

超臨界地熱発電技術研究開発／調査井の資材 (ケーシング材及びセメント材)等の開発／ 材料試験に基づく候補材の評価

(国)秋田大学、エヌケーケーシームレス鋼管(株)

[再委託・共同実施] (国研)産業技術総合研究所、
(国)東北大学、(株)テルナイト、
AGCセラミックス(株)

問い合わせ先
国立大学法人秋田大学 長縄成実
E-mail: naganawa@mine.akita-u.ac.jp
TEL: 018-889-3274

事業概要

1. 期間

開始:2020年6月／終了:2021年2月

2. 最終目標

①ケーシング候補材の評価

酸性熱水腐食試験および400℃まで拡張した材料腐食予測式に基づいて、腐食速度3.0mm/年以下となる調査井ケーシング候補材及びコーティング技術を選定

②セメント候補材の評価

以下の性能を満足するような坑井用アルミナセメントシステムを試作・改良

- ◆ 初期強度: 3.5MPa以上@250℃×24h
- ◆ 長期安定性: 10MPa以上@450℃×72h
※ 実験実施安全性を考慮し、目標を「10MPa以上@400℃×28日」に修正
- ◆ 耐酸性: 3.5MPa以上@pH=2の硫酸・塩酸環境
- ◆ 材料コスト: 既存地熱井セメントGWCの10倍以内

3. 成果・進捗概要

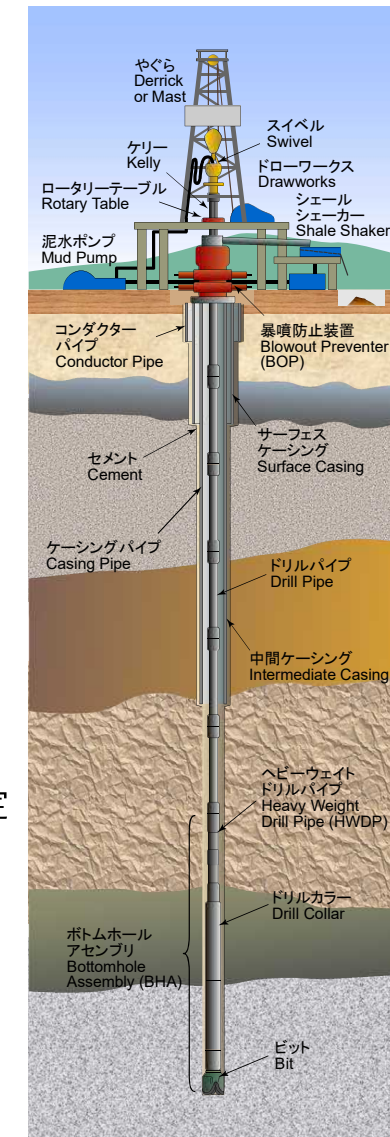
①ケーシング候補材の評価

- ◆ 超臨界環境ではTN110SS、亜臨界環境では17Crを調査井ケーシング候補材として選定
- ◆ アルミナやジルコニアを用いたセラミックスコーティングは高い耐食性を示すことを確認

②セメント候補材の評価

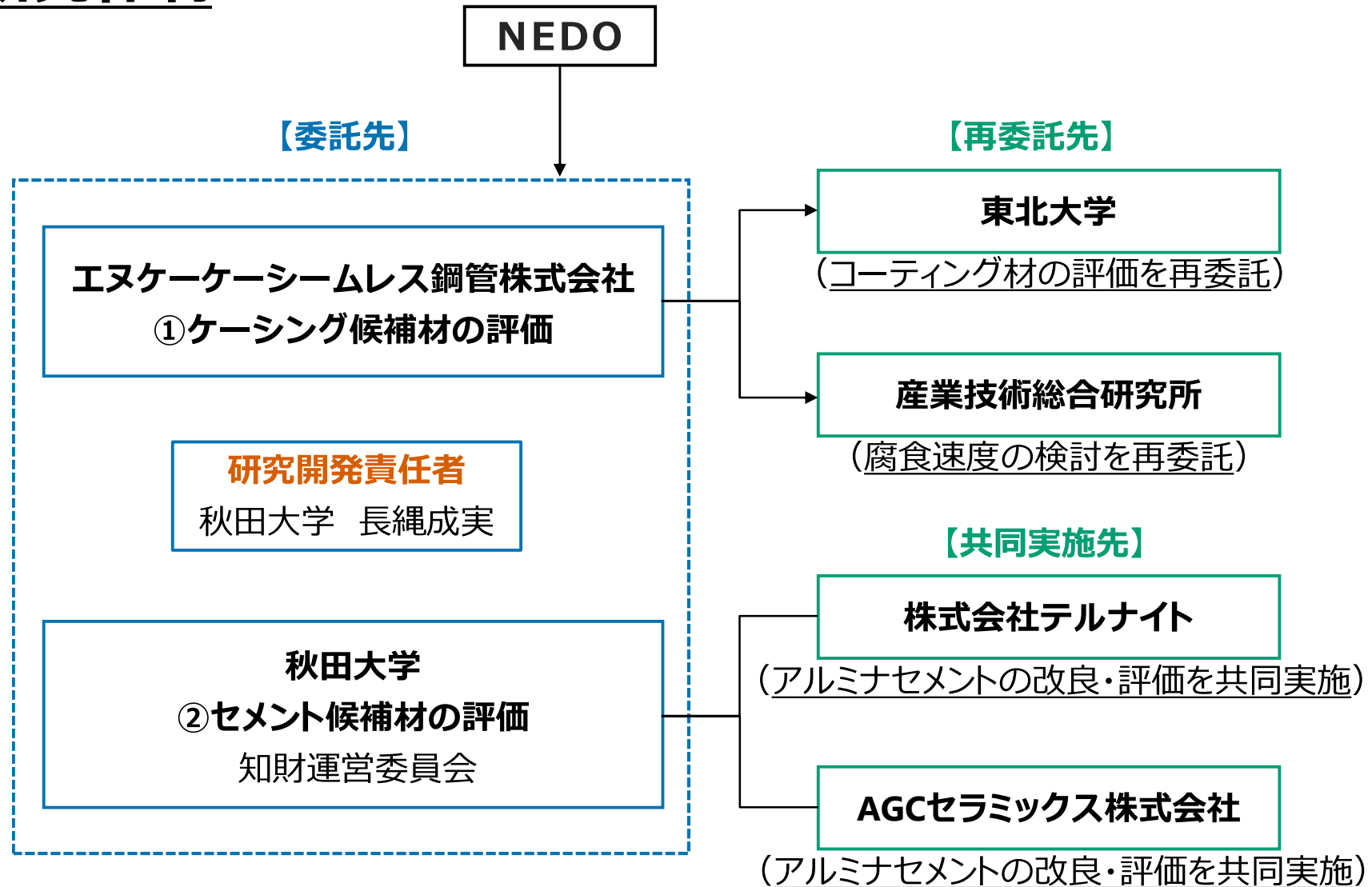
改良CaC(Calcium Aluminate Cement)セメントにて、目標を上回る以下の性能を達成

- ◆ 初期強度: 11.3MPa@250℃×24h
- ◆ 長期安定性: 11.9MPa@400℃×28日
- ◆ 耐酸性: 常温ではGWCと同程度、85℃ではGWCより良好
- ◆ 材料コスト: 600～750円/kg程度 (GWCは100円/kg程度)
- ◇ シックニングタイム: 200℃×6h以上 (GWCと同程度であることを確認)



ロータリー掘削の概要

研究体制



①ケーシング候補材の酸性熱水腐食試験

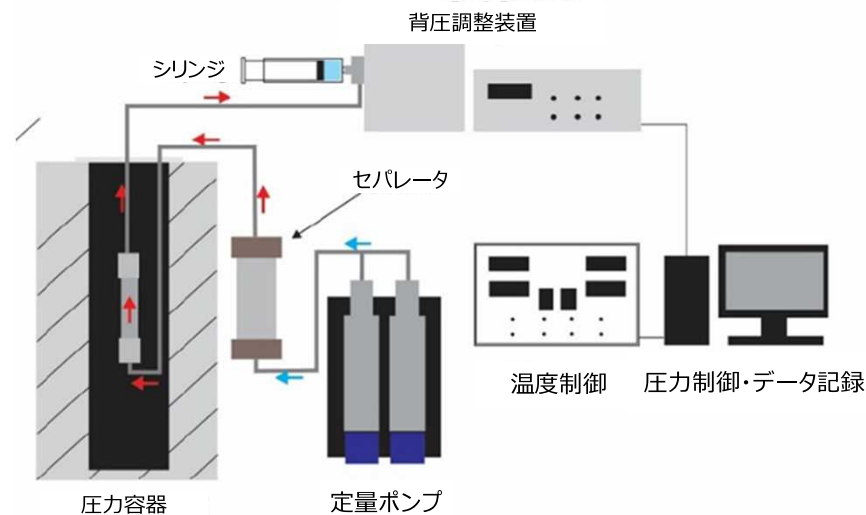
超臨界・亜臨界地熱環境の熱水フロー式材料試験を行い、試験後にサンプル外観と断面SEM分析を実施

超臨界地熱環境

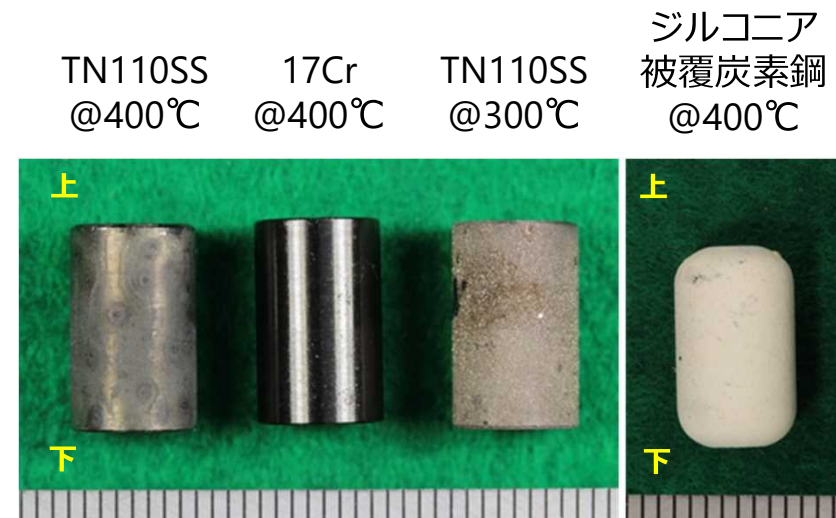
材料: TN110SS (Cr-Mo鋼)、17Cr鋼、ジルコニア被覆炭素鋼
温度圧力: 400℃、30 MPa
溶液: Cl⁻ 36000 ppm、pH3.0@RT (HCl)、NCG 3% (96% CO₂/4% H₂S)
試験期間: 3日間(流量10mL/h)

亜臨界地熱環境

材料: TN110SS (Cr-Mo鋼)
温度圧力: 300℃、14.5 MPa
溶液: Cl⁻ 10000 ppm、pH3.0@RT (HCl)、NCG 3% (96% CO₂/4% H₂S)
試験期間: 3日間(流量10mL/h)



熱水フロー式材料腐食試験装置 (GNS@NZ)



材料試験後のサンプルの外観

①酸性熱水腐食試験による腐食速度の評価

材料	温度 (℃)	腐食速度 (mm/年)			特記
		腐食生成物 除去前	腐食生成物 除去後	腐食速度 予測式	
TN110SS (Cr-Mo鋼)	400	0.34	0.57	0.77	
	300	0.14	8.53	4.02	
17Cr	400	0.17	0.41	0.10	
	300	-	-	0.52	
Zirconia被覆 炭素鋼	400	-0.03	-	-	粗大な割れはないが基材が腐食
Sanicro28	400	0.04*	0.21*	0.03	*2019年度実施
	300	-	-	0.16	
Alumina被覆 炭素鋼	400	0.17*	-	-	*2019年度実施 (粗大な割れ発生により基材が腐食)

- 超臨界環境はTN110SS、亜臨界環境は17Crが調査井の全面腐食目標値を満足する
- セラミック被覆は耐食性に優れるが長尺内面コーティングが課題である

①長尺管内面コーティング施工技術の調査・検討

- アルミナ、ジルコニアとも被覆材としての耐食性は極めて優れている
- いずれも現状は溶射でのコーティングであり長尺管内部コーティングはできない

セラミックスコーティングの代表的な手法

気相法 ┌ 物理学的方法(PVD)
└ 化学的方法(CVD)

液相法 ┌ 溶射法
├ 融液法
└ ゾル-ゲル法 → 溶液塗布を検討

固相法 ┌ 焼付法
├ 熱分解法
├ 塗布法
└ 酸化法 → アルミナイズ処理とその酸化を検討

- アルミナイズ:表面をアルミニウムで覆う処理
- 表面を適切に酸化処理することでアルミナ被膜を形成できる可能性がある
- アルミナイズした表面層を、ゾル-ゲル法によるアルミナコーティングのボンドコートとして利用できる可能性がある



炭素鋼表面にアルミナ粉末を混合したアルミナゾルをコーティングした様子

②既存の高温井用セメント材料との比較

- 2019年度までの試作アルミナセメント(CAC)を改良して、超臨界地熱環境下での安定性を評価する

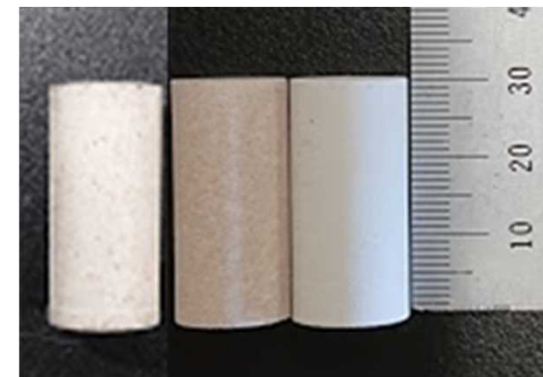
名称		GWC (Geothermal Well Cement)	ThermaLock	Modified ThermaLock	TSRC (Thermal Shock Resistant Cement)	本プロジェクト CAC-1 (2019)、 CAC-2 (2020)
状態		製品化	製品化	イタリア DESCRAMBLEプロ ジェクトで使用	研究開発段階	試作中
メーカー		宇部興産、 テルナイト	Brookhaven National Lab、 ハリバートン	Brookhaven National Lab、 ハリバートン	Brookhaven National Lab	AGCセラミックス、 テルナイト
ベース材		ポルトランドセメント + シリカ	アルミナセメント (CaP) + フライアシュ	アルミナセメント (CaP) + フライアシュ	アルミナセメント (CaC) + フライアシュ	アルミナセメント (CaC) + シリカ
シックニング タイム(TT)		200℃ × 6hr	100℃ × 3hr～	200℃対応可	85℃ × 6hr～	200℃ × 6hr
長期 安定 性	耐熱性	～300℃	～300℃	～500℃	～600℃	～500℃
	耐酸性	耐酸性 Mg ₂ SO ₄ 等	耐CO ₂ 性、耐酸性 pH=0.5、H ₂ SO ₄ 、 NaCl+Mg ₂ SO ₄ 等	N/A	耐酸性 pH=0.5、H ₂ SO ₄ 、 NaCl+Mg ₂ SO ₄ 等	耐酸性 pH=2、H ₂ SO ₄ 、 H ₂ S、HCl

②超臨界水熱環境下でのセメント養生試験

- 試験サンプル
 - 既製品地熱井セメントGWC(シリカセメント)
 - 2019年度試作セメントCAC-1
 - 2020年度試作セメントCAC-2
- APIセメント試験法に従い250℃×72時間で養生、一辺2インチの立方体セメント硬化体試料を作成
- Φ15mm×30mmの円筒形にコア抜き
- 容積75mLの高温高压容器に所要量の水とセメント試料を封入し昇温(圧力は温度に対応した飽和水蒸気圧)
- 以下の2通りのスケジュールで高温高压養生
 - 1日養生試験: 300、350、400、450℃で24時間養生
 - 長期養生試験: 400℃で最大28日間まで養生
- 養生後セメント試料の物理特性を測定し、超臨界・亜臨界地熱環境下での長期安定性について評価
 - 一軸圧縮強度(初期3.5MPa以上、長期:10MPa以上)
 - 質量・体積変化(体積収縮が小さいほど良い)
 - 水浸透率(水浸透率は小さいほど良い、0.1mdarcy以下)



高温高压養生試験装置



左から、CAC-2、GWC、CAC-1

②超臨界地熱環境下でのセメント養生試験結果

● GWC

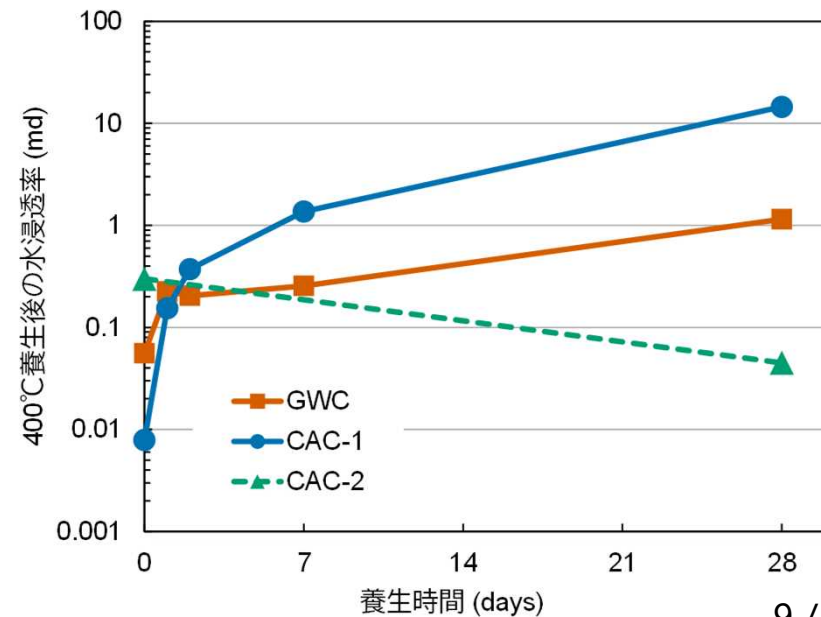
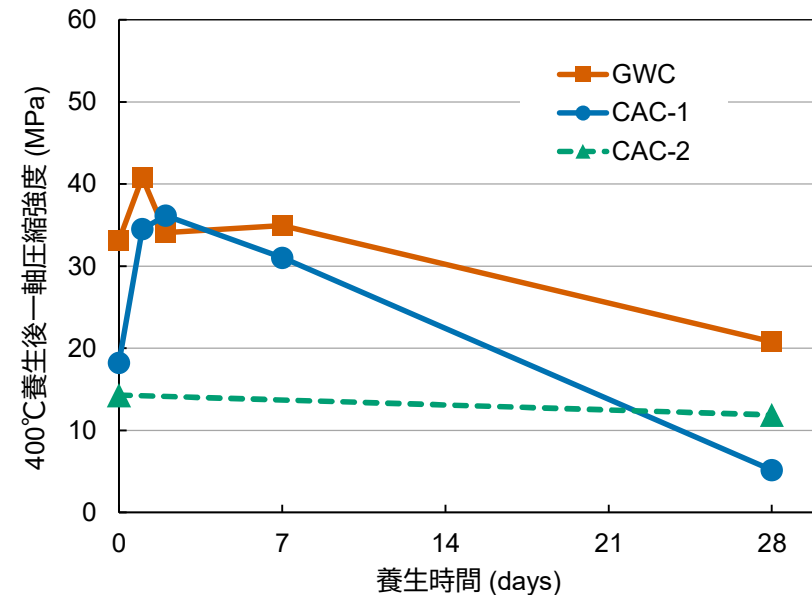
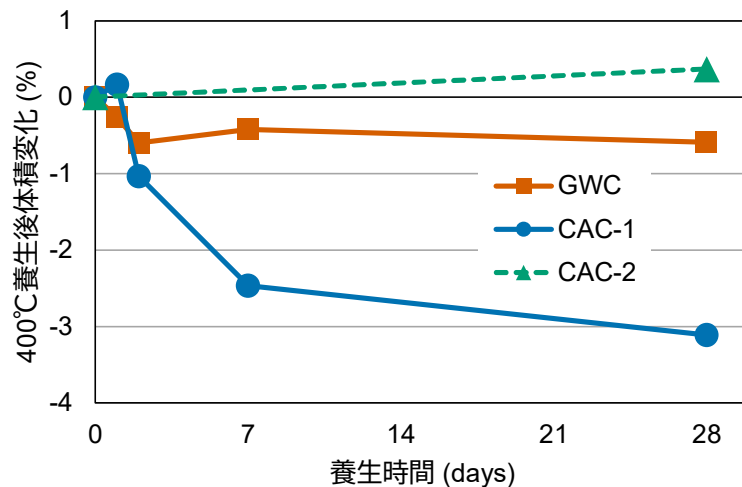
- 超臨界地熱環境下28日後の体積収縮は僅か
- 一軸圧縮強度は20MPa程度まで低下
- 28日後の水浸透率は約1mdと許容ぎりぎりか？

● CAC-1 (2019年度試作品)

- 養生7日目以降に体積収縮が大きい
- 初期強度は十分であるが、28日後の強度低下が大きい
- 28日後の水浸透率は約10mdとGWCの10倍以上

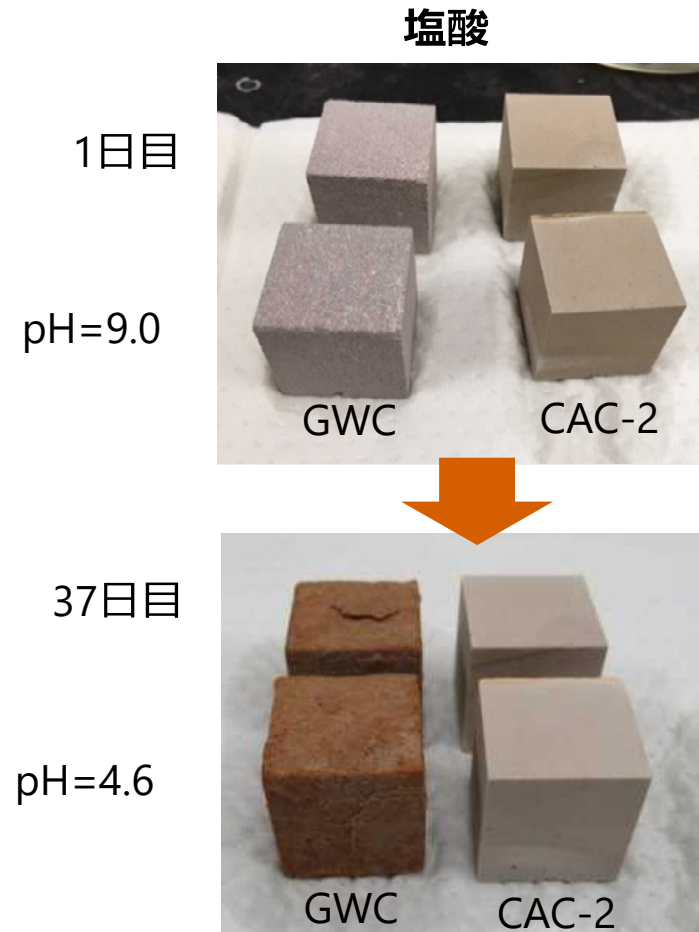
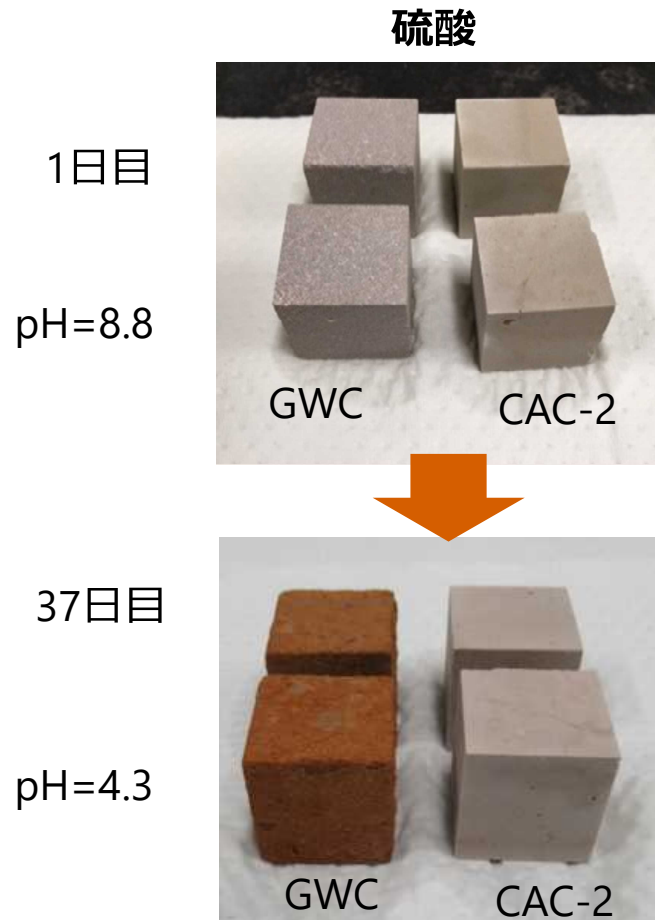
● CAC-2

- 体積収縮はほとんど無し
- 28日後も一軸圧縮強度10MPa以上を維持
- 28日後の水浸透率は約0.05mdと、遮蔽効果大



②高温・大気圧下でのセメント耐酸性試験

- 一辺20mmの立方体試料を、pH=2、約85℃の硫酸および塩酸に浸漬し外観変化の観察および圧縮強度の測定を実施



- サンプルからのイオン溶出により、pH=2で調整した酸溶液のpHが1日後には上昇する
- GWCに比較して、硫酸・酸性に対してCAC-2は耐性を有することを確認

まとめと今後の課題

- ①ケーシング候補材の評価および②セメント候補材の評価ともに、最終目標は100%達成
- 研究成果の発表
 - Yanagisawa, N. et al., 2021: Estimation of casing material corrosion rates for supercritical geothermal development, *Geothermics*, **96**, 102149.
 - Yoshida, Y. et al., 2021: Development of New Formulation of Calcium Aluminate Cement System for Ultrahigh-Temperature Supercritical Geothermal Wells, World Geothermal Congress 2020+1.
 - Sakuma, S., Naganawa, S. et al., 2021: Development of High-temperature Well Cement for Supercritical Geothermal Drilling with Consideration of Set Cement Strength, World Geothermal Congress 2020+1.
 - 石油技術協会令和3年度春季講演会優秀発表賞：佐久間駿, 超臨界地熱井掘削のための高温用セメント材料の開発, 2021年6月.
- 今後の課題としては、
 - ケーシングの部位ごとに、TN110SSや17Cr、あるいはそれ以上の高級材をどのように使い分けるかなどを考慮した臨界地熱井対応したケーシングプログラムの設計法の確立
 - 候補となるセラミックスコーティングを長尺ケーシング内部に施すことは溶射などの既存の汎用技術では不可能
 - 超臨界地熱井に対応したセメンチング計画策定法が未確立
 - 硬化セメントの耐熱衝撃(耐繰返し熱応力)に関する知見が不足
- 次年度以降は、以下の研究開発に取り組むことが必要
 - 熱応力による鋼管材料の強度低下や膨張率等のデータ収集および検討
 - 開発アルミナセメントの長期養生試験の再現性や浸透率等、より多くのデータの取得
 - ケーシング材およびセメント材の調査井掘削前フィールド試験計画の立案
 - 調査井掘削に向けて、泥水等その他材料の耐高温・耐酸性性能の評価