[技術報告]

原油天然ガス坑井内および地上施設内スラッジの分析

中山 克義*, 金田 英彦, 岡田 静子

帝国石油(株), 157-0061 東京都世田谷区北烏山 9-23-30

(平成 10 年 6 月 26 日受理)

原油天然ガス採取施設では、腐食による流体の漏えい、管路の閉そく、各装置の機能低下など様々な障害が発生する。これらは、エネルギーを安定供給するためにも、早急に原因を究明し、さらには未然に防止しなければならない。

各種施設系内から採取したスラッジの組成は、障害の原因究明を行う貴重な手掛かりとなる。しかし、スラッジは複雑な混合物であるため、正確かつ迅速に把握することが難しく、標準化された分析手法が求められてきた。今回我々は、これまでの分析事例を基にして、系統立てた対応を可能にする分析フローを作成した。本報告では、このフローと実際の障害への三つの適用事例について述べた。

第一の事例では、坑井内スラッジを分析して系内流体の漏えいの事実を発見した。第二の事例では、コンプレッサー付着スラッジを分析し、その発生がエンジンオイルに起因していることを見出した。第三の事例では、原油タンク前のストレーナー付着物を分析し、それがパラフィンの析出ではなく、添加されたケミカル類に起因していて、化学的処理ではなく機械的または熱的処理が必要なが分かった。

分析フローシートを基に、スラッジの組成分析の標準化を図ることにより、障害への適切な対応を可能にした。さらに、分析データを蓄積することにより、各施設における障害の予測や腐食のモニタリングなどの保守管理に役立つことが期待できる。

1. 緒 言

石油鉱業において各坑井から生産された産出流体は、原油、ガス、水に分離された後、原油は精製して石油製品として、ガスは脱炭酸ガス、脱湿など各処理をへて都市ガス燃料として消費者に供給されている。Fig. 1 に原油天然ガス採取生産施設概略図を示す。このような施設内では、運転管理上の異常、生産効率の低下、何らかの障害が発生した場合、系内の一部を解放点検して、障害発生箇所における採取物（以下、スラッジと呼ぶ）を採取して原因を解明し、対処することがある。また、施設の保守管理および障害の未然防止のため、定期的な解放点検工事実施時には、系内各箇所にてたい積するスラッジを採取して、各種機器分析により系内の腐食状況などを把握するための基礎データとしている。

これまで石油関連スラッジの分析に関する報告には、原油貯

蔵タンク中スラッジの有機特性や生成機構を考察したもの¹⁾⁴⁾とエネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いて原油中スラッジの無機元素を分析⁵⁾した報告がある。前者は原油貯蔵タンク内スラッジに、後者は原油中スラッジの無機元素に焦点を絞った内容である。一方、筆者らが取り扱う掘削・生産施設内で採取したスラッジは、地層成分、スケール、掘削泥水材料、各種ケミカル類、生産流体（原油、天然ガス、産出地層水など）のほか、関連する可能性がある物質が幅広く、報告例は見当たらない。

障害発生時に依頼される実試料の分析は、定常業務と異なり、思考錯誤の中で分析法を選択することが必要となる。この場合、過去の事例や経験が有用な知見となっていたが、有効に利用できていなかった。そこで我々は、過去の知見を基に各種分析法の組み合わせをデザインして標準的な分析フローシートを作成した。これを用いて対応することにより、各種障害に対し適切な情報を迅速に提供することが期待できる。本報告では、この分析フローシートを施設内の各種障害に適用した事例およびその有効性について述べる。

2. スラッジの分析フローシートの確立

2.1. スラッジの定義

原油タンクやタンカー船槽内にたい積および沈殿したものをスラッジといい⁶⁾、地層水中の溶解成分が圧力や温度、pH の変化によって析出し、ベッセルや配管内への付着したものをスケール⁷⁾という。しかし、掘削・生産施設内からの採取物は関連する可能性がある物質が極めて幅広いことから、本報告では採取物全体をスラッジという用語に統一して用いた。

Fig. 1 Flow of Natural Gas and Oil Production Procedure

* 連絡先

TG-DTA: Thermogravimetric-Differential Thermal Analysis, IR: Infrared, NMR: Nuclear Magnetic Resonance, GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry, AAS: Atomic Absorption Spectrometry, ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

Fig. 2 Analytical Design of Sludge

2.2. 分析フローシートの作成と利用法

掘削・生産施設内から発生するスラッジは、前述した通り、複雑な未知物質である。的確な組成情報を得るため、各施設で使用する化学薬品類の基礎物性や化学的性質を考慮におき、過去の各種障害で経験したスラッジの分析事例を整理して、標準的な分析フローシートを作成し、それを Fig. 2 に示した。

図中 (1)～(6) に対応する利用法を以下に述べる。

- (1) スラッジの主要成分が無機物質か有機物質かを判別する

現場より持ち込まれるスラッジの形態は、固体、液体および気体を吸収している場合などがあり、その含有成分は有機・無機の両成分を含む未知物質である。まず、この分析対象の主成分が無機物質なのか有機物質なのかを判断する手段として、熱重量分析 (TG-DTA) を利用する。TG から、約 600℃ 前後までの燃焼・分解等による重量減を有機成分含有量とし、残さを無機成分含有量とした。また、DTA は定性的な判断に利用する。

- (2) 溶媒抽出により抽出分と残さ分に分離

試料中の有機成分を検討するために、溶媒抽出を行う。抽出溶媒は、次に行う分析法や試料の極性等を基にして選択する。

- (3) 抽出分の有機定性分析

試料中の有機成分には、油田用ケミカル類や潤滑油などの関与が考えられ、その由来や推測物質との同定を行う。目的成分により IR, NMR, GC, GC-MS 等の分析法を適宜選択し、含有成分を検討する。

- (4) 残さ分の無機定性分析

無機成分は、腐食生成物、地層成分、スケールなどに由来する物質が多く、元素組成が貴重な情報となる。無機元素の組成分析には、微量の試料でも非破壊で原子番号 Na 以上の含有元素を確認できるエネルギー分散型蛍光 X 線分析を用いる。その濃度はファンダメンタルパラメーター (FP) 法⁹⁾ から算出したもので、半定量が可能である。無機化合物の定性には X 線回折分析を用いることで、結晶性化合物である腐食生成物および地層成分などの同定が可能である。

- (5) 残さ分の酸溶解物の定量分析

系内の同一箇所において腐食生成物の組成が変化するなど、

無機元素組成の経時変化の測定が必要になる場合は、酸溶解後、原子吸光分析や ICP 発光分析を用いて定量的評価を行う。

- (6) 腐食環境の有無の確認

嫌気性環境下で生息する硫酸塩還元菌 (Sulfate Reduced Bacteria 以下, SRB と略す) が存在する可能性がある坑井内の試料の場合は, SRB の簡易試験を行う。SRB は硫酸塩を糧として増殖し, 硫化水素を生じるため, 腐食トラブルの原因となる場合が多い。SRB の簡易試験は試料に酸を加え発生した硫化水素を酢酸鉛試験紙を使用して確認する。さらに, 腐食の進行が激しく SRB の繁殖度の検討が必要な場合には, SRB ボトルテスト⁹⁾を行う。

3. 実試料への適用

3.1. 分析装置

TG-DTA には理学電機製 TAS100, IR 分析には日本分光製 IR-810, NMR 分析には日本電子製 GX-270, GC-MS 分析にはヒューレットパッカード製 5971A, X 線回折分析には理学電機製 RU-200, ICP 発光分析にはセイコーインスツルメンツ製 SPS4000 を用いた。

3.2. 分析方法

実試料のスラッジの分析には、障害の発生状況、採取場所、採取状況などを考慮して、Fig. 2 に示す分析フローシートを基にした分析デザインを行い、その事例ごとに以下に示した目的に合わせて対応した。

- (1) 未知で複雑な混合物質であるスラッジの中で、障害の原因物質の確認を行う。
- (2) 障害の発生箇所を考慮したスラッジの組成を予測して、予想物質の同定を行い、原因および対策に役立てる。
- (3) 施設の腐食状況など、系内の環境を把握する。

3.3. 実試料のスラッジ分析

今回取り上げたスラッジ障害の発生箇所は Fig. 1 の原油天然ガス採取生産施設概略図の中に①～③の番号位置で示した。以下に、スラッジの組成解析への適用例を記す。

3.3.1. 坑井内から採取したスラッジへの適用

- (1) スラッジの採取状況・障害内容

ガス田坑井のプロダクション・ロギング・ツール (PLT)^{*1)} 計測時に坑井内から採取したスラッジの分析例である。障害の内容は、坑井に PLT を降下時に一定深度で降ろせなくなり、引き上げて見ると大量の付着物があつた。このことから、坑井内での何らかのトラブルが予測され、付着したスラッジの組成解析による検討を行った。

- (2) 分析結果および考察

試料は、腐敗臭のある黒色塊状物質であつた。Fig. 3 に TG-DTA, Table 1 に蛍光 X 線分析, Fig. 4 に X 線回折分析の結果を示した。TG-DTA の結果から、700℃ 以上の残さが約 70% を占め、無機成分が主成分をなしている。残りの約 30% は、200～600℃ 間の TG の重量減と DTA の発熱ピークから、高沸点の有機成分が混合していると推定される。

蛍光 X 線分析では、坑井材質の腐食生成物 (Fe, Cr)、地層

*1) PLT: 坑井の産出流体採取深度付近に計測ツールを降ろして、径の大きさ、圧力や温度などを測定すること。

Fig. 3 TG-DTA Result of Gas Well Sludge

Table 1 X-Ray Fluorescence Results of Gas Well Sludge

Elemental composition ^{a)} [wt%]										
Fe : 52.8	Si : 10.1	Cr : 9.4	S : 9.2	Al : 6.5	P : 3.1	K : 2.2				
Hg : 1.5	Br : 1.2	Zn : 0.8	Ca : 0.5	Ba : 0.5	others : 2.2					

a) Values are obtained by energy dispersive X-ray fluorescence analysis except organic elements (C, H, N, and O).

成分 (Si, Al), 坑井内アニユラス^{*2)} 流体の主成分 (K, Br) と予測される元素を検出した。そのほか, 検出した S, P, Zn, Ca は, PLT またはパイプ等の設置時に使用する潤滑油の添加剤に起因していると予測した。X 線回折分析では, 腐食生成物に起因する Fe_3O_4 および FeCO_3 , 坑井掘削時の掘削泥水に加重剤として添加する BaSO_4 を検出した。また, 坑井内は嫌気性環境下であるので, SRB の存在を確認するための簡易試験を行った結果, SRB の繁殖はなかった。

以上のことから, PLT 計測作業に障害をもたらしたスラッジの組成は坑井材質の腐食生成物と地層成分にパイプ接続時の潤滑油等が関与している混合物で, 地下深くにたい積したものと考えた。また, ガス中に含まれる炭酸ガスとの腐食生成物である FeCO_3 , 耐食剤としてパイプの材質に利用している 22Cr 合金の腐食に由来すると予測される Cr 元素が, スラッジに含まれていることが分かった。さらに, アニユラス^{*2)} 領域に添加した KBr の検出から, 隣接した系の間で流体の漏えいが予想される。腐食等によりパイプの導通が生じた場合は大きな圧力変動を伴うので, 系を遮断するバッカーが完全に機能していないと考えられる。これは, 通常では予知できない重要な情報であった。この結果を基に現場では, 漏えいの考えられる系の内圧の変動に対し, 以前より増して注意を払うようになった。今後, 坑井内計測時にツールスへの付着物を定期的に分析することで, 坑内状況の把握ができる。同様の手法を, 定期的に各地震観測井保守工事時の計測機器への付着物分析に適用し, 坑井内保守管理に利用している。

3.3.2. コンプレッサー内に付着したスラッジへの適用

(1) スラッジの採取状況・障害内容

本事例は, 作動不良が生じたコンプレッサーの吸吐弁ピスト

^{*2)} アニユラス: 地層と坑井内を隔てるケーシングパイプと産出流体採取用のチュービングパイプとの間を採取位置近傍のバッカーで遮断した領域のこと。

Fig. 4 X-Ray Diffraction Pattern of Gas Well Sludge

Fig. 5 TG-DTA Result of Compressor Sludge

Table 2 X-Ray Fluorescence Results of Compressor Sludge

Elemental composition ^{a)} [wt %]						
Fe	: 59.2	S	: 15.8	Ca	: 15.2	Zn : 5.6 P : 3.4 others : 0.8

a) Values are obtained by energy dispersive X-ray fluorescence analysis except organic elements (C, H, N, and O).

ン部に付着したスラッジに対して, これがガスライン系内で発生したものか, コンプレッサーの不良によるものかを究明するために組成分析を実施した。

(2) 分析内容と結果

採取されたスラッジは黒色泥状物質であった。**Fig. 5** に示した TG-DTA より, 200~600°C の間に約 90 wt% の重量減があったことから, 主成分は高沸点の有機化合物と判断した。無機物質についての蛍光 X 線分析結果を **Table 2** に示した。その結果, Fe, Zn, Ca, S, P を検出した。このうち Zn, Ca, S, P はコンプレッサー用オイルに含まれる添加剤と推測した。

次に, 主成分と推定した高沸点有機化合物について, 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析 (熱分解 GC-MS) で比較検討した。両試料のトータルイオンクロマトグラフ (TIC) および質量スペクトルを **Fig. 6** に示す。両試料の TIC は溶出 GC ピークが近似している。また, GC ピーク①~⑤の質量スペクトルも極めて近似し, 主なスペクトルパターンは一致していた。

GC ピーク①は, m/z 368 が分子イオン (M^+) と推定され, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}$ ($MW368$) の多環式炭化水素化合物でアルキル基 (m/z 57, 71, 85...) およびベンゼン二置換体 (m/z 105, 119) のフラグメントピークが顕著である。また, M^+ イオンが大きく出現していることも多環式化合物であることを推定させる。

GC ピーク②は, M^+ イオン m/z 424 および $(M-\text{CH}_3)^+$ のイオ

Fig. 6 GC-MS Results of Compressor Sludge and Engine Oil

ンの m/z 409, $(M-C_4H_9)^+$ のイオンの m/z 367 のフラグメントイオンが確認された。①のピークと同様の多環式化合物 ($C_{31}H_{52}$) と推定した。

GC ピーク③～⑤については、分子イオンが大きく出現しないため分子量の推定はできなかったが、③、④は多環式化合物、⑤は分子イオンがほとんど出現しない高級脂肪族炭化水素化合物とも考えられる。

以上の結果から、エンジンオイルの漏れがスラッジの基となり、さらには作動不良を引き起こしたものと推測した。現場では、この結果を基にしてフランジ等漏れの生じる箇所の点検を実施するよう対処した。本分析事例は、フローシートを基にして分析をデザインすることで、より確実性の高い情報が得られた。

3.3.3. 原油タンクストレーナー付着物への適用

(1) 閉そく障害物の採取状況

本事例は、原油タンク前ストレーナーで原油中のパラフィン・アスファルテン分^{*3)}の析出によると思われる閉そくがあ

^{*3)} パラフィン・アスファルテン分: 石油鉱業の分野では、寒冷時等に原油から析出するワックス状固形分をパラフィン・アスファルテン分と言う。これに起因する管路の閉そく防止のため、インヒビターを加えたり、ストレーナーにより微量固形物の除去を行う。この障害の対処法には、溶剤、熱、機械的処理がある。

Fig. 7 TG-DTA Result of Crude Oil Sludge

り、原因および対処方法を検討するため、スラッジの組成分析を実施した。

(2) 分析内容と結果

Fig. 7 に示す TG-DTA は、TG から約 500°C までに約 80 wt% の重量減があり、DTA から 300°C と 450°C に発熱ピークを示した。さらに、抽出物質について IR, NMR (Figs. 8, 9 に示した) を実施して、カルボニル基とエーテル結合の存在を確認した。これらの官能基は原油の添加剤である界面活性剤に起因していると考えられる。添加する界面活性剤には一般にイ

Fig. 8 IR Spectrum of Crude Oil Sludge

オン性・非イオン性のものが使用され、後者はエステル基やエチレンオキシド基を含んでいる。

溶媒抽出後の残さに対してX線回折分析を行った結果、地層成分である SiO_2 、腐食生成物である Fe_2O_3 、地層水から析出した NaCl を検出した。分析結果から、スラッジは無機の固形分を核として、添加剤等を含む有機成分が付着してストレーナーを閉そくしたものと推定した。

溶剤除去法の検討として、各種溶剤（ジメチルエーテル＋メタノール、石油エーテル、四塩化炭素、二硫化炭素）への溶解性についても調べた結果、約80 wt%が全ての溶剤に溶けにくい極性の強い性質を持ち、加熱または機械的な除去が必要であることが分かった。

本事例中のスラッジは、原油処理用添加剤および地層成分を含む原油採取時の典型的なパラフィン障害の一例であった。このような有機系スラッジについても、フローシートを適用させることで適切な情報のフィードバックが可能となった。

4. 結 言

これまで、石油鉱業におけるスラッジは、その組成が複雑な未知物質であることから、系統立った分析ができなかった。フローシートを使用する以前は、試料ごとに各種分析法を考慮していたので、データを得るまでに時間と労力を必要とした。また、現場での障害の対処には早急に解決が求められるので、情報の提供が間に合わない場合が多かった。今回我々が作成したフローシートは、過去の知見を考慮し分析法を標準化することから組成情報を入手するための時間を短縮させ、労力を軽減させた。さらに、早急に現場にフィードバックすることで、得られた情報を各所の諸問題に対し有効に利用できるようになった。

このフローシートは各施設のトラブル時だけでなく、施設内

Fig. 9 NMR Spectrum of Crude Oil Sludge

各所から定期的に採取したスラッジにも適応でき、その組成情報は腐食防食のモニタリング、各施設内の保守管理に役立っている。今後、このフローシートを基にして、スラッジの組成データを蓄積していけば、各施設に潜在する障害が予測可能となると考えている。

謝 辞

なお本報告は、主に帝国石油(株)技術研究所にて取り組んできた各種スラッジ分析の迅速・簡易化の研究成果の一部をまとめたものである。ご協力および有益なご助言をいただいた方々に感謝いたします。

References

- 1) Sugiyama, K., Murakami, T., Ichikawa, M., Shinbori, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **36**, (4), 299 (1993).
- 2) Thomson, J. S., Grigsby, R. D., Doughty, D. A., Woodward, P. W., Giles, H. N., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **34**, (2), 275 (1989).
- 3) Mochida, I., Sakanishi, K., Fujitsu, H., *Nenryo Kyokaishi*, **65**, (10), 854 (1986).
- 4) Fujitsu, H., Sakanishi, K., Mochida, I., *Sekiyu Gakkaishi*, **29**, (6), 482 (1986).
- 5) Matsuzaki, A., Saitoh, I., Masuko, A., Hamakawa, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **28**, (3), 234 (1985).
- 6) Japan National Oil Corporation, "Dictionary for Petroleum Industry," (1986), p. 249.
石油公団編, "石油用語辞典一増補改訂版一," (1986), p. 249.
- 7) Japanese Association for Petroleum Technology, "Handbook for Petroleum Mining," (1983), p. 567.
石油技術協会編, "石油鉱業便覧," (1983), p. 567.
- 8) Ohno, K., Kawase, A., Nakamura, T., "X-Ray Analysis," *Kyouritsu Shuppan*, Tokyo (1987), p. 188.
大野勝美, 川瀬 晃, 中村利廣, "X線分析法," 共立出版, 東京 (1987), p. 188.
- 9) Arai, T., *J. Jpn. Assoc. Petrol. Tech.*, **53**, (6), 525 (1988).

Summary

Analyses of Sludges in Oil and Gas Wells and in Production Facilities

Katsuyoshi NAKAYAMA, Hidehiko KANETA, and Shizuko OKADA

Technical Research Center, Teikoku Oil Co., Ltd., 9-23-30 Kitakarasuyama, Setagaya-ku, Tokyo 157-0061

With oil and gas production facilities, such obstacles as leakage of fluids due to corrosion, plugging of pipelines and lowering performance of equipment that result unexpectedly, although but occasionally. To maintain the supply of energy sources stably, these obstacles should be eliminated as soon as possible when they occur; however, it would be best if their basic causes are located and eliminated altogether.

The composition of the sludge samples taken from some areas near the trouble point gives us much pertinent information to help solve the above mentioned problems. However it is difficult to accurately and rapidly analyze the sludges since most of them are of complicated chemical composition. Based on our extensive experiences on sludge analysis, a simple and standarized analytical design for oilfield sludges has been established to solve their operational obstacles. In this paper, we describe the established analytical design and some applications of this design to three operational examples are given as follows:

In the first example, the sludge analysis revealed a leakage of annulus fluid into the tubing string. In the second example, the sludge accumulated in the compressor was found originating from the compressor oil. In the last example, the sludge precipitated in the strainer, just upstream of a crude oil tank, was found not to be a paraffin deposit but a compound that came from the chemicals added to reduce the production problems. This deposit was found to be removed mechanically and thermally but not chemically.

Based on the standarization of oilfield sludge analysis, we can respond quickly to supply analytical data on the oilfield sludges and offer recommendations at times to reduce the operational problems. Furthermore, the accumulation of these analytical data will enable us to predict the occurrences of potential operational problems and obstacles, including corrosion, and will enable us to perform safer and economical, stable, continuous productive operations.

Keywords

Oilfield sludge, Analytical design, Production, Surface facilities, Gas well