

学 位 論 文 題 名

天然ガス生産プロセスにおける二酸化炭素環境中の
鋼の腐食挙動に対するアミン類の作用機構

学位論文内容の要旨

21 世紀前半のエネルギー供給においては、石油と天然ガスが引き続き主力であり、「より環境に優しい」天然ガスへの依存度が高まるものと予想されている。日本国内における最近の石油・天然ガス開発においても、世界的な動向と異なることなく、炭化水素の深部貯留層を求めての大深度掘削、深部貯留層よりの生産が行われるとともに、地球温暖化対策として、経済的な二酸化炭素(CO_2)分離除去技術の導入が求められている。

高温ゆえに採用されるクロム含有鋼チュービング(採油・採ガス管)や新規掘削泥水中の掘管の局部腐食の軽減は、インヒビター技術においては新たな挑戦である。また、 CO_2 の吸収除去溶剤として広範に使用されるアルカノールアミン水溶液は、 CO_2 を吸収してもなおアルカリ性であるにもかかわらず、装置材料として使用される各種ステンレス鋼が全面腐食を受け、経済性が損なわれている。

本研究においては、大深度掘削、生産に伴い新たに直面した各種装置材料の腐食に関わる諸問題を取り上げ、これらに対する総括的対策を提案している。本論文は、六章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第一章は、序論であり、石油・天然ガス採掘の状況と採掘における腐食問題の現状を述べるとともに、本研究の目的を挙げている。

第二章においては、HSAB(Hard and Soft Acids and Bases)則に基づいて検討対象とし、評価試験結果を踏まえて選定した、カルボキシル基含有インヒビター + 高沸点炭化水素油による食孔内のオイルウェット化により、高温・腐食性ガス井の 13%Cr 鋼チュービングに対する腐食抑制効果の長期化について検討している。そのさいに、炭化水素油の共存がインヒビターの抑制効果を飛躍的に高めることを見出している。これは、インヒビターの疎水基と炭化水素油の間の疎水性相互作用によるものと推察している。

高価な耐食性合金、あるいは炭素鋼 + インヒビターの連続処理等、腐食対策の既存技術に対し、本研究において確立されたクロム含有鋼 + インヒビターの間欠処理は、新たな有力な選択肢となり得る技術といえる。

第三章においては、検討対象とした新開発の高温用掘削泥水は、溶存酸素のみならず、当該泥水の高温劣化により発生する CO_2 が掘管外面の局部腐食に影響を与えることと、インヒビターによる腐食の軽減について論じている。酸性ガスの吸収による腐食軽減の目的で添加される MEA(モノエタノールアミン)は、泥水に対する CO_2 の溶解度を高めることにより、逆にこの腐食を悪化させることを明らかにしている。HSAB 則に基づいて検討対象としたアノード抑制型のラウリン酸は、

重油との併用によりこの腐食を効果的に抑制することを見出している。当該高温用掘削泥水は、腐食以外の技術的問題を有しないことから、この腐食抑制技術の確立により、180℃を超える高温掘削に対する我国独自の技術が完成された。

第四章においては、CO₂を飽和させた高濃度DGA(ジグリコールアミン)水溶液中の炭素鋼の腐食機構の推定に関して、腐食試験を行うとともに、¹³C-NMRによりCO₂がDGA水溶液に吸収されたさいに生成する物質の分析を行い、両者の関連について検討している。3 mol/L以上の高濃度DGA水溶液中で、DGA濃度の増加によりカルバミン酸イオンタイプの吸収が優勢になるとともに、炭素鋼の腐食速度が上昇することを見出している。この腐食の上昇に対し、カルバミン酸イオンによる鉄イオンとの可溶性錯体形成の影響が推察される。

DGA系内に沈積している各種金属イオンの沈殿挙動の相違は、DGAカルバミン酸イオンと金属イオンによる錯化合物の安定性の相違とともに、天然ガス中の微量H₂Sによるものと推測している。この金属イオンの沈殿挙動の相違は、DGAカルバミン酸イオンが高温のDGA系内の溶液化学に影響を与えている一つの確固たる証拠である。また、アルコールアミンの分子構造とCO₂を吸収したさいの腐食性の関係を調べる目的で、各種アルコールアミンを対象に腐食試験を行い、両者間の規則性を明らかにしている。

これらの知見に基づき、CO₂除去装置の腐食対策において、CO₂を吸収したさいの腐食性が低い溶剤選定の指針を提案している。

第五章においては、いま一つの腐食対策である耐食性材料の評価を行っている。各種金属材料試験片をDGA系内の特に厳しい腐食環境中に浸漬し、耐食性を調べるとともに、実験室においてCO₂を飽和させた高濃度DGA水溶液中で、候補材料及び合金元素の電気化学的挙動を検討し、以下のことを見出している。すなわち、CO₂を吸収した高濃度DGA水溶液中の鉄/ニッケル基合金の耐食性は、その合金中のクロム濃度に依存する。

最終評価では、共存する微量H₂Sと実装置の動的環境に着目し、耐食性をより詳細に検討している。そのさいに、分極抵抗法による腐食速度と交流インピーダンスを測定し、腐食メカニズムの解析を行い、以下のことを明らかにしている。すなわち、テストした全ての環境に対し、工業用純チタンが優れた耐食性を示す。しかし、H₂Sを含む厳しい腐食環境中では、工業用純チタン表面に存在した不働態皮膜が劣化し、腐食速度が一旦増加するものの、保護性の高い不働態皮膜が速やかに再構築され、高い耐食性が得られる。しかし、工業用純チタンは非常に高価な材料である。

第四、五章の検討結果を総合的に判断し、使用中のCO₂除去装置に若干の改造が必要となるものの、DGA水溶液がCO₂を吸収したさいの腐食性が低いアルコールアミン水溶液に交換することを提案している。それ以降、当該CO₂除去装置において腐食に関連した問題は発生していない。

第六章は総括である。本論文は、大深度掘削、生産に伴い新たに直面した各種装置材料の腐食に関わる諸問題を取り上げ、これらに対する総括的対策を提案したものであり、対象材、対象温度などの観点からインヒビターの適用範囲を拡大するとともに、今後ますます重要性が高くなると考えられる、CO₂吸収除去溶剤の選定において、腐食対策の観点で確固たる指針を示したことから、石油・天然ガス開発産業のみにとどまらず、広範な工業分野の発展に多大な貢献をもたらすものである。

以 上

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 幅 崎 浩 樹
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 助 教 授 坂 入 正 敏

学 位 論 文 題 名

天然ガス生産プロセスにおける二酸化炭素環境中の 鋼の腐食挙動に対するアミン類の作用機構

21 世紀前半のエネルギー供給においては、石油と天然ガスが引き続き主力であり、「より環境に優しい」天然ガスへの依存度が高まることが予想されている。我が国における最近の天然ガス開発においては、6,000m を越える大深度掘削、深部貯留層よりの生産が主役になるとともに、経済的な CO_2 分離除去技術の導入が求められている。すなわち、1) クロム含有鋼チュービング (採油・採ガス管) および新規掘削泥水中の掘管の局部腐食の軽減のために、新しいインヒビター技術が求められるとともに、2) CO_2 の吸収除去溶剤として使用されているアルカノールアミン水溶液は、装置材料の腐食を引き起こすため、腐食性の低い CO_2 吸収剤および高耐食性材料の開発が求められている。

本研究においては、大深度掘削・生産に伴い、新たに直面した各種装置材料の腐食に関わる諸問題を取り上げ、これらに対する総括的対策を提案している。本論文は、六章から構成され、各章の概要は以下の通りである。

第一章は、序論であり、石油・天然ガス採掘の状況と採掘における腐食問題の現状を述べるとともに、本研究の目的を挙げている。

第二章においては、高温・腐食性ガス井の 13%Cr 鋼チュービングの腐食について調べるとともに、防食対策について述べている。その結果、HSAB(Hard and Soft Acids and Bases) 則に基づいて検討し、腐食抑制評価試験により選定したカルボキシル基含有インヒビターを、高沸点炭化水素油と共存させることにより、インヒビターの防食効果が飛躍的に向上することを見出し、これは、インヒビターの疎水基と炭化水素油の間の疎水性相互作用によることを明らかにしている。

また、上記の実験結果に基づいてインヒビター間欠処理を行い、高温・腐食性ガス井の 13%Cr 鋼チュービング内の腐食ピットのオイルウエット化を行った結果、腐食の進行が大幅に抑制され、チュービングの長期使用が可能となることを述べている。

第三章においては、合成粘土鉱物であるスメクタイトを含む、新規開発中の高温用掘削泥水の掘管外面の腐食作用について調べるとともに、インヒビター処理による防食対策について述べている。その結果、掘管の腐食は、掘削用泥水の劣化により生ずる CO_2 および溶存酸素により引き起

こされることが明らかにするとともに、泥水にインヒビターを添加することにより、腐食が大幅に抑制されることが見出している。また、モノカルボン酸がジカルボン酸よりも強い防食効果を示すが、ポリプロピレングリコール (PPG) の共存下では、モノカルボン酸の一種であるラウリン酸がきわめて強い防食効果を示すことを明らかにしており、これらの機構を HSAB 則に基づいて推論し、掘管への新しい防食処理法を確立している。

第四章においては、ガス井から得られた天然ガスから CO_2 を分離する装置の腐食に関連し、 CO_2 を飽和させた DGA(ジグリコールアミン) 水溶液中の炭素鋼の腐食機構について調べるとともに、各種アルカノールアミンの腐食性について比較検討し、以下の知見を得ている。。すなわち、炭素鋼の腐食速度は、DGA 濃度の増大とともに減少するが、3 mol/L 以上では、逆に増大し、これは、1mol/L 以下では DGA の炭素鋼表面への吸着により、腐食が抑制されるのに対し、3 mol/L 以上では、DGA と CO_2 との反応により生成するカルバミン酸イオンが、 Fe^{2+} イオンと錯イオンを形成することにより、Fe の溶解速度が促進されるためである。また、アルカノールアミンと Fe^{2+} イオンとの錯体の安定性は、2 座配位子が Fe^{2+} と 5 員環を形成することによりきわめて高くなることを見出し、 CO_2 の吸収能力が高く腐食性の低いアルカノールアミンの選定の指針を提案している。

第五章においては、 CO_2 分離装置の保全対策として、各種耐食性材料の CO_2 を飽和させた高濃度 DGA 水溶液中における耐食性を、動的環境において調べ、以下のことを見出している。すなわち、鉄/ニッケル基合金の耐食性は、その合金中のクロム濃度が高いほど向上するが、その耐食性は、限定的である。また、工業用純チタンは、 H_2S を含む厳しい腐食環境中でも、不働態皮膜が劣化し、腐食速度が一旦増加したとしても、保護性の高い不働態皮膜が速やかに再構築され、高い耐食性を示す。

第六章は総括である。

これを要するに、本論文は、大深度掘削・生産に伴って新たに直面した各種装置材料の腐食に関わる諸問題を取り上げ、各種材料の腐食機構におけるインヒビターおよび CO_2 吸収剤の役割を明らかにするとともに、インヒビター・ CO_2 吸収剤および金属材料の選定を含む総括的防食対策を提案したものであり、腐食科学、材料工学の発展に貢献すること大なるものがある。よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。