

---

 原 著
 

---

## 吸着剤添加による地熱水中のシリカの除去

岩手大学工学部

梅津芳生, 成田榮一, 中澤 廣  
清水健司

(平成9年3月7日受付, 平成9年5月15日受理)

### Removal of Silica in Geothermal Water by Addition of Adsorbents

Yoshio UMETSU, Eiichi NARITA

Hiroschi NAKAZAWA and Kenji SHIMIZU

Faculty of Engineering, Iwate University

#### Abstract

The Kakkonda geothermal well, located in the northwestern area of Iwate Prefecture, Japan, is of a hot water eminent-type, from which 3,000 ton/h of hot water is constantly discharged. The geothermal water contains 430 mg SiO<sub>2</sub>/l which causes the silica-scaling on the interior wall of the transportation pipe of the geothermal water. In this study, the removal of silicic acid from the geothermal water has been attempted to prevent the silica-scaling by addition of various iron-contained adsorbents to the water at 40°C. The mixing ratio of Fe in adsorbent to Si in geothermal water was 0.5 (mol/mol). The mixture was stirred at 200 rpm for 5 to 60 min. When allophane clay, tuff-mudstone or iron hydroxide sludge was used as adsorbents, residual silica concentration in the geothermal water was reduced to 300, 150 and 130 mg/l after 10-min stirring, respectively. As silica solubility in water is about 200 mg/l at 40°C, iron hydroxide sludge and tuff-mudstone were estimated as a useful adsorbent for the removal of silicic acid from geothermal water.

Key words : Geothermal water, Silica-scaling, Adsorption, Removal of silica

キーワード : 地熱水, シリカスケール, 吸着, シリカ除去

### 1. はじめに

近年, 通産省の指導の下で, エネルギー有効利用の視点から, 化石燃料代替として地熱蒸気による発電が促進されてきた。しかし, 熱水卓越型の地熱発電所においては配管へのシリカスケール付着の障害が生じ, 熱水輸送障害を引き起こしている。シリカスケール防止技術にはいくつかあるが, 防止効果, 環境保全や経済性などの問題が解決されず, 実作業上多くの課題を残してい

る<sup>1)</sup>。このため、熱水エネルギーの利用を犠牲にして、高温状態のまま還元井から地下に戻している現状である。葛根田地熱発電所は岩手県岩手郡雫石町にあり、十和田八幡平国立公園の一角に位置している。蒸気生産に伴い、1978年から発電出力50 MWで稼働している。蒸気生産井は深度1500mを境に、以下を浅部貯留層および以上を深部貯留層に分けているが、地区の大部分は浅部蒸気井で占められている<sup>2)</sup>。浅部蒸気井は熱水卓越型で毎時3000 tの熱水が副産されている。岩手県では熱水の多目的利用総合計画を策

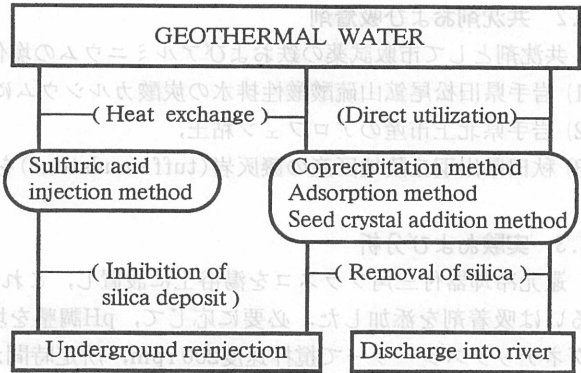


図1 シリカスケール抑制法  
Fig. 1 Scheme of inhibition methods for silica-scaling from geothermal water.

定し推進を計っているが、熱交換に伴う水温の低下によって生ずるシリカ析出ならびに含有ヒ素の処理法が未解決のため、高温のまま地下に還元しているのが実情である。

地熱井から発生するスケールにはシリカスケールのほか、カルシウムの炭酸塩や硫酸塩、金属の硫化物あるいは酸化物を含む複合スケール<sup>3)</sup>などがあるが、葛根田地熱井の場合はシリカを主成分とするスケールが多い。シリカスケールの防止策として、Fig. 1に示すように、スケールの析出を防止するか、シリカ分をあらかじめ除去するかに要約される。前者には、硫酸など酸を注入してpH 4程度に調整し、ケイ酸の重合を抑制する方法<sup>4)</sup>があって、葛根田地熱発電所では一部この方法を採用している。すなわち、河水で熱交換した地熱井に硫酸を注入し、90℃で地下に還元している。しかし、反面、輸送管などの腐食を引き起こし弊害となっている。非イオン界面活性剤を添加する抑制法<sup>5)</sup>も報告されているが経済性の点で難点がある。後者には、シリカ種晶核を添加して、ケイ酸の重合反応を促進させ除去する方法<sup>6,7)</sup>がある。これは、反応に比較的長時間を要する点が指摘されている。鉄塩<sup>8)</sup>、アルミニウム塩<sup>9)</sup>、カルシウム塩<sup>10)</sup>の試薬を添加して、加水分解などによって生成する不溶性の水酸化物やりん酸塩の沈殿とともにシリカ分を凝集沈殿させる共沈法が報告されている。これらは試薬の高価さを除けば、極めて大きい除去効果が得られている。吸着法は種晶添加法と同義ではあるが、粘土鉱物中のシリカ以外の鉄およびアルミニウムなども吸着に関与している点が異なる。

本報告では、付着スケールの主成分であるシリカ分に着目し、高温地熱水を河水で熱交換したのち、経済性を考慮した吸着剤を添加して、溶存ケイ酸分を除去する方法について、化学的見地から検討を加えたものである。本研究のもうひとつの目的は地熱水に含有しているヒ素濃度を人の健康の保護に関する排水基準値0.1 mg/l以下にすることによって、熱水の直接利用の可能性を探索することにある。

## 2. 実験および分析方法

### 2.1 地熱水

岩手県葛根田地熱井(C号)の還元井開閉バルブからポリ容器に採水し、室温で保存しておき、実験に先立って80℃に加熱して供試した。

2.2 共沈剤および吸着剤

- 共沈剤として市販試薬の鉄およびアルミニウムの塩化物または硫酸塩を用いた。吸着剤として、
- (1) 岩手県旧松尾鉱山硫酸酸性排水の炭酸カルシウムによる中和沈殿物(sludgy iron hydroxide) ,
- (2) 岩手県北上市産のアロフェン粘土,
- (3) 秋田県出羽丘陵地区産の凝灰岩(tuff-mudstone)を用いた。

2.3 実験および分析

還元冷却器付三角フラスコを湯浴上に設置し、これに地熱水を所定量注入し、ついで共沈剤あるいは吸着剤を添加した。必要に応じて、pH調整を塩酸および水酸化ナトリウムで行った。マグネチックスターラーで攪拌速度200 rpm, 所定時間かきまぜたのち、1.2μmメンブレンフィルターで濾過し、濾液について残存ケイ酸分量をモリブデンイエロー法<sup>11)</sup>により測定した。

3. 結果と考察

3.1 ケイ酸の溶解性

葛根田地熱水の化学組成をTable 1に示した。分析値から、水質はケイ酸を含む塩化ナトリウム型といえる。濃度は経年的に変動がみられるが、近年のケイ酸分はシリカとして400~500 mg/lの範囲で観測されている。これはpH 7で100℃における非晶質シリカの飽和溶解度<sup>12, 13)</sup>とほぼ一致している。現地地で採水した地熱水を1 h以内でケイ酸分を測定したところ、全ケイ酸量のほとんどがモノケイ酸であった。これを室温まで放冷するとpHにもよるがモノケイ酸の割合が減少し、全ケイ酸濃度も減少した。80℃まで再加熱すると、ほぼ採水時の濃度に戻った。80℃に保温した場合、9 h経過してもモノケイ酸濃度に変化はなく一定値を示した。そこで、ポリケイ酸の解離と温度および時間の関係を調べた。結果をFig. 2に示す。Fig. 2は全ケイ酸

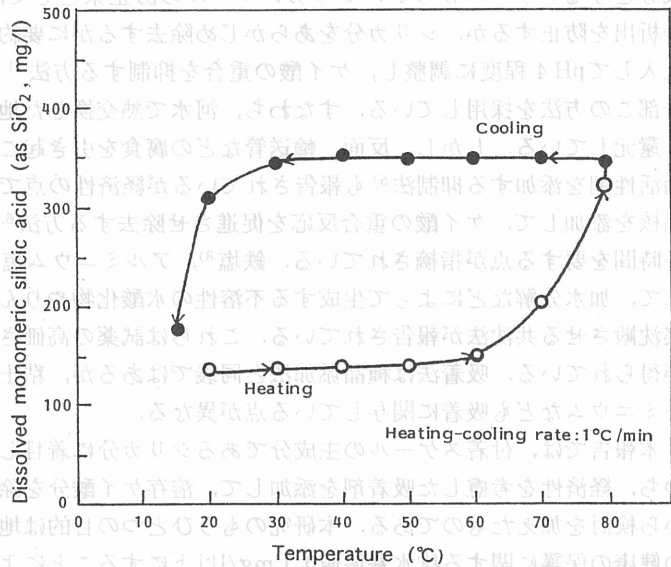


図2 地熱水中のシリカの解重合に及ぼす温度の効果  
Fig. 2 Effect of temperature on depolymerization of polysilicic acid in geothermal water.

表1 葛根田地熱水の化学組成

Table 1 Chemical composition of the Kakkonda geothermal water

Years	pH	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	T-Fe (mg/l)	Al <sup>3+</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	T-SiO <sub>2</sub> (mg/l)	T-As (mg/l)
1972 ~1996	8.00 ~8.90	342 ~550	34~88	5.5 ~10.9	0.01 ~0.34	0.03 ~1.35	0.01 ~2.65	428 ~934	51.0 ~137	418 ~789	3.4 ~4.6

T: Total

濃度約350 m-SiO<sub>2</sub>/l地熱水をポリビんに貯蔵し、室温で放置しておき、ついで昇温速度 1 °C/min で加熱、80°Cに到達した時点で冷却したときのモノケイ酸濃度変化である。この条件では、モノケイ酸は約 1 h 以内ならポリマー化しがたいことがわかった。このことから、以後の吸着試験は地熱水を一度80°Cで加熱したのち所定の温度まで下げて行った。

シリカの水に対する溶解度に関する報告は数多くみられる<sup>14~18)</sup>。しかし、その値は異なった分析法によるためか測定者によって差異がある。Fig. 3 に25°CにおけるAlexanderら<sup>14)</sup>およびIler<sup>18)</sup>の測定値を示した。40°Cおよび50°Cの測定値は、高温地熱水を河水で熱交換し、40~50°Cまで降温させた場合を考慮して、著者らによって測定したものである。この結果によると、40°Cまで熱利用した場合、シリカ溶解度は約200 mg/lであるから、地熱水中のシリカ濃度を200 mg/l以下にすればスケールの付着をある程度防止できると判断し、本実験では40°Cにおいて残存シリカ濃度の目標値を200 mg/lとした。

高橋ら<sup>19)</sup>はケイ酸の重合に及ぼす塩化ナトリウム濃度の影響について検討し、塩濃度の増加はポリ化を促進するとしている。とくに、塩化ナトリウム濃度が0.5 mol/l以上で影響が顕著である。葛根田地熱水の場合は0.03 mol/l以下であるから、塩はケイ酸の重合に大きな影響を与えないものとみてよく、本研究でのシリカの溶解度やポリ化の考察は水に対する資料を参考にした。

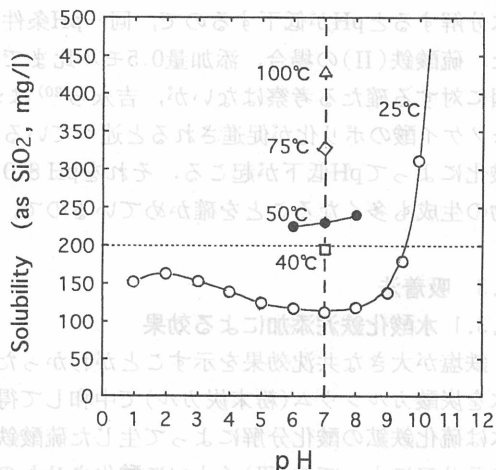


図3 シリカの溶解度  
Fig. 3 Solubility of silicic acid in water.

### 3.2 共沈法

Yokoyamaら<sup>8)</sup>は人工ケイ酸溶液について、吉永ら<sup>20)</sup>は九州電力大岳地熱水について、塩化鉄(III)試薬を加え、水酸化ナトリウムでpH値を調整し、ケイ酸の共沈試験を行っている。90°C, pH 9, 600 mg-SiO<sub>2</sub>/lに Fe<sup>3+</sup> 4 ppm添加で 1 h 後、約500 mg-SiO<sub>2</sub>/lまで濃度低下できたとしている。そこで、本実験では50°C, pH 8.0, 1 h の条件で鉄およびアルミニウム塩の効果を調べた。結果をFig. 4 に示す。Fig. 4 から添加量の効果を比較すると、鉄塩よりアルミニウム塩の方が大きい傾向を示している。また、硫酸塩より塩化物の方が効果大である。加

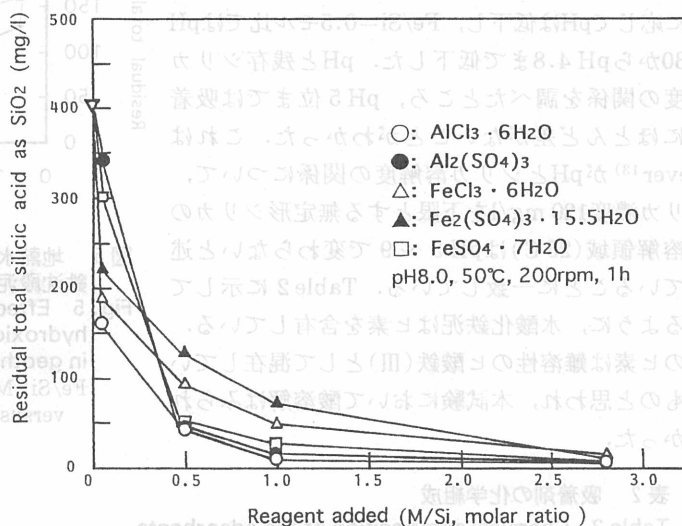


図4 地熱水中のシリカ濃度に及ぼす鉄イオンおよびアルミニウムイオンの効果  
Fig. 4 Effect of addition of the chemical reagents on silicic acid concentration in geothermal water.  
M/Si: Molar ratio of metal in reagent versus silicon in geothermal water.

水分解するとpHが低下するので、同一pH条件にするため、水酸化ナトリウムでpH 8.0に調整した。硫酸鉄(II)の場合、添加量0.5モル比までアルミニウムと同等の効果を示している。この原因に対する確たる考察はないが、吉永ら<sup>20)</sup>はシリカが鉄(II)の酸化に触媒的作用し、高pHではモノケイ酸のポリ化が促進されると述べている。本実験の場合も鉄(II)の添加量を増加させると、酸化によってpH低下が起こる。それをpH 8.0まで上昇させると酸化速度が大きくなり、水酸化物の生成も多くなることを確かめているので、吉永らの考察は正しいのかも知れない。

### 3.3 吸着法

#### 3.3.1 水酸化鉄泥添加による効果

鉄塩が大きな共沈効果を示すことがわかったので、経済性を考慮して、岩手県旧松尾鉱山坑内水を炭酸カルシウム(粉末炭カル)で中和して得られた沈殿物泥を吸着剤として取りあげた。坑内水は硫化鉄鉱の酸化分解によって生じた硫酸鉄(II)硫酸酸性水である。鉄(II)イオンを鉄酸化バクテリアによって鉄(III)イオンに酸化させたのち、粉末炭カルで中和して生じた沈殿物を実験室に持ち帰り、風乾して供試した。化学組成をTable 2に示した。中和沈殿物は水分を除けば水酸化鉄が主成分で、少量の硫酸塩が含まれている。このため、水に懸濁させると酸性を示すので、液性を水酸化ナトリウムでpH 8.0に調整して、同一条件で吸着試験を行った結果をFig. 5に示す。吸着効果にはアルミニウムも関与していると思われるが、沈殿物の大部分は鉄分なので、添加量は沈殿物中の鉄に対する地熱水中のケイ素のモル比で計算し添加した。Fe/Si=0.2モル比の添加のとき、5 minで残存シリカ濃度は約160 mg/lまで減少し、大きな効果が得られた。吸着剤の添加量に応じてpHは低下し、Fe/Si=0.5モル比ではpH 8.30からpH 4.8まで低下した。pHと残存シリカ濃度の関係を調べたところ、pH 5位までは吸着量にほとんど差がないことがわかった。これはSiever<sup>13)</sup>がpHとシリカ溶解度の関係について、シリカ濃度120 mg/lを下限とする無定形シリカの不溶解領域(25℃)はpH 5~9で変わらないと述べていることに一致している。Table 2に示してあるように、水酸化鉄泥はヒ素を含有している。このヒ素は難溶性のヒ酸鉄(III)として混在しているものと思われ、本試験において酸溶解はみられなかった。

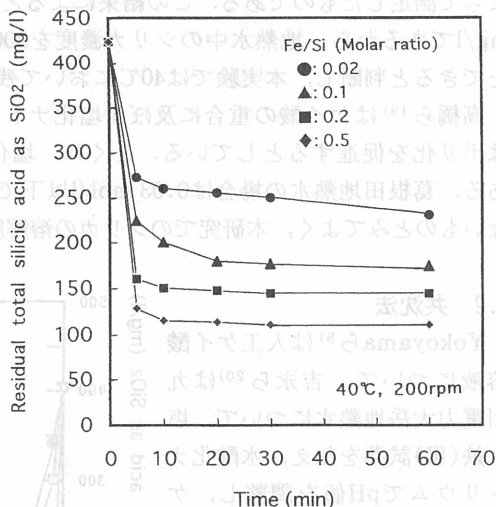


図5 地熱水中のシリカ濃度に及ぼす水酸化鉄沈殿泥の効果  
 Fig. 5 Effect of addition of the sludgy iron hydroxide on silicic acid concentration in geothermal water.  
 Fe/Si: Molar ratio of iron in adsorbent versus silicon in geothermal water.

表2 吸着剤の化学組成

Table 2 Chemical composition of the adsorbents

Adsorbent	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	As (%)	S (%)
Sludgy iron hydroxide	9.26	0.36	0.49	78.9	0.04	0.06
Allophane clay	4.09	23.8	36.9	26.2	—	—
Tuff-mudstone	2.29	10.8	66.1	5.48	—	1.14



### 3.3.2 粘土添加による効果

吸着剤として、豊富な資源と取扱い易さや低コストの見地から、岩手県北上市に広く分布するグリーンタフ層の浮石に着目した。この粘土は軽石風化物で、鉄分を比較的多く含むアロフェン系鉱物から成っている。また、鉄分の塩酸溶解性がよいことから、アルミノケイ酸構造に固溶していない鉄分が多いものと思われる。化学成分はTable 2に示したとおりである。吸着効果を、参考のために用いた二層構造をもつカオリンおよび立体構造をもつゼオライトとともにFig. 6に示す。Fig. 6から、添加量について比較すると、明らかに風乾アロフェン粘土がよい効果を示している。TG-DTA測定結果をふまえて、400℃で加熱処理した焼成アロフェン粘土はさらにより効果を示している。焼成アロフェン粘土の場合、残存シリカ濃度がわずか10 minで200 mg/lを割った。20 min後の吸着剤を濾過分離し、再び未処理地熱水に添加して、同条件で繰り返し吸着試験を行ったところ、20 minで第2回目は190 mg/l、第3回目は240 mg/lであった。第3回目の懸濁液を固液分離し、400℃で再加熱処理したところ、10 minで200 mg/lおよび20 minで180 mg/lとなったことから、吸着能の低下は再加熱処理することによって回復可能であることを示唆している。しかし、加熱処理は高コストにつながるので検討を要する事項でもある。

### 3.3.3 凝灰岩添加による効果

秋田県出羽丘陵地区に分布する海成凝灰岩にはケイ藻土や微量ではあるが硫化鉄が含有している。この硫化鉄が風化によって硫酸鉄(II)になり、また、並行して生成される硫酸アルミニウムのため、水に懸濁させると液性は酸性を示す。この凝灰岩の特性は吸着剤として有望であると判断し、本試験で取りあげたものである。化学成分はTable 2に、吸着効果はFig. 7に示した。添加量を増加するとpH値は低下し、Fe/Si=0.5モル比ではpH 5を示した。pH 5.0~8.0の範囲では吸着効果にほとんど差異がなかったことから、Fig. 7にはpH調整しない測定値を載せた。Fig. 7において、残存シリカ濃度がFe/Si=0.375モル比では15 minで約200 mg/l、また、0.5モル比では5 minで150 mg/lとなっている。この大きな効果は硫化鉄の酸化分解で生成した硫酸鉄が凝灰岩に担持され共沈剤として作用していること、また、凝灰岩はみかけの比重が約1で、みかけの体積

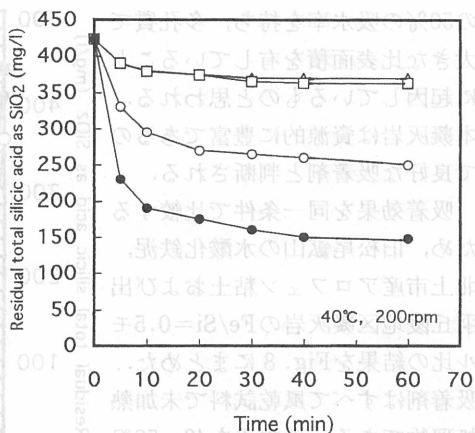


図6 地熱水中のシリカ濃度に及ぼす粘土の効果

Fig. 6 Effect of addition of clays on silicic acid concentration in geothermal water.  $\Delta$ : 100g/l kaolin,  $\square$ : 50g/l zeolite,  $\circ$ : 20g/l allophane,  $\bullet$ : 20g/l allophane (heated at 400°C).

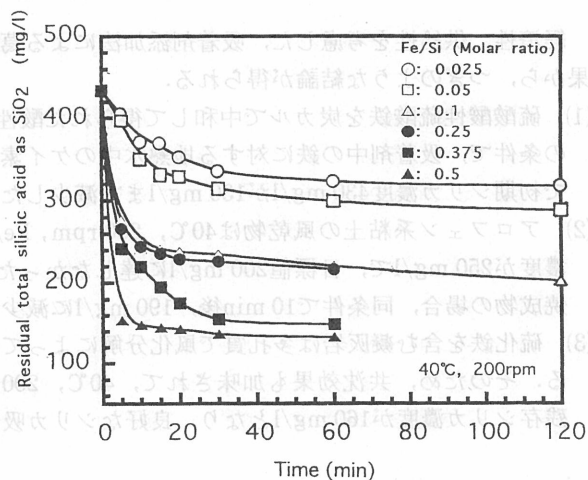


図7 地熱水中のシリカ濃度に及ぼす凝灰岩の効果

Fig. 7 Effect of addition of the tuff-mudstone on silicic acid concentration in geothermal water. Fe/Si: Molar ratio of iron in adsorbent versus silicon in geothermal water.

の50%の吸水率を持ち、多孔質で大きな比表面積を有していることに起因しているものと思われる。本凝灰岩は資源的に豊富であるので良好な吸着剤と判断される。

吸着効果を同一条件で比較するため、旧松尾鉱山の水酸化鉄泥、北上市産アロフェン粘土および出羽丘陵地区凝灰岩のFe/Si=0.5モル比の結果をFig. 8にまとめた。吸着剤はすべて風乾試料で未加熱処理物である。地熱水を40~50℃まで降温させた場合を想定すると水酸化鉄泥および凝灰岩が有望であることがわかる。

吸着剤添加法の短所は大容量の吸着槽およびシックナー装置を設置しなければならないことである。

しかも、水に分散した吸着剤の沈降速度が極めて遅いことにある。その処理対策として、つぎのような試験をした。内径2 cm、高さ15 cmの50 mlメスシリンダーに50 mlの懸濁液を注入し、室温で静置したところ、沈降が完了し清澄液になるのに20 h以上要した。この懸濁液50 mlにアニオン系ポリアクリルアミド高分子凝集剤0.01 mgを添加した場合、すべての懸濁液が10 min以内で沈降が完了し清澄になった。しかも、凝集剤の残存濃度は排水基準値0.01 mg/lを下回った。

#### 4. ま と め

経済性、供給性を考慮した、吸着剤添加法による葛根田地熱水中のシリカ分を除去する試験結果から、つぎのような結論が得られる。

- (1) 硫酸酸性硫酸鉄を炭カルで中和して得られた酸性水酸化鉄泥を用いた場合、40℃、200 rpmの条件で、吸着剤中の鉄に対する地熱水中のケイ素のモル比(Fe/Siモル比)0.5のとき、5 minで初期シリカ濃度430 mg/lが130 mg/lまで減少した。
- (2) アロフェン系粘土の風乾物は40℃、200 rpm、Fe/Si=0.5モル比で、60 minでも残存シリカ濃度が250 mg/lで、目標値200 mg/lに達しなかった。しかし、同粘土を400℃で加熱処理した焼成物の場合、同条件で10 min後、190 mg/lに減少した。
- (3) 硫化鉄を含む凝灰岩は多孔質で風化分解によって生成した硫酸鉄が担持された形になっている。そのため、共沈効果も加味されて、40℃、200 rpm、Fe/Si=0.5モル比のとき、5 minで残存シリカ濃度が160 mg/lとなり、良好なシリカ吸着除去剤として評価できる。

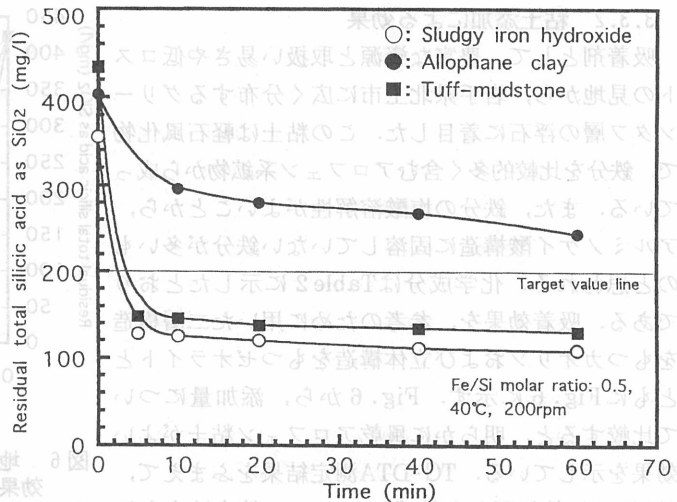


図8 地熱水中のシリカ濃度に及ぼす吸着剤の効果  
Fig. 8 Effect of addition of the adsorbents on silicic acid concentration in geothermal water.  
Fe/Si: Molar ratio of iron in adsorbent versus silicon in geothermal water.

#### 謝 辞

本研究を遂行するに当たり、ご支援を賜った本学森 邦夫教授に対し感謝の意を表します。また、ご協力いただいた本学高橋 諭技官、岩手大学学生ならびに日本重化学工業株式会社葛根田

事業所に対し深甚なる謝意を表します。

謝 辞  
文 献

- 1) 広渡和緒：地熱エネルギー，16, 263-287, 1991.
- 2) 柳谷茂夫，笠井加一郎，Brown, K., Giggenbach, W.：地熱，33, 1996.
- 3) 広渡和緒：地熱，25, 29-53, 1988.
- 4) 細井 学，今井秀喜：地熱誌，4, 127-142, 1982.
- 5) 吉永鉄太郎，河野賢太郎，柳ヶ瀬健次郎：地熱，24, 30-44, 1987.
- 6) 中沢 廣，佐藤敏人，斎藤徳美，清水健司，梅津芳生：資源と素材，110, 637-641, 1994.
- 7) 古川孝文，菅原幸光，上田 晃：平成7年度日本地熱学会講演要旨集，B1, 1995.
- 8) Yokoyama, T., Nakazato, T., Tarutani, T.：Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 850-853, 1980.
- 9) 西山英輔：地熱技術，5, 22-37, 1980.
- 10) 安藤 見，小保内 透，松田光史，古寺雅晴，長尾喜一：公開特許公報(A)，昭56-21696.
- 11) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析・第3版，p.198，化学同人，東京，1981.
- 12) Alexander, G.B.：J. Am. Chem. Soc., 76, 2094-2096, 1953.
- 13) Siever, R.：Am. Mineral., 42, 826, 1957.
- 14) Alexander, G.B., Heston, W.M., Iler, R.K.：J. Phys. Chem., 58, 453-455, 1950.
- 15) 後藤克己：日本化学雑誌，76, 1364-1367, 1955.
- 16) Marshall, W.l., Warakomoki: Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 915-924, 1980.
- 17) 日本化学会編：化学便覧，基礎編II・改訂2版，790p，丸善，東京，1975.
- 18) Iler, R.K.：The Chemistry of Silica, p.42, John Wiler & Sons, New York, 1979.
- 19) 高橋洋子，横山拓史，樽谷俊和：地熱，10, 225-235, 1988.
- 20) 吉永鉄太郎，松本龍彦，柳ヶ瀬健次郎：地熱，24, 57-68, 1987.

Abstract

Unzen Fugen-dake volcano in Shimabara Peninsula in central Kyushu erupted in Nov. 17, 1990 from Jigokutsu and Kujukushima craters after dormancy for about 200 years. Unzen Spa which is located 3.5 km southwest of the volcano is hydrothermally active area and fumarolic gases over 100°C are discharged. The gases from some fumaroles have been analyzed repeatedly since 1988 and the compositions changed drastically three months before the eruption. Volcanic gases from new magma ascending from magma reservoir to the summit crater affected the existing fumarolic gases. Chemical composition of volcanic gas is a good indicator for volcanic activity and it is very important for prediction of volcanic events to accumulate gas data steadily.

Key words: Unzen Spa, fumarolic gases, Unzen Fugen-dake, volcanic eruption

キーワード：雲仙温泉，噴出ガス，吸着剤，シリカ，火山噴火

参考文献

1990年11月17日、九州中部の雲仙半島の中央部に位置する九州の中心部に位置する雲仙温泉の大噴火は、約200年ぶりに噴出した。雲仙温泉は、火山の西南西3.5kmに位置する水熱的に活発な地域であり、100°C以上の火山性ガスが噴出している。1988年以降、一部の噴出ガスが繰り返し分析され、噴火の3ヶ月前に組成が急激に変化した。噴火前の噴出ガスは、新マグマの上昇による噴火口の噴出ガスに影響を受けた。火山性ガスの組成は、火山活動の指標であり、火山活動の予測のためにガスデータを定期的に蓄積することは非常に重要である。

〒113 東京都荒川区西日暮里 1-1-1 東京大学工学部火山噴火観測所  
 (present address: Kusatsu-Shirane Volcano Observatory, Tokyo Inst. Tech.)