

洗淨剤[3]：酸性洗淨剤

(Ver.1.00, 2006.9.28)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

(1) 代表的な酸の pH

酸と塩基は、水溶液中に水素イオン(H⁺)が多いものが酸、水酸イオン(OH⁻)が多いのが塩基です。一般にはpHで表し、中性はpHが7で、それよりpHが小さいと酸、pHが大きいと塩基になります。

酸は無機酸と有機酸に分けられますが、無機酸では硫酸、塩酸、硝酸など、有機酸では酢酸、クエン酸、シュウ酸などがよく知られています。ボイラーや配管内に蓄積する湯垢をスケール、鉄鋼材の加工時に表面に生成する酸化物層をミルスケールと呼びますが、酸はこれらのスケール、ミルスケールの除去に用いられます。

酸の種類とpH(20、0.1N液)

無機酸	硫酸	H ₂ SO ₄	0.95
	塩酸	HCl	1.05
	硝酸	HNO ₃	1.05
	スルファミン酸	NH ₂ HSO ₃	1.20
	リン酸	H ₃ PO ₄	1.55
	フッ酸	HF	2.30
	シュウ酸	(COOH) ₂	1.30
	酒石酸	HOOC·C(OH)·COOH·CH ₂ COOH	2.00
	クエン酸	HOOC·CH ₂ ·COH·COOH·CH ₂ COOH	2.10
	ギ酸	HCOOH	2.39
	グリコール酸	HOCH ₂ COOH	2.70
	酢酸	CH ₃ COOH	2.90

(2) 金属との反応

洗淨における酸の最大の特徴は、金属類を溶解する性質があることです。化学の内容で「イオン化傾向」というものがあります。「貸そりかな、まあ、宛にすな。ひどすぎる借金」の語呂合わせで覚えた人も多いでしょう。

K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Ni, Sn, Pb, (H), Cu, Hg, Ag, Pt, Au

[カリウム、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ニッケル、スズ、鉛、(水素) 銅、水銀、銀、白金、金]

右側になるほどイオンになりやすいというものです。水素よりも右側に来る金属は原則的には酸に溶解して、代わりに水素を発生しやすくなります。但し、酸の作用で金属の表面に酸化被膜ができると反応性を失った不動態という状態になり、酸による溶解性は著しく低下します。またCu, Hg, Ag は塩酸や希硫酸などの単なる酸の作用だけでは溶解しませんが、希硝酸、濃硝酸、熱濃硫酸などの酸化作用を有する酸には反応して溶解します。Pt と Au は王水(濃硝酸：塩酸を1:3の割合で混合したもの)にのみ可溶です。

(3) 各種酸の性質

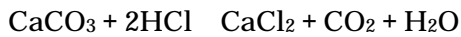
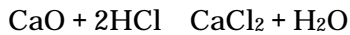
1) 硫酸(H₂SO₄)

洗淨剤として使用される無機酸の中で、水中における酸の強さが最大です。洗淨用には一般に希硫酸が用いられます。濃硫酸は反応性が強く、希釈時には多量の熱を発生するので取り扱いに厳重に注意する必要があります。種々の金属酸化物やスケール成分と反応して硫酸塩を生成しますが、カルシウム塩はあまり溶解度が低いいため、カルシウム系統の汚れには適しません。鉄鋼材に対しては本来腐食しやすいのですが、有効な腐食防止剤と併用すれば腐食を抑制できます。

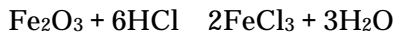
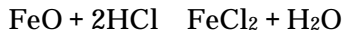
2) 塩酸(HCl)

気体である塩化水素の水溶液で、塩化水素酸ともいいます。シリカ系以外のスケール成分に対する溶解力が、一般の酸の中では最大で、比較的低温域で使用されます。但し、揮発性があり刺激臭が強く、各種鋼材に腐食性のある塩化水素ガスを発生するのが難点です。

酸化カルシウム(CaO)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、リン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)などのカルシウム塩とは以下のような反応を示します。



硫酸カルシウムは水溶性が低いのに対して、塩化カルシウム(CaCl_2)は水溶性が高く、容易に洗い流すことができます。またミルスケール、鉄サビとの反応は次のように進みます。



塩酸そのものに金属腐食性がありますが、適当な腐食防止剤を併用すれば実用上は問題ありません。

3) 硝酸(HNO_3)

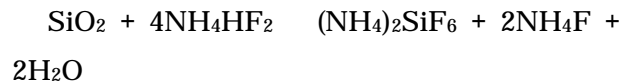
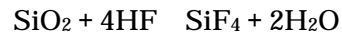
酸化作用を有する酸であるため、ステンレス鋼やアルミニウムを不動態化しますが、鉄鋼材などは素地を傷めやすくなります。酸化作用で生じる二酸化窒素(NO_2)ガスはきわめて毒性が強くなり取り扱いに注意が必要です。濃硝酸と濃塩酸を容積で1:3に混合したものは王水とよばれ、金や白金などの貴金属をも溶解してしまいます。

4) リン酸(H_3PO_4)

強酸と弱酸の中間的な酸であり、比較的腐食作用が小さくサビ止め加工などの金属表面処理に適しています。鉄鋼材素地を傷めにくく、防錆力のあるリン酸鉄被膜を形成します。しかし硫酸と同様に、スケールとの反応によって生じる塩類の溶解度が低いという欠点があります。

5) フッ酸(HF)

フッ化水素(HF)の水溶液を指し、フッ化水素酸ともよびます。スケールの溶解力が強く、特にシリカやガラスをよく溶解することが特徴です。揮発性で腐食性がきわめて強く、毒性も強いため非常に扱いにくい酸です。フッ酸の危険性・有害性を軽減するためにフッ酸とアンモニアを反応させた酸性フッ化アンモン(フッ化水素アンモニウム)もあります。シリカとは次のように反応します。



6) スルファミン酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)

別名でアミドスルホン酸、アミド硫酸とも呼ばれ、常温で比較的安定な結晶ですが、水に溶解すると強酸性を示すことから「固体硫酸」ともいわれます。カルシウムやマグネシウムなどのアルカリ土類金属の溶解度が非常に大きいことが特徴で、それらの炭酸塩や水酸化物などのスケールとよく反応します。しかし、酸化鉄の溶解力はあまりありません。また金属の腐食性も小さいのも特徴です。

7) ギ酸(HCOOH)

刺激臭と酸味をもつ液体で、可燃性で還元性を有します。有機酸の中では比較的強い酸で、酸化鉄やカルシウムスケールの溶解力が強いのが特徴です。但し、無機酸に比べるとその溶解力は弱いので、加温して用いられたりします。還元性を有するので、銅イオンの封鎖作用を妨害するので、銅を含むスケールを除去する際にはクエン酸やグリコール酸(ヒドロキシ酢酸)との混酸が適しています。

8) クエン酸($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$)

別名としてシトロン酸、オキシトリカルボリックアシド、2-ヒドロキシ-1,2,3-プロパントリカルボン酸などがあります。有機酸の中で最も多く用いられている酸です。有機酸の中ではミルスケールや酸化鉄スケールの溶解力が大きいという特徴がありますが、塩酸などに比較するとスケールの溶解力は劣ります。また、カルシウム、マグネシウムと反応して生成するクエン酸カルシウムやクエン酸マグネシウムは難溶性で、これらのスケール除去には適しません。

アンモニアを加えて反応性を高め、スケールの溶解力を増して、溶解した金属とのキレート力を増強し、アルカリ側でのクエン酸鉄等の沈殿を防ぐ手法もあります。

9) グリコール酸($\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$)

ヒドロキシ酢酸ともよばれます。ミルスケールの除去に有効ですが、スケールの溶解力は無機酸に比べて弱く、洗浄では一般に加温して使用されます。多価金属塩にはカルボキシル基と水酸基の両方で反応して錯塩を形成します。単独で使用されることは少なく、一般には他の有機酸と混合して使用されます。