

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: Japanese
	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	http://hdl.handle.net/10258/00009058

シリカスケールの形成メカニズムに関する研究

境 昌宏*1, 一木 智康*2

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(SiO₂)濃度は諸外国と比較すると高い数値を 示す. 北野の報告⁽¹⁾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.



*1 もの創造系領域

*2 TOTO(株)

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 SiO₂(関東化学(株)製, 純度 99.9%)を 0.1g 添加し, 撹拌後, 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 吸光光度法⁽²⁾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

SiO₂が高温なほど溶解性が増すという性質⁽³⁾を利 用して, 耐熱性ビーカーにイオン交換水と非晶質 SiO₂を入れ、230℃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℃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⁽⁴⁾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 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)xppmSiO₂,およびシリカと塩化物イオ ンを含む溶液(2)xppmSiO₂+20ppmCl⁻を用いた.溶液 (1), (2)の SiO₂ 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. SiO₂ 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(5)でイオン交換水中に溶解させた.所 定の濃度に調整した SiO₂ 溶液に Cl 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



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 20ppmSiO₂ 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, 100ppmSiO₂ 溶液に 14,60 日浸漬した試料から, 800,1020m⁻¹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.



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のみを含む溶液に 14, 60 日間浸漬した試 料からは,600cm⁻¹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⁽⁶⁾,酸化銅 (I) (Cu2O) の赤外吸収スペクトルは 620cm-1 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 Cu₂O のピークに近いことから, 20ppmCl 溶液に浸漬した銅板には Cu₂O 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⁻溶液に SiO₂ 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⁻¹ 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 20ppmSiO₂ +20ppmCl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 50ppmSiO₂ +20ppmClおよび 100ppmSiO₂+20ppmCl⁻ では、14日浸漬試料で見られていた 600cm⁻¹のピー クが弱まり,図4(c),(d)で見られた800,1020cm⁻¹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、Cu₂O 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 100ppmSiO₂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



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

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, 100ppmSiO₂ 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,100pmSiO₂ 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⁻溶液ならびに50ppmSiO₂+20ppmCl⁻ 溶液に 60 日間浸漬した試料表面の SEM 観察結果を 示す. 20ppmCl 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, 50ppmSiO₂+20ppmCl⁻溶液に浸漬した銅板表面には, 20ppmCl 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 溶液中に 14, 60 日間浸漬した銅板 表面からはいずれも Cu₂O の存在を示唆するピーク が強く現れた. また, 50ppmSiO₂+20ppmCl⁻溶液中 に 14,60 日間浸漬した銅板表面からはそれぞれ Cu₂O, 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 溶 液中で形成された角張ったスケールは Cu₂O である と推察される.一方, 50ppmSiO₂+20ppmCl⁻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 Cu₂O 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⁻溶液ならびに 50ppmSiO₂+ 20ppmCl⁻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

- 北野康:科学の目で見る地球の環境-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