

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ ΣΕ ΑΓΩΓΟΥΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Ε. Γραμμένου^{1*}, Ν. Νόβακ¹, Ε. Βουτσάς¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*grammenel@gmail.com)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο υδράργυρος (Hg) απαντάται φυσικά στο φλοιό της γης, συμπεριλαμβανομένων και των σχηματισμών που συνιστούν πηγές πετρελαίου και φυσικού αερίου (ταμιευτήρες). Λόγω της τοξικότητάς του και των κινδύνων που ενέχει η έκθεση του εξοπλισμού των εγκαταστάσεων επεξεργασίας φυσικού αερίου (ΦΑ) σε αυτόν, είναι απαραίτητη η γνώση του χρόνου (breakthrough time) που απαιτείται μέχρι η συγκέντρωσή του στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας να φθάσει ένα κρίσιμο όριο, το οποίο καθορίζει την αναγκαιότητα εγκατάστασης ή όχι στο εργοστάσιο διεργασίας απομάκρυνσης του Hg από το ρεύμα του ΦΑ.

Η παρούσα μελέτη αφορά στην ανάπτυξη ενός μοντέλου ρόφησης υδραργύρου σε αγωγούς φυσικού αερίου, το οποίο βασίζεται στην απλοποιημένη προσέγγιση της συσσώρευσης υδραργύρου, λόγω φυσικής προσρόφησης του στην χαλύβδινη επιφάνεια ενός αγωγού. Με χρήση του μοντέλου, υπολογίστηκαν τα χρονικά εξαρτώμενα προφίλ συγκεντρώσεων και κάλυψης της επιφάνειας του αγωγού για πλήθος συγκεντρώσεων εισόδου μεταξύ 100 και 5000 ng/Sm³ υδραργύρου, για διαφορετικές τιμές προσροφητικής ικανότητας του αγωγού. Με δεδομένη την έλλειψη πειραματικών δεδομένων για την αλληλεπίδραση του στοιχειακού υδραργύρου με τα συστατικά του φυσικού αερίου, πραγματοποιήθηκε παραμετρική ανάλυση η οποία αναδεικνύει την ευαισθησία των αποτελεσμάτων στον συντελεστή μεταφοράς μάζας και στον συντελεστή συμπίεσότητας του φυσικού αερίου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο υδράργυρος και οι ενώσεις του αποτελούν φυσικό συστατικό των υδρογονανθράκων γεωλογικής προέλευσης, όπως ο γαιάνθρακας, το φυσικό αέριο και το αργό πετρέλαιο. Η συγκέντρωση του υδραργύρου στο πετρέλαιο και το ΦΑ ποικίλει ανάλογα με την προέλευση, όμως κατά κανόνα είναι της τάξης των μερικών ppb^[10]. Η ποσότητα του υδραργύρου στους ταμιευτήρες, ολοένα και αυξάνεται, αφενός λόγω του εμπλουτισμού των ρευστών ταμιευτήρα σε υδράργυρο εξαιτίας της εξάντλησης των κοιτασμάτων και αφετέρου λόγω της ανάγκης για εκμετάλλευση μικρότερων και βαθύτερων κοιτασμάτων^[1,2].

Ο στοιχειακός υδράργυρος στα ρευστά ταμιευτήρα προσροφάται στις επιφάνειες των αγωγών μεταφοράς του φυσικού αερίου (ΦΑ), με αποτέλεσμα να παρατηρείται χρονική υστέρηση στο μέτωπο υδραργύρου που εμφανίζεται στις εξόδους τους που απολήγουν στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του ΦΑ^[5]. Ο βασικός μηχανισμός κατακράτησης υδραργύρου στους αγωγούς θεωρείται ότι είναι η προσρόφηση στοιχειακού υδραργύρου^[5] μέχρι τον κορεσμό του αγωγού^[3]. Η τιμή κορεσμού, που μπορεί να φτάσει τα 10 g/m², εξαρτάται από την ποιότητα του υλικού του αγωγού, τις συνθήκες λειτουργίας καθώς και τη σύνθεση του αερίου που διέρχεται από τον αγωγό. Η ποσότητα υδραργύρου που βρίσκεται προσροφημένη σε έναν αγωγό εξαρτάται, επιπροσθέτως, από τη διάρκεια έκθεσης και τη συγκέντρωση υδραργύρου στην είσοδο του αγωγού^[3].

Η ύπαρξη του υδραργύρου πάνω από τα κρίσιμα επίπεδα δημιουργεί ανησυχίες τόσο σχετικά με τη διάβρωση του εξοπλισμού, τη διάθεση των εξαρτημάτων που έχουν μολυνθεί με υδράργυρο και

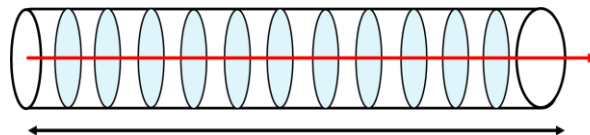
τις εκπομπές του στο περιβάλλον, όσο και με τους κινδύνους που ενέχει η έκθεση των εργαζομένων κατά τη διάρκεια εργασιών συντήρησης λόγω της τοξικότητάς του^[6].

Οι παραπάνω λόγοι σε συνδυασμό με την απουσία πειραματικών δεδομένων, καθιστούν αναγκαία την ανάπτυξη ενός μοντέλου προσρόφησης υδραργύρου. Συνεπώς, οι στόχοι της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στην:

- Ανάπτυξη ενός μοντέλου προσρόφησης/εκρόφησης υδραργύρου σε αγωγούς φυσικού αερίου που θα έχει την δυνατότητα να προσδιορίζει τον χρόνο που απαιτείται μέχρι η συγκέντρωση του υδραργύρου στην έξοδο του αγωγού να φθάνει μία κρίσιμη τιμή (breakthrough), όπως αυτή ορίζεται από την εκάστοτε εγκατάσταση επεξεργασίας ΦΑ, καθώς και το προφίλ κάλυψης της επιφάνειας του αγωγού κάθε χρονική στιγμή.
- Μελέτη της επίδρασης των βασικών παραδοχών και παραμέτρων στο προφίλ συγκέντρωσης του υδραργύρου, κορεσμού της επιφάνειας του αγωγού και χρονικής εξέλιξης του φαινομένου.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

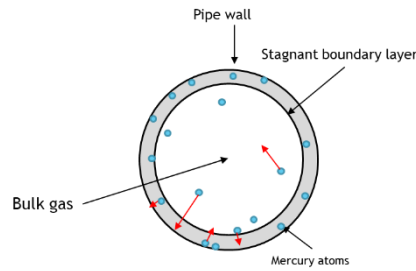
Η προσρόφηση υδραργύρου σε αγωγούς ΦΑ περιγράφεται από τρία ξεχωριστά φαινόμενα, την αξονική ροή του αερίου (και συνεπώς του αερίου υδραργύρου) εντός του αγωγού, την ακτινική ροή υδραργύρου από τον κύριο όγκο του αερίου (bulk gas) στο στάσιμο οριακό στρώμα κοντά στα τοιχώματα του αγωγού (stagnant boundary layer) και την προσρόφηση υδραργύρου στην επιφάνεια του χάλυβα. Η μελετώμενη διεργασία θεωρείται ισόθερμη με μέση θερμοκρασία 6°C. Για την περιγραφή της ροής του αερίου στην αξονική διεύθυνση, επιλέγεται η διακριτοποίηση του αγωγού σε τμήματα, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 1**. Εντός κάθε τμήματος, γίνεται η παραδοχή ότι η ροή του αερίου στον κύριο όγκο ρευστού είναι καλά αναμεμειγμένη, λόγω της τυρβώδους φύσης της και ως αποτέλεσμα, η σύνθεση του αερίου και όλες οι εντατικές και εκτατικές ιδιότητές του είναι ομοιόμορφες. Η διακριτοποίηση του αγωγού χρησιμοποιείται επιπροσθέτως για την εκτίμηση της πτώσης πίεσης λόγω τριβών.



Σχήμα 1. Διακριτοποίηση αγωγού στην αξονική διεύθυνση

Ο υδράργυρος ρέει επίσης στην ακτινική κατεύθυνση από τον κύριο όγκο ρευστού προς το στάσιμο στρώμα, όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 2**. Η κλασική προσέγγιση του οριακού στρώματος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του ρυθμού μεταφοράς μάζας κατά την προσρόφηση και την εκρόφηση του υδραργύρου. Τα άτομα υδραργύρου διαχέονται από τον κύριο όγκο μέσω του στάσιμου οριακού στρώματος, το οποίο αντιπροσωπεύει όλη την αντίσταση μεταφοράς μάζας, προτού ροφηθούν στις κενές θέσεις του χαλύβδινου τοιχώματος. Η συγκέντρωση υδραργύρου στο εσωτερικό του οριακού στρώματος κοντά στην επιφάνεια του αγωγού θεωρείται ότι βρίσκεται σε ισορροπία με τον προσροφημένο υδράργυρο στην επιφάνεια του αγωγού. Η τυρβώδης ροή του ΦΑ που οδηγεί στην καλή ανάμιξη του αερίου, επιτρέπει την παραδοχή του σταθερού προφίλ ακτινικής συγκέντρωσης. Στην αξονική κατεύθυνση, η ταχύτητα θεωρείται μηδενική στο στάσιμο οριακό στρώμα. Επομένως, οποιαδήποτε αξονική μεταφορά μάζας θεωρείται αμελητέα. Δεδομένου ότι η προσρόφηση είναι δυναμικό φαινόμενο, η αντίστροφη διαδικασία της εκρόφησης από την επιφάνεια και της διάχυσης στον κύριο όγκο του λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα. Όταν το σύστημα φθάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία, ο ρυθμός προσρόφησης και εκρόφησης εξισώνονται. Η προσρόφηση μοντελοποιείται ως μη ενεργοποιημένη, φυσιορόφηση μέχρι

σηματισμού μονοστρώματος υδραργύρου, ενώ η εκρόφιση ως χημική αντίδραση μεταξύ των ατόμων υδραργύρου της επιφάνειας και αυτών που εκροφώνται.



Σχήμα 2. Απεικόνιση των φαινομένων που μελετώνται στην ακτινική διεύθυνση

Τα φαινόμενα που μελετώνται στις δύο διευθύνσεις περιγράφονται από τρεις συνήθεις διαφορικές εξισώσεις. Η αξονική ροή του υδραργύρου περιγράφεται μαθηματικά από την αντίστοιχο ισοζύγιο μάζας στον κύριο όγκο του αερίου, $C_{bulk(Hg)}$, η συγκέντρωση υδραργύρου στο στάσιμο στρώμα προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας υδραργύρου στο στάσιμο στρώμα, $C_{stagnant(Hg)}$, και η τρίτη εξίσωση εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης και εκρόφισης σε όρους κάλυψης επιφάνειας του αγωγού (θ). Τα υπόλοιπα μεγέθη που λαμβάνουν μέρος στις διαφορικές εξισώσεις είτε υπολογίζονται από την καταστατική εξίσωση UMR-PRU [7,8,9], η οποία έχει αποδεδειγμένα καλή απόδοση στα μίγματα φυσικού αερίου, είτε από κατάλληλες σχέσεις στην πίεση και θερμοκρασία του εκάστοτε διακριτού τμήματος.

$$\frac{dC_{bulk(Hg)}(t,n)}{dt} = \frac{F_{vol}^{in}(total)(n)[C_{bulk(Hg)}(t,(n-1)) - C_{bulk(Hg)}(t,n)] + k_m(n)A_{stagnant}[C_{stagnant(Hg)}(t,n) - C_{bulk(Hg)}(t,n)]}{V_{bulk}(n)} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{stagnant(Hg)}(t,n)}{dt} = \frac{k_m(n)A_{stagnant}[C_{bulk(Hg)}(t,n) - C_{stagnant(Hg)}(t,n)] - \frac{d\theta(t,n)}{dt}A_{pipe}q_{max}SSA}{V_{stagnant}(n)} \quad (2)$$

$$\frac{d\theta(t,n)}{dt} = Rate_{ads} - Rate_{des} = \frac{\varphi_{(Hg)}^{v}C_{stagnant(Hg)}(t,n)ZRTNA}{M_w(Hg)\sqrt{2\pi M_w(Hg)RT}} \cdot \frac{s_o(1-\theta(t,n))}{N_{max}} - \nu\theta(t,n)\exp\left[-\frac{(151-28.82\theta(t,n))}{RT}\right] \quad (3)$$

Το σύστημα των τριών διαφορικών εξισώσεων επιλύεται διαδοχικά για όλα τα τμήματα σε κάθε χρονική στιγμή. Κατά την ανάπτυξη του μοντέλου, οι μεταβλητές καταχωρούνται είτε ως χωρικά εξαρτώμενες είτε ως χωρο-χρονικά εξαρτώμενες. Επιπλέον, ο χρόνος αποτελεί συνεχή μεταβλητή, ενώ ο χώρος είναι διακριτή μεταβλητή. Το μοντέλο αναπτύχθηκε στο MATLAB και επιλύεται χρησιμοποιώντας τον ενσωματωμένο MATLAB solver ode15s για άκαμπτα (stiff) συστήματα συνήθων διαφορικών εξισώσεων.

Για την επίλυση των διαφορικών εξισώσεων, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των αρχικών οριακών συνθηκών και της συνθήκης εξόδου. Συγκεκριμένα, όταν το ΦΑ εισέρχεται για πρώτη φορά στον αγωγό:

- Το τοίχωμα του αγωγού θεωρείται ομαλό και απαλλαγμένο από εναποθέσεις.
- Η συγκέντρωση του υδραργύρου του στάσιμου οριακού στρώματος ορίζεται μηδενική.
- Η κάλυψη της επιφάνειας του προσροφημένου υδραργύρου ορίζεται μηδενική.

Η συγκέντρωση υδραργύρου στην είσοδο της μονάδας επεξεργασίας ΦΑ περιορίζεται στα 10 ng/Sm³, που είναι η κρίσιμη συγκέντρωση υδραργύρου στην έξοδο του αγωγού.

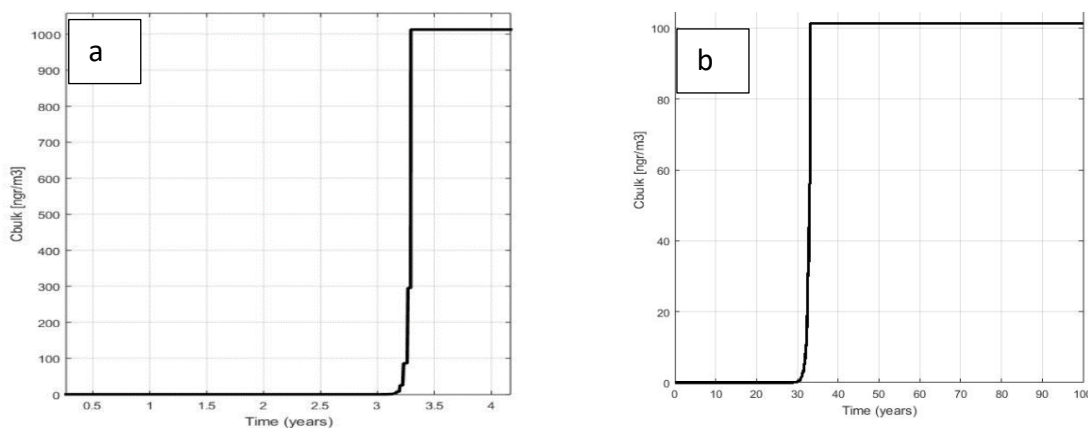
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για 12 διαφορετικές περιπτώσεις καταγράφονται στον **Πίνακα 1**. Οι περιπτώσεις αφορούν 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου υδραργύρου 5000, 1000 και 100 ng/Sm³ και για κάθε περίπτωση καλύπτουν 4 διαφορετικές τιμές προσροφητικής ικανότητας της επιφάνειας του αγωγού. Η μικρότερη προκύπτει από τα πειράματα των Jones & Perry^[4], δύο μέτριες εκτιμήσεις από τη μελέτη Wilhelm και Nelson για βιομηχανικό αγωγό ΦΑ^[5] και μια υψηλή τιμή.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα μοντέλου προσρόφησης αγωγού

Συγκέντρωση Hg στην είσοδο (ng υδραργύρου /Sm ³ ΦΑ)	Ειδική Επιφάνεια- SSA(m ² /m ²)	Χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωση εξόδου να φθάσει τα 10 ng/Sm ³	
		hours	years
5000	1	1.4	-
5000	160	219	-
5000	263	359	-
5000	2632	3595	9.9
1000	1	7.1	-
1000	160	1128	3.1
1000	263	1855	5.1
1000	2632	18563	50.9
100	1	74	-
100	160	11760	32.2
100	263	195560	53.6
100	2632	195746	536.3

Ενδεικτικά, τα προφίλ συγκέντρωσης στην έξοδο του αγωγού με το χρόνο παρουσιάζονται για τιμή ειδικής επιφάνειας (SSA) ίση με 160 m²/m² για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις εισόδου υδραργύρου στα **Σχήματα 3(a) και (b)**.



Σχήμα 3. Συγκέντρωση υδραργύρου στην έξοδο του αγωγού συναρτήσει του χρόνου για συγκέντρωση εισόδου υδραργύρου (a) 1000 ng/Sm³ και SSA=160 και (b) 100 ng/Sm³ και SSA=160.

Τα αποτελέσματα είναι ενδεικτικά των κύριων τάσεων:

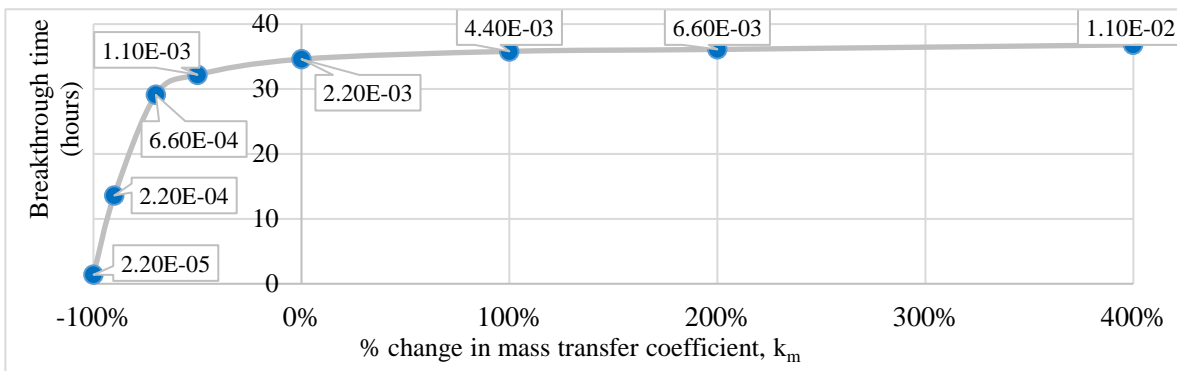
- Για χρόνους που προηγούνται της αύξησης της συγκέντρωσης υδραργύρου στο κρίσιμο όριο των 10 ng/Sm³, δεν ανιχνεύεται υδράργυρος στην έξοδο του αγωγού.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του υδραργύρου στην είσοδο, οδηγεί, ως αναμένεται, σε μείωση του χρόνου που απαιτείται για breakthrough για την ίδια τιμή ειδικής επιφάνειας (SSA) του

χαλύβδινου αγωγού. Ο χρόνος αυτός είναι σχεδόν αντιστρόφως ανάλογος της συγκέντρωσης του υδραργύρου στην είσοδο.

- c. Ο χρόνος μέχρι η συγκέντρωση στην έξοδο να φθάσει την κρίσιμη τιμή, μεταβάλλεται αναλογικά με την προσροφητική ικανότητα ή ισοδύναμα με την ειδική επιφάνεια (SSA) για την ίδια εισερχόμενη συγκέντρωση υδραργύρου.

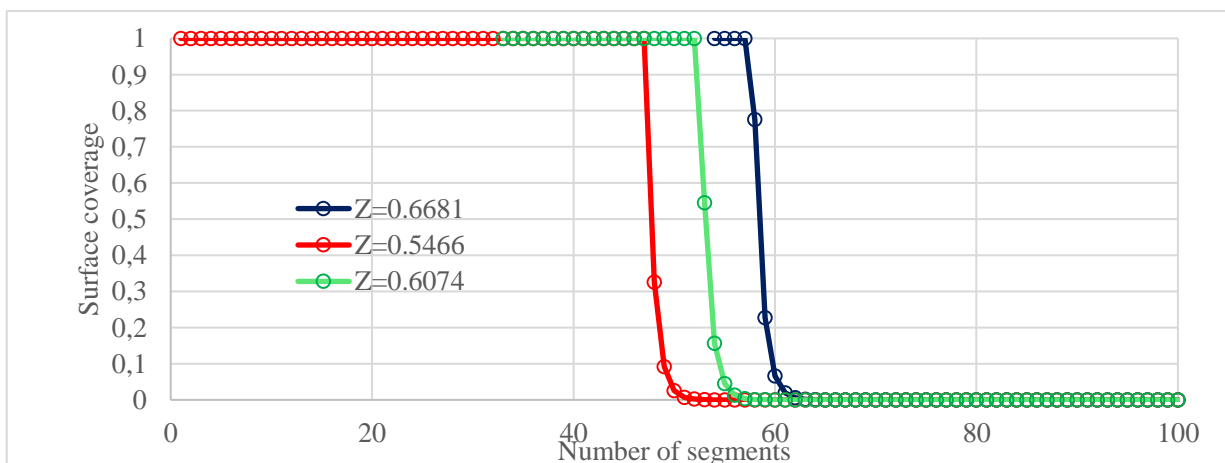
ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ

Η ευαισθησία του μοντέλου στο συντελεστή μεταφοράς μάζας k_M παρουσιάζεται στο **Σχήμα 5**. Φαίνεται ότι μια ελαφρά μείωση του συντελεστή μεταφοράς μάζας συμβάλλει στην απότομη πτώση του χρόνου διέλευσης του υδραργύρου, καθώς η διάχυση γίνεται το ελέγχον στάδιο. Αντίθετα, αυξάνοντας την τιμή του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_M , ο χρόνος που απαιτείται για να φθάσει η συγκέντρωση του υδραργύρου την κρίσιμη τιμή των 10 ng/Sm^3 δεν επηρεάζεται σημαντικά, καθώς η προσρόφηση στην επιφάνεια παραμένει το ελέγχον στάδιο. Ο συντελεστής μεταφοράς μάζας k_M εξαρτάται από το ιξώδες, την πυκνότητα και τον συντελεστή διάχυσης του αερίου. Ως εκ τούτου, είναι μέγεθος που περιέχει σημαντικές ανασφάλειες και η ακριβής εκτίμησή του αποτελεί προϋπόθεση για την επιτυχή ανάπτυξη του μοντέλου.



Σχήμα 5. Επίδραση του συντελεστή μεταφοράς μάζας k_M για συγκέντρωση εισόδου υδραργύρου 5000 ng/Sm^3 και $SSA=1$.

Μια αλλαγή $\pm 10\%$ στην τιμή του συντελεστή συμπίεστικότητας (Z), όπως αυτή υπολογίστηκε με το μοντέλο UMR-PRU^[7,8,9], οδηγεί σε μετατόπιση του προφίλ κάλυψης της επιφάνειας (**Σχήμα 6**).



Σχήμα 6. Μέτωπο προσρόφησης για διαφορετικές τιμές Z για συγκέντρωση εισόδου υδραργύρου 5000 ng/Sm^3 και $SSA=1$.

Παρατηρείται ότι το μέτωπο προσρόφησης μετατοπίζεται σε μεγαλύτερο αριθμό κορεσμένων τμημάτων, όταν αυξάνεται το Z, όπως αναμενόταν από την εξίσωση [3]. Η αύξηση της συνολικής κάλυψης επιφάνειας προκαλεί, όπως ήταν αναμενόμενο, μείωση του χρόνου που απαιτείται για να φθάσει η συγκέντρωση του υδραργύρου στην έξοδο τα 10 ng/Sm³. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση του συντελεστή συμπίεστότητας συμβάλλει σε ένα πιο ομαλό μέτωπο κάλυψης.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκε ένα μοντέλο ρόφησης υδραργύρου σε αγωγούς ΦΑ και μελετήθηκε το φαινόμενο για εύρος συγκεντρώσεων Hg εισόδου μεταξύ 100 και 5000 ng/Sm³ και για διαφορετικές τιμές της ειδικής επιφάνειας χαλύβδινου αγωγού. Για τα διαφορετικά αυτά σενάρια, υπολογίστηκε ο χρόνος που απαιτείται για την υπέρβαση του ορίου προδιαγραφών συγκέντρωσης υδραργύρου (10 ng/Sm³), στην έξοδο του αγωγού, καθώς και τα χρονικά εξαρτώμενα προφίλ συγκέντρωσης στην έξοδο του αγωγού. Συμπεραίνεται ότι μια αύξηση στη συγκέντρωση εισόδου υδραργύρου μειώνει τον χρόνο που απαιτείται για να φθάσει η συγκέντρωση την κρίσιμη τιμή, ενώ αύξηση της ικανότητας προσρόφησης του σωλήνα αυξάνει τον χρόνο εμφάνισης του υδραργύρου, όπως αναμένεται από το θεωρητικό υπόβαθρο της προσρόφησης. Η παραμετρική ανάλυση αποκαλύπτει την ευαισθησία του μοντέλου στον συντελεστή μεταφοράς μάζας και τον συντελεστή συμπίεστότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Gajdosechova Z, Boskamp MS, Lopez-Linares F, Feldmann J & Krupp EM. (2015). *Energy & Fuels*, 30(1): 130-137.
- [2] Wilhelm SM, Bloom N. (2000). *Fuel Proc. Tech.*, 63(1):1-27.
- [3] Row VA, Humphrys M. (2011). *Johnson Matthey Catalysts Process Catalysts and Technologies*, 8.
- [4] Jones RG, Perry DL. (1978). *Surf. Sci.*, 71.1: 59-74.
- [5] Wilhelm M, Nelson M. (2010). *The Journal of Corrosion Science and Engineering*, 13.
- [6] Mussig S, Rothmann B. (1997). In: *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- [7] Voutsas E, Magoulas K, & Tassios D. (2004). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(19):6238-6246.
- [8] Louli V, Pappa G, Boukouvalas C, Skouras S, Solbraa E, Christensen KO, Voutsas E. (2012). *Fluid Phase Equilib.*, 334, 1-9
- [9] Novak N, Louli V, Skouras S, Voutsas E. (2018). *Fluid Phase Equilib.*, 457 (Supplement C), 62-73.
- [10] Wilhelm SM. (2001). United States Environmental Protection Agency.