

塩溶液中の溶解性シリカの平衡濃度と重合速度について Solubility and polymerization of silica in salt solutions

杉田 創 (Hajime Sugita)* · 山本 雅弘 (Masahiro Yamamoto)**

The solubility of amorphous silica was determined in sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride and calcium chloride solutions from 0.01 to 1mol/l and at temperatures of 21, 36, 50 and 65°C. The Setchenow equation was applied to the results, which enabled us to estimate the equilibrium concentration of "dissolved silica" (molybdate-reactive silica) in the studied chloride solutions.

Next, the effects of pH, supersaturation of silica and salt concentration on the polymerization rate of silica were investigated at 35°C. In the pH range from 6.4 to 7.9, the maximum polymerization rate increased with increasing pH. The maxima occurred when dissolved silica decreased by 25% of the initial supersaturation concentrations irrespective of pH. The polymerization rate was found to be dependent on the supersaturation degree rather than on the supersaturation concentration of silica. The results in magnesium chloride solutions suggest that magnesium ions may act as nuclei in the formation of colloidal silica in geothermal waters.

Keywords: amorphous silica, solubility, polymerization

1. はじめに

近年、地球環境問題に関心が寄せられ、地球にやさしいクリーンエネルギーとして地熱発電の開発に力が注がれている。地熱地域では、地表から地下に浸透してきた水は地下深部のマグマによって熱せられ、地熱水として不透水層で覆われた地熱貯留層内に蓄えられる。地熱発電所では、地熱水を噴出させて発電に利用するが、利用後の地熱水は、地下に還元される。

地熱水は、シリカを多量に溶存しており、地表に噴出すると気液分離と温度降下によってシリカについて過飽和状態となり、このシリカの一部が重合して、最終的には、シリカスケールとして析出してくるため、地熱水を輸送したパイプや還元井には、このシリカスケールが付着し、短期間でこれらを閉塞させてしまい、大きな問題となっている。シリカスケールの発生過程や抑制手段を考えるには、まず、制御された条件下でシリカの重合に関する実験を行うことが重要である。

種々の塩溶液中のアモルファスシリカの溶解度について詳細な研究がMarshallらによって行われているが

(Marshall, 1980a; Marshall and Warakowski, 1980; Marshall, 1980b; Chen and Marshall, 1982 など)、ほとんどは1mol/l以上の高塩濃度でのデータであるため、実際の地熱水の塩濃度が、NaCl換算で約0.01-0.3 mol/lと低濃度であるので、地熱水への適用は難しいと思われる。そのため、本研究では、まず、1mol/l以下の比較的低濃度の塩化物溶液中の溶解性シリカの平衡濃度を求めた。ここでいう溶解性シリカとは、シリカモノマーの定量には、モリブデンイエロー法が用いられるが、実際には、この方法ではモノマーの他に、ダイマーやトリマーなどの低量体のシリカの一部も定量されるため、これら定量にかかるシリカの全てを指して用いられる用語である。

シリカの重合についても、これまで多くの研究者によって様々な実験・考察が行われてきた (Rothbaum and Rohde, 1979; Makrides et al., 1980; Bohlmann et al., 1980; Weres et al., 1981; Chan, 1989) が、得られた実験結果や経験式などの整合性は必ずしも満足できる状態ではない。そこで、本研究では、まだ、基本的な系におけるシリカの重合に関する実験が必要であると考

* 名古屋大学工学部分子工学科、〒464-01 名古屋市千種区不老町

** 岡山大学理学部地球科学科、〒700 岡山市津島中3-1-1

*Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-01, Japan

**Department of Earth Sciences, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama, 700, Japan

え、各種の塩化物溶液においてpH、シリカの過飽和濃度または過飽和度、及び塩化物の種類及び濃度のシリカの重合速度への影響を調べ、その結果を従来の研究結果と比較・検討した。

2. 実験方法

2.1 各形状のシリカの定量方法

シリカの定量方法はJIS K0101（モリブデンイエロー法）に準じたが、一部改訂した。

2.1.1 溶解性シリカの定量

50mlメスフラスコに塩酸(1:1) 1ml、蒸留水約30ml、試料液 1mlを取る。モリブデン酸アンモニウム溶液(100g/l) 2mlを加え、標線まで蒸留水を加える。これを約20°Cの温浴中に15分間放置した後、分光光度計を用いて、420nmで吸光度を測定し、別に作成した検量線から、溶解性シリカの濃度を求める。

2.1.2 全シリカの定量

試料水 1mlをポリ四フッ化エチレンビーカーに取り、炭酸水素ナトリウム 0.2gと蒸留水約20mlを加え時計皿（非ガラス製）でふたをして、ホットプレート上（約200°C）で20分間煮沸した後、塩酸(1:1) 1.5mlを加える。放冷後、50mlメスフラスコに移し、以下、上記に従って定量する。

一般に全シリカの定量には試料をアルカリ融解する方法が用いられるが、本研究で行われたような比較的低温（約35°C）における重合速度実験では重合反応初期（実験開始2時間程度まで）のコロイド状シリカは、上記の方法で十分に解離することを予備実験で確認した。また、試料溶液中に塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムが含まれる場合は、炭酸水素ナトリウムを加えずに煮沸した後、定量した。これは、水に難溶性炭酸塩の形成を防ぐためであり、アルカリ性にしなくても、煮沸により、コロイド状シリカが十分に解離することを、予備実験で確認した。

2.2 平衡濃度実験

試薬SiO₂を炭酸ナトリウム融解した後、蒸留水に溶解し、塩酸で酸性にした後、煮沸して炭酸を除去した。放冷後、pHを約6.0に調整してから蒸留水で希釈して700mgSiO₂/lのシリカ溶液を作った。100mlのポリエチレン容器に、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムを所定の濃度になるように取り、先のシリカ溶液を加え全量を100mlにした。

上記で調製した塩の種類及び濃度の異なる試料をそれぞれ21°Cで7日間放置した後、試料中の溶解性シリカ濃度を定量した。これらの試料をさらに順次、36、50、65°Cで6~7日間ずつ放置し、それぞれの温度で、試料中の溶解性シリカ濃度を定量した。

2.3 重合速度実験

重合速度実験は、三種類に分けられる。第一は、初期シリカ濃度を約700mgSiO₂/lと一定にして、出発pHのみを変化させた実験（pH実験）、第二は、出発pHのある程度の範囲に限定し、初期シリカ濃度を変えることによって初期過飽和濃度を変化させた実験（過飽和濃度実験）、第三は、塩溶液を添加した実験である（塩添加実験）。実験は、すべて約35°Cで行い、pH測定もpHメーターをこの温度で校正してから行った。

2.3.1 pH実験

試薬SiO₂を炭酸ナトリウム融解した後、蒸留水に溶解し、濃度を調整して1000mgSiO₂/lのシリカ溶液を作った。

塩酸(1:1)（通常は2ml）を入れたビーカーに、約35°Cにあらかじめ温めておいた蒸留水を最終的に全量が200mlになる量を加え、同じく予熱しておいた上記のシリカ溶液を適量（通常は140ml）取り、同様に加えた後、水酸化ナトリウムを加えて所定のpHに調整した。pHメーターが、おおそ安定したところをその実験の出発pHとした。また、pH調整用の水酸化ナトリウム溶液を加え始めてから、pHを調整し終わるまで約1分から3分の時間を要するため、実験の開始時間は、通常はpHメーターが安定した時刻にこの調整時間を加えた時間とした。

pH調整後、直ちに250mlのポリエチレン容器に移し換え、35 ± 2°Cの温浴中に浸し、所定の時間ごとに試料中の溶解性シリカ及び全シリカ濃度を定量した。

2.3.2 過飽和濃度実験

上記のシリカ溶液の量を130~160mlまで変え、それに応じて蒸留水の量を変えた。その他の操作は、pH実験と同様である。

2.3.3 塩添加実験

上記のシリカ溶液と塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウムあるいは塩化カルシウムの1Mまたは0.1M溶液を適量加えて、所定のシリカ濃度と塩濃度をもつ試料溶液を調製した。その他の操作は、pH実験と同様である。

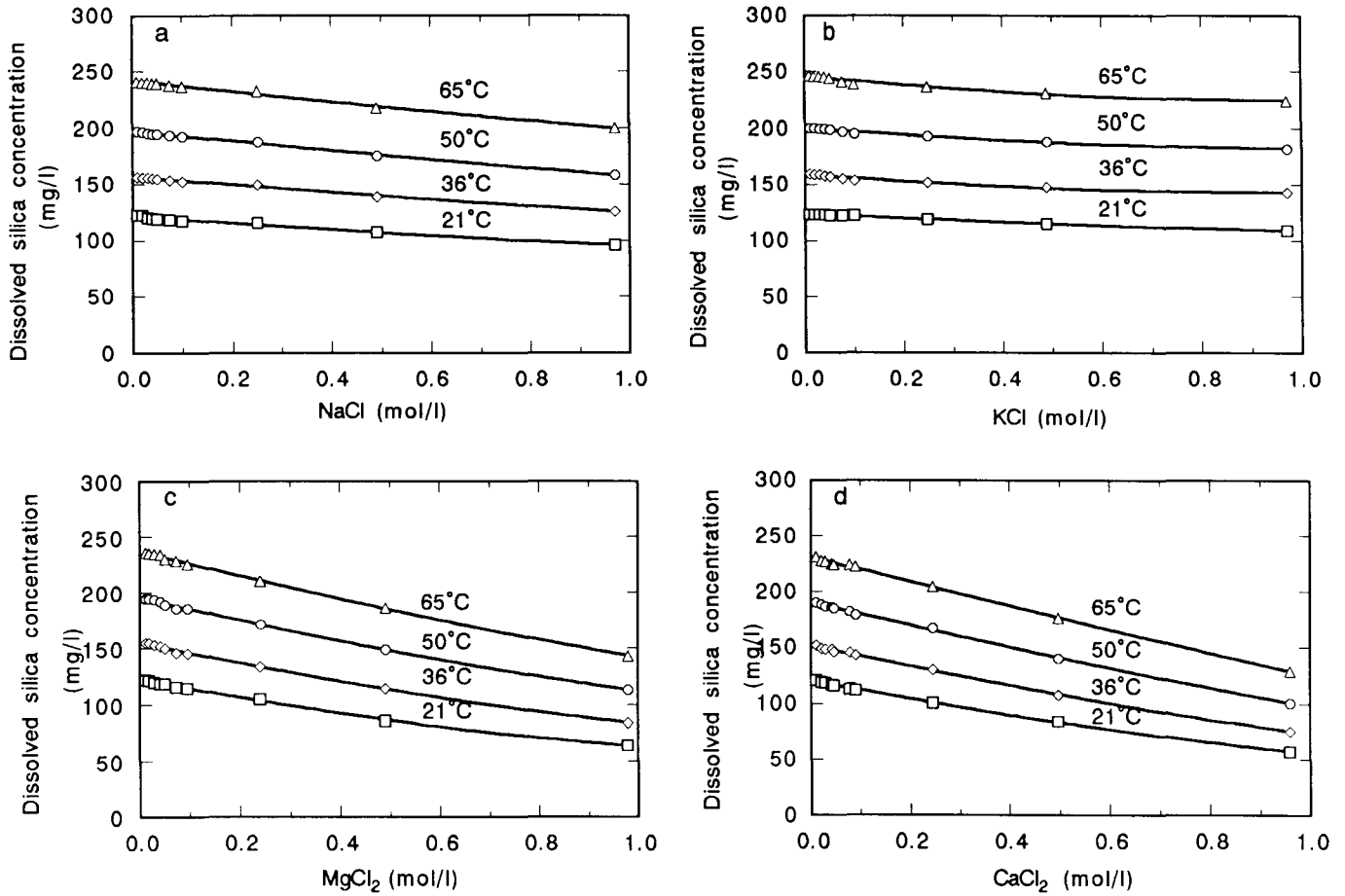


Fig. 1a-d Dissolved silica concentration in chloride solutions. a: NaCl, b: KCl, c: MgCl₂, and d: CaCl₂.

3. 実験結果と考察

3.1 平衡濃度について

得られた結果を塩の種類ごとに分け、Fig.1a-dにプロットした。なお、全ての試料について、21°Cで7日間放置後、pHを測定したが、全てpH6.0~7.0であり、シリカの溶解度へのpHの変動による影響はないと考えられる。

どの塩についても、わずかな量の塩の添加で明らかな溶解性シリカの平衡濃度の減少を示し、塩濃度が増加するほど減少量も大きくなる。また、同じモル濃度に対する減少量は、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムそして塩化カルシウムの順で大きくなる。この傾向は、Marshall and Warakowski (1980) などの結果と一致する。

本研究における塩の添加による溶解性シリカ濃度の減少は、塩析効果のためと考えられ、この塩析効果については、下記の Setchenow の式が適用できる (Marshall, 1980b)。

$$\log (S^0/S) = D \cdot M \quad (1)$$

(1) 式における S^0 と S はそれぞれ純水中と塩溶液中における溶解性シリカの平衡濃度であり、 D は温度と塩の種類によって決まる定数で塩析係数と呼ばれる。 M は塩の容量モル濃度である。

今回の実験の試料中には、シリカ溶液の調製において炭酸ナトリウムが使用されており、全ての試料中には、約0.05mol/lのナトリウムが含まれる。塩析効果について加法則が成り立つと仮定する (Marshall and Chen, 1982) と、その影響を補正することができる。しかし、実際には、Marshallらの実験においては、塩濃度が0M付近では、異なるシリーズの実験間の一致の程度はよくなく、Marshallらは、 S^0 の値を添加する塩ごとに補正している。つまり実際には、補正項 F を加えた (2) 式を採用している。

$$\log (S^0/S) = D \cdot M + F \quad (2)$$

今回結果の得られたそれぞれの塩溶液について、塩無添加のブランク溶液中の溶解性シリカ濃度を S^0 と

し、任意の濃度の塩溶液中の溶解性シリカ濃度を S として、 $\log(S^0/S)$ を計算した。一例として各塩溶液の36°CのデータをFig. 2に示した。各塩溶液の $\log(S^0/S)$ の値は、塩濃度0Mにおいてすべて0に集束するはずであるが、予想されたように本実験においても一致の程

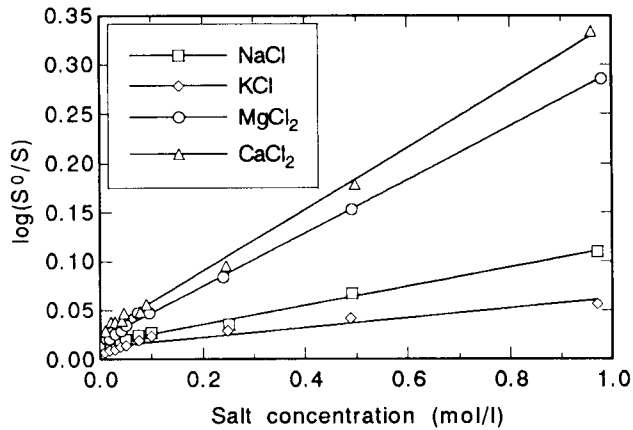


Fig. 2 $\log(S^0/S)$ vs molarity plots for NaCl, KCl, MgCl₂ and CaCl₂ solutions at 36°C.

度はあまりよくない。

直線の勾配は、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウムそして塩化カルシウムの順で大きくなる。これは、他の温度の結果でも同様である。一般に溶媒中の溶質の溶解度は、イオン強度で説明できるとされているが、同じ一価の塩である塩化ナトリウムと塩化カリウムでさえ、同じ塩濃度における溶解性シリカの平衡濃度が違うことからイオン強度のみでは説明できないことは明らかである。また、塩析効果には、陽イオンの水和数が関係すると考えられる (Marshall and Warakomski, 1980) が、本研究の結果は、水和数の大きいマグネシウムを含む溶液よりも水和数の小さいカルシウムを含む溶液の方が塩析効果が大きく、解釈が困難である。

それぞれの塩について計算した、(2) 式のパラメータDとFの値をTable1に載せた。これらのパラメータを用いて計算されたそれぞれの試料中での溶解性シリカ濃度と実測値の差は平均1%以下である。これらのパラメータの使用によって、任意の塩濃度の溶解性シリカの平衡濃度を求めることが可能となり、これらのデータは後述する重合速度実験における溶解性シリカの過飽和濃度および過飽和度を見積もるために使われる。

また、上記のパラメータを用いた計算によって求めた純水中の溶解性シリカ濃度(アモルファスシリカの溶解度)を、他の研究者の値とともにTable2に載せた。

Table 1 Values of the D and F parameters *

T(°C)	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
D				
21	0.1075	0.0589	0.2895	0.3368
36	0.0980	0.0493	0.2718	0.3155
50	0.0992	0.0435	0.2433	0.2859
65	0.0854	0.0427	0.2237	0.2627
F				
21	0.0110	0.0036	0.0088	0.0125
36	0.0154	0.0122	0.0194	0.0265
50	0.0171	0.0123	0.0209	0.0296
65	0.0251	0.0201	0.0321	0.0407

*See Equation (2) in the text.

Table 2 Comparison of the solubility of amorphous silica

T(°C)	F & R *	Marshall**	This work
(mgSiO ₂ /l)			
21	108	120	126
36	143	163	164
50	181	207	207
65	228	261	258

*Fournier and Rowe(1977)

**Marshall(1980a)

この純水中での溶解性シリカの平衡濃度の値は、Marshall (1980a) の実験式から求めた値とよく一致するが、21°Cの本研究の値はMarshall (1980a) から求めたものより若干高い値を示し、完全に平衡値に達していないためである可能性もある。

3.2 重合速度について

3.2.1 pHの影響

得られた結果をFig. 3に示す。実験を行ったpHの範囲はpH6.13から8.11である。どのpHで行った実験でも時間の経過とともに溶解性シリカ濃度は減少する。また、溶解性シリカ濃度の減少は、pHが高くなるにしたがって、速くなる。

溶解性シリカの過飽和濃度と重合速度の関係について考察するために、重合速度を過飽和濃度の減少率に対してプロットした (Fig. 4)。この図から明らかなように、重合速度は、溶解性シリカ濃度の単純な関数では表すことができない。多くの場合、初期過飽和濃度が約25%減少したときに重合速度は最大になる。この結果は、Rothbaum and Rohde (1979) の結果に一致する。ただし、pH8.11の結果は、この傾向から外れる。これは、平衡濃度がpH8以上になると若干高くなるためと思われる。また、pH6.13で行った実験では、濃度

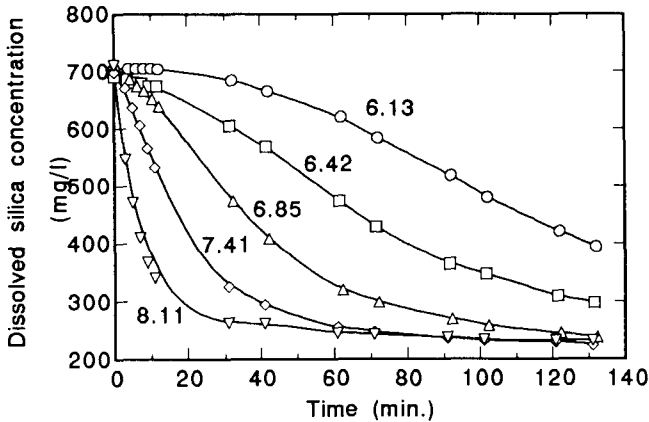


Fig. 3 Changes in dissolved silica concentration with time in the pH range from 6.13 to 8.11.

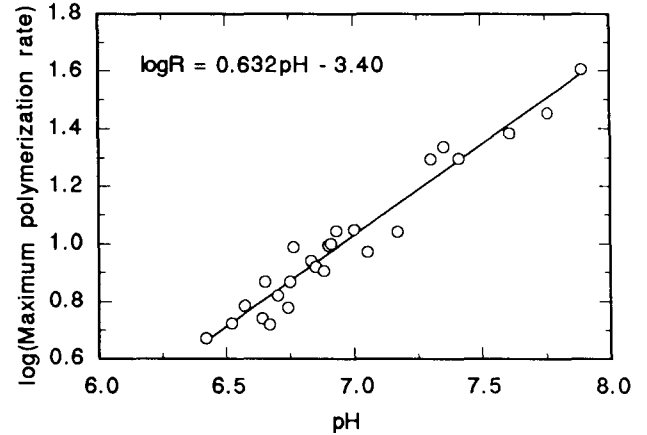


Fig. 5 Maximum polymerization rate vs pH plot.

の減少が遅く、今回の実験時間内では重合反応が十分に進んでいなかった。

pH実験において得られた最大重合速度の対数をpHに対してプロットすると (Fig. 5)、ほぼ直線の関係、つまり (3) 式が成り立つことがわかる。

$$\log R = k_1 \cdot \text{pH} + a \quad (3)$$

ここでRは最大重合速度である。最小自乗法により求めた k_1 と a の値はそれぞれ 0.632 ± 0.002 と -3.40 ± 0.01 である。シリカの重合反応においては、水酸化物イオンが、触媒の役割を果たすと考えられており、pHが高くなるにしたがって最大重合速度が増加するのは、水酸化物イオン濃度が高くなるためであると考えられる。

3.2.2 過飽和濃度実験について

過飽和濃度実験では、初期シリカ濃度を変えることによって初期過飽和濃度を変化させた。この実験における試料の初期シリカ濃度は、約650から810mgSiO₂/

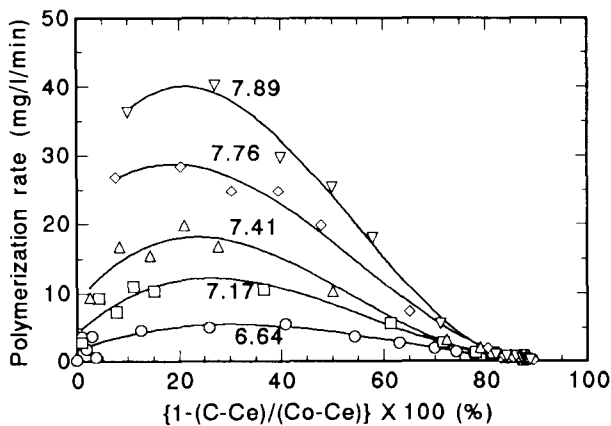


Fig. 4 Polymerization rate vs the percent decrease in supersaturation concentration plot.

lである。これは、過飽和濃度に換算すると約490から650mgSiO₂/lに相当する。初期シリカ濃度が高いものほど溶解性シリカ濃度の減少が速くなる。また、pH実験同様に初期過飽和濃度が約25%減少したときに重合速度の最大値を取り、その値は初期シリカ濃度が高いほど大きい。

3.2.3 塩添加実験について

塩化ナトリウム、塩化カリウムそして塩化カルシウムを添加した実験においては、塩無添加の場合と同様に、初期過飽和濃度が約25%が減少したときに最大重合速度を取り、同じpHならば塩濃度が高いほど大きな値を取る。また、塩濃度が同じときにはpHが高いほど大きな値を取る。

しかし、塩化マグネシウムを添加したものは、極初期に最大重合速度を取る (Fig. 6)。特に比較的高pH高塩濃度 (pH6.93、0.1mol/l) の塩化マグネシウムを添加した実験では、初期過飽和濃度の減少率に対する重合速度のプロットは、ほぼ直線を示す。Fleming (1986) によれば、コロイド状のアモルファスシリカを種結晶としてシリカ溶液に添加することによって核形成過程を取り除いた重合実験では、その重合速度は濃度の一次式で表される。このことから、塩化マグネシウムを添加した実験においては、シリカモノマー同士の反応を経ずに重合が進み、つまり、マグネシウムが核となって、コロイド状シリカが形成されたことを示唆する。低濃度のマグネシウム溶液では反応初期には、高濃度するときと同様に直線的に反応が進むが、途中からは、三次曲線的な反応になる。これは、マグネシウムと結合していたシリカの一部の再溶解のためと考えられる。

一国 (1983) によると地熱水からシリカスケール中

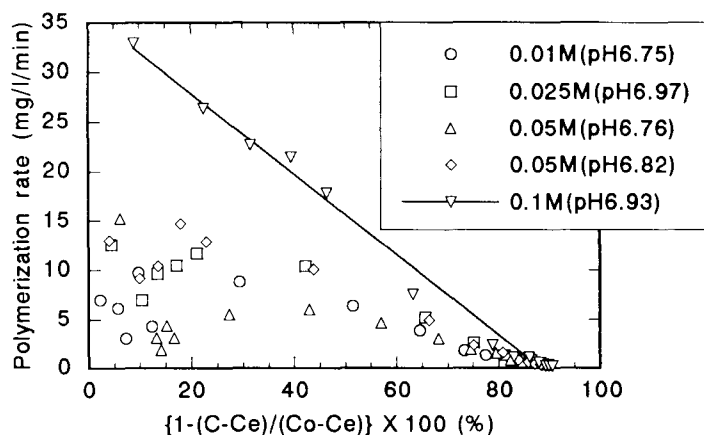


Fig. 6 Polymerization rate vs the percent decrease in supersaturation concentration in $MgCl_2$ solutions.

に取り込まれる元素の分配比は、アルカリ金属では原子番号が大きいほど大きい。また、西 (1991) はアルカリ土類金属についても同様の傾向が見られるが、マグネシウムのみは、この傾向から外れ、かなり高い分配比をもつと述べている。この理由として今回の実験結果から、シリカスケールの生成過程で生じるコロイド状シリカの一部にマグネシウムが核として含まれる可能性が考えられる。

3.2.4 最大重合速度への過飽和度の影響

次に塩溶液を添加したシリカ溶液中の重合速度が過飽和濃度の関数であるか、それとも過飽和度の関数であるかを調べるために塩添加実験で得られた最大重合速度の値を前述の (3) 式によって pH6.80 に換算してから、過飽和濃度と過飽和度についてそれぞれプロットした (Fig. 7a,b)。ただし、塩化マグネシウムを添加したものは除いた。また、塩溶液を添加していないブランク溶液での値も図中にプロットした。過飽和濃度に対してプロットしたものは、ブランクよりかなり大きな最大重合速度を取る。しかし、過飽和度に対してプロットしたものは、ほぼこのブランクの値を結んだ線上付近にプロットされる。つまり、最大重合速度は、過飽和度の関数であると考えられる。

初期シリカ濃度を変えた実験における最大重合速度の値を pH 6.80 に換算し、過飽和度から 1 を引いた値すなわち、相対的過飽和濃度に対して両対数プロットした (Fig. 8)。この直線から (4) 式が導かれる。

$$\log R = k_2 \cdot \log \{(C_0/C_e) - 1\} + b \quad (4)$$

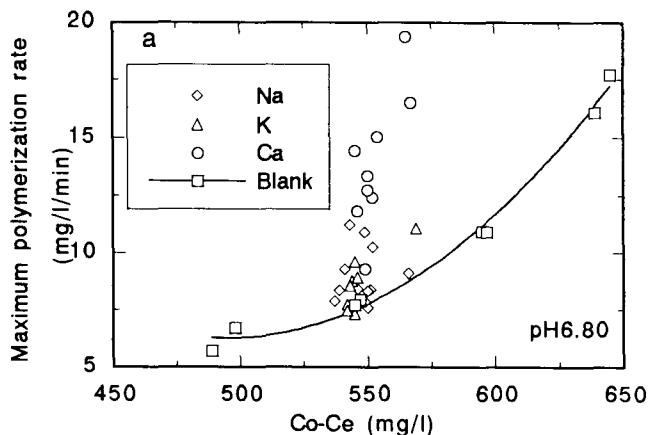


Fig. 7a Maximum polymerization rate vs supersaturation concentration.

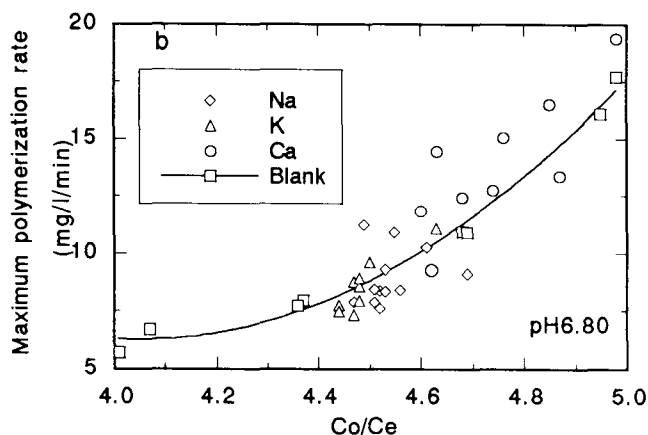


Fig. 7b Maximum polymerization rate vs supersaturation degree.

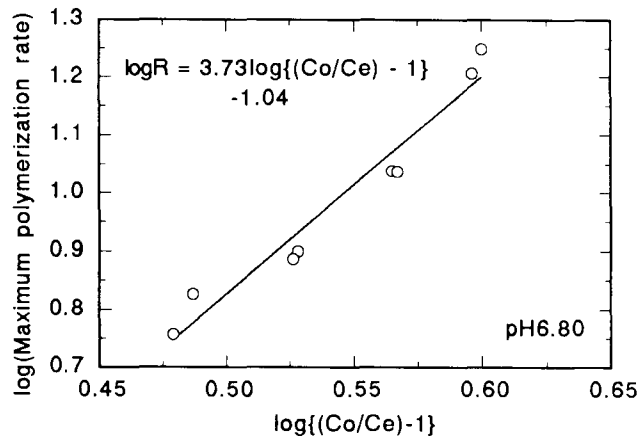


Fig. 8 Maximum polymerization rate vs relative supersaturation concentration.

また、(3) 式と (4) 式から溶解性シリカの最大重合速度は、次式のように表すことができる。

$$\log R = k_1 \cdot \text{pH} + k_2 \cdot \log \{(C_0/C_e) - 1\} + k_3 \quad (5)$$

- R : 最大重合速度 (mg/l/min)
 C_0 : 初期溶解性シリカ濃度 (mg/l)
 C_e : 溶解性シリカの平衡濃度 (mg/l)
 $k_1 = 0.632 \pm 0.002$
 $k_2 = 3.73 \pm 0.01$
 $k_3 = -5.33 \pm 0.11$

4. まとめ

4.1 平衡濃度について

塩の添加による溶解性シリカの平衡濃度の減少は、塩析効果のためであり、その関係は次式のように表すことができる。

$$\log(S^0/S) = D \cdot M + F$$

上記の式によって 0.01~1mol/l の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム及び塩化カルシウム溶液中の 21~35°C における溶解性シリカの平衡濃度の値を求めることができた。

4.2 重合速度について

(1) 溶解性シリカの重合速度は、pH (6.4~7.9) や過飽和濃度 (490~650mg/l) に関係なく、初期過飽和濃度が約 25% 減少したときに最大値を取る。

(2) 塩化ナトリウム、塩化カリウム及び塩化カルシウムの添加の重合速度への影響は、溶解性シリカの平衡濃度の減少による過飽和度の増加によって説明される。

(3) 溶解性シリカの重合速度は pH (または水酸化物イオン濃度) とシリカの過飽和度の関数であると考えられ、特に最大重合速度については次式のように表すことができる。

$$\log R = k_1 \cdot \text{pH} + k_2 \cdot \log \{(C_0/C_e) - 1\} + k_3$$

初期シリカ濃度 : 650~810mgSiO₂/l, pH : 6.4~7.9、温度 : 35 ± 2°C の条件において、 $k_1 = 0.632 \pm 0.002$, $k_2 = 3.73 \pm 0.01$, $k_3 = -5.33 \pm 0.11$

(4) 塩化マグネシウムを添加した重合速度実験において、マグネシウムを核とするコロイド状シリカの形成を示唆する結果が得られた。このことはシリカスケール-地熱水間のマグネシウムの高い分配比と密接な関係があると考えられる。

謝 辞

本論文は岡山大学に提出した杉田の修士論文の一部である。研究に当たり多くの御助言をいただいた地球化学講座の松田敏彦並びに岡野修先生に深く感謝申し上げます。また、資料提供及び技術指導していただいた三菱マテリアル中央研究所の上田晃氏、窪田研究室並びに高橋研究室の皆様に、そして、様々な形で御協力、御助言をいただいた地球化学講座の学生の皆様に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- Bohlmann, E.G., Mesmer, R.E. and Berlinksi, P.(1980) Kinetics of silica deposition from simulated geothermal brines. *Soc. Petrol. Eng. J.*, **20**, 239-248.
- Chan, S.H.(1989) A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics*, **18**, 49-56.
- Chen, C.-T.A. and Marshall, W.L.(1982) Amorphous silica solubilities IV. Behavior in pure water and aqueous sodium chloride, sodium sulfate, magnesium chloride, and magnesium sulfate solutions up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 279-287.
- Fleming, B.A.(1986) Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surface in NaCl solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 40-64.
- Fournier, R.O. and Rowe, J.J.(1977) The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. *Amer. Mineralogist*, **62**, 1052-1056.
- 一国雅巳、鶴見実、角谷博樹 (1983) 地熱熱水から生じたシリカスケールの化学. *地球化学* **17**, 137-141.
- Makrides, A.C., Turner, M. and Slaughter, J.(1980) Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 345-367.
- Marshall, W.L.(1980a) Amorphous silica solubilities I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions; 25-300 °C, 0-6molal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 907-913.
- Marshall, W.L.(1980b) Amorphous silica solubilities III. Activity coefficient relations and predictions of solubility behavior in salt solutions, 0-350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 925-931.
- Marshall, W.L. and Chen, C.-T.A.(1982) Amorphous silica solubilities V. Predictions of solubility behavior in aqueous mixed electrolyte solutions to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 289-291.
- Marshall, W.L. and Warakowski, J.M.(1980) Amorphous silica solubilities II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 915-924.
- 西 敬 (1991) 秋田県大沼地熱発電所のシリカスケールの化学組成. 岡山大学卒業論文.
- Rothbaum, H.P. and Rohde, A.G.(1979) Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions

between 5 and 180°C. *J. Colloid Interface Sci.*, **71**, 533-559.

Weres, O., Yee, A. and Tsao, L.(1981) Equations and type curves for predicting the polymerization of amorphous silica in geothermal brines. *J. Colloid Interface Sci.*, **84**, 379-402.