

天然气湿气脱汞吸附剂参数评价

吴昊

中油(新疆)石油工程有限公司, 新疆 克拉玛依 834000

摘要:汞是一种有毒的重金属,部分气田开采的天然气中均含有一定量的汞,天然气中的汞易因温度和压力发生变化,而在低温分离器、液烃三相分离器、乙二醇再生塔等设备和管道中富集,对设备、人身安全及环境造成危害。湿气脱汞能有效避免汞在整个工艺系统内的污染。化学吸附脱汞工艺在国内外天然气脱汞装置中已得到广泛应用,但对吸附剂的性能要求相对较高。进口脱汞吸附剂价格昂贵且在湿气脱汞上应用较多,国产脱汞吸附剂价格低廉但在湿气脱汞上应用相对较少。通过对脱汞吸附剂的机理分析,现场评价国内外天然气湿气脱汞吸附剂性能,对比国内外负载型金属硫化物脱汞吸附剂的动态吸附汞容量,分析其压力、温度、流量对脱汞效果的影响。研究结果可为今后天然气湿气脱汞吸附剂选型及设计参数优化提供参考。

关键词:天然气脱汞;脱汞吸附剂;空塔流速;动态吸附汞容量

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2021.04.005

Evaluation of mercury adsorbent parameters for mercury removal from wet natural gas

WU Hao

Xinjiang Petroleum Engineering Co., Ltd., Karamay, Xinjiang, 834000, China

Abstract: Mercury is a toxic heavy metal. Some natural gas extracted from gas fields contains a certain amount of mercury. Mercury in natural gas is easily enriched in low-temperature separator, liquid hydrocarbon three-phase separator, ethylene glycol regeneration tower and other equipment and piping due to changes of temperature and pressure, causing harm to equipment, the environment and posing a threat to personal safety. The removal of mercury at the source from wet gas can effectively avoid mercury contamination in the whole gas processing system. Chemisorption mercury removal process is widely used in natural gas mercury removal facilities at home and abroad, but it requires relatively high adsorbent performance. Imported adsorbents are widely used in wet gas application but they are expensive, while domestic adsorbents are cheap but rarely used in wet gas application. This paper analyzed the mechanism of the mercury adsorbent, evaluated the on-site wet gas mercury adsorbent performance at home and abroad, compared dynamic mercury adsorption capacity of domestic and imported loaded metal sulfide mercury removal adsorbents, and also analyzed the influence of temperature, pressure, flow velocity on mercury

收稿日期:2021-05-27

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目“天然气气质项目——含汞气田湿气脱汞技术试验研究”(KY2015-05)

作者简介:吴昊(1969-),男,新疆克拉玛依人,高级工程师,学士,主要从事油气储运及油气加工的设计研究工作。E-mail: tpe_whao@cnpc.com.cn

removal efficiency. This research result can provide reference for future mercury adsorbent selection and design parameters optimization of wet natural gas mercury removal process.

Keywords: Mercury removal from natural gas; Mercury adsorbent; Empty tower velocity; Dynamic mercury adsorption capacity

0 前言

汞又称水银,是一种有毒的重金属。目前国内外部分气田开采的天然气中均含有一定量的汞。荷兰和德国的相关机构研究表明,天然气中汞含量低于 $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时^[1],不会对设备、人身安全及环境造成危害。中国石油规定管输商品天然气中汞含量应低于 $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

天然气中的汞极易因温度和压力发生变化,而在低温分离器、液烃三相分离器、乙二醇再生塔等设备和管道中富集^[1-5]。干气脱汞能解决外输气中汞含量能否达标的问题,但天然气中的汞在集输和处理过程中会渗入到凝析油、富气、乙二醇、排污、燃料气等各个系统,导致汞二次污染严重,并易在低温分离器、液烃三相分离器、乙二醇再生塔等设备和管道中富集,设备在清洗和蒸煮过程中将产生大量汞蒸气,增加了人身安全风险,因此解决汞污染最根本的方法就是从源头上对汞进行脱除。

湿气脱汞能有效避免汞在整个工艺系统内的污染。目前,天然气脱汞工艺主要有化学吸附脱汞工艺、溶液吸收脱汞工艺、低温分离脱汞工艺、离子交换脱汞工艺和膜分离脱汞工艺等,其中化学吸附脱汞工艺在经济性、脱汞效果和环保性等方面都优于其它脱汞工艺,在国内外天然气脱汞装置中得到了广泛应用。但在湿气脱汞时,天然气中含有水、液烃等组分,吸附剂遇液相易发生毛细管冷凝现象,且吸附剂中的硫易溶于液烃^[3-6],因此湿气脱汞对吸附剂的性能要求相对较高。从国内油气田已建脱汞装置看,吸附剂主要采用价格昂贵的进口脱汞吸附剂,虽然国内也相继开发出一些价格低廉的

国产脱汞吸附剂^[7],但在湿气脱汞方面应用相对较少。

本文通过对国内外天然气湿气脱汞吸附剂进行现场试验,对比了国内外负载型金属硫化物脱汞吸附剂的动态吸附汞容量,分析了温度、压力、流速对脱汞效果的影响,为今后天然气湿气脱汞吸附剂选型及设计参数优化提供参考。

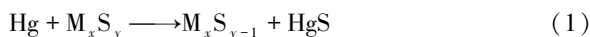
1 常用天然气脱汞吸附剂及机理

目前,常用的天然气脱汞吸附剂主要有负载型金属硫化物/金属氧化物、载硫活性炭和载银分子筛三大类,其中载银分子筛属于可再生脱汞吸附剂^[8],其余两类属于不可再生脱汞吸附剂。

化学吸附不可再生脱汞工艺是指采用不可再生脱汞吸附剂,通常将脱汞吸附剂装填在脱汞塔(罐)里,天然气连续通过脱汞塔(罐)时与装填塔内的脱汞吸附剂发生化学反应,从而对天然气中的汞进行脱除,当脱汞塔(罐)压降显著增大或检测产品气汞含量超标时,说明脱汞吸附剂已达到饱和,则需要对其进行更换。

1.1 负载型金属硫化物/金属氧化物

负载型金属硫化物是无机骨架与金属硫化物的结合体,其脱汞原理反应式为:



当原料气中含有 H_2S 时,可以选择负载型金属氧化物作为脱汞吸附剂。金属氧化物吸收 H_2S 后,就活化成了脱汞用的金属硫化物,金属氧化物脱硫反应式为:



脱汞吸附剂外观见图 1。

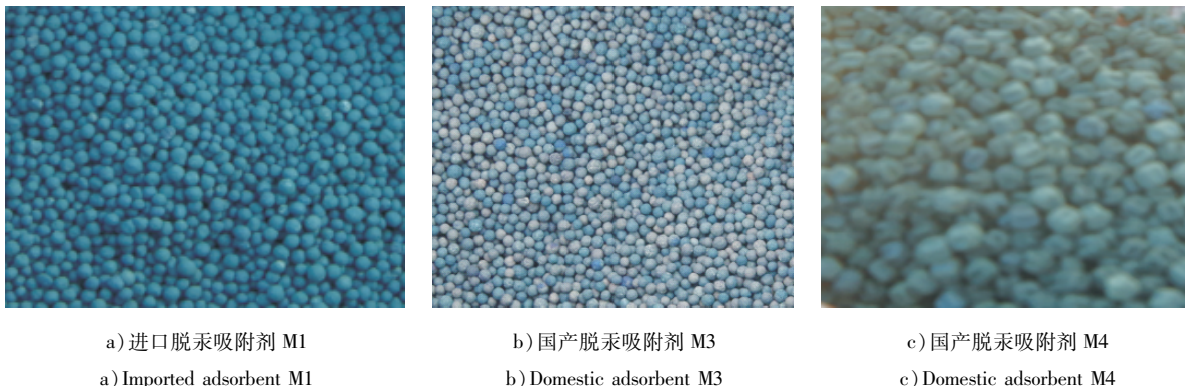


图 1 脱汞吸附剂外观图

Fig. 1 Appearance drawing of mercury adsorbent

1.2 载硫活性炭

活性炭^[8]是经过活化处理的无定型碳,一般为粉状、粒状,有大量的细孔,比表面积很大,吸附能力强。脱汞活性炭吸附剂仅仅是作为一种载体,使反应物通过浸渍、沉淀等工艺均匀分布其中,增加反应物质的比表面积,改善反应物质活性,单质硫与汞反应形成 HgS ,达到脱汞的目的。脱汞原理反应式为:



活性炭是最早应用于天然气脱汞的吸附剂,在过去几十年内得到了广泛应用,根据目前国内应用情况,载硫活性炭适用于气质较贫及经过处理后的干气脱汞。

2 脱汞吸附剂评价

评价脱汞吸附剂的主要指标是动态吸附汞容量,这是指脱汞吸附剂在操作状态下从开始吸附到出口汞含

量达到设定标准值时的吸附汞容量与装填的脱汞吸附剂的质量百分比,计算公式如下:

$$\text{动态吸附汞容量} = \frac{\text{吸附汞容量}}{\text{吸附剂装填量} \times \text{堆积密度}} \times 100\% \quad (4)$$

动态吸附汞容量是化学吸附脱汞工艺设计的基准,也是选择脱汞方法时经济性、可行性的衡量依据。

为了取得实际数据,设计建造了现场实验装置。实验装置采用3组、每组2塔并联运行方式。每次实验装填3种吸附剂,每组1种,每组2塔装填量均保持一致。控制操作压力5 MPa,温度38℃,测试每组塔出口汞含量 $\leq 28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的穿透时间,工艺流程^[9-15]见图2。

现场筛选了1种进口脱汞吸附剂和4种国产脱汞吸附剂进行了为期90 d的穿透试验,在吸附塔出口处测得数据,绘制吸附试验曲线,见图3。

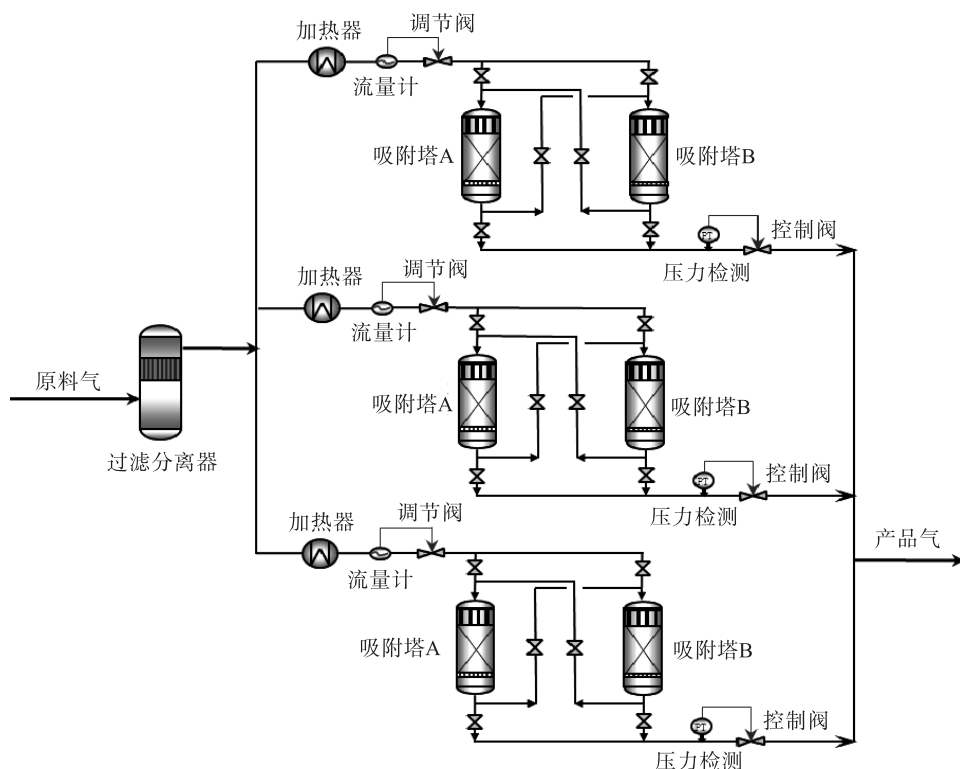


图2 评价脱汞吸附剂工艺流程图

Fig. 2 Flowchart of mercury adsorbent process evaluation

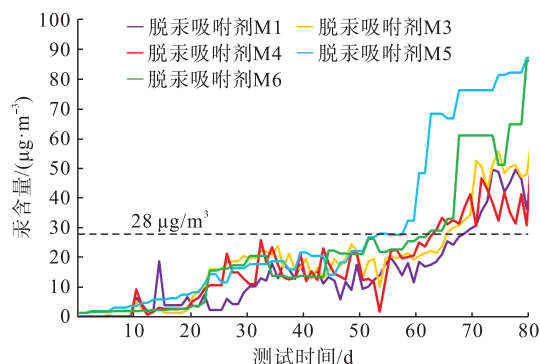


图3 脱汞吸附剂穿透时间曲线图

Fig. 3 Breakthrough time curves of mercury adsorbents

根据试验数据,在同等条件下,脱汞吸附剂的穿透时间在52~69 d,5种脱汞吸附剂的试验参数及计算动态吸附汞容量见表1,其中代号M1为进口脱汞吸附剂,M3~M6为国产脱汞吸附剂。

试验结果显示,国产脱汞吸附剂的动态吸附汞容量可以达到进口脱汞吸附剂动态吸附汞容量的60%~70%,个别可以达到90%以上。

表 1 脱汞吸附剂动态吸附汞容量试验结果表

Tab. 1 Dynamic mercury adsorption capacity test results of mercury adsorbents

脱汞 吸附剂	气量 / 10^4 Nm^3	穿透天 数 /d	吸附汞 容量 /g	装填 量 /L	堆密度 / ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	动态吸附 汞容量
M1	60.0	69	43.3	1	600	7.2%
M3	56.0	65	32.3	1	600	5.4%
M4	52.0	62	31.9	1	650	4.9%
M5	51.8	52	36.2	1	800	4.5%
M6	59.0	57	40.2	1	600	6.7%

3 脱汞参数影响分析

为掌握压力、温度、流量等对脱汞效果的影响,提出湿气脱汞最佳操作工艺条件,达到延长吸附剂使用寿命和提高吸附剂利用率的目的,选取脱汞吸附剂 M1 开展压力、温度、流量对吸附剂性能影响的试验。

3.1 压力影响试验

选用 7 MPa、6 MPa、5 MPa 这 3 个压力等级,采用 3 组并联运行试验,吸附剂装填量 0.28 L(高度 60 mm),操作温度控制在 26 ℃,流量 10 000 Nm^3/d ,试验周期 23 d。试验结果表明,压力对湿气脱汞效果的影响很小,不同压力下的吸附曲线见图 4。

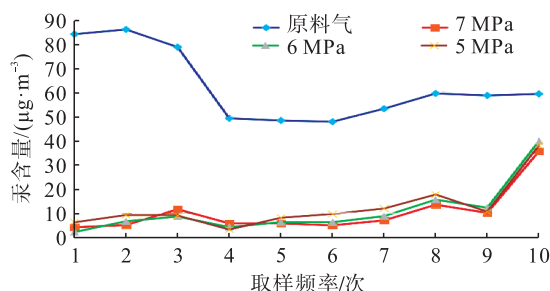


图 4 不同压力下吸附曲线图

Fig. 4 Adsorption curves at different pressures

3.2 温度影响试验

分别做了 25 ℃、30 ℃、35 ℃ 3 种温度时的吸附试验,吸附剂装填量 0.37 L(高度 80 mm),操作压力设定为 5 MPa,流量设定为 10 000 Nm^3/d ,试验周期 31 d。试验结果表明,温度对湿气脱汞效果有一定影响,温差 10 ℃,影响吸附汞的总量比例约 6.37%。不同温度下吸附曲线见图 5。

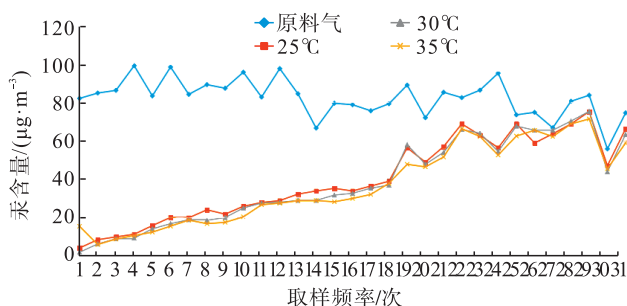


图 5 不同温度下吸附曲线图

Fig. 5 Adsorption curves at different temperatures

3.3 流量影响试验

做了 10 000 Nm^3/d 、8 000 Nm^3/d 、6 000 Nm^3/d 这 3 种流量吸附试验,操作压力控制在 7.6 MPa,温度 26 ℃,试验周期 11 d。试验结果表明,塔径不变、流量越大吸附塔出口汞含量越高,反之则低,不同流量下吸附曲线见图 6。

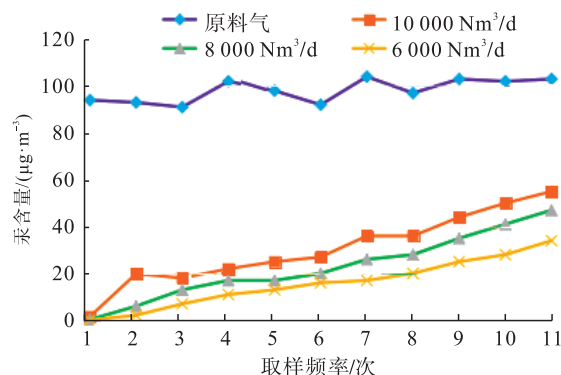


图 6 不同流量下吸附曲线图

Fig. 6 Adsorption curves at different flows

为便于分析和工程应用,引入了空塔流速^[12]概念,按照塔径、装填量、温度、压力等参数不变,根据试验数据计算空塔流速—动态吸附汞容量结果见表 2,吸附关系见图 7。

表 2 空塔流速—动态吸附汞容量计算表

Tab. 2 Calculation table of empty tower velocity-dynamic mercury capacity

流量 / ($\text{Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	空塔流速 / ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	吸附汞 容量 /g	动态吸附 汞容量
10 000	0.33	4.30	1.94%
8 000	0.26	5.12	2.32%
6 000	0.20	5.42	2.44%

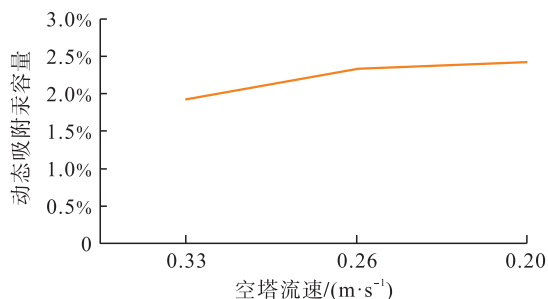


图 7 空塔流速—动态吸附汞容量关系图

Fig. 7 Relationship of empty tower velocity-dynamic mercury capacity

由图 7 可见,当空塔流速降低,吸附剂动态吸附汞容量呈上升趋势,当空塔流速超过 0.26 m/s 后,上升趋势渐缓。建议在工程设计时空塔流速取值不高于 0.25 m/s。

4 结论

1) 湿气脱汞工艺采用国产脱汞吸附剂能够满足脱除指标要求($\leq 28 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

2) 大部分国产脱汞吸附剂动态吸附汞容量可以达到进口脱汞吸附剂动态吸附汞容量的 60% ~ 70%。

3) 压力对汞的吸附效率影响较小, 而温度对湿气脱汞效果有一定影响, 吸附温差 10°C , 影响吸附总汞量约 6.37%。

4) 空塔流速对脱汞吸附剂的动态吸附汞容量影响较大, 流速越高, 动态吸附汞容量越低, 建议控制空塔流速在 0.25 m/s 左右。

参考文献:

- [1] 蒋 洪, 班兴安. 气田汞污染控制技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2019.
JIANG Hong, BAN Xing'an. Mercury pollution control technology in gas fields [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2019.
- [2] 王 阳, 田利男. 凝析油脱汞工艺[J]. 天然气与石油, 2012, 30(2): 32-35.
WANG Yang, TIAN Linan. Technology for removal of mercury from condensate oil [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30 (2): 32-35.
- [3] 邓筑井, 蒋 洪, 段方玮, 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 forms in oil and gas [J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31 (5): 30-33.
- [4] 王用良, 李海荣, 赵海龙, 等. 天然气 J-T 阀节流制冷工艺脱汞因素探讨[J]. 天然气与石油, 2013, 31(4): 29-32.
WANG Yongliang, LI Hairong, ZHAO Hailong, et al. Discussion on J-T valve throttling refrigeration technology used for natural gas demercuration [J]. Natural Gas and Oil, 2013, 31 (4): 29-32.
- [5] 熊光德, 汤晓勇. 天然气脱汞新技术[J]. 天然气与石油, 2011, 29(5): 36-40.
XIONG Guangde, TANG Xiaoyong. New technologies of mercury removal from natural gas [J]. Natural Gas and Oil, 2011, 29 (5): 36-40.
- [6] 黄俊梅. 天然气中汞的脱除技术[J]. 工业催化, 2014, 22(11): 890-892.
HUANG Junmei. Progress in mercury removal technologies for natural gas [J]. Industrial Catalysis, 2014, 22 (11): 890-892.
- [7] 王卫平, 王子军. 石油和天然气中汞的赋存状态及其脱除方法[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2010, 27(3): 1-4.
WANG Weiping, WANG Zijun. Species and removal methods of mercury in petroleum and natural gas [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2010, 27 (3): 1-4.
- [8] 吕维阳, 刘盛余, 能子礼超, 等. 载硫活性炭脱除天然气中单质汞的研究[J]. 中国环境科学, 2016, 36(2): 382-389.
LYU Weiyang, LIU Shengyu, NENGZI Lichao, et al. Remove elemental mercury by sulfur-impregnated activated carbon in natural gas [J]. China Environmental Science, 2016, 36 (2): 382-389.
- [9] 刘立恒, 马国光. 关于天然气脱除金属汞方法的探讨[J]. 科技展望, 2014(12): 97.
LIU Liheng, MA Guoguang. Discussion on removal of metallic mercury from natural gas [J]. Science and Technology, 2014 (12): 97.
- [10] 牛 瑞. 天然气脱汞剂开发及现场试验[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
NIU Rui. Development and field test of natural gas mercury sorbent [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [11] 严启团, 张世坚, 蒋 洪, 等. 三甘醇脱水装置汞分布及汞污染控制措施[J]. 石油与天然气化工, 2018, 47(1): 13-19.
YAN Qituan, ZHANG Shijian, JIANG Hong, et al. Mercury distribution in the TEG dehydration unit and mercury pollution control measures [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2018, 47 (1): 13-19.
- [12] 兰州石油机械研究所. 现代塔器技术[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990.
Lanzhou Petroleum Machinery Research Institute. Modern tower technology [M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1990.
- [13] 马道克斯, 埃 巴. 天然气预处理和加工: 第三卷 先进技术及应用[M]. 北京: 石油工业出版社, 1990.
MADDOX R N, ERBAR J H. Gas conditioning and processing: Volume 3 advanced techniques and applications [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1990.
- [14] 李 萍, 王保庆, 王美燕. 高压天然气分子筛脱水装置控制方案[J]. 油气田地地面工程, 2013, 32(2): 63-64.
LI Ping, WANG Baoqing, WANG Meiyuan. Control program of molecular sieve dehydration device with high equipment in Daqing oilfield [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2013, 32 (2): 63-64.
- [15] 许 萍. 天然气分子筛脱水装置设计与控制研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
XU Ping. Study on design and control of natural gas molecular sieves dehydration device [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.