

含汞气田水的危害及处理工艺研究

匡春燕¹ 蒋洪² 徐菁¹ 李延娜¹ 金伟¹

1. 兰州城市学院培黎石油工程学院, 甘肃 兰州 730000;
2. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500

摘要:含汞气田的开发致使气田水中常含有各种形态的汞,直接排放未经处理合格的含汞气田水将对生态环境造成严重破坏。含汞气田水的处理应将油水分离技术与污水脱汞工艺相结合,实际工程应用中,应根据原水水质的不同,选择不同的处理工艺组合处理含汞气田水。国外气田成功采用重力沉降-絮凝、絮凝-气浮、絮凝-吸附等工艺处理含汞气田水,处理后净化水中汞含量可降至 $\mu\text{g}/\text{L}$ 级。借鉴国外含汞气田水处理工程经验并结合国内含汞气田的实际情况,加大对含汞气田水处理工艺的研究及应用,对中国含汞气田的合理开发,减少含汞气田水的危害,具有重要的现实意义。

关键词:汞;气田水;处理工艺;危害

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2020.02.016

Research on Hazard of Mercury-Containing Gas Field Wastewater and Treatment Process

Kuang Chunyan¹, Jiang Hong², Xu Jing¹, Li Yanna¹, Jin Wei¹

1. Bailie School of Petroleum Engineering, Lanzhou City University, Lanzhou, Gansu, 730000, China;
2. College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan, 610500, China

Abstract: Various forms of mercury are contained in the gas field wastewater with the production and development of the mercury-containing gas field. Direct discharge of unqualified mercury-containing wastewater without treatment will cause serious damage to the ecological environment. The treatment of mercury-containing wastewater should combine oil & water separation technology with mercury removal technology. In practical engineering applications, different treatment processes are often selected to treat mercury-containing gas field wastewater according to the different quality of raw water. In foreign gas fields, gravity sedimentation-flocculation, flocculation-air flotation and flocculation-adsorption processes have been successfully used to treat mercury-containing gas field wastewater. After treatment, the mercury content in purified water can be reduced to the level of $\mu\text{g}/\text{L}$. Drawing lessons from the experience of foreign mercury-containing gas field wastewater treatment projects and combining with the actual situation of domestic mercury-containing gas fields, it is of great practical significance to strengthen the research and application of mercury-containing gas field wastewater treatment technologies, to rationally develop mercury-containing gas fields in China and to reduce the hazard of mercury-containing gas field wastewater.

Keywords: Mercury; Gas field wastewater; Treatment process; Hazard

收稿日期:2019-09-18

基金项目:兰州城市学院青年教师科研资助项目“含汞气田污水脱汞新技术研究”(LZCU-QN 2016-13)

作者简介:匡春燕(1989-),女,四川广安人,讲师,硕士,主要从事含汞污水处理技术的研究工作。E-mail:kuang08@163.com

0 前言

随着高含汞气田的开发,天然气中各种形态的汞在油气集输及处理系统中冷凝后进入气田生产污水中。直接排放未经处理合格的含汞气田水将对生态环境造成严重污染,同时也会对油气处理设备造成严重的腐蚀破坏。因此,必须根据相关水质标准的要求对含汞气田水进行处理。研究气田水中汞的存在形态及含汞气田水的危害,提出经济高效的含汞气田水处理工艺,具有十分重要的意义^[1]。

1 气田水中汞的存在形态

含汞气田水是由水相、固相、生物相组成的复杂混

合物,汞在这些相中具有多种存在形态^[2]。在水相中,汞以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 CH_3HgCl 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ 等为主要存在形态;在固相中,汞以 Hg^0 、 Hg^{2+} 、 HgO 、 HgS 、 CH_3Hg 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 等为主要存在形态;在生物相中,汞以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ 等为主要存在形态。目前,能够获得的关于气田水中汞含量的确切数据非常有限,气田水中汞主要以单质汞(Hg^0)、含汞悬浮物(HgS)、汞离子(Hg^{2+})和少量有机汞(主要是烷基汞)等形态存在^[3]。单质汞在水中的溶解度很低(25℃时为 50 $\mu\text{g/L}$),单质汞和部分汞化合物在水中的溶解度和挥发性见表 1,不同汞化合物的物性见表 2^[4]。

表 1 单质汞及汞化合物在水中的溶解度和挥发率表

Tab.1 Solubility and volatility of mercury and mercury compounds in water

形态	名称	常温常压下的存在状态	挥发性	溶解度(25℃)
Hg^0	单质汞	液态	沸点 357℃ 蒸汽压 25 mg/m^3	50 $\mu\text{g/L}$
HgCl_2	二氯化汞	固态	沸点 302℃	70 g/L
HgSO_4	硫酸汞	固态	分解点 300℃	0.03 g/L
HgO	氧化汞	固态	分解点 500℃	0.05 g/L
HgS	硫化汞	固态	分解点 560℃	$-\log K_{sp}(1) = 52$
HgSe	硒化汞	固态	分解点 800℃	$-\log K_{sp} \sim 100$
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	二甲基汞	液态	沸点 96℃	<1 mg/L
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	二乙基汞	液态	沸点 170℃	<1 mg/L

表 2 不同汞化合物的物性表

Tab.2 Physical properties of different mercury compounds

形态	分子量	CAS 号	物理状态	溶解性	毒性
HgCl_2	271.50	7487-94-7	白色晶体、颗粒或粉末	溶于水、醇、醚和乙酸	剧毒,遇光或暴露于空气中易分解
HgO	216.59	21908-53-2	亮红色或橙红色鳞片状结晶或结晶性粉末	不溶于水,不溶于乙醇	剧毒,遇光易分解
HgS	232.66	1344-48-5	红褐色晶体或粉末	不溶于水,溶于王水	有毒
$(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$	230.60	22967-92-6	无色液体,具有挥发性	不溶于水,溶于乙醇和乙醚	剧毒
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$	258.73	627-44-1	无色液体,有刺激气味	不溶于水,微溶于乙醇,易溶于乙醚	剧毒

注:CAS号,又称CAS登录号,是某种物质(化合物、高分子材料、生物序列(Biological sequences)、混合物或合金)的唯一的数字识别号码。

2 含汞气田水的危害

汞及其化合物具有高毒性和腐蚀性, Wilhelm S M 等人^[5]根据液体中汞浓度的不同,在含汞废物的风险管理标准中将其危害性分为低危(液体汞含量低于 5 $\mu\text{g/L}$)、中危(液体汞含量 5~100 $\mu\text{g/L}$)和高危(液体汞含量高于 100 $\mu\text{g/L}$)三类。

随着天然气的持续开采,特别是在气田开发后期,气田水产出量日益增大,含汞气田水引起的问题也会严重起来。含汞气田水一般含有可溶性盐类、悬浮物、凝析油、有害气体、有机物、挥发酚、硫化物、机械杂质、气

田化学添加剂、有害的重金属离子(Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等)、微生物和细菌等。含汞气田水的危害巨大,主要体现在以下方面:

1) 含汞气田水中的汞能在常温常压下挥发到空气中。各种形态的汞或随着降雨过程沉降到地面,或随着大气环流在全球范围内流动,从而导致环境污染。

2) 油气处理过程中,气田水中的汞会在设备、管线中沉积下来,造成设备、管线的腐蚀破坏。汞对金属的腐蚀主要包括汞齐化、汞齐化腐蚀、液态金属脆化等。Algeria 天然气液化厂的铝制换热器就因汞腐蚀问题发生了灾难性破坏。此外,残留在处理装置内的汞还会对

工作人员的健康造成危害^[6-9]。

3) 在水相中, 汞以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 CH_3HgCl 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ 等离子为主要存在形态, 各种形态的汞离子易进入食物链, 并在动植物体内富集, 从而危害人类的健康和安全。日本水俣病事件就是由甲基汞污染食物链引起的, 该事件直接导致数万人受到伤害^[10]。

4) 若含汞气田水渗入地层, 将使水的总汞含量、油含量、COD 含量和悬浮物含量等超标, 影响动植物的正常生长。通常气田水中的悬浮物含量较高, 若进入水体而不能下沉, 将导致水体的自净能力下降, 从而造成水源的破坏。

5) 汞还会发生生物甲基化和非生物甲基化反应。甲基汞的毒性约为无机汞的几百倍。人体血液中甲基汞的含量超过 0.2 mg/kg 就会出现汞中毒现象, 从而威胁人类健康。此外, 汞的甲基化过程还会引起水质的恶化, 造成水体的污染。

3 处理工艺

含汞气田水的处理目标主要包括油、悬浮物和汞,

且污水中的汞主要为单质汞 (Hg^0)、含汞悬浮物 (HgS)、汞离子 (Hg^{2+}) 和有机汞等形态, 含汞气田水的处理应将油水分离技术与污水脱汞工艺相结合, 形成一个综合处理工艺, 才能达到 GB 8978 - 1996《污水综合排放标准》规定的总汞含量不得高于 $50 \mu\text{g/L}$ 且不得检出烷基汞的要求^[11]。

国内外常用的含油污水处理技术包括重力分离、离心分离、粗粒化/聚结技术等。含汞气田水处理技术主要包括沉淀、絮凝、吸附、离子交换和膜分离法等^[12]。各种方法处理的效果和成本取决于汞的初始浓度和存在形态、污水中的共存离子以及出水水质要求等^[13]。实际工程应用中, 常根据原水水质的不同, 选择不同的处理工艺组合来处理含汞气田水。目前, 国内常用硫化物沉淀法处理含汞气田水, 辅以水处理剂提高沉淀物的脱除效率; 国外气田常用重力沉降-絮凝处理工艺、絮凝-气浮处理工艺、絮凝-吸附处理工艺、溶气浮选-化学氧化-金属沉淀等组合处理工艺, 处理后净化水中汞含量可降至 $\mu\text{g/L}$ 级。常用的含汞气田水处理组合工艺见表 3。

表 3 含汞气田水处理组合工艺表

Tab. 3 Combined processes of mercury-containing wastewater treatment

方法	原理	除汞类型	主要设备
旋流分离-过滤工艺	污水经泵加压进入旋流器, 利用油水密度差, 液流调整旋转时受到不等离心力的作用, 实现油水分离; 过滤分离器进一步除去油类及固体杂质	单质汞、有机汞	旋流分离器、过滤分离器等
重力沉降-絮凝处理工艺	单质汞及含汞悬浮物重力沉降后经撇油罐除油; 化学絮凝进一步脱除单质汞和含汞悬浮颗粒	单质汞、有机汞、离子汞	重力沉降罐、缓冲罐、水平撇油罐、诱导气浮装置等
絮凝-气浮处理工艺	经重力沉降、旋流分离初步脱除大颗粒的固体杂质后, 加入絮凝剂使得水中汞的不溶物质析出。借助空气的注入使悬浮状固体在液体表面聚集, 在诱导空气浮选单元将其除去	单质汞、离子汞、有机汞	沉降罐、水力旋流器、脱气装置、缓冲罐、诱导气浮装置等
重力沉降-旋流分离-吸附处理工艺	经过重力沉降、旋流分离两级处理初步脱除油类和含汞悬浮物, 经装有吸附材料的过滤器, 将剩余杂质过滤出来	单质汞、有机汞、离子汞	油水分离器、旋流分离器、缓冲罐、过滤器等
絮凝-吸附处理工艺	加入絮凝剂, 使污水中的油和吸附有汞的颗粒絮凝在一起, 使单质汞沉降下来; 气浮装置中, 使用活性黏土和过滤的方法处理收集在一起的含污染物的泡沫; 汞吸附装置深度处理残余的汞	单质汞、有机汞、离子汞	沉降罐、诱导气浮装置、汞吸附装置等

含汞气田水处理组合工艺在国外含汞气田水处理中应用较多, 处理后污水中的汞含量可降至 $\mu\text{g/L}$ 级, 取得了较好的脱汞效果。泰国湾 Arthit 气田污水中汞含量为 $63 \sim 7\,219 \mu\text{g/L}$, 采用絮凝-气浮处理工艺能够除去气田水中大多数含汞悬浮物和含汞油类^[14]。通过采用旋流分离器和诱导气浮装置等高效设备, 同时加入适量絮凝剂和助凝剂, 处理后排放水中汞含量低于 $5 \mu\text{g/L}$, 砷含量低于 $250 \mu\text{g/L}$, 达到了泰国政府规定的总汞含量低于 $5 \mu\text{g/L}$ 的排放要求^[15]; Bongkot 气田成功应用絮凝-吸附工艺处理该气田生产过程中产生的含汞气田水, 处理后的净化水总汞含量低于 $5 \mu\text{g/L}$, 可以直接排入海水中^[16]。雪佛龙公司选用重力沉降-絮凝处理工艺处理含汞气田水, 气田

水经缓冲罐缓冲后进入重力沉降罐, 脱除油、悬浮物和部分单质汞; 再向重力沉降罐的流出污水中加入 FeCl_3 和助凝剂, 经撇油罐停留足够长的时间后除去气田水中的絮凝物和含汞凝析油, 经此工艺处理后气田水中汞含量低于 $10 \mu\text{g/L}$ ^[17-18]。某海洋平台采用溶气浮选-化学氧化-金属沉淀工艺处理含汞气田水, 污水首先进入油水分离器, 脱除油和悬浮物, 再泵送至溶气浮选系统, 将残留的油脱除到 10 mg/L , 悬浮物脱除到 20 mg/L ; 初步处理后的污水再依靠重力作用流入化学氧化处理系统, 经化学氧化处理后的水再进入金属氢氧化物沉淀系统, 将熟石灰与污水混合调节 pH 值, 同时生成金属氢氧化物沉淀, 再通过固体接触式澄清器将其过滤出来; 沉淀物聚集在澄清器底部的

污泥中,泵送到污泥处理区进行脱水 and 处理;澄清池中出来的污水 pH 值调至中性后进入硫化物沉淀系统;将硫化物试剂和聚电解质与污水在一个反应器中混合形成硫化物沉淀来进一步脱除残留的重金属;经硫化物沉淀处理后的污水再经过滤器进行过滤,处理合格的净化水再泵送至海洋进行排放。经此组合工艺处理后的污水中砷、镉、汞和铅等重金属含量降至 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

国内含汞气田水处理工艺技术的研究还处于起步阶段,使用最多的方法是硫化物沉淀法,但此方法仅适用于处理汞含量较高的污水,且硫化物的使用量不易控制,过量时会形成可溶性汞硫络合物,且过量程度很难检测^[19]。

KL 气田污水处理的现场试验采用高效分离、絮凝、气浮、吸附等组合工艺,含汞气田水中汞含量为 160 ~ 415 $\mu\text{g}/\text{L}$,经该组合工艺处理后净化水中汞含量低于 50 $\mu\text{g}/\text{L}$,处理效果好且成本低^[20],值得进一步研究并推广使用。

4 结论

1) 含汞气田水是由水相、固相、生物相组成的复杂混合物,在水相中,汞以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OH})$ 、 CH_3HgCl 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$ 等为主要存在形态(含汞气田水中的汞主要为单质汞、含汞悬浮物、汞离子和少量的有机汞等形态)。

2) 汞及其化合物具有高毒性和腐蚀性,直接排放未经处理合格的含汞气田水将破坏生态环境,危害操作人员健康,社会影响极其严重,必须引起高度关注。因此,含汞气田水的处理必须符合相关水质标准的要求。

3) 作为含汞气田开发的必备工艺技术,含汞气田水处理技术比常规气田水处理技术更为复杂,国内含汞气田水处理工艺应用较少,许多气田采用回注的方式处理含汞气田水。回注需要找到既能注入、又不会污染地下水和影响气田生产的回注层,选层难度大。实际工程应用中,应根据原水水质的不同,选择不同的处理工艺组合处理含汞气田水。国外气田成功采用重力沉降-絮凝-絮凝-气浮-絮凝-吸附等工艺处理含汞气田水。因此,借鉴国外含汞气田水处理工程经验并结合国内含汞气田的实际情况,加大对含汞气田水处理工艺的研究及应用,针对我国不同含汞气田的水质特点,提出适宜的处理工艺,对我国含汞气田的合理开发,减少含汞气田水的危害,具有重要的现实意义。

参考文献:

[1] Continental Shelf Associates, Inc. Radionuclides, Metals, and Hydrocarbons in Oil and Gas Operational Discharges and

Environmental Samples Associated with Offshore Production Facilities on the Texas/Louisiana Continental Shelf with an Environmental Assessment of Metals and Hydrocarbons [R]. Tulsa (USA): Office of Scientific & Technical Information, 1999.

[2] 邓小红. 环境中汞的形态分析[J]. 渝西学院学报, 2003, 2(3): 42-45.

Deng Xiaohong. On Speciation Analysis of Mercury in the Environment [J]. Journal of Western Chongqing University, 2003, 2(3): 42-45.

[3] 徐磊, 宋昌盛, 王宸. 原子荧光光谱法测定汽油中的汞含量[J]. 当代化工, 2017, 46(7): 1498-1500.

Xu Lei, Song Changsheng, Wang Chen. Determination of Mercury in Gasoline by Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(7): 1498-1500.

[4] 管小东. 汞污染防治技术与对策[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.

Jian Xiaodong. Mercury Pollution Prevention Technology and Countermeasure [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.

[5] Wilhelm S M, Isa A A M, Safri S. Mercury in SE Asia Produced Fluids-Holistic Approach to Managing Offshore Impacts [C]// Proceedings of the International Petroleum Technology Conference, 3-5 December, 2008, Kuala Lumpur, Malaysia. London: IPTC, 2008.

[6] 熊光德, 汤晓勇. 天然气脱汞新技术[J]. 天然气与石油, 2011, 29(5): 36-37.

Xiong Guangde, Tang Xiaoyong. New Technology of Mercury Removal in Natural Gas [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29(5): 36-37.

[7] Kinney G T. Skikda LNG Plant Solving Troubles [J]. Oil & Gas Journal, 1975, 73(37): 192-193.

[8] 严启团, 唐楚寒, 王淑英, 等. 气田水中汞的形态分析[J]. 当代化工, 2018, 47(4): 848-850.

Yan Qituan, Tang Chuhan, Wang Shuying, et al. Speciation Analysis of Mercury in Gas Field Water [J]. Contemporary Chemical Industry, 2018, 47(4): 848-850.

[9] 邓筑井, 蒋洪, 段方伟, 等. 油气中汞的形态分析[J]. 天然气与石油, 2013, 31(5): 30-33.

Deng Zhujing, Jiang Hong, Duan Fangwei, et al. Analysis on Mercury in Oil and Gas [J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31(5): 30-33.

[10] 匡春燕, 蒋洪, 乔在朋. 含汞气田污水脱汞新技术[J]. 油气田环境保护, 2015, 25(2): 24-26.

Kuang Chunyan, Jiang Hong, Qiao Zaipeng. New Technologies of Mercury Removal from Mercury-containing Gas Field [J]. Environmental Protection of Oil Gas Fields, 2015, 25(2): 24-26.

[11] 国家环境保护局科技标准司. 污水综合排放标准: GB 8978-1996 [EB/OL]. (1996-10-04) [2019-08-28]. <http://www.smqhb.com/news/shownews.php?>

