

含汞气田汞污染控制技术研究

王 阳 蒋 洪

(西南石油大学)

摘 要 痕量组分汞可能出现在大多数天然气气藏中。汞及其化合物均是剧毒物质,在含汞天然气处理过程中可能危害操作人员健康、腐蚀管线设备以及污染环境。针对某气田含汞天然气处理工艺,分析汞在天然气处理过程中分布情况,评价汞对天然气处理工艺及环境的影响,提出了含汞气田汞污染的控制技术以及防护措施,对降低含汞气田开发风险、保护人身健康及防止环境污染具有现实意义。

关键词 汞污染;控制技术;防护措施;流散汞

中图分类号: X506

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)01-0017-03

0 引 言

据调查,天然气中大多都含有有害物质汞,不同气田中汞含量差异很大。天然气中的汞及其化合物都具有毒性,会对人体健康和环境造成危害,还会腐蚀铝制设备,它能和与其接触的金属材料反应结合,其结合物(常称为汞齐)物性脆弱,长期积累后会造成设备损坏。同时,还会引起天然气化工生产过程中(合成氨、甲醇、乙烯等)使用的催化剂中毒等。

1 含汞气田集输工艺汞污染概况

1.1 天然气中央处理厂中汞的分布

全球许多天然气气田含有单质汞及有机汞化合物,天然气含汞量较高的地区有东南亚、东欧、南美、北海及北非等,天然气中汞含量的变化约为 $0.1 \sim 7\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。国内有公开报道某油田天然气汞浓度为 $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。汞在岩石圈中的高度分散性及其挥发性(熔点为 -38.87°C ,沸点为 356.58°C)是造成天然气气藏中普遍含汞的原因。

天然气开采出来后,经过集输管道输送至处理厂进行处理加工,这一过程中复杂的温度、压力条件,使各个处理装置及其分离物(污水、污泥、凝析油)中汞含量不尽相同,分离物中的汞进入环境,可能会对大气和水体产生汞污染^[1]。掌握汞及其化合物在天然气处理过程中的分布规律,对含汞气田的合理开发、防治汞污染及保护操作人员人身安全具有指导作用。某气田天然气处理厂中汞的分布情况见表 1。

表 1 某气田天然气处理厂汞的分布

来源	含量/%	储存和处理
储罐残渣中以及生产过程中产生的汞	65	在注入回注井之前固体残渣存放在 HDPE 容器中
凝析油	28	在炼油厂或石油化工厂进一步处理
天然气	3	在天然气净化厂进一步处理
排放的水	4	在注入深井之前进行化学和物理处理

1.2 汞对天然气处理工艺的影响

某含汞气田天然气第一处理厂脱水脱烃单元采用低温分离工艺,压力温度变化较大,含汞物流较多,包括湿气、干气以及液相介质乙二醇、凝析油及污水等,原料气中的汞随着物流进入后续工艺装置。含汞天然气经过集输处理装置后,以天然气泄漏、放空(高压放空和低压放空),燃料气系统,含汞尾气,污水以及污泥等途径进入大气、水体和土壤中,会造成环境污染^[2]。对该气田处理工艺的分析表明,可以忽略各种形态的汞及其化合物对工艺的影响。但汞及其化合物进入环境中会引起循环污染,进一步破坏生态环境。现有处理工艺中产生的污水和尾气(乙二醇再生装置塔顶未凝气)中汞含量超标,需要对生产污水处理工艺进行改造,尾气灼烧炉前需要设置脱汞装置。

2 含汞气田汞污染控制技术

含汞气田处理工艺流程中的容器、罐、塔器等压

力设备内可能存在汞富集,此时当工作人员进入这些有限空间作业时,就可能因接触到含汞浓度较高的气体而发生汞中毒事故。此外,当管道或设备由于各种原因发生大规模泄漏时,天然气中的汞会对相关抢修人员健康带来极大危害^[3]。

2.1 检修作业的汞防护措施

为了研究不同工业毒物对人体的危害,更好地进行防护,在评价毒物毒性大小时,学术界常常利用毒物对人体的“危害程度”进行分级。根据 GBZ 230—2010《职业性接触毒物危害程度分级》,汞及其化合物属于 I 类毒物(极度危险毒物),其危险指标见表 2。从表 2 可知,汞及其化合物都有毒,且毒性较强^[4]。

表 2 汞及其化合物的危险指标

危险 指标	急性毒性			急性中毒 发病情况
	急性吸入/ (mg/m ³)	经皮/ (mg/kg)	经口/ (mg/kg)	
汞及其 化合物	<500	<50	<5	生产中易发生 中毒,后果严重
危险 指标	慢性中毒 后果	职业中毒 患病情况	致癌性	大气最高允许 排放浓度* / (mg/m ³)
汞及其 化合物	脱离接触 后继续影 响或不能 治愈	职业中毒 病死率 (≥10%)	人体 致癌物	≤0.012

* GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》

经过综合考虑和技术经济比较,建议对需要进入较高汞浓度区域的工作人员使用防护隔离法进行人体汞防护。因此,为保障工作人员的安全,在高含汞作业区,可采取的防护措施如下:

- ◆ 低浓度防护 创造良好的自然通风条件,穿普通防护静电工作服。一般不需要特殊防护。
- ◆ 中浓度防护 佩戴隔绝式呼吸器。必要时戴防护手套。工作现场严禁吸烟,防止发生火灾。避免高浓度吸入。
- ◆ 高浓度防护 佩戴隔绝式呼吸器。进入罐釜或其他密闭场所作业,需有人监护,注意防火防爆,未脱离危险区域不得摘掉呼吸器,防止窒息性中毒^[4]。

2.2 流散汞的处理

该含汞气田天然气处理厂由于采用 JT 阀节流分

离工艺进行脱水脱烃操作,导致降温后,有大量的液态汞聚集于低温分离器顶部的捕雾网处等。设备检修时,聚集的液态汞可能析出。由于汞具有高挥发性和极强的毒性,常温下汞蒸气析出,将对人体健康和环境产生严重危害^[5]。因此,如果有液态汞析出,必须将流散汞进行回收处理。

2.2.1 收集流散汞的物理方法

通常对于大量汞流散或可见的汞流散多采用物理方法处理,物理方法处理速度较快、操作简单、可直接回收汞。目前用于清理流散汞的物理方法较多,可依据不同情况、不同汞流散量选择使用。
流散汞量大时,可采用吸管、真空泵等设备处理。美国 NEW PIG 公司生产了一种可用于处理流散汞的“汞泄漏处理包”。该处理包主要由手动真空泵、汞收集瓶、铲子等工具组成,是一种方便、安全可靠的流散汞处理工具^[6]。

“汞泄漏处理包”的配置和相应参数如下:外箱(聚乙烯)1个;防潮布6块;手套(乳胶)6双;储运盒1只;铲子6把;手动真空泵1个;橡胶带子(丁基橡胶)1条;收集瓶(塑料)6个;密封袋(塑料)7个;安全眼镜1副。外箱颜色为黑色;瓶子及袋子共2.9 kg;每只收集瓶容积30 mL,处理包内小瓶总容积180 mL。

流散汞量少时,黏附洒落在地面上的汞也可采用黏附法和冷冻法进行处理。汞的熔点为-38.87℃。如果在洒落的汞上面覆盖适量的干冰-丙酮混合物,汞就会在几秒钟之内被冷冻成固态而失去流动性,此时可较为方便地将其清理干净。

2.2.2 流散汞的化学处理方法

流散汞的化学处理方法主要用于少量汞的流散处理或大量汞流散经物理方法处理后的再处理。流散汞存在区域经物理装置处理后,难免有细小汞颗粒残留,通常为肉眼不易察觉的汞微粒,用吸管等工具已很难清除,故此时可采用化学方法进行处理。

含汞气田一般采用撒硫粉的方法进行流散汞化学处理,然而硫与汞反应缓慢,不能很好地抑制汞蒸气的挥发。美国的 James W. Seidenberger 发明了一种用于处理流散汞的混合物^[7]。混合物由锌或铜的颗粒、锌粉或铜粉以及不吸湿固体酸物质混合而成,主要原理是利用一种混合物的锌(或铜)能与汞生成锌汞齐或铜汞齐,再与不吸湿的固体酸作用,从而将流散汞清除。

- ◆ 混合物组成 锌粒(或铜粒)41%~52%、锌粉(或铜粉)41%~52%、5%~9%的不吸湿固体酸(如氨基磺酸、酒石酸、丁二酸、草酸等,推荐使用氨基磺酸)。

研究表明采用锌作为金属材质效果较好。

◆ 使用方法 使用时按每 26 g 混合物用 5~10 mL 水进行混合,然后将该混合物黏附在汞散落过的区域,汞的小液滴就会被吸附到混合物当中,随后可采用木制刀具将作用区域中的混物质刮去,待干燥后放入专门的污水处理容器中,并按相应的环保准则进行处理(化学沉淀法)。含汞固体废物存贮在专用的室内防渗池(槽)里,并加盖封闭。

2.2.3 含汞气田流散汞处理方法

该气田采用低温分离工艺,在低温分离器、塔器等压力设备处存在汞富集,设备检修时,有少量汞掉落在光滑表面时,可以采用物理处理方法“汞泄漏处理包”回收流散汞。此外,低温分离器的捕集网处富集着大量液态汞,此处的液滴汞可能会掉落在地面,与砂砾、泥土混合,此时不适合用“汞泄漏处理包”来处理。

目前大多数含汞气田针对此类情况采用将硫粉撒在液滴汞上的方法,两者化学反应后降低汞的挥发性和毒性后再进行汞收集处理。然而,硫粉与汞反应速度较慢,无疑增大了汞挥发引起的危害,所以此种情况推荐采用美国 James W. Seidenberger 发明的混合物,通过与汞生成锌汞齐,再与不吸湿的固体酸作用从而将流散汞清除,使用时参照上述化学处理方法的应用步骤。该方法反应快速,易于处理,汞收集效果好,降低了汞对操作人员健康的危害及对环境的污染。

3 结束语

◆ 通过对某含汞气田的分析,可知其天然气和污水等介质中的汞含量较高,在设备检修作业时,应该要求人员佩戴专业人身防护装备,且加强含汞天然气有限空间作业(设备检修)汞防护措施的实施力度。

◆ 对于少量液态汞,可采用物理处理方法“汞泄漏处理包”进行回收。当低温分离器捕集网处富集的大量液态汞掉落在地面,与砂砾、泥土混合时,推荐采用美国 James W. Seidenberger 发明的混合物,该方法反应快速,易于处理,汞收集效果好,可降低汞对操作人员健康的危害及对环境的污染。

参考文献

- [1] Peter J. H. Carnell, Vince Atma Row, Johnson Matthey Catalysts. A re-think of The Mercury Removal Problem for LNG Plants [R]. Billingham: Johnson Matthey Catalysts, 2007.
- [2] Nicola Pirrone, Kathryn R. Mahaffey. Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales: Atmospheric Processes and Human Exposures Around the World [M]. Berlin: Springer Science + Business Media, 2005.
- [3] 薛艳. 石油中汞的分析方法进展 [J]. 当代石油石化, 2008, 16(6): 33-35.
- [4] GBZ 230—2010《职业性接触毒物危害程度分级》[S].
- [5] Booqaard P J, Journee HL, Van Sitter NJ. Effects of Exposure to Elemental Mercury on The Nervous System and The Kidneys of Workers Producing Natural Gas [J]. Archives of Environmental Health, 1996, 51 (2): 108-115.
- [6] Zdravko Spiric. Innovative Approach to The Mercury Control During Natural Gas Processing [R]. Houston, TX: Engineering Technology Conference on Energy, 2001.
- [7] Peter J. H. Carnell, Paul J. Openshaw. Mercury Distribution on Gas Processing Plants [J]. Hydrocarbon Engineering, 2005(10): 55-59.

(修回日期 2012-07-06)

(编辑 王 薇)

广告索引

久吾高科-油田回注水净化技术

诺维信生物公司

杰瑞能源服务有限公司

封 二

封 三

封 底