



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## シリカスケールの形成メカニズムに関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学地域共同研究開発センター 公開日: 2016-11-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 境, 昌宏, 一木, 智康 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/00009058">http://hdl.handle.net/10258/00009058</a>

# シリカスケールの形成メカニズムに関する研究

境 昌宏<sup>\*1</sup>, 一木 智康<sup>\*2</sup>

## 1 はじめに

日本の河川水や地下水などの淡水中に含まれるシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) 濃度は諸外国と比較すると高い数値を示す。北野の報告<sup>(1)</sup>によれば、世界の河川水の平均シリカ濃度が 11.67mg/L であるのに対し、日本の河川水の平均シリカ濃度は 26.84mg/L と倍以上の値である。このようにシリカ濃度の高い我が国の水が金属材料やセラミックス材料と接した場合に、水中のシリカが原因と思われる金属材料の腐食、あるいはセラミックス製衛生陶器表面へのスケール固着の問題が生じる。シリカが他の水中溶解成分と大きく異なる点として、その濃度が高くなると重合が生じることが挙げられる。この重合を繰り返すことにより、水中のモノマーシリカはポリマー化し、セラミックス上の OH 基とも強く結びつくため、物理的あるいは化学的にも除去困難なスケールになると言われる。図 1 にシリカスケール形成の概念を示す。シリカスケール形成には、シリカの重合過程が重要な役割を果たしていると思われるが、その詳細なメカニズムにはいまだ不明な点が多い。よって、本研究ではシリカスケール形成メカニズムの一助となることを期待し、シリカ重合過程に及ぼす pH の影響について調べた。またシリカスケールが原因で発生すると考えられている銅のマウンドレス型孔食の基礎的データ蓄積を目的として、銅板上で形成されるシリカスケールについても調査を行った。これら実験により得られた成果について報告する。

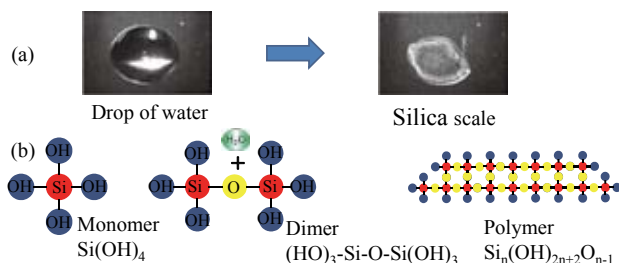


図 1 シリカスケール形成の概念図；(a) 水滴からシリカスケール、(b) シリカの重合過程

## 2 実験方法

### 2.1 水の pH を変化させた場合のシリカ溶解量

100mL ポリプロピレン製容器にイオン交換水 100mL 入れ pH を調整した。pH は 1~13 の範囲で 1 刻みに調整した。pH6 は酸，アルカリを添加せずそのまま，pH1~5 は HCl，pH7~13 は NaOH により pH 調整を行った。pH 調整後，各試験水に非晶質  $\text{SiO}_2$  (関東化学(株)製，純度 99.9%) を 0.1g 添加し，攪拌後，室温下で静置した。試験開始直後，1，5，60 日後に試験水の上澄みを採取し，モリブデン青吸光度法<sup>(2)</sup>にてシリカ濃度を測定した。

### 2.2 水の蒸発過程におけるシリカの重合

$\text{SiO}_2$  が高温ほど溶解性が増すという性質<sup>(3)</sup>を利用して，耐熱性ビーカーにイオン交換水と非晶質  $\text{SiO}_2$  を入れ，230°C に設定した定温乾燥器内に入れ加熱した。加熱後にろ過をし，得られた試験水を 1L テフロンビーカーに 500mL ずつ入れ，その後，pH を調整した。pH は 2，6，8，12 の 4 水準とした。pH6 は無調整，pH2 は HCl，pH8，12 には NaOH により pH 調整を行った。pH 調整後，試験水を再度定温乾燥器に入れ，230°C に加熱し，試験水を蒸発させた。初期試験液量を 100% とし，蒸発前，および試験液残量が 50，20，10% のときに試験液の上澄みを 15mL 採取した。そのうちの 10mL はそのまま保管し，5mL はアルカリ煮沸<sup>(4)</sup>を行った。アルカリ煮沸により試験液中の重合しているシリカを解重合させ，全てをモノマーの状態にした。その後，そのまま保管していた試験液とアルカリ煮沸を行った試験液中のシリカ濃度を，モリブデン青吸光度法を用いて測定した。この方法はシリカ水溶液中のモノマーで存在するシリカのみを青く発色させ，紫外可視分光光度計でモノマーシリカの濃度を測定する方法である。よって，アルカリ煮沸を行った試験液の濃度とそのまま保管しておいた試験液の濃度差から重合量を求めることができる。シリカ濃度測定は蒸発直後，7 日後に行った。

### 2.3 銅板上へのシリカスケール形成

試験片には無酸素銅板(99.96%Cu，w10×L10×t1mm)を用いた。500mL ポリプロピレン製ふた付容

\*1 もの創造系領域

\*2 TOTO(株)

器に試験液 100mL を入れ、容器の底にアセトン脱脂した銅板を 3 枚浸漬した。試験液はシリカのみを含む溶液(1)xppmSiO<sub>2</sub>、およびシリカと塩化物イオンを含む溶液(2)xppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup>を用いた。溶液(1), (2)の SiO<sub>2</sub> 濃度 x は 0, 20, 50, 100 の 4 水準とした。なお、溶液(1)の x=0 はイオン交換水、溶液(2)の x=0 は塩化物イオン単味水となる。SiO<sub>2</sub> は非晶質二酸化ケイ素(関東化学(株)製、純度>99.9%)を既報の方法<sup>(5)</sup>でイオン交換水中に溶解させた。所定の濃度に調整した SiO<sub>2</sub> 溶液に Cl<sup>-</sup>を塩化ナトリウム(NaCl, 和光純薬(株)製)により添加し、溶液(2)を調整した。試験片の浸漬条件は室温(23℃)下、液静止とした。試験液 1 種類につき上記ポリプロピレン容器を二つ用意し、一つの容器からは浸漬開始 3, 5, 7 日後に、もう一つの容器からは 14, 28, 60 日後に銅板を取り出し、FT-IR, SEM, EPMA による皮膜観察・分析に用いた。

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 シリカ溶解量と pH との関係

図 2 に各 pH におけるシリカ濃度を示す。実験直後のシリカ濃度は pH1~9 までは 3ppm 以下、pH10 より高い場合に溶解量は急増し、pH13 では 102ppm を示した。この原因として、シリカが高 pH 領域においてケイ酸イオンとして存在したためと考えられる。日数が経過するにつれてシリカ溶解量は増加し、60 日後において pH1 から pH8 までは約 50ppm を示し、pH13 では 1008ppm を示した。もともとのシリカの添加量が 100mL イオン交換水中に 0.1g、すなわち 1000ppm であることから、pH13 では全てのシリカが溶解したと推察される。

#### 3.2 水の蒸発過程におけるシリカ重合量

図 3 に pH2, 6, 8, 12 の試験水の各蒸発量におけるシリカ濃度を示す。中塗りがモノマーシリカ濃度、白抜きが重合したシリカ濃度を示し、その和が全シリカ濃度となる。各 pH の溶液ともに実験直後

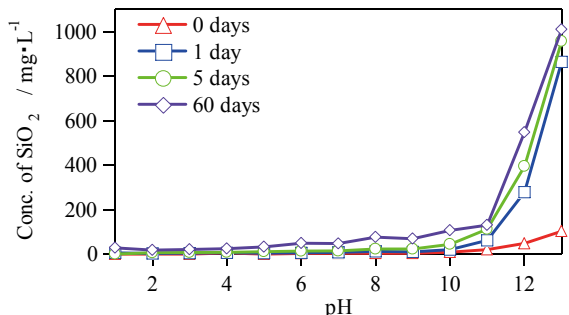


図 2 各 pH におけるシリカ濃度

の全シリカ量は蒸発が進むにつれ、高くなる傾向を示した。このことから、試験液中のシリカは揮発することなく試験液中に存在し、例えば水が半分蒸発するとその濃度が 2 倍になることが分かった。図 3 より、試験液残量が 10%になると、pH6, 8 の試験液で約 100ppm のシリカが重合していることが分かる。pH2, 12 の試験液では重合は確認されなかった。1 週間後に同様の測定を行うと、pH6, 8 の試験液ではシリカ重合量は約 500ppm を示し、モノマーシリカ濃度は約 150ppm まで低下した。このことから pH が中性付近では、シリカ重合が進みやすいと言える。一方、pH2 では 180ppm の重合が確認され、pH12 は重合が確認されなかった。以上のことから、シリカ重合量および速度は溶液の pH に依存し、中性域で重合は早く、酸性あるいはアルカリ性領域では重合は遅いことが判明した。

#### 3.3 銅板上に形成したシリカスケールの FT-IR 分析結果

2.3 に示す溶液(1)に 3, 14, 60 日間浸漬した試料表面の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。図 4(a),(b)より、イオン交換水と 20ppmSiO<sub>2</sub> 溶液に浸漬した銅板試料からはいずれの浸漬日数においてもピークは検出されなかった。図 4(c),(d)より、50, 100ppmSiO<sub>2</sub> 溶液に 14, 60 日浸漬した試料から、800, 1020cm<sup>-1</sup> 付近にピークが検出された。データベースとの照合により、これらピークはシロキサン結合(Si-O-Si 基)と帰属された。このことより 50ppm 以上のシリカ単味水中に銅板を 14 日間以上浸漬すると、その表面にはシロキサン結合を含むケイ素の酸化物からなる皮膜が形成されることが示唆された。

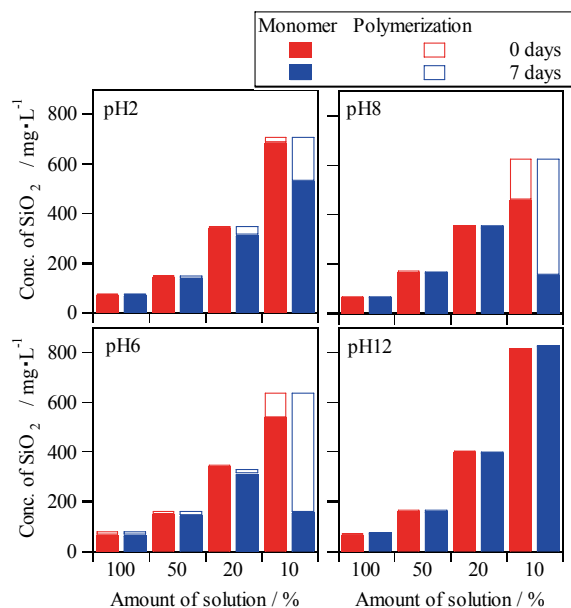


図 3 pH2, 6, 8, 12 におけるシリカ重合量

2.3 に示す溶液(2)に 3, 14, 60 日間浸漬した試料表面の赤外吸収スペクトルを図 5 に示す. 図 5(a)より, 20ppmCl<sup>-</sup>のみを含む溶液に 14, 60 日間浸漬した試料からは, 600cm<sup>-1</sup> 付近に強い吸収スペクトルピークが検出された. Poling の報告によれば<sup>(6)</sup>, 酸化銅 (I) (Cu<sub>2</sub>O) の赤外吸収スペクトルは 620cm<sup>-1</sup> 付近にピークを持つ. 今回検出されたピークは Poling が報告した Cu<sub>2</sub>O のピークに近いことから, 20ppmCl<sup>-</sup>溶液に浸漬した銅板には Cu<sub>2</sub>O 皮膜が形成されたものと推察される. 図 5(b),(c),(d)は, 図 5(a)の 20ppmCl<sup>-</sup>溶液に SiO<sub>2</sub> がそれぞれ 20, 50, 100ppm 入った溶液である. これら溶液に 14 日間浸漬した試料からは, 図 5(a)と同様に 600cm<sup>-1</sup> 付近にピークが見られた. 浸漬日数 60 日の試料では, 図 5(b)の 20ppmSiO<sub>2</sub> +20ppmCl<sup>-</sup>では際だったピークは観察されなかった. これに対し, 図 5(c),(d)の 50ppmSiO<sub>2</sub> +20ppmCl<sup>-</sup>および 100ppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup>では, 14 日浸漬試料で見られていた 600cm<sup>-1</sup> のピークが弱まり, 図 4(c),(d)で見られた 800, 1020cm<sup>-1</sup> 付近のピークが顕著に現れた. 以上より, 50ppm 以上のシリカと 20ppm 塩化物イオンが共存する溶液中に浸漬した銅板表面には, Cu<sub>2</sub>O 皮膜が形成された後に, シロキサン結合を含むケイ素の酸化物が形成されるものと推察された.

### 3.3 銅板上に形成したシリカスケールの SEM 観察および EPMA 分析結果

シリカを含む溶液中で銅上に形成された皮膜を SEM により観察した. 先ずシリカ単味溶液で形成された皮膜について述べる. 図 6 に一例として 100ppmSiO<sub>2</sub> 溶液に浸漬した銅板試料表面の SEM 観察結果を示す. 図 6 より, 浸漬期間が長くなるにつれて, 試料表面に粒状のスケールが凝集・堆積していくのが分かる. 浸漬 7 日後まではスケールの大きさも小さく, まばらに点在しているが, 浸漬 14 日後では試料表面に多数のスケールが存在し, 観察エ

リアほぼ全面がスケールで覆われている. 28, 60 日と日数が経つにつれて, より多くのスケールが試料表面を覆い, スケールどうしが凝集してより大きなスケールとなっている箇所も観察される. この粒状スケールに含まれる元素を特定するために, 100ppmSiO<sub>2</sub> 溶液に 14 日間浸漬した試料表面の EPMA 分析を行った. その結果を図 7 に示す. 図 7 より粒状スケールの箇所では, Cu の検出が弱く, Si と O が強く検出されることが分かる. このことから, 図 6 に示す粒状スケールはケイ素の酸化物であると推察された. この結果は図 4 に示す FT-IR 分析結果において, 100ppmSiO<sub>2</sub> 溶液に浸漬した試料表面から, シロキサン結合, すなわちケイ素 Si と酸素 O との結合が検出された事実とも矛盾しない.

図 8 に 20ppmCl<sup>-</sup>溶液ならびに 50ppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup> 溶液に 60 日間浸漬した試料表面の SEM 観察結果を示す. 20ppmCl<sup>-</sup>溶液に浸漬した銅板表面には, きれいなファセット面を持つ大きさ数 μm の角張ったスケールが凝集して多数存在した. 一方, 50ppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup>溶液に浸漬した銅板表面には, 20ppmCl<sup>-</sup>溶液のときと同じ角張ったスケールも一部観察されるが, スケールの大部分は, 丸みを帯びた大きさ 1μm より小さな粒状のものであり, それが表面に凝集, 堆積していた. 図 5 の FT-IR 分析結果より, 20ppmCl<sup>-</sup>溶液中に 14, 60 日間浸漬した銅板表面からはいずれも Cu<sub>2</sub>O の存在を示唆するピークが強く現れた. また, 50ppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup>溶液中に 14, 60 日間浸漬した銅板表面からはそれぞれ Cu<sub>2</sub>O, Si の酸化物の存在を示唆するピークが検出された. 以上の結果より, 図 8 に示す 20ppmCl<sup>-</sup>溶液中で形成された角張ったスケールは Cu<sub>2</sub>O であると推察される. 一方, 50ppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup>溶液中に浸漬した銅板表面には, 浸漬 14 日程度までの比較的初期の段階では主として Cu<sub>2</sub>O の皮膜が形成されるが, さらに浸漬期間が経過すると, ケイ素の酸化物を主成分とする粒状スケールが銅板表面に凝集, 堆積することが分かった.

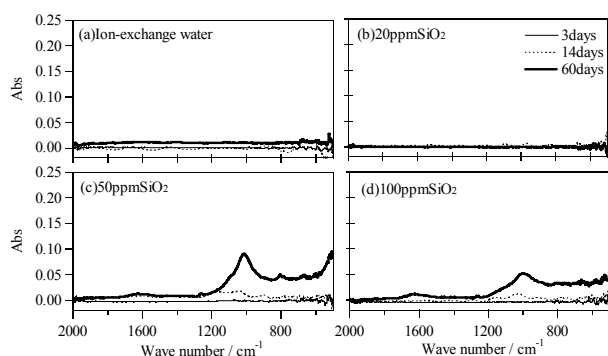


図 4 シリカ水中に浸漬した銅板表面スケールの FT-IR スペクトル

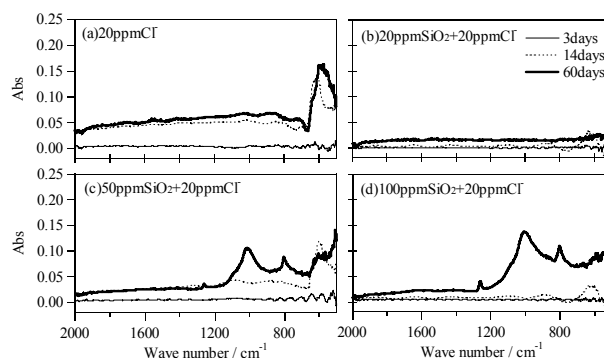


図 5 シリカ+塩化物イオン水中に浸漬した銅板表面スケールの FT-IR スペクトル

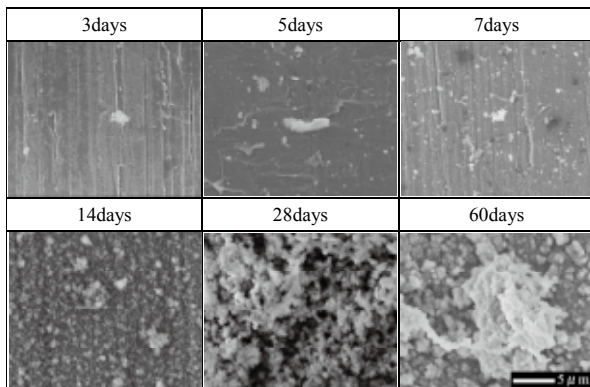


図6 100ppm シリカ水中に浸漬した銅板上のシリカスケール SEM 観察結果

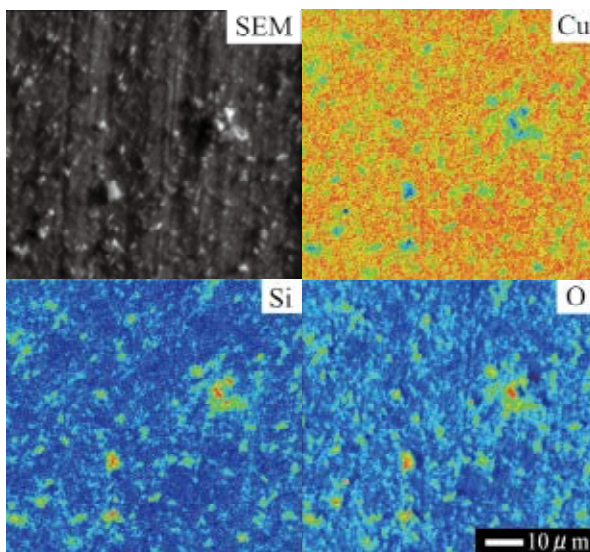


図7 100ppm シリカ水中に14日間浸漬した銅板上のシリカスケール EPMA 分析結果

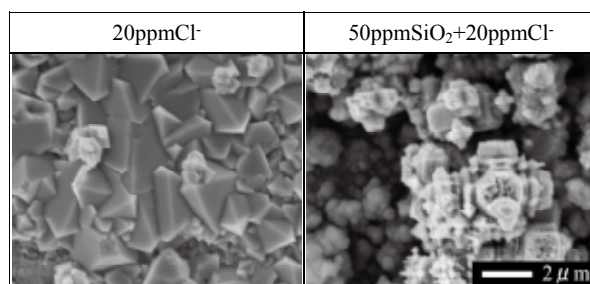


図8 20ppmCl<sup>-</sup>溶液ならびに 50ppmSiO<sub>2</sub>+20ppmCl<sup>-</sup>溶液に60日間浸漬した銅板表面のSEM 観察結果

#### 4 まとめ

シリカスケール形成メカニズム解明のため、シリカの重合量および重合速度に及ぼす pH の影響を調べた。シリカの重合量は pH に依存し、中性域で重

合が早く、酸性あるいはアルカリ性域では重合は遅いことが分かった。通常、我々が使用する水道水や工業用水などの淡水は pH が中性域であることから、シリカスケールが形成しやすい水だと言える。シリカスケール形成を抑制するため、水の pH を調整する方法も考えられる。銅板上に形成されるシリカスケールは浸漬初期の段階で形成され、時間の経過とともに粒成長していくことが分かった。その成分はシロキサン結合を含むケイ素の酸化物であることが判明した。

#### 参考文献

- (1) 北野康：科学の目で見える地球の環境－空・水・土－(1992), p47
- (2) 工業用水試験法 JIS K0101 44.2
- (3) 岩崎 岩次：無機化学全書XII-2 (1986), 丸善
- (4) 工業用水試験法 JIS K0101 44.1.2
- (5) M.Sakai and O.Seri, *Zairyo-to-Kankyo*, 58 (2009), p434.
- (6) G.W. Poling, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969), p958