

論 文

南長岡ガス田における13%Cr鋼チューブの
 二酸化炭素腐食に対する酢酸の影響

巴 保義*・清水 誠*

(Received May 3, 2005 ; accepted July 8, 2005)

An influence of acetic acid on the carbon dioxide corrosion
 of 13 % Cr tubing in Minami-Nagaoka gas field

Yasuyoshi Tomoe and Makoto Shimizu

Abstract : Localized corrosion was found on inner surfaces of 13 %Cr steel tubing at shallow depths in deep, hot corrosive Minami-Nagaoka gas wells. Judging from the high penetration rates of corrosion pits, factors other than high temperature and carbon dioxide (CO₂) are expected to exist. The chemical analyses on produced fluids revealed that acetic acid of 250~300 ppm existed in the produced condensed water. Laboratory corrosion test results showed that acetic acid in the condensed water saturated with CO₂ markedly affected the passivity of 13 %Cr steel due to low pH. The existence of acetic acid can be a cause of the localized corrosion of 13 %Cr steel tubing in Minami-Nagaoka wells.

Keywords : Minami-Nagaoka gas field, 13 %Cr steel tubing, localized corrosion, high temperature, CO₂, acetic acid, passivity, pH lowering

1. 緒 言

帝国石油の南長岡ガス田では、高温二酸化炭素 (CO₂) 腐食対策として推定される耐食性とコストの評価から、13 % Cr 鋼 (以下、13Cr と略す) チューブが採用された。しかし、紘屋が報告しているように¹⁾、浅部でCO₂ によると考えられる局部腐食を受けた。CO₂ 以外の原因として紘屋は、①120℃以上の高温、②然るべき量以上の凝縮水の存在、および③ワイヤーラインとの接触による不働態皮膜の破壊を指摘している。

しかし、120℃における13CrのCO₂腐食速度が約0.1 mm/yと推定されるのに対し²⁾、実坑井における食孔の浸食速度は約1 mm/yと大きな相違があることから³⁾、この腐食に影響を与える可能性のあるその他の因子について検討を行った。1つは腐食生成物の分析による腐食機構の推定で、いま1つは生産流体中に含まれるCO₂以

外の腐食加速因子の抽出である。その結果、産出水中に酢酸が250~300 ppm含まれることが判明し、この腐食に影響を与えている可能性が高いものと推定された。

2. 腐食環境および腐食状況

2.1 腐食環境

紘屋による坑井腐食環境を表1に示す¹⁾。温度は坑底の180℃から坑口の95~110℃にわたっている。CO₂分圧は坑底の約30気圧から坑口の約22気圧と高いレベルである。通常生産時の凝縮水量は、腐食が発生している深度2,500 m以浅では、100L/h以上と推定されている(プロセスシミュレーターにより)¹⁾。

その後の坑井の産出流体の化学分析により、産出水中に濃度250~300 mg/Lの酢酸(生成原因は不明であるが)が含まれることが確認された。大気圧下での酢酸の沸点は118℃と水より高温であるため、水と比べ相対的に深い深度で凝縮し、坑内の凝縮水中の酢酸濃度は地上における値より高く、pH低下により腐食環境はより厳しくなるものと推定される。

*帝国石油株 Teikoku Oil Co., Ltd.

表1 坑井腐食環境¹⁾

坑井 ・深度	4,605 m
ガス層 ・深度 ・温度 ・圧力；密閉 ；生産	4,356 ~ 4,560 m 180 °C 535 KSCG (54.5 MPa) 480 KSCG (48.9 MPa)
坑口 ・温度 ・圧力	95 ~ 110 °C 370 ~ 395 KSCG (37.7~40.3 MPa)
仕上げ流体	ブライン；NaBr + NaCl SG* = 1.40
生産流体中の ・炭酸ガス ・硫化水素 ・塩素イオン GWR GOR	約 6.0 mol.% 2 ~ 5 ppm 100 ~ 200 ppm 300,000 Nm ³ /kl 6,100 Nm ³ /kl
TBG 径** 材質	3 1/2", 2 7/8" 13 %Cr 鋼

*；比重

**；チュービング径

2.2 腐食状況

13Cr 鋼チュービングの腐食状況を調べるために、産出水中の Cr イオン濃度の分析を試みたところ（原子吸光光度法）、検出限界以下であった（< 0.1 ppm）。また、キャリパーによりチュービング内面腐食の検出を試みたが、検出されなかった。これらの結果から、13Cr チュービングは腐食していないことが期待されたが、チュービング回収時に内面腐食状況を調べた結果、浅部に高温・CO₂ によると考えられる局部腐食の発生が確認された¹⁾。3,000 m を超える深部チュービングのネジ面に問題とならない程度の軽微な孔食が認められたが、これは仕上げ時のブラインと溶存酸素による隙間腐食と推察される。

浅部の腐食孔には少し茶色みを帯びた黒色の硬い腐食生成物が詰まっていた。このため、キャリパーが腐食による減肉を検知できなかったものと考えられる。その腐食生成物を除去すると、半球状にえぐられた食孔が出現した。その多くはチュービングのピン端のワイヤーラインの傷を起点として発生した様子を呈していた（図1）。発見された最も深い孔食深さを生産期間で除して求めた

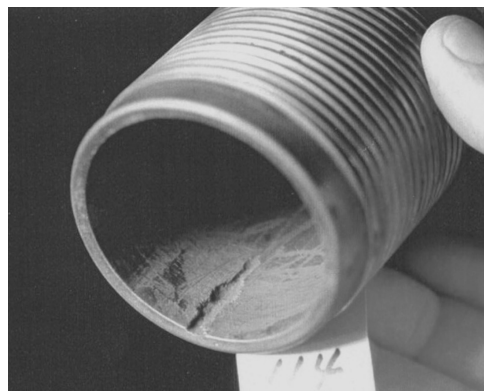


図1 13Cr チュービングのピン端の腐食例

浸食速度は約 1 mm/y で、食孔貫通によるチュービング寿命は約 5 年と見積もられた³⁾。ボックス側はピン側と比べると腐食の程度が軽度であった。その他アップセット加工時の凹凸による流れの影響を受けたと思われる腐食も認められた。生産中に水がネジ部にたまり、ガスの流れによりピン側に吹き上げられた部分で腐食が進行したものと推定された。

紮屋の指摘のように¹⁾、本坑井では 120°C 以上の高温、ある程度の量以上の凝縮水の存在、ワイヤーラインによる不動態皮膜の破壊など、腐食発生の必須条件を十分に満足する状況が認められた。

3. 分析および実験

3.1 腐食生成物の分析

実坑井 2 坑より回収された 13Cr チュービングの腐食発生部分を中心に、500 ~ 1,000 m ごとに内面のスケールをワイヤーブラシで掻き落とし、蛍光 X 線分析と X 線回折分析に供した。蛍光 X 線分析はスケールの組成を求める目的で、特に Cr 濃度に着目した。X 線回折分析はスケール中の結晶性物質の同定のために行った。

3.2 油井管材料の CO₂ 腐食に対する酢酸の影響

室温にて電解セル中の 3 % 食塩水に CO₂ ガスを通じ、定電位法により分極測定を行った。対象鋼種は炭素鋼系の L-80, 13Cr, および 22Cr 二相鋼の 3 鋼種で、いずれも実際のチュービングから試験片を切り出し、樹脂に埋め込んで作用電極とした。その化学組成を表 2 に示す。600 番までのエメリー紙研磨、アセトン脱脂、水洗、乾

表2 油井管材料の化学組成

材質	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N
L-80	≦ 0.04	≦ 0.35	≦ 1.90	≦ 0.040	≦ 0.060	—	—	—	—
13Cr	≦ 0.22	≦ 1.0	≦ 1.0	≦ 0.025	≦ 0.005	13	—	—	—
22Cr (2相)	≦ 0.03	≦ 1.0	≦ 1.0	≦ 0.030	≦ 0.005	22	3	5.5	0.15

燥後にアノード分極測定に供した。対極には白金板を、また参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。

3% 食塩水に酢酸を添加し、その濃度が 0.01 M (600 mg/L) となるように溶液を調整した場合についても、同様にアノード分極測定を行った。また、段階的に希塩酸を添加し、pH を調整しての分極曲線測定も行った。

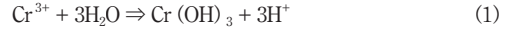
4. 結果と考察

4.1 腐食生成物の分析結果と腐食生成物中への Cr の濃縮

腐食生成物中の Cr 濃度をチューブ深度に対してプロットし、図 2 に示す。約 1,000 m 付近の腐食が最も激しかった部分では、Cr 濃度が約 70 wt.% と母材の 13 wt.% から大幅に上昇していることが確認された。ちなみに食孔内も約 70 wt.% と非常に高い値であった。すなわち、腐食生成物中の Cr 濃度が腐食の激しさに対応するという結果が得られた。

13Cr チューブの腐食のモニターとして、産出水中の Cr イオン濃度の分析を試みたが検出限界以下であったのは、チューブが腐食していないのではなく、Cr が産出水中に溶出せず、食孔内に濃化したためと判断された。

Cr を含む鋼管が腐食を受けると Cr は (1) 式に示すように水酸化物、さらに酸化物 (Cr_2O_3) を形成する可能性が考えられる。



X 線回折では Cr_2O_3 と FeCO_3 の小さなピークが認められ³⁾、同時に非晶質物質の存在も認められた。酸化物の形成が優勢であれば不働態皮膜の生成により腐食の進行が抑えられるが、実際には約 1 mm/y の速い速度で食孔が成長した。この事実は酸化物の生成が十分でなかったことを意味する。また、非晶質物質としては Cr のカーバイドが考えられる。

4.2 油井管材料の CO_2 腐食に対する酢酸の影響

3 種類の油井管材料 (L-80, 13Cr, および 22Cr 二相鋼) の CO_2 腐食に対する酢酸 (600 mg/L) の影響を表すアノード分極曲線を図 3 に示す。

縦軸の電流密度は溶解反応速度の大きさを表す。L-80 のアノード溶解電流密度の高さと 22Cr 二相鋼のアノード溶解電流密度の低さが顕著である。すなわち、酢酸の有無にかかわらず L-80 は活性溶解し、22Cr 二相鋼は表面の不働態皮膜が安定で腐食しないことが分かる。最も興味深いのは 13Cr で、酢酸が無ければ不働態皮膜が安定で低い腐食速度が維持されるものの、600 mg/L の酢酸の添加により不働態皮膜が劣化し、溶解電流密度が 1 桁以上高くなった。すなわち、腐食速度が 10 倍以上に増加した。

このときの室温は 18°C と低く、 CO_2 を通じた 3% 食塩水の pH は 3.8 であった。600 mg/L の酢酸の添加により pH が 3.1 に低下した。この pH3.8 から 3.1 への低下により 13Cr 表面の不働態皮膜の保護性が大きく劣化したものと推定される。

これまで、炭素鋼の CO_2 腐食に対する酢酸の影響に

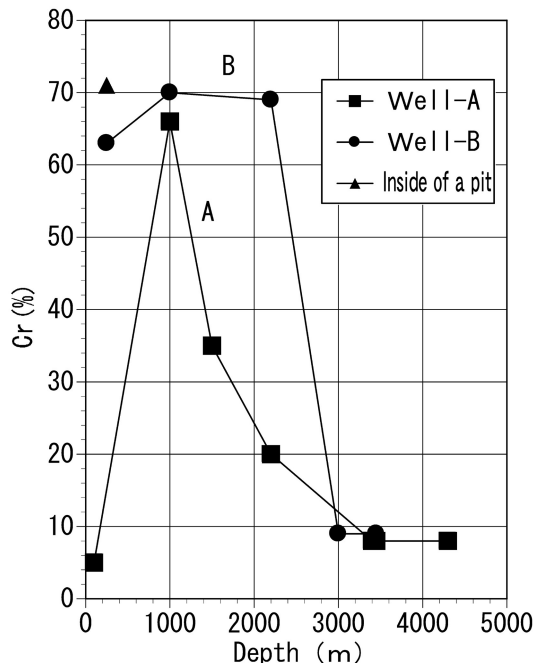


図 2 腐食生成物の Cr 濃度と坑井深度の関係

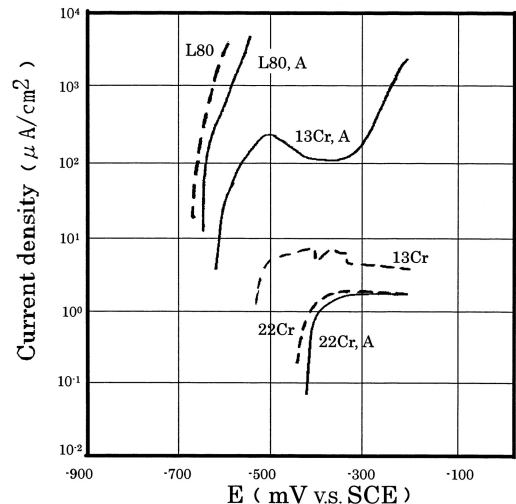


図 3 各種油井管材料のアノード分極挙動に対する酢酸 (600 mg/L) の影響
図中 A は酢酸添加を示す

ついで多くの研究がなされているが^{4~6)}、腐食性ガス井のように産出水が主として緩衝作用の無い凝縮水の場合には、微量の酢酸が問題となるのは炭素鋼 (L-80) よりむしろ 13Cr という結果が得られた。

4.3 13Crの耐食性に対する pH の影響

上述のように、pH3.8 と 3.1 の間に 13Cr の耐食性が大きく影響を受ける領域があるという結果であったので、CO₂ を通じた 3% 食塩水の pH を希塩酸の段階的添加により調整し、定電位分極法により 13Cr 鋼の耐食性に対する pH の影響を調べた。結果を図 4 に示す。pH3.8 から 3.5 への低下により、アノード溶解のピーク電流密度が約 8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ から約 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に増加した。さらに pH を 3.3 および 3.1 に下げるとアノード溶解のピーク電流密度は、それぞれ約 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、約 350 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ へと大きく増加した。すなわち、pH3.5 から 3.1 にかけて 13Cr の耐食性が大きく劣化することが確認された。

Cr 含有鋼の CO₂ 腐食に対する酢酸の影響に関して、Cr イオンに対する酢酸イオンの親和性による腐食生成物の可溶性による腐食の促進などの機構が考えられる⁷⁾。しかし、産出水中からは溶解した Cr イオンが検出されなかった。したがって、この系では可溶性のメカニズムが作用したのではなく、酢酸添加による pH 低下が大きな影響を与えたものと考えられる。

4.4 南長岡ガス田の 13Cr チューピングの CO₂ 腐食に対する酢酸の影響

腐食の最も激しい 1,000 m 付近の温度と CO₂ 分圧から宮坂らのチャートにより pH を求めると約 3.4 という低い値となる⁸⁾。生産流体中の酢酸の存在は、pH をさら

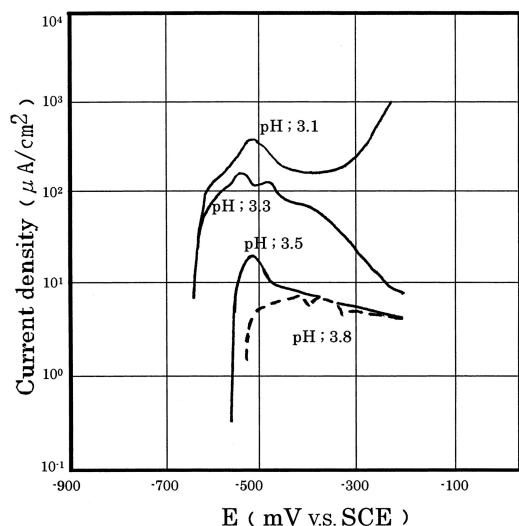


図 4 13% Cr 鋼のアノード分極挙動に対する pH (希塩酸にて調整) の影響

に下げ、13Cr の耐食性を低下させた可能性が高い。実坑井における腐食状況は 2.2 に記したように、チューピングのピン端やアップセット部の不動態皮膜が機械的に、あるいは流れの影響により破壊された部分で発生し、孔食状に進行し、その腐食生成物中に Cr が濃化していた。酢酸の影響により不動態皮膜が全面的に破壊されるというほど厳しい環境ではなかった。しかし、機械的にいったん破壊された不動態皮膜が酢酸の存在により再不動態化されず、引き続き約 1 mm/y の速い速度で腐食が進行し、食孔が成長したものと考えられる。

5. 結 言

南長岡ガス田では高温・CO₂ 腐食対策として、13Cr チューピングを採用したが、浅部でワイヤーラインによる不動態皮膜破壊の影響を受けた局部腐食が発生した。その孔食の進行速度は CO₂ のみによる腐食速度と比べ極めて大きく、その原因を室内実験により検討した。その結果、以下の知見が得られた。

- ・腐食部の食孔内の腐食生成物には、最大で 70 wt.% の Cr の濃化が確認された。
- ・その Cr 化合物の主成分は酸化クロムではなかった。このことにより、いったん破壊された不動態皮膜が再生されず、食孔が成長したものと考えられる。
- ・CO₂ 腐食に対する産出水中に含まれる酢酸 (地上で 250~300 mg/L) の影響は、13Cr 鋼が最も強く受ける。
- ・酢酸添加による pH 低下の影響により不動態皮膜が劣化し保護性が低下したためと考えられる。しかし、不動態皮膜を破壊し全面腐食を発生させるほどの影響力は持たない。

文 献

- 1) 紵屋正徳, 石油技術協会誌, 1993: 大深度ガス井における 13Cr 鋼チューピングの腐食事例—南長岡ガス田での事例—, 石技誌, 58 (6), 524 - 527.
- 2) 新日本製鐵株鉄鋼研究所, 1990: 13Cr 鋼の腐食データ集.
- 3) 帝国石油 防食技術検討チーム, 2002: 南長岡ガス田におけるチューピングとケーシング損傷の総括.
- 4) J. L. Crolet and Bonis, M., 1983: The Role of Acetate Ions in CO₂ Corrosion, CORROSION/83, paper no. 160 (Houston, TX, NACE).
- 5) Y. Garsany, D. Pletcher, Hedges, W. M., 2002: The Role of Acetate in CO₂ Corrosion of Carbon Steel; Has the Chemistry Been Forgotten?, CORROSION/2002, paper no. 02273 (Houston, TX, NACE).
- 6) Y. Garsany, D. Pletcher, D. Sidorin, W. M. Hedges,

- 2004 : Quantifying Acetate-Enhanced Corrosion of Carbon Steel in Oilfield Brines, *Corrosion*, **60** (12), 1155 - 1167.
- 7) 華中科技大学油田腐食防食センター, 2004 : 酢酸の腐食挙動への影響.
- 8) 宮坂明博・伝宝幸三・小川洋之, 1988, 鉄と鋼, **74** (10).