

S17035

地熱流体利用環境で形成されたスケールの化学結合解析

Chemical analysis of scale formed under environment in geothermal fluid

盛田 元彰^a, 稲葉 雅之^b, 家路 豊成^c, 吉村 真史^c, 太田 俊明^c
Motoaki Morita^a, Masayuki Inaba^b, Toyonari Yaji^c, Masashi Yoshimura^c, Toshiaki Ohta^c

^a東京海洋大学, ^bコベルコ科研, ^c立命館大学 SR センター
^aTokyo University of Marine Science and Technology,
^bKOBELCO RESEARCH INSTITUTE, INC., ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: morita@kaiyodai.ac.jp

配管閉塞や熱交換能低下の原因となるため、地熱流体利用環境における要素部品表面でのスケールリング抑制は重要である。効果的な抑制方法を定めるにはスケールの性状把握が必要である。本研究では配管スケール物質中の Si, Mg, Ca, S の存在形態を XAFS 測定により解析した。この結果、Si 原子は酸素 4 配位の SiO₂ ないしはシリケートとして存在すること、Mg 原子も化合物として存在することが明らかになった。S および Ca については複数化合物の混在が示唆された。

It is important to suppress scale formation on inner steel pipe wall and/or the material surface of heat exchanger, in order to prevent pipe-blockage and/or low heat exchange rate in geothermal power plant. To suppress scaling effectively, the chemical state of scale substance should be specified. In this study, chemical states of Si, Mg, Ca and S in the substance scaled on the pipe were analyzed by Si, Mg, Ca and S K-edge XANES measurements. The local structure around Si atoms is tetrahedral with O atoms (perhaps silica or silicate), and phase containing Mg atoms is compound. It is supposed that phases containing Ca are complex oxides, and phases containing S are also complex ones.

Keywords: geothermal fluid, geothermal power, scale, silica, silicate, Si K-XANES,

背景と研究目的

近年、ベース電源として地熱（温泉）発電が注目されており、地熱蒸気を利用した地熱発電については一定の成果があげられている。その一方で、地熱熱水を利用した地熱発電は、スケール形成によって安定した発電が困難でありその対策にかかる費用も大きいことから、普及が進んでいない状況にある。そのため、安価なスケール対策法の開発が急務である。スケールを構成する主な鉱物相は炭酸カルシウムとシリカスケールに大別されるが[1]、スケール全体が微量鉱物相を含む複数の鉱物相から成るため、対スケール法の明確な指針はなく、発電所毎に蓄積されたノウハウに基づいた対応がなされている状況にある。これまで検討された対スケール法のうち薬品注入では一定の効果が報告されているが、その効果の可否については未だに確実でない。また、材料表面処理によるスケール抑制も多く検討されているが[2]、いずれも明確な成果を得られていない。これらの対策法の更なる発展には、スケールの形成機構と形成される鉱物種について正確に理解することが必要である。著者らは SEM-EDX 分析や XRD によって組織解析を行い、スケールの層構造を明らかにし (Fig. 1) [3]、材料表面に形成された初期スケールがシリカないしはシリケートであることを同定した。本研究では、その材料表面初期形成スケールの微細構造を理解するため XAFS 測定を行い、Si の化学結合状態とその共存元素 (Mg, S, Ca) の化学結合状態を解析した。

実験

供試料として以下のものを用いた。粉末試料はカーボンテープに塗布して試料ホルダーに固定した。なお各吸収端で比較用の参照試料も同時に測定を行った。

- 配管スケールから採取した粉末試料 (試料①: 炭酸カルシウム/シリケート界面近傍、試料②:

鋼管/シリケート界面近傍)

- 異なる環境から採取した粉末試料 (試料③: 曝気した温泉水でのスケール (熱交換部)、試料④: 曝気した温泉水でのスケール (配管部)、試料⑤: 曝気前の温泉水から析出したスケール)

XAFS測定は立命館大学SRセンターで行った。主たる着目元素であるSiのK吸収端に加えてMgのK吸収端測定をBL-10、SおよびCaのK吸収端測定をBL-13で実施した。分光結晶はSi-K吸収端ではInSb(111)、Mg-K吸収端ではBeryl(10-10)、S-K吸収端およびCa-K吸収端ではGe(111)を用いた。エネルギー校正はビームライン所有の参照試料により行った (Si: SiO₂(quartz), Mg: MgO, S: K₂SO₄, Ca: Ca(OH)₂)。測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) とSDD検出器を用いた部分蛍光収量 (PFY) の同時計測とした。

結果および考察

Fig. 2~Fig. 5 に測定で得られた各元素の部分蛍光収量法による K 吸収端 XANES スペクトルを示す。非晶質成分である Si 化合物を含め化学結合状態評価が可能なスペクトルが得ることができた。吸収端別のコメントを以下に記す。

Si K 吸収端において、SiO₂ の Si 原子は 4 価であり酸素 4 配位の局所構造 (四面体構造) を取る。吸収端およびピークトップの位置と全体形状から、実試料も基本的には SiO₂ 同様の化学結合状態および局所構造であると考えられる。一方で SiO₂ には見られない微小ピーク (Peak A, B) が 1850~1860eV の領域に認められ、試料間で小さな変化が生じていることから、他の元素と結合したシリケート相を生じていることが示唆された[4]。

Mg K 吸収端において、MgO の Mg 原子は酸素 6 配位の局所構造 (八面体構造) を取る。MgO ではピークトップが二山に分離した特徴的なスペクトル形状を示すが、実試料では二山の間位置にピーク (Peak C) が認められるため、単純な酸化物のみではないことが推察された[5]。別途測定した SEM-EDX 分析結果を考慮するとケイ酸マグネシウムの可能性が考えられる。なお試料間での差異は認められなかった。

S K 吸収端において、硫化物 (ないしは S 単体) と硫酸化合物では吸収端の位置が大きく異なる[6]。いずれの実試料においても硫酸化合物のピーク (Peak D) と硫化物 (ないしは S 単体) のピーク (Peak E) が認められたため、複数化合物が混在しているものと考えられた。一方でピークの強度比が異なることから、試料間で硫化物 (ないしは S 単体) と硫酸化合物の量比が変化していることが示唆された。

Ca K 吸収端においては、ピークトップ (Peak F) と高エネルギー側のピーク (Peak G) から化合物判別が可能である[7]。実試料はピーク形状から複数化合物の混在 (例えば Calcite と Aragonite) が推定される。ピークトップ位置では大きな差異は認められなかったものの、高エネルギー側の形状 (Peak G 近傍) に差異が認められること、低エネルギー側のプリエッジピーク (Peak H) にも差が生じていることから、全くの同一状態ではないことが示唆された。

まとめと課題

結果よりスケール中の Si 原子は主として 4 価であり 4 配位の局所構造を取る SiO₂ ないしはシリケートの形態であること、Mg 原子は化合物であること、S および Ca は複数化合物の混在であること、元素によっては試料間差異を生じていることが示された。試料間差異にはスケール生成過程が反映されている可能性があるが、今回の測定試料はスケールを剥離粉碎して得ているため複数相が混在しており、生成過程や位置的な違いを明確に区別するには不十分であると考えられる。今後、温度や反応時間などの生成条件を変えて合成した模擬試料を作製し可能な限りその場的な測定を行うこと、今回結果から存在が推定された化合物の参照試料を測定しデータベースを充実することの 2 点により実試料の詳細な解釈が可能になると考えている。明確な区別が可能になった時点で局所構造に着目した EXAFS 領域までの測定も行いたい。また、断面化や薄片化などの試料調製も含めてスケールを剥離粉碎せず直接評価する方法についても並行して検討を進めたい。

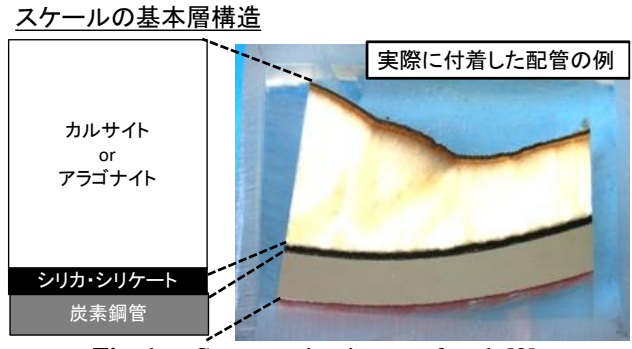


Fig. 1. Cross-section image of scale[3]

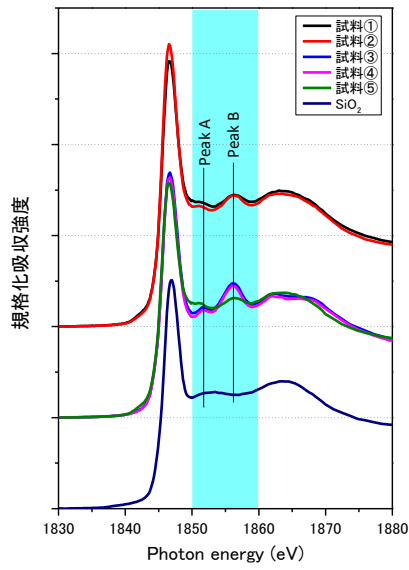


Fig. 2. Observed Si K-edge XANES spectra.

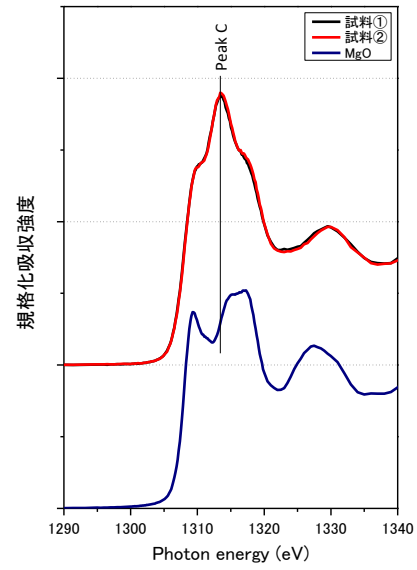


Fig. 3. Observed Mg K-edge XANES Spectra.

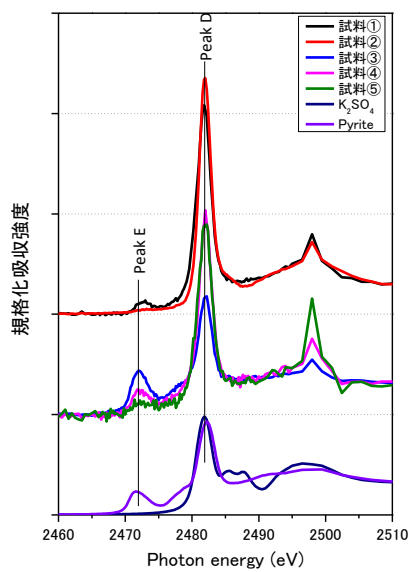


Fig. 4. Observed S K-edge XANES spectra.

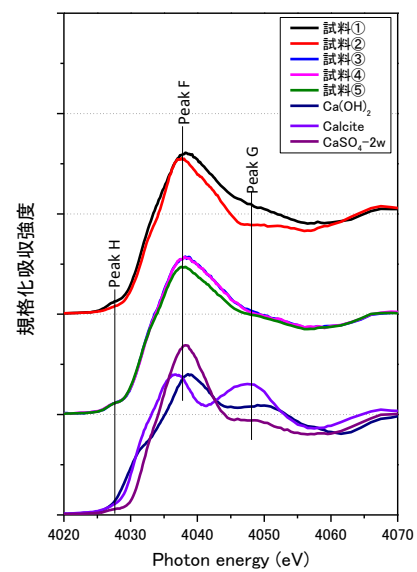


Fig. 5. Observed Ca K-edge XANES Spectra.

参考文献

- [1] 盛田元彰, 梅澤修: 日本金属学会誌, 80(2016), 309-316.
- [2] 橋本凌平ほか: 日本金属学会誌, 81(2017), 89-96.
- [3] NEDO ほか: 「地熱発電技術研究開発事業/低温域の地熱資源有効活用のための小型バイナリー発電システムの開発/炭酸カルシウムスケール付着を抑制する鋼の表面改質技術の開発」成果報告書, (2016).
- [4] B. Gilbert *et al.*: American Mineralogist, 88(2003), 763-769.
- [5] D. Li *et al.*: The Canadian Mineralogist, 37(1999), 199-206
- [6] 林明夫ほか: 鉄と鋼, 98 (2012), 618-625.
- [7] S.Hayakawa *et al.*: Analytical Sciences, 24(2008), 835-837.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は平成 30 年度日本地熱学会学術講演会において公開予定である。
- ・本研究結果に基づいた鉱物相が析出するスケーリング装置の開発等に応用できる。