身近な金属のミクロ組織を読む

第51回

# 石油開発と腐食の話 PART 1

●シリーズ●

## 材料の素顔に迫る

●工学博士 池田 昭夫

### はじめに

先のつうしん28号、38号、47号で石油採掘の概略と原油増進回収法および、堀削、仕上げ技術について述べましたが、本シリーズでは3回にわけて、石油開発に関連した腐食、特に$CO_2$(二酸化炭素)と$H_2S$(硫化水素)腐食を紹介する予定です。

今回は、石油開発の歴史をたどり、"なぜ、$CO_2$と$H_2S$腐食なのか？"をときあかしてみます。

### 石油の定義

石油は、炭化水素を主成分とする、天然に産する複雑な混合物質として定義される。石油は地表に産出した時の状態が気体、液体、固体であるのにしたがって、それぞれ、天然ガス、原油、天然固形瀝青とよばれる。天然固形瀝青というのはわかりにくい言葉であるが、古代エジプトのミイラの防腐材やメソポタミアの建築資材として使われた天然アスファルトがよく知られている。

### 石油開発の歴史

石油の開発の歴史を表1に示す。原油、天然ガスの生産量の年次変化を図1、図2に示す。また、掘削深度の年次変化を図3に示す。

1859年の"Drake大佐"の石油井の発見以前の時代は、石油開発というよりは、石油の利用と呼んだ方が適している。地表近くにしみ出してきたものや、水や塩を掘るための井戸、地下構造物建設などの工事で、偶然、石油層にあたり産出したものが主体であるが、17～18世紀になると、そのような場所の周辺を積極的に開発したケースもあるようである。

表1 石油開発の歴史

| 年代 | 石油、天然ガスの開発 | 関連事象、関連技術 |
|---|---|---|
| 3000BC以前 | ・メソポタミアで彫刻素材として天然アスファルト使用 | |
| 2500BC以前 | ・ミイラの防腐材として天然アスファルト使用<br>・親父人は土器のひび割れの修復に天然アスファルト使用 | |
| 1500BC以前 | ・アブラハムの頃塩水の開発に付随して生産、ほとんど自然浄出<br>・イラン拝火教の火殿で天然ガス使用。 | |
| 600BC以前 | | ・深さ100～200mの井戸の存在(孔子) |
| 450BC以前 | ・ヘロドトスが石油とガスの利用を記述 | ・pipelineは竹材。 |
| 221-263 | ・中国の三国時代、蜀で初めて天然ガスを燃料として使用。 | |
| 666 | ・日本書紀天智紀に越の国(新潟県)より燃える水、土の献話献上。 | |
| 1132 | | ・中国の井戸掘削は約1000mに達した、竹の弾力性を利用。 |
| 1600s | ・北イタリアで天然ガスの小規模システマティックな利用(加熱、ガス燈) | ・システムは1800に石炭ガスの利用に引き継がれた。 |
| | ・1615頃日本で石油掘削の記録あり、石油はくそうずとよばれた。 | |
| | ・1645頃火井(風くそう、風火ともよばれ天然ガスのこと)が噴出利用。 | |
| 1700s | ・1745:フランスで初めての石油井掘削 | ・1760s-1830s:産業革命<br>一次エネルギーとして石炭が主役、石炭化学の進歩。 |
| | ・1700s末:Yenangyaung石油井(ビルマ):500井を超えた。また、生産量は年間40000を超えた。 | |
| 1814 | ・米国における初めての石油井。(塩水開発目的のため廃棄) | ・石油は燃料、薬としての利用 |
| 1821 | ・米国における初めての天然ガス由発見。燃料として使用。 | ・pipelineは丸太くり抜き材。 |
| 1859 | ・Drake大佐のTitusville/ペンシルバニア機械掘、深さ20m、20～30bbl/d<br>・近代石油産業の開始。1971までに70万トン生産。世界の生産量91%<br>隣接ガスは燃やして除去。 | ・石油化学の事始め。<br>・鯨油、獣脂、ろうから石油による灯油への代替わり。 |
| 1870 | ・スタンダード石油会社設立<br>・バクー油田開発。生産量28000トン/年<br>・West broomfield-Rochester, NY間25mileの天然ガスpipeline<br>(丸太くり抜き、継ぎ目より漏れ、最終就業。) | |
| 1871 | ・日本最初の機械掘(長野県尚光寺) | |
| 1872 | ・Titusville-Newton間5.5mileの天然ガスpipeline(ゴム鞠管5.5) | ・これは降水圧漏来部で鞠鉄管によるpipe line網伸長。 |
| 1879 | | ・エジソンによる白熱電燈の特許 |
| 1890 | ・バクーの生産量400万トン/年 | ・1890年代にマンネスマン=シェーファイフェル製管法実用化 |
| 1891 | ・ペンシルバニア&ニューヨーク州の生産量400万トン/年<br>・出雲崎尼瀬油田発見(日本の近代的石油鉱業開始) | ・ビルガーミル冷間引き抜き管もこころに完成。 |
| 1901 | ・Spindle top/Lucas自噴井発見(Texas、1020bl)、回転掘削技術の有効性証明、高圧珠落層に鋼製Casingを設置し成功。 | ・油井管は鋳鉄管主体。<br>・これは後、回転掘削主体となる。 |
| 1903 | | ・米国の石油生産量飛躍的にのびる。<br>・米国pipe maker大合同、(US Steel社設立) |
| 1908 | | ・高能率seamless mill開発。<br>・ライト兄弟飛行機開発 |
| 1910頃 | ・スタンダード石油会社ドラスト解体。 | ・大量生産車T型フォード開発<br>・石油ランプから電燈への代替わり、動力への石油の用途変化。 |
| 1914 | ・回転掘削技術の日本への導入。<br>・米国石油の大増産 | ・第一次世界大戦開始。<br>航空機の活躍と航空産業の発達。自動車産業の発達。<br>内燃機関の発達は石油の動力用途を加速。 |
| 1920s | ・油井管及び付属品(API specification)導入(油井管及びケーシングパイプ)始まり。 | ・大型の鋼管が鋳鉄に大勝利(品質)が勝ち |
| 1930s | ・石油掘削深度伸長<br>・パイプライン網伸長<br>・北米中心に大規模gas field開発<br>・疑縮性天然ガス井戸(深井戸)開発 | ・油井管の主体は鋼管製から鋳鉄管にかわる。(鋳鉄管の全盛。)<br>・油井管の高度化と材料、ねじ継手の標準化。<br>・溶接鋼管と溶接技術の向上<br>1931:1000mile溶接pipeline 完成、(USA)<br>1935:13000mileintercitate 溶接pipeline 完成、(北米)<br>・石油の発見に地質学が有用性を発揮しはじめる。 |
| 1940頃<br>1943 | ・中東巨大油田発見 | ・疑縮性天然ガス井の微食問題発生/$CO_2$腐食/$H_2S$腐食<br>・米国腐食技術者協会(NACE)設立。 |
| 1945<br>1950s | ・石油化学の発展/石油の大増産<br>・1951-1954:世界各地で油井管のSSC事故多発。<br>・1959:Groningen gas field発見。これまでは北米が天然ガスの主産地。<br>これ以降、1960とは西ヨーロッパと北米が大発地。<br>・スチール造(CO2/H2S高深度腐食)は油開発隘路 | ・第二次世界大戦終了<br>・一次エネルギーとして石炭にかわり、石油の時代到来。<br>・APIを超える高性能油井用鋼管への要求高まる。 |
| 1960s | ・OPECの設立(1960) | ・1960s:LPG球形タンクのSSC発見を発(日本) |
| 1970s | ・2.3次回収技術の進捗<br>・CO2有害性、H2S有害性の増加<br>・石油危機(第1次1973、 第2次1979)<br>・Y連の大規模ガス田開発(産地の3分極化)<br>・Off shore 井の増加<br>・インドネシアのガス田開発 | ・日本のパイプミルの台頭<br>・1972:Oiss Island HC事故<br>・1974:ARAMCO/DHC事故<br>・1970s:高強度耐食性油井管、ライニパイプ の要求。<br>腐食現象の解明<br>高N工ネ/チックメタルの油井管への適用<br>高強度高耐食性鋼材の要求&油井見の開発要請 |
| 1980 | ・キーワードは省エネ<br>傾斜掘、水平掘、超高深度海底油田開発<br>第三世代Rotary steerable 傾斜技術<br>リアルタイム井戸情報技術(MWD)、IT技術<br>高能率石油回収技術 | ・SSCSの台頭<br>・鉄鋼業、パイプミルの全世界的再編成<br>・13Cr鋼、2相スタンレス鋼 耐食性高強度Ni合金油井管<br>・耐ボロライパイプ、耐CO2腐食ライニパイプの市場導入と定着。<br>・2000- 地球温暖化ガと環境問題とエネルギーの多様化 |

腐食関連の事象

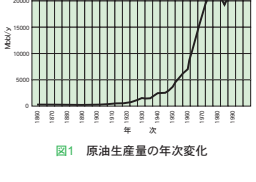


図1 原油生産量の年次変化

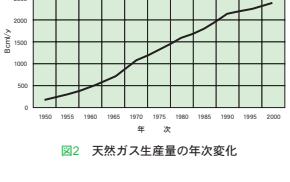


図2 天然ガス生産量の年次変化

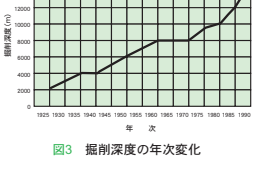


図3 掘削深度の年次変化



### 1.近代的石油鉱業のはじまり ～照明材料～

近代的石油鉱業は、1859年に米国ペンシルバニア州北部の山林Titusvilleにおけ るE.Drakeの機械掘による石油井の発見にはじまった。これは、日本では江戸時代の終末期に相当する。1853年ペリーの黒船が来航し、翌年日米和親条約が結ばれたが、大きな目的は、捕鯨船の水、食料の補給のための開港であった。この時代、鯨油は、菜種油などと共に主要な照明材料であった。1850年代にはいり、これら劣悪な照明材料にかわり、石炭を乾留して得られる石炭油が高価な質の良い照明材料として、市場を伸ばしつつあった。Titusvilleの小川にわき出していた"rockoil(原油)"は捕集され、薬の原料として使われていた。研究の結果、蒸溜物である灯油が有力な照明用材料になるという報告がなされた。このrockoilを生産するために、井戸掘削を休職中の鉄道の車掌E.Drakeに委託し、幸運にも、資金のつきる寸前に原油が湧き出しているのが発見された。このDrakeの石油井は、深さ20m、生産量30bbl/日($3.6m^3/d$)という小規模のものであったが、石油化学の裏付けのもと市場を明確にして、原油のための井戸の開発に成功したことで大きな意義があった。これ以降、この地方を中心に石油山師による開発のブームがおこり、1871年までにこの地方で生産した原油の量は、70万トンに達した。これは当時の世界生産量の91%に相当する。こうして、原油は、鯨油など従来の材料を駆逐して、安価で便利な照明用材料として急速に普及した。その後、石油の開発は世界中にひろがる。

一方、原油に随伴して産出する天然ガスは1872年に鋳鉄管による5.5mileの天然ガスパイプラインがTitusville-Newton間に敷設され、これ以降、利用されるようになった。

### 2.掘削方法の革命 ～回転掘削～

20世紀の始まりにあわせたように、掘削方法の革命がおこる。それは、原理的には現在の掘削方法と同じ回転掘削への転換である。写真1に50mを超えるマストをもつ現代の大規模掘削リグを示す。これは、実際の生産装置も取り付けられ開発中の石油層の評価を行っている生産テスト中のリグである。代表的な石油開発の現場の風景を示している。このような回転掘削は1890年代後半に使用されはじめた。普及したのはSpindletopのLucas自噴井の開発成功による。テキサス州Houston市の東方約130kmに位置するSpindletopの油井開発は、1892年頃より従来の掘削方法により4度試みられ、いずれも失敗した。5度目は回転掘削を用い、約2.5ヶ月の掘削により1901年1月10日早朝、画期的な生産量をほこる自噴に成功する。従来の掘削方法では、石油層を守るようにして存在する40m厚の堅く、緻密な岩石層を掘抜くことができなかったのである。当時、Texasは地質学者に石油層などあるはずがないと言われていた場所で、好奇心と向学心に富んだ2人の石油山師、P.HigginsとA.F.Lucasの執念によって成功したものである。その成功の後、テキサスに石油掘削のブームを引き起こし、石油地質学の進歩と新油田の発見をもたらし、米国を世界最強の技術をもった石油業を基盤とする工業国にしてゆく。

写真提供:帝国石油株式会社

写真1 生産テスト中のリグ

### 3.市場変化と関連技術開発 ～内燃機関、継目無鋼管、溶接技術、地質学～

1920年代以降原油の生産量と掘削深度とは年々増加した。1879年にエジソンが電燈を発明し、1910年頃までに性能の良い電燈が普及する。こうして、照明用途としての石油の役割は終わる。それに代わり、石油は自動車、船舶、航空機などの動力燃料用途として重要性が増す。

継目無鋼管の供給体制が1890年代に整い、徐々に油井管用途に使用され始めた。回転掘削の採用により石油井の深度が増し、従来の鍛接鋼管では強度が足りなくなり、継目無鋼管への移行が加速する。1919年に米国石油協会(API)が設立された。1925年に油井管、1927年にラインパイプのAPI規格ができた。1935年には、鍛接管を駆逐し、油井管の85%以上が継目無鋼管製になる。1930年代に入ると、溶接技術が向上したことにより、パイプライン網が伸長した。

地質学の知識が、新油田の発見に力を発揮しはじめるのは、1920年代後半以降である。しかし、やはり、探査技術は十分でなく、試掘による新規油田の発見は成功率が低くリスクを負った事業であった。

### 4.コンデンセートガス井の開発と腐食問題 ～油井管の腐食防食～

1930年代後半に井戸深さが増すとともに、高圧下で凝縮する天然ガス(コンデンセートガス)田を発見し、1940年ころより積極的な天然ガスの開発がなされるようになった。またそのために高強度の油井管が使われるようになった。1940年代のはじめより、$CO_2$と$H_2S$による油井管の腐食と割れによる事故が深刻となり、その解決が大きな問題となった。米国ガス協会に腐食問題解決のための委員会ができ、これを母体として、米国腐食技術者協会ができた。表1に示すように、1940年以降現在にいたるまで、石油井戸の腐食問題の解決は石油開発において大きな技術課題となっている。

### 5.石油の時代

第2次世界大戦が終了後、石油化学、モータリゼーションと電力需要が石油開発を後押しする。1950年代の半ばに、世界の一次エネルギーの主役は石炭から原油に移った。1960年に石油輸出国機構(OPEC)が結成され、産油国の発言の重要性がました。1970年以降、掘削深度の増加は目覚ましい。これは、天然ガスの生産量の伸びと対応している。原油も増産しているが、掘削深度の増加と直接の関係はなく、地下の油層に存在する原油を最大限生産に結びつける技術を進歩させて達成したものである。深井戸天然ガス開発は$H_2S$と$CO_2$を含む高温高圧の腐食性の高い井戸開発が必須であることを意味する。海水や炭酸ガスの注入による2,3次回収技術も油田の腐食条件を苛酷なものにかえた。大きな予期しない腐食事故が多発し、事態の早期解決を要求した。1970年以降の石油開発の条件の変化は、高強度、高耐食性などAPI規格では対応しきれない特殊性能をもった高級材料の素早い供給体制を要求し、日本のミルがその役割をはたしてきた。このようにして石油の時代が形成された。2000年時点の一次エネルギーの割合は、石油56%、石炭20%、その他24%になっている。

### おわりに

21世紀に入っても、石油の重要性は増しており、石油開発および関連する技術開発は必須です。しかし、いずれその枯渇が現実の深刻な問題となります。地球温暖化を中心とする環境問題も切実な課題です。石油産出の十分な間に、究極の一次エネルギーである太陽エネルギーや風力エネルギーなどリニューワブルエネルギーの急速な伸長が望まれます。

[参考文献]
石油技術協会ホームページ、外務省ホームページ
日本エネルギー学会、天然ガス部会ホームページ
石油、天然ガス、金属資源公団ホームページ
E.N.Tiratsoo: Natural gas (1979) [Gulf publishing Co.]
ジェームズP.マーチ著 今井宏訳、ふふ刊物語(1984)[今井宏]
J.A. Clark, M.T. Halbouty: SPINDLETOP(1980) [Gulf publishing Co.]
J.M. Hunt: Petroleum Geo Chemistry (1979)[W.H.Freeman and Co.]
D. Yelgin: The Prize(1991)[Simon & Schuster]
進田昭夫:鉄鋼材料の強度化技術、石油・ガスの生産・輸送用鋼材(1993)[ISIJ]
Ron Baker: A primer of Oil Well Drilling 4th Ed.(1979) [U. Texas]
API Drilling Manual Section B reprinted by Hughes Tool Co.(1964)
石油開発公団編:石油鉱業技術講座(基礎編)(1973)
成田昭、大藪研一:SMTつうしん/「石油採掘の話(成田、大藪)」No.28(2000)、No.38(2003)、No.47(2005)
西田和彦:SMTつうしん/「近代的なあかりの始まり」No.31(2001)