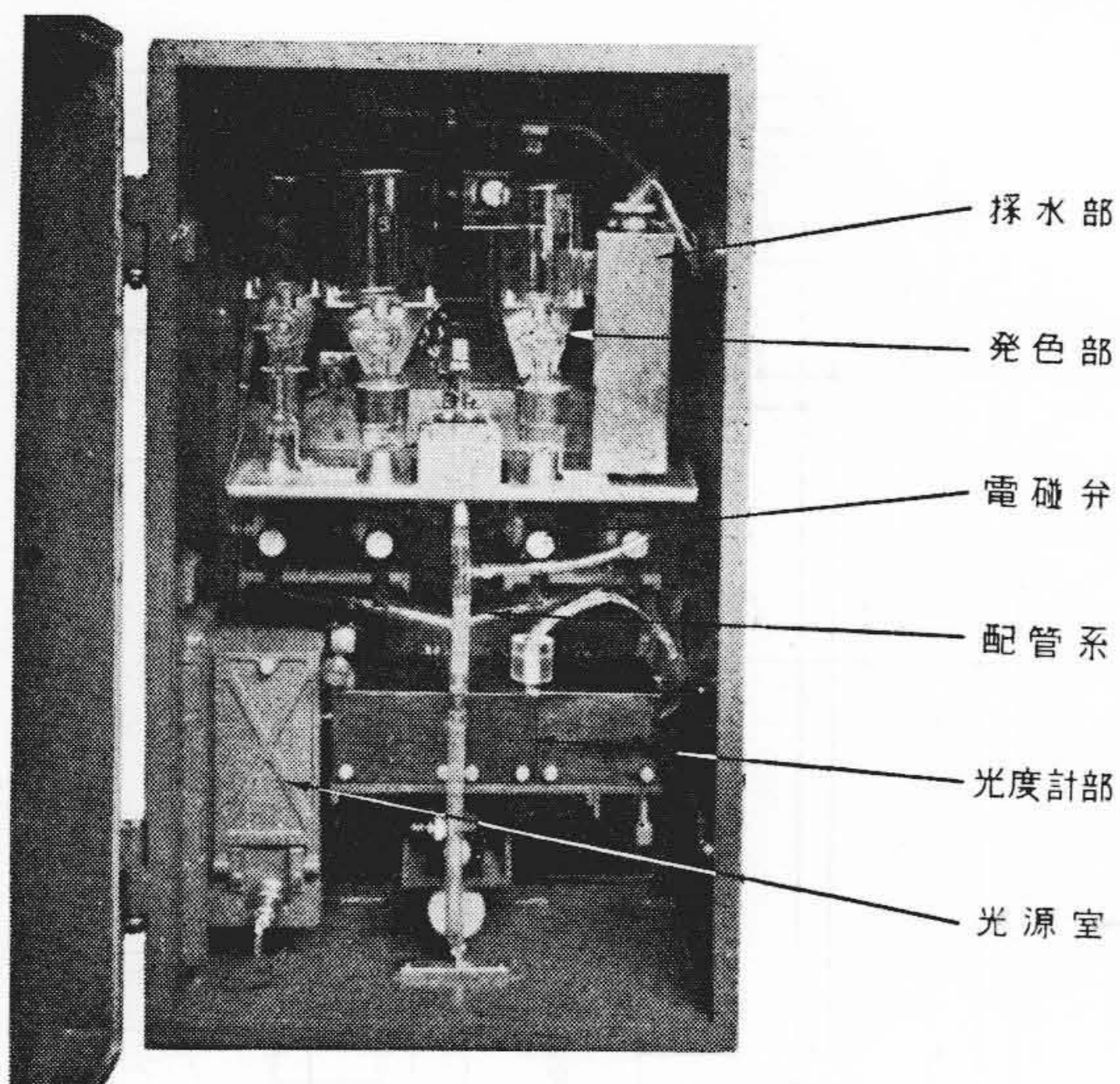
量槽D内に流入し、溢流槽Eに溢水して一定量を計量する。夏季以外は自動温度制御付加熱器が動作し、被検水は約 25°C に加熱され、電磁弁 V_2 が動作すると流出する。加熱器には 80W のヒータと 25°C に設定した制御器とを併用している。

3.1.2 発色部

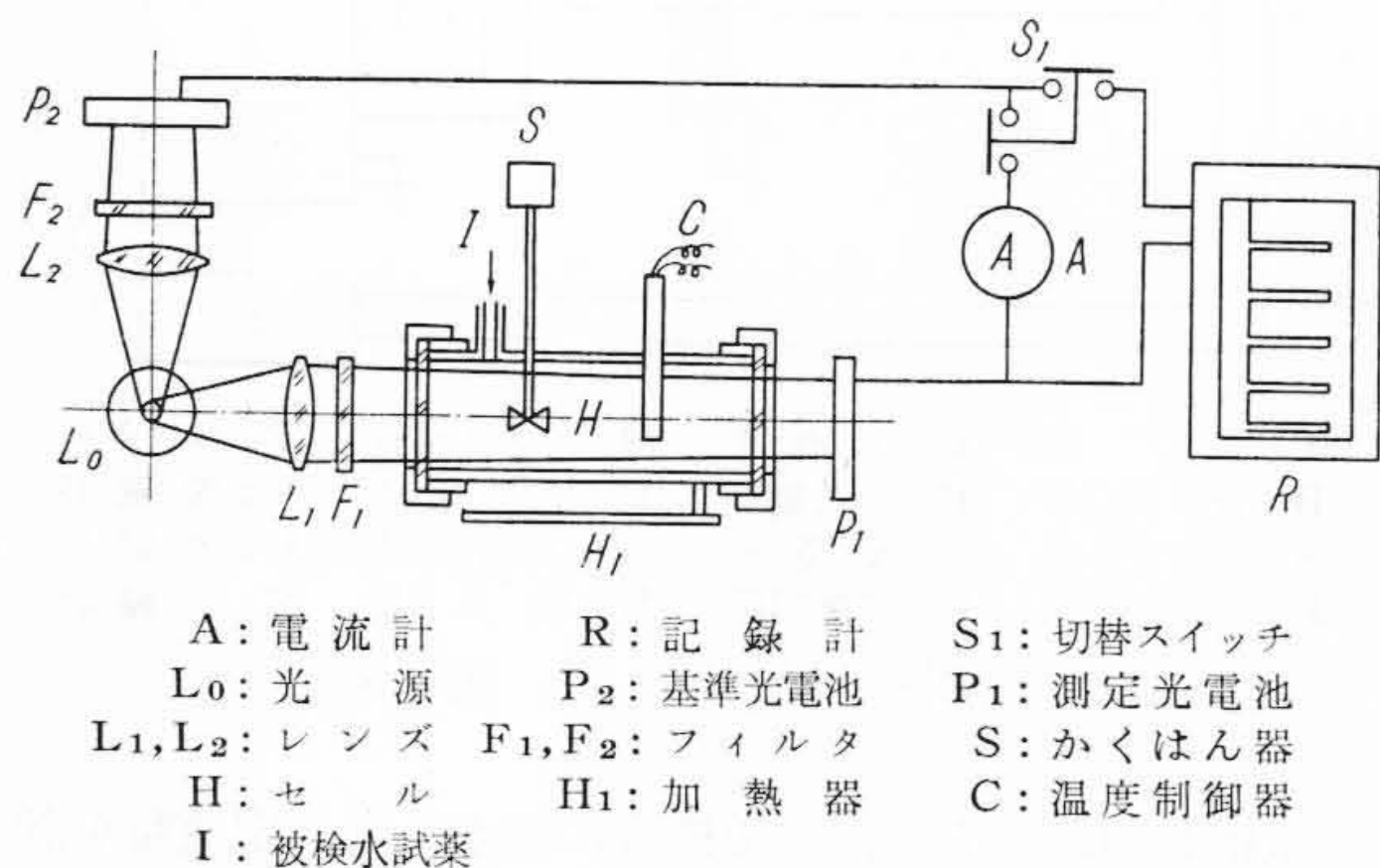
発色部では被検水に一定量の試薬を添加して発色させ吸光度測定を準備する。試薬はモリブデン酸アンモニウム溶液 (以下A液と称す) シュウ酸または酒石酸溶液 (以下B液と称す) 1 アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液 (以下C液と称す) の3種を使用する。第1図において、A液を例にとると、A液は試薬槽Aに貯蔵され、計量槽 A_1 の水位が低下するとき流下し、所定水位に達したときは液が試薬槽Aの管口を閉鎖し自動的に流下を停止する。したがって計量槽 A_2 は A_1 と細管を通じて同一水位を保ち一定量を計量する。このようにしてA液 2 ml, B液 4 ml, C液 2 ml を計量し、電磁弁 V_3, V_4, V_5 が動作すると流出する。

3.1.3 光度計部

光度計部は吸光度測定を行う部分で、その動作説明図を第6図に示す。計量された被検水と、試薬A液を



第5図 測定部の内部



第6図 光度計部の光学系統図

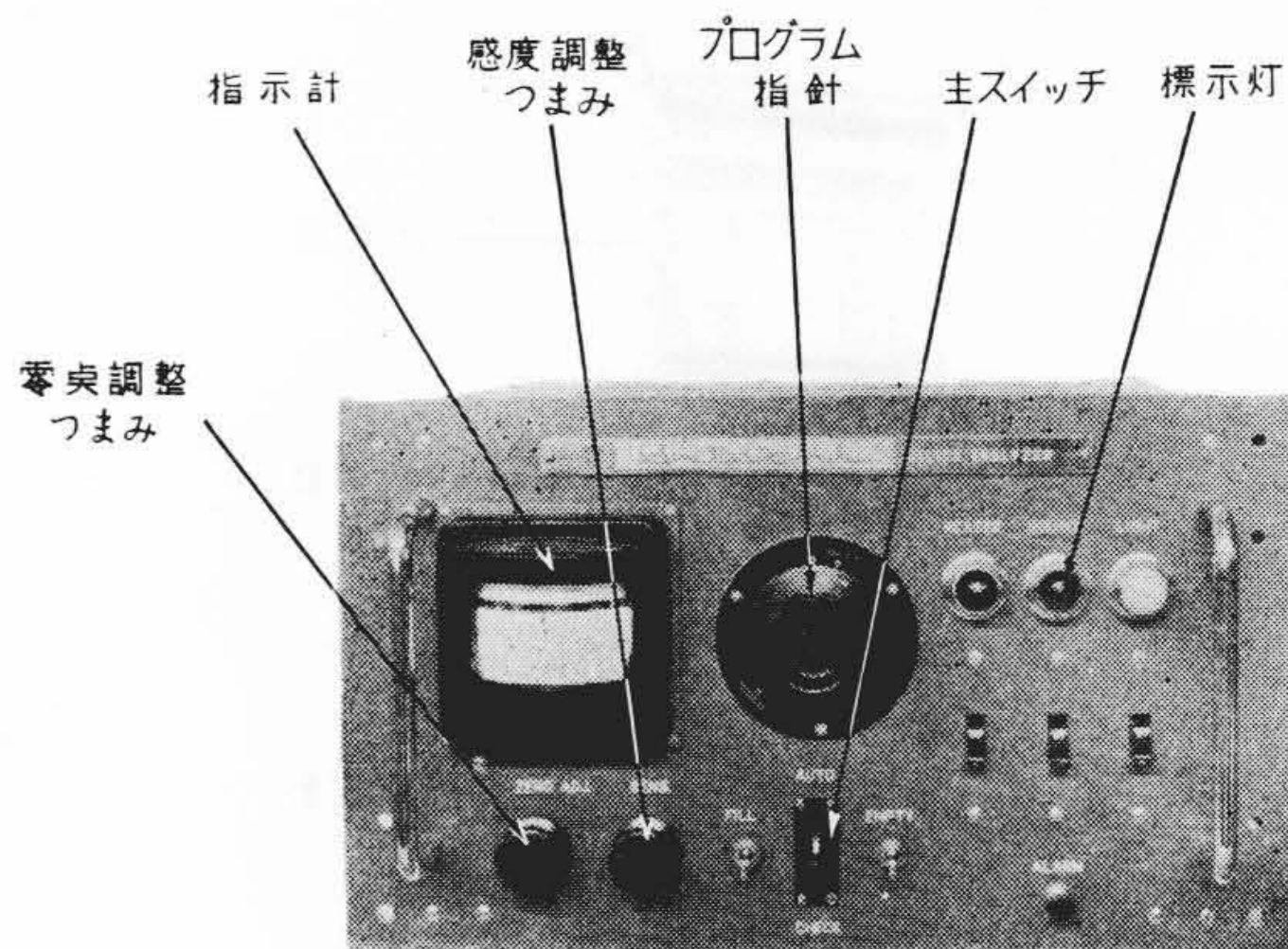
セル内でかくはん、反応させると、ケイモリブデン酸を生成して黄色に発色する。次に試薬B液、C液を順次に添加してかくはん、反応させると青色に発色する。光源電球からの光は、一方はセルを透過して測定光電池を、他方は直接基準光電池を照射し、両光電池より発生する光電流の差を出力として取り出す。測定波長は $660m\mu$ を採用している。記録計が遠方に設置された場合に分析計を点検するには切替スイッチで電流計と記録計の回路を切替えて行う。セル室は夏季以外被検水温が低下し発色反応が不十分になるのを防止するため、自動温度制御付加熱器が動作し、約 25°C の水温を保つ。

3.1.4 換気部

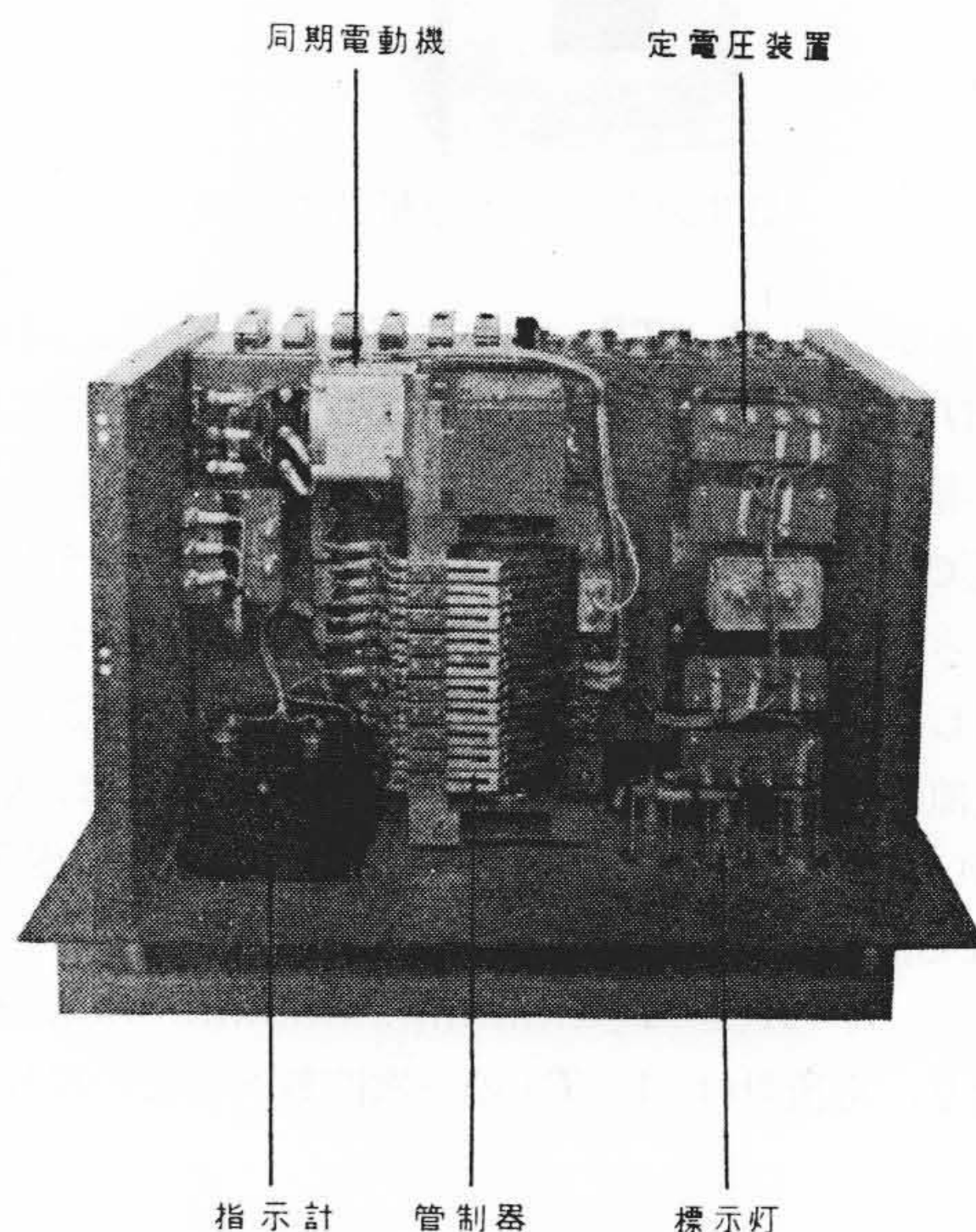
試薬の反応により揮発するガスのため測定部内に有害な影響がおこらぬよう測定部下方に換気部を設けろかした空気を送り込む。

3.2 制御部

分析計全体の動作を制御する部分で同期電動機により

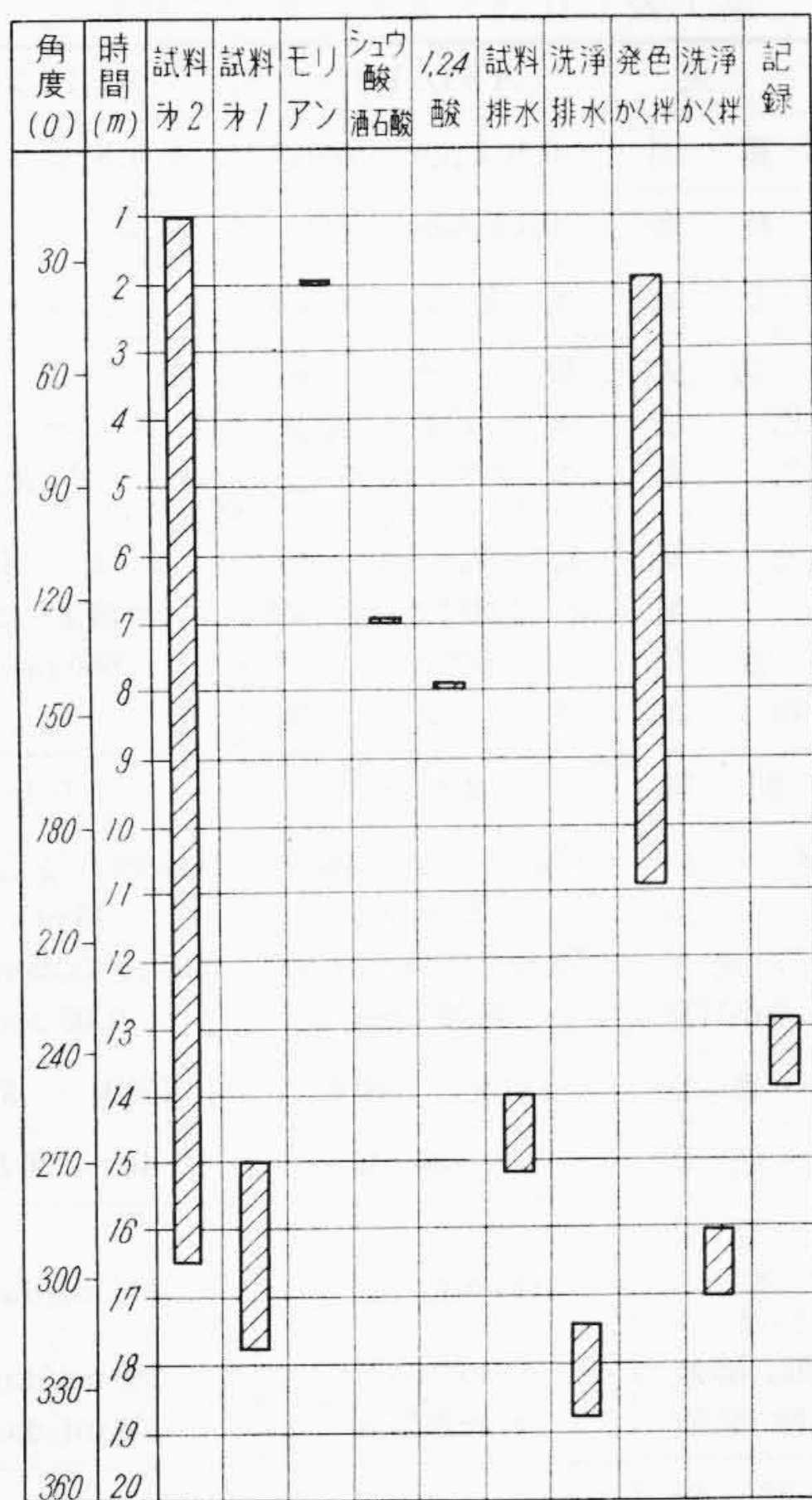


第7図 制御部外観



第8図 制御部の内部

回転する管制器により測定部、記録部に信号を送り採水計量、試薬添加、かくはん、発色、記録、警報、排液、洗浄の各動作を行わせる。外観正面を第7図、内部を第8図、プログラム機構を第9図に示す。運転にさきだって本分析計の調整を実施する場合、主スイッチを点検運転に切替え、FILLスイッチを動作させてセル内に未発色の被検水を満たし、指示計または記録計の指示値が零点を示すように平衡回路の可変抵抗または光度計部の絞りを調節する。次にEMPTYスイッチを動作させて被検水を排出し点検用フィルタをセル室に差し込む。計器の指示が点検用フィルタと等価濃度に等しい値を指示するよう感度調整つまみにより調節する。点検フィルタを使用せず標準溶液を使用する場合は、セル室の注入口より注入し前述の発色操作を行う。試薬の貯蔵量は2日分であるか



第9図 プログラム説明図

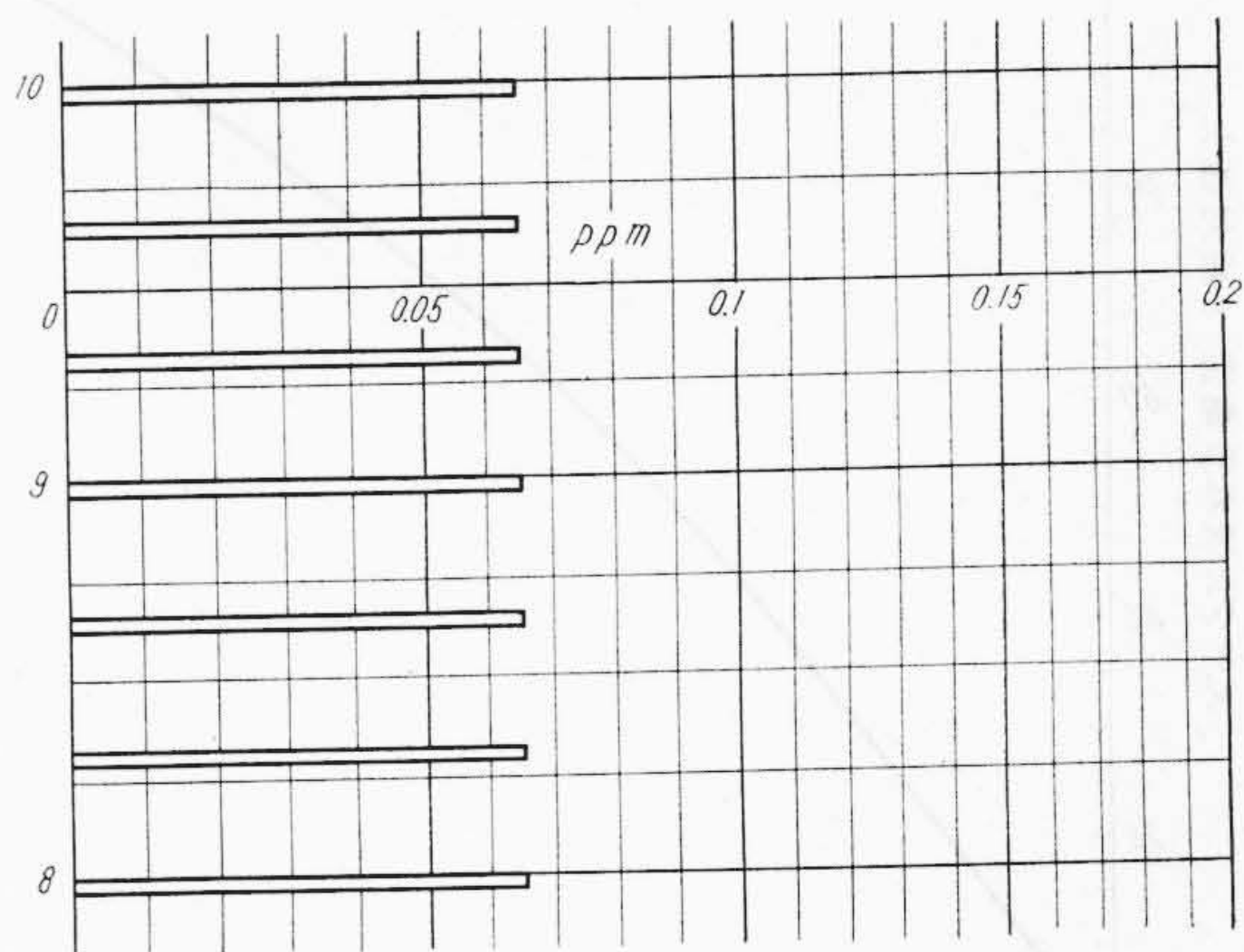
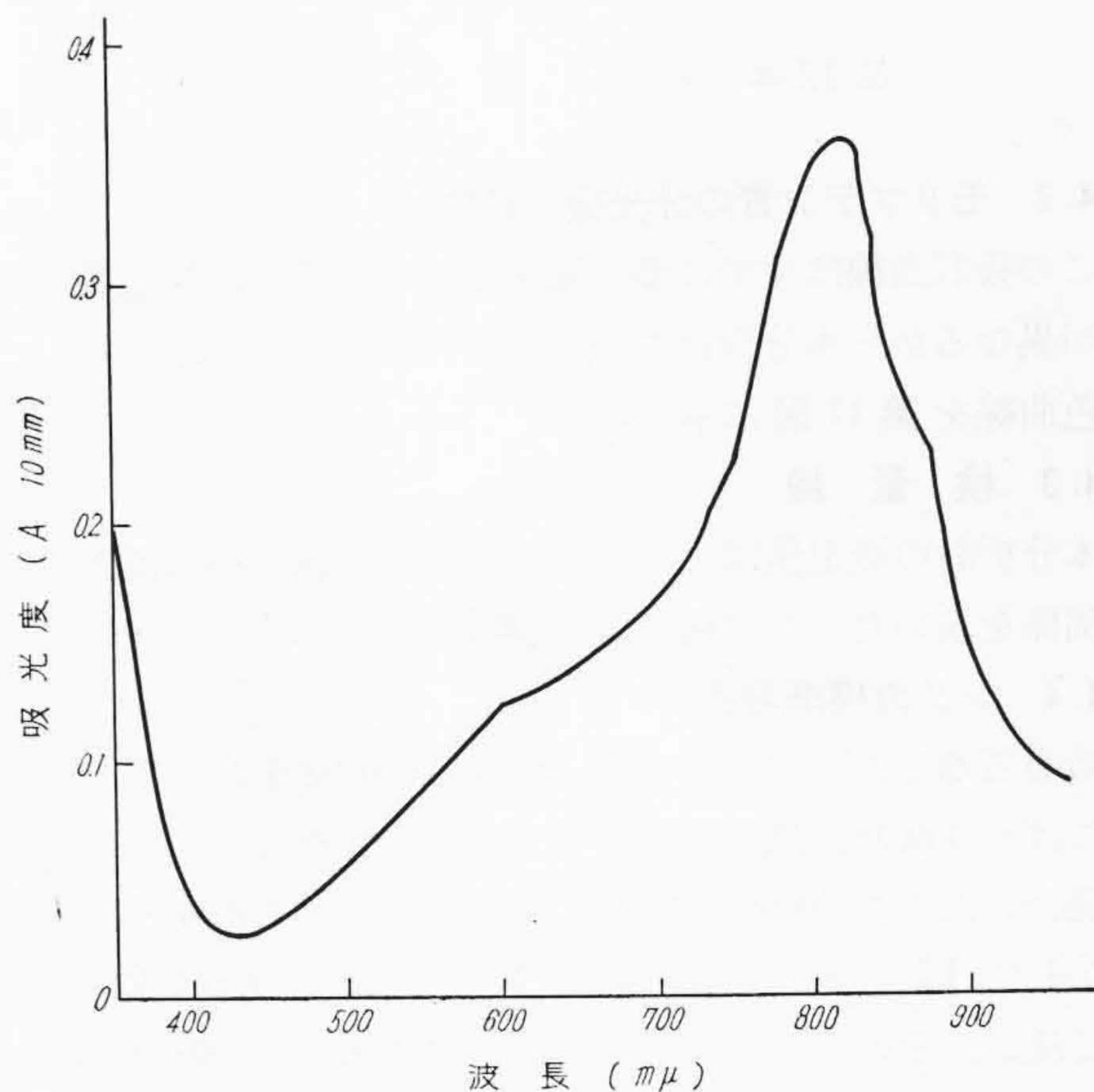
ら前記点検は2日に1回実施する。以後主スイッチを自動運転に切り替え正常運転を行う。点検運転中特定の動作を確認する場合は正面プログラム指針を時計方向に回転し、所望の位置に設定して点検することができる。入力電源は AC 100V, 50あるいは60 c/sで鉄共振形定電圧装置を使用し、定格 10V 5 Aの電球を8 V 4 Aで点灯し寿命を長くしている。

3.3 記録部

記録計は Q₆ 形日立電子管記録計を使用し、制限値に設定しておけば、記録値が設定濃度以上になると警報を発し、被検水成分が設定値をこえたことを知らせる。警報はランプあるいはブザーを用いる。第10図に記録値の一例を示す。

4. 分析条件の検討

水中のシリカは種々の状態で存在するが、ケイモリブデン酸を生成するシリカはイオン状または分子分散状ケイ酸（以下イオン状ケイ酸と称す）と考えられており⁽⁵⁾、コロイド状ケイ酸はケイモリブデン酸を生成しないことが認められている。低重合のケイ酸ではモリブデン酸と反応する状態がイオン状ケイ酸と異なるという報告⁽⁶⁾があり、また新しく生成したコロイド状ケイ酸が存在する場合もイオン状ケイ酸のみの場合と異なった反応を示すことがある。したがって本分析計はイオン状ケイ酸のみ

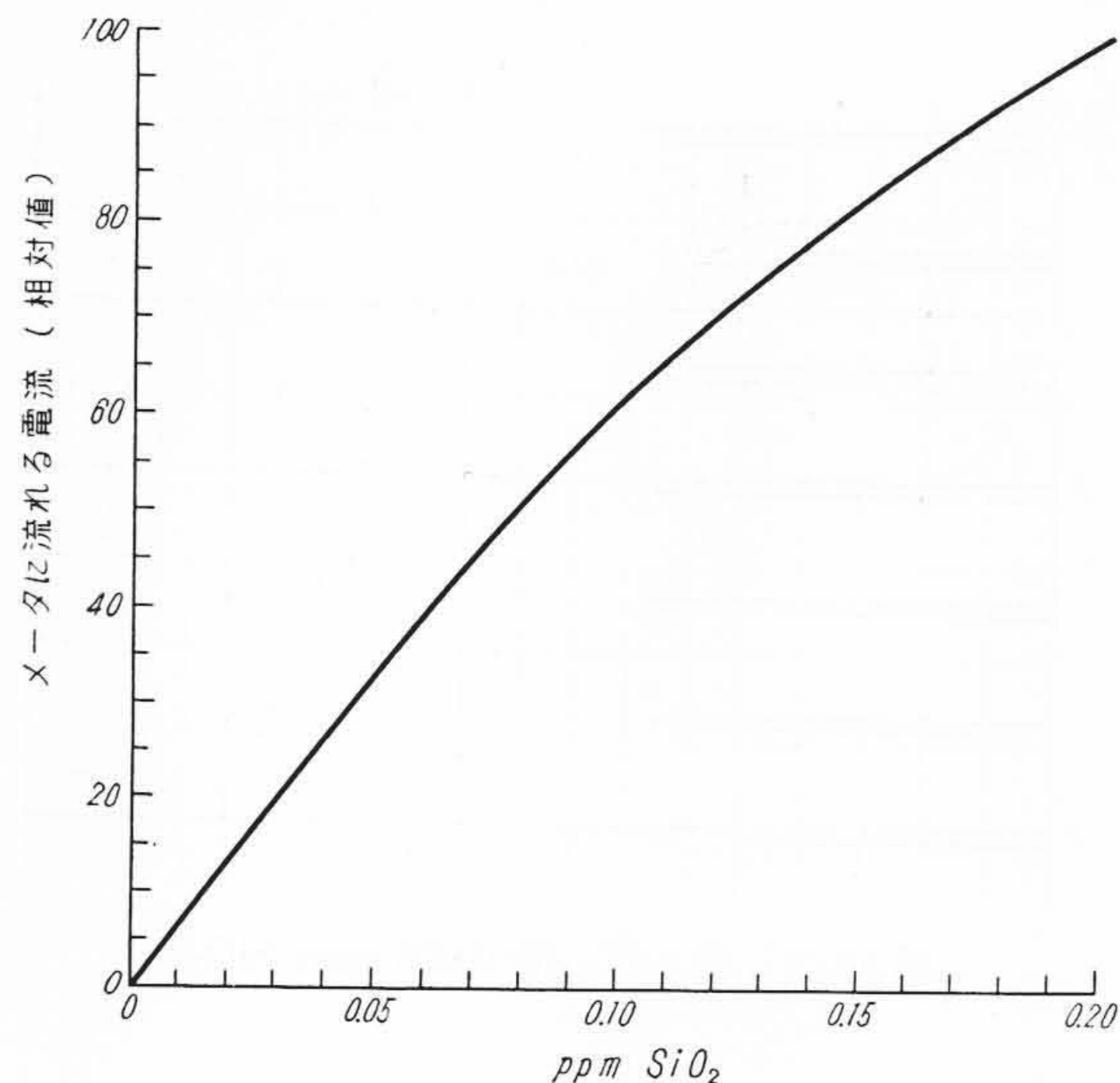
第10図 記録例(0.065 ppm SiO₂)

第11図 モリブデン青の吸収特性

が存在する場合にのみ適用される。

4.1 発色の条件

一次発色のケイモリブデン酸を還元して二次発色のモリブデン青にするが、一次、二次発色を支配する要因としては、モリブデン酸アンモニウム溶液および還元剤の濃度と量、酸性度、発色の際の温度、共存塩類の影響などがおもなるものと考えられる。すなわち、ケイモリブデン酸の生成速度および最高着色度の持続時間は、温度と加えるモリブデン酸アンモニウム溶液の量が一定であるときは試料溶液の酸性度により異なる。またケイモリブデン酸の最高着色度に達する時間と最高着色度の持続時間は酸性度と温度と加えるモリブデン酸アンモニウム溶液の量によって影響される。したがってそれぞれを適当な値にきめることにより完全な分析を行うことができる。



第12図 検量線

4.2 モリブデン青の分光吸収特性

この吸収曲線はすでに多く発表されているが、発色条件が異なるから本分析計で採用した方法によって求めた発色曲線を第11図に示す。

4.3 検量線

本分析計の測定値によりシリカ濃度と電流計指示値との関係を求めた。この検量線を第12図に示す。

4.4 シリカ標準溶液

精製脱水した二酸化ケイ素 (SiO_2) 0.500 g を白金るつぼにはかり取り、無水炭酸ナトリウム 4 g を加え、十分に混合したのち 30 分間加熱して融解する。これを水に溶かして 1 l のメスフラスコに移す。白金るつぼは水でよく洗い、その洗液もメスフラスコ中に加えて 50 ppm SiO_2 の溶液を作り、その 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 3 ml をとって水でうすめて 50 ml とし、各種濃度のシリカの標準溶液を作る。

4.5 試薬

4.5.1 酸性モリブデン酸アンモニウム溶液

モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (特級) 106 g を 700 ml くらいの水に溶解し、これを 18N 硫酸 H_2SO_4 (特級) 120 ml に加えて混合し、冷却後 1 l に希釈する。

4.5.2 シュウ酸または酒石酸溶液

シュウ酸 $(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (特級) 140 g または酒石酸 $(\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{COOH})_2$ (特級) 100 g を水に溶解し 1 l に希釈する。

4.5.3 1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液

亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 (特級) 30 g を 150 ml の水に溶解したものを a 液とする。つぎに亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) 1 g を 50 ml の水に溶解し、続いて

第1表 日立シリカ分析計の仕様

形 式	ASD-102形	ASD-105形
測定範囲	0-0.2 ppm SiO_2	0-0.5 ppm SiO_2
総合精度	0.01 ppm SiO_2	0.02 ppm SiO_2
測定方式	光電比色法	光電比色法
測光方式	複光路	単光路
発色法	モリブデン青法	モリブデン青法
発色剤	モリブデン酸アンモニウム	モリブデン酸アンモニウム
還元剤	1, 2, 4 酸	1, 2, 4 酸
隠蔽剤	シュウ酸または酒石酸	シュウ酸または酒石酸
測定波長	660 m μ	660 m μ
検知器	光電池	光電池
測定間隔	20分	20分
記録計	Q6形日立記録計	Q6形日立記録計
感度	15 mV	15 mV
チャート速度	50(または25)mm/h	50(または25)mm/h
チャート最小目盛	0.02 ppm	0.05 ppm
電力消費量	150W ~ 300W	150W ~ 300W
試料水流量	10~30 l/h	10 ~ 30 l/h
試薬使用量		
モリブデン酸アンモニウム溶液	144 ml/day	144 ml/day
シュウ酸、溶液	288 ml/day	288 ml/day
1, 2, 4 酸溶液	144 ml/day	144 ml/day
寸法、重量		
高さ、幅、奥行	1,850, 520, 580mm	1,850, 520, 580mm
重量	約 140 kg	約 140 kg

1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸 $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}$ (OH) SO_3H (特級) 0.5 g を溶解し b 液とする。a 液中に b 液を加えてよく混合する。

5. 結 言

近代工業の発展に伴い日本においても水資源に対する関心が非常に高まってきた。特にボイラは続々と高温高圧のものが新設されており、そのため水中のシリカは種々の意味できわめて重視されるようになった。この要望にこたえ ASD-1 形日立シリカ分析計を製作した。その仕様をまとめて第1表に示す。本装置はすでに数箇所の発電所で実用されているが、急速に進歩している高圧ボイラ技術に即応して今後さらに完全な製品に仕上げてゆきたいと考えている。

本装置の完成にあたって御懇切なる御指導を賜った東京工業大学岩崎教授、樽谷助教授ならびに日立製作所日立研究所関係者諸彦に厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- (1) 岩崎, 樽谷, 桂, 有野: 日化誌 75, 857 (1954)
- (2) 後藤: 日化誌 76, 729 (1955)
- (3) G. B. Alexander: J. Am. Chem. Soc. 72, 2094 (1954)
- (4) 小林: 日立評論 37, 825 (1955)
- (5) 大蔵: 日化誌 72, 927 (1951)
- (6) 樽谷: 日化誌 77, 743 (1956)