

温泉バイナリー発電所におけるスケール問題とその抑制材料の開発

盛田 元彰*

1. はじめに

地熱発電は再生可能エネルギーの中でも24時間発電が可能であることからベース電源として期待されており、日本においてもその発電量拡大に向けた調査・研究・開発が進められている。低温域の地熱流体を利用した小規模地熱発電においては、2011年の代替フロン等の不活性ガスを媒体とした300 kW未満のバイナリー発電設備ではボイラー・タービン主任技術者の選任や工事計画届出等を不要とする規制緩和と2012年の再生可能エネルギー固定価格買取制度(FIT)が開始して以降、温泉地を中心に多くのバイナリー発電所が開所されてきた。中でも、蒸気を熱源とする発電は事業性が高く、蒸気が豊富な地域では積極的に発電利用されている⁽¹⁾。その一方で、地熱熱水(温泉水)を利用した発電システムの導入は進んでいない。その主な要因の1つが温泉水中に地下深くで溶解状態にあった鉱物相が析出することによるスケールリングである。スケールリングは温泉水が流動する発電所内のあらゆる要素部品で生じ、発電量の低下を引き起こす。スケールリングを抑制する代表的な手法にpH調整やインヒビター注入などの化学的処理があり、それらは効果的である。しかし、小規模地熱発電では発電規模に対しスケール対策やメンテナンスに必要な費用が高く事業が成り立たなくなることが多い⁽¹⁾。また、温泉水を利用する小規模地熱発電にとって、化学処理することによる環境汚染の懸念や発電後の二次利用に配慮した新たなスケール対策手法が求められてきた。このような背景から著者はこれまで材料面からスケールリングを抑制する手法について研究開発を進めてきた。本稿では、小規模地熱発電でのスケール問題と著者のこれまでの研究開発成

果についてまとめた。

2. 温泉バイナリー発電におけるスケール

(1) 温泉バイナリー発電システム

温泉バイナリー発電では、高温熱源水の熱を使って100°C以下で沸騰する低沸点媒体を加熱・蒸発させ、その蒸気でもってタービンを回し発電する⁽¹⁾⁽²⁾。温泉水を利用して発電する場合は一度タンクに貯湯した後、一次熱交換器で真水と熱交換させ、その真水でもって低沸点媒体を加熱・蒸発させる(図1)。これは、日本で市販されているバイナリー発電機は少なくとも不純物の少ない真水を熱源として使用することが前提となっているため、スケールが発生してしまう温泉水を直接バイナリー発電機内の蒸発器へ送れないためである。スケールの問題は主に高温熱源側で生じ、特に問題となる箇所はスケール量が多い貯湯タンク前の配管部分(図1中A)と、スケール量が小さくとも熱交換量に大きな影響が出る熱交換器(図1中C)である。詳細について次項で述べる。スケ

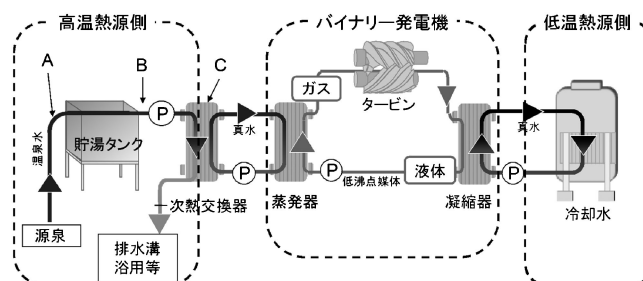


図1 温泉水を用いたバイナリー発電システムの例⁽¹⁾⁽²⁾。

* 東京海洋大学学術研究院海洋電子機械工学部門；准教授(〒135-8533 東京都江東区越中島 2-1-6)
Scaling Problem at Binary Cycle Power Plant by Geothermal Water and Development of Material for Inhibiting Scaling; Motoaki Morita (Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo)
Keywords: hot spring water, scale, calcium carbonate, silica, silicate, geothermal power generation
2018年7月24日受理[doi:10.2320/materia.57.493]

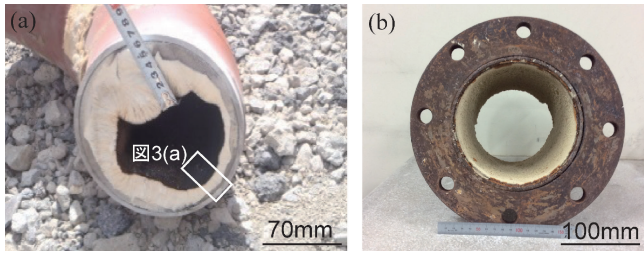


図2 3.5ヶ月の間、実際の温泉バイナリー発電所で設置されていた(a)曝気・脱炭酸前の配管(図1中のA)と(b)曝気・脱炭酸後の配管(図1中のB)(5)-(7)。

ールとなる鉱物相の種類は多いが、発電用として使用される地熱資源ではシリカ・シリケートスケールと炭酸カルシウムスケールが問題となることが多い。

(2) 各種要素部品におけるスケール

図2は長崎県雲仙市小浜温泉のバイナリー発電所における発電実証実験にて約3ヶ月半の間使用されていた配管である。源泉から貯湯タンクまでに設置されたL字配管では、スケール厚さは15~80mmであった(図2(a))。スケール速度は同じ温泉地域でも源泉によって異なる。小浜温泉における浴用配管システムのメンテナンス間隔は平均2.5ヶ月であり、中には2週間に1度清掃する必要がある源泉もある。また、地域によっては毎日清掃する場所もある。一般的にスケール速度が速い箇所は温度や圧力の急激な低下や脱ガスが生じる貯湯タンク前であり、貯湯タンクにおいて温泉水を十分に曝気・脱炭酸することにより熱水の性状を安定化させ、貯湯タンク経由後のスケール速度を小さくできる。すなわち、炭酸カルシウムの析出に大きく影響する温泉水中に溶存している二酸化炭素の散逸⁽³⁾⁽⁴⁾を同タンクで発生させることにより、タンク後の配管系統や熱交換器で炭酸カルシウムが析出しにくくさせられる。加えて、貯湯タンクの設置には、スケールとなる各種鉱物の粒子を成長させることによりタンク内に沈殿させるという効果もある。この手法のことを滞留槽法と呼ぶ。この効果は実証実験でも十分に見られ、曝気・脱炭酸後の配管ではスケール量が小さい(図2(b))。一方、曝気・脱炭酸前の配管系統や熱交換器でのスケールの問題はシステム設計だけで解決することが難しく、大規模地熱発電では薬注法が使用されるが、小規模地熱発電にとって薬注法は費用面で難があるため、ここにスケールを抑制する材料へのニーズがある。

3. スケール抑制材料開発に向けたスケールの組織解析

(1) スケールの基本層構造⁽⁵⁾⁽⁶⁾

スケールを抑制する材料を開発するためにはスケールの組織を明確にする必要がある。材料表面全面をスケールが覆ってしまった後では、材料からのスケール抑制効果は失われてしまうだろう。そのため、材料設計を行う上で初期

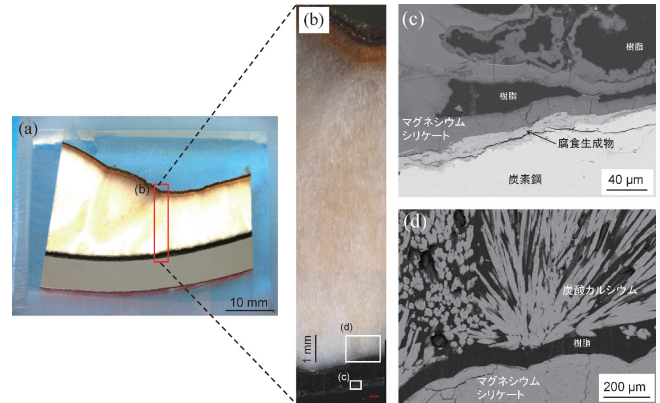


図3 図2(a)からサンプリングした曝気・脱炭酸前配管の(a)スケール試料外観、(b)組織解析箇所、(c)-(d)反射電子像⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

のスケールを抑制することが重要である。ほとんどの温泉地域でスケールの主成分は明らかであるが、実は初期に材料表面でスケールする相については明確でない。例えば、長崎県雲仙市小浜温泉では炭酸カルシウムが主成分としてスケールする有名な地域であり、炭酸カルシウムの析出を抑制する熱水輸送システムが適用されてきた。しかし、初期にスケールした相は炭酸カルシウムでない。図3は図2(a)の配管からスケールが剥離しないように注意しながらサンプリングしたスケールの配管内壁表面近傍の組織写真である。炭素鋼表面上にはまず全面を覆うように鉄系腐食生成物が形成されており、その腐食生成物上にマグネシウムシリケートが層状にスケールしていた。さらにそのマグネシウムシリケート上に針状組織の炭酸カルシウム(アラゴナイト)が付着しており、炭酸カルシウムはスケール全体の90%以上の体積を占めていた。雲仙市小浜温泉以外にも炭酸カルシウムがスケールの主成分として報告されている岐阜県高山市奥飛騨温泉のスケール層構造についても調査したが、初期スケール層はマグネシウムシリケート層であった。図4は著者のこれまでの研究成果に基づき構成した炭酸カルシウムスケールの基本層構造である。泉質によりその他のスケールが含まれたり、湧出量等の条件変化により複層構造になったりすることもあるが、基本的には材料最表面にはシリカ・シリケートが付着し、その後炭酸カルシウムが付着する層構造であった。また、貯湯タンク以降の配管と熱交換器では先述した脱炭酸の効果により炭酸カルシウムの析出が抑制され、シリカ・シリケートスケールが主なスケールとなり⁽⁷⁾、初期スケールもシリカ・シリケートスケールであった。

(2) スケールの形成過程⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾

図5はこれまでの研究開発成果を踏まえ、温泉水が流動する炭素鋼管内壁に付着するスケール形成過程を模式化した図である。炭素鋼管内を温泉水が流動していると、最初に管内壁で腐食が生じ(図5(a)-(b))、腐食生成物が生成される(図5(c))。腐食生成物はマグネシウムシリケート形成の不均一

核生成サイトを与え、腐食生成物を覆うようにマグネシウムシリケートが形成される(図5(d))。初期に付着したマグネシウムシリケートは純度が高いが、浸漬時間が長くなるにつれてCaやNaといった様々な元素の濃度が上昇していく⁽⁸⁾。結果として、マグネシウムシリケート層内で炭酸カルシウムが成長を開始する(図5(d)-(e))。マグネシウムシリケートは様々な陽イオンに対してイオン交換特性を有するため⁽⁹⁾、Ca濃度がマグネシウムシリケート内で増すことは説明できるが、炭酸カルシウムとして発生・成長する機構は分かっていない。炭酸カルシウムの結晶成長は熱流方向に沿って成長し、炭酸カルシウムの成長により分離された温泉水流動側のマグネシウムシリケートは剥離することも多い(図5(e)-(f))。小浜温泉にてスケールの経時変化を観察したが、初期スケールである1mm厚さ以下のマグネシウムシリケート層の形成には約1ヶ月を要するのに対し、その後形成

する炭酸カルシウム層は約1ヶ月の間で10mm以上の厚さに急速成長した。これらの結果から長崎県雲仙市小浜温泉や岐阜県高山市奥飛騨温泉ではシリカ・シリケートのスケールリングを抑制することができればメンテナンス間隔を大きく延長できると考えられる。今後、炭酸カルシウムスケールが問題となっているその他の温泉地域においてもスケール組織とその形成機構の解明に向けた研究を進め、本知見がどの程度適用できるか検討を進めていく。併せて、スケール抑制材料のシーズ発掘に向けた研究開発として、フィールド環境のスケールをラボ環境で模擬する実験手法の確立を目指している。

4. 炭酸カルシウムスケール抑制材料の開発

(1) 溶出イオンを利用したスケールリング抑制手法⁽¹⁰⁾

日本の温泉スケールの多くが炭酸カルシウムスケールであると言われており、実際に多くの温泉でスケールの主成分が炭酸カルシウムである報告がなされている⁽¹¹⁾。炭酸カルシウムスケールの形成過程において先にシリカ・シリケートスケールが付着することがあることを前章で紹介したが、泉質によっては炭酸カルシウムが配管最表面に付着する温泉地域もあると考えられる。材料に直接付着する場合における炭酸カルシウムスケールの形成過程は、炭酸カルシウム結晶の表面付着(核発生)、付着した結晶の転移や結晶成長、およびその剥離、によって説明されるが、従来のスケール抑制材料の設計は表面付着させないことに主眼をおいてなされてきた。しかし、ナノオーダーの粒子を付着させないことは実際には難しく、著者らは表面付着は許容し、材料表面から溶出したイオンを利用することにより結晶の成長を抑制する手法について研究してきた。図6はポリ塩化ビニル、炭素鋼、ステンレス鋼、Cu、各種めっき処理(Cu, Zn, Ni, Ni-P, Ni-W-P)を施した炭素鋼を供試材とし、炭酸カルシウムスケールリング試

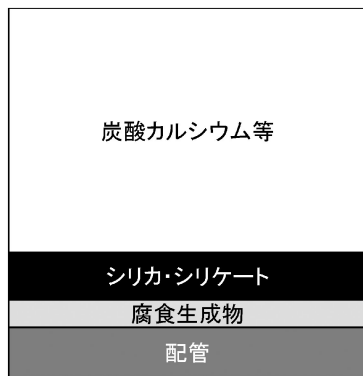


図4 スケールの基本層構造(長崎県小浜温泉⁽⁵⁾⁽⁶⁾、岐阜県奥飛騨温泉の場合)。

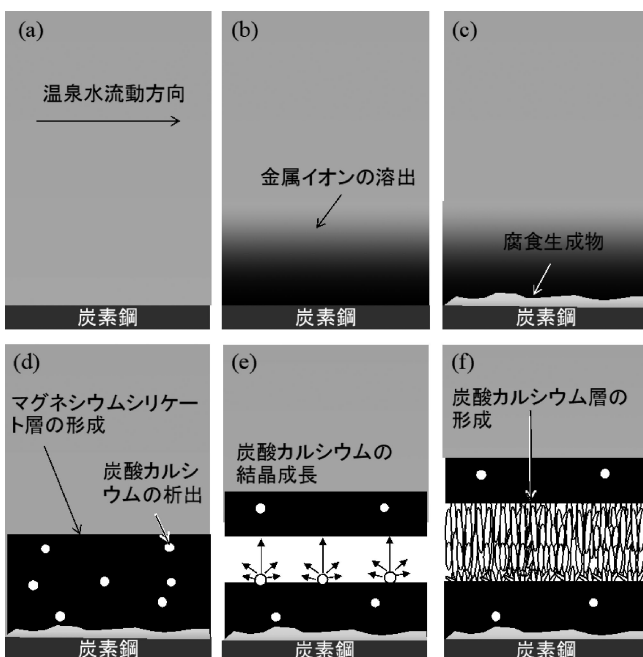


図5 スケールの形成過程(小浜温泉)⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

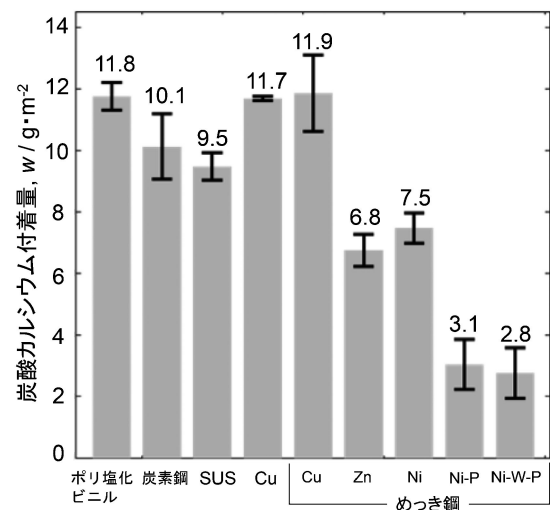


図6 炭酸カルシウムスケールリング試験における各種材料上の炭酸カルシウム付着量⁽¹⁰⁾。

験を行い、各種材料の炭酸カルシウム付着性を実験前後の重量差 w により評価した結果である。ポリ塩化ビニル、炭素鋼、ステンレス鋼、Cu、Cuめっき鋼と比較して、Znめっき鋼、Niめっき鋼、Ni-Pめっき鋼、およびNi-W-Pめっき鋼の炭酸カルシウム付着量は小さかった。特に、Ni-Pめっき鋼とNi-W-Pめっき鋼の付着量は小さく、実際に溶出イオンにより種々材料上の付着量に差が見られた。

(2) スケーリング抑制機構⁽¹⁰⁾

この付着量の差が産まれた要因は材料表面から溶出したイオンが炭酸カルシウムの結晶転移と結晶成長に影響を及ぼしたからである。炭酸カルシウムには3つの結晶型：カルサイト、アラゴナイト、バテライトがある⁽¹²⁾。これらの結晶型の結晶体の形状はそれぞれ菱面体、針状、花状あるいは球状であり、電子顕微鏡において形状を見ることでいずれの結晶型が主に付着しているか評価できる。各金属イオンには相転移を促進あるいは抑制する効果があり、各種金属材料で主に付着する結晶型は異なる。材料表面に付着した炭酸カルシウム結晶を図7に示す。ポリ塩化ビニル・炭素鋼・ステンレス鋼・Cu・Cuめっき鋼では、カルサイトが主に付着しており、Znめっき鋼・Niめっき鋼・Ni-Pめっき鋼・Ni-W-Pめっき鋼ではアラゴナイトが主に付着していた。なお、炭素鋼、Ni-PめっきやNi-W-Pめっきでは、形状から多形を判別できない結晶が存在しているため、XRDを用いた解析からも各種材料上での各結晶型の生成割合を評価している⁽¹⁰⁾。常温常圧下ではカルサイトが安定相であり、その他の結晶型はカルサイトへ転移し得る⁽¹²⁾。カルサイトはバテライトとアラゴナイトよりも溶解しにくい⁽¹³⁾、カルサイトが主に付着する材料では付着量が増加傾向にあるが大きな効果ではない。しかし、溶出イオンの結晶転移促進・抑制効果も抑制材の開発にとって重要である。なぜならば、各種金属溶出イオンにより結晶成長抑制される結晶型とされない

結晶型があるためである。25°Cから90°Cまで加熱することによりスケーリングさせた実験では、 Fe^{2+} はカルサイト、 Zn^{2+} はアラゴナイト、 Ni^{2+} はカルサイト、 PO_4^{3-} はアラゴナイトとカルサイトの結晶成長を抑制し、 Ni^{2+} はアラゴナイトの結晶成長を助長した。 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} は成長抑制できる結晶型が1種しかないため、それらの金属イオンを溶出できたとしても表面の合金系によっては転移に変化が生じ、効果が得られないことが想定される。このように、発生する結晶型と成長を抑制したい結晶型を考慮し炭酸カルシウム付着を抑制する材料の組織を設計する必要がある。また、各種イオンが及ぼす結晶転移と結晶成長への影響は温度域によっても異なることにも注意しなければいけない。例えば、溶液を25°Cから90°Cまで加熱した実験では Ni^{2+} はアラゴナイトの結晶成長を促進したが、溶液温度35°Cで保持した場合 Ni^{2+} はアラゴナイトの結晶成長を阻害することが報告されている⁽¹⁴⁾。

Ni-Pめっきは大きな炭酸カルシウム付着抑制効果を示した。そこで、P含有量を変化させたNi-Pめっきを作製し、P濃度の影響を評価した⁽¹⁵⁾。その結果、P濃度が5~8 mass%で顕著な抑制効果が得られ、P濃度が高い場合は抑制効果が小さくなった。これはPの含有量が大きくなることによって耐食性が大きくなり⁽¹⁶⁾、溶出したイオン量が十分でなかったためと考えられる。溶出したイオンを利用し適当なスケール抑制効果を得るためには、イオン溶出の度合い(腐食量)も制御しなければならず、今後長期試験等により組織設計する。また、めっき厚さにも限界があり、母材にスケーリング抑制効果を付与する材料の開発も進めていく。

5. ま と め

炭酸カルシウムスケールに対しては、材料表面溶出イオンを利用することでスケール量を低減できる材料シーズを見出

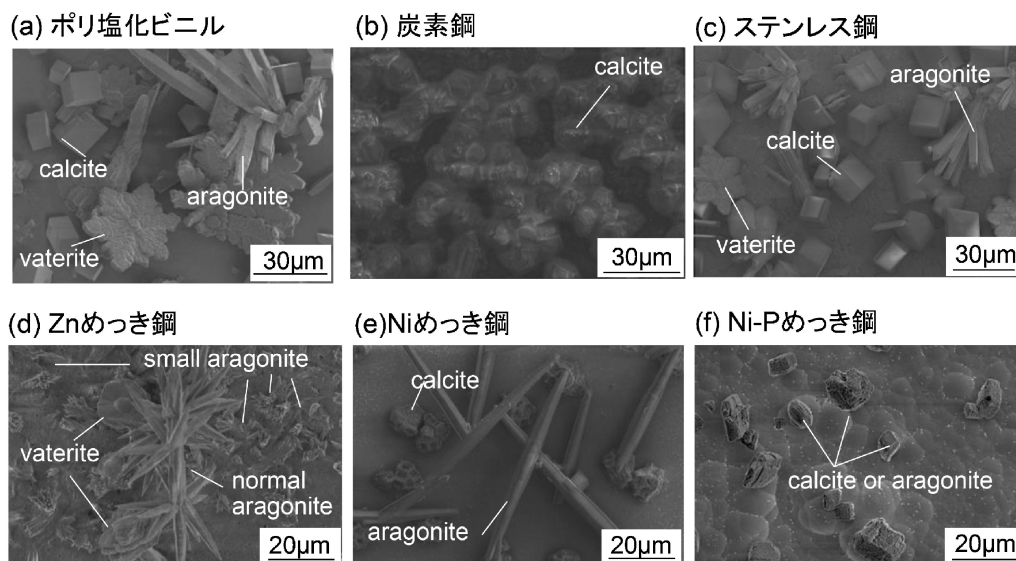


図7 各種材料表面に付着した炭酸カルシウム結晶のSEM写真⁽¹⁰⁾。

せた。一方で、炭酸カルシウムの発生が初期のシリカ・シリケートの付着により支配されている温泉では、初期のシリカ・シリケートのスケーリング抑制に焦点を絞った材料の探索と実証が必要である。

本稿の内容は、長崎県雲仙市小浜温泉の方々、特に、一般社団法人小浜温泉エネルギー 本多宜章代表理事、佐々木裕事務局長にご協力頂いた。ここに深く感謝する。また、内容の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである。厚く御礼申し上げる。

文 献

- (1) 国立研究開発法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構，一般財団法人エンジニアリング協会：平成26年度小規模地熱発電プラント設計ガイドライン，(2015)，1-38(online)。
- (2) 高橋和男，松田治幸，藤澤 亮，松村昌義，成川 裕，足立 成人：神戸製鋼技報，**63**(2013)，2-5。
- (3) 上田 晃，加藤耕一，阿部香織，古川考文，茂木克己，石見一雄：日本地熱学会誌，**22**(2000)，249-258。
- (4) 山本大介，植木 決，高橋知行：金属表面技術，**29**(1978)，231-236。
- (5) 盛田元彰，梅澤 修：日本金属学会誌，**80**(2016)，309-316。
- (6) M. Morita and O. Umezawa: Mater. Trans., **57**(2016)，1652-1659。

- (7) 盛田元彰，後藤優介，元田慎一，藤野敏雄：日本地熱学会誌，**39**(2017)，191-201。
- (8) M. Morita, W. Shinohara, R. Hashimoto and S. Motoda: ECS Trans., **75**(2017)，9-17。
- (9) I. M. El-Naggar and M. M. Abou-Mesalam: Desalination, **259**(2010)，228-234。
- (10) 橋本凌平，盛田元彰，梅澤 修，元田慎一：日本金属学会誌，**81**(2017)，89-96。
- (11) 北野 康：温泉工学会誌，**2**(1964)，45-49。
- (12) 荒井康夫，安江 任：石膏と石灰，**No. 228**(1990)，291-302。
- (13) L. N. Plummer and E. Busenberg: Geochemica et Cosmochimica Acta **46**(1982) 1011-1040。
- (14) 城之園恵子，永島聡子，植田 潔，前田秀明，加藤昭夫：無機マテリアル，**4**(1997)，238-245。
- (15) M. Morita, A. Yamaguchi and S. Motoda: J. JIME, **53**(2018)，95-100。
- (16) 清水 泰，石橋 知：金属表面技術，**19**(1968)，418-423。



盛田元彰

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
2012年3月 横浜国立大学大学院工学府博士課程後期
修了
2012年4月 東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科
助教
2018年4月—現職
専門分野：塑性変形，金属疲労，スケーリング(水垢
等)
◎低コストチタン合金の塑性変形挙動，ステンレス鋼
の応力腐食割れ，温泉スケール抑制に関する研究に
従事。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★