

CO₂ 地下圧入 (CCS/CCUS) 用鋼管への JFE-UHP[®]-15CR-125 および JFE-UHP[®]-17CR-110 の適用

Application of JFE-UHPTM-15CR-125 and JFE-UHPTM-17CR-110 to CO₂ Injection (CCS/CCUS) Tubing for Geological Storage

高井 宏之 TAKAI Hiroyuki JFE スチール 知多製造所 商品技術部 第 1 商品技術室 主任部員 (副課長)
加茂 祐一 KAMO Yuichi JFE スチール スチール研究所 鋼管・鋳物研究部 主任研究員 (副課長)・博士 (工学)

要旨

地球温暖化抑止のためカーボンニュートラルへの関心が世界中で高まっており、多くの国が CO₂ 排出量の実質ゼロを目標に掲げている。そのための打ち手の一つとして、CO₂ を地下に圧入、固定化する地下貯留技術である Carbon dioxide Capture and Storage (CCS)、あるいは減衰した石油・ガス田に圧入して、残存している石油・天然ガスの 2 次回収も同時に行う Carbon dioxide Capture Usage and Storage (CCUS) が注目されている。CO₂ 地下圧入のためには、石油・天然ガスの生産井とほぼ同等の井戸の構築が必要で、CO₂ は井戸中心のチュービング用鋼管を通して地下圧入される。本稿では、CO₂ 地下圧入用のチュービング鋼管に求められる性能と、UHP[®]シリーズをはじめとした JFE 油井管の適用可能性について述べる。

Abstract:

Interest in carbon neutrality to suppress the global warming is growing around the world, with many countries targeting Net-Zero CO₂ emission scenario. Carbon dioxide Capture and Storage (CCS) which is CO₂ injection and storage technology into the geological layers, or Carbon dioxide Capture Usage and Storage (CCUS), which is an CO₂ injection into a dismissed oil and gas field and simultaneously performs secondary recovery of the remaining oil and natural gas, is attracting attention as one of the methods to achieve the carbon neutralities. For the underground injection of CO₂, it is necessary to construct a well equipment almost equivalent to an oil and natural gas production well, and CO₂ is injected underground through a tubing steel pipe at the center of the well. This paper describes the performance required for tubing pipes for CO₂ underground injection and the applicability of JFE's OCTG pipes including the UHPTM series, which are the JFE's proprietary steel materials.

1. はじめに

2015 年に開催された第 21 回気候変動枠組条約締約国会議 (COP: Conference of Parties) で参加 159 か国の間で気候変動抑制に関する多国間の国際的な協定 (通称パリ協定) が合意された。本協定には地球温暖化抑止のため、以下の 3 項目が目標として含まれている¹⁾。

- (1) 21 世紀後半までに CO₂ の排出量を正味ゼロ (=カーボンニュートラル) にすること
- (2) 産業革命前に比べ、世界全体の平均気温上昇を 2℃未満に抑えること
- (3) 2 に加え、平均気温上昇 1.5℃に抑える努力をすること

このパリ協定の締結を機に、世界中で脱炭素の機運が急速に高まっており、JFE スチールも環境経営ビジョン 2050²⁾

の中で、2050 年までにカーボンニュートラルを達成することを宣言している。カーボンニュートラル達成のためには、大気に排出される CO₂ そのものを減少させるか、あるいは他の物質に変換して再利用する Carbon dioxide Capture and Utilization (CCU) 等が必要であり、実用化に向けて多くの研究開発が行われている。これらの中でも CO₂ を地下に圧入、固定化する地下貯留技術である Carbon dioxide Capture and Storage (CCS)、および減衰した石油・ガス田に圧入して、残存している石油・天然ガスの 2 次回収も同時に行う Carbon dioxide Capture Usage and Storage (CCUS) が注目されている。すでに実際のプロジェクトも進みつつあるが、現段階では操業手法や使用される材料について規格化されておらず、各需要家が手探りで進めているのが実状である。本稿では、これら CCS/CCUS で要求される CO₂ 圧入用鋼管の現段階で判明している要求特性と、JFE 油井管の適用可能性について述べる。

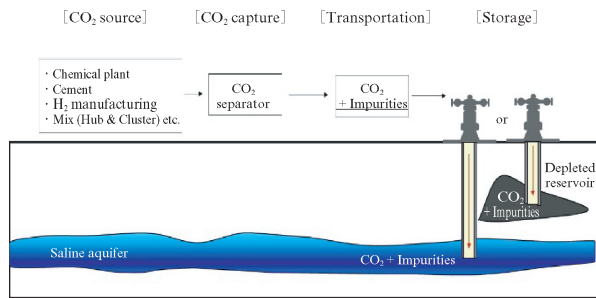


図 1 CCS の概要

Fig. 1 Schematic diagram of CCS

2. CCS/CCUS の概要

CCS の概念図を図 1 に示す。まず、CO₂ の排出源となる発電所、石油・天然ガス精製工場、水素製造設備、各種化学プラント等から、CO₂ および SO_x, NO_x, O₂, H₂, H₂S 等の各種成分を含んだガスが排出される。この排出ガスから、CO₂ のみを分離回収する分離回収設備（Capture）を通じて、高純度の CO₂ が取り出される。CO₂ 分離回収方式には分離膜等を用いて物理的に分離する膜分離法、物理吸着法、化学吸着方式、低温アミン溶液に CO₂ を吸着させた後、高温にして吸着された CO₂ を再分離するアミン吸収法等があり、現段階ではアミン吸収法がよく用いられる³⁾。分離後、高純度 CO₂ は、貯留サイトまで輸送用トラックもしくはラインパイプで輸送されるが、CO₂ 輸送船舶等を用いた方式も検討されている。輸送後、CO₂ は枯渇した石油・ガス井戸、もしくは深部塩水層と呼ばれる地層水層に圧入され、地層中の細かい間隙や地層水中にとどまり、時間をかけて鉱物化して定着する。

CO₂ 圧入井は、基本的に石油・天然ガス生産用の井戸に用いられるプレミアムジョイントを有したケーシング、チュービング鋼管を用いて設計され、圧入する CO₂ は地上もしくは海上からチュービング鋼管の中を通過して、圧入、貯留される。CCUS の場合は純粋な貯留ではなく、減衰した石油・ガス井戸へ CO₂ を圧入し、貯留層圧力の上昇により残存した石油・ガスの 2 次回収を目的とするものであり、CCS と比べて使用期間が短くなるが、基本的な井戸設計は CCS と同様である。

3. CO₂ 圧入用鋼管

3.1 CO₂ 圧入用鋼管に求められる耐食性

本節では CO₂ 圧入用鋼管に要求される特性について述べる。石油・ガス生産時に CO₂ が含まれている場合、高温、高圧の CO₂ が地層水に溶けた低 pH の水によって鋼を腐食する懸念があることから、通常、炭素鋼ではなく 13% Cr 以上の鋼管がチュービング鋼管として用いられる。一般的に地中の石油・天然ガス中に含まれる CO₂ は、濃度としては

表 1 CO₂ に含まれる不純物の鋼材への影響Table 1 Effect of impurities in CO₂ stream

Element	CO ₂	SO ₂	NO ₂	O ₂	H ₂	H ₂ S
Effect	General corrosion (Drives water pH lower)			Pitting	Hydrogen embrittlement	

低く、商業生産している井戸では高くても 30% 程度である。一方、CCS で圧入する CO₂ 流体は、1 章で述べたとおり、元の排気ガスから CO₂ のみを分離回収するため、95% 以上の純度であることがほとんどである。このことから、CO₂ 圧入用鋼管は、特に井戸底では高温高圧、高濃度の CO₂ に晒されることになるため、石油・天然ガス生産井戸よりも CO₂ 腐食の懸念が高まる。また CCS の場合、圧入する CO₂ には排出源由来の酸性物質（SO_x, NO_x 等）や、鋼の腐食を促進する不純物が含まれることがあるため、それらに直接触れるチュービング鋼管は、石油・天然ガス生産用で用いられるチュービング鋼管よりも高い耐食性が要求される。表 1 に、CO₂ 中に含まれる各不純物の鋼への影響を示す。

CO₂ は前述のとおり水に溶解して地層水を低 pH 化し、鋼の溶解、腐食を促進させる。SO_x, NO_x も CO₂ と同様に水に溶解し、水中で H⁺ イオンを放出するため低 pH 化が進み、鋼の腐食がより進みやすい。O₂ は同様に水に溶けて酸化剤として働き、鋼の孔食やすき間腐食を起こすリスクを増加させる。H₂ は高濃度であれば鋼中への水素侵入により鋼の水素脆化を起こし、H₂S は触媒として鋼中への水素侵入を促進させる。これらの不純物は H₂S を除いて通常の石油・ガス生産井戸では含まれない腐食性物質である。以上の観点から、CO₂ 圧入用鋼管はこのような腐食性物質が含まれる環境でも耐食性能が求められる。

3.2 CO₂ 圧入用鋼管の腐食試験と結果

図 2 に、CCS における CO₂ 圧入中及び圧入中断（Shut-in）中の様子を示す。

CO₂ 圧入中は脱水された CO₂ がチュービング鋼管の中を通り、高圧で地層中に圧入されているため、チュービング鋼管には基本的には水は触れておらず、腐食のリスクは極めて小さいと考えられる。一方で CCS では、圧入する CO₂ 排

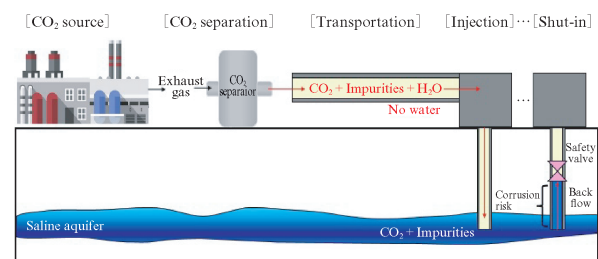
図 2 CO₂ 圧入管の腐食発生リスクFig. 2 Corrosion risk of CO₂ injection tubing

表 2 CCS 模擬腐食試験条件

Table 2 Corrosion test condition and results simulating

		Unit	Value, Result
Gas	CO ₂	vol. %	Balance
	SO ₂	ppm	20
	NO ₂	ppm	85
	O ₂	ppm	80
Liquid	Cl ⁻	ppm	30 300
	H ₂ O	ppm	Solution
Temperature		Deg.C	120
Pressure		MPa	40

出設備の操業状況や、定期メンテナンスおよび圧入レートの調整等の理由で圧入を一時中断することがある。その際、井戸内部に設置されたサブ・サーフェイス・セーフティ・バルブ（SSSV）を閉じるが、地層水が地層圧によって上昇し、SSSV より下のチュービング鋼管は高温高压の CO₂ 流体と水が同時に触れる可能性があるため、腐食リスクがある。このような状況での JFE 油井管の耐食性を評価するため、高温高压の腐食試験を行った。

本腐食試験は高温高压にしたオートクレーブの中に試験片を設置して行った。素材には JFE-UHP[®]-15CR-125⁴⁾ および JFE-UHP[®]-17CR-110^{4,5)} を用いた。試験条件を表 2 に示す。

本試験では、発電所の排ガスから CO₂ を分離回収し、地下に圧入するプロジェクトを模擬しているため、発電所の燃料燃焼過程で生じた SO₂, NO₂ や O₂ を含めて試験している。

圧入先の地層水の塩化物濃度はサイトにより異なるが、ここでは 30 300 ppm とした。オートクレーブを用いて再現した表 2 の条件は酸素を含むため、鋼管内面の定常部よりも鋼管のねじ部のすき間ですき間腐食が生じる可能性があることから、ASTM G48 に従ってすき間腐食試験を行った。また、併せて耐応力腐食割れ性の評価のため、NACE TM0316 (2016) に従って 4 点曲げ試験片を加工してオートクレーブ内部に静置し、同様に 720 時間後に各試験片を評価した。**写真 1** にすき間腐食試験片および 4 点曲げ試験片、**写真 2** に試験後に洗浄して腐食生成物を落とした試験片の写真を示す。

目視および 10 倍の光学顕微鏡で観察した結果、すき間腐食および 4 点曲げ試験片の割れは観察されなかった。**図 3** にすき間腐食試験片の重量減少量から計算した腐食速度 (mm/y) を示す。

本環境における平均腐食速度は、JFE-UHP-15CR-125 で 0.003 mm/y、また JFE-UHP-17CR-110 は 0.001 mm/y であった。実際の CCS 圧入井チュービング鋼管の腐食代がどれくらい許容できるかは現段階で明確な規格や指針がなく、想定される使用年数によって基準は変化するが、本条件の腐

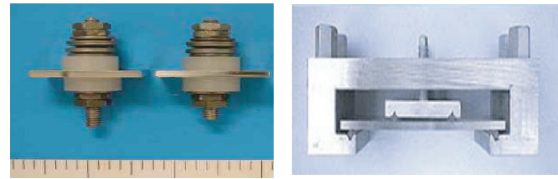


写真 1 すき間腐食試験片と 4 点曲げ試験片

Photo 1 Crevice corrosion and four-point bend specimen

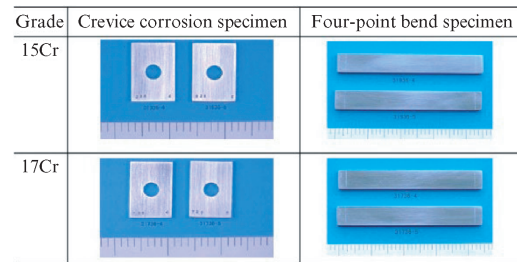


写真 2 試験後の試験片外観

Photo 2 Appearances of specimens after test

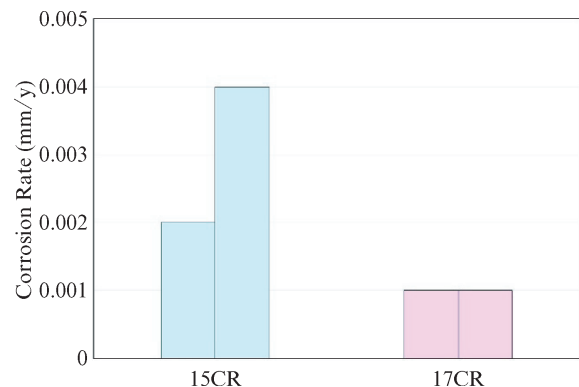


図 3 15CR, 17CR の腐食速度 (mm/y)

Fig. 3 Corrosion rate of 15CR and 17CR

食速度であれば長期の圧入にも十分耐えうると考えられる。

4. 鋼管低温化

CCS では高压の CO₂ を地中へ圧入するが、枯渇井戸への圧入初期のように、低压の箇所へ高压の CO₂ を圧入すると急激な圧力低下が起こる。CO₂ の圧力が低下すると、Joule-Thomson 効果⁶⁾ や断熱膨張などの影響により CO₂ の温度が低下するため、通常はこのような温度低下が継続しないよう圧入レートの調整等の対策がとられるが、お客様によっては CO₂ 圧入管に低温での健全性を求められることがある。CCS における CO₂ の最低到達温度は、1 気圧における昇華温度である -78.5℃とされているが⁷⁾、鋼管自体に熱容量があるため CO₂ の温度ほどには鋼管の温度は低下しないと推定される。低温ガスにより鋼管の温度がどの程度低下するかを把握し、適切な材料選定指針の確立の一助とするために、

低温ガスを用いた鋼管の冷却実験を行った。本章ではその結果を紹介し、併せて CO₂ 圧入管の候補材料であるマルテンサイト系ステンレス鋼の低温靱性を評価した結果についても述べる。

4.1 鋼管の冷却実験

4.1.1 実験方法

図 4 に、実験に用いた試験片および温度測定用熱電対の配置図を示す。

本試験片の素材には JFE-HP2-13CR-95 を用いた。実際のチュービング鋼管は雄ねじを有する鋼管本体（ピン）と雌ねじを有するカップリングと呼ばれる連結用の短いねじ継手を用いて数百～数千 m にわたって繰り返し連結することで使用されるが、実験室での利便性のため、カップリングによる連結部を有する全長約 1.4 m の試験片とした。試験片下部にはエンドキャップが取り付けられており試験片下部から流体が漏れない構造になっており、試験片上部は開閉可能かつ液体窒素投入可能である。この試験片の 3 ヶ所に熱電対を取り付けて実験中の温度変化を連続的に測定した。1 つの熱電対はカップリング直上の鋼管の軸中心の位置に設置し、鋼管内部の低温ガスの温度を測定する。また、カップリング部のピンの内面とカップリング外面にも熱電対を取り付けて温度変化を測定した。

以下に実験手順を示す。まず、鋼管全体を 90℃ に加熱した。これは実際の圧入管が用いられる環境である、地熱で昇温された状態を模擬するためである。鋼管の温度が 90℃ で安定後、鋼管の加熱を停止しただちに鋼管上部から液体窒素（−196℃）を投入した。この時点を経験の原点とした。投入した液体窒素は試験片下部のエンドキャップ部に溜まり、液体窒素から蒸発した低温の窒素ガスがカップリング部に到達することで鋼管が冷却される。液体窒素投入から 11 分後にエンドキャップ部にある液体窒素を排出した。

4.1.2 実験結果・考察

図 5 に温度の測定結果を示す。

液体窒素投入直後にピン内側の雰囲気温度が −50℃～−100℃ に低下し、ピン内表面温度も液体窒素投入直後から低下したものの、ピン内側の雰囲気温度よりも 50℃～100℃ 高かった。このことから、低温の窒素ガスに直接接触しているピン内表面側であっても窒素ガスの温度までは温度が低下しないことが明らかになった。また、液体窒素を排出した $t=11$ min. であっても、カップリング外面側の温度は約 50℃ とピン内表面側よりも 50℃ 高く、鋼管の内部と外部で温度差が認められた。液体窒素を排出後、ピン内面とカップリング外面の温度差が小さくなったが、その変化は主にピン内面側の温度上昇によるものであった。図 6 に $t=11$ min. における温度勾配を推定した模式図を示す。

実験結果より、鋼管内表面の温度は低温ガスの温度よりも高いことがわかった。また、液体窒素排出後の鋼管内外

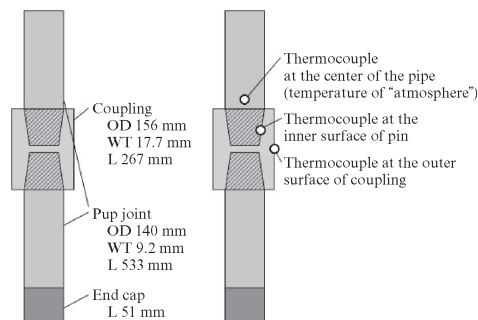


図 4 冷却実験におけるサンプル概要

Fig. 4 Samples of cooling experiment

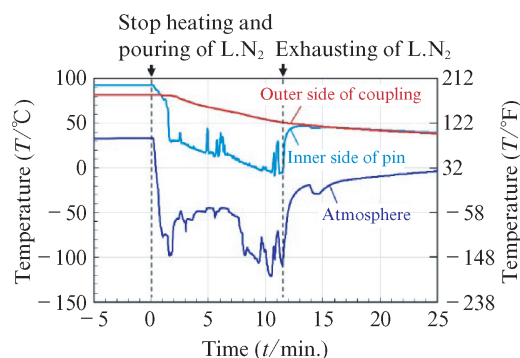


図 5 冷却実験における温度推移

Fig. 5 Temperature transition during cooling

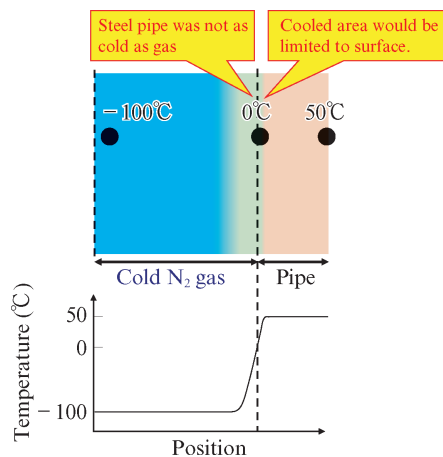


図 6 鋼管と N₂ ガスの温度勾配

Fig. 6 Temperature gradient of pipe wall and N₂ gas

面の温度差の減少が、主に鋼管内面側の温度上昇によるものであったことから、鋼管の温度が低下している範囲は内面側近傍に限定されており、鋼管厚さ中央付近は鋼管外面と同程度の温度であると考えられる。

以上の検討結果より、チュービング鋼管に低温ガスが触れたとしても、低温ガスの冷却能はさほど高くないため、実際の鋼管の温度が低温ガス自体の温度まで冷却されることはあり得ないと考えられる。今回のような実験や伝熱解析を用いた検討により、今後必要十分な材料の低温特性に關す

表 3 低温靱性評価を行った鋼材概要
Table 3 List of evaluated materials in low temp. toughness

Sample ID	UNS No.	C	Cr	Ni	Mo	Others	SMYS (MPa/ksi)	Pipe size (OD × WT)
15CR	S42625	0.03	14.7	6.3	2.0	1Cu added	862/125	203.0 × 26.8
17CR	S42825	0.03	16.7	3.9	2.5	1Cu and 1W added	758/110	201.5 × 26.8
S25CR	S32760	0.02	25.8	7.1	3.7	0.6Cu-0.5W-0.26N	862/125	120.7 × 25.5

る議論が必要である。

4.2 マルテンサイト系ステンレス鋼の低温靱性

表 3 に、低温靱性の評価に用いた素材を示す。

素材には JFE-UHP-15CR-125（15CR 鋼）および JFE-UHP-17CR-110（17CR 鋼）の鋼管を用いた。比較として、25CR スーパー 2 相ステンレス鋼（S25CR）の鋼管も用いた。これらの鋼管から、円周方向と試験片の長手方向が一致するようにシャルピー試験片を採取した。−80℃〜20℃の範囲で ASTM E23 に準拠してシャルピー衝撃試験を実施した。

図 7 にシャルピー試験片の温度と吸収エネルギーの関係を示す。

15CR 鋼は−80℃以上の温度では約 150 J 以上の吸収エネルギーで一定であり、−80℃まで延性を有していた。17CR 鋼は−80℃〜+20℃では、温度が低いほど吸収エネルギーが低かった。S25CR 鋼も 17CR 鋼のような温度依存性を示したが、吸収エネルギーの絶対値は 17CR 鋼よりも 20〜30 J 程度低かった。

CCS における圧入管の低温靱性を規定した規格はないが、油井管における耐食合金の低温靱性を規定した ISO13680⁸⁾ によれば吸収エネルギーの絶対値として 40 J 以上とされている。15CR 鋼は−80℃以下まで、17CR 鋼は少なくとも−60℃までは 40 J 以上の吸収エネルギーを有しており、これらの温度まで使用可能であると推定される。

5. おわりに

本稿では CCS 用途の CO₂ 圧入用鋼管に要求される特性を整理し、JFE 油井管の適用可能性について評価した結果、十分使用できることが示された。2024 年時点で、新規の CCS プロジェクトは海外および日本でも日々増加してきている。CO₂ 圧入用鋼管として JFE 油井管をさらに拡販し、お客様および世界中の脱炭素社会の普及に貢献していく所存である。

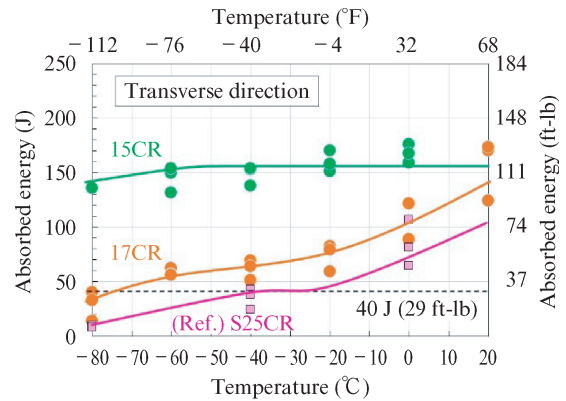


図 7 シャルピー吸収エネルギーと温度の関係

Fig. 7 Relationship between Charpy absorbed energy and temperature

本稿の一部の図表（図 4、図 5、図 6、図 7、表 3）は、著作権を持つ AMPP の許可を得たうえで、一部を変更して掲載しております（©AMPP 2024, used with permission.）。

参考文献

- 1) 環境省地球環境局国際地球温暖化対策室。COP21 の成果と今後。
- 2) JFE ホールディングス。Environmental Vision 2050。
- 3) 中尾真一、杉田啓介、余後克則、甲斐照彦、山田秀尚。脱炭素化に向けたキーテクノロジー。RITE Today。2020, no. 15, p. 4-9。
- 4) Takai, H. JFE-UHPTM-15CR AND JFE-UHPTM-17CR TUBING. State of The Art: CCS Technologies 2023. Global CCS Institute, p. 130-133。
- 5) 石黒康英、鈴木健史、中橋 哲、石川和俊、佐藤秀雄。高温・高 CO₂ ガス環境で優れた耐食性を有するシームレス 17% Cr ステンレス油井用鋼管 UHP[®]-17CR。まてりあ。2013, vol. 52, no. 3, p. 125-127。
- 6) Oldenburg, C. M. Joule-Thomson cooling due to CO₂ injection into natural gas reservoirs. Energy Conversion and Management. 2007, vol. 48, issue 6, p. 1808-1815。
- 7) The Association for Materials Protection and Performance. AMPP Guide 21532-2023. Guideline for Materials Selection and Corrosion Control for CO₂ Transport and Injection。
- 8) International Organization for Standardization. ISO13680:2020. Petroleum and natural gas industries—Corrosion-resistant alloy seamless tubular products for use as casing, tubing, coupling stock and accessory material—Technical delivery conditions。