

天然ガス中の不純物が設備に与える影響について

平成17年2月23日

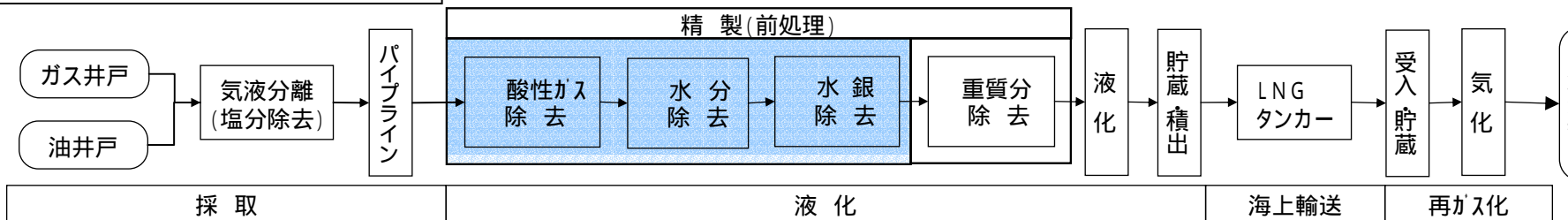
高圧ガスLNG協会

LNG中の不純物について

天然ガス中の不純物(腐食成分)

地層中の天然ガスは水(地層水)と共存しており、天然ガスには、同伴される主たる水溶性の腐食性成分は、炭酸ガス(CO₂)及び硫化水素(H₂S)他、硫黄化合物等の酸性ガス成分と塩分である。これ以外で同伴する微量成分では、Al合金とアマルガム生成反応をおこす水銀(Hg)がある。

液化基地における不純物除去



< 液化基地の不純物除去の目的 >

酸性ガス除去

CO₂、H₂S他硫黄化合物等の酸性ガスは、液化過程で固化して配管や熱交換器の閉塞や設備の腐食を招くことから液化前に除去される。

水分除去

酸性ガス除去設備で処理されたガスには、通常飽和蒸気が含まれており、これらの水分は低温下ではメタン、エタン等と結合して水合物を形成し、配管や熱交換器の閉塞を起こす要因となることから、液化プロセス前に除去される。

水銀除去

水銀はアルミニウムとアマルガムを生成し、腐食をおこすことが知られており、液化プロセスの熱交換器の腐食防止のため液化前に除去される。

不純物	除去設備の性能	インドネシア ハダック実績
水分	0.1 ~ 1ppm	0.1ppm以下
CO ₂	20 ~ 100ppm	50ppm以下
H ₂ S	0.5ppm以下	0.32ppm
全硫黄	30mg/Nm ³ 以下	0.97mg/Nm ³
水銀	0.01 μg/Nm ³	0.00725 μg/Nm ³

**LNGには、極めて微量ながら
不純物が含まれている。**

インドネシア、西豪州、カタル、マレーシア各液化基地の実態

LNG中の腐食性物質の設備への影響（低温部）

腐食物質 材 料	塩化物	硫化水素	二酸化炭素	水銀	
				水溶状態	液体水銀
9%Ni鋼 -162 (LNGタンク)	水に溶解してイオン化することに腐食性を発揮するが、-162~0の範囲では、水が液体として存在しないため、 腐食しない。			-	高温(500~700)で水銀が金属へ溶解し腐食腐食を生じるが、-162~0の範囲では、 腐食しない。
オーステナイト ステンレス鋼 -162 (LNG配管)					
アルミニウム合金 -162 ~ 0 (ORV)					水が存在すればアマルガム腐食を生じるが、-162~0の範囲では、水が存在しないため、 腐食しない。

水が液体として存在しないため
腐食は発生しない。

液体水銀が存在しないため
脆化しない。

LNG中の腐食性物質の設備への影響（常温部）

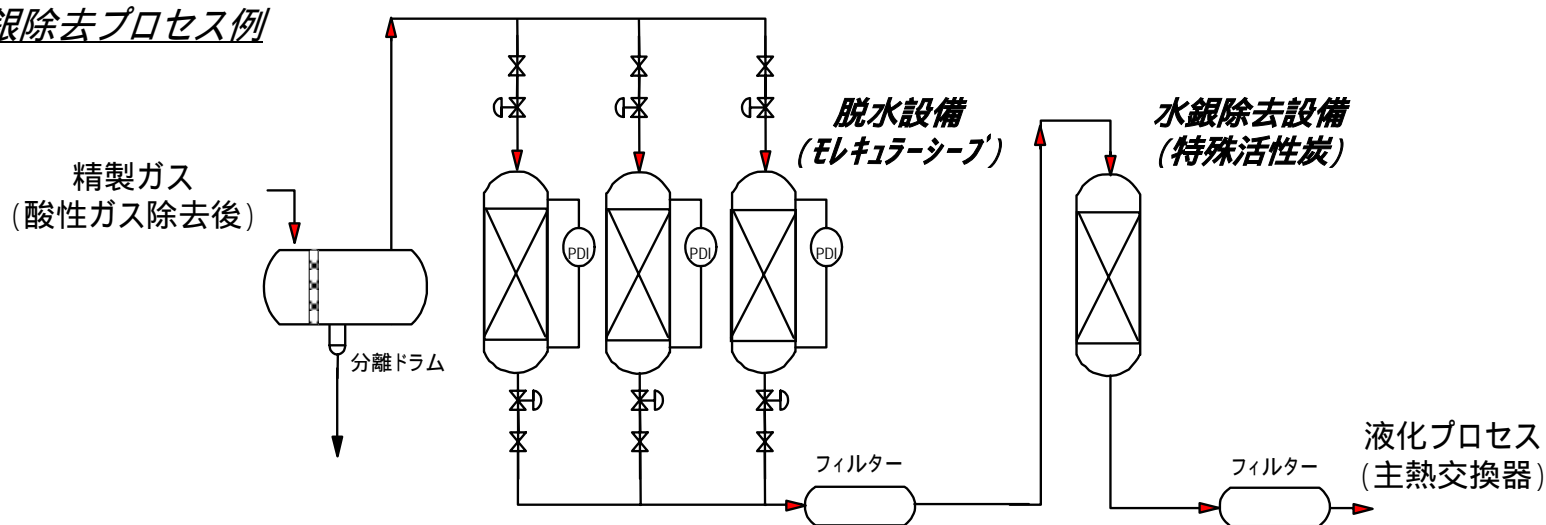
腐食物質 材 料	塩化物	硫化水素	二酸化炭素	水銀	
				水溶状態	液体水銀
炭素鋼 0 ~ 180 (NG配管)	NG中に存在し得る水分の濃度は、 液に存在し得る水分濃度 1 ppmから 考えて、これが常温状態に気化した 場合、蒸気にしかならず、凝縮して 液体にはなり得ないため、 腐食しない。				高温(500 ~ 700) で水銀が金属へ溶 解し腐食腐食を生 じるが、高温部は 存在しないため、 腐食しない。
オーステナイト ステンレス鋼 0 ~ 常温 (ORV出口配管)					
アルミニウム合金 0 ~ 常温 (ORV)					

NG中の水分濃度は低く常温では
凝縮しないため、腐食は発生しない。

液体水銀が存
在しないため
脆化しない。

液化基地の脱水及び水銀除去設備について

脱水・水銀除去プロセス例



脱水設備

(設置目的)

- ・液化プロセスでの氷結による配管閉塞防止

(除去原理)

- ・モレキュラーシーブによる物理吸着

(設計の考え方)

- ・吸着・再生塔の切替方式
- ・出口濃度1ppm以下で設計

(管理方法)

- ・オンライン分析器による連続監視
- ・管理値(1ppm)で警報、オペレータによる運転停止

水銀除去設備

(設置目的)

- ・液化プロセスの熱交換器の腐食防止

(除去原理)

- ・硫黄浸透活性炭による化学吸着

(設計の考え方)

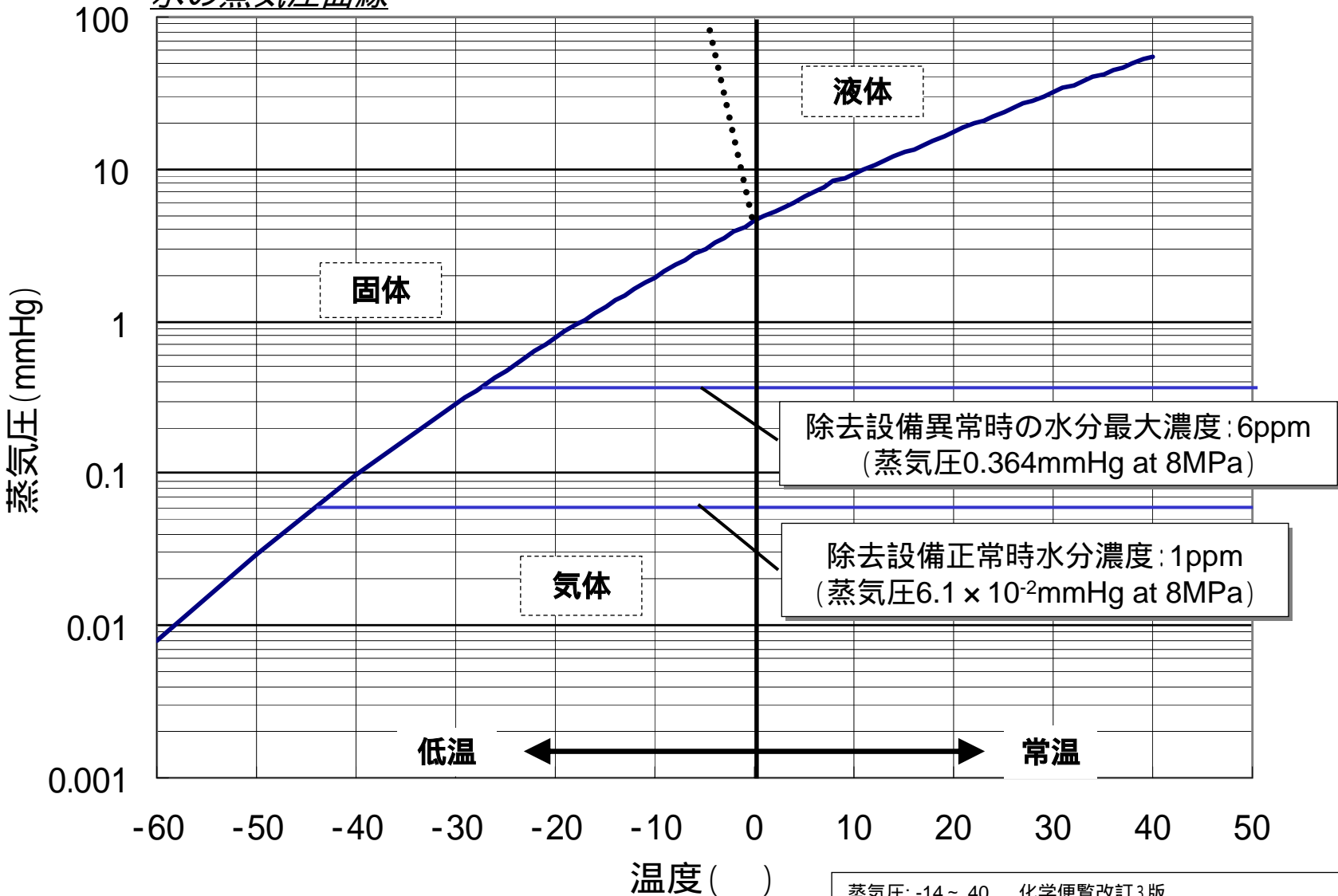
- ・入口濃度1000～10000ng/Nm³に対し、出口濃度10ng/Nm³に設計
- ・活性炭は3年程度の寿命を有するよう設計

(管理方法)

- ・定期(2週間に1回程度)に出口ガス分析を行い余寿命を把握
- ・余寿命が少なくなれば運転停止し活性炭を交換

水分の凝縮について

水の蒸気圧曲線



参考 LNG中の水分最大濃度について

1. 通常時は、モレキュラーシーブで除去されるため、1 ppm以下となる。
2. 万一、モレキュラーシーブが故障した場合でも、これに続く液化過程で、水分のガス中の蒸気圧は、最大でも約6 ppm*となる。

* 6 ppmとなる根拠は、液化過程前のプロパン除去装置において飽和蒸気圧以上の水分は、プロパン相に移ることによるもので、LNG側へは、この状態(-32℃、5.0 Bar)における飽和蒸気分(飽和濃度分の蒸気)しか移らない。

-32℃の飽和蒸気圧は0.2318 mmHgであり、飽和濃度をS ppmとすると、

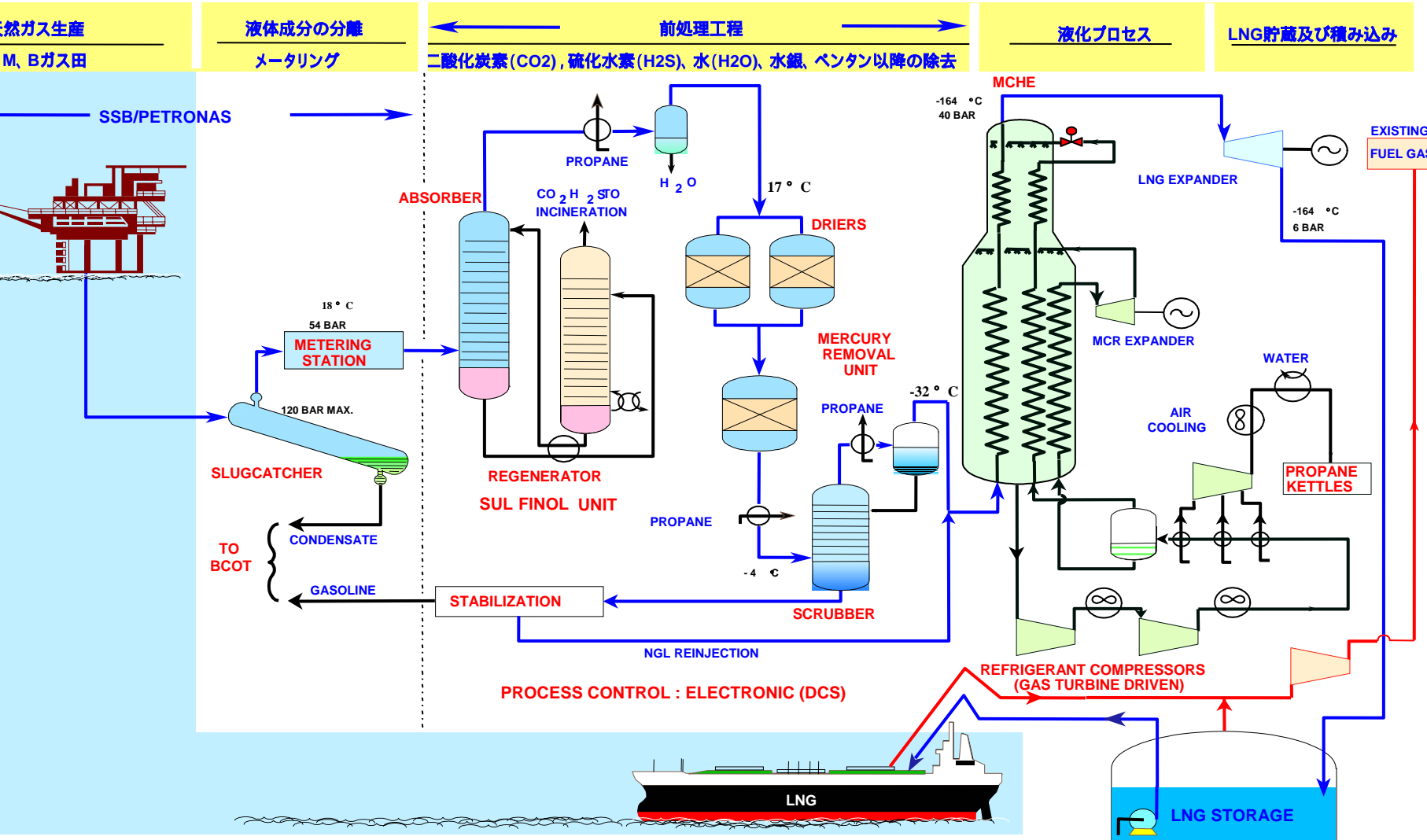
$$51 \times S \times 10^{-6} \times 750.064 = 0.2318$$

$$S = 6.05 \text{ ppm}$$

より、最大水分濃度は6 ppmとしている。

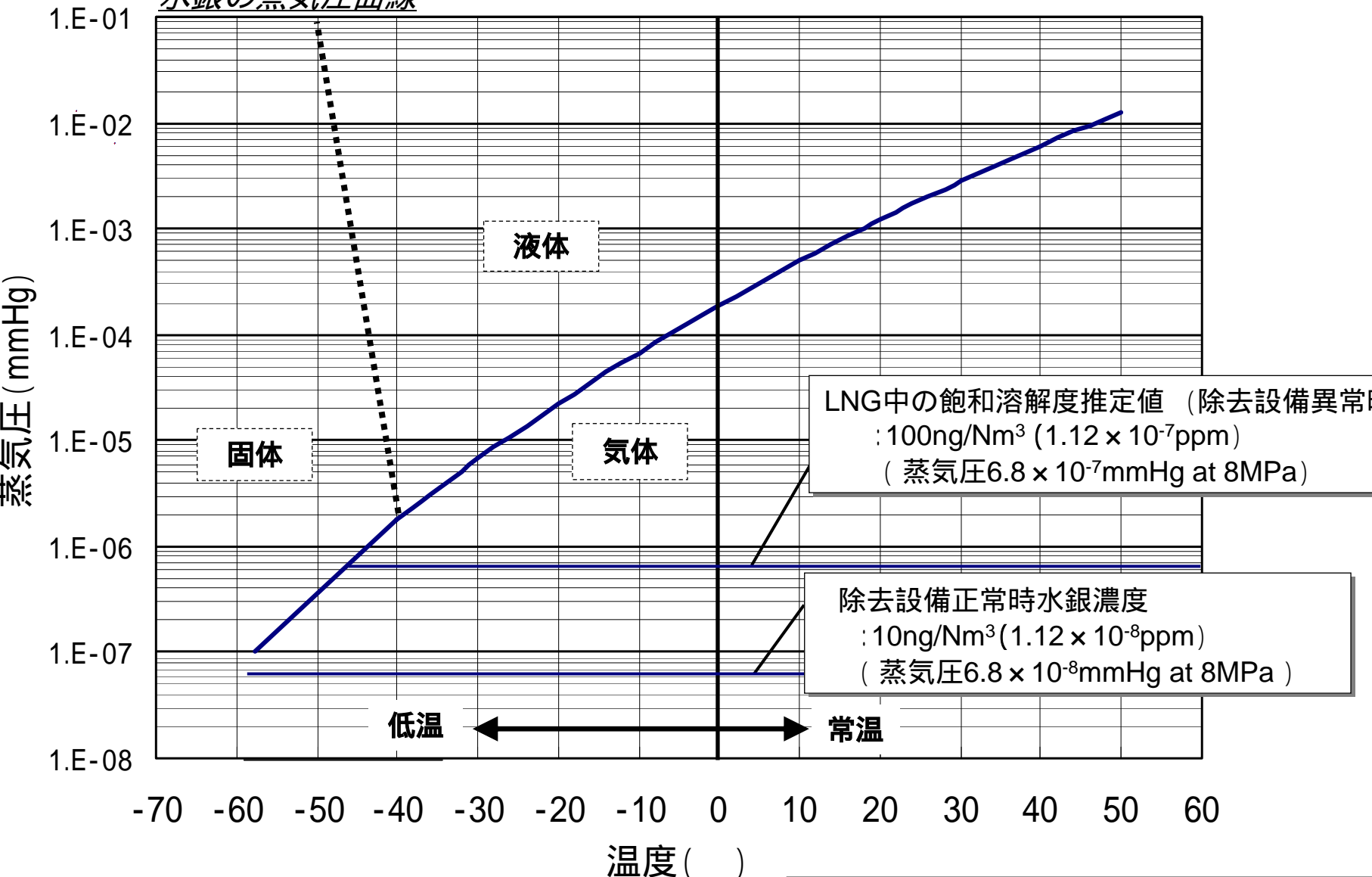
また、この濃度6 ppmの水分が受入基地の気化器出口でガス化した時の蒸気圧は、 $81 \times 6 \times 10^{-6} \times 750.064 = 0.364 \text{ mmHg}$ となる。

参考 LNG液化基地のプロセス系統



液体水銀の凝縮について

水銀の蒸気圧曲線



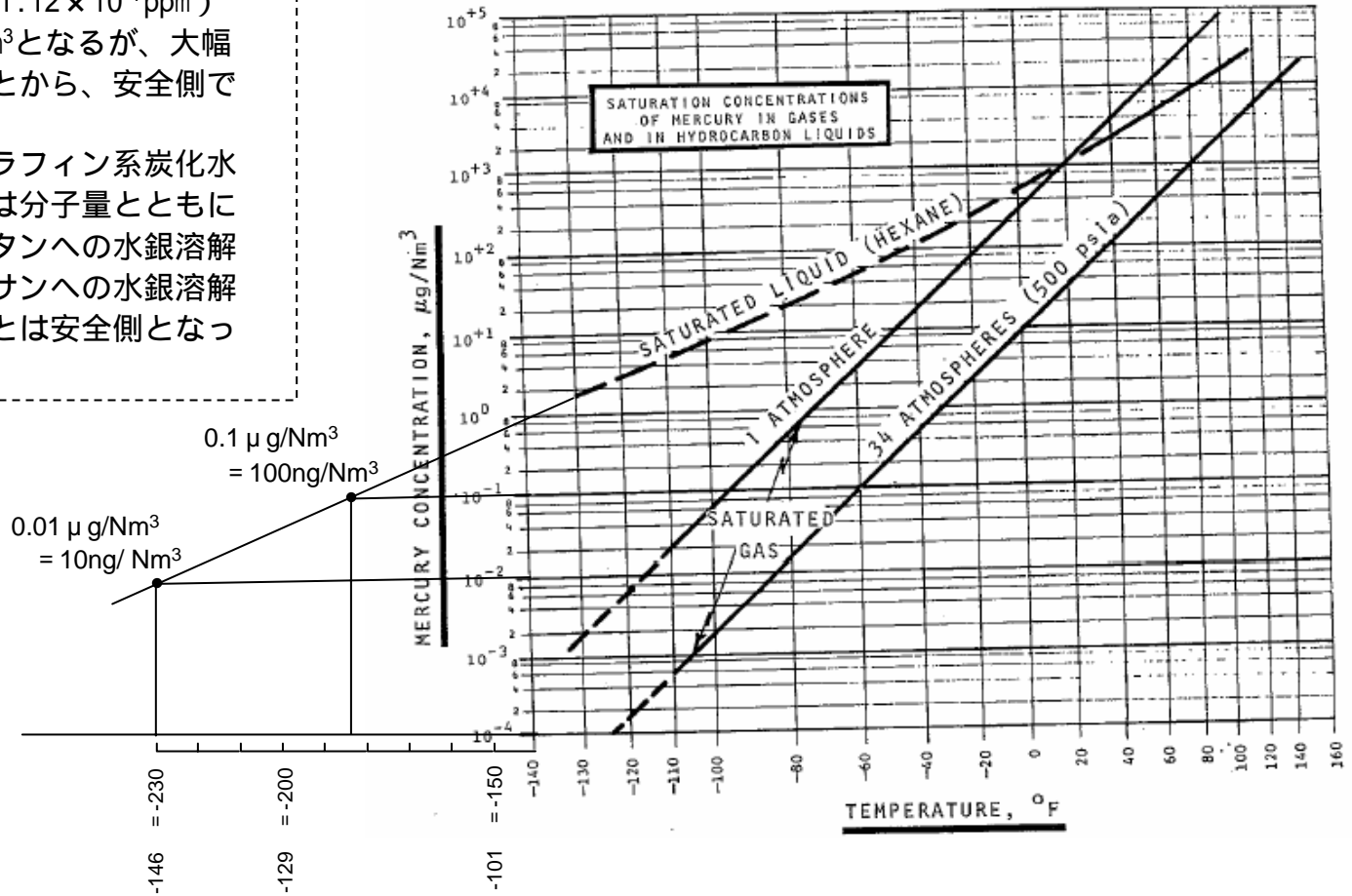
LNGへの水銀溶解度の推定について

ヘキサンへの水銀溶解度から推定

: $100\text{ng}/\text{Nm}^3$ ($1.12 \times 10^{-7}\text{ppm}$)

下図からは $10\text{ng}/\text{Nm}^3$ となるが、大幅な外挿値であることから、安全側で $100\text{ng}/\text{Nm}^3$ とする。

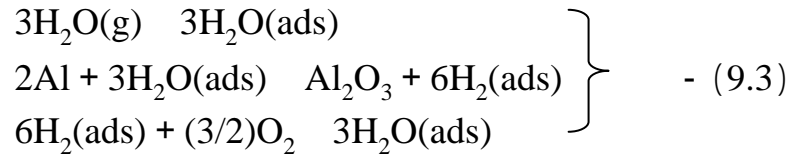
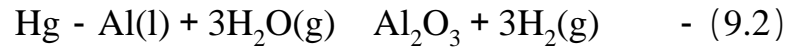
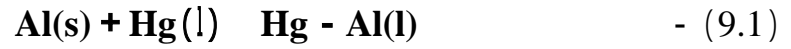
なお、ノルマルパラフィン系炭化水素への水銀溶解度は分子量とともに減少するため、メタンへの水銀溶解度の代わりにヘキサンへの水銀溶解度の値を用いることは安全側となっている。



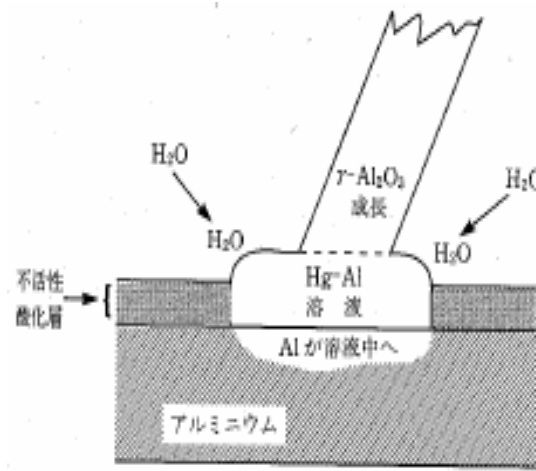
参考 アマルガム形成反応について

- ・アマルガム形成反応は、下記のとおり**液体水銀**とアルミニウムの反応として知られている。
- ・実際のアマルガム腐食の報告においても、液体水銀の存在が指摘されている。
(R.L.Trussini etc. ; Materials Performance, Vol.37 No.1 (1998),p59.)

アマルガム腐食のメカニズム



(9.1)式はアルミニウムが水銀とアマルガムを形成し、液化していく反応であり、
 (9.2)式によりアマルガム中のアルミニウムが水蒸気と反応して、酸化されていく反応である。
 (9.3)式は水分が触媒の作用をして、アマルガム中のアルミニウムが酸素により酸化される反応である。この腐食はアマルガム中のアルミニウムが酸化して、これが水銀中から系外へ排出され、水銀は新たにアルミニウムとアマルガムをつくり、腐食反応が継続する。



< 出典:腐食・防食ハンドブック 腐食防食協会編 P241第9章9.2.1 >