

不同天然气处理装置的汞分布研究

张凌轩, 蒋洪*, 张磊

(西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500)

摘要:选取国内 3 个高含汞气田的天然气处理装置作为研究对象,采用 VMGSim 软件对烃水露点控制装置、三甘醇脱水装置以及活化 MDEA 脱碳装置进行了汞分布模拟。研究表明,醇类对汞元素有一定的吸收作用,且不同的醇类吸收效果不同。乙二醇对汞有一定的富集作用,三甘醇对含汞天然气中的汞吸收效果很弱,MDEA 醇胺溶液对汞具有很强的吸附作用。天然气处理厂进行汞污染控制的根本措施是设置脱汞单元,当天然气中汞含量较高($>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)时,通常对不同天然气处理装置采取湿气脱汞方案。

关键词:烃水露点控制;脱碳;三甘醇脱水;醇溶解;汞分布;VMGSim;模拟

中图分类号:TE645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)01-0201-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.01.048

Study on mercury distribution in different natural gas treatment plants

ZHANG Ling-xuan, JIANG Hong*, ZHANG Lei

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

Abstract: Taking the natural gas treatment plants in three high mercury-containing gas fields as study objects, the VMGSim software is used to simulate the mercury distributions on the hydrocarbon water dewpoint control device, the triethylene glycol dehydration device and the activated MDEA decarburization device. The results show that glycols have certain absorption on mercury, different glycols have the different absorption effects. Ethylene glycol can make a certain collection of mercury, triethylene glycol absorbs weakly mercury in mercury-containing natural gas, whereas the MDEA solution has a strong adsorption on mercury. The provision of mercury removal units is the fundamental measure for natural gas treatment plants to control mercury pollution. If the mercury content in natural gas is high ($>50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), the mercury removal scheme under moisture gas status is usually employed for different natural gas treatment plants.

Key words: dewpoint control for hydrocarbon and water; decarburization; dehydration of triethylene glycol; dissolved in alcohols; mercury distribution; VMGSim; simulation

研究表明,汞在天然气处理厂流程中浓度持续降低,主要原因是汞很容易被轻烃和化学处理试剂所吸收。在许多天然气设施和处理工厂流程中,天然气将通过多种形式的分离器、脱酸设备、脱水设备等处理流程,这些流程的处理环境中存在很多大分子质量的吸附溶液流(比如饱和的轻烃),这样大量的汞会被这些大分子质量的吸附溶液流吸收^[1]。掌握汞及其化合物在不同的天然气处理装置中的分布规律很有必要,对含汞气田的合理开发、防治汞污染及保护操作人员人身安全具有指导作用。

VMGSim 作为计算准确、功能强大以及高性价比的稳态流程模拟软件,可以详细预测工艺装置和工厂的性能。VMGSim 拥有完善的热力学物性系统。物性数据库包括了汞、卤化汞、氧化汞、硫化汞等在内的 5 600 多个纯组分,100 000 个以上的二元

交互作用参数数据库,以及大量的混合物交互作用参数,可以在此基础上进行物性数据的严格计算。

在通用模拟软件的相平衡计算中,任何一种方法都是基于一种状态方程或活度系数法。状态方程法优点在于可在一个很宽的温度和压力范围内应用状态方程,包括亚临界和超临界范围^[2]。VMGSim 软件中的基于 P-R 状态方程的 APR-Natural Gas 模型已被精细地调整,能够正确估算纯汞的蒸气压以及汞在各种烃类、水及甘醇类等极性溶剂中的溶解度,从而使其能够准确预测汞在石油天然气处理工艺流程中的分布情况。

1 烃水露点控制装置汞分布模拟及特征

烃水露点控制装置采用 J-T 阀节流制冷脱水脱烃工艺,通过节流降压控制适当的低温分离温度,大

收稿日期:2017-07-27

作者简介:张凌轩(1993-),女,硕士生;蒋洪(1965-),男,硕士,副教授,研究方向为油气集输工艺理论与技术,通讯联系人,028-61602452, jihos@163.com。

表 3 不同注醇量下的主要物流汞流量

注醇量/ (kg·h ⁻¹)	原料气 汞流量/ (kg·h ⁻¹)	外输 干气/ (kg·h ⁻¹)	MEG 富液/ (kg·h ⁻¹)	MEG 贫液/ (g·h ⁻¹)	闪蒸 气/(g· h ⁻¹)	再生塔塔 排放气/ (g·h ⁻¹)
1200	0.107	0.04	0.0562	0.0234	2.93	0.0724
1300	0.107	0.0376	0.06	0.03	2.78	0.0786
1400	0.107	0.0348	0.0632	0.0453	2.65	0.0848
1500	0.107	0.0323	0.0661	0.0611	2.52	0.091
1600	0.107	0.03	0.0687	0.08	2.4	0.0974

注:汞浓度均指 20℃, 101.325 kPa 标况下浓度。

低温分离烃水露点控制工艺后的外输干气汞含量为 180.54 μg/m³, 汞含量大幅下降, 大量汞冷凝进入醇烃混合液中, 可见低温对汞有冷凝作用, 低温分离过程具有较强的脱汞效果。

(2) 主要物流汞浓度表明再生塔顶的生产污水、外输干气、稳定凝析油、闪蒸气以及乙二醇再生塔尾气中的汞含量依次降低, 再生塔顶污水中的汞占总体汞含量的 56%, 外输干气中的汞占总体汞含量的 35%。且主要物流汞含量均超出了规定的限值指标, 需要做进一步的脱汞处理。

(3) 模拟不同注醇量下的汞分布可知, 随着注醇量由 1 200 kg/h 增加至 1 600 kg/h, 外输干气及闪蒸气的汞含量逐渐降低, 乙二醇富液中的汞含量不断升高, 可见乙二醇对汞有一定的富集作用, 可以吸收原料气中部分的汞, 因此, 低温分离工艺中, 乙二醇注入量的增加有利于原料气中汞的脱除。但是随着注醇量的增大, 外输干气汞含量降低值越小, 所以从经济性考虑, 注醇量不宜过大。

2 活化 MDEA 脱碳装置汞分布模拟及特征

天然气中 CO₂ 的存在会导致设备和管道的腐蚀, 造成天然气的热值不达标。因此根据处理需要, 要求脱碳装置处理后的天然气满足《天然气》中二类天然气的技术指标要求, 即 CO₂ 体积分数小于 3%。

2.1 活化 MDEA 脱碳装置基础数据

国内某气田高含二氧化碳原料气经加热、节流后进入活化 MDEA 脱碳装置, 脱碳后的天然气经三甘醇脱水装置脱水后作为商品天然气外输。经脱碳装置再生单元得到的酸气(主要含 CO₂ 气体)依次进入 CO₂ 增压装置、CO₂ 干燥装置和 CO₂ 液化装置, 分别进行增压、深度脱水(水露点 ≤ -30℃) 以及液化, 液体 CO₂ 装车外输至用户或用于油井回注采油, 最终实现净化天然气外输和二氧化碳的回收利用。

天然气净化厂脱碳装置处理量为 120×10⁴ m³/d, 原料气压力为 5.7 MPa, 温度为 15℃, 原料气组成见表 4, 原料气汞含量为 920 μg/m³。

表 4 活化 MDEA 脱碳装置天然气气质组成(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

2.2 活化 MDEA 脱碳装置汞分布模拟

根据该气田天然气净化厂的活化 MDEA 脱碳工艺流程和运行参数, 利用 VMGSim 软件进行模拟, 模拟过程不计热损失, 未考虑汞在管道、设备中的吸附、渗透及析出, 模拟流程如图 2, 主要物流汞含量见表 5。

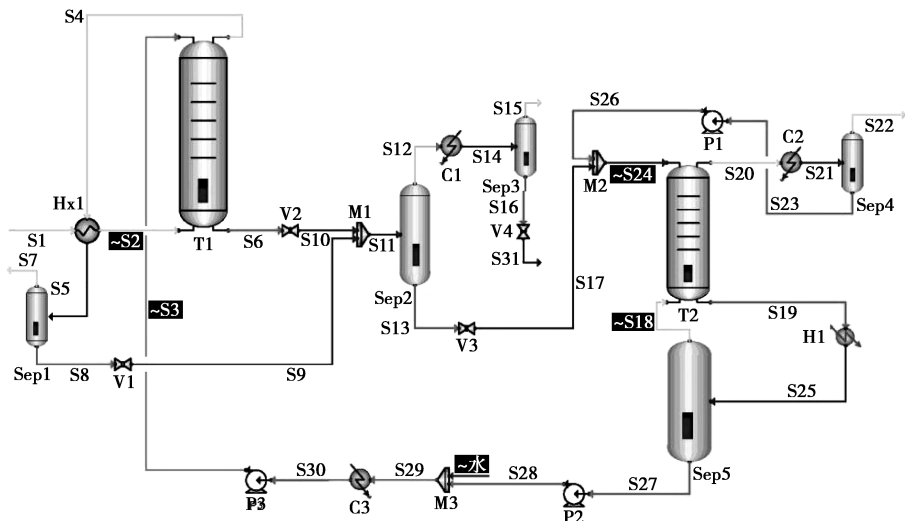


图 2 活化 MDEA 脱碳装置模拟流程图

表 5 活化 MDEA 脱碳工艺主要物流汞含量

主要物流	原料气	湿净化气	MDEA 富液	MDEA 贫液	闪蒸气	再生塔塔顶排放气
温度/℃	15	26	83.8	75	83.4	65.9
压力/kPa	5700	5550	5650	50	1900	50
摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	2085.21	1455.98	16719.26	16041.26	21.56	703.98
质量流量/(kg·h ⁻¹)	53280.8	26050.95	545910.64	517499.5	612.15	28362.44
汞流量/(kg·h ⁻¹)	0.046	0.002204	0.1006	0.05685	0.000302	0.04346
汞浓度	920 μg/m ³	63 μg/m ³	230.4 μg/L	123.8 μg/L	584.7 μg/m ³	2572.3 μg/m ³

注:汞浓度均指 20℃, 101.325 kPa 标况下浓度。

2.3 活化 MDEA 脱碳装置汞分布特征

根据活化 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特征如下。

(1)原料气中汞含量很高,高达 920 μg/m³,经活化 MDEA 脱碳后的湿净化气汞含量为 63.073 μg/m³,汞含量大幅下降。可见 MDEA 溶液对汞具有很强的吸附作用。

(2)随着富液的降压升温,大量的汞富集在闪蒸气中,闪蒸气中的汞浓度达到 584.78 μg/m³。

(3)在高温低压的 MDEA 再生条件下,大量的汞从 MDEA 富液中溢出,在再生塔塔顶排放气中富集,汞含量高达 2 572.29 μg/m³。

3 三甘醇脱水装置汞分布模拟及特征

天然气中脱酸后还需要脱水以满足商品气的水露点指标,当要求天然气露点降在 30~70℃时,通常采用甘醇吸收法脱水。GB 17820《天然气》中规定在天然气交接点的压力和温度条件下,天然气的水露点应比最低环境温度低 5℃。

3.1 三甘醇脱水装置基础数据

国内某气田中央处理厂共设 4 套 TEG 脱水装置,湿天然气进厂后经调压、分离、计量,输送至 TEG 脱水装置,单套装置处理规模为 500×10⁴ m³/d,最大为 550×10⁴ m³/d。原料气压力为 9.5 MPa,温度 40℃,原料气组成见表 6,原料气汞浓度 180 μg/m³。

表 6 三甘醇脱水装置原料气组成(干基) %

组分	N ₂	CO ₂	He	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄
摩尔分数	0.582	0.691	0.0069	98.073	0.5314	0.042	0.0067
组分	nC ₄	iC ₅	nC ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
摩尔分数	0.010	0.0036	0.0038	0.0044	0.0272	0.0065	0.0031
组分	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄		
摩尔分数	0.0018	0.0022	0.0027	0.0007	0.0014		

3.2 三甘醇脱水装置汞分布模拟

根据该厂的三甘醇脱水工艺流程和运行参数,利用 VMGSim 软件进行模拟,模拟过程不计热损失,未考虑汞在管道、设备中的吸附、渗透及析出,模拟流程如图 3 所示,主要物流汞含量见表 7。

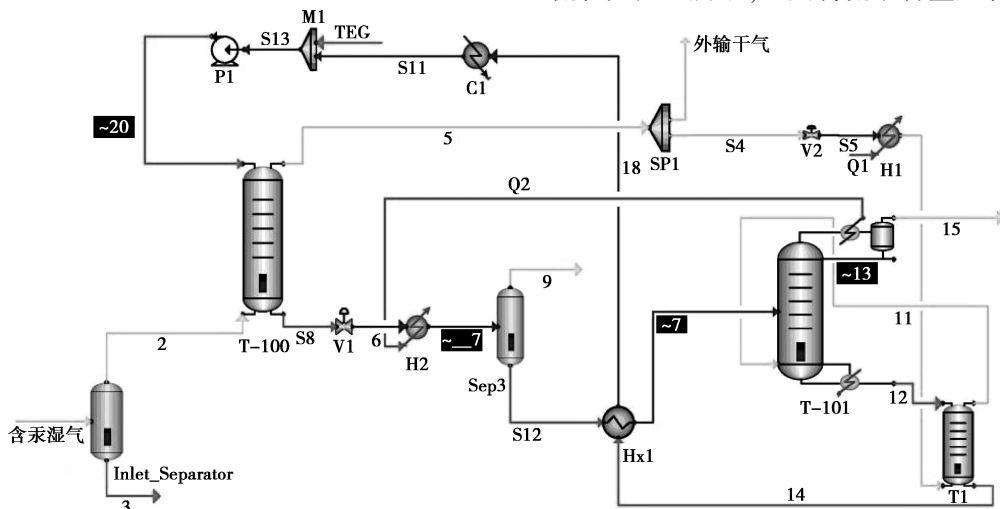


图 3 三甘醇脱水装置模拟流程图

表7 三甘醇脱水工艺主要物流汞含量

主要物流	原料气	外输干气	三甘醇富液	闪蒸气	三甘醇贫液	再生塔塔顶排放气
温度/℃	40	40.2	40	44.8	191.5	93
压力/kPa	9500	9450	9490	495	30	10
摩尔流量/(kmol·h ⁻¹)	8688.75	8668.18	61.62	2.17	51.05	18.41
质量流量/(kg·h ⁻¹)	142951.88	142594	7715.48	37.88	7521.31	320.79
汞流量/(kg·h ⁻¹)	0.0375	0.03738	7.9×10 ⁻⁵	4.9×10 ⁻⁵	0	7.3×10 ⁻⁵
汞浓度	180 μg/m ³	179.67 μg/m ³	11.22 μg/L	941.8 μg/m ³	0	165.2 μg/m ³

注:汞浓度均指20℃,101.325 kPa标况下浓度。

3.3 三甘醇脱水装置汞分布特征

根据三甘醇脱水工艺的 VMGSim 软件模拟结果,可总结出三甘醇脱水装置中的汞分布规律如下。

(1)原料气中汞含量为 180 μg/m³,外输干气中的汞含量为 179.67 μg/m³。可见,三甘醇对含汞天然气中的汞吸收效果很弱。

(2)三甘醇富液经过降压和升温后,富液中的微量汞在闪蒸罐中大量挥发,导致闪蒸罐分离气中的汞含量高达 941.8 μg/m³。

(3)三甘醇贫液中汞含量为 0 μg/L,富液中的汞和汽提气中的汞均富集到再生塔塔顶排放气中。可见三甘醇再生中的精馏和汽提有利于三甘醇中汞的脱附。

4 结论

选取国内3个高含汞气田的天然气处理装置作为研究对象,采用 VMGSim 软件对烃水露点控制装置、三甘醇脱水装置以及活化 MDEA 脱碳装置进行了汞分布模拟研究,可以得出以下主要结论。

(1)烃水露点控制装置原料气汞含量 500 μg/m³,经低温分离外输气汞含量降为 180.54 μg/m³,可见低温分离过程可以冷凝汞,具有较强的脱汞效果,并发现乙二醇对汞有一定的富集作用,可以吸收原料气中一定量的汞。

(2)三甘醇脱水装置原料气中汞含量为 180 μg/m³,外输干气中的汞含量为 179.67 μg/m³,可见三甘醇对天然气中的汞吸收效果很弱,且精馏和汽提有利于三甘醇富液中微量汞的解吸。

(3)活化 MDEA 脱碳装置原料气汞含量 920

μg/m³,湿净化气汞含量为 63.073 μg/m³,可见 MDEA 溶液对汞具有很强的吸附作用,而降压闪蒸和再生精馏作用有利于 MDEA 富液中汞的解吸。

(4)研究表明,Hg⁰在25℃下在醇中的溶解度 <1 mg/L,HgCl₂在25℃下在醇中的溶解度 >501 mg/L^[4]。但目前国内外关于不同醇类对汞元素的溶解吸收研究较少,值得进一步研究分析。

(5)烃水露点控制装置的外排污水、外输干气、稳定凝析油以及燃料气中的汞含量超出了规定的限值指标,三甘醇脱水装置及活化 MDEA 脱碳装置的外输干气和燃料气的汞含量均超出了规定的限值指标,需要做进一步的脱汞处理。天然气处理厂需要进行汞污染控制的根本措施是设置脱汞单元。当天然气中汞含量较高(>50 μg/m³)时,属于高危含汞气体^[5],通常采用湿气脱汞方案以防止汞的二次污染。

参考文献

- [1] David Lang, Dr Murray Gardner, Dr John Holmes. Mercury arising from oil and gas production in the United Kingdom and UK continental shelf [R]. IKIMP, 2012.
- [2] 廖小敏. 聚乙二醇二甲醚 (NHD) 脱硫系统模拟与优化改造 [D]. 南昌: 南昌大学, 2010: 1-59.
- [3] 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, 31(3): 80-84.
- [4] National Risk Management Research Laboratory. Mercury in petroleum and natural gas: Estimation of emissions from production, processing, and combustion [R]. EPA, 2001.
- [5] Wilhelm S M, Isa M, Afdzal A, et al. Mercury in SE asia produced fluids-holistic approach to managing offshore impacts [C]. International Petroleum Technology Conference, 2008. ■