都市の高温蒸気供給用ボイラ及び配管水溶液中の鉄系生成物

石橋新一郎^{☆1}, 佐藤 寿彦^{☆1}, 横山 勝^{☆2}, 羽田 紘一^{☆3}, 加藤 善弘^{☆4}

^{☆1} 東京工科大学工学部, 〒192 八王子市片倉町1404-1. ^{☆2} 慶應義塾大学理工学部, 〒223 横浜市港北区日吉3-14-1. ^{☆3} 石巻専修大学理工学部, 〒986 石巻市南境新水戸1. ^{☆4} NTT アドバンステクノロジー, 〒243-01 厚木市森の里若宮3-1.

**Ferric Substance Formed in Circulating Water for Boiler and Steam Piping
Used for High Temperature Steam Supply Systems in City**

Shin-ichiro Ishibashi^{☆1}, Toshihiko Sato^{☆1}, Masaru Yokoyama^{☆2}
Koichi Haneda^{☆3} and Yoshihiro Kato^{☆4}

^{☆1} Faculty of Engineering, Tokyo Engineering University, 1404-1 Katakura, Hachioji 192. ^{☆2} Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama 223. ^{☆3} School of Science and Technology, Ishinomaki Senshu University, 1 Minamisakai Shinmito, Ishinomaki 986. ^{☆4} NTT Advanced Technology, 3-1 Morinosato Wakamiya, Atsugi 243-01.

Received September 4, 1995

SYNOPSIS

Boilers are used to generate steam in many fields such as building and thermal power generation. Products from water evaporation adhere to boilers and their piping as scale or precipitate as sludge, obstructing the flow of steam to lower the thermal efficiency of steam. The detailed data on ferric substance in compositions of such scale and sludge are not well known yet. The authors have reported about detailed results of studies emphasizing ferric substance in boilers and their piping used for heating building with steam of 100°C. To clarify the compositions of such substance, we have studied boilers that supply high temperature steam of 180°C to high-rise buildings, mainly investigating the ferric substance in boilers and piping. What has attracted our attention in the study is the fact that ferromagnetic magnetite (Fe_3O_4) and weakmagnetic hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) accounted for about 98% of the substances. The average grain sizes of magnetite and hematite were about 105 nm and 160 nm respectively, being larger than those of the heating boilers due to the higher steam temperature. The saturation magnetization was about 79 emu/g, and 82 emu/g when corrected for non-magnetic layer, being close to the bulk magnetite.

KEY WORDS

ferric substance, magnetite(Fe_3O_4), hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), boiler, high temperature steam.

1 緒 言

蒸気発生装置としてのボイラは、ビルの暖房から火力発電所に至るまで、多方面に利用されている。ビル暖房の場合、ボイラから発生する蒸気源は、主として市水の水道水が利用されている。しかし、多少の差はあるが、市水には常に Ca, Mg, Si 等がイオンの形で溶け込んでいて、 CaCO_3 , MgCO_3 , SiO_2 等の化合物として析出し、ボイラ及び配管内にスケールとして付着したり、スラッジとして沈殿して水蒸気の流れを阻害し、蒸気の熱効率低下の原因になってい

る。これらボイラ及び配管内で生成するスケール等の成分については、従来から検討されてきたが、^{1)~3)} この中で鉄系生成物の詳細なデータはあまり知られていないようである。そこで筆者等は、先に蒸気発生温度が 100°C のビル等の暖房に使用されるボイラ及び配管水溶液中で生成されるスケールとスラッジについて詳細な成分分析を行うとともに、特に鉄系生成物に重点を置いた詳細な検討結果を報告した。⁴⁾ 今回の研究は蒸気発生温度が 180°C の高温蒸気を都市の高層ビル等へ供給するボイラについて、鉄系生成物

に重点をおいて研究を行った。以下に、これらの検討結果について報告する。

2 実験方法

研究対象としたボイラは、都市の高層ビル等への高温蒸気供給用のもので、ボイラ及び熱交換機等の配置を Fig. 1 に示す。これらボイラ、配管及び熱交換機等は鉄製であるが、熱交換機内のパイプは銅製である。ボイラの蒸発源となるイオン交換水の pH は、稼働時から NaOH 等により 10.5~11.0 に維持されている。ボイラ、配管水溶液及びフィルタからの生成物

Fig.1 Arrangement of boiler and piping facility.

は淡黄色をしており、これを永久磁石（バリウムフェライト磁石使用、磁束密度 500 ガウス）により、まず乾式で磁気分離（粗選）を行い、次いで粗選で得た各磁着物をエタノール中で攪拌しながら、湿式で磁気分離（精選）を行った。精選された磁着物は灰褐色で、強い磁性を示した。ボイラ等から採集した状態のものを生成物、それらを磁気分離したものを磁着物及び非磁着物と呼んで以下に実験結果を示した。

ボイラ、配管水溶液及びフィルタからの生成物中の各成分元素の含有量は、蛍光 X 線定性分析装置により測定した。また、X 線回折により、生成物、磁着物、非磁着物についての含有物質の同定を行った。さらに、強磁性物質、弱磁性物質についてそれぞれ格子定数を求めるとともに、平均結晶子の大きさを Scherrer の式により算出した。磁着物の粒子形態、粒度等については透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察を、それらの超微小領域の組成分析をエネルギー分散型 X 線マイクロ分析 (EDX) によって行った。生成物、磁着物及び非磁着物それぞれの飽和磁化 s_s 及び保磁力 H_c は振動試料型磁力計 (VSM) により 300K で 15kOe の外部磁界を与えて測定した。

3 実験結果及び考察

3・1 生成物の諸性質

3・1・1 蛍光 X 線定性分析

蛍光 X 線定性分析結果を Table 1 に示した。同表の分析結果は、存在の可能性が考えられる化合物、すなわち酸化物、炭酸塩等を化学式で示し、全量を 100% としたものである。高温蒸気用ボイラではイオン交換水を使用しているので、 CaCO_3 、 MgCO_3 等はほとんど含まれていない。生成物中には鉄酸化物が約 98% も含まれており、また、 SiO_2 、 CuO 等もそれぞれ約 1% 程含まれている。一方、フィルタからの生成物中にも鉄酸化物は約 88% と多く含まれており、注目されることは CuO が約 10% も含まれている点である。これは蒸気を供給している高層ビル等の中に熱交換機が設置されており、この機内のパイプから、銅が少しずつ溶出し、フィルタで採集されたためと考えられる。この他に少量の SiO_2 や ZnO も含まれている。

Table 1 Fluorescent X-ray spectrographic analysis of substance formed in boilers.

	Boiler			Filter		
	A	B	C	A	B	C
CaCO_3	0.04	0.00	0.00	0.20	0.20	0.20
MgCO_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Fe}_3\text{O}_4$	98	99	98	88	89	86
CuO	0.50	0.40	0.60	9.40	8.30	11.00
ZnO	0.00	0.00	0.00	1.00	1.00	1.00
SiO_2	0.60	0.50	0.40	0.60	0.60	0.70
Al_2O_3	0.04	0.02	0.03	0.09	0.09	0.10
MnO	0.08	0.06	0.04	0.07	0.08	0.07
SO_3	0.20	0.10	0.20	0.30	0.20	0.30

A: Substance B: Magnetic Substance
C: Non-magnetic substance

3・1・2 X 線回折

Fig. 2 と 3 はボイラ及びフィルタから得た生成物、磁着物、及び非磁着物について X 線回折による同定結果である。生成物ではスピネル (spinel) 結晶構造の物質と六方晶の物質の回折線がみられる。磁着物では、スピネル結晶構造物質による強度比が最も大きくなっている。非磁着物では殆どが六方晶の物質である。これらの物質の格子定数を Table 2 に示した。スピネル結晶物質は Fe_3O_4 と考えられ、六方晶の物質は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である。Fig. 2 及び 3 の回折線で、生成物の Fe_3O_4 の最強線に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が重なっており、そのため強度比の割合がわかりにくくなっている。先に報告したように、⁴⁾ 蒸気発生温度が 100℃ の暖房用ボイラで生成される鉄系生成物の場合には、強磁性物質である Fe_3O_4 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 化された Fe_3O_4 も含む) が主であったが、蒸気発生温度が 180℃ と高温蒸気供給用ボイラの場合には、鉄系生成物の中で、 Fe_3O_4 に加えて、

弱磁性物質の α - Fe_2O_3 が含まれていることが分かった。なお、蛍光X線定性分析でCuが10%近く含有されて

Table 2 Lattice constant and average crystallite size of magnetic substance.

	Fe_3O_4		α - Fe_2O_3		
	Lattice constant	Crystallite size	Lattice constant	Crystallite size	
	a (nm)	D (nm)	*a (nm) *c (nm)	*D (nm)	
Boiler	0.839	105	0.503 1.37	161	
Filter	0.835	27	0.502 1.37	24	

* α - Fe_2O_3 (bulk) a : 0.503, c : 1.37 (nm)

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the substances formed in boiler.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of the substances formed in filter.

いるフィルタについては、Fig. 3において、CuO による回折線はみられず、CuO 成分は Fe_3O_4 に固溶している可能性がある。

Fe_3O_4 の格子定数はボイラの場合、バルクのそれと一致している。フィルタの場合は、やや小さく、 γ - Fe_2O_3 化した Fe_3O_4 になっている可能性がある。 Fe_3O_4 の平均結晶子の大きさはボイラ及びフィルタでそれぞれ105, 27 nmである。一方、 α - Fe_2O_3 の場合、格子定数はボイラ、フィルタのいずれもバルクに一致している。平均結晶子の大きさはボイラ及びフィルタでそれぞれ161, 24 nmである。このように Fe_3O_4 、 α - Fe_2O_3 の平均結晶子の大きさがいずれもボイラとフィルタで差が生じているのは、生成条件として両者の間で100°Cの温度差があるためと考えられる。

3・2 電子顕微鏡観察

ボイラとフィルタからの磁着物についてTEM観察を行った結果を、Photo. 1・(1), 及び(2)に示した。粒子形態はいずれも粒状と考えられる。Photo. 1・(1)で↑A, ↑Bで示す粒子は Fe_3O_4 と考えられ、それらの粒度は100~200 nmで、前述したX線回折から求めた結晶子の大きさにほぼ一致している。Photo. 1・(2)の中で↑Bで示した粒子は約200 nmであって、X線回折により求めた結晶子の大きさ、27 nmとは一致しない。↑A, ↑Cで示す粒子は、超微粒子が凝集した状態と考えられ、X線的な結晶子の大きさに対応しているものと思われる。

次に、Photo. 1・(1), 及び(2)の中で、◎印はa, b, cなどと図示した約20 nm径の微小領域である。これ

(1) Boiler

(2) Filter

Photo.1 Photograph of substances taken by TEM.

らは、EDX によりこの領域について組成分析を行ったことを示している。それらの特性 X 線スペクトルを Photo. 1・(1)の○a, ○b に対応して Fig. 4 (1), (2)に、Photo. 1・(2)の○a, ○b, ○c に対応して Fig. 5 (1), (2), (3)に示した。いずれのスペクトルも組成

としては Fe が主で、これにある程度の Cu が含まれている。特に、Fig. 5 (3)では Cu が多く含まれている。これらの値を半定量的に求めたものが Table 3 である。ボイラからの Fig. 4 (1), (2)及び Fig. 5 (1), (2)の領域中の Cu の含有量は約 10 at%前後である。これに対して Fig. 5 (3)は 25 at%も含まれている。EDX は超微小領域からの組成情報であり、必ずしも全体情報とは一致しないが、Photo. 1・(2)中には○cのような Cu 含有量の多い粒子が数多く含まれていて、そのため Table 1 の蛍光 X 線定性分析で Cu 含有量が多く示されているのかも知れない。

Table 3 Analysis of magnetic substances formed in microscopic area by EDX.

	Weight%		Atomic%	
	Fe-k a	Cu-k a	Fe-k a	Cu-k a
Boiler○a	86	14	88	12
Boiler○b	87	13	88	12
Filter○a	89	11	90	10
Filter○b	94	6	94	6
Filter○c	73	27	75	25

(1) Boiler○a (2) Boiler○b

Fig.4 Element analysis by EDX.

(1) Filter○a (2) Filter○b

(3) Filter○c

Fig.5 Element analysis by EDX.

3・3 磁気的性質

3・3・1 磁化測定

ボイラとフィルタについて、300K で磁化 σ の測定を行い、結果を Fig. 6 に示した。磁着物の磁化曲線はヒステリシスを描き、約 10kOe 以上の磁界ではほぼ飽和する傾向を示している。また、生成物及び非磁着物も磁着物に比べ磁化は小さいが、ヒステリシスを示している。これはある程度の含有比で存在する強磁性微粒子によるものと考えられる。

3・3・2 磁気的不活性層補正後の磁化

ボイラとフィルタからの磁着物の平均粒度は、すでに述べたように、それぞれ 105, 27nm である。また、それぞれの磁化の値は 79, 78 emu/g である。これら磁着物中における強磁性微粒子が内部のコア部分（磁気的活性部分）と表面層部（磁気的不活性部分）に分かれていると仮定すると、磁気的不活性層の存在は強磁性微粒子の磁化の値を下げることになり、⁷⁾したがって、実測値は粒子内のコアの部分のみが寄与していると考えられる。いま粒子表面には 0.8nm の磁気的不活性層が存在するとし、⁷⁾粒度に対応した形で、コア部分の粒子全体に対する体積比を求めてみると、それぞれ 0.96, 0.83 となる。これらの値を用いて、粒子表面の非磁性部分を補正し、粒子全体がコア部分と同じ磁化を示すものとして、磁化の値

を求めると、ボイラとフィルタではそれぞれ 82, 93 emu/g と大きな値になる。バルクの Fe_3O_4 及び $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 300K での σ_s の値はそれぞれ 92, 78 emu/g

Fig.6 Magnetization curve of the substance.

Fig.7 Temperature dependence of magnetization.

Fig.8 X-ray diffraction patterns of typical samples formed using Autoclave.

であるので、これら強磁性微粒子の磁化はバルクの Fe_3O_4 にかなり近い値となっている。

さらに、ボイラ及びフィルタからの磁着物について、300~1100K の範囲で熱磁化曲線を示したのが Fig.7 である。図中、 A_1 , A_2 はボイラ及びフィルタそれぞれの磁着物についての実測値を示したものである。同様に B_1 , B_2 は A_1 , A_2 それぞれについて粒子表面の磁気的不活性層を補正した後の値である。磁着物のキュリー点はいずれも約 850K を示し、バルクの Fe_3O_4 の値 860K とほぼ一致している。

Table 4 Composition of cast iron for boiler.

T.C	Si	Mn	P
3.57	2.10	0.64	0.07

T.C: Total Carbon

Table 5 Magnetization of the samples formed using Autoclave.

Reaction temperature (°C)	pH	Magnetization (emu/g)
80	10.25	83.96
100	10.22	85.55
120	10.06	85.11
140	10.30	84.25
160	10.11	82.38
180	10.16	79.64

3・4 鉄系生成物の生成過程

鉄系生成物中には、 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が含まれているが、これらの生成過程について検討を行った。まず、蒸気発生源である市水中の Fe 含有量はごく僅かである⁴⁾。一方、Table 4 のボイラの化学成分表を見ると、Fe は他の成分に比べてかなり多い。したがって、ボイラを運転していると、ボイラ及び配管は少しずつ腐食して Fe を主とする金属が水溶液中に溶けだし、 Fe_3O_4 や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成する主要因となるものと考えられる。ボイラ及び配管の金属 (Fe) が水溶液中で電気化学反応により腐食される過程は以下の反応によるものと考えられる。

ボイラ及び配管水溶液の pH は稼働時から NaOH 等により 10.5~11.0 に維持され、アルカリ性水となり OH^- が水溶液中に存在する。また、アノード反応により循環する水溶液中に少しずつ溶け出した Fe は水酸化鉄(II) [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] として生成沈殿する。この $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が水溶液中の溶存酸素によってある程度酸化されて水酸化鉄(III) [$\text{Fe}(\text{OH})_3$] となり、この両水酸化鉄間の反応で Fe_3O_4 が生成すると考えられる。この場合、温度、pH、酸化速度等の生成条件が重要となる⁸⁾。こ

れをイオン状態で示せば、水溶液中に Fe^{2+} と Fe^{3+} がある割合で共存し、 OH^- の作用により共沈反応^{9, 10)}を通じて Fe_3O_4 が生成されるものと考えられる。なお、 Fe_3O_4 の生成反応には $3\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ で示されるシッコール反応³⁾があるが、これは200℃以上の高温中の反応条件で起こるものである。

次に、これまで述べたように蒸気発生温度が高くなると、 Fe_3O_4 の他に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が含まれてくる。オートクレーブを用いて試行実験を行った。試薬は $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [塩化鉄(Ⅱ) 4水和物]で、生成条件としてNaOHを用いpH10で反応温度[80~180℃ (20℃毎)]、反応時間(5時間)、また、溶液濃度は5000ppmとした。得られた試料の測定結果をTable 5に示した。反応温度が140℃以上になると、磁化の値が減少している。これはFig. 8のX線回折線結果からも知られるように Fe_3O_4 の他に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成してくるためと考えられる。この試行実験結果を実際のボイラの条件にあてはめて検討してみる。100℃の暖房用ボイラの場合には鉄系生成物の中に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は含まれない。⁴⁾しかし、180℃の高温蒸気供給用ボイラの場合は、反応時間が実際のボイラの稼働時間に比べて短い、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が含まれている。これらのことから、温度が上昇すると、鉄系生成物の中に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成するおおよその傾向を知ることができた。なお、 $\alpha\text{-Fe}(\text{OH})_3$ が生成している可能性も考えられる。さらに、Table 1によると、フィルタではCuOが約10%も含まれている。これは熱交換機の銅パイプの腐食によるものである。また、ZnOが約1%含まれているが、これはZnメッキ配管からZnが溶け出したことにより生成したものと考えられる。

4 結 言

ボイラ及びフィルタから生成する鉄系生成物に重点を置いて行った研究結果を要約すると次の通りである。

- 1) 蛍光 X 線定性分析により生成物の成分元素を測定したところ、鉄酸化物が約98%も含有されることが分かった。
- 2) X線回折により格子定数を測定した結果、磁着物は Fe_3O_4 に、非磁着物は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に一致することが分かった。また、ボイラ及びフィルタからの Fe_3O_4 の粒度はそれぞれ105, 27 nmであり、一方、ボイラからの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は160 nmであった。
- 3) TEM観察によると、磁着物の粒子形態は粒状である。これから求めた粒度はX線の的に求めた結晶子の

大きさと一致していると考えられる。また、EDXによる組成分析結果は、磁着物の主成分はFeであることが分かった。さらにフィルタの場合、CuO含有量の多い粒子が存在することが分かった。

4) 磁着物の、磁化の実測値は78~79emu/gと大きな値を示すが、粒子表面の非磁性層部分の補正を行うと、磁化の値は82~93 emu/gとさらに大きくなり、バルクの Fe_3O_4 に近い値であることがわかった。また、キュリー点は850Kを示し、バルクの Fe_3O_4 の860Kとはほぼ一致している。

5) 鉄系生成物の生成過程としては、ボイラ及び配管から少しずつ腐食してFeが溶出し、カソード反応とアノード反応を通じて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となり、酸化-共沈反応を通じて最終的に Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として生成するものと考えられる。

謝 辞

本研究を行うに当り、ボイラ内生成物のTEM観察、X線回折、生成物の採集等で御協力頂いたNTTアドバンステクノロジ取締役の石本明輝氏、材料分析センタ所長の服部誠示氏、材料分析担当部長の関昌浩氏、昭和熱化学工業社長の宮川澄男氏に深く感謝致します。また、オートクレーブの試行実験、データ整理等で協力して下さった本学院生の中村昭彦君、卒研生の越智武規君、植野浩征君に感謝する次第である。

文 献

- 1) 水野孝之、和田邦彦、岩堀 徹：電気化学、46、(1973) 494。
- 2) 若原高生、河合重好、前川政次、永久博司、大河原浩：火力原子力発電、44、(1993) 34。
- 3) 汽力発電所給水処理ハンドブック、電力中研、(1985)。
- 4) 石橋新一郎、佐藤寿彦、羽田紘一、関昌浩：粉体および粉末冶金、42、(1995) 47。
- 5) 平賀貞太郎、奥谷克伸、尾島輝彦：フェライト、丸善、(1988) 166。
- 6) 太田恵造：磁気工学の基礎Ⅰ、共立出版、(1980)。
- 7) T. Sato, T. Iijima, M. Seki and N. Inagaki: J. Magn. Magn. Mat., (1987)。
- 8) 木山雅雄：粉体および粉末冶金、23、(1976) 77。
- 9) 下飯坂潤三：日本金属学会会報、15、(1976) 77。
- 10) T. Sato, C. Kuroda and M. Saito: Pro. Intern. Conf. Ferrites, (1971) 72。