論文・報告

仕上げ流体としての高温・高比重ブラインの腐食性

金田 英彦*・巴 保義*・清水 誠*・手塚眞知子*

(Received March 19, 1993; accepted September 21, 1993)

Corrosion problem on high-density clear brines

Hidehiko Kaneta, Yasuyoshi Tomoe, Makoto Shimizu
and Machiko Tezuka

Abstract: In recent years, solid-free, high-density brines such as $\text{CaBr}_2\text{-CaCl}_2$ or NaBr-NaCl conc. solution, became to be used as completion fluid.

Generally, the advantages using the brines are recognized, i.e., they are chemically stable, and their corrosivity are not high. However, as is usual at pure system, it was concerned about that the circumstances should change if some contaminant come into those brines, owing to lack of their buffer action.

Several laboratory corrosion tests were carried out in those brines using L-80 test coupons.

In case of oxidizing agent coexisted, the corrosivity of the brines increased drastically. For example, 1% of NaClO_3 added into NaBr-NaCl brine, pushed up the corrosion rate more over 80 times as compared with solution of, 1% NaClO_3 only. Organic and inorganic inhibitors were tried to control the corrosion, but the performance of both inhibitors were unsatisfactory in the very severe conditions. This phenomenon is considered to be induced from hydration of high concentrated electrolyte, which restricts free water molecules.

The interpretation was supported by analytical research of $^1\text{H-NMR}$ measurements of the brines.

1. 緒 言

近年、高温・高圧井の仕上げ流体として、ノンソリッドの濃厚塩溶液（以下ヘビー・ブラインと略す）が多用されるようになってきている。

このヘビー・ブラインは、例えば石油鉱業便覧（1983）にはケミカルフルイドと記載されているが、ナトリウム・カルシウムなどのアルカリ金属・アルカリ土類金属のハロゲン化物（塩化物・臭化物など）のような無機塩類を飽和近くまで水に溶かして調製する高比重の透明な液体で、通常は固形分を含まない。そのため、

- ① 長期間静置しても、沈殿によるパッカートラブルが起こらない。

- ② 有機物を含まないため、高温安定性が高く、変質しにくい。

- ③ 高塩分のため、油層にダメージを与えないので、生産障害を起こさない。

- ④ 組成が単純（2～3種類の純物質（化学薬品）を水に溶解するだけ）で、調製が簡単である。

- ⑤ 原料の混合割合を変えることで、広い比重範囲にわたり、計算通りの液体が容易に得られる。など数々の利点があるので、広く使われるようになったのであろう。

しかしながらヘビー・ブラインには、純粋の系なるがゆえの問題も同時に存在する。例えば坑内でチュービングのネジ部が弛んだとしても、パッカー流体が泥水の場合は、固体の粒子が坑内に流れ込みながらパッキングの役目をするので、少々漏れならやがて止まる。しかしノンソリッドのヘビー・ブラインにはこの作用は無く、

* 帝国石油㈱技術研究所

坑内に際限なく流入するので、その分を始終外圧から補給してやらなければならない。

チュービング内に流入したヘビー・ブラインは、坑井流体と一緒に地上に上がってくるが、その途中で鉄管を腐食させるなど、様々な障害を起こす可能性がある。反対に内圧の方が高いときは、漏れたガスは、粘度が低くガスを押さえ付ける力がないヘビー・ブライン中をストレートに上昇して、坑口にたまるので、外圧をたびたび払わなければならないなどの不都合がある。

中でも大きな問題は、ブラインの化学的な緩衝範囲が狭いことに基づく、異物の影響の受けやすさである。特に腐食に対する影響は、最も危惧されることであり、軽視することができない。

ヘビー・ブライン自体に腐食性が少ないことは、それを採用するメリットの1つとして、当初から報告されているが（例えば C. L. Wendorff, 1974）、成分以外の異物の影響について論じているものはない。しかし工業薬品を使う現場での作業は、実験室内とは違って、異物が混入する機会や可能性を無視するわけにはゆかず、いつの場合でも純度が保たれるという保証はない。

本報では、この系に、ヘビー・ブライン成分以外の化学物質が外部から混入した場合を想定して、その場合に起こる変化、特に腐食に与える影響を中心に、主として化学的な見地から考察する。

2. 実験について

2.1 実験の目的

実際に外部から系内に混入のチャンスがある異物としては、次のようなものが考えられる。

- ① 大気中の酸素や、溶解水中の溶存酸素
- ② 坑内でチュービングが漏洩した場合、坑井流体に含まれる酸性ガス
- ③ ヘビー・ブライン原料に含まれる不純物

それらの物質が、ヘビー・ブラインに混入したことを想定し、その場合に腐食性に与える影響を検討する。

2.2 実験材料および装置

(1) ヘビー・ブライン

原則として、実際に現場で使用しているブラインと似た成分の以下の組成をもつ溶液を、実験室内で試薬とイオン交換水（核磁気共鳴分析用には重水 D_2O 使用）から調製して用いた。

- ① Ca 系ブライン $CaCl_2$ 35wt%, $CaBr_2$ 14wt%
- ② Na 系ブライン $NaBr$ 42wt%, $NaCl$ 3wt%

濃度の影響を見るためには、上記の溶液をそれぞれの濃度に希釈して試験に供した。また、比較の意味で、工業薬品として入手した製品も、一部使用した。

図1 電極測定用オートクレープ

(2) 装置

① オートクレープ

高圧化学(株)製、本体材質 sus 316、内容積 7.8l。
内側にテフロン・コーティングが施してある。

② 電極測定用オートクレープ

東伸工業(株)製、本体材質 sus 316、内容積 2.3l。
ハステロイ C-276 で内張りし、電極をセットして分極抵抗法によるモニターができる構造になっている。また、実験中に外部から薬品添加ができるような注入口がついている。(図1 参照)

③ ガスクロマトグラフ

日立 163型 (TCD 付き)

④ レーザラマン分光ロメーター

日本分光 J-800型 (5145 Å Ar イオンレーザー使用)

⑤ 核磁気共鳴分光ロメーター

日本電子 GX-270 超伝導磁石パルス FT-NMR
(以下 NMR と略す)

(3) テストピース

実際のチュービングパイプ (L-80 鋼) から、重量減法用には、 $115 \times 12.5 \times 3$ mm の板状、分極抵抗測定用電極には、 44×6 mm φ の円筒状に切り出したテストピースを、エメリー紙で 600 番まで研磨し、アセトンによる超音波脱脂の後乾燥、秤量してテストに供した。

(4) 腐食性の評価

表面から均一に金属が失われる全面腐食の場合を想定

し、その深さで比較する。単位の mpy (mills per year) は、1 年間に 1,000 分の 1 インチ (約 0.025mm) 浸食されて薄くなることを意味する。一般に材料が十分に耐食性があるとされる範囲は、4 mpy (0.1mm/y) 以内である。

3. 実験経過および結果

3.1 ブラインの腐食性

まず、濃度を変えて調整した Na 系ブラインの腐食性を、高温下で重量減法により調べた。

脱気した各濃度のブラインとテストピースを入れて、通気性のあるシリコンゴム栓をした試験管を、オートクレーブの中に並べて立てて、不活性ガス (水蒸気と窒素またはアルゴン) で 10kscg まで加圧、125℃ まで昇温してそのまま 5 日間おき、放冷後取り出し、その間の重量減から腐食量を算出した。

結果を図 2 に示す。Na 系ブラインの腐食性は、濃度に関係なく低い値に一定していたが、Na 系ブラインの腐食速度は、濃度ともに上昇する傾向を示した。

比較のため、同じブラインをオートクレーブの中に 1% の空気を導入した以外は上記と同条件の実験を行い、溶存酸素の存在が腐食性に与える影響を調べた。

結果を図 3 に示す。Na 系ブラインの腐食性は多少上昇したが、Ca 系ブラインは明らかな変化はなく、いずれも頭打ちの傾向を示した。

3.2 炭酸ガスの影響

次にアルゴンと炭酸ガスで加圧した状態で、上述と同様の実験を行った。

結果を図 4 に示す。いずれも腐食性は上昇し、濃度による不規則なばらつきが見られたが、しいていえば、Ca 系ブラインの腐食性は、いったん上がった後、塩濃度の増加とともに下がる傾向が観察された。

3.3 酸化剤の影響

3.3.1 ブラインの沸点における腐食性

複数のメーカーの工業薬品を用いて調製した Ca 系ブラインを比較している際、たまたまその中に非常に腐食性の強いブラインがあったので、試薬および工業用薬品の組み合わせを変えて、下記のテストを行った。

ガラス製のトールビーカー (200ml) 中の Ca 系ブライン (100ml) にテストピースを浸漬し、大気圧下で沸騰 (120℃) させながら、腐食状況を観察した。

加熱開始後まもなく、いくつかのビーカーでテストピースが黒褐色に変色し始め、その表面から細かい泡 (気体) の発生が観察された。このガスは、注射器で採取、ガスクロマトグラフで分析の結果、水素と定性された。

蒸発分は、随時純水を補給して、液量を一定に保ち、

図 2 ブライン濃度と腐食速度の関係 (脱気条件下)

図 3 ブライン濃度と腐食速度の関係 (air=1% 雰囲気)

図 4 ブライン濃度と腐食速度の関係 (炭酸ガス加圧)

表1 Ca系ブラインの原料メーカーによる腐食性の違い

試料 No.	CaCl ₂	CaBr ₂	腐食速度(mpy)
1	試薬	試薬	0.1
2	A	C	33.3
3	B	D	0.1
4	A	C	30.5
5	B	C	0.2
6	A	試薬	30.5

図5 ラマンスペクトルによる汚染物質の検出

これを1昼夜続けた後、取り出したテストピースを、常法に従って処理して秤量し、前後の重量差から腐食による減量を算出した。

結果を表1に示す。高い腐食性は原料の1つにA社のCaCl₂を使用したブラインに集中していたので、それらのラマンスペクトルを測定したところ、935cm⁻¹にCl-Oの伸縮振動に基づくピークが検出され(図5)、標準物質のスペクトルと比較して、塩素酸カルシウムと同定された。化学分析を併用した結果、約0.7%の塩素酸塩が定量され、この物質が腐食の原因であったと推定した。

3.3.2 オートクレープテスト

そこで新たに調製した各濃度のNa系ブラインに、1%の塩素酸ナトリウムを添加して、オートクレープ実験を行った。坑内の条件に近付けるために、オートクレープ内を、水蒸気と窒素で10kscまで加圧して昇温し、125℃における腐食量を測定して、溶液の場合と比較した。結果を図6に示す。この条件下で1%の塩素酸ナトリウムは、水溶液中ではほとんど腐食性を示さなかったが、Na系にせよ、Ca系にせよ濃度1mol/l以上のブライン中では80mpy(2mm/y)以上という激しい腐食性を示した。

3.4 インヒビターの影響

濃厚ブライン用として市販されているものの中から、

図6 ブライン濃度と腐食速度の関係(1%塩素酸ナトリウム添加)

メーカー推奨の有機系インヒビターを選び、上記のCa系ヘビー・ブラインに添加してオートクレープ内でL-80鋼の腐食実験を行った。結果を表2に示す。

Na系ブラインに対しては、有機系、無機系各1種類を選び、インヒビターを0.5vol%添加、不純物が存在しない状態で、N₂ 70ksc, 140℃で20日間、重量減法により腐食試験を行った。

結果を表3に示す。腐食速度にインヒビターの添加による変化は認められなかった。

そこで、電極測定用オートクレープを用いて、より厳しい条件下の腐食試験の途中で、インヒビターを添加しその効果を把握するための実験を行った。すなわち、L-80鋼の電極を窒素雰囲気中で180℃のブラインに浸し、分極抵抗法によりモニターしながら1昼夜の後、腐食速

表2 インヒビターによる腐食速度(mpy)の制御効果

オートクレープテスト(140℃, 120時間)

試料 No.	無添加(mpy)	0.5%添加(mpy)
1	6.4	0.4
2	49.2	42.4
3	8.4	0.3
4	57.6	43.2
5	9.2	3.6

表3 Na系ブラインに対するインヒビターの効果

インヒビター	腐食速度(mpy)
無 添 加	0.35
有機インヒビター	0.39
無機インヒビター	0.35

度が落ち着いたところで、0.5vol%の無機系インヒターを添加して、腐食速度の変化を観察した。

結果を図7に示す。腐食速度は半減し、数値的にはインヒターの効果が認められたといっても、これはもともと腐食性が、インヒターを必要とするほど高くない場合である。

次に同じ電極測定用オートクレープを用いて、180℃のNa系ブラインの刻々の腐食速度を測定しながら、途

図7 電極測定によるL-80鋼の腐食挙動の変化

図8 電極測定による腐食実験のパターンと各測定ポイント

中で炭酸ガスを注入したときにL-80鋼が示す腐食挙動と、それをインヒターで制御できるのかの実験を行った。

あらかじめそれぞれに有機系と無機系インヒターを0.5%ずつ添加したブラインと、無添加のブラインの3種類について、図8に示す手順で腐食速度の測定を行った。その経過の途中で、図中に示した

- A 昇温中に見られる初期ピーク (N₂雰囲気)
- B 腐食速度安定時 (N₂雰囲気)
- C 炭酸ガス注入時の初期ピーク (N₂+CO₂, 2ksc)
- D 腐食速度安定時 (N₂+CO₂, 2ksc 雰囲気)
- E 腐食速度安定時 (N₂+CO₂, 4ksc 雰囲気)

の各ポイントにおける腐食速度を測定し、その値を対比して、表4に示す。

3.5 ヘビー・ブラインの核磁気共鳴スペクトル

同じ腐食性物質が、ヘビー・ブライン中では思いがけない速度で腐食を促進する。その原因は水の状態によるものと考え、NMRを用いて検討した。

水 (H₂O) と完全に同じ挙動をするが、NMRスペクトル上には現れない重水 (D₂O) で各濃度のブラインを

表4 腐食試験各ポイントにおける腐食速度 (mpy)

ポイント	無添加	有機インヒター	無機インヒター
A: 初期ピーク	49	61	305
B: 安定時 (N ₂ のみ)	6	51	7
C: 1回目CO ₂ 注入時	630	—	1000<
D: CO ₂ (2ksc) 安定時	510	48	48
E: CO ₂ (4ksc) 安定時	510	51	44

図9 ブラインの濃度・温度による¹H-NMRのピークシフト

調製し、温度を段階的に変えて NMR スペクトルを測定しながら、ブライン中にわずかに混入している水のプロトン (^1H) ピークのシフト値を調べた。

図 9 は、その結果を Na 系ブラインについてまとめたものである。シフト値は、塩濃度=0 でイオンによる拘束 (水和) から自由な状態にある左上 (4.602ppm) から、右下の高温・高濃度 (3.810ppm) に向かって変化する。つまりこの方向に水の拘束の割合が進み、自由な水分子が減少して行くと読み取れる。

4. 考 察

4.1 溶存酸素の影響

水溶液中の酸素の溶解度は、塩分濃度の増加につれて低下するし、地下の油・ガス井の環境では、いったん溶存している分が消費されれば、酸素の補給がないために、腐食の進行は停止する。従って溶存酸素の溶解量に対して、腐食される鉄表面積が十分に大きければ、その影響はないといえる。

実際問題として、アニュラス部に注入したパッカー流体が、常温で大気と平衡状態にあっても、濃厚塩溶液に溶解している酸素の量は、鉄管の表面積 (ケーシングの内面・チュービングの外面の和) に比較すればわずかであり、この場合は無視して差し支えない程度と考える。

4.2 炭酸ガスの影響

坑井流体には普通炭酸ガスが含まれている。パッカーやチュービングの接続が不完全であれば、アニュラス部に出た高圧の漏洩ガスがパッカー流体中を上昇し、その途中で炭酸ガスが流体中に溶解して、鉄管と接触する。

ブライン中の炭酸ガスが鉄を腐食させる (図 4)。したがって少量であれば 4.1 と同じ理由から問題は少ないとはいっても、漏洩が止まらない限り、腐食種である炭酸ガスの補給は続くので、思いがけない速度と激しさで、腐食が進行する可能性を否定できない。また、インヒビターが添加されていても、炭酸ガスの濃度が高くなって行けば、腐食を完全には抑制できないことは、表 4 より明らかである

しかも炭酸ガスが少量の酸素の場合と違うのは、腐食生成物である炭酸鉄 (FeCO_3) が、スケールとなって腐食した鉄管の壁に沈着し、鉄本体とのバランスを崩して、局部腐食を助長することである。スケールの下で隙間腐食を起こしたり、あるいは pH を変化させるために炭酸ガスが多重に使われるなど、二次的な腐食障害の可能性を無視することはできない。

我が国の油・ガス井は、サワー井が少ないし、本報告では腐食される対象が L-80 鋼であるので、今回の実験

は炭酸ガスに絞ったが、もしガス中に硫化水素が存在すれば、割れはとにかく、物質損失をとまなう腐食に関しては、当然同じ問題が起こると予想される。

いずれにしてもこれらの酸性ガスへの対策は、混入した場合は、その原因から断ち切らなければ解決しないと考えられる。

4.3 酸化剤の影響

Ca 系ブラインの原料の 1 つである CaCl_2 は、その後の調査により、製法によっては塩素酸塩が混入している場合があることが判明した。通常の用途が融雪用であるため、最終的には土壌の有機物に消費されることもあり、少量の酸化剤による腐食性への影響は大気中の酸素との比でさして問題にされることもないが、腐食される対象が鉄だけの場合は、少量といえども無視はできない。

このタイプの腐食が起こってれば、外圧のガスから水素が検出されるので、分析により見当をつけることは可能であるが、使用前に原料を分析して純度をチェックする方が、より大切であると考ええる。

4.4 インヒビター添加の影響

実験したいずれの場合も、短期的には物質損失 (重量減) 型の腐食に対してある程度の効果は認められた。しかし長いスパンで見れば、ヘビー・ブライン自体の腐食性に対する L-80 鋼は、十分な耐食性ありという範疇であろう。長期間のテストになれば、腐食が急速に進む初期現象が薄められて、インヒビターの効果は判然としなくなるのが普通である。

特に Na 系ブラインの場合、インヒビターの効果はほとんど認められない、というよりは、ブライン自体の腐食性 (ブランク値) が、もともと材料の十分な耐食性の範囲とされる値である 4mpy (0.1mm/y) との比較において、インヒビターが必要ないほど低いと解釈すべきであろう。

一方、入ってはいけない不純物が、たまたま混入した場合は想定した実験では、インヒビターが添加してあっても、その抑制力の範囲を超える腐食が起こる。実験に使用したインヒビターは、有機系・無機系ともブラインメーカーの推奨品である。試験数も少なく、これらが最適品であるという保証はないが、常識的にいってインヒビターに多くを期待するのは無理ということであろう。

いずれにしてもブラインにインヒビターを使うメリットは、大きくないと考えられる。

4.5 濃厚塩溶液中で起こる腐食のメカニズム

一般に強電解質は水溶液中で完全にイオンに電離していても、溶液濃度が濃い領域ではイオン間の静電的引力のために、溶液中のイオンはその自由を束縛されて、その活動が制限される。従って溶液中のイオン全体とし

て活動能力を比較するときは、あたかもその中の何 % が不活性粒子になったのと同じ観を呈する。これに反して溶液が薄くなれば、イオン間の平均距離は大となり相互間に働く静電氣的引力はほとんど無視できるから、イオンは拘束を受けることなく、自由に活動できる。そこでイオンの全濃度を m で表せば、実際の活動イオンの濃度 a は、これにある係数 γ を乗じたものとなる。この係数 γ を活量係数といい、理想溶液は 1 である。

この電解質溶液の活量係数は、濃度が高くなると、初めは Debye-Huckel の理論式から導かれる曲線に沿って変化するが、高濃度の領域では極小値をとった後増加する傾向を示し、著しく高い濃度領域では、1 より高くなることが知られている（大瀧，1985）。

一方、これを水の側から見ると、大部分の水分子は、高濃度の電解質に拘束されて水（溶媒）として働けない状態にあり、電解質の濃度が相対的に高くなるので、イオンの活動度が大きくなると解釈できる。

電解質の活量係数の濃度依存性に関してはまだつまびらかでないが、高濃度領域においていろいろなタイプのイオン対が生じ、それは水和の状態の変化に伴われていることまでは知られている（大瀧，1990）。純水中ではほとんど腐食性のない 1 % の塩素酸ナトリウムが、ブライン中では 70~90mpy という異常に高い腐食性を示すこの場合の現象は、大部分の水がイオンに水和して拘束されたために、塩素酸の実質濃度が上昇し、活量係数が 1 を超えた結果と説明できないであろうか。溶媒として自由に動ける水分子の数の減少は、核磁気共鳴分析による水のピークのシフトが裏付けていると考えられる。

5. 結 論

ヘビー・ブラインの腐食性について、実験検討した結果、以下の結論を得た。

- ① ヘビーブライン自体には腐食性は少ない。インヒビター無添加でも、腐食速度は許容範囲にある。
- ② 腐食性物質（特に酸化剤）を添加すると、異常に促進された腐食が起り、この腐食は、インヒビターで抑制することはできない。
- ③ 従ってヘビー・ブライン系に対してインヒビターは、あえて使用するメリットはないと考える。
- ④ パッカー流体にヘビー・ブラインを使用するなら、薬品の純度を十分にチェックすべきである。
- ⑤ 炭酸ガス、硫化水素などの酸性ガスを含むガスのリークに対しては、早期の対応が必要である。
- ⑥ ヘビー・ブラインの濃度範囲における激しい腐食は、通常のイオン反応では説明しきれない部分がある。この特異の腐食は、イオンの水和という観点から解明されるべき性質のものであろう。

文 献

- Wendorff, C. L., 1974: New solids-free, high density brines solve many workover and completion problems, *SPE* 4788.
- 大瀧仁志, 1985: 溶液化学, 164, 裳華房.
- 大瀧仁志, 1990: イオンの水和, 46-48, 共立出版.
- 石油技術協会編, 1983: 石油鉦業便覧, 442, 石油技術協会.