CCS における鋼材腐食について

巴 保義*

* 国際石油開発帝石株式会社

Corrosion of Steels in CCS Processes

Yasuyoshi Tomoe*

* INPEX Corporation

The main cause of the global warming is considered to be the increase in CO₂ emission due to the developed economic activity of mankind. Nowadays, strict reduction of CO₂ emission to the atmosphere is required to keep the rise in temperature less than 2.0°C after the industrial revolution. One potential technology is CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) consisting of four processes, ①Separation and recovery of CO₂ from raw gases, ②Transportation of dense phase CO₂ to an injection site, ③Injection of super critical CO₂ into deep subsurface reservoirs, and ④Confirmation of the safe storage of the injected CO₂. However, CO₂ is an acid gas and it becomes highly corrosive when it exists with liquid water, contaminants, and the variation of temperature and pressure. The corrosive conditions of the four processes are technically reviewed in relation to the corrosion behavior of steels.

Key words : global warming, CO₂, four processes of CCS, corrosion of steels

1. 地球温暖化と CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage)

発電などで使用される化石燃料に由来する温室効果ガスである二酸化炭素(CO₂)が大気へ排出され、その大気中濃度の継続的増加が地球温暖化の主要原因として問題視されている。そのCO₂を大気中に排出せず、分離・回収して地下に貯留する CCS が温暖化に対する現実的対策の一つと考えられている。これを受け、日本を含む世界各地で CCS プロセスの実証プロジェクト、及び実用プロジェクトが開始されている。

気候変動枠組条約第 21 回締約国会議(COP21)が 2015 年末にフランスで開催され、2020 年以降の地球温暖化対策の枠組みをまとめた「パリ協定」を採択して終了した¹⁾。

この枠組みは、産業革命以後の気温上昇を 2.0°C 未満に抑えるとともに、1.5°C 未満に収まるよう努力することを目的としている。これまでの国際的なコンセンサスである 2.0°C 目標から一歩踏み込んだ 1.5°C 目標にも言及することで、各国の積極的な取り組みを喚起している。また、上記目標の達成に向け、出来るだけ早期に世界の CO₂ 排出量の増加を止め、今世紀後半には実質的にゼロとすることを目指す。その実現のために CCS 技術の活用が想定されている。

2. CCS における鋼材腐食について

CCS では高圧の CO₂ を扱うプロセスが多く、水分が共存すると鋼材に対して腐食環境となる。一般的には、次の四つのプロセスから成る。

- 1) 燃焼排ガス、天然ガス、合成ガスなどからの CO₂ 分離・回収
- 2) 高圧 CO₂ の輸送
- 3) 高圧 CO₂ の深部塩水層や枯渇油・ガス層への圧入
- 4) 圧入された CO₂ の貯留 (圧入された CO₂ の安全貯留の確認、枯渇油・ガス層の場合には廃坑井の炭素鋼ケーシングパイプとの接触)

1) では、酸性ガスである CO₂ を有機アルカリ性水溶液であるアルカノールアミン類の水溶液に吸収させ、加熱により放出させるプロセスが有力な方法の一つである。しかし、加熱により CO₂ が溶液から放出される部分で厳しい腐食環境となる。

なお、このプロセスはコストがかさむことから、CCS プロセス全体のコスト削減の主要検討対象となっている。

2) では、輸送管内の圧力変動により水が析出し、その中に原料ガス及び処理プロセスにより夾雑する不純物が溶解することにより、腐食環境が形成される。

3) では、圧入層の深度が深く高温の場合には、圧入停止時に CO₂ が溶解した塩分濃度の高い地層水が坑底部を濡らすことにより、鋼材にとっては厳しい腐食環境となる。

4) では、圧入層が枯渇した油・ガス層の場合には、圧入された CO₂ が地層内を拡散し、廃坑井の炭素鋼ケーシングパイプと接触することとなる。3) の場合と同様に高温・高塩分濃度の場合には厳しい腐食環境が形成される。

3. CCS における鋼材腐食解説特集について

CCS における鋼材腐食分科会は 2011 年から活動を始め、研究報告、関連技術報告、及びそれらに関する意見交換が行われている。それらの活動の中間的報告として、2014 年の第 62 回材料と環境討論会(米子市)において、課題セッションを開催させていただいた。本解説特集の

* 〒157-0061 東京都世田谷区北烏山 9-23-30(9-23-30, Kitakarasuyama, Setagaya-Ku, Tokyo, 157-0061 Japan)

多くはその時の報告をベースとしたものである。

2. の1), 3), 4)に関しては分科会委員からの研究報告を, 2)に関しては関連技術報告を以下に記す。また, 現在進行中の苫小牧地点における CCS 実証プロジェクトの概要についてもアップデートして解説していただく。

4. 高圧 CO₂ の輸送過程における鋼材腐食

高圧 CO₂ の輸送では温度・圧力変化により水分が液化し, その中に種々の不純物が溶解, 濃化することにより腐食性が高まる。主な不純物は, SO_x, NO_x, O₂, CO, H₂S, H₂O などである。しかし, それらの許容濃度に関するコンセンサスは得られていないのが現状である。これらに関し多くの論文が提出されているが, それらは各不純物を単独に扱っており, 相乗作用については不明である。

National Energy Technology Laboratory (NETL) は 43 の論文をレビューすることにより不純物の許容濃度を示しているが, 排ガス, エネルギー変換プロセス, あるいは CO₂ 回収プロセスの相違により, それらの値は大きく異なっている²⁾。

腐食性の評価法に関しても各研究機関が工夫した方法で実施されている。例えば, 細い振とう／回転型オートクレーブの底に装着した(水の凝縮を想定)円形のホイルを試験片とし, 10 MPa とした初期 CO₂ 圧を減じ, 不純物としての水, SO₂, NO₂ の影響を調べている³⁾。その結果室温において 0.9 mm/y という高い腐食速度が得られている。

微量の SO₂, NO₂, O₂, 及び H₂O 存在環境に対する試験では, 硫酸や硝酸, さらに元素硫黄の生成により, ハステロイ製のオートクレーブ内の水分が特殊な色を呈し

ていたとのことで, その腐食性の高さが推測される³⁾。

なお, 輸送される高濃度 CO₂ の状態を「dense phase」と表現されることがあるが, CO₂ が超臨界か液体の状態であることを意味する。この状態の CO₂ の比重は液体の水に近く, 粘性はガス状の CO₂ にほぼ等しいため, 輸送に適している。

また, CO₂ 分離・回収プロセスで使用されるアミン溶液の混入の影響についても調べられており, MEA(モノエタノールアミン)濃度の増加により炭素鋼の腐食への影響が, 抑制から促進, さらに抑制へと変化するという興味ある知見が得られている⁴⁾。しかし, これまでに得られている実験室のデータが実際の高圧 CO₂ 輸送過程の腐食とどのように対応するかは不明である。

今後のアプローチとして repeatability(同一機関内の再現性)と reproducibility(異なる機関の間の再現性)の優れた評価法を確立し, 超臨界 CO₂ の条件において, O₂, N₂, SO₂, NO_x, H₂S, エチレングリコール, アミン類, 及びアンモニアなどの不純物の影響の評価が不可欠との提言がなされている。

参 考 文 献

- 1) United Nations Framework Convention on Climate Change "Adoption of the Paris Agreement" (2015).
- 2) A. Dugstad, M. Halseid and B. Morland, Proc. EUROCORR 2014, Pisa, EFC, Paper No.O-7744 (2014).
- 3) A. Dugstad, M. Halseid, B. Morland and A. O. Sivertsen, Proc. CORROSION/2013, Houston, NACE, Paper No.2785 (2013).
- 4) A. Dugstad, M. Halseid and B. Morland, Proc. EUROCORR 2014, Pisa, EFC, Paper No.O-7743 (2014).
- 5) S. Papavinasam et al., Proc. CORROSION/2012, Houston, NACE, Paper No.C2012 (2012).

(2016年1月21日受理)

要 旨

人類の経済活動の活発化により大気中に放出される CO₂ 量の増大が, 産業革命以降の地球温暖化の原因と考えられている。2015 年末に開催された COP21 では, 従来の国際的コンセンサスである気温上昇を 2.0℃未満に抑えるとともに, 1.5℃未満に収まるよう努力することを加え, 各国の積極的な取組を喚起している。そして, その実現のために CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)技術の活用が想定されている。CCS は①原料ガスからの CO₂ 分離・回収, ②高圧 CO₂ の輸送, ③超臨界 CO₂ の深部貯留層への圧入, ④圧入された CO₂ の安全貯留の確認の 4 プロセスから成る。しかし, CO₂ は酸性ガスであり, 水の存在と CO₂ の不純物, 温度・圧力などの変化により, 装置材料に予期せぬ腐食損傷がもたらされる危険が存在する。本報では, CCS の 4 プロセスと鋼材の腐食問題について概説する。

キーワード 地球温暖化, CO₂, CCS の 4 プロセス, 鋼材腐食