

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月4日(04.05.2023)

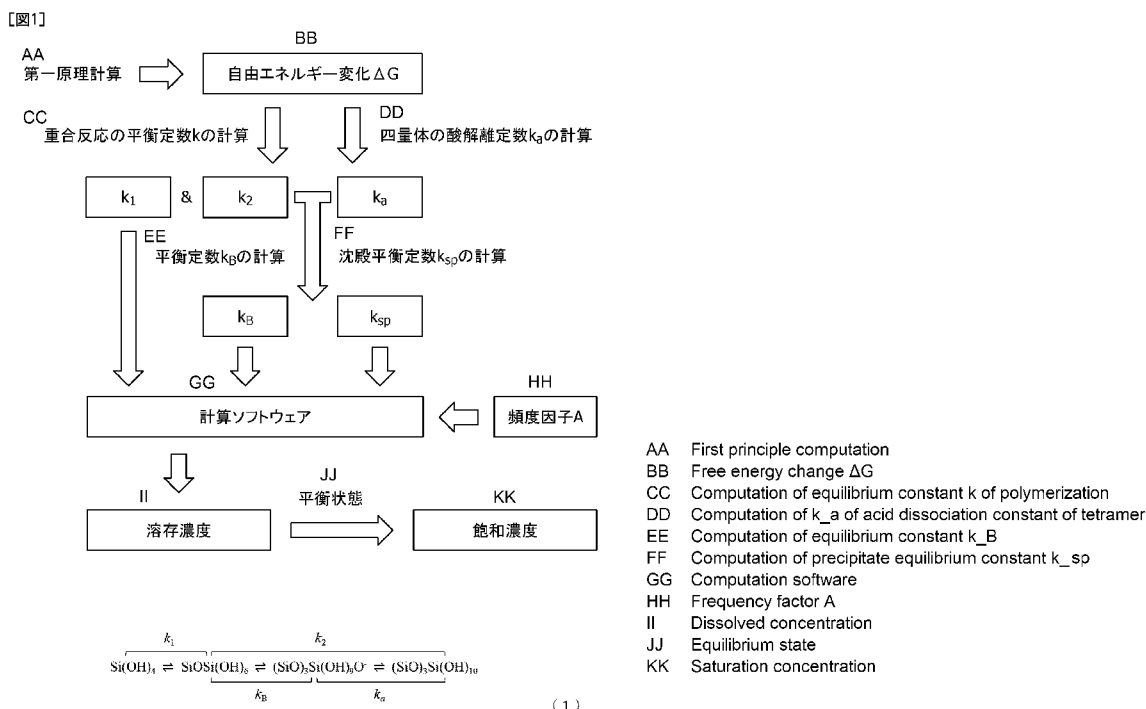


(10) 国際公開番号
WO 2023/074697 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 25/18 (2006.01) *C02F 5/00* (2023.01)
F03G 4/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/039764
- (22) 国際出願日: 2022年10月25日(25.10.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-174075 2021年10月25日(25.10.2021) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 姜 天龍 (JIANG, Tianlong); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 広瀬 隆之 (HIROSE, Takayuki); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 和田 梓 (WADA, Azusa); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 宇井 慎弥 (UI, Shinya); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外 (OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 7 号 赤坂溜池タワー 1 1 階 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR PREDICTING GENERATED AMOUNT OF SILICA SCALE

(54) 発明の名称: シリカスケール生成量の予測方法



(57) Abstract: The present invention accurately predicts a generated amount of silica scale under complicated conditions. A method for predicting a generated amount of silica scale comprises: a step for acquiring a temperature $T_s(K)$ at a prediction portion at which the adhesion of the silica scale should be predicted, and/or a time $t_s(\text{min.})$ until a fluid including silicic acid reaches the prediction portion; and a step for computing an adhesion amount of the silica at the prediction portion on the basis of a prediction equation of silica saturation

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

concentration dependent on the temperature, and/or a prediction curve of silica dissolved concentration dependent on the time, wherein the prediction equation of the silica saturation concentration and the prediction curve of the silica dissolved concentration are obtained on the basis of k_1 , k_2 , k_B , k_a in a three-step precipitation equilibrium reaction model that is expressed as the following formula (1).

(57) 要約: 複雑な条件下におけるシリカスケールの生成量を正確に予測する。シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する工程と、温度に依存したシリカ飽和濃度の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する工程とを含み、前記シリカ飽和濃度の予測式及び前記シリカ溶存濃度の予測曲線が、以下の式(1)で表される3段階沈殿平衡反応モデル【化1】における、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる、シリカスケール生成量の予測方法。

明 細 書

発明の名称：シリカスケール生成量の予測方法

技術分野

[0001] 本発明はシリカスケール生成量の予測方法、予測システム、並びに当該予測システムを備える地熱発電システムに関する。本発明は、特に、実験によりデータ収集を行うことなく、シミュレーションによりシリカスケール生成量を予測することが可能な予測方法、予測システム、並びに当該予測システムを備える地熱発電システムに関する。

背景技術

[0002] 地熱発電システムなど、地下水を使用するプラントシステムにおいては、水中に溶解しているシリカに由来して、プラントシステムを構成する機器や配管にシリカスケールが付着する。シリカスケールは、 Si と O との重合体から主として構成される強固な付着物であり、特に地熱発電プラントにおいては、シリカスケールの生成による還元能力の低下や発電効率の低下等が問題になっている。

[0003] 従来、熱水の性状からスケール生成量の予測を行う種々の方法が提案されてきた。

[0004] NaCl 水溶液中でのケイ酸とアモルファスシリカ表面の反応の動態が知られている（例えば、非特許文献1を参照）。

[0005] 井坑内の流体の速度から、井坑内に生成するスケールの厚さを予測するスケール成長予測方法が知られている（例えば、特許文献1を参照）。局所的に加熱できる装置を秤量し、加熱前後の質量比較からスケール質量を測定するスケール定量評価方法が知られている（例えば、特許文献2を参照）。配管を流れる流体や配管外表面温度、スケールの熱伝導率等に基づきスケール厚さを推定する方法が知られている（例えば、特許文献3を参照）。蒸気中に含まれるスケール成分に応じてスケール抑制剤を噴霧するスケール抑制方法が知られている（例えば、特許文献4を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-257030号公報

特許文献2：特開2019-027961号公報

特許文献3：国際公開2019/202981

特許文献4：特開2020-12456号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Journal of Colloid and Interface Science Volume 110, Issue 1, March 1986, Pages 40-64

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、非特許文献1に開示された方法は、経験的な手法であり、予測式を確立するのに大量の測定値が必要であることに加え、実験条件を正確に制御することができないため、正確な予測値は得られない。また、条件が変動する度に、測定を繰り返して経験的予測式を修正する必要があるため、汎用性に欠ける。

[0009] 特許文献1～4に開示された方法では、シリカスケールの生成量を予測するための予測式を確立するために、大量の実験データ、実測データなどの経験的な値を必要とするものであった。データの取得には、特殊な装置を使用する、あるいは地熱発電システムなどのプラントシステムを停止し、装置の一部を分解する等の作業が必要である。さらに、経験的な方法により確立された予測式は、条件変動に非常に弱く、正確な予測式を得るためには膨大なデータが必要であった。

[0010] このように、従来の技術ではシリカスケールの生成量を正確に予測することが難しかった。そのため、例えば、地熱発電システムなどのプラントシステムが突発的に停止したり、発電能力の低下が起きたりしてからメンテナンスを実施することが行われてきた。これにより、売電量の減少による売り上

げの低下が生じる不利益があった。また、発電能力の低下と突発的停止を回避するために、事前にメンテナンスを実施する場合、シリカスケールの生成量を正確に把握できないため、メンテナンス時期の最適化ができず、メンテナンス回数の増加によってメンテナンスコストが高くなるという問題もあった。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、実験に頼らないシミュレーションによるシリカスケール生成量の定量化を検討した。その結果、熱水中におけるシリカ重合反応の反応モデルを考案することに想到し、シリカ飽和濃度及びシリカ溶存濃度の予測に必要な各種パラメータの計算手法を確立して、本発明を完成するに至った。

[0012] 本発明の課題は、以下の好ましい態様により解決することができる。

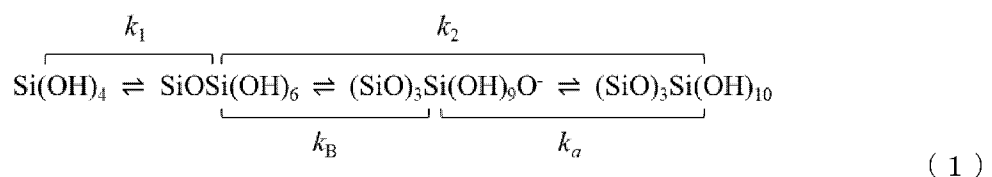
[1] シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する工程と、

温度に依存したシリカ飽和濃度の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する工程と

を含み、

前記シリカ飽和濃度の予測式及び前記シリカ溶存濃度の予測曲線が、以下の式(1)で表される3段階沈殿平衡反応モデル

[化1]



(式(1)中、

k_1 は、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ と $\text{SiOSi}(\text{OH})_6$ との間の反応平衡定数であり、

k_2 は、 $\text{SiOSi}(\text{OH})_6$ と $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との間の反応平衡定数であり、

k_B は、 $\text{SiOSi}(\text{OH})_6$ と $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ との間のイオン化平衡定数であり、

k_a は、 $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との間のシリカ酸解離定数である)

における、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる、シリカスケール生成量の予測方法。

[2] 前記シリカ酸解離定数 k_a が、 $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との平衡反応における自由エネルギー変化 ΔG に基づき、量子化学計算及び線形フィッティング補正法により得られる、[1]に記載の方法。

[3] 前記シリカ酸解離定数 k_a と、前記自由エネルギー変化 ΔG の関係が、

$$p k_a = p \Delta G + q$$

(式中、 p 、 q は定数である)

で表される、[2]に記載の方法。

[4] p が、 $0.19 \sim 0.24$ であり、 q が、 $-56 \sim -51$ である、

[3]に記載の方法。

[5] 前記シリカ溶存濃度 C の予測曲線が、シリカ初期濃度 C_i と式(1)に基づいて第1原理計算により得られた2以上の異なる時間時点に対するシリカ溶存濃度のプロットを、フィッティングすることにより得られ、

反応初期のフィッティングの補正に用いる頻度因子 A が、

$$A = m [\exp(nT)] \quad (3)$$

(式(3)中、 m 、 n は定数であり、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される)

で表される、[1]に記載の方法。

[6] m が、2.0～3.1であり、 n が、0.083～0.085である、[5]に記載の方法。

[7] 前記シリカ飽和濃度 C_e の予測式が、温度 T におけるシリカ飽和濃度 C_{e1} ：

$$C_{e1} = a_1 [\exp(b_1 T)] \quad (2)$$

(式(2)中、

a_1 、 b_1 は、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される定数であり、
 T は重合反応温度を表す)

で表される、[1]に記載の方法。

[8] a_1 が、18～32であり、 b_1 が、0.005～0.010である、[7]に記載の方法。

[9]

前記シリカ飽和濃度 C_e の予測式が、温度 T 、 pH が0以上であって7未満におけるシリカ飽和濃度 C_{e2} ：

$$C_{e2} = R \{a_2 [\exp(b_2 T)]\} \quad (4)$$

(式(4)中、

a_2 、 b_2 は、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される定数であり、
 R は、 pH に基づいて計算される実効活量係数であり、
 T は重合反応温度を表す)

で表される、[1]に記載の方法。

[10] 前記実効活量係数 R の計算式が、

$$-\log R = A_R Z^2 \{E / (1 + B_R c E)\} \quad (5)$$

{式(5)中、

$$A_R = 1.825 * 10^6 (\epsilon T)^{-3/2},$$

$$B_R = 50.3 * (\epsilon T)^{-1/2}$$

で表され、

電荷数 Z は、1または2から選択される定数であり、有効径係数 c は4で

あり、

E が、以下の式 (6) で表される実効イオン強度

$$E = \{I + (\text{水素イオン濃度})\} / [1 + B_R c [I + (\text{水素イオン濃度})]] \quad (6)$$

(式 (6) 中、I は溶質イオン強度である)

である}

で表される、[9] に記載の方法。

[11] a_2 が、16～36 であり、 b_2 が、0.003～0.015 である、[9] に記載の方法。

[12] 前記シリカ飽和濃度 C_{e3} の予測式が、温度 T、pH が 7 より大きく、14 以下におけるシリカ飽和濃度 C_{e3} :

$$C_{e3} = (1 - J) \{a_3 [\exp(b_3 T)]\} \quad (7)$$

(式 (7) 中、

a_3 、 b_3 は、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される定数であり、

J は、シリカ単量体イオンとシリカ 2 量体イオンの存在分率に基づいて計算される実効反応係数であり、

T は重合反応温度を表す)

で表される、[1] に記載の方法。

[13] 前記実効反応係数 J の計算式が、

$$J = (X - X_{i1} - X_{i2}) / X \quad (8)$$

(式 (8) 中、

X は、シリカの総量であり、

X_{i1} は、酸解離定数 k_{aj} から計算されるシリカ単量体イオンの存在分率であり、

X_{i2} 、酸解離定数 k_{aj} から計算されるシリカ 2 量体イオンの存在分率である)

で表される、[12] に記載の方法。

[14] a_3 が、6～34 であり、 b_3 が、0.005～0.015 である

、〔 1 2 〕に記載の方法。

〔 1 5 〕 前記ケイ酸を含む流体中の総シリカ濃度 C_t を取得する工程と、
前記総シリカ濃度 C_t と、シリカ飽和濃度に基づいてシリカ付着量を計算する工程と

により、前記シリカ付着量が予測される、〔 1 〕に記載の方法。

〔 1 6 〕 前記シリカ溶存濃度の予測曲線に基づいてシリカ付着量を計算する工程により、前記シリカ付着量が予測される、〔 1 〕に記載の方法。

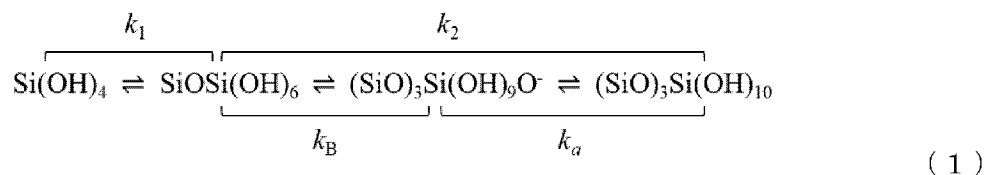
〔 1 7 〕 シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する装置と、

温度に依存したシリカ飽和濃度の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する装置と

を含み、

前記シリカ飽和濃度の予測式及び前記シリカ溶存濃度の予測曲線が、以下の式 (1) で表される 3 段階沈殿平衡反応モデル

[化2]



(式 (1) 中、

k_1 は、 Si(OH)_4 と SiOSi(OH)_6 との間の反応平衡定数であり、

k_2 は、 SiOSi(OH)_6 と $(\text{SiO})_3\text{OSi(OH)}_{10}$ との間の反応平衡定数であり、

k_B は、 SiOSi(OH)_6 と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ との間のイオ

ン化平衡定数であり、

k_a は、 $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との間のシリカ酸解離定数である)

における、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる、シリカスケール生成量の予測システム。

[18] 生産井からくみ上げた地熱流体を気体成分と液体成分に分離する気液分離器と、

前記気液分離器の後段に配置され、当該気液分離器で分離された気体成分により回転可能に構成されたタービンと、

前記気液分離器で分離された液体成分を還元井に配送する配管と、

[17] に記載のシリカスケール生成量の予測システムとを備える地熱発電システム。

発明の効果

[0013] 本発明によるシリカスケール生成量の予測方法によれば、実験値や実測値などの経験的な値に依存せず、簡便に且つ複雑な条件下でも正確にシリカスケールの生成量を予測できる。これにより、プラントシステムの停止や、メンテナンス回数の増加によるコストを抑え、安定的で効率的なプラントシステムの運営が可能になる。さらには、シリカスケール生成が危惧されるプラントシステムの設計においても有効である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、本発明の第1態様による予測方法における、シリカ飽和濃度 C_e 及びシリカ溶存濃度 C_i 計算のフローチャートである。

[図2]図2は、本発明の第1態様による予測方法において使用可能な、 $\text{pH}7$ における、重合反応温度 T と飽和濃度 C_e との関係を示す予測曲線の一例を表すグラフである。

[図3]図3は、本発明の第1態様による予測方法において使用可能な、 100°C 、 $\text{pH}7$ における、重合反応時間 t とシリカ溶存濃度 C_i 及びシリカ析出量との関係を示す予測曲線の一例を表すグラフである。

[図4]図4は、反応の初期段階における溶存濃度を正確に予測するためのフィッティングにおいて用いられる頻度因子Aの予測曲線を示す片対数グラフであり、縦軸は対数スケール（logarithmic scale）である。頻度因子Aを用いることで、5minの時間点で、各温度における実験値を再現することができる。

[図5]図5は、本発明の第2態様による予測方法における、シリカ飽和濃度 C_{e2} 及びシリカ溶存濃度 C_2 計算のフローチャートである。

[図6]図6は、本発明の第2態様による予測方法において使用可能な、pH5.5及びpH7.0における、重合反応温度Tと飽和濃度 C_{e2} との関係を示す予測曲線の一例を表すグラフである。

[図7]図7は、本発明の第2態様による予測方法において使用可能な、150℃、pH5.5における、重合反応時間tとシリカ溶存濃度 C_2 及びシリカ析出量との関係を示す予測曲線の一例を表すグラフである。

[図8]図8は、本発明の第3態様による予測方法における、シリカ飽和濃度 C_{e3} 及びシリカ溶存濃度 C_3 計算のフローチャートである。

[図9]図9は、pHが7～14の領域における実効反応係数Jの変化を示すグラフである。

[図10]図10は、本発明の第3態様による予測方法において使用可能な、pH5.5、pH7.0、及びpH9.0における、重合反応温度Tと飽和濃度 C_{e3} との関係を示す予測曲線の一例を表すグラフである。

[図11]図11は、本発明の第3態様による予測方法において使用可能な、100℃、pH9.0における、重合反応時間tとシリカ溶存濃度 C_3 及びシリカ析出量との関係を示す予測曲線の一例を表すグラフである。

[図12]図12は、本発明の一実施形態によるシリカスケール生成量の予測システムを備える、地熱発電システムを例示する概念図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施の形態によって限定されるものではない。

[0016] [第1実施形態：シリカスケール生成量の予測方法]

本発明は、第1実施形態によれば、シリカスケール生成量の予測方法に関する。シリカスケール生成量の予測方法は、以下の工程を含む。

シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する工程と、

温度に依存したシリカ飽和濃度の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する工程

[0017] 本実施形態は、より詳細には、ケイ酸を含む流体が流通するプラントシステムにおける、シリカスケール生成量の予測方法に関する。ケイ酸を含む流体とは、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ 、及び／または $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ を含むがこれらには限定されない、 Si と OH を含む化学種を含む流体をいう。プラントシステムは、ケイ酸を含む流体が流通する配管や機器を備えるプラントシステムであってよく、例えば、シリカスケールの付着に起因してプラントシステムの停止や不具合が生じうるプラントシステムである。プラントシステムとしては、例えば、地熱発電システム、ボイラーシステム、冷却水配管を備えるシステム、水処理システムが含まれるが、これらには限定されない。

[0018] ケイ酸を含む流体は、例えばケイ酸を含みうる水であってよく、地下水、水道水、地熱水、またはこれらに由来する排水が挙げられるが、これらには限定されない。例えば、プラントシステムが地熱発電システムである場合には、ケイ酸を含む流体は、地熱水であってよい。なお、流体は、液体には限定されず、水と蒸気などの気体の混合物となっている状態も含まれる。

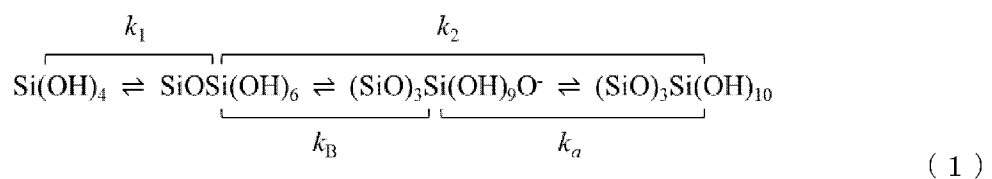
[0019] 本実施形態においては、温度に依存したシリカ飽和濃度について、3種の予測式を確立した。また、これらの予測式のそれぞれに基づいて、時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線の導出方法を確立した。以下、各態様について説明する。

[0020] (第1態様)

本実施形態に係る方法の第1態様においては、温度 T に依存したシリカの飽和濃度 C_{e1} の予測式に基づき、プラントシステムの任意の部位におけるシリカスケールの生成量を予測する。第1態様では、 pH が7の場合の予測式を提供する。ここで、予測式が与えるシリカ飽和濃度 C_{e1} (saturation concentration) とは、先に述べたケイ酸の縮合重合反応により生成されうるシリカ（単量体及び二量体以上の各種シリカ重合体を含む）が溶解して、所定の温度 T において飽和溶液に達する溶液の重量%濃度（単位はppm）をいうものとする。言い換えれば、所定の温度 T において、シリカ（単量体及び二量体以上の各種シリカ重合体を含む）の溶解し得る最大濃度をいう。また、シリカスケールとは、流体に溶解することができず、析出したシリカをいうものとする。析出するシリカは通常、四量体またはそれより重合度の高い多量体でありうるが、多量体の重合度は特には限定されない。

[0021] シリカの飽和濃度 C_{e1} の予測式を得るために、本発明者らは、以下の式（1）で表される3段階沈殿平衡反応モデルを確立した。

[化3]



(式(1)中、

k_1 は、 Si(OH)_4 と SiOSi(OH)_6 との間の反応平衡定数であり、

k_2 は、 SiOSi(OH)_6 と $\text{(SiO)}_3\text{OSi(OH)}_{10}$ との間の反応平衡定数であり、

k_B は、 SiOSi(OH)_6 と $\text{(SiO)}_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ との間のイオ

ン化平衡定数であり、

k_a は、 $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との間のシリカ酸解離定数である)

[0022] 従来、シリカ重合反応は、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ から $\text{SiOSi}(\text{OH})_6$ を生成する可逆反応と、 $\text{SiOSi}(\text{OH})_6$ から $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ を生成する不可逆反応との2段階モデルに基づいて計算が行われてきた。本発明では、この2段階モデルではなく、沈殿平衡反応をさらに考慮した上記式(1)のモデルを採用することにより、従来、考慮されてこなかった $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ で表される化学種の動態を含めた予測が可能になる。

[0023] 次に、シリカ飽和濃度 C_{e1} の予測式及びシリカ溶存濃度 C_1 曲線の導出について説明する。図1は、シリカ飽和濃度 C_{e1} 及びシリカ溶存濃度 C_1 計算のフローチャートである。

[0024] 本手法ではまず、式(1)に表される4つの化学種、及びケイ酸が溶解している流体(例えば、水)の自由エネルギーから、式(1)の各段階の反応における自由エネルギー変化 ΔG を得る。また、自由エネルギー変化 ΔG の値から、 k_1 、 k_2 を得る。重合反応の平衡定数の計算式における温度 T は重合反応温度である。酸解離定数 k_a は、自由エネルギー変化 ΔG から、量子化学計算及び線形フィッティング補正法により計算した以下の値を用いることができる。

$$p k_a = p \Delta G + q$$

式中、 p 、 q は定数であり、 ΔG は、 $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との平衡反応における自由エネルギー変化の値である。より具体的には、 p が、 $0.19 \sim 0.24$ であり、 q が、 $-56 \sim -51$ であってよい。好ましくは、 p が、 $0.21 \sim 0.22$ であり、 q が、 $-54 \sim -52$ であってよい。

[0025] これらの計算により、重合反応温度 T と、シリカ飽和濃度 C_{e1} (ppm)との関係が以下の式(2)のように計算される。

$$C_{e1} = a_1 [\exp(b_1 T)] \quad (2)$$

式(2)中、 a_1 、 b_1 は定数であり、上記フローチャートに記載の計算により得られる値である。 T (K)は重合反応温度を表す。 T の温度範囲は、約250Kから500Kであってよい。より具体的には、 a_1 が、18~32であり、 b_1 が、0.005~0.010であってよい。好ましくは、 a_1 が、20~30であり、 b_1 が、0.006~0.009であってよい。

[0026] 図2は、シリカ飽和濃度 C_{e1} の予測曲線を表す式(2)の一例である。図2中、本発明に係る予測式を、実線で示す。この予測式により、シリカ飽和濃度 C_{e1} の温度 T 依存性が算出可能になる。温度 T は、式(1)で表される3段階沈殿平衡反応モデルでは重合反応温度(単位はK)である。本実施形態に係る予測方法において、シリカスケール付着量を予測する際には、実際のプラントシステムのスケールの付着量を予測すべき所定の予測部位における温度 T_s を重合温度として用い、予測計算に使用することができる。予測部位における温度 T_s は、例えば、プラントシステムの予測部位における、シリカを含みうる流体の温度であってよい。

[0027] 式(2)に基づく、具体的なシリカスケール付着量の予測方法を説明する。当該予測方法は、以下の工程a)からd)を含む。

a) シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)を取得する工程

b) 温度 T_s と予測式(2)から、前記予測部位におけるシリカ飽和濃度 C_{e1} を計算する工程

c) ケイ酸を含む流体中の総シリカ濃度 C_t を取得する工程

d) 総シリカ濃度 C_t と、シリカ飽和濃度 C_{e1} に基づいてシリカ付着量を計算する工程

[0028] 工程a)において、シリカスケールの付着を予測すべき予測部位とは、本実施形態による予測方法を実施するプラントシステム中において、ケイ酸を含む流体が接触する部位であって、シリカスケールの付着の可能性がある部位である。例えば、地熱発電システムにおいては、タービン翼、ローターなどのタービン部材、配管、熱交換器等であってよいが、これらには限定され

ない。温度 T_s (K)の取得方法は、特には限定されないが、例えば、特定の場所に設置した温度センサなどの温度測定装置で、予測部位における流体もしくは機器の温度を実測し、必要に応じて機器の実測温度から流体温度を算出して、 T_s とすることができる。あるいは、プラントシステムの運転条件を考慮したシミュレーション等により、予測部位における流体もしくは機器の温度を算出して、必要に応じて機器の実測温度から流体温度を算出して、 T_s とすることもできる。

[0029] 工程b)は、予測式(2)による計算を実行可能な演算装置により実施することができる。演算装置は、例えば、特定の演算プログラムを組み込んだコンピュータであってよいが特には限定されない。

[0030] 工程c)において、総シリカ濃度 C_t とは、本発明を実施するプラントシステムに供給される流体中に存在するシリカのtotal濃度である。計算上は、流体中に存在する全ての Si 原子の量に基づいて計算したシリカ単量体($Si(OH)_4$)の、流体中における重量%濃度(ppm)を総シリカ濃度 C_t とする。このうち、シリカ飽和濃度 C_e を超える量が、シリカスケールとして析出し、付着すると考えられる。例えば、地熱発電システムにおいては、総シリカ濃度 C_t は、例えば、次のようにして計算することができる。まず、生産井から汲み上げた地熱水を分析して、地熱水中の Si 原子の質量もしくはモル量を得る。次いで、当該 Si 原子が全てシリカ単量体($Si(OH)_4$)を形成していると仮定し、地熱水中のシリカ単量体の重量%濃度を計算により求める。本実施形態における方法では、総シリカ濃度 C_t のうち、飽和濃度を超えた部分が、シリカスケールとして析出すると想定する。

[0031] 工程d)においては、工程c)により得られた総シリカ濃度 C_t と、シリカ飽和濃度 C_{e1} の差を演算装置により計算することで、シリカスケールの付着量を得ることができる。演算装置は、工程b)と同様に、特定の演算プログラムを組み込んだコンピュータであってよいが特には限定されない。

[0032] 次に、第1態様においてはまた、時間に依存したシリカのシリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線に基づき、プラントシステムの任意の部位におけるシリカス

ケールの生成量を予測する。当該予測方法においては、計算により、時間 t とシリカ溶存濃度 C_1 の関係を示す予測曲線を得て、予測曲線からシリカ付着量を計算する。

[0033] 時間 t におけるシリカ溶存濃度 C_1 とは、重合開始時点をゼロとした場合の、時間 t (min) において、流体中に溶存しているシリカの濃度である。ここでいうシリカ濃度は、先の総シリカ濃度 C_t について説明したのと同様に、流体中に溶解している Si 原子の量に基づいて計算したシリカ単量体 ($Si(OH)_4$) の、流体中における重量%濃度 (ppm) である。シリカ初期濃度 C_i とは、重合開始時点 ($t = 0$) において流体中に溶存しているシリカの濃度である。シリカ初期濃度 C_i も、流体中に溶解している Si 原子の量に基づいて計算したシリカ単量体 ($Si(OH)_4$) の、流体中における重量%濃度 (ppm) で表される。また、時間 t は、式 (1) で表される3段階沈殿平衡反応モデルでは $Si(OH)_4$ を流体に溶解した時点を 0 とした時間 (min) である。本態様に係る予測方法においては、実際のプラントシステムにおける重合反応開始時点と認められる時点を 0 として予測計算に使用することができる。例えば、地熱発電システムにおいては、地熱水を生産井から汲み上げた時点を 0 とすることができる。

[0034] 最初に、時間 t とシリカ溶存濃度 C_1 の関係を示す予測曲線の取得方法について説明する。予測曲線の取得方法は、以下の工程 i) から iii) を含む。

i) シリカ初期濃度 C_i を取得する工程

ii) 式 (1) の3段階沈殿平衡反応モデルにおける、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a を計算し、シリカ初期濃度 C_i と k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a から、シリカ溶存濃度 C_1 の予測値を計算する工程と、

iii) 時間 t に対する、シリカ溶存濃度 C_1 をプロットし、プロット結果に基づいてカーブフィッティングすることにより、シリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線を得る工程

[0035] 工程 i) は、シリカ初期濃度 C_i を取得する工程である。シリカ初期濃度 C

i は、計算上は総シリカ濃度 C_t に等しいと仮定することができる。よって、先に述べた方法にて総シリカ濃度 C_t と同様の方法にて、シリカ初期濃度 C_i を取得することができる。

[0036] 工程 $i i$) では、図 1 のフローチャートに従って、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a を計算する。また、シリカ初期濃度 C_i と k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a から、シリカ溶存濃度 C_1 の予測値を計算する。シリカ溶存濃度 C_1 の予測値は、複数の異なる時間 t において取得することが好ましく、例えば 10 点以上、好ましくは 50 点以上、さらに好ましくは 100 点以上の異なる時間 t において計算することができる。これにより、反応開始から、所望の時間時点に至るまでの溶存濃度 C_1 の予測値を得ることができる。

[0037] 工程 $i i i$) では、時間 t に対する、シリカ溶存濃度 C_1 をプロットし、プロット結果に基づいてシリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線を得る。図 3 は、工程 $i i i$) により得られたシリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線の一例であって、初期濃度を約 1100 ppm とした場合に得られる、温度 100℃、pH 7 における、予測曲線である。図 3 中、実線がシリカ溶存濃度 C_1 (単位は ppm) を表し、一点鎖線がシリカ析出量 (単位は ppm) を表す。シリカ析出量とは、単位体積 (1 L) あたりの流体から生成されるシリカ四量体の質量をいう。流体が地熱水である場合には、単位体積あたりのあたりの流体から生成されるシリカ四量体の質量は、単位質量当たり (1 kg) のあたりの流体から生成されるシリカ四量体の質量に近似することができる。よって、シリカ溶存濃度 C_1 とシリカ析出量の和が、シリカ初期濃度 C_i となる。

[0038] 重合温度 T と、反応の初期段階におけるシリカの溶存濃度 C_1 の予測値をフィッティングするためには、頻度因子 A が必要である。ここで、反応の初期段階とは、反応装置、条件等によっても異なるが、反応開始から約 5 ~ 10 min の段階をいうものとする。重合温度 T と頻度因子 A との関係は以下の式 (3) で表される。

$$A = m [\exp(nT)] \quad (3)$$

式 (3) 中、 m 、 n は定数であり、上記フローチャートに記載の計算によ

り得られる値である。 T (K) は重合反応温度を表す。 T の温度範囲は、約 250 K から 500 K である。より具体的には、 m が、 $2.0 \sim 3.1$ であり、 n が、 $0.083 \sim 0.085$ であってよい。好ましくは、 m が、 $2.3 \sim 2.8$ であり、 n が、 $0.0835 \sim 0.0845$ であってよい。

[0039] 図4は、頻度因子 A の予測曲線を示す片対数グラフであり、縦軸は対数スケール (logarithmic scale) である。頻度因子 A を用いることで、反応の初期段階、例えば $5 \sim 10\text{ min}$ の時間点で、各温度における実験値を再現することができる。

[0040] シリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線に基づく、具体的なシリカスケール付着量の予測方法を説明する。当該予測方法は、以下の工程 A) から D) を含む。

A) ケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min) を取得する工程

B) 温度時間 t_s とシリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線から、前記予測部位におけるシリカ溶存濃度 C を得る工程

C) ケイ酸を含む流体中の総シリカ濃度 C_t を取得する工程

D) 総シリカ濃度 C_t と、シリカ溶存濃度 C_1 に基づいて、時間 t におけるシリカ付着量を計算する工程

[0041] 工程 A) において、ケイ酸を含む流体がシリカスケールの付着を予測すべき予測部位に到達するまでの時間 t_s (min) は、プラントシステムにおける、ケイ酸を含む流体の流速と、時間 $t = 0$ となる部位から予測部位までの距離とにより算出することができる。あるいは、時間 t_s は、プラントシステム運転状況に基づき、シミュレーションにより取得することもできる。例えば、地熱発電システムにおいては、時間 t_s (min) は、生産井から汲み上げた地熱水が、所定の予測部位まで到達するのに要する時間であってよい。

[0042] 工程 B) は、予測曲線からシリカ溶存濃度 C_1 を計算する演算を実行可能な演算装置により実施することができる。

[0043] 工程 C)、D) は、先の工程 c)、d) と同様にして実施することができる。

る。ただし、本態様による総シリカ濃度 C_t は、シリカ初期濃度 C_i に等しい。したがって、シリカ溶存濃度 C_1 の導出に用いたシリカ初期濃度 C_i を総シリカ濃度 C_t として計算することができる。

[0044] 以上のように、本実施形態の第1態様によるシリカスケール付着量の予測方法によれば、実験値・実測値などの経験値を必要とすることなく、所望の部位におけるシリカ飽和濃度 C_{e1} 及び／またはシリカ溶存濃度 C_1 を予測することができ、短時間、低予算で複雑な条件に対応できるシリカスケールの生成量を予測することができる。

[0045] (第2態様)

次に、本実施形態に係る方法の第2態様においては、温度 T 及び pH に依存したシリカの飽和濃度 C_{e2} の予測式に基づき、プラントシステムの任意の部位におけるシリカスケールの生成量を予測する。第2態様では、ケイ酸が溶解している流体の pH が0以上であって7未満の場合において、特に有用な予測式を提供する。したがって、本態様による予測式を酸性領域の予測式とも指称することがある。本態様の予測式が与えるシリカ飽和濃度 C_{e2} は、先に述べたケイ酸の縮合重合反応により生成されうるシリカが溶解して、所定の温度 T 、 pH において飽和溶液に達する溶液の重量%濃度（単位は ppm ）をいうものとする。言い換えれば、所定の温度 T 、 pH において、シリカの溶解し得る最大濃度をいう。なお、ケイ酸、シリカ、及びシリカスケールの定義は、第1態様と同様である。

[0046] 図5は、シリカ飽和濃度 C_{e2} 及びシリカ溶存濃度 C_2 計算のフローチャートである。酸性領域の予測式においても、前述の式(1)で表される、シリカ重合の3段階沈殿平衡反応モデルに基づいて計算式を導出する。シリカ酸解離定数 k_a の算出式 $p k_a = p \Delta G + q$ 、及び定数 p 、 q の好ましい値も、第1態様と同様である。

[0047] 第2態様による酸性領域の飽和濃度 C_{e2} は、重合反応温度 T と、実効活量係数 R との関係で、下記式(4)のように計算される

$$C_{e2} = R \{ a_2 [\exp (b_2 T)] \} \quad (4)$$

(式 (4) 中、

a_2 、 b_2 は定数であり、フローチャートに記載の計算により、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる値である。 T (K) は重合反応温度を表す。 R は実効活量係数であり、 pH に基づいて計算される値である。

[0048] 具体的な計算結果に基づけば、例えば、 a_2 が、 $16 \sim 36$ であり、 b_2 が、 $0.003 \sim 0.015$ であってよい。好ましくは、 a_2 が、 $18 \sim 35$ であり、 b_2 が、 $0.005 \sim 0.012$ であってよい。最も好ましくは、 a_2 が、 $20 \sim 33$ であり、 b_2 が、 $0.006 \sim 0.010$ であってよい。 T の温度範囲は、約 250 K から 500 K であってよい。

[0049] R は、以下の計算式に基づいて算出することができ、酸性領域の pH ($pH 0$ 以上であって 7 未満) による、シリカ飽和濃度への影響を決定する係数である。

$$- \log R = A_R Z^2 \{ E / (1 + B_R c E) \} \quad (5)$$

{式 (5) 中、

A_R 、 B_R は、Debye-Huckel理論に基づき、シリカ重合反応系の温度 T と、シリカの重合反応溶媒である水の誘電率 ϵ から計算される値であって、

電荷数 Z は 1 または 2 であり、有効径係数 c は 4 であり、

E が、以下の式 (6) で表される実効イオン強度であり、以下の式で表すことができる。

$$E = \{ I + (\text{水素イオン濃度}) \} / [1 + B_R c [I + (\text{水素イオン濃度})]] \quad (6)$$

{式 (6) 中、 I は溶質イオン強度である}

[0050] より具体的には、 A_R 、 B_R は、以下の式で表すことができる。

$$A_R = 1.825 * 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$$

$$B_R = 50.3 * (\epsilon T)^{-1/2}$$

ϵ は温度 T における水の誘電率を表し、 T (K) は重合反応温度を表す。

[0051] 電荷数 Z は、 1 または 2 であり、シリカ 1 量体と 2 量体の 1 価イオンの場

合 ($\text{SiO}(\text{OH})^{3-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})^{7-}$) の場合は 1、シリカ 1 量体と 2 量体の 2 価イオンの場合 ($\text{SiO}_2(\text{OH})^{2-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})^{6-}$) の場合は 2 である。有効径係数 c は、シリカの重合反応においては定数 4 である。

[0052] 溶質イオン強度 I は、以下の式から決定する。

$$I = 1/2 * (C_t + (\text{水素イオン濃度})) * Z^2$$

式中、 C_t は、シリカの総濃度 (単位は mol/L) であって、 Z は溶質の電荷数を表し、1 または 2 である。

[0053] 水素イオン濃度は、0 以上であって 7 未満の所定の pH から計算することができ、例えば、 pH が 5.5 の場合には、 $10^{(-5.5)}$ である。

[0054] 図 6 は、シリカ飽和濃度 C_{e2} の予測曲線を表す式 (4) の一例である。図 6 中、本発明の第 2 態様に係る予測式に基づく、 pH 5.5 における予測曲線、及び pH 7.0 における (第 1 態様における) 予測曲線を示す。図 6 に示すように、第 2 態様によれば、 pH が異なると、異なる予測曲線が得られる。図示はしないが、 pH が 0 以上であって 7 未満の範囲の各 pH において、第 2 態様による予測式を、上記の方法で導出することができ、予測曲線を描くことができる。一方、比較例の予測曲線は、非特許文献 1 に開示された方法による経験則に基づいて得られたものであるが、 pH を厳密に考慮しておらず、本態様とは予測曲線が異なっている。

[0055] 第 2 態様による予測式により、シリカ飽和濃度 C_{e2} の温度 T 及び pH 依存性が算出可能になる。温度 T は、式 (1) で表される 3 段階沈殿平衡反応モデルでは重合反応温度 (単位は K) である。第 2 態様に係る予測方法において、シリカスケール付着量を予測する際には、実際のプラントシステムのスケールの付着量を予測すべき所定の予測部位における温度 T_s を重合温度として用い、予測部位における pH を使用して実効活量係数 R を算出して、予測計算に使用することができる。予測部位における温度 T_s は、第 1 態様と同様に決定することができる。予測部位における pH は、プラントシステムの予測部位における、シリカを含みうる流体の pH であってよい。

[0056] 次に、式（４）に基づく、具体的なシリカスケール付着量の予測方法を説明する。当該予測方法は、以下の工程 a) から d) を含む。

a) シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び pH を取得する工程

b) 温度 T_s 、pH と予測式（４）から、前記予測部位におけるシリカ飽和濃度 C_{e2} を計算する工程

c) ケイ酸を含む流体中の総シリカ濃度 C_t を取得する工程

d) 総シリカ濃度 C_t と、シリカ飽和濃度 C_{e2} に基づいてシリカ付着量を計算する工程

[0057] シリカスケール付着量の予測方法は、工程 a) において、予測部位における pH を取得し、工程 b) において予測式（４）を用いて計算する以外は、第１態様と同様にして実施することができる。予測部位における pH の値は、通常の pH 計を使用して測定することもできるし、シミュレーションなどの方法により計算して得ることもできる。

[0058] 本実施形態によるシリカスケール付着量の予測方法によれば、シリカスケールが問題とされる流体の酸性の pH 条件に合わせた付着量の予測が可能となる。そして、従来技術と比較してより正確な予測が可能となる。

[0059] 次に、第２態様においてはまた、時間に依存したシリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線に基づき、プラントシステムの任意の部位におけるシリカスケールの生成量を予測する。当該予測方法においては、計算により、時間 t とシリカ溶存濃度 C_2 の関係を示す予測曲線を得て、予測曲線からシリカ付着量を計算する。時間に依存したシリカのシリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線の取得方法は、以下の工程 i) から iii) を含む。

i) シリカ初期濃度 C_i を取得する工程

ii) 式（１）の３段階沈殿平衡反応モデルにおける、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a を計算し、実効活量係数 R を計算し、シリカ初期濃度 C_i と k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a 、 R から、シリカ溶存濃度 C_2 の予測値を計算する工程と、

iii) 時間 t に対する、シリカ溶存濃度 C_2 をプロットし、プロット結果

に基づいてカーブフィッティングすることにより、シリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線を得る工程

[0060] 第2態様において、シリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線を得る方法は、工程 i i) において、シリカ溶存濃度 C_2 の予測値の計算にあたり、pH条件を考慮して、予測式(4)の実効活量係数 R を計算する必要がある点を除いて、第1態様と同じであってよい。また、頻度因子 A の算出方法や、頻度因子を決定する定数 m 、 n の好ましい値についても、第1態様と同じとすることができる。

[0061] 図7は、第2態様の工程 i) から i i i) により得られたシリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線の一例であって、初期濃度を約1300ppmとした場合に得られる、温度150℃、pH5.5における、予測曲線である。図7中、実線がシリカ溶存濃度 C (単位はppm)を表し、一点鎖線がシリカ析出量(単位はppm)を表す。

[0062] シリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線に基づく、具体的なシリカスケール付着量の予測方法を説明する。当該予測方法は、シリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線を用いて計算する点を除いて、第1態様の工程A)からD)と同様であってよい。

[0063] 以上のように、本実施形態の第2態様によるシリカスケール付着量の予測方法によれば、実験値・実測値などの経験値を必要とすることなく、所望の部位における温度、pHに依存したシリカ飽和濃度 C_{e2} 及び／またはシリカ溶存濃度 C_2 を予測することができ、短時間、低予算で複雑な条件に対応できるシリカスケールの生成量を予測することができる。特に、酸性領域のpHにおけるシリカの重合反応を考慮したシリカスケールの生成量を予測することができる。

[0064] (第3態様)

次に、本実施形態に係る方法の第3態様においては、温度 T 及びpHに依存したシリカの飽和濃度 C_{e3} の予測式に基づき、プラントシステムの任意の部位におけるシリカスケールの生成量を予測する。第3態様では、ケイ酸が溶解している流体のpHが7より大きく14以下の場合において、特に有用

な予測式を提供する。したがって、本態様による予測式を塩基性領域の予測式とも指称する。第3態様の予測式が与えるシリカ飽和濃度 C_{e3} の定義は第2態様と同様であり、ケイ酸、シリカ、及びシリカスケールの定義は、第1態様と同様である。

[0065] 図8は、シリカ飽和濃度 C_{e3} 及びシリカ溶存濃度 C_3 計算のフローチャートである。塩基性領域の予測式においても、前述の式(1)で表される、シリカ重合の、3段階沈殿平衡反応モデルに基づいて計算式を導出する。酸解離定数 k_a の算出式 $p k_a = p \Delta G + q$ も、第1態様と同様であり、定数 p 、 q の好ましい値も同様である。

[0066] 第3態様による塩基性領域の飽和濃度 C_{e3} は、重合反応温度 T と、実効反応係数 J との関係で、下記式(7)のように計算される

$$C_{e3} = (1 - J) [a_3 \{ \exp(b_3 T) \}] \quad (7)$$

(式(7)中、

a_3 、 b_3 は定数であり、フローチャートに記載の計算により、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる値である。 T (K)は重合反応温度を表す。 J は実効反応係数であり、シリカ単量体イオンとシリカ2量体イオンの存在分率に基づいて計算される値である。

[0067] 具体的な計算結果に基づけば、例えば、 a_3 が、6～34であり、 b_3 が、0.005～0.015であってよい。好ましくは、 a_3 が、8～32であり、 b_3 が、0.005～0.015であってよい。最も好ましくは、 a_3 が、10～30であり、 b_3 が、0.006～0.009であってよく、 T の温度範囲は、約250Kから500Kであってよい。

[0068] J は、以下の計算式に基づいて算出することができ、塩基性領域の pH による、シリカ飽和濃度への影響を決定する係数である。塩基性領域では、イオンはシリカの重合反応には直接関与せず、イオン化していない分子状態のシリカの存在分率によって決定されるという本発明者らの発見に基づく。実効反応係数 J は、以下の式(8)で表すことができる。

$$J = (X - X_{i1} - X_{i2}) / X \quad (8)$$

式中、 X は、シリカの総量（モル量、100%）であり、 X_{i1} 、 X_{i2} は、シリカ単量体イオンとシリカ2量体イオンの存在分率（モル分率%）であり、酸解離定数 k_a から計算することができる。シリカ単量体イオンとは、 $Si(OH)_3O^-$ 、シリカ2量体イオンとは、 $Si_2(OH)_7O^-$ をいうものとする。酸解離定数 k_{aj} は、シリカ単量体、シリカ2量体及びシリカ4量体分子から、プロトン（水素イオン）が放出される解離反応を考えた場合の平衡定数である。

[0069] J は、0～1までの間の数であり、 pH が7から14の間で変化する。 pH に対する J の変化のグラフは、図9に示す。図9のグラフに基づいて、塩基性領域の特定の pH における実効反応係数 J を得ることができる。

[0070] 図10は、シリカ飽和濃度 C_{e3} の予測曲線を表す式（7）の一例である。本発明の第3態様に係る予測式に基づく、 pH 9.0における予測曲線、 pH 7.0における（第1態様における）予測曲線を示す。図示はしないが、 pH 7を超えて4の範囲の各 pH において、第3態様による予測式を、上記の方法で導出することができ、予測曲線を描くことができる。第2態様に係る予測式に基づく、 pH 5.5における予測曲線もグラフ中に併記する。図10に示すように、第3態様によれば、 pH が異なると、異なる予測曲線が得られる。一方、比較例の予測曲線は、非特許文献1に開示された方法による経験則に基づいて得られたものであるが、 pH を厳密に考慮しておらず、本態様とは予測曲線が異なっている。

[0071] 第3態様による予測式により、シリカ飽和濃度 C_{e3} の温度 T 及び pH 依存性が算出可能になる。温度 T は、式（1）で表される3段階沈殿平衡反応モデルでは重合反応温度（単位はK）である。第3態様に係る予測方法において、シリカスケール付着量を予測する各工程は、シリカ飽和濃度 C_{e3} を、式（7）に基づいて計算することを除けば、第2態様と同様である。そして、第3態様によるシリカスケール付着量の予測方法によれば、シリカスケールが問題とされる流体の塩基性の pH 条件に合わせた付着量の予測が可能となり、特に塩基性の流体におけるシリカスケール付着量の正確な予測が可能と

なる。

[0072] 第3態様においても、第2態様と同様に、時間に依存したシリカ溶存濃度 C_3 の予測曲線に基づき、プラントシステムの任意の部位におけるシリカスケールの生成量を予測することができる。当該予測方法においては、計算により、時間 t とシリカ溶存濃度 C_3 の関係を示す予測曲線を得て、予測曲線からシリカ付着量を計算する。時間に依存したシリカのシリカ溶存濃度 C_3 の予測曲線の取得方法の各工程は、第2態様の工程 $i i$) において、式(1)の3段階沈殿平衡反応モデルにおける、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a を計算し、実効反応係数 J を計算し、シリカ初期濃度 C_i と k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a 、 J から、シリカ溶存濃度 C_3 の予測値を計算することを除いて、第2態様と同じである。すなわち、シリカ溶存濃度 C_3 の予測値の計算にあたり、塩基性の pH 条件を考慮して、予測式(7)の実効反応係数 J を計算する必要がある点を除いて、第1態様と同じであってよい。また、頻度因子 A の算出方法や、頻度因子を決定する定数 m 、 n の好ましい値についても、第1態様と同じとすることができる。

[0073] 図11は、第2態様と同様の工程 i) から $i i i$) により得られたシリカ溶存濃度 C_3 の予測曲線の一例であって、初期濃度を約 1050 ppm とした場合に得られる、温度 100°C 、 $pH 9$ における、予測曲線である。図11中、実線がシリカ溶存濃度 C_3 (単位は ppm) を表し、一点鎖線がシリカ析出量 (単位は ppm) を表す。

[0074] 以上のように、本実施形態の第3態様によるシリカスケール付着量の予測方法によれば、実験値・実測値などの経験値を必要とすることなく、所望の部位における温度、 pH に依存したシリカ飽和濃度 C_{e3} 及び／またはシリカ溶存濃度 C_3 を予測することができ、短時間、低予算で複雑な条件に対応できるシリカスケールの生成量を予測することができる。特に、塩基性領域の pH におけるシリカの重合反応を考慮したシリカスケールの生成量を予測することができる。

[0075] [第2実施形態：シリカスケール生成量の予測システム]

本発明は、第2実施形態によれば、シリカスケール付着量の予測システムであって、以下を含む。

シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する装置

温度に依存したシリカ飽和濃度 C_{e1} 、 C_{e2} 、または C_{e3} の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度 C_1 、 C_2 、または C_3 の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する装置

[0076] 第2実施形態においても、シリカ飽和濃度 C_{e1} 、 C_{e2} 、または C_{e3} の予測式、及び時間に対するシリカ溶存濃度 C_1 、 C_2 、または C_3 の予測曲線は第1実施形態の第1態様から第3態様と同様にして得ることができ、その説明は省略する。温度 T_s (K)、及び／または時間 t_s (min.) を取得する装置、シリカ付着量を計算する装置、pHを測定する装置も、第1実施形態の各態様における各工程を実施するために具体的に挙げた装置と同様の選択肢から選択することができる。

[0077] 本実施形態によるシリカスケール生成量の予測システムは、各種プラントシステムに組み込むことができ、当該プラントシステムの条件に合わせたシリカスケール生成量の予測が可能となる。

[0078] [第3実施形態：地熱発電システム]

本発明は、第3実施形態によれば、地熱発電システムに関し、
生産井からくみ上げた地熱流体を気体成分と液体成分に分離する気液分離器と、

前記気液分離器の後段に配置され、当該気液分離器で分離された気体成分により回転可能に構成されたタービンと、

前記気液分離器で分離された液体成分を還元井に配送する配管と、
第2実施形態のシリカスケール生成量の予測システムと
を備える。

[0079] 図12は、第3実施形態による地熱発電システムを例示する概念図である

。図 1 2 を参照すると、地熱発電システム 1 は、生産井 6 と、気液分離器 2 と、タービン 3 と、発電機 4 と、復水器 5 と、還元井 7 と、シリカスケール生成量の予測システムとから主として構成される。シリカスケール生成量の予測システムは、第 2 実施形態において説明したシステムであって、第 1 実施形態において説明した予測方法を実施可能なシステムである。

[0080] 地熱発電システム 1 における物質の流れについて説明する。生産井 6 は、地中の地熱貯留層にある熱水、蒸気、またはそれらの混合物（以下、地熱流体と指称する）を地中に導き出す井戸である。生産井 6 から導き出された地熱流体は、気液分離器 2 にて気体成分である蒸気と、液体成分である熱水に分離される。分離された蒸気はタービン 3 に導かれ、タービン 3 の回転に使用されて、発電機 4 にて電気を生産する。タービン 3 を通過した蒸気は、復水器 5 にて冷却され、図示しない配管を通して還元井 7 に導かれる。一方、気液分離器 2 にて分離された熱水は、冷却され、還元井 7 に導かれる。なお、気液分離器 2 で分離された蒸気が直接タービンを回転させる態様と、蒸気が低沸点溶媒を加熱して、低沸点溶媒がタービンを回転させる態様があり得る。本発明において、「気液分離器で分離された気体成分により回転可能に構成されたタービン」という場合は、この両者の態様を含むものとする。

[0081] プラントシステムにおけるシリカスケールの付着を予測すべき予測部位は、特に限定されず、地熱流体が付着し得る任意の箇所であってよい。予測部位は、第 1 実施形態において例示したタービン部材等であってよいがこれらには限定されない。予測部位は、図 1 2 に具体的に示されていない部材であってもよい。予測部位は、プラントシステム内における 1 か所であってもよく、2 か所以上であってもよく、理論上、予測部位数の上限は限定されない。

[0082] 本実施形態による地熱発電システムによれば、シリカスケールの付着量を正確に予測することが可能になり、システムの運転停止を最低限に抑えて、適切な時期にメンテナンスが可能となるため、安定的かつ高効率の発電が可能となる。特に、地熱発電システムを流れる地熱流体の pH についても考

慮して、シリカスケールの付着量を予測することができる。

実施例

[0083] 以下に、本発明の実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施例の範囲に限定されるものではない。

[0084] 熱水中におけるシリカ重合反応の反応モデルとして、式（１）を用い、計算ソフト（COMSOL Multiphysics（登録商標）モデリングソフトウェア）の反応モジュールを用いてシリカ重合反応に対応したモデルを作成した。

[0085] （１）第１態様による計算結果

第一原理計算の密度汎関数法を用いて、25℃、100℃、150℃、175℃におけるシリカ重合反応の ΔG_n を計算した。nは重合反応の次数を表し、単量体の重合反応である第一段階（n＝1）、二量体の重合反応である第二段階（n＝2）について計算した。熱力学の定義に基づき、下記の式を用いて ΔG_n から平衡定数 k_1 、 k_2 を算出した。

[化4]

$$k_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{RT}\right) \quad k_2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{RT}\right)$$

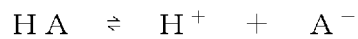
[0086] 算出したシリカ酸解離反応の ΔG_n から、出願人が確立したシリカの酸解離定数予測式を用いてpKaを計算し、更に一般的な酸解離定数の定義式を用いて、Kaを算出した計算結果を、従来手法である比較例及び実験値と比較して、表１に示す。

[表1]

題材分子	計算項目	実施例	比較例	実験値
Si(OH) ₄	k _a	1.49E-04	1.89E-38	5.22E-05
	pK _a	8.81	37.72	9.86

[0087] ところで、以下で示す酸解離反応

[化5]



(式中、H Aは酸の一般式である)

において、酸解離定数の定義に基づき、酸解離定数は下記のように計算される。

[化6]

$$\Delta G = G(\text{A}^-) + G(\text{H}^+) - G(\text{HA})$$

$$\text{p}K_{\text{a}} = \frac{\Delta G}{(\ln 10)RT}$$

プロトンが電子を持たないことから、 $G(\text{H}^+)$ を計算することはできないため、比較例では、近似的に $G(\text{H}_3\text{O}^+)$ を代入して ΔG を計算した。一方、実験値とは、単量体の酸解離定数の文献値である。

[0088] 化学反応モデルから数式を導出したところ、イオン化平衡定数 k_{B} 、及び沈殿平衡定数 k_{sp} は以下のように計算することができた。

[化7]

$$k_{\text{B}} = \frac{k_2}{k_{\text{a}}}$$

$$k_{\text{sp}} \doteq k_2 \times k_{\text{a}}$$

上記の各種パラメータ及び頻度因子Aをソフトウェアに代入して、シリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線を求めた。得られたシリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線から、平衡状態になったところで飽和濃度を見積もった。

[0089] $T = 373.15$ Kにおけるシリカ溶存濃度 C_1 の予測曲線の一例を図3に示す。ここで、溶存実験値とは、小規模実験装置を用いて発電施設の流体を模擬した熱水合成実験の結果による、シリカの飽和濃度を示す。比較例は従来手法にて予測したシリカの飽和濃度を示す。従来手法では、時間依存性の計算結果は得ることができないため、1点のみのプロットとなった。

[0090] 得られた飽和曲線に対して分散分析を行い、シリカ飽和濃度の予測式を確立した。予測式は、先の式(2)で表される。飽和濃度の予測値(実施例)を先に記載の比較例の計算結果及び実験値と比較し、確立した飽和濃度予測式の検証を行った。図2中、実線が実施例の計算結果であり、破線が比較例の計算結果であり、白丸が実験値である。図2から、本手法による実施例の予測値は実験値によく適合しており、正確な予測ができたことが示された。

[0091] 反応初期濃度のフィッティングに必要な頻度因子 A の補正方法を考案し、分散分析を行った。 $pH7$ において、温度条件 373.15 K、 423.15 K及び 448.15 Kにおける頻度因子 A をプロットした。結果を図4に示す。図4から、式(3)が得られ、頻度因子 A の温度依存性を示す式を確立した。

[0092] (2) 第2態様による計算結果

第2態様では、第1態様と同じ k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a の値を用い、さらに実効活量係数 R を用いて計算を行った。 R を計算するためのパラメータは、 $T = 373.15$ [K] の場合、 $\varepsilon = 55.72$ [F/m]、 $C_t = 1103.07$ [ppm]、 $l = 0.006$ [mol/L]、 $A_R = 0.609$ 、 $B_R = 0.349$ であり、 R は、 0.908 と算出された。 $T = 423.15$ [K] の場合、 $\varepsilon = 44.24$ [F/m]、 $C = 1335.43$ [ppm]、 $l = 0.007$ [mol/L]、 $A_R = 0.713$ 、 $B_R = 0.368$ であり、 R は 0.885 と算出された。 $T = 448.15$ K [K] の場合、 $\varepsilon = 39.20$ [F/m]、 $C = 1474.43$ [ppm]、 $l = 0.008$ [mol/L]、 $A_R = 0.784$ 、 $B_R = 0.380$ であり、 R は 0.869 と算出された。

[0093] 150℃ (423.15 K)、pH 5.5におけるシリカ溶存濃度 C_2 の予測曲線の一例を図7に示す。溶存実験値は、pH 5.5において実施した以外は、第1態様による溶存実験と同じである。得られた飽和曲線に対して分散分析を行い、シリカ飽和濃度の予測式を確立した。頻度因子Aは、第1態様と同じ値を用いた。予測式は、先の式(4)で表される。溶存実験値のプロットは、本手法によるpH 5.5の予測値によく適合しており、正確な予測ができたことが示された。

[0094] (3) 第3態様による計算結果

第3態様では、第1態様と同じ k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a の値を用い、さらに実効反応係数Jを用いて計算を行った。実効反応係数Jの導出において用いたパラメータは、 $X_{i1} = 15.20 \text{ mol\%}$ 、 $X_{i2} = 27.35 \text{ mol\%}$ 、 $X = 100$ でありとし、最終的にJは、0.575と算出された。

[0095] 100℃ (373.15 K)、pH 9.0におけるシリカ溶存濃度 C_3 の予測曲線の一例を図11に示す。溶存実験値は、pH 9.0において実施した以外は、第1態様による溶存実験と同じである。得られた飽和曲線に対して分散分析を行い、シリカ飽和濃度の予測式を確立した。頻度因子Aは、第1態様と同じ値を用いた。予測式は、先の式(7)で表される。溶存実験値のプロットは、本手法によるpH 9.0の予測値によく適合しており、正確な予測ができたことが示された。

符号の説明

[0096] 1 地熱発電プラント、2 気液分離器、3 タービン
4 発電機、5 復水器、6 生産井、7 還元井

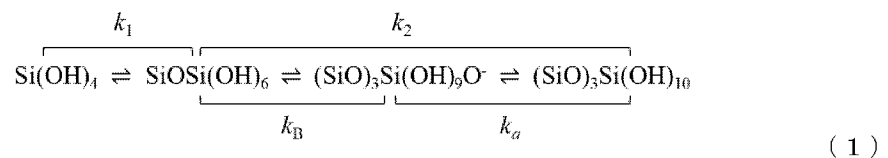
請求の範囲

[請求項1] シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する工程と、

温度に依存したシリカ飽和濃度の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する工程とを含み、

前記シリカ飽和濃度の予測式及び前記シリカ溶存濃度の予測曲線が、以下の式(1)で表される3段階沈殿平衡反応モデル

[化1]



(式(1)中、

k_1 は、 Si(OH)_4 と SiOSi(OH)_6 との間の反応平衡定数であり、

k_2 は、 SiOSi(OH)_6 と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_{10}$ との間の反応平衡定数であり、

k_B は、 SiOSi(OH)_6 と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ との間のイオン化平衡定数であり、

k_a は、 $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_{10}$ との間のシリカ酸解離定数である)

における、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる、シリカスケール生成量の予測方法。

[請求項2] 前記シリカ酸解離定数 k_a が、 $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ と(

$\text{SiO})_3\text{OSi}(\text{OH})_{10}$ との平衡反応における自由エネルギー変化 ΔG に基づき、量子化学計算及び線形フィッティング補正法により得られる、請求項1に記載の方法。

[請求項3] 前記シリカ酸解離定数 k_a と、前記自由エネルギー変化 ΔG の関係が、

$$p k_a = p \Delta G + q$$

(式中、 p 、 q は定数である)

で表される、請求項2に記載の方法。

[請求項4] p が、 $0.19 \sim 0.24$ であり、 q が、 $-56 \sim -51$ である、請求項3に記載の方法。

[請求項5] 前記シリカ溶存濃度 C の予測曲線が、シリカ初期濃度 C_i と式(1)に基づいて第1原理計算により得られた2以上の異なる時間時点に対するシリカ溶存濃度のプロットを、フィッティングすることにより得られ、

反応初期のフィッティングの補正に用いる頻度因子 A が、

$$A = m [\exp(nT)] \quad (3)$$

(式(3)中、 m 、 n は定数であり、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される)

で表される、請求項1に記載の方法。

[請求項6] m が、 $2.0 \sim 3.1$ であり、 n が、 $0.083 \sim 0.085$ である、請求項5に記載の方法。

[請求項7] 前記シリカ飽和濃度 C_e の予測式が、温度 T におけるシリカ飽和濃度 C_{e1} ：

$$C_{e1} = a_1 [\exp(b_1 T)] \quad (2)$$

(式(2)中、

a_1 、 b_1 は、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される定数であり、

T は重合反応温度を表す)

で表される、請求項1に記載の方法。

[請求項8] a_1 が、18～32であり、 b_1 が、0.005～0.010である、請求項7に記載の方法。

[請求項9] 前記シリカ飽和濃度 C_{e2} の予測式が、温度 T 、 pH が0以上であって7未満におけるシリカ飽和濃度 C_{e2} ：

$$C_{e2} = R \{ a_2 [\exp (b_2 T)] \} \quad (4)$$

(式(4)中、

a_2 、 b_2 は、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される定数であり、

R は、 pH に基づいて計算される実効活量係数であり、

T は重合反応温度を表す)

で表される、請求項1に記載の方法。

[請求項10] 前記実効活量係数 R の計算式が、

$$- \log R = A_R Z^2 \{ E / (1 + B_R c E) \} \quad (5)$$

{式(5)中、

$$A_R = 1.825 * 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}、$$

$$B_R = 50.3 * (\epsilon T)^{-1/2}$$

で表され、

電荷数 Z は、1または2から選択される定数であり、有効径係数 c は4であり、

E が、以下の式(6)で表される実効イオン強度

$$E = \{ 1 + (\text{水素イオン濃度}) \} / [1 + B_R c [1 + (\text{水素イオン濃度})]] \quad (6)$$

(式(6)中、 I は溶質イオン強度である)

である}

で表される、請求項9に記載の方法。

[請求項11] a_2 が、16～36であり、 b_2 が、0.003～0.015であ

る、請求項 9 に記載の方法。

[請求項12] 前記シリカ飽和濃度 C_{e3} の予測式が、温度 T 、 pH が 7 より大きく、14 以下におけるシリカ飽和濃度 C_{e3} :

$$C_{e3} = (1 - J) \{a_3 [\exp(b_3 T)]\} \quad (7)$$

(式 (7) 中、

a_3 、 b_3 は、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて計算される定数であり、

J は、シリカ単量体イオンとシリカ 2 量体イオンの存在分率に基づいて計算される実効反応係数であり、

T は重合反応温度を表す)

で表される、請求項 1 に記載の方法。

[請求項13] 前記実効反応係数 J の計算式が、

$$J = (X - X_{i1} - X_{i2}) / X \quad (8)$$

(式 (8) 中、

X は、シリカの総量であり、

X_{i1} は、酸解離定数 k_{aj} から計算されるシリカ単量体イオンの存在分率であり、

X_{i2} 、酸解離定数 k_{aj} から計算されるシリカ 2 量体イオンの存在分率である)

で表される、請求項 12 に記載の方法。

[請求項14] a_3 が、6 ~ 34 であり、 b_3 が、0.005 ~ 0.015 である、請求項 12 に記載の方法。

[請求項15] 前記ケイ酸を含む流体中の総シリカ濃度 C_t を取得する工程と、前記総シリカ濃度 C_t と、シリカ飽和濃度に基づいてシリカ付着量を計算する工程と

により、前記シリカ付着量が予測される、請求項 1 に記載の方法。

[請求項16] 前記シリカ溶存濃度の予測曲線に基づいてシリカ付着量を計算する工程により、前記シリカ付着量が予測される、請求項 1 に記載の方法

。

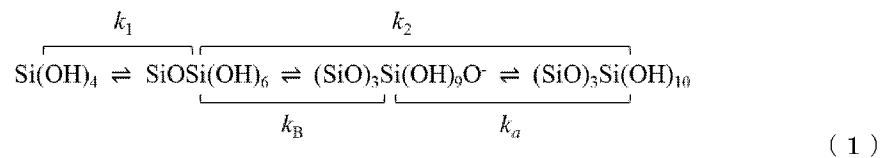
[請求項17] シリカスケールの付着を予測すべき予測部位における温度 T_s (K)、及び／またはケイ酸を含む流体が、前記予測部位に到達するまでの時間 t_s (min.) を取得する装置と、

温度に依存したシリカ飽和濃度の予測式、及び／または時間に依存したシリカ溶存濃度の予測曲線に基づいて、前記予測部位におけるシリカ付着量を計算する装置と

を含み、

前記シリカ飽和濃度の予測式及び前記シリカ溶存濃度の予測曲線が、以下の式 (1) で表される 3 段階沈殿平衡反応モデル

[化2]



(式 (1) 中、

k_1 は、 Si(OH)_4 と SiOSi(OH)_6 との間の反応平衡定数であり、

k_2 は、 SiOSi(OH)_6 と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_{10}$ との間の反応平衡定数であり、

k_B は、 SiOSi(OH)_6 と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ との間のイオン化平衡定数であり、

k_a は、 $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_9\text{O}^-$ と $(\text{SiO})_3\text{Si(OH)}_{10}$ との間のシリカ酸解離定数である)

における、 k_1 、 k_2 、 k_B 、 k_a に基づいて得られる、シリカスケール生成量の予測システム。

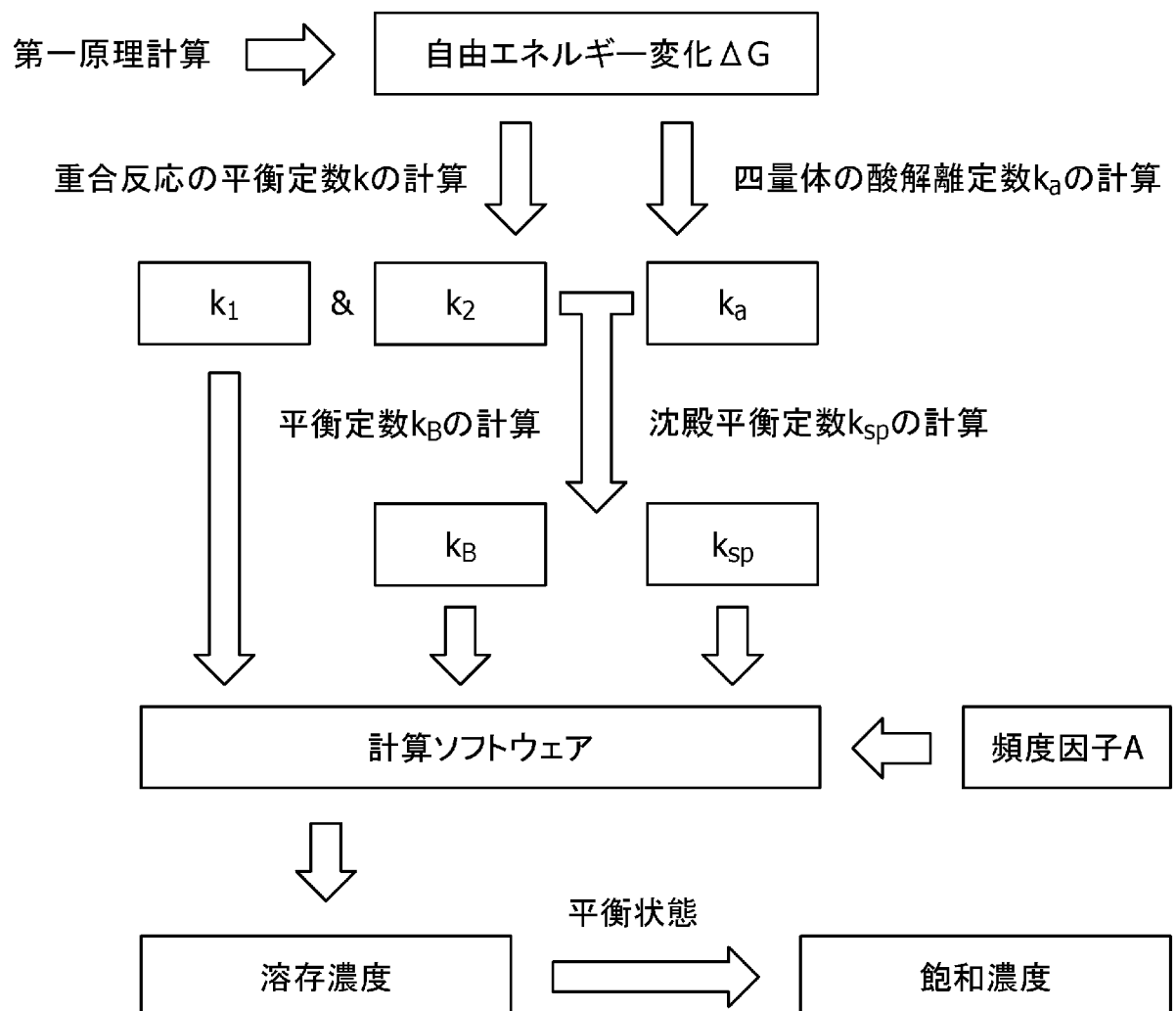
[請求項18] 生産井からくみ上げた地熱流体を気体成分と液体成分に分離する気

液分離器と、

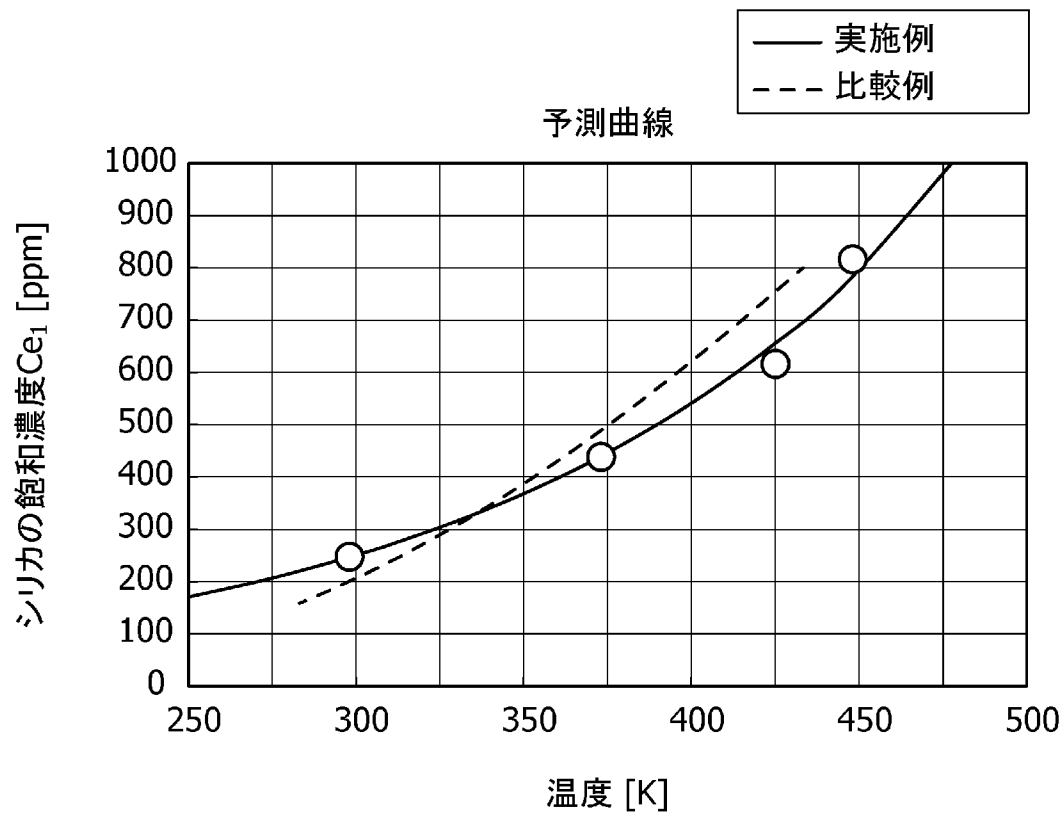
前記気液分離器の後段に配置され、当該気液分離器で分離された気体成分により回転可能に構成されたタービンと、

前記気液分離器で分離された液体成分を還元井に配送する配管と、
請求項 17 に記載のシリカスケール生成量の予測システムと
を備える地熱発電システム。

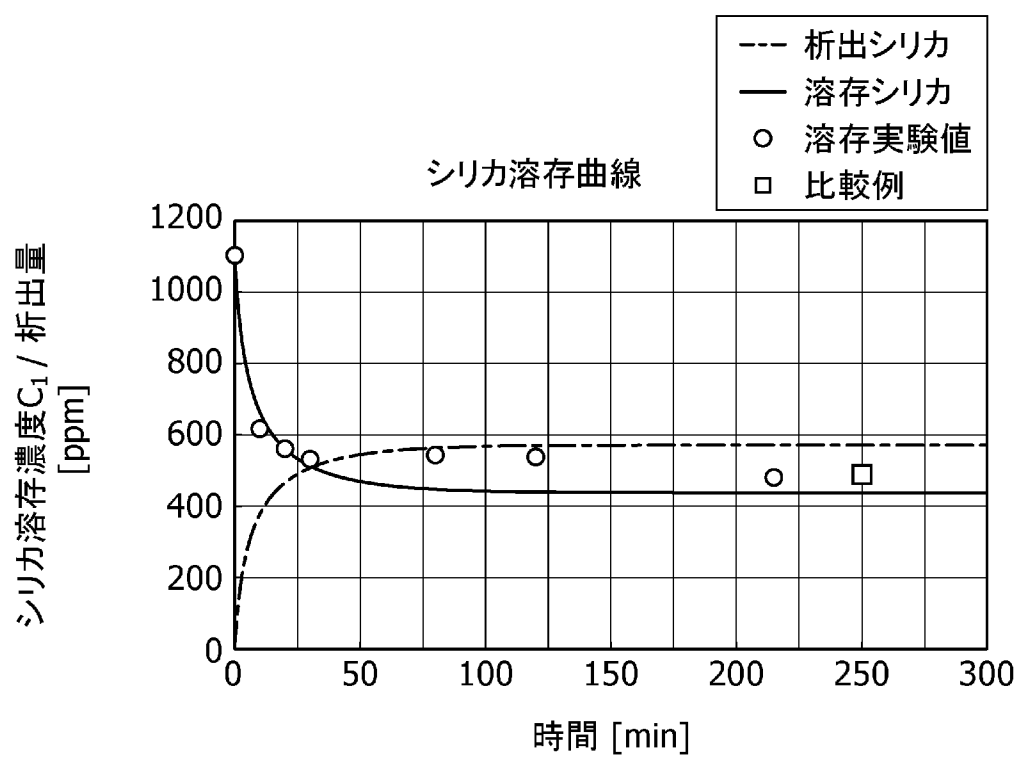
[図1]



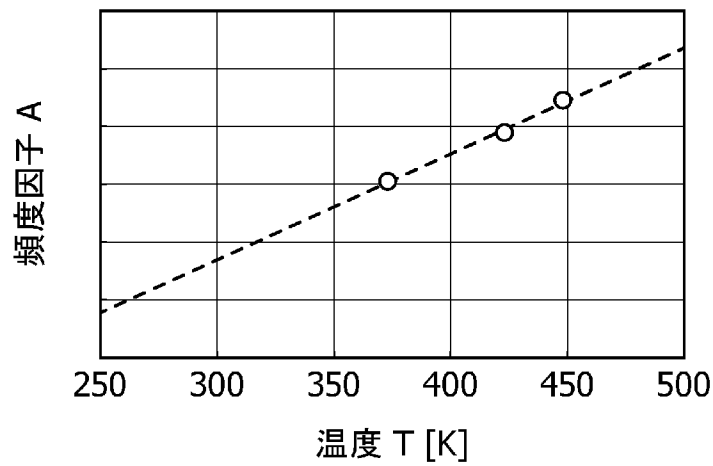
[図2]



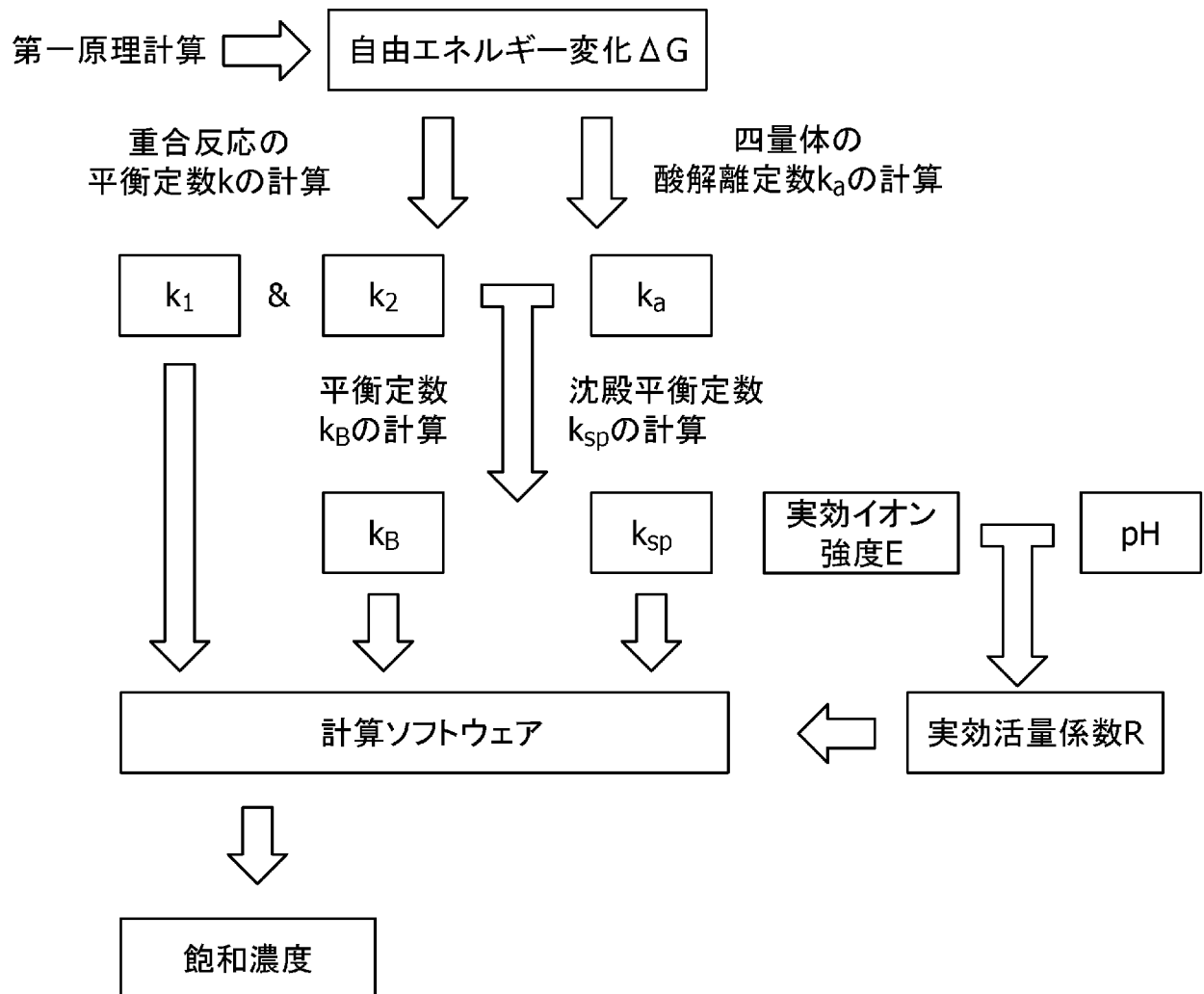
[図3]



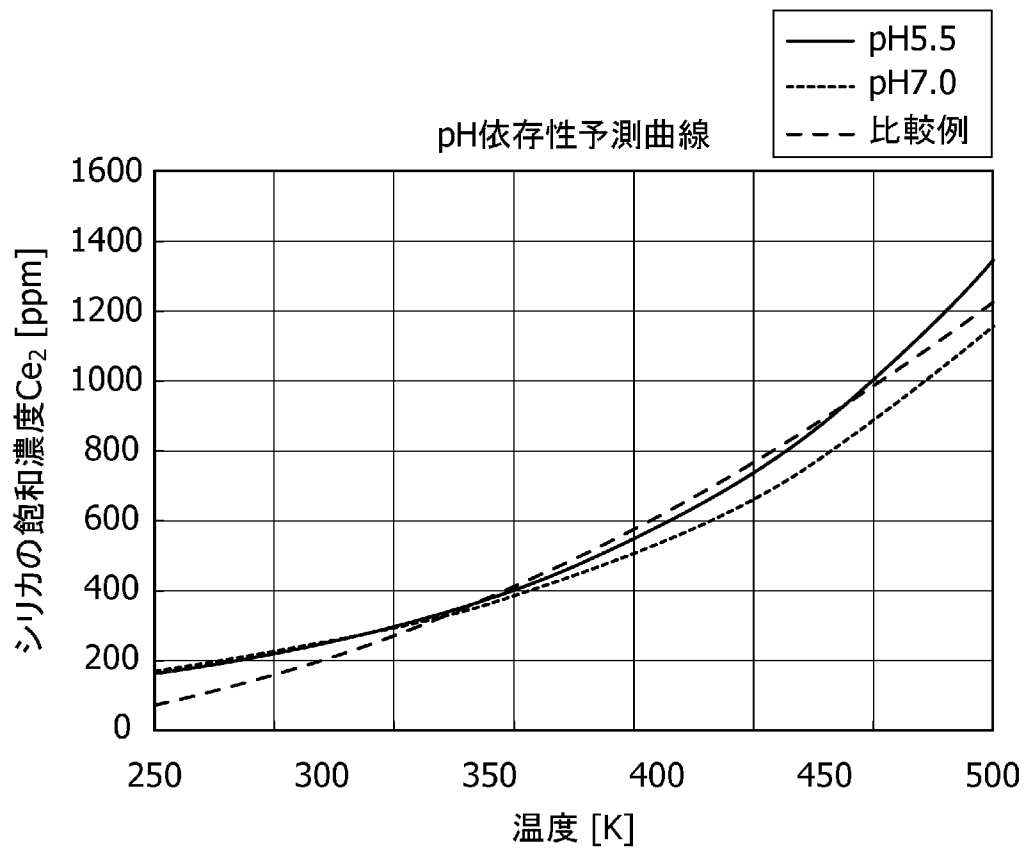
[図4]



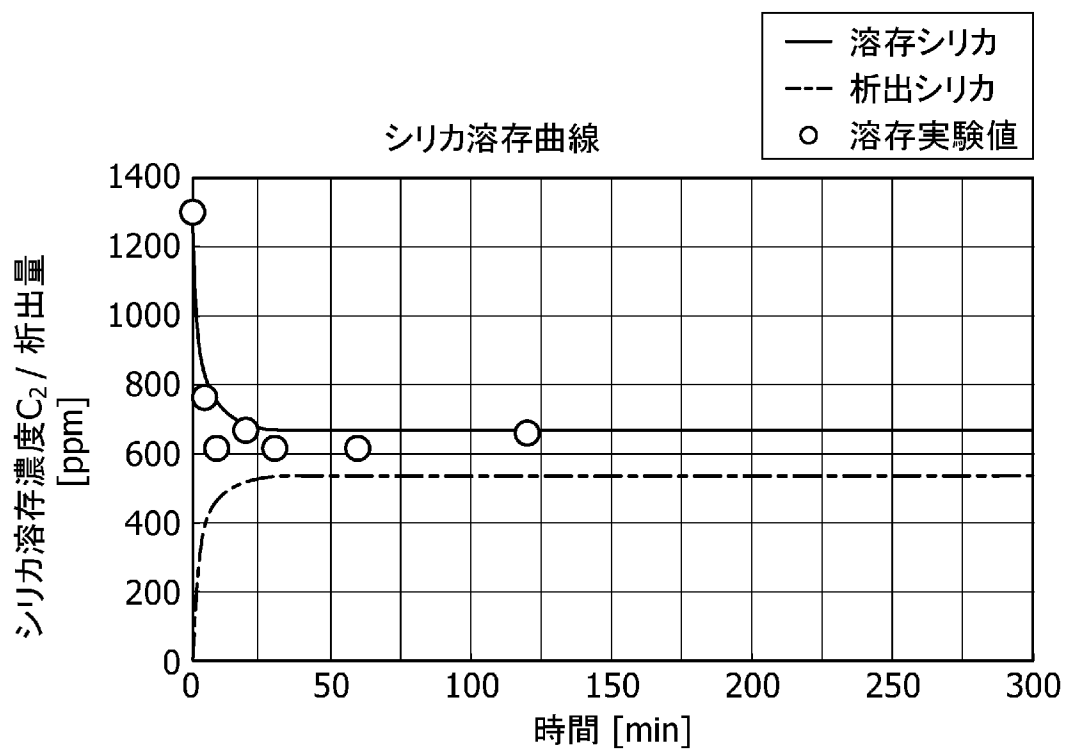
[図5]



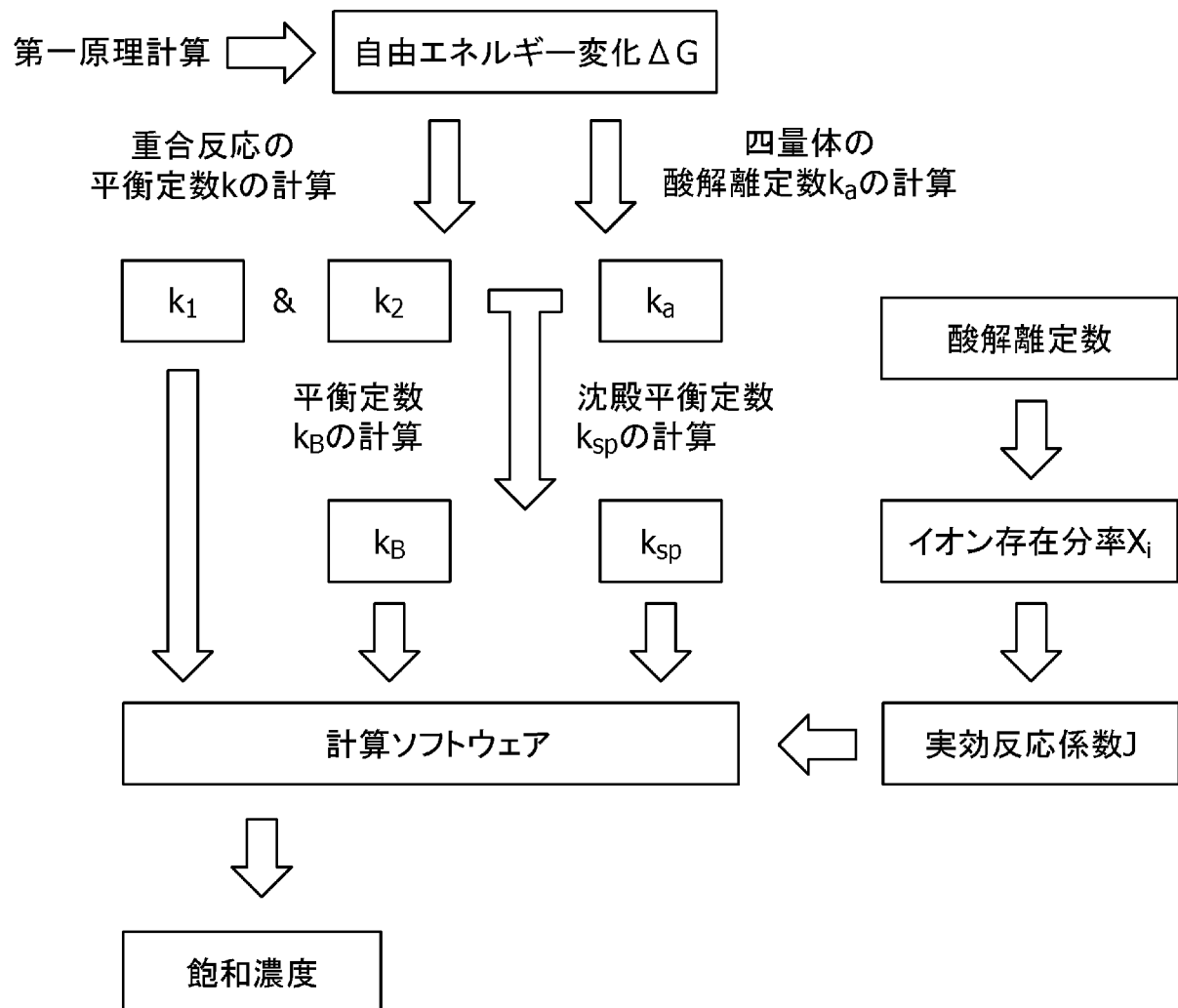
[図6]



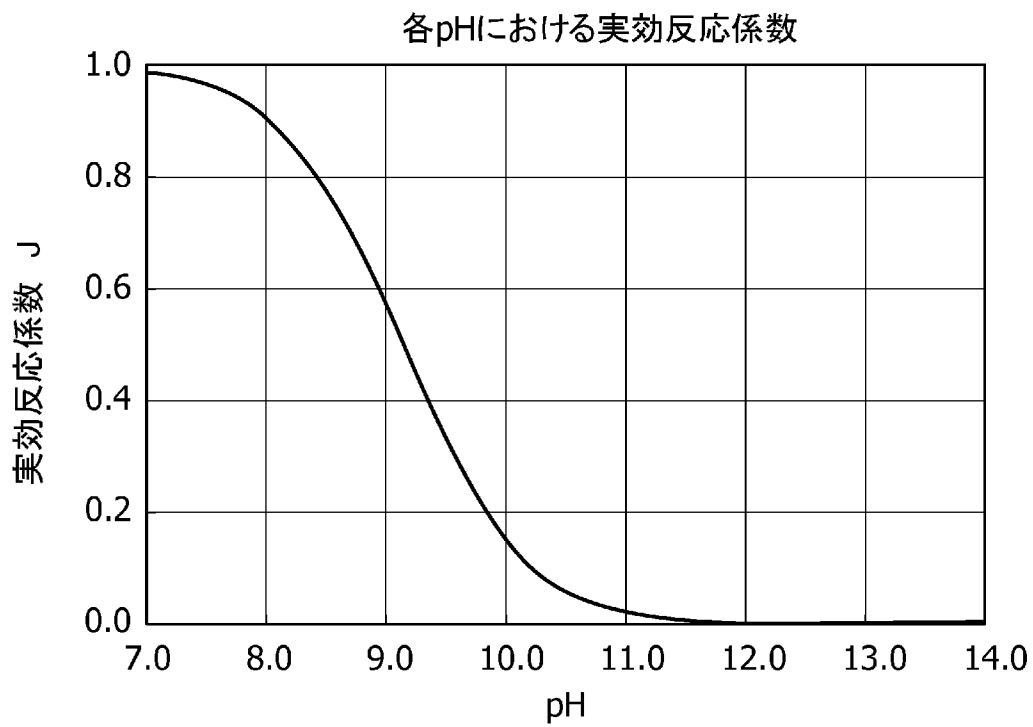
[図7]



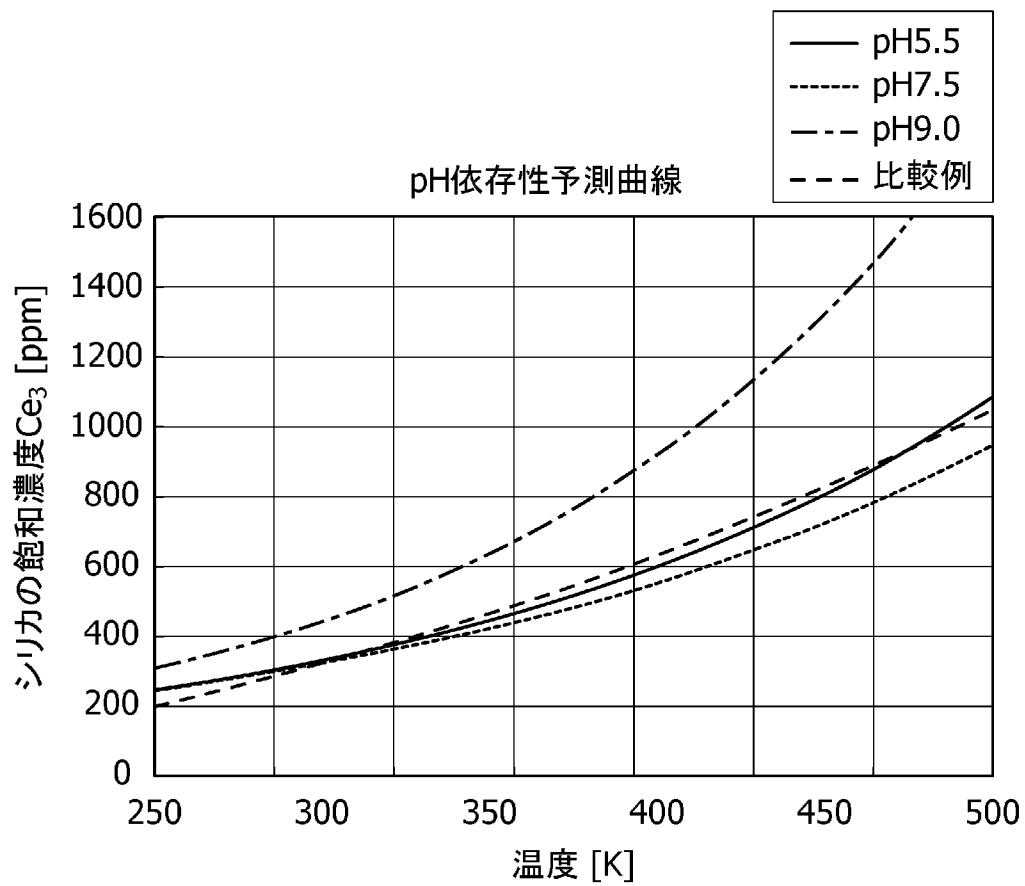
[図8]



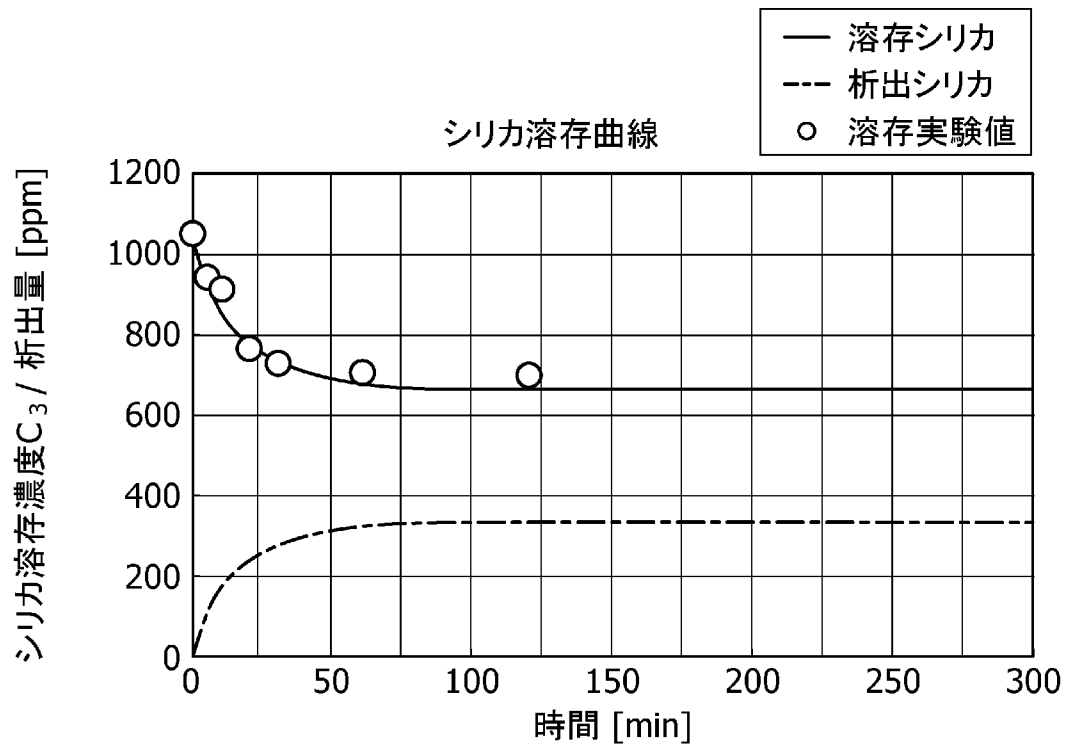
[図9]



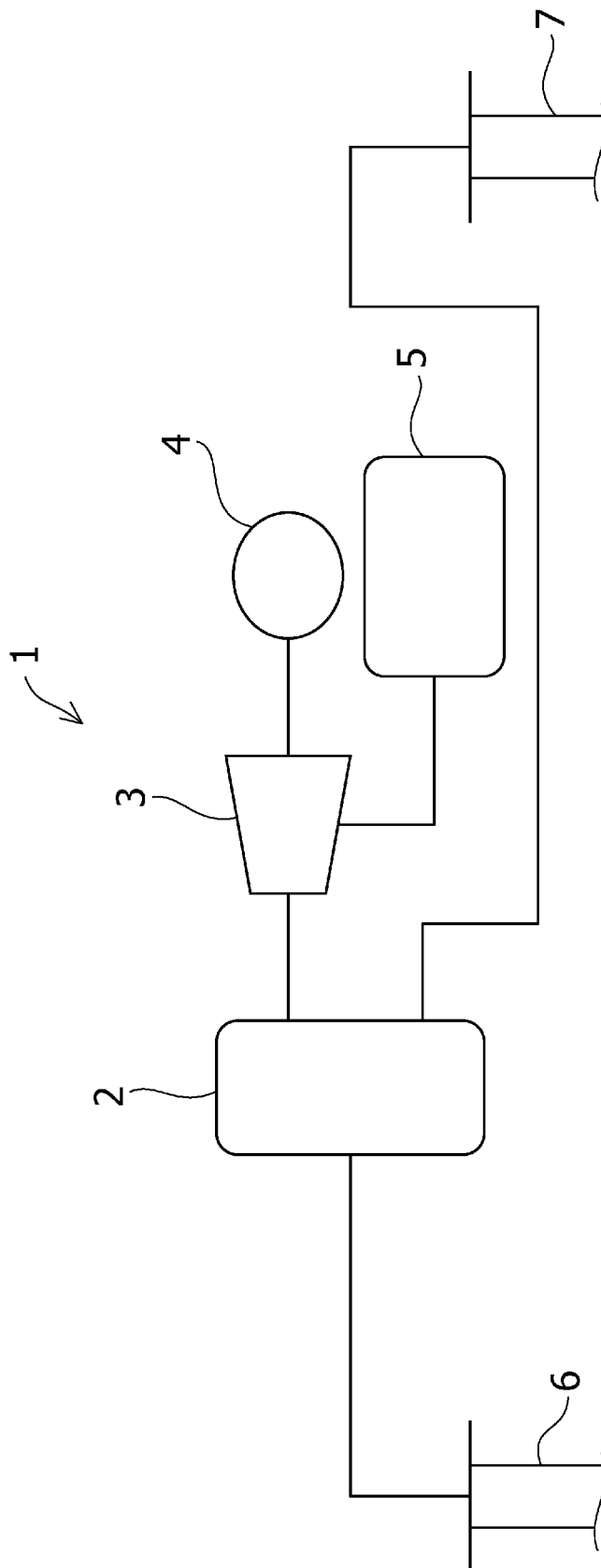
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 25/18**(2006.01)i; **F03G 4/00**(2006.01)i; **C02F 5/00**(2023.01)i

FI: C02F5/00 620C; F03G4/00 551; G01N25/18 C

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F5/00-5/14; G01N25/00-25/72; F03G4/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/202981 A1 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 October 2019 (2019-10-24) claims 1-11, fig. 1-17	1-18
A	JP 2002-257030 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 11 September 2002 (2002-09-11) claims 1-8, fig. 1-12	1-18
A	JP 07-146263 A (KURITA WATER IND LTD) 06 June 1995 (1995-06-06) claims 1-2, fig. 1-4	1-18
A	JP 2004-132636 A (ORGANO KK) 30 April 2004 (2004-04-30) paragraphs [0010]-[0030]	1-18
A	JP 2015-124991 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD) 06 July 2015 (2015-07-06) claims 1-5, fig. 1	1-18
A	JP 08-285211 A (BABCOCK HITACHI KK) 01 November 1996 (1996-11-01) claims 1-3, fig. 1-3	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 December 2022

Date of mailing of the international search report

20 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/039764**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-166781 A (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO UNIVERSITY OF MARINE SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 September 2016 (2016-09-15) claims 1-6, fig. 1-6	1-18
A	WO 2012/144277 A1 (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) 26 October 2012 (2012-10-26) claims 1-11, fig. 1-6	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/039764

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/202981	A1	24 October 2019	US 2021/0108917 A1 claims 1-12, fig. 1-17 EP 3783346 A1	
JP	2002-257030	A	11 September 2002	(Family: none)	
JP	07-146263	A	06 June 1995	(Family: none)	
JP	2004-132636	A	30 April 2004	(Family: none)	
JP	2015-124991	A	06 July 2015	(Family: none)	
JP	08-285211	A	01 November 1996	(Family: none)	
JP	2016-166781	A	15 September 2016	(Family: none)	
WO	2012/144277	A1	26 October 2012	US 2014/0083949 A1 claims 1-9, fig. 1-6	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G01N 25/18(2006.01)i; F03G 4/00(2006.01)i; C02F 5/00(2023.01)i FI: C02F5/00 620C; F03G4/00 551; G01N25/18 C										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C02F5/00-5/14; G01N25/00-25/72; F03G4/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Japio-GPG/FX										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	WO 2019/202981 A1 (国立大学法人東京海洋大学) 24.10.2019 (2019-10-24) 請求項1-11, 図1-17	1-18								
A	JP 2002-257030 A (三菱マテリアル株式会社) 11.09.2002 (2002-09-11) 請求項1-8, 図1-12	1-18								
A	JP 07-146263 A (栗田工業株式会社) 06.06.1995 (1995-06-06) 請求項1-2, 図1-4	1-18								
A	JP 2004-132636 A (オルガノ株式会社) 30.04.2004 (2004-04-30) [0010]-[0030]	1-18								
A	JP 2015-124991 A (川崎重工業株式会社) 06.07.2015 (2015-07-06) 請求項1-5, 図1	1-18								
A	JP 08-285211 A (パプコック日立株式会社) 01.11.1996 (1996-11-01) 請求項1-3, 図1-3	1-18								
A	JP 2016-166781 A (国立大学法人東京海洋大学) 15.09.2016 (2016-09-15) 請求項1-6, 図1-6	1-18								
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 02.12.2022		国際調査報告の発送日 20.12.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 富永 正史 4D 8616 電話番号 03-3581-1101 内線 3421								

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	W0 2012/144277 A1 (富士電機株式会社) 26, 10, 2012 (2012 - 10 - 26) 請求項1-11, 図1-6	1-18

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/039764

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2019/202981	A1	24.10.2019	US 2021/0108917 A1 請求項1-12, 図1-17 EP 3783346 A1	
JP	2002-257030	A	11.09.2002	(ファミリーなし)	
JP	07-146263	A	06.06.1995	(ファミリーなし)	
JP	2004-132636	A	30.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2015-124991	A	06.07.2015	(ファミリーなし)	
JP	08-285211	A	01.11.1996	(ファミリーなし)	
JP	2016-166781	A	15.09.2016	(ファミリーなし)	
WO	2012/144277	A1	26.10.2012	US 2014/0083949 A1 請求項1-9, 図1-6	