

スケール形成を抑制する材料開発

〜研究で地域貢献することを目指して〜 Development of Anti-scaling Materials -Community-Minded Research-

> 盛田元彰 Motoaki Morita

東京海洋大学 学術研究院 海洋電子機械工学部門 准教授

(1) はじめに

この度、躍動を執筆する機会を頂き大変光栄に存じます。 著者は横浜国立大学に九年間在籍し学位を取得しました。学 部生の時には福富洋志先生から、大学院生の時には梅澤修先 生から金属材料の組織と力学特性の考え方について教えて頂 きました。学位取得後は、東京海洋大学海洋工学部機械材料 研究室に助教として着任しました。機械材料研究室は元田慎 一先生と私の2名で担当しており、一研究室で海事産業の材 料に関する教育研究を担っています。当然のことながら海洋 環境で使用される材料には強度、耐食性等様々な特性が必要 とされるため幅広い分野をカバーする必要があるのですが、 電気化学を専門とする元田先生と力学特性を専門とする私と でなんとか役割を果たせています。

本稿で紹介させて頂く内容は、長崎県雲仙市小浜温泉にお けるスケールに関する私のこれまでの研究と今後の展望につ いてです。私がスケールを抑制する材料開発を開始したの は、東京海洋大学に着任後すぐの2012年8月でした。きっか けは(株)コベルコ科研の営業担当であった北澤実雄氏が梅 澤先生に地熱発電の材料開発が今後重要と思うのでそういっ た仕事をできる人がいるかと尋ね、梅澤先生が私を推薦して くれたことでした。話を頂いた時は、電気化学も溶液化学も、 地球化学も研究をできるほどの知識がなく、遠慮した方が良 いかと思いましたが、電気化学を専門とする元田先生がい らっしゃったこともあり、始める決心をしました。そのよう な恵まれた環境にあったことは幸せだと感じております。こ の研究は地熱発電においても有益ですが、温泉地の方々の協 力があってこそ得られた結果であり、本稿では持続可能な温 泉事業という視点から課題を整理することで、僅かながら恩 返しできればと思います。

2

温泉地で利用される材料と スケール問題

2.1 温泉送湯用配管の適用例

公的な機関が管理する源泉では材質等が決められている場 合もありますが¹⁾、個人が管理する源泉の場合、明確な基準 はなく、先人の知恵や経験に基づいた材料選定が行われてい ます。明確な基準はないものの、実に合理的な材料が選定さ れています。これまで調査させて頂いた地域では、温泉水が 90℃以下であれば塩ビ管あるいはポリエチレン管が使用さ れることが多いです。これらはコスト面で有利であり、長距 離配管の敷設が必要であっても簡単に入手可能かつ持ち運び や施工が事業者自身ででき、さらにメンテナンス容易である ことから多く用いられています。しかし、温泉水が90℃以上 となってくると鋼管が使用されることが多くなってきます。 これは90℃以上の高温の源泉だと蒸気も一緒に噴出してい ることが多く、耐熱かつ耐圧性能が求められるようになるか らと考えられます。また、塩化物イオン濃度が高い温泉地域 では亜鉛めっき鋼管が使用されています。しかし、鋼管の取 り扱いは容易ではないため、鋼管を使用している温泉地域で は、温泉管理技術を有する専門業者がいることが一般的です。 温度が低く、より腐食性が高い酸性の温泉や硫化水素ガスの 多い温泉では、頻繁にメンテナンスすることを前提に塩ビ管 あるいは木材が用いられることが多いです。送湯目的以外の 構造材料適用についてはより詳しい発表資料があるので2、 そちらを参照して頂ければと思います。

2.2 スケールとそのメンテナンス

湯の花は温泉水中に鉱物成分が多く含まれていることを示す1つの指標でもあり、また、湯の花によるにごり湯を楽し

みに訪れる観光客も多く、貴重な観光資源となっています。その一方で、湯の花は温泉中に浮遊している鉱物相の細かい粒子であり、温泉水送湯用の材料表面に付着・堆積し、スケール(いわゆる湯垢)となります。スケールは最悪の場合配管を閉塞してしまうため、定期的なメンテナンスが必要です。メンテナンス頻度は温泉地による差があることはもちろんなのですが、同じ地域の中であってもかなりの差があります。表1は長崎県雲仙市小浜温泉における半径1キロ圏内にある13源泉のメンテナンス頻度について調査したものです。同じ温泉地にもかかわらずそのメンテナンス頻度は最も短くて2週間に1度から半年に1度まで様々です。スケールが顕著な地域では1日2回清掃する源泉もあります。

スケールの問題を身近に感じられたニュースとしては、2015年に起こった箱根大涌谷の小規模噴火によってスケールのメンテナンス清掃ができなくなったことです。大涌谷にある源泉では毎日スケールの清掃がなされており平常時約4000トン/日の湯量を保持していましたが 4,5 、小規模噴火が起き、6月30日に入山規制されたためメンテナンスができず、7月2日には1600トンまで急激に落ち込み、9月中頃には1200トン/日、源泉温度が67.9° 6 °であったものが45°Cまで落ち込んだそうです 4,5 。温泉の温度はかなり重要であり、45°Cであれば人が入浴する際には適温でないかと思われま

すが、レジオネラ菌の繁殖温度が20~45℃であり、またレジ オネラ属菌を殺菌できる温度が60℃以上であることから、で きる限り高い温度で配湯できることが理想的です。このよう に温泉事業にとってスケールのメンテナンスは温泉の衛生面 にまで影響するため重要視されていますが、私たちが実際に そのメンテナンスを目にすることは少なく、あまり知られて いません。温泉地におけるメンテナンスの方法は主に2つあ り、配管そのものを取り替える方法と、タガネとハンマーや ドリル等で機械的に除去する方法があります。長崎県雲仙市 小浜温泉は機械的に除去する方法が用いられている温泉地域 の1つです。かなり硬質のスケールが配管表面に沈着するこ とが知られており、硬いがゆえに脆性的なスケールがあり配 管外から衝撃を与えればボロボロと落ちるスケールがありま す。しかし、そのようなスケールは稀で、多くは直接ドリル での掘削や(図1)、タガネとトンカチで配管表面から削り落 とすといった方法がとられています。しかし、時にこれでも スケールを除去できないほどの硬質のスケールがあり、地下 ボーリング用のドリルを使用して配管内のスケールを浚渫す ることも行われています。温泉事業者はこのメンテナンスの ためにかなりの費用や労力を費やしています。近年、源泉管 理技術者の高齢化や担い手不足、スケール除去費用の増大が 温泉事業の深刻な問題となっています70。日本の温泉文化を

表1 長崎県雲仙市小浜温泉における源泉清掃頻度3)

メンテナンス間隔	1ヶ月以内	2ヶ月目	3ヶ月目	4ヶ月目	5ヶ月目	6ヶ月目
源泉数 (箇所)	2	3	2	4	1	1





図1 温泉地域で実際に行われている炭素鋼管内のスケール清掃の様子 (a) 配管清掃作業の様子、(b) ドリルによる清掃の様子 (Online version in color.)

35

維持するためには、スケール除去にかかる費用や労力の低減 が必要であり、材料工学の観点からその一助となるような研 究ができればと考えています。

3)

配管スケールの組織解析

同じ温泉地域であってもスケールの形成速度が異なったように(表1)、見た目や硬さ等の特性も異なります。そのため、スケールの組織については系統立てて考察することが難しいと考えられてきました。しかし、筆者は現地調査や試験を通して、少なくとも小浜温泉では炭素鋼管上に形成するスケールについて整理できると考え、モデルとなる図2のスケールの基本構造の図を提案しました。この基本構造に基づくと、温泉輸送配管中で形成するスケールの形成過程^{8,9)} は以下のように考えることができます。

- ① 炭素鋼の腐食
- ② 腐食生成物の形成
- ③ 腐食生成物上にマグネシウムシリケート水和物が形成
- ④ マグネシウムシリケートを核生成サイトとして炭酸カルシウムが形成

スケールの組織は層構造になることが多いですが、流れが複雑なところでは炭酸カルシウムとマグネシウムシリケートの混合物となり層構造が崩れる場合もあります。しかし、崩れた場合でも、これまでの私の組織観察結果では、小浜温泉では腐食生成物上には基本的にはマグネシウムシリケートが形成していることを確認しています。



なぜこの基本層構造となるのか?

4.1 温泉中で析出する鉱物相

配管スケールには2種類の鉱物相が析出しており、低結晶マグネシウムシリケートと炭酸カルシウムの2種類の鉱物相が形成していました。図3は化学平衡論に基づく熱力学的解析を行った結果です¹¹⁾。縦軸に示した飽和指数 (Saturation Index, *SI*) は溶液中でその鉱物相が過飽和か未飽和かを表す

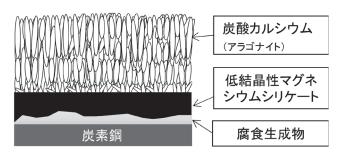


図2 小浜温泉におけるスケールの基本構造8-10)

指標であり、その値が0以上であるときに溶液中で沈殿し、0 未満である時は溶解状態にあることを表しています。図3を 見てみると低結晶マグネシウムシリケートも炭酸カルシウム も溶液中で沈殿することが分かります。他の鉱物相として非 晶質シリカについて解析をしましたが、熱力学解析では沈殿 しないことを表しており、実際の現場でも析出していません でした。このように化学平衡論に基づく解析の結果、断面構 造を構成する鉱物相については違和感があるものではありま せんでした。したがって、議論が必要となるのは、なぜこの ような層の順番となったのか?ということなのですが、まだ 答えられるところまでには至っていません。現在得られてい るヒントは、低結晶マグネシウムシリケートが腐食生成物上 にスケールとして形成容易であることです。次項でその研究 について簡単に紹介させていただきます。

4.2 腐食生成物上で形成容易なシリカ・シリケートスケール 12)

以前から地熱や温泉、地下水の運用に関わる現場の技術者達の間で、腐食した部分でスケールが起こりやすく、腐食生成物がスケールの起点部となっていそうなことが指摘されていました。しかし、実験的には証明されておらず、その機構も明確ではありませんでした。現場の方々と話すことで得たヒントを研究テーマにしようと、当時、修士の院生であった稲葉慎英氏とテーマを立ち上げ、何度も試行錯誤してくれていた姿を覚えています。私達が行った研究は、ラボ環境で低結晶マグネシウムシリケートがゆっくりと析出する濃度に調整した溶液中に炭素鋼を浸漬させた時の経時変化を観察することです。その結果、試験中に観察場所が腐食した時にだけシリケートスケールが形成されることを観察することができ

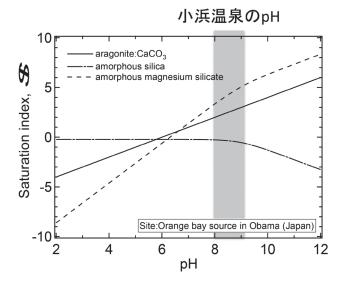


図3 小浜温泉の泉質における代表的な鉱物相の飽和指数11)

ました (図4)。また、実はマグネシウムシリケートが腐食生成物と直接反応しているのではなく、溶液中のシリケートイオンがオルト水酸化鉄と反応し、その後、その反応した部分をきっかけとして低結晶マグネシウムシリケートが成長していることを示唆する重要な知見を得ることができました。腐食しにくいチタン板であってもスケールが形成することが報告されているため¹³⁾、腐食を抑制したからといって完全にスケーリングを抑制することは難しいと思いますが、スケール形成機構の解明やスケール形成開始を遅延させる技術開発の足がかりになると考えています。

5

スケール抑制材の開発: 現地のスケールを模擬

温泉や地熱発電所ではシリカ・シリケートが問題となるこ とが多く、多くのスケール抑制手法が研究開発されてきまし た。開発された技術は一般的にはラボ試験においてスクリー ニングされると思いますが、現状、シリカ・シリケート抑制 の研究開発においてラボ試験におけるスクリーニングの精度 は良くなく、開発した抑制技術は実地試験してその効果を確 認するしかないとされてきました。著者はそこをブレークス ルーすることができればスケール対策技術の研究開発スピー ドを大幅に上げられると考え、ラボ環境で実地環境に似たス ケールを析出させる技術の開発に取り組んできました。これ までの著者の成果としては、従来、シリカ・シリケートが析 出する溶液を炭素鋼表面に通水しても付着させることは困難 でしたが、付着させることに成功しました14。図5は従来の 低結晶マグネシウムシリケートスケール合成方法と、開発し た合成方法のスケールの外観写真です。従来ではゲル状のス ケールが形成しています。一方、開発したスケール合成方法 では、完全なゲル状ではなくなり、粒子も小さくなっている

ことが見て取れます。この合成されたスケールは見た目だけではなく、実際の温泉地で形成された低結晶マグネシウムシリケートの結晶構造、分子構造、脱水挙動と似ています¹⁴⁾。現在、結晶構造や分子構造の模擬精度の向上を図るとともに、本手法を用いてシリカ・シリケートが材料表面へ付着する現象を支配する因子を明らかにできればと考えています。そして、材料とスケールの相互作用を利用したスケール抑制技術開発に繋げられればと思います。

6)

研究を通して感じたことと将来の夢

このスケールの研究の当初の目的は配管表面でのスケールを抑制する材料の開発でした。私は学生時代の研究テーマが金属疲労であったため私にとって材料開発の研究はこれが初めてでした。ラボ環境ではある程度のスケール抑制効果を発揮する材料ができたので、実際に現場に持っていっても効果が得られるのでないかと期待をして現場試験用のサンプルを作製しようとしました。ラボレベルの試験片については作り方についてはある程度確立されていたので、大型化することも大きい設備を使えば簡単だろうと考えていたところ、それ

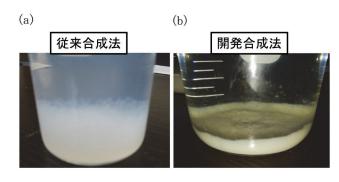


図5 スケール合成の外観写真 (a) 従来合成法、(b) 開発合成法 ¹⁴⁾ (Online version in color.)

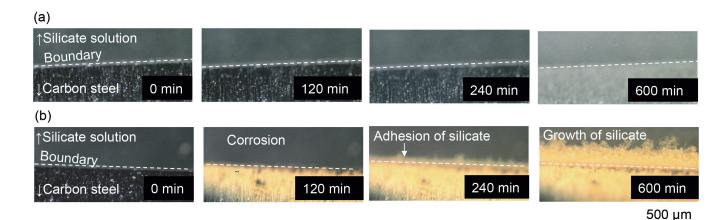


図4 シリケート溶液中における炭素鋼表面上の観察の様子12 (a) 腐食しなかった部分、(b) 腐食した部分 (Online version in color.)

にかなり苦労しました。ようやく完成した大型サンプルの現地試験はうまくいってほしいと心から願っていましたが、世の中はそんなに甘くなく、大きなスケール抑制効果は得られませんでした。当時はうまくいかなかったことに対する悲しみと焦りで心がいっぱいになったのを覚えていますが、今ではこれを大学にいながらして経験できたことは本当に良かったと思います。

また、この配管スケールの研究では1つのモデル図を提案することができました。スケールは温泉・地熱分野においては長年の課題であり、多くの研究がなされてきた研究テーマです。これまで系統立てて整理することが難しいと言われてきたものについて1つのモデルを提案するということは私にとって非常にチャレンジングなことでした。しかし、実際の現場に何度も足を運び、物に触れ、また、地域の方々にスケールの見た目等について聞くことで、1つのモデルを提案するような仕事ができたんだと思います。特に地域の人たちから得た実際に触れている人たちからの情報が大きかったと思います。

この配管スケールの研究は私にとって様々な出会いがあった研究テーマです。新しい体験や出会える研究テーマをまた 立案できるように努力し、その研究を楽しみたいです。

謝辞

本稿で紹介した研究は、NEDO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」、2020年クボタ若手研究者研究奨励制度(金属材料分野)、JSPS科研費19H02453の助成を受けて実施されました。実地試験を実施するにあたり、長崎県雲仙市小浜温泉の方々の助けがなければ実施できない研究でした。また先生方、企業の方々のご指導によるものも大きく、ここで厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 熱海市水道温泉課:温泉供給装置標準計画・施工指針.
- 2) 樫野紀元: 一般財団法人日本ウエザリングテストセンター 耐候性の標準化に関する調査研究成果発表会, (1983).
- 3) 東京海洋大学, 横浜国立大学, 長崎大学, (株) エディット, 平成27年度 NEDO 新エネルギー成果報告会予稿集, (2015), G-11.
- 4) 神奈川新聞HP カナロコ, 湯量1.5倍に 温泉設備, メンテ再開 箱根・大涌谷, https://www.kanaloco.jp/news/social/entry-65032.html.
- 5) 神奈川新聞HP カナロコ, 箱根の温泉一部で供給ストップ 「このままでは死活問題」, https://www.kanaloco.jp/news/social/entry-61586.html.
- 6)大木靖衛, 荻野喜作, 平野富雄, 広田茂, 大口健志, 守矢 正則:神奈川県温泉研究所報告, 第6号 (1968) 1.
- 7) 宮城県大崎市産業経済部観光交流課: 大崎市観光振興ビジョン〜温泉事業指針〜, (2020), 1.
- 8) 盛田元彰, 梅澤修:日本金属学会誌, 80 (2016), 309.
- 9) M. Morita and O. Umezawa: Mater. Trans., 57 (2016), 1652.
- 10) 盛田元彰:まてりあ,57 (2018),493.
- 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.
- 12) 小山壮太, 稲葉慎英, 盛田元彰, 元田慎一: 鉄と鋼, 107 (2021), 814.
- 13) M.Morita and S.Motoda: Proceedings of World Geothermal Congress 2020+1, (2021), 1.
- 14) M.Morita, A.Yamaguchi, S.Koyama and S.Motoda: Geothermics, 96 (2021), 102203.

(2022年2月21日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

弘前大学 特別顧問

村岡 洋文

小文は「躍動」に「スケール形成を抑制する材料開発」を寄稿された盛田元彰先生への、私からのエールである。私は地熱資源を44年間研究してきた地質学研究者であって、材料工学の盛田先生とは、年齢も専門分野も大いに離れている。しかし、ここ10年余り、盛田先生の研究プロジェクトの委員会やその他の学会活動を通じて、頻繁に盛田先生にお会いするようになった。盛田先生は好感度の高さという天賦の資質も備えておられる。日本の地熱研究は1997年から2011年頃までの15年間、国の支援を失い、低迷していた。これが見直され、再び支援が復活したのは国家的エネルギー危機でもあった東日本大震災以降のことである。

最近の地熱利用の流れの一つに、100℃未満の温泉水による小型バイナリーサイクル発電開発が注目されるようになったことがある。このような温度領域では、溶解度の低下に伴って、配管や熱交換器のスケールによる目詰まりが大きな技術的障壁となる。しかし、これまでの温泉スケール研究はスケール形成プロセスの解明にまでは及んでいなかった。また、これまでは炭素鋼の腐食とスケールの沈殿は別の研究者が扱うといったような縦割りの弊害もあった。

新進気鋭の盛田先生がちょうどそのような研究ニーズが生まれたところに颯爽と現れ、材料工学の立場から、スケール研究に初めて本格的な科学のメスを入れられた。盛田先生は炭酸カルシウムスケールが単純に炭素鋼内に沈殿するのではなく、3層構造の第3層目として形成されることを明らかにした。つまり、配管の炭素鋼の腐食が腐食生成物を形成し、これが低結晶性マグネシウムシリケート水和物の形成のもとになり、この低結晶性マグネシウムシリケートを核形成サイトとして、炭酸カルシウムが形成されるという、系統的なスケール形成プロセスを明らかにした。この形成モデルは世界の温泉水に通用するものである。また、このメカニズムをさらに探求すれば、いずれ、スケールを抑制する配管材料技術に結びつくことが期待される。

「スケール形成を抑制する材料開発」では、盛田先生が研究テーマを系統的に追及されている様子がよくわかる。盛田先生は地熱学界においては、すでに一分野を開拓した研究者として高く評価されているが、この系統的研究姿勢を貫かれる限り、どんな分野にあっても何かを成し遂げられることは間違いない。盛田先生の今後のご発展をお祈り申し上げる。

JFEテクノリサーチ(株) 経営企画部長(参与)

船川 義正

万文 田先生はエネルギッシュに活躍していて将来材料 **IIII.** 分野をけん引する人材として、普段から会話をさせていただいています。盛田先生ために記事をかけるチャンスが巡ってきたことを非常にうれしく感じています。

この数十年で材料の進歩とその研究の深化は目覚ましいものがあり、多くの素材が実用化されてきたと思います。一部では、材料開発目標が現在の工業生産技術では到達できないレベルにまで高まっているものもあるように感じます。一方、世界は地球温暖化抑制のための脱炭素を目標に、化石燃料大量消費から方向転換を始めたところです。社会変革が新たな材料を求めてくることは必然です。すでにかなりのレベルまで深化した材料開発研究において、脱炭素の社会要求を満足するには、従来のやり方や使われ方に固執しない材料開発スキームが必要です。その一つの答えが、「材料そのものの特性に焦点をあてた開発研究」から、「従来とは異なる材料製造方法や材料の使われ方、さらには別の学術体系を持った領域の連携」など、従来枠を超えた取り込みになると思われます。

盛田先生は、学部から博士課程の間で材料組織と疲労 の関連を修められ、現在は腐食関連、特に材料の直面す

る環境とその影響を研究されています。物理に近い分野 から化学に近い分野まで広く対象として活動していて、 その活動環境は大きな可能性があるように感じます。記 事では温泉でのスケール発生を中心に書かれています が、この地熱発は電力需要の逼迫解消と二酸化炭素排出 量削減のために、風力発電や原子力発電とともに脱火力 発電の有力手段にあげられています。温泉はたとえ同じ 地域でも泉源ごとに成分が異なるのですが、それが配管 の閉塞にこれほど大きく影響しているのは興味深いで す。スケール構造も腐食と密接な関係があることが示さ れていますが奥が深く、まだまだ可能性があります。す べきことは山積しているとともに、その成果は世の中の 基盤となる重要なものです。カーボンニュートラルは全 体での二酸化炭素削減を材料開発に要求することから、 この点でも盛田先生の方針は時代にマッチしていると思 います。躍動の記事では、温泉で楽しんでいると書かれ ていますが、温泉の中で現象をつぶさに観察して思いを 巡らしていたと思います。盛田先生の活躍が大いに期待 できるとともにこれがこれから成長しようとする学生か ら若い世代の見本となることを祈念してエールといたし