

# 第1章 淡水

## 1.1 淡水の分類

淡水 (fresh water) とは塩分の少ない水のことであり、海水に対比した用語である。河口水のように塩分を含んだ水はかん水 (brackish water) と呼ばれる。飲用水は potable water, または drinking water, 水道水は tap water あるいは city water などと呼ばれる。

淡水はまた水源によって河川水, 湖水, 地下水, 井水, 伏流水, 湧水などに分類される。河川水, 湖水は表流水であり, 溶存気体は大気と平衡して飽和している。それに対して地下水, 伏流水など非表流水は, しばしば溶存酸素が未飽和であったり, 微生物の作用により遊離炭酸を多く含みそのためにpHが低いことがある。

日本の河川水の平均組成は世界平均に比べて  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  は約半分であるが,  $\text{SiO}_2$  は世界平均よりかなり高い。ヨーロッパ, 米国, 中国など大陸地帯ではカルシウム, マグネシウム濃度の高い硬水が多く, 米国でも中部, 西海岸南部は硬水が一般的であるが, 東海岸北部は軟水地帯である。わが国では急峻な山脈が多いため全体的に軟水であり, 沖縄県や離島など局地的に硬度の高い水がある。軟水はカルシウムやマグネシウムなど硬度成分の濃度が低く, スケール障害は少ない。硬水は硬度が高すぎると飲料水として適さず, 軟化処理 (softening) を行うが, 軟水はそのままで飲みやすく, 飲料に適している。しかし, 火山国である日本の軟水は, 溶性けい酸 (イオン状シリカ) を比較的多く含んでいるのが特徴である。シリカは単独で金属表面に沈着したり, 金属イオンと反応してけい酸塩としてスケール障害を引き起こすことがある。軟水は硬度成分の析出による保護皮膜を生じないので, 硬水に比べて一般に腐食性は高く, 腐食性の水 (corrosive water) と呼ばれることがある。図1.1は国内の水道事業体にお

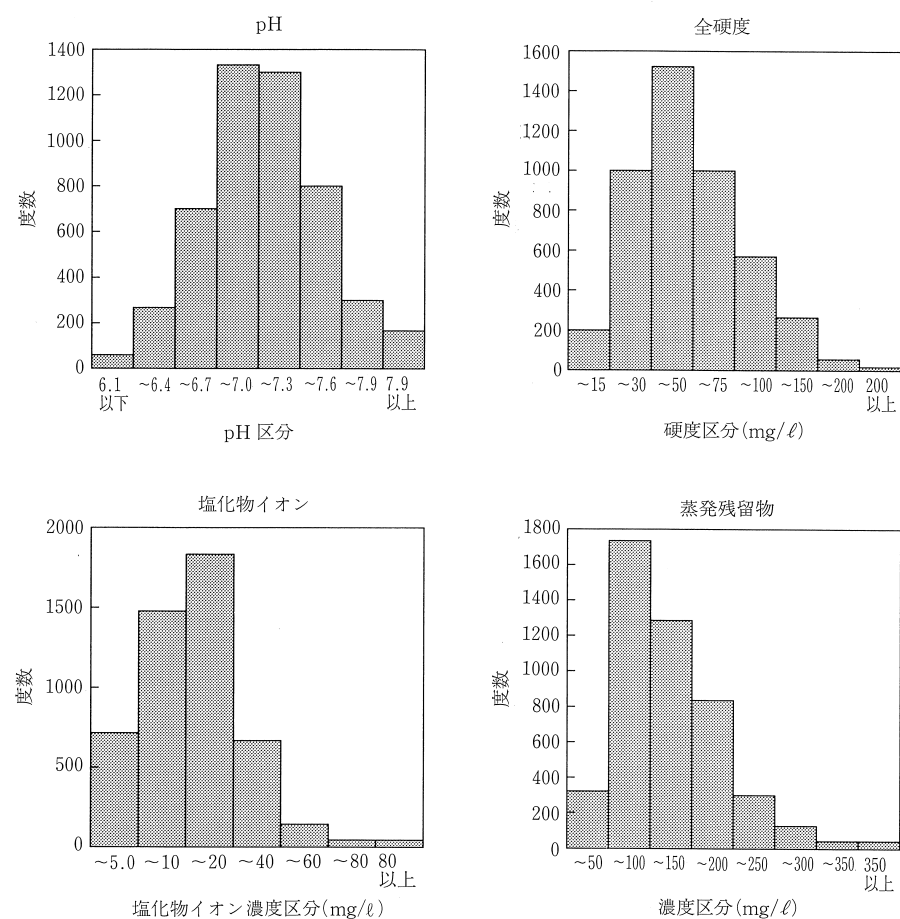


図1.1  
浄水の水質因子濃度  
レベルの頻度分布  
(国内浄水場の統計  
から作図)

る水質分析の統計から、主な水質因子について濃度レベルの度分布を求めたものである<sup>1)</sup>。pHは7.0～7.3のほぼ中性に多く分布している。全硬度は50mg/以下、Cl<sup>-</sup>は20mg/以下のものが圧倒的に多く、典型的な軟水であることがわかる。

### 1.1.1 水質の表示

水溶液中の溶存物質の濃度は、モル (Mで表す) 単位を用いる。

$$\text{モル数} = W(\text{g}) / 1 \text{ グラム分子量 (g/mol)}$$

炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) の1グラム分子量は100gであるから、100g CaCO<sub>3</sub>/ は1Mとなる。淡水は希薄な溶液であるから、1/1000Mに相当するミリモル (mM) の単位を用いることがある。水質分析ではmg/ (SI単位系でkg/m<sup>3</sup>) あるいはppm (百万分の1) がよく用いられる。カルシウム硬度やアルカリ度は慣用的にmg/ as CaCO<sub>3</sub>のように表される。このほかミリ当量 (meq/) はグラム当量の1000分の1に等しい。CaCO<sub>3</sub>は2グラム当量であり、50mg/ CaCO<sub>3</sub>は1meqである。水素イオン濃度は[H<sup>+</sup>]=10<sup>-7</sup>Mのように表し、[ ]はモル濃度であることを示す。さらに $-\log[H^+] = \text{pH}$ のように水素イオン濃度の逆数の対数をpHとして扱う。水素イオンのみならず、濃度の逆数の対数で表すことは多く、p記号法が用いられる。また平衡定数の逆数の対数をpKで表し、例えば、水の解離定数はpK<sub>w</sub>=14 (25℃) となる。

酸度、Mアルカリ度のミリ当量とmg/濃度の関係は次のようになる。

$$1 \text{ meq/ 酸度} = 50 \text{ mg/ as CaCO}_3 = 44 \text{ mg/ 遊離炭酸 (CO}_2(\text{aq}))$$

$$1 \text{ meq/ Mアルカリ度} = 50 \text{ mg/ as CaCO}_3 = 61 \text{ mg/ HCO}_3^-$$

水質分析法については水質調査法<sup>2)</sup>を、水質化学についてはStummらの著書<sup>3)</sup>が参考になる。

### 1.1.2 pH

水は水素イオン[H<sup>+</sup>]と水酸化物イオン[OH<sup>-</sup>]とにわずかに解離する。両者の濃度の等しい場合が中性である。25℃では水のイオン積 (K<sub>w</sub>) は次式となり、

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1 \times 10^{-14} \quad (1.1)$$

中性では[H<sup>+</sup>]=10<sup>-7</sup>mol/であり、[H<sup>+</sup>]の逆数の対数をpHと呼び次のように表す。

$$\text{pH} = \log(1/[H^+]) = \log 10^7 = 7 \quad (1.2)$$

温度が高くなると、水のイオン積は増大し、中性点のpHは小さくなる。表1.1<sup>4)</sup>は水のイオン積の温度

温度 (°C)	イオン積 (-log K <sub>w</sub> )
0	14.938
25	13.995
50	13.275
75	12.712
100	12.265
150	11.638
200	11.289
250	11.191
300	11.406
350	12.300

**表1.1**  
水のイオン積 (-log K<sub>w</sub>)  
の温度依存性<sup>4)</sup>

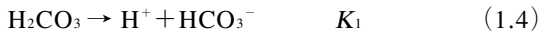
依存性を示す。100℃の高温水ではlog K<sub>w</sub> = -12.265となり、中性のpHは6.13となる。

純水のpHは水の解離度によって規定されるが、炭酸のような弱酸のそれが、濃度によっては水の解離によるプロトン (H<sup>+</sup>) に優先することがある。25℃の純水は大気と遮断すれば理想的にはpH7であるが、実際には大気下でpH6.0前後になっていることが多く、これは大気中のCO<sub>2</sub>ガスの溶け込みによるものである。正常な淡水はほぼpH5～9の範囲にあり、これがほぼ飲料水の水質基準となっている。このpH範囲を超える水は何らかの物質の混入あるいは汚染があることを意味している。pHは各温度において定義されるものであるから、異なる温度のpHの比較や、換算はできない。pH測定はpHメータの温度補正を行ったうえで、測定時の水温に保持したpH6.85およびpH9.18の標準液を用いて較正する。

### 1.1.3 淡水のpHと炭酸塩平衡

淡水のpHは溶存炭酸塩平衡によって支配されている。炭酸物質には二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、炭酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、重炭酸イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) などの形態があり、pHによって存在割合が異なる。炭酸塩平衡はpHを規定するばかりでなく、炭酸種によって腐食を促進したり、抑制作用を与えたりする。

大気中の CO<sub>2</sub> ガスの濃度はほぼ 0.033vol% ( $p_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{atm}$ ) で、ヘンリーの法則に基づいて純水中に大気平衡で溶存する CO<sub>2</sub> 濃度は 0.4mg/ (25℃) 前後にすぎないが、CO<sub>2</sub> ガスは水に過飽和に溶解する。炭酸種と平衡式の関係はつぎようになる。



$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$



$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$$

水に溶けた二酸化炭素ガス CO<sub>2</sub>(aq) は、一部が H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> になるにすぎないから、平衡論的には [CO<sub>2</sub>(aq)] は [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] を含めて [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*] として扱う。以後 [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*] は [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] とみなす。炭酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) に対して CO<sub>2</sub>(aq) を遊離炭酸と呼んでいる。全炭酸種  $C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$  に対する各炭酸種の割合を  $\alpha_0 = [H_2CO_3^*]/C_T$ ,  $\alpha_1 = [HCO_3^-]/C_T$ ,  $\alpha_2 = [CO_3^{2-}]/C_T$  とすると、各炭酸種の存在割合pHの関係は図1.2のようになる。pH4.8以下では H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が支配的であり、飲料水質基準の

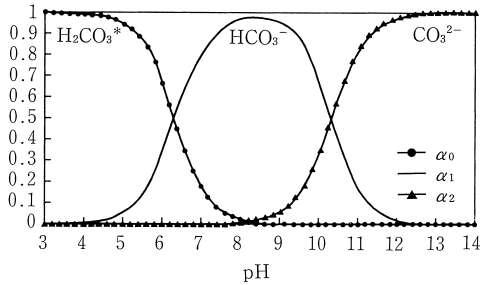


図1.2

各種炭酸の存在割合とpHの関係

全炭酸種  $C_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

pH範囲5.8~8.6では HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> が支配的な領域である。つまり天然の正常な水のpHは5.8~8.6の範囲にあり、これを外れた水は鉱酸、有機酸、あるいはpHが高い場合は何らかの強アルカリ、の混入を意味している。

### 1.1.4 アルカリ度 (酸消費量), 酸度

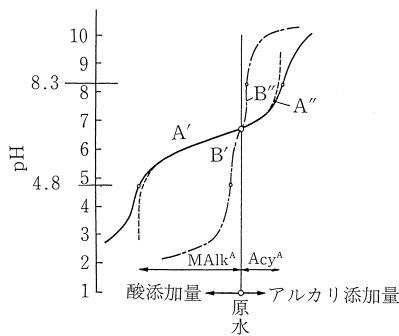
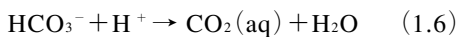


図1.3

水に酸またはアルカリを添加したときのpH変化<sup>5)</sup>

図1.3<sup>5)</sup>はAおよびBの2種類の水の酸およびアルカリの滴定曲線の模式図である。アルカリ度は、水中に含まれるアルカリ成分を言い、水のpHがある一定値になるまで加える強酸 (0.02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) の滴定から求まる。pH4.8を終点にする場合を、Mアルカリ度あるいは酸消費量 (pH4.8) または総アルカリ度と呼ぶ。清浄な水では、重炭酸イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 以外のアルカリ分は含まれないから、滴定により酸 (H<sup>+</sup>) を加えていくと、A'線に沿って左下方に次式



により、重炭酸イオンが消費されて CO<sub>2</sub> が生成されていき、ほぼpH4.8で上の反応が完了する。アルカリ度とは反対に、水に強塩基 (例えば NaOH) を加えて滴定していくと (右上がり)、pH8.3になるま

で加えた強塩基の量から酸度が求まり、フェノーフタレインを指示薬とするところからP酸度とも呼ぶ。鉍酸 (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) や有機酸などが含まれていなければ、酸としては遊離炭酸濃度 [CO<sub>2</sub>(aq)] を求めることに等しい。

アルカリ度は酸を加えたときのpH低下に対する抵抗力ともみなせるから、pH緩衝能を表すものとも理解できる。同じpHを示す場合であっても、Aの水はBよりも緩衝能が高い。腐食の観点からアルカリ度は酸を中和する能力として表わされるから、アルカリ度の高い水は腐食抑制効果が大きいといえる。したがって、腐食性アニオンと重炭酸イオンとの濃度比  $\{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]\} / [HCO_3^-]$  を腐食性の尺度とみなす提案もある。

一方、酸度は遊離炭酸の濃度とみなせるから、腐食性の目安ともいえる。地下水は生物の呼吸あるいは炭酸塩鉍物を溶解して遊離炭酸を過飽和に含むことが多く、その場合にはpHが低い。河川水も遊離炭酸を過剰に含む、水をもとって放置しておくと、過剰の遊離炭酸が逸散してpHがやや上昇する。

### 1.1.5 炭酸塩平衡から導かれる関係

(1.4) 式の第一段の平衡関係から、

$$\log [H_2CO_3] / [HCO_3^-] = pK_1 - pH \quad (1.7)$$

$pK_1 = 6.35$  (25°C),  $[H_2CO_3]$  を遊離炭酸  $[CO_2(aq)]$  とみなせるから、

$$pH = 6.35 + \log [HCO_3^-] / [CO_2(aq)] \quad (1.8)$$

水質分析で慣用される単位系 (mg/ as CaCO<sub>3</sub>) を用いれば、

$$pH = 6.35 + \log [\text{アルカリ度}] / [\text{酸度}] \quad (1.9)$$

淡水のpHはアルカリ度と酸度によって決まり、アルカリ度に比べて酸度の高い水はpHが低下する。pHとアルカリ度がわかっているならば、重炭酸イオン濃度  $[HCO_3^-]$  が計算でき、さらに遊離炭酸濃度  $[CO_2(aq)]$  が計算で求まる。水のサンプリングにあたって重炭酸イオンは保存されるが、遊離炭酸は逸散する。

### 1.1.6 カルシウムおよびマグネシウム硬度

Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> の濃度を CaCO<sub>3</sub> に換算してmg/ で表わし、カルシウム硬度およびマグネシウム硬度と呼ぶ。またCa<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> を全硬度 (総硬度) と呼ぶ。カルシウムは炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) として析出するが、マグネシウムは炭酸塩としてよりも水酸化マグネシウム (Mg(OH)<sub>2</sub>) の析出が優先する。カルシウム硬度がわかれば、総硬度からカルシウム硬度を差し引いたのがマグネシウム硬度である。炭酸カルシウムの結晶型は主にカルサイトとアラゴナイトに分けられ、一般に前者であることが多い。硬水は管内面に炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) のスケールを形成して通水障害や、伝熱障害の原因となる。

### 1.1.7 ランゲリア指数 (Langelier Saturation Index)

W.F.Langelier<sup>6,7)</sup> (1936) は、その水は炭酸カルシウムを析出するか、溶解傾向かを判定する式を導いた。それをランゲリア指数あるいは単に飽和指数 (S.I.) と呼び、水処理の重要な概念となっている。また腐食性を判定する指数としても用いられることがある。

飽和指数は炭酸カルシウムの溶解度積 ( $K_{so}$ )、第二段の炭酸塩平衡定数 ( $K_2$ ) から導き出される。本来、厳密な理論計算はモル濃度ではなく、イオン強度について補正した平衡定数 ( $K_2'$ ) を用いる。

炭酸カルシウムの溶解度積：

$$K_{so} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad K_{so} \text{ (mol/ )} \quad (1.10)$$

炭酸塩の第二段解離は

$$HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+ \quad K_2 \text{ (mol/ )} \quad (1.11)$$

$$K_2 = [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] \quad (1.12)$$

(1.10), (1.12) 式から

$$[Ca^{2+}][HCO_3^-] / [H^+] = K_{so} / K_2 \quad (1.13)$$

両辺の対数を取り、 $pH = \log(1/[H^+])$ ,  $[HCO_3^-] \sim Alk$ , 炭酸カルシウムが飽和に達するpHをpH<sub>s</sub>とすると、

$$\log [Ca^{2+}] + \log (Alk) + pH_s = \log (K_{so} / K_2) \quad (1.14)$$

各温度に対する平衡定数  $K_{so}$ ,  $K_2$  および  $\log (K_{so} / K_2)$  は表1.2<sup>8)</sup> に示す。アルカリ度 (Alk) の厳密な定

温度(°C)	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>so</sub>	log(K <sub>so</sub> /K <sub>2</sub> )
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	—

**表1.2**

平衡定数pK<sub>1</sub>, pK<sub>2</sub>, pK<sub>so</sub>, および log(K<sub>so</sub>/K<sub>2</sub>) の温度依存性<sup>8)</sup>

義は次式で表されるが、中性域では Alk ~ [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] である。

$$\text{Alk}(\text{mol/}) = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+) \quad (1.15)$$

pCa = -log[Ca<sup>2+</sup>], p(Alk) = -log(Alk) で表し、溶解性物質の影響を示す補正値を S とすると、表 1.2 から、25°C における log(K<sub>so</sub>/K<sub>2</sub>) = 1.99 であるから、

$$\text{pH}_s = 1.99 + \text{pCa} + \text{p}(\text{Alk}) + S \quad (1.16)$$

S は分析濃度に対するイオン強度 (μ) 補正値であって、次式となる。

$$\mu = 2.5 \times 10^{-5} S_d (\text{mol/}), \quad S = 2\mu^{1/2} / (1 + \mu^{1/2}) \quad (1.17)$$

ただし、S<sub>d</sub> は溶解残留物質の濃度。

K<sub>so</sub>/K<sub>2</sub> は温度が決まれば一定であるから、カルシウム硬度、重炭酸イオン濃度が水質分析によって求まれば、飽和 pH が求まることになる。上式はモル濃度で計算されるが、本来は熱力学濃度の活量を使用すべきであって、イオンの活量係数はデバイ・ヒッケル (Debye Huckel) のイオン強度の式に基づいて計算される。しかし、淡水は希薄溶液であり、分析濃度と差は大きくなく、せいぜい 0.1 ~ 0.2 の違いにすぎない。上式にその温度の定数を用いて計算しても大きな差はない。しかし、これらをも考慮に入れ K<sub>so</sub>, K<sub>2</sub>' のイオン強度および温度に対して補正した表によって下記の式を用いて計算されることが多い。

$$\text{pH}_s = A + B - \log(\text{Ca}^{2+}) - \log(\text{Alk}) \quad (1.18)$$

A は水温に対する補正値、B は不溶解残さに対する補正値で、表 1.3<sup>9)</sup> に示す。いま、実測される pH を

水温 (°C)	A	蒸発残留物 (mg/ℓ)	B
0	2.60	0	9.70
4	2.50	100	9.77
8	2.40	200	9.83
12	2.30	400	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		

**表1.3**

飽和 pH (pH<sub>s</sub>) 値を計算するための係数<sup>9)</sup>  
(A は水温補正値、B は不溶解残さ補正値)

pH<sub>m</sub> とすると、ランゲリア指数 (飽和指数) S.I. は次式となる。

$$\text{S.I.} = \text{pH}_m - \text{pH}_s \quad (1.19)$$

S.I. > 0 であれば、炭酸カルシウムが析出し、S.I. < 0 ならば未飽和である。

飽和指数の計算に必要な pH<sub>s</sub> を求めるためのノモグラムが作成されている。Powell ら<sup>10)</sup> によって作成されたノモグラムを図 1.4 に示す。

日本の水道水における炭酸カルシウムの飽和指数は S.I. < 0 と未飽和であるのが一般的である。図 1.5<sup>11)</sup> は飽和指数の概念と東京、大阪、名古屋の水道水中の炭酸カルシウムの沈殿平衡について図示したものである。図中に記号で示すように、主要都市の水は著しく未飽和であることがわかる。同図から炭酸カ

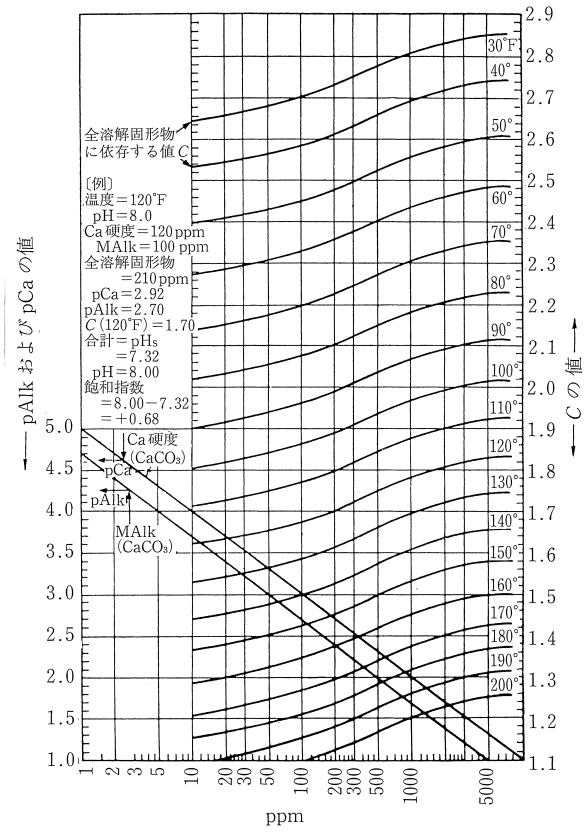


図1.4 飽和指数を求めるためのノモグラム  
 $pH_s = pCa + pAlk + C$

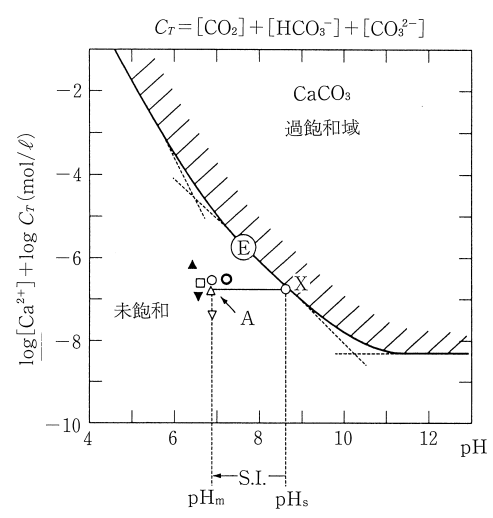


図1.5 飽和指数の概念と炭酸カルシウムの沈殿平衡<sup>11)</sup>  
 (図中の記号は日本の主要都市における水道水  
 についてのプロット実測点A, 飽和点X)

ルシウムを飽和、沈殿させるには pH の上昇および  $Ca^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  濃度を高めるような水処理が必要であることが窺える。またアルカリ剤 ( $OH^-$ ) だけで飽和させようとすると、日本の軟水では飲料水の水質基準における pH の上限を上回る可能性があることが読み取れる。また、 $S.I. < 0$  の水は腐食性とみなされるが、炭酸カルシウムが析出しないと、酸素拡散に対してバリアが形成されないことに基づいている。飽和指数はあくまで炭酸カルシウムの析出傾向を判断する指数であって、直接、腐食性を判断する指数ではない。

Ryzner<sup>12)</sup> は次のようなリズナー安定度指数 (R.I.) を提案している。

$$R.I. = 2pH_s - pH \quad (1.20)$$

この表し方には指標値が正值として扱える利点がある。Ryznerはフィールドにおけるスケール生成傾向と腐食度についてR.I.指数と関連づけ、グラフ化している。それによると、R.I.7以上ではスケール傾向はなく、指数が高いほど腐食性が増大する。それに対して7~6ではスケール・腐食とも問題が少ない。しかし、6以下ではスケール傾向が強くなる。6.5~7.0が望ましい値の範囲とされている。

わが国の水は多くが  $S.I. < 0$  で、 $-1.5 \sim -2.0$  が一般的である。一方、開放循環冷却水系では冷却水が

適度に濃縮してS.I.>0となるようなスケール制御により腐食抑制が可能である。飽和指数と腐食性との間には直接的には関連がないが、炭素鋼や鋳鉄の腐食速度は飽和指数が正に向かうほど減ずる。水道水中の腐食試験結果では炭素鋼管の腐食速度を飽和指数で整理すると、S.I.<0の領域でも0に近いほど腐食抑制的である<sup>13)</sup>。

### 1.1.8 溶存酸素 (DO)

水への気体の溶解度 $c$ は、接触する気体の分圧 $p$ に比例する。その比例定数 $k_H$ は気体の種類により異なる(ヘンリーの法則)。

$$c = k_H \cdot p \quad (1.21)$$

水への気体の溶解度は、一定分圧のもとでは水温が高いほど小さい(ダルトンの法則)。

[CO<sub>2</sub>]を水中溶存酸素濃度とすると

$$[CO_2] = k_H(T) \cdot p_{O_2} \quad (1.22)$$

ただし、 $k_H(T)$ :ヘンリー定数、 $p_{O_2}$ :酸素の分圧。

気液界面では、水の蒸気圧を $p_{H_2O}(T)$ 、大気圧を $p_{air}$ とすると、

$$p_{H_2O}(T) + p_{air} = 1 \text{ atm} \quad (1.23)$$

一方、 $p_{O_2} = 0.21 p_{air} = 0.21(1 - p_{H_2O}(T))$ であるから、

$$[CO_2] = 0.21(1 - p_{H_2O}(T)) \times k_H(T) \quad (1.24)$$

25℃における $k_H = 1.245 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{atm} \cdot \text{kg})$ 、 $p_{O_2} = 0.21 \text{ atm}$ 、水蒸気圧23.8mmHgより

$$\begin{aligned} [CO_2] &= 1.245 \times 10^{-3} (760 - 23.8) / 760 \times 0.21 = 0.253 \times 10^{-3} \text{ mol/kg} \\ &= 0.253 \times 10^{-3} \times 32 = 8.10 \times 10^{-3} \text{ g/kg} \\ &= 8.10 \text{ mg/} = 8.10 \text{ ppm} \end{aligned}$$

$$[CO_2] = 8.10 \times 22.4 / 32 \times 10^{-3} = 5.67 \text{ m} / \quad O_2 \text{ 分子量}=32, 1 \text{ mol}=22.4 \quad (\text{標準状態})$$

淡水中では、腐食に関係する酸化剤はほとんど溶存酸素に限られるので、溶存酸素の出入りや分布の多寡を見極めることは重要である。炭素鋼の水腐食は溶存酸素の拡散速度に律速されている。流速や温度が高くなるとともに、単位時間当たりの酸素供給量は増大し、反応速度が増大するはずである。しかし、実際には水流速が速くなれば不動態化現象を生じ、腐食速度が急減するなど酸素の与える影響は複雑である。表1.4<sup>14)</sup>は淡水中における酸素の溶解度の温度依存性を示す。

温度 (°C)	mgO/kg	ml/l
0	14.16	9.92
5	12.37	8.66
10	10.92	7.65
15	9.76	6.83
20	8.84	6.19
25	8.11	5.68
30	7.53	5.27
35	7.01	4.93
40	6.59	4.62
50	5.57	3.90
60	4.76	3.33
70	3.89	2.73
80	2.89	2.02
90	1.65	1.15
100	0	0

空気の全圧 1 atm の場合

表1.4

淡水中の溶存酸素濃度の温度依存性<sup>14)</sup>

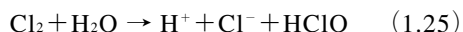
20℃の淡水では8.8mg/、また海水中では塩析効果のためやや低く7.2mg/であり、温度とともに溶解度は減じ沸騰して0になる。冬期の気温が低いときには多量の酸素が配管系に持ち込まれることになり、逃げ場のない酸素は建物配管内で温度の上昇に伴って過飽和となる。高層ビルでは水頭圧が高くなるに伴って溶解度も増大する。配管系に持ち込まれた過剰の溶存酸素を効果的に除去することが腐食問題と関連して重要である。溶存酸素の測定法にはウインクラー法、比色法、電極法があり、目的や溶存酸素濃度レベルに応じて使い分けられるが電極法が広く用いられている。電極法はポリエチレンあるいはテフロンの隔膜を密着させたカソードとアノード間に電圧を印加し、溶存酸素濃度に応じた拡散限界

電流から求めることを原理としている。簡便で酸素濃度のモニタリングに便利であるが、前もって DO=0ppm および DO=飽和の条件で正しく較正を行っておくことは、pH電極の場合と同様に重要である。

### 1.1.9 残留塩素

浄水場では、原水の汚染の指標であるアンモニアを分解して無害化するため塩素注入が行なわれ、前塩素処理と呼ぶ。塩素ガスの替りに次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を用いるときは、水中で次亜塩素酸イオンを生じ、さらにpHが低下すると次亜塩素酸になる。水道水は保健衛生上、水栓で0.1mg/ の塩素が残留していなければならない。このような塩素を残留塩素と呼ぶ。

塩素 (Cl<sub>2</sub>) は水中で次式のように不均化反応を生じる。



ほぼpH7.3で次亜塩素酸 (HClO) と次亜塩素酸イオン (ClO<sup>-</sup>) が1:1の割合となり、それ以上のpHではClO<sup>-</sup>が優勢となる。中性付近で塩素は両者が混在し、両者の和を遊離塩素と呼ぶ。塩素の酸化力(殺菌力)はCl<sub>2</sub>, HClO, ClO<sup>-</sup>の順に弱くなる。塩素と塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) は厳密に区別しなければならない。食塩 (NaCl) の塩素は-1価で酸化性はもたず、次亜塩素酸 (HClO) の塩素は+1価で酸化性を有している。

汚染の指標であるアンモニアは塩素処理により、理想的には次式によりN<sub>2</sub>にまで分解する。



アンモニアの一部はクロラミン (NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub>) を形成する。これらの化合物もなお酸化力を有しているが、炭素鋼に対する腐食性は小さいとの見解がある<sup>15)</sup>。残留塩素とは遊離塩素 (HClOとClO<sup>-</sup>) とクロラミンなど酸化力を有する塩素化合物の和をいい、Clに換算してmg/ で表示する。HClO/Cl<sup>-</sup> (E<sup>0</sup>=+1.50V) の酸化還元電位はO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (E<sup>0</sup>=+1.23V) より貴であり、溶存酸素に比べて強力な酸化剤である。HClOの塩素は+1価であり、酸化剤としてはCl<sup>+</sup>→Cl<sup>-</sup>のように2電子反応である。HClOはその酸化力により不動態金属の電位を押し上げ、塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) の存在と相俟って、保護皮膜を破壊する力をもっている。

配管材料の腐食に及ぼす残留塩素の影響については、強い酸化力のために保護皮膜を破壊する能力を有するものの濃度的には微量であるから、炭素鋼に対する腐食量への寄与は大きくはないと考えられる。しかし、鋼の腐食は遊離塩素を含まないときに比べて1mg/ 程度でも加速されるとの報告<sup>15)</sup>もある。

### 1.1.10 塩化物および硫酸イオン (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

飲料水質基準ではCl<sup>-</sup>は200mg/ まで許容されているが、これは塩気を感じる境界値程度である。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の基準値は規定されていない。腐食の面からCl<sup>-</sup>濃度は低いことが望ましい。炭素鋼の均一腐食速度は、不動態化していなければ100ppm以下の範囲ではいずれの濃度にもほとんど依存しない<sup>16)</sup>。通常、淡水中のCl<sup>-</sup>は20~30mg/ (10<sup>-3</sup>M)程度である。Cl<sup>-</sup>は乾湿が繰り返す条件で濃縮されることはあるが、局部腐食ではピット底にしばしばCl<sup>-</sup>イオンの濃縮が認められている。このCl<sup>-</sup>イオンは泳動により集まったものである(第Ⅱ編第2章参照)。これらアニオンと、重炭酸イオンとの濃度比は、水の腐食性を評価する一つの指標として提案されることがある。

1) ラーソン比<sup>17)</sup> LR (Larson ratio)

$$\text{LR} = \{[\text{Cl}^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]\} / [\text{HCO}_3^-] \quad (1.27)$$

単に[Cl<sup>-</sup>]/[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]を指す場合もある。LR<5との主張があるが、一義的に腐食性を判断する指標とは認められていない。

2) マットソン比<sup>18)</sup> (Mattsson ratio)

$$\text{マットソン比} = [\text{HCO}_3^-] / [\text{SO}_4^{2-}] \quad (\text{mg/}) \quad (1.28)$$

pHなどの条件(pH<7)も考慮されねばならないが、この比が1以下の水質で給湯銅管(タイプⅡ)に孔食を生じやすいとされる。

### 1.1.11 溶性けい酸(イオン状シリカ)

淡水中でけい酸はSi(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)あるいはH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の形で存在すると考えられ、大部分は非解離の状態とされる。石英の溶解度は数ppmと低いですが、無定形けい酸の溶解度は高く、20℃では約150mg/



( $\text{SiO}_2$ として)程度であり、温度およびpHが高くなるとともに溶解度も増す<sup>19)</sup>。微酸性で濃度が高いと固着性のシリカスケールを形成しやすくなる。通常の河川水には、 $10\sim 20\text{mg/}$ の $\text{SiO}_2$ を含む。火山国であるわが国では、世界平均( $13\text{mg/}$ )より濃度が高い。湖水や水槽中では沈降して濃度が減少する。しかし、井水や伏流水等ではしばしば濃度が高い場合がある。琵琶湖に流れ込む河川水のけい酸濃度はいずれの河川も $8\sim 10\text{ppm}$ であるが、湖水は年平均で $1\text{ppm}$ ( $\text{SiO}_2$ として)以下である。低下の原因としてけい藻に摂取されること、金属水酸化物に吸着することなどがある。けい酸は天然水中でモノマーとして存在しているとされる。シリカ単独では溶解度は高いが金属イオンと結びつくと、けい酸塩として沈殿する。金属、とくにMgイオンが存在するとシリカ濃度が低くても、結合してケイ酸マグネシウム( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , 滑石)からなるスケールを形成しやすくなる<sup>5)</sup>。また配管材に対しては、内面にけい酸塩皮膜を形成し、その溶解度が小さいため亜鉛、鉛、銅などの均一腐食速度を低下させるが、不動態化し皮膜が質的に強化されると局部腐食を誘発する原因となることがある。また、伝熱面に沈着した難溶性シリケート・スケールの除去はやっかいであるから、溶解度以下の濃度に保つような管理が必要である。

冷・温水配管系では、水中のシリカ濃度が極端に低下していることが多く、白ガス管から溶出した亜鉛と不溶性のけい酸亜鉛化合物( $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ヘミモルファイト)を生成し<sup>20,21)</sup>、水中に浮遊したり、水槽の底に沈積することがある。火山国のわが国においてはシリカの挙動は重要であるが、腐食との関係で未解明なことが多い。シリカと溶出金属イオンが結びついてできるシリケート皮膜は非晶質であることが多いためにとらえにくく、解析しにくいところがある。

#### 1.1.12 電気伝導率(導電率)

水の電気伝導率は $\mu\text{S/cm}$ (または $\text{mS/m}$ )の単位で表し、 $25^\circ\text{C}$ を基準とする。水に溶けているイオン性物質の濃度に比例する。非解離のけい酸はほとんど寄与しない。水道水では $100\sim 300\mu\text{S/cm}$ 程度、冷却水では $800\mu\text{S/cm}$ まで許容される。日本の河川水における全塩分濃度の平均値は $76\text{mg/}$ 程度で、電気伝導率の平均値は $11.15\text{mS/m}$ ( $18^\circ\text{C}$ )である。飽和指数の計算に用いる総溶解残さ( $\text{mg/}$ )は $[\mu\text{S/cm}]\times 0.7$ で代用される。冷却水の自動ブロー処理に利用されている。

#### 1.1.13 その他

硫化物：地下水など嫌気性の環境で硫化物を随伴することがある。低pH域では $\text{H}_2\text{S}$ として存在する。汚染海水や嫌気性環境で硫酸塩還元細菌によって生成する。腐食生成物として硫化鉄、あるいは硫化銅を生成し、いずれも黒色皮膜を形成する。酸性の試薬をたらすと腐乱臭を出すので硫化物の確認ができる。しかし、大気下では容易に酸化されて酸化物に変わる。

アンモニア：アンモニア環境でなくてもアミン系のインヒビターが分解したり、ヒドラジンなどの分解生成物としてpH9以上の弱アルカリでアンモニアを生成する。黄銅などの銅合金の場合、アンモニアと可溶性の錯体を形成して保護皮膜を破壊する。

## 文 献

- 1) 厚生省監修：“平成4年度水道統計(水質編)”，第57-2号，日本水道協会(1994)。
- 2) 半谷高久，小倉紀雄：“水質調査法(改訂2版)”，丸善(1985)。
- 3) W.Stumm, J.J.Morgan：“Aquatic Chemistry An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water (2nd ed.)”，John Wiley & Sons(1981)。
- 4) “Handbook of Chemistry and Physics (16th ed.)”，CRC Press。
- 5) 小玉俊明：冷凍と空調，No259, 2(1982)。
- 6) W.F.Langelier：JAWWA, 28, 1500(1936)。
- 7) W.F.Langelier：JAWWA, 38, 169(1946)。
- 8) R.M.Garrels, C.L.Christ：“Solutions, Minerals, and Equilibria”，Happer International Student Print, p.89(1965)。
- 9) “National Interim Primary Drinking Water Regulations”，Federal Register, 45(168), 57332(1980)。
- 10) S.Powell, H.Bacon, J.Lill：Ind. Eng. Chem., 37, 842(1945)。

- 11) 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, **26**, 641 (1977).
- 12) J.W.Ryzner: *JAWWA*, **36**, 472 (1944).
- 13) 藤井哲雄: 防食技術, **32**, 609 (1983).
- 14) 日本ボイラ協会: “ボイラの水管理—基礎と実際 (昭和59年版)”, p.152 (1984).
- 15) T.E.Larson, R.V.Skold: *Corrosion*, **14**, 285t (1958).
- 16) 藤井哲雄, 小玉俊明, 馬場晴雄: 防食技術, **31**, 637 (1982).
- 17) T.E.Larson, F.W.Sollo: *JAWWA*, **59**, 1564 (1967).
- 18) E.Mattsson, A.M.Fredriksson: *Br. Corros. J.*, **3**, 246 (1968).
- 19) 後藤克巳, 小松剛: 水処理技術, **2**, 33 (1961).
- 20) 小玉俊明, 藤井哲雄: 防食技術, **29**, 551 (1980).
- 21) 永田英樹, 松永守央, 細川邦典: 防食技術, **41**, 816 (1992).

## 1.2 水質基準

### a. 飲料水質基準

水道水の水質基準は平成5年に改正が行われた。水質基準項目は従来の26項目から46項目に増え、快適項目（目標値）13項目、監視項目（指針値）26項目を合わせると85項目に達する（一部、重複あり）。腐食に関連する主な水質項目は以下の通りである。

#### (i) 基準項目

1) 鉛：従来の0.1mg/以下から0.05mg/以下と強化された。WHOは0.01mg/のガイドラインを示している。

2) ヒ素：0.05mg/以下から0.01mg/以下に強化された。

3) マンガン：現行の0.3mg/以下から0.05mg/以下と基準が強化され、着色をきらった。

#### (ii) 快適項目

1) マンガンは水質基準では0.05mg/以下となっているが、快適項目では0.01mg/以下を目標値としている。

2) 残留塩素は1mg/程度と、いわば上限の目標値が示された意義は大きい。

3) ランゲリア指数（腐食性）：今回初めて水道機材の腐食に関して水質目標値が示された。“-1以上で極力0に近づける”としており、いわば軟水を硬水に近づけることを意味している。

4) pH：水質基準では従来通り5.8以上8.6以下となっているが、やはり腐食の問題を配慮して“7.5程度”と目標値を示している。

### b. 冷凍空調器用水質ガイドライン<sup>1)</sup>

(社)日本冷凍空調工業会では冷凍空調機器の性能、効率、寿命保持を目的として水質ガイドラインを示している。冷却水、冷水、温水、補給水に対してスケール障害・スライム障害・腐食障害を考慮し、**表1.5<sup>1)</sup>**に示すように水質基準が示されている。主に機器を対象としている。この基準を遵守すれば必ずこれらの障害を回避できるわけではないが、少なくともこの範囲が水質として許容できるものであって、必要に応じてインヒビターの使用を促している。

## 文 献

- 1) (社)日本冷凍空調工業会：冷凍空調器用水質ガイドライン (JRA-GL-02-1994), p9.