

## 地熱熱水中の鉱物粒子の再検証：ポリケイ酸粒子と固相吸着粒子 Re-evaluation of mineral particles in geothermal fluid: Focus on polysilicic acid and adsorbed particles

米津 幸太郎<sup>1\*</sup>; 益田 千聖<sup>1</sup>; 増永 幸<sup>2</sup>; 江藤 真由美<sup>2</sup>; 渡邊 公一郎<sup>1</sup>; 横山 拓史<sup>2</sup>

YONEZU, Kotaro<sup>1\*</sup>; MASUDA, Chisato<sup>1</sup>; MASUNAGA, Sachi<sup>2</sup>; ETOU, Mayumi<sup>2</sup>; WATANABE, Koichiro<sup>1</sup>; YOKOYAMA, Takushi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>九州大学・工・地球資源, <sup>2</sup>九州大学・理・化学

<sup>1</sup>Dept. of Earth Resources Engineering, Kyushu Univ., <sup>2</sup>Dept. of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu Univ.

地熱系では、しばしば地熱熱水中のケイ酸濃度とその物理化学的条件における非晶質シリカの溶解度を超える過飽和状態になる。その結果、熱水中でケイ酸の重合反応が起こり、ポリケイ酸粒子が生成するとともに、熱水中から固相表面に吸着した粒子が核となりシリカ系沈殿物の生成が起こる。シリカ系沈殿物の生成には、熱水中のケイ酸の重合および固相表面に吸着する粒子の両方が影響すると考えられる。本研究では、ケイ酸の重合で生成するポリケイ酸粒子と固相表面に吸着する粒子に着目し、それらのサイズや化学組成について検討した。

### [1] 熱水中でのケイ酸の重合により生成するポリケイ酸粒子

ケイ酸の重合反応は、吸光度法によりモノケイ酸濃度の減少速度を測ることによって知ることができる。そのモノケイ酸濃度は非晶質シリカの溶解度まで減少するが、この方法からは生成するポリケイ酸に関する情報を得ることはできない。そこで本研究では、このポリケイ酸に関するサイズの情報を得るために、サイズ排除クロマトグラフィー（ゲルクロマトグラフィー）を用いた。この方法では、モノケイ酸濃度に加えてその溶出位置（あるいは分配係数  $K_{av}$ ）からポリケイ酸に関する相対的なサイズについての情報を得ることができるが、絶対的なサイズを知ることはできない。吸光度法とゲルクロマトグラフィー法の組み合わせから定性的ではあるが、ケイ酸の重合反応は次の3つの反応で進行することが明らかにされている 1)。

- (1) モノケイ酸とモノケイ酸の反応からジケイ酸の生成と続くオリゴケイ酸の生成
- (2) モノケイ酸とポリケイ酸の反応によるポリケイ酸の成長 (M-P 反応)
- (3) ポリケイ酸間の反応によるポリケイ酸の成長 (P-P 反応)

近年、地熱熱水中のポリケイ酸のサイズを動的光散乱法 (DSL) で測定できることが示され、この方法を用いると、粒子の流体力学的サイズ分布を知ることができ、その時間変化も測定可能である。著者グループでは GPC の  $K_{av}$  と DSL の流体力学的サイズとの関係を構築し、 $K_{av}$  からポリケイ酸の流体力学的サイズを見つめる方法を提案した 2)。しかし、どのようなサイズのポリケイ酸がどのように成長するのか (P-P 反応の機構) はわからない。そこで、本研究ではさらに分画したポリケイ酸粒子を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察することで、ポリケイ酸一次粒子のサイズと凝集反応を明らかにするとともに、DLS により平均サイズの時間変化を測定することにより、ポリケイ酸サイズの時間変化を含めた溶液中におけるケイ酸の重合反応機構を明らかにした。

### [2] 熱水から銅管表面へ沈殿・吸着する粒子

地熱発電所でのシリカスケールの生成では、固相表面に吸着した粒子が核となり（たとえば水酸化アルミニウム）これにモノケイ酸が吸着、重合することによりシリカ系沈殿物が生成する 3)。これは、シリカスケール中には熱水に比べてアルミニウムが非常に濃縮されること、さらに短時間銅板を熱水に浸けるとアルミニウムが優先的に吸着（沈殿）することから提案されている機構である。しかし、アルミニウム以外の粒子については研究された例がない。本研究では、口径の異なるフィルターでろ過した場合のフィルターに捕捉された粒子および熱水に浸した銅管表面に吸着した粒子を SEM で観察した。また、特徴的な粒子については EDX により化学組成を調べた。ここで、銅管表面に吸着する粒子は、もともと熱水中に粒子として存在したものと固相表面で熱水から析出したものがあると考えられるが区別しがたい場合がある。フィルター上には口径以上に成長したポリケイ酸や鉱物粒子が捕捉された。一方、熱水中で生成したポリケイ酸は銅管表面にはほとんど吸着しなかった。銅管表面には岩石粒子、アルミノケイ酸塩、水酸化アルミニウム、マグネシウムケイ酸塩など様々な化学組成、サイズの粒子が吸着することがわかった。これらすべての粒子がシリカ質沈殿物生成の核として働くのかどうかを検証する必要がある。

今後、地熱エネルギー利用を促進するためにバイナリー発電が増加すると予想されている。その発電方式では熱交換器表面にシリカスケール（シリカ質沈殿物）が生成し、熱交換率が低下することが懸念される。本研究の結果は、バイナリー発電におけるシリカスケール生成を防止する技術を開発する際の基礎情報になると考えられる。

### 文献

- 1) Shimada and Tarutani, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 3488 (1980).

U05-11

会場:419

時間:4月30日 12:30-12:45

- 2) Otsu et al., Anal Sci., 29, 333 (2013).
- 3) 横山ら、地熱, 39, 43 (2002).

キーワード: ポリケイ酸, 地熱, バイナリー発電, ケイ酸の重合, 鉱物粒子

Keywords: polysilicic acid, geothermal fluid, binary power generation, polymerization of silicic acid, mineral particles