

天然气脱碳装置中汞分布研究

张世坚, 蒋洪*

(西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500)

摘要:针对某气田高含汞特性,采用 VMGSim 软件模拟该气田天然气脱碳工艺,并研究了汞在脱碳装置中的分布规律,发现 MDEA 溶液对原料气中的汞具有很强的吸收能力,同时在再生过程中, MDEA 富液中的汞也易解吸出来,使得大量汞在再生塔塔顶再生气中富集。对重沸器温度、贫液进塔温度、贫液循环量及贫液浓度等操作条件对脱碳装置中的汞分布影响进行了研究,总结出不同操作条件下的汞分布规律。并建议类似该气田的高含汞气田采用“前脱”脱汞工艺,有效减小汞对设备及人员的危害。

关键词:天然气脱碳;汞分布;VMGSim;模拟;汞防护

中图分类号:TE64

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)07-0192-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.07.046

Mercury distribution in natural gas decarburization plant

ZHANG Shi-jian, JIANG Hong*

(School of Petroleum Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: As for the high mercury-containing property of a gas field, VMGSim software is used to simulate the natural gas decarburization process at this gas field and the distribution of mercury in the decarbonization plant is studied. The results show that MDEA solution has a strong ability to absorb mercury in the feedstock gas, while mercury in MDEA rich liquid is also easily desorbed in the regeneration process, leading to that a large amount of mercury is enriched in regeneration gas at the top of regeneration tower. The effects of operating conditions such as reboiler temperature, temperature of lean MDEA solution into absorption tower, circulation of lean MDEA solution and concentration of lean MDEA solution on distribution of mercury in decarburization are studied. The distribution rule of mercury under different operating conditions is summarized. And it is suggested that the mercury removal unit in the high mercury-containing gas field similar to this gas field shall be set before the treatment process, which can effectively reduce the mercury hazards on the equipment and personnel.

Key words: decarbonization of natural gas; mercury distribution; VMGSim; simulation; mercury protection

在天然气加工中,汞是公认的具有严重危害的污染物。天然气中汞主要以单质汞形式存在^[1-3],单质汞是一种高沸点的液态金属(沸点 356.73℃),具有极强的迁移性,会黏附在它所接触的大多数物体的表面,同时由于胺溶液对单质汞具有良好的吸收作用^[4],因此在含汞天然气脱碳过程中,几乎所有位置均会存在汞,故有必要分析汞在天然气脱碳装置中的分布情况,为后续汞污染的防治提供依据。国内某气田具有高含 CO₂ 和高含汞特性,对于研究脱碳装置中的汞分布具有代表性,本次脱碳装置汞分布研究采用 VMGSim 软件对该气田脱碳装置进行模拟,分析和总结出单质汞在脱碳装置中的分布规律,并提出相应的汞污染防治措施。

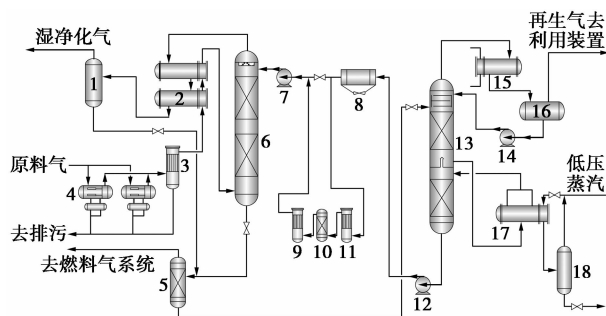
1 脱碳工艺流程

国内某气田原料气属高含 CO₂ 天然气,其气质组分如表 1 所示。原料气压力 5.7 MPa,温度 15℃,处理量 120×10⁴ m³/d^[5]。该气田天然气脱碳装置采用一段吸收+二级闪蒸再生的脱碳工艺^[6],活性

配方溶液为(质量分数)45% MDEA+5%活化剂 PZ+50%水^[7],其工艺流程如图 1 所示。

表 1 天然气气质组成(干基)

组成	C ₁	C ₂	C ₃	CO ₂	N ₂
摩尔分数	61.99	1.11	0.90	30.00	6.00



1—净化气分离器;2—气液换热器;3—聚结分离器;4—原料气过滤分离器;5—闪蒸塔;6—吸收塔;7—贫液泵;8—贫液冷却器;9—胺液后过滤器;10—活性炭过滤器;11—胺液预过滤器;12—贫液增压泵;13—再生塔;14—再生塔顶回流泵;15—再生气冷却器;16—再生气分液罐;17—重沸器;18—冷凝水分离器

图 1 某气田天然气脱碳装置工艺流程

收稿日期:2017-02-03;修回日期:2017-05-09

作者简介:张世坚(1992-),男,硕士生;蒋洪(1965-),男,硕士,副教授,研究方向为天然气集输处理及含汞天然气、污水、污泥处理,通讯联系人,028-61602452, jihos@163.com。

高含碳原料气经过滤分离后与脱碳后的湿净化气换热,进入吸收塔底部。原料气与自上而下的活化 MDEA 溶液逆流接触,脱除其中的 CO_2 。吸收塔底部流出的富液降压后进入闪蒸塔,释放出富液中烃类和部分 CO_2 ,气相进入燃料气系统。闪蒸塔底部出来的富液从顶部进入再生塔,在塔顶闪蒸出部分 CO_2 以及水蒸汽后,自上而下进入再生塔解吸再生。再生塔中部抽出的 MDEA 溶液经溶液循环泵增压以及重沸器加热后返回再生塔中部。再生塔底的 MDEA 贫液增压后进贫液冷却器冷却至 60°C ,部分 MDEA 贫液则经胺液预过滤器、活性炭过滤器及胺液后过滤器滤除杂质后返回贫液增压泵入口,其余 MDEA 贫液经贫液泵增压后返回吸收塔顶部循环使用。再生塔顶的酸气冷却至 45°C 后进入再生气分液罐,正常情况下分离出的再生气 CO_2 输至二氧化碳增压液化装置,分离出的冷凝液经塔顶回流泵增压作为回流液返回再生塔顶部。事故工况下及下游不能完全处理工况下分出的再生气 CO_2 经调压后进入放空筒放空。

2 脱碳装置汞分布模拟

该气田天然气脱碳装置入口原料气汞含量为 $920 \mu\text{g}/\text{m}^3$,采用 VMGSim 软件进行模拟,选用 Amines 热力学模型,模拟过程未考虑汞在管道、设备中的吸附、渗透及析出。脱碳装置主要运行参数见表 2,模拟流程如图 2。经模拟,汞在主要物流中的分布情况见表 3。

根据该气田活化 MDEA 脱碳工艺的 VMGSim 软件模拟结果,可总结出活化 MDEA 脱碳装置中的汞分布规律如下。

表 2 活化 MDEA 脱碳工艺主要运行参数

项目	工艺参数
湿净化气含碳摩尔分数/%	2.58
湿净化气压力/kPa	5550
湿净化气温度/ $^\circ\text{C}$	26
MDEA 贫液质量分数/%	45
MDEA 贫液循环量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	456.15
MDEA 贫液进塔温度/ $^\circ\text{C}$	62
MDEA 贫液 PZ 质量分数/%	5
MDEA 富液酸气负荷/ $(\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.56
MDEA 富液进塔温度/ $^\circ\text{C}$	65.8
闪蒸塔压力/kPa	1900
闪蒸塔温度/ $^\circ\text{C}$	83.4
再生塔压力/kPa	60
侧线重沸器负荷/kW	8059
再生塔塔顶温度/ $^\circ\text{C}$	65.9
再生塔塔底温度/ $^\circ\text{C}$	75
补充水量/ $(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$	1.8

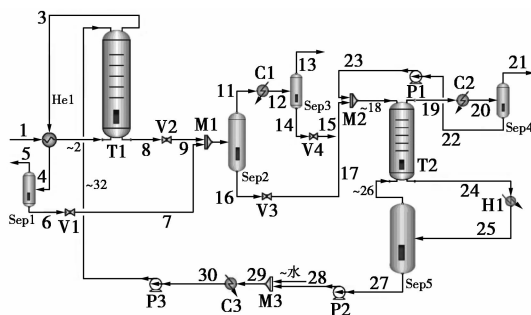


图 2 天然气脱碳装置模拟流程图

(1)原料气中汞含量很高,高达 $920 \mu\text{g}/\text{m}^3$,经活化 MDEA 脱碳后的湿净化气汞含量为 $63.073 \mu\text{g}/\text{m}^3$,汞含量大幅下降。可见 MDEA 溶液对汞具有很强的吸收作用。

(上接第 191 页)

[2] 杜廷召,田文德,任伟.危险与可操作性分析研究[J].现代化工,2010,30(7):90-93.

[3] Dunjo J, Fthenakis V, Vilchez J A, et al. Hazard and operability (HAZOP) analysis. A literature review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 173(1/2/3):19-32.

[4] 赵文芳,姜春明,李奇. HAZOP 技术实施程序 [J]. 安全健康和环境, 2005, 5(1):15-17.

[5] Eizenberga Shinon, Shacham Mordechai. Combinin HAZOP with dynamic simulation-application for safety education [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries 2006, 19:754-761.

[6] Eizenberg S, Shachan M, Brauner N. Combining HAZOP with dynamic process model development for safety analysis [J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2006, 21(6):389-394.

[7] 付建民,赵东风,陈国明,等.石油化工装置 HAZOP 分析技术概

率定量化研究[J].安全与环境学报,2008,8(6):130-134.

[8] 刘旭红,周乐平,赵东风,等. HAZOP 分析的量化研究—HAZOP 分析与过程模拟相结合 [J]. 石油化工安全环保技术, 2009, 25(2):19-22.

[9] 李睿,胡翔. 化工流程模拟技术研究进展 [J]. 化工进展, 2014, 33(S1):7-31.

[10] 姜春明,赵文芳,姜巍巍,等. HAZOP 技术的研究与应用 [J]. 现代化工, 2004, 24(S2):137-139.

[11] Venkatasubramanian V, Zhao J, Viswanathan S. Intelligent systems for HAZOP analysis of complex process plants [J]. Computers & Chemical Engineering, 2000, 24(9):2291-2302.

[12] 孙兰义,张骏驰,石宝明,等. 过程模拟实训: Aspen HYSYS 教程 [M]. 北京:中国石化出版社, 2015:486-518.

[13] 郭丽杰,康建新. 基于动态过程模拟的定量化 HAZOP 分析方法 [J]. 计算机与应用化学, 2015, (4):392-396. ■

表 3 汞在主要物流中的分布情况

	温度/ ℃	压力/ kPa	摩尔 流量/ (kmol· h ⁻¹)	质量 流量/ (kg·h ⁻¹)	汞流量/ (g·h ⁻¹)	汞浓度
原料气	15.0	5700	2085.21	53280.80	46.000	920 μg/m ³
湿净化气	26.0	5550	1455.98	26050.95	2.204	63.073 μg/m ³
MDEA 富液	83.8	5650	16719.26	545910.64	100.600	230.4 μg/L
MDEA 贫液	75.0	50	16041.26	517499.50	56.850	123.79 μg/L
闪蒸气	83.4	1900	21.56	612.15	0.302	584.78 μg/m ³
塔顶再生气	65.9	50	703.98	28362.44	43.460	2572.29 μg/m ³

注:汞浓度均指 20℃, 101.325 kPa 标况下质量浓度。

(2)随着富液的降压升温,部分汞富集在闪蒸气中,闪蒸气中的汞浓度达到 584.78 μg/m³。一级闪蒸对汞从 MDEA 中解吸具有一定作用。

(3)在高温低压的 MDEA 再生条件下,大量的汞从 MDEA 富液中溢出,在再生塔塔顶再生气中富集,其汞浓度高达 2 572.29 μg/m³,再生塔的二级闪蒸作用对汞从 MDEA 中解吸效果明显。

3 不同操作条件下的汞分布模拟

3.1 不同重沸器温度下的汞分布规律

汞在天然气脱碳装置中的分布规律受重沸器温度影响,在重沸器温度分别为 75、85、95℃ 条件下,主要物流汞含量及气相物流汞浓度见表 4。由表 4 可知,改变重沸器温度对再生塔顶的再生酸气中的汞浓度影响不大,但会显著减小 MDEA 贫液中的汞含量,贫液中的汞负荷(汞/胺, mol/mol)降低,更加有利于 MDEA 贫液对原料气中汞的吸收。同时随着 MDEA 贫液中的汞含量降低, MDEA 富液中的汞含量也明显降低,致使闪蒸气中的汞浓度降低。

表 4 不同重沸器温度下主要物流汞含量及浓度

	重沸器 75℃	重沸器 85℃	重沸器 95℃
湿净化气/(g·h ⁻¹)	2.204	1.578	1.142
MDEA 富液/(g·h ⁻¹)	100.600	90.777	81.735
MDEA 贫液/(g·h ⁻¹)	56.850	46.417	36.961
闪蒸气/(g·h ⁻¹)	0.302	0.219	0.171
塔顶再生气/(g·h ⁻¹)	43.460	44.127	44.554
湿净化气/(μg·m ⁻³)	63.073	45.460	33.024
闪蒸气/(μg·m ⁻³)	584.780	474.055	386.040
塔顶再生气/(μg·m ⁻³)	2572.29	2480.90	2400.98

3.2 不同贫液进塔温度下的汞分布规律

不同 MDEA 贫液进吸收塔温度会影响贫液对汞的吸收,从而影响整个脱碳装置中的汞分布。控制重沸器温度为运行时的 75℃,设定 42、52、62℃

3 种不同贫液进塔温度,不同进塔温度条件下的汞含量分布及气相物流汞浓度见表 5。由表 5 可知, MDEA 贫液进塔温度越低,贫液对原料气中的汞吸收效果越好,同时由于 MDEA 贫液进塔温度低使得 MDEA 富液进再生塔温度也低(三者对应的富液进再生塔温度分别为 56.1、61.0、65.8℃),富液再生效果更好,汞的解吸效果也更明显,这是贫液低温进塔,除再生塔塔顶再生气汞含量增加外,各主要物流汞含量均减小的主要原因。

表 5 不同 MDEA 贫液进塔温度下主要物流汞含量及浓度

	贫液进塔 62℃	贫液进塔 52℃	贫液进塔 42℃
湿净化气/(g·h ⁻¹)	2.204	1.687	1.263
MDEA 富液/(g·h ⁻¹)	100.60	97.72	94.42
MDEA 贫液/(g·h ⁻¹)	56.850	53.199	49.256
闪蒸气/(g·h ⁻¹)	0.302	0.194	0.135
塔顶再生气/(g·h ⁻¹)	43.460	44.697	45.854
湿净化气/(μg·m ⁻³)	63.073	48.497	36.398
闪蒸气/(μg·m ⁻³)	584.78	500.76	413.69
塔顶再生气/(μg·m ⁻³)	2572.29	2680.70	2794.32

3.3 不同贫液循环量下的汞分布规律

在保持活性配方溶液配比(质量分数 45% MDEA + 5% 活化剂 PZ + 50% 水)、重沸器温度(75℃)、MDEA 贫液进塔温度(62℃)不变的条件下。改变贫液循环量(分别为 456.12、513.46、550.34 m³/h),不同贫液循环量条件下的主要物流汞含量及气相物流汞浓度见表 6。由表 6 可知,增大贫液循环量有利于贫液对原料气中汞的吸收,但是气相物流中的汞浓度随贫液循环量的增大而减小,然而这些变化都不明显,可认为贫液循环量对各物流的汞分布影响较弱。

表 6 不同 MDEA 贫液循环量下主要物流汞含量及浓度

主要物流	贫液循环量 456.12 m ³ /h	贫液循环量 513.46 m ³ /h	贫液循环量 550.34 m ³ /h
湿净化气/(g·h ⁻¹)	2.204	2.157	2.136
MDEA 富液/(g·h ⁻¹)	100.600	101.519	102.300
MDEA 贫液/(g·h ⁻¹)	56.850	57.690	58.432
闪蒸气/(g·h ⁻¹)	0.302	0.261	0.246
闪蒸气/(g·h ⁻¹)	43.460	43.633	43.809
湿净化气/(μg·m ⁻³)	63.073	61.820	61.274
闪蒸气/(μg·m ⁻³)	584.780	532.310	503.156
塔顶再生气/(μg·m ⁻³)	2572.29	2560.43	2559.50

3.4 不同贫液浓度下的汞分布规律

在原运行参数条件下,保持活化剂 PZ 的浓度

不变,改变 MDEA 贫液浓度以分析不同贫液浓度下的汞分布情况。通常 MDEA 贫液质量分数控制在 30%~50%^[8],本次选用 35%、40%、45% 3 种贫液浓度进行模拟,不同贫液浓度下各主要物流汞含量及气相物流汞浓度见表 7。由表 7 可知,MDEA 贫液浓度越低越有利于贫液对原料气中汞的吸收,同时降低贫液浓度有利于汞在富液再生过程中解吸,使得 MDEA 贫富液中的汞含量均明显降低而闪蒸气和塔顶再生酸气中的汞浓度增加,这些分布规律与不同贫液循环量下的汞分布规律类似,只不过贫液浓度变化对脱碳装置中的汞分布变化影响更明显。

表 7 不同 MDEA 贫液浓度下主要物流汞含量及浓度

	贫液质量 分数 35%	贫液质量 分数 40%	贫液质量 分数 40%
湿净化气/(g·h ⁻¹)	2.03	2.11	2.18
MDEA 富液/(g·h ⁻¹)	75.24	85.01	97.10
MDEA 贫液/(g·h ⁻¹)	31.13	41.01	53.34
闪蒸气/(g·h ⁻¹)	0.51	0.38	0.32
塔顶再生气/(g·h ⁻¹)	43.88	43.79	43.19
湿净化气/(μg·m ⁻³)	57.84	60.25	62.34
闪蒸气/(μg·m ⁻³)	797.93	691.01	604.45
塔顶再生气/(μg·m ⁻³)	2818.27	2781.35	2731.32

4 汞危害防护措施

目前该气田采用的是“后脱”脱汞工艺,即在活化 MDEA 脱碳和三甘醇脱水后对净化天然气进行脱汞处理以满足外输气汞含量要求。通过模拟分析可知,该气田脱碳装置中多处汞浓度较高(例如再生酸气中汞浓度达 2 572.29 μg/m³、MDEA 富液中的汞浓度达 230.40 μg/L),汞腐蚀和汞泄露等因素会对整个脱碳装置和工作人员带来严重安全隐患^[9-10]。对于已建或建设中的高含汞天然气处理装置,采用“前脱”(即在天然气处理之前进行脱汞)是防止汞危害最有效的方法^[11]，“前脱”脱汞工艺示意图如图 3,脱汞吸附塔中可填充负载型金属硫化物、金属氧化物或载银分子筛等脱汞剂进行脱

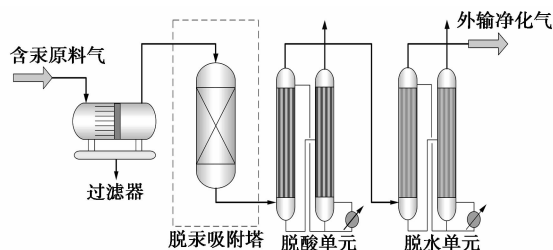


图 3 “前脱”脱汞工艺示意图

汞^[12],可有效降低汞在后续脱碳脱水装置中所带来的安全隐患。

5 结论

(1) MDEA 溶液对汞有很强的吸收作用,使得天然气脱碳装置中多处汞浓度较高,同时由于 MDEA 在再生过程中汞解吸效果明显,致使再生塔塔顶再生气中的汞浓度极高。

(2) 该气田一段吸收+二级闪蒸再生的脱碳工艺中,重沸器的温度升高,有利于富液中的汞解吸,可有效降低贫液中的汞负荷,提高贫液对原料气中汞的吸收能力。贫液低温进塔有助于汞的吸收和提高富液在再生塔中的再生效果,利于整个装置中的汞在再生塔塔顶再生气中富集,降低其他物流中的汞含量。在模拟的贫液浓度范围内,贫液浓度越低越有利于贫液对天然气中汞的吸收,降低贫富液中的汞含量,提高闪蒸气和再生塔塔顶再生气中的汞浓度。贫液循环量对脱碳装置中的汞含量及汞浓度影响较弱。

(3) 介于该气田天然气高含汞的特性,采用“前脱”脱汞工艺可有效降低汞在后续天然气处理装置中带来的安全隐患。

参考文献

- [1] 蒋洪,刘支强,严启团,等.天然气低温分离工艺中汞的分布模拟[J].天然气工业,2011,(3):80-84.
- [2] Wilhelm S M, Kirchgessner D A. Mercury in petroleum and natural gas-estimation of emissions from production, processing, and combustion[M]. Washington: United States Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, 2001.
- [3] Shafawi A, Ebdon L, Foulkes M, et al. Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry[J]. Analyst, 1999, 124(2): 185-189.
- [4] Camell P J H, Openshaw P J. Mercury distribution on gas processing plants[C]//GPA Spring Meeting, Dublin, Ireland. 2004.
- [5] 高云义.长岭气田高含二氧化碳天然气处理技术研究[D].大庆:东北石油大学,2012.
- [6] 谢伟.高含 CO₂ 天然气脱碳工艺技术研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2013.
- [7] 马晓红,于生,谢伟,等.高含二氧化碳天然气脱碳技术[J].油气田地面工程,2012,(4):45-46.
- [8] 马国光.天然气集输工程[M].北京:石油工业出版社,2014.
- [9] Wasson A, Asher S, Russ P R. Mercury liquid metal embrittlement testing of various alloys for oil and gas production[C]//CORROSION 2013. NACE International, Orlando, 2013: 1-12.
- [10] Lund D L. Wyoming operator solves mercury exposure problems[J]. Oil & Gas Journal, 1996, 94(20): 70-74.
- [11] Ezzeldin M F, Gajdosechova Z, Masod M B, et al. Mercury speciation and distribution in an Egyptian natural gas processing plant[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(12): 10236-10243.
- [12] 陈倩,蒋洪,牛瑞.含汞气田汞腐蚀控制[J].油气田地面工程, 2016,(1):72-76. ■