

衛生陶器表面における水垢抑制技術に関する研究

林, 昭悟

<https://hdl.handle.net/2324/6787570>

出版情報：九州大学, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 林 昭悟

論 文 名 : 衛生陶器表面における水垢抑制技術に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

製品としての衛生陶器には、様々な課題が存在する。その中でも最も深刻な問題が、防汚性に関する問題である。国土交通省のインターネットモニターアンケートなどでも、公共の衛生陶器に求める性質として、「清潔であること」が一位に上がっている。製品の特性上、人の代謝物への防汚策は様々な対策が実施されてきた。

現在市販されている TOTO 株式会社製の衛生陶器には、1999 年ごろより、「セフィオンテクト」と呼ばれる技術が搭載されている。人の代謝物を衛生陶器につかせないためには、1. 表面平滑性が高い 2. 親水性の表面であること 3. 耐久性が高いこと といった3つの性質を兼ね備えている必要がある。セフィオンテクトはガラスの分層技術を応用した技術であり、陶器の釉のさらに上の表面に、セフィオンテクト層を形成することで、上記3点を満たすことができる。

衛生陶器には人の代謝物由来の汚れだけでなく、微生物起因の汚れが存在する。これらの汚れは黒ずみやぬめりといった形で陶器の表面に現れる。これらの汚れに対しては、弊社はきれい除菌水という技術を保有している。きれい除菌水は、水道水から次亜塩素酸を含む電解除菌水を精製し、陶器表面上に吹き付けることで、これらの汚れの付着を抑制する技術である。

上記の通り衛生陶器の防汚技術は日々進歩してきたが、唯一水垢の固着に対しては決定的な対策がないのが現状である。水垢は水道水中に含まれる Si, Ca, Mg といった元素が堆積することでバルク状の水垢を形成することが知られている。これらの物質は通常の水道水を使うという点においては不可避な問題である。そもそもの問題として、工業的に水垢研究をしてきた歴史はあるものの、日用品においてはほとんどないと言っても過言ではない。水垢研究がさかんなのは地熱発電の熱交換器といった、大規模な水垢堆積が問題となるプラント系の話であり、日用品のような次元での水垢研究は過去あまりされていない。現象として衛生陶器上に水垢が発生するのは知られているものの、水垢がどのように堆積し、どういった形態で存在しているか、どのように除去できるかについては、世界的にも知見がないのが現状である。

本論文では、この水垢の堆積現象がどのように発生するのか、またどのような手段を用いれば除去を容易にできるかを研究することを目的としており、5章から構成されている。

第一章においては、背景的な情報を記載した。過去からこれまでの弊社の衛生陶器の防汚技術開発、また調査によって判明した既知の水垢防御技術を記載した。今回の調査により Al, Fe といった元素の添加による水垢抑制技術が存在することも述べている。

第二章においては、実験を定量的に行うための人口水垢水の作製と、水垢の堆積現象について記載している。今回の実験においては、メインで堆積する水垢の主成分をシリカであると仮定し、シリカがモノマー状態で溶けた水溶液を準備した。また、それらの水溶液をガラス上で乾燥させることで、水滴の内部・円周部に水垢が形成されることを確認した。温湿度条件を変えることで水垢の形態がどのように変化するかを測定した。水垢は最初モノマーで存在しているが、乾燥に従い nm

オーダーの球状の重合を行うことが判明した。これらのシリカパーティクルが存在する状態で乾燥が進むと、水垢が液滴の円周部分に堆積する現象が観察された。これは一般的に **Coffee ring effect** として知られている現象であることが判明した。球体状のパーティクル同時が集まることでバルク状の水垢を形成していることが本実験より推察された。また、円周部分の幅や硬度についても詳細に測定し、初期の水垢濃度が上昇するほど、形成される水垢の硬度が上昇することが判明した。これらの物性の変化は SEM 像の観察から、シリカパーティクルの密度が変化していることに起因しているものと推察された。

第三章においては水垢を含んだ水滴の乾燥現象と、その後できた水垢を定量的に除去する試みを行った。温度を変化させながら、液滴の接触角の経時変化を測定した。液滴の蒸発に伴う重量変化を Hu,Larson らが報告した液滴の蒸発に伴う重量変化のモデル式と比較し、モデル式に沿う形で蒸発現象が進んでいることが判明した。また、液滴から表面に形成される拡散層を通じて、大気中に拡散する際の拡散係数が各温度によってどのように変化するかを Hu,Larson らが提示した計算式へのフィッティングから求めた。また、一定の力の下で摺動試験を行うことにより、水垢の定量的な除去環境も構築した。これらの摺動試験の結果から、水垢の蒸発速度とその後乾燥した状態での水垢の除去率に一定の関係性があることが判明した。温度や湿度などの乾燥条件が蒸発速度を決定し、蒸発速度が遅い水垢ほど、乾燥後に除去しやすいということが判明した。これらの事実については、議論の余地がある。Moutinho らは高湿度下のシリカ同士の結合が強くなると主張している一方、Lai らの主張では、低湿度下のシリカ表面ではシロキサン結合が支配的になるため、シリカ同士の結合強度が高くなると主張している。

第四章においては水垢の pH 変化、また除去率向上を目的とした Al 元素の添加などを実施した。Al 元素は一般的に凝集剤として水中シリカの除去に関する実績がある。その一方で大規模な地熱発電所などでの凝集による沈降したシリカ除去など、限られた領域にのみ用いられてきた歴史がある。また、Al 添加で凝集したシリカが乾燥した際の除去性については一般的に知られていない。また一般的に凝集によるフロックはなんらかの表面改質がなされていると考え、この表面改質作用によって乾燥後のシリカの除去性が高いことを期待し、今回実験に用いた。一般的にコーヒーリング効果は pH 変化によって形態が変わることが示唆されている。本実験においても、添加元素や pH の変化によって蒸発後の水垢の堆積の仕方が変化することが確認された。またゼータポテンシャルの測定を行うことで、溶液中のどの電位で凝集が起こるかを観測した。また、人工水垢水に Al 元素を添加する実験も行った。また、Al を添加することで水垢の摺動除去が容易になることが観察された。この章では Al がどのように **silica scale inhibitor** として振る舞うかを考察した。また、このメカニズムはすでに実製品に応用されており、TOTO 社内で用いられた Al イオンを添加し、酸性水を精製することで水垢を抑制するパテントと、実際に用いられた商品を紹介する。

第五章では、全体の総括を行った。