

技術報告

UDC 620.143.25 : 669.14 : 621.25

地熱発電環境下における鋼材の腐食挙動*

酒井 潤一**・金指 元計**・松島 巖**

Corrosion Behavior of Steels in Geothermal Steam Power Plant

Junichi SAKAI, Motokazu KANEZASHI, and Iwao MATSUSHIMA

Synopsis:

Corrosion resistance of various ferrous materials has been examined in a geothermal power station. Tests were conducted in the atmosphere, cooling water, hot water and, in a test loop simulating the steam well. Increase amount of chromium is beneficial in hot water and under steam well conditions, giving little corrosion and/or erosion occur above 13%Cr. Weathering and other low alloy steels give better corrosion resistance in the atmosphere, whereas their use is of little advantage in the cooling water.

(Received June 20, 1974)

1. 緒 言

最近無公害型エネルギー源として地熱発電が注目されている^{1)~4)}。地熱発電は地下から噴出する蒸気や熱水のエネルギーを利用して発電するものであるが、これらには H_2S , CO_2 などの腐食性ガスや Cl^- , SO_4^{--} など種々のイオンを含んでいるので、発電所の装置材料には腐食の問題が生ずる。地熱発電はイタリア、ニュージーランド、アメリカ、日本などで実施されているが腐食の問題を取り上げた報告は少ない。

MARSHALL ら⁵⁾⁶⁾は地熱発電にかかわる 10 種の環境条件下で 17 種の実用材料の耐食性およびステンレス鋼の応力腐食割れについて報告している。わが国では総合的に検討した例はなく、発電機周辺材料の腐食について吉田⁷⁾、門司⁸⁾、中台⁹⁾の報告があるだけのものである。

筆者らは、1966 年松川地熱発電所運転開始とともに現地で大気および冷却水中での暴露試験を実施し、また、1970 年より坑井ケーシング管の腐食に着目した試験ループなどを設置し、地熱発電所における鉄鋼材料の腐食に関し種々の知見を得ている。以下にその概要を述べる。

2. 地熱発電の概要と腐食環境

Fig. 1 に松川地熱発電所の概要を示す¹⁰⁾。地下の蒸気溜り(約 1000m)まで掘られた坑井から過熱蒸気、熱水

(150°C 程度、管内流速 300m/sec) が得られる。文献⁹⁾によると噴出蒸気、熱水、ガスなどの分析例は Table 1 ~3 のようになっている。ただしこのような組成は種々の発電所で共通ではない。これらの腐食性物質のほかに土砂類が混入していることが多い。坑井からの蒸気および熱水は気水分離機によつて蒸気と熱水に分離され、蒸気はタービンに導かれ発電に供される。発電機を通つた蒸気は復水器、冷却塔へと導かれる。冷却水は循環使用され、 SO_4^{--} , Cl^- などは次第に濃縮する傾向にある。

地熱発電所における腐食性環境は次のように大別される。

1) 大気： H_2S , SO_2 などを含むので構造物は比較的強い腐食性環境にさらされる。

2) 坑井ケーシング管：熱水は腐食性であるうえ、上昇に伴つて生じる気液二相流やこれに含まれる土砂によつて激しいエロージョン・コロージョンを起こす場合がある。Photo. 1 にエロージョン・コロージョンによつて破損して噴き上げられたケーシング片の例を示す。

3) 蒸気配管、発電機：2) と同じように蒸気、熱水、固形物などによる腐食が生じるが 2) に比較しておだやかな環境である。

4) 復水系：液中にとけ込んだ H_2S , CO_2 , SO_4^{--} などの影響が大きく、弱酸性温水中での腐食といえる。

これらのうちとくに重大なのは補修のできないケーシング管の腐食であり、坑井の閉塞の事態にもつながる。

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 6 月 20 日受付

** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., Minami-watarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210)

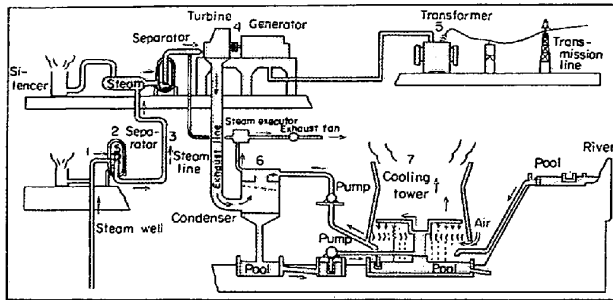


Fig. 1. Schematic flow chart of geothermal steam power station¹⁰⁾.

Table 1. The ratio of water and gas of discharged fluid and composition of the gas. (Vol %) ¹⁰⁾

Well No	Ratio of gas and H ₂ O		Gas composition		
	H ₂ O	Gas	H ₂ S	CO ₂	R*
1	99.59	0.41	12.4	85.0	2.6
2	99.63	0.37	14.8	82.5	2.7
3	99.40	0.60	7.0	90.9	2.1
4	99.55	0.45	10.8	87.3	1.9
5	99.81	0.19	27.3	70.0	2.7
6	99.75	0.25	19.6	78.2	2.2
7	99.67	0.33	20.2	77.1	2.7

* R: residual gas.

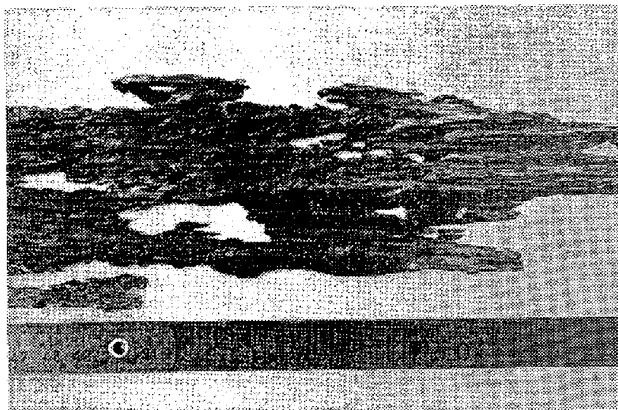


Photo. 1. Example of detached piece of damaged casing.

この腐食は噴出蒸気、熱水の性状、量などに密接な関係がある⁵⁾⁹⁾¹¹⁾。また発電機の腐食も重要な問題であり、各種材料について検討、報告がなされている^{5)7)~9)}。

Table 2. Composition of discharged hot water. mg/l) ¹⁰⁾

Well No	pH	H ₂ S	Fe	SO ₄	Cl	SiO ₂	K
1	3.5~5.0	tr	67.0	534~1855	5.4~14.9	503~1578	50~250
2	7.5~8.6	tr	2.0~4.4	338~438	7.8~10.0	1825~1987	25~45
3	4.3~5.4	tr	212~481	1488~1589	9.0~13.8	788~928	100~110
4	4.0~6.6	tr	28.5~178	597~1317	12.5~14.2	163~1850	60~80

Table 3. Composition of steam condensate. (mg/l) ¹⁰⁾

Well No	pH	H ₂ S	Fe	SO ₄	Cl	SiO ₂	K
1	5.27	46.5	0.062	0.31	8.25	0.20	0.12
2	6.43	41.1	0.017	0.48	12.7	0.16	0.28
3	5.58	21.9	0.202	0.16	1.6	tr	0.11
4	5.05	34.3	0.075	0.46	3.8	0.12	0.13
5	5.43	57.9	0.204	0.65	7.1	tr	0.14
6	5.95	18.2	0.168	0.32	6.95	0.02	0.15
7	5.50	97.1	0.070	0.22	0.6	0.11	0.06

3. 試験および考察

前述のような環境での鋼材の腐食挙動を検討するため、次のような試験を実施した。

1) 大気暴露試験：冷却塔より 80m の位置にて各種鋼材を暴露し、大気腐食挙動を検討する。

2) 冷却塔内暴露試験：復水後の冷却水中に鋼材を暴露し、復水系、冷却塔内の腐食挙動を検討する。

3) 熱水タンク浸漬試験：噴出蒸気、熱水を気水分離した後の熱水中に各種鋼材を浸漬し、ケーシング管、蒸気ラインなどの熱水による腐食を検討する。

4) テストループ試験：噴出した蒸気をテストループに導き、高温、高圧、高流速条件を再現し、ケーシング管の腐食をシュミレートする。

3.1 大気中および冷却塔内での暴露試験

炭素鋼、耐候性鋼、低合金鋼などについて実施したが炭素鋼以外は耐候性鋼と同じ挙動を示したので、ここでは代表例として炭素鋼、耐候性鋼について述べる。

Table 4 に両鋼の化学組成を示す。試験片の寸法は 100×50×5mm で、表面は機械研磨仕上げとした。暴露期間は 0.5, 1, 2.5, 3.5, 5.5 年間である。大気暴露には南向き 45° の試験台を用いた。大気中には H₂S が含まれており、また冷却塔からのミストが時々かかる条件下である。冷却塔内の試験は復水が常時雨のように降りかかる位置（通路）と、復水溜（水中）の 2 カ所に垂直に保持することにより行なつた。復水は pH=4~6 程度の弱酸性であり、数 ppm の Cl⁻、数十 ppm の SO₄²⁻ を含んでいる。

一定期間暴露した試験片は表面付着物、腐食生成物をブラシでとり除いてから 10% クエン酸二アンモニウム

Table 4. Chemical composition of specimens exposed to atmosphere and cooling tower. (%)

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Sol. Al	V
Carbon steel	0.14	0.06	0.58	0.013	0.028	0.06	0.015	0.022	tr	0.022	—
Weathering steel	0.09	0.27	0.52	0.068	0.009	0.30	—	0.74	0.09	—	0.08

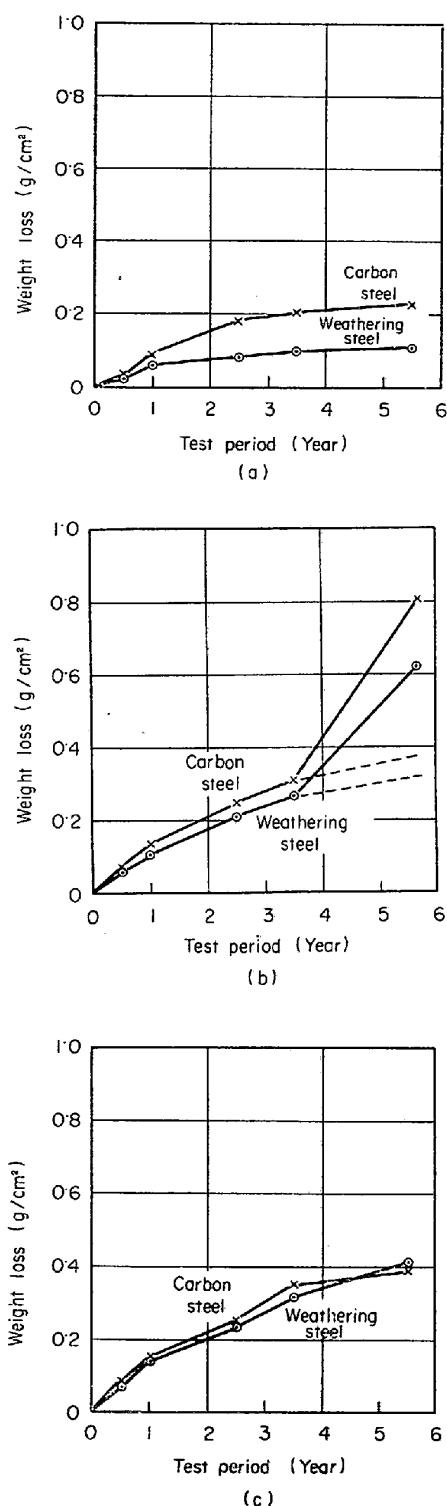


Fig. 2. Corrosion rate of carbon and weathering steels in (a) atmosphere, (b) falling cooling water (c) pooled cooling water.

沸騰溶液中で除錆し、重量減少から腐食度を算出した。大気暴露試験の結果、低合金鋼と耐候性鋼の腐食度は5.5年間で0.15 mm程度であり普通鋼の0.3 mmとは明確な差が認められた。Fig. 2(a)に炭素鋼と耐候鋼の腐食度の経時変化を示した。また、表面腐食生成物は鋼種のいかに問わず α -FeO(OH)、 γ -FeO(OH)およびFe₃O₄であることがX線回折で確認された。

一方冷却塔内における腐食度の鋼種による差異はほとんど認められず、5.5年間で0.5~1 mm程度であった。炭素鋼と耐候性鋼の例をFig. 2(b), (c)に示す。特異な現象として通路に暴露した試料の5.5年目の腐食度が一様に急増しているが、これは順次新しい井戸が掘られ、水質が変化したためと思われる。これに対し水中に暴露したものの腐食が同じように増えていないのは表面が粘土質でおおわれ、防食されたためと考える。冷却塔内に暴露した試料のさびからは、1.8~2.5%のSO₄²⁻が検出され、これが腐食反応に関与したことが示唆される。なお、MARSHALL⁵⁾は普通鋼の腐食度は(1)ガス分を含まない100°C凝縮水中で0.01 mm/y、(2)ガス分を含む71°C凝縮水中で0.1 mm/y、(3)暴気した60°C凝縮水中で0.8 mm/yと報告している。筆著らの結果は0.1~0.2 mm/y程度であり、同種の環境条件と思われる(3)の値とはやや異なる。これは各地熱発電所条件などの差に由来するものであろう。

3.2 熱水タンク浸漬試験

気水分離した後の3号井の熱水を試験タンクに導入した。常時新鮮な約95°Cの熱水はタンク下部より15~17 l/minの流量で入り、上部よりオーバーフローする。なお熱水入口部にはエロージョンの影響を避けるためにバッフルを設けた。試験片は熱水導入口より上部に、流れに平行になるようにスプूलにて保持した。供試材料はSS41, J-55*, 各種市販Cr-Mo鋼, ステンレス鋼など現用鋼種とCr, Al, Ni, Mo, Cu, Siなどの含有量を変えた試溶解鋼の81鋼種である。これらは50×100×4 mmの寸法とし、表面は機械研磨仕上げとした。

試験は延べ8817 hr実施したが、この間3327 hr経

* API規格: API-5A-J55, P<0.040%, S<0.060%, Y.S.=55 000 ~80 000 psi (38.7~56.2 kg/mm²) JIS規格 G3439 STQJ 相当品

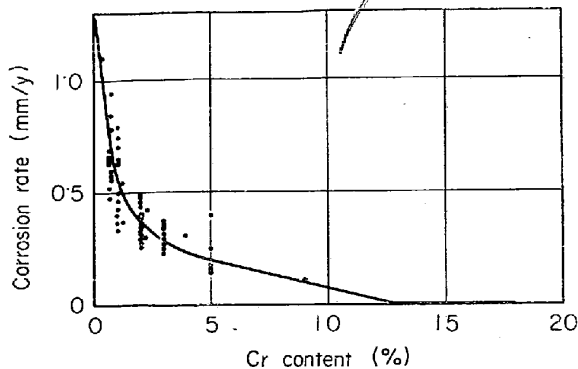


Fig. 3. Effect of Cr on corrosion rate of steels in discharged hot water.

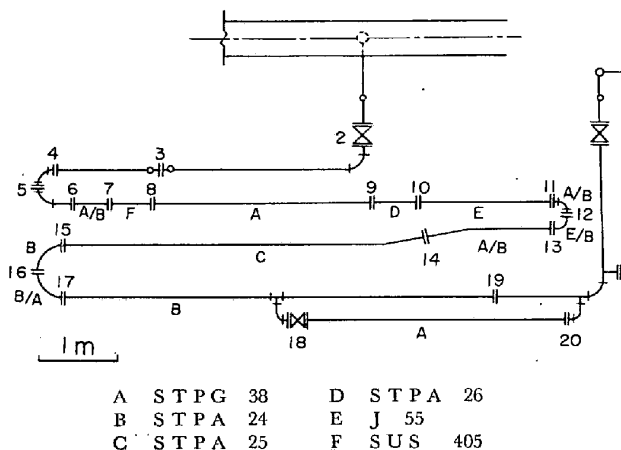


Fig. 4. Schematic diagram of the test loop.

過後井戸の故障で一時中断した。試験終了時点での外観観察では SUS304, SUS405 など高 Cr 合金はほとんど腐食せず金属光沢ないし干渉色を示していたが、他の鋼種はかなり侵食をうけており、一部の試験片は激しく侵食し脱落した。高 Cr 鋼を除く試験片の表面は Si, Fe, Cr を主成分とする黒い粉状の非晶質付着物でおおわれていた。Fig. 3 に示すように腐食度は Cr の増加とともに急激に減少し、13% Cr 以上では全く腐食しない。普通鋼は MARSHALL ら⁵⁾の噴出熱水、凝縮水混合液中のデータ (1.25 mm/y) と比較的良好一致をみた。

この結果からケーシング管、蒸気配管などに高 Cr 合金を用いることにより、かなりの耐食性の改善が期待される。

3.3 テストループ試験

熱水タンク浸漬試験と同じように 3 号井から得られた気水分離をしていない蒸気をテストループに導入した。熱水タンクは比較的静的な環境での腐食状況の把握を目的としたのに対し、ループ試験は坑井のケーシング材がさらされる高温、高圧、高流速の蒸気熱水、さらに土砂類を含む環境での腐食およびエロージョン・コロージョンの挙動を知ることが目的としたものである。試験鋼種は市販の J-55, STPA24, 25, 26, SUS405, STPG38 などである。試験条件は下記のとおりである。

Table 5. Result of test loop.

No	Shape and size		Run 1				Cont'd ^{*2)}	Run 2			
			Material	Corrosion behavior				Material	Corrosion behavior		
				Entrance	Exit	Middle of pipe			Entrance	Exit	Middle of pipe
2-3	2 500 mm/1 200	S. ^{*1)} 4 B	STPG 38	OK	OK	OK	○	STPG 38	OK	OK	OK
3-4		S. 4 B	〃	〃	〃	〃	○	〃	〃	〃	OK
4-5		B. 4 B	〃	〃	〃	〃	○	〃	〃	〃	Groove directed to the flow
5-6	Reducer 500	B. 4 B	〃	〃	〃	〃	○	〃	〃	〃	〃
6-7		4 B/2	〃	〃	OK	Cor.	X	STPA 24	〃	〃	pit
7-8		S. 2 in.	SUS 405	〃	〃	OK	○	SUS 405	(pit)	〃	Groove and a string pits directed to the flow
8-9	2 500	S. 〃	STPG 38	Fair	〃	Fair	○	STPG 38	OK	〃	Droplet gouge and pit
9-10	500	S. 〃	STPA 26	OK	〃	OK	○	STPA 26	〃	〃	Small pit
10-11	1 500	S. 〃	J-55	Fair	〃	〃	○	J-55	〃	〃	Groove directed to the flow
11-12		B. 〃	STPG 38	Cor.	pit	Cor.	X	STPA 24	Cor.	Cor.	Broken
12-13		B. 〃	J-55	〃	OK	〃	X	〃	Fair	pit	〃
13-14		1 716	B. 〃	STPG 38	〃	〃	〃	X	〃	Cor.	Fair
14-15	4 000	B. 〃	STPA 25	〃	〃	OK	○	STPA 25	Fair	OK	Small gouge
15-16		B. 〃	STPA 24	〃	〃	Fair	○	STPA 24	Cor.	〃	Gouge
16-17		B. 〃	〃	〃	〃	Cor.	X	STPG 38	OK	〃	pit
17-19		4 200	S. 〃	〃	〃	〃	OK	○	STPA 24	Fair	〃
18	2 943	B. 〃	STPG 38	—	—	〃	○	STPG 38	—	—	Cavitation
18-20		B. 〃	〃	Cor.	〃	Fair	○	〃	—	OK	Pock-marks cor.

*1) S. : Straight, B. : Bend.

*2) ○ : continued, X : change the sample.

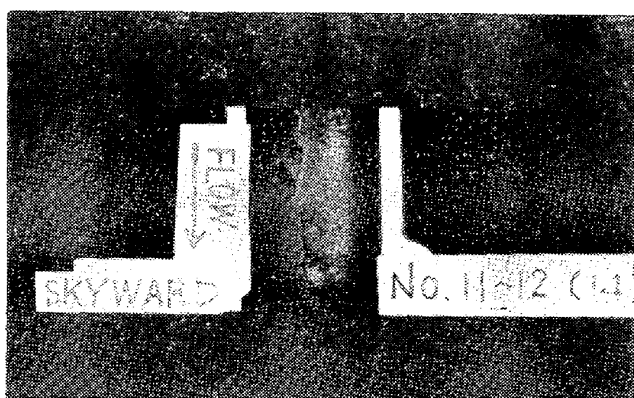
- 1) 試験時間 : run 1 2 369 hr
run 2 3 976 hr
合計 6 345 hr
- 2) 平均流量 : 1.23 t/hr
- 3) 平均流速 : 90m/sec
- 4) 入口平均温度 : 155°C
- 5) 入口平均圧力 : 5.5 kg/cm²
- 6) 試験管寸法 : 外径 50.8mm
- 7) 配管概要図 : Fig. 4. run 1 と run 2 で鋼種を変

Table 6. Types of attack on steels.

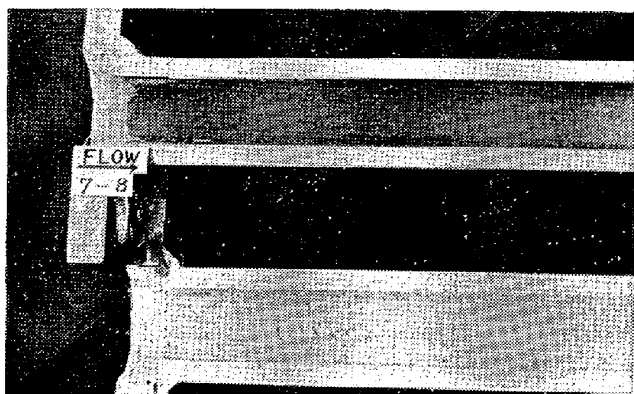
Materials	Types of attack
STPG 38	groove and a string pits directed to the flow
J-55	"
STPA 24	smooth gouge
STPA 25	pit
STPA 26	pit
SUS 405	pit

更したものは図中に、たとえば A/B のように示してあり、これは run 1 で STPG38, run 2 で STPA24 を配管したことを示している。

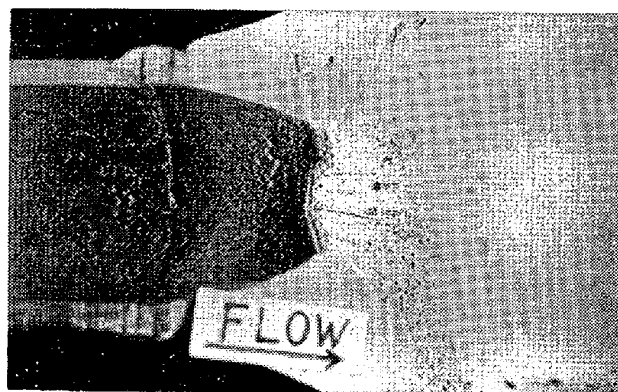
試験結果を Table 5 にまとめて示した。run 1 終了時に目視検査を実施し、腐食の激しい管を run 2 でとり換え鋼種による耐食性、腐食形態の差異を検討した。代表的な腐食例を Photo. 2 に示す。腐食形態は配管位置よりも鋼種により異なり、大別すると Table 6 のようにまとめられる。高 Cr 合金に孔食が認められるのは MARSHALL ら⁹⁾の結果と同様である。鋼種の差による耐食性は配管位置の違いによる環境条件の変化が予想され、一概に結論することはできないが、熱水タンク浸漬試験と同じように Cr 含有量とともに改善される傾向にある。しかし、SUS 405 (13Cr) においても若干の孔食



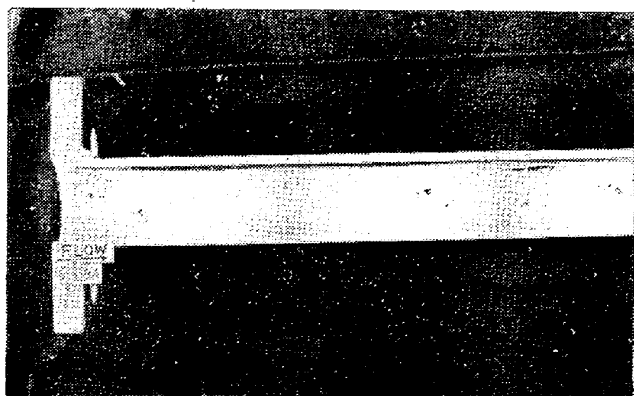
(a) droplet attack (STPG 38 : run 1)



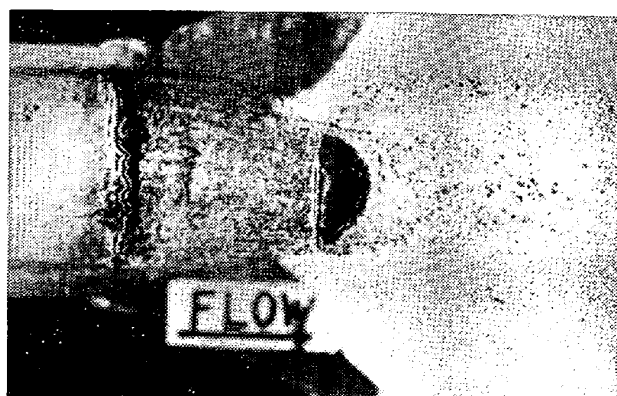
(b) pit (SUS 405 : run 1 & 2)



(d) cavitation (Reducer : run 1 & 2)

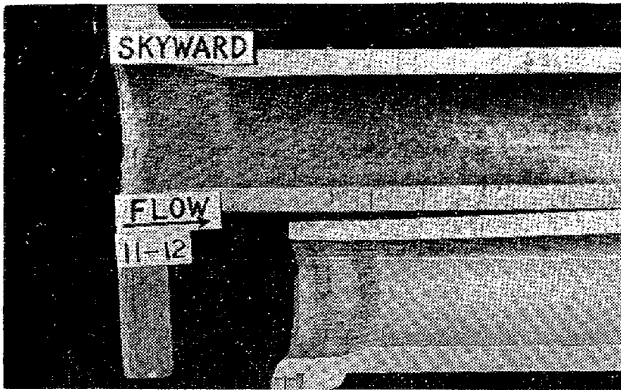


(c) droplet gouge (STPG 38 : run 1 & 2)

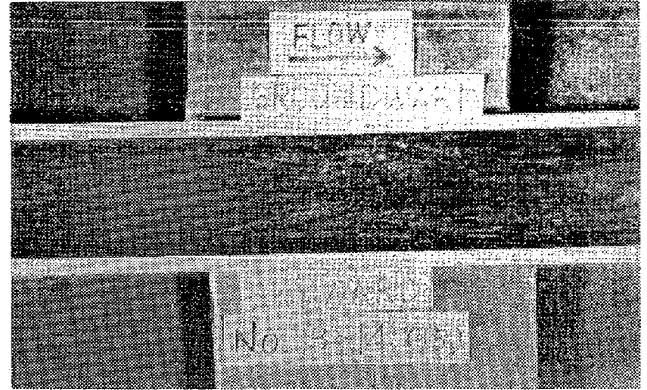


(d') cavitation (Reducer : run 1 & 2)

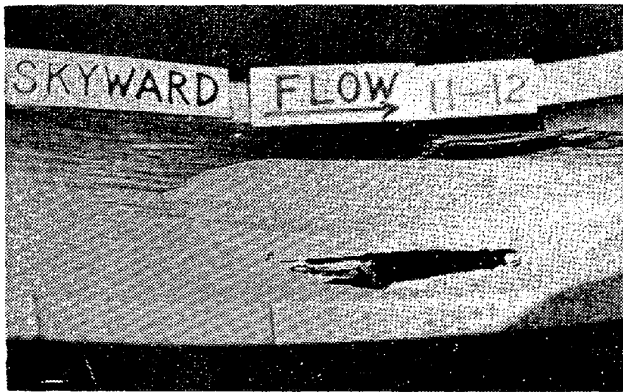
Photo. 2. Typical forms of corrosion in the test loop.



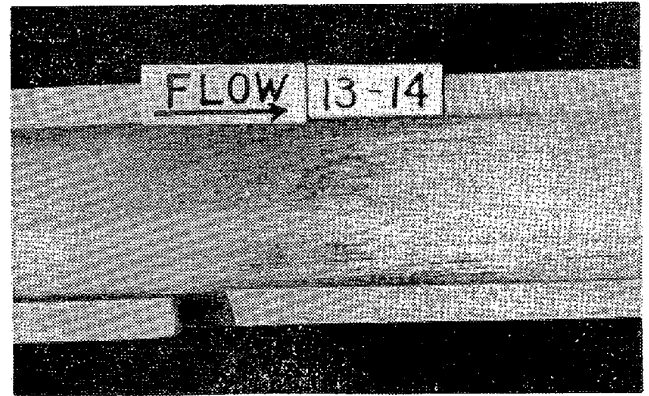
(e) inlet attack (STPA 24: run 2)



(g) gouge (STPG 38: run 1)



(f) groove (STPA 24: run 2)



(h) groove (STPA 24: run 2)

Photo. 2. Contn'd

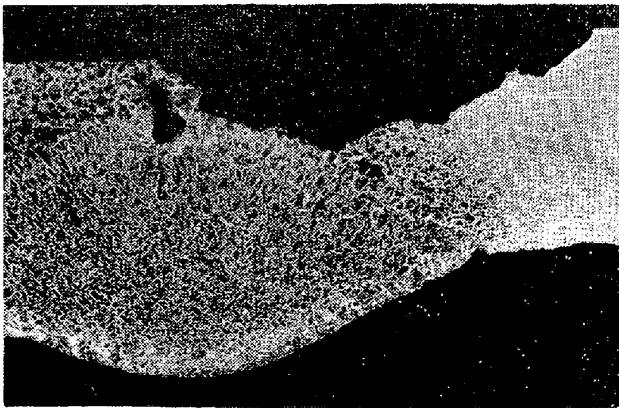


Photo. 3. Attack near weld in the test loop.

が認められることから、熱水タンク浸漬試験より過酷な条件といえる。坑井の環境条件を考慮すれば 5% 以上の Cr 鋼の使用が有利と思われる。

一般に腐食はレジャーサ部、バンド部、分岐など流れの乱れる位置で激しく、直管部では問題となるような激しい腐食は認められなかった。またバンド部でも径が 2 倍のものにはほとんど腐食が認められなかったことから、流速もかなりの影響を与えていることが推察される。

バンド管の溶接部は選択的に侵食されているようにみ

Table 7. Hardness of weld.

Phase	Hv (10 kg)
Deposit metal	157
HAZ	134
Base metal	119

うけられるが、これらが溶接熱影響の組織変化によるものか、溶接部における凹凸またはその他の形状的理由でその部分に侵食が生じたかは定かでない。Photo. 3 にみられるように溶着金属、熱影響部、母材部が明瞭に区別されている。熱水の pH が酸性であることを考えれば溶接部で選択的に侵食されることが支持される。しかし、侵食がバンドの外側に集中していることから、溶接は侵食の感受性を増すが、侵食のための十分条件ではない。また Photo. 3 で侵食が溶着金属のところで停止している。各部の硬さを Table 7 に示すが、溶着金属は明らかに硬く、その影響で侵食が止まっているように判断される。ただし、これは硬軟両材が隣接しているとき軟らかい材料のみが選択的に侵食を受けることを意味している。

これらの結果からケーシング管の侵食機構は次のよう

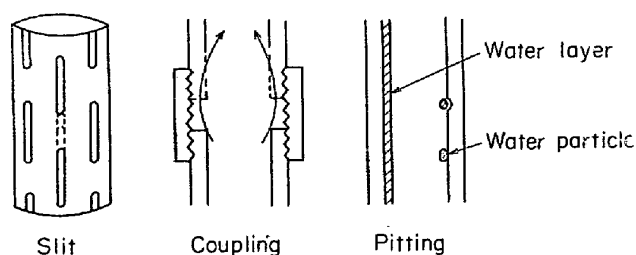


Fig. 5. Corrosion mechanism of casing tube.

に考察される。すなわち、侵食は主に流れの乱れる位置で起こることから Fig. 5 に示したように (1) 孔あき管のスリット部、(2) カップリング部のすきま、(3) 熱水あるいは土砂などにより生じた食孔部などから侵食がはじまり、次第に全面に進行するものと思われる。

4. 結 論

地熱発電環境下での鋼材の腐食挙動を検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 大気環境の腐食は耐候性鋼を用いることにより半減できる。
- 2) 復水系統の腐食は耐候性鋼程度の微量元素ではとくに効果はない。

3) 熱水環境での腐食は、鋼中に Cr を含有させることにより著しく軽減でき、13%Cr 以上になるとほとんど腐食しない。この結果は復水系、ケーシング管の腐食にも反映できる。

4) ケーシング管などの高流速下での侵食はエロージョン・コロージョンであり、流れの乱れる位置で激しい。

5) ケーシング管の侵食はスリット部、カップリング部あるいは食孔を起点とすると考えられる。

文 献

- 1) 白石: 火力発電, 22(1971), p. 65
- 2) 一杉: *ibid*, 24(1973), p. 71
- 3) 山崎: *ibid*, 24(1973), p. 211
- 4) 松尾: 日本鉱業会誌, 84(1968), p. 1143
- 5) T. MARSHALL and A. J. HUGILL: *Corrosion*, 13(1957), p. 329t
- 6) T. MARSHALL: *ibid*, 14(1958), p. 159t
- 7) 吉田, 金沢, 宮崎: 鉄と鋼, 52(1966), p. 660
- 8) 門司, 柳ヶ瀬, 平島, 原口: 西日本腐食防食, (5)(1969), p. 19
- 9) 中台: 化学工場, 18(1974); (6) p. 45
- 10) 日本重化学工業: カタログ (1971)
- 11) 松尾: 地熱, 9(1972) 2, p. 18