

(技術資料)

エコキュート用銅管内面への炭酸カルシウム析出・付着 挙動評価技術

Evaluation Method of Calcium Carbonate Scale Formed on Inner Surface of Copper Tube in CO₂ Refrigerant Heat Pump Water Heater (Eco Cute)



大脇武史^{*}(Ph. D.)
Dr. Takeshi OHWAKI



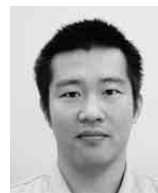
柳澤佳寿美^{*}
Kasumi YANAGISAWA



井戸秀和^{**}
Hidekazu IDO



細木哲郎^{***}
Tetsuro HOSOGI



白井 崇^{***}
Takashi SHIRAI

Evaluation method of calcium carbonate (CaCO₃) scale formed on the inner surface of copper tube in CO₂ refrigerant heat pump water heater (Eco Cute) has been developed. By use of this method, it was found that the Cu-Sn-Zr-P alloy (brand name PICOLESS[®]) can reduce the scale amount to less than half of high phosphorus deoxidized copper (DHP). Scale nucleation and crystallization behaviors were also referred.

まえばき = 自然冷媒ヒートポンプ式電気給湯器 (愛称エコキュート^注) は、貯湯式で深夜電力を使用するため燃焼型給湯器に比べランニングコストが低い。また、冷媒として地球温暖化係数が代替フロン類の数百分の一から数万分の一である二酸化炭素を用いるため環境負荷が小さいなどの特徴を有し、業務用・家庭用として普及が進んでいる。一方で、エコキュートの出湯温度はタンクでの貯湯の必要上約90℃であり、燃焼型給湯器の約60℃よりも高温のため、熱交換器に使用されている銅管内部において炭酸カルシウム (CaCO₃) を主体とするスケールがより付着しやすい環境となっている。長期間の使用でスケールの付着量が多くなると、圧力損失の増加や最悪の場合には管の閉塞も懸念される。このため現状では、熱交換効率よりも流路の確保を優先させた設計が採用されている。

熱交換効率向上のためには CaCO₃ スケールの付着抑制技術の開発が不可欠である。この技術開発の第一段階として我々は、銅管内面に付着する CaCO₃ の加速評価方法を構築した。また、上市済みの Cu-Sn-Zr-P 合金管 (商品名『ピコレス[®]』) において CaCO₃ スケールの付着が抑制されることを見出した。以下に詳細を報告する。

1. CaCO₃ 付着試験方法

CaCO₃ は、水中に存在する炭酸水素カルシウム (Ca(HCO₃)₂) が水と二酸化炭素を放出することによって生成する。CaCO₃ 付着試験を実施するには Ca(HCO₃)₂ 含有溶液を作製すればよいが、Ca(HCO₃)₂ は化学的に不安定なため単体で入手することは困難である。このため、炭酸水素塩とカルシウム塩を出発物質とする CaCO₃

生成反応が提案されている^{1)~3)}。我々は既知の反応を基に改良を加え、塩化カルシウム (CaCl₂) と炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃) を出発物質とし、短時間 (約30分) での CaCO₃ 付着評価を可能とした⁴⁾。

実験装置の模式図を図1に示す。実験には、外径9.52mm、肉厚0.8mmの銅管を使用した。リン脱酸銅管 (リン含有量150ppm。以下DHP管という) および Cu-Sn-Zr-P 合金管 (リン含有量150ppm) を長さ50mmに切出し、日本ペイント製脱脂剤サーフクリーナー SCL53にて洗浄後実験に供した。CaCO₃ 付着試験液は、NaHCO₃ が1.5g/l、CaCl₂・2H₂O が1.3g/lとなるように調製した。洗浄済みの供試管を秤量後テフロンテープを外側に巻き、チューブと接続した。ピーカに混合水溶液 (Ca量354ppm) を入れ、チューブポンプを用いてエコキュート実機相当の1ℓ/minの流量で循環させながら90℃まで加温し、90℃になった時点で液を交換した。この循環・昇

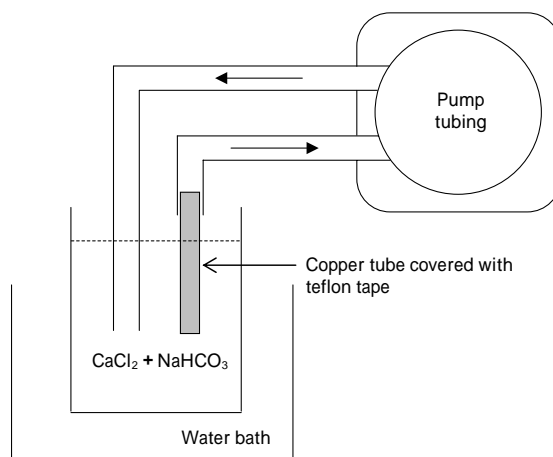


図1 装置の模式図

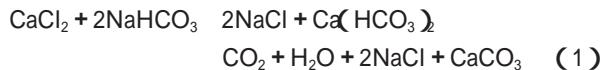
Fig. 1 Schematic representation of experimental apparatus

脚注) エコキュートは関西電力㈱の登録商標である。

^{*}技術開発本部 材料研究所 ^{**}技術開発本部 材料研究所 (現 ㈱コベルコ科研 材料評価事業部) ^{***}㈱コベルコマテリアル銅管

温を繰返した後、管を取出した。テフロンテープを除去後秤量し、CaCO₃の付着量を測定した。

CaCl₂とNaHCO₃を出発物質としたCaCO₃の生成反応を式(1)に示す。



複分解反応によりいったんCa(HCO₃)₂が生成し、その後の加熱によって反応が進みCaCO₃が生成するものと考えられる。

本技術の特徴は、循環・昇温を繰返すことにある。また、CaCO₃の溶解度は温度とともに減少する、すなわち、冷却により溶解性が増すことから、昇温後冷却することなく供試管を試験液から分離し、サイクルごとの冷却に伴うCaCO₃の溶解を最小限とした。このサイクルの繰返しにより短時間でのCaCO₃付着評価を可能とした。

2. 結果と考察

2.1 銅管内における試験液循環の効果

先にも述べたように、本技術の特徴は循環・昇温を繰返すことにある。銅管内における試験液循環の有無による銅管内部でのCaCO₃付着量の相違を図2に示す。循環なしの実験では、銅管をチューブに接続せずに試験液に浸漬した。その他の条件は循環ありの実験と同じである。循環によりカルシウムイオンと炭酸水素イオンが高濃度(Ca量354ppm)かつ連続的に銅管内部に供給され、CaCO₃の付着が大幅に促進されていることがわかる。

2.2 Cu-Sn-Zr-P管におけるCaCO₃付着抑制効果

図3に循環・昇温を3回実施した場合(所要時間:約30分)のDHP管およびCu-Sn-Zr-P合金管のCaCO₃付着評価結果を示す。違いは明瞭であり、Cu-Sn-Zr-P管でのCaCO₃付着量はDHP管の半分以下との結果が得られた。試験のサイクル数の適正化を目的として、サイクル数とCaCO₃付着量の相関を調査した。結果を図4に示す。サイクル数の増加に伴い、DHP管、Cu-Sn-Zr-P合金管ともにCaCO₃付着量の増加が認められた。その一方で誤差も大きくなる傾向が認められた。これは銅管表面に生成

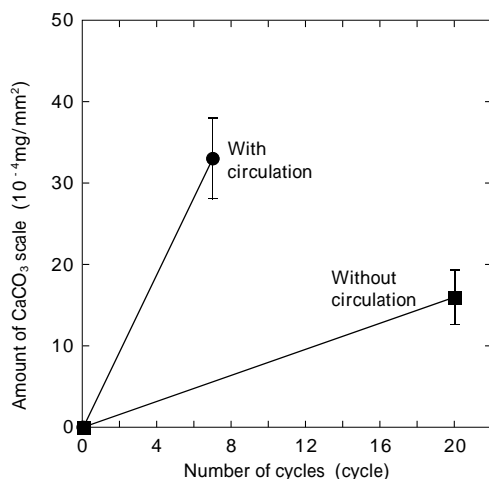


図2 管内での液循環ありの場合と液循環なしの場合のCaCO₃付着量の比較

Fig. 2 Comparison of CaCO₃ formation between with and without circulation in tubes

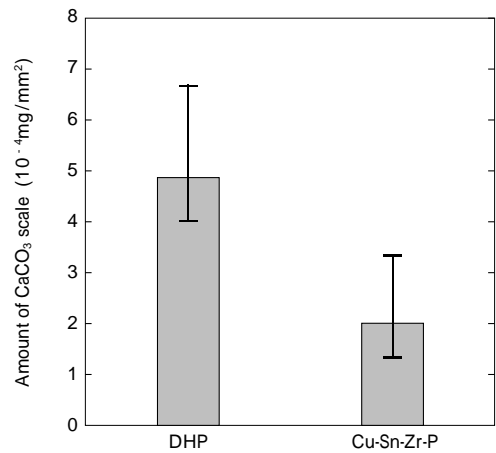


図3 銅管内表面におけるCaCO₃付着量(3サイクル)

Fig. 3 Amounts of CaCO₃ formation on inner surfaces of Copper tubes (3 cycles)

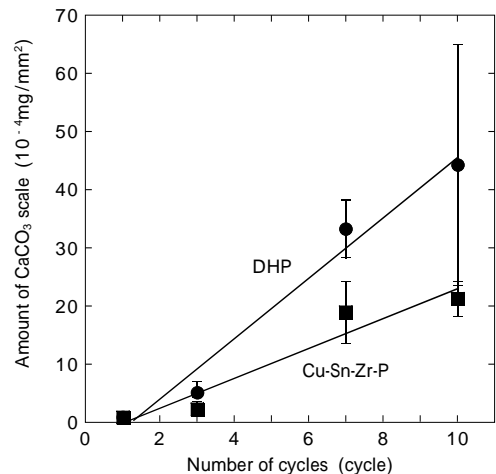


図4 サイクル数とCaCO₃付着量の関係

Fig. 4 Relationship between numbers of cycles and amounts of CaCO₃ formations

したCaCO₃が水溶液の循環や実験時のハンドリングによって脱落したためと推定される。つまり、本評価手法によって多数のサイクルを繰返すと相対的に実験誤差が大きくなるため、3回程程度の循環・昇温がCaCO₃付着に対する材料間の序列を調査する目的に適していると考えられる。

2.3 Cu-Sn-Zr-P合金管におけるCaCO₃付着抑制メカニズム

図3に示したように、Cu-Sn-Zr-P合金管は汎用のDHP管に比較してCaCO₃付着を抑制する効果を有する。このメカニズムを調査するため、種々の分析を実施した。図5に、DHP管およびCu-Sn-Zr-P合金管の内表面のSEM(Scanning Electron Microscope)写真を示す。材料表面におけるCaCO₃生成とその成長は、結晶核の生成過程と結晶の成長過程に大別できる^{1)~3)}。1サイクル後の表面をDHP管とCu-Sn-Zr-P合金管で比較した場合、結晶核の密度はともに1,100~1,300個/mm²程度であり大差は認められなかった(図5の(a)および(d))。サイクル数を増加させた場合、DHP管、Cu-Sn-Zr-P合金管ともに結晶核密度はほとんど変化せず、結晶サイズのみが大きくなった(図5の(b),(c),(e)および(f))。また、Cu-Sn-Zr-P合金管表面での結晶成長の速度はDHP管表

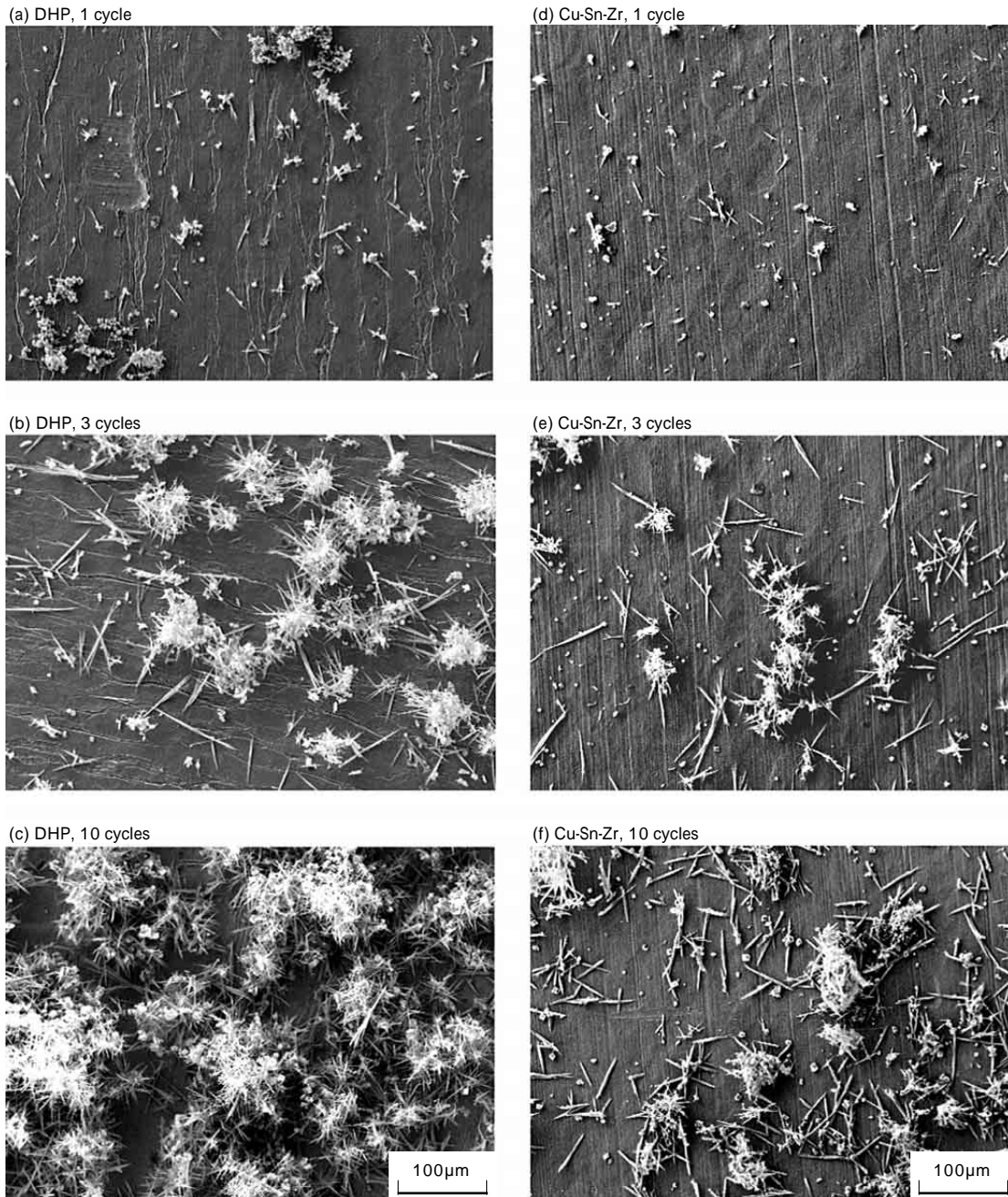


図5 DHP管およびCu-Sn-Zr管の内表面に付着したCaCO₃のSEM写真
 Fig. 5 SEM photos of CaCO₃ formed on inner surface of DHP and Cu-Sn-Zr tubes

面に比べて遅いことが明瞭である。つまり、Cu-Sn-Zr-P合金管表面においてはCaCO₃の結晶成長速度がDHP管表面に比べて小さく、この速度の相違が管内に付着したCaCO₃量に対応するものと考えられる。

結晶核密度および結晶成長速度におよぼす材料側の因子についてさらに調査を実施した。初期の結晶核密度は表面の帯電状態と相関する¹⁾と想定し、表面状態を模擬した化合物の帯電状態(ゼータ電位)を測定した。結果を表1に示す。CaCO₃は負に、亜酸化銅(Cu₂O)は正に帯電していた。このことから両者の間には引力が働いており、銅管表面はCaCO₃が付着しやすい帯電状態であることがわかる。DHPとCu-Sn-Zr-P合金との引力差を調査するため、材料表面のCu₂O厚みを測定した。図6にDHP管表面およびCu-Sn-Zr-P合金管表面のFT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)スペクトル

表1 CaCO₃粉末およびCu₂O粉末のゼータ電位
 Table 1 Zeta potentials for CaCO₃ and Cu₂O particles (mV)

CaCO ₃	- 28
Cu ₂ O	+ 13

を示す。図6中のピーク高さから求めたCu₂O厚み⁵⁾は、DHP管は1.3 nm、Cu-Sn-Zr-P合金管は1.4 nmとほぼ同等であった。以上のことから、銅管表面はCaCO₃が付着しやすい帯電状態になっているものの、DHP管とCu-Sn-Zr-P合金管ではその引力に差がなく、結果的にCaCO₃の核生成密度に差がなかったものと考えられる。

次に結晶成長速度が異なる理由について調査した。CaCO₃の結晶成長速度を増加させる因子として、液量、液の温度および液のpHが主要因として考えられる⁴⁾。本実験においては液量とその温度は制御されている。そ

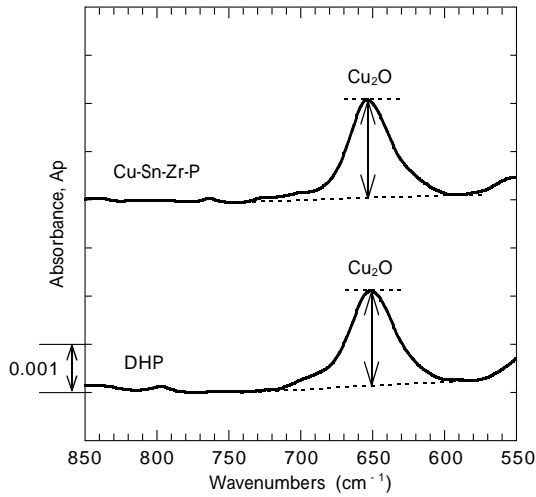


図6 銅管内表面のFT-IR スペクトル
Fig. 6 FT-IR spectra of inner surfaces of Copper tubes

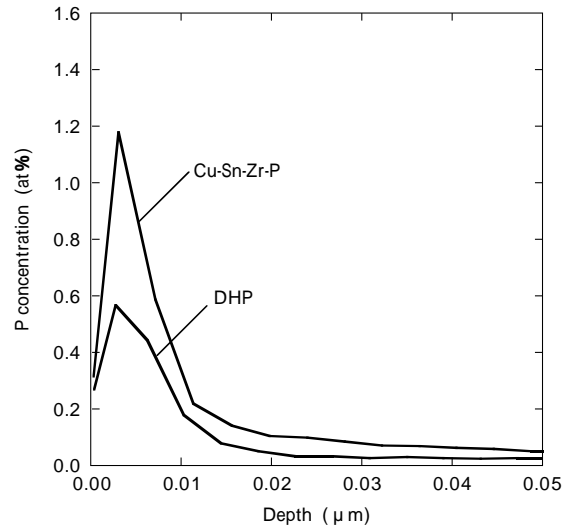


図8 銅管内表面におけるPのデプスプロファイル
Fig. 8 Depth profiles of P on inner surfaces of copper tubes

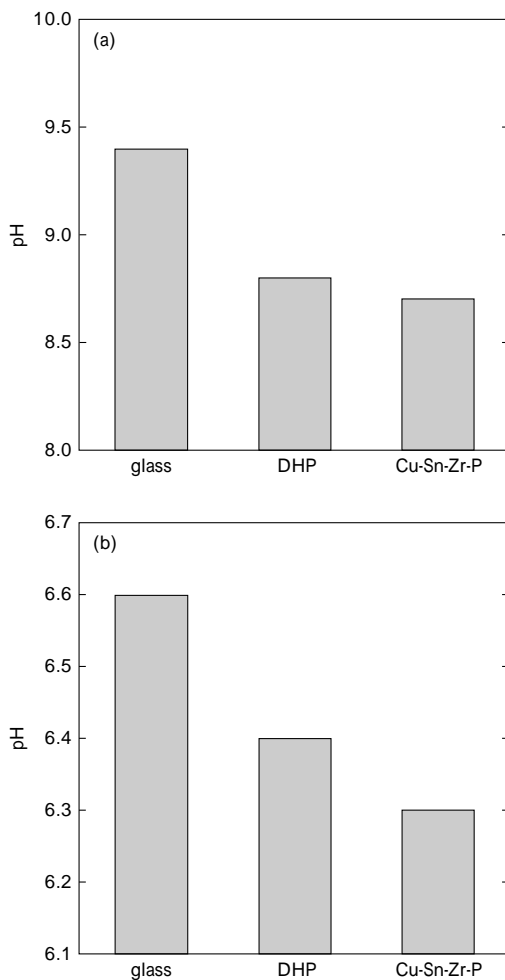


図7 pH測定結果 (a) $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NaHCO}_3$ 混合水溶液 (b) 蒸留水
Fig. 7 pH of (a) mixture of CaCl_2 and NaHCO_3 solutions and (b) distilled water

ここで液のpHに着目した。 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NaHCO}_3$ の混合水溶液もしくは蒸留水を管内に封入し、90・30分間放置した後、そのpH変化を調査した。結果を図7に示した。比較のため、ガラス管を使用した場合の結果を併記した。図7(a)は $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NaHCO}_3$ 混合溶液のpH、図7(b)

は蒸留水のpHを示している。DHP管、Cu-Sn-Zr-P合金管ともにガラス管に比較してpHが低く、Cu-Sn-Zr-P合金管は最も低いpHを示した。Muller-Steinhagen ほか⁶⁾はシミュレーションを実施し、水溶液のpHが7.64から6.72に低下した場合、 CaCO_3 の生成速度は10分の1以下になると報告しており、図7の結果と矛盾しない。つまり、Cu-Sn-Zr-P合金管における CaCO_3 付着抑制は表面におけるpH低下作用に起因しているものと考えられる。このpH低下機構については現状未解明な部分が多い。調査の一例を図8に示す。GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry)を用いて銅管内表面におけるPのデプスプロファイルを実施したところ、DHPとCu-Sn-Zr-PではPの表面濃縮状態が異なっていた。この差がDHP管とCu-Sn-Zr-P合金管における材料側因子の一つとして有力であるとも考えられる。今後さらに調査を進めメカニズムを明確化していく。

むすび = 銅管内面における CaCO_3 付着の加速評価技術を紹介した。併せて、Cu-Sn-Zr-P系銅合金(『ピコレス』)の CaCO_3 付着量が、現行材(DHP)の半分以下に抑制できることを報告した。現在、(株)コベルコマテリアル銅管秦野工場内で大型の評価設備を設置中であり、 CaCO_3 付着と圧力損失の相関についての調査を予定している。この結果については別の機会で報告したい。

参考文献

- 1) D. Hasson et al. : Desalination, Vol.108 (1996) p.67.
- 2) W. T. Kim et al. : International Journal of Heat and Mass Transfers, Vol.45 (2002) p.597.
- 3) J. Macadam et al. : Water Science and Technology, Vol.49, No.2 (2004) p.153.
- 4) 柳澤佳寿美ほか：特願 2007-224685.
- 5) 大脇武史：R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.2 (2002) p. 71.
- 6) H. M. Muller-Steinhagen et al. : Chem. Eng. Process, Vol.24 (1988) p.65.