シリカスケール生成抑制を目的とした
シリカ重合速度における pH および温度影響評価田嶋 翔太¹・淵田 茂司²・加藤 達也²・所 千晴^{2*}pH and Temperature Effects for Kinetics of Silica Polymerization
toward Silica Scale SuppressionShota TAJIMA¹, Shigeshi FUCHIDA², Tatsuya KATO² and Chiharu TOKORO^{2*}¹Graduate School of Creative Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555, Japan²Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-0072, Japan

Abstract

Silica scale formation is one of the potential problems for the practical operation of geothermal plants. In this study, we examined optimal pH (3, 6 and 9) and temperature (298–353 K) conditions for the treatment process of waste geothermal fluids using a silica polymerization kinetics calculation. The kinetic model of Fleming was applied to nuclear growth and rate-limiting steps. The polymerization rate at pH 9 was about 3 times higher than that at pH 6 during the nucleus growth process, whereas these speeds did not change due to the difference in temperature. The pseudo-equilibrium concentration at pH 6 followed Van't Hoff theory, but that at pH 9 was higher at 298 K than that at 313 K. Our results, therefore, suggest neutral pH conditions are the most suitable to suppress the silica scale, and then the optimal temperature for the treatment could be estimated from the initial silica concentration according to this kinetic model.

Key words: Silica scale, Silica polymerization, Nucleation, Kinetic model, Geothermal plant

1. 緒 言

再生可能エネルギーの普及が進む中、火山地帯では地熱発電の普及が進められている。自然エネルギー白書2017¹によると、日本政府は2030年までに地熱発電出力を現在（53万kW）の2～3倍に増やすことを目標に掲げているため、今後も地熱発電の設置が進むと考えられる。特に、地熱発電開発の規制緩和や固定価格買取制度（FIT制度）の導入により、これまで直接利用が困難であった低温熱水（343–423 K 付近）を用いたバイナリー発電技術の開発や普及が進んでいる²。

従来の地熱発電では、地下の地熱貯留層からくみ上げた高温の地熱流体（約 473–623 K）から直接蒸気を取り出すフラッシュ発電が行われてきた³。この方法で発電を行う場合、高温、高圧の地熱蒸気が必要となるため、発電に適した地熱流体の安定的な確保が課題であった。

一方、バイナリー発電ではより低温の地熱流体（<423 K）をアンモニアなどの水よりも沸点の低い媒体と熱交換し、気化させることでタービンを動かす^{2,3}。バイナリー式はフラッシュ式に比べて熱交換効率は低いが、温度が低い地熱流体でも適用できるため地熱資源の確保が比較的容易な発電方式といえる。また、フラッシュ発電で生じる未利用の高温熱水をバイナリー発電に再利用することも可能である。このようにバイナリー式発電は高効率な発電方式であることに加え、純国産エネルギーである地熱発電の普及はエネルギー自給率の改善につながるため、今後需要が大きく伸びると予想される。

しかし、この方法ではフラッシュ式発電に比べて、配管等へのシリカスケールの付着がより深刻な問題となる^{2,4}。地下深部の高温・高圧下では地熱流体（約 473–573 K）と岩石の反応によって二酸化ケイ素（シリカ、SiO₂）が流体中に溶け込む。この際、シリカはすべて溶存種であるオルトケイ酸（シリカモノマー、Si(OH)₄）として存在している⁴。しかし、生産井を通り地上へくみ上げられた後、気液分離によって液相側にケイ酸成分が濃縮される。さらに温度が低下（約 313–393 K 付近）することによりシリカの溶解度が著しく低下し、過飽和となったオルトケイ酸（250–870 mg-SiO₂ dm⁻³）が重合

キーワード：シリカスケール、シリカ重合、核生成、速度論モデル、地熱発電所

¹ 早稲田大学大学院創造理工学研究科

² 早稲田大学理工学術院

2020年8月17日受理

*e-mail: tokoro@waseda.jp

することでシリカが析出する⁴。この析出したシリカが配管などに付着したものはシリカスケールと呼ばれ、配管閉塞の原因となる。滞留時間が長い還元井やその周辺の地層で析出することが多く、最悪の場合還元井の掘り直しなど追加工事が必要となるため操業に大きな支障をきたす^{2,4}。

シリカスケールの付着は 50 年以上も前から問題視されており、その生成機構を解明するためにシリカ重合に関する基礎研究が進められてきた。特にシリカ重合に影響の大きい pH 特性に関する研究が多い。杉田ら⁵や Alexander ら⁶は、過飽和条件では中性 pH 領域で最も重合が進みやすく、 $\text{pH} \geq 11$ の高塩基性 pH 領域でシリカ重合が抑制されること、 $\text{pH} \leq 5$ の酸性 pH 領域では重合速度が小さくなることを報告している。以上より、シリカスケールが生成しやすい pH 7-9 付近の熱水は、重合抑制のために pH 調整が必要となる⁴。しかし、硫酸などの酸を添加することで配管の金属腐食が懸念されることから過度な酸添加による処理は好ましくない。また、塩基性 pH 領域での処理はアルカリ剤のコストが高いことに加え、熱水に含まれる Ca などの金属元素が沈殿しシリカ以外のスケールが生成する恐れがある²。したがって、現状では pH をできるだけ弱酸性 (pH 5-6 付近) に保ちスケール生成速度を可能な限り小さくして対処する人が多い。だが、この方法による効果は限定的で、pH 調整のみによる完全なシリカスケール抑制は難しい。

pH 調整以外にも熱水の温度調整によりシリカ重合速度を小さくし、シリカスケールの生成を抑制する方法もある⁶。しかし、シリカ重合に関する温度特性は、過飽和度などの実験条件により大きく左右されるため pH 特性と異なり一致する見解がない⁶⁻⁸。そのため実操業では現場での経験的な処理に留まるケースが多く、最適なシリカスケール抑制条件は不明なままである。今後バイナリー発電の導入増加が見込まれることから、温度と pH 調整の効果を考慮したシリカスケール抑制条件の最適化が重要な課題となる。

そこで本研究では pH、温度調整によるシリカスケール抑制の最適化検討を目的とし、バイナリー発電後の低温還元熱水を想定した試験溶液 ($500 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$) のシリカ重合速度における pH および温度特性 (pH 3, 6, 9, 298-333 K) について調べた。系統的な実験の後にシリカ重合速度モデルに関する先行研究との比較より Fleming の速度式が適用可能であることを示し、同速度式を用いてシリカスケール抑制の最適化検討に資する定常モデルを構築した。なお本研究では、pH と温度の影響のみを評価するため、シリカ単体のみからなる純水系において検討を実施した。

2. シリカ重合速度モデルに関する先行研究

シリカ重合反応においてこれまで様々な反応速度式が提唱されている。Goto⁹ および Kitahara⁷ はシリカの溶解度や重合に対する pH 影響を評価しており、298 K、pH 4-10 の範囲では重合速度は 2 次もしくは 3 次反応速度論に従うことを提唱している。また Bauman¹⁰ は、pH により重合速度の次数は 1-5 の間で連続的に変化することを実験的に説明している。一方、pH のみならず温度や過飽和度も重合速度に影響を及ぼすため Goto らが示した重合速度式よりも複雑になると述べている。こうした背景から、Rothbaum and Rohde⁸ は重合速度に対する温度依存性を調べるために 278-453 K、pH 7-8 条件で実験を行い、シリカの最大重合速度式は 4 次反応速度論に従うことを報告している。この結果は Icopini ら¹¹ の詳細な実験から、重合初期のオリゴマー化 (重合度 4 以下) において適用される速度式に限定されるため、シリカスケール生成を考慮したシリカ重合速度モデルとしては不十分であると考えられる。

また、重合速度の温度依存性については様々な見解が報告されている。Alexander や Kitahara など多くの研究者は、298-333 K において速度定数はアレニウスの式に従うと述べている^{6,7}。一方で、Rothbaum は温度の増加 (323-393 K) による速度定数の低下を確認している⁸。これは、過飽和度など他の実験条件の違いから生じると考えられている。このように既存のシリカ重合速度式の多くは限定的な条件でのみ適用できるものとなっており、熱水中のオルトケイ酸がコロイド状シリカを形成し、沈殿生成するまでのシリカ重合一連の流れを想定した速度式はほとんどない。

様々な条件においていくつかのモデルが提唱される中、本研究では Fleming の速度式 (pH 4-8, 298-373 K) に着目した¹²。この速度式では重合反応を単一の反応ではなく異なる 3 つの反応領域に分離しその速度を評価している。この 3 つの反応領域とは、(i) モノマーケイ酸のオリゴマー化による核形成、(ii) 核の継続的成長、(iii) 表面に吸着したケイ酸の再配列であり、熱水中のシリカの重合反応の分類とも一致している^{11,12} (Fig. 1)。

Fleming はこれら 3 つの反応領域のうち (ii) 核成長と (iii) 表面の再配列の反応領域を REGION I、REGION II とし、それぞれの速度式を定義している。これは (i) 核生成と (ii) 核成長を明確に分けるためであり、その方法として過飽和のシリカ溶液内にコロイド状シリカを事前に添加し、表面へのケイ酸吸着によるケイ酸濃度の経時変化から核成長速度式を求めている。REGION I における速度式は式 (1) のとおりである。

Fig. 1 Polymerization mechanisms on silica surface

$$-\frac{dC}{dt} = k_1(C - C_x) \quad (1)$$

ここで C は溶存シリカ濃度 [mg dm^{-3}], t は反応時間 [s], k_1 は核成長速度定数 [s^{-1}], C_x は擬平衡濃度 [mg dm^{-3}] を表す。また k_1 は式 (2) のように表せる。ここで k は速度定数 [$\text{nm}^3 \text{s}^{-1}$], A_s はシリカの単位体積当たりの表面積 (比表面積) [nm^{-1}], $[\text{SiO}^-]$ はシリカ表面における SiO^- の表面密度 [nm^{-2}] を表す。なお、時間経過による粒径の増加に伴い A_s は減少し $[\text{SiO}^-]$ は増加するため、反応時間によらず k_1 は一定の値である。

$$k_1 = kA_s[\text{SiO}^-] \quad (2)$$

次にこの速度領域における熱水中のシリカ表面での反応式を (3)–(5) に示す。式 (3) のように、シリカ表面の水酸基と溶存モノケイ酸の水酸基が縮合反応を起こすことで核成長が進む。しかしこの反応による重合は僅かで、ほとんどは式 (4), (5) で示したような溶液中の水酸化物イオンによって電離したシリカ表面 $\equiv \text{SiO}^-$ にケイ酸が重合すると考えられている。したがって、核成長速度における pH 依存性は $[\text{SiO}^-]$ によって間接的に考慮されていると考えられる。また式 (1) より、このときの重合速度は 1 次反応速度であり、擬平衡濃度 C_x まで重合が速やかに進むことを示している。なお、擬平衡濃度はシリカ表面での化学吸着平衡濃度に相当する。

REGION II は式 (6) に示すように 3 次反応速度式で表される。このときの速度定数 k_2 は式 (7) のように表され、シリカ表面で生じる反応は式 (8) のようになる。

ここで C_e はアモルファスシリカの溶解度 [mg dm^{-3}], k_{sr} は速度定数 [$\text{nm}^3 \text{s}^{-1}$], Γ_e はシリカ表面の平衡密度 [nm^{-2}] を表す。この反応領域ではシリカ表面の水酸基とモノケイ酸との重合が緩やかになり、反応式 (8) に従ってシリカ表面に吸着されたケイ酸がシリカ内部に取り込まれる。

$$-\frac{dC}{dt} = k_2(C - C_e)^3 \quad (6)$$

$$k_2 = k_{sr}A_s\Gamma_e^2C_e^{-2} \quad (7)$$

この理論より、シリカ重合反応は実際の溶解度よりも高い擬平衡濃度 C_x に達するとほとんど起こらなくなる。一方で、Goto や Kitahara など多くの研究者^{7,9} は、式 (9) に示すように非晶質シリカの溶解度 C_e まで一律の速度過程で重合が進むことを前提とした速度モデルを提唱している (k は速度定数を、 n は反応次数を表す)。

$$-\frac{dC}{dt} = k(C - C_e)^n \quad (9)$$

しかし、熱水中のケイ酸の重合過程は、Fleming や Icopini らが提唱するように複数の反応領域からなると考えられる¹¹。よって本研究ではこの考え方に最も近い Fleming の速度モデルの適用について検討した。

3. 実験方法

3.1 試薬および実験器具

本研究で用いた試薬は全て富士フイルム和光純薬(株)製で、溶液調整には蒸留水製造装置 (RFD 240NC, ADVANTEC 製) によりイオン交換水を蒸留した純水を使用した。また、ビーカー、フラスコ、サンプル管等の実験器具は全てポリプロピレン製のものを使用した。

3.2 試験溶液の調整

3000 mL 容器に純水を 2000 mL 加え、313, 333, 353 K に設定した恒温水槽 (ステンレス製) 内で 24 時間予熱した。その後、ケイ酸濃度が $8.32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ($500 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$) となるようにメタケイ酸ナトリウム九水和物 (純度 98.0%) を加え、マグネティックスターラーで 5 分間攪拌 (600 rpm) した。また、室温下 (298 K) 実験では恒温槽を使用せずにシリカ溶液を作成した。

異なる温度で作成した溶液の pH を水酸化ナトリウム水溶液 (8 mol dm^{-3}) および、塩酸 ($11.2\text{--}11.8 \text{ mol dm}^{-3}$) で 3, 6, 9 (± 0.05) に調整した。その際、pH 4, 7, 10 で校正した pH メーター (ORION STAR A121, Thermo

Fisher SCIENTIFIC 製) を用いた。また、溶液のイオン強度は水酸化ナトリウム水溶液 (8 mol dm^{-3}) および、塩酸 ($11.2\text{--}11.8 \text{ mol dm}^{-3}$) によりすべて 0.05 mol dm^{-3} に調整した。

3.3 実験方法

調整した溶液をマグネティックスターラーで攪拌し、最大 168 時間反応させた。反応初期 (0 ~ 12 時間) は 1 時間ごとに、それ以降は 24 時間ごとに pH を確認し、初期 pH からずれが ± 0.05 となるように調整した。試料溶液は反応開始後、1, 2, 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168 時間で 2 mL ずつシリンジで採取した。試料は $0.1 \mu\text{m}$ シリンジフィルター (Pall corporation 製, ろ材: パーサボア膜製, ハウジング部分: アクリル製) に通じた後, 11 mL サンプル管にろ液を移した。そこからマイクロピペッターを用いて 1 mL 分取し, 水酸化ナトリウム水溶液 (8 mol dm^{-3}) を 0.1 mL 添加して試料を保存した。これは pH 12 以上にすることでシリカの重合が抑制されることを利用したものである⁶。予備実験により, 処理後 48 時間以内は溶存シリカ濃度に変化がないことを確認している。

3.4 溶存シリカ濃度の測定方法

溶存シリカの定量方法は JIS K0101¹³ を参考に実施した。まず, 試料 1.1 mL を 50 mL メスフラスコに移して純水で定容した後, 事前に調整した塩酸 ($5.6\text{--}5.9 \text{ mol dm}^{-3}$) 1 mL とモリブデン酸アンモニウム溶液 ($8.58 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) 2 mL を加えた。5 分間静置した後, 調整溶液約 1 mL を吸収セルに移し, 波長 430 nm に設定した分光光度計 (UV-1800, (株) 島津製作所製) で吸光度を測定した。定量の際, 2.02, 4.04, 10.1, $20.2 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$ の 4 点で検量線を作成した。検量線の作成に用いるシリカ標準液は通常石英を炭酸ナトリウムと共に融解することで作成するが, 本研究では代わりに市販のケイ素標準液 (炭酸ナトリウム 2.10%, メタケイ酸ナトリウム 0.44%) を使用した。本研究で用いたケイ素標準液と JIS K0101 で規定されているシリカ標準液の共存元素が同じであるため, この変更による有意な差は見られないと考えられる。また先述したように, 採水後直ちに測定ができない場合を考慮し水酸化ナトリウム水溶液の添加によりシリカの重合抑制を試みた。この操作も JIS K0101 に規定されていないが, 高塩基性 pH 領域で試料溶液を保存するため孔径が大きい場合, フィルターを通過したシリカの重合体が解重合し溶存シリカ濃度が高く見積もられてしまうことが懸念された。そこで, JIS K0101 で規定されている $0.45\text{--}1 \mu\text{m}$ シリンジフィルターではなく, より溶存種と重合体を分離することができる $0.1 \mu\text{m}$ シリンジフィルターを用いて実験を行った。実際, 限外ろ過を通じた試料溶液中の溶存シリ

Table 1 Chemical species and reaction formula used for kinetic calculations

Species	Chemical reaction formula	pK
$\text{SiO}_2 (\text{am-ppt})$	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	2.74
$\text{H}_4\text{SiO}_4^0, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	$\text{H}_4\text{SiO}_4^0 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	23.04
$\text{H}_4\text{SiO}_4^0, \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	$\text{H}_4\text{SiO}_4^0 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	9.84

カ濃度と $0.1 \mu\text{m}$ シリンジフィルターを通じた試料溶液中の溶存シリカ濃度を比較すると, ほとんど差がないことが確認された。一方で $0.45 \mu\text{m}$ シリンジフィルターを用いた場合と比較すると溶存シリカ濃度に大きな差があることも確認された。これらを踏まえ本研究では, $0.1 \mu\text{m}$ シリンジフィルターにより溶存種と重合体は分離できるとして実験を進めた。

3.5 実験結果に対する速度論解析

実験結果に対する速度式のフィッティングや, 非晶質シリカの溶解度の計算をする際には地球化学コード PHREEQC (United States Geological Survey, ver. 3)¹⁴ を用いた。計算に使用したデータベースは minteq.v4.dat であり, その際 Table 1 に示した化学種および反応式を考慮した。

4. 結果および考察

4.1 シリカ重合速度モデルの検討

室温下 (298 K) における溶存シリカ濃度変化は pH により異なることが確認された。反応開始時と 168 時間経過後の濃度差は pH 6 で $320 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$, pH 9 で $120 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$ と顕著な濃度減少が確認されたのに対し, pH 3 では $10 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$ とほとんど濃度変化は認められなかった。したがって, pH 6, 9 (298 K) の実験値に対して Goto, Kitahara の式および Fleming の式^{7,9,12} を用いて, 前述の方法により速度論解析を実施した (Fig. 2 (a), (b))。この解析により得られた速度定数 k および擬平衡濃度 C_x , 溶解度 C_0 。実験結果と計算値との相関係数 (R^2 値) を Table 2 に示す。Fig. 2 より, pH 6, 9 における実験結果は Fleming の式による計算値とほぼ一致した。また, pH 6 における $C_x (=2.0 \times 10^2 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3})$ が Fleming の検討結果 (pH 5–7, 298 K で $C_x = 2.0 \times 10^2 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$) とほとんど同じ値を示したことから, シリカの重合速度式として Fleming の式が適用可能であると考えられる。なお, Fleming の検討では pH 4–8 を対象としているが, 本研究では pH 9 においても反応開始から 24 h 以降の溶存シリカ濃度がほとんど変化しておらず ($390\text{--}410 \text{ mg dm}^{-3}$), 擬平衡状態であるが確認できおり解析結果が良好であることから, 当該速度式は pH 9 でも適用可能であると考えられる。また, 本研究

Fig. 2 Fitting results of two kinetic models for silica polymerization at (a) pH 6 and (b) pH 9 ($T = 298$ K). Plots show mean values of duplicates ($n = 2$), and error bars indicate ranges of duplicates (difference between max and min values).

Table 2 Fitting parameters obtained from applying two kinetic models

	Goto and Kitahara's kinetic model		Fleming's kinetic model				
	k^a	R^2	$k_1 [s^{-1}]$	$k_2 [dm^6 mol^{-2} s^{-1}]$	$C_x [mg dm^{-3}]$	$C_e^b [mg dm^{-3}]$	R^2
pH 6	2.5×10^{-3}	0.995	2.0×10^{-5}	0.20	2.0×10^2	109	0.998
pH 9	0.87	0.928	5.5×10^{-5}	2.0×10^{-3}	4.1×10^2	127	0.950

^a Unit of k is $[dm^3 mol^{-1} h^{-1}]$ at pH 6 and $[dm^6 mol^{-2} h^{-1}]$ at pH 9⁷

^b C_e is calculated using MINTEQA. v4. dat

では Fleming の検討とは異なり核生成を考慮している (Fig. 1 (i)). しかし, Fig. 2 より, pH 6, 9 ともに反応開始時から速度式 (1) が適用できることから, pH 6, 9 でも 298 K では重合開始とともに核生成が進んでいると考えられる。以上よりシリカの重合速度式として Fleming の式の妥当性が示され, pH 6 および 9 の条件で適用できることが確認された。

4.2 シリカ重合速度における pH および温度影響評価

pH 3, 6, 9 に調整した試験溶液を 298, 313, 333, 353 K で反応させた。その際に得られた溶存シリカ濃度および Fleming の式へのフィッティング結果をそれぞれ Fig. 3 (a), (b), (c) に示す。Fig. 3 (a) より, pH 3 ではいずれの温度でも重合反応がほとんど進まないことが確認された。中性あるいは塩基性 pH 領域では式 (3), (5) で示した反応により, 化学的に安定なシロキサン結合 (Si-O-Si) を形成することでシリカの重合は進む。しかし, 酸性 pH 領域では水素の活量が大きくなるため, シラノール基 ($\equiv SiOH^0$) の脱プロトン化反応がほとんど起こらず重合が進みにくいとされる。したがってこれ以降の考察では pH 6 および pH 9 についてのみ取り扱うこととした。

pH 6, 9 では, 反応開始から溶存シリカ濃度が減少し始めるまでに要する時間 (誘導期間) が温度上昇と共に増加した (Fig. 3 (b), (c))。岩崎¹⁵ は, モリブデン黄

吸光光度法により定量される溶存シリカはモノケイ酸だけでなくケイ酸オリゴマー (重合度 2–4 程度) も含まれるとしている。このため, 温度上昇に伴う誘導期間の増加は核生成期間の増加ととらえるのが妥当であると考えられる。温度上昇によりシリカの溶解度が上昇し溶存種として安定的に存在するため, 高温条件で誘導期間が長くなると考えられる。そこで本研究では, 誘導期間が認められる場合は, 誘導期間後から擬平衡濃度まで溶存シリカ濃度が減少するまでの期間を核成長期間 (REGION I) として速度解析をした。なお, 誘導期間は溶存シリカ濃度減少量が初期濃度の 10% 以内である期間と定義した。このように誘導期間を考慮し, Fleming の式で実測値に対しフィッティングすることで各 pH, 温度条件における速度定数 k_1 , k_2 , 擬平衡濃度 C_x , 溶解度 C_e , 実測値と計算値との相関係数 (R^2 値) を算出した (Table 3)。

Table 3 より, 速度定数 k_1 はいずれの温度条件でも pH 9 ($k_1 = 5.5 \times 10^{-5} s^{-1}$) の方が pH 6 ($k_1 = 2.0 \times 10^{-5} s^{-1}$) に比べて 2.5 倍程度大きいことが分かった。これは, 弱塩基性 pH 領域 ($8 < pH < 10$) では中性 pH 領域 ($6 \leq pH \leq 8$) と比べて重合初期においてシリカ表面の電離 (式 (4)) が起こりやすく, 反応性の高い電離したシラノール基 ($\equiv SiO^-$) が多いためだと考えられる。次に, 速度定数 k_2 はいずれの温度条件でも pH 6 の方が pH 9 に比べて

Fig. 3 Effect of pH and temperature on kinetic model of silica polymerization. Conditions: $T = 298, 313, 333,$ and 353 K, (a) pH 3, (b) pH 6 and (c) pH 9. Plots (298 K) show mean values of duplicates ($n = 2$), and error bars indicate ranges of duplicates (difference between max and min values). Plots (313, 333, and 353 K) show values of once time, because value of error (298 K) was less than 10%.

Table 3 Fitting parameters obtained from applying Fleming kinetic model

	298 K	313 K	333 K
k_1 [s^{-1}]		2.0×10^{-5}	
k_2 [$dm^6 mol^{-2} s^{-1}$]		0.20	
pH 6			
C_x [$mg dm^{-3}$]	200	280	360
C_e^a [$mg dm^{-3}$]	109	146	207
R^2	0.998	0.977	0.977
pH 9			
k_1 [s^{-1}]	5.5×10^{-5}		
k_2 [$dm^6 mol^{-2} s^{-1}$]	2.0×10^{-3}		
C_x^a [$mg dm^{-3}$]	410	300	
C_e [$mg dm^{-3}$]	127	181	287
R^2	0.950	0.947	

^a C_e is calculated using MINTEQA. v4. dat

100 倍程度大きいことが分かった。この反応領域では擬平衡に達し、主に核同士の凝集が進むと考えられる。この際、弱塩基性 pH 領域では $\equiv SiO^-$ が過剰となっているため核同士で働く斥力が大きくなり、中性 pH 領域に比べて重合は起こりにくくなったと考えられる。以上より、低温度領域 (298–313 K) において、核成長速度は塩基性 pH 領域で最も速いが界面の電気特性も大きく影響するため、最終的に電氣的に中性な中性 pH 領域で重合速度が最大となったと考えられる。

また、pH 6, 9 いずれにおいても温度によって速度定数 k_1 , k_2 はほとんど変化しなかった (Table 3)。Fleming

は速度定数 k_1 について以下の式を用いて説明している (式 (10)–(12))。

$$k_1 = kA_s[SiO^-] = A_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \exp\left(\frac{A_{DH}\sqrt{I}}{I + \sqrt{I}}\right) \cdot A_s[SiO^-] \quad (10)$$

$$\frac{1}{[SiO^-]} = \frac{1}{n} + \frac{1}{nK_0} a_{H,\infty} \exp\left(\frac{-e\psi_0}{kT}\right) \quad (11)$$

$$\frac{\psi_0}{T} = \frac{4\pi a \sigma_0 \sqrt{D\epsilon_0 k}}{\epsilon(T\sqrt{D\epsilon_0 k} + ea\sqrt{2000N_A IT})} \quad (12)$$

ここで A_s はシリカの比表面積 [nm^{-2}], $[SiO^-]$ はシリカの表面密度 [nm^{-2}], A_0 は定数 [h^{-1}], E は反応式 (4) の活性化エネルギー [cal], R は気体定数 1.987 [$cal mol^{-1} K^{-1}$], T は温度 [K], A_{DH} はデバイ・ヒュッケルパラメーター, I はイオン強度 [$mol dm^{-3}$], n はシリカ表面の水酸基濃度 [nm^{-2}], K_0 は反応式 (4) の平衡定数, $a_{H,\infty}$ は溶液中の水素活量 [$mol dm^{-3}$], e は電気素量 1.6021×10^{-19} C, ψ_0 はシリカ表面の電位 [V], k はボルツマン定数 3.30×10^{-24} cal K^{-1} , a はシリカの粒径 [nm], σ_0 は表面電荷密度 [nm^{-2}], D は誘電率, ϵ は溶媒誘電率 [$C^2 N^{-1} m^{-2}$], ϵ_0 は定数 8.854×10^{-12} $C^2 N^{-1} m^{-2}$, N_A はアボガドロ定数 [mol^{-1}] である。式 (10) から k_1 は温度 T , イオン強度 I の関数と定義しており、ここから速度定数 k は温度 T の上昇と共に値が大きくなることがわかる。また、 $[SiO^-]$ について、Fleming は式 (11) のよ

うに表せるとしている。ここで式(11)中の温度パラメータである Ψ_0/T は式(12)のように表すことができる。式(12)より、温度の上昇と共に Ψ_0/T の値は増加していくことがわかる。このとき、式(12)より $[\text{SiO}^-]$ の値も増加していることがわかる。すなわち、 $k[\text{SiO}^-]$ は温度の上昇と共に増加するパラメータであると考えられる。

また、 A_s は温度の上昇により減少するパラメータである。これは温度が高いほど分子同士の衝突回数が増加し、オリゴマー間での凝集が促進することで、体積の大きい核がわずかに生成するためだと考えられる。このように k_1 は温度上昇に伴い増加する $k[\text{SiO}^-]$ と減少する A_s との積で表されることから、温度による影響は小さいと考えられる。

次に速度定数 k_2 については以下の式(13)のように表される。

$$k_2 = k_{sr} A_s \Gamma_e^2 C_e^{-2} \quad (13)$$

ここで k_{sr} は速度定数 $[\text{nm}^3 \text{h}^{-1}]$ 、 A_s はシリカの比表面積 $[\text{nm}^2]$ 、 Γ_e はシリカ表面の平衡濃度 $[\text{nm}^{-2}]$ 、 C_e はシリカの溶解度 $[\text{mg dm}^{-3}]$ を表している。式(13)より k_2 は $k_{sr} \Gamma_e^2$ と $A_s C_e^{-2}$ の積であり、このうち $k_{sr} \Gamma_e^2$ は以下の式(14)から温度の上昇と共に増加するパラメータだとわかる。

$$k_{sr} \Gamma_e^2 = A_{sr} \exp\left(\frac{-E_{sr}}{RT}\right) \quad (14)$$

ここで A_{sr} は定数、 E_{sr} は反応式(8)の活性化エネルギーを表す。したがって、 $A_s C_e^{-2}$ は温度上昇に伴い減少するパラメータだと考えられる。前述のとおり、温度上昇と共に衝突回数が増えるため A_s は減少すると考えられる。また、溶解度 C_e は Table 3 より、温度上昇に伴い増加することがわかる。つまり、 $A_s C_e^{-2}$ は温度上昇に伴い減少する。

以上より、シリカ重合速度は pH に大きく依存する一方で、温度依存性は小さいと結論付けられる。

4.3 擬平衡濃度における pH ならびに温度依存性

実験結果から、速度定数のみではなく擬平衡濃度 C_x も pH や温度によって変化することがわかる (Table 3)。いずれの温度条件でも pH 6 の C_x が最も小さく、pH 6 で重合反応が最も進みやすいことが確認された。これは中性 pH 領域では REGION II における重合速度が大きくなることと同じ理由で、核同士の斥力が比較的小さくなるためだと考えられる。

次に pH 6 における各温度条件での擬平衡濃度を比較すると、重合がほとんど起こらなかった 353 K を除き、

Fig. 4 Temperature dependences of C_x at pH 6 ($\ln C_x$ vs $1000/T$)

温度の上昇に伴って擬平衡濃度もわずかに上昇することがわかった。ここで、Van't Hoff の式(15)の溶解度 C に実験から得られた擬平衡濃度 C_x を、温度 T にそれぞれの温度条件を当てはめると、擬平衡濃度の自然対数 $\ln C_x$ と温度の逆数 T^{-1} との間に良好な線形性が確認できた (Fig. 4)。このとき得られた回帰直線は式(16)のように示され、pH 6 における擬平衡濃度は温度の関数として表現できることがわかる。また、式(15)と式(16)を比較すると、回帰直線の傾きに気体定数 R を乗することで非晶質シリカの溶解熱 H は 3.26 kcal/mol と算出された。これは Kitahara と Morey が提唱する値 3.2–3.35 kcal/mol とほぼ同じで、Fleming の検討結果とも一致した^{7,12,16}。

$$\ln C = -\frac{H}{RT} + A \quad (15)$$

$$\ln C_x = -1.674 \times 10^3 \times \frac{1}{T} + 10.951 \quad (16)$$

以上より、pH 6 では温度の逆数と擬平衡濃度の自然対数との間に線形性が認められ、式(16)に従い擬平衡濃度は温度の増加と共に大きくなることが確認された。

一方、pH 9 では 313 K の C_x ($3.0 \times 10^2 \text{ mg dm}^{-3}$) は 298 K の場合 ($4.1 \times 10^2 \text{ mg dm}^{-3}$) より小さくなり、pH 9 で観察された擬平衡濃度は Van't Hoff の理論が適用できなかった。この理由の一つとして、温度上昇に伴う水のイオン積の上昇が影響した可能性が考えられる。水のイオン積は式(17)に示すように水溶液中の水素イオンの活量 a_{H^+} と水酸化物イオンの活量 a_{OH^-} の積であり、その値は各温度で一定となる。Tsuruta ら¹⁷によれば、水のイオン積 K_w は 273–1273 K、1–10000 気圧において式(18)に示すような温度の関数として表すことができるとしている。

Table 4 Calculated K_W and $[OH^-]$ at different temperature

Temperature [K]	298	313	333
$K_W [\times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}]$	1.06	3.30	12.4
$[OH^-] [\times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}]$ (pH = 6)	1.06	3.30	12.4
$[OH^-] [\times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}]$ (pH = 9)	1.06	3.30	12.4
$pH_{K=298}^a$ (pH = 6)	6.025	6.517	7.094
$pH_{K=298}^a$ (pH = 9)	9.025	9.517	10.094

^a $pH_{K=298} = -\log(K_W/\gamma_{OH^-}[OH^-]) \approx -\log(K_W/[OH^-])$ at each temperature

$$K_W = a_{H^+} a_{OH^-} = \gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{OH^-} [OH^-] \quad (17)$$

$$\log K_W = A + BT^{-1} + CT^{-2} + DT^{-3} + (E + FT^{-1} + GT^{-2}) \log \rho_w \quad (18)$$

ここで、 γ_{H^+} 、 γ_{OH^-} はそれぞれ水素イオン、水酸化物イオンの活量係数を表し、 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ はそれぞれ水素イオン、水酸化物イオンの濃度 $[\text{mol dm}^{-3}]$ を表している。また、式 (18) に関して T は温度 $[\text{K}]$ 、 ρ_w は溶液の密度 $[\text{g cm}^{-3}]$ を表し、定数項として $A = -4.098$ 、 $B = -3245.2$ 、 $C = 2.2362 \times 10^5$ 、 $D = -3.984 \times 10^7$ 、 $E = 13.957$ 、 $F = -1262.3$ 、 $G = 8.5641 \times 10^5$ が与えられる。pH 6、9 において、式 (17)、(18) を用いて各温度条件における水のイオン積 K_W 、水酸化物イオン濃度 $[OH^-]$ および室温換算した pH ($pH_{K=298}$) を算出した (Table 4)。この値より、同じ pH であっても温度によって $[OH^-]$ は大きく異なることがわかる。pH 6 では、 $6.025 \leq pH_{K=298} \leq 7.094$ であり、これは室温条件において溶解度や擬平衡濃度が大きく変化しない $4 < \text{pH} < 8$ の範囲内¹ である。したがって pH 6 において温度変化による $[OH^-]$ 変動は擬平衡濃度にほとんど影響しないと考えられる。一方、pH 9 を含む弱塩基性 pH 領域では、pH の増加に伴い一価のケイ酸アニオン ($\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$) が増加し、これにより溶解度も増加する。したがって、 $[OH^-]$ が増加することで $\equiv \text{SiO}^-$ の割合が増加し $\text{Si}(\text{OH})_4$ との重合 (式 (5)) が進みやすくなることに加え、 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ と $\equiv \text{SiOH}^0$ との重合 (式 (19)) も進みやすくなることから、298 K と比べて 313 K における擬平衡濃度は小さくなった可能性が考えられる。

以上より、中性 pH 領域では Van't Hoff の理論に基づき擬平衡濃度と温度の関係を定量的に評価可能であるのに対し、弱塩基性 pH 領域では温度依存性を定量的に評価することは難しいと考えられる。

Fig. 5 Apply for silica scale suppression method ($500 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$)

4.4 実操業におけるシリカスケール抑制の最適化検討

以上の考察を踏まえ、溶存シリカ濃度が $8.32 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($500 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$) 以下の地熱水におけるシリカスケール抑制条件は次のように考えられる。熱水の温度が 353 K 以上の場合、シリカ重合速度は非常に小さいため、pH を調整せずとも排出できる。また、発電後の熱水温度が 353 K 以下の場合、未利用の高温の熱水を混合することで 353 K まで加温し pH を調整せずに処理することができる。温度調整による負担軽減策として、弱酸性側 (pH 6 付近) になるよう pH を調整することで、より低い温度でシリカスケール生成を抑制しながら配管腐食も抑制できると考えられる (Fig. 5)。

次に、溶存シリカ濃度が $8.32 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($500 \text{ mg-SiO}_2 \text{ dm}^{-3}$) 以上の熱水では、pH を約 6 程度に調整した後、Van't Hoff の式により熱水中のシリカ濃度から抑制可能な温度を算出できる。

これらの方法は、従来の経験則に基づいた処理法と異なり、過剰な酸添加やその他薬品による処理が不要であり、熱水中のシリカ濃度から適切な還元温度がわかるため、配管の腐食防止や処理コストの削減等持続的かつ高効率な操業につながると考えられる。

5. 結 言

本研究では地熱発電所操業におけるシリカ抑制条件を検討するために、異なる pH および温度条件下で溶存シリカ濃度の経時変化をもとに速度論モデルを構築し、シリカスケール抑制の最適処理条件を検討した。まず、本研究では実験結果 (pH = 3, 6, 9, 298–353 K) に対し Fleming の速度式 ($4 < \text{pH} < 8$, 298–355 K) を適用することで、シリカの重合過程を核形成期間 (誘導期間)、核成長期間、重合律速期間の 3 段階に分類した。核成長期間における重合速度は弱塩基性 pH 条件で最大となった

が、擬平衡に達すると中性 pH 領域で最大となった。また、重合速度は温度影響をほとんど受けないことも分かった。擬平衡濃度は塩基性 pH 領域では中性 pH 領域と異なり Van't Hoff の理論に従わないことが明らかになった。

以上より、地熱発電所で生じるシリカスケールの抑制方法として、熱水を pH 6 に調整し核成長速度を抑制した後に、Van't Hoff の式より熱水中のシリカ濃度を代入することで得られた温度となるよう、高温熱水還元を行う方法が考えられる。上記の方法であれば酸を添加する従来法に比べて配管腐食の問題や共存金属元素由来の沈殿が生成する心配もないと考えられる。特に、今後増設が見込まれるバイナリー発電所ではシリカ濃度が低い熱水を利用することが多いため、高温還元の際に未利用の熱水を混合することで、加温を最小限にすることも可能となる。

本研究ではシリカ単体のみからなるスケールを想定したシリカスケール抑制方法の検討であったため、共存元素による影響などは考慮されていない。そのため、実操業で生じるシリカスケールの抑制において今回検討した方法が適用できない可能性も考えられる。したがって、実操業への適用に向けて、地熱発電所で使用されている実熱水や模擬熱水を使用し、共存元素によるシリカ重合への影響を評価する必要がある。

謝 辞

本研究の一部は、早稲田大学理工学術院総合研究所ならびにオープンイノベーション戦略研究機構にて実施されたものである。

References

1. 環境 NPO 法人 環境エネルギー政策研究所：“自然エネルギー白書 2017”，2020 年 4 月 24 日。 <https://www.isep.or.jp/jsr/2017report/chapter4/4-5>
2. JOGMEC：“平成 26 年度「小規模地熱発電プラント設計ガイドライン」”，2020 年 5 月 19 日。 http://geothermal.jogmec.go.jp/report/list_jogmec.html
3. NEDO：“再生可能エネルギー技術白書 第 2 版”，2020 年 4 月 24 日。 <https://www.nedo.go.jp/content/100544822.pdf>
4. M. Hosoi and H. Imai: J. Geo. Res. Soc. Jp., **4**, 127–142 (1982)
5. H. Sugita, Y. Bando, M. Nakamura: Dep. Chem. Eng., **24**, 4, 552 (1998)
6. G.B. Alexander, W.M. Heston, R.K. Iler: J. Phys. Chem., **58**, 6, 454 (1954)
7. S. Kitahara: Rev. Phys. Chem. Japan., **30**, 2, 131–137 (1960)
8. H.P. Rothbaum and A.G. Rohde: J. Colloid Interface Sci., **71**, 3, 533–559 (1979)
9. K. Goto: J. Phys. Chem., **60**, 7, 1007–1008 (1956)
10. H. Baumann: Kolloid Zeitschrift, **162**, 1, 28–35 (1959)
11. G.A. Icopini, S.L. Brantley, P.J. Heaney: Geochim. Cosmochim. Acta, **69**, 2, 293–303 (2005)
12. B.A. Fleming: J. Colloid Interface Sci., **110**, 1 (1986)
13. JIS K 0101: 1998, 44. シリカ (SiO₂), 日本規格協会, 181 (1998)
14. 所 千晴：初心者のための PHREEQC による反応解析入門，R&D 支援センター，1–161 (2016)
15. 岩崎岩次：分析化学，**9**, 2, 190 (1960)
16. G.W. Morey, R.O. Fournier, J.J. Rowe: J. Geophys. Res., **69**, 1995 (1964)
17. T. Tsuruta: Boshoku Gijutsu, **34**, 2, 135–139 (1985)