

พฤติกรรมการดูดซับและการปล่อยของสารปรอทบนพื้นผิวของโลหะ
ที่ใช้ในการผลิตและสำรวจก๊าซธรรมชาติ



นายณรงค์ศักดิ์ ไชยสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม (สหสาขาวิชา)
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

BEHAVIOR OF MERCURY ADSORPTION AND DESORPTION ON METAL SURFACE
USED IN NATURAL GAS PRODUCTION AND EXPLORATION

Mr. Narongsak Chaiyasit

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Environmental Science
(Interdisciplinary Program)

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

510376

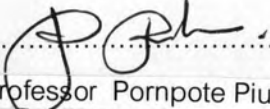
Thesis Title BEHAVIOR OF MERCURY ADSORPTION AND DESORPTION ON METAL SURFACE USED IN NATURAL GAS PRODUCTION AND EXPLORATION

By Mr. Narongsak Chaiyasit

Field of Study Environmental Science

Thesis Advisor Assistant Professor Charnwit Kositanont

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Doctoral Degree

 Dean of the Graduate School
(Associate Professor Pornpote Piumsomboon, Ph.D.)

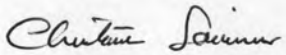
THESIS COMMITTEE

 Chairman
(Assistant Professor Art-ong Pradatsundarasar, Ph.D.)

 Thesis Advisor
(Assistant Professor Charnwit Kositanont, Ph.D.)

 External Member
(Associate Professor Puangrat Kajitvichyanukul, Ph.D.)

 Member
(Associate Professor Somchai Pengprecha, Ph.D.)

 Member
(Associate Professor Chintana Saiwan, Ph.D.)

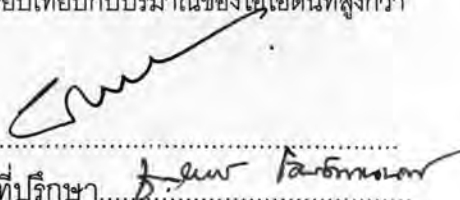
ณรงค์ศักดิ์ ไชยสิทธิ์: พฤติกรรมการดูดซับและการปล่อยของสารปรอทบนพื้นผิวของโลหะที่ใช้ในการผลิตและสำรวจก๊าซธรรมชาติ(BEHAVIOR OF MERCURY ADSORPTION AND DESORPTION ON METAL SURFACE USED IN NATURAL GAS PRODUCTION AND EXPLORATION) อ. ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.ชาญวิทย์ โฆษิตานนท์, 217 หน้า.

การศึกษาการดูดซับของสารปรอทบนผิวโลหะ ประเภท API 5L-X52 ซึ่งทำการตัดตัวอย่างมาจากท่อเหล็กใหม่ที่ใช้ในการขนส่งปิโตรเลียม ได้ถูกดำเนินการเป็นระยะเวลา 90 วันภายใต้อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส การตรวจสอบผิวของโลหะโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนภายหลังการดูดซับปรอทพบว่า ปรอทจะอยู่ในรูปของปรอทโลหะที่มีลักษณะทรงกลม มีขนาดที่แตกต่างกันตั้งแต่ขนาดเล็กซึ่งมีขนาดเล็กกว่า 1 ไมครอน ไปจนถึงขนาดใหญ่ ที่มีขนาดใหญ่กว่า 10 ไมครอน ลักษณะของการดูดซับของปรอทบนผิวโลหะเกิดขึ้นได้ทั้งที่จับอยู่บนผิวของโลหะหรือที่ตกลงไปในหลุมหรือรอยแยกของผิวโลหะที่มีลักษณะไม่สม่ำเสมอ การกระจายตัวของการดูดซับปรอทบนผิวโลหะมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจเป็นผลจากที่ผิวโลหะมีลักษณะไม่สม่ำเสมอและแตกต่างกัน

จากผลของการวิเคราะห์ปริมาณปรอทบนผิวโลหะโดยใช้การวิเคราะห์แบบ Energy Dispersive X-ray Spectrophotometry (EDS) พบว่าระยะเวลาของการดูดซับของปรอทไม่มีความสัมพันธ์กับปริมาณของปรอทบนผิวโลหะที่ตรวจพบ เพียงแต่บ่งบอกถึงแนวโน้มของปริมาณปรอทที่เพิ่มขึ้นบนผิวโลหะจากระยะเวลา 30 ถึง 60 วัน และเริ่มคงที่และลดลงภายในเวลา 75 ถึง 90 วันตามลำดับ การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Diffractometry (XRD) ที่ทำหลังจากไม่เร็วกว่า 1 อาทิตย์ของการดูดซับปรอทพบว่าปรอทอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ภายในไม่ต่ำกว่า 2 อาทิตย์ภายหลังจากการดูดซับปรอทพบว่า สารปรอทที่ตรวจพบบนผิวโลหะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ทั้งหมดแต่มีปริมาณน้อยกว่าปริมาณตั้งต้นที่อยู่บนผิวโลหะจากการดูดซับที่ทำการวิเคราะห์ได้โดยเทคนิค EDS อยู่มาก ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปริมาณปรอทที่หายไปในช่วงการวิเคราะห์ดังกล่าวอาจเกิดจากการระเหยของปรอทไปในอากาศ การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XPS เพื่อตรวจวัดปริมาณปรอทที่อยู่ในผิวของโลหะ พบว่าปรอทจะมีการสะสมอยู่เฉพาะบนผิวหน้าของโลหะในระยะ 10-20 นาโนเมตรจากผิวบนสุด ปริมาณของสารปรอทในผิวโลหะที่ระยะเวลาของการดูดซับที่ต่างกันไม่มีค่าแตกต่างกัน โดยในทุกระยะเวลาของการดูดซับสุดท้ายพบว่ามีปริมาณปรอทต่ำกว่า 1 เปอร์เซ็นต์อะตอมของปรอทโดย XPS ภายหลังจากระดับความลึกประมาณ 20 นาโนเมตรจากผิวบนสุด

ผลการศึกษาการปล่อยสารปรอทโดยใช้สารผสมไอโอดีนและโปแตสเซียมไอโอไดด์ (ที่ความเข้มข้นของโปแตสเซียมไอโอไดด์คือที่ 2.0 โมลาร์) พบว่า ที่ความเข้มข้นของไอโอดีน 0.2 โมลาร์ สามารถใช้งานได้ดีในทุกช่วงของระดับความเข้มข้นตั้งต้นของปรอทบนผิวโลหะ ซึ่งมีค่าตั้งแต่ 20-34 เปอร์เซ็นต์อะตอมของปรอทโดย XPS ที่ความเข้มข้นดังกล่าวสามารถลดปริมาณของปรอทที่ดูดซับบนผิวจนมีปริมาณหลังจากการบำบัดดังกล่าวที่ค่าต่ำสุดและสูงสุดเท่ากับ 0.04 และ 0.10 เปอร์เซ็นต์อะตอมของปรอท โดย XPS ตามลำดับ ระดับความเข้มข้นของไอโอดีนดังกล่าวนอกจากลดปริมาณปรอทที่อยู่บนผิวของโลหะ ยังสามารถลดปริมาณของสารปรอทในผิวเหล็กโดยมีประสิทธิภาพไม่แตกต่างกันเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณของไอโอดีนที่สูงกว่า

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม ลายมือชื่อนิติ.....

ปีการศึกษา 2551 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

4689708120 : MAJOR ENVIRONMENTAL SCIENCE

KEY WORD: MERCURY/ SURFACE ADSORPTION/SURFACE DESORPTION/DECONTAMINATION/NATURAL GAS
 NARONGSAK CHAIYASIT: BEHAVIOR OF MERCURY ADSORPTION AND DESORPTION ON
 METAL SURFACE USED IN NATURAL GAS PRODUCTION AND EXPLORATION. THESIS
 ADVISOR: ASST. PROF.CHARNWIT KOSITANONT, PH.D., 217 pp.

Liquid elemental Hg adsorption on the steel coupons cut from new petroleum subsea pipeline with the specifications of API 5L-X52 was investigated up to 90 days under controlled temperature of 25 °C. Examination of surface mercury adsorption morphology using SEM found that elemental Hg was in spherical droplets with sizes ranged <1 to >10 micron. The Hg droplets were observed either attaching on the steel coupon surface or falling into pits or crevices of irregular steel coupon surface. The distribution of Hg adsorption location is inconsistent which may be contributed by heterogeneous surface characteristic.

EDS analysis of surface Hg concentrations revealed that they were not correlated with Hg adsorption periods. However, it provided only an indication of an increasing trend of surface mercury which begins at 30th until to 60th day before they stabilized and declined on 75 and 90 day, respectively. The following examination by XRD no later than a week found that Hg was found in HgO form on the surface. XPS surface analysis, undertaken no later than two weeks found that all Hg present on the steel surface was in HgO form but at very much lower surface concentrations compared to those initially present as elemental Hg. The results revealed potential losses of Hg through volatilization. The XPS analysis for Hg depth profile revealed that Hg was more consolidated on the top surface to the depth of about 10-20 nm. The Hg depth profile of different Hg treatment periods showed that they were consistent in term of the depth profile concentrations that they were all below < 1 %atom-Hg by XPS after the depth of about 20 nm from the top surface.

The results of Hg decontamination by using I₂/KI (at fixed KI of 2.0 M) found that at 0.2 M of I₂ it worked well with different surface Hg levels ranging 20-34 %atom-Hg by XPS. It could reduce surface Hg levels to the final surface Hg levels at the minimum to maximum concentrations of 0.04% to 0.10 %atom-Hg by XPS, respectively. This I₂ concentration was the minimum concentration which not only could remove Hg on the steel surface, but also in the depth profile with comparable performance with the higher I₂ concentrations.

Field of Study.....Environmental Science.....Student's signature.....
 Academic year.....2008.....Advisor's signature.....*e. Kositanont*

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to owe a debt of gratitude to Assistant Professor Charnwit Kositanont who not only served as my advisor but also highly encouraged, provided invaluable comments and suggestions throughout the course of my study. I wish to express my sincere thankfulness to Associate Professor Puangrat Kajitvichyanukul, who also not only served as the external member and gave very precise and very fruitful technical advises, but also encouraged, consoled and provided great moral supports. My thesis can not be completed without precious recommendations and invaluable guidance from Assistant Professor Dr. Art-ong Pradatsundarasar; chairman of thesis committee, Associate Professor Somjai Pengpreecha and Associate Professor Chintana Saiwan, members of the thesis committee.

I whole-heartedly convey my sincere appreciation and thankfulness to Dr. Shiela Yeh and Dr. Darrell Gallup whom not only provided professional technical guidance and support but also sincere encouragement and friendship during the course of the study. My study could not also be completed without great supports and advices from my supervisor, Mr.Chaiwat Yawwapapong, whom not only provided encouragement but also opportunity for the study.

My special appreciations and thankfulness to Ms.Juthaluk Pol-Yiam and Mr.Narongsak Daptuk provided tremendous assistant and support during the study.

Finally, I would like to express my genuine thanks to my family, especially to my mother, Mrs Yaw-wan Chaiyasit, for her love, understanding, encouragement, and support throughout my study.

This study was supported by Chevron Thailand Exploration and Production Ltd.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURE	xii
LIST OF ABBREVIATION	xvii
CHAPTER I INTRODUCTION	1
1.1 Background and States of Problems	1
1.2 Research Objectives	3
1.3 Scopes of the Research	3
1.4 Anticipated Benefits	4
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS	5
2.1 Property of Mercury	5
2.2 Some Important Reactions of Mercury	10
2.3 Mercury in Environment	18
2.4 Mercury in Thailand's Context	20
2.5 Mercury in Petroleum	30

	Page
2.6 Mercury Adsorption on Metal Surface	45
2.7 Review Current Mercury Decontamination Techniques	55
2.8 Mercury Decontamination by Using Iodine and Potassium Iodide Lixviant	63
CHAPTER III METHODOLOGY	73
3.1 Materials and Chemicals	73
3.2 Laboratory Analysis	74
3.3 Experimental Procedures	76
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS	81
4.1 Characterization of Blank Samples	81
4.2 Mercury Adsorption	85
4.3 Hg Decontamination	111
4.4 Surface Mercury Measurement by Handheld XRF Analysis	128
CHAPTER V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	131
5.1 Surface Morphology and Chemistry – Hg Adsorption	131
5.2 Hg Depth Profiling – Adsorption	135
5.3 Hg Adsorption – Conceptual Model	137
5.4 Surface Morphology and Chemistry – Hg Decontamination	138
5.5 Depth Profiling – Hg Decontamination	140

LIST OF TABLES

Table		Page
Table 2-1	Important Properties of Elemental Mercury	7
Table 2-2	Properties of selected Inorganic Mercury Compounds	9
Table 2-3	Properties of Selected Organomercury Compounds	10
Table 2-4	Solubility Information for Selected Mercury Compounds at about 20 °C (68 °F)	10
Table 2-5	Stability Constants of Complexes between Mercury and various Inorganic and Organic Ligands	15
Table 2-6	Stability Constants of Mercury-DOC Complexes Reported in Literature	16
Table 2-7	Logarithms of Formation Constants for 18 Methylmercuric ... Complexes (CH ₃ HgX) in water	18
Table 2-8	Mercury in Offshore Petroleum Activities	28
Table 2-9	Boiling points of volatile mercury compounds	31
Table 2-10	Solubility of some mercury compounds in hexane	33
Table 2-11	Total Hg in liquids	35
Table 2-12	Analytical results for natural gas condensates, condensate .. naphthas and crude oil (µg/l Hg)	41
Table 2-13	Concentrations of mercury compounds in natural gas condensates (µg/l Hg)	44
Table 2-14	Operational Hg speciation in petroleum samples	45

Table	Page
Table 2-15 Typical Characteristics of Adsorption Processes	52
Table 2-16 Mercury distribution in an extremely severely contami- nated and in a contaminated steel sample	55
Table 2-17 Effect of KI and I ₂ Concentration on Removal of Mercury from Metal Surfaces	67
Table 2-18 Effect of KI and I ₂ Concentrations on Removal of Mercury ... from Soil	68
Table 2-19 Effect of Treatment Time on Hg Removal Efficiency	70
Table 2-20 Mercury Removal by Using Iodine and Potassium Iodide in Sediment	71
Table 3-1 Weight of Iodine (g) Used at each Varied Concentration	74
Table 3-2 Varied Concentration Mixtures of Iodine and Potassium Iodide	79
Table 4-1 Chemical composition of API 5L-X52 subsea pipeline	81
Table 4-2 Average surface chemical composition of the blank samples by EDS	83
Table 4-3 Published binding energies of Hg	94
Table 4-4 Gibb's formation energy of the Hg(II) reduction by Fe(II).....	108
Table 4-5 Presence of HgO on the Surface of Decontaminated Steel .. Coupons with Different Adsorption Periods – XRD analysis	121

LIST OF FIGURES

Figure		Page
Figure 2-1	Solubility of elemental mercury in normal alkanes as a function of temperature	31
Figure 2-2	Gas plant liquid processing	36
Figure 2-3	Primary distillation products	36
Figure 2-4	Total mercury in crude oil	40
Figure 2-5	Total mercury in condensates	40
Figure 2-6	Distribution of mercury compounds in liquid hydrocarbons ...	43
Figure 2-7	The hcp and fcc structures –first layer	47
Figure 2-8	The hcp and fcc structures –second layer	47
Figure 2-9	The hcp and fcc structures –next layer	48
Figure 2-10	fcc structure	49
Figure 2-11	Hexagonal closed-packed layers	49
Figure 2-12	hcp structure	50
Figure 2-13	bcc structure	50
Figure 2-14	Effect of temperature and decontamination solution towards mercury removal	69
Figure 2-15	Effects of Temperature and Decontamination Periods on Percentage of Mercury Removal	72
Figure 3-1	Steel coupon samples used in the study	73

Figure	Page
Figure 4-1 Surface morphology of a blank sample	82
Figure 4-2 Chemical depth profile of the blank sample	84
Figure 4-3 Hg Adsorption on The Steel Coupon Surface	87
Figure 4-4 SEM illustration of Hg adsorption on the coupon surface of 30, 45, 60, 75 and 90 day Hg adsorption	88
Figure 4-5 EDS profile of a 60 Day Hg adsorption steel coupon	89
sample	
Figure 4-6 EDS results of Hg on the surface of adsorption samples	90
Figure 4-7 Average % atom-Hg on the surface of Hg adsorption	91
samples	
Figure 4-8 XRD profile of 15-60 day Hg adsorption sample	93
Figure 4-9 XPS profile of Hg species on the topmost surface of Hg	94
adsorption samples	
Figure 4-10 Hg levels on adsorption samples by XPS method	95
Figure 4-11 Relative benchmarking of average % Atom-Hg on the	98
surface of Hg adsorption samples by EDS	
Figure 4-12 Depth profile of Hg at the surface and after etching only 6 nm of Hg 45 day adsorption sample	101
Figure 4-13 XPS profiles of HgO	102
Figure 4-14 Depth profile of HgO showing C, O and Hg	103
Figure 4-15 Atomic ratio of Hg/O throughout the depth etched	103
Figure 4-16 Depth profile by XPS – Oxide layers on a blank sample	105

Figure	Page
Figure 4-17 Depth Profile by XPS – Oxide layers on the Surface of a 30 day Hg Adsorption Steel Coupon	105
Figure 4-18 Depth profile by XPS – Oxide layers on the surface of a 60 day Hg adsorption steel coupon	106
Figure 4-19 Measurement of oxide thickness on the surface of Hg ad- ... sorption coupon surface with different Hg treatment periods	107
Figure 4-20 Hg depth profile of the Hg adsorption steel coupons	109
Figure 4-21 Average % Atom-Hg by XPS in the Depth Profile	110
Figure 4-22 Average % Atom-Hg by EDS on the Hg adsorption	110
Samples	
Figure 4-23 SEM illustrations of blank after decontamination by varied .. $I_2/2.0$ Molar KI	112
Figure 4-24 SEM illustrations of Hg 15 day adsorption samples after decontamination by varied $I_2/2.0$ Molar KI	112
Figure 4-25 SEM illustrations of Hg 30 day adsorption samples after decontamination by varied $I_2/2.0$ Molar KI	113
Figure 4-26 SEM illustrations of Hg 45 day adsorption samples after decontamination by varied $I_2/2.0$ Molar KI	113
Figure 4-27 SEM illustrations of Hg 60 day adsorption samples after decontamination by varied $I_2/2.0$ Molar KI	114
Figure 4-28 SEM illustrations of Hg 75 day adsorption samples after decontamination by varied $I_2/2.0$ Molar KI	114
Figure 4-29 SEM illustrations of Hg 90 day adsorption samples after decontamination by varied $I_2/2.0$ Molar KI	115

Figure	Page
Figure 4-30 EDS profile of a 90 day Hg adsorption sample decontaminated with 2.0 Molar KI 116
Figure 4-31 EDS profile of a 90 day Hg adsorption sample decontaminated with 0.2 Molar I ₂ /2.0 Molar KI 117
Figure 4-32 The XRD profiles of decontaminated samples without Iodine + 2.0 M KI 118
Figure 4-33 The XRD profiles of decontaminated samples with 0.2 M I ₂ + 2.0 M KI 119
Figure 4-34 The XRD profiles of decontaminated samples with 0.4 M I ₂ + 2.0 M KI 119
Figure 4-35 The XRD profiles of decontaminated samples with 0.6 M I ₂ + 2.0 M KI 120
Figure 4-36 The XRD profiles of decontaminated samples with 0.8 M I ₂ + 2.0 M KI 120
Figure 4-37 The XRD profiles of decontaminated samples with 1.0 M I ₂ + 2.0 Molar KI 121
Figure 4-38 XPS surface analysis of decontaminated samples of 30 day Hg adsorption 123
Figure 4-39 XPS surface analysis of decontaminated samples of 60 day Hg adsorption 123
Figure 4-40 XPS surface analysis of decontaminated samples of 60 day Hg adsorption 124
Figure 4-41 Residual surface Hg concentrations with varied I ₂ 125

Figure		Page
Figure 4-42	Hg depth profile of 30 day Hg adsorption with varied I ₂ concentration and fixed 2.0 M KI	126
Figure 4-43	Hg depth profile of 75 day Hg adsorption with varied I ₂ concentration and fixed 2.0 M KI	127
Figure 4-44	Hg Depth Profile of 90 day Hg Adsorption with varied I ₂ concentration and fixed 2.0 M KI	127
Figure 4-45	Correlations of % atom-Hg between handheld XRD and the XPS surface Hg analysis	129
Figure 5-1	Estimated surface Hg concentrations using EDS measure-.. ments and XPS-HXRF correlations at different Hg adsorption periods	132
Figure 5-2	Calculated surface Hg concentrations by XPS measure- ... ments and XRF-XPS correlations of different Hg treatment samples	134
Figure 5-3	Conceptual Model of Hg Adsorption on the steel coupon ... surface	138
Figure 5-4	Surface HgO Levels estimated using XRF-XPS correlation based on XPS analytical after the decontamination	140

LIST OF ABBREVIATIONS

°C	Degree Celsius
°F	Degree
Å	Angstrom
ΔH	Heat of reaction
μg/Nm ³	Microgram per Newton cubic meter
ACS	American Chemical Society
API	American Petroleum Institute
bcc	Body centered cubic
CPPs	Central processing platforms
D	Depth
D&D	Deactivation and decommissioning
DF	Decontamination factors
DMR	Department of Mineral Resources
DOC	dissolved organic carbon
DOM	Dissolved organic matter
EDX	Energy Dispersive X-ray Fluorescence
EGAT	Electricity Generating Authority of Thailand
EPA	environmental protection agency
EPMA	The Electron Probe Analysis
eV	Electron volt
fcc	Face centered cubic
FDA	The food and Drug Administration in Thailand
FIUHCET	Florida International University's Hemispheric Center for Environmental Technology

GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry
h	hour
hcp	hexagonal close packed
HDPE	High Density Polyethylene
K	equilibrium constant
L	Length
LDR	Light dependent resistor
mg/kg	milligram per kilogram
mg/l	Milligram per Litter
MOSTE	Ministry of Science, Technology and Environment
PCD	Pollution Control Department
ppb	parts per billion
ppm	part per million
SAMMS	selfassembled mercaptan groups on mesoporous silica
SEM	Scanning Electron micriscope
SEM/EDS	Scanning Electro micriscope with Energy Dispersive X-ray
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
USEPA	the U.S environmental protection agency
V	Volt
W	Width
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy Spectrophotometry
XRD	X-ray Diffractometry
XRF	X-Ray Fluorescence