

## 2021年度成果報告会

# 地熱発電技術研究開発/ 地熱エネルギーの高度利用化に係る技術開発/ 酸性熱水利用のための化学処理システム開発

受託者:西日本技術開発(株)  
(国)九州大学  
(国)富山大学

問い合わせ先  
西日本技術開発(株)  
<http://www.wjec.co.jp/>  
TEL:092-781-2835

# 事業概要

## 1. 期間

開始 : 2018年7月

終了 : 2021年5月

## 2. 最終目標

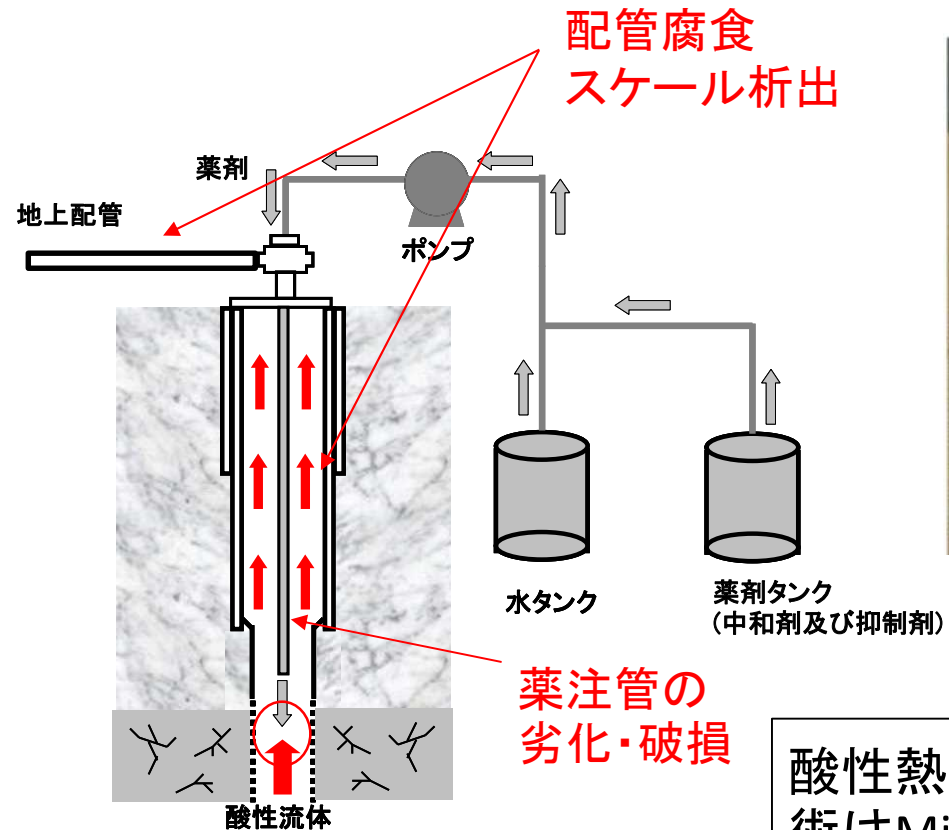
地熱井から噴出する酸性熱水を主に化学的な処理で利用可能とするため、以下の目標を達成する。

- 薬剤注入管、地上配管の腐食を抑制すると共に、薬剤添加後にスケールが生成しない条件を提案する。
- 薬注管の内外において、腐食が抑制できる条件(配管材質、調整後の熱水pH等)を提案する。
- 年間のシステム稼働率が80%以上で、かつ、経済性のあるシステム設計を提案する。

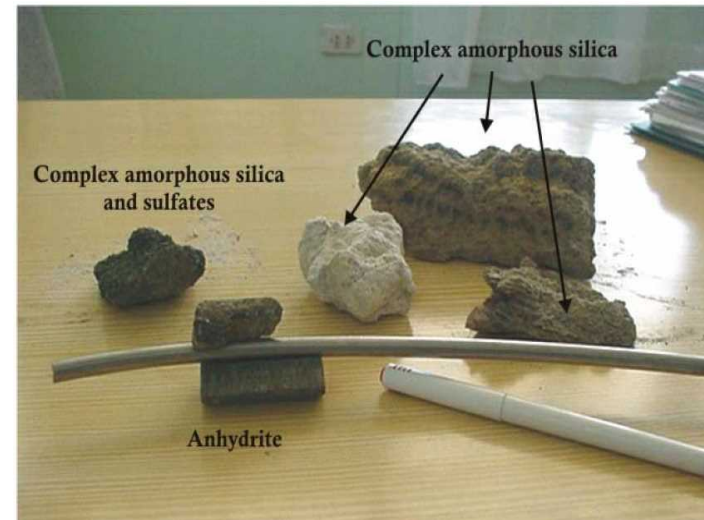
## 3. 成果・進捗概要

- オートクレーブなどを用いて、室内および現地にて熱水のpHを変化させた時および腐食抑制剤を添加した時の腐食性およびスケール生成状況の変化を調査した。対象とした腐食抑制剤では十分な効果が得られなかったため、pH調整で対策を行う場合の条件(pHや薬剤など)について検討した。また、モデルフィールドに適用する場合のシステム設計や経済性評価についても行った。

# 研究開発の背景・課題



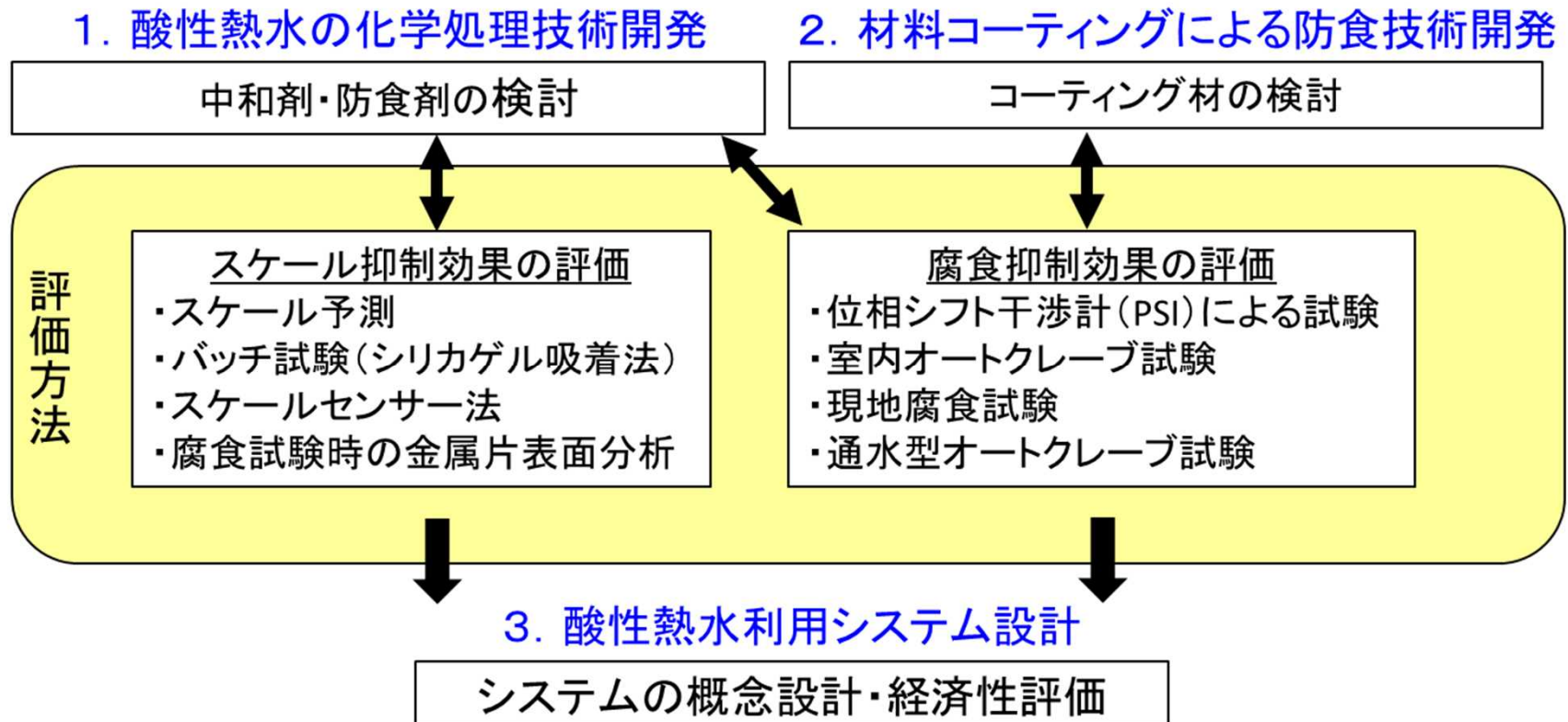
中和処理システムの概要



(Moya et al., 2005)

酸性熱水を生産井坑内で中和する技術はMiravalles発電所で10年以上の実績があるが、他地点では薬注管の劣化・破損やスケール析出などの課題があり実用化が進んでいない

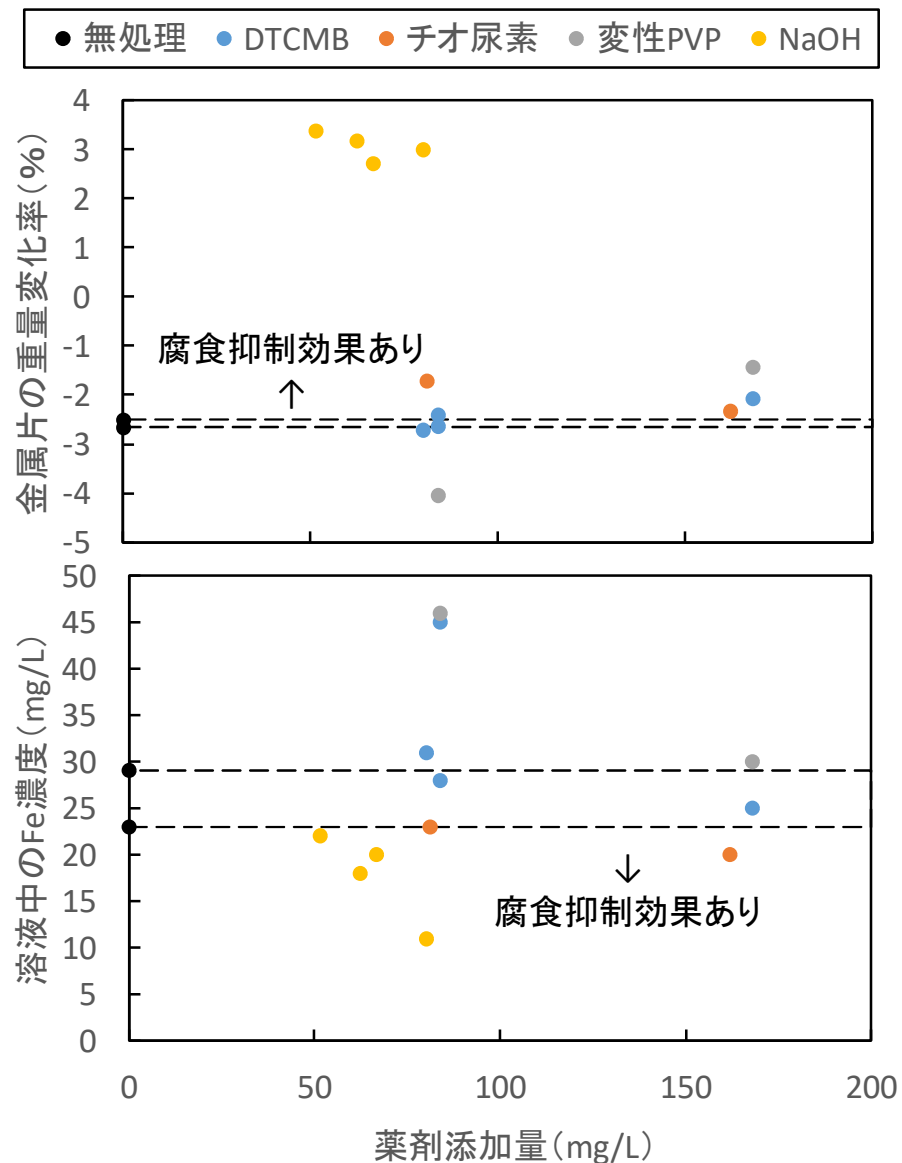
# 研究開発の内容



# 研究開発の工程

実施項目	2018年度	2019年度	2020年度	2021
1. 酸性熱水の化学処理技術開発				
1-1 注入薬剤・注入管材料の評価・選定		腐食試験 現地試験		
1-2 酸性熱水から析出するスケール成分予測・防止方法の検討		予測 現地試験		
2. 材料コーティングによる防食技術開発		コーティング材の準備 1-1にて評価		
3. 酸性熱水利用システム設計				
3-1 システムの概念設計		モデルフィールドでの設計		
3-2 経済性評価				
4. 技術推進委員会の開催	▼	▼ ▼	▼	▼

# 腐食抑制剤の評価



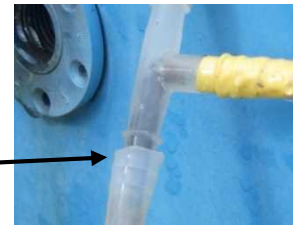
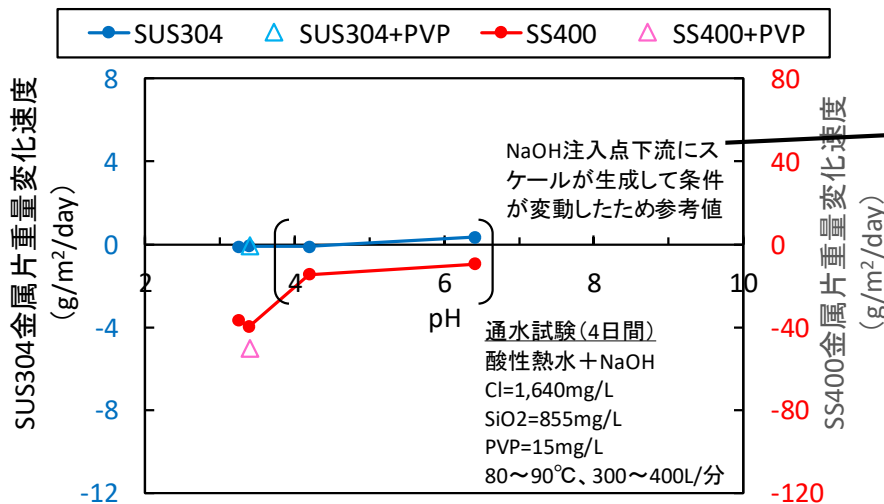
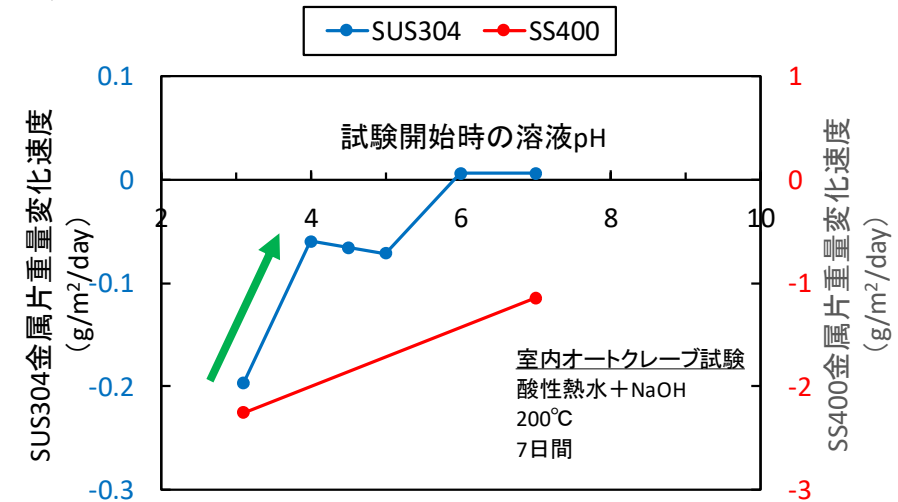
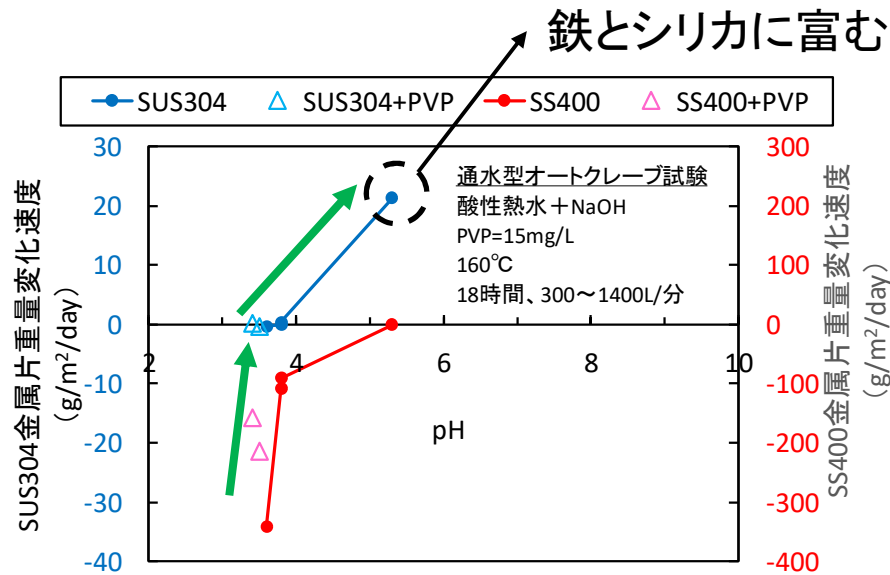
室内オートクレーブ試験で酸性熱水に以下の薬剤を添加し190℃に保温した結果  
(熱水70mL、金属約0.1g)

DTCMB(1,4ジ・チオシアナトメチルベンゼン)  
チオ尿素  
酢酸ビニル変性PVP  
NaOH(pH=4、5、6、7に調整)



NaOHによる中和処理( $\text{pH} \geq 5$ )が最も腐食抑制効果が高かった

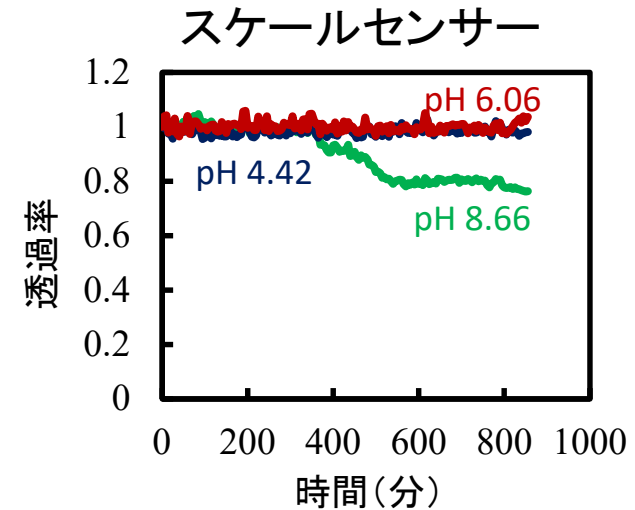
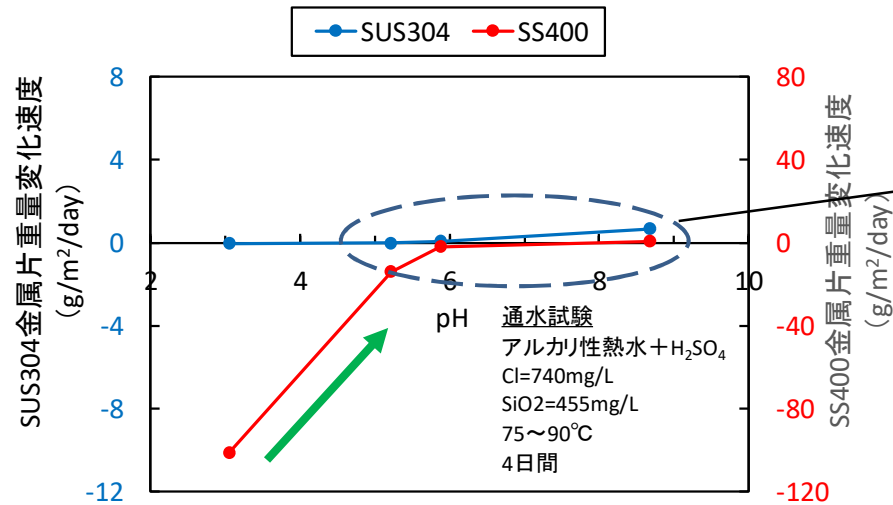
# モデルフィールドにおける酸性熱水の中和条件



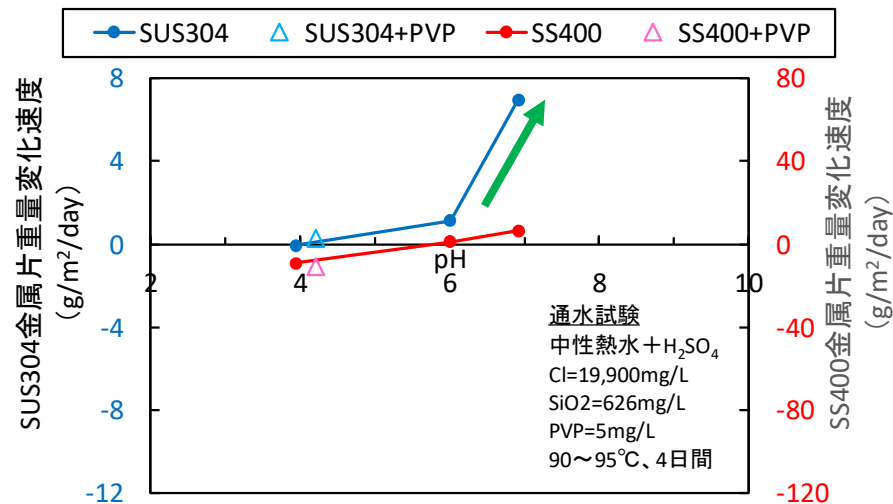
複数の方法で腐食評価した結果

- ✓ pHを4以上に上昇させると腐食が大幅に低減された
- ✓ pH>5では鉄とシリカに富むスケールが生成した
- ✓ NaOH注入点でスケールが生成した

# 他のフィールドでの現地通水試験結果



中性熱水に硫酸を添加してpHを変化させて現地腐食試験をした結果

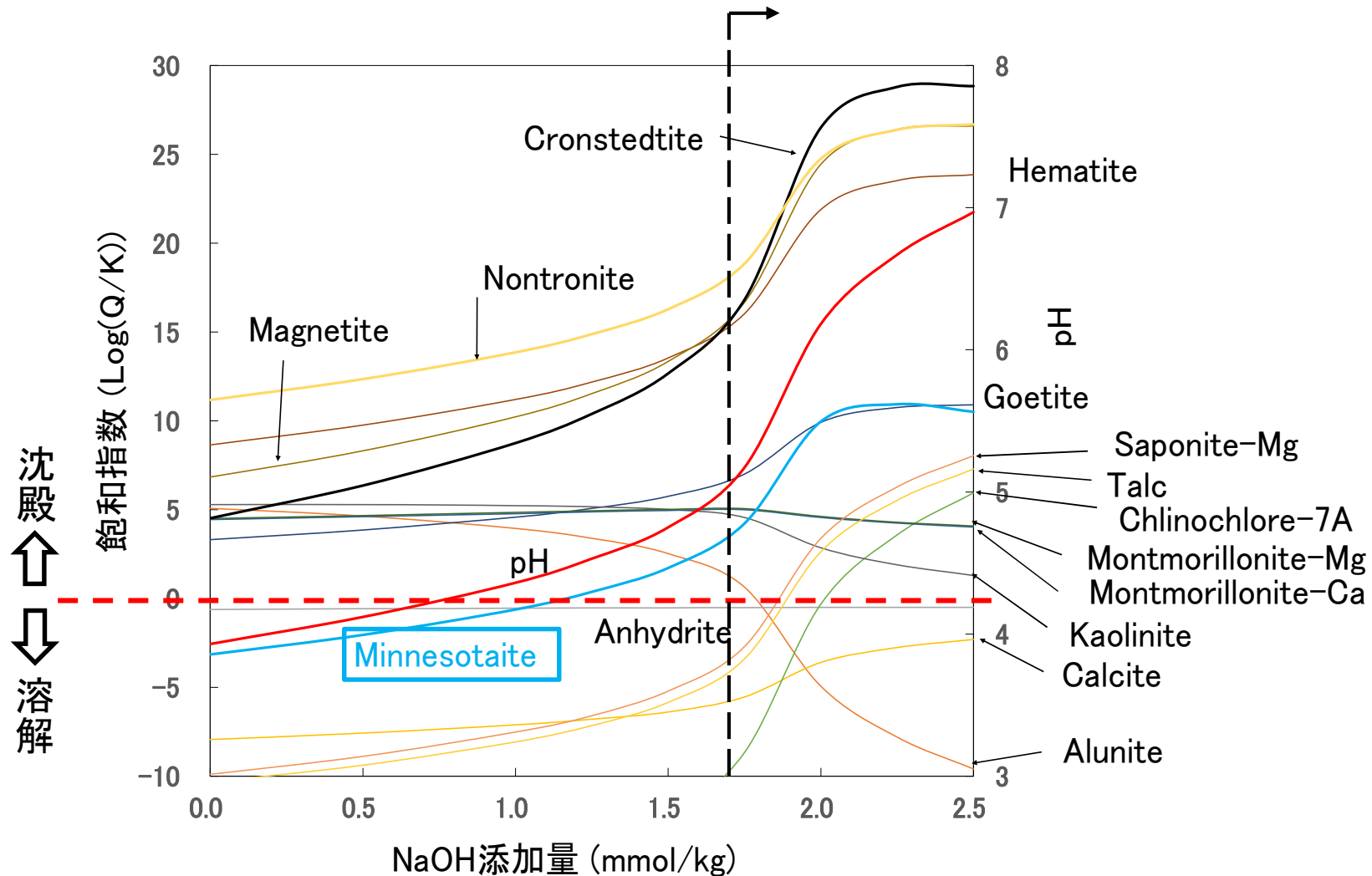


- ✓ 他のフィールドでも $\text{pH} \geq 4$ で腐食状況が大幅に低減
- ✓ 塩濃度の高い地点では他に比べてスケールの生成が速いため中和処理を行う場合は注意を要する
- ✓ スケールセンサーでは14時間程度でスケールが生成する条件を判別

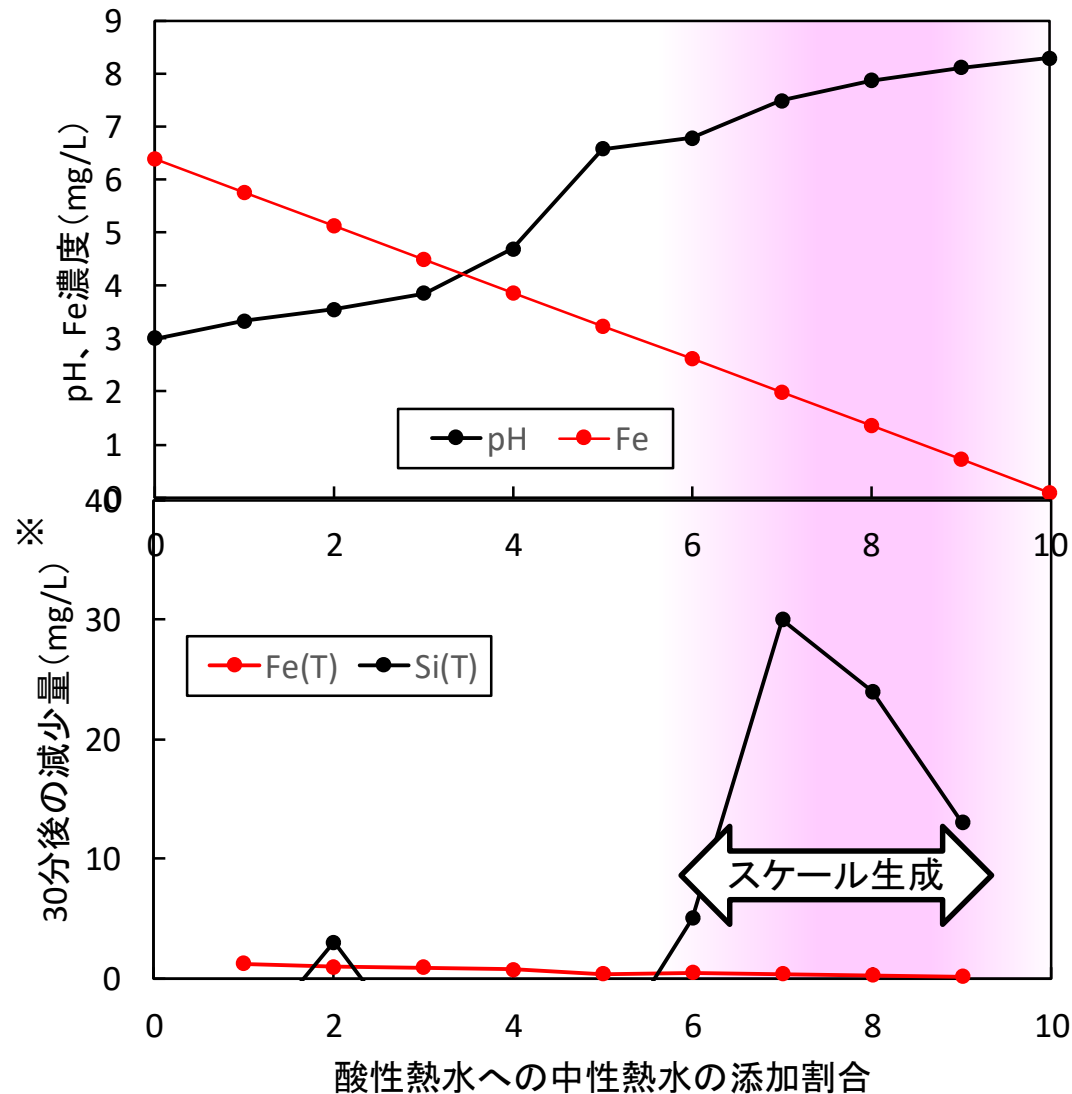


## 酸性熱水中和時のスケール成分の飽和指数(深度0m、180°C)

地化学シミュレーションにより、モデルフィールドでは、 $\text{pH} \geq 5$ で鉄ケイ酸塩や酸化鉄、粘土鉱物が急激に生成しやすくなることが予測された



# モデルフィールドでの酸性熱水と中性熱水混合によるスケール生成



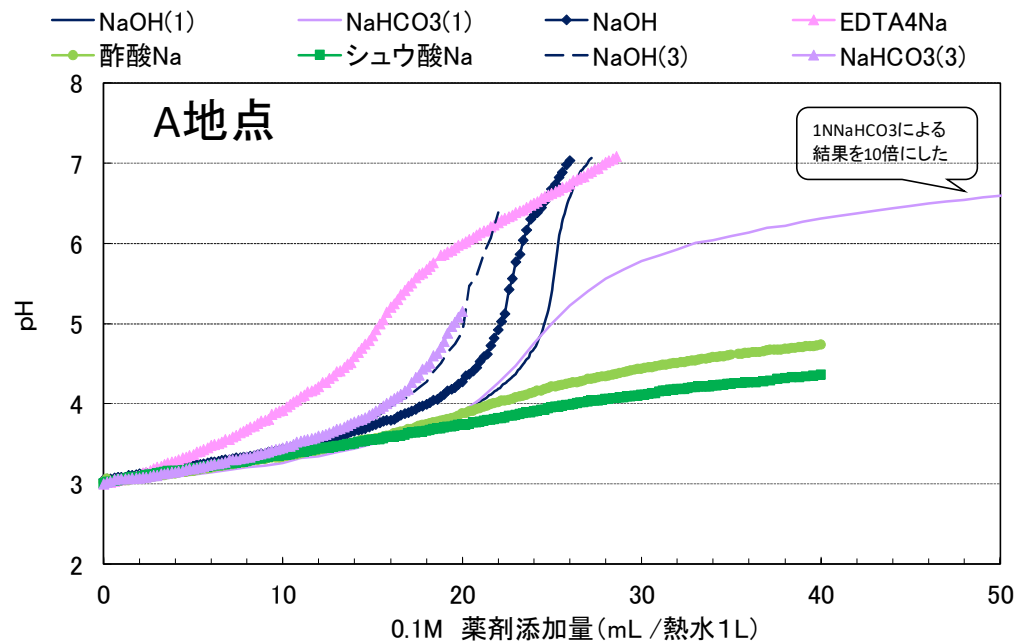
酸性熱水と中性熱水をそれぞれの割合で混合して、30分保温した後にろ過した結果、鉄とシリカに富むスケールが生成しており、その量はpHが高い条件で多かった



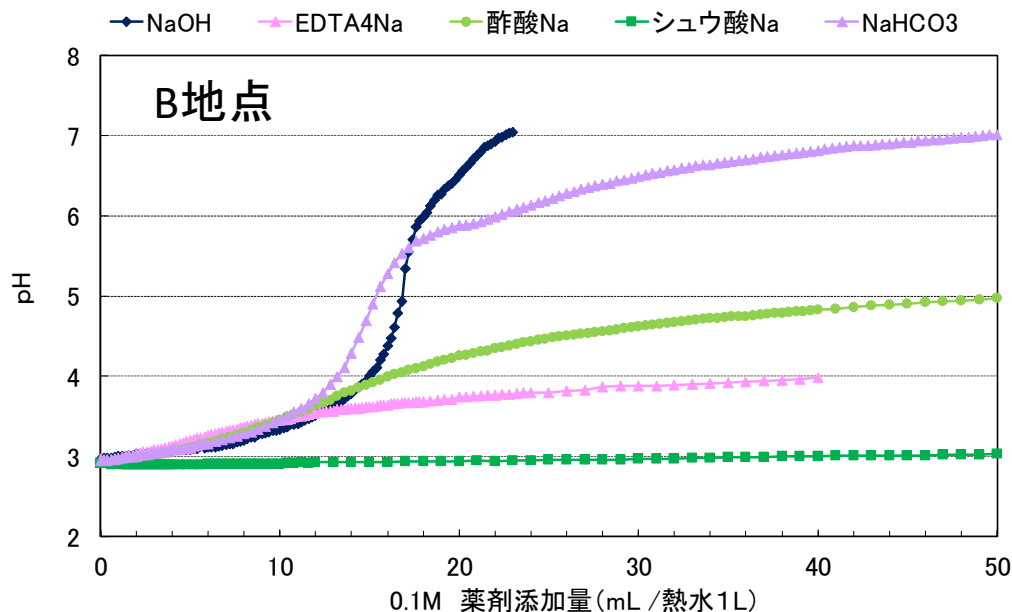
酸性熱水のpHの上昇を抑えるか、Feの反応を抑制することにより、スケールの生成を抑制できる可能性がある

※酸性熱水と中性熱水を混合して30分後の熱水中の全鉄イオンや全シリカと初期値との差

# 中和剤の検討(局所的なpH上昇の抑制)

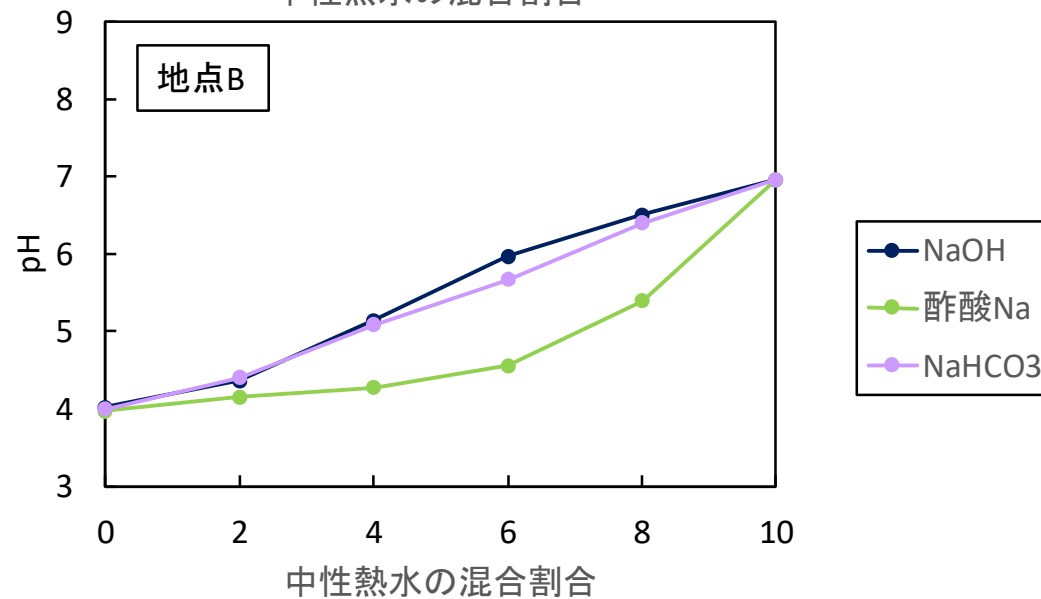
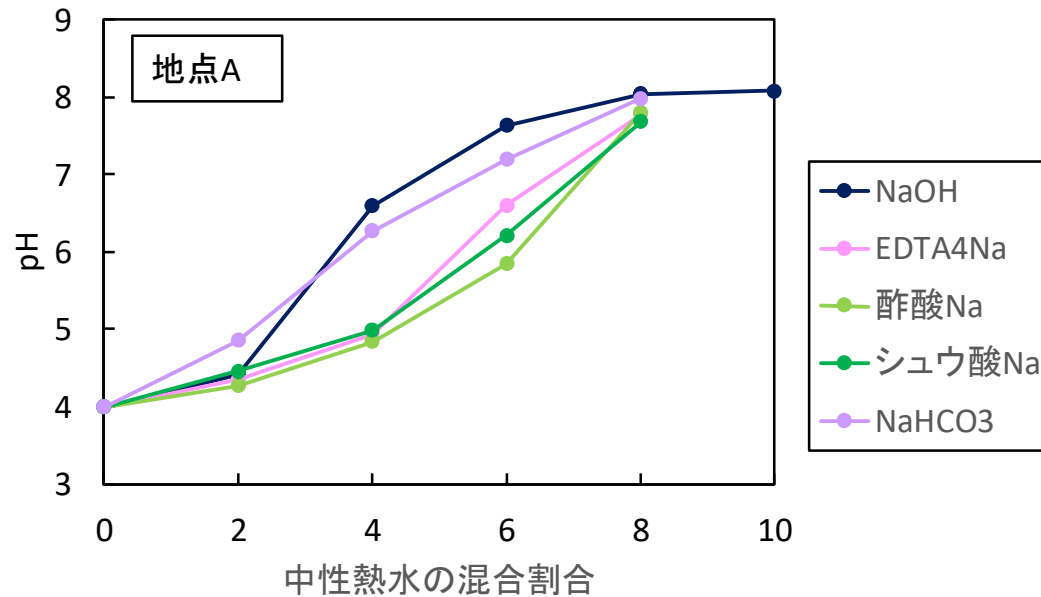


- ✓ 薬剤注入点での局所的なpH上昇緩和には、pH上昇が緩やかな中和剤が有効  
 シュウ酸Na、酢酸Na > NaHCO<sub>3</sub> > EDTA・4Na > NaOH



- ✓ シュウ酸NaやEDTA・4NaはCaイオンとの反応性が高いため、Ca濃度の高い熱水(B地点)には不向き

## 中和剤の検討(pH緩衝によるpH上昇の抑制)



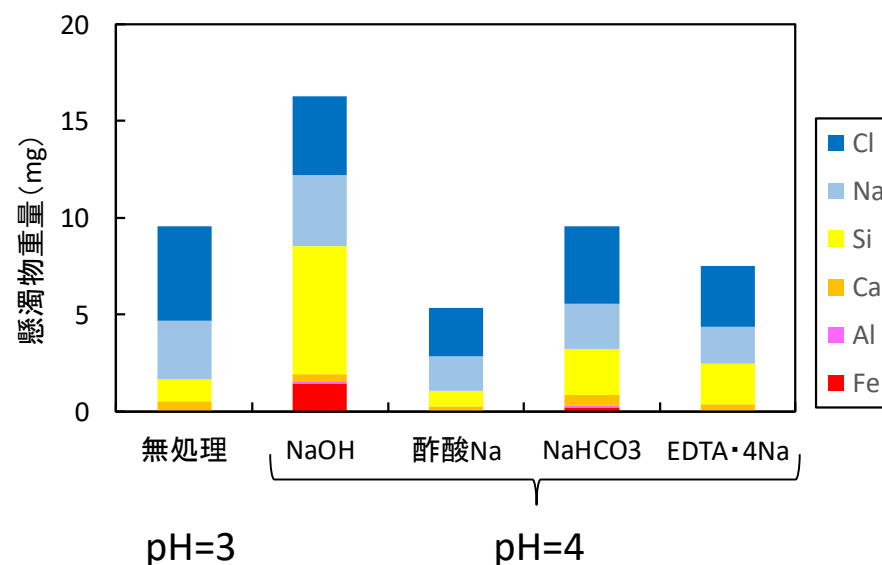
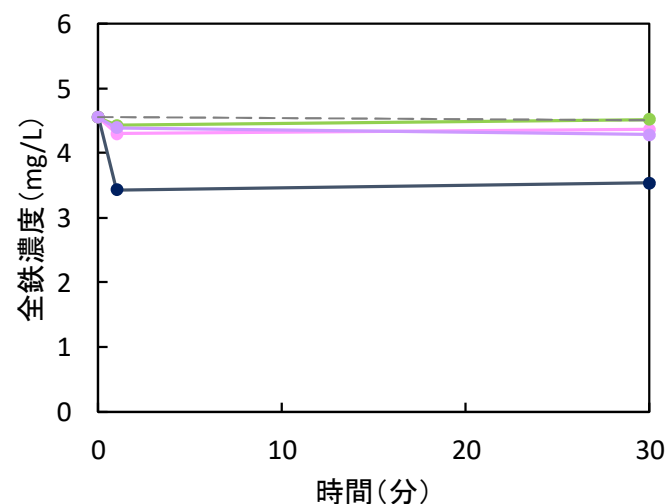
中和処理後の中性熱水との混合などによるpHの上昇を抑制するには、緩衝作用のあるEDTA・4Na、酢酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウムなどが有効。

# 中和剤の検討(鉄の反応性の抑制)

## ＜試験方法＞

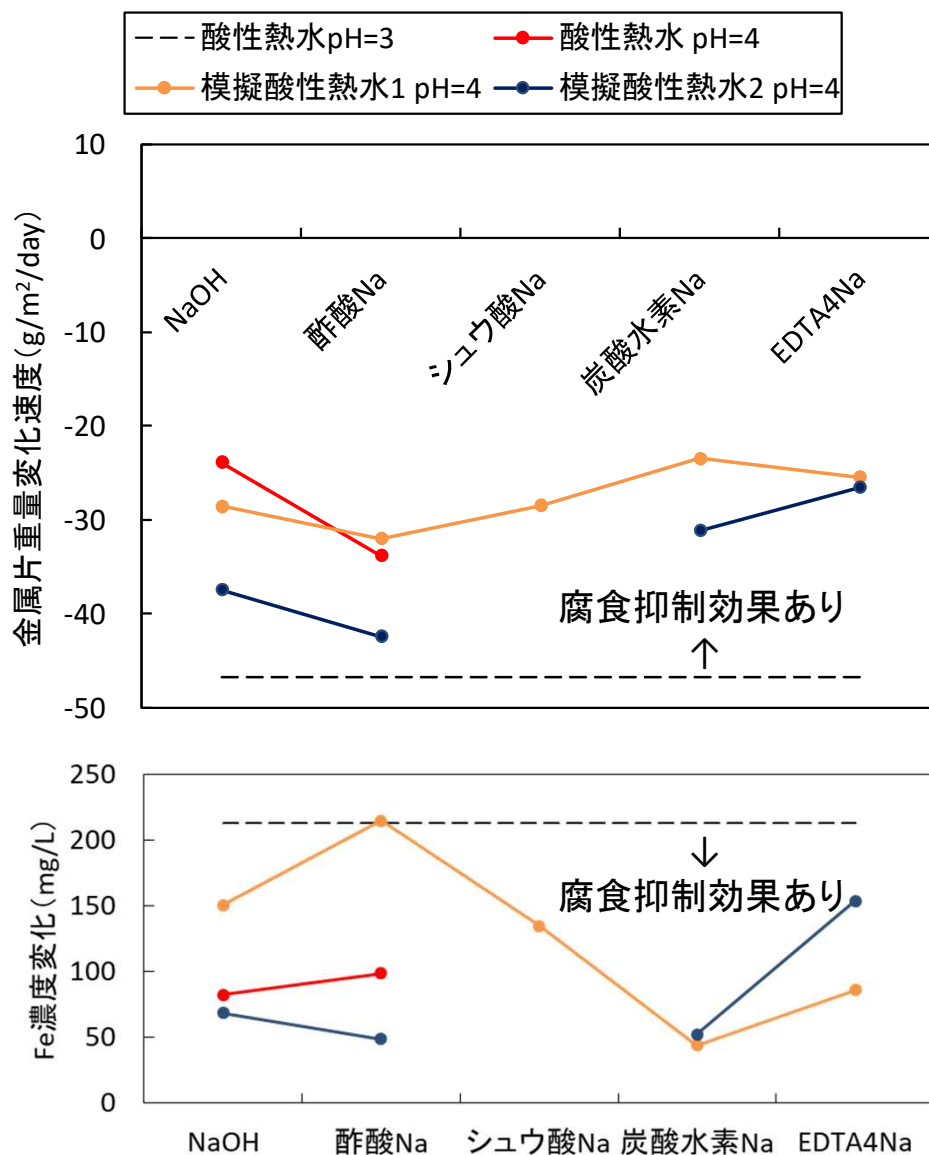
模擬酸性熱水に各薬剤を添加してpHを4に調整し、約90℃で30分保温した後にろ過した際のスケール(懸濁物)の重量とSEM-EDX分析結果

※模擬酸性熱水: 中性熱水に硫酸と塩化第一鉄0.1mmol/Lを添加してpHを3に調整した熱水



- ✓ NaOHで酸性熱水を中和した場合、一部の鉄が直ちに沈殿し、それに伴いシリカも沈殿した
- ✓ 酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、EDTA・4Naは、鉄の反応性を抑制することでスケールの生成量を低減している

## 中和剤の選定(腐食状況の違い)



オートクレーブ試験にて異なる中和剤でpH=4に調整した際のSS400材の腐食状況を調査

条件: 200℃で2日間保温

その結果、炭酸水素ナトリウムやEDTA・4Naは他の薬剤に比べてSS400金属片の重量減少が小さく、溶液への鉄の溶出量も少なかった。

## 中和剤の比較

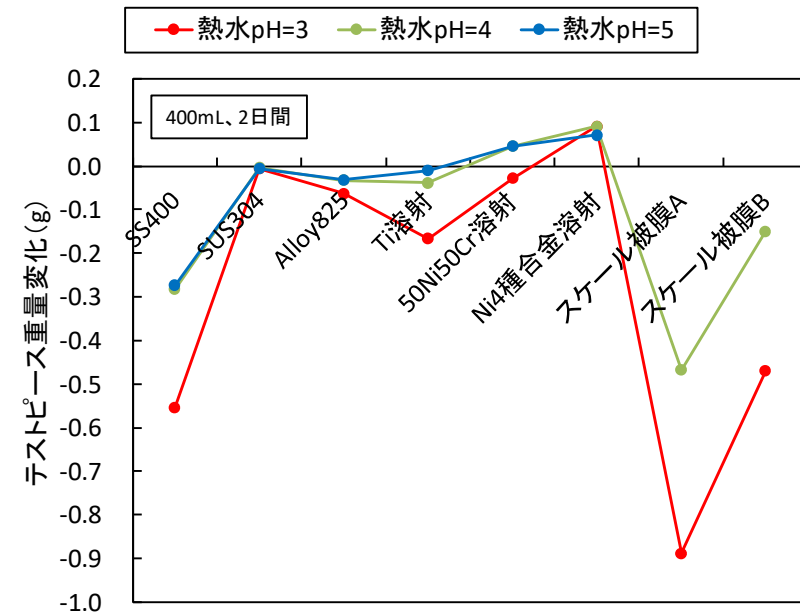
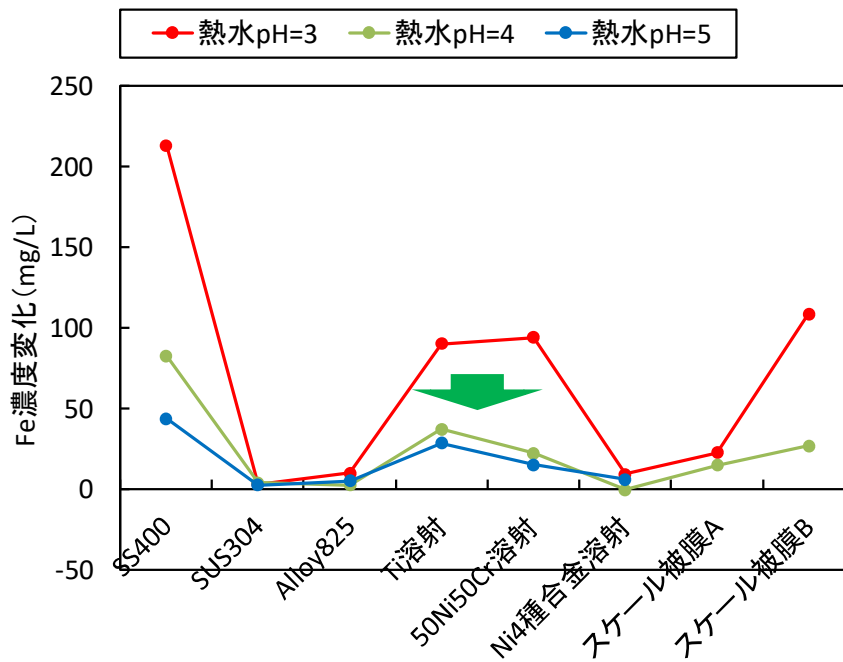
中和剤	添加量 <sup>*1</sup>	局所的 pH上昇 抑制	pH緩衝	Feの反応 抑制効果	腐食抑制 (NaOHと の比較)	備考
NaOH	1	×	×	×	—	
EDTA・ 4Na	0.7～0.9	△	○	○	○	・Ca濃度が高いと 添加量が増える
酢酸Na	1.1～>2	○	○	○	×	
シュウ酸 Na	1.7～>3	○	○	—	△	Ca濃度が高いとス ケールを生成する ため不向き
NaHCO <sub>3</sub>	1.0	△	×	○	○	

\*1: モデルフィールドで熱水のpHを4～5に調整する際のNaOHの添加量に対する比率

# コーティング材の耐食性(室内オートクレーブ試験)

## 試験条件

- 酸性熱水  
(400mL, NaOHでpH調整)
- 金属片: 各種(約40g)
- 200°Cで2日間保温



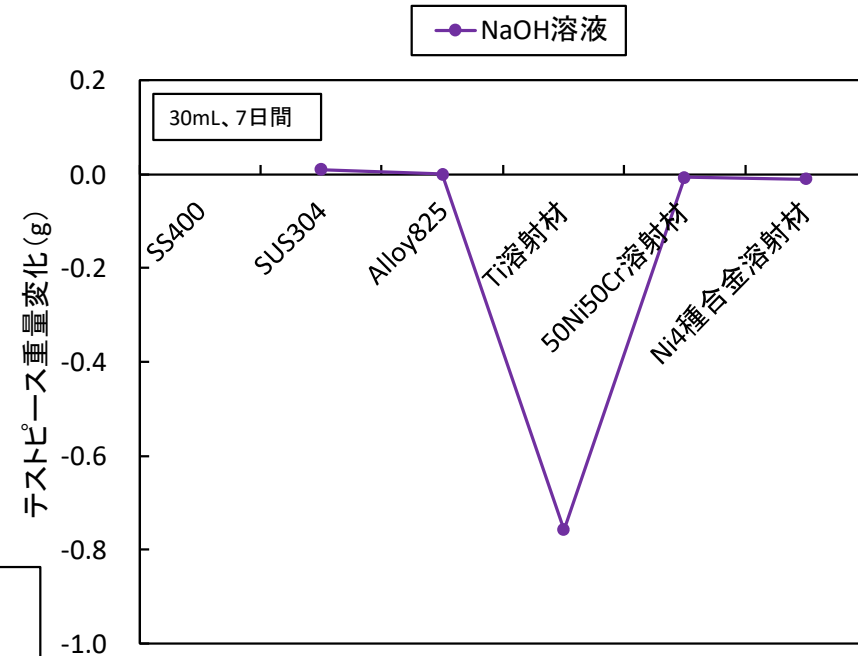
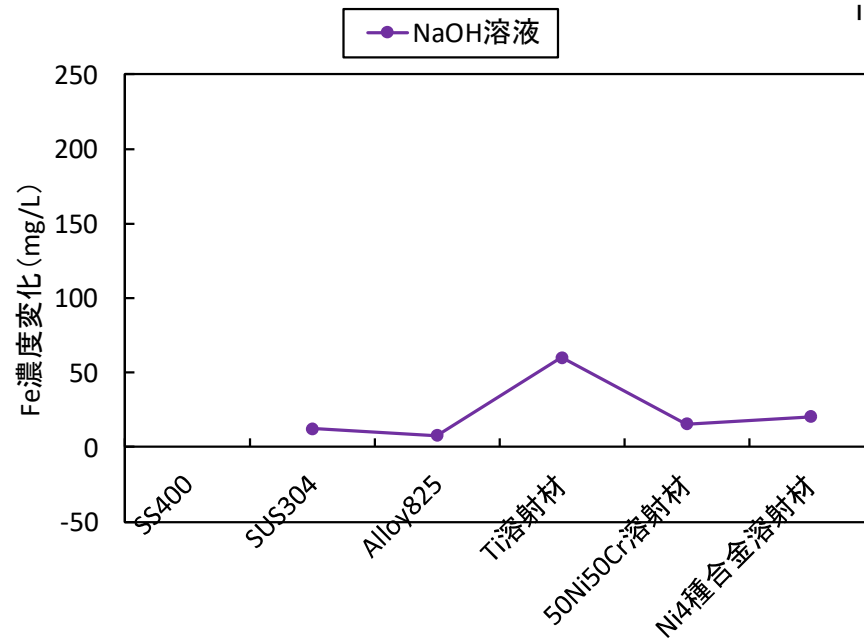
- ✓ 耐食性はSUS304・Alloy825 > Ni4種合金溶射 > スケール被膜A > SS400
- ✓ pHを3から4に上昇させると耐食性が向上



# コーティング材の耐食性(室内オートクレーブ試験)

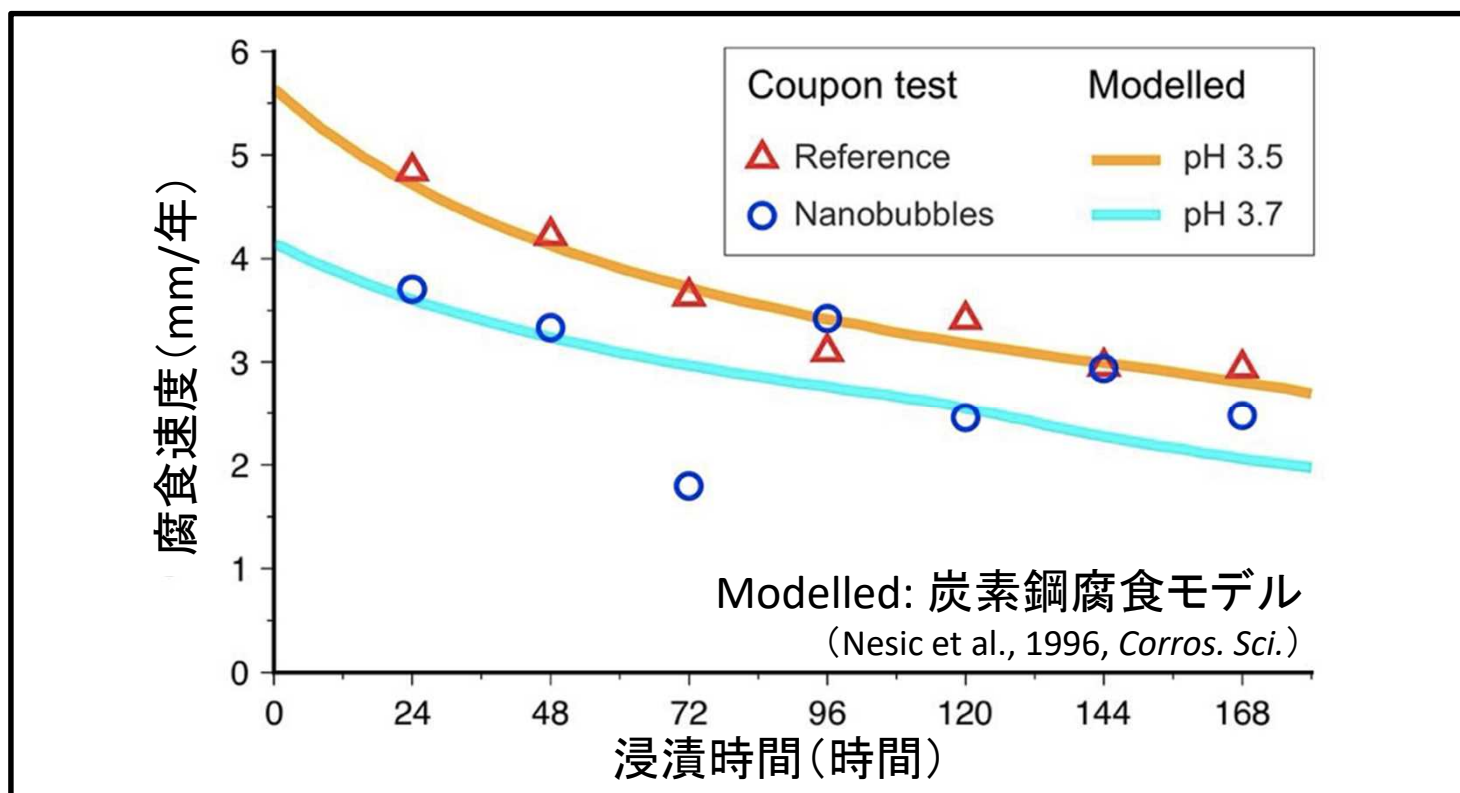
## 試験条件

- NaOH溶液 ( 30mL )
- 金属片: 各種(約40g)
- 200°Cで7日間保温



✓ NaOH溶液に対しては、Ti溶射材のみ腐食され易く、SUS304、Alloy825、50Ni50Cr溶射材、Ni4種合金溶射材の差は小さい

# ナノバブルによる腐食抑制効果



腐食速度とpHの経験則 (Yanagisawa et al., 2017)

$$\ln(C_{r,\text{ref}}/C_{r,\text{NB}}) = -0.622(\text{pH}_{\text{ref}} - \text{pH}_{\text{eq}}) \rightarrow \text{pH}_{\text{eq}} = 3.9 - 4.0$$

pH換算で 3.5 → 3.7~4.0 程度の薬剤中和と同等な効果

# モデルフィールドでの処理条件

	モデルフィールド	ミラバジェス	その他の事例
中和剤	5%NaOH + EDTA・4Na	30%NaOH	1～15%NaOH
pH調整値	4.0～5.0	5.5～6.0	4.5～5.5
薬注管	3/8インチ Alloy825	3/8インチ Alloy825	1/4～1インチ Alloy825、Alloy625、 Sanicro8

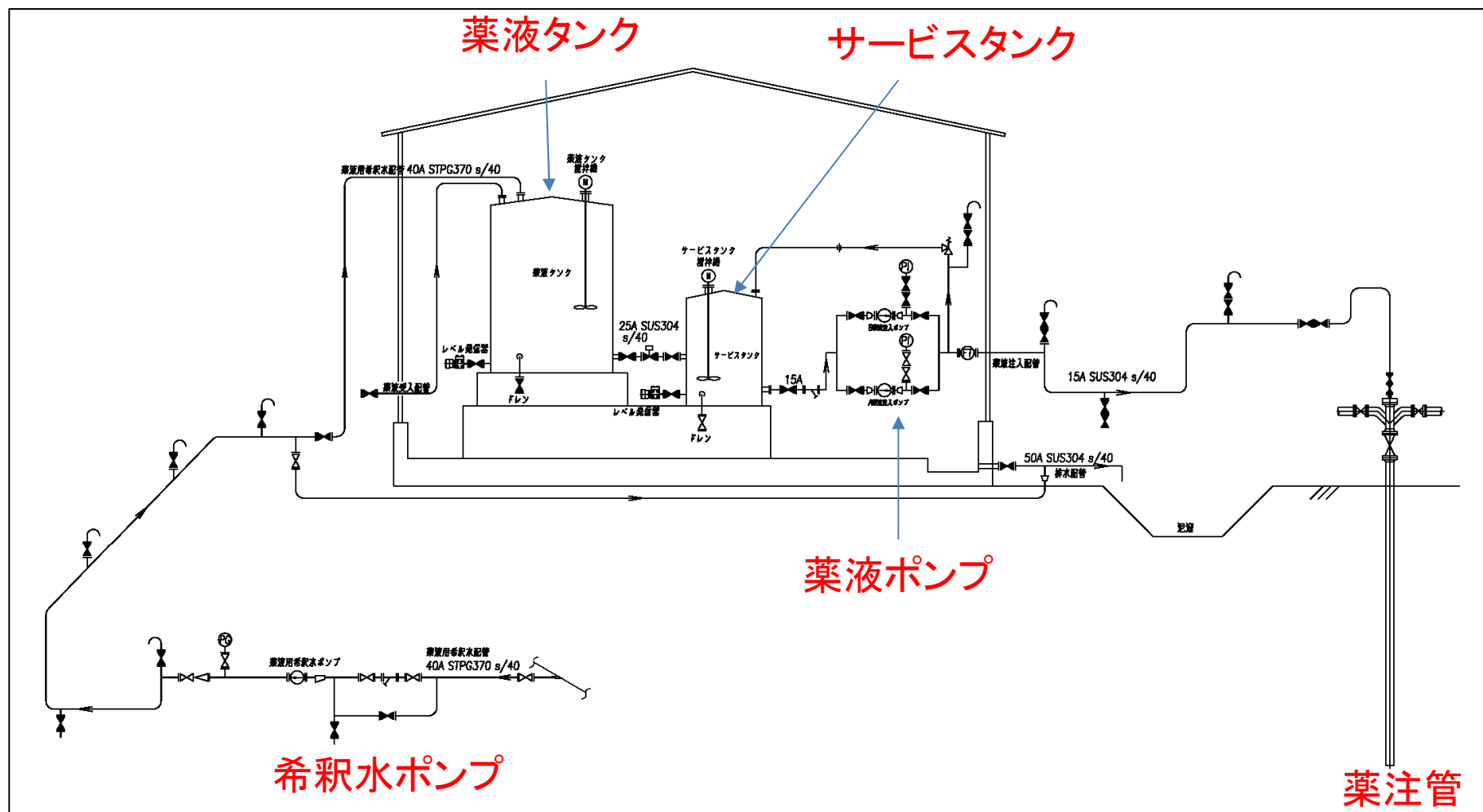
## トラブル事例

- ・ 薬注後にスケール生成
- ・ 注入点近傍でスケール生成
- ・ 中性熱水混合時のスケール生成
- ・ 薬注管の損傷



pHを低く  
薬液濃度を低く／薬剤を変更  
キレート剤を添加  
薬液濃度を低く

# 薬注装置系統図



## モデルフィールドにおける中和処理費用

項 目	金 額（千円）	備 考
物件費	54,600	薬液タンク, ポンプ, 坑内薬注管, 計器類, 配管 ほか
設備工事費	68,000	基礎工事, 機械設備工事, 電制設備工事, 各種設置工事 ほか
設備設計費	31,000	基本設計, 機械設備詳細設計, 電気設備詳細設計 ほか
計	153,600	

項 目	金 額（千円）	備 考
年間運転費	75,120	薬品代, 薬注管の交換(2回/年), 薬 注管挿入による蒸気量減少 ほか
年間削減費用	-122,000	スケール除去, 設備補修(含 発電量 の減少に応じた費用)
差引	-46,880	

# 目標達成状況

最終目標	目標達成状況
薬剤注入管，地上配管の腐食を抑制すると共に，薬剤添加後にスケールが生成しない条件を提案する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 腐食抑制剤や中和に関する試験を行った結果、八丁原で腐食とスケール生成を共に抑制する条件としてpH=4～5を選定。</li> <li>➤ 中和後のスケール生成を抑制するには、鉄イオンの反応抑制やpHのコントロールが有効。</li> <li>➤ 熱水の化学組成によっても異なるが、鉄イオンの反応を抑制するにはEDTA・4Na、中和処理後に中性熱水と混合する場合には緩衝作用のあるEDTA・4Na、酢酸Na、シュウ酸Na、中和地点近傍の局所的なpH上昇によるスケールを抑制するにはシュウ酸Naや酢酸Naの添加が有効。</li> </ul>
薬注管の内外において，腐食が抑制できる条件(配管材質，調整後の熱水pH等)を提案する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 溶射(Ni4種合金，Ti，50Ni50Cr)やシリカスケール，ナノバブルによるコーティング効果を確認する耐食試験の結果より、酸性熱水およびNaOH溶液への耐食効果が共に高い材質は、SUS304、Alloy825に次いで溶射材(Ni4種合金)であった。</li> <li>➤ Ni4種合金溶射は、酸性熱水中でもシリカのコーティング効果が得られ、耐食効果が持続することが期待できる。</li> </ul>
年間のシステム稼働率が80%以上で，かつ，経済性のある(導入費用やランニング費用の総コストより発電電力量アップによる売り上げが上廻る)システム設計を提案する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 中和処理を行うことにより酸性井の稼働率を過去2年の平均(定修を除く)87%から96%に上げられる見込み。</li> <li>➤ モデルフィールドの酸性熱水対策としてはNaOHに一部EDTA・4Naを添加した中和処理が有効である。</li> <li>➤ そのための設備の概念設計を行った結果、10年以内に設備費の回収が見込める。</li> </ul>

# 事業化へ向けての見通しと取組みについて

## 1. 中和処理システム

本研究では、1ヶ月間の実証試験を予定していたが、酸性熱水を噴出する生産井の停止により実施不可能となった。今後、実証試験可能な生産井が確保できた後に、改めて試験を行い、薬剤注入管の耐久性などを確認する必要がある。その後は、本技術を改良しながら実際の生産井へ適用できると考えている。

## 2. 評価手法

上記の中和処理システムを他の地熱発電所に適用する際には、その地域の熱水を用いて最適な薬剤や添加条件を選定する必要がある。その際には、本研究で九州大学や富山大学が開発した薬剤添加による腐食やスケール生成の抑制効果を速やかに評価する以下の手法が活用できるため、今後も改良を行う。

- 通水型オートクレーブを用いた現地での腐食状況評価方法
- スケールの種類や沈殿速度を短時間(数時間～半日)で評価できるスケールセンサーを用いた方法
- 熱水化学組成の変化やスケール生成の可能性を予測する地化学シミュレーション
- スケール生成初期の元素挙動を評価するためのテストピース浸漬法とその表面の元素分析法(SEM-EDXとLA-ICP-MS)