

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：12614

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02453

研究課題名（和文）地熱水中で形成したスケールの構造解析とそれに基づく材料のスケール性評価手法の確立

研究課題名（英文）Microstructural analysis of scale formed in the geothermal water and development of evaluation method for scaling property of materials

研究代表者

盛田 元彰（Morita, Motoaki）

東京海洋大学・学術研究院・准教授

研究者番号：30636626

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,600,000円

研究成果の概要（和文）：温泉や地熱発電所では、地下からの水を利用し浴用施設や発電に利用している。地下の水は地下の鉱物成分を溶かし込んでいるが、地上に取り出した際にその鉱物成分が溶けきれなくなり、湯の花（スケール、湯垢）として配管に詰まるため、安定操業を阻害する。本研究では、湯の花が付着した配管をサンプリングし、材料に初めに形成される湯の花の物質を明確にした。また、その形成された湯の花の物質と同様の特性を有する物質を実験室環境で模擬する技術を開発した。開発した温泉・地熱の湯の花模擬手法を用いて、新しい材料や他の抑制手法の開発速度を早めることが可能となった。開発手法は、地熱発電所の実際の運用に転用がなされていくだろう。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本では、地下の温水を利用した多くの事業があるが、これまで湯の花については詳細な解析がなされてこなかった。本研究では、温泉輸送配管上に最も初期に形成する湯の花に着目し、それを明らかにした初めての研究である。対象とするべき湯の花を明確にすることは、研究開発の効率化につながる。また、従来の手法ではラボ環境でフィールド環境と同じ特性を有する湯の花を模擬することは難しく、たとえ開発した湯の花抑制手法が効果があったとしても、実地環境では効果を発揮しないということが多く、ラボ環境での試験の精度が悪かった。開発した手法では、それが解決されるため、研究開発の速度を革新的に早めることができる。

研究成果の概要（英文）：Hot spring systems and geothermal power plants use water from underground for bath facilities and power generation. Since the underground water dissolves mineral components, the mineral components are precipitated as mineral phase when the water is extracted above ground. In the result, the scale (fouling) clogs pipes. In this study, piping with scale was sampled to clarify the substances of the scale that are initially formed on the material. We also developed a technique to imitate in a laboratory environment a material that has the same characteristics as the material of scale that was formed. The developed method for simulating scales in hot spring and geothermal environment has made it possible to speed up the development of new materials and other suppression methods. The developed methods will be transferred to the actual operation of geothermal power plants.

研究分野：構造・機能材料

キーワード：スケール抑制材料 スケール マグネシウムシリケート水和物(M-S-H) 層状ケイ酸塩鉱物 地熱シリカ 炭酸カルシウム 層状ケイ酸塩鉱物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

世界的にCO₂, NO_x, SO_xの排出削減が求められている中、地熱発電はクリーンエネルギーかつ24時間発電可能であるベース電源としてその発電量拡大が期待されている。地熱発電の安定操業を阻害する一番の要因は流路閉塞や熱交換低下の要因となるスケール(要素部品に付着した鉱物の堆積物)の形成である。スケールの組織は季節・地域など自然環境で大きく変化するため、その形成を抑制する材料の開発は不可能と言われてきた。2018年度までに行った3つの温泉地域のスケールを6年間組織解析した結果に基づき(図1)、「場所・条件に依らずスケールとして最初に材料に付着する鉱物相はシリカ・シリケートである。」という仮説を立てた。本仮説が炭酸カルシウムスケール形成を主とする地熱熱水・温泉水で適用可能であるかを確認する必要がある。

スケールの基本層構造

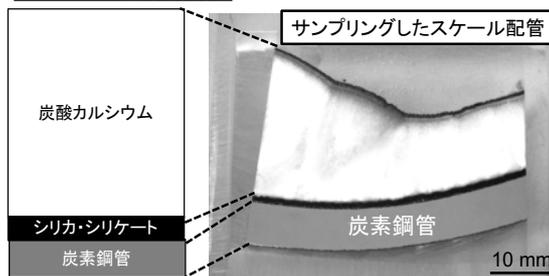


図1 提案しているスケールの基本層構造と実際の配管断面写真¹⁾

また、スケール対策法として薬注法は確実な効果があるが²⁾、地域分散型電源として利用されるバイナリー発電方式の地熱発電では発電規模に対しその費用が高く²⁾、化学処理することによる環境汚染も懸念されている。環境汚染や熱利用後の浴用利用に配慮した新たなスケール対策法としてスケール抑制材料があるが、そのような材料は開発できていない。材料の研究開発が大きく進まない要因は材料のスケール形成難易をラボ環境で評価する手法が確立されていない点にある。フィールド環境のスケールをラボ環境で模擬材料のスケール形成抑制効果を評価できる手法の確立とその結果を踏まえた材料設計が急務である。

上述のようにスケールの構造を明らかにし、それをラボ環境で模擬することで、スケール形成を抑制する材料の研究開発を進展させることが必要とされている。

2. 研究の目的

「スケール形成過程において輸送配管等の要素部品の最表面に形成される鉱物相がシリカ・シリケートである。」という仮説を立てた。本研究では、フィールド環境で形成されたスケールの層構造と化学結合状態を明確にする。ラボ環境でその初期析出スケールを模擬する装置を製作する。さらにその装置を用いて材料のスケール形成難易を評価する手法を確立する。

3. 研究の方法

(1) スケールの層構造の解析

炭酸カルシウムが主に析出するとされている温泉地域で配管スケールのサンプリングを行った。実際に調査した温泉地域は、岐阜県高山市奥飛騨温泉、静岡県熱海市熱川温泉、北海道函館市湯の川温泉、長崎県島原市島原温泉を調べた。配管表面とスケールの界面を観察するべく、スケールが剥離しないよう樹脂埋めした後、切断した(図2)。そして鏡面状に研磨し、表面の酸化が進まないようすぐに走査型電子顕微鏡で観察し、層形態を明らかにする。続けて、SEM EDSを用いて、それぞれの層の主成分を同定する。また、地熱熱水の化学成分を分析し、熱力学的解析から、同定した析出スケールの妥当性を評価した。

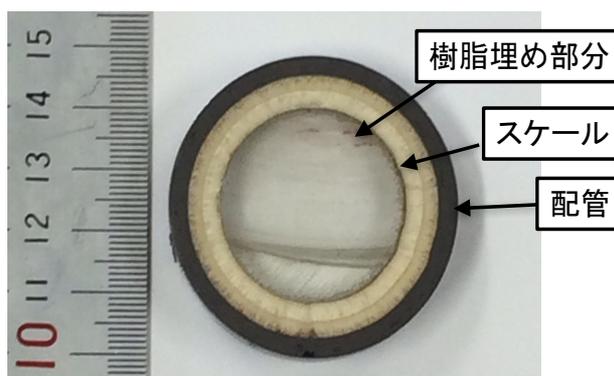


図2 試料加工の例

(2) 模擬手法の確立

現地スケールを模擬できる装置を製作し(図3)、以下の物理因子を制御することで、現地スケールに近いスケールを生成させられる条件を明確にした。

- ・ゲージ圧力：0.3MPa 以下
- ・内容積：4L
- ・温度：室温～100°C、・pH：7～9

- ・溶存酸素量(真空脱気),
 - ・溶存ガス:大気・CO₂ガス・不活性ガス(N₂)
- 本研究では、後述するようにフィールド試験において、初期スケール層として形成されたシリカ・シリケートがマグネシウムシリケートだけであったことから、マグネシウムシリケートが析出するように合成した。

使用した溶液はケイ酸ナトリウム水溶液と塩化マグネシウム水溶液である。

溶液投入方法としては、

混合方法①:薬品投入口1を利用し、空気に晒されないようにバルブ2つを適宜利用し、目的の条件で2種の溶液をオートクレーブ内で混合する方法

混合方法②:1種の溶液をオートクレーブ内で処理し、点滴のようにもう1種の溶液を添加することにより徐々に合成する方法の2種類で行った。

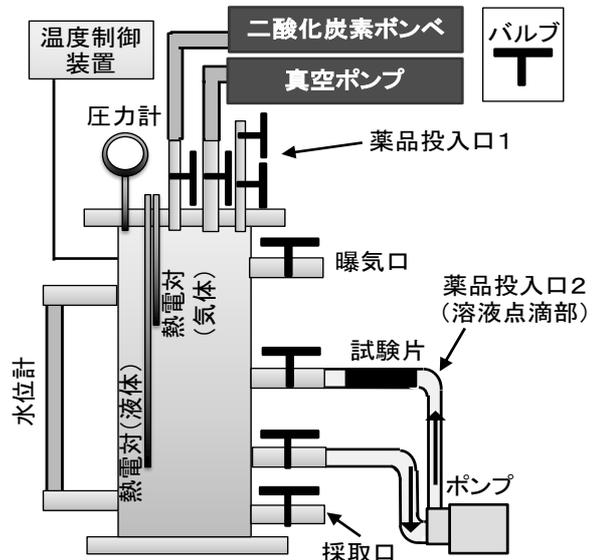


図3 設計した圧力容器

4. 研究成果

(1) スケールの層構造の解析³⁾

奥飛騨温泉、熱川温泉、湯の川温泉は、炭酸カルシウムスケールが主として報告されている温泉地域である。これらの温泉地域において配管スケールをサンプリングし、配管スケールの断面組織を解析した。

奥飛騨温泉

使用されていた配管は炭素鋼管であった。内壁近傍の配管スケールの COMPO 像と元素マッピングを示す(図4)。炭酸カルシウムが主なスケールであったが、それよりも先に、硫化鉄とマグネシウムシリケートが初期層として形成されていた。また、それらの硫化鉄とマグネシウムシリケートは腐食生成物上に形成されていた。

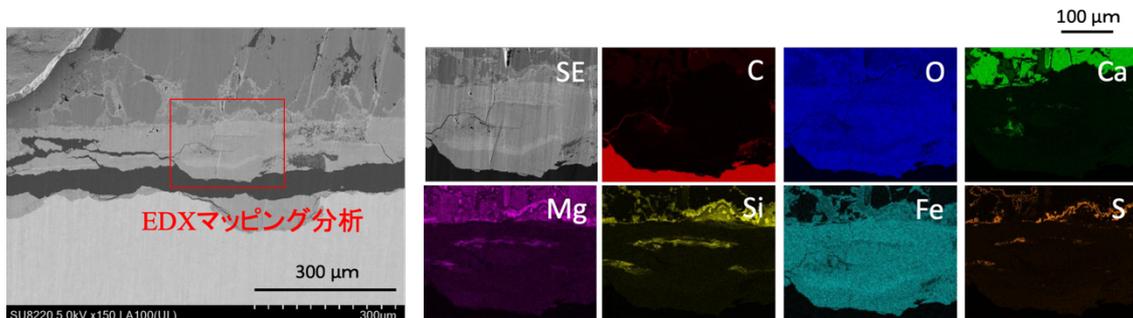


図4 奥飛騨温泉の炭素鋼管内壁近傍の COMPO 像と元素マッピング

熱川温泉

使用されていた配管は亜鉛めっき鋼管であり、図5で配管は下側である。初期層はマグネシウムシリケートであり、亜鉛めっきの酸化物上にマグネシウムシリケート層が形成されていた。また、マグネシウムシリケートは腐食生成物上に形成されていた。

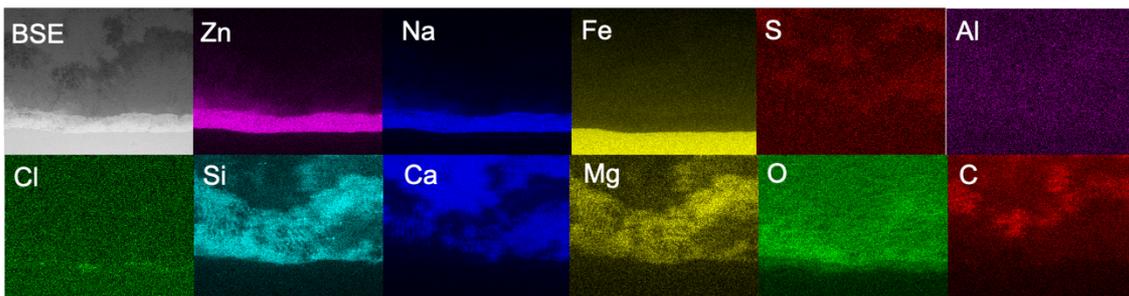


図5 熱川温泉の亜鉛めっき鋼管内壁近傍の COMPO 像と元素マッピング⁴⁾

湯の川温泉

湯の川温泉において使用されているのは塩ビ管であった。初期に形成された相は鉄の酸化物・水酸化物であり、鉄の酸化物・水酸化物上に炭酸カルシウムが成長していた。マグネシウムシリケートは形成されていなかった。化学平衡論に基づいた熱力学解析を行った結果、マグネシウムシリケートは未飽和状態であった。したがって、溶液中でマグネシウムシリケートの粒子が形成されなかったため初期のスケールとして析出しなかったと考えられる。一方、炭酸カルシウムは直接材料表面に付着することはなく、腐食生成物上に生成していた。

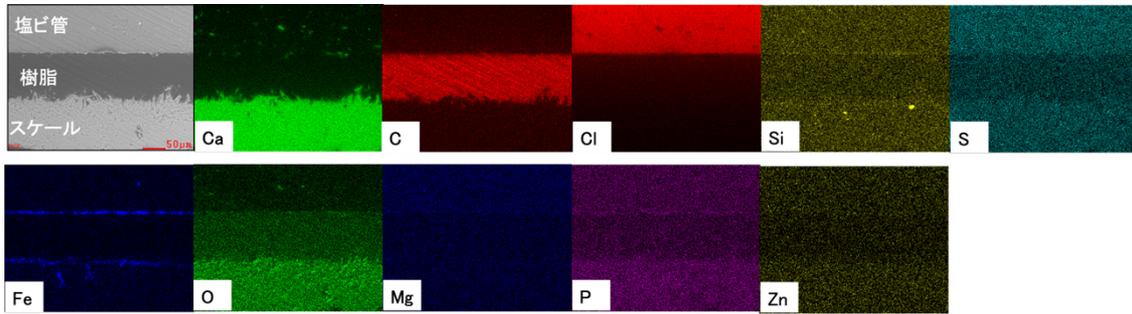


図6 湯の川温泉の塩ビ管内壁近傍のCOMPO像と元素マッピング⁴⁾

島原温泉

使用されていた配管は塩ビ管であった。図5で配管は上側であり、スケールは下側であり、配管とスケールが直接付着している場所は見られず分離していた。初期層はマグネシウムシリケートであり、亜鉛めっきの酸化物上にマグネシウムシリケート層が形成されていた。腐食生成物上にマグネシウムシリケートが形成されるといえる。

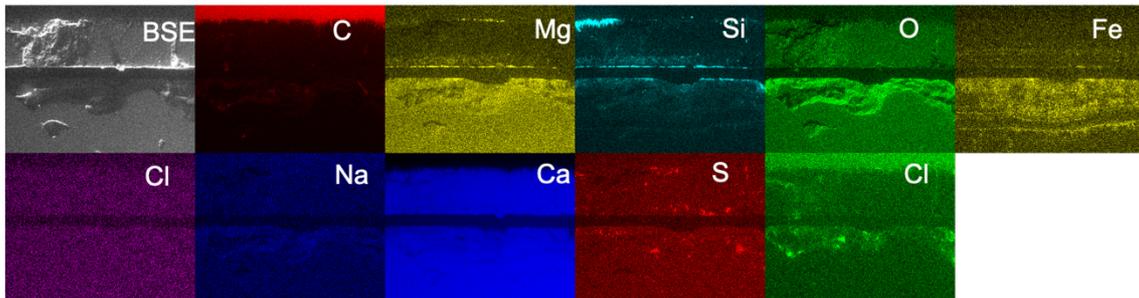
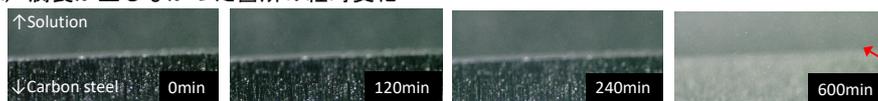


図7 島原温泉の塩ビ管内壁近傍のCOMPO像と元素マッピング⁴⁾

熱力学解析の結果、マグネシウムシリケートが析出していた温泉地域ではマグネシウムシリケートが過飽和状態にある温泉水であった。炭酸カルシウムとマグネシウムシリケートが過飽和状態にある場合、マグネシウムシリケートの形成が優先された。また、鋼材あるいは塩ビ配管の最表面には金属酸化物・水酸化物が形成されており、その上に種々スケールが形成されていた。このことからマグネシウムシリケートが腐食生成物上に形成容易ではないかと考え、経時変化を観察した結果(図8)、腐食生成物が形成された部分のみスケールが形成した。このことから、金属酸化物・水酸化物がスケールの形成に影響していると考えられる。マグネシウムシリケートの解析を進め、含水層状ケイ酸塩鉱物(粘土鉱物)であることがわかった⁶⁾。今後さらなる解析を行い、より正確な構造を明らかにする必要がある。

(a) 腐食が生じなかった箇所の経時変化



(b) 腐食が生じた箇所の経時変化

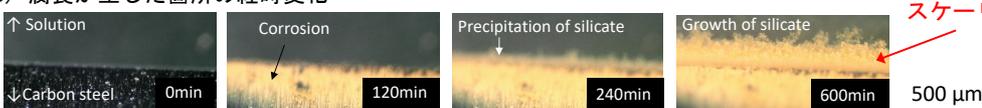


図8 炭素鋼管配管内壁近傍のCOMPO像と元素マッピング⁵⁾

(2) 模擬手法の確立⁷⁾

合成手法①では黄土色のスケールが合成されたが、合成手法②では白色のスケールが合成された。実際の現地スケールの色が黄土色であったことから、合成手法①を採用した。また、CO₂ガスとスケーリング性溶液を同時に封入し合成したスケール(図9, 10中の(a)-(c))と、N₂ガスとスケーリング性溶液を同時に封入し合成したスケール(図9, 10中の(d)-(f))、大気雰囲気中でスケーリング性溶液を封入し合成したスケール(図9, 10中の(g))、実際のフィールド環境で付着したスケール(図9, 10中の(h))を解析した。その結果、CO₂ガスとスケーリング性溶液を同時に封入し合成したスケールは現地スケールの色やIRスペクトルを再現できていることが分かった(図9, 図10)。



図9 各種条件で合成したスケーリング性溶液を通じた配管表面写真⁷⁾

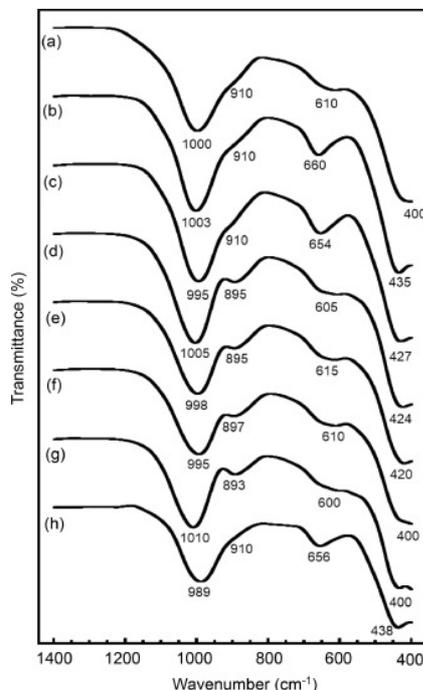


図10 各種条件で合成したスケーリング性溶液から析出したスケールのFT-IRスペクトル⁷⁾

図9と図10の図中の(a)-(h)の条件は以下である。

(a)-(c) : CO₂環境下での合成したスケール、(d)-(f) : N₂環境下での合成

(g) : 大気雰囲気中での合成、(h) : 実際のフィールド環境で付着したスケール

<引用文献>

- 1) M. Morita and O. Umezawa: *Mater. Trans.*, **57**(2016), 1652.
- 2) JOGMEC: 「小規模地熱発電プラント設計ガイドライン」
- 3) 盛田元彰, 大村優紀美, 北澤実雄, 元田慎一: 日本地熱学会令和2年学術講演大会
- 4) 盛田元彰, 寺田隼人, 大村優紀美, 北澤実雄, 元田慎一: 投稿中
- 5) 小山壮太, 稲葉慎英, 盛田元彰, 元田慎一, *鉄と鋼*, **107**(2021), 814.
- 6) M. Morita and S. Motoda: *Proc. World Geothermal Congress 2021+1*.
- 7) M. Morita, A. Yamaguchi, S. Koyama, S. Motoda: *Geothermics*, **96**(2021), 102203.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 Koyama Sota, Inaba Norifusa, Morita Motoaki, Motoda Shinichi | 4. 巻 107 |
| 2. 論文標題 Preferential Site for Scaling on Carbon Steel with Corrosion Products | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Tetsu-to-Hagane | 6. 最初と最後の頁 814 ~ 824 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2021-035 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 Motoaki Morita, Shinichi Motoda | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Initial Scaling on Metal Surfaces at Binary Geothermal Plant of Obama Hot Spring in Japan | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Proceedings World Geothermal Congress 2020+1 | 6. 最初と最後の頁 - |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Morita Motoaki, Yamaguchi Ayumu, Koyama Sota, Motoda Shinichi | 4. 巻 96 |
| 2. 論文標題 Method for imitating magnesium silicate scale formed at the geothermal power plant in Obama Hot Spring, Japan | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Geothermics | 6. 最初と最後の頁 102203 ~ 102203 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.geothermics.2021.102203 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 ブアンサトミ, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 酸性-中性域で生成するマグネシウムシリケートの組織に及ぼすpHとMg/Si比の影響 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2021年 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小山壮太, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 鋼上へのマグネシウムシリケートの析出に関する電気化学的制御 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2021年 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名 高谷哲平, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 スケーリング試験の簡易リモート化 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2021年 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 井原颯太, 盛田元彰, 橋高勇, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 中性亜臨界水中におけるステンレス鋼の腐食に及ぼす加工ひずみの影響 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2021年 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Motoaki Morita, Shinichi Motoda |
| 2. 発表標題 Initial Scaling on Metal Surfaces at Binary Geothermal Plant of Obama Hot Spring in Japan |
| 3. 学会等名 World Geothermal Congress 2020+1 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 小山壮太, 稲葉慎英, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 含水マグネシウムシリケートと鉄系酸化物間の相互作用 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2020年 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 ブアンサトミ, 盛田元彰, 橋高勇, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 低温・中性 pH におけるシリケートの析出に及ぼす Mg 濃度の影響 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2020年 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小浜温泉で析出したマグネシウムシリケートスケール模擬手法の検討 2 |
| 2. 発表標題 伊藤大貴, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2020年 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 盛田元彰, 大村優紀美, 北澤実雄, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 奥飛騨・熱川・島原温泉にて形成したスケールの層構造 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2020年 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 小山壮太, 稲葉慎英, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 スケーリング環境中における炭素鋼上表面の経時変化 |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第181回春季講演大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 盛田元彰, 橋本 凌平, 山口 歩, 元田 慎一, 梅澤 修 |
| 2. 発表標題 炭酸カルシウムのスケーリングを抑制するめっき |
| 3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第179回春季講演大会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小山壮太, 稲葉慎英, 盛田元彰, 元田慎一 |
| 2. 発表標題 鉄系酸化物と含水ケイ酸マグネシウム間の化学的相互作用 |
| 3. 学会等名 日本金属学会関東支部 2020年度ヤングメタラジスト研究交流会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 盛田 元彰 |
| 2. 発表標題 長崎県小浜温泉において初期に材料表面に形成したスケールの構造解析 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2019年 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小山 壮太, 稲葉 慎英, 盛田 元彰, 元田 慎一 |
| 2. 発表標題 鉄系酸化物上への含水マグネシウムシリケートのスケーリング |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2019年 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名 鶴飼 瑛美, 盛田 元彰, 元田 慎一 |
| 2. 発表標題 中性 pH 域における含水ケイ酸マグネシウム析出速度 |
| 3. 学会等名 日本地熱学会学術講演会講演要旨集 2019年 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

| |
|---|
| <p>地熱：スケールに関する研究 http://www2.kaiyodai.ac.jp/~mmorit0/reseach-target/geothermal_scale.html</p> |
|---|

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 橋高 勇 (Hashitaka Isamu) (20781884) | 東京海洋大学・学術研究院・助手 (12614) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|--|---------------------------------------|----|
| 研究協力者 | 福田 大輔 (Fukuda Daisuke) | 地熱エンジニアリング株式会社・主任技師 | |
| 研究協力者 | 梅澤 修 (Umezawa Osamu) (20343171) | 横浜国立大学・大学院工学研究院・教授 (12701) | |
| 研究協力者 | 元田 慎一 (Motoda Shinichi) (10190969) | 東京海洋大学・学術研究院・教授 (12614) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |