



## Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Τομέας II: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και  
Συστημάτων

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

Προσομοίωση της κατανομής του υδραργύρου σε μονάδα  
επεξεργασίας φυσικού αερίου

Διπλωματική Εργασία  
από την  
Βουλγαροπούλου Στυλιανή

Επιβλέπων Καθηγητής: Βουτσάς Επαμεινώνδας

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2021

## Πρόλογος

Αυτή η διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Επαμεινώνδα Βουτσά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναλαμβάνοντας το θέμα αυτό καθώς και για την καθοδήγηση του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Βασιλική Λούλη για την υποστήριξη της και τις συμβουλές που μου έδωσε σε αυτή μου τη προσπάθεια καθώς και να ευχαριστήσω τον Δρ. Βασίλειο Κουλοχέρη του οποίου η συμβολή και η βοήθεια ήταν πολύτιμη σε κάθε στάδιο αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ την Equinox ASA, Νορβηγία για τα δεδομένα που παρείχε όπως και την Δρ. Ελένη Παντελή για τη αγαστή συνεργασία μας και τις συμβουλές της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου αλλά και όλους τους φίλους μου που μου συμπαραστάθηκαν σε αυτό μου το έργο αλλά και καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Η παρουσία του υδραργύρου και των ενώσεων του στα ορυκτά καύσιμα έχει μεγάλο αντίκτυπο στην επεξεργασία τους. Αν και σε ίχνη (της τάξης των ppb), οι διάφορες μορφές του υδραργύρου, ανάλογα με τις συνθήκες επεξεργασίας, εντοπίζονται τόσο στην αέρια όσο και στην υγρή φάση, προκαλώντας έτσι τεχνικά και περιβαλλοντικά προβλήματα.

Πέραν της τοξικής του φύσης, ο υδράργυρος δηλητηριάζει τους καταλύτες και διαβρώνει τον μεταλλικό εξοπλισμό που χρησιμοποιείται σε μονάδες επεξεργασίας. Η διάβρωση αυτή οφείλεται στο σχηματισμό αμαλαμάτων, τα οποία καταστρέφουν την προστατευτική στρώση του μετάλλου υπεύθυνη για προστασία από την οξείδωση. Επομένως, εγκυμονούν διάφοροι κίνδυνοι από την παρουσία του υδραργύρου στα ορυκτά καύσιμα, όπως η καταστροφή του εξοπλισμού, η ασφάλεια των εργαζομένων και η μόλυνση του περιβάλλοντος.

Καθώς οι ορυκτοί πόροι εξαντλούνται, δημιουργείται η ανάγκη εκμετάλλευσης βαθύτερων κοιτασμάτων, των οποίων όμως η περιεκτικότητα σε υδράργυρο είναι αυξημένη. Επομένως, απαιτούνται πιο αυστηρά μέτρα διαχείρισης του υδραργύρου κατά την επεξεργασία των υδρογονανθράκων προκειμένου να αποφευχθούν οι προαναφερθείσες συνέπειες. Προκειμένου όμως να ληφθούν τα σωστά μέτρα θα πρέπει να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά και η κατανομή του υδραργύρου σε μία μονάδα επεξεργασίας ορυκτών καυσίμων.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της κατανομής του υδραργύρου σε μία πραγματική μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου. Η μονάδα επεξεργασίας προσομοιώθηκε, σε σχετικά απλοποιημένη μορφή λόγω της πολυπλοκότητας της πραγματικής διεργασίας, μέσω του εμπορικού προσομοιωτή Unisim Design και εξετάστηκαν τρεις μελέτες περίπτωσης (case study 1, 2 & 3). Τα case study διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις ογκομετρικές ροές των εισόδων στη μονάδα (είσοδος Α και Β-Γ), ενώ για κάθε ένα από αυτά υπάρχουν διαθέσιμες από την εταιρεία Equinor ASA, Νορβηγία πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης υδραργύρου σε κάποια ρεύματα της μονάδας. Σημειώνεται, επίσης, πως τα σημεία δειγματοληψίας αφορούν αέρια ρεύματα ενώ ο υδράργυρος εισάγεται στην προσομοίωση ως στοιχειακός. Έγινε επομένως σύγκριση των υπολογιζόμενων συγκεντρώσεων με τις αντίστοιχες πειραματικές συγκεντρώσεις υδραργύρου και μελετήθηκε η κατανομή του υδραργύρου σε όλη τη μονάδα επεξεργασίας.

Η πρόβλεψη της κατανομής του υδραργύρου πραγματοποιείται με τη χρήση δύο θερμοδυναμικών μοντέλων, την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR) και το EoS/G<sup>E</sup> μοντέλο UMR-PRU. Τα μοντέλα αυτά επιλέχθηκαν με βάση την ικανότητα τους να προβλέπουν την ισορροπία φάσεων του υδραργύρου στο φυσικό αέριο και τη χρήση τους από τη βιομηχανία. Συγκεκριμένα, αποδεικνύεται πως και τα δύο προβλέπουν παρόμοια τις συγκεντρώσεις υδραργύρου, με το UMR-PRU να υπολογίζει μεγαλύτερη ποσότητα υδραργύρου στην υγρή υδρογονανθρακική φάση. Σημειώνεται, επίσης, πως ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος του φυσικού αερίου για την ΚΕ PR είναι αυτός που δόθηκε από την εταιρεία Equinor, ενώ για το μοντέλο UMR-PRU πραγματοποιήθηκε εκ νέου χαρακτηρισμός του σύμφωνα με τη μέθοδο χαρακτηρισμού που προτείνεται από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αποδεικνύουν πως η σχέση της ποσότητας Hg που περιέχεται στις δύο εισόδους της μονάδας μεταξύ τους παίζει σημαντικό ρόλο στην τελική κατανομή του υδραργύρου στα προϊόντα. Συγκεκριμένα, στο case study 2, όπου η μάζα του υδραργύρου που περιέχεται στην μία εκ των δύο εισόδων του εργοστασίου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την άλλη (η είσοδος Β-Γ ως προς την είσοδο Α), προκύπτει περίπου το 60% της μάζας Hg που εισάγεται στο εργοστάσιο να καταλήγει στο υγρό συμπύκνωμα ενώ περίπου το 40% στα αέρια προϊόντα. Αντίθετα, στα case studies 1 & 3 όπου δεν συμβαίνει αυτό, προκύπτει το αντίστροφο, περίπου το 60% της μάζας του υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα ενώ το υπόλοιπο ~40% στο υγρό συμπύκνωμα. Ως προς τις συγκεντρώσεις Hg που υπολογίζονται στα σημεία που λήφθηκαν πειραματικές μετρήσεις, για όλα τα case studies εξάγεται το συμπέρασμα πως και τα δύο

μοντέλα επιτυγχάνουν να προβλέψουν ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις Hg στις περισσότερες περιπτώσεις λαμβάνοντας υπόψη και τις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις του Hg της τάξεως των ppb.

Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην κατανομή του Hg κατά τη προσομοίωση της μονάδας επεξεργασίας. Η επίδραση αυτή εξετάστηκε και για τα τρία case studies. Συγκεκριμένα, για το μοντέλο UMR-PRU εξετάστηκε η επίδραση του αριθμού των ψευδοστατικών που απαρτίζουν το βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου, όταν αυτός είναι 10, 12 και 14. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αποδεικνύουν πως ο διαφορετικός αριθμός ψευδοστατικών δεν επηρεάζει τη κατανομή του υδραργύρου που προβλέπει το UMR-PRU. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η πρόβλεψη της κατανομής Hg από το μοντέλο PR με χρήση του χαρακτηρισμού για το βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου που χρησιμοποιείται για το UMR-PRU. Όπως και στη προηγούμενη περίπτωση τόσο τα ψευδοστατικά που παρέχονται από την Equinor ASA, Νορβηγία όσο και αυτά που προκύπτουν από τη μέθοδο χαρακτηρισμού για το UMR-PRU οδηγούν σε όμοια αποτελέσματα για την κατανομή του υδραργύρου στη μονάδα επεξεργασίας.

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του μηδενισμού μίας εκ των παροχών εισόδου στην κατανομή του υδραργύρου. Βάση υπολογισμών αποτέλεσε το case study 2 καθώς οι παροχές των εισόδων είναι περισσότερο αντιπροσωπευτικές των κανονικών συνθηκών λειτουργίας της μονάδας επεξεργασίας. Αποδείχθηκε, εν τέλει, πως σημαντικό ρόλο έχει τόσο στις συγκεντρώσεις των προϊόντων όσο και στην κατανομή του υδραργύρου ποια από τις δύο εισόδους μηδενίζεται. Τέλος, εξετάζεται η επίδραση της μεταβολής της προδιαγραφής του Cricodentherm στην κατανομή Hg. Η μεταβολή της προδιαγραφής αυτής πραγματοποιείται ρυθμίζοντας τις συνθήκες επεξεργασίας στη μονάδα DPC (Dew Point Control unit) και τελικά προέκυψε πως με την άνοδο του Cricodentherm περισσότερος υδράργυρος εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα, ενώ για μία τιμή Cricodentherm των αέριων προϊόντων και υψηλότερων της η %κατανομή του Hg στα προϊόντα παραμένει πρακτικά σταθερή.

Συμπερασματικά, αποδεικνύεται πως και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα, PR και UMR-PRU, είναι σε θέση να περιγράψουν ικανοποιητικά την κατανομή του Hg σε μια μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου, με το δεύτερο να πλεονεκτεί καθώς πρόκειται για ένα μοντέλο πρόρρησης.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: υδράργυρος, φυσικό αέριο, μονάδα επεξεργασίας, χαρακτηρισμός βαρέος κλάσματος, πειραματική μέτρηση, θερμοδυναμική μοντελοποίηση

## Abstract

The presence of mercury and its compounds in fossil fuels has a great impact on their processing. Although in traces (in order of magnitude of ppb), the various forms of mercury, depending on the processing conditions, are detected in both gas and liquid phase, thus causing technical and environmental problems.

Despite its toxic nature, mercury can poison catalysts and corrode the equipment used in processing plants. This type of corrosion is due to the formation of amalgams, which destroy the protective film on the metal surface responsible for preventing its oxidation. Therefore, there are various risks due to mercury presence in fossil fuels, such as equipment degradation, the safety of the workers and environmental contamination.

As fossil fuels are depleting, the exploitation of deeper deposits is needed, whose mercury concentration is increased. Therefore, stricter mercury management measures are required during hydrocarbon processing in order to avoid the aforementioned consequences. However, in order to take right measures, the mercury behavior and distribution in a fossil fuel processing plant must first be understood.

The purpose of this diploma thesis is to study mercury distribution in an existing natural gas processing plant. The processing plant was simplified for simulation purposes due to the complexity of the actual processes, through the commercial simulator Unisim Design and three case studies were examined. Those case studies differ in volumetric flow concerning the input streams of the plant and there are Hg concentration measurements from various points in the processing plant for each case study available by Equinor ASA, Norway. It is also noted that the points of measurement refer to gas streams, and mercury is introduced into the simulation as elemental. Therefore, the calculated concentrations are compared with the corresponding experimental mercury concentrations and the distribution of mercury throughout the processing plant was studied.

Mercury distribution is predicted using two thermodynamic models, the Peng-Robinson cubic equation of state (PR) and the EoS/G<sup>E</sup> UMR-PRU model. These models were selected based on their ability to predict the phase equilibria of mercury in natural gas and their application by the industry. In particular, both are shown to predict mercury concentrations similarly, while UMR-PRU calculated a larger amount of mercury in the liquid hydrocarbon phase. It is also noted that the characterization of the heavy fraction of natural gas used for PR model is the one given by Equinor, while for the UMR-PRU model it was characterized according to the method proposed by the Laboratory of Thermodynamics and Transfer Phenomena.

It was proved that the ratio of the Hg amount contained in the two inlets plays an important role in the final mercury distribution in the products. Specifically, in case study 2, in which the mass of mercury contained in one of the two inlets of the plant is significantly greater than the other (inlet B-C relative to inlet A), it results in about 60% of the Hg mass that is introduced in the plant to end up in the condensate while about 40% in the gas products. In contrast, in case studies 1 & 3 where this is not the case, it appears that about 60% of the mass of mercury entering the plant is found in the gas products while the remaining 40% in the condensate. As for the Hg concentrations calculated corresponding to the ones obtained experimentally, for all case studies it is concluded that both models succeed in predicting Hg concentrations in the same order of magnitude as the corresponding experimental ones, since mercury concentration in natural gas is in ppb order of concentration.

In addition, the effect of the characterization method on Hg distribution in the processing plant was studied. It was examined for all three case studies. Specifically, for the UMR-PRU model, the effect of the number of pseudo-components in the heavy fraction of natural gas on mercury distribution when

it is 10, 12 and 14 was examined. The results show that the different number of pseudo-components does not affect the distribution of mercury provided by the UMR-PRU. Moreover, the prediction of the Hg distribution by the PR model using the same pseudocomponents used for the UMR-PRU was examined. As in the previous case, both the pseudo-components provided by Equinor ASA, Norway and those derived from the UMR-PRU characterization method result in a similar mercury distribution in the processing plant.

Also, the effect on mercury distribution when one of the inlet volumetric flows is equal to zero was studied. The basis of calculations was case study 2 as its processing conditions are more representative of the normal operating conditions in the processing plant. It was shown that there is an important impact on both concentrations of the products and the distribution of mercury depending on which inlet flowrate was set to zero. Finally, the effect of changing the Cricondenthem specification on Hg distribution is examined. The change of this specification is made by adjusting the processing conditions in the DPC (Dew Point Control unit) and finally it turned out that with the increase of Cricondenthem more mercury is found in gas products, while for a Cricondenthem value of the gas products and higher the % distribution of Hg in the products remains practically constant.

In conclusion, both thermodynamic models, PR and UMR-PRU, are able to satisfactorily describe the distribution of Hg in a gas treatment plant, with the latter having an advantage as it is a predictive model.

**KEY WORDS:** mercury, natural gas, processing unit, heavy fraction characterization, experimental measurement, thermodynamic modelling

# Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	ii
Περίληψη.....	iii
Abstract .....	v
Ευρετήριο Διαγραμμάτων .....	ix
Ευρετήριο Πινάκων.....	xi
Συνομογραφίες.....	xiii
<b>1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Υδραργύρου .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 Υδράργυρος στο φυσικό περιβάλλον .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3 Υδράργυρος στα ορυκτά καύσιμα .....</b>	<b>16</b>
<b>1.4 Αντιδράσεις που συμμετέχει ο Υδράργυρος κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου         18</b>	
<b>1.5 Η απειλή του υδραργύρου για το περιβάλλον και τον άνθρωπο .....</b>	<b>19</b>
<b>2 Θερμοδυναμικά Μοντέλα .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Μοντέλο Peng-Robinson.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 Μοντέλο UMR-PRU .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3 Μέθοδος Χαρακτηρισμού για το βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου .....</b>	<b>26</b>
<b>3 Προσομοίωση εργοστασίου επεξεργασίας φυσικού αερίου .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Περιγραφή μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1.1 Μονάδα αρχικών διαχωρισμών (Inlet Separation unit) .....</b>	<b>29</b>
<b>3.1.2 Μονάδα ελέγχου σημείου δρόσου(DPC unit) .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1.3 Μονάδα ανάκτησης υγρών φυσικού αερίου (NGL unit) .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1.4 Μονάδα επεξεργασίας συμπυκνώματος (Condensate Process unit).....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.5 Μονάδα απομάκρυνσης ατμού εκτόνωσης (Flash Gas unit).....</b>	<b>33</b>
<b>3.2 Case studies .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2.1 Case study 1 .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2.2 Case study 2 .....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.3 Case Study 3.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.4 Σύγκριση Αποτελεσμάτων PR &amp; UMR-PRU.....</b>	<b>54</b>
<b>4 Μεταβολή παραμέτρων κατά τη προσομοίωση της κατανομής του υδραργύρου.....</b>	<b>56</b>
<b>4.1 Επίδραση του αριθμού των ψευδοστατικών του βαρέος κλάσματος.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2 Επίδραση στη κατανομή υδραργύρου όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο PR με το ίδιο         βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου με του UMR-PRU.....</b>	<b>59</b>
<b>4.3 Επίδραση της παροχής εισόδου στη κατανομή του υδραργύρου.....</b>	<b>62</b>
<b>4.3.1 Μηδενική είσοδος A .....</b>	<b>62</b>

4.3.2	Μηδενική είσοδος Β-Γ.....	63
4.4	Επίδραση του Cricondentherm στην κατανομή υδραργύρου.....	66
	Συμπεράσματα.....	73
	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	75
	Αναφορές.....	76
	Παράρτημα.....	78



## Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Εικόνα 1: Εκπομπές υδραργύρου λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων το 2018 [11] .....	20
Εικόνα 2: Γεωχωρικά κατανεμημένες εκπομπές (συνολικού) υδραργύρου στην ατμόσφαιρα λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων το 2015 (g/km <sup>2</sup> /a) από όλους τους τομείς [11] .....	20
Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου .....	29
Εικόνα 4: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Inlet Separation .....	30
Εικόνα 5: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας DPC.....	31
Εικόνα 6: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας NGL .....	32
Εικόνα 7: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Condensate Process.....	33
Εικόνα 8: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Flash Gas .....	34
Εικόνα 9: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Gas Export Compression.....	35
Εικόνα 10: Σημεία δειγματοληψίας στο case study 1 .....	36
Εικόνα 11: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_συνολικό) σύμφωνα με τη PR στο case study 1.....	39
Εικόνα 12: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR στο case study .....	40
Εικόνα 13: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg_συνολικός) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 1 .....	42
Εικόνα 14: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 1.....	42
Εικόνα 15: Σημεία δειγματοληψίας στο εργοστάσιο για το case study 2.....	43
Εικόνα 16: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg_συνολικός) σύμφωνα με τη PR στο case study 2 .....	45
Εικόνα 17: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR στο case study 2.....	46
Εικόνα 18: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg_συνολικός) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 2 .....	47
Εικόνα 19: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 2.....	48
Εικόνα 20: Σημεία δειγματοληψίας στο εργοστάσιο για το case study 3.....	49
Εικόνα 21: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR στο case study 3.....	51
Εικόνα 22: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg_συνολικός) σύμφωνα με τη PR στο case study 3 .....	51
Εικόνα 23: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg_συνολικός) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 3 .....	53
Εικόνα 24: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 3.....	53
Εικόνα 25: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 1 .....	54
Εικόνα 26: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινο) στο case study 3 .....	55
Εικόνα 27: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινο) στο case study 2 .....	55
Εικόνα 28: Το Cricondentherm των προϊόντων 1&2 συναρτήσεως της θερμοκρασίας στο DPC για το case study 1 που προβλέπονται από τα μοντέλα PR & UMR-PRU.....	67

Εικόνα 29: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricondentherm του Προϊόντος 1 για το case study 1 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU.....	68
Εικόνα 30: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricondentherm των Προϊόντων 2&3 για το case study 1 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU.....	68
Εικόνα 31: Το Cricondentherm των προϊόντων 1&2 συναρτήσσει της θερμοκρασίας στο DPC για το case study 2 και που προβλέπονται από τα μοντέλα PR &UMR-PRU.....	69
Εικόνα 32:Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricondentherm των Προϊόντων 2&3 για το case study 2 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU.....	70
Εικόνα 33: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricondentherm του Προϊόντος 1 για το case study 2 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU.....	70
Εικόνα 34: Το Cricondentherm των προϊόντων 1&2 συναρτήσσει της θερμοκρασίας στο DPC για το case study 3 και που προβλέπονται από τα μοντέλα PR &UMR-PRU.....	71
Εικόνα 35: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricondentherm του Προϊόντος 1 για το case study 3 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU.....	71
Εικόνα 36: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricondentherm των Προϊόντων 2&3 για το case study 3 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU.....	72
Εικόνα 37: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 1.....	86
Εικόνα 38: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 2.....	86
Εικόνα 39: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 3.....	87

## Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Κρίσιμες ιδιότητες του υδραργύρου .....	22
Πίνακας 2: Παράμετροι της Mathias-Correman για τον υδράργυρο .....	24
Πίνακας 3: Δεδομένα σχετικά με τις συνθήκες των εισόδων σε κάθε case study .....	36
Πίνακας 4: Τιμές των μετρήσεων συγκέντρωσης υδραργύρου που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας στο case study 1 .....	37
Πίνακας 5: Παροχή και συγκέντρωση Hg που αντιστοιχεί σε κάθε είσοδο στο case study 1 .....	37
Πίνακας 6: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από τη PR για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 1 .....	37
Πίνακας 7: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από το UMR-PRU για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 1 .....	41
Πίνακας 8: Παροχή και περιεκτικότητα Hg των εισόδων στο case study 2 .....	43
Πίνακας 9: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας στο case study 2 .....	44
Πίνακας 10: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από τη PR για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 2 .....	44
Πίνακας 11: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από το UMR-PRU για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 2 .....	46
Πίνακας 12: Παροχή και περιεκτικότητα Hg των εισόδων στο case study 3 .....	48
Πίνακας 13: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας στο case study 3 .....	49
Πίνακας 14: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από τη PR για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 3 .....	50
Πίνακας 15: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από το UMR-PRU για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 3 .....	52
Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας με χρήση του μοντέλου UMR .....	56
Πίνακας 17: Συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται από στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από το μοντέλο UMR .....	57
Πίνακας 18: Συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται από στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από το μοντέλο UMR .....	58
Πίνακας 19: Συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται από τη PR για τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες της PR για το case study 1 .....	59
Πίνακας 20: Συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται από τη PR για τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες της PR για το case study 2 .....	60
Πίνακας 21: Συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται από τη PR για τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες της PR για το case study 3 .....	60
Πίνακας 22: Κατανομή υδραργύρου στα τελικά προϊόντα για το μοντέλο των PR για διαφορετικό χαρακτηρισμό για το βαρύ κλάσμα ως προς τη ποσότητα υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο .....	61
Πίνακας 23: Προβλεπόμενες συγκεντρώσεις υδραργύρου για μηδενική και μη παροχή της εισόδου A από τα μοντέλα PR και UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές .....	62
Πίνακας 24: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα της μονάδας ως προς τη συνολική ποσότητα που εισέρχεται στη μονάδα για τη περίπτωση μηδενικής εισόδου A και από τα δύο μοντέλα και σύγκριση με τις αντίστοιχες στο case study 2 .....	63
Πίνακας 25: Συγκεντρώσεις υδραργύρου στα προϊόντα που προβλέπονται και από τα δύο μοντέλα όταν η είσοδος A είναι μηδενική και σύγκριση τους με τις αντίστοιχες στο case study 2 .....	63

Πίνακας 26: Προβλεπόμενες συγκεντρώσεις υδραργύρου για μηδενική εισόδο Β-Γ και σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές και αυτών υπό κανονικές συνθήκες από τα μοντέλα PR και UMR-PRU .....	64
Πίνακας 27: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα της μονάδας ως προς τη συνολική ποσότητα που εισέρχεται στη μονάδα για τη περίπτωση μηδενικής εισόδου Β-Γ και από τα δύο μοντέλα.....	65
Πίνακας 28: Συγκεντρώσεις υδραργύρου των προϊόντων του εργοστασίου για τη περίπτωση μηδενικής εισόδου Β-Γ και από τα δύο μοντέλα και σύγκριση με τις αντίστοιχες στο case study 2 ..	65
Πίνακας 29:Cricodentherm αέριων προϊόντων που προβλέπονται από τα δύο μοντέλα σε κάθε case study.....	66
Πίνακας 30: Συστατικά της εισόδου Α και ιδιότητες τους για τα case studies 1&2 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU .....	78
Πίνακας 31: Συστατικά της εισόδου Β-Γ και ιδιότητες τους για το case study 1 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU .....	79
Πίνακας 32: Συστατικά της εισόδου Β-Γ και ιδιότητες τους για το case study 2 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU .....	80
Πίνακας 33: Συστατικά της εισόδου Α και ιδιότητες τους για το case study 3 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU .....	81
Πίνακας 34: Συστατικά της εισόδου Β-Γ και ιδιότητες τους για το case study 3 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU .....	82
Πίνακας 35: Συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδραργύρου και των συστατικών του φυσικού αερίου με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο PR .....	84
Πίνακας 36: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 1 για τις εισόδους Α,Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 10 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.....	87
Πίνακας 37:Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 2 για την εισόδο,Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 10 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.....	88
Πίνακας 38: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 3 για την εισόδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 10 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.....	88
Πίνακας 39: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 1 για τις εισόδους Α,Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 14 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.....	88
Πίνακας 40: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 2 για τη εισόδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 14 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.....	89
Πίνακας 41: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 3 για την εισόδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 14 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.....	89
Πίνακας 42: Συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδραργύρου και των συστατικών του φυσικού αερίου με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU .....	90

## Συντομογραφίες

EoS: Equation of State

PR: Peng-Robinson Equation of State

UMR: Universal Mixing Rules

UMR-PRU: Peng-Robinson Equation of State in combination with UNIFAC activity coefficient model by utilizing the Universal Mixing Rule

VLE: Vapor-Liquid Equilibrium

VLLE: Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium

DPC: Dew Point Control

NGL: Natural Gas Liquids

# 1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

## 1.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Υδραργύρου

Ο υδράργυρος αποτελεί ένα από τα πρώτα μέταλλα που ανακαλύφθηκαν ενώ ο ίδιος και ενώσεις του έχουν χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές από την ανακάλυψη τους. Κατά την αρχαιότητα, ο υδράργυρος χρησιμοποιούταν είτε για ιατρικούς είτε για θρησκευτικούς σκοπούς και νεότερα, κατά τα μέσα του 20<sup>ου</sup> αιώνα, ως μέσο για τη θεραπεία της σύφιλης. Επιπλέον, η ένωση του με θείο (θειούχος υδράργυρος HgS), γνωστός και ως κινναβαρίτης (cinnabar), θεωρείται πως για αιώνες χρησιμοποιούταν ως βαφή εξαιτίας του ερυθρού χρώματος του. [1] Στη σημερινή εποχή, ωστόσο, οι περισσότερες εφαρμογές του ή εφαρμογές που περιέχουν υδράργυρο έχουν καταργηθεί ενώ άλλες βρίσκονται υπό εξέταση λόγω της γνωστής του πλέον τοξικής φύσης. Πλέον, ο υδράργυρος συναντάται κυρίως στη χημική βιομηχανία ως καταλύτης, σε ηλεκτρικούς διακόπτες, ανορθωτές και οδοντικά αμαλγάματα αλλά αναμένεται όλα τα προϊόντα και οι βιομηχανικές εφαρμογές να έχουν απαλαχθεί από υδράργυρο στο μέλλον. [2]

Ο υδράργυρος συμβολίζεται ως χημικό στοιχείο (Hg), έχει ατομικό αριθμό 80 και ατομική μάζα ίση με 200.59 g/mol. Η όψη του είναι αργυρόλευκη και λαμπερή σε υγρή φάση και αποτελεί το μοναδικό μέταλλο το οποίο απαντάται στη φάση αυτή υπό θερμοκρασία περιβάλλοντος, εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξης και σημείου βρασμού του (-38.87°C και 356.58°C αντίστοιχα). Ωστόσο, συναντάται στην ατμόσφαιρα, στο χώμα και σε υδατικά περιβάλλοντα υπό διαφορετικές μορφές σε κάθε ένα περιβάλλον. Ένα ακόμα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του είναι η υψηλή τάση ατμών, η οποία θεωρείται αρκετά υψηλή εάν συσχετιστεί με την ατομική του μάζα. Επίσης, ο υδράργυρος ανήκει στα βαρέα μέταλλα, με πυκνότητα ίση με 13.53 g/cm<sup>3</sup>, ιδιότητα που τον κατατάσσει ως το πιο πυκνό υγρό. Αυτά τα περιέργα χαρακτηριστικά του, ωστόσο, εξηγούνται από την ηλεκτρονιακή δομή του και συγκεκριμένα από το φαινόμενο αδρανούς ζεύγους, που του προσδίδει ιδιότητες όμοιες με αυτές των ευγενών αερίων. [3]

Οι βαθμίδες οξειδωσης στις οποίες συναντάται στη φύση ο υδράργυρος αριθμούνται σε τρεις: ο στοιχειακός Hg<sup>0</sup> (0), με σθένος (+1) Hg<sup>+1</sup> (mercury(I)) και σθένος (+2) Hg<sup>+2</sup> (mercury(II)). Η σταθερότερη οξειδωτική του βαθμίδα είναι η δεύτερη (II). Επιπλέον, ο υδράργυρος δεν αντιδρά κατά κύριο λόγο με οξέα. Ωστόσο, όταν έρθει σε επαφή με οξειδωτικά οξέα, όπως το θειικό ή το νιτρικό οξύ, διαλύεται με αποτέλεσμα την παραγωγή αλάτων όπως θειικό και νιτρικό άλας. Επιπλέον, ο υδράργυρος αντιδρά με αλογόνα και μερικά αμέταλλα όπως το θείο, το σελήνιο κ.α. [3] Ο υδράργυρος επίσης τείνει να σχηματίζει κράματα με άλλα μέταλλα, τα οποία είναι γνωστά και ως αμαλγάματα. Κοινά παραδείγματα αμαλγαμάτων υδραργύρου είναι με χρυσό, ψευδάργυρο και νάτριο. Ένα αμάλγαμα με μεγάλο ενδιαφέρον αποτελεί αυτό με το αργίλιο, καθώς ο υδράργυρος τείνει να αλλοιώνει και εν τέλει να καταστρέψει τη στρώση οξειδίου του αργιλίου που υπάρχει πάνω στο μέταλλο προκειμένου να το προστατεύει από την οξείδωση. Ο σίδηρος, ωστόσο, δεν συμμετέχει στο σχηματισμό αμαλγάματος με τον υδράργυρο και για αυτό το λόγο συνηθίζεται ο υδράργυρος να αποθηκεύεται και να μεταφέρεται σε σιδερένια δοχεία. [4]

Η διαλυτότητα του Hg παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, ειδικά για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Καθώς τα ορυκτά καύσιμα εξαντλούνται με τη πάροδο του χρόνου, οι γεωτρήσεις αναγκαστικά γίνονται σε βαθύτερα και θερμότερα κοιτάσματα προκειμένου να υπάρχει πρόσβαση σε αυτά, στα οποία όμως ενδεχομένως η περιεκτικότητα σε Hg να είναι αυξημένη. Κατά συνέπεια, μαζί με τα ορυκτά καύσιμα αντλείται και περισσότερος υδράργυρος. Τα αυξημένα επίπεδα υδραργύρου στα καύσιμα είναι πιθανόν να προκαλέσουν ατυχήματα και να θέσουν σε κίνδυνο ανθρώπους στο περιβάλλοντα χώρο κατά την επεξεργασία των καυσίμων αυτών, καθώς ο υδράργυρος έχει την τάση να σχηματίζει αμαλγάματα όταν έρχεται σε επαφή με τον μεταλλικό εξοπλισμό καταστρέφοντας τον.

Επίσης, ο τοξικός του χαρακτήρας καθιστά την έκθεση σε αυτόν επιβλαβή για τους ανθρώπους και το περιβάλλον.

Επιπλέον, δίνεται έμφαση όχι μόνο στη διαλυτότητα του στα καύσιμα αλλά και στα βοηθητικά ρεύματα που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία τους. Γενικώς, ο στοιχειακός υδράργυρος τείνει να διαλύεται περισσότερο καθώς αυξάνεται ο αριθμός ατόμων άνθρακα των υδρογονάνθρακων όπως και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όσον αφορά τους διακλαδισμένους υδρογονάνθρακες και τις ολεφίνες, ο Hg δεν είναι τόσο διαλυτός σε αυτούς σε σύγκριση με τους μη διακλαδισμένους. Επιπλέον, η διαλυτότητα του σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι υψηλότερη σε σχέση με τα αλκάνια ενώ σε γενικές γραμμές διαλύεται τόσο σε πολικούς όσο και σε μη πολικούς διαλύτες. Ειδικότερα, ως προς τους πολικούς διαλύτες που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου, ο υδράργυρος είναι περισσότερο διαλυτός σύμφωνα με την εξής σειρά : αλκοόλες>τριαιθυλενογλυκόλη(TEG)>αιθυλενογλυκόλη(MEG)>αμίνες>νερό. Τέλος,, σε περίπτωση υπερκορεσμού σε υδράργυρο ενός ρευστού (φυσικό αέριο, υγροί υδρογονάνθρακες κλπ.) τότε ο υδράργυρος κατακρημνίζεται ως στοιχειακός υδράργυρος σε υγρή μορφή. [5]

## 1.2 Υδράργυρος στο φυσικό περιβάλλον

Ο υδράργυρος συναντάται στο φλοιό της γης και στη φύση ανιχνεύεται υπό τη μορφή στοιχειακού υδραργύρου, διαλυμένος οργανικός και διαλυμένος ανόργανος με κυρίαρχη μορφή αυτή του κινναβαρίτη. Μπορεί να βρεθεί στην ατμόσφαιρα, σε υδατικά περιβάλλοντα αλλά και στο έδαφος καθώς μεταναστεύει από το ένα περιβάλλον στο άλλο. Ως προς τις πηγές υδραργύρου, ο Hg απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα κατά την έκρηξη ηφαιστειών, από την διάβρωση πετρωμάτων ή ακόμη και κατά την αποσύνθεση του εδάφους. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η διάδοση του υδραργύρου δεν προκαλείται από ανθρώπινο παράγοντα. Ωστόσο, για την υπέρμετρη εκπομπή του στο περιβάλλον υπεύθυνες είναι οι ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η καύση στερεών καυσίμων, πετρελαίου και φυσικού αερίου, οι εξορύξεις, η καύση οικιακών απορριμμάτων κ.α. με αποτέλεσμα ο υδράργυρος να μεταναστεύει στο νερό και στο έδαφος όπου βρέχει ή χιονίζει. [1]

Ιδιαίτερη προσοχή έχει κυρίως δοθεί στη μόλυνση του υδατικού περιβάλλοντος από τον υδράργυρο εξαιτίας της ιδιότητας του να σχηματίζει μεθυλικό υδράργυρο ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ) σε αυτά. Πιστεύεται πως στα υψηλότερα στρώμα των ωκεανών ο χρόνος ζωής του μεθυλικού υδράργυρου αντιστοιχεί σε περίπου 30 χρόνια, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη παραμένει εκεί αιώνες. Ένας ακόμη λόγος είναι πως η απομάκρυνση του υδραργύρου από το νερό είναι πολύ πιο βραδεία σε σχέση με αυτή στην ατμόσφαιρα. Επίσης, έχει την τάση να συσσωρεύεται σε οργανισμούς σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σύγκριση με αυτές που υπάρχουν στο περιβάλλον. Ο βιολογικός μηχανισμός συσσώρευσης υδραργύρου ονομάζεται βιοσυσώρευση και αποδεδειγμένα είναι πιο σημαντική η επίδραση του σε πιο ψυχρά ύδατα. Έτσι, το ζωοπλαγκτόν, το οποίο αποτελεί τον κύριο συσσωρευτή υδραργύρου στα υδάτινα οικοσυστήματα, καταναλώνεται από ψάρια τα οποία με τη σειρά τους καταναλώνονται από ζώα υψηλότερα στην τροφική αλυσίδα, καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο να επηρεάζεται η ανθρώπινη ζωή. [2]

Οι μορφές υπό τις οποίες ο υδράργυρος εντοπίζεται στη φύση είναι οι ακόλουθες [2]:

- **Οργανικός υδράργυρος:** η πιο κοινή μορφή του οργανικού υδραργύρου και ταυτόχρονα η περισσότερο ζημιογόνα είναι ο μεθυλικός υδράργυρος ( $\text{CH}_3\text{Hg}$ ). Είναι παρών τόσο σε εδάφη όσο και σε θαλάσσια οικοσυστήματα και συντίθεται με τη συνεισφορά βακτηρίων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ζωντανοί οργανισμοί τείνουν να απορροφούν μεθυλικό υδράργυρο με συνέπεια να μεταναστεύει σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς μέσω της τροφικής αλυσίδας συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου.
- **Στοιχειακός υδράργυρος:** συνήθως χρησιμοποιείται σε ανθρώπινες δραστηριότητες και αν δεν αποθηκευτεί, ο υδράργυρος σταδιακά εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα και μεταφέρεται σε

όλη τη γη. Στην ατμόσφαιρα, ο υδράργυρος δύναται να παραμείνει περίπου ενάμιση χρόνο ή ακόμα να αντιδράσει προς σχηματισμό ανόργανων ενώσεων και εν τέλει να καταλήξει είτε στο έδαφος είτε σε υδάτινα περιβάλλοντα.

- **Ανόργανος υδράργυρος:** οι περισσότερες ανόργανες ενώσεις του υδραργύρου αποτελούν χρωματιστές σκόνες ή κρύσταλλοι οι οποίοι τείνουν να μεταφέρονται από την ατμόσφαιρα στα εδάφη και στο νερό επειδή είναι περισσότερο διαλυτές στο νερό της βροχής όπως και πιο επιρρεπείς να αντιδράσουν σε αυτήν. Η πιο κοινή ανόργανη ένωση του υδραργύρου είναι ο κινναβαρίτης ( $\beta$ -HgS) ενώ το οξειδίο του υδραργύρου (HgO) σχηματίζεται επίσης στην ατμόσφαιρα.

### 1.3 Υδράργυρος στα ορυκτά καύσιμα

Στη φύση, η παρουσία του υδραργύρου και των ενώσεων του σε πηγές ορυκτών καυσίμων είναι κοινό φαινόμενο. Παγκοσμίως, η παρουσία του έχει αναφερθεί σε διάφορα κοιτάσματα υδρογονανθράκων όπως στη βορειοδυτική και νοτιοδυτική Αμερική, Ευρώπη, βόρεια Αφρική, Μέση Ανατολή κ.α. Ωστόσο, αναλόγως τις γεωλογικές συνθήκες, το περιεχόμενο του Hg κυμαίνεται από 0.01 έως 1,000 ppm ή υψηλότερα. [6]

Έχει παρατηρηθεί, ωστόσο, ότι πηγές υδρογονανθράκων με αυξημένη συγκέντρωση Hg παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα και χαμηλά σε σουλφίδια και μερκαπτάνες καθώς και υψηλές γεωθερμικές βαθμίδες, χωρίς όμως να συνεπάγεται πως ταυτόχρονα είναι πηγές με χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Οι μερκαπτάνες τείνουν να αντιδρούν με  $Hg^0$  προς σχηματισμό  $\beta$ -HgS ενώ οι μορφές του θείου που δεν έχουν συμμετάσχει σε καμία αντίδραση παραμένουν εν τέλει σε θειοφαινική μορφή. Επιπλέον, οι προαναφερθείσες υψηλές συγκεντρώσεις του  $CO_2$  μπορεί να προκληθούν από τη θερμική διάσπαση των ανθρακικών πετρωμάτων. Τέλος σημειώνεται πως σε όξινες πηγές υδρογονανθράκων, δηλαδή με σημαντική συγκέντρωση  $H_2S$ , ο υδράργυρος εντοπίζεται ως  $\beta$ -HgS, ενώ σε «γλυκές» πηγές, δηλαδή με ασήμαντη συγκέντρωση σε  $H_2S$ , εμφανίζεται εν τέλει στο φυσικό αέριο, στο αργό πετρέλαιο, το συμπύκνωμα και το παραγόμενο νερό είτε ως στοιχειακός είτε σε ενώσεις του [5].

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία της γεώτρησης, θεωρείται πως ο  $Hg^0$  βρίσκεται σε ισορροπία ατμού-υγρού-υγρού (VLE: Vapor Liquid Liquid Equilibrium). Μόλις όμως ξεκινήσει η γεώτρηση των υδρογονανθράκων, ο υδράργυρος αρχίζει να αναδύεται στην επιφάνεια μαζί με τους υδρογονάνθρακες και καθώς εναλλάσσονται οι τιμές θερμοκρασιών και πιέσεων, εξαιτίας της εξόρυξης, ο υδράργυρος ανακατανέμεται συνεχώς και στις τρεις φάσεις: ατμού, υγρού και υδατική. Επιπλέον, καθώς οι υδρογονάνθρακες κατευθύνονται προς την επιφάνεια ψύχονται και αναγκάζουν τον  $Hg^0$  να καθιζάνει ως σταγονίδια και να απορροφηθεί από κηροί, άμμο ή αργιλώδες χώμα. [5]

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η διάβρωση του εξοπλισμού και οι κίνδυνοι για την υγεία που προκαλεί ο υδράργυρος και οι ενώσεις του κατά την επεξεργασία υδρογονανθράκων προσέλκυσε το ενδιαφέρον των ερευνητών αναφορικά με τις μορφές που υφίσταται ο υδράργυρος σε αυτές τις διεργασίες, έτσι ώστε να ληφθούν τα απαραίτητα μέτρα για την αποφυγή καταστρεπτικών συνεπειών λόγω της παρουσίας του. Μερικές από τις μορφές Hg στα ορυκτά καύσιμα είναι οι ακόλουθες [7]:

- **Στοιχειακός υδράργυρος:** ο στοιχειακός υδράργυρος διαλύεται στους υδρογονάνθρακες σε συγκεντρώσεις της τάξεως των μερικών ppm και απορροφάται σε μεταλλικές επιφάνειες όπως και σε αιωρούμενα σωματίδια, άμμο, κερία και αργιλικό χώμα.
- **Οργανικές ενώσεις υδραργύρου (RHgR και RHgCl, όπου  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$  etc.):** αυτή η μορφή είναι κατά βάση διαλυτή στο αργό πετρέλαιο και στο συμπύκνωμα φυσικού αερίου. Ωστόσο, εξαιτίας τα διαφορετικά σημεία βρασμού και διαλυτότητες που παρουσιάζουν αυτές οι



ενώσεις μεταξύ τους, έχουν ως αποτέλεσμα να κατανέμονται σε διάφορα κλάσματα κατά την απόσταξη .

- **Ανόργανες ενώσεις υδραργύρου ( $Hg^{2+}X$  ή  $Hg^{2+}X_2$  όπου  $X=$  ανόργανο ιόν):** η μορφή αυτή είναι πολύ περισσότερο διαλυτή στην υδατική φάση παρά στο συμπύκνωμα του φυσικού αερίου ή στο αργό πετρέλαιο και για αυτό πιο πιθανό να βρεθεί στο νερό κατά τους πρωταρχικούς διαχωρισμούς. Επιπλέον, ενδεχομένως ο υδράργυρος να εντοπίζεται αιωρούμενος στο αργό πετρέλαιο απορροφημένος σε αιωρούμενα σωματίδια μέσα . Τέλος, αναφέρεται πως τα χλωρίδια υδραργύρου είναι δέκα φορές περισσότερο διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες από ότι ο στοιχειακός υδράργυρος.
- **Σύμπλοκα υδραργύρου-θείου ( $HgK$  ή  $HgK_2$  όπου  $K=$  οργανικό οξύ, πορφυρίνη ή θειόλη):** πιστεύεται πως αυτή η μορφή του υδραργύρου είναι παρούσα στο αργό πετρέλαιο και σε συμπυκνώματα αλλά η ύπαρξη της δεν έχει ακόμη επιβεβαιωθεί. Επίσης, τα σύμπλοκα Hg θεωρείται ότι αντιδρούν και σχηματίζουν λασπώδεις μάζες πλούσιες σε Hg σε επίπεδα συγκεντρώσεων περίπου στα 100ppm.
- **Αιωρούμενος/Σωματιδιακός υδράργυρος και ενώσεις υδραργύρου:** η πιο κοινή ένωση αιωρούμενου υδραργύρου είναι ο HgS, ο οποίος φαίνεται να μην διαλύεται στο νερό και στο πετρέλαιο.

Αξίζει να αναφερθεί πως ο υδράργυρος επίσης κατηγοριοποιείται με βάση τη διαλυτότητα του ως διαλυμένος ή ως αδιάλυτος. Συγκεκριμένα ως διαλυμένος εννοείται ο υδράργυρος που περνά διαμέσου ενός φίλτρου με μέγεθος πόρων 0.2-0.8  $\mu m$ , προτιμητέα 0.45  $\mu m$  ενώ χαρακτηρίζεται ως αδιάλυτος όταν αδυνατεί να διαπεράσει το φίλτρο. Επίσης, ο αδιάλυτος υδράργυρος ονομάζεται και σωματιδιακός. Επιπλέον, ο πιο κοινός τύπος σωματιδιακού υδραργύρου είναι αυτός του κινναβαρίτη και όχι ο στοιχειακός. Ωστόσο, υπάρχουν ενδείξεις πως σωματίδια διαμέτρου μικρότερης αυτής του πόρου του φίλτρου, να το διαπερνούν και να χαρακτηριστεί λανθασμένα ο υδράργυρος διαλυμένος. Αυτό το γεγονός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στο αργό πετρέλαιο δεν βρίσκεται στη πραγματικότητα υδράργυρος ως διαλυμένος  $Hg^0$ , αλλά σωματίδια  $\beta$ -HgS, τα οποία είναι αυτά που διαπερνούν τα φίλτρα. [5]

Η κυρίαρχη μορφή υδραργύρου στο φυσικό αέριο είναι η στοιχειακή. Από την άλλη πλευρά, στους υγρούς υδρογονάνθρακες συναντάται ο κινναβαρίτης, με τον στοιχειακό και άλατα  $Hg^{2+}$  να ακολουθούν. Θα πρέπει να αναφερθεί ωστόσο ότι ο  $HgCl_2$  σε νερό με  $pH=7$  δεν διαλύεται ενώ γενικότερα το  $Hg^{2+}$  είναι σταθερό σε όξινες συνθήκες. Σε γλυκόλες και αμίνες που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου, ωστόσο, έχουν ανιχνευθεί γνωστές μορφές του υδραργύρου όπως  $HgS_2H^-$  στις αμίνες και  $Hg(SR)_2$  στις γλυκόλες. Αυτές σχηματίζονται από ίχνη οξειδωτικών ουσιών στο φυσικό αέριο που αντιδρούν με  $H_2S$ , μερκαπτάνες κ.α. [5].

Ως προς την περιεκτικότητα του υδραργύρου στα ορυκτά καύσιμα, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί μέσω προηγμένων αναλυτικών μεθόδων. Ωστόσο, η δειγματοληψία του φυσικού αερίου που περιέχει υδράργυρο δεν είναι πάντα εύκολη. Ορισμένα από τα προβλήματα που χρειάζεται να αντιμετωπιστούν κατά τη δειγματοληψία είναι τα εξής: η μετατροπή του σε άλλες μορφές μέσα στα δοχεία δειγματοληψίας, η οξείδωση του σε ιοντικές μορφές όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα, νερό ή ίχνη οξειδωτικών και η προσρόφηση του υδραργύρου στις επιφάνειες μεταλλικών δοχείων δειγματοληψίας. [5] [7] Επίσης, ενώσεις υδραργύρου είναι δυνατόν να ανακατανέμονται μεταξύ των φάσεων κατά τη δειγματοληψία. Ως συνέπεια, απαιτείται ο έλεγχος στο ισοζύγιο μάζας του υδραργύρου στην περίπτωση που είναι επιθυμητός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης Hg. Εν κατακλείδι, το υλικό του δοχείου δειγματοληψίας θα πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά και επίσης να λαμβάνεται υπόψιν ότι οι πειραματικές μετρήσεις ενδεχομένως να εμπεριέχουν αβεβαιότητα

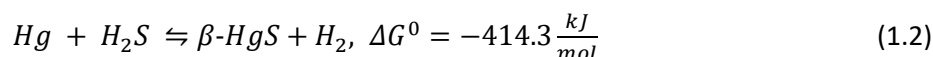
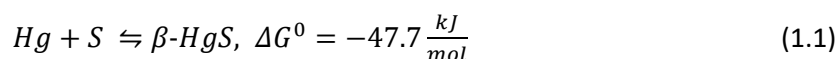
εξαιτίας των προαναφερθέντων προβλημάτων που μπορεί να προκύψουν κατά τη δειγματοληψία [7], όπως αναφέρεται επίσης πως οι διαθέσιμες μετρήσεις Hg είναι περιορισμένες.

#### 1.4 Αντιδράσεις που συμμετέχει ο Υδράργυρος κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου

Η συμπεριφορά του υδραργύρου κατά την επεξεργασία φυσικού αερίου και του πετρελαίου δεν είναι ακόμη ξεκάθαρη στην ερευνητική κοινότητα, ειδικά όσον αφορά τις αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει. Διάφορες προσπάθειες διαλεύκανσης των μηχανισμών των αντιδράσεων που συμμετέχει έχουν γίνει, καθώς η διάβρωση του εξοπλισμού και ζητήματα υγείας και ασφάλειας καθιστούν την ανάγκη πρόληψης των προβλημάτων αυτών επιτακτική.

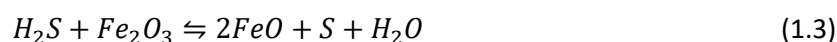
Πιστεύεται πως ο υδράργυρος αντιδρά σχηματίζοντας HgS ή ιοντικές ενώσεις σε διεργασίες υπό υψηλές θερμοκρασίες, παρόλο που οι προτεινόμενοι μηχανισμοί που περιλαμβάνουν ιοντικές και οργανικές ενώσεις του υδραργύρου είναι αμφίβολοι. [7]

Η παρουσία του θείου και θειικών ενώσεων στο φυσικό αέριο είναι επιβεβαιωμένη και πως ο υδράργυρος αντιδρά μαζί τους. Παρόλο που δεν έχει ακόμη επιβεβαιωθεί εάν ο υδράργυρος αντιδρά με στοιχειακό θείο ή με ενώσεις του, είναι εφικτό και το S και το H<sub>2</sub>S να αντιδράσουν υπό συνθήκες περιβάλλοντος καθώς και οι δύο αντιδράσεις έχουν αρνητική τιμή ΔG<sup>0</sup> στην ατμώδη φάση. [8] [9] Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί των αντιδράσεων είναι οι παρακάτω:

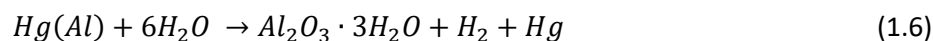


Επιπρόσθετα, η παρουσία του HgS<sub>2</sub>H<sup>-</sup> σε υψηλού pH διαλύματα αμινών και του Hg(SR)<sub>2</sub> σε διαλύματα γλυκολών όπως έχει ήδη αναφερθεί, πιστεύεται πως προέρχονται από την αντίδραση με ίχνη οξειδωτικών ουσιών στο φυσικό αέριο με το H<sub>2</sub>S. Ωστόσο, κατά τη διεργασία αναγέννησης αμινών ή γλυκολών, οι υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να προκαλέσουν διάσπαση των ενώσεων υδραργύρου. Είναι επίσης πιθανόν αυτές οι ενώσεις να συνεχίσουν να αντιδρούν δημιουργώντας λασπώδεις μάζες πλούσιες σε υδράργυρο. Σε αυτές ο υδράργυρος βρίσκεται υπό την μορφή β-HgS.

Επίσης, το H<sub>2</sub>S συνεισφέρει στη διάβρωση αγωγών κατασκευασμένων από χάλυβα από τον Hg, καθώς ο Hg μπορεί να αντιδράσει με S που παράγεται κατά τον μηχανισμό διάβρωσης του χάλυβα με το H<sub>2</sub>S σύμφωνα με τον ακόλουθο μηχανισμό:



Όσον αφορά το μηχανισμό σχηματισμού αμαλγάματος, η προτεινόμενη αντίδραση του υδραργύρου με το αλουμίνιο είναι: [6]



Υπάρχουν ενδείξεις ότι ο υδράργυρος αντιδρά επίσης με το HgCl<sub>2</sub> σχηματίζοντας Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ο οποίος είναι αδιάλυτος στους υδρογονάνθρακες και καθιζάνει ως:



Έχει μετρηθεί ότι η αντίδραση αυτή έχει χρόνο ημιζωής 10 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος . [10] Ωστόσο, δεν είναι ακόμη σαφής η προέλευση του  $HgCl_2$  στα συστήματα φυσικού αερίου. Μία πιο λογική πρόταση είναι η αντίδραση ενώσεων υδραργύρου με χλωριούχα άλατα (π.χ.  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  κ.λπ.) που είναι γνωστό πως υπάρχουν σε άλμες, αλλά αυτό απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.

Δυστυχώς, στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν διαθέσιμες σταθερές ισορροπίας ή κινητικές σταθερές για τις αντιδράσεις του Hg σε συστήματα υδρογονανθράκων.

### 1.5 Η απειλή του υδραργύρου για το περιβάλλον και τον άνθρωπο

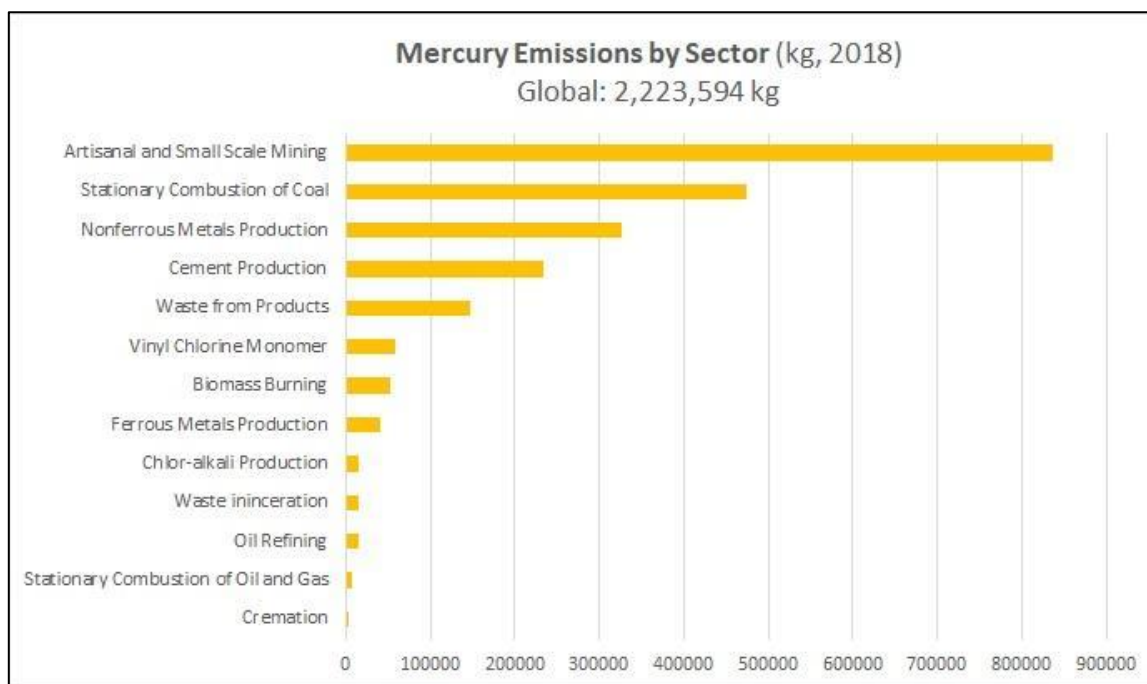
Ο υδράργυρος είναι ένα τοξικό μέταλλο. Ωστόσο, δεν απειλούν όλες οι μορφές του την ανθρώπινη υγεία ή/και το περιβάλλον. Ειδικότερα, ο χρόνος έκθεσης, η μορφή του υδραργύρου καθώς και γεωχημικοί και περιβαλλοντικοί παράγοντες, οι οποίοι επηρεάζουν την κατανομή του υδραργύρου στο περιβάλλον, καθορίζουν το επίπεδο κινδύνου για μόλυνση από υδράργυρο. [1]

Ο μεθυλικός υδράργυρος, η πιο τοξική μορφή υδραργύρου, μπορεί να επηρεάσει το ανοσοποιητικό σύστημα, να τροποποιήσει το γενετικό και ενζυμικό σύστημα, να βλάψει το νευρικό σύστημα ή ακόμη να επηρεάσει το συντονισμό των αισθήσεων, της αφής, της όρασης και της γεύσης. Επιπλέον, τα αναπτυσσόμενα έμβρυα είναι πολύ πιο ευαίσθητα στη δηλητηρίαση από υδράργυρο σε σχέση με ενήλικους οργανισμούς. Συνήθως, η δηλητηρίαση από μεθυλικό υδράργυρο επέρχεται κατά την κατάποση. Από την άλλη πλευρά, ο στοιχειακός υδράργυρος αποτελεί απειλή όταν εισπνέεται για σημαντικό χρονικό διάστημα. Η έκθεση σε αυτή τη μορφή υδραργύρου μπορεί να προκαλέσει τρέμουλο, ουλίτιδα, ευερεθιστότητα ενώ σε περίπτωση κατάποσης διερχόμενος από το πεπτικό σύστημα ενδέχεται να μην προκαλέσει βλάβη εξαιτίας του βραδέος ρυθμού απορρόφησης. Η κατάποση άλλων μορφών υδραργύρου όπως  $HgCl_2$  όμως, μπορεί να βλάψει το γαστρεντερικό σύστημα και να προκαλέσει νεφρική ανεπάρκεια. [1]

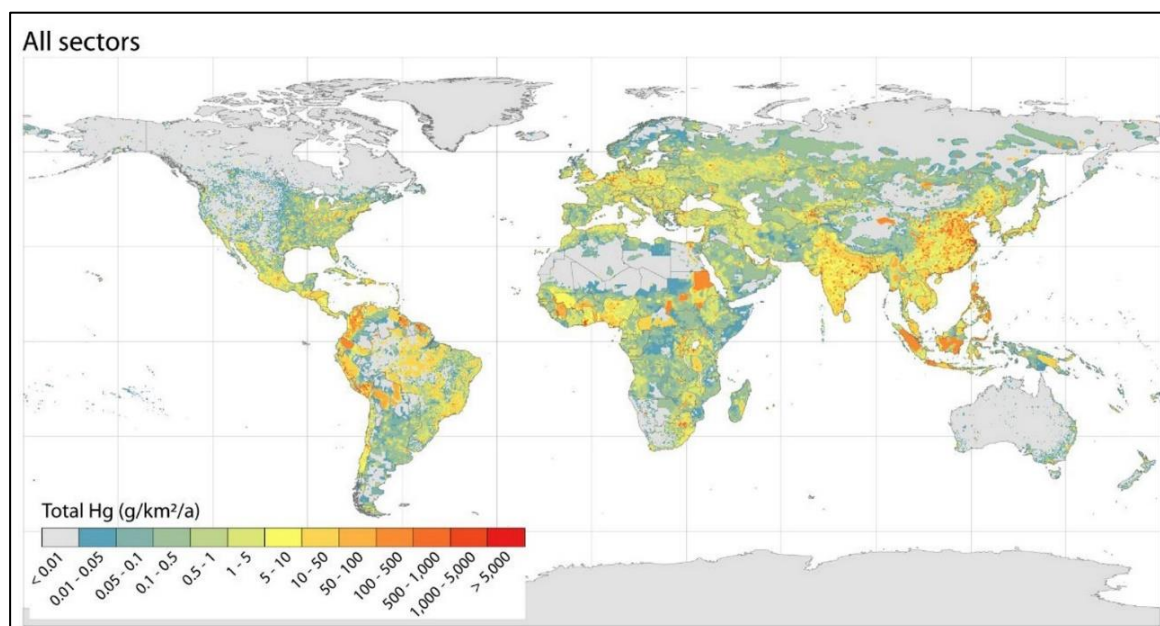
Οι άνθρωποι απειλούνται από το μεθυλικό υδράργυρο κατά τη βρώση μολυσμένων ψαριών και ιδιαίτερα ζώων της άγριας ζωής που βρίσκονται στη κορυφή της υδάτινης τροφικής πυραμίδας. Ως εκ τούτου, οι άνθρωποι που καταναλώνουν πολλά θαλασσινά διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο. Επιπλέον, οι κάτοικοι κοντά σε βιομηχανικές περιοχές ή κοντά σε ορυχεία υδραργύρου είναι πιο πιθανόν να επηρεαστούν από τα αυξημένα επίπεδα υδραργύρου. [1] Οι επιπτώσεις, φυσικά, αγγίζουν και την χλωρίδα και πανίδα. Μειωμένη γονιμότητα, διαταραχή στην ανάπτυξη των εμβρύων, αλλαγές στη συμπεριφορά και επιβλαβείς επιδράσεις στη χημεία του αίματος αποτελούν μερικές από τις τοξικές επιπτώσεις που προκαλεί ο υδράργυρος, αν και δεν είναι πλήρως κατανοητό σε ποιο βαθμό ο υδράργυρος διέπει αυτές τις επιδράσεις. [2]

Όσον αφορά τις βιομηχανικές εκπομπές υδραργύρου, η ερασιτεχνική και μικρής κλίμακας εξόρυξη χρυσού φαίνεται να είναι η πιο ρυπογόνος ανθρωπογενής πηγή στον πλανήτη, καθώς το 37.7% περίπου των συνολικών εκπομπών Hg που μετρήθηκαν το 2018 προέρχονται από αυτή. Ακολουθούν η καύση άνθρακα (21%), η παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων (15%) και η παραγωγή τσιμέντου (11%) ενώ πιο αναλυτικά απεικονίζονται στην Εικόνα 1. Επιπλέον, εκτιμάται ότι 2220 tn υδραργύρου

απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ετησίως, συμπεριλαμβανομένου του υδραργύρου που επανεκπέμπεται. [11]



Εικόνα 1: Εκπομπές υδραργύρου λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων το 2018 [11]



Εικόνα 2: Γεωχωρικά κατανεμημένες εκπομπές (συνολικού) υδραργύρου στην ατμόσφαιρα λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων το 2015 (g/km²/a) από όλους τους τομείς [11]

Η συμβολή των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στην ατμοσφαιρική ρύπανση από τον υδράργυρο έχει αναγνωριστεί διεθνώς και τον Οκτώβριο του 2013 υιοθετήθηκε διεθνώς η σύμβαση της Μιναμάτα, η οποία έχει υπογραφεί από 98 συμβαλλόμενα μέρη. Η σύμβαση αυτή πήρε το όνομα της από το περιστατικό στη Μιναμάτα της Ιαπωνίας τη δεκαετία του 1950, όταν άνθρωποι και ζώα άρχισαν να εμφανίζουν συμπτώματα που σχετίζονται με το νευρολογικό σύστημα για να διαπιστωθεί αργότερα ότι επρόκειτο για δηλητηρίαση από υδράργυρο λόγω της μόλυνσης του κόλπου Μιναμάτα από το τοπικό εργοστάσιο παραγωγής οξικού οξέος, ακεταλδεΐδης και γενικότερα χημικών ουσιών.

Συγκεκριμένα, το εργοστάσιο απελευθέρωνε τόνους μολυσμένων με υδράργυρο λυμάτων στον κόλπο για πολλά χρόνια, ο οποίος είχε σημαντικό ρόλο στη διατροφή των ντόπιων. Επιπλέον, η σύμβαση Μιναμάτα είχε ως στόχο τη προστασία της ανθρώπινης ζωής και του περιβάλλοντος από τις ανθρωπογενείς εκπομπές υδραργύρου και ενώσεων του στην ατμόσφαιρα και αργότερα επικαιροποιήθηκε το 2017, όταν εισήχθησαν περαιτέρω μέτρα. [2] Τα μέτρα αυτά αφορούν:

- Απαγόρευση προϊόντων που περιέχουν υδράργυρο (θερμόμετρα, μπαταρίες κ.λπ.)
- Υποχρεωτική διαχείριση και αποκατάσταση των χώρων που έχουν μολυνθεί από υδράργυρο
- Περιορισμός της περιεκτικότητας σε υδράργυρο των λαμπτήρων/φωτιστικών σωμάτων
- Υποχρέωση των οδοντιάτρων να εγκαθιστούν φίλτρα υψηλής απόδοσης ώστε να αποφευχθεί η απελευθέρωση υδραργύρου, καθώς και θέσπιση ορίων για τα σφραγίσματα που περιέχουν υδράργυρο στην οδοντιατρική
- Απαγόρευση των βιομηχανικών διεργασιών που χρησιμοποιούν υδράργυρο και θέσπιση ακόμη ορίων όσον αφορά τις εκπομπές υδραργύρου, όπως οι εκπομπές από την καύση άνθρακα σε χώρους παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Η διάβρωση του εξοπλισμού που προκαλείται από τον υδράργυρο και τις ενώσεις του μπορεί επίσης να έχει αρνητικό αντίκτυπο στο περιβάλλοντα χώρο του εργοστασίου, καθώς και, πιο άμεσα, να τεθεί σε κίνδυνο η υγεία των εργαζομένων. Η βλάβη του εξοπλισμού ξεκινά από το σχηματισμό αμαλγάματος. Συγκεκριμένα, ο υδράργυρος συμμετέχει στην αντίδραση με μεταλλικές ενώσεις που οδηγεί στη διάβρωση επειδή το αμάλγαμα είναι πιο εύθραυστο από το μέταλλο ή στη περίπτωση του εξοπλισμού από αλουμίνιο το αμάλγαμα τείνει να αντιδρά με την υγρασία προκειμένου να σχηματιστεί οξειδίο του αλουμινίου και καθαρός υδράργυρος. Επομένως, ο υδράργυρος είναι και πάλι διαθέσιμος για να ανασχηματιστεί αμάλγαμα και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται έως ότου να καταστραφεί εν τέλει πλήρως ο μεταλλικός εξοπλισμός. Ένας άλλος μηχανισμός διάβρωσης είναι το liquid metal embrittlement (LME), μία διεργασία διάβρωσης μετάλλου που συμβαίνει όταν ο μεταλλικός εξοπλισμός που είναι συνήθως όλκιμος και καταπονημένος, έρχεται σε επαφή με υγρό μέταλλο, στη περίπτωση αυτή ο υγρός υδράργυρος. [12] Κατά την liquid metal embrittlement, άτομα Hg απορροφώνται σε καταπονημένες επιφάνειες και σε ρωγμές κατά μήκος των ορίων των κόκκων και ως αποτέλεσμα οι διατομικοί δεσμοί του υποστρώματος τελικά εξασθενούν. [6] Συνήθη παραδείγματα στη βιομηχανία είναι η διάβρωση του Al σε κρυογονικούς εναλλάκτες θερμότητας, πύλες. [12]

## 2 Θερμοδυναμικά Μοντέλα

Η χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων είναι απαραίτητη προκειμένου να προβλεφθεί η κατανομή του υδραργύρου στο φυσικό αέριο κατά την επεξεργασία του. Στη συγκεκριμένη εργασία, τα θερμοδυναμικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται είναι η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson EoS και το EoS/G<sup>E</sup> μοντέλο UMR-PRU. Ωστόσο, έγκεινται δυσκολίες κατά την πρόβλεψη της κατανομής και ιδιαίτερα της τάσης ατμών του υδραργύρου. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο υδράργυρος χαρακτηρίζεται από ασυνήθιστα υψηλή τάση ατμών σε σχέση με το ατομικό του βάρος. Για αυτό το λόγο, προκειμένου τα αποτελέσματα που θα προκύψουν να είναι περισσότερο ακριβή και κοντινά με τις αντίστοιχες πραγματικές τιμές της τάσης ατμών Hg, χρησιμοποιούνται οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας του Πίνακα 1 για την κυβική καταστατική εξίσωση PR και η έκφραση των Mathias-Corpean [13] (2.11) για το EoS/G<sup>E</sup> μοντέλο UMR-PRU όπως περιγράφεται παρακάτω.

Οι κρίσιμες ιδιότητες για τον υδράργυρο που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα [14] όπου οι τιμές T<sub>c</sub> και P<sub>c</sub> του υδραργύρου είναι πειραματικές ενώ ο ακεντρικός παράγοντας ω προκύπτει ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμού υδραργύρου.

Πίνακας 1: Κρίσιμες ιδιότητες του υδραργύρου

T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	ω (-)
1735.15	1608	-0.17105

Η επιλογή της PR EoS,, έγινε εξαιτίας του ότι ο μηχανικός στην μονάδα επεξεργασίας χρησιμοποιεί αυτό το θερμοδυναμικό μοντέλο για τη προσομοίωση της μονάδας. Επιπλέον, η απλότητα χρήσης του μοντέλου την καθιστά ελκυστική όπως και το γεγονός ότι αναπτύχθηκε μέσω δοκιμών σε μείγματα υδρογονανθράκων. Τέλος, η PR EoS αποτελεί βάση για τη σύνθεση του G<sup>E</sup>/EoS model, UMR-PRU, το οποίο χρησιμοποιεί τους κανόνες ανάμειξης UMR αντί των κλασικών εκφράσεων κανόνων ανάμειξης (2.8),(2.9) που χρησιμοποιεί η PR.

Η επιλογή του μοντέλου UMR-PRU έγκειται στην ικανότητα του να προβλέπει επιτυχώς τη συμπεριφορά συνυπαρχουσών φάσεων σε ισορροπία απλών και σύνθετων μειγμάτων. Ειδικότερα, σύμφωνα με Koulocheris et al. [15] η UMR-PRU αποδεικνύεται να είναι η πιο ακριβής στη πρόβλεψη της διαλυτότητας του υδραργύρου σε πολικά και μη συστήματα που περιέχουν υδράργυρο σε σύγκριση με τις PR-MC, SRK-two που μελετούν όπως και ότι η χρήση της προτείνεται για μείγματα που εντοπίζονται κατά την επεξεργασία πετρελαίου και φυσικού αερίου.

### 2.1 Μοντέλο Peng-Robinson

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR) αναπτύχθηκε το έτος 1976 και η ονομασία της οφείλεται στους δύο ομώνυμους ερευνητές που την ανέπτυξαν στο πανεπιστήμιο της Alberta. Στόχος της έρευνας τους ήταν η πρόταση ενός απλοποιημένου θερμοδυναμικού μοντέλου το οποίο θα προέβλεπε με μεγαλύτερη ακρίβεια την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού (VLE: Vapor-Liquid Equilibrium) από την SRK EoS. Επίσης, από την SRK διατηρήθηκε η εξάρτηση του ελκτικού όρου (α) από τη θερμοκρασία και τον ακεντρικό παράγοντα (ω) σύμφωνα με την έκφραση του Soave (αλλά με διαφορετικούς συντελεστές), αλλά άλλαξε ο παρονομαστής του ελκτικού όρου. Το θερμοδυναμικό μοντέλο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση [16]:

$$P = \frac{R \cdot T}{v-b} - \frac{a}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \quad (2.1)$$

όπου  $a$  και  $b$  για τα καθαρά συστατικά υπολογίζονται μέσω των ακόλουθων εξισώσεων.

$$a = a_c \cdot a \quad (2.2)$$

$$a_c = 0.45724 \cdot \frac{(R \cdot T_c)^2}{P_c} \quad (2.3)$$

$$a = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.4)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (2.5)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.6)$$

$$b = 0.07780 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.7)$$

Οι κανόνες ανάμειξης για τη περίπτωση μείγματος εκφράζονται ως:

$$a = \sum \sum x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (2.8)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (2.9)$$

όπου

$v$ : γραμμομοριακός όγκος

$R$ : παγκόσμια σταθερά αερίων

$T, p$ : θερμοκρασία και πίεση

$T_c, P_c$ : κρίσιμη θερμοκρασία και κρίσιμη πίεση

$\omega$ : ακεντρικός παράγοντας

$k_{ij}$ : δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα συστατικά  $i$  και  $j$

$x_i$ : γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$

Ως προς τους δυαδικούς συντελεστές, στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι προτεινόμενοι συντελεστές από τον εμπορικό προσομοιωτή Unisim Design R460.2, ενώ για αυτούς που αφορούν τον υδράργυρο εφαρμόζονται αυτοί που προτείνονται από τους Koulocheris et al, υπολογισμένοι με τη PR-MC. [15]

Οι τιμές αυτές έχουν προταθεί ως βέλτιστες και για όσα συστατικά η τιμή τους δεν είναι γνωστή, ο δυαδικός συντελεστής υπολογίστηκε σύμφωνα με τη σχέση (2.10) [15].

$$k_{ij} = 0.00083 \cdot T_b - 0.00289 \cdot MW - 0.0123 \quad (2.10)$$

όπου  $T_b$  το σημείο βρασμού (σε Κ) και  $MW$  το μοριακό του βάρος.

Σημειώνεται, ωστόσο, πως για τα βαρύτερα ψευδοσυστατικά με αριθμό άνθρακα μεγαλύτερο του 15, οι τιμές  $k_{ij}$  τίθενται ίσες μεταξύ τους όπως εμφανίζονται στο παράρτημα.

## 2.2 Μοντέλο UMR-PRU

Το μοντέλο UMR-PRU ανήκει στην κατηγορία EoS/G<sup>E</sup> θερμοδυναμικών μοντέλων και προκύπτει από τον συνδυασμό της PR EoS με το μοντέλο συντελεστού ενεργότητας UNIFAC μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμειξης (Universal Mixing Rules). Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από το εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ το έτος 2004 [17].

Το μοντέλο της PR εκφράζεται από τις εξισώσεις (2.1)-(2.9) με την έκφραση του Soave για τον ελκτικό όρο  $a$  (2.2). Όσον αφορά τον υδράργυρο, το νερό και τη MEG, έχει επιλεγθεί μία πιο προηγμένη έκφραση για τον ελκτικό όρο, αυτή των Mathias-Corpean (2.11). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ελκτικού όρου  $a$  εκφράζεται όπως προτείνεται από τους Mathias-Corpean [13] αντί του Soave.

$$a = \begin{cases} \left[1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3\right]^2, & T_r \leq 1 \\ \left[1 + c_1(1 - T_r^{0.5})\right]^2, & T_r > 1 \end{cases} \quad (2.11)$$

Οι παράμετροι  $c_1, c_2$  και  $c_3$  της παραπάνω εξίσωσης, καθώς είναι μοναδικές για κάθε συστατικό, έχουν προσαρμοστεί σε δεδομένα τάσης ατμού καθαρού Hg σύμφωνα με Koulocheris et al. [15] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2

Πίνακας 2: Παράμετροι της Mathias-Corpean για τον υδράργυρο

$c_1$	$c_2$	$c_3$
0.1491	-0.1652	0.1447

Οι Universal Mixing Rules προτάθηκαν από τον Voutsas et al. [17] και βασίζονται στους κανόνες ανάμειξης MHV1 με μηδενική πίεση αναφοράς [18]. Σκοπός της πρότασης αυτής ήταν η ανάπτυξη κανόνων ανάμειξης οι οποίοι θα είναι εφαρμόσιμοι τόσο σε συμμετρικά όσο και ασύμμετρα συστήματα.

Οι εκφράσεις που περιγράφουν τους κανόνες ανάμειξης UMR προκύπτουν εξισώνοντας την περίσσεια ενέργεια Gibbs μίας κυβικής καταστατικής εξίσωσης με την αντίστοιχη που υπολογίζεται από την UNIFAC.

Οι εξισώσεις είναι οι ακόλουθες:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.12)$$

$$b = \sum_i \sum_i x_i x_i b_{ij} \quad (2.13)$$

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i^{\frac{1}{2}} + b_j^{\frac{1}{2}}}{2} \right)^2 \quad (2.14)$$

Ο συνδυαστικός όρος:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \left( \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad (2.15)$$



$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.16)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.17)$$

Ο υπολειμματικός όρος:

$$\frac{G_{AC}^{E, res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i \ln \left( \frac{\Gamma_k}{\Gamma_k^i} \right) \quad (2.18)$$

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk})] - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \quad (2.19)$$

Για τη UNIFAC ομάδα m:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.20)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.21)$$

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\Psi_{nm}$  ανάμεσα στις ομάδες m και n ως συνάρτηση της θερμοκρασίας:

$$\Psi_{nm} = \exp \left( - \frac{A_{nm} + B_{nm}(T-298.15) + C_{nm}(T-298.15)^2}{T} \right) \quad (2.22)$$

Όπου:

A: σταθερά που εξαρτάται από την KE (για την PR A = -0.53)

R: παγκόσμια σταθερά αερίων

T: θερμοκρασία

v: γραμμομοριακός όγκος

r<sub>i</sub>: σχετική παράμετρος van der Waals μεγέθους του συστατικού i

q<sub>i</sub>: σχετική παράμετρος van der Waals επιφάνειας του συστατικού i

φ<sub>i</sub>: κλάσμα όγκου του συστατικού i

θ<sub>i</sub>: κλάσμα επιφάνειας του συστατικού i

Q<sub>k</sub>: παράμετρος επιφάνειας van der Waals της υποομάδας k

x: γραμμομοριακό κλάσμα

X<sub>m</sub>: γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m

θ<sub>m</sub>: κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m

G<sub>AC</sub><sup>E, SG</sup>, G<sub>AC</sub><sup>E, res</sup>: περίσσειας ενέργειας Gibbs (G<sup>E</sup>) για το συνδυαστικό και υπολειμματικό τμήμα του κανόνα ανάμειξης

Γk: υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k στο μείγμα

A<sub>nm</sub>, B<sub>nm</sub>, C<sub>nm</sub>: οι UNIFAC παράμετροι αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις ομάδες n and m

### 2.3 Μέθοδος Χαρακτηρισμού για το βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο περιέχει πληθώρα συστατικών των οποίων ο προσδιορισμός είναι πρακτικά αδύνατος. Ωστόσο, είναι απαραίτητη η γνώση τους προκειμένου να είναι εφικτή η θερμοδυναμική μοντελοποίηση του. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα συνήθως πρακτική είναι η εφαρμογή μίας μεθόδου χαρακτηρισμού των συστατικών που περιέχονται στο βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου καθώς και των ιδιοτήτων τους. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των συστατικών του φυσικού αερίου αρχικά πραγματοποιείται μία λεπτομερής ανάλυση των ελαφρύτερων συστατικών έως το κανονικό εξάνιο ενώ όλα τα βαρύτερα συστατικά από αυτά χαρακτηρίζονται ως βαρύ κλάσμα. Σε αντίθεση με τα ελαφρύτερα συστατικά, τα βαρύτερα που περιέχονται σε αυτό το κλάσμα είναι πολλά σε αριθμό και η περιεκτικότητα του καθενός μικρή κάνοντας τον αναλυτικό προσδιορισμό τους χρονοβόρο και κοστοβόρο. Για αυτό το λόγο το βαρύ κλάσμα χαρακτηρίζεται υπολογιστικά με τη μέθοδο του χαρακτηρισμού.

Στόχος, επομένως, είναι η εφαρμογή μίας μεθόδου χαρακτηρισμού για το βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου έτσι ώστε τα χαρακτηριστικά που θα προκύψουν από την εφαρμογή της μεθόδου να αντιπροσωπεύουν πιστά αυτά του πραγματικού ρευστού. Κάθε μέθοδος χαρακτηρισμού περιλαμβάνει τρία στάδια: ο διαχωρισμός του βαρέος κλάσματος σε υπο-κλάσματα SCN (Single Carbon Number) (splitting), αντιστοίχιση φυσικών ιδιοτήτων σε κάθε υπο-κλάσμα και τέλος η ομαδοποίηση αυτών σε ψευδοσυστατικά (MCN, Multiple Carbon Number)(lumping), το καθένα με γνωστή σύσταση και ιδιότητες. Επίσης, σημειώνεται πως η κατάλληλη μέθοδος χαρακτηρισμού για κάθε βαρύ κλάσμα εξαρτάται και από το είδος του πηγαδιού που αντλείται το φυσικό αέριο, δηλαδή από το ίδιο το ρευστό (π.χ. πλούσιο σε ελαφριά ή βαριά συστατικά, φάση στην οποία βρίσκεται) [19].

Απαραίτητο βήμα πριν την εφαρμογή της μεθόδου χαρακτηρισμού αποτελεί η ανάλυση της σύστασης του βαρέος κλάσματος του φυσικού αερίου, όπως και φυσικών ιδιοτήτων τους μέσω αναλυτικών μεθόδων. Συνήθεις αναλυτικές μέθοδοι αποτελούν η απόσταξη πραγματικού σημείου βρασμού (true boiling point distillation) και προσομοίωση απόσταξης από αποτελέσματα που προκύπτουν από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας. Στη πράξη, ωστόσο, εφαρμόζεται κυρίως η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας εξαιτίας της ταχύτητας και ευκολίας της παρά το πλεονέκτημα της της true boiling point distillation μεθόδου ως προς το εύρος των φυσικών ιδιοτήτων που προβλέπει (κατανομή κατά βάρος, ειδικό και μοριακό βάρος, σημείο βρασμού κ.λπ.) [19].

Αφού προσδιοριστούν αναλυτικά η κατανομή των συστατικών του βαρέος κλάσματος σε SCN όπως αναφέρθηκε προγουμένως, ακολουθεί η προσομοίωση τους μέσω ενός μοντέλου διαχωρισμού (splitting scheme). Για το μοντέλο της UMR-PRU, σύμφωνα με Novak [19], αποδείχθηκε πως το πιο κατάλληλο splitting scheme αντιστοιχεί σε αυτό των Pedersen et al. το οποίο συγκεκριμένα χρησιμοποιεί τις κρίσιμες ιδιότητες που προβλέπονται από τη μέθοδο του Retzekas et. al. Μεταβλητές εισόδου του αποτελούν το μοριακό κλάσμα ( $z_{C7+}$ ), το μοριακό βάρος ( $MW_{C7+}$ ) και η πυκνότητα ( $d_{C7+}$ ) για το βαρύ κλάσμα.

$$SCN = A + B \cdot \ln (z_{SCN}) \quad (2.23)$$

$$d_{SCN} = C + D \cdot \ln (SCN) \quad (2.24)$$

$$z_{C+} = \sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN} \quad (2.25)$$

$$MW_{C+} = \frac{\sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN} MW_{SCN}}{\sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN}} \quad (2.26)$$

$$d_{C+} = \frac{\sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN} MW_{SCN}}{\sum_{SCN=7}^{80} \frac{z_{SCN} MW_{SCN}}{d_{SCN}}} \quad (2.27)$$

Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την έκφραση των Pedersen et al. το SCN εκφράζεται γραμμικά ως προς το νεπέριο λογάριθμο του μοριακού κλάσματος του SCN ( $z_{SCN}$ ) στο βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου όπως φαίνεται (2.23). Επιπλέον, οι σταθερές A και B προκύπτουν υπολογιστικά από τη λύση των (2.23),(2.25) και (2.26). Όσον αφορά τη πυκνότητα για το βαρύ κλάσμα, αποτελεί επίσης γραμμική συνάρτηση της πυκνότητας του SCN ( $d_{SCN}$ ) και νεπερίου λογάριθμου του SCN όπως αναγράφεται στη σχέση (2.24). Για τη σταθερές C και D που περιλαμβάνονται σε αυτήν την εξίσωση αναφέρεται πως η C αντιστοιχεί στη πυκνότητα του βαρύτερου κλάσματος που έχει μετρηθεί ενώ η D υπολογίζεται μέσω των σχέσεων (2.24) και (2.27) [19].

Δεύτερο βήμα αποτελεί η αντιστοίχιση φυσικών ιδιοτήτων στα SCN που έχουν προκύψει. Οι ιδιότητες αυτές αποτελούν το σημείο βρασμού, η κρίσιμη θερμοκρασία, η κρίσιμη πίεση, και ο ακεντρικός παράγοντας. Η Pedersen et al. [20] [21] [22], όσον αφορά τη πυκνότητα, την αποδίδει μέσω της σταθεράς C ως τη πυκνότητα του τελευταίου μετρούμενου κλάσματος ενώ το μοριακό βάρος [23] υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (2.28) όπου η σταθερά 14 αντιπροσωπεύει το ατομικό βάρος του άνθρακα το οποίο συνοδεύεται από δύο άτομα υδρογόνου ενώ η -4 αφορά ναφθενικές και αρωματικές δομές μορίων που περιέχονται στο φυσικό αέριο.

$$MW_{SCN} = 14SCN - 4 \quad (2.28)$$

Όσον αφορά τις κρίσιμες ιδιότητες και τη θερμοκρασία βρασμού του καθενός SCN, υπολογίζονται σύμφωνα με την έκφραση του Retzekas. Οι εξισώσεις αυτές παρουσιάζονται παρακάτω και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για SCN όσο και MCN κλάσματα.

$$T_b = 63.839016 MW^{0.415147} d^{0.438991} \quad (2.29)$$

$$T_C = 18.3908 T_b^{0.5949} d^{0.3702} \quad (2.30)$$

$$P_C = 5.103 \cdot 10^7 T_b^{-2.2909} d^{2.3981} \quad (2.31)$$

Τέλος, ο ακεντρικός παράγοντας υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση (2.32) ως συνάρτηση των μεταβλητών της κρίσιμης θερμοκρασίας, κρίσιμης πίεσης και σημείου βρασμού του SCN [24].

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\log(P_C)}{\frac{T_C}{T_b} - 1} - 1 \quad (2.32)$$

Τελευταίο βήμα για την ολοκλήρωση της μεθόδου αποτελεί η ομαδοποίηση των SCN σε νέα MCN (multiple carbon number) σχηματίζοντας τα λεγόμενα ψευδοστατικά. Σκοπός αυτής της διαδικασίας είναι η μείωση του μεγάλου αριθμού των SCN έτσι ώστε οι απαιτούμενοι υπολογισμοί να εκτελούνται με περιορισμένα σε αριθμό ψευδοστατικά. Σύμφωνα με τους Pedersen et al., οι ιδιότητες των ψευδοστατικών προκύπτουν στηριζόμενες στην ομαδοποίηση κατά βάρος και εκφράζονται σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$Property_{MCN} = \frac{\sum_{SCN} z_{SCN} MW_{SCN} Property_{SCN}}{\sum_{SCN} z_{SCN} MW_{SCN}} \quad (2.33)$$

Η ομαδοποίηση που αποδείχθηκε πως αποδίδει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων σύμφωνα με αυτή του αρχικού ρευστού αντιστοιχεί σε 12 ψευδοστατικά. [19]

Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού που προέκυψαν για ρεύματα φυσικού αερίου που χρησιμοποιούνται σε αυτήν την εργασία παρουσιάζονται στο παράρτημα.

### 3 Προσομοίωση εργοστασίου επεξεργασίας φυσικού αερίου

Σε αυτό το σημείο, εξετάζεται η κατανομή του υδραργύρου σε ένα υπαρκτό εργοστάσιο επεξεργασίας φυσικού αερίου στη Νορβηγία. Συγκεκριμένα, γίνεται η θεώρηση ότι το φυσικό αέριο περιέχει στοιχειακό υδράργυρο και πως αυτός δεν συμμετέχει σε κάποια αντίδραση. Όσον αφορά την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του στο εργοστάσιο, χρησιμοποιούνται τα μοντέλα PR, με τους προσαρμοσμένους συντελεστές αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  καθώς και UMR-PRU για τους λόγους που έχουν αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο χαρακτηρισμός, όμως, για το βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου που χρησιμοποιείται για κάθε μοντέλο διαφέρει. Στη πρώτη περίπτωση, για το μοντέλο της PR, χρησιμοποιείται αυτός που ενδείκνυται από την Equinor ASA, Νορβηγίας ενώ στη δεύτερη, για το μοντέλο UMR-PRU, χρησιμοποιείται αυτός που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου χαρακτηρισμού σύμφωνα με τις εκφράσεις των Pendersen και Retzekas.

Στο συγκεκριμένο εργοστάσιο, έχουν ληφθεί δείγματα από αέρια ρεύματα σε διάφορα σημεία μέσα σε αυτό με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης υδραργύρου σε αυτά. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις διαφορετικές χρονικές περιόδους σε διαφορετικά σημεία μέσα στο εργοστάσιο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που προέκυψαν κάθε φορά αποτελούν μία υπόθεση εργασίας (case study), τα οποία στη συνέχεια προσομοιώνονται λαμβάνοντας υπόψιν τις συνθήκες επεξεργασίας στο εργοστάσιο την ημέρα της δειγματοληψίας.

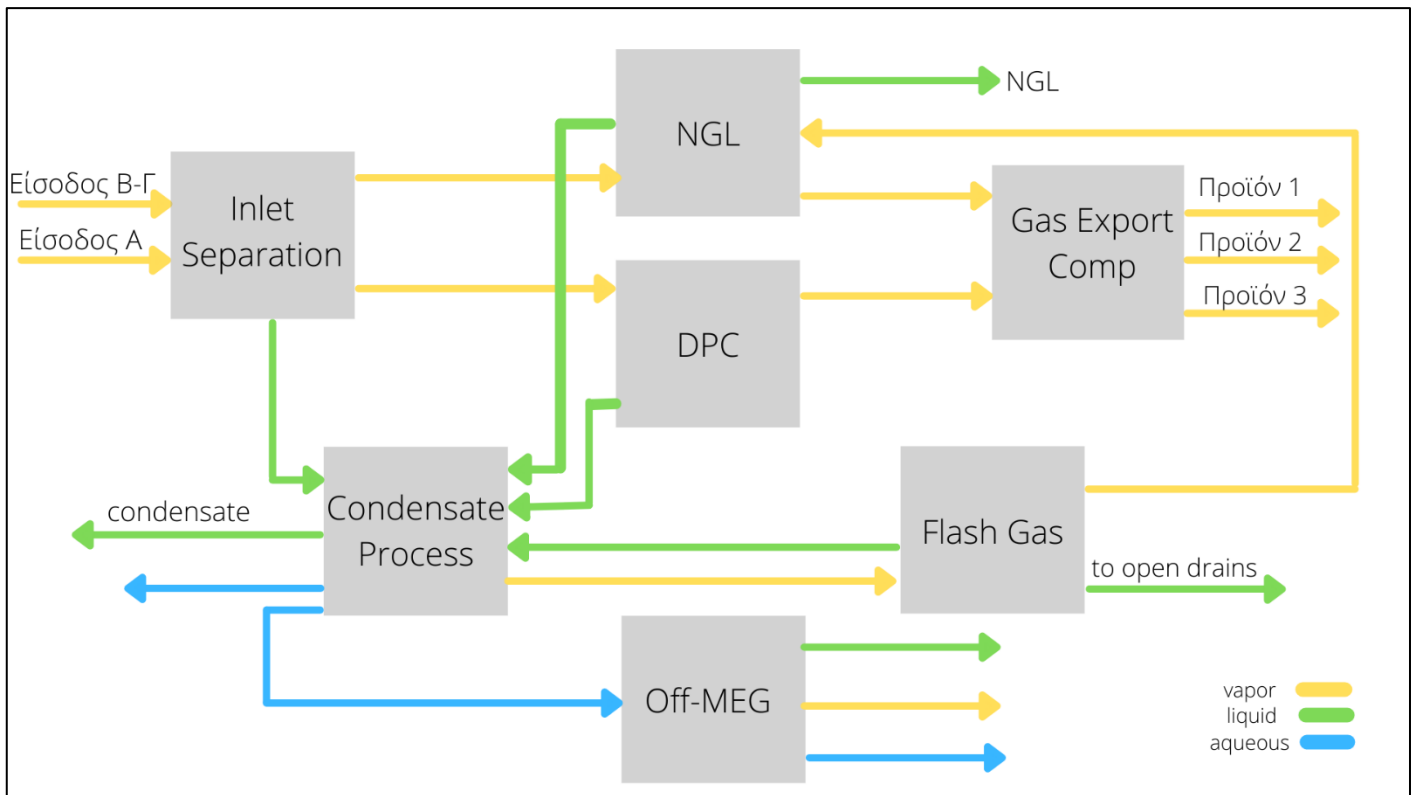
Για τους σκοπούς της εργασίας, το εργοστάσιο επεξεργασίας προσομοιώνεται απλοποιημένο προκειμένου να επιτευχθεί ευκολία και ταχύτητα στη σύγκλιση από τον εμπορικό προσομοιωτή καθώς το διάγραμμα ροής του πραγματικού εργοστασίου είναι αρκετά περίπλοκο. Ειδικότερα, μεγάλη ανάγκη για την απλοποίηση του διαγράμματος ροής υπάρχει στη περίπτωση του μοντέλου UMR-PRU, καθώς δεν είναι διαθέσιμο στον εμπορικό προσομοιωτή αλλά εισάγεται μέσω του πρωτοκόλλου CAPE-OPEN, με τον οποίο η ταχύτητα σύγκλισης είναι μικρότερη. Το απλοποιημένο διάγραμμα ροής του εργοστασίου παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα. Τέλος, αναφέρεται πως χρησιμοποιείται η έκδοση UniSim Design R460.2 του εμπορικού προσομοιωτή.

#### 3.1 Περιγραφή μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου

Η μονάδα επεξεργασίας του φυσικού αερίου προμηθεύεται φυσικό αέριο από τρεις διαφορετικές υποθαλάσσιες εγκαταστάσεις. Αυτές οι ροές θεωρούνται είσοδοι στη μονάδα και θα αναφέρονται ως Είσοδος Α, Β και Γ. Κάθε είσοδος διαφέρει τόσο ως προς την ογκομετρική ροή όσο και ως προς τη σύσταση του φυσικού αερίου. Η είσοδος Α υπερέχει σε ογκομετρική ροή και ταυτοχρόνως είναι πιο πλούσια σε ελαφριά συστατικά. Αντιθέτως, η είσοδος Γ είναι πιο πλούσια σε βαριά συστατικά σε σχέση με τις υπόλοιπες δύο εισόδους ενώ η ογκομετρική της παροχή είναι η μικρότερη εκ των τριών σε συνήθεις συνθήκες λειτουργίας της μονάδας. Ωστόσο, οι δύο εισοδοί Β και Γ αναμειγνύονται πριν αρχίσει η επεξεργασία του φυσικού αερίου με αποτέλεσμα τελικά οι εισοδοί να αριθμούνται σε δύο, η είσοδος Α και η είσοδος Β-Γ.

Όσον αφορά τα προϊόντα που παράγονται στη μονάδα είναι στο σύνολο πέντε: τρία αέρια προϊόντα και το υγρό συμπύκνωμα που προκύπτει από τη μονάδα Ανάκτησης Υγρών Φυσικού Αερίου (NGL unit) και το υγρό συμπύκνωμα από τη μονάδα Επεξεργασίας Συμπυκνώματος (Condensate Process unit). Σημειώνεται, όμως, πως το συμπύκνωμα προς πώληση αναφέρεται στο προϊόν που προκύπτει από την ανάμειξη των δύο παραπάνω ρευμάτων υγρού συμπυκνώματος. Τα προϊόντα αυτά εμφανίζονται στην Εικόνα 3.

Το εργοστάσιο επεξεργασίας αποτελείται από επτά μονάδες, το κάθε ένα με διαφορετικό σκοπό λειτουργίας. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη εργασία θα αναλυθούν μόνο οι πέντε. Το διάγραμμα ροής του εργοστασίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.



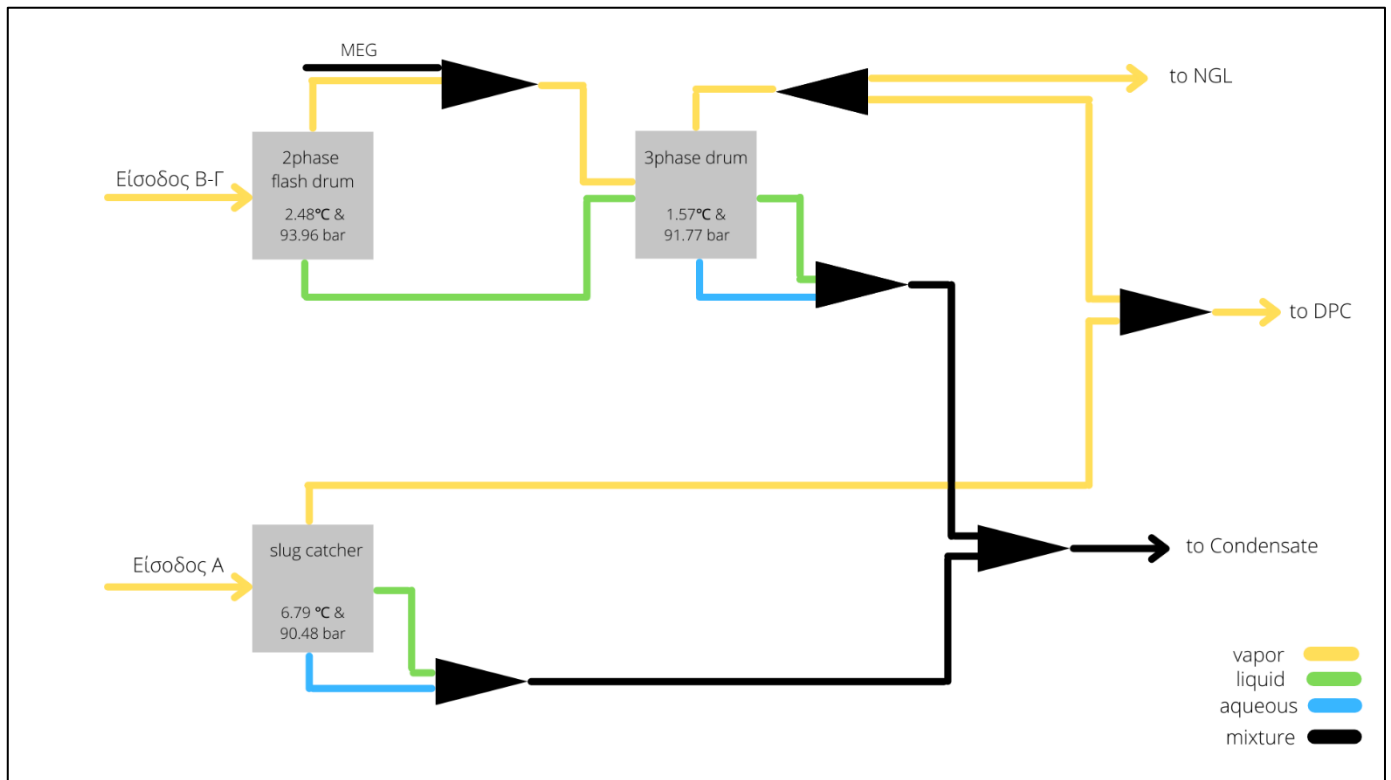
Εικόνα 3: Διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου

### 3.1.1 Μονάδα αρχικών διαχωρισμών (Inlet Separation unit)

Η μονάδα Inlet Separation στοχεύει στην απομάκρυνση του νερού και των βαρύτερων συστατικών που περιέχονται στο ανεπεξεργαστο φυσικό αέριο που δύνανται να παραμείνουν σε σωληνώσεις μεταφοράς του. Η απομάκρυνση τους επιτυγχάνεται συνήθως μέσω τριφασικών δοχείων ισορροπίας ενώ η μονάδα του εργοστασίου απεικονίζεται στην Εικόνα 4

Οι εισοδοί, λοιπόν, οδηγούνται στην μονάδα όπου οι διαχωρισμοί που λαμβάνουν χώρα πραγματοποιούνται παράλληλα για κάθε είσοδο. Η Είσοδος Α συγκεκριμένα, οδηγείται σε συλλέκτη υγρών (slug catcher), ενώ η Είσοδος Β-Γ σε ένα δοχείο ισορροπίας, του οποίου τα προϊόντα κορυφής και πυθμένα οδηγούνται και αυτά με τη σειρά τους σε ένα δεύτερο τριφασικό διαχωριστή.

Ύστερα από την επεξεργασία, τα υδατικά ρεύματα και τα συμπυκνώματα φυσικού αερίου που προκύπτουν αναμειγνύονται και οδηγούνται προς τη μονάδα Condensate Process. Από την άλλη πλευρά, τα ρεύματα ατμού ακολουθούν διαφορετική πορεία μέσα στην μονάδα.



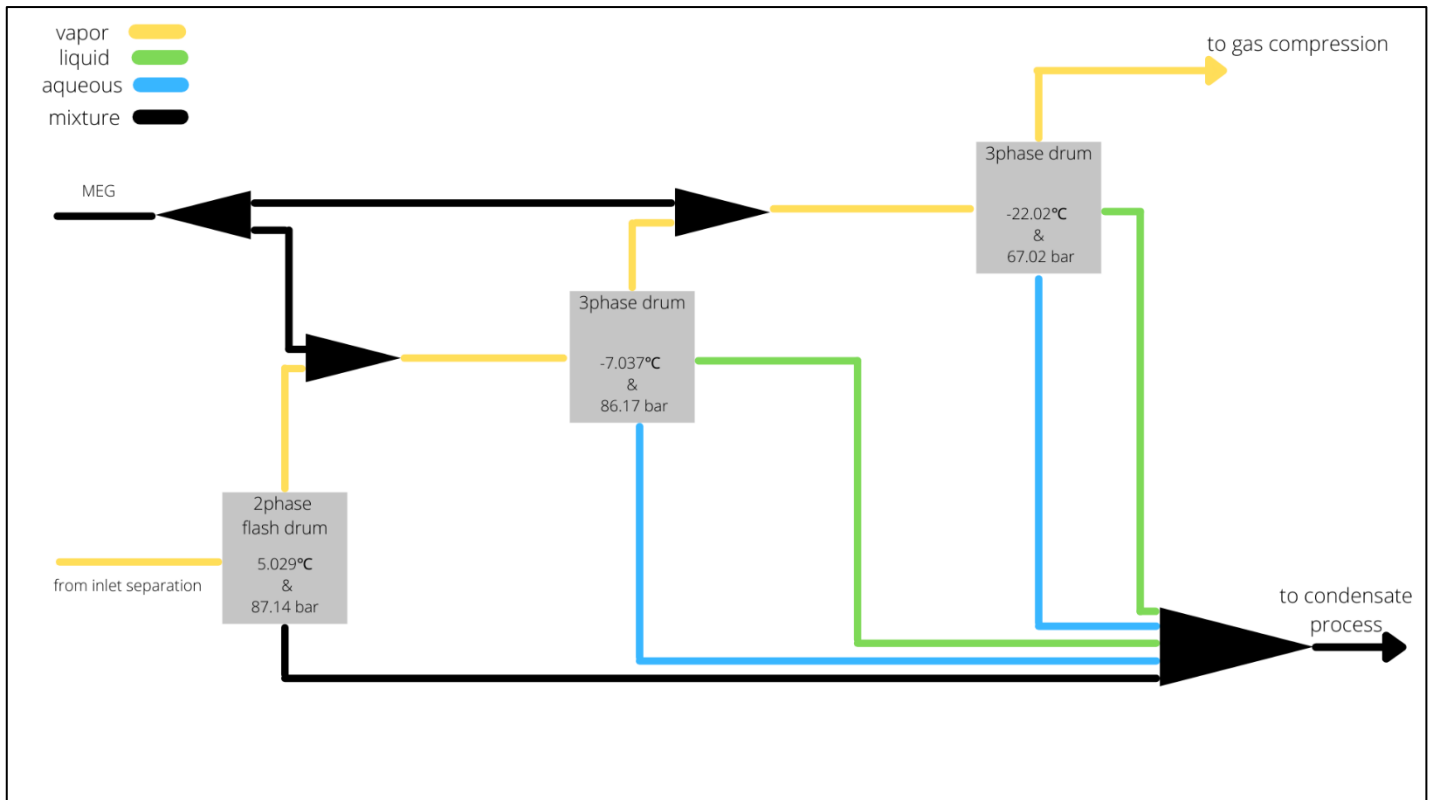
Εικόνα 4: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Inlet Separation

Όσον αφορά τον ατμό που προκύπτει από τον τριφασικό διαχωριστή, ο οποίος επεξεργάζεται φυσικό αέριο από την Είσοδο Β-Γ, διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα. Η πρώτη, με τη μεγαλύτερη ογκομετρική ροή, κατευθύνεται προς την NGL μονάδα, ενώ η δεύτερη αναμειγνύεται με τον ατμό που προκύπτει από τον slug catcher. Το νέο αυτό ρεύμα που προκύπτει κατευθύνεται προς τη μονάδα ελέγχου σημείου δρόσου (DPC unit) προς περαιτέρω επεξεργασία. Επομένως, στη μονάδα NGL επεξεργάζεται φυσικό αέριο που προέρχεται από την Είσοδο Β-Γ ενώ στην μονάδα DPC επεξεργάζεται φυσικό αέριο και από τις δύο εισόδους “Α” και “Β-Γ”.

### 3.1.2 Μονάδα ελέγχου σημείου δρόσου(DPC unit)

Ρόλος της μονάδας DPC (Dew Point Control) αποτελεί ο καθορισμός του σημείου δρόσου για μία δεδομένη πίεση του τελικού προϊόντος προς πώληση. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω τριών διαδοχικών διαχωρισμών, των οποίων οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι τέτοιες ώστε να απομακρύνονται οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές που έχουν οριστεί.

Η μονάδα αυτή έχει μόνο μία ροή εισόδου, τη ροή ατμού από την μονάδα Inlet Separation . Οι διαδοχικοί διαχωρισμοί αυτοί προσομοιώνονται μέσω ενός διφασικού και στη συνέχεια με δύο τριφασικούς διαχωριστές. Στο πρώτο δοχείο απομακρύνονται κατά κύριο λόγο νερό, MEG και κάποια βαρύτερα συστατικά. Στους επόμενους διαχωριστές, όπου οι θερμοκρασίες μειώνονται σημαντικά, τα βαρύτερα συστατικά υγροποιούνται και τελικά στο αέριο ρεύμα εξόδου περιέχονται κυρίως, μεθάνιο, αιθάνιο και προπάνιο. Η μονάδα παρουσιάζεται στην Εικόνα 5 παρακάτω. Ο παραγόμενος ατμός στη συνέχεια οδηγείται σε μονάδα συμπίεσης ενώ υδατικά ρεύματα και ρεύματα υδρογονανθράκων αναμειγνύονται και κατευθύνονται στη μονάδα Condensate Process.



Εικόνα 5: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας DPC

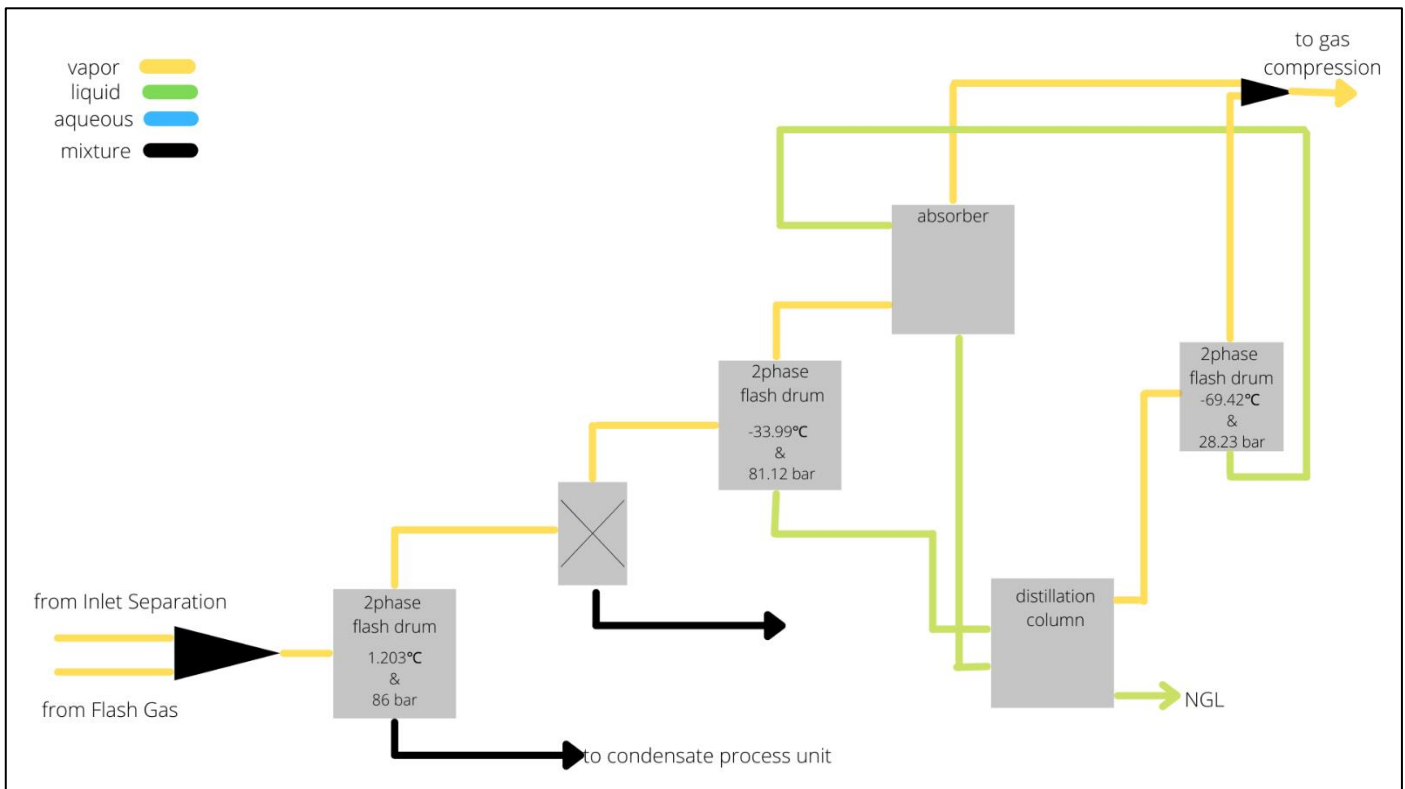
### 3.1.3 Μονάδα ανάκτησης υγρών φυσικού αερίου (NGL unit)

Η μονάδα ανάκτησης υγρών φυσικού αερίου σκοπεύει στην απομάκρυνση των βαρύτερων συστατικών που περιέχονται στο φυσικό αέριο, από το αιθάνιο και βαρύτερα του. Η συγκεκριμένη μονάδα έχει σχεδιαστεί μέχρι και την ανάκτηση του αιθανίου ενώ τα υγρά του φυσικού αερίου που σχηματίζονται θεωρούνται πολύτιμα ως προϊόντα.

Σε αυτή τη περίπτωση οι ροές εισόδου είναι δύο, μία που προέρχεται από το Inlet Separation και μία από τη μονάδα απομάκρυνσης ατμού εκτόνωσης (Flash Gas unit) οι οποίες αναμειγνύονται και επεξεργάζονται ως μία.

Αρχικά, απομακρύνονται τα βαρύτερα συστατικά που δεν απομακρύνθηκαν από τη μονάδα Inlet Separation, μέσω ενός διφασικού διαχωριστή, του οποίου το προϊόν πυθμένα οδηγείται για περαιτέρω επεξεργασία στο Condensate Process. Το προϊόν κορυφής, από την άλλη πλευρά, οδηγείται σε μοριακά κόσκινα ώστε να απομακρυνθεί οριστικά πλέον το νερό. Η προδιαγραφή κατά την απομάκρυνση του νερού στη πράξη είναι 0.1 με 1 ppmv παρόλο που τα κόσκινα προσομοιώνονται ως διαχωριστής με 100% απομάκρυνση νερού και MEG. Το απαλλαγμένο από νερό και MEG τώρα ρεύμα οδηγείται σε ένα δοχείο ισορροπίας με τη θερμοκρασία επεξεργασίας να μειώνεται σημαντικά. Ως αποτέλεσμα, συμπυκνώνεται μέρος των προπάνιου και αιθανίου. Από αυτό το σημείο το διάγραμμα ροής του unit γίνεται αρκετά περίπλοκο, όπως παρουσιάζεται στην

Εικόνα 6. Σημειώνεται ωστόσο πως η στήλη απορρόφησης και η αποστακτική στήλη επιτυγχάνουν το διαχωρισμό του μεθανίου και του αιθανίου αντίστοιχα από το φυσικό αέριο.



Εικόνα 6: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας NGL

Τελικά το φυσικό αέριο οδηγείται προς συμπίεση και πώληση, ενώ το NGL σε επόμενο στάδιο αναμειγνύεται με το συμπύκνωμα.

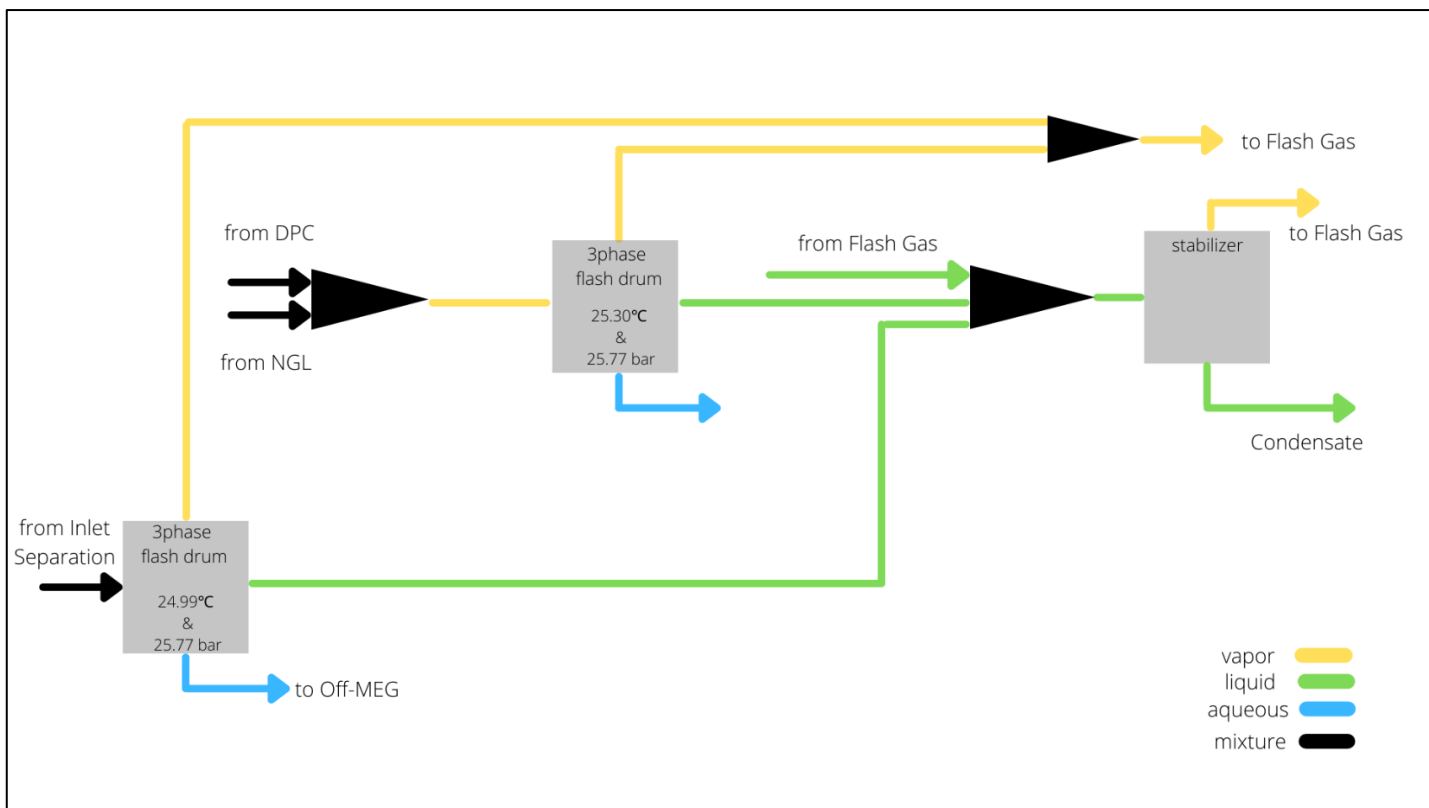
### 3.1.4 Μονάδα επεξεργασίας συμπυκνώματος (Condensate Process unit)

Στόχος του Condensate Process unit αποτελεί η κατάλληλη επεξεργασία των βαρύτερων συστατικών του φυσικού αερίου ώστε η τάση ατμών του συμπυκνώματος να μειωθεί σε επιθυμητά επίπεδα και τελικά να επιτευχθεί η σταθεροποίηση του.

Είσοδοι στην μονάδα αποτελούν όλα τα ρεύματα υγρών υδρογονανθράκων και υδατικά που έχουν αναμειχθεί και προκύπτει από τις προηγούμενες τρεις μονάδες επεξεργασίας, Inlet Separation, DPC και NGL, καθώς και ένα ρεύμα ανακύκλωσης από το Flash Gas.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα της Εικόνα 7, η μονάδα επεξεργασίας Condensate Process αποτελείται από δύο τριφασικά δοχεία ισορροπίας, το ένα να επεξεργάζεται τις ροές από τις DPC και NGL, ενώ το δεύτερο από τη Inlet Separation μονάδα. Τα προϊόντα κορυφής που προκύπτουν αναμειγνύονται και οδηγούνται στο Flash Gas, ενώ τα ρεύματα υγρών υδρογονανθράκων αναμειγνύονται και αυτά με το ρεύμα ανακύκλωσης από το from Flash Gas ρεύμα. Ως προς τα υδατικά ρεύματα, αυτό που αντιστοιχεί στο δοχείο ισορροπίας που επεξεργάζεται τη ροή από το Inlet Separation κατευθύνεται προς τη μονάδα αναγέννησης MEG, το οποίο δεν περιλαμβάνεται στη προσομοίωση. Το δεύτερο υδατικό ρεύμα θεωρείται ρεύμα εξόδου.





Εικόνα 7: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Condensate Process

Στη συνέχεια, οι υγροί υδρογονάνθρακες κατευθύνονται σε μία αποστακτική στήλη σταθεροποίησης (stabilizer) με σκοπό να απομακρυνθούν ελαφριά συστατικά που ενδεχομένως περιέχονται σε αυτούς, προσδίδοντας έτσι στο συμπύκνωμα χαμηλότερη τάση ατμών.

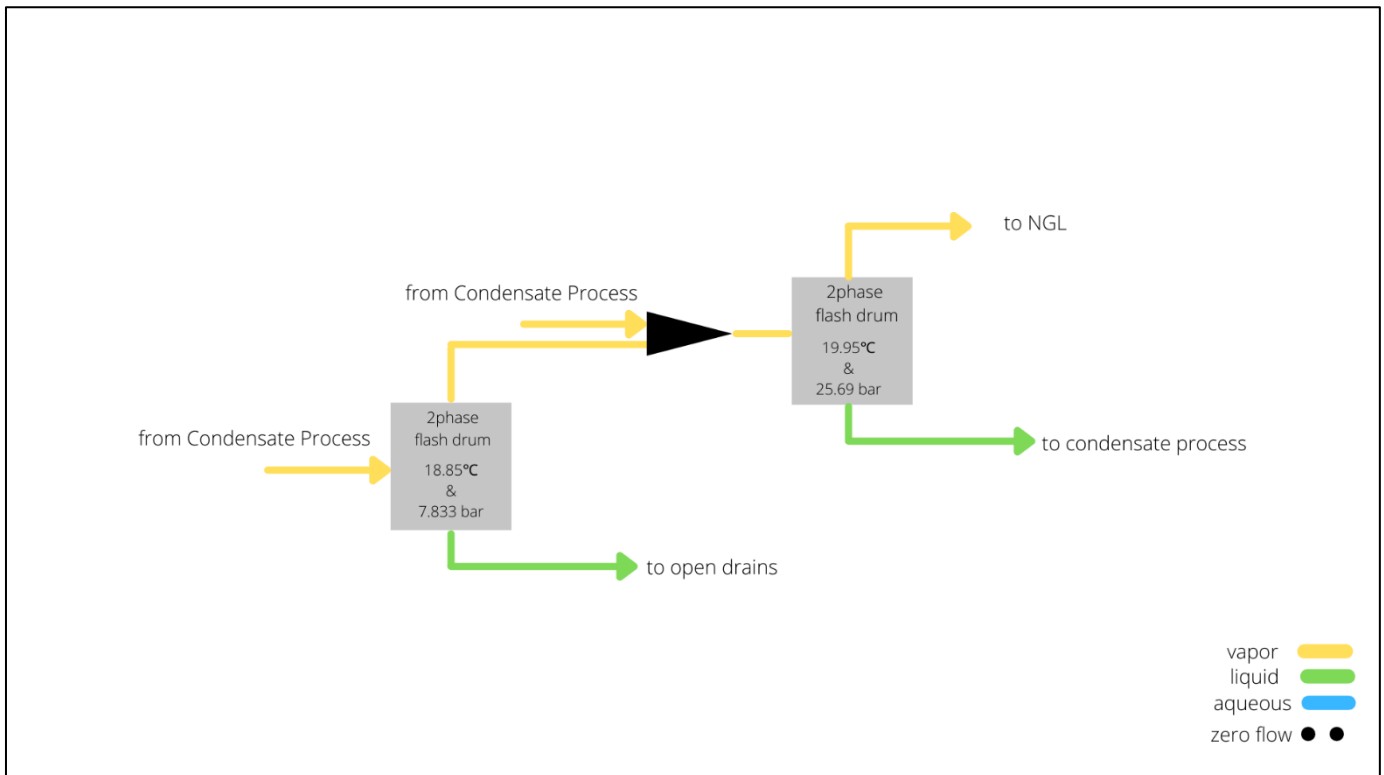
Το επεξεργασμένο πλέον συμπύκνωμα αναμειγνύεται με το NGL και έτσι σχηματίζεται ένα σταθεροποιημένο συμπύκνωμα, στο οποίο αφού εξασφαλισθούν οι απαραίτητες προδιαγραφές, διατίθεται προς πώληση.

### 3.1.5 Μονάδα απομάκρυνσης ατμού εκτόνωσης (Flash Gas unit)

Στα διάφορα στάδια επεξεργασίας του φυσικού αερίου (αγωγούς, δεξαμενές κλπ) είναι πιθανόν λόγω πτώσης πίεσης ή θέρμανσης να παραχθεί στιγμιαία ατμός. Ο ατμός αυτός ενδέχεται να προκαλέσει βλάβη σε βαλβίδες ή και να μειώσει την αποδοτικότητα του συστήματος επεξεργασίας ο οποίος εάν σχηματιστεί σε ροή υγρών υδρογονανθράκων υψηλής πίεσης. Η Flash Gas μονάδα στόχο έχει την πρόληψη σχηματισμού των ατμών αυτών, καλούμενων ως flash gas, την οποία επιτυγχάνει μέσω δύο διαδοχικών δοχείων ισορροπίας. Με αυτό το τρόπο συλλέγονται πτητικά συστατικά για τα οποία είναι επίφοβο πως θα σχηματίσουν flash gas σε επόμενα σημεία επεξεργασίας.

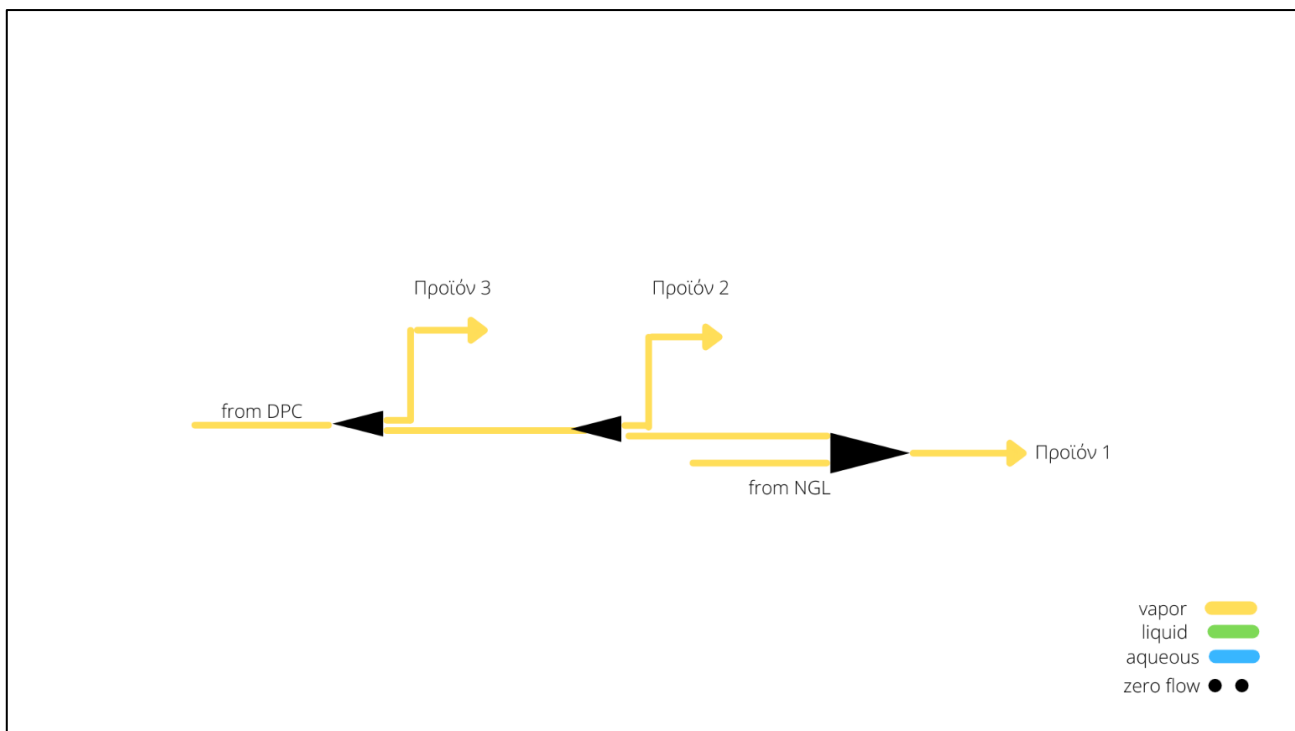
Το φυσικό αέριο που κατευθύνεται στη μονάδα είναι ο ατμός που προκύπτει από την αποστακτική στήλη σταθεροποίησης συμπυκνώματος και ο ατμός από τα τριφασικά δοχεία ισορροπίας από το Condensate Process. Η μονάδα αποτελείται από δύο διαδοχικά διφασικά δοχεία ισορροπίας. Στο πρώτο επεξεργάζεται ο ατμός από τον stabilizer στο Condensate Process, και το προϊόν κορυφής του αναμειγνύεται με τη δεύτερη είσοδο και οδηγούνται στο δεύτερο flash drum του unit. Ως προς το προϊόν πυθμένα, κατευθύνεται προς το σύστημα απορροής υγρών. Στη συνέχεια, όσον αφορά τα προϊόντα του δεύτερου flash drum, ο ατμός οδηγείται στο NGL unit ενώ το προϊόν πυθμένα

επιστρέφει στον stabilizer ως ρεύμα ανακύκλωσης. Το διάγραμμα ροής της μονάδας παρουσιάζεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Flash Gas

Τέλος, σημειώνεται πως η μονάδα συμπίεσης φυσικού αερίου (Gas Export Compression unit) δεν περιλαμβάνει κάποια διεργασία αλλά διαχωρισμούς και αναμείξεις του φυσικού αερίου από τις μονάδες NGL και DPC. Συγκεκριμένα, το ρεύμα από το DPC αρχικά διαχωρίζεται, με το ένα μέρος του να αποτελεί το Προϊόν 3 ενώ το υπόλοιπο να ξαναδιαχωρίζεται σε δύο ρεύματα. Το ένα αποτελεί το Προϊόν 2 ενώ το δεύτερο αναμειγνύεται με το φυσικό αέριο από τη μονάδα NGL.



Εικόνα 9: Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της μονάδας επεξεργασίας Gas Export Compression

### 3.2 Case studies

Έχοντας πλέον ξεκάθαρη εικόνα του εργοστασίου επεξεργασίας του φυσικού αερίου, επόμενο βήμα είναι η προσομοίωση των συνθηκών επεξεργασίας στο εργοστάσιο για κάθε case study. Η περιεκτικότητα σε υδράργυρο των εισόδων, ωστόσο, είναι άγνωστη και προκειμένου να προσδιοριστεί ακολουθείται η εξής διαδικασία: αρχικά, εισάγονται στο περιβάλλον της προσομοίωσης δύο ρεύματα με Hg<sup>0</sup>, κάθε ένα από τα οποία αναμειγνύεται με μία είσοδο. Στη συνέχεια, κάνοντας τη θεώρηση ότι τα μοντέλα επιτυγχάνουν να προβλέψουν με ακρίβεια τις συγκεντρώσεις Hg των αέριων προϊόντων, προσαρμόζεται η ποσότητα υδραργύρου που αναμειγνύεται σε κάθε είσοδο έως ότου οι προβλεπόμενες συγκεντρώσεις στα αέρια προϊόντα να συμφωνούν με τις αντίστοιχες πειραματικές. Αυτή η διαδικασία ακολουθείται για όλα τα case studies και για κάθε μοντέλο που χρησιμοποιείται. Σημειώνεται επίσης πως σε κάθε case study και για τα δύο μοντέλα ελέγχεται το ισοζύγιο μάζας του Hg, καθώς ενδέχεται λόγω της επαναληπτικής μεθόδου που πραγματοποιείται για την επίλυση του ισοζυγίου μάζας σε ανακυκλώσεις να προκύψουν σφάλματα.

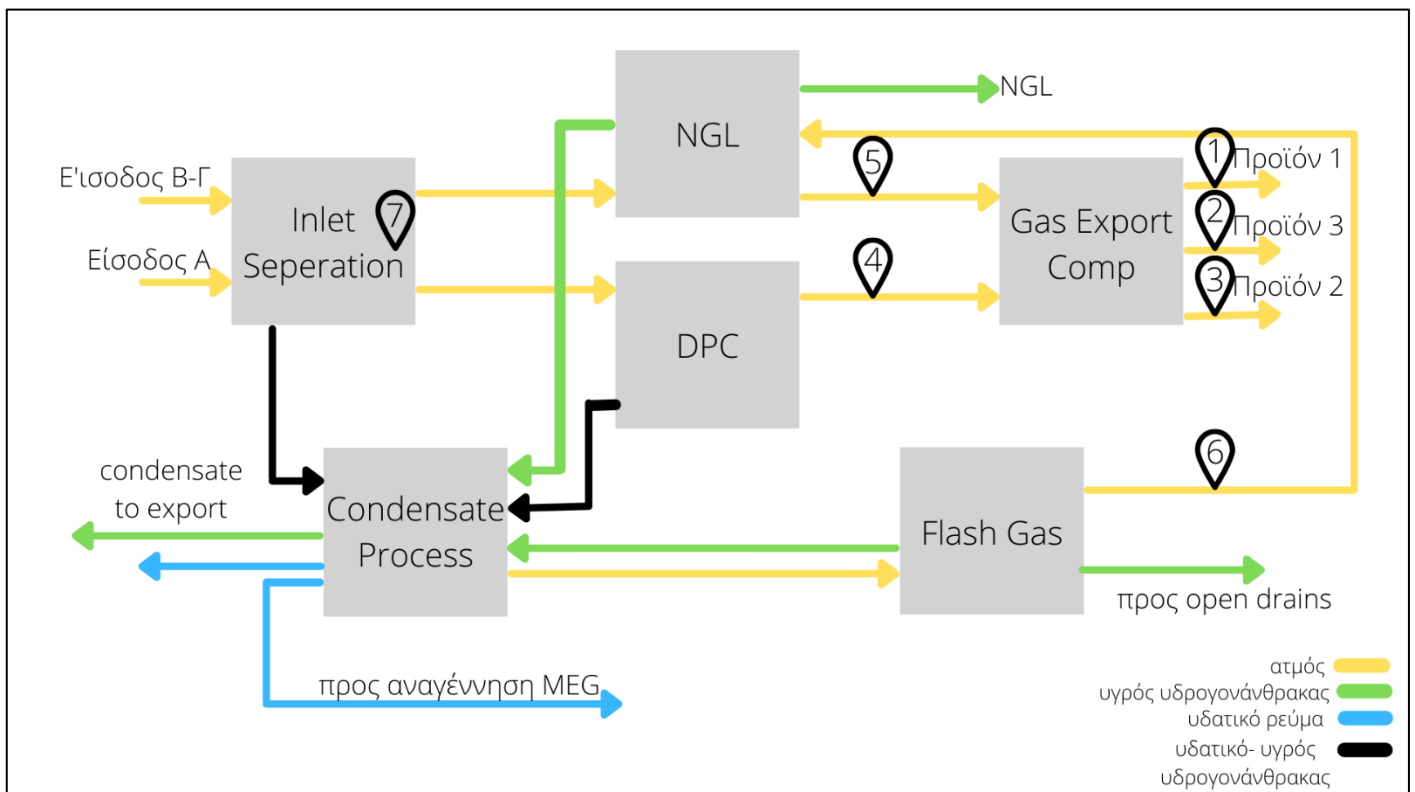
Σε κάθε case study διαφέρουν τόσο οι ογκομετρικές ροές των εισόδων όσο και το προσαρμοσμένο περιεχόμενό τους σε υδράργυρο. Συγκεντρωτικά, παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Δεδομένα σχετικά με τις συνθήκες των εισόδων σε κάθε case study

	Case Study 1	Case Study 2	Case Study 3
Είσοδος Α	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V_A=119 \text{ MSm}^3/\text{d}</math></li> <li><math>C_{\text{HgA}}=14 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V_A=38 \text{ MSm}^3/\text{d}</math></li> <li><math>C_{\text{HgA}}=144 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V_A= 114 \text{ MSm}^3/\text{d}</math></li> <li><math>C_{\text{HgA}}=37 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> </ul>
Είσοδος Β-Γ	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V_{\text{B-}\Gamma}=16.84 \text{ MSm}^3/\text{d}</math></li> <li><math>C_{\text{HgB-}\Gamma}=90 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V_{\text{B-}\Gamma}=27 \text{ MSm}^3/\text{d}</math></li> <li><math>C_{\text{HgB-}\Gamma (\text{PR})}= 430 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> <li><math>C_{\text{HgB-}\Gamma (\text{UMR-PRU})}= 536 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>V_{\text{B-}\Gamma}= 13 \text{ MSm}^3/\text{d}</math></li> <li><math>C_{\text{HgB-}\Gamma (\text{PR})}= 533 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> <li><math>C_{\text{HgB-}\Gamma (\text{UMR-PRU})}= 581 \text{ ng}/\text{Sm}^3</math></li> </ul>

### 3.2.1 Case study 1

Τα σημεία δειγματοληψίας για το case study 1 στο σύνολο τους ήταν 7 μέσα στο εργοστάσιο όπως εμφανίζονται στην Εικόνα 10: τρία δείγματα είναι από τα αέρια προϊόντα της μονάδας (σημεία 1,2,3), το φυσικό αέριο από τις εξόδους DPC (σημείο 4), NGL (σημείο 5), Flash Gas (σημείο 6) μονάδες και τον ατμό από το slug catcher που επεξεργάζεται την είσοδο Α (σημείο 7). Οι πειρατικές συγκεντρώσεις Hg που αντιστοιχούν στα σημεία εμφανίζονται στον Πίνακα 4.



Εικόνα 10: Σημεία δειγματοληψίας στο case study 1

Πίνακας 4: Τιμές των μετρήσεων συγκέντρωσης υδραργύρου που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας στο case study 1

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική Συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	25
2	15
3	15
4	25
5	2250
6	125
7	40

Αξίζει επίσης να σημειωθεί πως την ημέρα που ελήφθησαν τα δείγματα πραγματοποιήθηκε αναγέννηση των μοριακών κοσκίνων που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του νερού. Τέλος, οι ογκομετρικές ροές των εισόδων και η συγκέντρωση Hg που προκύπτει σε αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Για το case study 1 η ποσότητα Hg που εισάγεται σε κάθε είσοδο είναι η ίδια και για τα δύο μοντέλα. Τέλος η %απόκλιση στο ισοζύγιο μάζας του υδραργύρου για τη PR είναι <0.001% ενώ για το μοντέλο UMR-PRU 0.13%.

Πίνακας 5: Παροχή και συγκέντρωση Hg που αντιστοιχεί σε κάθε είσοδο στο case study 1

Είσοδος	Ροή φυσικού αερίου (MSm <sup>3</sup> /d)	Συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )
A	119	14
B-Γ	16.84	90

### 3.2.1.1 Μοντέλο PR

Αρχικά, για τη πρόβλεψη της κατανομής του υδραργύρου χρησιμοποιείται το μοντέλο PR. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με το μοντέλο PR παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από τη PR για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 1

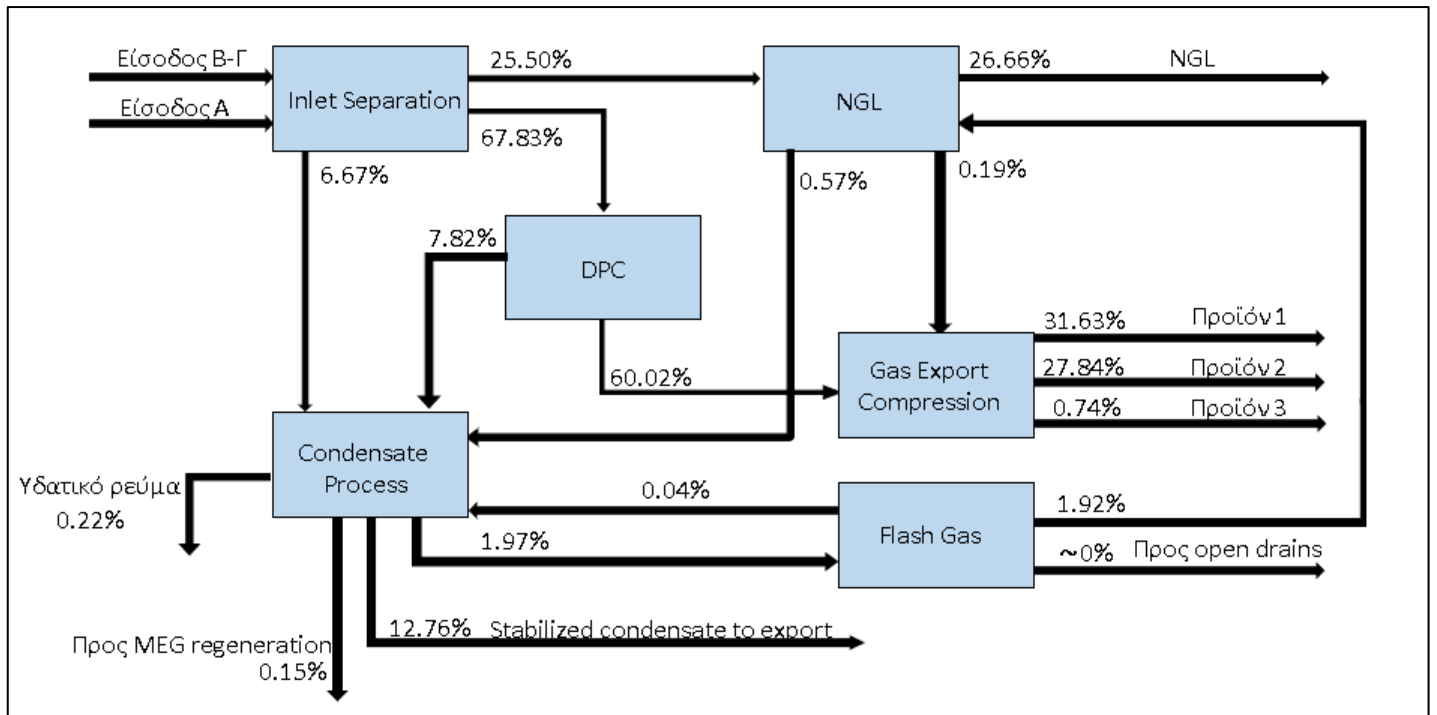
Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική Συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )	Υπολογισμένη συγκέντρωση Hg με το μοντέλο PR (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	25	13
2	15	15
3	15	15
4	25	15
5	2250	0.60
6	125	124
7	40	14

Σε πρώτο στάδιο, εξάγονται κάποια συμπεράσματα παρατηρώντας τις τιμές των πειραματικών μετρήσεων. Πρώτον σημειώνεται πως τα Προϊόντα 2 και 3 είναι κλάσματα του αέριου ρεύματος εξόδου από το DPC unit. Αυτό σημαίνει πως οι τιμές των πειραματικών μετρήσεων στα σημεία 2, 3, 4 θα έπρεπε να είναι ίσες. Επιπλέον, το Προϊόν 1 σχηματίζεται από την ανάμειξη κλάσματος του Προϊόντος 2 και του αέριου ρεύματος εξόδου του NGL unit, το οποίο αποτελείται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο. Επομένως, η συγκέντρωση υδραργύρου του Προϊόντος 1 αναμένει κανείς να είναι

χαμηλότερη των υπόλοιπων δύο προϊόντων (στο σημείο 1 να είναι δηλαδή χαμηλότερη αυτών στα σημεία 2,3 και 4). Ως προς την πειραματική συγκέντρωση στο σημείο 5, είναι η μοναδική με τόσο μεγάλη διαφορά σε τάξεις μεγέθους από τις υπόλοιπες. Λαμβάνοντας υπόψιν, ωστόσο, την αναγέννηση των μοριακών κοσκίων στο NGL unit όταν λήφθηκαν τα δείγματα, θεωρείται πως η συγκέντρωση αυτή δεν είναι αντιπροσωπευτική της πραγματικής. Ο λόγος είναι πως κατά την διαδικασία της αναγέννησης ο υδράργυρος που έχει συσσωρευθεί στα μοριακά κόσκινα απελευθερώνεται στο φυσικό αέριο, με αποτέλεσμα η μέτρηση να προκύπτει μεγαλύτερη από την πραγματική.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της PR, λαμβάνοντας υπόψιν τις παραπάνω παρατηρήσεις, φαίνεται να είναι ικανοποιητικά. Ειδικά για το σημείο μέτρησης 5, η PR προβλέπει πολύ χαμηλή συγκέντρωση υδραργύρου επιβεβαιώνοντας πως υπάρχει σημαντική αβεβαιότητα στη μέτρηση αυτή και επομένως δεν πρέπει να ληφθεί υπόψιν για την αξιολόγηση του μοντέλου. Επιπλέον, σημαντική ακρίβεια παρατηρείται για τη συγκέντρωση υδραργύρου στο σημείο 6, με απόκλιση 0.8%. Τέλος, για το σημείο 7, τον ατμό από το slug catcher για την είσοδο A, φαίνεται πως υπάρχει σημαντική απόκλιση από την πειραματική συγκέντρωση αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτήν. Από τη στιγμή που η συγκέντρωση σε αυτό το σημείο εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση της εισόδου A, το αποτέλεσμα αυτό ερμηνεύεται πως η συγκέντρωση Hg της εισόδου A θα έπρεπε να είναι υψηλότερη από αυτή που έχει προσαρμοστεί σύμφωνα με τη πειραματική τιμή της στο σημείο 7.

Πιο αναλυτικά, στη μονάδα επεξεργασίας ο υδράργυρος σύμφωνα με τις προβλέψεις της PR κατανέμεται όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 11 όπου αποτυπώνεται η κατανομή του ως προς τη συνολική ποσότητα υδραργύρου που εισάγεται στη μονάδα. Συγκεκριμένα, περίπου το 60% του υδραργύρου εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα, το 39% στους υγρούς υδρογονάνθρακες ενώ λιγότερο από 1% στα υπόλοιπα υδατικά ρεύματα από το Condensate unit και στο ρεύμα που αναγράφεται ως «προς open drains». Το γεγονός ότι ο περισσότερος υδράργυρος κατανέμεται στα αέρια προϊόντα οφείλεται τόσο στη παροχή όσο και στη σύσταση των εισόδων της μονάδας επεξεργασίας. Από τη στιγμή που η παροχή της εισόδου A είναι σημαντικά μεγαλύτερη από της B-Γ και η είσοδος A αναμειγνύεται με μέρος της εισόδου B-Γ στη μονάδα Inlet Separation, εν τέλει προκύπτει το ρεύμα που οδηγείται στο DPC unit να είναι πιο πλούσιο σε υδράργυρο σε σχέση με αυτό προς την NGL μονάδα. Επομένως, από τη στιγμή που στο DPC ο υδράργυρος καταλήγει στην αέρια φάση, όπως αναλύεται στη συνέχεια, υπό τις συνθήκες του case study 1 ο περισσότερος υδράργυρος εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα. Παρατηρείται ακόμη πως λιγότερο του <1% του Hg κατανέμεται στο νερό, αποτέλεσμα που συμβαδίζει με το γεγονός πως ο υδράργυρος είναι ελάχιστα διαλυτός σε αυτό.



Εικόνα 11: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_συνολικό) σύμφωνα με τη PR στο case study 1

Στη συνέχεια, ακολουθεί λεπτομερής ανάλυση στην κατανομή του υδραργύρου σε κάθε μονάδα και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προκύπτουν.

Στο Inlet Separation unit, οι δύο εισοδοι επεξεργάζονται παράλληλα. Οι συνθήκες επεξεργασίας τους χαρακτηρίζονται από υψηλή πίεση (>90 bar) και χαμηλή θερμοκρασία ( $1.5^{\circ}\text{C} < T < 7^{\circ}\text{C}$ ). Υπό αυτές τις συνθήκες, η είσοδος στους διαχωριστές αναμένεται να κατανεμηθεί κατά βάση στην αέρια φάση και τα συστατικά του βαρέος κλάσματος και νερό να κατανεμηθούν στο υγρό συμπύκνωμα και την υδατική φάση αντίστοιχα. Υπενθυμίζεται πως το φυσικό αέριο που επεξεργάζεται η μονάδα είναι αρκετά πλούσιο σε ελαφριά συστατικά (~98% της μάζας του φυσικού αερίου). Επομένως, είναι εύλογο ο υδράργυρος κατά τους διαχωρισμούς αυτούς να οδηγείται στην ατμώδη φάση. Ως αποτέλεσμα, ο υδράργυρος κατά την έξοδο από το unit εντοπίζεται σε ποσοστό >93% στα αέρια ρεύματα εξόδου ως προς τον υδράργυρο που εισέρχεται σε αυτό. Επίσης, όπως φαίνεται στο διάγραμμα ροής του Inlet Separation unit ο ατμός που προκύπτει από την είσοδο A οδηγείται προς το DPC unit ενώ όσον αφορά τον ατμό από την είσοδο B-Γ, το μεγαλύτερο μέρος του οδηγείται στο NGL unit και ο υπόλοιπος αναμειγνύεται με αυτόν της εισόδου A. Επακόλουθο είναι, λοιπόν, περισσότερος υδράργυρος να οδηγείται προς το DPC (>67% του Hg που εισέρχεται στο unit) παρά στο NGL unit (>25% του Hg που εισέρχεται στο unit).

Στη DPC μονάδα οι συνθήκες που επικρατούν κατά τους διαχωρισμούς αφορούν υψηλές πιέσεις (67 έως 87 bar) ενώ οι θερμοκρασίες είναι ακόμη πιο χαμηλές (έως  $-22^{\circ}\text{C}$ ) ώστε να ικανοποιούνται οι προδιαγραφές σχετικά με το σημείο δρόσου στα τελικά προϊόντα (συνήθως  $T < -10^{\circ}\text{C}$  @50barg). Επομένως, υπό αυτές τις συνθήκες πρόκειται να συμπυκνωθούν όσα από τα βαριά προϊόντα δεν απομακρύνθηκαν στο Inlet Separation unit και όσα είναι απαραίτητα να συμπυκνωθούν προκειμένου να εξασφαλιστεί η τήρηση των προδιαγραφών που αναφέρθηκαν. Αφού η ροή αυτή αποτελείται κατά κύριο λόγο από ελαφριά προϊόντα (C1-C4), αναμένεται κατά τους διαχωρισμούς να κατανεμηθεί κατά κύριο λόγο στην αέρια φάση και μαζί του να παρασυρθεί και ο υδράργυρος. Έτσι,

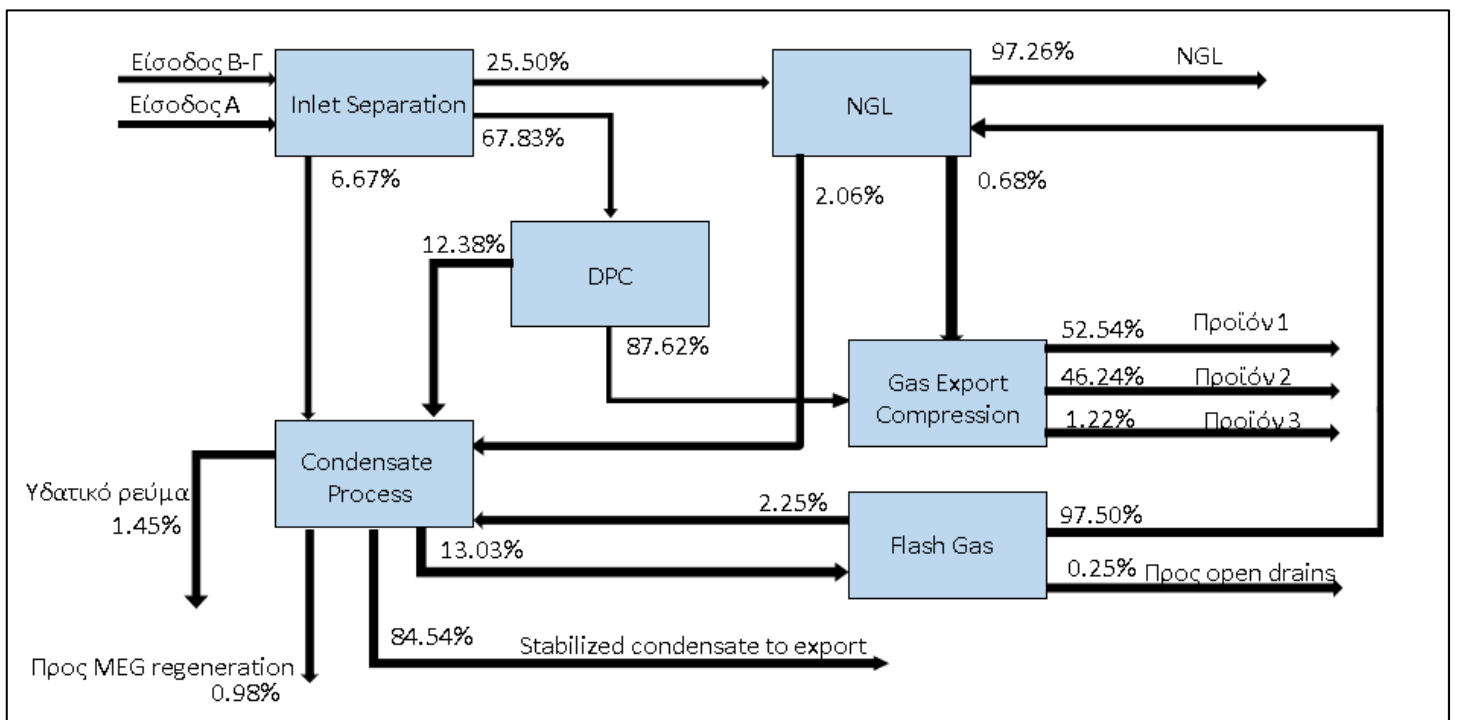
ο υδράργυρος κατά την έξοδο από το unit εντοπίζεται στο αέριο ρεύμα εξόδου (>88% του Hg που εισάγεται στο unit).

Στη NGL μονάδα οι θερμοκρασίες που επικρατούν είναι επίσης χαμηλές ( $-73^{\circ}\text{C} < T < 1^{\circ}\text{C}$ ) προκειμένου να γίνει ανάκτηση των NGL. Αφού απομακρυνθούν τα βαρύτερα συστατικά στο πρώτο flash και το νερό και MEG στα μοριακά κόσκινα, οι θερμοκρασίες γίνονται όλο και πιο χαμηλές με αποτέλεσμα ο υδράργυρος να εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην υγρή φάση κατά τους διαχωρισμούς, καθώς είναι περισσότερο διαλυτός στους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Συνεπώς, αναμένεται ο Hg να κατανεμηθεί κυρίως στο NGL όπως και προβλέπει το μοντέλο PR (>97% του Hg που εισάγεται στο unit).

Στη Condensate Process μονάδα επεξεργάζονται όλα τα ρεύματα υγρών υδρογονανθράκων που έχουν σχηματιστεί από τις τρεις παραπάνω αλλά και από τη Flash Gas μονάδα επεξεργασίας. Εδώ οι τιμές θερμοκρασίας είναι κοντινές με αυτή του περιβάλλοντος ενώ οι τιμές πίεσης είναι χαμηλότερες σε σχέση με των προηγούμενων units ( $8 \text{ bar} < p < 25 \text{ bar}$ ). Λαμβάνοντας υπόψιν πως στο Condensate Process unit επεξεργάζονται τα βαρύτερα συστατικά που περιέχονται στο φυσικό αέριο, υπό αυτές τις συνθήκες επεξεργασίας αναμένεται οι είσοδοι να κατανεμηθούν κυρίως στην υγρή φάση και κατά συνέπεια ο υδράργυρος, που είναι διαλυτός σε αυτούς, να εντοπίζεται στο συμπύκνωμα (>85% του Hg που εισάγεται στο unit).

Τέλος, στη μονάδα Flash Gas επεξεργάζονται οι ατμοί που προκύπτουν από το Condensate Process unit, δηλαδή ατμός πλούσιος σε ελαφριά συστατικά. Επομένως, υπό θερμοκρασίες κοντινές του περιβάλλοντος και σχετικά χαμηλές πιέσεις ( $8 \text{ bar} < p < 26 \text{ bar}$ ) η ροή που επεξεργάζεται πρόκειται να κατανεμηθεί στην αέρια φάση και μαζί του επομένως ο Hg. Έτσι, περισσότερος από το 97% του υδραργύρου που εισέρχεται στο Flash Gas τελικά εμφανίζεται στο αέριο ρεύμα εξόδου της μονάδας.

Αναλυτικά, η κατανομή του υδραργύρου στις εξόδους κάθε unit ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτά απεικονίζεται στην Εικόνα 12 για το case study 1 με χρήση του μοντέλου PR.



Εικόνα 12: : Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR στο case study



### 3.2.1.2 Μοντέλο UMR-PRU

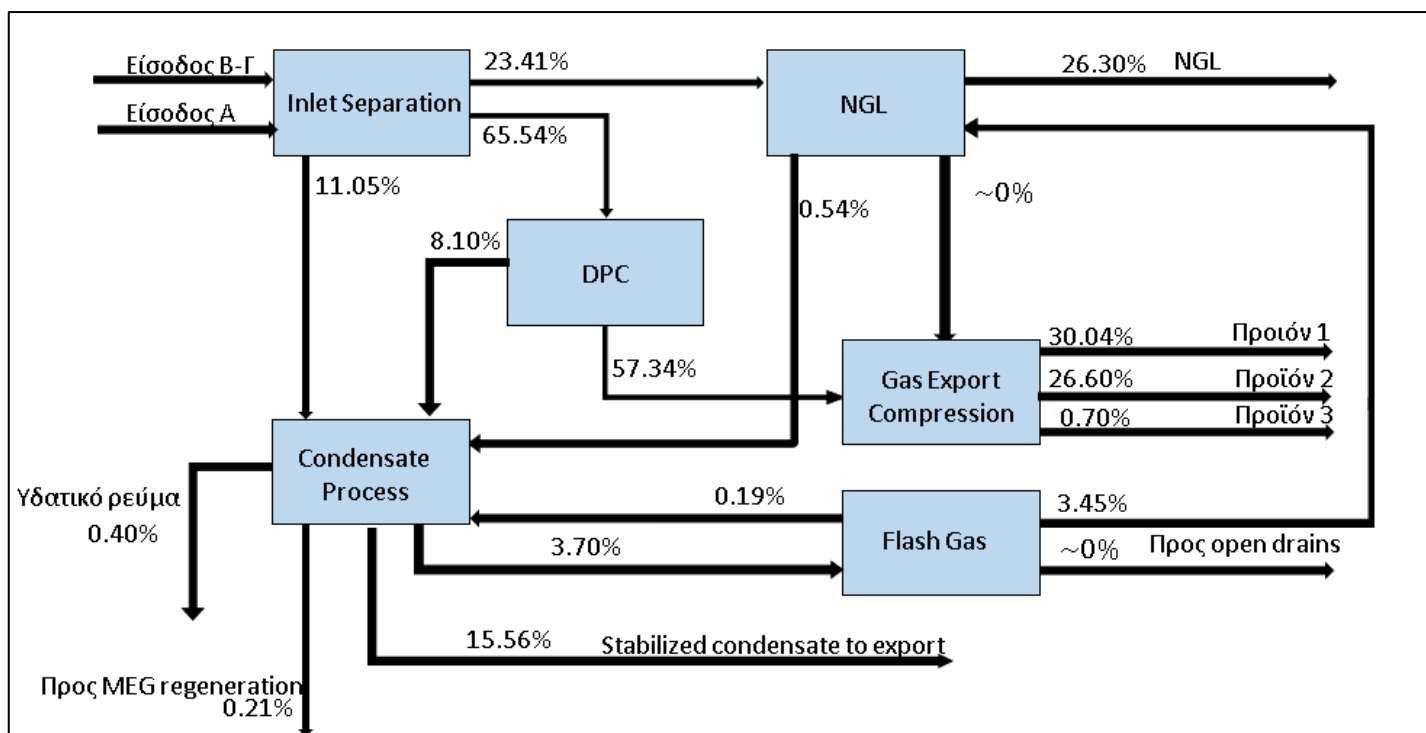
Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και για το μοντέλο UMR-PRU. Σε αυτή τη περίπτωση οι συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από το UMR-PRU για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study 1

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική Συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )	Υπολογισμένη συγκέντρωση Hg με το μοντέλο UMR-PRU (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	25	13
2	15	15
3	15	15
4	25	15
5	2250	0.00011
6	125	195
7	40	14

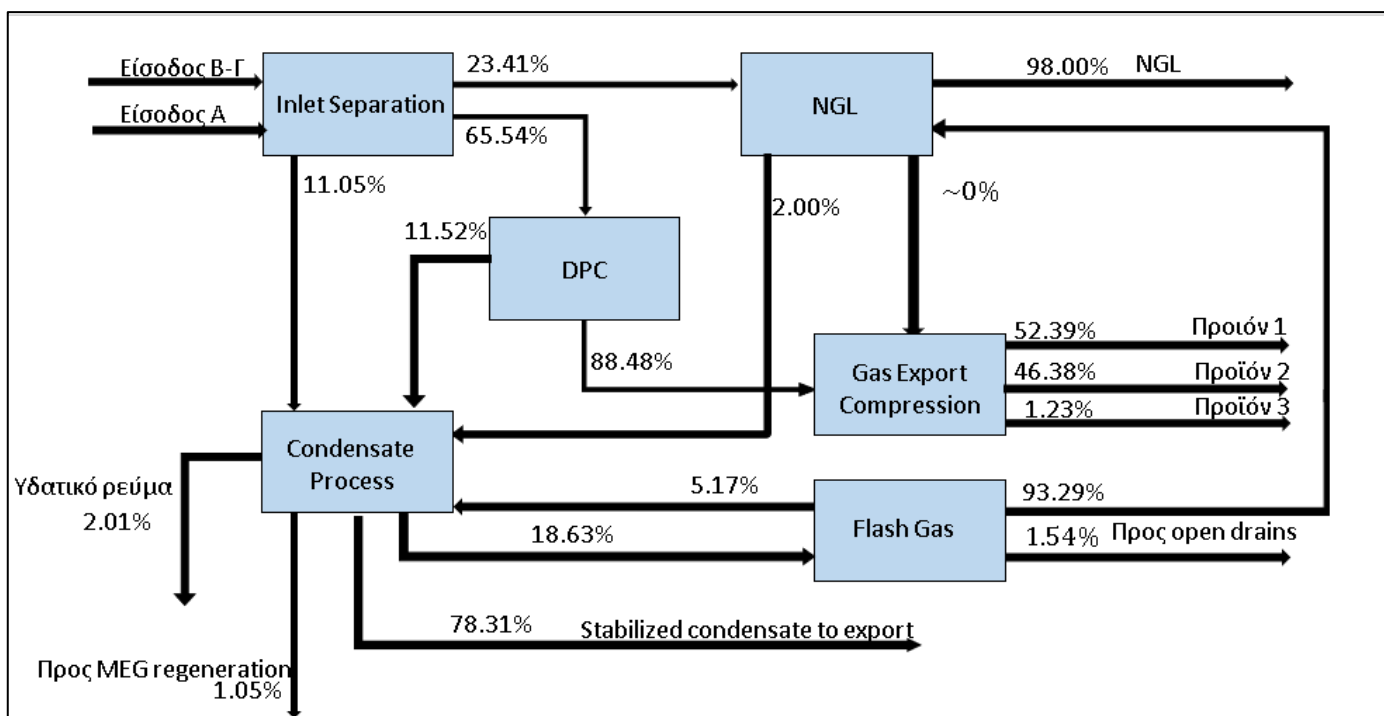
Με μία πρώτη ματιά παρατηρείται πως το μοντέλο UMR-PRU προβλέπει τις συγκεντρώσεις Hg με σημαντικές αποκλίσεις από τις πειραματικές μετρήσεις. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της PR, παρατηρείται πως και τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς τις προβλέψεις τους. Σημαντική διαφορά εμφανίζεται, στη συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο σημείο 5 (αέριο ρεύμα εξόδου από NGL unit) στο οποίο η UMR-PRU προβλέπει 3 τάξεις μικρότερη τιμή. Επίσης, ως προς το αέριο ρεύμα εξόδου από το Flash Gas (σημείο 6), ο λόγος που η συγκέντρωση που προβλέπει η UMR-PRU είναι αυξημένη βρίσκεται στην κατανομή του stabilizer στο Condensate Process, όπου περισσότερος υδραργύρος προβλέπεται να κατανεμηθεί στην ατμώδη φάση (κατά 10%), το οποίο ρεύμα οδηγείται προς επεξεργασία στη μονάδα Flash Gas.

Ως προς την κατανομή του υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας, το μοντέλο UMR-PRU την προβλέπει όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 13 ως ποσοστό προς τη συνολική ποσότητα υδραργύρου που εισάγεται στο εργοστάσιο. Συγκεκριμένα, περίπου το 57% του υδραργύρου εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα, το 42% στους υγρούς υδρογονάνθρακες ενώ λιγότερο από 1% στα υπόλοιπα υδατικά ρεύματα από το Condensate unit και στο ρεύμα που αναγράφεται ως «προς open drains». Η αιτία πίσω από αυτήν την κατανομή είναι η ίδια με αυτή που περιγράφεται και για τη PR όπως εξηγείται παραπάνω. Η συμπεριφορά της συνολικής κατανομής του υδραργύρου είναι όμοια με αυτή του παραπάνω μοντέλου με τη διαφορά πως η UMR-PRU προβλέπει μεγαλύτερη συγκέντρωση υδραργύρου στο συμπύκνωμα του φυσικού αερίου (περίπου κατά 5%).



Εικόνα 13: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg\_συνολικός) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 1

Αναλυτικότερα σε κάθε unit, παρατηρείται πως ο υδράργυρος ακολουθεί την αναμενόμενη πορεία μέσα στο εργοστάσιο, σύμφωνα με την Εικόνα 14. Δηλαδή, στις μονάδες Inlet Separation, DPC, Flash Gas να εντοπίζεται ο περισσότερος υδράργυρος στον ατμό ενώ στις μονάδες NGL, και Condensate Process να εντοπίζεται στο συμπύκνωμα όπως περιγράφονται αναλυτικά για τα αποτελέσματα της PR.



Εικόνα 14: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 1

### 3.2.2 Case study 2

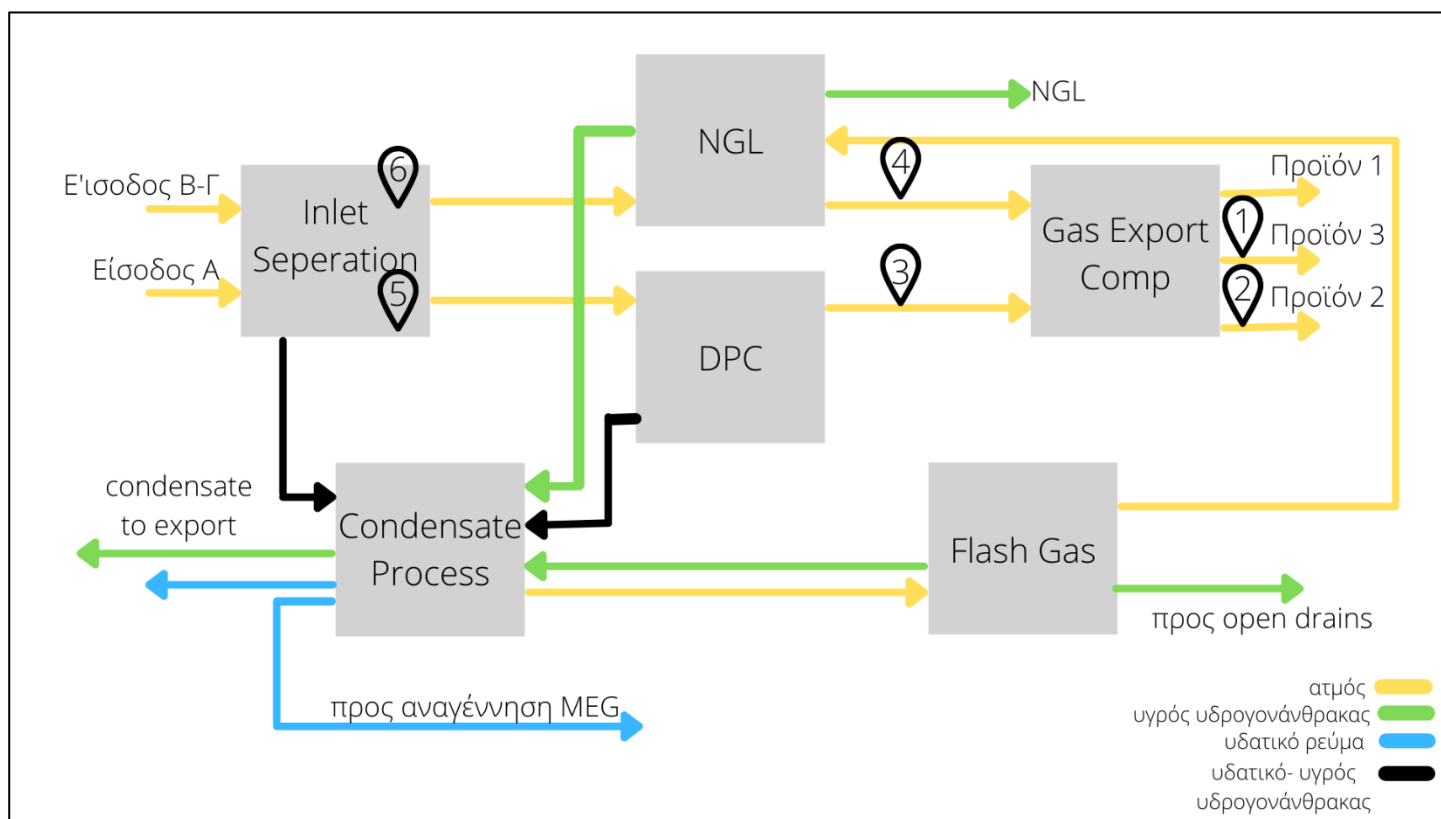
Οι συνθήκες, οι οποίες επικρατούσαν όταν έγινε η δειγματοληψία, όσον αφορά το case study 2 είναι οι εξής: Η ογκομετρική ροή της εισόδου Α ήταν σημαντικά μειωμένη σε σχέση με το προηγούμενο case study ενώ της εισόδου Β-Γ αντιθέτως αυξήθηκε. Οι παροχές παρουσιάζονται στον Πίνακα 8. Επίσης, όπως και στο προηγούμενο case study στη μονάδα NGL συνέβαινε αναγέννηση των μοριακών κοσκίνων.

Πίνακας 8: Παροχή και περιεκτικότητα Hg των εισόδων στο case study 2

Είσοδος	Ροή φυσικού αερίου (MSm <sup>3</sup> /d)	Συγκέντρωση Hg για τη PR (ng/Sm <sup>3</sup> )	Συγκέντρωση Hg για τη UMR-PRU (ng/Sm <sup>3</sup> )
A	38	144	144
Β-Γ	27	430	536

Αντίθετα με το case study 1, στο δεύτερο case study η συγκέντρωση υδραργύρου στις εισόδους διαφέρει μεταξύ των δύο μοντέλων, με αυτό της UMR-PRU να αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων. Έχοντας γνώση πως η είσοδος Α έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε Hg, η επιπλέον ποσότητα που απαιτείται έτσι ώστε να συμφωνούν πειραματικές με προβλεπόμενες συγκεντρώσεις Hg στα αέρια προϊόντα για το μοντέλο UMR-PRU επιλέγεται να προστεθεί στην είσοδο Β-Γ. Τέλος, η %απόκλιση στο ισοζύγιο μάζας Hg για τη PR είναι <0.0005% ενώ για το UMR-PRU 0.0061%.

Τα σημεία δειγματοληψίας για αυτό το case study παρουσιάζονται στην Εικόνα 15. Σε αυτή τη περίπτωση τα σημεία είναι λιγότερα, αλλά υπάρχει επιπλέον μέτρηση στο Inlet Separation unit, μία από τον ατμό του slug catcher (επεξεργασία εισόδου Α) και μία από τον ατμό του τριφασικού διαχωριστή (επεξεργασία εισόδου Β-Γ), έχοντας έτσι πλέον καλύτερη εικόνα για τη σχέση της συγκέντρωσης υδραργύρου μεταξύ των δύο εισόδων.



Εικόνα 15: Σημεία δειγματοληψίας στο εργοστάσιο για το case study 2

Πίνακας 9: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας στο case study 2

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική Συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	150
2	150
3	150
4	550
5	250
6	850

Σε αυτό το σημείο, γίνονται οι εξής παρατηρήσεις: οι πειραματικές συγκεντρώσεις του υδραργύρου είναι μίας τάξης μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με το προηγούμενο case study όπως φαίνεται στον Πίνακας 9 και κατά συνέπεια και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στις εισόδους που προκύπτουν είναι εξίσου αυξημένες. Επιπλέον, επιλέγεται να εισάγεται περισσότερος υδράργυρος από την είσοδο Β-Γ, καθώς η πειραματική μέτρηση στο Inlet Separation unit από το σημείο επεξεργασίας φυσικού αερίου από την είσοδο αυτή είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή από την είσοδο Α. Τέλος, όπως εξηγήθηκε και στο case study 1, οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου στα σημεία 1,2 και 3 οφείλουν να είναι ίσες.

### 3.2.2.1 Μοντέλο PR

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τις συγκεντρώσεις Hg με το μοντέλο PR παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.

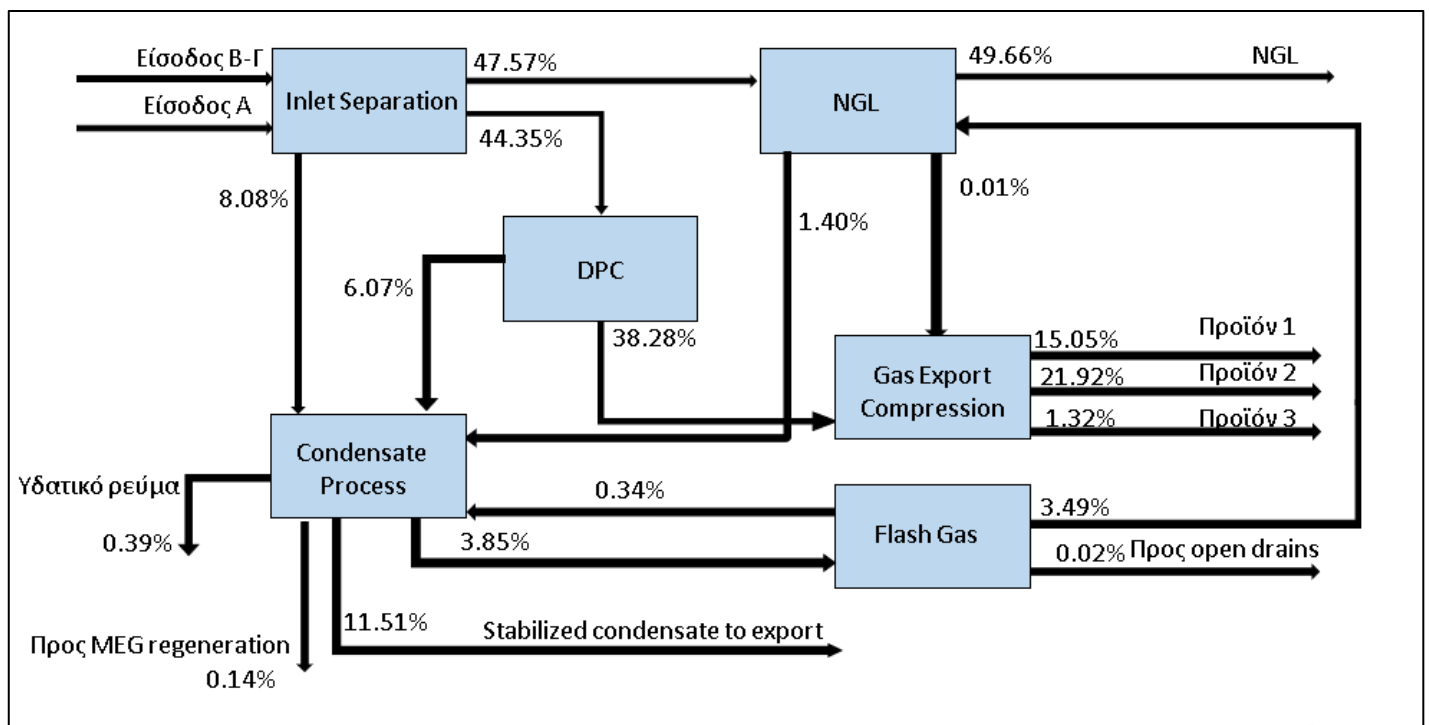
Πίνακας 10: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από τη PR για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study2

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )	Υπολογιζόμενη συγκέντρωση Hg με το μοντέλο PR (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	150	151
2	150	151
3	150	151
4	550	0.048
5	250	140
6	850	392

Η συγκέντρωση που υπολογίστηκε με τη μεγαλύτερη απόκλιση από την αντίστοιχη πειραματική αποτελεί εκείνη από την έξοδο του NGL unit (σημείο 4). Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε, την ημέρα της δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε αναγέννηση των μοριακών κοσκίνων σε αυτή τη μονάδα και η αυξημένη πειραματική συγκέντρωση του υδραργύρου είναι πιθανόν να οφείλεται σε αυτή. Παρόμοια συμπεριφορά, επίσης, υπήρξε και στο προηγούμενο case study σε αυτό το σημείο και από τα δύο μοντέλα και πιστεύεται πως η πειραματική συγκέντρωση στο σημείο αυτό παρουσιάζει σημαντική αβεβαιότητα. Ως προς τις συγκεντρώσεις από το Inlet Separation unit, και οι δύο προκύπτουν χαμηλότερες σε σχέση με την αντίστοιχη πειραματική τους και μάλιστα η τιμή τους ισούται περίπου με τη μισή της πειραματικής.

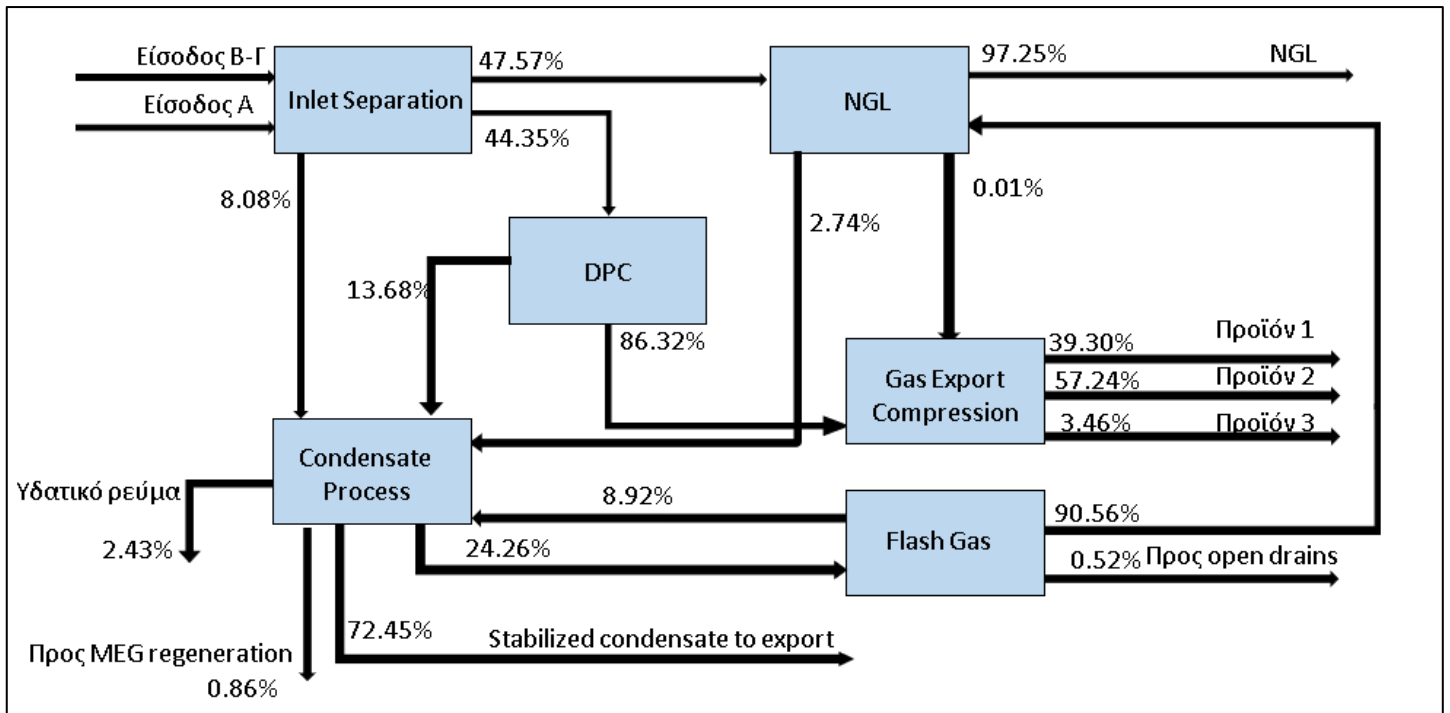
Σε αντίθεση με το case study 1, σε αυτή τη περίπτωση φαίνεται πως ο υδράργυρος κατανέμεται κυρίως στους υγρούς υδρογονάνθρακες σε ποσοστό 61% (άθροισμα NGL + Συμπυκνώματος) ως προς τη συνολική ποσότητα που εισέρχεται στη μονάδα επεξεργασίας όπως εμφανίζεται στην Εικόνα 16.

Συγκεκριμένα, στα αέρια προϊόντα εντοπίζεται σε ποσοστό 38% ενώ το υπόλοιπο 1% βρίσκεται στα υπόλοιπα υδατικά και υδρογονανθρακικά ρεύματα από τις Condensate και Flash Gas μονάδες. Το γεγονός ότι ο υδράργυρος αυτή τη φορά εντοπίζεται κατά κύριο λόγο στο συμπύκνωμα, οφείλεται στη μεγάλη διαφορά συγκεντρώσεων Hg που έχουν οι δύο εισοδοί μεταξύ τους. Όπως έχει αναφερθεί, το φυσικό αέριο από την είσοδο A, αφού επεξεργαστεί στο Inlet Separation unit, οδηγείται προς το DPC ενώ το μεγαλύτερο μέρος του προϊόντος επεξεργασίας που προκύπτει από την επεξεργασία της εισόδου B-Γ, κατευθύνεται προς το NGL unit. Το υπόλοιπο αναμειγνύεται με τον ατμό από την είσοδο A. Επομένως, αφού η είσοδος B-Γ περιέχει πολύ περισσότερο υδράργυρο, το ρεύμα που οδηγείται στο NGL unit θα περιέχει και αυτό πολύ περισσότερο υδράργυρο σε σχέση με αυτό που κατευθύνεται προς το DPC. Στη συνέχεια, υπό τις συνθήκες επεξεργασίας στη μονάδα NGL, τα βαρύτερα συστατικά του φυσικού αερίου συμπυκνώνονται και ο υδράργυρος, όντας περισσότερο διαλυτός σε αυτά, εν τέλει εντοπίζεται στο NGL και κατά επέκταση στο συμπύκνωμα προς πώληση. Παρατηρείται ακόμη πως λιγότερο του 1% του Hg κατανέμεται στο νερό, αποτέλεσμα που συμβαδίζει με το γεγονός πως ο υδράργυρος είναι ελάχιστα διαλυτός σε αυτό. Τέλος, όσον αφορά το NGL και το συμπύκνωμα, ο λόγος πίσω από τον οποίον περισσότερος υδράργυρος καταλήγει στο NGL είναι πως η μονάδα αυτή επεξεργάζεται φυσικό αέριο με μεγαλύτερο περιεχόμενο σε υδράργυρο, αφού στο Condensate Process επεξεργάζονται όσοι υδρογονάνθρακες συμπυκνώθηκαν στα υπόλοιπα units, στα οποία μάλιστα ο υδράργυρος κατανέμεται κυρίως στην αέρια φάση.



Εικόνα 16: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg\_συνολικός) σύμφωνα με τη PR στο case study 2

Οι συνθήκες επεξεργασίας είναι παρόμοιες με αυτές του case study 1 σε κάθε unit της μονάδας. Επομένως, ο υδράργυρος ακολουθεί την ίδια διαδρομή μέσα στα units και έτσι καταλήγει πάλι να εντοπίζεται κυρίως στην αέρια φάση εξερχόμενος από τις Inlet Separation, DPC και Flash Gas μονάδες, ενώ στους υγρούς υδρογονάνθρακες στις Condensate Process και NGL μονάδες. Διαγραμματικά και αναλυτικά η κατανομή σε κάθε unit εμφανίζεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR στο case study 2

### 3.2.2.2 Μοντέλο UMR-PRU

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με το μοντέλο UMR-PRU παρουσιάζονται στον Πίνακα 11 ενώ οι νέες προσαρμοσμένες συγκεντρώσεις των εισόδων για το μοντέλο UMR-PRU είναι 144 ng/Sm<sup>3</sup> για την είσοδο Α και 536 ng/Sm<sup>3</sup> για την είσοδο Β-Γ.

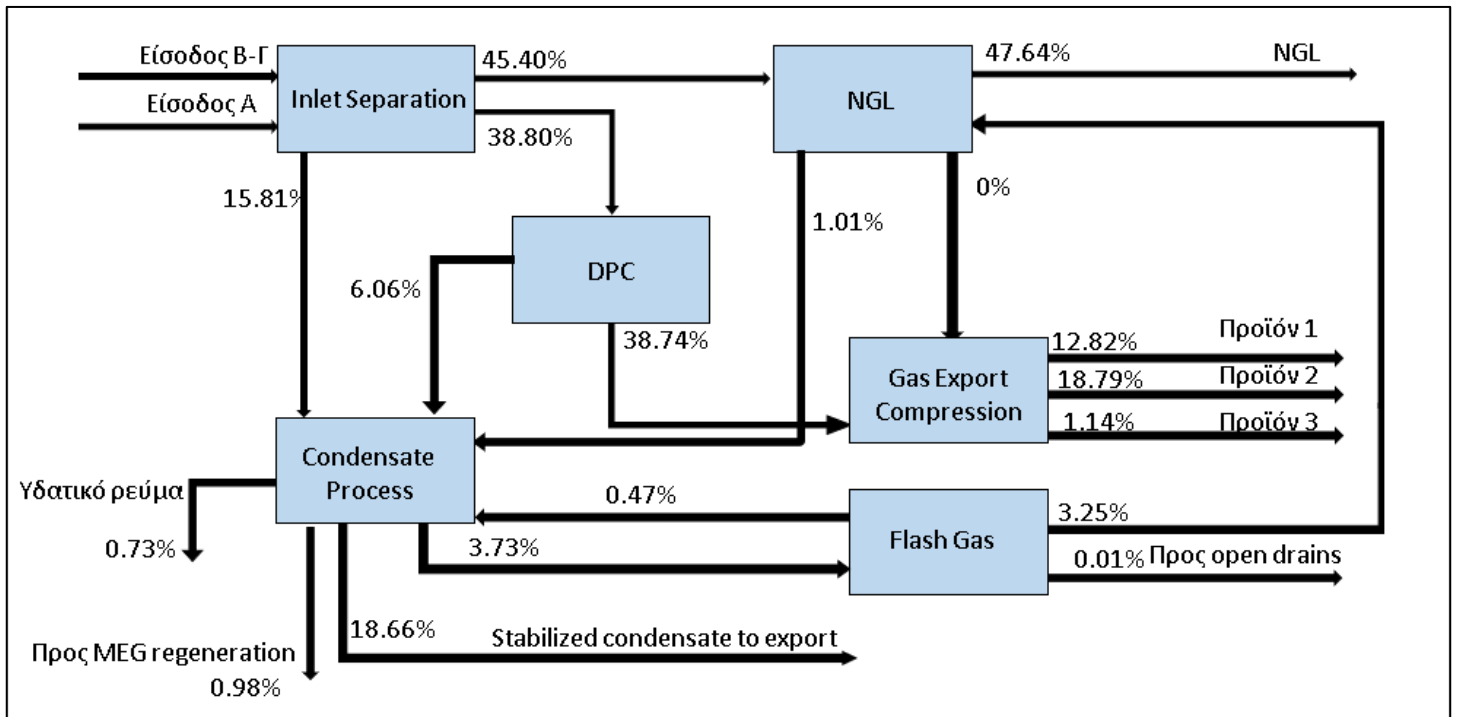
Πίνακας 11: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από το UMR-PRU για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study2

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )	Υπολογισμένη συγκέντρωση Hg με το μοντέλο UMR-PRU (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	150	151
2	150	151
3	150	151
4	550	0.00049
5	250	137
6	850	439

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω σχόλια σχετικά με τις πειραματικές μετρήσεις, συμπεραίνεται αρχικά πως στο σημείο 4, το αέριο ρεύμα εξόδου από το NGL unit, το UMR-PRU προβλέπει ακόμα μικρότερη συγκέντρωση Hg, αποτέλεσμα που συμβαδίζει με το γεγονός ότι το UMR-PRU προβλέπει τον υδράργυρο να κατανέμεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στους υγρούς υδρογονάνθρακες (περίπου 8% μεγαλύτερη ποσότητα Hg καταλήγει συνολικά στους υγρούς υδρογονάνθρακες σε σχέση με τα αποτελέσματα της PR). Επιπλέον, όσον αφορά το σημείο 5, η συγκέντρωση που προκύπτει είναι

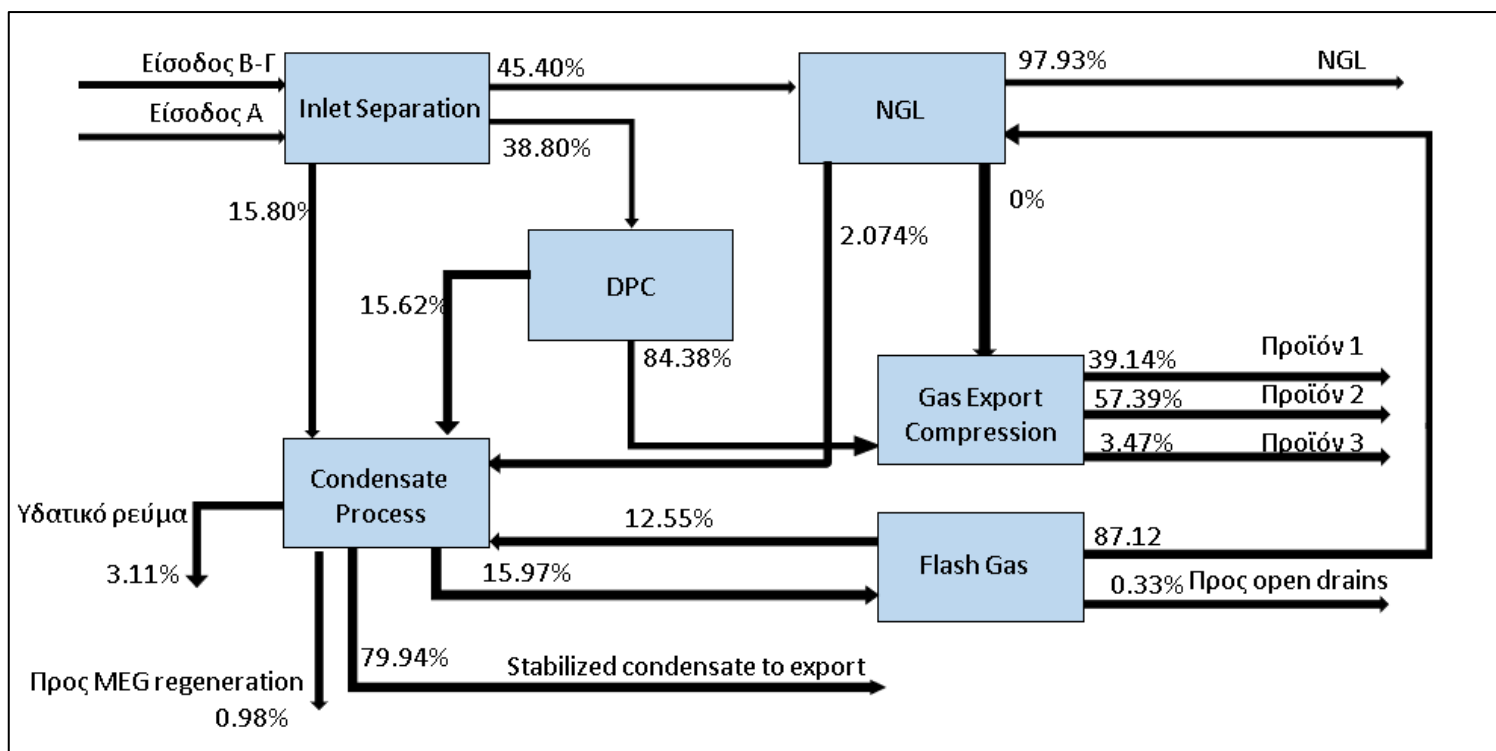
παρόμοια με αυτή της PR και επομένως πάλι εμφανίζεται σημαντική απόκλιση, ενώ για το σημείο 6 η συγκέντρωση Hg είναι πιο κοντινή στην πειραματική, αφού προστίθεται μεγαλύτερη ποσότητα Hg στην είσοδο Β-Γ για το μοντέλο UMR-PRU.

Συνολικά, από τον υδράργυρο που εισάγεται στη μονάδα επεξεργασίας το 66% αυτού προβλέπεται να καταμετρηθεί στους υγρούς υδρογονάνθρακες, το 33% στα αέρια προϊόντα ενώ το υπόλοιπο 1% σε υδατικά ρεύματα (υδατικό και προς MEG regeneration) από τη μονάδα Condensate και συμπυκνώματος φυσικού αερίου από τη μονάδα Flash Gas (προς open drains). Σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της PR, παρατηρείται πως η UMR-PRU όπως και στο προηγούμενο case study προβλέπει μεγαλύτερη συγκέντρωση υδραργύρου στους υγρούς υδρογονάνθρακες σε σχέση με την PR. Η συμπεριφορά, ωστόσο, της συνολικής κατανομής του υδραργύρου είναι όμοια με αυτή του παραπάνω μοντέλου. Η κατανομή Hg στη μονάδα ως προς την ποσότητα που εισάγεται σε αυτήν εμφανίζεται διαγραμματικά στην Εικόνα 18.



Εικόνα 18: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg\_συνολικός) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 2

Παρόμοια, η κατανομή του υδραργύρου σε κάθε μονάδα παρουσιάζεται στην Εικόνα 19. Πάλι παρατηρείται πως ο υδράργυρος κατανέμεται στην αέρια φάση εξερχόμενος από τις Inlet Separation, DPC και Flash Gas μονάδες, ενώ στους υγρούς υδρογονάνθρακες στις Condensate Process και NGL μονάδες.



Εικόνα 19: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 2

### 3.2.3 Case Study 3

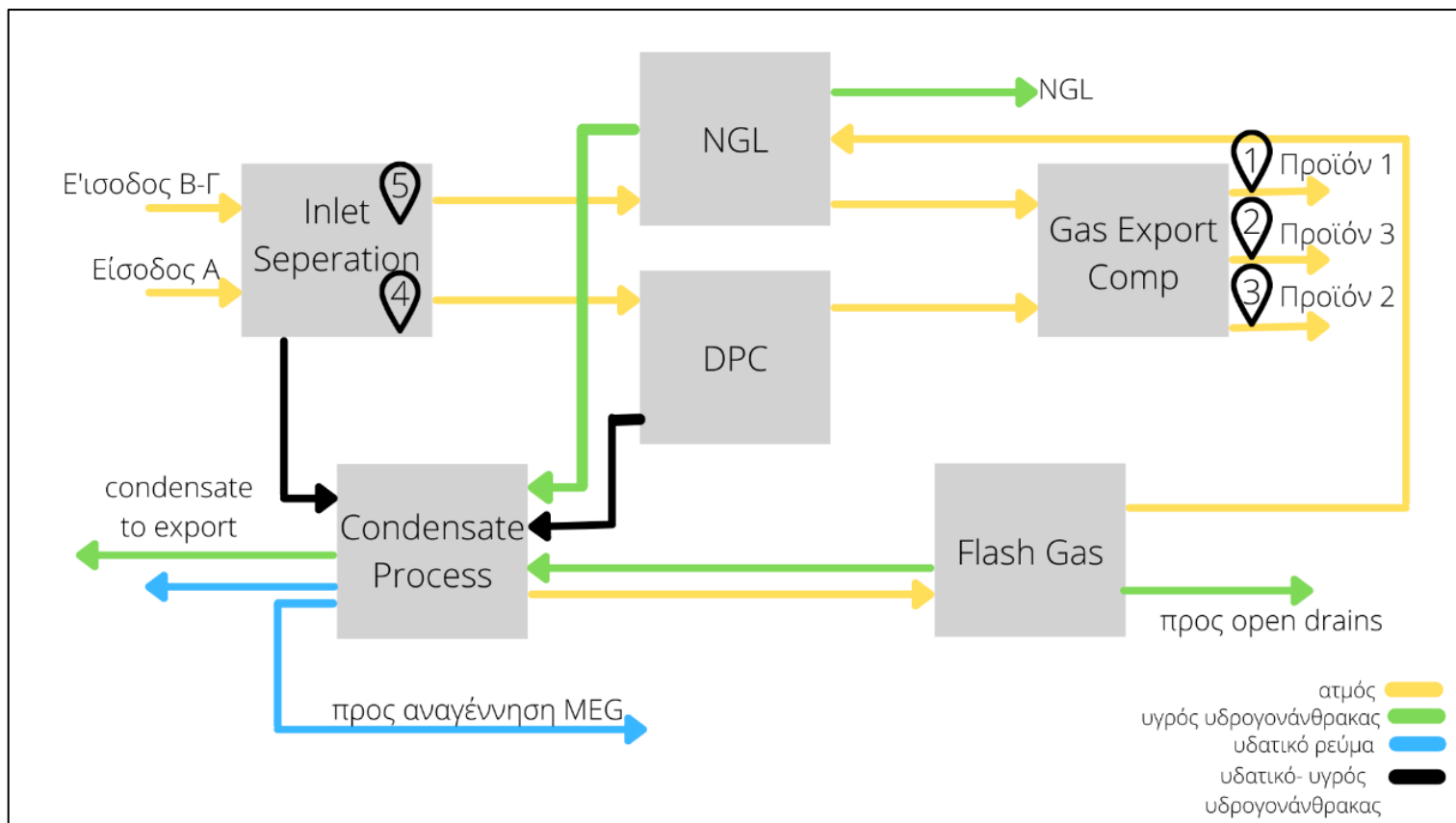
Στο τρίτο case study, η ογκομετρική ροή της εισόδου Β-Γ ήταν πάλι σημαντικά μειωμένη όπως στο case study 1. Επιπλέον, όπως και στο case study 2 προσαρμογή του υδραργύρου πραγματοποιήθηκε εκ νέου για το μοντέλο UMR-PRU, με τη συγκέντρωση της εισόδου Β-Γ να αυξάνεται και της εισόδου Α να παραμένει σταθερή για τους ίδιους λόγους που περιγράφονται στο case study 2. Οι ογκομετρικές ροές και συγκεντρώσεις Hg κάθε εισόδου και για τα δύο μοντέλα παρουσιάζονται στον Πίνακα 12. Τέλος, η %απόκλιση στο ισοζύγιο μάζας για τη PR είναι <0.003% ενώ για το UMR-PRU 0.01%.

Πίνακας 12: Παροχή και περιεκτικότητα Hg των εισόδων στο case study 3

Είσοδος	Ροή φυσικού αερίου (MSm <sup>3</sup> /d)	Συγκέντρωση Hg για τη PR (ng/Sm <sup>3</sup> )	Συγκέντρωση Hg για τη UMR-PRU (ng/Sm <sup>3</sup> )
A	114	37	37
B-Γ	13	533	581

Ως προς τα σημεία δειγματοληψίας, στο case study 3 είναι μόνο πέντε. Ένα σε κάθε αέριο προϊόν και δύο στη μονάδα Inlet Separation, ένα από το προϊόν κορυφής του slug catcher (σημείο 4) και ένα από το προϊόν κορυφής του τριφασικού διαχωριστή που επεξεργάζεται την είσοδο Β-Γ (σημείο 5) όπως φαίνεται στην Εικόνα 20.





Εικόνα 20: Σημεία δειγματοληψίας στο εργοστάσιο για το case study 3

Πίνακας 13: Πειραματικές τιμές συγκέντρωσης υδραργύρου που αντιστοιχούν στα σημεία δειγματοληψίας στο case study 3

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	15
2	45
3	65
4	35
5	500

Στο σημείο αυτό, παρατηρώντας τον Πίνακα 13 σχολιάζονται οι μετρήσεις Hg πριν γίνει η ανάλυση των αποτελεσμάτων των μοντέλων. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα προϊόντα 2 και 3 (σημεία 2 και 3) αποτελούν κλάσματα του ίδιου ρεύματος και επομένως θα πρέπει να έχουν ίδια συγκέντρωση Hg. Οπότε, εκτιμάται πως η πραγματική συγκέντρωση Hg των δύο προϊόντων βρίσκεται ανάμεσα στο εύρος 45-65 ng/Sm<sup>3</sup>.

### 3.2.3.1 Μοντέλο PR

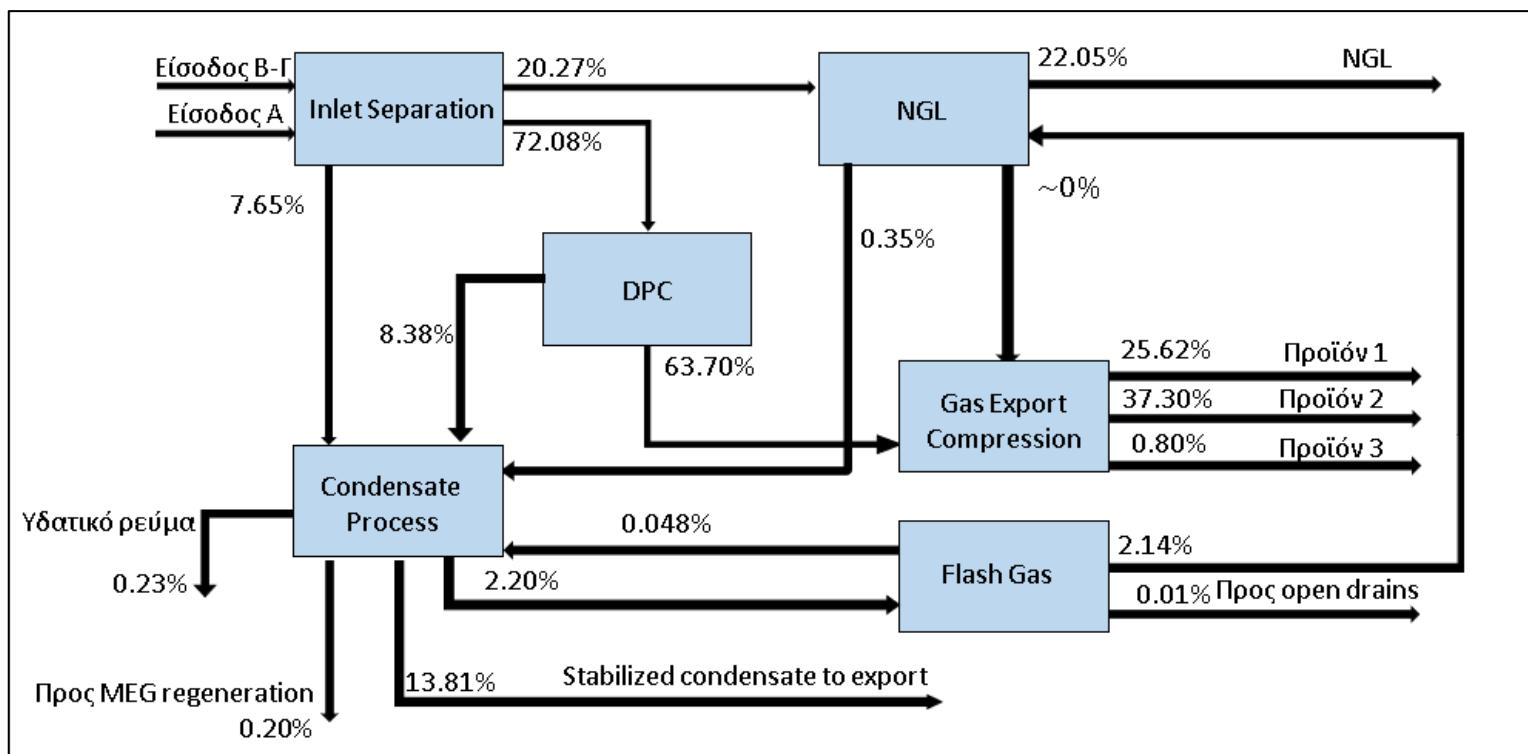
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τις συγκεντρώσεις Hg με το μοντέλο PR παρουσιάζονται στον Πίνακα 14.

Πίνακας 14: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από τη PR για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study3

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )	Υπολογισμένη συγκέντρωση Hg με το μοντέλο PR (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	15	52
2	45	57
3	65	57
4	35	35
5	500	485

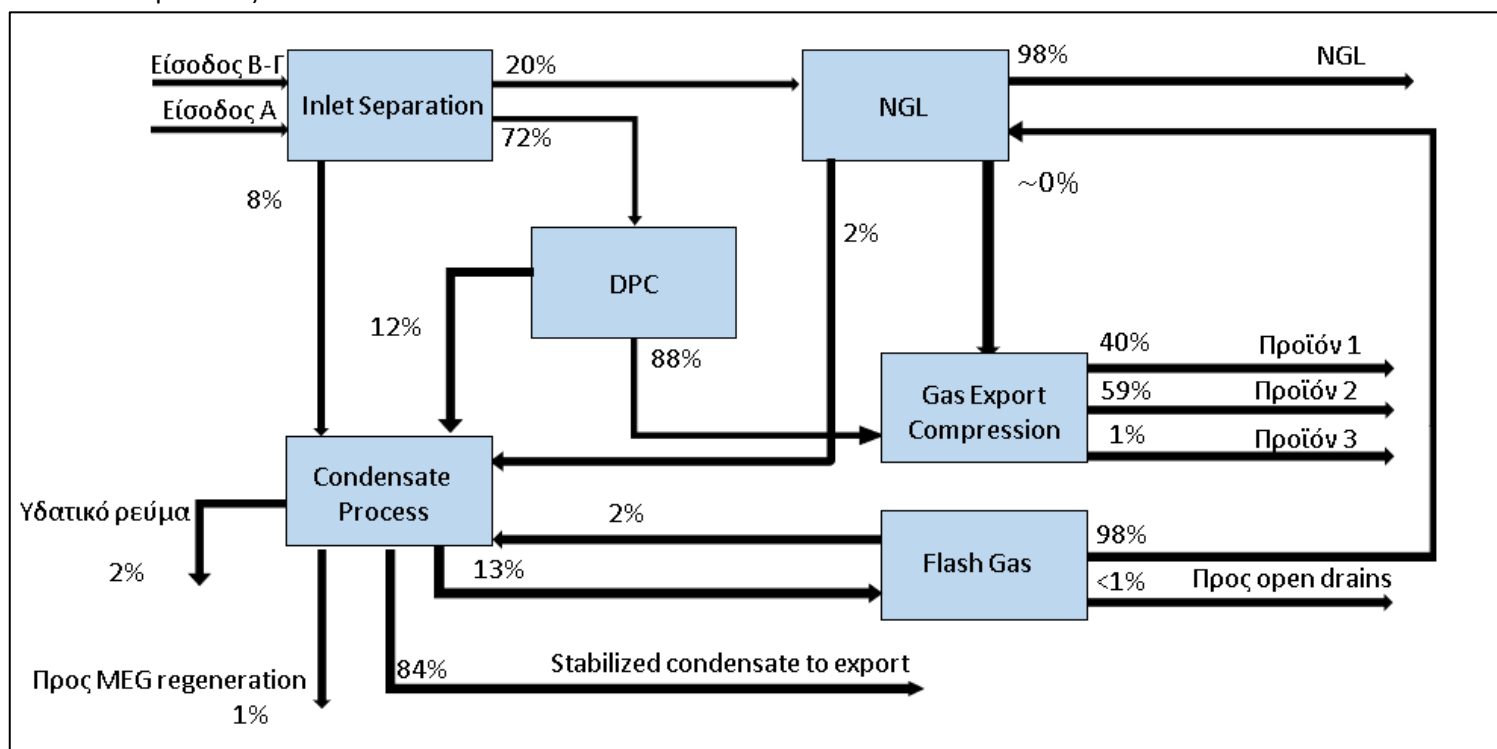
Παρατηρώντας τα αποτελέσματα της PR για το case study 3, αρχικά συμπεραίνεται πως οι συγκεντρώσεις στη μονάδα Inlet Separation που προβλέπονται έχουν μικρότερη απόκλιση από την μετρούμενη, 3% απόκλιση για το σημείο 5 και μηδενική για το σημείο 4. Επίσης, η συγκέντρωση Hg που υπολογίζεται για το σημείο 1 εμφανίζει σημαντική απόκλιση από τη μετρούμενη αλλά η τιμή του αποτελέσματος εμφανίζεται πιο λογική από τη μέτρηση καθώς η ογκομετρική παροχή του φυσικού αερίου από τη μονάδα NGL είναι πολύ μικρότερη του κλάσματος του προϊόντος 2 (των δύο ρευμάτων των οποίων η ανάμειξη σχηματίζει το προϊόν 1) έτσι ώστε να εμφανίζεται τόσο μεγάλη διαφορά στη συγκέντρωση μεταξύ των προϊόντων 1 και 2.

Παρόμοια με το case study 1, το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο επεξεργασίας καταλήγει σε ποσοστό περίπου 64% στα αέρια προϊόντα., σε ποσοστό περίπου 36% στο NGL + συμπύκνωμα του φυσικού αερίου ενώ λιγότερο του <1% στα υδατικά ρεύματα “προς MEG regeneration”, “υδατικό ρεύμα” από τη μονάδα Condensate Process και “προς open drains” από τη Flash Gas μονάδα όπως εμφανίζονται στην Εικόνα 22. Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει για τον ίδιο λόγο όπως το case study 1. Αφού η παροχή της εισόδου A είναι σημαντικά μεγαλύτερη από της B-Γ και η είσοδος A αναμειγνύεται με μέρος της εισόδου B-Γ στο Inlet Separation, εν τέλει προκύπτει το ρεύμα που οδηγείται στο DPC ,να είναι πιο πλούσιο σε υδράργυρο σε σχέση με αυτό που οδηγείται στη μονάδα NGL. Επομένως, από τη στιγμή που στη μονάδα DPC ο υδράργυρος καταλήγει στην ατμώδη φάση υπό τις συνθήκες επεξεργασίας σε αυτή, ο περισσότερος υδράργυρος εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα. Παρατηρείται ακόμη πως λιγότερο του <1% του Hg κατανέμεται στο νερό, αποτέλεσμα που συμβαδίζει με το γεγονός πως ο υδράργυρος είναι ελάχιστα διαλυτός σε αυτό.



Εικόνα 22: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg\_συνολικός) σύμφωνα με τη PR στο case study 3

Παρόμοια, η κατανομή του υδραργύρου σε κάθε μονάδα παρουσιάζεται στην Εικόνα 21. Πάλι παρατηρείται πως ο υδράργυρος κατανέμεται στην αέρια φάση εξερχόμενος από τις Inlet Separation, DPC και Flash Gas μονάδες, ενώ στους υγρούς υδρογονάνθρακες στις Condensate Process και NGL μονάδες.



Εικόνα 21: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR στο case study 3

### 3.2.3.2 Μοντέλο UMR-PRU

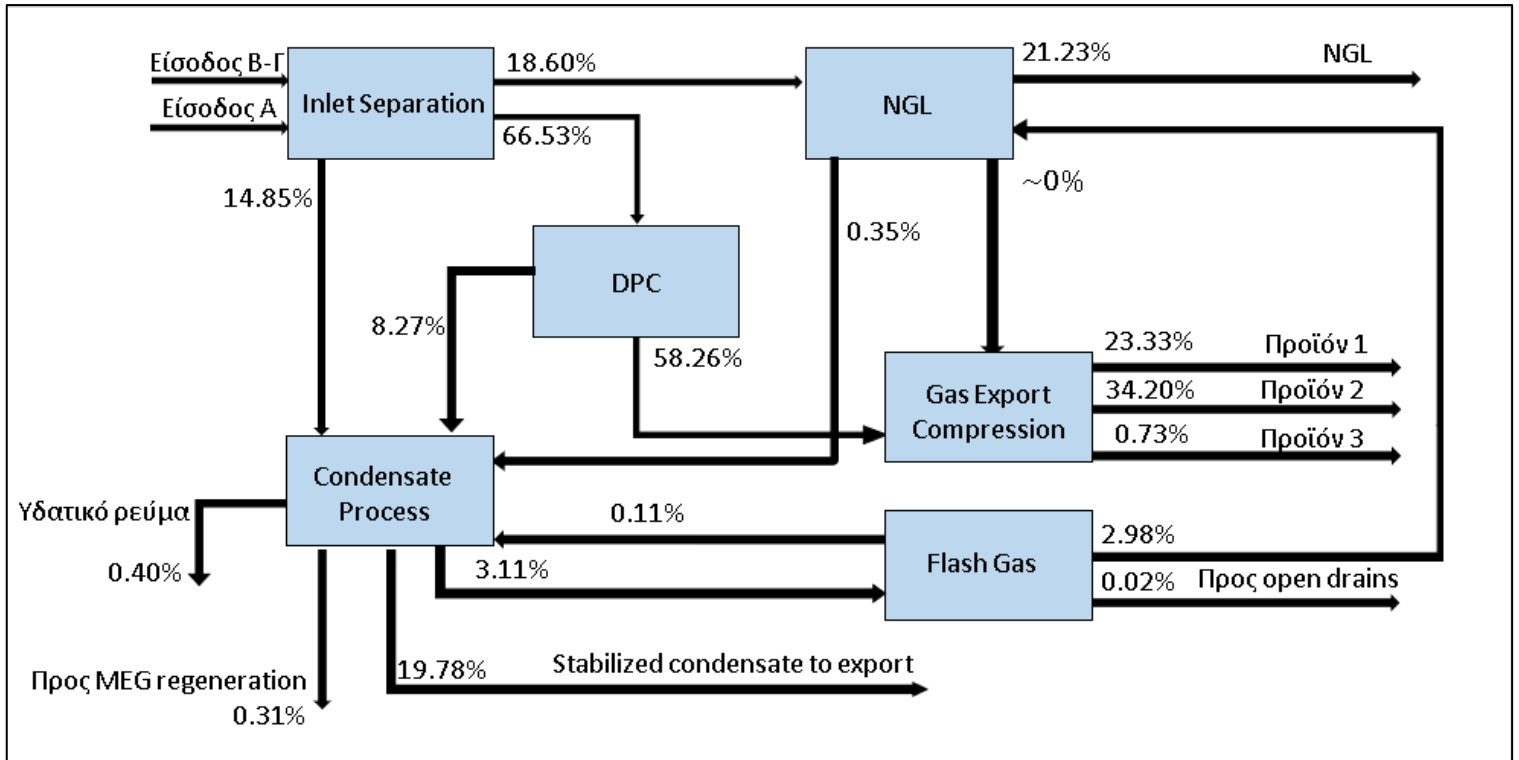
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με το μοντέλο UMR-PRU εμφανίζονται στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15: Συγκέντρωση Hg που προβλέπεται από το UMR-PRU για κάθε σημείο δειγματοληψίας και σύγκριση με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο case study3

Σημεία Δειγματοληψίας	Πειραματική συγκέντρωση Hg (ng/Sm <sup>3</sup> )	Υπολογισμένη συγκέντρωση Hg με το μοντέλο UMR-PRU (ng/Sm <sup>3</sup> )
1	15	50
2	45	55
3	65	55
4	35	35
5	500	473

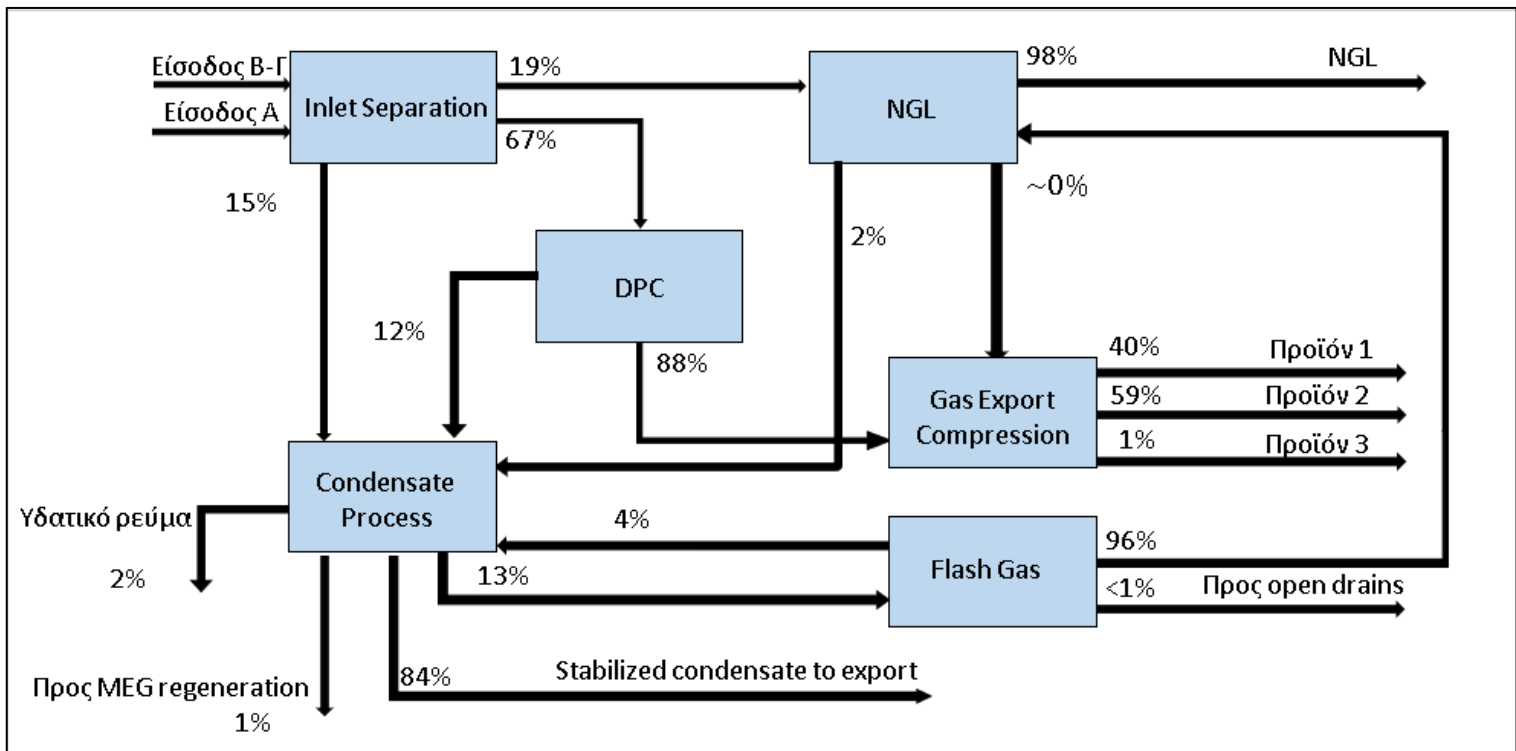
Παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις Hg που προβλέπει το μοντέλο UMR-PRU, συμπεραίνεται πως προκύπτουν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της PR. Ως προς το προϊόν 1 εξακολουθεί να υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τη πειραματική συγκέντρωση ενώ η συγκέντρωση που αφορά το σημείο 4 προβλέπεται πάλι η ίδια και από το μοντέλο UMR-PRU με ίδια συγκέντρωση εισόδου A. Τέλος, η συγκέντρωση Hg στο σημείο 5 που προβλέπεται αποκλίνει περισσότερο (περίπου 5%) σε σχέση με την αντίστοιχη της PR, παρόλο που η συγκέντρωση υδραργύρου της εισόδου B-Γ για το μοντέλο UMR-PRU είναι μεγαλύτερη. Ωστόσο, η χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης που υπολογίζει το UMR-PRU είναι λογικό αποτέλεσμα αν ληφθεί υπόψη πως το UMR-PRU προβλέπει μεγαλύτερη κατανομή του Hg στους υγρούς υδρογονάνθρακες από τη PR.

Παρομοίως, το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο επεξεργασίας καταλήγει σε ποσοστό περίπου 58% στα αέρια προϊόντα., σε ποσοστό περίπου 41% στο NGL + συμπύκνωμα του φυσικού αερίου ενώ λιγότερο του <1% στα υδατικά ρεύματα “προς MEG regeneration”, “υδατικό ρεύμα” από τη μονάδα Condensate Process και “προς open drains” από τη Flash Gas μονάδα όπως εμφανίζονται στην Εικόνα 23. Το αποτέλεσμα αυτό για τον ίδιο λόγο όπως και για τη PR. Παρατηρείται ακόμη, πως λιγότερο του <1% του Hg κατανέμεται στο νερό, αποτέλεσμα που συμβαδίζει με το γεγονός πως ο υδράργυρος είναι ελάχιστα διαλυτός σε αυτό. Η συμπεριφορά, ωστόσο, της συνολικής κατανομής του υδραργύρου είναι όμοια με αυτή του παραπάνω μοντέλου.



Εικόνα 23: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτό (kg Hg/kg Hg\_συνολικός) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 3

Αναλυτικότερα, η κατανομή του υδραργύρου σε κάθε unit περιγράφεται στην Εικόνα 24 όπως προβλέπεται από το UMR-PRU.

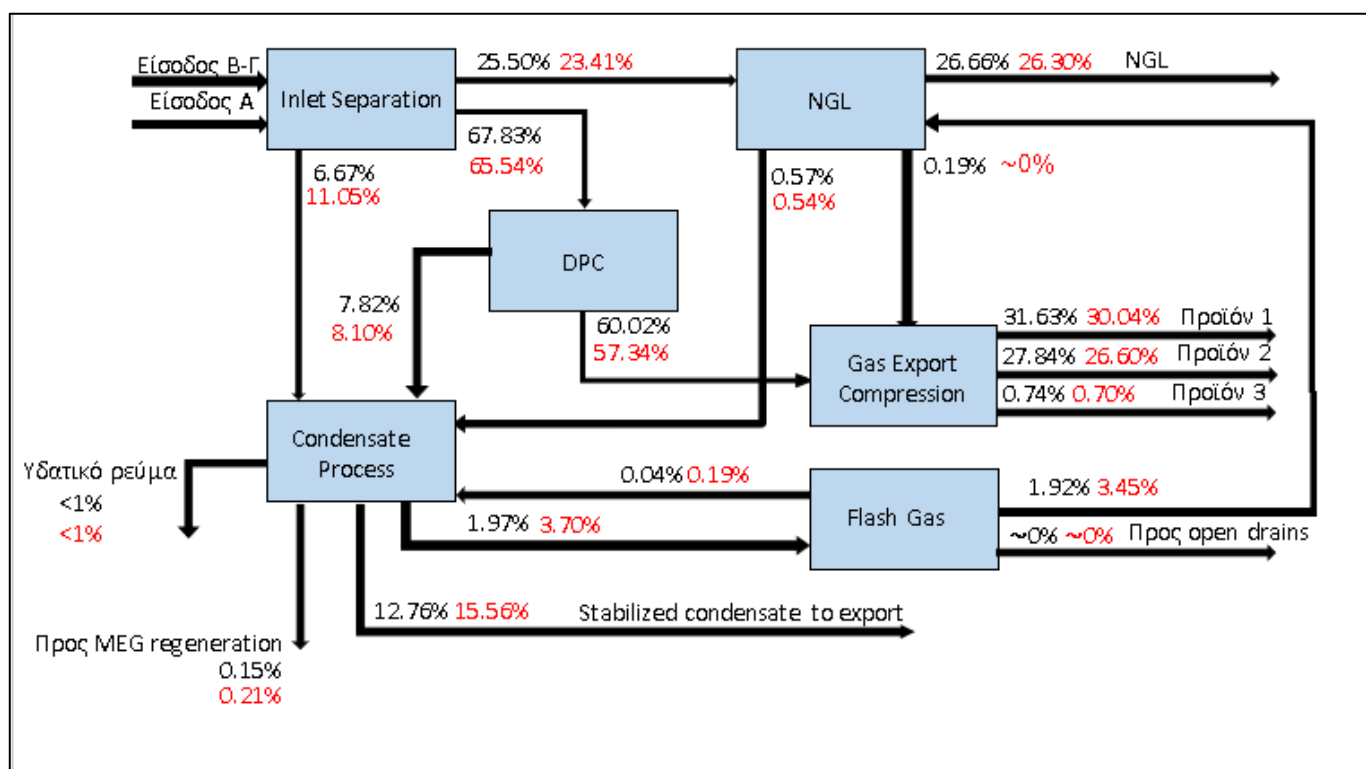


Εικόνα 24: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με το UMR-PRU στο case study 3

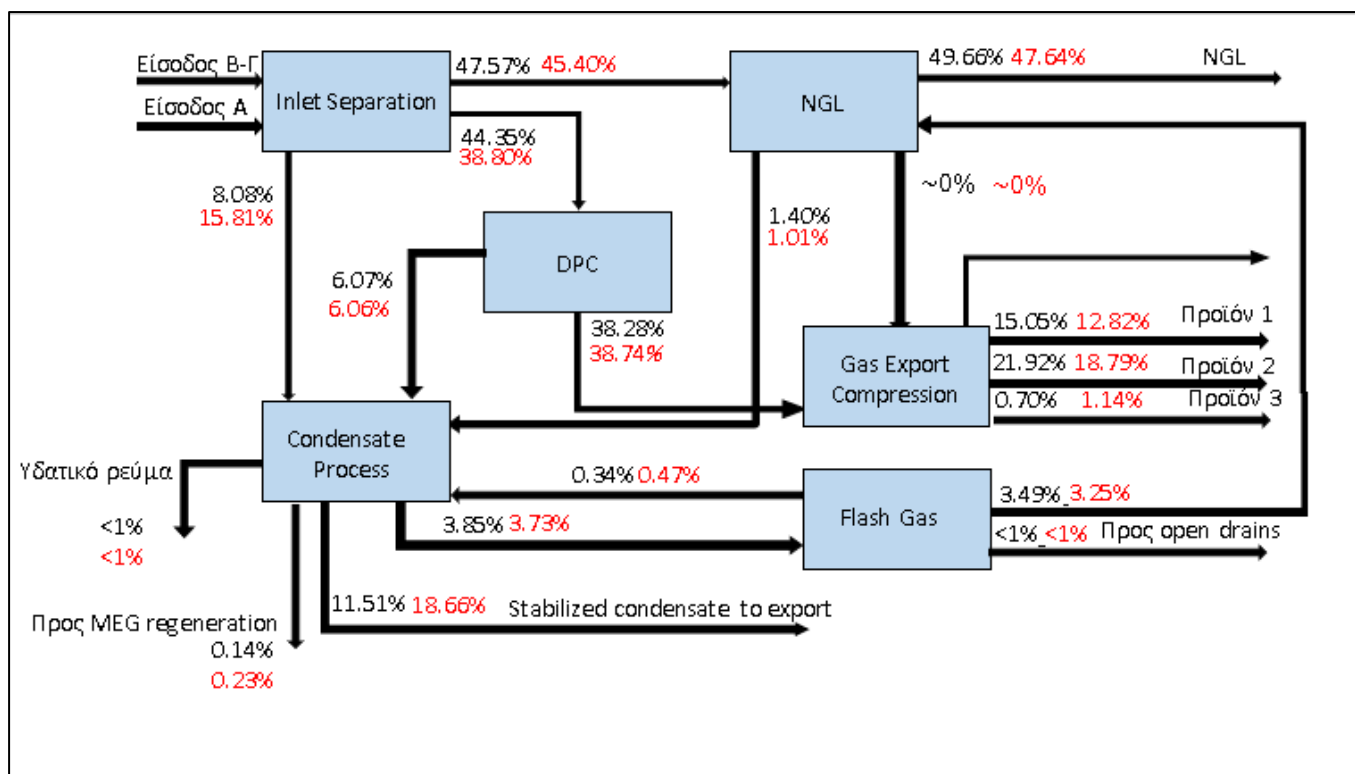
### 3.2.4 Σύγκριση Αποτελεσμάτων PR & UMR-PRU

Σε αυτό το σημείο, έχοντας περιγράψει τα αποτελέσματα που προβλέπουν και τα δύο μοντέλα για τα τρία case studies γίνεται σύγκριση μεταξύ τους. Αναλυτικά για κάθε case study η κατανομή του υδραργύρου ως προς τη ποσότητα Hg που εισάγεται και στο εργοστάσιο και σε κάθε μονάδα εμφανίζονται στις παρακάτω εικόνες 25,26 και 27. Αντίστοιχα διαγράμματα κατανομής υδραργύρου ως προς τη ποσότητα του υδραργύρου που εισέρχεται σε κάθε μονάδα εμφανίζονται στο παράρτημα (εικόνες 34,35 και 36).

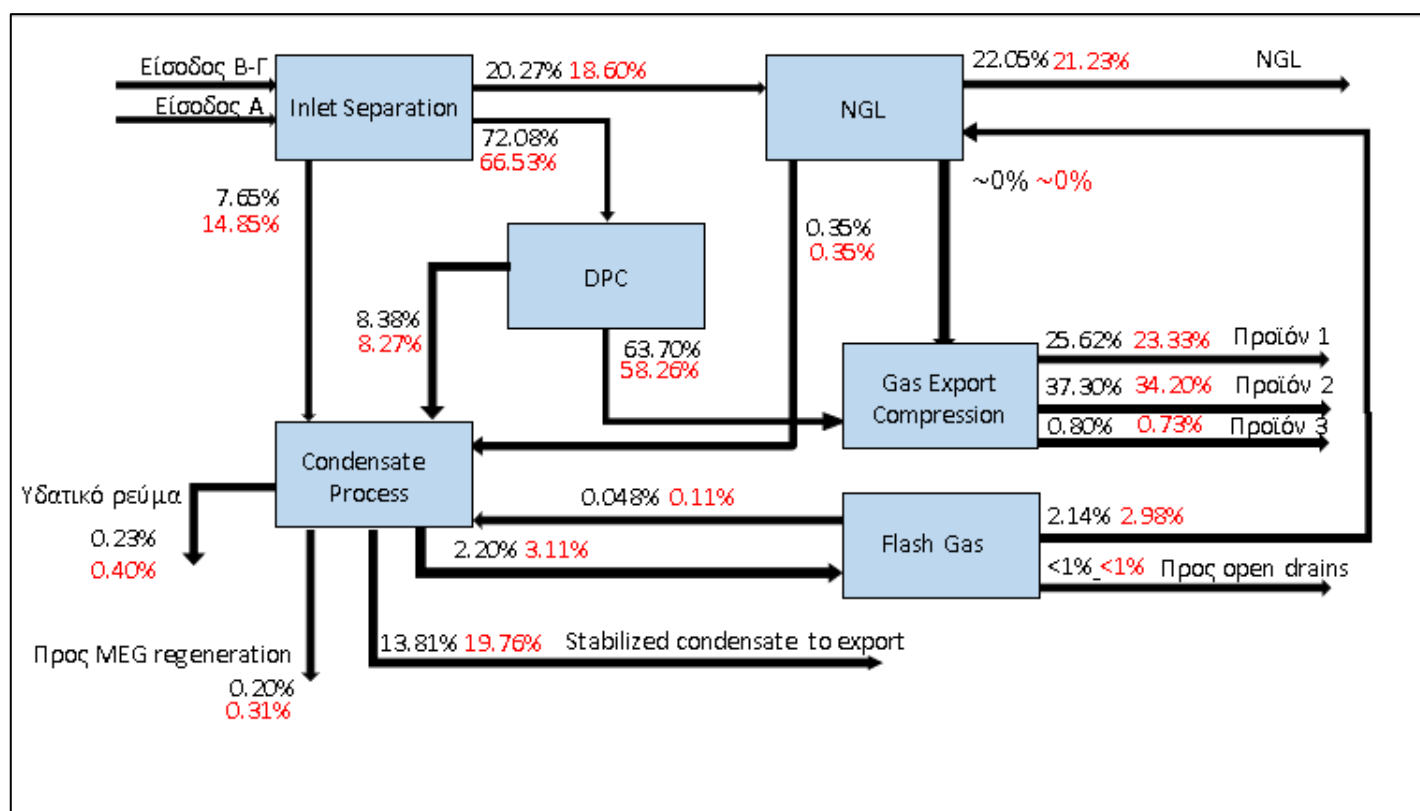
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρατηρείται πως το μοντέλο UMR-PRU προβλέπει μεγαλύτερη διαλυτότητα του Hg στους βαρύτερους υδρογονάνθρακες με αποτέλεσμα μεγαλύτερη ποσότητα του υδραργύρου να εντοπίζεται στο NGL+συμπύκνωμα του φυσικού αερίου σε σχέση με τη PR. Επιπλέον, το UMR-PRU υπολογίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα του υδραργύρου στο νερό (περίπου 2 φορές μεγαλύτερη) αλλά σε κάθε περίπτωση ο υδράργυρος που καταλήγει σε υδατικά ρεύματα δεν ξεπερνά το 1% της ποσότητας που εισέρχεται στο εργοστάσιο. Σημειώνεται επίσης, πως γενικότερα το UMR-PRU προβλέπει μεγαλύτερο μέρος της ροής υπό επεξεργασία να κατανέμεται στην υγρή φάση σε σχέση με τη PR, χωρίς όμως να υπάρχουν μεγάλες διαφορές σε παροχές ανάμεσα στα δύο μοντέλα.



Εικόνα 25: Κατανομή υδραργύρου στο εργοστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 1



Εικόνα 27: Κατανομή υδραργύρου στο εροστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινο) στο case study 2



Εικόνα 26: Κατανομή υδραργύρου στο εροστάσιο ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινο) στο case study 3

## 4 Μεταβολή παραμέτρων κατά τη προσομοίωση της κατανομής του υδραργύρου

### 4.1 Επίδραση του αριθμού των ψευδοστατικών του βαρέος κλάσματος

Κατά την εφαρμογή της μεθόδου χαρακτηρισμού του φυσικού αερίου για το μοντέλο UMR-PRU, τελευταίο και απαραίτητο βήμα αποτέλεσε η ομαδοποίηση των υπο-κλασμάτων που έχουν σχηματιστεί μειώνοντας έτσι τον τελικό αριθμό των ψευδοστατικών που αποτελούν το βαρύ κλάσμα. Συγκεκριμένα, για τον χαρακτηρισμό του C7+ κλάσματος των ρευμάτων εισόδου προτείνεται η ομαδοποίηση σε 12 ψευδοστατικά όπως και εφαρμόστηκε κατά τη μέθοδο.

Στην εργασία αυτή εξετάζεται η επίδραση του αριθμού των ψευδοστατικών του βαρέος κλάσματος στην κατανομή του υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας φυσικού αερίου. Συγκεκριμένα, μελετώνται οι περιπτώσεις όταν τα ψευδοστατικά είναι 10,12 και 14 και στη συνέχεια συγκρίνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν μεταξύ τους.

Τα ψευδοστατικά που προκύπτουν όταν η ομαδοποίηση γίνεται σε 10 ψευδοστατικά και για τα τρία case studies παρουσιάζονται στο παράρτημα. Για την είσοδο A, τα ψευδοστατικά που σχηματίζονται είναι πανομοιότυπα και για τα τρία case studies ενώ ως προς την είσοδο Β-Γ σε κάθε case study διαφέρουν. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για αριθμό ψευδοστατικών ίσο με 14. Παρομοίως, τα ψευδοστατικά της εισόδου A είναι όμοια για όλα τα case studies, ενώ της εισόδου Β-Γ διαφέρουν μεταξύ τους και παρουσιάζονται στο παράρτημα. Η περίπτωση των 12 ψευδοστατικών αντιστοιχεί στο χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση των case studies στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση και των τριών case studies και τα αποτελέσματα που προέκυψαν σχετικά με τις συγκεντρώσεις του υδραργύρου στα σημεία μέτρησης και την κατανομή του συνολικά στο εργοστάσιο επεξεργασίας παρουσιάζονται παρακάτω

Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας με χρήση του μοντέλου UMR

Case study 1				
	Πειραματική Συγκέντρωση υδραργύρου (ng/Sm <sup>3</sup> )	10 ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )	12 ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )	14 Ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )
Προϊόν 1	25	13	13	13
Προϊόν 2	15	15	15	15
Προϊόν 3	15	15	15	15
Από DPC unit	25	15	15	15
Από NGL unit	2250	0.00011	0.00011	0.00014
Από Flash Gas unit	125	121	195	192
Από Inlet Separation unit (από είσοδο A)	40	14	14	14

Παρατηρείται πως οι συγκεντρώσεις υδραργύρου στο case study 1 σύμφωνα με τον Πίνακα 16 προβλέπονται παρόμοια ανεξαρτήτως των διαφορών στον χαρακτηρισμό των ρευμάτων εισόδου. Εξάιρεση αποτελεί το αέριο ρεύμα εξόδου από την μονάδα Flash Gas και συγκεκριμένα στην περίπτωση των 10 ψευδοστατικών. Ο λόγος που η συγκέντρωση εμφανίζεται αυξημένη είναι η κατανομή του υδραργύρου στην αποστακτική στήλη σταθεροποίησης συμπυκνώματος όπου ο



υδραργυρος κατανέμεται περισσότερο (περίπου κατά 10%) στο συμπύκνωμα καθώς μεγαλύτερη ποσότητα από τα βαρύτερα συστατικά κατανέμονται σε αυτό και ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στον ατμό του flash gas είναι μικρότερη. Τέλος, όσον αφορά τη μέτρηση από το Inlet Separation και οι τρεις συγκεντρώσεις που έχουν προβλεφθεί αποκλίνουν σημαντικά από τη μετρούμενη, αλλά φαίνεται πως ο αριθμός των ψευδοστατικών του βαρύ κλάσματος να μην επηρεάζει τη πρόβλεψη της συγκέντρωσης Hg στο σημείο αυτό.

Πίνακας 17: Συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται από στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από το μοντέλο UMR

Case study 2				
	Πειραματική Συγκέντρωση υδραργύρου (ng/Sm <sup>3</sup> )	10 Ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )	12 Ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )	14 Ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )
Προϊόν 2	150	151	151	151
Προϊόν 3	150	151	151	151
Από DPC unit	150	151	151	151
Από NGL unit	550	0.00062	0.00049	0.00062
Από Inlet Separation unit (από είσοδο Α)	250	137	137	137
Από Inlet Separation unit (από είσοδο Β-Γ)	850	447	439	446

Όπως και στο προηγούμενο case study το μοντέλο UMR-PRU στον Πίνακα 17 φαίνεται να προβλέπει με παρόμοιο τρόπο τις συγκεντρώσεις υδραργύρου στα ζητούμενα ρεύματα ανεξαρτήτως το χαρακτηρισμό των ρευμάτων εισόδου. Ωστόσο, ενώ οι διαφορές στον χαρακτηρισμό της εισόδου Α δεν επηρεάζουν τη κατανομή του υδραργύρου στο Inlet Separation unit, στην ίδια μονάδα οι διαφορές στο χαρακτηρισμό της εισόδου Β-Γ έχει αντίκτυπο στην κατανομή του υδραργύρου στον τριφασικό διαχωριστή αν και με μικρές διαφορές μεταξύ τους..

Όπως και προηγουμένως, η μέτρηση από τη μονάδα NGL θεωρείται για τους ίδιους λόγους αναξιόπιστη ενώ οι συγκεντρώσεις στο Inlet Separation unit παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τις αντίστοιχες μετρήσεις, περίπου τη μισή τιμή από αυτές.

Πίνακας 18: Συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται από στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας από το μοντέλο UMR

Case Study 3				
	Πειραματικές συγκεντρώσεις υδραργύρου (ng/Sm <sup>3</sup> )	10 ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )	12 ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )	14 ψευδοστατικά (ng/Sm <sup>3</sup> )
Προϊόν 1	15	52	50	50
Προϊόν 2	65	57	55	55
Προϊόν 3	45	57	55	55
Από Inlet Separation unit (από είσοδο Α)	35	35	35	35
Από Inlet Separation unit (από είσοδο Β-Γ)	500	516	473	473

Στο case study 3 παρατηρείται πως όταν ο χαρακτηρισμός των ρευμάτων εισόδου γίνει με 12 και 14 ψευδοστατικά οι προβλεπόμενες συγκεντρώσεις υδραργύρου είναι ίσες για κάθε σημείο μέτρησης σύμφωνα με τον Πίνακας 18. Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των ροών εισόδου με 10 ψευδοστατικά, φαίνεται πως τα αέρια προϊόντα έχουν ελάχιστα μεγαλύτερη συγκέντρωση ενώ ο ατμός από τον συλλέκτη υγρών της εισόδου Β-Γ είναι αρκετά αυξημένος σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις αλλά αποκλίνει λιγότερο από την αντίστοιχη μέτρηση. Από την άλλη πλευρά, στην ίδια μονάδα, ο ατμός από τον slug catcher που επεξεργάζεται φυσικό αέριο από την είσοδο Α έχει προβλεφθεί με μεγάλη ακρίβεια και στις τρεις περιπτώσεις.

Επιπρόσθετα, όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι μετρήσεις των προϊόντων 2 & 3 θεωρούνται αβέβαιες καθώς με βάση το διάγραμμα ροής της μονάδας θα έπρεπε να είναι ίσες. Επομένως, οι πραγματικές τιμές συγκέντρωσης του υδραργύρου πρέπει να κυμαίνονται ανάμεσα σε 45-65 ng/Sm<sup>3</sup>. Ως προς τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στο Inlet Separation, η συγκέντρωση από τον slug catcher της εισόδου Α προβλέπεται με ακρίβεια ενώ αντίστοιχα από την επεξεργασία της εισόδου Β-Γ έχει 5.4% για τις περιπτώσεις με τα 12 και 14 ψευδοστατικά ενώ για των 10 η απόκλιση ισούται με 3.2%.

Στη συνέχεια, εξετάζεται η κατανομή του υδραργύρου στα τελικά προϊόντα ως προς τη συνολική ποσότητα Hg που εισέρχεται στη μονάδα επεξεργασίας. Παρατηρείται πως στα case studies 1 & 2 ο υδράργυρος κατανέμεται με τον ίδιο τρόπο ανεξαρτήτως του αριθμού των ψευδοστατικών. Από την άλλη πλευρά, στο case study 3 στη περίπτωση των 10 ψευδοστατικών προβλέπεται μεγαλύτερη ποσότητα υδραργύρου να κατανέμεται στα αέρια προϊόντα (περίπου 8% περισσότερος υδράργυρος καταλήγει στα αέρια προϊόντα σε σχέση με τις άλλες δύο περιπτώσεις, 12<sup>ων</sup> και 14<sup>ων</sup> ψευδοστατικών). Η διαφορά αυτή προέρχεται από την κατανομή στο διφασικό διαχωριστή που επεξεργάζεται την είσοδο Β-Γ στη μονάδα Inlet Separation, όπου η ροή του προϊόντος κορυφής είναι μεγαλύτερη και κατά συνέπεια περισσότερος υδράργυρος κατανέμεται μαζί με αυτό. Το αποτέλεσμα αυτό στη συνέχεια επηρεάζει τη συνολική κατανομή του υδραργύρου στο εργοστάσιο. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις που προκύπτουν στη περίπτωση αυτή δεν έχουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με τις άλλες δύο των 12 και 14 ψευδοστατικών για το case study 3.

#### 4.2 Επίδραση στη κατανομή υδραργύρου όταν χρησιμοποιείται το μοντέλο PR με το ίδιο βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου με του UMR-PRU

Ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος των εισόδων που προηγήθηκε για το μοντέλο UMR-PRU δοκιμάστηκε και για τη πρόβλεψη τη κατανομής υδραργύρου με το μοντέλο της PR. Στόχο επομένως αποτελεί η μελέτη της επίδρασης του βαρέος κλάσματος του φυσικού αερίου στη πρόβλεψη της κατανομής του υδραργύρου από το μοντέλο PR.

Σημειώνεται επίσης πως οι νέες παράμετροι  $k_{ij}$  των ψευδοστατικών υπολογίστηκαν σύμφωνα με τη σχέση (2.10).

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αρχικά τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων υδραργύρου στα σημεία δειγματοληψίας σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές συγκεντρώσεις ανά case study (Πίνακες 19-21 ) και στη συνέχεια η κατανομή του υδραργύρου στα τελικά προϊόντα για όλα τα case studies (Πίνακας 22).

Πίνακας 19: Συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται από τη PR για τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες της PR για το case study 1

Case Study 1		
	PR	PR με το χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU
Προϊόν 1 (ng/Sm <sup>3</sup> )	14	14
Προϊόν 2 (ng/Sm <sup>3</sup> )	15	15
Προϊόν 3 (ng/Sm <sup>3</sup> )	15	15
Από DPC (ng/Sm <sup>3</sup> )	15	15
Από NGL (ng/Sm <sup>3</sup> )	0.60	0.68
Από Flash Gas (ng/Sm <sup>3</sup> )	125	123
Από Inlet Separation (από είσοδο A) (ng/Sm <sup>3</sup> )	14	14
Συμπύκνωμα (ng/g)	0.40	0.38

Συγκρίνοντας τις προβλέψεις των συγκεντρώσεων που προκύπτουν από την PR για το πρώτο case study με διαφορετικό χαρακτηρισμό για το βαρύ κλάσμα, συμπεραίνεται πως και στις δύο περιπτώσεις τα αποτελέσματα δεν έχουν μεταξύ τους ουσιαστικές διαφορές και πως η PR επιτυγχάνει να προβλέψει με παρόμοιο τρόπο την κατανομή του υδραργύρου ανεξαρτήτως τις διαφορές στον χαρακτηρισμό των ροών.

Αντίστοιχα, για το case study 2, οι συγκεντρώσεις που προβλέπονται είναι κοντινές με αυτές που υπολογίστηκαν εξ αρχής όπως ακριβώς συνέβη και στο case study 1 όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται από τη PR για τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες της PR για το case study 2

Case Study 2		
	PR	PR με το χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU
Προϊόν 2 (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	151
Προϊόν 3 (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	151
Από DPC (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	151
Από NGL (ng/Sm <sup>3</sup> )	0.048	0.12
Από Inlet Separation (από είσοδο Α) (ng/Sm <sup>3</sup> )	140	139
Από Inlet Separation (από είσοδο Β-Γ) (ng/Sm <sup>3</sup> )	392	376
Συμπύκνωμα (ng/g)	3.13	3.04

Τα αποτελέσματα συγκεντρώσεων Hg που προκύπτουν για το case study 3 είναι:

Πίνακας 21: Συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται από τη PR για τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες της PR για το case study 3

Case Study 3		
	PR	PR με το χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU
Προϊόν 1 (ng/Sm <sup>3</sup> )	52	51
Προϊόν 2 (ng/Sm <sup>3</sup> )	57	56
Προϊόν 3 (ng/Sm <sup>3</sup> )	57	56
Από Inlet Separation (από είσοδο Α) (ng/Sm <sup>3</sup> )	35	35
Από Inlet Separation (από είσοδο Β-Γ) (ng/Sm <sup>3</sup> )	485	458
Συμπύκνωμα (ng/g)	1.53	1.45

Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις υδραργύρου που προβλέπονται είναι παρόμοιες με αυτές της PR. Εξαίρεση αποτελεί αυτή από το Inlet Separation unit κατά την επεξεργασία της εισόδου Β-Γ στο τριφασικό διαχωριστή, όπου περισσότερος υδράργυρος κατανέμεται στην υγρή φάση όταν χρησιμοποιείται ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος του UMR-PRU, όπως και στο case study 2.

Τέλος, παρουσιάζεται η κατανομή του Hg στα τελικά προϊόντα για κάθε case study.

Πίνακας 22: Κατανομή υδραργύρου στα τελικά προϊόντα για το μοντέλο των PR για διαφορετικό χαρακτηρισμό για το βαρύ κλάσμα ως προς τη ποσότητα υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο

Τελικά Προϊόντα	PR	PR with UMR components
Case Study 1		
Προϊόν 1	32%	32%
Προϊόν 2	28%	28%
Προϊόν 3	1%	1%
Συμπύκνωμα	39%	39%
Case Study 2		
Προϊόν 1	15%	15%
Προϊόν 2	22%	22%
Προϊόν 3	1%	1%
Συμπύκνωμα	61%	61%
Case Study 3		
Προϊόν 1	26%	25%
Προϊόν 2	37%	37%
Προϊόν 3	1%	1%
Συμπύκνωμα	36%	37%

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω σχόλια, αναμένεται να μην υπάρχουν ουσιώδεις διαφορές στη κατανομή του Hg στα τελικά προϊόντα μεταξύ των δύο περιπτώσεων που εξετάζονται. Παρατηρώντας τον Πίνακα 22 συμπεραίνεται πως η PR προβλέπει παρόμοια τη συμπεριφορά του Hg κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου στο εργοστάσιο όταν χρησιμοποιείται ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος που προβλέπεται για το μοντέλο UMR-PRU.

### 4.3 Επίδραση της παροχής εισόδου στη κατανομή του υδραργύρου

Σε αυτό το σημείο, εξετάζονται τα ακραία σενάρια μηδενισμού ενός εκ των δύο εισόδων και ποιο το αντίκτυπο αυτών στην κατανομή του υδραργύρου. Επιπλέον, επιλέγεται η μελέτη αυτή να πραγματοποιηθεί με ροές και περιεχόμενο σε υδράργυρο ταυτόσημες με αυτές από το case study 2 καθώς αυτές προσομοιάζουν περισσότερο τις συνθήκες παροχής εισόδων φυσικού αερίου στη μονάδα επεξεργασίας. Τέλος, αναφέρεται πως χρησιμοποιούνται και τα δύο μοντέλα για την πρόβλεψη κατανομής του υδραργύρου.

#### 4.3.1 Μηδενική είσοδος A

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν παρουσιάζονται στον Πίνακα 23, πρώτα οι υπολογιζόμενες συγκεντρώσεις και στη συνέχεια η συνολική κατανομή του υδραργύρου στη μονάδα επεξεργασίας με την είσοδο Β-Γ να έχει μαζική ροή υδραργύρου 720 και 610 mg/h και συγκέντρωση 703 και 536 ng/Sm<sup>3</sup> για τη PR και τη UMR-PRU αντίστοιχα.

Πίνακας 23: Προβλεπόμενες συγκεντρώσεις υδραργύρου για μηδενική και μη παροχή της εισόδου A από τα μοντέλα PR και UMR-PRU και σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές

	Πειραματικές συγκεντρώσεις υδραργύρου (ng/Sm <sup>3</sup> )	PR (ng/Sm <sup>3</sup> )	PR με μηδενική είσοδο A (ng/Sm <sup>3</sup> )	UMR-PRU (ng/Sm <sup>3</sup> )	UMR-PRU με μηδενική είσοδο A (ng/Sm <sup>3</sup> )
Προϊόν 1	-	69	27	69	26
Προϊόν 2	150	151	269	151	264
Προϊόν 3	150	151	269	151	264
Από DPC unit	150	151	269	151	264
Από NGL unit	550	0.048	0.046	0.048	0.00060
Από Inlet Separation unit (από είσοδο Β-Γ)	850	392	392	439	439

Είναι γνωστό πως το φυσικό αέριο που προέρχεται από την εγκατάσταση A, αφού επεξεργαστεί στο Inlet Separation, οδηγείται στη μονάδα DPC. Επομένως, αναμένεται η ποσότητα υδραργύρου που θα οδηγείται τώρα σε αυτή να είναι λιγότερη αλλά και μικρότερη από την άλλη έξοδο ατμού της μονάδας, καθώς η ογκομετρική της παροχή εξαρτάται κυρίως από την είσοδο A. Οπότε, αφού οι συνθήκες επεξεργασίας στη μονάδα NGL αναγκάζουν τον υδράργυρο να διαλυθεί στους υγρούς υδρογονάνθρακες, αναμένεται πως ο υδράργυρος θα εντοπίζεται στο συμπύκνωμα του φυσικού αερίου.

Όπως ήταν αναμενόμενο οι συγκεντρώσεις που προβλέπουν τα μοντέλα είναι σημαντικά αυξημένες εκτός αυτών στο Inlet Separation, που δεν μεταβάλλονται καθώς δεν πραγματοποιείται καμία αλλαγή σε αυτό το σημείο. Το UMR-PRU σε σχέση με τη PR προβλέπει αρκετά χαμηλότερη συγκέντρωση υδραργύρου στην έξοδο του NGL unit ενώ αυτών των τελικών προϊόντων έχουν τιμές πολύ κοντινές μεταξύ τους. Ο λόγος πίσω από την τόσο χαμηλή συγκέντρωση Hg στο αέριο ρεύμα εξόδου της μονάδας NGL χρησιμοποιώντας το UMR-PRU έγκειται κυρίως στη κατανομή του υδραργύρου στο διφασικό διαχωριστή μετά την αποστακτική στήλη όπου κατανέμεται σχεδόν όλος στο προϊόν πυθμένα ενώ χρησιμοποιώντας τη PR ο υδράργυρος που επεξεργάζεται στον διαχωριστή κατανέμεται κατά 90% στο προϊόν πυθμένα. Επομένως, το προϊόν κορυφής περιέχει λιγότερο

υδράργυρο με το UMR-PRU το οποίο στη συνέχεια συμμετέχει στο σχηματισμό του ρεύματος εξόδου στο οποίο γίνεται η μέτρηση.

Όσον αφορά τη κατανομή του υδραργύρου στα τελικά προϊόντα που παρουσιάζεται στον Πίνακα 24, παρατηρείται πως και τα δύο παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με το UMR-PRU να προβλέπει μεγαλύτερο ποσοστό υδραργύρου στους υγρούς υδρογονάνθρακες. Συγκεκριμένα, περίπου 4% περισσότερος υδράργυρος στο συμπύκνωμα σε σχέση με το αποτέλεσμα της PR. Τέλος, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της υπόθεσης αυτής με αυτά του case study 2 συμπεραίνεται πως ξανά ο περισσότερος υδράργυρος εντοπίζεται στους υγρούς υδρογονάνθρακες, αλλά σχεδόν κατά 30% περισσότερο για την PR και 32% για τη UMR-PRU.

Πίνακας 24: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα της μονάδας ως προς τη συνολική ποσότητα που εισέρχεται στη μονάδα για τη περίπτωση μηδενικής εισόδου A και από τα δύο μοντέλα και σύγκριση με τις αντίστοιχες στο case study 2

Προϊόντα	PR	PR με μηδενική είσοδο A	UMR-PRU	UMR-PRU με μηδενική ροή A
Προϊόν 1	15%	5%	13%	4%
Προϊόν 2	22%	7%	19%	6%
Προϊόν 3	1%	0.5%	1%	0.36%
Συμπύκνωμα	61%	84%	66%	87%

Οι συγκεντρώσεις Hg στα προϊόντα παρουσιάζονται στον Πίνακα 25:

Πίνακας 25: Συγκεντρώσεις υδραργύρου στα προϊόντα που προβλέπονται και από τα δύο μοντέλα όταν η είσοδος A είναι μηδενική και σύγκριση τους με τις αντίστοιχες στο case study 2

Προϊόντα	PR	PR με μηδενική είσοδο A	UMR-PRU	UMR-PRU με μηδενική ροή A
Προϊόν 1 (ng/Sm <sup>3</sup> )	69	27	69	26
Προϊόν 2 (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	269	151	264
Προϊόν 3 (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	269	151	264
Συμπύκνωμα (ng/g)	3.13	3.41	3.79	4.27

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι συγκεντρώσεις αναμένονται να είναι όλες αυξημένες τόσο στα αέρια προϊόντα όσο και στο συμπύκνωμα λόγω της μειωμένης ογκομετρικής παροχής αφού η είσοδος A είναι πλέον μηδενική. Όσον αφορά το προϊόν 1, επειδή το ρεύμα από το NGL unit παραμένει με σχεδόν ίδια παροχή και συγκέντρωση Hg με το case study 2, η ογκομετρική παροχή του προϊόντος είναι αρκετά μεγαλύτερη από των υπολοίπων με αποτέλεσμα να προκύπτει πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση υδραργύρου σε αυτό.

#### 4.3.2 Μηδενική είσοδος B-Γ

Σε αυτή την περίπτωση μοναδική είσοδος στη μονάδα είναι η είσοδος A με μαζική ροή υδραργύρου 490 και 230 mg/h και συγκέντρωση 124 και 144 ng/Sm<sup>3</sup> για τη PR και UMR-PRU, αντίστοιχα.

Τα υγρά προϊόντα επεξεργασίας της εισόδου Α στη μονάδα Inlet Separation οδηγούνται στη μονάδα condensate process, ενώ ο ατμός στη DPC μονάδα. Μηδενίζοντας λοιπόν τη ροή Α αυτό έχει ως αντίκτυπο πρώτον το DPC να επεξεργάζεται μικρότερη ποσότητα φυσικού αερίου και δεύτερο και σημαντικότερο πως τώρα στην NGL μονάδα θα επεξεργάζεται μόνο ο ατμός που ανακυκλώνεται από τη μονάδα Flash Gas, ένα ρεύμα με πολύ χαμηλή ογκομετρική ροή και πλούσιο σε ελαφριά συστατικά. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση αναμένεται ο υδράργυρος να κατανεμηθεί στα αέρια προϊόντα σε μεγάλο ποσοστό, καθώς στο DPC, υπό τις συνθήκες ισορροπίας που επικρατούν εκεί, το φυσικό αέριο κατανέμεται στον ατμό και μαζί του και ο υδράργυρος.

Πίνακας 26: Προβλεπόμενες συγκεντρώσεις υδραργύρου για μηδενική είσοδο Β-Γ και σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές και αυτών υπό κανονικές συνθήκες από τα μοντέλα PR και UMR-PRU

	Πειραματικές Μετρήσεις υδραργύρου (ng/Sm3)	PR (ng/Sm3)	PR με μηδενική είσοδο Β-Γ (ng/Sm3)	UMR-PRU (ng/Sm3)	UMR-PRU με μηδενική είσοδο Β-Γ (ng/Sm3)
Προϊόν 2	150	151	123	151	118
Προϊόν 3	150	151	123	151	118
Από υπομονάδα DPC	150	151	123	151	118
Από υπομονάδα NGL	550	0.048	28	0.048	0
Από υπομονάδα Inlet Separation (από ροή εισόδου Α)	250	140	140	137	137

Παρατηρώντας τα παραπάνω αποτελέσματα του Πίνακας 26 συμπεραίνεται πως στην περίπτωση επεξεργασίας μόνο της εισόδου Α οι συγκεντρώσεις υδραργύρου των τελικών προϊόντων είναι μειωμένες. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η είσοδος Α έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε υδράργυρο σε σχέση με την είσοδο Β-Γ. Επομένως, αφού το αέριο ρεύμα που κατευθύνεται προς το DPC unit περιέχει φυσικό αέριο μόνο από την είσοδο Α, είναι αναμενόμενο και οι συγκεντρώσεις υδραργύρου των προϊόντων να είναι μειωμένες. Ιδιαίτερη προσοχή ωστόσο δίνεται στο αέριο ρεύμα εξόδου της μονάδας NGL που στην περίπτωση της PR είναι υψηλή (3% της μάζας του Hg ως προς αυτή που εισέρχεται στη μονάδα) ενώ αντίθετα η UMR-PRU την προβλέπει μηδενική για τον ίδιο λόγο που αναφέρεται και στη παραπάνω περίπτωση.. Επίσης, όσον αφορά το συγκεκριμένο ρεύμα, χρειάζεται να ληφθεί υπόψιν πως η ογκομετρική ροή του είναι ιδιαίτερα χαμηλή (αφού επεξεργάζεται μόνο το ρεύμα ανακύκλωσης από τη μονάδα Flash Gas) και για αυτό εμφανίζεται συγκέντρωση Hg αρκετά υψηλότερη σε σχέση με αυτή υπό κανονικές. Τέλος, οι συγκεντρώσεις από το Inlet Separation unit δεν επηρεάζονται.

Όσον αφορά τη κατανομή του υδραργύρου στα προϊόντα, πράγματι το 85% για τη PR και 80% για το UMR-PRU της μάζας υδραργύρου που εισέρχεται στη μονάδα επεξεργασίας εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα όπως φαίνεται στον Πίνακας 27. Επιπλέον, όπως και προηγουμένως, παρατηρείται πως το UMR-PRU προβλέπει τον υδράργυρο να κατανέμεται σε μεγαλύτερη αναλογία στους υγρούς υδρογονάνθρακες.



Πίνακας 27: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα της μονάδας ως προς τη συνολική ποσότητα που εισέρχεται στη μονάδα για τη περίπτωση μηδενικής εισόδου Β-Γ και από τα δύο μοντέλα.

Προϊόντα	PR	PR με μηδενική είσοδο Β-Γ	UMR	UMR-PRU με μηδενική είσοδο Β-Γ
Προϊόν 1	15%	25%	13%	23%
Προϊόν 2	22%	57%	19%	54%
Προϊόν 3	1%	3%	1%	3%
Συμπύκνωμα	61%	14%	66%	17%

Συγκεντρωτικά, οι συγκεντρώσεις Hg στα προϊόντα είναι οι εξής:

Πίνακας 28: Συγκεντρώσεις υδραργύρου των προϊόντων του εργοστασίου για τη περίπτωση μηδενικής εισόδου Β-Γ και από τα δύο μοντέλα και σύγκριση με τις αντίστοιχες στο case study 2

Προϊόντα	PR	PR με μηδενική είσοδο Β-Γ	UMR-PRU	UMR-PRU με μηδενική ροή Β-Γ
Προϊόν 1 (ng/Sm <sup>3</sup> )	69	122	69	116
Προϊόν 2 (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	123	151	118
Προϊόν 3 (ng/Sm <sup>3</sup> )	151	123	151	118
Συμπύκνωμα (ng/g)	3.13	1.38	3.79	1.51

Σε αυτή τη περίπτωση, οι συγκεντρώσεις μειώνονται χωρίς η μείωση να είναι τόσο έντονη όπως όταν αφαιρείται η είσοδος Α. Αυτό συμβαίνει διότι το DPC unit επεξεργάζεται φυσικό αέριο που προέρχεται από την είσοδο με τη μεγάλη ογκομετρική ροή, αφού η είσοδος Α έχει σημαντικά μεγαλύτερη ογκομετρική παροχή από την είσοδο Β-Γ. Από τη στιγμή όμως που εξαρχής η ποσότητα του υδραργύρου είναι χαμηλότερη σημαίνει και πως η συγκέντρωση των προϊόντων θα είναι χαμηλότερη. Η διαφορά, ωστόσο, στις τιμές συγκεντρώσεων του προϊόντος 1 όπως εμφανίζονται στον Πίνακα 28 έγκειται στο γεγονός ότι η μία εκ των δύο ροών που σχηματίζουν το προϊόν είναι οριακά αμελητέα σε σχέση με την άλλη με αποτέλεσμα να μην διαφέρει σημαντικά από αυτήν των προϊόντων 2 και 3. Τέλος, όσον αφορά τη συγκέντρωση του συμπυκνώματος είναι χαμηλότερη διότι το συμπύκνωμα σχηματίζεται ουσιαστικά από τα υγρά ρεύματα που προκύπτουν από τις Inlet Separation και NGL μονάδες, τα οποία περιέχουν ελάχιστη ποσότητα υδραργύρου.

Αξιολογώντας τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα. Αρχικά, αναλόγως ποια είσοδος μηδενίζεται ο υδράργυρος κατανέμεται στη μία περίπτωση στα αέρια προϊόντα και στην άλλη στο συμπύκνωμα. Η πορεία του, δηλαδή, εξαρτάται άμεσα σε ποια units το φυσικό αέριο θα επεξεργαστεί, όπως και το περιεχόμενο της εισόδου σε υδράργυρο. Ως προς τις συγκεντρώσεις των προϊόντων, στη περίπτωση που επεξεργάζεται η είσοδος Β-Γ αυξάνονται ενώ στην άλλη μειώνονται, αποτέλεσμα που επηρεάζεται κυρίως από την ογκομετρική παροχή των εισόδων όπως και από τη συγκέντρωσή τους σε υδράργυρο. Τέλος, σημαντική παρατήρηση αποτελεί πως όταν η είσοδος Α μηδενίζεται οι συγκεντρώσεις αυξάνονται σε μεγάλο βαθμό για τα αέρια προϊόντα ενώ στην αντίθετη περίπτωση οι διαφορές δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Εξαιρέση αποτελεί το προϊόν 1 όταν η είσοδος Α είναι μηδενική όπου η συγκέντρωση μειώνεται και μάλιστα είναι αρκετά χαμηλότερη των υπόλοιπων δύο. Ως προς το συμπύκνωμα, η μείωση της συγκέντρωσης Hg είναι πιο έντονη για μηδενική είσοδο Β-Γ παρά την αντίστοιχη αύξηση της για μηδενική είσοδο Α.

#### 4.4 Επίδραση του Cricondenthem στην κατανομή υδραργύρου

Στην μονάδα επεξεργασίας Dew Point, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ρυθμίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε το φυσικό αέριο προς πώληση, να έχει τέτοια σύσταση η οποία θα ικανοποιεί τις προδιαγραφές. Αυτές οι προδιαγραφές συνήθως αφορούν το σημείο δρόσου του προϊόντος υπό μία ορισμένη πίεση ή την τιμή Cricondenthem (η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία ατμός και υγρό βρίσκονται σε ισορροπία).

Στη συγκεκριμένη μονάδα που μελετάται, τα βαρύτερα συστατικά που χρειάζονται να απομακρυνθούν, αφαιρούνται μέσω τριών διαδοχικών διαχωριστών ισορροπίας προκειμένου να ικανοποιηθούν οι ζητούμενες προδιαγραφές. Πιο αναλυτικά, η μονάδα αποτελείται από ένα διφασικό και δύο τριφασικούς διαχωριστές. Στο διφασικό διαχωριστή απομακρύνονται κατά βάση νερό και MEG ενώ στους επόμενους δύο, όπου η θερμοκρασία ισορροπίας είναι σημαντικά χαμηλότερη, απομακρύνονται τα βαρύτερα συστατικά. Ως αποτέλεσμα, από τους τριφασικούς διαχωριστές σχηματίζεται ένα τελικό αέριο ρεύμα πλούσιο σε μεθάνιο που περιέχει και υδρογονάνθρακες έως C4 σε μικρότερη περιεκτικότητα, και το οποίο οδηγείται στη συνέχεια στην υπομονάδα συμπίεσης ώστε να διατεθεί προς πώληση.

Σε αυτό το σημείο, γίνεται μία προσπάθεια μελέτης της κατανομής του υδραργύρου στο εργοστάσιο όταν μεταβάλλεται η προδιαγραφή Cricondenthem των αέριων προϊόντων. Η αλλαγή του Cricondenthem επιτυγχάνεται μέσω μεταβολής της θερμοκρασίας επεξεργασίας σε έναν από τους διαχωριστές της υπομονάδας DPC. Ο λόγος που η προσαρμογή της θερμοκρασίας γίνεται στον δεύτερο τριφασικό είναι ότι η θερμοκρασία σε αυτόν τον διαχωριστή είναι αρκετά χαμηλότερη, η οποία μεταφράζεται σε σχηματισμό ρεύματος υγρών υδρογονανθράκων με μεγαλύτερη ροή. Επομένως, η μεταβολή της σε αυτό το σημείο θα επηρεάσει σε μεγαλύτερο βαθμό τη τιμή Cricondenthem των αέριων προϊόντων.

Αρχικά, στον Πίνακα 29 παρουσιάζονται οι τιμές Cricondenthem των προϊόντων για τις τρεις υποθέσεις εργασίας που έχουν προκύψει και με τα δύο μοντέλα από τη μέχρι τώρα μελέτη.

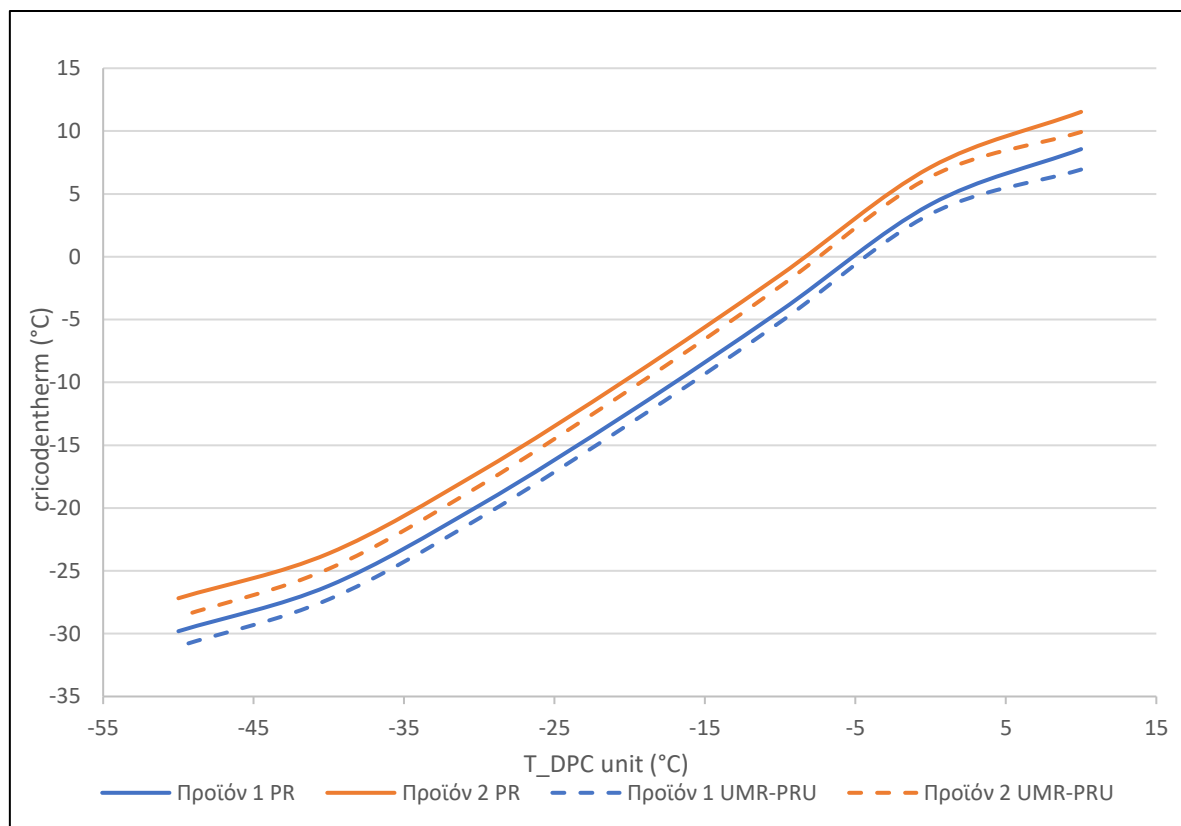
Πίνακας 29: Cricondenthem αέριων προϊόντων που προβλέπονται από τα δύο μοντέλα σε κάθε case study

Προϊόν	Προϊόν 1		Προϊόν 2	
	PR	UMR-PRU	PR	UMR-PRU
Μοντέλο				
Case Study 1	-14°C	-15°C	-11°C	-12°C
Case Study 2	-26°C	-27°C	-12°C	-13°C
Case Study 3	-13°C	-14°C	-11°C	-12°C

Το προϊόν 3 έχει το ίδιο Cricondenthem με το προϊόν 2 ενώ η ροή είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με τα άλλα δύο

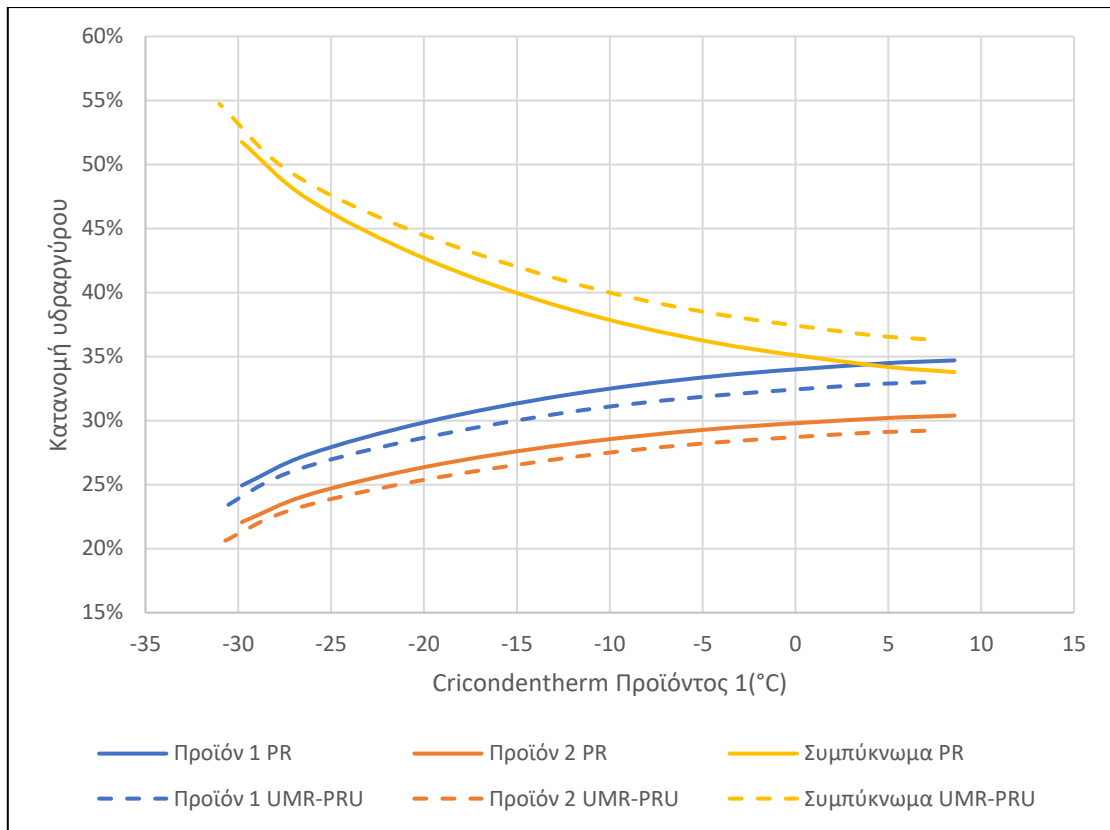
Εκ πρώτης όψεως, παρατηρείται πως στο προϊόν 2 όλες οι τιμές Cricondenthem είναι παρόμοιες μεταξύ τους και στα 3 case studies. Αντιθέτως, στο προϊόν 1 το Cricondenthem στο case study 2 διαφέρει σημαντικά. Πράγματι, ενώ το μοριακό κλάσμα του C<sub>7+</sub> κλάσματος για όλες τις άλλες περιπτώσεις κυμαίνεται μεταξύ 0.0005 με 0.0006 για τη PR και 0.00035 με 0.0004 για τη UMR-PRU, στο case study 2 στο προϊόν 1 αντιστοιχεί μοριακό κλάσμα C<sub>7+</sub> ίσο με 0.0003 και 0.0002 για τη PR και UMR-PRU αντίστοιχα. Αυτό το αποτέλεσμα προκύπτει από το γεγονός ότι στο case study 2 η συνολική ποσότητα φυσικού αερίου από τις εγκαταστάσεις B & Γ είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα άλλα δύο case studies. Αναφέρεται ξανά πως το NGL unit επεξεργάζεται φυσικό αέριο που προέρχεται μόνο από τις εγκαταστάσεις B και Γ. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν πως το προϊόν 1 σχηματίζεται από την ανάμειξη του προϊόντος 2 και το αέριο ρεύμα εξόδου της μονάδας NGL (σχεδόν καθαρό μεθάνιο), είναι εύλογο στο case study 2 η σύσταση του προϊόντος 1 να διαφέρει από των άλλων δύο αφού η ροή αυτή θα είναι μεγαλύτερη και κατά επέκταση το προϊόν που σχηματίζεται προκύπτει πιο πλούσιο σε ελαφριά συστατικά εκ των αντίστοιχων στα υπόλοιπα δύο case studies.

Η θερμοκρασία στο DPC unit μεταβάλλεται από -50 έως 10°C και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα και πίνακες.

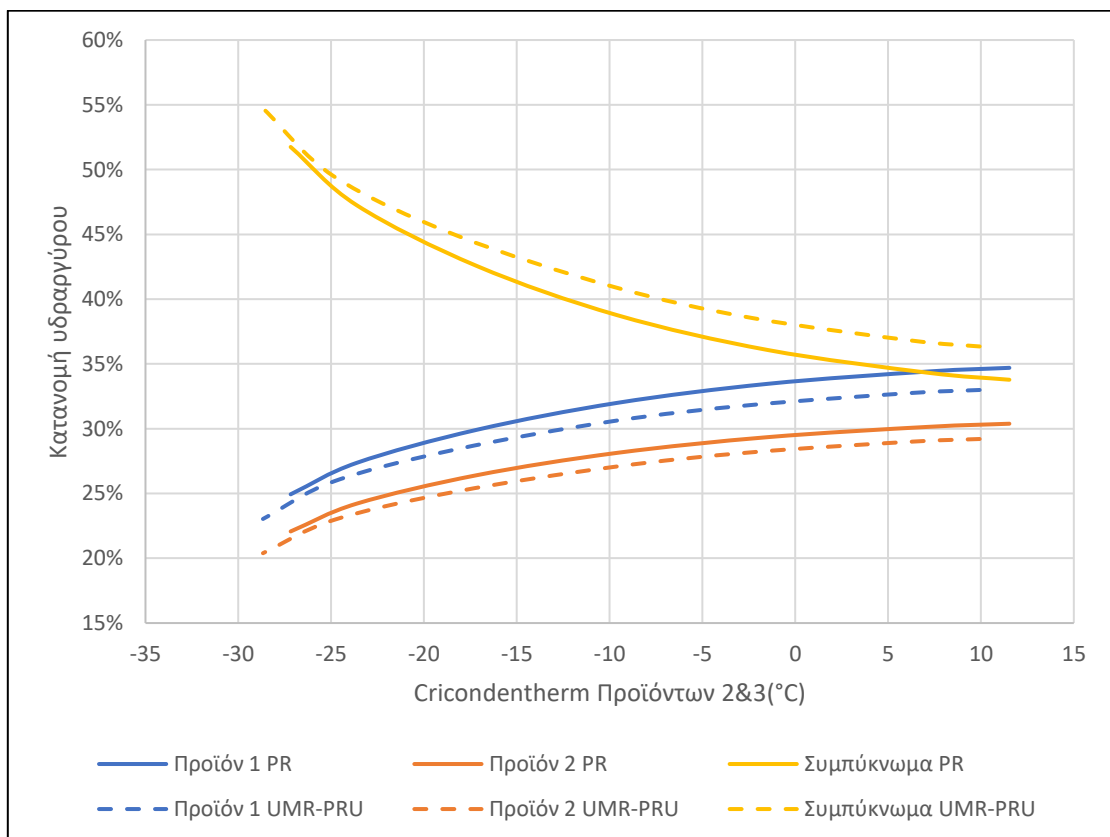


Εικόνα 28: Το Cricondetherm των προϊόντων 1&2 συναρτήσει της θερμοκρασίας στο DPC για το case study 1 που προβλέπονται από τα μοντέλα PR &UMR-PRU

Σύμφωνα με τις καμπύλες της Εικόνα 28, όσο μειώνεται η θερμοκρασία στο DPC unit τόσο πιο χαμηλό προκύπτει και το Cricondetherm των προϊόντων. Μία τέτοια συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη καθώς με τη μείωση της θερμοκρασίας μεγαλύτερη ποσότητα από τα πιο βαριά συστατικά συμπυκνώνονται σχηματίζοντας έτσι αέρια προϊόντα πολύ πλούσια σε ελαφριά συστατικά, κυρίως σε μεθάνιο και αιθάνιο. Επίσης, η σχέση μεταξύ του cricondetherm και της θερμοκρασίας στο DPC unit για -40 έως 0 °C φαίνεται να είναι γραμμική ενώ για  $T > 0$  °C η κλίση αλλάζει και η μεταβολή του cricondetherm παύει να είναι τόσο απότομη. Επίσης, για  $-50^{\circ}\text{C} < T < -40^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται πως η κλίση της καμπύλης αλλάζει η οποία είναι λιγότερο απότομη. Επομένως, η τιμή Cricondetherm των αέριων προϊόντων παρουσιάζει πιο έντονη μεταβολή για  $-40^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$ . Τέλος, παρατηρείται πως η PR προβλέπει και για τα δύο προϊόντα μεγαλύτερη τιμή Cricondetherm από την UMR-PRU.



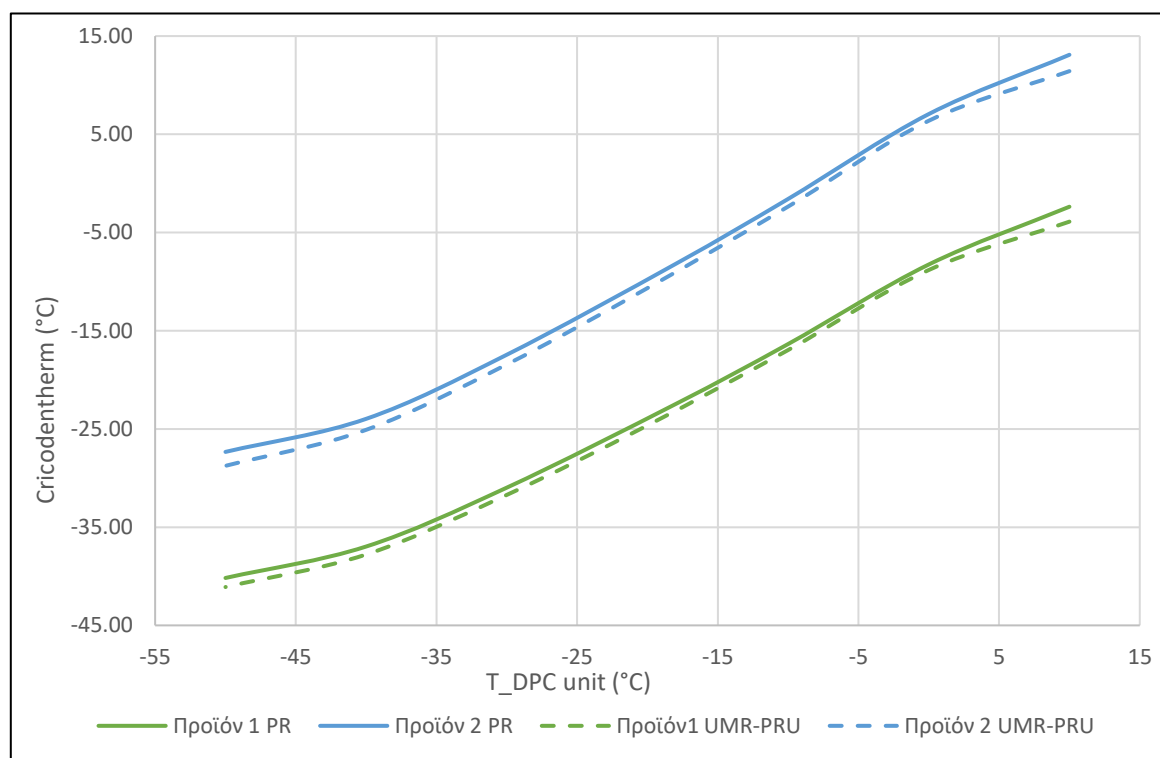
Εικόνα 29: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσεως του Cricodentherm του Προϊόντος 1 για το case study 1 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU



Εικόνα 30: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσεως του Cricodentherm των Προϊόντων 2&3 για το case study 1 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU

Σύμφωνα με τις Εικόνες 29 και 30 και τα δύο μοντέλα προβλέπουν πως εντοπίζεται περισσότερος υδράργυρος στο συμπύκνωμα όσο η θερμοκρασία μειώνεται και μάλιστα η UMR σε μεγαλύτερη αναλογία από την PR. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα είναι λογικό καθώς ο υδράργυρος διαλύεται περισσότερο σε βαρείς υδρογονάνθρακες και επομένως προτιμά να κατανεμηθεί με το ρεύμα υγρών υδρογονανθράκων κατά την ισορροπία φάσεων στο τριφασικό διαχωριστή και στη συνέχεια να οδηγεί στη μονάδα Condensate Process. Ως προς τα αέρια προϊόντα, ο υδράργυρος κατανέμεται σε μεγαλύτερο ποσοστό με την αύξηση της θερμοκρασίας με την PR να προβλέπει περισσότερο υδράργυρο σε αυτά. Επιπλέον, το προϊόν 1 περιέχει περισσότερο υδράργυρο σε σχέση με τα υπόλοιπα δύο case studies καθώς μικρότερο κλάσμα του προϊόντος 2 συμμετέχει για τον σχηματισμό του προϊόντος 1. Τέλος, παρατηρείται πως για μία θερμοκρασία Cricondentherm και υψηλότερων της τα η κατανομή του υδραργύρου σε όλα τα προϊόντα παραμένει οριακά σταθερή. Αυτή η συμπεριφορά είναι όμοια και για τα δύο προϊόντα.

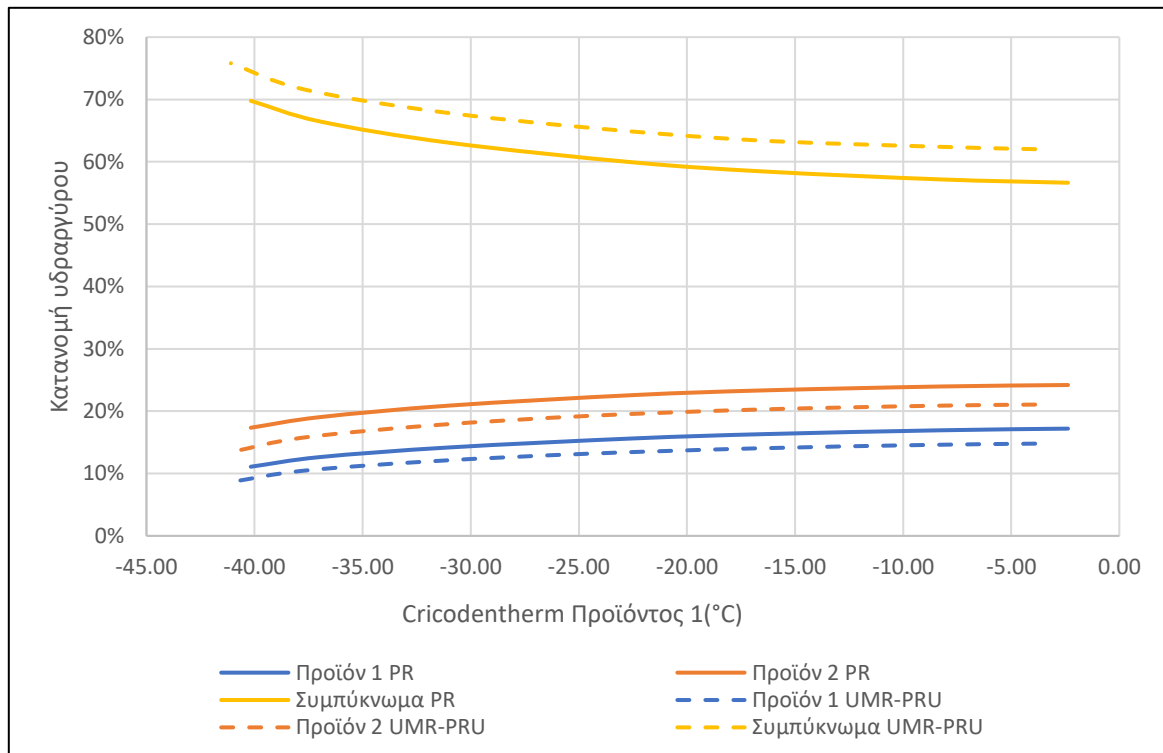
Στο case study 2 ,όπου οι ογκομετρικές ροές των εισόδων δεν είναι τόσο μειωμένες και η σύσταση των δύο προϊόντων διαφέρει περισσότερο, έχει ως αποτέλεσμα τα αέρια προϊόντα να παρουσιάζουν μεταξύ τους τιμή Cricondentherm με θερμοκρασιακή διαφορά άνω των 10 °C και έτσι οι καμπύλες να μην βρίσκονται κοντά η μία στην άλλη όπως στο case study 1. Παρόλα αυτά, η συμπεριφορά του Cricondentherm είναι η ίδια με αυτή του προηγούμενου case study όπως φαίνεται στην Εικόνα 31.



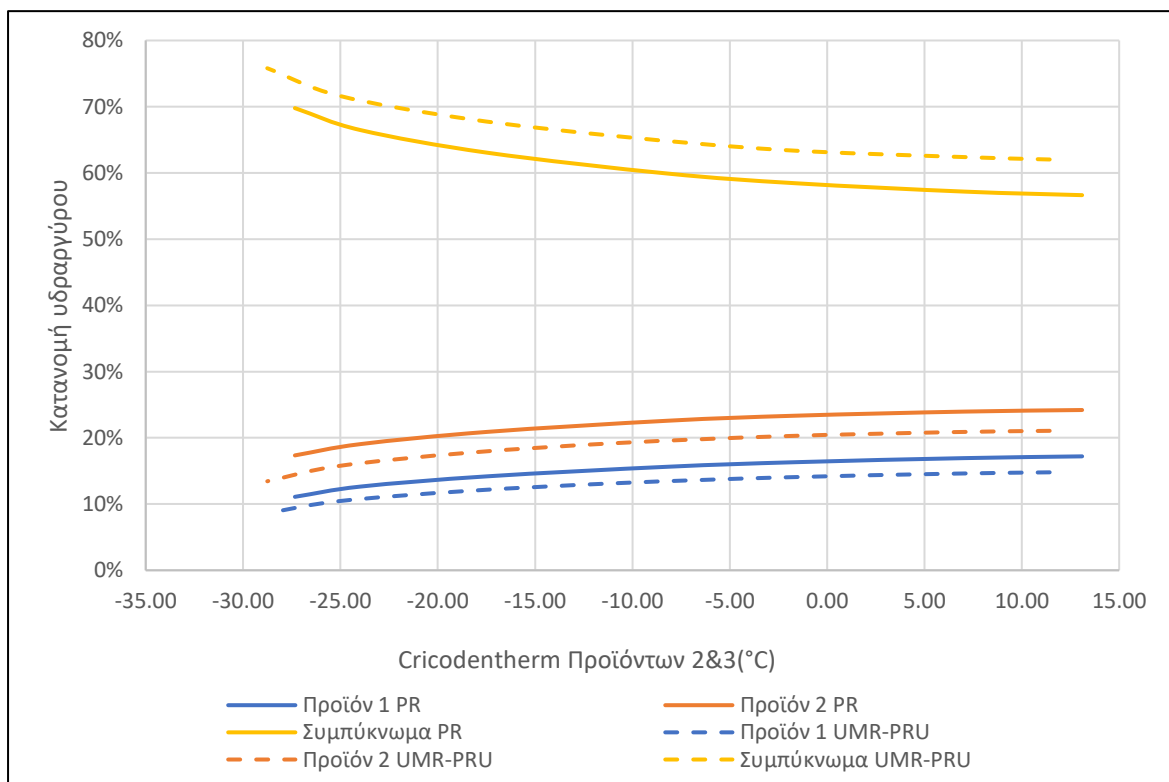
Εικόνα 31: Το Cricondentherm των προϊόντων 1&2 συναρτήσει της θερμοκρασίας στο DPC για το case study 2 και που προβλέπονται από τα μοντέλα PR &UMR-PRU

Παρόμοια με το προηγούμενο case study, με τη μείωση της θερμοκρασίας ο υδράργυρος προβλέπεται να κατανεμηθεί περισσότερο στο συμπύκνωμα ενώ πάλι για μία τιμή Cricondentherm και υψηλότερων της το ποσοστό Hg στα αέρια προϊόντα ως προς τον συνολικό που εισέρχεται στη μονάδα παραμένει οριακά αμετάβλητο. Επίσης, στις εικόνες Εικόνα 33 παρατηρείται πως οι καμπύλες που αντιστοιχούν στο συμπύκνωμα απέχουν από αυτές των αέριων προϊόντων μεταξύ τους σε σχέση με αυτές του προηγούμενου case study. Αυτό συμβαίνει διότι στο case study 2, η είσοδος B-Γ έχει μεγαλύτερη ογκομετρική ροή και κατά επέκταση περισσότερο υδράργυρο, το μεγαλύτερο

μέρος της οποίας στη συνέχεια θα οδηγηθεί στο NGL unit όπου το φυσικό αέριο κατανέμεται κυρίως στο NGL. Ως αποτέλεσμα το NGL, το οποίο αναμειγνύεται με το συμπύκνωμα φυσικού αερίου από τη μονάδα Condensate Process, οδηγεί στο αποτέλεσμα ο υδράργυρος να εντοπίζεται κατά βάση στο υγρό προϊόν.

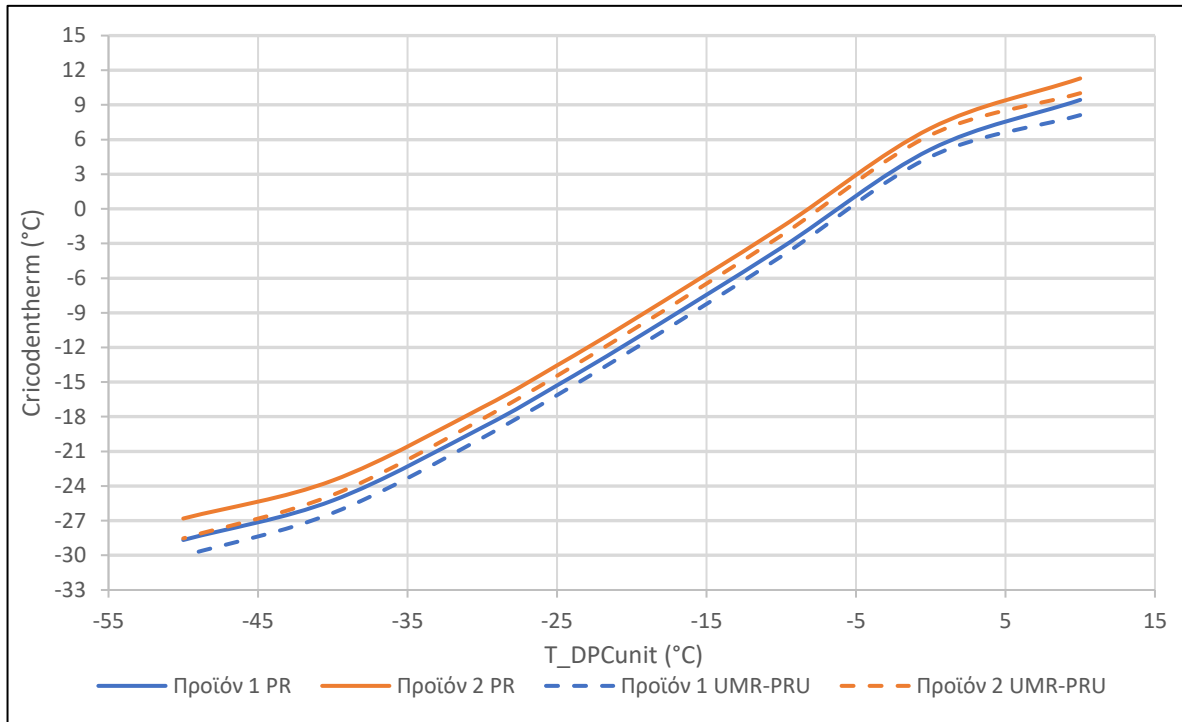


Εικόνα 33: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσεως του Cricodentherm του Προϊόντος 1 για το case study 2 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU

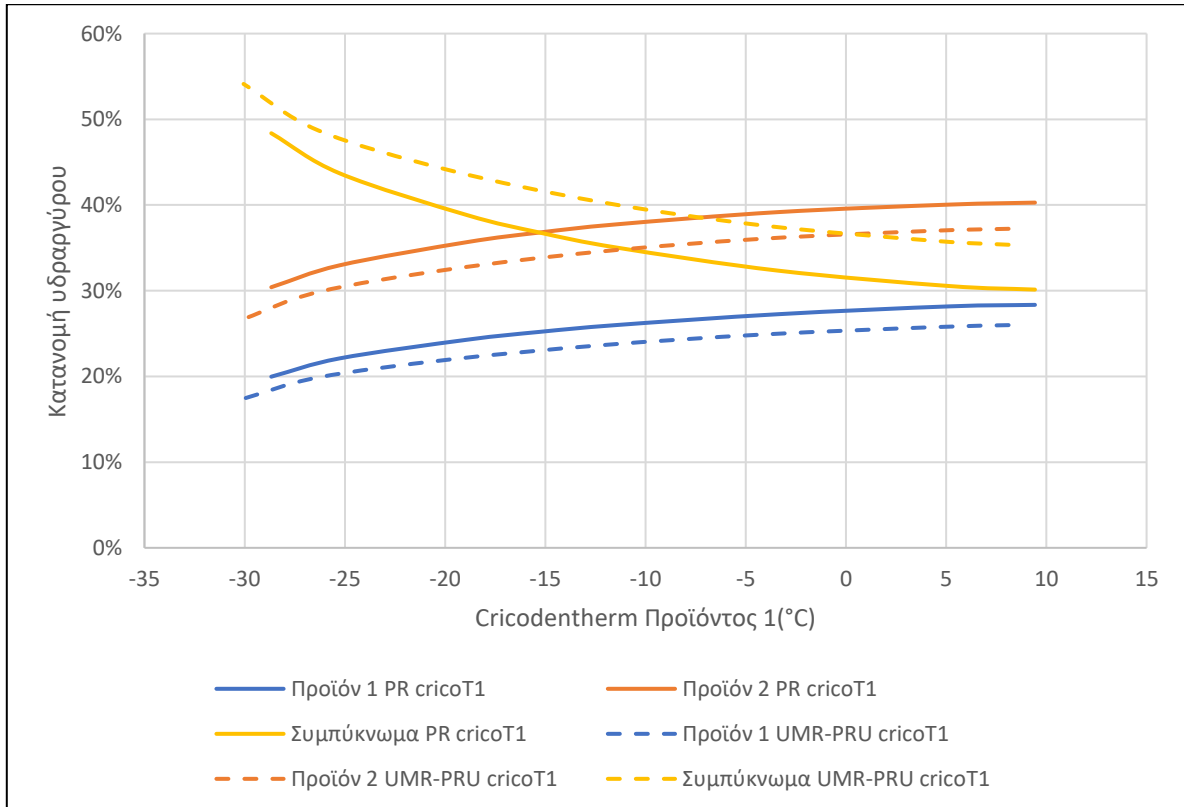


Εικόνα 32: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσεως του Cricodentherm των Προϊόντων 2&3 για το case study 2 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU

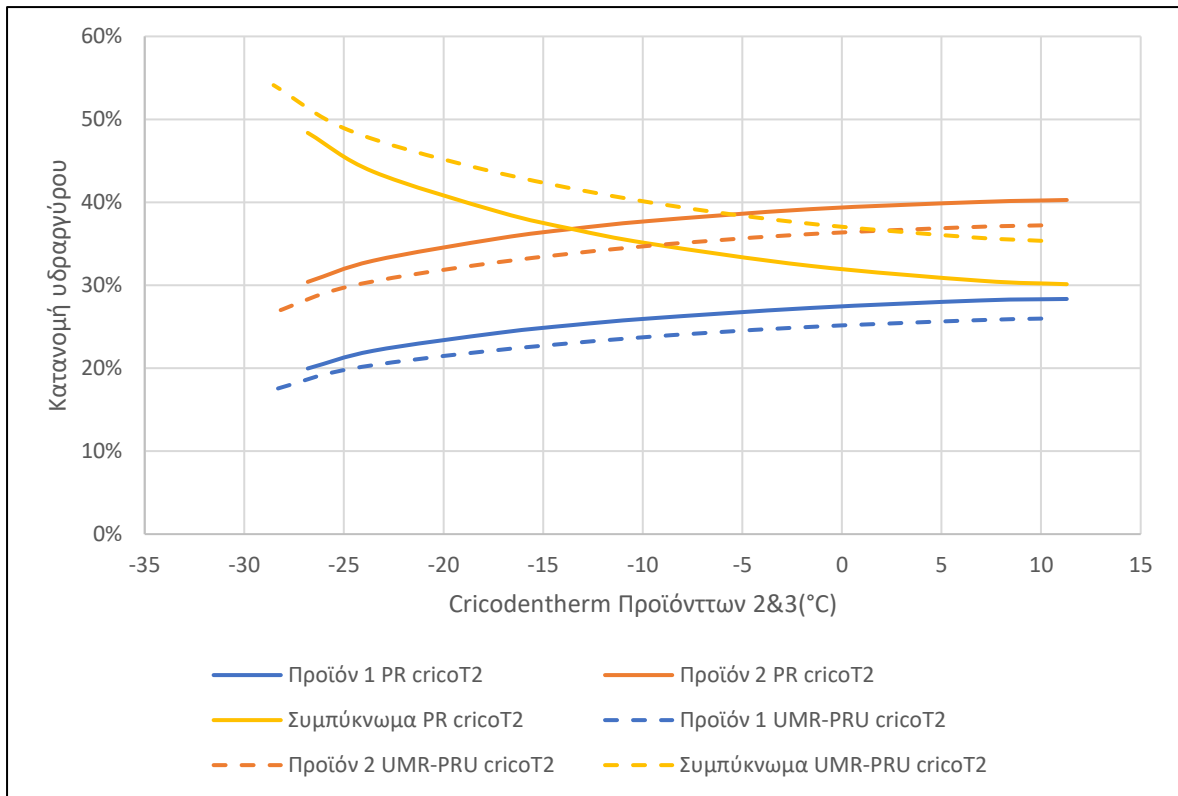
Τέλος, παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων για το case study 3 όπως φαίνεται στις Εικόνες 34,35&36.



Εικόνα 34: Το Cricodentherm των προϊόντων 1&2 συναρτήσει της θερμοκρασίας στο DPC για το case study 3 και που προβλέπονται από τα μοντέλα PR &UMR-PRU



Εικόνα 35: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσει του Cricodentherm του Προϊόντος 1 για το case study 3 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU



Εικόνα 36: Κατανομή υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο συναρτήσσει του Cricodentherm των Προϊόντων 2&3 για το case study 3 που προβλέπεται από τα μοντέλα PR&UMR-PRU

Όσον αφορά το προϊόν 3 και στα τρία case studies και από τα δύο μοντέλα προβλέπεται η κατανομή του Hg να είναι περίπου ίση με 1% της μάζας του Hg που εισέρχεται στο εργοστάσιο επεξεργασίας ανεξάρτητα από τη μεταβολή της θερμοκρασίας στη DPC μονάδα και στα δύο μοντέλα.



## Συμπεράσματα

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία μελετήθηκε η κατανομή του υδραργύρου σε μία μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου για τρεις διαφορετικές μελέτες περίπτωσης (case study 1, 2 & 3) όσον αφορά στις παροχές εισόδου στη μονάδα, και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις, που δόθηκαν από την εταιρεία Equinor ASA. Το πραγματικό εργοστάσιο προσομοιώθηκε απλοποιημένο στον εμπορικό προσομοιωτή Unisim Design R460.2 υπό τις απαραίτητες θεωρήσεις και παραδοχές, ενώ για την πρόβλεψη της κατανομής του υδραργύρου χρησιμοποιήθηκαν τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR και UMR-PRU. Συγκεκριμένα για το UMR-PRU, αναφέρεται πως εισάγεται στον προσομοιωτή μέσω του πρωτοκόλλου CAPE-OPEN. Για τη PR σημειώνεται πως χρησιμοποιήθηκε ακεντρικός παράγοντας ( $\omega$ ) για τον υδράργυρο προσαρμοσμένος σε δεδομένα τάσης ατμού υδραργύρου, όπως και δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης για τον υδράργυρο όπως προτείνονται από τους Koulocheris et al. [15].

Απαραίτητο πριν την προσομοίωση ήταν ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος. Συγκεκριμένα, για το μοντέλο UMR-PRU χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Novak et al. [19], ενώ για την PR χρησιμοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός από την Equinor.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την προσομοίωση κάθε case study αποδεικνύουν πως η κατανομή του υδραργύρου στα τελικά προϊόντα εξαρτάται από την ποσότητα του υδραργύρου που περιέχεται στις εισόδους της μονάδας επεξεργασίας. Συγκεκριμένα, στο case study 2, όπου η μάζα του υδραργύρου που περιέχεται στην μία εκ των δύο εισόδων του εργοστασίου είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την άλλη (η είσοδος Β-Γ τουλάχιστον διπλάσια της εισόδου Α), προκύπτει περίπου το 60% της μάζας Hg που εισάγεται στο εργοστάσιο να καταλήγει στο υγρό συμπύκνωμα ενώ περίπου το 40% στα αέρια προϊόντα. Αντίθετα, στα case studies 1 & 3 όπου η αναλογία μάζας Hg στις εισόδους είναι μικρότερη, προκύπτει το αντίστροφο, δηλ. περίπου το 60% της μάζας του υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο εντοπίζεται στα αέρια προϊόντα ενώ περίπου το υπόλοιπο 40% στο υγρό συμπύκνωμα.

Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε πως και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα προβλέπουν παρόμοια συμπεριφορά για τον υδράργυρο κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου, με το UMR-PRU να προβλέπει σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη ποσότητα υδραργύρου στο συμπύκνωμα του φυσικού αερίου (6-14%). Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις Hg που προβλέπονται στα σημεία που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, αν και παρατηρούνται αποκλίσεις από τις αντίστοιχες πειραματικές, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους γεγονός πολύ σημαντικό για τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Εξαιρεση αποτελεί η συγκέντρωση που υπολογίζεται στο αέριο ρεύμα εξόδου της NGL μονάδας, η οποία όμως δεν μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική λόγω της αναγέννησης των μοριακών κοσκίνων που έλαβε χώρα κατά τη δειγματοληψία. Κατά συνέπεια δεν λαμβάνεται η μέτρηση αυτή υπόψη για την αξιολόγηση των μοντέλων. Τέλος, οι μικρότερες αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων συγκεντρώσεων Hg και από τα δύο μοντέλα παρατηρούνται στην περίπτωση 3.

Σε επόμενο στάδιο μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων παραγόντων στην κατανομή του υδραργύρου στο εργοστάσιο επεξεργασίας. Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση στην κατανομή Hg του αριθμού των ψευδοστατικών κατά τον χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU για όλα τα case studies. Εξετάστηκαν οι περιπτώσεις των 10, 12 και 14 ψευδοστατικών και το συμπέρασμα που προέκυψε είναι πως η κατανομή του υδραργύρου είναι όμοια ανεξαρτήτως του αριθμού των ψευδοστατικών του βαρέος κλάσματος.

Επίσης, εξετάστηκε η κατανομή του υδραργύρου με το μοντέλο PR υιοθετώντας τον ίδιο χαρακτηρισμό του βαρέος κλάσματος του φυσικού αερίου με αυτό του UMR-PRU. Τα αποτελέσματα

έδειξαν ότι η PR προβλέπει την ίδια κατανομή υδραργύρου κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου και πως η μέθοδος χαρακτηρισμού δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα για όλα τα case studies.

Ωστόσο, ο μηδενισμός μίας εκ των δύο παροχών εισόδου παίζει σημαντικό ρόλο στη κατανομή Hg. Έχοντας ως βάση τα δεδομένα του case study 2, διαπιστώθηκε πως αναλόγως με το ποια είσοδος μηδενίζεται, ο υδράργυρος κατανέμεται στη μία περίπτωση στα αέρια προϊόντα (μηδενισμός εισόδου Β-Γ) και στην άλλη στο συμπύκνωμα (μηδενισμός εισόδου Α). Επιπλέον, όσον αφορά στις συγκεντρώσεις Hg των προϊόντων, στην περίπτωση που η είσοδος Α είναι μηδενική, αυξάνονται, ενώ στην άλλη μειώνονται. Το αποτέλεσμα αυτό καθορίζεται κυρίως από την ογκομετρική παροχή των εισόδων όπως και από τη συγκέντρωσή τους σε υδράργυρο. Σημαντική παρατήρηση ακόμη αποτελεί το γεγονός ότι ο μηδενισμός της εισόδου Α, οδηγεί σε σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων Hg στα αέρια προϊόντα ενώ στην αντίθετη περίπτωση η διαφορά δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Τέλος, εξετάζεται η συμπεριφορά του υδραργύρου κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου στο εργοστάσιο όταν μεταβάλλεται η προδιαγραφή Cricodentherm των αέριων προϊόντων. Αυτή η μεταβολή επιτυγχάνεται ρυθμίζοντας τη θερμοκρασία σε ένα δοχείο ισορροπίας στη μονάδα επεξεργασίας DPC και τα αποτελέσματα αποδεικνύουν πως η μείωση στην τιμή του Cricodentherm έχει ως αποτέλεσμα περισσότερος υδράργυρος να κατανέμεται στο υγρό συμπύκνωμα. Ωστόσο για μία θερμοκρασία Cricodentherm και υψηλότερων της, η κατανομή του υδραργύρου στα προϊόντα ως προς τη συνολική μάζα υδραργύρου που εισέρχεται στο εργοστάσιο παραμένει οριακά σταθερή. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε όλα τα case studies και ως προς τα τρία αέρια προϊόντα.

Συμπερασματικά, αποδεικνύεται πως και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα, PR και UMR-PRU, δύνανται να περιγράψουν ικανοποιητικά την κατανομή του υδραργύρου σε μία μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου, με το μοντέλο UMR-PRU να προβλέπει περισσότερο υδράργυρο στην υγρή φάση. Επίσης, η μεταβολή της παραμέτρου του αριθμού των ψευδοστατικών της μεθόδου χαρακτηρισμού δεν επηρεάζει την ικανότητα του UMR-PRU να προβλέψει την κατανομή υδραργύρου ενώ το μοντέλο PR την προβλέπει παρόμοια είτε χρησιμοποιηθεί ο χαρακτηρισμός της Equinor είτε αυτός που εφαρμόζεται για το μοντέλο UMR-PRU. Τέλος, διαπιστώθηκε πως η παροχή των εισόδων στη μονάδα επεξεργασίας παίζει σημαντικό ρόλο τόσο στην κατανομή του Hg στα προϊόντα όσο και στις συγκεντρώσεις τους σε υδράργυρο, ενώ η μεταβολή της προδιαγραφής Cricodentherm ασκεί επίσης επιρροή στην κατανομή του υδραργύρου και συγκεκριμένα με την αύξηση του αποδεικνύεται πως περισσότερος υδράργυρος κατανέμεται στα αέρια προϊόντα .

## Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Με βάση τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εργασία αυτή προκύπτουν οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Αρχικά, στην πρόβλεψη της κατανομής του υδραργύρου κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου μπορούν να συμπεριληφθούν χημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει ο υδράργυρος. Στη συγκεκριμένη εργασία δεν εξετάζεται η χημική ισορροπία του Hg στη μονάδα επεξεργασίας και ενώ κάποιοι μηχανισμοί αντιδράσεων έχουν προταθεί (όπως μεταξύ του Hg<sup>0</sup> και H<sub>2</sub>S) δεν είναι ακόμη διαθέσιμες στην ερευνητική κοινότητα σταθερές ισορροπίας ή κινητικές σταθερές για τις αντιδράσεις του Hg σε συστήματα υδρογονανθράκων.

Επιπλέον, σε πολλές μονάδες επεξεργασίας φυσικού αερίου υπάρχουν εγκαταστάσεις απομάκρυνσης υδραργύρου όπως και διεργασίες απομάκρυνσης H<sub>2</sub>S και αφυδάτωσης. Μετρήσεις συγκέντρωσης υδραργύρου σε μονάδες που περιλαμβάνουν τέτοιες διεργασίες θα οδηγούσε σε νέα συμπεράσματα σχετικά με την κατανομή υδραργύρου σε αυτές και θα επέτρεπαν την περαιτέρω αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων PR και UMR-PRU για την πρόρρηση της κατανομής του υδραργύρου υπό αυτές τις διαφορετικές συνθήκες.

Τέλος, πειραματικές συγκεντρώσεις υδραργύρου υγρών ρευμάτων πέραν των αερίων θα οδηγούσαν σε μία πιο ολοκληρωμένη εικόνα για την κατανομή του υδραργύρου κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου αλλά και για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων.

## Αναφορές

- [1] «Mercury in the environment,» S.C. Board of Health and Environmental Control, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://scdhec.gov/environment/your-home/mercury/mercury-environment>.
- [2] «Mercury in Europe's environment,» Publications Office of the European Union, 2018.
- [3] Wilkinson, Geoffrey; Cotton, Frank Albert;, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th επιμ., John Wiley & sons Inc., 1980, pp. 591-594.
- [4] "Lumen Learning," [Online]. Available: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/mercury/>.
- [5] D. L. Gallup, D. J. O'Rear and R. Radford, "The behavior of mercury in water, alcohols, monoethylene glycol and triethylene glycol," *Fuel*, vol. 196, pp. 178-184, 2017.
- [6] A. Chalkidis, P. G. Hartley, Y. M. Sabri, D. Jampaiah και S. K. Bhargavaa, «Mercury in natural gas streams: A review of materials and processes for abatement and remediation,» *Journal of Hazardous Materials*, τόμ. 382, 2020.
- [7] S. M. Wilhelm and N. Bloom, "Mercury in petroleum," *Fuel Processing Technologies*, vol. 63, no. 1, pp. 1-27, 1999.
- [8] D. R. Lide και H. V. Kehiaian, *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*, CRC Press.
- [9] D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Hallow, S. M. Bailey, K. L. Churney και R. L. Nuttal, «The NBS tables of chemical thermodynamic properties,» *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, τόμ. 11, 1982.
- [10] J. P. Snell, W. French και Y. Thomassen, «Performance improvements in the determination of mercury species in natural gas condensate using an on-line amalgamation trap or solid-phase micro-extraction with capillary gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry,» *Analyst*, τόμ. 121, αρ. 7, pp. 1055-1060, 1996.
- [11] «United States Environmental Protection Agency,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.epa.gov/international-cooperation/mercury-emissions-global-context>.
- [12] G. Panduan, «Guidelines on mercury management in oil and gas industry,» Ministry of Human Resources, 2011.
- [13] P. M. Mathias και T. W. Copeman, «Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept,» *Fluid Phase Equilibria*, τόμ. 13, αρ. 1983, pp. 91-108.
- [14] V. Koulocheris, «Thermodynamic modelling and simulation of mercury,» National Technical University of Athens, Athens, 2021.

- [15] V. Koulocheris, V. Louli, E. Panteli, S. Skouras και E. Voutsas, «Modelling of elemental mercury solubility in natural gas components,» December 2018.
- [16] D. B. Robinson και D.-Y. Peng, «A New Two-Constant Equation of State,» τόμ. 15, 1976.
- [17] E. Voutsas, K. Magoulas και D. Tassios, «Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, τόμ. 43, pp. 6238-6246, 2004.
- [18] M. L. Michelsen, "A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state," vol. 60, no. 1, pp. 213-219, 1990.
- [19] N. E. Novak, «Thermodynamic modeling of natural gas mixtures,» National Technical University of Athens, Athens, 2018.
- [20] S. C. Mraw, S. Hwang και R. Kobayashi, «Vapor-liquid equilibrium of the methane-carbon dioxide system at low temperatures.,» *Journal of Chemical and Engineering Data*, τόμ. 2, αρ. 23, pp. 135-139, 1978.
- [21] Al-Sahhaf, A. Kidnay και E. Sloan, «Liquid+ vapor equilibriums in the nitrogen+ carbon dioxide+ methane system,» *Industrial & engineering chemistry fundamentals*, τόμ. 4, αρ. 22, pp. 372-380, 1983.
- [22] D. McClure, K. L. Lewis, R. C. Miller και K. L. Staveley,, «Excess enthalpies and Gibbs free energies for nitrogen + methane at temperatures below the critical point of nitrogen.,» *The Journal of Chemical Thermodynamics*, τόμ. 8, αρ. 8, pp. 785-792, 1976.
- [23] J. Köhler, G. Raabe, Janisch και J. , «Vapor–Liquid Equilibria and Saturated Liquid Densities in Binary Mixtures of Nitrogen, Methane, and Ethane and Their Correlation Using the VTPR and PSRK GCEOS,» *Journal of Chemical & Engineering Data*, τόμ. 5, αρ. 52, pp. 1897-1903, 2007.
- [24] T. Brown, E. Sloan και A. Kidnay,, «Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + ethane system,» *Fluid Phase Equilibria*, τόμ. Supplement C, αρ. 51, pp. 299-313, 1989.

## Παράρτημα

Πίνακας 30: Συστατικά της εισόδου Α και ιδιότητες τους για τα case studies 1&2 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU

Συστατικό	mole fraction	MW	Tb(K)	Tc(K)	Pc(bar)	ω
N2	1.66E-02	28	77	126	34	0.040
CO2	4.49E-03	44	217	304	74	0.228
CH4	9.23E-01	16	112	191	46	0.012
C3	6.15E-03	44	231	370	42	0.152
iC4	3.56E-03	58	261	408	36	0.177
nC4	1.10E-03	58	273	425	38	0.200
iC5	7.13E-04	72	301	460	34	0.228
nC5	3.13E-04	72	309	470	34	0.252
nC6	1.06E-04	86	342	508	30	0.301
H2S	9.17E-08	34	213	374	90	0.094
H2O	1.91E-03	18	373	647	221	0.345
C2H6	3.71E-02	30	185	305	49	0.100
MEG	7.83E-04	62	470	720	82	0.507
22-DM-C3	5.78E-05	72	283	434	32	0.196
cy-C5	1.74E-04	70	322	512	45	0.194
22-DM-C4	7.11E-05	86	323	489	31	0.234
23-DM-C4	1.23E-04	86	331	500	31	0.248
2-M-C5	3.30E-04	86	333	498	30	0.278
3-M-C5	1.87E-04	86	336	504	31	0.274
Hg	1.72E-12	201	357	1735	1608	-0.165
nC7_PS01	1.99E-03	94	369	555	33	0.282
nC8_PS02	7.53E-04	108	403	600	32	0.308
nC9_PS03	2.85E-04	121	435	642	31	0.333
nC10_PS04	1.08E-04	135	465	680	30	0.357
nC11_PS05	4.07E-05	149	493	716	29	0.380
nC12_PS06	1.54E-05	163	521	749	28	0.403

nC13_PS07	5.83E-06	177	546	781	27	0.425
nC14_PS08	2.21E-06	191	571	811	26	0,446
nC15_PS09	8.34E-07	205	595	839	25	0,467
nC16_PS10	3.16E-07	219	618	866	25	0,488
nC17_PS11	1.19E-07	233	641	892	24	0,508
nC17_PS12	4.52E-08	247	662	917	23	0,528

Πίνακας 31: Συστατικά της εισόδου Β-Γ και ιδιότητες τους για το case study 1 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU

Συστατικό	mole fraction	MW	Tb(K)	Tc(K)	Pc(bar)	ω
N2	9.65E-03	28	77	126	34	0.040
CO2	1.40E-02	44	217	304	74	0.228
CH4	8.72E-01	16	112	191	46	0.012
C3	2.72E-02	44	231	370	42	0.152
iC4	3.95E-03	58	261	408	36	0.177
nC4	8.91E-03	58	273	425	38	0.200
iC5	2.12E-03	72	301	460	34	0.228
nC5	2.56E-03	72	309	470	34	0.252
nC6	8.68E-04	86	342	508	30	0.301
H2S	1.42E-06	34	213	374	90	0.094
H2O	7.63E-04	18	373	647	221	0.345
C2H6	5.33E-02	30	185	305	49	0.100
MEG	2.05E-04	62	470	720	82	0.507
22-DM-C3	1.15E-04	72	283	434	32	0.196
cy-C5	1.54E-04	70	322	512	45	0.194
22-DM-C4	4.34E-05	86	323	489	31	0.234
23-DM-C4	7.31E-05	86	331	500	31	0.248
2-M-C5	5.33E-04	86	333	498	30	0.278
3-M-C5	2.90E-04	86	336	504	31	0.274
Hg	1.07E-11	201	357	1735	1608	-0.165

nC7_PS01	2.22E-03	94	367	549	32	0.287
nC8_PS02	8.03E-04	108	398	588	30	0.318
nC9_PS03	2.90E-04	122	427	624	29	0.347
nC10_PS04	1.05E-04	136	454	657	27	0.375
nC11_PS05	3.79E-05	150	480	688	26	0.402
nC12_PS06	1.37E-05	164	505	717	25	0.428
nC13_PS07	4.95E-06	178	529	744	24	0.454
nC14_PS08	1.79E-06	192	552	770	23	0.479
nC15_PS09	6.47E-07	206	574	794	22	0.504
nC16_PS10	2.34E-07	220	595	818	22	0.528
nC17_PS11	8.46E-08	234	615	840	21	0.551
nC18_PS12	3.06E-08	248	635	862	20	0.575

Πίνακας 32: Συστατικά της εισόδου B-F και ιδιότητες τους για το case study 2 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU

Συστατικό	mole fraction	MW	Tb(K)	Tc(K)	Pc(bar)	$\omega$
N2	5.73E-03	28	77	126	34	0.040
CO2	2.61E-02	44	217	304	74	0.228
CH4	8.54E-01	16	112	191	46	0.012
C3	2.81E-02	44	231	370	42	0.152
iC4	4.12E-03	58	261	408	36	0.177
nC4	8.64E-03	58	273	425	38	0.200
iC5	2.31E-03	72	301	460	34	0.228
nC5	2.61E-03	72	309	470	34	0.252
nC6	4.32E-04	86	342	508	30	0.301
H2S	5.22E-06	34	213	374	90	0.094
H2O	9.24E-04	18	373	647	221	0.345
C2H6	6.13E-02	30	185	305	49	0.100
MEG	7.23E-04	62	470	720	82	0.507
22-DM-C3	5.83E-05	72	283	434	32	0.196



cy-C5	7.73E-05	70	322	512	45	0.194
22-DM-C4	2.21E-05	86	323	489	31	0.234
23-DM-C4	3.72E-05	86	331	500	31	0.248
2-M-C5	2.71E-04	86	333	498	30	0.278
3-M-C5	1.51E-04	86	336	504	31	0.274
Hg	5.14E-11	201	357	1735	1608	-0.165
nC7_PS01	2.88E-03	93	359	534	30	0.295
nC8_PS02	1.09E-03	107	385	562	28	0.334
nC9_PS03	4.12E-04	121	409	587	25	0.372
nC10_PS04	1.56E-04	135	431	611	24	0.408
nC11_PS05	5.91E-05	149	453	633	22	0.443
nC12_PS06	2.24E-05	163	473	653	21	0.477
nC13_PS07	8.47E-06	177	492	672	19	0.511
nC14_PS08	3.21E-06	191	511	691	18	0.545
nC15_PS09	1.21E-06	205	529	708	17	0.578
nC16_PS10	4.59E-07	219	546	725	17	0.611
nC17_PS11	1.74E-07	233	563	740	16	0.643
nC18_PS12	6.58E-08	247	579	756	15	0.676

Πίνακας 33: Συστατικά της εισόδου Α και ιδιότητες τους για το case study 3 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU

Συστατικό	mole fraction	MW	Tb(K)	Tc(K)	Pc(bar)	ω
N2	1.67E-02	28	77	126	34	0.040
CO2	4.28E-03	44	217	304	74	0.228
CH4	9.24E-01	16	112	191	46	0.012
C3	6.02E-03	44	231	370	42	0.152
iC4	3.53E-03	58	261	408	36	0.177
nC4	1.07E-03	58	273	425	38	0.200
iC5	7.04E-04	72	301	460	34	0.228
nC5	3.08E-04	72	309	470	34	0.252

nC6	1.06E-04	86	342	508	30	0.301
H2S	6.48E-08	34	213	374	90	0.094
H2O	1.98E-03	18	373	647	221	0.345
C2H6	3.68E-02	30	185	305	49	0.100
MEG	7.93E-04	62	470	720	82	0.507
22-DM-C3	5.74E-05	72	283	434	32	0.196
cy-C5	1.73E-04	70	322	512	45	0.194
22-DM-C4	7.13E-05	86	323	489	31	0.234
23-DM-C4	1.23E-04	86	331	500	31	0.248
2-M-C5	3.30E-04	86	333	498	30	0.278
3-M-C5	1.87E-04	86	336	504	31	0.274
Hg	4.36E-12	201	357	1735	1608	-0.165
nC7_PS01	2.01E-03	94	369	555	33	0.282
nC8_PS02	7.60E-04	108	403	600	32	0.308
nC9_PS03	2.88E-04	122	435	642	31	0.333
nC10_PS04	1.09E-04	135	465	680	30	0.357
nC11_PS05	4.14E-05	149	493	716	29	0.380
nC12_PS06	1.57E-05	163	521	749	28	0.403
nC13_PS07	5.94E-06	177	546	781	27	0.425
nC14_PS08	2.25E-06	191	571	810	26	0.446
nC15_PS09	8.52E-07	205	595	839	25	0.468
nC16_PS10	3.23E-07	219	618	866	25	0.488
nC17_PS11	1.22E-07	233	641	892	24	0.508
nC17_PS12	4.64E-08	247	662	917	23	0.528

Πίνακας 34: Συστατικά της εισόδου Β-Γ και ιδιότητες τους για το case study 3 με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU

Συστατικό	mole fraction	MW	Tb(K)	Tc(K)	Pc(bar)	ω
N2	2.71E-03	28	77	126	34	0.040
CO2	3.60E-02	44	217	304	74	0.228

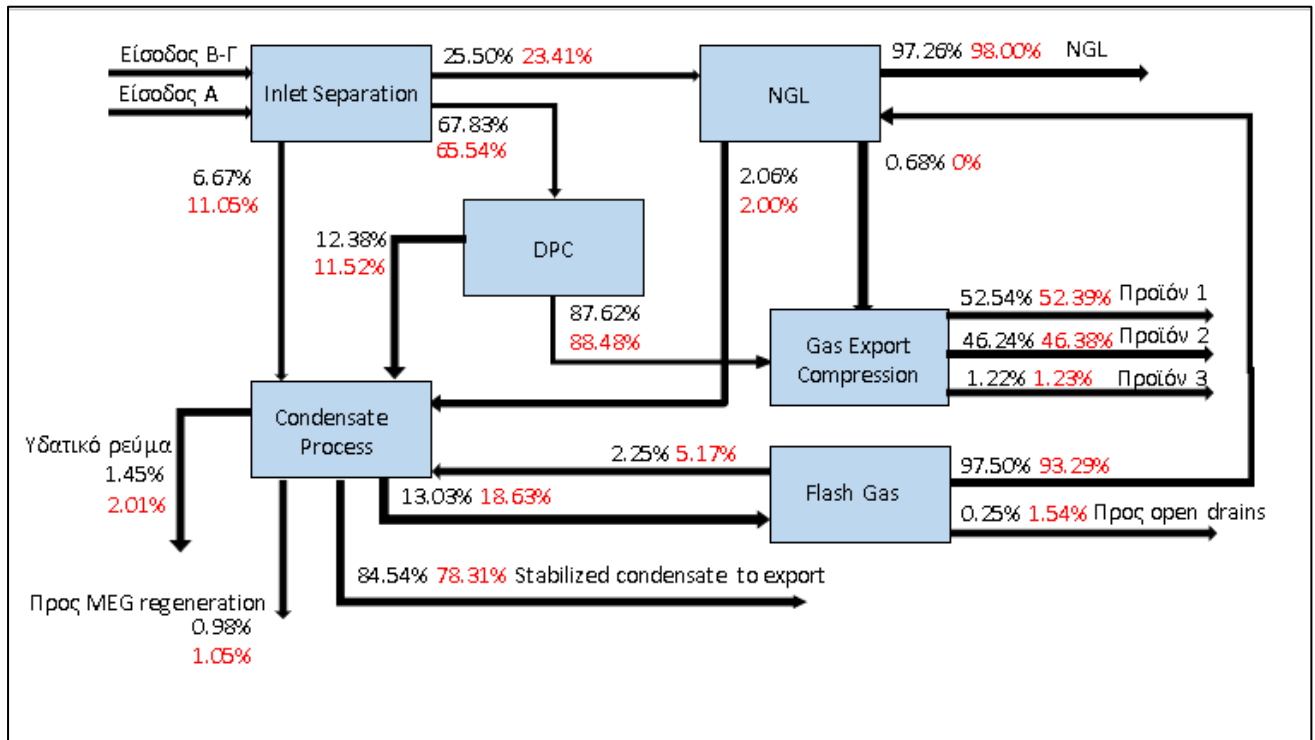
CH4	8.40E-01	16	112	191	46	0.012
C3	2.87E-02	44	231	370	42	0.152
iC4	4.25E-03	58	261	408	36	0.177
nC4	8.44E-03	58	273	425	38	0.200
iC5	2.36E-03	72	301	460	34	0.228
nC5	2.59E-03	72	309	470	34	0.252
nC6	1.00E-04	86	342	508	30	0.301
H2S	8.99E-06	34	213	374	90	0.094
H2O	9.86E-04	18	373	647	221	0.345
C2H6	6.67E-02	30	185	305	49	0.100
MEG	9.80E-04	62	470	720	82	0.507
22-DM-C3	1.33E-05	72	283	434	32	0.196
cy-C5	1.78E-05	70	322	512	45	0.194
22-DM-C4	5.02E-06	86	323	489	31	0.234
23-DM-C4	8.46E-06	86	331	500	31	0.248
2-M-C5	6.17E-05	86	333	498	30	0.278
3-M-C5	3.36E-05	86	336	504	31	0.274
Hg	6.36E-11	201	357	1735	1608	-0.165
nC7_PS01	3.98E-03	94	370	556	33	0.283
nC8_PS02	1.11E-03	108	404	601	32	0.310
nC9_PS03	3.09E-04	122	436	642	31	0.336
nC10_PS04	8.59E-05	136	465	680	30	0.361
nC11_PS05	2.39E-05	150	494	715	29	0.384
nC12_PS06	6.66E-06	164	520	748	28	0.408
nC13_PS07	1.85E-06	178	546	779	27	0.430
nC14_PS08	5.16E-07	192	571	808	26	0.452
nC15_PS09	1.44E-07	206	595	836	25	0.474
nC16_PS10	4.00E-08	220	618	863	24	0.495
nC17_PS11	1.11E-08	234	640	888	24	0.516
nC18_PS12	3.10E-09	248	661	913	23	0.536

Πίνακας 35: Συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδραργύρου και των συστατικών του φυσικού αερίου με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο PR

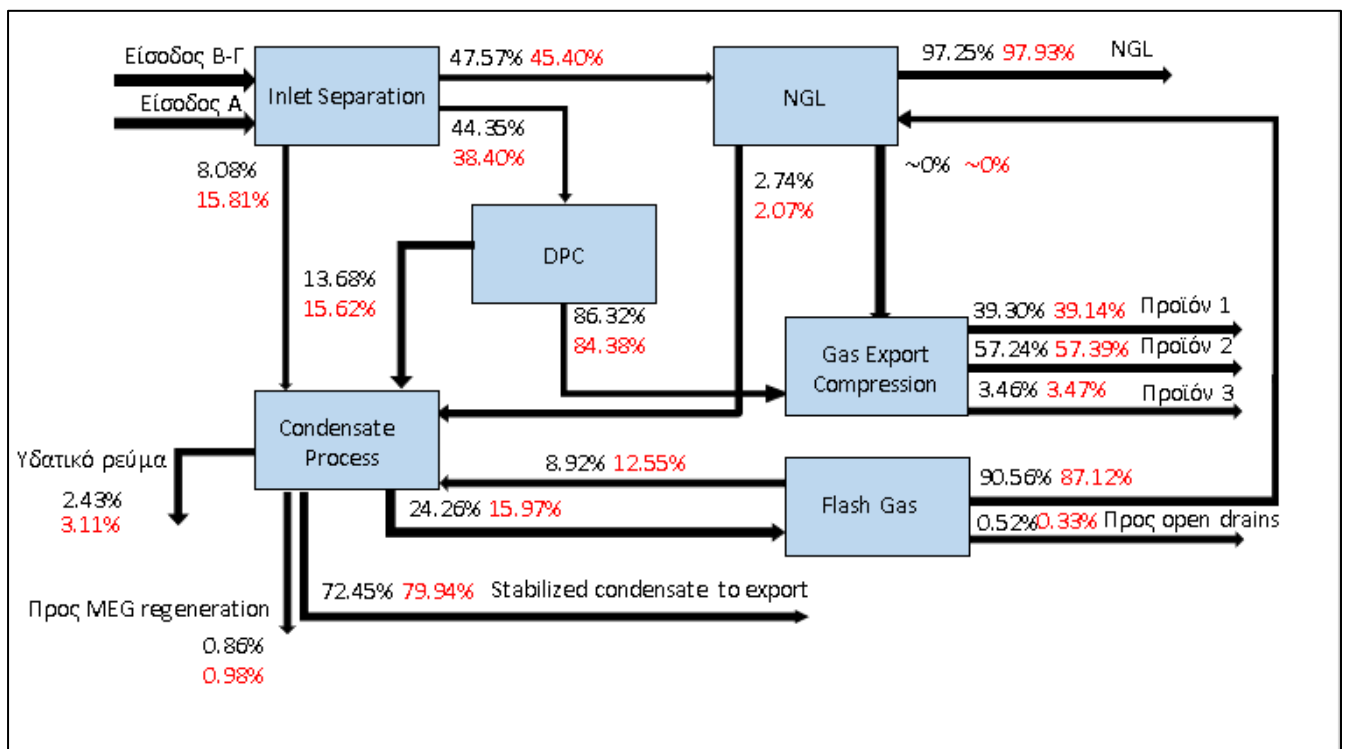
<b>System</b>	<b><math>k_{ij}</math></b>
Hg - CO <sub>2</sub>	0.333
Hg - H <sub>2</sub> S	0.000
Hg - H <sub>2</sub> O	0.002379·T-0.070520
Hg – MEG	0.499
Hg - N <sub>2</sub>	0.289
Hg - CH <sub>4</sub>	0.082
Hg - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.041
Hg - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.058
Hg - iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.035
Hg - nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.046
Hg - iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.029
Hg - nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.026
Hg - 2,2-Mpropane	0.014
Hg - cyclopentane	0.053
Hg - 2,2-Mbutane	0.019
Hg - 2,3-Mbutane	0.013
Hg - 2-Mpentane	0.015
Hg - 3-Mpentane	0.018
Hg – nHexane	0.010
Hg – Benzene	0.108
Hg - Cyclohexane	0.036
Hg – nHexane	-0.012
Hg – Toluene	0.058
Hg - Cycloheptane	0.029
Hg – nOctane	-0.029
Hg – mXylene	0.023

Hg – Cyclooctane	0.014
Hg – nNonane	-0.031
Hg - A $\Gamma$ _C10*	-0.035
Hg - A $\Gamma$ _C11*	-0.055
Hg - A $\Gamma$ _C12*	-0.078
Hg - A $\Gamma$ _C13*	-0.103
Hg - A_C10*	-0.022
Hg - A_C11*	-0.012
Hg - A_C12*	0.013
Hg - A_C13*	0.016
Hg - A_C14*	-0.006
Hg - A_C15*	-0.030
Hg - A_C16*	-0.057
Hg- A_C17*	-0.057
Hg - A_C18*	-0.057
Hg - A_C19*	-0.057
Hg - A_C20*	-0.057
Hg - A_C21-C63*	-0.057
Hg - C6-B*	0.024
Hg - C7-B*	0.027
Hg - C8-B*	0.010
Hg - C9-B*	-0.011
Hg - C10-C11-B*	-0.044
Hg - C12-C13-B*	-0.089
Hg - C14-C15-B*	-0.144
Hg - C16-C17-B*	-0.144
Hg - C18-C19-B*	-0.144
Hg - C20-C22-B*	-0.144
Hg - C23-C26-B*	-0.144
Hg - C27-C32-B*	-0.144

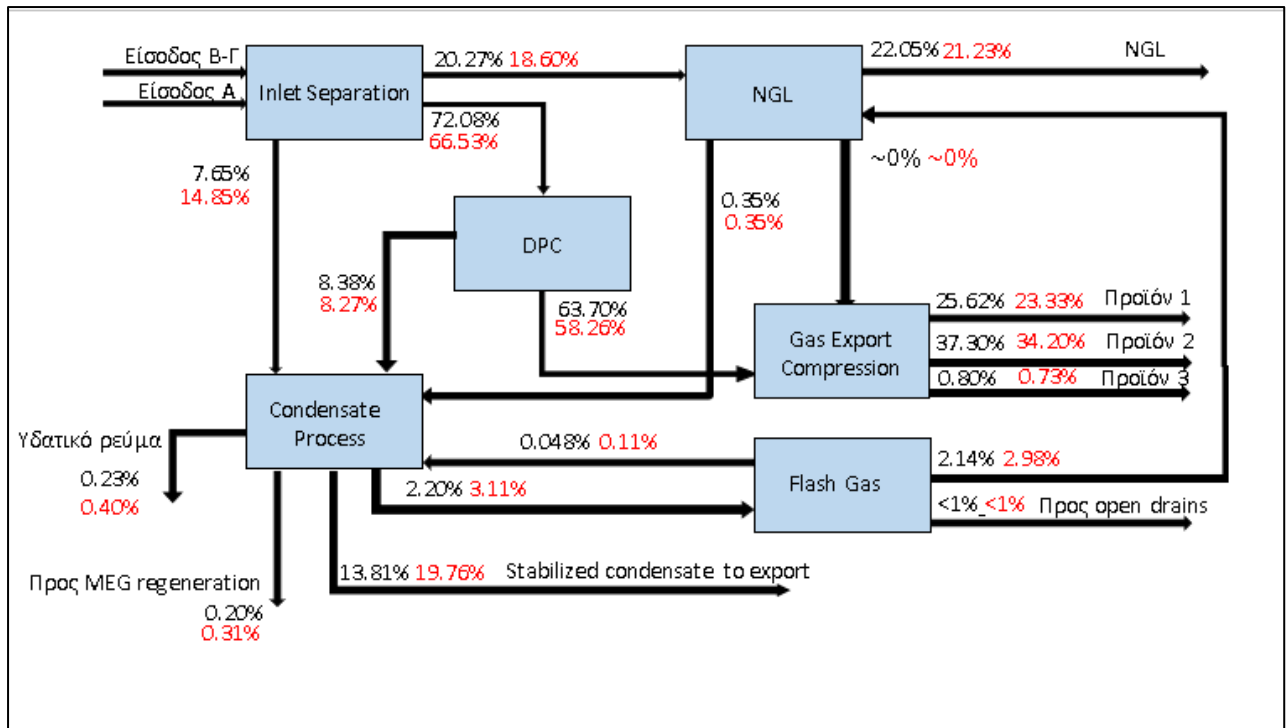
Hg- C33-C80-B*	-0.144
----------------	--------



Εικόνα 37: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 1



Εικόνα 38: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 2



Εικόνα 39: Κατανομή υδραργύρου σε κάθε μονάδα επεξεργασίας ως προς τη ποσότητα Hg που εισέρχεται σε αυτή (kg Hg/kg Hg\_μονάδας) σύμφωνα με τη PR και το UMR-PRU (κόκκινα) στο case study 3

Πίνακας 36: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 1 για τις εισόδους Α,Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 10 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού

Ψευδοσυστατικά	MW	Tc (K)	Pc (bar)	ω
Είσοδος Β-Γ				
nC7_PS01	938	549	32	0.29
nC8_PS02	108	588	30	0.32
nC9_PS03	122	624	29	0.35
nC10_PS04	136	658	28	0.37
nC11_PS05	150	688	26	0.40
nC12_PS06	164	717	25	0.43
nC13_PS07	178	745	24	0.45
nC14_PS08	192	771	23	0.48
nC15_PS09	206	795	23	0.50
nC16_PS10	220	819	22	0.53
Είσοδος Α				
nC7_PS01	94	555	33	0.28
nC8_PS02	108	600	32	0.31
nC9_PS03	121	642	31	0.33
nC10_PS04	135	680	30	0.36
nC11_PS05	149	715	29	0.38
nC12_PS06	163	749	28	0.40
nC13_PS07	177	780	27	0.43
nC14_PS08	191	810	26	0.45
nC15_PS09	205	838	25	0.47
nC16_PS10	219	865	25	0.49

Πίνακας 37: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 2 για την είσοδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 10 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού

Ψευδοσυστατικά	MW	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$
Είσοδος Β-Γ				
nC7_PS01	93	534	30	0.29
nC8_PS02	107	562	28	0.33
nC9_PS03	121	587	25	0.37
nC10_PS04	135	611	24	0.41
nC11_PS05	149	633	22	0.44
nC12_PS06	163	653	21	0.48
nC12_PS07	177	672	19	0.51
nC13_PS08	191	691	18	0.54
nC14_PS09	205	708	17	0.58
nC15_PS10	219	725	17	0.61

Πίνακας 38: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 3 για την είσοδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 10 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.

Ψευδοσυστατικά	MW	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$
Είσοδος Β-Γ				
nC7_PS01	94	556	33	0.28
nC8_PS02	108	601	32	0.31
nC9_PS03	122	642	31	0.34
nC10_PS04	136	680	30	0.36
nC11_PS05	150	715	29	0.38
nC12_PS06	164	748	28	0.41
nC13_PS07	178	779	27	0.43
nC14_PS08	192	808	26	0.45
nC15_PS09	206	836	25	0.47
nC15_PS10	218	859	24	0.49

Πίνακας 39: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 1 για τις εισόδους Α,Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 14 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.

Ψευδοσυστατικά	MW	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$
Είσοδος Β-Γ				
nC7_PS01	94	549	32	0.29
nC8_PS02	108	589	30	0.32
nC9_PS03	122	624	29	0.35
nC10_PS04	136	658	28	0.37
nC11_PS05	150	688	26	0.40
nC12_PS06	164	717	25	0.43
nC13_PS07	178	745	24	0.45
nC14_PS08	192	771	23	0.48
nC15_PS09	206	795	23	0.50
nC16_PS10	220	819	22	0.53
nC17_PS10	234	841	21	0.55
nC18_PS10	248	863	20	0.57
nC19_PS10	262	884	20	0.60
nC20_PS10	276	904	19	0.62



Είσοδος Α				
nC7_PS01	94	555	33	0.28
nC8_PS02	108	600	32	0.31
nC9_PS03	121	642	31	0.33
nC10_PS04	135	680	30	0.36
nC11_PS05	149	715	29	0.38
nC12_PS06	163	749	28	0.40
nC13_PS07	177	780	27	0.43
nC14_PS08	191	810	26	0.45
nC15_PS09	205	838	25	0.47
nC16_PS10	219	865	25	0.49
nC17_PS10	233	891	24	0.51
nC17_PS10	247	916	23	0.53
nC18_PS10	261	940	23	0.55
nC19_PS10	275	963	22	0.57

Πίνακας 40: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 2 για τη είσοδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 14 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.

Ψευδοσυστατικά	MW	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$
Είσοδος Β-Γ				
nC7_PS01	93	534	30	0.30
nC8_PS02	107	562	28	0.33
nC9_PS03	121	587	25	0.37
nC10_PS04	135	611	24	0.41
nC11_PS05	149	633	22	0.44
nC12_PS06	163	653	21	0.48
nC12_PS07	177	672	19	0.51
nC13_PS08	191	691	18	0.54
nC14_PS09	205	708	17	0.58
nC15_PS10	219	725	17	0.61
nC16_PS10	233	740	16	0.64
nC17_PS10	247	756	15	0.68
nC18_PS10	260	770	15	0.71
nC19_PS10	274	784	14	0.74

Πίνακας 41: Ψευδοσυστατικά που προκύπτουν για το case study 3 για την είσοδο Β-Γ όταν τα ψευδοσυστατικά προκύπτουν 14 κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού.

Ψευδοσυστατικά	MW	Tc (K)	Pc (bar)	$\omega$
Είσοδος Β-Γ				
nC7_PS01	94	556	33	0.28
nC8_PS02	108	601	32	0.31
nC9_PS03	122	642	31	0.34
nC10_PS04	136	680	30	0.36
nC11_PS05	150	715	29	0.38
nC12_PS06	164	748	28	0.41
nC13_PS07	178	779	27	0.43
nC14_PS08	192	808	26	0.45
nC15_PS09	206	836	25	0.47
nC16_PS10	220	863	24	0.50

nC17_PS10	234	888	24	0.52
nC18_PS10	248	913	23	0.54
nC19_PS10	262	936	22	0.56
nC20_PS10	276	959	22	0.58

Πίνακας 42: Συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ του υδραργύρου και των συστατικών του φυσικού αερίου με χαρακτηρισμό βαρέος κλάσματος για το μοντέλο UMR-PRU

Συστατικό	kij
CO <sub>2</sub>	0.333
H <sub>2</sub> S	0.000
H <sub>2</sub> O	0.002379·T-0.070520
Eglycol	0.499
N <sub>2</sub>	0.289
Methane	0.082
ethane	0.041
Propane	0.058
i-Butane	0.035
n-Butane	0.046
i-Pentane	0.029
n-Pentane	0.026
22-Mpropane	0.014
Cyclopentane	0.053
22-Mbutane	0.019
23-Mbutane	0.013
2-Mpentane	0.015
3-Mpentane	0.018
n-Hexane	0.010
Benzene	0.108
Cyclohexane	0.036
n-Heptane	-0.012
Toluene	0.058
Cycloheptane	0.029
n-Octane	-0.029
m-Xylene	0.023
Cyclooctane	0.014
n-Nonane	-0.031
BΓ nc7	0.021
BΓ nc8	0.006
BΓ nc9	-0.010
BΓ nc10	-0.028
BΓ nc11	-0.046
BΓ nc12	-0.066

BГ nc13	-0.087
BГ nc14	-0.108
BГ nc15	-0.131
BГ nc16	-0.153
BГ nc17	-0.177
BГ nc18	-0.201
A nc7	0.023
A nc8	0.011
A nc9	-0.002
A nc10	-0.018
A nc11	-0.034
A nc12	-0.052
A nc13	-0.071
A nc14	-0.091
A nc15	-0.111
A nc16	-0.132
A nc17	-0.154
A nc18	-0.176