



淡水における水垢生成 挙動の調査と考察

SCE・Net 鶴田邦弘(技術士、化学部門)

R-86
発行日
2022.10.31

1. 緒言

水垢は、給湯器の熱交換器や貯湯槽などに付着した不溶性化合物であり、付着量が多くなると伝熱阻害や流量低下などを誘発する。水道水などの淡水で生成する水垢は、加熱や水濃縮により、溶解しているカルシウムイオンと炭酸水素イオンが反応して生成した炭酸カルシウムの析出物、溶解しているシリカが金属イオンと反応して生成したシリカ化合物の析出物である。その生成挙動は、概略は判明しているが詳細が不明という課題がある。

本報は、淡水における水垢生成の先行研究を調査し、その内容を著者の知見を基に考察して、水垢の生成挙動を一般技術者向けに詳細に説明した内容である。

2. 淡水の成分

淡水は、塩分濃度が 0.05 %以下の水で、水道水、河川水、井戸水などが該当する。多くのイオンや溶解成分が溶解しており、その濃度は水 1 リットル当りの mg 重量で表示され例えば、1 リットル当り 1 mg の濃度[1 mg/L]を 1 ppm と称する場合もある。

淡水には、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、カリウムイオン、塩素イオン、硫酸イオン、炭酸水素イオン、炭酸イオン、溶存二酸化炭素、シリカなどのイオンや溶解成分が溶解しており、その濃度は多くが数～数 10 mg/L である。

淡水は、その区分によって種々の環境基準がある。水道水は、水道法で水質基準への適合が定められており、その 1 例が pH は 5.8～8.6、全硬度が 300 mg/L 以下などである。

著者は、水道水における水質項目の分布状態(出典は巻末資料の番号 1)を調査し、水垢の生成に關与する水質項目の分布を図 1 に纏めた。

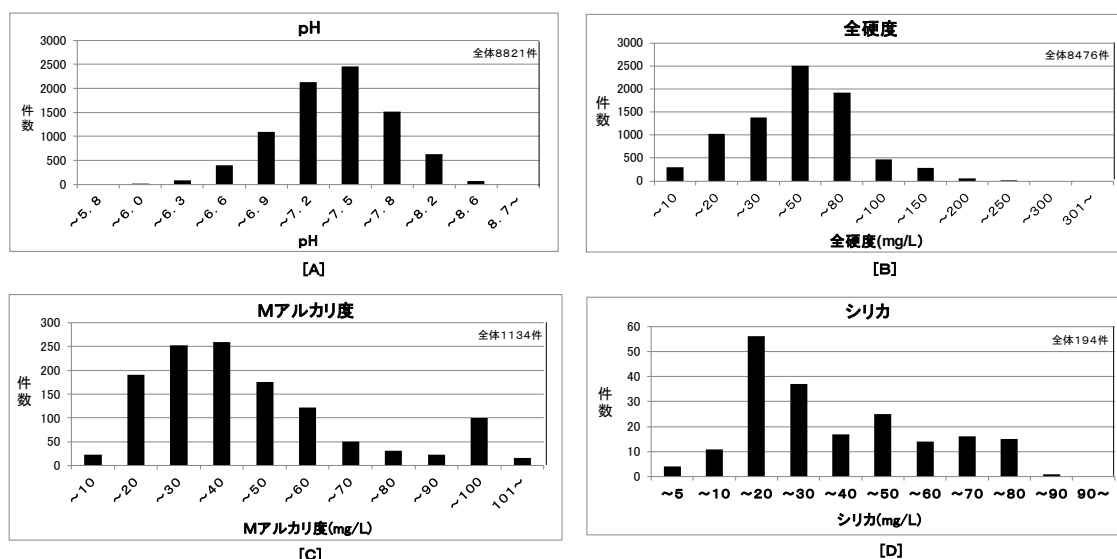
pH の分布を図 1A に示す。水道水の多くは pH が 6.1～8.6 にあり、その中心は 6.6～8.2 である。pH は水素イオンの濃度 $[H^+]$ (mol/L)を用いて、 $pH = -\log[H^+]$ と定義した値である。pH の値は、酸成分が多い酸性水は水素イオン濃度が多くなって pH が 7 より小さい値($pH < 7$)、中性水は $pH = 7$ 、アルカリ成分が多いアルカリ性水は水素イオン濃度が少なくなって pH が 7 より大きい値($pH > 7$)、となっている。

Mアルカリ度の分布を図 1B に示す。水道水の多くは Mアルカリ度が 10～100 mg/L にあり、その中心は 10～70 mg/L である。水道水は、アルカリ成分を構成する炭酸水素イオンなどのイオンが溶解している。Mアルカリ度は、水道水等を酸で pH が 4.8 まで中和した際の酸消費量を、炭酸カルシウムの濃度(mg/L)に換算した値である。炭酸水素イオンの濃度(mg/L)は、pH が 5～9 において、Mアルカリ度の濃度(mg/L)×1.22 で近似できる。

全硬度の分布を図 1C に示す。水道水の多くは全硬度が 10～150 mg/L にあり、その中心は 10～100 mg/L である。全硬度は、カルシウム硬度とマグネシウム硬度の合計である。

カルシウム硬度は、水中のカルシウムイオン濃度をこれに対応する炭酸カルシウム濃度に換算した値で、カルシウムイオンの濃度(mg/L)に2.5を乗じた値として算出できる。マグネシウム硬度は、水中のマグネシウムイオン濃度をこれに対応する炭酸カルシウムの濃度に換算した値で、マグネシウムイオンの濃度(mg/L)に4.1を乗じた値として算出できる。カルシウム硬度は、マグネシウム硬度に対して大きな値(例、約1.5~4倍)を示す水質が多いと言われている。

シリカ(溶存ケイ酸とも称す)の分布を図1Dに示す。水道水の多くは5~80 mg/Lにあり、その中心は10~70 mg/Lである。



【出典】: 日本水道協会“水道水質データベース”. 水質分布表. 2019年 浄水(給水栓水等), 平均, 全体のデータ

図1 日本の水道水における水質項目の分布状態

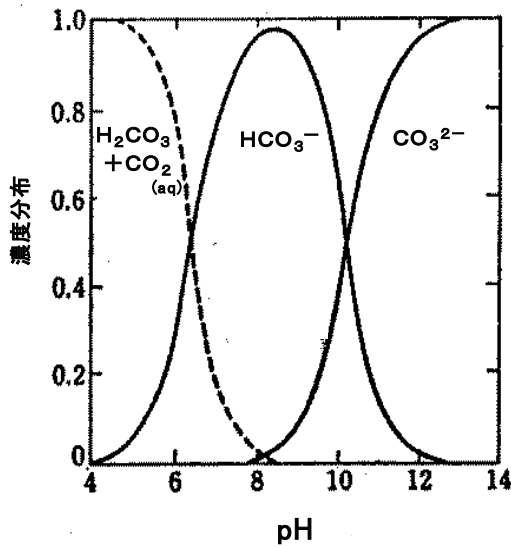
3. 炭酸カルシウム系水垢の生成挙動

3.1 炭酸物質(溶存二酸化炭素と炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオン)の溶解挙動

水垢の1種は、溶解している炭酸水素カルシウムが分解して生成した炭酸カルシウムの析出物である。炭酸水素イオンなどの炭酸物質は、図2の特性(出典は巻末資料の番号2)の様に、pHによって溶解形態と濃度分布が変化する。

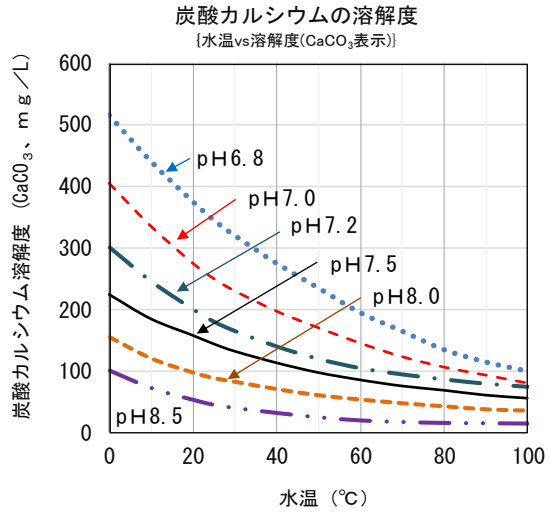
炭酸物質は、pHが6以下は炭酸(H_2CO_3)と溶存二酸化炭素($CO_2(aq)$)の合計(遊離炭酸と称す)が主成分、pHが6~10は炭酸水素イオン(HCO_3^-)が主成分、pHが10以上では炭酸イオン(CO_3^{2-})が主成分である。溶存二酸化炭素は炭酸と比較して非常に高濃度であるので、遊離炭酸は溶存二酸化炭素が主成分である。

溶存二酸化炭素は、pHの上昇に伴って、炭酸水素イオンさらに炭酸イオンへ解離する。また、炭酸イオンは、pHの低下に伴って、炭酸水素イオンさらに溶存二酸化炭素へ解離する。



[出典] 社団法人日本銅センター. 銅と衛生. 発行:昭和56年8月初版. 銅管と水質のメカニズム. p.47-55.

図2 炭酸物質の溶解形態と濃度分布



[出典] 水谷増美・市原和好(正和工業株式会社). セントラルヒーティング・クーリング. 冷凍空調技術(昭和58年9月号 特集 冷凍空調における水処理). 1983年, '83-9 VOL.34, No.403, p.63-68.

図3 炭酸カルシウムの溶解度特性

3.2 溶存二酸化炭素や炭酸水素カルシウムの溶解挙動と炭酸カルシウムの溶解度

淡水に溶解している溶存二酸化炭素は、数 mg/L～数 10 mg/L と推定され、大気中の炭酸ガス濃度 0.034 %から算出される理論的溶解濃度 0.53 mg/L と比較して高濃度である。このため、水の長時間滞留や高濃縮または加熱が行われると、溶存二酸化炭素が脱気して pH が上昇する。

炭酸水素カルシウムは、水に良く溶解するが、水温が高いほど pH が高いほど、溶解度が減少する。水の高濃度濃縮や高温加熱が行われると、溶解している炭酸水素カルシウムは、分解して二酸化炭素と炭酸カルシウムに変化する。この時に、生成した二酸化炭素の脱気による pH の上昇、または高温加熱による水温の上昇によって、生成した炭酸カルシウムは、溶解度を越えた余剰分が不溶性の炭酸カルシウムとして析出する。

炭酸カルシウムは、図 3 の溶解度特性(出典は巻末資料の番号 3)の様に、水温が高いほど pH が高いほど、溶解度が減少する。

3.3 加熱に起因する炭酸カルシウム系水垢の生成事例

水道水を加熱すると炭酸カルシウム系水垢が生成することは広く知られている。表 1 の水質分析結果(出典は巻末資料の番号 4)は、公開された報文の 1 例で、水道水(原水と称す)を貯湯槽に流入して 95°C で 12 時間加熱して熱水(加熱水と称す)を得る事例である。

加熱水は原水と比較して次の特徴がある。(1) pH の上昇、(2) M アルカリ度濃度の低下、(3) 全硬度とカルシウム硬度とマグネシウム硬度の各濃度の低下、(4) カルシウムイオン濃度 $[Ca^{2+}]$ とマグネシウムイオン濃度 $[Mg^{2+}]$ の低下、(5) シリカ濃度は変化せず、(6) ナトリウムイオン濃度 $[Na^+]$ 、カリウムイオン濃度 $[K^+]$ 、塩素イオン濃度 $[Cl^-]$ 、硫酸イオン濃度 $[SO_4^{2-}]$ 、硝酸イオン濃度 $[NO_3^-]$ 、亜硝酸イオン濃度 $[NO_2^-]$ は各々変化せず、(7) 溶存

二酸化炭素濃度 $[CO_{2(aq)}]$ の低下、(8)炭酸水素イオン濃度 $[HCO_3^-]$ の低下、(9)炭酸イオン濃度 $[CO_3^{2-}]$ の微増加。

また、析出した水垢は、炭酸カルシウムと少量の水酸化マグネシウムである。

表1 加熱で炭酸カルシウム系水垢が析出した水質の分析結果

項目	pH	導電率	M7ルリ度	全硬度	Ca硬度	Mg硬度	Ca ²⁺	Mg ²⁺	シリカ
単位	(—)	($\mu S/cm$)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
原水	7.8	320	69	74	48	26	19	6	12
加熱水	9.1	234	14	31	10	21	4	5	12

項目	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	CO _{2(aq)}	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
単位	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
原水	11	2	22	32	3	0	36	84	0.3
加熱水	11	2	22	32	3	0	0	17	1

・原水は、使用する水道水。 加熱水は、95℃12時間加熱された貯湯槽の滞留水。

・析出物は、多量の炭酸カルシウム $[CaCO_3]$ と少量の水酸化マグネシウム $[Mg(OH)_2]$ の混合物。

[出典] 水処理エンジニア株式会社の1985年代カタログ

3.4 加熱で炭酸カルシウムが主成分の析出物が銅などに付着して水垢になる挙動

水道水は、高温に加熱されると、pHの上昇、カルシウムイオンとマグネシウムイオンさらに溶存二酸化炭素と炭酸水素イオンの濃度減少がそれぞれ起こり、炭酸カルシウムと少量の水酸化マグネシウムからなる不溶性化合物が生成して析出する。これは、(1)溶存二酸化炭素の脱気および炭酸水素イオンの分解で生成した二酸化炭素の脱気によるpHの上昇、(2)炭酸水素カルシウムの分解で生成した炭酸カルシウムの溶解度を越えた余剰分の析出、(3)炭酸水素イオンの分解で生成した少量の水酸化物イオンとマグネシウムイオンが反応して不溶性の水酸化マグネシウムが少量生成して析出、が起こるためである。

析出した炭酸カルシウムを主成分とする不溶性化合物は、例えば銅の表面に付着しやすく、長期使用で付着量が多くなって炭酸カルシウム系水垢となる。

4. シリカ系水垢の生成挙動

4.1 淡水でのシリカの溶解と析出の挙動

シリカの溶解度は、図4の溶解度特性(出典は巻末資料の番号5)の様に、淡水(pHが5~9)において室温で約150 mg/Lで、水温の上昇とともに大きくなる。また、pHが1~9では溶解度がほぼ一定であるが、pHが9以上になると溶解度が大きくなってくる。

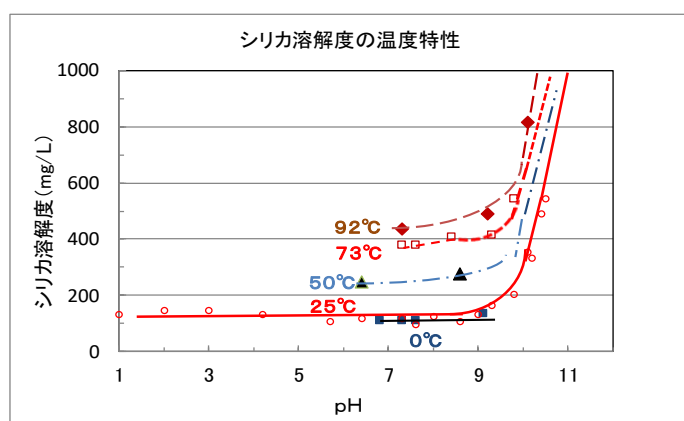
シリカは、pHによって溶解の形態が変化し、pHが9以下は H_4SiO_4 、pHが9~12は $H_3SiO_4^-$ 、pHが12以上は $H_2SiO_4^{2-}$ がそれぞれ優勢になっている。

加藤は、著書『水質とスケーリング』において、シリカは、溶解度未満では未解離ケイ酸モノマーとして溶解しているが、溶解度を越えると脱水縮合してシロキサン結合を形成して不溶性のポリマー(鎖状及び環状の重合状態)として存在する。シリカのモノマーや鎖状ポリマー及び環状ポリマーの構造は図5の様である。

シリカ系水垢は、(I)ケイ酸が重合して非晶質のコロイドを生成しさらにこれが核を

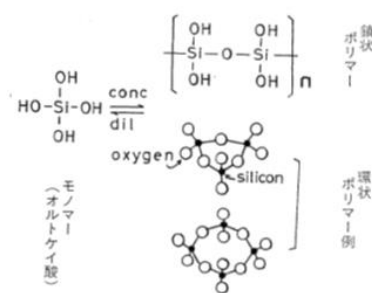
生成して凝析、(II) Mg、Fe、Zn、Al、Ca などの水酸化物とケイ酸またはコロイドケイ酸が共析、の2タイプがある。また、(II)は、単純なケイ酸系水垢ではなく、正電荷のこれら金属水酸化物と負電荷のケイ酸コロイドとの共析物である(出典は巻末資料の番号6)、と説明している。

著者は、(I)の水垢は例えば、シリカが高濃度で溶解している地下熱水が、地上で冷却されて溶解度を超える過飽和になった際に生成する不溶性のポリマーの析出物と推定している。また、(II)の水垢は例えば、淡水が高温加熱または高濃度濃縮された際に、シリカが溶解度以下において金属イオン(Mg²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Al³⁺ など)と反応して生成する不溶性のケイ酸塩やその関連物質の析出物と推定している。



[出典] 福永恭雄・平野昭英(栗田工業株). 水処理剤. 冷凍空調技術, 1983年9月, VOL. 34, NO. 403,

図4 シリカ溶解度のpH特性および温度特性



[出典]加藤正義(東京理科大学). 水質とスケーリング.

図5 シリカの構造

4.2 加熱に起因するシリカ系水垢の生成事例

水道水を加熱するとシリカ系水垢が生成することは広く知られている。表2の水質分析結果(出典は巻末資料の番号4)は、公開された報文の1例で、水道水(原水と称す)を貯湯槽に流入して95℃で12時間加熱して熱水(加熱水と称す)を得た際の事例である。

表2 加熱でシリカ系水垢が析出した水質の分析結果

項目	pH	Mアルカリ度	全硬度	Ca硬度	Mg硬度	Ca ²⁺	Mg ²⁺	シリカ
単位	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
原水	7.3	42	71	55	16	22	4	75
加熱水	7.7	40	70	55	15	22	3.6	26

項目	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	CO ₂ (aq)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
単位	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
原水	14	2	22	28	4	0	7.0	52	0.06
加熱水	14	2	22	28	4	0	2.6	49	0.1

・原水は、使用する水道水。 加熱水は、95℃12時間加熱された貯湯槽の滞留水。
 ・析出物は、ケイ酸と[微量の銅・マグネシウム・鉄・アルミニウム酸化物]の混合物。

[出典] 水処理エンジニア株式会社の1985年代カタログ

加熱水は原水と比較して次の特徴がある。(1) pHの上昇、(2) Mアルカリ度濃度の僅

かな低下、(3)全硬度濃度の僅かな低下、(4) カルシウム硬度濃度は変化せず、(5)マグネシウム硬度濃度の僅かな低下、(6)カルシウムイオン濃度 $[Ca^{2+}]$ は変化せず、(7)マグネシウムイオン濃度 $[Mg^{2+}]$ の低下、(8)シリカ濃度の大きな低下、(9)ナトリウムイオン濃度 $[Na^+]$ 、カリウムイオン濃度 $[K^+]$ 、塩素イオン濃度 $[Cl^-]$ 、硫酸イオン濃度 $[SO_4^{2-}]$ 、硝酸イオン濃度 $[NO_3^-]$ 、亜硝酸イオン濃度 $[NO_2^-]$ は各々変化せず、(10)溶存二酸化炭素濃度 $[CO_2(aq)]$ の低下、(11)炭酸水素イオン濃度 $[HCO_3^-]$ の僅かな低下、(12)炭酸イオン濃度 $[CO_3^{2-}]$ の微増加。

析出した水垢は、中量のケイ素(Si)と酸素(O)、微量の銅(Cu)・マグネシウム(Mg)・鉄(Fe)・アルミニウム(Al)の元素が検出されたので、ケイ酸と微量の銅・マグネシウム・鉄・アルミニウムの酸化物の混合物(これら金属のケイ酸塩や関連物質)と推定される。

4.3 加熱でシリカが主成分の析出物が銅などに付着して水垢になる挙動

水道水は、加熱されると、溶解しているシリカとマグネシウムイオンや極微量の銅イオン・鉄イオン・アルミニウムイオンなどが反応して、二酸化ケイ素とこれら金属の酸化物からなる不溶性のケイ酸塩やその関連物質を生成する。生成したケイ酸塩やその関連物質は、シリカ濃度が溶解度以下であっても析出し、例えば銅の表面に付着し易く、長期使用で付着量が多くなってシリカ系水垢になる。

5 加熱で炭酸カルシウム系水垢やシリカ系水垢が生成する原水の性状解析

著者は、加熱で水垢が生成する公開水質データ(出典は巻末資料の番号4と番号7)を調査した。そして、原水の性状(pHは6.6~8.9)と、原水の加熱で生成する水垢の種別、の関係を解析しその結果を図6に纏めた。加熱条件は不明であり一元化されていない。

図6Aは全硬度とシリカの関係、図6BはMアルカリ度と全硬度の関係、図6CはMアルカリ度とシリカの関係、図6Dは濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]と濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]の関係である。○●□は炭酸カルシウム系水垢を主に生成させた原水、△▲◆はシリカ系水垢を主に生成させた原水、★は両方の水垢をほぼ等量生成させた原水である。

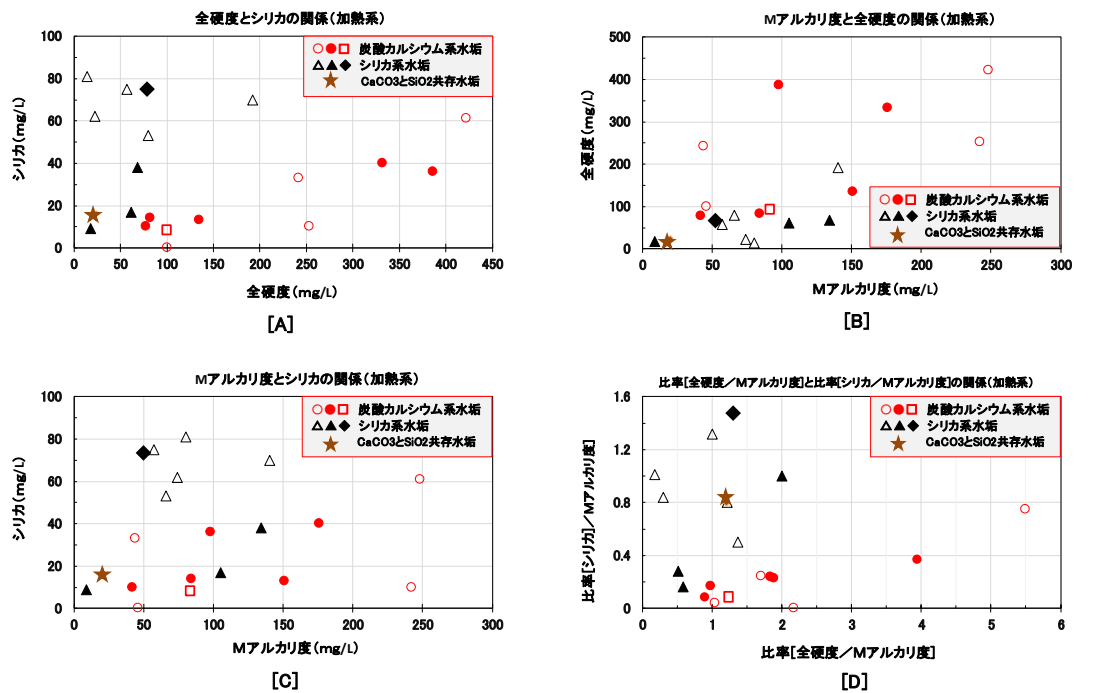
図6Eと図6Fは、原水の水質ごとに濃度比率[シリカ/全硬度]、濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]、濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]を解析した結果であり、図6Eは炭酸カルシウム系水垢の解析結果、図6Fはシリカ系水垢の解析結果である。

全硬度とシリカの関係 (図6A)

図6Aの全硬度とシリカの関係において、炭酸カルシウム系水垢は右下側水質で生成し、シリカ系水垢は左上側水質で生成している。そして水垢の種別は、「シリカ濃度=0.2×全硬度濃度」で表される直線式(境界)で概略区別され、炭酸カルシウム系水垢はシリカ濃度が全硬度濃度の0.2倍以下の水質で生成し、シリカ系水垢はシリカ濃度が全硬度濃度の0.2倍以上の水質で生成している。この結果から、全硬度とシリカは相関があると推定される。シリカは、溶解度以下の濃度においてマグネシウムイオン(全硬度として表示)と反応してケイ酸マグネシウムのシリカ系水垢を生成する場合があります、このことも全硬度

とシリカは相関があることの一因と考えられる。

「シリカ濃度=0.2×全硬度濃度」で表される直線式は、水垢の種別を区別する境界であり、係数 0.2 は誤差(±α)を含むので正確には(0.2±α)である。そのため、この直線式の近辺は、他種別の水垢を少量含んでいる可能性が高い。一方、この直線式から大きく離れた水質になるほど、主となる水垢の割合が多くなると推定される。例えば、直線式から上側領域の水質になるほどシリカが高濃度になるため、主となるシリカ系水垢の生成量が増加し、炭酸カルシウム系水垢の生成量が減少または略同量と予測されるので、シリカ系水垢の割合が多くなると推定される。直線式から下側領域の水質になるほどシリカが低濃度になるため、シリカ系水垢の生成量が低下し、炭酸カルシウム系水垢の生成量は増加または略同量と予測されるので、炭酸カルシウム系水垢の割合が多くなると推定される。



○△ …… [水質データの出典] 著者:水谷増美 正和工業株式会社、発行・販売:株式会社 冷凍空調図書出版 昭和46年10月10日発行 116ページ
 ●▲★ …… [水質データの出典] 著者:水谷増美 正和工業株式会社、発行・販売:株式会社 冷凍空調図書出版 昭和46年10月10日発行 125-127ページ
 □◆ …… [水質データの出典] 水環境エンジニアリング株式会社の1985年代カタログ

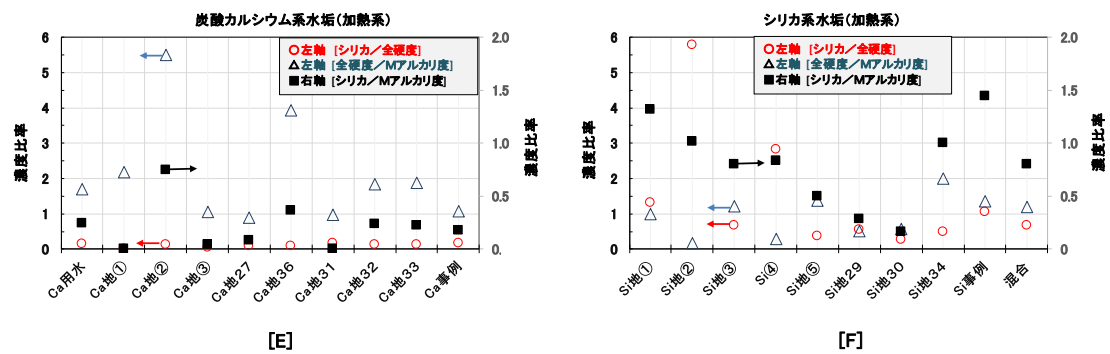


図6 加熱で生成する水垢の種別と原水の性状との関係

Mアルカリ度と全硬度の関係 (図 6B)

図 6B のMアルカリ度と全硬度の関係において、炭酸カルシウム系水垢は左上側水質で生成し、シリカ系水垢は右下側水質で生成している。そして1部の例外があるが、水垢の種別は、「全硬度濃度 = (0.9~1.4) × Mアルカリ度濃度」で表される直線式(境界)で概略区別され、炭酸カルシウム系水垢は全硬度濃度がMアルカリ度濃度の0.9倍以上の水質で生成し、シリカ系水垢は全硬度濃度がMアルカリ度濃度の1.4倍以下の水質で生成する傾向が見られた。この結果は、Mアルカリ度と全硬度は相関があることを意味する。

炭酸カルシウムの生成反応は、 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ である。カルシウムイオン濃度と炭酸水素イオン濃度は、対応する炭酸カルシウム濃度に換算した値(カルシウム硬度、Mアルカリ度)として表示される。また、全硬度はカルシウム硬度が主成分である。これらを考慮すると、上記傾向は妥当性のある結果と推定される。

「全硬度濃度 = (0.9~1.4) × Mアルカリ度濃度」で表される直線式は、水垢の種別を区別する境界で、係数(0.9~1.4) は誤差($\pm \beta$)を含むので正確には{(0.9~1.4) ± β}である。そのため、この直線式の近辺は、他種別の水垢を少量含んでいる可能性が高い。一方、この直線から大きく離れた水質になるほど主となる水垢の割合が多くなり、例えば直線式から上側領域になるほど炭酸カルシウム系水垢の割合が多くなると推定される。

Mアルカリ度とシリカの関係 (図 6C)

図 6C のMアルカリ度とシリカの関係において多くは、炭酸カルシウム系水垢は右下側水質で生成し、シリカ系水垢は左上側水質で生成している。そして少数の例外があるが、水垢の種別は、「シリカ濃度 = (0.4~0.5) × Mアルカリ度濃度」で表される直線式(境界)で概略区別され、炭酸カルシウム系水垢はシリカ濃度がMアルカリ度濃度の0.4倍以下の水質で生成し、シリカ系水垢はシリカ濃度がMアルカリ度濃度の0.5倍以上の水質で生成する傾向が見られた。この結果より、Mアルカリ度とシリカは相関があると推定される。

濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]と濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]の関係 (図 6D)

図 6D の濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]と濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]の関係において、炭酸カルシウム系水垢は右下側水質で生成し、シリカ系水垢は左上側水質で生成している。この傾向は前記の図 6B と図 6C の傾向と同じであり、以後はこれら傾向で扱う。

炭酸カルシウム系水垢の生成条件 (図 6E)

図 6E は、炭酸カルシウム系水垢の生成を原水の性状で解析した結果である。○印(左軸)の濃度比率[シリカ/全硬度]は、全ての水質で0.2以下である。△印(左軸)の濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]は、全ての水質で0.9以上である。■印(右軸)の濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]は、Ca地②の水質は0.75であるが、他水質は0.37以下である。

シリカ系水垢の生成条件 (図 6F)

図 6F は、シリカ系水垢の生成を原水の性状で解析した結果である。○印(左軸)の濃度比率[シリカ/全硬度]は、全ての水質で0.2以上である。△印(左軸)の濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]は、Si地34の水質は2.0であるが、他水質は1.4以下である。■印(右軸)

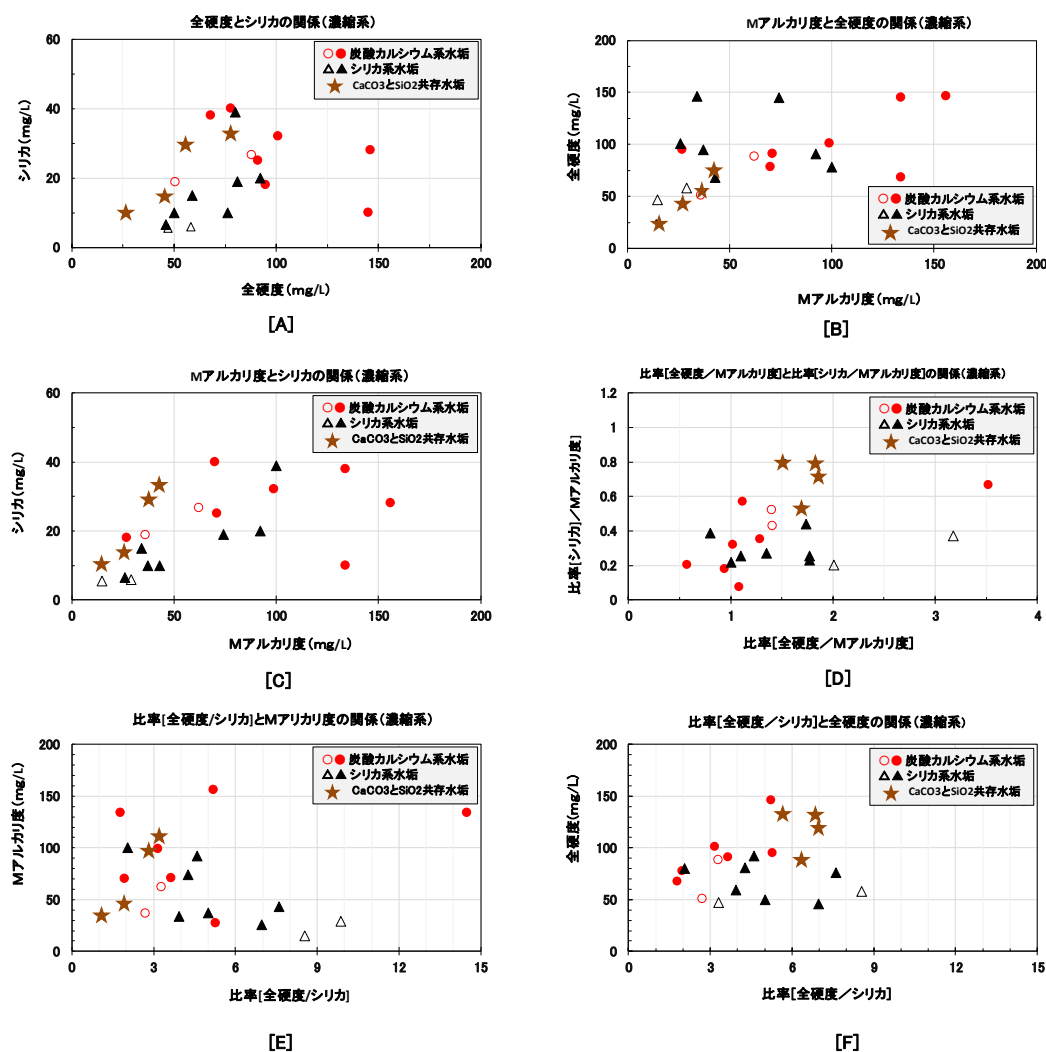
の濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]は、Si 地 29 の水質は 0.3、Si 地 30 の水質は 0.2 であるが、他水質は 0.5 以上である。

pHの関係

pHが高いほど、炭酸水素カルシウムは溶解度が減少して炭酸カルシウム系水垢が生成し易くなる。このため、炭酸カルシウム系水垢が生成する原水は、pHが 6.5~9 近辺が多い。一方、シリカの溶解度は、pHが9以下においてpHに大きく依存しない。このため、シリカ系水垢が生成する原水は、pHに大きく依存しないと推定した。

6. 濃縮で炭酸カルシウム系水垢やシリカ系水垢が生成する補給水の性状解析

著者は、濃縮で水垢が生成する公開の水質データ(出典は巻末資料の番号7と番号8)を調査した。そして、補給水の性状(pHは6.7~8.2)と、補給水が濃縮されて高濃度になっている冷却水で生成する水垢の種別、の関係を解析しその結果を図7に纏めた。



○△ …… [水質データの出典] 森若美代子、野村英子 近畿ビルサービス株式会社研究室 解放循環冷却水のスケール特性 : 防食技術, vol.31, No.7 445-450(1982)
 ●▲ …… [水質データの出典] 著者:水谷増美 正和工業株式会社、発行:販売:株式会社 冷凍空調図書出版 昭和46年10月10日発行 123ページ

図7 濃縮で生成する水垢の種別と補給水の性状との関係

調査した水質は、水の蒸発で溶解成分が濃縮され高濃度になる冷却水の循環式水回路と、冷却水に水を補充する補給水と、で構成される解放循環式冷凍空調機器の水質である。濃縮条件(水温、期間、濃縮程度・回数など)は、不明であり一元化されていない。

図7Aは全硬度とシリカの関係、図7BはMアルカリ度と全硬度の関係、図7CはMアルカリ度とシリカの関係、図7Dは濃度比率[全硬度/Mアルカリ度]と濃度比率[シリカ/Mアルカリ度]の関係、図7Eは濃度比率[全硬度/シリカ]とMアルカリ度の関係、図7Fは濃度比率[全硬度/シリカ]と全硬度の関係である。○●は炭酸カルシウム系水垢を主に生成させた補給水、△▲はシリカ系水垢を主に生成させた補給水、★は炭酸カルシウム系水垢とシリカ系水垢の両方をほぼ等量で生成させた補給水である。

図7A～7Fのいずれにおいても、冷却水(補給水の高濃度濃縮水)で生成する水垢の種別と、補給水の性状との関係は明確に表れなかった。ただ、図7Bや図7Cにおいて少数の例外があり濃度境界は不明確だが、Mアルカリ度の濃度が高い補給水ほど炭酸カルシウム系水垢が生成し易く、Mアルカリ度の濃度が低い補給水ほどシリカ系水垢が生成し易い、の傾向が見られた。

また、濃縮で得られるシリカ系水垢は、水垢成分に Fe_2O_3 が含まれるので鉄のケイ酸塩、未測定(合計の残部)のマグネシウムや重金属(銅、亜鉛、アルミニウムなど)のケイ酸塩、やこれらの関連物質、と推定される。

濃縮で補給水の性状から水垢種別が明確に表れなかった原因の考察

著者は、補給水の性状から水垢種別の傾向が明確に表れなかった原因を解明するため、前述の水質データの1部(出典は巻末資料の番号7)を調査して、補給水と冷却水の性状、水垢の分析結果、各成分項目の濃縮倍率(冷却水濃度を補給水濃度で除した値)の算出結果を、表3に纏めた。

表3 補給水と冷却水の性状、水垢の分析結果、各成分項目の濃縮倍率

区分		水質分析結果								水垢の分析結果			
		pH (-)	導電率 ($\mu S/cm$)	M7ルリ度 (mg/L)	全硬度 (mg/L)	CL ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	比色シリカ (mg/L)	全鉄 (mg/L)	灼熱減量 (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
調査4	補給水	7.6	175	34	59	20	24	15	0.2	18.5	1.0	80.1	—
	冷却水	7.8	408	63	46	59	23	23	0.5				
	濃縮倍率	—	2.3	1.9	0.8	3.0	1.0	1.5	2.5				
調査1	補給水	7.8	253	99	101	16	20	32	0.2	30.4	48.1	2.8	—
	冷却水	8.6	895	194	265	40	89	91	2.2				
	濃縮倍率	—	3.5	1.9	2.6	2.5	4.4	2.8	11				
調査5	補給水	7.8	79	37	50	91	20	10	0.2	31.8	8.8	46.7	2.2
	冷却水	7.8	134	62	83	15	20	10	28.5				
	濃縮倍率	—	1.7	1.7	1.7	0.16	1.0	1.0	142				

※濃縮倍率は、[冷却水の性状値]を[補給水の性状値]で除した値。冷却水は循環水とも称す。
 ※水垢は灼熱後の成分割合であり、CaOは炭酸カルシウム、SiO₂はシリカ系、未表示の合計残部値は酸化マグネシウム(MgO)を含む、と推定
 [データの出典] 著者:水谷増美 正和工業株式会社、発行・販売:株式会社 冷凍空調図書出版 昭和46年10月10日発行 123ページ

濃縮で水垢が生成すると調査4の様に、濃縮倍率は、塩素イオン(CL⁻)が最も大きく、水垢関与項目(Mアルカリ度、全硬度、シリカ)が小さい方が一般的である(良好な濃縮と称す)。ところが、調査1と調査5の濃縮倍率は、塩素イオン(CL⁻)が小さく水垢関与項目(Mアルカリ度、全硬度、シリカ)が大きく、さらに調査1の濃縮倍率は硫酸イオン(SO₄²⁻)が最も大きいと、不自然な濃縮となっている。この不自然な濃縮は、記載された補給水と

は異なる補給水が使用されて濃縮され冷却水となっている可能性が高い懸念があるが、これ以外の他要因が関与している可能性の懸念もあり、さらなる原因説明が必要である。なお、今回調査した 21 件の水質において、良好な濃縮は 10 水質、不自然な濃縮は 8 水質、濃縮倍率の算出不可能(冷却水の性状が不明)は 3 水質であった。

また、調査 1 の濃縮倍率は M アルカリ度が全硬度より小さくしかも、冷却水において M アルカリ度は全硬度より遥かに低濃度となっている。このため、炭酸カルシウム系水垢の生成が抑制された可能性が懸念される。さらに、調査 5 の濃縮倍率は全鉄が他項目より大きくしかも、冷却水において全鉄はシリカより遥かに高濃度となっている。このため、鉄シリカ系水垢の生成が促進された可能性が懸念される。この様な、炭酸カルシウム系水垢の生成が抑制された可能性がある調査水、鉄シリカ系水垢の生成が促進された可能性がある調査水が、他に多く見られた。

化学反応は、化学物質の濃度と反応温度と反応時間によって、反応挙動が異なる場合がある。水垢の生成は、M アルカリ度と全硬度とシリカと鉄イオンなどがお互いに絡み合った化学反応であるので、その濃度と反応温度と反応時間が異なると、反応挙動が異なることが考えられる。濃縮は、ほぼ室温で長い時間をかけて水が蒸発して高濃度水になることで、水垢が生成する。一方、加熱は、原水が極短時間で高温まで昇温し以後はその濃度と高温が保持されることで、水垢が生成する。この様に、濃縮による水垢の生成は、加熱による水垢の生成と比較して、濃度が高く反応温度が低く反応時間が長いので、加熱の場合とは異なる挙動で水垢が生成することが考えられる。

このことより、濃縮における水垢は、(1) 補給水の性状(M アルカリ度、全硬度、シリカ、など)、(2) 補給水が濃縮される冷却水の性状(pH、M アルカリ度、全硬度、シリカ、鉄イオンなど)、(3) 濃縮の温度と時間と濃縮程度・回数、などの要因が絡み合って生成すると推定される。これら濃縮に関する要因の挙動が不明確なことが、補給水の性状から水垢種別の傾向が明確に表れなかった原因と考えられる。

7. 結論

(1) 加熱で生成する炭酸カルシウム系水垢は、pH が 6.5~9 近辺、シリカ濃度が全硬度濃度の 0.2 倍以下、全硬度濃度が M アルカリ度濃度の 0.9 倍以上、シリカ濃度が M アルカリ度濃度の 0.4 倍以下(例外が 1 部ある)、を同時に満足する水質ほど生成し易い傾向が見られた。一方、加熱で生成するシリカ系水垢は、シリカ濃度が全硬度濃度の 0.2 倍以上、全硬度濃度が M アルカリ度濃度の 1.4 倍以下(例外が 1 部ある)、シリカ濃度が M アルカリ度濃度の 0.5 倍以上(例外が少数ある)、を同時に満足する水質ほど生成し易い傾向が見られた。上記の濃度は mg/L 表示で、数字は水垢の種別を見極める目安で多少の誤差を伴う概略値である。この直線の近辺水質は、他種別の水垢を少量含んでいる可能性が高いが、直線から大きく離れた水質になるほど、主となる水垢の割合が多くなると推定される。

(2) 濃縮で生成する水垢は、補給水の性状(M アルカリ度、全硬度、シリカなど)、補

給水が濃縮される冷却水の性状、濃縮の温度と時間と濃縮程度・回数、などの要因が絡み合って生成すると推定される。今回の調査はこれら要因の挙動が不明確であったが、補給水が濃縮された冷却水で生成する水垢は、少数の例外があるが、Mアルカリ度が高濃度な補給水ほど炭酸カルシウム系水垢が生成し易く、Mアルカリ度が低濃度な補給水ほどシリカ系水垢が生成し易い、の傾向が見られた。

(3) 上記の傾向は、温度や時間などの条件が不明で一元化されていない少数の公開報文のデータから、間接的に推定して得られた結果である。今後さらなる調査や解明さらに検証を行って、新しい知見の発見や精度向上が必要である。

8. 参考資料

- 1) 厚生労働省. “水質基準項目と基準値 (51 項目)”. 令和 2 年 4 月 1 日施行、
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/ki_jun/ki_junchi.html
(最終アクセス日：2022 年 8 月 24 日)
- 2) 社団法人日本銅センター. 銅と衛生 . 発行：昭和 56 年 8 月初版.
銅管と水質のメカニズム. p. 47-55.
- 3) 水谷増美・市原和好 (正和工業株式会社). セントラルヒーティング・クーリング.
冷凍空調技術 (昭和 58 年 9 月号 特集 冷凍空調における水処理). 1983 年,
' 83-9 VOL. 34, No. 403, p. 63-68.
- 4) 水処理エンジニア株式会社の 1985 年代カタログ
- 5) 福永恭雄・平野昭英 (栗田工業株式会社). 6. 水処理剤. 冷凍空調技術.
(昭和 58 年 9 月号 特集 冷凍空調における水処理), 1983 年 9 月, VOL. 34, NO. 403,
p. 89-102.
- 6) 加藤 正義 (東京理科大学工学部). “水質とスケーリング”. Boshoku Gijutsu,
1987 年, 36 巻, 8 号, p. 513-519 .
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr1974/36/8/36_8_513/_pdf
(最終アクセス日：2022 年 8 月 25 日)
- 7) 水谷増美 (正和工業株式会社). 発行・販売：株式会社冷凍空調図書出版.
昭和 46 年 10 月 10 日発行, p. 115-116, p. 123, p. 125, p. 127
- 8) 森若美代子・野村英子 (近畿ビルサービス株式会社). “解放循環冷却水のスケール特性- J-Stage”. 解放循環冷却水のスケール特性. 防食技術, 1982 年, vol. 31,
No. 7, p. 445-450.
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr1974/31/7/31_7_445/_pdf/-char/ja
(最終アクセス日：2022 年 8 月 19 日)

以上