



炭酸カルシウム系水垢の生成 に伴う溶解析出挙動の考察

SCE・Net 鶴田邦弘 (技術士、化学部門)

R-87
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スケールとも呼ばれており、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。水道水などの加熱や水蒸発による濃縮で生成し、不溶性の炭酸カルシウム系とシリカ化合物系に大別できる。

炭酸カルシウム系水垢は、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を主成分とする析出物が、銅などに付着した不溶性化合物である。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り、生成挙動の詳細を体系的に説明した報文が望まれている。

本報は、炭酸カルシウム系水垢の生成挙動の先行研究を調査し、著者の知見を基に考察して、この水垢の生成に伴う溶解析出挙動を一般技術者向けに詳細に説明した内容である。

2. 水道水などの成分

水道水や井戸水・河川水は、カルシウムイオンやマグネシウムイオン等の陽イオン、炭酸水素イオンや塩素イオン等の陰イオン、溶存二酸化炭素やシリカ(溶存ケイ酸とも称す)などの溶解成分、が溶解しており各々の濃度が数～数10mg/Lの水質が多い。

水道水は、水道法で水質基準への適合が定められており例えば、pHは5.8～8.6、全硬度は300mg/L以下などである。著者は、水道水の炭酸カルシウム系水垢の生成に関与する水質項目の分布状態(出典は巻末の資料番号1)を調査し、以下に纏めた。

pHは、酸性水が7より小さく、中性水が7、アルカリ性水が7より大きいとして水溶液の液性を示す指標で、多くは6.1～8.6で中心は6.6～8.2である。

Mアルカリ度は、炭酸水素イオンなどの濃度を炭酸カルシウムの濃度に換算した値で、多くは10～100mg/Lで中心は10～70mg/Lである。

全硬度は、カルシウムイオンとマグネシウムイオンの濃度を炭酸カルシウムの濃度に換算した値で、多くが10～150mg/Lで中心は10～100mg/Lである。

3. 難溶性塩の溶解析出挙動

難溶性塩 A_xB_y の固体と、溶解度まで溶解している陽イオン A^{y+} と陰イオン B^{x-} の飽和溶液と、の共存系を想定する。この時、難溶性塩 A_xB_y がイオン(A^{y+} 、 B^{x-})として溶解する反応と、溶解イオン(A^{y+} 、 B^{x-})が難溶性塩 A_xB_y として析出する反応とは、 A_xB_y (難溶性塩) $\rightleftharpoons x A^{y+} + y B^{x-}$ (溶解イオン) の平衡状態が成立する。

溶解速度と析出速度が等しい溶液平衡にある飽和溶液では、陽イオン濃度 $[A^{y+}]$ と陰イオン濃度 $[B^{x-}]$ の濃度積 $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ は、水温ごとに一定の値であり、これらの濃度積は溶解度積(K_{sp})と呼ばれ、 $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y = K_{sp}$ の関係が成立する。

溶液は、濃度積 $[A^{y+}]^x [B^{x-}]^y$ と溶解度積 K_{sp} との値の大小関係により、(1)不飽和

溶液、(2)飽和溶液、(3)過飽和溶液の3形態を取る。

不飽和溶液の溶解挙動 各々のイオン濃度の濃度積 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$ が溶解度積 K_{sp} より小さい時、即ち、 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y < K_{sp}$ の時、難溶性塩 A_xB_y は陽イオン A^{y+} と陰イオン B^{x-} として溶解するが、溶解度より少なく溶解している不飽和溶液にある。

飽和溶液の平衡挙動 各々のイオン濃度の濃度積 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$ が溶解度積 K_{sp} と等しい時、即ち、 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y = K_{sp}$ の時、溶解速度と析出速度がお互いに等しいので見かけ上、溶解も析出も起こらない溶液平衡にある。難溶性塩 A_xB_y は、イオン A^{y+} とイオン B^{x-} になって溶解度まで溶解している飽和溶液であり、その固体と共存する状態にある。ここで難溶性塩 A_xB_y の溶解度を M (mol/L)とすると、陽イオン濃度 $[A^{y+}]$ は xM (mol/L)、陰イオン濃度 $[B^{x-}]$ は yM (mol/L)となるので、 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y = [xM]^x[yM]^y = x^x y^y M^{(x+y)} = K_{sp}$ の関係が成立する。

過飽和溶液の析出挙動 各々のイオン濃度の濃度積 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$ が、溶解度積 K_{sp} より大きい時、即ち、 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y > K_{sp}$ の時、難溶性塩 A_xB_y の固体が新たに析出する過飽和溶液になる。なお、この時のイオン濃度 $[A^{y+}]$ と $[B^{x-}]$ は、新たな析出が生じる前の、溶解度を越えた状態にある溶解イオン濃度として扱う。

例えば、 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y = K_{sp}$ の飽和溶液に、高濃度の陽イオン A^{y+} 溶液と陰イオン B^{x-} 溶液を各々少量添加すると、 $[A^{y+}]^x[B^{x-}]^y > K_{sp}$ となるので、新たに難溶性塩 A_xB_y の固体が析出する。これは、ルシャトリエの法則(平衡状態から濃度などの条件を変化させた時、変化を小さくする方向に平衡が移動する法則)から、溶解イオン(A^{y+} 、 B^{x-})の濃度を減少させる方向に反応が進むので、溶解している陽イオン A^{y+} と陰イオン B^{x-} が反応して、新たに難溶性塩 A_xB_y の固体が析出するためである。

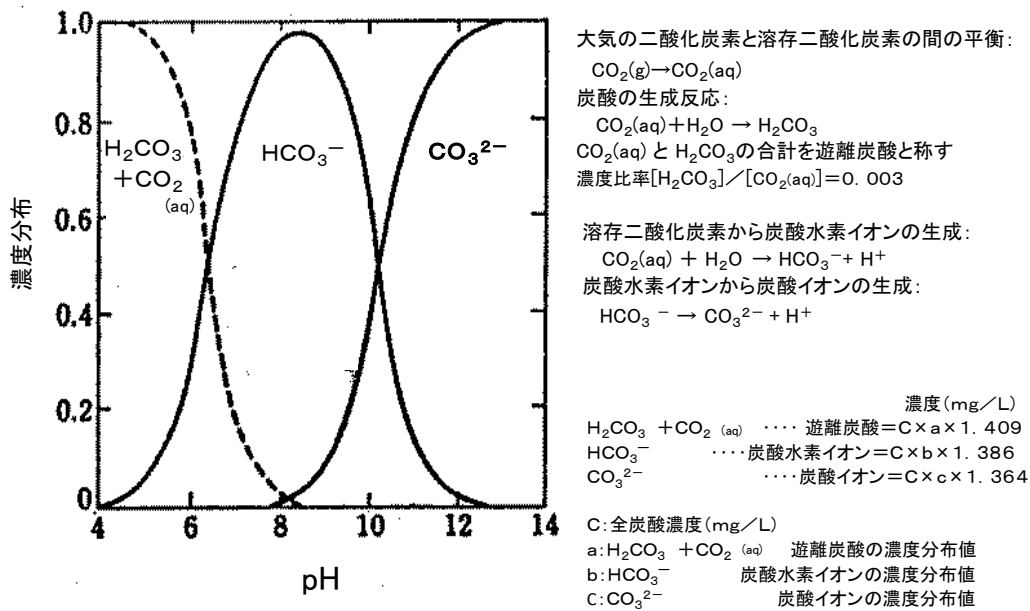
4. 水中の炭酸物質の溶解形態や溶解挙動

水中の炭酸物質(炭酸と溶存二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオン)は、pHによって溶解形態と濃度分布が変化し、その特性は図1(出典は、左図と右上部は巻末資料の番号2で著者が1部加筆修正、右下部はJ I S K 0 1 0 1-1 9 7 9)の通りである。

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の上昇に伴い炭酸水素イオンや炭酸イオンへ解離する。炭酸イオンも、pHの低下に伴い炭酸水素イオンや溶存二酸化炭素に解離する。

溶存二酸化炭素は、水に良く溶解して弱酸性を示す。そのため、水の加熱や濃縮・長時間滞留が行われると最初に、溶存二酸化炭素が脱気して水のpHが上昇する。さらに高温加熱や高濃縮・長時間滞留の継続が行われると次に、炭酸水素イオンが分解して二酸化炭素が生成し、この生成した二酸化炭素が脱気して水のpHがさらに上昇する。



[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.

[出典] JIS K 0101-1979

図1 炭酸物質(溶存二酸化炭素、炭酸水素イオン、炭酸イオン)の溶解形態と濃度分布

5. 炭酸水素カルシウムの溶解と炭酸カルシウムの析出の挙動

児玉・藤井は、著書『水道水腐食の基礎としての水質化学』において、炭酸水素カルシウムの溶解と炭酸カルシウムの析出の平衡状態で、 CaCO_3 の溶解度積を K_{so} 、炭酸水素イオンと炭酸イオンおよび水素イオンとの平衡定数を K_2 とすると、

$K_{so} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-](K_2 / [\text{H}^+])$ となる。そして、この式を対数化し、炭酸水素イオンの濃度をALKまたはMアルカリ度の濃度で近似し、水素イオンの濃度をpHで表して整理すると、

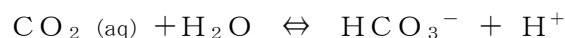
$$\log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{Mアルカリ度}] + \text{pH} \cong \log(K_{so} / K_2) \quad \text{の式が得られる。}$$

得られる式の特性図は図2(著者が水温特性を加筆)の通りで、 K_{so} や K_2 に係わる項目の水温特性は表1の通りである(出典は巻末の資料番号3)、と説明している。

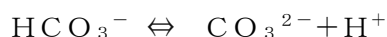
著者は、この式の成り立ちの解明と理解し易いグラフの作成を行った。

5.1 pHと $\{\log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{HCO}_3^-]\}$ の関係の算出(mol/Lの濃度表示)

水溶液において、溶解している溶存二酸化炭素($\text{CO}_2(\text{aq})$)は、水と反応すると炭酸水素イオン(HCO_3^-)と水素イオン(H^+)に解離し、炭酸水素イオン(HCO_3^-)はさらに炭酸イオン(CO_3^{2-})と水素イオン(H^+)に解離する。これら反応の解離式と、平衡定数 K_1 と K_2 は次の通りである。以下、 $[\]$ の濃度表示はmol/Lとしている。



$$\text{平衡定数 } K_1 = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] / [\text{CO}_2(\text{aq})]$$



$$\text{平衡定数 } K_2 = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-]$$

炭酸水素カルシウム{Ca(HCO₃)₂}は、水にカルシウムイオン(Ca²⁺)と炭酸水素イオン(HCO₃⁻)として良く溶解しているが、高温加熱や高濃度濃縮されると分解して炭酸カルシウム(CaCO₃)になる。生成した炭酸カルシウムは、溶解度が小さいので、溶解度を超える余剰分が固体として析出する。

炭酸水素カルシウムの溶解と炭酸カルシウムの析出の平衡状態(飽和溶液)では、炭酸カルシウムは溶液平衡(CaCO₃⇌Ca²⁺+CO₃²⁻)となり、溶解度積をK_{so}とすると、溶解度積K_{so}=[Ca²⁺][CO₃²⁻]が成立する。

この溶解度積K_{so}の式に、炭酸水素イオンの解離の平衡定数K₂の式を代入すると、

$$K_{so}=[Ca^{2+}][HCO_3^-](K_2/[H^+])$$

この式を整理すると、[Ca²⁺][HCO₃⁻]= (K_{so}/K₂) [H⁺]

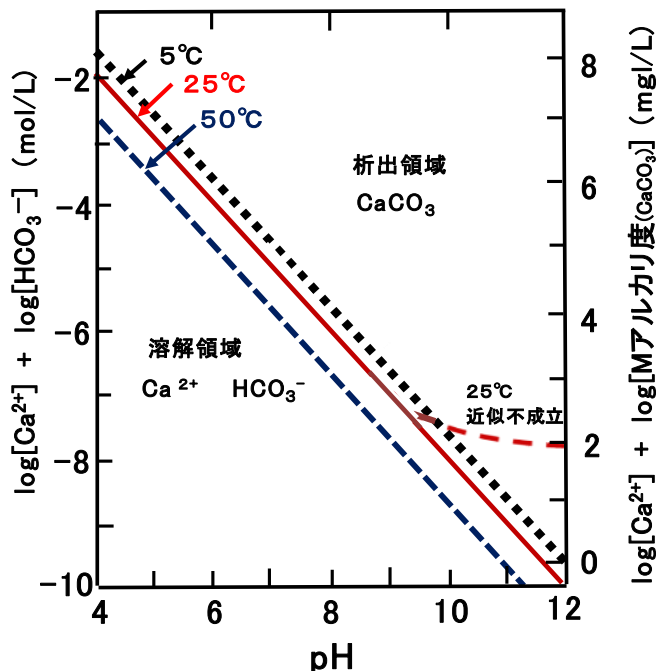
対数化すると、log[Ca²⁺]+log[HCO₃⁻]=log (K_{so}/K₂) +log[H⁺]

さらに、pH=-log[H⁺]を代入すると、

$$\log[Ca^{2+}]+\log[HCO_3^-]=-pH+\log(K_{so}/K_2) \quad \dots\dots (1)$$

のmol/L濃度表示の溶解析出平衡式(1)が導き出せる。

図2は、この溶解析出平衡式(1)をグラフ化した特性図である。横軸がpH、左側縦軸が{log[Ca²⁺]+log[HCO₃⁻]}(濃度表示はmol/L)のグラフにおいて、水温ごとの3種類の右下がり直線が溶解析出平衡式、左側縦軸の切片がlog(K_{so}/K₂)である。



[出典] 小玉俊明・藤井哲雄(金属材料技術研究所).
水道水腐食の基礎としての水質化学.防食技術,
1977年, Vol. 26,No.11, p.641-653.

図2 炭酸水素カルシウムの溶解析出の特性図

表1 各種定数の水温特性

温度 °C	平衡定数			log (K _{so} /k ₂)
	pK ₁	pK ₂	pK _{so}	CaCO ₃
0	6.58	10.62	8.02	2.60
5	6.52	10.56	8.09	2.47
10	6.47	10.49	8.15	2.34
15	6.42	10.43	8.22	2.21
20	6.38	10.38	8.28	2.10
25	6.35	10.33	8.34	1.99
30	6.33	10.29	8.40	1.89
40	6.30	10.22	8.52	1.70
50	6.29	10.17	8.63	1.54
80			8.98	

[出典]

小玉俊明・藤井哲雄(金属材料技術研究所).
水道水腐食の基礎としての水質化学.防食技術,
1977年, Vol. 26,No.11, p.641-653.

表2 不溶解残渣補正值

水温(°C)	Log(K _{so} /K ₂)	蒸発残留物 (mg/l)	不溶解残渣 補正值
0	2.60		
4	2.50	0	9.70
8	2.40	100	9.77
12	2.30	200	9.86
16	2.20	800	9.89
20	2.10	1000	9.90
25	2.00		
30	1.90		
40	1.70		
50	1.55		
60	1.40		
70	1.25		
80	1.15		

[出典] インターネット資料
"第1章 淡水"

溶解析出平衡式は、炭酸水素カルシウムがカルシウムイオン(C a²⁺)と炭酸水素イオン(HC O₃⁻)として溶解している領域と、炭酸カルシウム(C a C O₃)が析出している領域の境界である。この境界は、溶解反応と析出反応が平衡である飽和溶液であり、新たな析出が起こらない平衡領域である。溶解析出平衡式より下側領域は、炭酸水素カルシウムがカルシウムイオンと炭酸水素イオンとして溶解している溶解領域(不飽和領域)である。溶解析出平衡式より上側領域は、炭酸カルシウムが析出している析出領域(過飽和領域)であり、化学反応(C a²⁺ + 2 H C O₃⁻ → C a C O₃ + H₂O + C O₂) が積極的に起こって、炭酸水素カルシウムが分解して炭酸カルシウムとして析出している領域である。

これら関係を式で表示すると、以下の様になる。

$\log[C a^{2+}] + \log[H C O_3^{-}] < -p H + \log(K_{so}/K_2)$ の時は溶解領域

$\log[C a^{2+}] + \log[H C O_3^{-}] = -p H + \log(K_{so}/K_2)$ の時は平衡領域

$\log[C a^{2+}] + \log[H C O_3^{-}] > -p H + \log(K_{so}/K_2)$ の時は析出領域

図2は、炭酸水素カルシウムの溶解領域か炭酸カルシウムの析出領域かの判断に活用できる。水溶液の特性が溶解領域にあると、炭酸水素カルシウムがカルシウムイオンと炭酸水素イオンとして溶解していると判断できる。一方、例えば高温加熱や高濃度濃縮で水溶液の特性が析出領域にあると、炭酸カルシウムが生成して析出していると判断できる。

この溶解析出平衡式は、溶存二酸化炭素の解離や炭酸イオンの生成が既に考慮されているので、この考慮は不用である。図2におけるp H 10以上の点線(……)は、右側縦軸に関与する特性線(後述で詳細に説明)で、左側縦軸では考慮する必要がない。

表1は、平衡定数K₁とK₂、溶解度積K_{so}に係わる項目の水温特性である。溶存二酸化炭素の平衡定数K₁は、その対数値をp K₁としてp K₁ = -log(K₁)、炭酸水素イオンの平衡定数K₂は、その対数値をp K₂としてp K₂ = -log(K₂)、炭酸カルシウムの溶解度積K_{so}は、その対数値をp K_{so}としてp K_{so} = -log(K_{so})、K_{so}とK₂は、その比率(K_{so}/K₂)の対数値としてlog(K_{so}/K₂)、としている。

表2は、log(K_{so}/K₂)の水温特性、後述する不溶解残渣補正值の蒸発残渣物特性である(出典は巻末の資料番号4)。

溶解析出平衡式の水溫依存性

図2記載の右下がり直線3種類は、表1を基にした水温ごとの溶解析出平衡式である。log(K_{so}/K₂)は、5℃は2.47、25℃は1.99、50℃は1.54であるので、各温度における溶解沈澱平衡式は、以下の通りで、[]の濃度表示をmol/Lとすると、

$$5^{\circ}\text{Cは、} \log[C a^{2+}] + \log[H C O_3^{-}] = -p H + 2.47$$

$$25^{\circ}\text{Cは、} \log[C a^{2+}] + \log[H C O_3^{-}] = -p H + 1.99$$

$$50^{\circ}\text{Cは、} \log[C a^{2+}] + \log[H C O_3^{-}] = -p H + 1.54$$

溶解析出平衡式における [H C O₃⁻] と [C a²⁺] の関係を mol/L で表示

著者は、溶解析出平衡式(1)を活用して、25℃における炭酸水素イオン濃度とカルシウムイオン濃度の関係(mol/L 表示)をp Hごとに算出した。図3はその濃度特性である。

曲線は溶解析出平衡式である平衡領域、曲線より左下側は溶解領域、曲線より右上側は析出領域である。pHが高いほど、溶解析出平衡式は低濃度側に移動している。

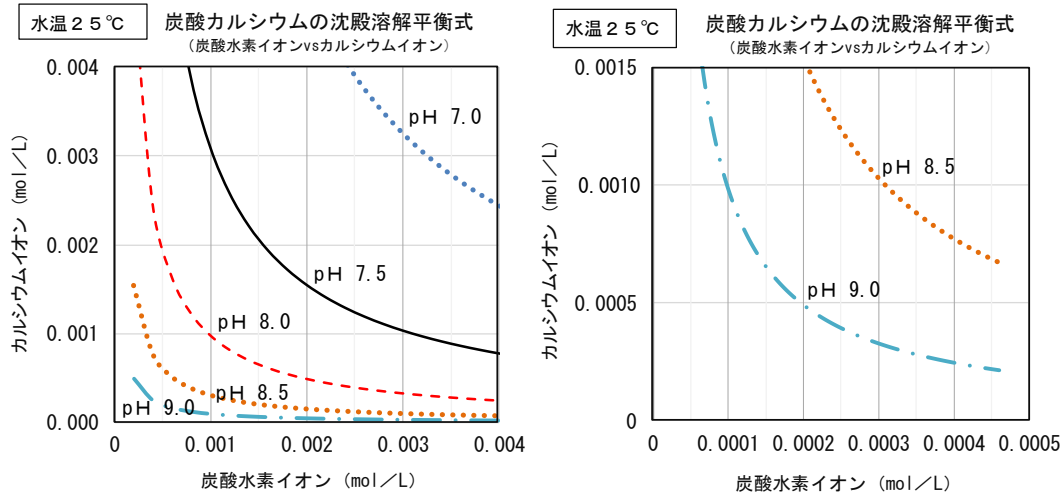


図3 25℃の溶解析出平衡式(左はpHが7～9、右はpHが8.5～9の拡大)
(炭酸水素イオン濃度とカルシウムイオン濃度の関係、mol/L濃度表示)

5.2 pHと $\{\log [Ca^{2+}] + \log [HCO_3^-]\}$ の関係の算出(mg/Lの濃度表示)

著者は、前述(1)式の mol/L 濃度を汎用性の高い mg/L 濃度に変換するために、カルシウムイオン濃度は分子量 40×10^3 mg で除し、炭酸水素イオン濃度は分子量 61×10^3 mg で除した。以下、[]の濃度表示は mg/L とすると、

左辺 = $\log \{ [Ca^{2+}] / (40 \times 10^3) \} + \log \{ [HCO_3^-] / (61 \times 10^3) \}$ となる。
mg/L 濃度表示の溶解析出平衡式(2)は次の通りで、図4はその濃度特性である。

$$\log [Ca^{2+}] + \log [HCO_3^-] = -pH + \log (K_{so} / K_2) + 9.39 \dots \dots \dots (2)$$

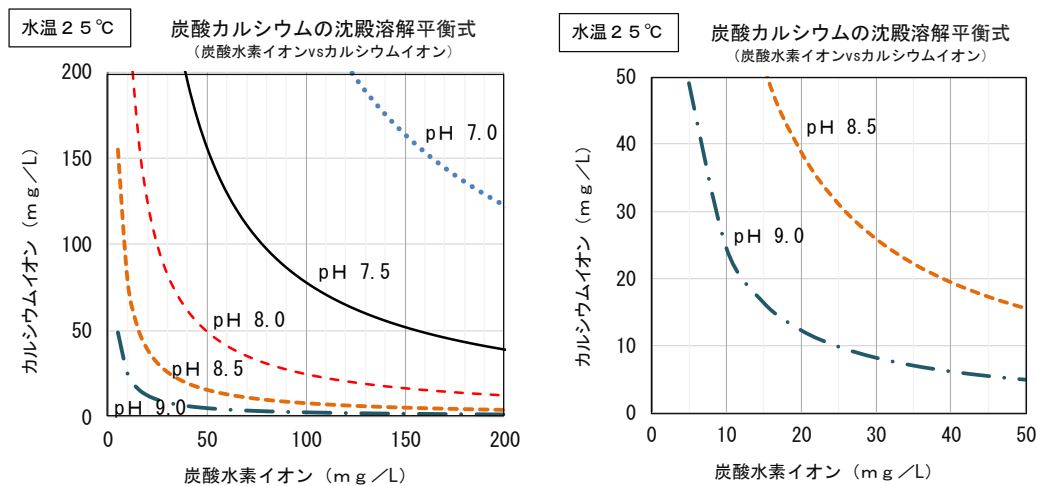


図4 25℃の溶解析出平衡式(左はpHが7～9、右はpHが8.5～9の拡大)
(炭酸水素イオン濃度とカルシウムイオン濃度の関係、mg/L濃度表示)

曲線は溶解析出平衡式であり溶解と析出が釣り合っている平衡領域、曲線より左下側領域はカルシウムイオンと炭酸水素イオンが溶解している溶解領域、曲線より右上側領域は炭酸カルシウムが析出する析出領域である。pHが高いほど、溶解析出平衡式は低濃度側に移動している。

5.3 pHと $\{\log [Ca^{2+}] + \log [Mアルカリ度]\}$ の関係の算出(mg/Lの濃度表示)

著者は、図2の右側縦軸が $\{\log [Ca^{2+}] + \log [Mアルカリ度]\}$ (mg/L濃度表示)であることを考慮し、右側縦軸で使用する関係式を算出した。

5.3.1 炭酸水素イオンのMアルカリ度への近似濃度変換

Mアルカリ度に関与するイオン(ALK)

Mアルカリ度に関与するイオン(ALKと略す)は、[]の濃度表示をmol/Lとして、

$$[ALK] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

この式は、mol/Lで表わしているのが2価の $[CO_3^{2-}]$ 濃度だけに係数2を乗じている。また、Mアルカリ度がpH4.8の弱酸性領域まで中和する測定方法で値を得ることを考慮して、陰イオン(右辺最初の3イオン)の合計濃度より $[H^+]$ の濃度を減じている。

水道水などは、弱酸(ケイ酸、リン酸、ホウ酸、酢酸イオンなどの有機性陰イオン)やその塩が通常含まれないので、これら弱酸やその塩を考慮していない式になっている。

ALKを構成するイオンの濃度比較

最初に、pHが5~9における $[HCO_3^-]$ と $[CO_3^{2-}]$ の濃度の大小を比較した。

$[HCO_3^-]$ は、河川水の濃度平均が約31mg/Lと言われているので、 HCO_3^- の分子量61gを考慮すると、その濃度平均は約 5.1×10^{-5} mol/Lとなる。

濃度分布値の最大は図1よりpHが9の時でその値は、 HCO_3^- が0.95、 CO_3^{2-} が0.04である。 $[HCO_3^-]$ 濃度平均 5.1×10^{-5} mol/Lに、pH9における CO_3^{2-} と HCO_3^- の濃度分布値の比率(0.04/0.95)を乗ずると、 $[CO_3^{2-}]$ の最大濃度平均は 2×10^{-5} mol/Lとなる。整理すると、 $[HCO_3^-] \gg 2[CO_3^{2-}]$ である。

一方、pH5~9において最大 $[OH^-]$ はpHが9の 1×10^{-5} mol/L、最大 $[H^+]$ はpHが5の 1×10^{-5} mol/Lである。

これらの結果より、pHが5~9において、 $[HCO_3^-] \gg 2[CO_3^{2-}] > [OH^-]$ 、 $[H^+]$ の関係が成立する。そのため、 $[ALK]$ を構成するイオンは、 $[HCO_3^-]$ が他イオンより圧倒的に高濃度で、 $[ALK] \approx [HCO_3^-]$ (単位はmol/L)の近似が成立する。

炭酸水素イオン濃度のMアルカリ濃度への近似変換

前述より、mol/L表示の炭酸水素イオン濃度は、分子量 61×10^3 mgで除すると、mg/L表示の炭酸水素イオン濃度に変換できる。

Mアルカリ度の濃度は、炭酸水素イオンなどの濃度を炭酸カルシウムの濃度に換算した値であり、炭酸水素イオンの濃度に対して次の様に近似できる。

$$\text{炭酸水素イオン濃度(mg/L)} \approx \text{Mアルカリ度濃度(mg/L)} \times (61 \times 2 / 100)$$

この式の係数(61×2/100)は、炭酸水素イオン(HCO_3^-)から炭酸カルシウム

(CaCO_3)が得られる化学反応($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)
 において、 CaCO_3 は HCO_3^- の半分のmol数で生成し、分子量は HCO_3^- が61gで
 CaCO_3 が100gである、ことを考慮して計算される係数である。

以後、[]の濃度表示はmg/Lとし、前述の関係式を代入すると、

$$\begin{aligned} \text{炭酸水素イオン濃度(mol/L)} &= [\text{HCO}_3^-] / (61 \times 10^3) \\ &\doteq \{[\text{Mアルカリ度}] \times (61 \times 2 / 100)\} / (61 \times 10^3) \\ &\doteq [\text{Mアルカリ度}] / (50 \times 10^3) \end{aligned}$$

5.3.2 カルシウムイオン濃度のmg/L表示への変換

前述より、mol/L表示のカルシウムイオン濃度は、分子量 40×10^3 mgで除すると、
 mg/L表示のカルシウムイオン濃度 $[\text{Ca}^{2+}]$ に変換できるので、以下の様になる

$$\text{カルシウムイオン濃度(mol/L)} = [\text{Ca}^{2+}] / (40 \times 10^3)$$

5.3.3 pHと $\{\log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{Mアルカリ度}]\}$ の関係式の整理

前述より、mol/L濃度表示の溶解析出平衡式(1)は、

$$\begin{aligned} \log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{HCO}_3^-] &= -\text{pH} + \log(K_{\text{so}}/K_2) \quad \text{であり、この式に前述の} \\ \text{mg/L濃度表示の}[\text{Ca}^{2+}] \text{と}[\text{Mアルカリ度}] \text{を代入し、}[\text{HCO}_3^-] \text{の濃度表示を} &\text{mg/Lとすると} \\ \log\{[\text{Ca}^{2+}] / (40 \times 10^3)\} + \log\{[\text{Mアルカリ度}] / (50 \times 10^3)\} & \\ &\doteq -\text{pH} + \log(K_{\text{so}}/K_2) \end{aligned}$$

上記を整理すると、

$$\begin{aligned} \log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{Mアルカリ度}] & \\ &\doteq -\text{pH} + \log(K_{\text{so}}/K_2) + \{-\log(10^{-3}/40) - \log(10^{-3}/50)\} \\ \{-\log(10^{-3}/40) - \log(10^{-3}/50) = 9.30\} \text{に、蒸発残渣物の影響を考慮する} & \\ \text{補正值} \gamma \text{を加算して不溶解残渣補正值とすると、不溶解残渣補正值} &= 9.30 + \gamma \text{となり、} \\ \log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{Mアルカリ度}] &\doteq -\text{pH} + \log(K_{\text{so}}/K_2) + (9.30 + \gamma) \\ &\doteq -\text{pH} + \log(K_{\text{so}}/K_2) + \text{不溶解残渣補正值} \end{aligned}$$

水道水の蒸発残渣物は50~150mg/Lが最も多いので蒸発残留物が100mg/L
 と仮定すると、前述の表2より不溶解残渣補正值=9.77となる。すると、全体の式は、

$$\log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{Mアルカリ度}] \doteq -\text{pH} + \log(K_{\text{so}}/K_2) + 9.77 \quad \dots\dots (3)$$

このmg/L濃度表示の溶解析出平衡式(3)は、図2の炭酸カルシウムの溶解析出の特
 性図において、横軸がpH、右側縦軸が $\{\log[\text{Ca}^{2+}] + \log[\text{Mアルカリ度}]\}$ (mg/L)の
 グラフにおける右下がり直線で、pHが5~9で成立する。なお、図2のpHが10以上
 の点線は、 $[\text{Mアルカリ度}] \doteq [\text{HCO}_3^-]$ の近似が成立しない領域である。

著者は、水温25℃の溶解析出平衡式(3)をpHごとに、pH7.5の溶解析出平衡式
 (3)を水温ごとに、Mアルカリ度とカルシウムイオンの関係(mg/L表示)でグラフ化し
 た。図5はその濃度特性である。曲線は溶解析出平衡式である平衡領域、曲線より左下側
 は溶解領域、曲線より右上側は析出領域である。pHが高いほど、水温が高いほど、溶解

析出平衡式は低濃度側に移動している。

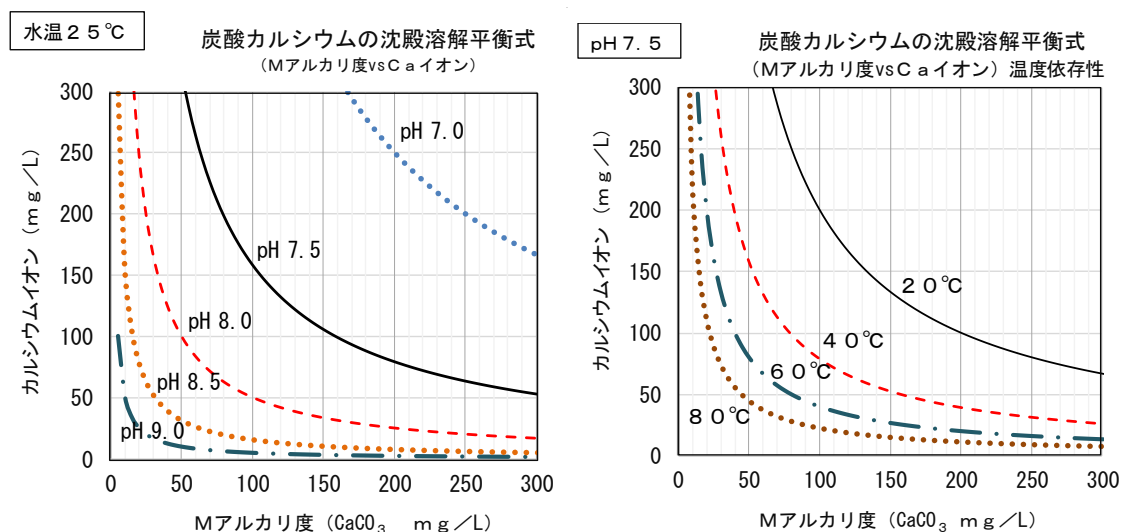


図5 溶解析出平衡式 (左は水温25°CのpH特性、右はpH7.5の水温特性)
(Mアルカリ度の濃度とカルシウムイオン濃度の関係、mg/L濃度表示)

6. 炭酸カルシウムの溶解度

著者は、前述の溶解析出平衡式(2)を活用して、pHが7.5におけるカルシウムイオン濃度と炭酸水素イオン濃度の関係を水温ごとに算出した。図6はその濃度特性である。図6より水温が高いほど、また前述の図4よりpHが高いほど、溶解析出平衡式は低濃度側に移動する。そのため、水温が高いほど、pHが高いほど、炭酸水素カルシウムの溶解度は低濃度側に移動すると推定される。

化学反応式より、カルシウムイオン1molと炭酸水素イオン2molから炭酸カルシウムの1molが得られる。分子量は、カルシウムイオンが40g、炭酸水素イオンが61g、炭酸カルシウムが100gである。そのため例えば、カルシウムイオンの40mg/Lと炭酸水素イオン122mg/Lとが反応して炭酸カルシウムの100mg/Lが生成する濃度割合で、この化学反応が起こる。この化学反応は、図4や図6の溶解析出平衡式(2)の曲線でもこの濃度割合で起こるので、この濃度割合にてカルシウムイオン濃度と炭酸水素イオン濃度が反応して生成する炭酸カルシウムの濃度が、炭酸カルシウムの溶解度になると推定される。

図7は、炭酸カルシウムの溶解度(出典は巻末資料の番号5)である。水温が高いほど、pHが高いほど、炭酸カルシウムの溶解度は減少する。図7の炭酸カルシウムの溶解度は、図4や図6の曲線において炭酸水素カルシウムから前述の濃度割合で得られる炭酸カルシウムの溶解度と近似であった。このことより、炭酸カルシウムの溶解度は、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と推定される。

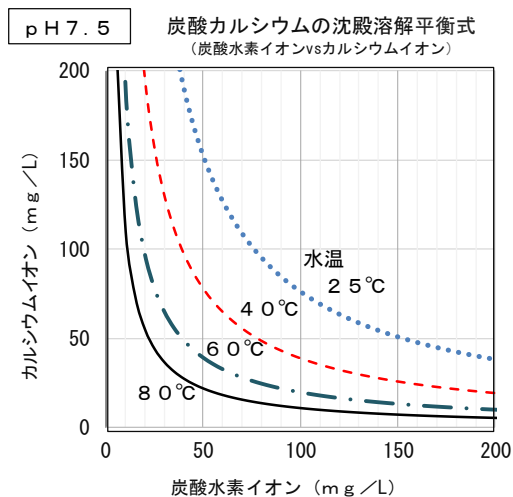
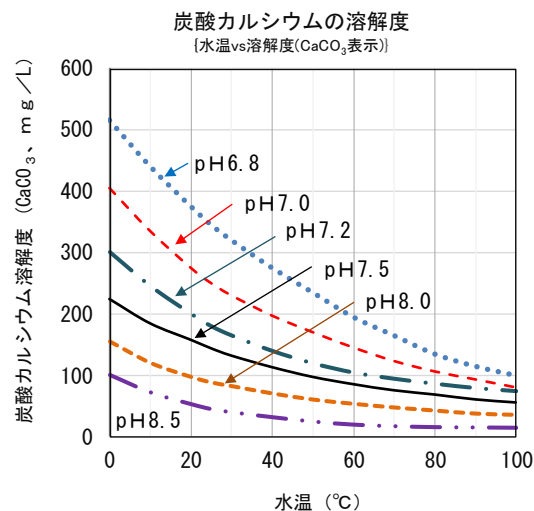


図6 水温ごとの溶解析出平衡式
(mg/L表示)



[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7 炭酸カルシウムの溶解度

7. 溶解析出平衡式の炭酸カルシウム系水垢生成への活用

著者は、溶解析出平衡式を活用して、水垢の生成挙動を以下の様に考察した。

7.1 未使用の水道水などへの活用

未使用の水道水などにおいて炭酸水素カルシウムは、濃度が室温の溶解析出平衡式の左下側領域(イオンの溶解領域)にあるので、カルシウムイオンや炭酸水素イオンとして溶解している。

7.2 水の加熱への活用

水道水などは加熱されると、水温の上昇とともに、溶解析出平衡式が高温特性に移動する。これとともに、溶存二酸化炭素が大気に脱気するのでpHが少し上昇する。水温がさらに上昇すると、溶解している炭酸水素カルシウムが分解して炭酸カルシウムと二酸化炭素と水が生成するとともに、生成した二酸化炭素が脱気してpHがさらに上昇する。やがて領域が、溶解析出平衡式の右上側領域(炭酸カルシウムの析出領域)に移動すると、溶解度を超えた余剰の炭酸カルシウムが析出する。

水道水などは、高温まで加熱される(特に60~70°Cを超える)ほど、炭酸水素カルシウムの高濃度溶解水ほど、pHが高いほど、二酸化炭素の脱気でpHが高く上昇するほど、炭酸カルシウムが多く析出する。なお、領域が、溶解沈澱平衡式の線まで移動せず左下側領域(イオンの溶解領域)のままなら、炭酸カルシウムの生成や析出は起こらない。

7.3 水の滞留と濃縮への活用

水道水などは、長時間滞留すると溶存二酸化炭素が大気に脱気して、pHが少し上昇する。さらに時間が経過して水が多量に蒸発すると、溶解イオンが濃縮されて炭酸水素カルシウムが高濃度になる。高濃度になった炭酸水素カルシウムは、徐々に分解して炭酸カ

ルシウムと二酸化炭素と水が生成するとともに、生成した二酸化炭素が脱気してpHがさらに上昇する。やがて領域が、溶解析出平衡式の右上側領域(炭酸カルシウムの析出領域)に移動すると、溶解度を越えた余剰の炭酸カルシウムが析出する。

水道水などは、炭酸水素カルシウムが高濃度に濃縮されるほど、pHが高く上昇するほど、炭酸カルシウムが多く析出する。なお、領域が、溶解沈澱平衡式の線まで移動せず左下側領域(イオンの溶解領域)のままなら、炭酸カルシウムの生成と析出は起こらない。

8. 炭酸カルシウムとともに水酸化マグネシウムが少量析出する理由の考察

水に溶解している炭酸水素イオン(HCO_3^-)は、分解すると水酸化物イオン(OH^-)を少量生成する。そして、生成した水酸化物イオン(OH^-)は、水に溶解しているマグネシウムイオン(Mg^{2+})と反応して不溶性の水酸化マグネシウム $\{\text{Mg}(\text{OH})_2\}$ を少量生成して析出する。このため、炭酸カルシウムとともに少量の水酸化マグネシウムが生成して析出する。水温が高いほど、pHが高いほど、全硬度とMアルカリ度がともに高濃度であるほど、炭酸カルシウムと少量の水酸化マグネシウムがそれぞれ多く生成して析出する。

9. 析出した炭酸カルシウムが銅の表面に付着して水垢になる挙動の考察

ゼータ電位は、溶液中の粒子の表面状態を電気的數字に表した値であり、粒子の安定性の指標として活用される。大脇・柳澤・井戸・細木・白井は、著書『エコキュート用銅管内面への炭酸カルシウム析出・付着挙動評価技術』においてゼータ電位から、炭酸カルシウムは負に帯電し、(銅の表面に形成される)亜酸化銅は正に帯電しているため、両者の間には引力が働いており、銅管表面は炭酸カルシウムが付着しやすい帯電状態である(出典は巻末資料の番号6)、と説明している。

この挙動より、析出した炭酸カルシウムは、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ると水垢になる。

10. 結論

炭酸水素カルシウムの溶解と炭酸カルシウムの析出に関する溶解析出平衡式の成り立ちを考察し、理解し易いグラフを作成した。また、このグラフを使用して、水の加熱や濃縮にともなう炭酸カルシウム系水垢の生成挙動を以下の様に考察した。

(1) 未使用の水道水などにおいて炭酸水素カルシウムは、濃度が室温の溶解析出平衡式より左下側領域(イオンの溶解領域)にあるので、カルシウムイオンや炭酸水素イオンとして溶解している。

(2) 水道水などは加熱されると、溶解析出平衡式が高温特性に移動する。これとともに、溶存二酸化炭素が脱気するのでpHが上昇する。水温がさらに上昇すると、溶解している炭酸水素カルシウムが分解して炭酸カルシウムと二酸化炭素と水が生成するとともに、分解で生成した二酸化炭素が脱気してpHがさらに上昇する。領域が、溶解沈澱平衡式の右上側領域(炭酸カルシウムの析出領域)に移動すると、生成した炭酸カルシウムのうち、溶解度を越えた余剰分が析出する。

(3) 水道水などは長時間滞留すると、溶存二酸化炭素が大気に脱気するので、pHが上

昇する。さらに時間が経過して水が多量に蒸発すると、溶解イオンが濃縮されて炭酸水素カルシウムが高濃度になる。高濃度になった炭酸水素カルシウムは、徐々に分解して炭酸カルシウムと二酸化炭素と水が生成するとともに、生成した二酸化炭素が脱気して pH がさらに上昇する。やがて領域が、溶解沈澱平衡式の右上側領域（炭酸カルシウムの析出領域）に移動すると、生成した炭酸カルシウムのうち、溶解度を超えた余剰分が析出する。

（４）水道水などは高温加熱や高濃縮されると、炭酸カルシウムとともに少量の水酸化マグネシウムが生成して析出する。水温が高いほど、pHが高いほど、全硬度とMアルカリ度がともに高濃度であるほど、これら化合物はそれぞれが多く生成して析出する。

（５）析出した炭酸カルシウムは、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ると水垢になる。

9 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) 小玉俊明・藤井哲雄 (金属材料技術研究所). “水道水腐食の基礎としての水質化学 -J-Stage”. 水道水腐食の基礎としての水質化学. 防食技術, 1977 年, Vol. 26,

No. 11, p. 641-653. (最終アクセス日: 2022 年 9 月 4 日)

https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcorr1974/26/11/26_11_641/_pdf

4) “第 1 章 淡水”. (最終アクセス日: 2022 年 9 月 4 日)

http://www.corrosion-center.jp/Publish/HBcdrom/pdf/3hen_1_1.pdf

5) 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.

6) 大脇武史・柳澤佳寿美・井戸秀和・細木哲郎・白井 崇 (コベルコマテリアル銅管技術開発本部). “エコキュート用銅管内面への炭酸カルシウム析出・付着挙動評価技術”. R・D 神戸製鋼技報. 2008 年, Vol. 58, No. 3, p. 78-81.

https://www.kobelco.co.jp/technology-review/pdf/58_3/078-081.pdf

(最終アクセス日: 2022 年 9 月 30 日)

以上