論 文

DGA を用いた CO₂ 除去ユニットにおける Fe/Ni
基合金の腐食挙動とその電気化学的解析*

巴 保義・郭 興蓬**

(Received April 28, 1999; accepted September 22, 1999)

Corrosion behavior of Fe/Ni-base alloys in CO₂ removal units
using DGA and its electrochemical interpretation

Yasuyoshi Tomoe and Xing-Peng Guo

Abstract: The SUS304 stainless steel has experienced severe general corrosion in the CO₂ removal units using diglycolamine (DGA), which were located in Niigata prefecture in Japan. For the purpose of selecting suitable corrosion-resistant materials, sample specimens of 15 Fe/Ni-base alloys were installed in the units for about three months. The corrosion behavior of Carpenter, SUS 304, 13Cr alloys and Cr, Cu, Ni was investigated in a 5.0M DGA solution in the laboratory using potentiodynamic polarization and impedance measurements under 4.5MPa CO₂ at 100°C. The results of the electrochemical measurements in the laboratory agreed with the test results obtained in the actual units in tendency. The results showed that the corrosion resistance of Fe/Ni-base alloys in the CO₂-loaded highly concentrated DGA solution mainly depended on the Cr content of the alloys, because the DGA-carbamate seemed to form soluble chelate compounds with Cu²⁺, Ni²⁺ and Fe²⁺, but not with Cr³⁺. In the CO₂ removal units, a Ni-Cu alloy corroded severely, but the Fe/Ni-base alloys, of which Cr content was higher than 21% or 22%, showed excellent resistance.

Key words: Cr, Ni, Cu, Fe/Ni-base alloy, CO₂ removal unit, DGA, corrosion resistance, corrosion behavior, polarization, impedance

1. 緒 言

天然ガスや製油所オフガスの浄化ではアルカノールアミン（以下、アミンと略す）吸収剤が広く使われている¹⁻⁴⁾。特にアミン吸収剤を用いた CO₂ 除去プロセスは、大容量化の容易さと低濃度の酸性ガスの分離に適する特徴があり^{5,6)}、地球の温暖化防止のための CO₂ の分離回収では最も実用的な方法の1つであると言われている⁶⁾。しかし、CO₂ を吸収したアミン水溶液の腐食性は種類により異なる^{3,4,7,8)}。

帝国石油(株)では新潟県の南長岡ガス田から産出される天然ガス中の CO₂ を除去するため、第一アミンの diglycolamine (DGA) と第三アミンの methyldiethanolamine (MDEA) を用いた2つのプラントを運転している。筆者らは、CO₂ を吸収した DGA と MDEA 水溶液の腐食性の違い、炭素鋼の腐食挙動に及ぼすアミン水溶液濃度と温度の影響、DGA カーバメイトが炭素鋼表面の腐食生成物皮膜の保護性に及ぼす影響、DGA 水溶液中のカソード還元反応などについて報告してきた⁹⁻¹²⁾。プラントの CO₂ 除去装置の材質としては主に炭素鋼が使用されているが、腐食を受けやすいと判断された箇所にはオーステナイト系の SUS 304 鋼が採用された。しかし、DGA を用いたユニットでは、SUS 304 鋼も予想以上の腐食を受けていた¹³⁾。

そこで適正材質選定の目的で、Ti 系材料、Cu/Ni 合金、Cr と Ni 量を変えた Fe/Ni 基合金などの試験片を

* 平成10年6月2日、平成10年度石油技術協会春季講演会で一部発表 A part of this paper was presented at the 1998 Technical Meeting of the JAPT, June 2, 1998.

** 帝国石油(株)技術研究所 Technical Research Center, Teikoku Oil Co., Ltd.

DGA ユニット内に取り付け、腐食試験を実施した。また、実装置の腐食試験結果を、実験室において合金と合金元素の分極挙動とインピーダンスを調べることで、より、電気化学的に解析した。本論文の目的は、このような環境における Fe/Ni 基合金の合金元素（主に Cr, Ni と Cu）の腐食挙動および耐食性への寄与、さらに DGA カーバメイトが合金の不動態膜の溶解に及ぼす影響を明らかにすることである。また、これによって適切な耐食性材料の選択、あるいは耐食性の改善につながることを目指した。

2. 実 験

2.1 実装置における腐食試験

脱脂した合金試験片（Table 1）を DGA 系の熱交換器チューブ内と再生塔内（Fig. 1）に取り付け、約 3 か月運転した後実装置から取り出した。試験片を洗浄・脱脂した後重量を測定し、試験前に測定した重量との差から腐食による減量を算出した。また、試験片の外観を目視で観察した後 SEM を用いて観察した。

2.2 実験室における電気化学的測定

実験溶液として工業用の 98% DGA 溶液とイオン交換水により 5.0 mol/l (M) の DGA 水溶液を調製した。

6 種の試料電極（STPG 38, 13Cr, SUS 304, Ni: 6φ×20 mm, 4 cm²; Cr, Cu: 8φ×20 mm, 5.52 cm²）を

用意した。対極と参照電極には白金電極と圧力平衡型外部照合 Ag/AgCl 電極を使用した。電気化学的測定には、電気化学測定用オートクレープ¹⁰⁾を用いた。なお、本論文では、電位はすべて Ag/AgCl 電極（0.1 M KCl, E=0.291 V_{SHE}）に対する値を表記した。

実験の手順は次のとおりである。オートクレープ内のテフロン容器に 1.75 l の試験水溶液を入れ、1 時間以上 CO₂ ガスを通気することにより CO₂ を吸収させた後、各電極を取り付けた。その後、試験水溶液を攪拌しながら、CO₂ ガスにより 5.0 MPa に昇圧し、10 分後に放散させた。一連の昇圧・放散操作を 3 回繰り返す、水溶液中の溶存酸素を除いた。最後に CO₂ で 4.5 MPa に加圧し、3 時間以上保持した。電気化学測定は、100°C, 4.5 MPa CO₂ と 350 rpm の攪拌条件下で行った。分極曲線の測定では、電位掃引速度を 0.33 mV/s とし、まず腐食電位からカソード分極曲線を測定し、30 分後にアノード分極曲線を測定した。交流インピーダンスの測定では、電位振動幅を 10 mV, 周波数範囲を 10⁵~5.012×10⁻³ Hz とした。

3. 実験結果と考察

3.1 実装置の腐食試験

Table 2 は試験結果を示す。これによると、熱交換器より再生塔内のほうが腐食環境が苛酷であった。Ni-Cu

Table 1 The composition of tested materials (wt%)

No.	Alloys	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	Others
1	SUS 304 L						(10)	(18)		Bal.	
2	SUS 316 L						(12)	(17)	(2)	Bal.	
3	SUS 310 S						(20)	(25)		Bal.	
4	NTK 22 A						(22)	(20)	(2.25)	Bal.	(Cu: 2.25)
5	XA 011	0.020	0.68	0.93	0.024	<0.001	18.2	19.8	6.43	Bal.	Cu: 0.85, N: 0.18
6	NTK M 6						(25)	(20)	(6)	Bal.	(N: 0.25)
7	Incoloy 800						(32)	(20)		Bal.	(Cu: 0.64, Al: 0.36, Ti: 0.44)
8	Carpenter 20 Cb3						(34)	(21)	(2.6)	Bal.	(Cu: 3.94, Nb+Ta: 0.77)
9	Incoloy 825	0.010	0.24	0.11	0.006	0.001	42.3	22.3	2.96	Bal.	Cu: 1.70, Ti: 0.70
10	Hastelloy G-3	0.011	0.4	0.9	<0.01	0.001	Bal.	22.2	7.1	19.6	Co: 2.7, Cu: 1.8, Nb+Ta: 0.36, W: 0.5
11	Hastelloy C-276	<0.01	0.02	0.50	0.005	0.004	Bal.	15.5	15.6	5.3	W: 3.5
12	Incolloy 625	0.015	0.24	0.11	0.006	0.001	Bal.	21.9	8.90	4.50	Nb: 3.45, Ti: 0.24
13	Monel K-500						Bal.			Bal.	(Cu: 30, Al: 2.7)
14	XF 020	0.015	0.19	0.18	0.013	0.023	3.77	24.9	3.98	Bal.	Nb: 0.31
15	DIN 1.4462	0.019	0.43	1.78	0.027	<0.001	5.30	21.4	2.78	Bal.	N: 0.15

□ indicates the area in which the specimens were fixed

Fig. 1 Typical flow scheme of CO₂ removal plant with diglycolamine (DGA) aqueous solution.

Table 2 Test results of alloys fixed in the stripper and the heat-exchanger

No.	Alloys	Tested results in the stripper(V-200 A#15)	Tested results in the stripper (V-200 #18)	Tested results in the heat-exchanger
1	SUS 304 L	×	×	○
2	SUS 316 L	×	×	○
3	SUS 310 S	○	○~△	○
4	NTK 22 A	×	×	○
5	XA 011	○~△	○	○
6	NTK M 6	×	×	×
7	Incoloy 800	○~△	△~×	○
8	Carpenter 20Cb 3	○	○	○
9	Incoloy 825	○~△	○	○
10	Hastelloy G-3	○	○	○
11	Hastelloy C-276	○	○	○~△
12	Incoloy 625	○	○	○
13	Monel K-500	×	×	×
14	XF 020	○	○	○
15	DIN 1.4462	○	△~×	○

× : uniform-corrosion or violent local-corrosion

△ : slight corrosion

○ : no attack

合金であるモネル K-500 は、熱交換器と再生塔内とも激しい全面腐食を受け、本環境には適さない。再生塔内の腐食環境では、SUS304L, SUS316L, NTK M6 および NTK 22 A には激しい全面腐食が生じていた。一方、Carpenter 20Cb3, Hastelloy G3, Incoloy 625 および XF 020 は優れた耐食性を示した。これらの試験結果により、Fe 基および Ni 基合金では Cr 含有量の多い合金が比較的耐食性がよいように思われる。Fig. 2 に腐食に及ぼす Cr と Ni 含有量の影響を示す。これにより、Cr 量がおおよそ 21% ないし 22% 以上の材料の耐食性が優れていることがわかる。

Table 3 は再生塔内の Fe/Ni 基合金の平均腐食速度（試験片の減量を試験片の表面積で割り求めた腐食速度を、各合金ごとに平均して得た値）と Ni, Cr 含有量の相関係数を示す。Ni 含有量と Cr 含有量の相関係数は 0.0848 で、今回試験に供した Fe/Ni 基合金では Ni と Cr の含有量の変化がほぼ独立であることを示す。Cr 含有量と平均腐食速度の相関係数は -0.742 で、強い負相関関係を示唆したが、Ni 含有量と平均腐食速度の相関

Fig. 2 The influence of Cr and Ni contents on corrosion resistance of alloys

Table 3 The correlation coefficients of the factors (the average corrosion rate and Ni content and Cr content) for the tested Fe-Ni-Cr alloys

	average corrosion rate	Cr content	Ni content
average corrosion rate	1	-0.742	-0.397
Cr content		1	0.0848
Ni content			1

係数は -0.397 で、弱い負相関関係を示した。これは合金元素の Cr が合金の耐食性に大きく寄与しているが、Ni は耐食性に顕著な貢献をしていないことを示唆する。

3.2 実験室における電気化学的測定

Fig. 3 は CO₂ を吸収した DGA 水溶液中の各種材料のアノード分極曲線を示す。Ni は活性溶解特性（活性に保たれ容易にアノード溶解を生じる状態で、アノード溶解電流密度はアノード分極電位の増加に伴って急激に増大し続ける挙動）を示し、アノード溶解電流が非常に大きかった。Cr は低い不動態保持電流（金属が不動態を維持するのに必要なアノード電流であり、保持電流が低いものは一般的に安定な不動態とされる）を示した。Cu については低い電位領域では不動態の特徴が現れ、アノード溶解電流が小さかったが、電極電位が高くなるに伴ってアノード溶解電流が急に増大した。これは Cu の 1 価への酸化と、2 価への酸化の 2 つの溶解機構¹⁴⁾ によるためと考えられる。低い電位領域では、Cu 電極表面に溶解度が低く水素過電圧が高い Cu₂O 被膜が生成し、Cu 表面でのカソード還元とアノード溶解の双方とも抑制される。これに対し、電位が高くなると、溶解度が比較的高い CuO が生成し、特に溶液中の DGA-カーバメイトの Cu²⁺ に対する強いキレート作用により、アノード溶解速度が著しく増加するものと考えられる。すなわち、溶存酸素などの酸化剤が存在する場合、電位が貴な領域にシフトし Cu は激しい腐食を受けるものと考えられる。

Carpenter, SUS 304 と 13Cr 鋼の腐食電位は不動態領域にあるが、アノード分極曲線からは、Cr と Ni 含有量の不動態特性に及ぼす影響は必ずしも明らかではない。これは、電極の表面電気容量の充電電流の影響などによると考えられる。しかし、表面電気容量が大きい不動態電極に対して、動電位法では不動態膜の溶解および成長の定常状態に達した分極曲線を測定することは困難である。これに対し、腐食電位と各分極電位でのインピーダンスの測定は、充電電流、電位による表面状態の変化などの影響を受けずに、不動態膜の溶解および成長機構の解析を可能とする。また、定常状態で小さな電位振動により測定したインピーダンスは、より自然な腐

Fig. 3 Anodic polarization curves measured in 5.0M DGA solution under 4.5MPa CO₂ at 100°C

食状態を反映するものと考えられる。

Fig. 4 は各電位で測定した 5.0M DGA 溶液中の各材料のインピーダンスを示す。Fig. 4 に示したように、これらのインピーダンスはおおむね 2 つのループ（場合により、ループの一部しか見えない）に分けられ、すべてのインピーダンスの実数部 (Z_{re}) と虚数部 (Z_{im}) は $Z_{re} > 0$ と $Z_{im} < 0$ の領域にある。これは、これらの電極は電気抵抗と電気容量からなる電気回路の特性を有することを示す。Fig. 5 に示したように、不動態膜には電子導電性があるので、カソード還元は直接的に不動態膜/溶液界面で起こるが、アノード溶解には少なくとも金属/不動態膜界面と、不動態膜/溶液界面での 2 つの（皮膜の生成と溶解）反応があると考えられる。測定したインピーダンスの特徴から、Fig. 6 に示す電極等価回路が考えられる。ここで、 R_{sol} 、 C 、 R_{at} と R_{ct} はそれぞれ試料電極と参照電極間の溶液抵抗、試料電極と溶液間の電気容量、金属/不動態膜界面で金属が不動態膜中の金属酸化物になる反応抵抗と、不動態膜/溶液界面でのカソード還元反応抵抗である。また、 R_{as} と C_{as} はそれぞれ不動態膜/溶液界面での不動態膜のアノード溶解反応に関係する抵抗と表面電気容量である。これによって、電極のインピーダンス Z は式 (1) で表わされる。

$$Z = Z_{re} + Z_{im} \quad (1)$$

$$Z_{re} = [1/R_{ct} + (R_{at} + Z_s') / \{(R_{at} + Z_s')^2 + Z_s'^2\}]^{-1} \quad (1a)$$

$$Z_{im} = -j[C\omega + Z_s'' / \{(R_{at} + Z_s')^2 + Z_s'^2\}]^{-1} \quad (1b)$$

$$Z_s' = R_{as} \{1 + (C_{as} R_{as} \omega)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)\} / [1 + (C_{as} R_{as} \omega)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)]^2 + \{(C_{as} R_{as} \omega)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)\}^2] \quad (1c)$$

$$Z_s'' = R_{as} (C_{as} R_{as} \omega)^\alpha \sin(\alpha\pi/2) / [1 + (C_{as} R_{as} \omega)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)]^2 + \{(C_{as} R_{as} \omega)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)\}^2] \quad (1d)$$

ただし、 ω はサイン波交流測定信号の角速度であり、 α 、 Z_{re} と Z_{im} はそれぞれ不動態膜の不均一性に関するフィットパラメータ、電極のインピーダンスの実数部と虚数部である。式 (1) を用いて、非線形最小二乗法により求めたシミュレーションデータも Fig. 4 に示した。 α の物理的な意味はまだ明確にされていないが、一般的に表面状態および膜の不均一性に関係すると考えられている。その値は、理論的に $0 < \alpha \leq 1$ (理想的な均一性がある場合、 $\alpha = 1$) とされている¹⁵⁾。本研究における α の値は電極材料および電極電位により変化した（ほとんどの場合、 $0.50 < \alpha < 0.95$ ）。これは、生成した不動態膜の状態は電極材料だけではなく、電極電位にも依存することを示す。

Fig. 7 は、測定した交流インピーダンスを、式 (1) を用いて解析することにより求めたアノード溶解に関係する抵抗 R_{at} と R_{as} の電位依存性を示す。一般的に不動態被膜を有する金属材料の腐食速度は、不動態被膜の溶解速度に依存すると考えられる。不動態被膜の溶解抵抗

Fig. 4 Impedance diagrams measured in a 5.0M DGA solution under 4.5MPa CO₂ at 100°C at corrosion potentials and various overvoltages. The marks and the lines stand for the experimental data and the simulated curves. (a): Ni, 50mV; (b): Cu, 100mV; (c): Cr, 100mV; (d): 13Cr, Ecorr; (e): SUS 304, Ecorr; (f): Carpenter 20Cb 3, Ecorr

Fig. 5 The scheme of anodic dissolution for passivated metals

Fig. 6 The equivalent circuit of electrodes in 5.0M DGA solution under 4.5MPa CO₂ at high temperature

Fig. 7 Potential dependence of R_{at} and R_{as} measured in 5.0M DGA solution under 4.5MPa CO_2 at 100°C. upper: R_{at} ; lower: R_{as}

は、耐食性合金の不動態特性および耐食性の評価において1つの非常に重要なパラメータである。Fig. 7に示したように、すべての場合において、金属/不動態膜界面での不動態膜生成反応抵抗 R_{at} より、不動態膜/溶液界面での不動態膜溶解反応抵抗 R_{as} のほうが約10倍以上大きかった。これは、これらのアノード溶解が主に不動態膜の溶解または電極表面に生成した中間化合物の溶解 (Ni の場合) に律速されることを示唆する。Cr, SUS 304 と 13Cr の場合、 R_{at} と R_{as} もも電位に依存せず一定である。これはこれらの系が安定な不動態領域にあることを示す。Carpenter の場合、 R_{at} と R_{as} もも電位の増加に伴って大きくなる。これは、より貴な電位で生成する不動態膜はより安定で溶解速度が小さいことを意味する。SUS 304 などと異なるこの挙動は、Cr, Ni 以外の他の合金元素 (例えば Mo) によるものと考えられる。Cu の場合、 R_{at} は電位により大きく変化しないが、 R_{as} は電位の増加に伴って減少した。これは、すでに述べた

ように銅が1価で溶出するのではなく、2価で溶出することによって考えられる。Ni の場合、 R_{at} と R_{as} もも著しく小さく、電位の上昇に伴って指数的に減少した。これにより、Ni が活性溶解していることが分かる。Cr, SUS 304 と 13Cr の分極曲線間には顕著な差異が現われなかったが、インピーダンスの解析により、Cr の不動態膜の溶解抵抗が著しく大きいことが分かった。腐食電位で測定した Carpenter のインピーダンスを除いて、すべて (腐食電位と各アノード分極電位) の場合において、不動態被膜の溶解抵抗 R_{as} は Cr の含有量に依存し、 $\text{Cr} > \text{Carpenter} > \text{SUS 304} > 13\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni}$ の順であった。

CO_2 を吸収した DGA 水溶液中で炭素鋼も著しい腐食を受けている¹⁶⁾。炭素鋼のアノード溶解抵抗は Ni よりも小さく、腐食電流密度が $1 \times 10^3 \mu \text{A cm}^{-2}$ 以上であった。しかし、 CO_2 を吸収した MDEA 水溶液中で炭素鋼は十分な耐食性を示している¹⁶⁾。 CO_2 は MDEA 水溶液には HCO_3^- として吸収される。これに対し、高濃度 DGA 水溶液には主として DGA カーバメイトとして吸収される⁹⁾。このことから、DGA 水溶液中の合金材料の腐食に対して、 CO_2 の吸収により生成した DGA カーバメイトが重要な役割を果たしていると考えられる。不動態膜/溶液界面では、金属イオンが不動態膜から溶液に溶解する反応が進行する。定常状態の場合、この溶解速度は金属の腐食速度と等しい。アミン系では、溶液中に溶出した金属イオンが水和した状態、または錯体として存在するものと考えられる。すなわち、溶液中の配位化合物 (配位子) が生成した金属錯体の安定性、さらに不動態膜の溶解反応に大きく影響する。DGA カーバメイトはキレート作用をもち、配位作用が強いと考えられる。キレート作用があるトリメチレンジアミンなどにより、安定度定数が非常に大きい Cu (II) 錯体が生成することはよく知られている¹⁷⁾。中柳¹⁸⁾ の実験結果は、 CO_2 を吸収した高濃度 DGA 溶液中に Fe イオンと Ni イオンの錯体が生成したが、Cr イオンの錯体は生成しなかったことを示唆した。

上述の分極挙動とインピーダンスの特性から、次のことが推察できる。 CO_2 を吸収した高濃度 DGA 水溶液中では、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} と Ni^{2+} の可溶性の錯体が生成するため、Fe と Ni が活性的に溶解する。Cu の場合、電位が貴に移動するに伴って Cu (I) から Cu (II) への反応が加速され、Cu のアノード溶解速度が大きくなる。一方、Cr の場合は錯体が生成しにくく、不動態膜の溶解抵抗が非常に大きい。すなわち、Fe/Ni 基合金の不動態特性と耐食性は主に Cr に依存するものと考えられる。

4. 結 言

上述の実装置実験、分極曲線およびインピーダンスの特徴から次の結論が得られた。

- (1) Ni-Cu 合金はアミン吸収溶液を使用した CO₂ 除去装置の環境に適さない。
- (2) Fe/Ni 基合金では Cr 量が 21% ないし 22% 以上の材料が実装置の環境で優れた耐食性を有する。
- (3) 各種合金の腐食速度は不動態膜の溶解過程に依存するため、金属イオンが配位子と錯体を生成する傾向、およびこれらの錯体の安定性に関係する。
- (4) CO₂ を吸収した DGA 水溶液中の環境では、Fe/Ni 基合金の不動態特性と耐食性は主に Cr に依存する。
- (5) CO₂ を吸収した高濃度 DGA 水溶液中では、Cu²⁺、Fe²⁺ と Ni²⁺ の可溶性錯体が生成するため、Cu のアノード溶解速度が加速され、Fe と Ni が活性的に溶解する。すなわち、Cu、Ni の添加により合金の耐食性を向上させることは難しいと考えられる。

実験室において電気化学的測定により得られた結果は、実装置試験結果の傾向と合致する。すなわち、DGA カーバメイトのキレート作用により炭素鋼のアノード溶解が加速されるように、DGA カーバメイトが合金元素イオンと可溶性錯体を生成することにより不動態膜の溶解を増大させ、合金の耐食性を低下させるものと考えられる。しかし、腐食速度の絶対値から見ると、実装置の腐食試験結果は実験室で測定した結果よりはるかに大きい。実験室では 13Cr と SUS304 とも不動態特性を示しているが、実装置の腐食試験では SUS304L、SUS316L さえ激しい腐食を受けている。これは、実装置では DGA カーバメイトだけではなく、ほかの腐食加速因子が存在するためと考えられる。これは今後の研究課題として検討する。

謝 辞

実装置試験において多大なご協力を頂いた新日本製鐵株式会社第二技術研究所の小川洋之博士（現在金沢工業大学教授）と宮坂明博博士（現在新日本製鐵株式会社名古屋技術研究部）に感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) Kohl, A. L. and Riesenfel, F. C., 1985: *Gas Purification, 4th Ed.*, 29-109, Gulf Publishing Co., Houston, Texas.
- 2) DuPart, M. S., Bacon, T. R. and Edwards, D. J., 1993: Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants, Part1. *Hydrocarbon Processing*, April, 75-80.
- 3) DuPart, M. S., Bacon, T. R. and Edwards, D. J., 1993: Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants, Part2. *Hydrocarbon Processing*, May, 89-94.
- 4) Polasek, J. and Bullin, J., 1985: *Acid and Sour Gas Treating Processes*, Ed. By Stephen A. Newman, 190-211, Gulf Publishing Co., Houston, Texas.
- 5) 阿辺豊太郎, 1989: 吸収・深冷分離・膜分離. 化学装置, 8, 46-53.
- 6) 東レリサーチセンター調査研究事業部, 1993: 炭酸ガス対策の新展開, 36-42, 株式会社東レリサーチセンター, 東京.
- 7) Kohl, A. L. and Riesenfel, F. C., 1985: *Gas Purification, 4th Ed.*, 110-125, Gulf Publishing Co., Houston, Texas.
- 8) 中柳みちえ, 1996: CO₂ を吸収したアルカノールアミン水溶液中における炭素鋼の腐食と FeCO₃ 皮膜の形成. 石油学会誌, 39, 322-329.
- 9) Tomoe, Y., Shimizu, M. and Kaneta, H., 1996: Active dissolution and natural passivation of carbon steel in carbon dioxide-loaded alkanolamine solutions. *Corrosion '96, Paper No 395* (NACE Houston, Texas).
- 10) Guo, X.-P. and Tomoe, Y., 1998: Electrochemical behavior of carbon steel in carbon dioxide-saturated diglycolamine solutions. *Corrosion*, 54, 931-939.
- 11) Guo, X.-P. and Tomoe, Y., 1999: The effect of corrosion product layers on the anodic and cathodic reactions of carbon steel in CO₂-saturated MDEA solution at 100°C. *Corros. Sci.*, 41, 1391-1402.
- 12) 巴 保義・郭 興蓬, 1998: CO₂ を吸収した水溶液中のカソード還元反応. 第45回材料と環境討論会講演集, 355-358, 腐食防食協会.
- 13) 巴 保義・手塚真知子・小林賢三, 1994: 高濃度ジグリコールアミン水溶液を用いた炭酸ガス除去装置の異常腐食事例. 材料と環境, 43, 336-339.
- 14) 西方 篤・板垣昌幸・水流 徹・春山志郎・藤井栄一郎, 1990: 炭酸塩および塩化物溶液中における銅のアノード溶解. 防食技術, 39, 10-21.
- 15) Guo, X.-P., Imaizumi, H. and Katoh, K., 1995: The behaviour of passive films on carbon steel in sulfuric acid solutions. *J. Electroanal. Chem.*, 383, 99-104.
- 16) 巴 保義・郭 興蓬・清水 誠, 1997: CO₂ を吸収した DGA と MDEA 水溶液中における炭素鋼の腐食挙動の相違. 材料と環境 '97 講演集, 287-290, 腐食防食協会.
- 17) 今井 弘, 1993: 金属錯体の化学. 培風館, 75.
- 18) 中柳みちえ, 1998: CO₂ を吸収したジグリコールアミン中における炭素鋼およびステンレス鋼の腐食と錯体の形成. 石油学会誌, 41, 107-116.