

地熱水を用いたメソポーラスシリカの直接合成と性能評価

AMITANI, Naoki / 網谷, 直樹

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025283>

地熱水を用いたメソポーラスシリカの 直接合成と性能評価

DIRECT SYNTHESIS OF MESOPOROUS SILICA USING SILICA IN GEOTHERMAL WATER AND THE EVALUATION OF FUNDAMENTAL PERFORMANCE

網谷 直樹

Naoki AMITANI

指導教員 渡邊雄二郎

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Mesoporous silica was synthesized using the geothermal water from the Onuma geothermal power plant in Akita Prefecture, Japan. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was reacted with geothermal water at a temperature of 90°C, with a total silicic acid concentration of 475 ppm (SiO_2) at pH 7, pH 8, pH 9, and pH 10 for 30 min. The total silicic acid concentration in the solution after formation of mesoporous silica at pH 9 was reduced to under 300 ppm. By calcining of the product at 550°C, mesoporous silica with pore sizes of about 2.8 nm and a specific surface area of 919 m^2/g was formed. The monosilicic acid in geothermal water plays an important role in the formation of mesoporous silica.

Key Words : Geothermal water, Mesoporous silica, pH, Monosilicic acid

1. 緒言

近年、地球温暖化が問題視されている中で二酸化炭素を排出しない安定的な自然エネルギーの供給源として地熱発電が注目されている。しかし、地熱水を運搬する配管やボイラーなどに重合したシリカが析出し(シリカスケール)、目詰まりや発電効率の低下を引き起こす。その対策として凝集剤を添加し、地熱水中からシリカを除去する方法が検討されている。特に陽イオン性界面活性剤を用いた方法は金属を含まない高純度のシリカを回収し資源化することができる^[1]。この資源化方法の一つとして地熱水中のシリカと臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)を用いてメソポーラスシリカを合成する方法がある。メソポーラスシリカは規則的に配列された 2～50 nm の均一なメソ細孔を持つ多孔質体で触媒や吸着剤として期待されている。先行研究では、シリカスケールから水熱処理によりメソポーラスシリカを合成する方法が報告されている^[2]。しかし地熱水中の希薄なシリカから直接合成した例はない。もし地熱水中からメソポーラスシリカを直接合成できれば、シリカスケールの生成を抑制すると共に、メソポーラスシリカとして資源化が期待できる。本研究では秋田県大沼地熱発電所の地熱水を用いたメソポーラスシリカの合成条件の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 pH 依存性

大沼地熱発電所の地熱水 20 L (SiO_2 : 475 ppm, Na: 406 ppm, Ca: 15.5 ppm) に CTAB を 1.75 g ($\text{CTAB}/(\text{SiO}_2 + \text{CTAB}) = 0.033$) 加え、3 M H_2SO_4 水溶液または 3 M NaOH 水溶液を滴下することにより pH7～11 に調整し 90°C で 30 分間攪拌した。その後、上澄み溶液約 19 L を取り除き、蒸留水で洗浄しながらろ過により固液分離し、得られた固相を真空凍結乾燥させた。上記の大沼地熱発電所の実験は現地で実施し、保温は地熱水の自熱で行った。pH7～10 の条件で得られた生成物は N_2 雰囲気で 550°C まで 2°C/min. で昇温し、その後空気雰囲気で 1 時間焼成した。得られた生成物は粉末 X 線回折装置(XRD)、窒素吸着測定装置、透過型電子顕微鏡(TEM)及びエネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)により評価した。また、上澄み溶液はシリンジフィルターで固液分離後、液相中の SiO_2 濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)により定量した。1.0 L の大沼地熱発電所の地熱水においても同様の実験を pH7～9 で行った。さらに、ポリケイ酸をモノケイ酸に分解するために、pH11 に調整し、CTAB 添加後、pH7～9 に調整した地熱水においても同様の実験を行った。CTAB 添加前に関して、分解前後の地熱水中のモノケイ酸をモリブデンイエロー法により定量した。上記の実験は研究室内で実施し、採水から 5 日以上経過した地熱水を使用した。

3. 結果および考察

Fig.1 に大沼地熱発電所の地熱水から pH7~10 で合成した焼成後の生成物の XRD パターンを示す。pH7~10 では M41S に起因する(100)面の回折線が確認され、 d_{100} 値はそれぞれ 5 nm 付近を示した。pH7 での合成で地熱水中の SiO_2 が最も低下し(59%)、シリカスケールが形成しない SiO_2 濃度(400 ppm, 90℃)以下まで減少させることができた。この結果は、pH の上昇に伴いシリカの溶解度が高くなり中性付近が最も反応しやすいことを示している。なお、各 pH における CTAB 添加前のモノケイ酸濃度は地熱水中の SiO_2 濃度とほぼ同じ値を示し、モノケイ酸と CTAB が反応したと考えられる。

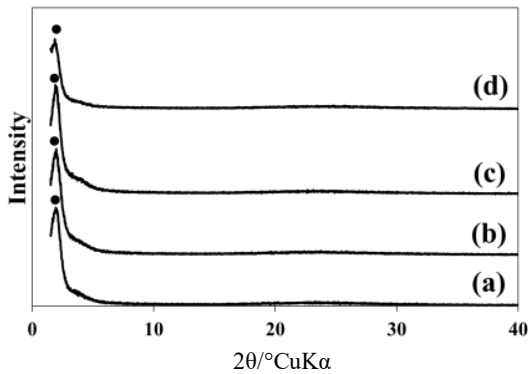


Fig.1 XRD patterns of products obtained by hydrothermal treatments using Onuma geothermal water after calcining (550°C, 1 h) ((a) pH7, (b) pH8, (c) pH9, (d) pH10).
● : M41S.

Table 1 に焼成後の生成物の比表面積および平均細孔径を示す。比表面積は pH9 が最も高く文献値(1000 $\text{m}^2/\text{g}^{[2]}$)に近い 919 m^2/g を示し、平均細孔径は各 pH とともに 2.8 nm 付近を示した。また、平均細孔径の値と d_{100} 値から厚さ約 2 nm のシリカの壁を有することが示唆された。

Table 1 Surface areas and pore diameters for products obtained by hydrothermal treatments using Onuma geothermal water after calcining (550°C, 1 h).

pH	Surface area (m^2/g)	Pore diameter (nm)
7	834	2.84
8	814	2.79
9	919	2.84
10	551	2.64

Fig.2 に焼成後の生成物の TEM 像を示す。細孔径が約 3 nm のメソポーラス構造が観察され、Table 1 の結果と一致した。なお、EDX 分析結果は pH7~9 において SiO_2 含有率 90%以上を示し、 SiO_2 を主成分とすることが確認された。

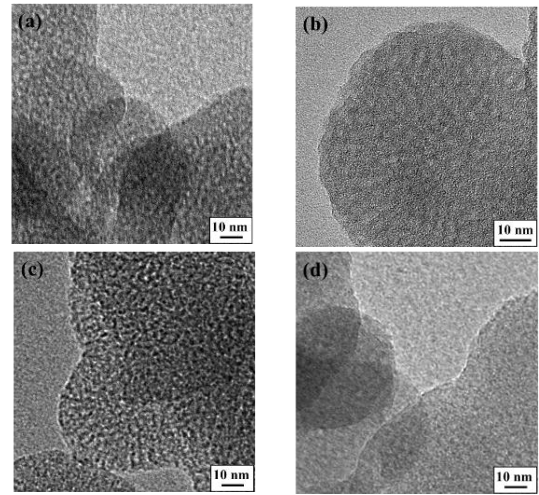


Fig.2 TEM images of products obtained by hydrothermal treatments using Onuma geothermal water after calcining (550°C, 1 h) ((a) pH7, (b) pH8, (c) pH9, (d) pH10).

Fig.3 に 5 日以上経過した地熱水を分解後、pH7~9 で合成した生成物の XRD パターンを示す。分解後では M41S に起因する(100)面の回折線が確認され、分解前では確認されなかった。モノケイ酸濃度は、分解後は 399 ppm、分解前は 224 ppm であった。これらの結果から、M41S の構造形成はモノケイ酸との反応により起こることが示唆され、現地のモノケイ酸濃度を多く含む地熱水を用いることの重要性が明らかになった。

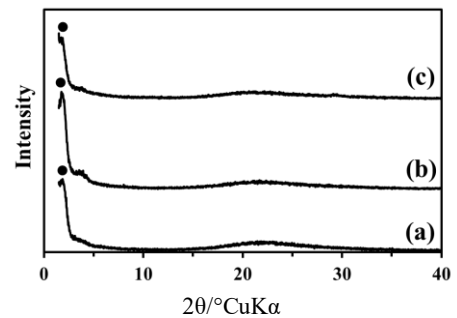


Fig.3 XRD patterns of products obtained by hydrothermal treatments using Onuma geothermal water (more than 5 days old) after decomposition ((a) pH7, (b) pH8, (c) pH9).
● : M41S.

4. 結言

本研究により、大沼地熱発電所の地熱水(90℃)では pH7,8,9,10 で M41S を合成できることが明らかになった。また、M41S の構造形成はモノケイ酸との反応により起こることが示唆された。本方法はシリカスケールの生成を抑制すると共に、M41S としての資源化が期待できる。

5. 参考文献

- [1] K. Kato, A. Ueda, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **17**, 436-443 (2010)
- [2] 松縄愛、2019 年度法政大学生命科学部卒業論文