

連携記事

次世代地熱発電用材料開発の展望： 腐食とスケール

Prospects for Development of Materials for Next-Generation Geothermal Power Generation: Corrosion and Scaling

盛田元彰 東京海洋大学
Motoaki Morita 学術研究院 海洋電子機械工学部門
准教授

1 はじめに

地熱発電はCO₂排出量が少なく、24時間安定して発電が可能であり、再生可能エネルギーの代表格である風力や太陽光と比較してエネルギー密度が大きいため、ベースロード電源として有望である。近年、地熱発電の発電量増大を目指し、未利用である酸性地熱発電の研究開発が盛んになっている。さらに、超臨界地熱発電と呼ばれるマグマ近傍の高温・高圧の超臨界状態にある地熱流体を取り出すエネルギー密度の高い発電手法の可能性が示され、アイスランド、イタリア、ニュージーランド等の世界の地熱を牽引する国で研究開発が活発化している¹⁾。日本も超臨界地熱発電を革新的技術として位置づけ、2050年頃の普及を目指すロードマップを策定した²⁾。また、水ではなくCO₂を発電に利用するカーボンリサイクルCO₂地熱発電といった次世代の地熱発電も検討段階にある³⁾。

日本の地熱発電の技術力は高く世界トップレベルである。代表的な例として、発電の心臓部とも言える地熱発電用のタービンの日本メーカーのシェアは2012年の報告で70%弱を占めている⁴⁾。2050年のカーボンニュートラル実現に向けて世界中で地熱発電の導入の拡大はまず間違いなく、日本の地熱発電技術が世界中で利用されることが期待される。しかし、競争が激化しているのも事実であり、日本の地熱産業が優位な立場を維持するためには従来の地熱発電の性能を更に高めるとともに、現在未利用の地熱資源（酸性・超臨界）を利用する技術開発を着実かつ早急に行うことが重要である。

本稿では著者が考える材料の研究開発の展望について大規模地熱発電を対象にまとめた。機構や学術的な議論というよりも、研究開発の方向性をまとめ、話題提供すること目的とした。小規模地熱発電については他に解説や記事があるためそちらを参照して頂きたい^{5,6)}。

2 地熱分野における材料の研究開発の立ち位置

昨年度（2021年度）、コロナ禍で一年延期された世界地熱会議 World Geothermal Congress 2020が開催された。「Corrosion and Scaling」のセッションは8セッション生まれ、発表件数が多いセッションの1つであり、材料表面上で生じる問題である腐食とスケールの問題がいかに重要視されているかが分かる。地熱流体利用環境では、腐食、孔食、硫化腐食、CO₂腐食、酸性蒸気凝縮による露点腐食、SCC・SSC、水素脆性、腐食疲労、エロージョン・コロージョン、スケールによる配管の詰まり、スケールとして重金属が析出したことによるガルバニック腐食等^{7,8)}、あらゆる腐食とスケールによる材料損傷が生じる。火力発電所や原子力発電所では厳格に水質管理がなされているが、地熱発電所で発電に利用される水の性状は地下由来であり、その流体にはCl⁻、Ca²⁺、シリカ、CO₂ガス、H₂Sガス等の腐食とスケールの原因となるイオン種やガス等が多く含まれており、材料にとって低品位の流体である。この地熱流体の性状は発電所毎で異なり、同じ発電所内であっても井戸によって性状が異なる。地熱流体の組成だけでは生じる材料損傷を予測することが困難であり、実際の発電所で現地試験あるいは運転をして材料上に生じる損傷を評価・把握しているのが実情である。地熱発電用材料の研究開発は実際の発電所でのフィールド試験に重点が置かれているのが特徴である。

3 未利用の地熱資源

地熱分野における今後の材料開発を考える前に知っておくべきこととして今利用されている地熱資源と利用が進んでいない地熱資源の性状である。図1は天然の地熱流体を利用す

る場合の従来型地熱発電所における資源の温度とpHと未利用の地熱資源のそれらを表した模式図である。従来型の地熱発電所の流体の性状は90~350℃程度の中性からアルカリ性の地熱流体である。発電方式としては、地上での温度が90~150℃ではバイナリー発電が適用されることが多く、200℃以上では汽水分離器を介して取得した蒸気を使ったタービンによる発電方式が適用される。中性からアルカリ性の地熱流体の利用は比較的容易であるが、酸性を示す地熱流体の利用は井戸や地上設備の腐食対策のため、設備の材料費やメンテナンスコストがかかり事業性が見込めず利用が進んでいない。最近注目されている超臨界地熱発電は、従来地熱発電が深度(3km以内)から取得した150~350℃程度の地熱流体を利用した地熱発電あるのに対し、3.5~6km程度から取得した水の臨界点を超えている地熱流体を利用した地熱発電のことを言う⁹⁾。超臨界地熱資源は、これまでの調査では酸性から弱酸性を示す流体であることが報告されている^{10,11)}。これら従来地熱や未利用の地熱において問題となると予測される腐食とスケールの課題について以降で述べる。

4 従来型地熱における腐食とスケールの課題

4.1 腐食

地熱発電用の材料の損傷に関する代表例としては、タービン材とケーシングパイプがある。タービン部で問題となる損傷は、腐食性ガス由来の腐食に加えて、SCC、SSC、腐食疲労といった腐食と応力由来の損傷、また近年深部の地熱流体の利用が増えることでエロージョン・コロージョンへの対策が必要となっている¹²⁾。ケーシングパイプでもまた、腐食

性ガス由来の損傷があるため、環境が似ている油井管の規格(API 5CT/ISO11960、ISO13680、NACE MR0175/ISO15156等)が適用されている¹³⁾。200℃程度まではAPI 5CT K55やAPI 5CT N80のような炭素鋼が使用されているが、それ以上の高温となると高合金鋼の適用が必要となる¹⁴⁾。200℃以下といっても地熱流体はCl⁻を多く含んでいる。そのような環境で炭素鋼が耐食性を保持するのは後述するスケールが材料表面上に形成されることで防食皮膜のように働くためと言われており、実際に室温ではあるが鉄の腐食生成物上にスケールが形成容易であることが示され^{15,16)}、スケールは腐食部分を修復するような効果があるのだろう。中性~アルカリ性である従来型地熱発電においても材料の研究開発が求められている部分がある。それが超高濃度NaClを有する地熱流体に対応した材料開発である。pH6-8程度であるが120,000ppmクラスのCl⁻を有するSalton Sea地熱発電所では¹⁷⁾、鋼材では損傷が激しく、ASTM Grade29 Ti合金(Ti-6Al-4V-Ru合金)が適用されている¹⁸⁾。耐食性はASTM Grade 7や11Ti合金(Ti-Pd合金)も同程度であるが(図2)適用されていないのは、コスト面はもちろんのこと高温の力学特性を考慮した結果と考えられる。耐環境Ti材の高温の力学特性に関する調査や研究はあまりなく、今後さらに検証する必要があるだろう。日本においてもCl⁻が高いところは多くあり¹⁹⁾、発電設備容量が大きくCl⁻の高い地熱発電所においてはチタン材適用の可能性は十分にある。

4.2 スケール

地熱流体は地下に存在する高温高压の水が周りの岩石成分や火山ガスを溶解させることによって生成された流体である。地熱流体が地上に湧出する際、圧力の低下やガスの散逸

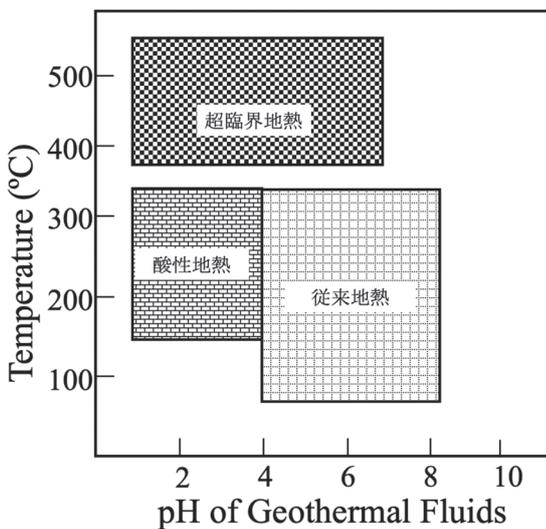


図1 従来型地熱発電の地熱流体と未利用地熱流体の温度とpH条件の概略図

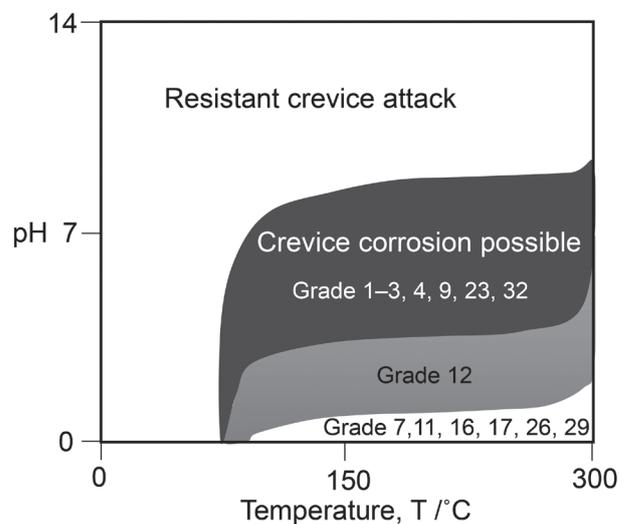


図2 Salton Sea 地熱水曝露試験を参考に描かれたATSM Grade Ti・Ti合金の適用可能な温度-pH範囲¹⁸⁾

が生じる。そうすると流体のpHや温度の低下が生じて溶解していた鉱物成分が水の中で析出し、材料表面に堆積・沈着する。これがスケールの基本的な形成機構である。

スケールは地熱発電の安定運転を阻害し、経済性を悪化させる要因の1つである。地熱発電は地下に蓄積されているマグマで温められた熱水を利用している。ゆえにもし地熱流体を取り出し続けるだけであった場合、石油と同様に枯渇する。それでも地熱発電が永続的に利用できるとされているのは、天水（雨水や雪解け水等）や海水が地熱貯留層へ永続的に供給されているからである。しかし、大規模地熱発電においては自然からの供給だけでは枯渇してしまう可能性があるため、取り出した地熱水を人工的に掘った井戸（還元井）を通して再び地下に戻すことが多い。つまり、地熱流体の採取と供給のバランスを保つように細心の注意を払いながら発電している。しかし、配管や地下の水の通り道がスケールで詰まってしまうと、十分に地熱流体を取り出せず発電量が低下する、あるいは想定していた水を地下に十分に圧入できなくなり再び還元井を掘らなければならない、といったことで経済性が悪化する。ゆえに地熱発電においてスケール対策は重要である。タービン部でのスケールも問題である¹²⁾。地熱蒸気に含まれる炭酸カルシウムやシリカ・シリケート等は、タービン翼等の部材の表面に堆積してスケールとなる。スケールは出力低下や部材の摩耗の原因となることが知られている¹²⁾。

スケールは材料表面上に付着する現象であるが、材料表面上での現象としてスケール形成機構を議論している研究はごくわずかである^{20,21)}。耐スケール効果を有する材料の研究開発もほとんど見られず、スケール抑制に関する研究開発はそのほとんどがインヒビター（薬剤）の研究開発であり、ピーカー試験でスクリーニングされ、現地試験でその効果が検証

される。しかし、スクリーニングと現地試験では結果が対応しないことがよくある。この要因としては2つある。1つが材料表面への付着現象であることを無視してスクリーニング試験がなされていること、もう1つが現地のスケールとラボのスケールの構造が異なることである。そこで求められるのが、現地で採取されるスケールの構造と似た模擬スケールを実験室で合成し、さらにその合成した模擬スケールの材料表面上へのスケール性を評価する手法の確立である。図3は著者らが開発した模擬スケールの合成²²⁾と差圧により配管内の詰まりを評価できる装置である。このような装置が今後利用され、材料表面とスケール物質の相互作用を含めた評価が進み、スケール形成機構が明確になり、耐スケール効果のある材料や薬剤の開発がなされていくだろう。

5 非従来型地熱発電における腐食とスケールの課題

5.1 腐食

酸性地熱はpHが低く、Cl⁻の濃度も少なくとも1000ppm%以上を想定するべきであり、HCl, CO₂, H₂Sといった腐食性もガスも含まれる。ゆえに汎用の実験設備では材料評価試験や研究が難しく、あまりデータが取得されていない。非従来型地熱発電の実現と運転時の信頼性向上にはデータの取得や腐食メカニズムの解明は重要である。これまで300℃以下では地熱模擬流体中の全面腐食や高速流体中における腐食損傷については比較的調査がなされている。最も有名なのがSanadaら²³⁾が行なった、酸性地熱模擬流体を用いた静的オートクレーブ腐食試験から適用範囲をまとめた温度-pHマップである（図4）。臨界値は30年の寿命と考えた時0.2mm/yearとされており¹⁰⁾、実験データからは読み取ると

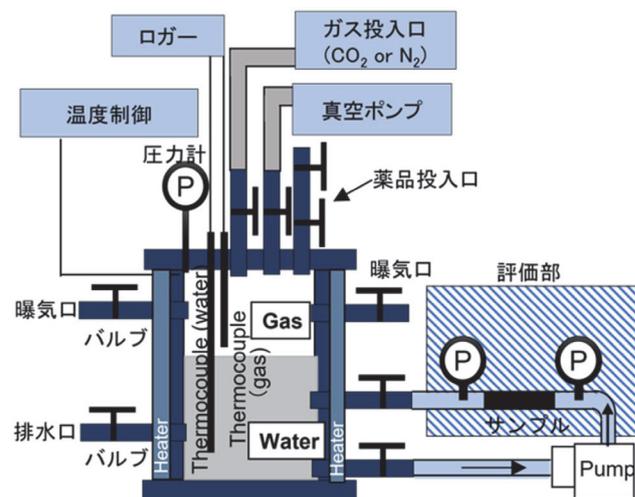


図3 材料表面上でのスケール評価試験装置の実験装置外観図と設計概念図 (Online version in color.)

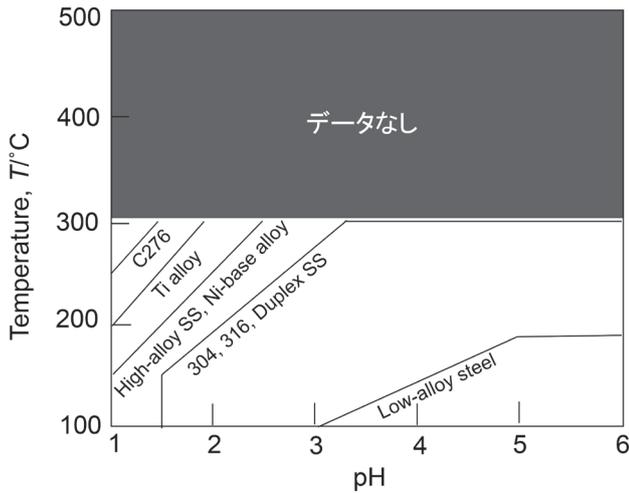


図4 地熱模擬流体中における静的オートクレーブ腐食試験による材料適用マップ(温度-pH)：文献23)より引用し一部改変

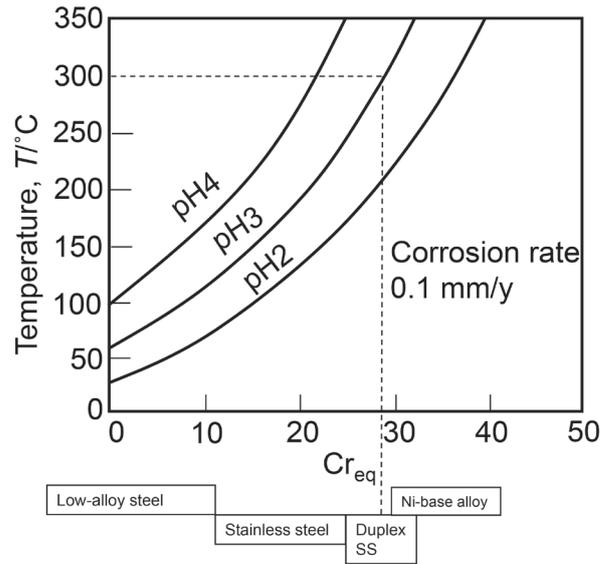


図5 Cr当量と腐食速度(0.1 mm/y)の関係²⁴⁾

0.1-0.2mm/yearを臨界値として図を構築していると考えられる。このマップは静的かつ全面腐食速度から考えた材料の適用範囲であるため、流動腐食や、局部腐食、応力腐食割れの影響は考慮されておらず、それらのデータを反映させた図へと発展させていく必要がある。

腐食速度についてはCr当量により整理することが有効であることが知られている。Cr当量, Cr_{eq} (mass %) は式(1)で定義されている²⁴⁾。

$$Cr_{eq} = (\% Cr) - 13.73 (\% C) + 1.598 (\% Si) - 0.433 (\% Mn) + 27.28 (\% P) - 51.12 (\% S) + 0.237 (\% Ni) + 0.712 (\% Mo) - 1.060 (\% Cu) \dots (1)$$

このCr当量を用いて地熱発電所での腐食速度予測式が提案されたが、その式は地熱発電所での現地試験と良い相関が得られている²⁴⁾。図5はその予測式から考えた適用すべき材料の簡易判定の図である。pH3.0の300℃ではDuplex stainless steelが適用と可能という判定になり、図4で紹介したオートクレーブのラボ試験よりも適用可能な材料が多くなっている。このように判定法によって選定材料が異なる課題があり、材料選定法の精度向上は不可欠である。どの因子が腐食速度にどのように影響するかを明確にし、その影響する機構を明らかにすることで、材料選定手法を進展させていかなければならない。最近、Yanagisawaら¹⁰⁾によって超臨界地熱利用環境下の全面腐食速度の予測法が開発され、Cr当量を用いて腐食速度がシミュレーションされた。材料設計をする際にはまずはCr当量から考えることが有効であると考えられる。

5.2 スケール

酸性地熱や超臨界地熱においては酸性であるため、腐食が主でスケールはあまり問題とならないように思われるがそうではない。酸性地熱はpHが低いため従来よりも多くのシリカと、従来含まれていなかった(あるいは多くの)金属イオン(特にMg, Fe, Ca, Al)を溶解させることが報告されている²⁵⁾。これらの金属イオンは溶存シリカの溶解度を大幅に低下させることが知られており^{26,27)}、従来よりもスケールの問題が顕在化する可能性がある。例えば、酸性地熱での腐食を抑制するため中性側にpH調整するような試みがなされたが、そのpH調整の結果、スケール問題が顕在化するケースがあった²⁸⁾。このように酸性地熱や超臨界地熱では流体の処理によっては従来よりも安定して循環させるシステム設計が難しい。酸性地熱発電や超臨界地熱発電でもスケール対策法の研究開発を忘れてはいけない。

6 まとめ

本稿では次世代地熱発電に対応した材料の腐食とスケールに関するデータが十分になく、現象について分かっていないことが多いことを指摘した。特に超臨界地熱発電のような環境は未知の世界であり、耐性を有する材料の開発が難しいことは容易に想像できる。しかし、地道にデータを取得し、現象を見極めていくことができれば、次世代地熱発電に対応した材料開発ができるだろう。本稿が次世代地熱発電用材料開発を始める動機となればと思う。

謝辞

スケール模擬手法と材料のスケール性評価手法の研究開発については科研費19H02453の研究成果である。また、地熱発電所の腐食とスケールの研究に関する調査については科研費22H01806の研究の一部で実施した。ここに謝意を表す。

参考文献

- 1) 安川香澄：日本エネルギー学会機関誌 えねるみくす, 98 (2019), 154.
- 2) NEDO「超臨界地熱発電技術研究開発」基本計画
- 3) JOGMEC NEWS PLUS：vol. 3 世界に誇る地熱ポテンシャルを最大限に活用するために。「カーボンリサイクルCO₂地熱発電技術」プロジェクト, JOGMEC, https://www.jogmec.go.jp/publish/plus_vol03.html, (accessed 2022-7-21).
- 4) R.Bertani：Geothermics, 41 (2012), 1.
- 5) 盛田元彰：まてりあ, 57 (2018), 493.
- 6) 盛田元彰：ふえらむ, 27 (2022), 372.
- 7) K.Lichti and S.N.Karlsdóttir：Proc. World Geothermal Congress 2020 + 1, (2020).
- 8) 安達正敏：表面技術, 54 (2003), 1010.
- 9) NEDO：TSC Foresight, 12 (2016), 1. <https://www.nedo.go.jp/content/100788676.pdf>.
- 10) N.Yanagisawa, Y.Masuda, H.Asanuma, K.Osato and K.Sakura：Geothermics, 96 (2021), 102149.
- 11) M.Tjelta, B.C.Krogh, S.Sæther and M.Seiersten：NACE International Corrosion Conference Proceedings; Houston, (2019).
- 12) 森田耕平, 佐藤雅浩：富士電機技報, 86 (2013), 98.
- 13) 佐倉弘持：エコマテリアル・フォーラム ワークショップ 資料「ベッセマー+200の鉄と社会」ワーキンググループ シンポジウム6, (2012), 15.
- 14) 佐倉弘持, 岡本芳秀：石油技術会誌, 78 (2013), 370.
- 15) 小山壮太, 稲葉慎英, 盛田元彰, 元田慎一：鉄と銅, 107 (2021), 814.
- 16) S.Koyama, N.Inaba, M.Morita and S.Motoda：ISIJ Int., 62 (2022), 1493.
- 17) K.P.Carter, F.X.McCawley, S.D.Cramer and P.B.Needham, Jr.：Corrosion Studies in Brines of the Salton Sea Geothermal Field, Report of Investigations 8350 - U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mine, (1979), 1.
- 18) R.Thomas：Geothermics, 32 (2003), 679.
- 19) 山田泰生, 松葉谷治, 宮澤正昭, 山岸裕幸：日本地熱学会誌, 27 (2005), 1.
- 20) 盛田元彰, 梅澤修：日本金属学会誌, 80 (2016), 309.
- 21) M.Morita and O.Umezawa：Mater. Trans., 57 (2016), 1652.
- 22) M.Morita, A.Yamaguchi, S.Koyama and S.Motoda：Geothermics, 96 (2021), 102203.
- 23) N.Sanada, Y.Kurata, H.Nanjo and J.Ikeuchi：Geothermal Resources Council Transactions, 19 (1995), 359.
- 24) Y.Kurata, N.Sanada, H.Nanjo and J.Ikeuchi：Geothermal Resources Council Transactions, 19 (1995), 105.
- 25) A.Ueda：Proc. World Geothermal Congress 2000, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28 – June 10, (2000).
- 26) 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.
- 27) D.L.Gallup：Geothermics, 26 (1997), 483.
- 28) P.Moya, F.Nietzen and E.Sánchez：Proc. World Geothermal Congress 2005, Antalya, Turkey, 24-29 April, (2005).

(2022年7月21日受付)