

含汞气田污水水质分析及研究

杨 洋 曹 亮 赵 琼 何 化

中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041

摘 要:不同含汞污水处理技术有不同的特点和汞形态适用条件,进行含汞气田污水的水质特点、总汞浓度及汞形态的分析,对气田污水脱汞处理工艺的选择具有十分重要的意义。通过对某含汞气田天然气处理厂污水水质分析研究表明:含汞气田污水呈酸性,属高浓度 Cl^- 、高矿化度、高浓度有机污水,具有强腐蚀性、易结垢的特点;污水中各种汞形态均存在,非溶解态汞占比小,溶解态汞占比达 97% 以上;溶解态汞中有机汞占比小,无机汞占比大,其中二价汞占比达 99% 以上;且高浓度 Cl^- 下,溶解态汞主要以络合物形式存在,汞氯络合物稳定性高。为实现有效脱汞,选择污水脱汞处理工艺时需充分考虑络合汞脱稳问题,并应对总汞浓度及汞在水中存在形态进行全面分析。

关键词:气田水;含汞污水;水质特点;汞形态

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2021.04.015

Study on the characteristics of gas field mercury-containing waste-water

YANG Yang, CAO Liang, ZHAO Qiong, HE Hua

CPECC Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China

Abstract: With their distinctive characteristics, different mercury-containing waste-water treatment technologies are applicable for different water quality and mercury forms. Analysis of the water quality characteristics, total mercury concentration and mercury form is of great importance in the selection of the process for the removal of mercury from gas field waste-water. The results of a study on the effluent water quality of a mercury-containing natural gas treatment plant show that waste-water from the mercury-containing gas field is an acidic, highly chlorinated, mineralised and concentrated organic effluent, which is highly corrosive and prone to scaling; all kinds of mercury forms are present in the waste-water, with a small percentage of non-dissolved mercury and over 97% dissolved mercury. Organic mercury accounts for a small proportion of the dissolved mercury while the remaining proportion is inorganic mercury, with divalent mercury accounting for over 99%. In addition, the dissolved mercury exists mainly as a complex in high chloride ion environment, and the mercury-chlorine complex is highly stable. In order to achieve effective mercury removal, the mercury-containing waste-water treatment process should be selected with due consideration to the destabilisation of mercury complexes and a thorough analysis on the total mercury concentration and the presence of mercury forms in the water should be carried out.

Keywords: Gas field waste-water; Mercury-containing waste-water; Water quality characteristics; Mercury forms

收稿日期:2020-10-24

基金项目:中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目“含汞气田全流程脱汞成套技术”(KY2015-06)

作者简介:杨 洋(1983-),女,湖北谷城人,工程师,硕士,主要从事天然气行业给排水研究工作。E-mail:yangy_sw@cnpc.

com.cn

0 前言

国内含汞气田分布范围广,不同气田含汞量差异大。含汞气田主要分布在松辽盆地和塔里木盆地,吐哈盆地和柴达木盆地相对较少^[1]。汞在天然气中主要是零价的元素汞,以气态形式分散于天然气中^[2]。在天然气处理工艺过程中,液态汞容易析出进入气田污水中。由于汞的高毒性和转化迁移特性^[3-4],含汞气田污水在处理、转输和回注过程中存在环境污染的风险;工作人员在操作、检修等作业时处于含汞环境中,也存在人身健康、安全风险,故气田含汞污水必须进行脱汞处理,达到国家相关标准要求。国内外含汞污水脱汞处理技术

主要包括沉淀法^[5-6]、吸附法^[7-8]、电化学法^[9-10]和膜分离法^[11]等,不同的方法均有不同的特点和汞形态适用条件^[11],所以进行含汞气田污水水质特点、总汞浓度及汞形态分析,对气田污水处理工艺的选择具有十分重要的意义。

1 水质检测情况

为充分掌握含汞气田污水水质情况,对某含汞气田天然气处理厂内进入污水处理系统的污水排放点取样分析。含汞天然气处理厂进入污水处理装置的来水:1#水样为集气装置三相分离器分出的气田水;2#水样为生产和检修污水;3#水样为上述混合污水。上述污水储存于污水沉降罐,泵提升至罐车。具体取样点见表1,污水取样点示意图见图1。

表 1 污水取样点列表

Tab. 1 List of waste-water sample points

水样编号	污水种类	装置区	取样点	取样量 /L
1#	气田水	集气装置	三相分离器	5
2#	生产和检修污水	污水处理装置	卧式零位罐提升泵出口	5
3#	混合污水	污水处理装置	污水沉降罐提升泵出口	5

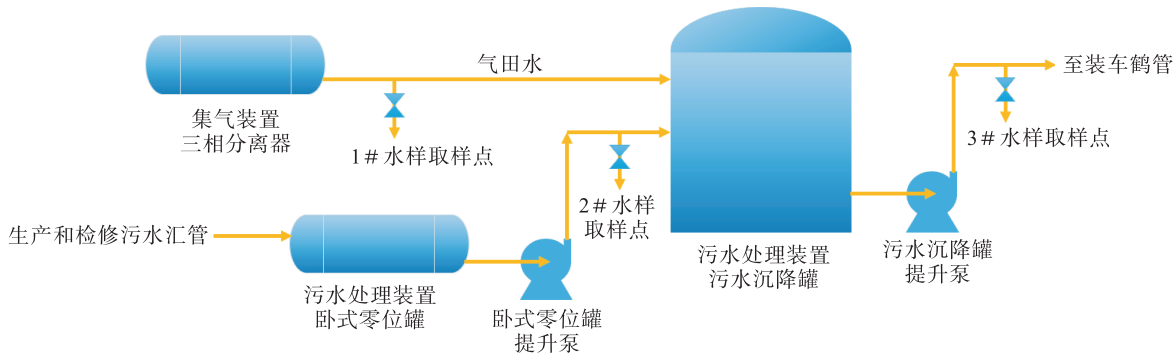


图 1 污水取样点示意图

Fig. 1 Schematic diagram of waste-water sample points

水样分析检测指标有:总汞、溶解态汞(有机汞、无机汞)、非溶解态汞(单质汞、其他悬浮汞)、悬浮固体(SS)、含油量、悬浮物颗粒粒径中值、pH、Cl⁻、化学需氧量(COD)及金属元素(Mg、Ca、Mn、Cu、Fe和Zn)。

2 水质特点分析

污水水样由具有资质的第三方公司进行检测,污水水质见表2。

表 2 污水水质表

Tab. 2 List of waste-water quality

水样编号	总汞浓度 / (μg·L ⁻¹)	SS 浓度 / (mg·L ⁻¹)	含油量 / (mg·L ⁻¹)	粒径中值 / μm	pH 值	Cl ⁻ 浓度 / (mg·L ⁻¹)	COD 浓度 / (mg·L ⁻¹)	金属元素浓度 / (mg·L ⁻¹)						
								Mg	Ca	Mn	Cu	Fe	Zn	
1#	2 976. 7	580	18	0. 36	6. 06	9 080	5 260	554. 2	5 527. 1	3. 9	<0. 1	<0. 1	10. 7	
2#	22. 1	41	<5	0. 42	5. 12	24 000	1 660	16. 9	123. 4	0. 7	<0. 1	2. 7	0. 9	
3#	330. 3	177	<5	0. 48	5. 86	12 000	110 000	561. 3	5 677. 4	4. 1	<0. 1	<0. 1	11. 7	

由表2可看出,含汞气田污水基本特征表现为以下几个方面。

1)总汞浓度高。集气装置排放的气田水和污水处理

装置沉降罐内的混合污水均超过国家排放标准 50 μg/L 的限值指标^[12]。

2)属高浓度 Cl⁻、高矿化度污水。含汞天然气处理厂

不同排污点 Cl^- 浓度都高;污水高盐环境高矿化度易干扰脱汞处理过程,不利于汞的脱除;同时,还造成污水电导率增大,腐蚀性增强。含汞污水处理设施应考虑抗腐蚀。

3) 含有大量的成垢离子。污水中含有 Cl^- 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等易结垢离子,是造成含汞污水处理设施易腐蚀、易结垢的基本因素。含汞污水处理设施应充分考虑结垢问题,保证处理效率。

4) 呈酸性。含汞气田污水的 pH 值普遍低于 7,多为酸性。但随气田不同有所差异,个别气田呈弱碱性。

5) 含油量普遍较低。含汞气田污水中含油量普遍较低,均在 20 mg/L 以下。

6) COD 较高。污水属于高浓度有机污水,COD 可高达 10 000 mg/L 以上。污水中 COD 易对污水脱汞处理工艺和脱汞药剂的选择产生较大影响。

7) 悬浮物浓度高,且波动较大。

8) Mn、Cu、Fe 等其他金属离子浓度低。

表 3 汞形态水质表

Tab. 3 List of mercury forms

水样 编号	总汞浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	非溶解态汞				溶解态汞			
		其他悬浮汞		单质汞		有机汞		无机汞	
		浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比	浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比	浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比	浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比
1#	2 976. 7	3. 68	0. 12%	22. 18	0. 75%	0. 06	0. 00%	2 950. 78	99. 13%
2#	22. 1	3. 27	14. 80%	3. 11	14. 07%	0. 02	0. 09%	15. 70	71. 04%
3#	330. 3	1. 93	0. 58%	7. 42	2. 25%	0. 05	0. 02%	320. 91	97. 16%

由表 3 可看出,1#水样的气田水是含汞污水的主要来源,超过国家排放标准 50 $\mu\text{g/L}$ 的限值指标。2#水样的生产和检修污水汇入卧式零位罐,污水总汞浓度低,未超过国家相关标准。3#水样为 1#水样、2#水样混合污水,总汞浓度超标。通常含汞天然气处理厂中气田水水量占总污水量的 85% 以上,该含汞气田天然气处理厂气田水水量占比约 95%。气田水水量占比大且汞浓度较高,故为污水脱汞处理的主要对象。污水中烷基汞均有检出,超过国家排放标准中烷基汞不得检出的限值指标。

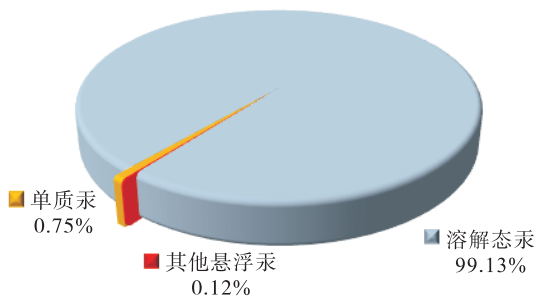


图 2 1#水样汞形态分布图

Fig. 2 Mercury form distribution diagram of 1# sample

3 污水中汞形态分析

含汞气田污水中汞形态复杂多样,可按结构形式、化学形态和溶解状态划分。按结构形式可划分为汞原子和汞离子;按化学形态可划分为无机汞(如单质汞、一价汞、二价汞等)和有机汞(如甲基汞、乙基汞等);按溶解状态可划分为非溶解态汞和溶解态汞。

无机汞、有机汞在非溶解态和溶解态中均有存在。单质汞具有高挥发性和难溶性,大部分存在于非溶解态中。除单质汞以外的无机汞和有机汞绝大部分存在于溶解态中。有机汞沸点比单质汞低,具有很强的挥发性和毒性^[13-14]。

在水质检测中,通常先提取水样中悬浮态物质,检测出其中的单质汞和其他悬浮汞(视为非溶解态汞)。然后再检测水样中的无机汞和有机汞(视为溶解态汞)。具体汞形态水质见表 3,1#~3#水样汞形态分布见图 2~4。

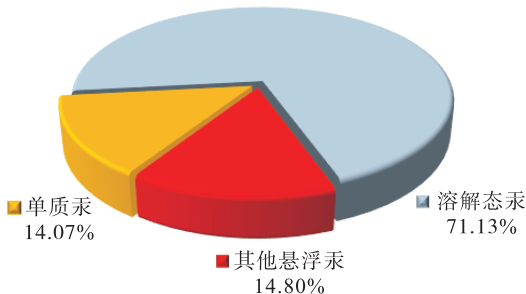


图 3 2#水样汞形态分布图

Fig. 3 Mercury form distribution diagram of 2# sample

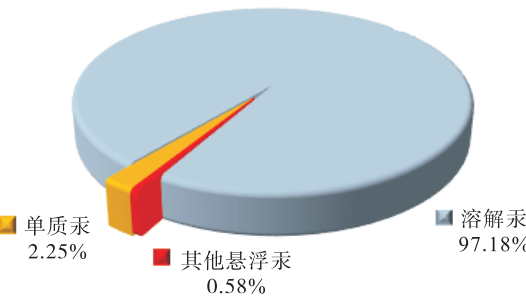


图 4 3#水样汞形态分布图

Fig. 4 Mercury form distribution diagram of 3# sample

由表3和图2~4可知,污水中各种汞形态均存在,非溶解态汞(单质汞和其他悬浮汞)占比小,溶解态汞(无机汞和有机汞)占比大。1#水样、3#水样中无机汞和有机汞占比达97%以上。所以,含汞气田污水脱汞工艺处理的方向为有效去除溶解态汞。

表4 溶解态汞水质表

Tab.4 List of dissolved mercury

水样编号	一价汞		二价汞		甲基汞		乙基汞	
	浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比	浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比	浓度 / ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	占比	浓度	占比
1#	<1	0.03%	2 867	99.96%	0.034	0.001%	<0.02	0.000 3%
2#	<1	4.99%	19	94.86%	<0.010	0.050%	<0.02	0.100 0%
3#	<1	0.28%	350	99.70%	0.036	0.010%	<0.02	0.010 0%

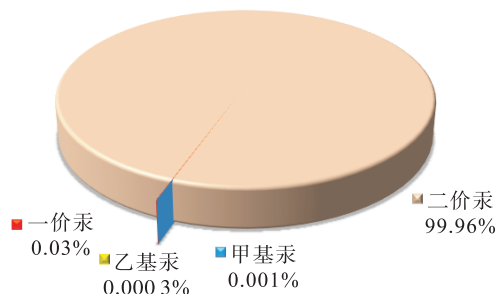


图5 1#水样溶解态汞形态分布图

Fig.5 Dissolved mercury distribution diagram of 1# sample

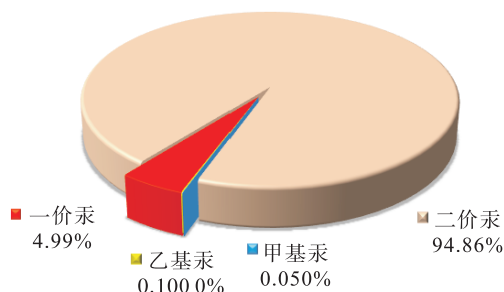


图6 2#水样溶解态汞形态分布图

Fig.6 Dissolved mercury distribution diagram of 2# sample

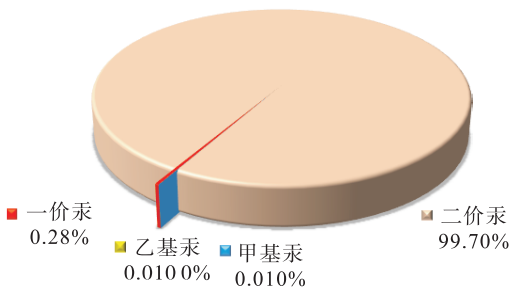


图7 3#水样溶解态汞形态分布图

Fig.7 Dissolved mercury distribution diagram of 3# sample

由表4和图5~7可知,各水样溶解态汞中甲基汞和乙基汞浓度很低,在总溶解态汞中占比小。但烷基汞(甲基汞、乙基汞)是具有严重生物毒性的环境污染物,

溶解态汞主要包括无机汞和有机汞,无机汞主要包括一价汞和二价汞,有机汞主要包括甲基汞和乙基汞。为进一步了解溶解态汞形态分布情况,对一价汞、二价汞、甲基汞和乙基汞指标进行了检测,溶解态汞水质见表4,1#~3#水样溶解态汞形态分布见图5~7。

烷基汞中甲基汞毒性最强,国家排放标准中规定烷基汞不得检出。其他形态汞在不同条件下可转化为甲基汞,例如微生物的甲基化作用,高温高压、缺氧作用等^[15-16]。

1#~3#水样中一价汞浓度低,占比小;二价汞浓度高,占比大,均达到95%以上。1#水样、3#水样中二价汞占比达99%以上。各行业的工业污水中二价汞或无机汞占主要地位^[8,17-18]。

值得注意的是,该含汞气田天然气处理厂污水中 Cl^- 浓度高,对水中汞形态有一定影响。参考汞氯络合物分布曲线^[19]可知,在高 Cl^- 下污水中的汞主要以络合物形式存在。汞氯络合物是由中心原子(汞)和配位体(氯)通过配位键结合形成。汞氯络合物的配位体数目有1~4个,可结合多个 Cl^- ,形成立体构型的络合物。根据1#~3#水样的 Cl^- 浓度和络合物分布曲线可知,该含汞气田天然气处理厂污水中的汞主要以三氯化汞和四氯化汞形式存在。各种金属离子与 Cl^- 形成的络合物中,汞氯络合物稳定常数很高,仅次于铊氯络合物,且三氯化汞和四氯化汞在汞氯络合物中的稳定常数最高^[20-21]。这说明汞氯络合物非常稳定,常规污水脱汞处理工艺难达到很好的效果,对该含汞气田天然气处理厂污水进行处理应充分考虑将络合态汞断链和脱稳。

4 结论

本文对某含汞气田天然气处理厂污水处理装置的来水进行了取样,检测了总汞、溶解态汞、非溶解态汞、SS、含油量、COD、 Cl^- 等指标。经分析可知,含汞气田污水总汞浓度高,并存在烷基汞;污水呈酸性,属高浓度 Cl^- 、高矿化度污水,强腐蚀性和高浓度有机污水,且含有大量成垢离子;选择污水脱汞处理工艺时应考虑高盐环境、高矿化度、高有机物和易结垢的因素,设备和管材的选取应考虑抗腐蚀。

污水中各种汞形态均存在,非溶解态汞占比小,溶解

态汞占比大,1#水样中溶解态汞占比高达97%以上。有机汞在总溶解态汞中占比小,无机汞占比大,其中二价汞占比最大,1#水样中达到99%以上。该含汞气田天然气处理厂污水在高浓度 Cl^- 下污水中的汞主要以络合物形式存在。汞氯络合物稳定常数高,选择污水脱汞处理工艺时应考虑破坏络合态汞稳定性,才能达到有效的处理效果。

参考文献:

- [1] 李 剑,韩中喜,严启团,等. 中国气田天然气中汞的成因模式[J]. 天然气地球科学,2012,23(3):413-419.
LI Jian, HAN Zhongxi, YAN Qituan, et al. Genesis of mercury in natural gas of Chinese gas fields [J]. Natural Gas Geoscience, 2012, 23 (3): 413-419.
- [2] WELHELM S M, BLOOM N. Mercury in petroleum [J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63 (1): 1-27.
- [3] 张东杰. 重金属危害与食品安全[M]. 北京:人民卫生出版社,2011.
ZHANG Dongjie. Heavy metal hazards and food safety [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2011.
- [4] 杨英伟. 天然气废水汞等重金属脱出技术研究[D]. 西安:西安石油大学,2016.
YANG Yingwei. Study on technology of removing heavy metal mercury wastewater from gas field [D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2016.
- [5] 刘支强,康钦利,侯志成,等. 含汞气田水硫化物的沉淀脱汞[J]. 油气田地面工程,2012,31(4):41-42.
LIU Zhiqiang, KANG Qinli, HOU Zhicheng, et al. Sulfide precipitation to remove mercury of gas fields mercury-containing wastewater [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2012, 31 (4): 41-42.
- [6] 孟祥和,胡国飞. 重金属废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
MENG Xianghe, HU Guofei. Heavy metal wastewater treatment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [7] ZABIHI M, AHMADPOURB A, ASLA A H. Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 167 (1-3): 230-236.
- [8] 杨英伟,屈撑囤,刘鲁珍. 水体汞污染的危害及其防治技术进展[J]. 石油化工应用,2015,34(6):4-7.
YANG Yingwei, QU Chengtun, LIU Luzhen. The harm of water mercury pollution and its prevention and control technology make progress [J]. Petrochemical Industry Application, 2015, 34 (6): 4-7.
- [9] 余必敏. 工业废水处理与利用[M]. 北京:科学出版社,1979.
YU Bimin. Treatment and utilization of industrial wastewater [M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [10] NANSEU-NJIKI C P, TCHAMANGO S R, NGOM P C, et al. Mercury removal from water by II electrocoagulation using aluminium and iron electrodes [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168 (2-3): 1430-1436.
- [11] 董林林. 含汞污水处理工艺综述[J]. 化工管理,2016,9(26):294.
- [12] DONG Linlin. Review on treatment technology of mercury-containing wastewater [J]. Chemical Enterprise Management, 2016, 9 (26): 294.
- [12] 国家环境保护局,国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京:中国标准出版社,1998:5.
The State Bureau of Environment Protection, The State Bureau of Quality and Technical Supervision. Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996 [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998: 5.
- [13] 宋天佑,徐家宁,程功臻,等. 无机化学[M]. 下册. 北京:高等教育出版社,2004:12.
SONG Tianyou, XU Jianing, CHENG Gongzhen, et al. Inorganic chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004: 12.
- [14] 陈剑虹. 重金属废水处理技术的研究[D]. 长沙:湖南大学,2003.
CHEN Jianhong. Research on heavy metal wastewater treatment technology [D]. Changsha: Hunan University, 2003.
- [15] 王一峰. 环境中汞的污染状况及监测[J]. 内蒙古环境保护,2004,3(17):38-40.
WANG Yifeng. Current situation of mercury pollution and monitoring [J]. Inner Mongolia Environmental Protection, 2004, 3 (17): 38-40.
- [16] 杨丽莉,王美飞,胡恩宇,等. 水中烷基汞检测技术的研究进展[J]. 环境监控与预警,2018,10(1):29-33.
YANG Lili, WANG Meifei, HU Enyu, et al. Development on determination of methylmercury in water samples [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2018, 10 (1): 29-33.
- [17] 张晓东,邱运仁,杨兆光. 典型行业含汞废水处理工艺[J]. 应用化工,2015,8(44):1520-1524.
ZHANG Xiaodong, QIU Yunren, YANG Zhaoguang. Removal of mercury from aqueous solutions of typical industry [J]. Applied Chemical Industry, 2015, 8 (44): 1520-1524.
- [18] 蔡 阳,黄华倩. 含汞废水的无害化处理技术及应用[J]. 中国氯碱,2015(5):39-40.
CAI Yang, HUANG Huaqian. Technology and application of mercury containing waste water harmless treatment [J]. China Chlor-Alkali, 2015 (5): 39-40.
- [19] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,2004.
Wuhan University. Analytical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.
- [20] 管小东. 汞污染防治技术与对策[M]. 北京:冶金工业出版社,2004.
JIAN Xiaodong. Mercury pollution prevention and control Technology and countermeasures [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
- [21] 谷邵伟. 含汞污水处理工艺改进研究[D]. 成都:西南石油大学,2017.
GU Shaowei. Research on improvement of mercury containing sewage treatment process [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2017.