

～ 超臨界水中への鉱物融解可能性の基礎検討 ～

“Supercritical hot spring” artificial spring source using supercritical water fluids

学 堀内 愛 (山梨大学) 正 近藤 英一 (山梨大学)

Eiichi KONDOH, University of Yamanashi, takeda-4, kofu, 400-8511, Yamanashi

Ai HORIUCHI, University of Yamanashi, takeda-4, kofu, 400-8511, Yamanashi

1. 背景と目的

温泉には、怪我病気治癒、心身疲労回復などの効能があり、また禊や集団交流など昔からの入浴習慣にもなじむもので、大変に親しまれているものである。近年はレジャーとしても広く普及しており、国内の温泉の数は3000を超え、平均すると各自治体に1つはある勘定になる。山梨県も温泉王国といえ、各町村に公営の温泉施設があるのが普通であり、さらに石和、湯村など昔から著名な温泉から、西山、奈良田などの“秘湯”まで数多い。最近、温泉の湯質が問題となっている。悪質な例では、単なる水道水を沸かした湯を“温泉”と称して長年営業していたものもある。地下深くから冷泉を汲み上げ、ポイラーで沸かし一日中循環する“温泉”もよく見られるものであり、“掛け流しの湯”でも湯量や温度の調節のため水道水などで割ることも多いと聞く。温泉は本来地下から湧き出た直上に湯船があることが望ましく、たとえ源泉の湯を100%用いているにしても、樋やパイプで引いてくる間に、酸化・変質やミネラル分の消失を来たしてしまうそうである。

温泉水の起源は地下深部で岩漿に作用した高压熱水である。地下深部では水は高温高压の超臨界ないし亜臨界状態にある。本研究は超(亜)臨界熱水を利用し、人工的に“温泉”を作る研究で、鉱物成分を含有する熱水を連続供給する実験システムの実現可能性の検証を主眼とする。最終的には含鉱物熱水を湯船に直接填入する超臨界“源泉”を実現することが目的である。

超臨界ないし亜臨界状態の熱水と鉱物との相互作用については、鉱床生成の観点からイオン平衡について研究がなされている。また熱水中での各種鉱物の溶解および合成についての基礎的な研究もなされている。本研究はこれらの基礎的なデータ収集を行うものではなく、鉱物成分を含有する熱水を連続供給する実験システムの実現可能性の検討を主眼としている。今回は、超臨界温泉を実現するための基礎検討として、いくつかの鉱物の処理水の成分分析結果について調べたので報告する。

2. 超臨界流体とは

物質は臨界温度と臨界圧力を越えた温度圧力で超臨界状態となる。図1の状態図では、斜線部の領域がこれにあたる。超臨界流体は高密度の流体であり、流体的な性質と気体的な性質をあわせもち、これ以上圧力をあげても液化することはない。また、液体並みの溶解力をもっていると考えられ、さらに密度が大きいほど、より物質を溶かすことができる。さらに高拡散性、低粘度性、表面張力ゼロという性質をもっている。特に超臨界水には、1) 誘電率が2~30程度と高く溶媒能が大である、2) イオン積 $[H^+][OH^-]$ が大きい電解質溶媒であり、酸触媒効果による反応促進効果がある、という特徴を有している[1]。表1.1に主な物質の臨

界点を示す。

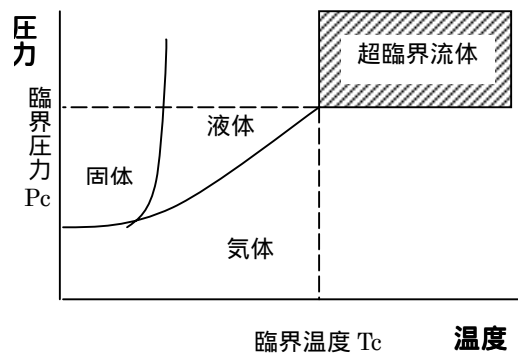


図1 物質の温度 - 圧力線図

表1 臨界定数

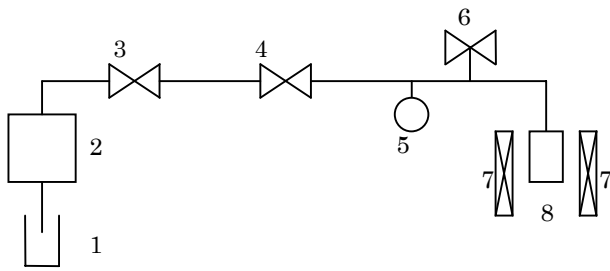
気体	Tc[]	Pc[MPa]	c[g·m ⁻³]
CO ₂	31	7.38	0.47
H ₂ O	374	22.06	0.32

3. 実験

図2に実験装置を示す。ステンレス製の耐圧セル5に鉱物の欠片および水を封入したのち、高压送液ポンプ2とヒーター7で所定の温度および圧力まで昇温昇圧を行い、水を超臨界状態にした。一定時間経過した後冷却した。水の圧力は圧力調節バルブ6で制御した。実験の条件は、圧力22~25MPa、温度380~400、超臨界状態を保った時間30分である。

鉱物には、ブラックトルマリン(電気石)と水晶を顆粒状に砕いたものあるいはメノウ乳鉢で粉状にしたものを用いた。トルマリンはホウ素を主要元素とするケイ酸塩化合物で、Ca, Mg, Al, Na, Feなどを含んでいる[2]。水晶を処理するには、実際の含ナトリウム水系温泉を模すため、NaClを約5重量%添加した。

処理水は、常温に冷却した後、誘導結合型プラズマ(ICP)発光分析装置で定性分析を行った。なお、ICP発光分析は単元素を分析するものでイオン種は分析できないが、今回の実験では鉱物の溶出を定性的に調べれば十分であると考えた。また比較のために、山梨県内ないし近県の実際の温泉から採取した水のICP分析を行った。採取は無加温・掛け流しの湯で浴槽に流入する直前に行った。



1	ビーカー	5	圧力計
2	送液ポンプ	6	バルブ
3	バルブ	7	ヒーター
4	バルブ	8	セル

図2 装置概略図

3. 実験結果と考察

トルマリンを溶解した実験後のセル内部は茶色に変色していたが溶液は無色透明であった。トルマリンの場合には試料の状態に顕著な変化は認められなかったが、水晶の場合には明らかな溶解が認められ、再析出・沈殿を確認した。

表2にトルマリン処理水のICP発光分析結果を示す。今回は定量分析は行っていないので、発光強度から装置が自動出力する含有量を相対的に比較して示しており、x印の多いほうが含有量が多いことを意味する。この表に示すとおり、Mg, Fe, Li, Al, B, Siなどの元素を有意に検出しており、またトルマリンを固体（顆粒状）ではなく粉状にしたほうが溶解性が向上していることを認めた。表面積が増える分接触面積が増加するので当然の結果であるが、同時にこれらの元素がトルマリン起源であることを示している。

表中の元素はすべてトルマリン中に含まれているものであるが、表中Feは容器壁起源である可能もある。なお同じく容器壁起源となりうるNiやCrについては十分な信頼性を有した検出信号を確認していない。仮に溶出したとしても、実用化に際しては、容器内壁をライニングすれば防止できるので、特に問題とは考えていない。

表2 トルマリン処理水 ICP 分析結果

元素	トルマリン固体	トルマリン粉末
Mg	trace	xx
Fe	xx	xx
B	x	xx
Al	xx	xx
Si	xx	xxx

同様に水晶処理水を分析した結果を表3に示す。水晶は周知のごとくSiO₂(シリカ)の結晶であるが、水晶処理水にはSiの含有を認めた。表中のx字を用いた表記では表現できなかったが、固体（顆粒状）と粉体とでは、粉体の場合のほうが溶解量が大きかった。沈殿体は白色で、シリカ

成分が再析出したものであると考えている。NaClを同時に添加したものの場合には沈殿物は茶色であり、もう少し複雑な反応があったものと考えている。

表3 水晶分析結果

元素	固体	粉	粉末 + NaCl
Si	xx	xx	xx
Na	none	none	x

最後にトルマリン水の処理結果と、温泉水のICP分析結果を比較して表4に示す。今回分析した温泉水はアルカリイオンを多く含有するもの(A, B), 炭酸系イオンを多く含有するもの(C, D), イオウ系イオンを多く含有するもの(E, F, 入浴剤, 湯の花)などがあるが、いずれも定性的にはICP分析結果にはその泉質が現れており、今回の簡単な分析でも泉質を概略議論するに十分であることがわかる。トルマリン処理水はこれらの天然温泉には含まれない成分を多く含有していることがわかる。

表4 トルマリン処理水と実際の温泉の分析結果の比較

	C	S	Ca	Mg	Na	K	Si	B	Al	Fe
トルマリン水処理				XX			XXX	XX	XX	XX
温泉A			XX	X	XX	X				
温泉B			XX	X	XX					
温泉C	XX		X		X		X			
温泉D	XX		X							
温泉E	X	XX	X							
温泉F	X	XX	X	X			X			
入浴剤 草津の湯	XX	XX	X		X					
草津温泉 湯の花	XX	XX	X	X						

4. まとめ

今回の研究では、超臨界水を有用鉱物に作用させることにより、付加価値の高い「人工源泉」をつくるという発想に基づき、装置の作成および実験・評価方法を検討した。処理水中の溶存元素と鉱物の含有元素は一致しており、さらに溶解量が鉱物の加工状態（顆粒状、粉状）に依存することから、超臨界水の処理によって実際に鉱物の溶解が起こることを確認した。また天然温泉と比較することで、分析の妥当性も確認した。トルマリン処理水中に含まれる元素は、日本の温泉の典型である単純泉や塩類系（炭酸土類系、硫酸塩系）とは異なる特殊成分系の温泉に近いもので、本法の商業的有用性を示すものと期待している。今後は処理能力・溶解能力の向上も検討したい。

文献

- [1] 佐古猛他, 「超臨界流体」アグネ承風社
- [2] <http://www.istone.org/>