# 迪那2气田含汞污水的处理

王阳[1] 李重剑[2] 1 西南石油大学 2 中国石化天然气榆济管道分公司

**摘要：**迪那2气田现有污水处理工艺油类及悬浮物含量满足二级排放要求，也符合回注水要求，但不能达到汞含量低于0.05 mg/L的排放标准。国外含汞气田水综合排放处理技术主要有絮凝技术和新型吸附剂技术。从常用除汞药剂的处理结果看出，当汞初始浓度较高时，选用硫化物药剂可达到99.9%以上的去除率，但脱除后汞的浓度仍然较高（10～20 μg/L）。混凝剂处理含汞污水的优点是成本较低，相当于硫化钠的1/3，操作简单，沉降速度快，含汞污水中含汞量经处理后可下降至0.02～0.03 mg/L。经综合比较，推荐脱汞药剂选用混凝剂，在污水中添加铁盐。该法成本较低，不需要设置额外脱汞装置，且能达到污水排放标准的二级指标。

**关键词：**迪那2气田；含汞污水；硫化物；处理；工艺

doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2012.2.003

## 1 污水处理概况

### 1.1 处理规模和主要设备

迪那2气田是我国最大的凝析气田，已探明天然气储量1 752.18×10$^8$ m$^3$。迪那2气田中央处理厂设有1座污水处理站，对中央处理厂的生产污水进行处理，生产污水处理系统的处理规模为15 m$^3$/h，处理对象主要包括：

（1）工艺装置排出的含油污水、检修污水以及化验室和空氮站的排出污水，主要含油、醇、悬浮物等污染物。

（2）气田水集气装置液—液分离器分离出的气田水，主要含油、悬浮物等。装置区的场地冲洗水、供热站的排水及循环冷却水系统的排污，仅含机械杂质、盐类，不进入生产污水处理系统，由生产废水管道系统收集自流进入50 m$^3$卧式零位罐，再经提升泵加压外排蒸发。迪那2气田污水处理主要设备见表1。

### 1.2 工艺流程

化验室转输来污水、含油污水、检修污水（一部分）、空氮站排污水均进入50 m$^3$卧式零位罐暂存，由泵加压提升后与气田水一道进入380 m$^3$历史除油罐重力自然除油；出水经100 m$^3$缓冲水罐收集后，再由泵加压提升后进入全自动含油污水处理设备，经旋流油水分离、压力除油、过滤后，进入100 m$^3$滤后水罐暂存，最后由污水外排泵加压，外排至含油污水蒸发池或在事故状态下进入事故池。

表1 迪那2气田污水处理主要设备

| 设备名称 | 用途 | 处理量/m$^3$·h$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 立式除油罐 | 重力分离型除油设备 | 15 |
| 全自动旋流油水分离器 | 实现油水分离 | 15 |
| 全自动高效聚结斜管除油器 | 去除细小油珠及固体小颗粒 | 15 |
| 核桃壳过滤器 | 分离细分散的乳化油 | 15 |
| 双亲可逆纤维球过滤器 | 去除污水中的悬浮物质 | 15 |

装置区的场地冲洗水、供热站的排水及循环冷却水系统的排污进入卧式零位罐暂存，由于水中只含有少量机械杂质，故未进入污水处理系统处理，由泵直接外排至厂外蒸发池或事故池。在处理过程中分别对处理水投加适当的药剂（混凝剂、破乳剂等），以提高净化效果。迪那2气田现有污水处理工艺流程如图1所示。

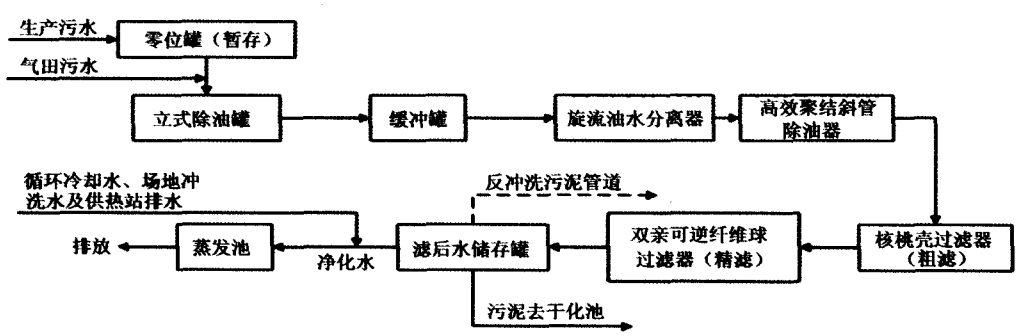


图1 污水处理工艺流程

## 2 国外含汞气田污水综合处理技术

国外含汞气田水综合排放处理技术主要有絮凝技术（包括重力沉降—絮凝处理工艺、絮凝气浮工艺和絮凝吸附工艺等）和新型吸附剂（Thiol-SAMMS）技术。

### 2.1 絮凝技术

（1）重力沉降—絮凝处理工艺。重力沉降法既可以分离原有的悬浮固体和杂质，又可以分离在气田水处理过程中生成的次生悬浮物。这种方法简单易行，分离效果好，应用十分广泛。在含汞气田水絮凝处理的前后加设重力沉降装置，既可以大大提高处理效率，又可以提高气田污水脱汞深度。雪佛龙（泰国）公司设计的重力沉降—絮凝处理工艺流程见图2。该技术目前已经在泰国湾的含汞气田水的处理中取得了成功应用。这种技术同时用到了重力沉降技术和化学絮凝技术，可以处理气田水中细而分散的凝析油和痕量的汞，能够将气田水的含汞量降低到10 μg/L以下[1]。

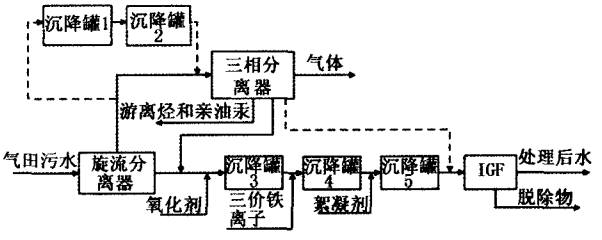


图2 重力沉降—絮凝处理工艺流程

（2）絮凝气浮工艺。该工艺能够除去气田水中多数含汞悬浮物和含汞油类[2]。基本原理是将适宜的水澄清剂加到预处理的污水中，使乳化油溶液失稳，水澄清剂还可以起到增强单质汞颗粒与失稳的乳化油溶液相结合的作用，即保持或增强单质汞疏水性的作用；然后借助絮凝剂，从预处理的污水中分离掉相当比例的失稳乳化油液滴和疏水的单质汞，就得到一个部分净化的污水流；接着在部分净化的污水流中加入氧化剂（维持汞的单质形态）和絮凝剂，以便进一步净化污水[3]。美国加利福尼亚联合石油公司含汞气田水除汞的絮凝气浮工艺流程如图3所示。

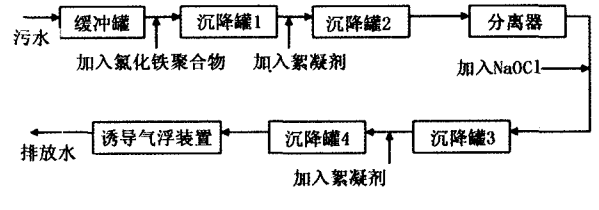


图3 絮凝气浮法工艺流程

（3）絮凝吸附工艺。絮凝吸附工艺是将絮凝和吸附两种技术结合起来用于含汞气田水的处理。絮凝的目的是实现含汞悬浮物和含汞油滴聚集成大颗粒絮体，便于在气浮单元将其除去；吸附通常是指采用活性炭过滤器在气浮单元之后对含汞、含油较少的污水进行深度处理，最大限度地脱除含汞气田水中的汞及其化合物以及其他悬浮物。泰国国家石油管理局勘探生产公司（PTTEP）旗下的Bongkot气田天然气和凝析油中含有极少量的单质汞及汞化物，采用絮凝吸附法处理含汞含油污水，处理后的污水可直接排入海水中。该方法能够使处理后的排放水中油和汞的含量达到泰国政府极为严格的排放标准，即含汞量小于5 μg/L，含油量小于5 μg/L。该方法的主要工艺流程如图4所示。

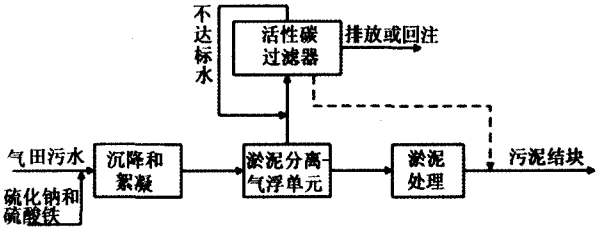


图4 絮凝吸附工艺流程

### 2.2 新型吸附剂技术（Thiol-SAMMS）

常规技术很难从含油和盐的污水中脱除汞。目前，由美国亚太西北国家实验室（PNNL）研发的带有硫醇基团的Thiol-SAMMS（基于介孔硅的硫醇自组装单层系统）吸附剂已经成功地商业化，其脱汞对象主要为油气田生产水和凝析油，Thiol-SAMMS的脱汞效果显著，脱汞率高达99%。

使用Thiol-SAMMS吸附剂从气田水中脱汞一般方案有：①安装一套单独的使用Thiol-SAMMS的塔系统；②在现有吸附塔中混入Thiol-SAMMS；③在含汞污水源头使用Thiol-SAMMS的小型撬装系统。

含汞气田水各种综合排放处理工艺技术的适用范围和脱汞深度见表2。实际应用中根据气田水的水质以及汞存在形态的分析结果，在常规气田水处理工艺基础上，选择一种或多种（组合工艺）处理工艺，实现含汞气田水脱汞。

表2 含汞气田水综合排放处理工艺技术比较

| 处理技术 | 适用范围 | 脱汞深度 |
|---|---|---|
| 重力沉降—絮凝处理工艺 | 分散的凝析油、单质汞、含汞的悬浮颗粒 | 10 μg/L |
| 絮凝气浮处理工艺 | 悬浮状的单质汞、油类 | 10 μg/L |
| 絮凝吸附处理工艺 | 单质汞及汞化物、油类 | 5 μg/L |
| 溶气浮选—化学氧化—金属沉淀法 | 单质汞、离子汞、含汞的悬浮颗粒 | 0.02 mg/L |
| 硫化物沉淀处理工艺 | 离子汞 | 95 % |
| 新型吸附剂技术（Thiol-SAMMS） | 单质汞、离子汞、有机汞、含汞的悬浮颗粒 | 91 % |

## 3 污水处理工艺的改进

### 3.1 存在的问题

迪那2气田现有的污水综合处理工艺中立式除油罐能去除大部分疏水、机械杂质和直径较大的悬浮物；高效聚结协管除油能除去污水中的分散油细小油珠和固体小颗粒；添加药剂混凝后能使小于10 μm的油珠凝聚成大颗粒的凝聚体，进一步被分离；核桃壳过滤器能进一步分离细分散的乳化油；双亲可逆纤维球过滤器可以去除污水中的悬浮物。经过现有污水处理工艺的综合处理后，污水中的含油量降低至≤10 mg/L，悬浮物含量降低至≤150 mg/L，满足二级排放要求，也符合回注水要求。

现有污水处理工艺主要是针对污水除油，虽然设计之初未考虑污水除汞，但是由于单质汞的溶解度很小，大多数进入了污泥中，一部分单质汞和无机汞（亲油类汞）由于溶于油类或悬浮物中也随着它们的脱除而除去。此时水中还有有机汞或少量的无机汞，可能不满足总汞含量低于0.05 mg/L的排放标准，会对环境造成污染，因此需要改进气田污水处理工艺。

### 3.2 改进措施

综合汞脱除方法研究结果，推荐改进措施是在现有投加药剂处添加适当的脱汞药剂，通过化学反应生成沉淀以便在后续过滤过程中脱除汞；此外，必须保证整个污水处理过程全程密闭，不能采用传统的暴晒池工艺。汞具有高毒性和挥发性，因此整个投加药剂过程至过滤阶段应该全密闭进行，以减少汞对操作人员的人身危害。常用的处理药剂有硫化物、混凝剂等。

（1）硫化物沉淀法原理是在含汞污水中加入硫化钠，$Hg^{2+}$与$S^{2-}$反应生成浓度积小的硫化汞而从溶液中除去，该法还可以与絮凝、重力沉降、过滤或溶气浮选等分离过程结合，后续操作可以增加硫化汞沉淀的去除效果。

（2）常用的混凝剂包括硫酸铝（明矾）、铁盐及石灰。研究表明，污水中无机汞浓度为50～60 μg/L时，选用铁盐或明矾凝聚并过滤都能使含汞量降低94%～98%。铁盐能有效地除去无机汞，但是铁盐和明矾都不能有效地除去甲基汞。常用除汞药剂的处理结果见表3。从表3中的数据可以看出，当汞初始浓度较高时，选用硫化物药剂可达到99.9%以上的去除率。该法的主要缺点是脱除后汞的浓度仍然较高（10~20μg/L）；处理后出水的残余硫会产生污染问题；会引起富汞沉淀污泥的不断积累。混凝剂处理含汞污水的优点是成本较低，相当于硫化钠的1/3，操作简单，沉降速度快，含汞污水经处理后含汞量可下降至0.02～0.03 mg/L。经综合比较，推荐脱汞药剂选用混凝剂，在污水中添加铁盐。该法成本较低，不需要设置额外脱汞装置，且能达到污水排放标准的二级指标。

表3 常用除汞药剂的处理结果

| 化学药剂 | 汞浓度/μg·L⁻¹ | | pH值 | 后续操作 |
|---|---|---|---|---|
| | 原始值 | 终值 | | |
| $Na_2S$ | 300～6 000 | 10～25 | | 加压过滤 |
| | 1 000～50 000 | 10 | | 絮凝+活性炭 |
| NaHS | 131 500 | 20 | 3.0 | 过滤 |
| MgS | 5 000～10 000 | 10～50 | 10～11 | |
| 硫化物 | 300～6 000 | 10～125（平均值为50） | 5.1～8.2 | 过滤 |
| 明矾 | 5.9～8.0 | 5.3~7.4 | 6.7～7.2 | 过滤 |
| | 60 | 3.6 | 6.4 | 过滤 |
| 铁盐 | 4.0～5.0 | 2.5 | 6.9～7.4 | 过滤 |
| | 50 | 1.0 | 6.2 | 过滤 |

## 4 结语

（1）气田水中可能含有有害的重金属组分汞及其化合物，某些含汞气田排放的气田水汞含量甚至超标。含汞气田污水可能污染环境，腐蚀油气处理设备，影响正常生产并危害操作人员健康。

（2）含汞气田污水采用常规的除油、除悬浮物技术在脱除悬浮物和油类的同时就可以脱除一定量的单质汞和有机态汞。含汞气田水综合排放处理技术主要有絮凝技术和新型吸附剂（Thiol-SAMMS）技术。

（3）迪那2气田现有污水油类及悬浮物含量满足二级排放要求，也符合回注水要求，但不能达到汞含量低于0.05 mg/L的排放标准。针对现有污水处理工艺的实际，迪那2气田含汞污水处理措施可以在不改变现有处理工艺的前提下，在投加药剂处添加硫化物，通过化学反应脱除污水中的汞。

**参考文献**

[1] Wiwat Yod-In-Lom, Bernard A Doyle. Deep Well Injection of Mercury Contaminated Sludge in the Gulf of Thailand[C]. SPE 73964, 2002.

[2] P. KOTORI. Suitable Cleaning Technologies for Mercury Removal from Industrial Waste waters[J].Environmental Protection and Ecology, 2003, 4 (2): 456-460.

[3] A.E.Melchor, A.da Costa, et al. E&P Waste Management in the Orinoco Delta[C]. SPE 78807,2002.

**[第一作者简介]**王阳：西南石油大学在读硕士研究生，主要从事油气集输工艺理论与技术研究。15902833665、747242852@qq.com

（栏目主持 杨 军）