

アニオン交換処理による空調用補給水の非腐食性化

—71 種類の水道水への適用可能性と実証—

山 田 育 弘（新菱冷熱工業） 中 村 勇 二（新菱冷熱工業）
松 川 安 樹（新菱冷熱工業） 岡 崎 慎 司（横浜国立大学）
朝 倉 祝 治（ベンチャー・アカデミア、横浜国立大学）

空調用冷温水・冷却水の補給水には、一般的に水道水が用いられている。そして、水道水の水質は地域で異なり、金属材料はその影響を敏感に受けることが知られている。そこで、日本国内で採取した 71 種類の水道水の水質を調べ、水質成分濃度のヒストグラムを得るとともに、水道水の炭素鋼に対する腐食性を明らかにした。さらに、71 種類の水道水にアニオン交換樹脂を用いた処理を適用した際のアニオン交換処理水の水質を計算で予測した。この予測した水質について、腐食促進成分と腐食抑制成分の比で求めた腐食指数を用い、処理水が非腐食性であることを確かめた。そして、国内の代表的な 3 種類の水道水を用いて炭素鋼の腐食試験を行い、アニオン交換処理が腐食対策に有効であることを確認した。

はじめに

空調用冷温水・冷却水の補給には、一般に水道水が用いられている。水道水の水質は地域で異なり、金属材料はその影響を敏感に受けることが知られている。水道水を非腐食性化し、空調用配管を長寿命化する手法として、アニオン交換樹脂により、水道水中に含まれる腐食促進イオン(Cl^- , SO_4^{2-})を腐食抑制イオン(HCO_3^-)に置換する防食技術¹⁾がある。

本報では、日本国内で採取した 71 種類の水道水にアニオン交換処理を適用した際の効果を検討し、その効果を実験的に示した。具体的には、日本国内で採取した 71 種類の水道水質と炭素鋼に対する腐食性を調べ、アニオン交換処理による非腐食性化の効果を水質から評価した。そして、実際にアニオン交換処理を適用した溶液の炭素鋼に対する腐食性を、実験により評価した。

1. 水道水質と炭素鋼に対する腐食性

1.1 採取した水道水の水質

日本全国より 71 種類の水道水を採取し、pH、電気伝導率、全硬度、カルシウム硬度、炭酸水素イオン(HCO_3^-)、塩化物イオン(Cl^-)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硝酸イオン(NO_3^-)、イオン状シリカ(SiO_2)について分析した。

それぞれの水質項目の最大値、最小値、平均値を表-1、ヒストグラムを図-1 に示す。それぞれの水質成分の濃度は、地域ごとに異なり、幅広く分布していた。

1.2 水道水の炭素鋼に対する腐食性

a 腐食性の評価方法

1) 試験片

炭素鋼 SS400 (50 mm×25 mm×3 mm、表面 400 番研磨仕上げ)を用いた。試験溶液中における金属の露出面積は 4.0 cm^2 とし、露出箇所以外を耐薬品性粘着テープおよびエナメル樹脂で被覆した。

表-1 採取した 71 種類の水道水の水質範囲

項目	単位	平均値	最大値	最小値
pH	—	7.5	8.2	7.0
電気伝導率	mS/m	15.5	43.9	5.7
全硬度	mg/L CaCO_3	45.6	125.0	12.0
カルシウム硬度	mg/L CaCO_3	44.2	106.1	13.4
HCO_3^-	mg/L	32.6	71.0	9.0
Cl^-	mg/L	13.9	62.0	2.0
SO_4^{2-}	mg/L	14.9	41.4	1.3
NO_3^-	mg/L	3.1	18.0	0.1
イオン状シリカ	mg/L	17.4	59.0	2.0

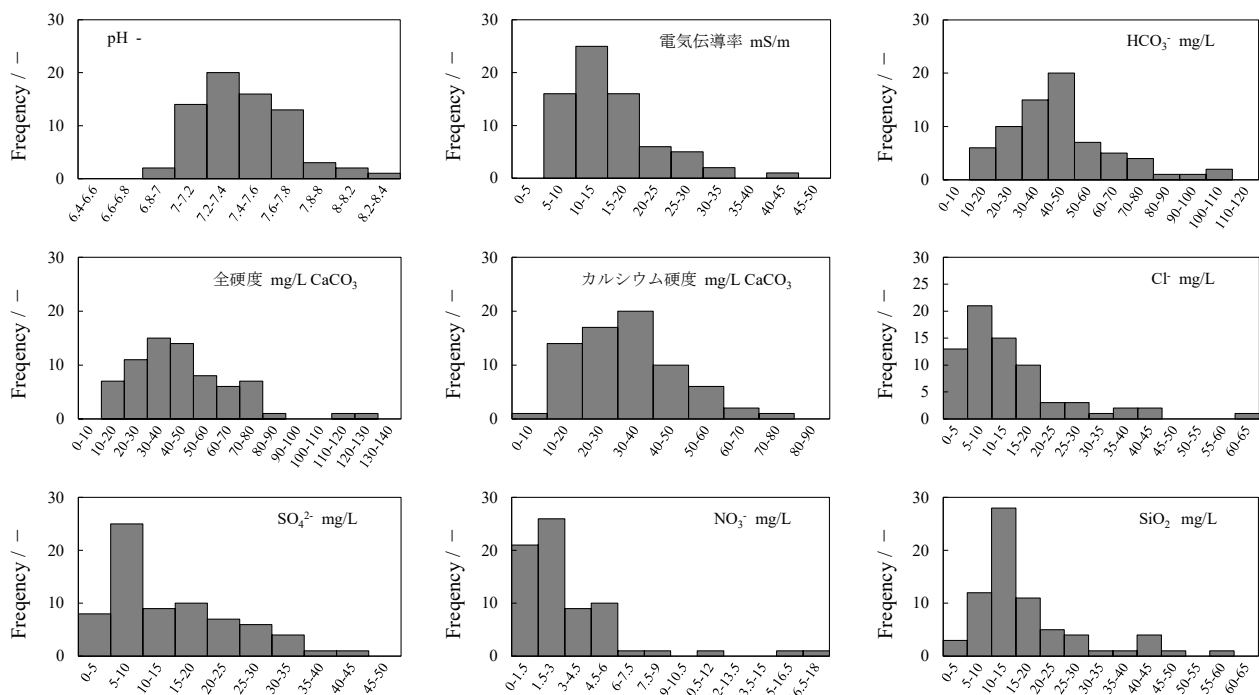


図-1 採取した 71 種類の水道水中に含まれる成分のヒストグラム

2) 試験溶液

71 種類の水道水を試験溶液とした。試験溶液の体積は 500 mL とした。再現性確認のため、3 枚の試験片を同時に浸漬した。

3) その他条件

試験容器は 500 mL ビーカー、試験溶液の温度は室温 (25℃)、試験期間は 720 時間で、常時緩やかに試験溶液を攪拌した (攪拌子による攪拌、設定速度 300 rpm)。

4) 腐食速度の測定方法

試験後の試験片を 7 vol% 塩酸 + 0.5 vol% 腐食抑制剤 (朝日化学工業製) 中に浸漬し、腐食生成物を除去した。試験前後の重量差から重量減少量を求め、試験期間で除して、平均腐食速度 v_{avg} mm/year を求めた。

さらに、ポイントマイクロゲージを用いて、試験片の肉厚を測定した。その値と試験時間から、最大局部腐食速度 v_{max} mm/year を求めた。

b 腐食性の評価結果

平均腐食速度 v_{avg} および最大局部腐食速度 v_{max} のヒストグラムを図-2 に示す。 v_{avg} は 0.04 から 0.56 の間に正規分布に近い形で山型に分布し、最頻値は 0.28 から 0.32 の区間であった。 v_{max} は 0.5 から 5.0 の間で右歪曲分布し、値が大きくなるほど、頻度が小さくなった。これらの結果より、水道水中で炭素鋼は腐食し、その速度は、水質の影響を敏感に受けることが示された。

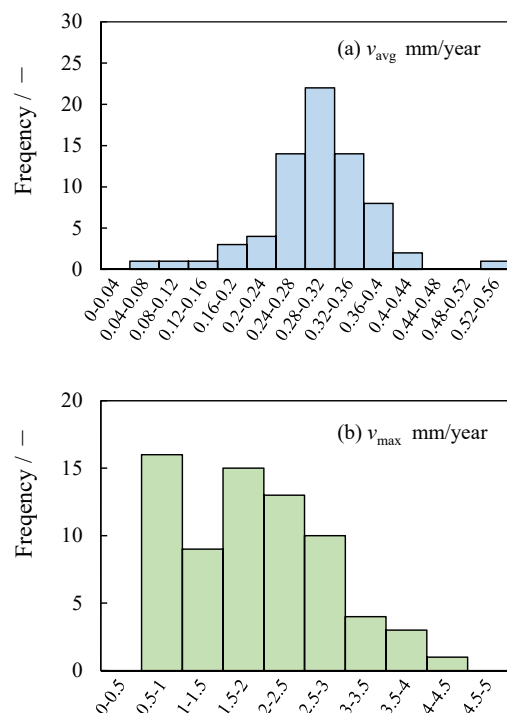


図-2 71 種類の水道水中で得られた炭素鋼の腐食速度
(a) v_{avg} のヒストグラム (b) v_{max} のヒストグラム

2. アニオン交換処理の水道水への適用可能性

2.1 アニオン交換処理の概要

水道水中に含まれる成分のうち、腐食促進イオンとして Cl^- や SO_4^{2-} が、腐食抑制イオンとして HCO_3^- が挙げられる²⁾。アニオン交換樹脂を用いて、腐食促進イオンを腐食抑制イオンに選択的に置換できれば、水道水の腐食

性を低減できることになる。このためには、アニオン交換樹脂に HCO_3^- を結合させておく必要がある。本研究では、8wt% NaHCO_3 水溶液で初期処理および再生処理したアニオン交換樹脂を用いてアニオン交換処理水を作製した。以降、アニオン交換を行っていない水道水を“非処理水”、行ったものを“処理水”と称する。

アニオン交換樹脂によって、水道水中の腐食促進イオンが腐食抑制イオンに置換される過程のイメージを図-3に示す。これにより、腐食促進イオンが殆ど含まれず、腐食抑制イオンが多く含まれる溶液が得られる。水道水中には NO_3^- も含まれるため、本処理によって Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- が HCO_3^- に置換され、次の関係が成り立つ。

$$\Delta[\text{Cl}^-] + 2 \times \Delta[\text{SO}_4^{2-}] + \Delta[\text{NO}_3^-] = \Delta[\text{HCO}_3^-] \cdots (1)$$

- $\Delta[\text{Cl}^-]$:アニオン交換処理による Cl^- の減少量 [mol]
- $\Delta[\text{SO}_4^{2-}]$:アニオン交換処理による SO_4^{2-} の減少量 [mol]
- $\Delta[\text{NO}_3^-]$:アニオン交換処理による NO_3^- の減少量 [mol]
- $\Delta[\text{HCO}_3^-]$:アニオン交換処理による HCO_3^- の増加量 [mol]

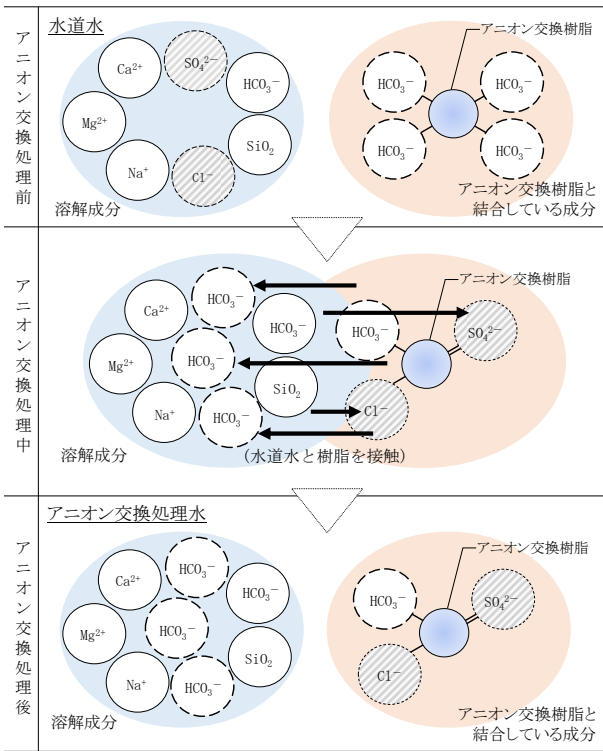


図-3 アニオン交換樹脂により水道水中のイオンが置換される過程のイメージ

2.2 アニオン交換処理による水質変化の予測

採取した 71 種類の水道水について、アニオン交換処理した場合の水質を計算した。計算においては、水道水中の Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- のほとんどが HCO_3^- に置換されるが、それぞれ 0.3 mg/L, 0.1 mg/L, 0.1 mg/L 処理水中に残存す

るものと仮定した。

計算で求められた 71 種類のアニオン交換処理水の水質範囲を表-2 に示す。腐食抑制成分である HCO_3^- の濃度範囲は幅広く、最小値は 25.8 mg/L で、最大値は 253.3 mg/L であった。

表-2 71 種類の水道水をアニオン交換処理した場合に得られる処理水の水質範囲の計算結果

項目	単位	平均	最大	最小
HCO_3^-	mg/L	89.3	253.3	25.8
Cl^- *	mg/L	0.3	0.3	0.3
SO_4^{2-} *	mg/L	0.1	0.1	0.1
NO_3^- *	mg/L	0.1	0.1	0.1
全硬度 **	mg/L CaCO_3	45.6	125.0	12.0
カルシウム硬度 **	mg/L CaCO_3	32.6	71.0	9.0
イオン状シリカ **	mg/L	17.4	59.0	2.0

* アニオン交換処理後も、 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- はそれぞれ 0.3 mg/L, 0.1 mg/L, 0.1 mg/L 残存すると仮定
** アニオン交換処理前後で濃度変化がないと仮定

2.3 腐食指数に基づいた 71 種類のアニオン交換処理水の腐食性評価

水質から腐食性を評価できる腐食指数により、アニオン交換処理水の腐食性を評価した。本報では、腐食指数として、ラーソン比(Larson Ratio)を非処理水と処理水について求めた。ラーソン比は、式(2)で求められる。 Cl^- , SO_4^{2-} の腐食性と HCO_3^- の pH 緩衝能による腐食緩和性を考慮した指数で、金属材料に対する腐食性評価に用いられる。³⁾ 一般的にラーソン比が 0.2 より大きくなると腐食速度が急増すると言われている。⁴⁾

$$\text{ラーソン比} = \{ ([\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{HCO}_3^-] \} \cdots (2)$$

- $[\text{Cl}^-]$:評価対象の水に含まれる Cl^- のモル濃度 [mol / L]
- $[\text{SO}_4^{2-}]$:評価対象の水に含まれる SO_4^{2-} のモル濃度 [mol / L]
- $[\text{HCO}_3^-]$:評価対象の水に含まれる HCO_3^- のモル濃度 [mol / L]

非処理水のラーソン比の平均値は 1.06、最大値は 4.82、最小値は 0.20 であった。一方で、処理水のラーソン比の平均値は 0.009、最大値は 0.025、最小値は 0.003 であった。ラーソン比が腐食速度と相関を持つとすると、図-4のように考えることができる。アニオン交換処理によっ

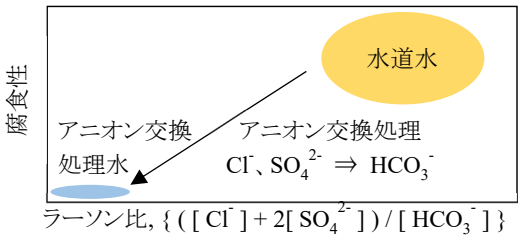


図-4 ラーソン比と腐食性の関係に基づいた水道水のアニオン交換処理による腐食性低減のイメージ

て、ラーソン比が大幅に低下し、腐食速度が急増するとされる 0.2 を大きく下回ったことから、いずれの処理水も、非腐食性であると推察される。

3. アニオン交換処理による非腐食性化の実験的実証

3.1 アニオン交換処理による実際の水質変化

71 種類のうち3種類の水道水に対してアニオン交換処理を行った。非処理水および処理水の水質を表-3 に示す。アニオン交換処理によって、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- の濃度がきわめて低くなり、腐食抑制イオンである HCO_3^- の濃度が高くなった。表-3 に示した水質について(1)式の間係を確かめると、概ね成り立っていた。さらに、アニオン交換処理による全硬度、カルシウム硬度、溶性シリカの濃度に対する大きな影響は認められなかった。この知見から、非処理水の水質データから処理水の水質を予測できることが示された。

3.2 アニオン交換処理による腐食性の変化

3 種類の非処理水と処理水を試験溶液として、1.2 節で示した方法で腐食試験を行った。腐食速度を図-5、試験片の外観を図-6 に示す。処理水中では炭素鋼表面に腐食生成物は堆積せず、金属光沢が維持されていた。炭素鋼の平均腐食速度と最大局部腐食速度の両者が、アニオン交換処理により著しく減少したことから、本処理によって、炭素鋼に対して非腐食性の溶液を得られることが実証されたと言える。

表-3 アニオン交換処理による実際の水質変化

水質項目	単位	No.1		No.2		No.3	
		非処理水	処理水	非処理水	処理水	非処理水	処理水
pH (25 °C)	—	8.0	8.4	8.0	8.4	8.2	8.2
電気伝導率	mS/m	27.5	22.9	20.6	18.4	22.3	20.4
全硬度	mg/L CaCO_3	71	72	66	67	60	62
カルシウム硬度	mg/L CaCO_3	45	45	53	53	42	44
HCO_3^-	mg/L	55	155	65	122	88	134
	mmol/L	0.900	2.54	1.05	1.99	1.43	2.19
Cl^-	mg/L	35.6	0.3	12.4	0.14	14.7	0.14
	mmol/L	1.00	8.46×10^{-3}	0.350	3.95×10^{-3}	0.415	3.95×10^{-3}
SO_4^{2-}	mg/L	28.5	<0.01	22.6	<0.01	13.3	<0.01
	mmol/L	0.297	$<1.04 \times 10^{-4}$	0.235	$<1.04 \times 10^{-4}$	0.138	$<1.04 \times 10^{-4}$
NO_3^-	mg/L	2.8	<0.1	6.4	<0.1	4.1	<0.1
	mmol/L	0.045	$<1.6 \times 10^{-3}$	0.10	$<1.6 \times 10^{-3}$	0.066	$<1.6 \times 10^{-3}$
イオン状シリカ	mg/L	6	6	16	15	38	36

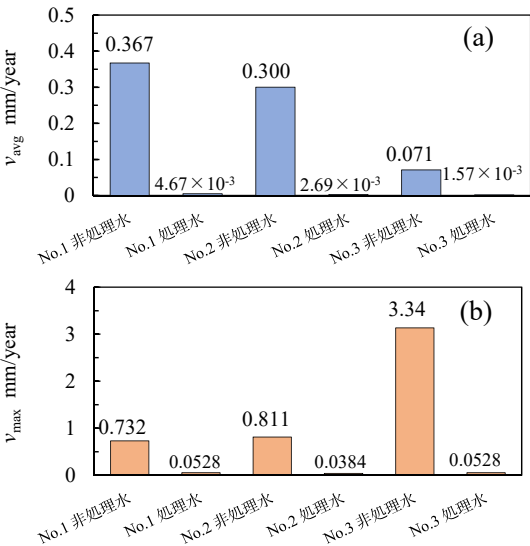


図-5 非処理水および処理水中における炭素鋼の腐食速度 (a) v_{avg} , (b) v_{max}

項目	No.1		No.2		No.3	
	非処理水	処理水	非処理水	処理水	非処理水	処理水
表面状況						

図-6 試験終了時における炭素鋼試験片の表面状況

まとめ

空調用設備の補給水に使用される水道水の腐食性を改善し、施工品質の向上と均質化を図るため、アニオン交換樹脂により、水道水中に含まれる腐食促進イオン (Cl^- , SO_4^{2-})を腐食抑制イオン (HCO_3^-)に置換する“アニオン交換処理水”を用いた防食技術に着目した。日本国内で71 種類の水道水を採取し、水道水質と炭素鋼に対する腐

食性を調べた。採取した 71 種類の水道水のアニオン交換処理水の水質を計算によって求めた。処理水の腐食性は、腐食指数の値から全て非腐食性であると推定した。更に、実際に3 種類の水道水についてアニオン交換処理を行い、その溶液が非腐食性であることを実証した。本研究で得られた知見を次に示す。

(1) 日本全国の水道水質は幅広く、腐食促進イオン

(Cl^- , SO_4^{2-})や腐食抑制イオン(HCO_3^-)などの濃度が mg/L オーダーで異なる。水道水中の炭素鋼の腐食は、この水質の影響で大きく変化する。

- (2) アニオン交換樹脂を用いて、水中に含まれる腐食促進イオンを腐食抑制イオンに置換した“アニオン交換処理水”中では、炭素鋼の腐食は抑制されるものと考えられる。また、アニオン交換処理による HCO_3^- の増加量は、元々の水道水に含まれる Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- の量と密接な関係がある。
- (3) 71 種類のアニオン交換処理水の腐食性を腐食指数で評価すると、極めて腐食性が低い判定が得られた。
- (4) 水道水を実際にアニオン交換処理した処理水の腐食性は非腐食性であることを実証するとともに、腐食指数を用いて予測した結果と一致することを確認した。

参 考 文 献

- 1) 小野ほか：密閉冷却水系の炭素鋼、銅に対するアニオン交換処理の防食効果，第 43 回腐食防食技術討論会講演集，pp261-264 (1996)
- 2) 高崎ほか：脱塩水中における軟鋼の腐食，‘76 春季学術講演大会講演予稿集，pp126-127 (1976)
- 3) K.Videm ほか：Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO_3^- , CO_2 , and Cl^- , CORROSION SCIENCE, pp.746-754 (1993)
- 4) Larson ほか：Laboratory Studies relating Mineral Quality of Water To Corrosion of Steel and Cast Iron, CORROSION, pp285-288 (1958)