

# 凝析油脱汞工艺方案研究

蒋斌, 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:** 针对凝析油中总汞含量、有机汞含量不同, 提出了 3 种不同的凝析油脱汞工艺方案。从脱汞原理、关键技术、影响因素、工艺特点等方面对 3 种脱汞方案进行了详细分析, 对含汞气田凝析油脱汞具有指导意义。固体吸附方案适用于总汞和有机汞含量不高的凝析油, 分解-吸附方案适用于总汞含量不高且有机汞含量高的凝析油, 分解-气提-吸附方案适用于总汞和有机汞含量很高的凝析油。

**关键词:** 凝析油; 脱汞; 工艺分析; 影响因素; 适用情况

中图分类号: TE65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0201-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.047

## A study on process for mercury removal from natural gas condensate

JIANG Bin, JIANG Hong\*, ZHANG Lei

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

**Abstract:** Three different schemes for removing mercury from natural gas condensate are proposed in the light of variable total mercury content and organic mercury content in gas condensate. These three mercury removal schemes are analyzed in detail from the aspects of mercury removal principle, key technologies, influencing factors and technological characteristics. The schemes and analysis have a guiding significance for mercury removal from condensate in gas field. The solid adsorption scheme is suitable for the gas condensate with low content of total mercury and organic mercury. The decomposition-adsorption scheme is suitable for the gas condensate with low total mercury content and high organic mercury content. The decomposition-stripping-adsorption scheme is suitable for the gas condensate with high total mercury and organic mercury contents.

**Key words:** natural gas condensate; mercury removal; process analysis; influence factors; application situation

汞遍布于所有化石燃料中, 并以污染物的形式存在。世界大多地区天然气田中均含有汞, 其中凝析油汞含量一般为  $10 \sim 3\,000 \mu\text{g/L}^{[1]}$ , 主要以单质汞、有机汞和离子汞的形式存在。汞具有毒性、腐蚀性和生物累积性, 凝析油中痕量汞也会腐蚀低温铝制设备, 使贵金属催化剂中毒, 降低油品质量, 危害环境和人体健康, 脱除凝析油中汞及汞化物很有必要。

与天然气脱汞不同, 凝析油中重烃、有机汞的存在增加了脱汞的难度。目前, 凝析油脱汞工艺有化学吸附、化学沉淀、气提和膜分离等<sup>[2]</sup>。化学吸附技术成熟、流程简单、脱汞效率高, 工业应用最多。化学沉淀流程复杂且引入新杂质硫, 工业上多用于原油脱汞。气提工艺避免了液烃脱汞的缺点, 但气体介质需求量大。膜分离技术较新, 处理规模有限, 目前仍处于实验研究阶段。由于原料来源不同, 世界各地凝析油的组成、汞含量及汞形态均不相同, 目前并没有一种脱汞工艺能用于所有地区的凝析油。针对凝析油中汞含量、汞形态不同, 提出了 3 种凝析油

脱汞工艺方案, 对它们的脱汞原理、关键技术、影响因素和工艺特点进行分析, 对含汞气田凝析油脱汞方案设计具有指导意义。

## 1 固体吸附方案

### 1.1 脱汞原理

固体吸附方案仅采用化学吸附工艺达到脱除凝析油中汞及汞化物的目的。含汞凝析油流经固体吸附床时, 汞与脱汞剂表面的活性物质发生化学或汞齐化反应, 生成稳定的  $\text{HgS}$ 、 $\text{HgI}_2$  或汞齐等汞化物并附着于脱汞剂载体的微孔表面<sup>[3]</sup>。凝析油脱汞剂由活性物质和载体 2 部分组成, 利用浸渍技术将活性物质均匀分布于载体表面, 载体(氧化铝、活性炭、分子筛等)的微孔结构拥有巨大的表面积, 增大了汞与活性物质的接触面积, 适合大规模商业应用<sup>[4]</sup>。根据吸附动力学原理, 汞吸附过程分为 3 个连续阶段: 吸附质外部扩散(膜扩散)、孔隙扩散、吸附反应<sup>[5]</sup>。吸附过程主要由前 2 个阶段决定, 脱汞剂颗粒直径影响膜扩散速度, 微孔孔隙的大小及结

收稿日期: 2017-09-22; 修回日期: 2018-01-30

作者简介: 蒋斌(1993-), 女, 硕士生; 蒋洪(1965-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为天然气集输与处理, 通讯联系人, 028-61602452, jihos@163.com。

构、汞及汞化合物颗粒大小及结构等因素与孔隙扩散速度有关。因此,评价凝析油脱汞剂吸附性能的主要指标有孔容、孔径、比表面积、堆积密度和颗粒直径等。

## 1.2 工艺流程分析

### 1.2.1 流程描述

图 1 为固体吸附方案脱汞流程,脱汞单元包括预处理装置、脱汞装置和后续处理装置。含汞凝析油先后经前置过滤器和液液聚结器预处理脱除固体颗粒和游离水,随后进入脱汞塔,凝析油在脱汞塔中的停留时间通常为 15~60 min,最后进入后置过滤器脱除从脱汞塔带出的粉尘和固体颗粒。为保证脱汞剂吸附效果和使用寿命,凝析油预处理技术要求如下:①对直径 10 μm 以上固体颗粒脱除率达 99.9%;②游离水含量最大为 10 mg/L;③脱汞单元位于稳定单元后,确保进料凝析油完全为液相。

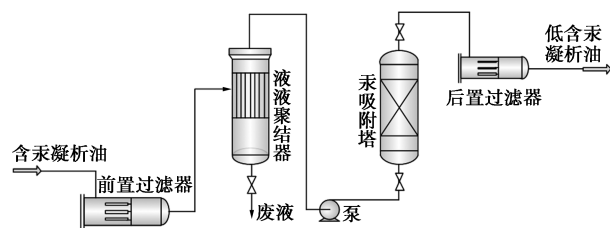


图 1 固体吸附方案脱汞流程

### 1.2.2 脱汞剂选用

目前,常用凝析油脱汞剂有负载型金属硫化物、负载型金属卤化物和载银分子筛 3 类<sup>[6]</sup>,其对比分析见表 1。根据凝析油组分、汞形态、汞含量及用户要求等条件,选择合适的脱汞剂。

表 1 凝析油常用脱汞剂对比

脱汞剂	脱汞原理	技术特点
负载型金属硫化物(以硫化铜为主)	$\text{Hg} + \text{M}_x\text{S}_y \longrightarrow \text{HgS}(\text{s}) + \text{M}_x\text{S}_{y-1}$	(1) 脱汞效率高、汞吸附容量大; (2) 技术成熟、现场应用广; (3) 重烃、有机汞影响吸附性能
负载型金属卤化物(以碘化钾为主)	$\text{Hg} + \text{C} \longrightarrow \text{Hg}(\text{C})$ $\text{Hg}(\text{C}) + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{XHgX} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{X}^-$	(1) 能脱单质汞、有机汞和离子汞; (2) 活性物质利用率低、汞吸附容量小; (3) 游离水易带走活性物质
载银分子筛	$\text{Hg} + \text{Ag} \longrightarrow \text{HgAg}$	(1) 能实现脱水脱汞双重功能; (2) 多用于轻烃脱汞; (3) 脱汞剂成本较高、再生能耗高

负载型金属硫化物活性物质多采用硫化铜,与汞反应迅速且利用率高,仅少量的反应活相硫(CuS形式)就能获得较高的汞吸附容量<sup>[7]</sup>。该类脱汞剂能脱除单质汞和部分有机汞,但对有机汞的吸附能力明显弱于单质汞,主要脱除单质汞。工作异常时凝析油中混入少量游离水,汞与硫化铜反应释放的热量蒸发掉游离水,脱汞剂骨架结构不会破坏。负载型金属硫化物适应性强、汞吸附容量大,工业上应用最多,适用于总汞和单质汞含量较高的凝析油。

负载型金属卤化物通常采用腐蚀性小、毒性小、价格便宜的碘化钾浸渍活性炭,碘在活性炭的催化作用下与离子汞、有机汞和单质汞形成强化学键,能脱除凝析油中所有类型的汞<sup>[8]</sup>。微量的游离水也会溶解碘化钾,使用时必须完全脱除游离水,这一技术要求极大程度上限制了其在工业领域的应用。该类脱汞剂对水的适应性差、汞吸附容量小,适用于痕量汞、有机汞和离子汞含量高的凝析油。

载银分子筛主要脱除单质汞,在同一脱汞塔上部装载普通分子筛,吸附塔下部载银分子筛,能实现脱水脱汞双重功能<sup>[9]</sup>。载银分子筛可再生利用,但价格昂贵、再生能耗高,一般与普通分子筛联合使用更经济。载银分子筛主要用于重烃含量较少、以单质汞为主的凝析油脱汞,而工业上多用于轻烃脱汞。

### 1.2.3 工艺特性分析

固体吸附方案脱汞效率主要取决于凝析油组分、汞形态、汞含量和含水量等因素,具体分析如下:①脱汞剂的微孔结构易物理吸附重烃等大分子物质,堵塞汞与活性物质间的接触通道,降低脱汞剂有效汞吸附容量。②凝析油脱汞剂国外供应、价格高、吸附其他物质易饱和,处理汞含量高的凝析油将增加脱汞运行成本。有资料表明,凝析油总汞含量高于 400 μg/L 时,固体吸附方案用于凝析油脱汞经济性较差<sup>[10]</sup>。③脱汞剂载体对水有较强的亲和力,游离水的存在易使脱汞剂饱和失效,导致汞吸附塔出口凝析油汞含量不能满足用户要求。④气体会堵塞脱汞剂微孔孔隙,阻止凝析油通过孔隙与活性物质反应,致使脱汞剂失效、塔内凝析油断流、吸附床压降增加。

固体吸附方案广泛应用于凝析油脱汞工业领域,全球目前已有近百套凝析油脱汞装置采用此方案,具有以下特点:①工艺流程简单、技术成熟;②脱汞效率高、脱汞深度能达 1 μg/L;③出口凝析油汞含量受重烃、游离水、气体等物质的影响,预处理单元的优化设计显得尤为重要。因此,该方案适用于

总汞含量不高、有机汞含量较少的凝析油脱汞,经济性、实用性好。

## 2 分解-吸附方案

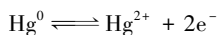
### 2.1 脱汞原理

分解-吸附方案在高温下先将有机汞、离子汞转化为单质汞,再固体吸附单质汞。目前,关于转化或脱除凝析油中有机汞、离子汞的研究主要集中在国外:①负载型金属卤化物脱汞剂,对水的适应性差,仅适用于痕量汞凝析油<sup>[11]</sup>;②化学沉淀剂(多硫化物溶液),引入新杂质硫,产生含汞废水引起二次污染<sup>[12]</sup>;③高温催化分解,转化效率高,但能耗较高<sup>[13]</sup>;④膜材料、纳米材料等新技术,处理规模有限,工艺不成熟<sup>[14]</sup>。目前工业上应用较多的有机汞转化工艺是高温催化分解,以法国 Axens 开发的 IFP 工艺为主<sup>[15]</sup>。

IFP 工艺第一阶段:有机汞、离子汞转化为单质汞,其中有机汞转化原理是在氢气存在条件下,凝析油通过氢解催化剂(载铂/钨),在 160~200℃ 温度下氢原子加成到每个有机汞分子碎片上,致使 Hg-C 键断裂生成单质汞。有机汞转化反应式如下:



离子汞转化原理是单质汞与离子汞间存在以下平衡状态<sup>[16]</sup>:



当温度低于 100℃ 时,单质汞向氧化状态( $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$ )方向进行;当温度高于 100℃ 时,氧化状态汞向还原状态( $\text{Hg}^0$ )方向进行。有机汞转化塔内温度高于 100℃,离子汞转化为单质汞。

IFP 工艺第二阶段:单质汞固体吸附,在常温常压下将单质汞化学键合到凝析油脱汞剂(负载型金属硫化物)上,化学反应式如下:



### 2.2 工艺流程分析

#### 2.2.1 流程描述

IFP 两阶段脱汞工艺流程如图 2 所示。流程简述如下。

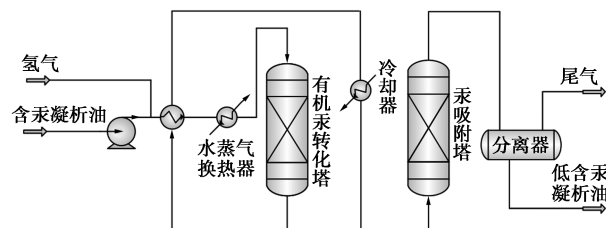


图 2 IFP 两阶段脱汞工艺流程

第一阶段有机汞转化过程,将一定量(气油比为 1~3 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>)氢气通入凝析油中,气液混合物与有机汞转化塔釜液换热后,再加热至一定温度(160~200℃),以保证有机汞、离子汞完全转化为单质汞。然后进入装有催化剂 AxTrap841 的有机汞转化塔,氢解催化有机汞。

第二阶段单质汞脱除过程,该过程是一个放热过程,温度高不利于反应进行,通常在常温下进行该过程。为保证理想的脱汞效果,有机汞转化塔出口温度过高的凝析油需先冷却至环境温度,再进入装填 AxTrap273 脱汞剂的脱汞塔。最后分离凝析油和尾气,尾气燃烧排放,低含汞凝析油去储存装置。

#### 2.2.2 工艺特性分析

分解-吸附方案的脱汞效率与有机汞分解和固体吸附 2 个过程有关,有机汞分解的关键在于如何将凝析油中汞化合物完全转化为单质汞。根据汞化合物转化反应动力学,转化速率与温度之间的关系可用 Arrhenius 方程表示<sup>[17]</sup>,计算公式如下:

$$[\text{Hg}^{2+}]_t = [\text{Hg}^{2+}]_i e^{-kt}$$

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

式中: $k$  为表观一阶速率常数; $t$  为时间; $[\text{Hg}^{2+}]_i$  为初始时刻离子汞浓度; $[\text{Hg}^{2+}]_t$  为  $t$  时刻离子汞浓度; $A e^{-E_a/RT}$  为 Arrhenius 方程,描述温度与反应速率系数间定量关系。

由此可见,温度越高, $\text{Hg}^{2+}$  转化为单质汞的速率越快。但温度不宜过高,否则凝析油中部分烃类会裂解,分子质量大的组分易形成积炭。在保证转化速率和防止烃类裂解的条件下,最佳分解温度为 160~200℃。

分解-吸附方案具有以下特点<sup>[16]</sup>:①能脱除各种形式的汞,脱汞效率达 99%,脱汞深度达 1 μg/L;②汞含量适用范围宽(高达 1 800 μg/L)、适应性强;③工艺较复杂,能耗较高,成本较高。该方案适用于总汞含量较高且有机汞含量占比大的凝析油,全球已有数十套凝析油脱汞装置采用此方案。

## 3 分解-气提-吸附方案

### 3.1 脱汞原理

分解-气提-吸附方案先将有机汞转换为单质汞,然后气提初步脱除单质汞,最后固体吸附深度脱除凝析油中单质汞,出口凝析油汞含量满足用户要求<sup>[18]</sup>。有机汞分解流程选择高温催化氢解方法。气提脱汞流程是一个物理过程,原理是利用一种气-液两相平衡而建立一种新的气-

液平衡状态。高温条件下,单质汞的饱和蒸气压升高,单质汞易以汞蒸气的形式从凝析油中挥发出来,随气体介质流出。

气提脱汞流程:含汞凝析油从气提塔上部进入,用作分离的气体介质从气提塔下部进入,凝析油与气体介质在气提塔中逆向接触<sup>[19]</sup>。塔内温度由上而下逐渐升高,凝析油中单质汞饱和蒸气压逐渐升高,凝析油中单质汞转移至气体介质中,再利用气体脱汞技术脱除气体介质中单质汞。气提过程一般采用填料塔,目的是增加凝析油与气体介质接触面积。气体介质可选用天然气、氢气、空气、氮气、硫化氢等气体。由于天然气在中央处理厂容易获得且容易吸收单质汞,实际生产中多采用天然气作为气体介质,脱汞后可作燃料气或商品气。

### 3.2 工艺流程分析

#### 3.2.1 流程描述

分解-气提-吸附方案脱汞工艺流程如图 3 所示,流程简述如下。

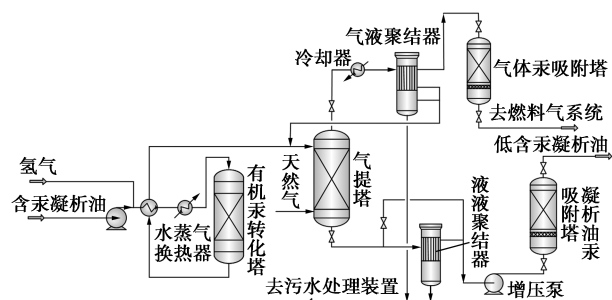


图 3 分解-气提-吸附方案脱汞工艺流程

高含汞凝析油和氢气混合物与有机汞转化塔釜液和水蒸汽换热后,进入有机汞转化塔将有机汞、离子汞转化为单质汞,然后进入气提塔脱除部分单质汞。气提过程用作分离的天然气将凝析油中单质汞转移入天然气后,含汞天然气去气体脱汞单元,凝析油去固体吸附脱汞单元深度脱汞。含汞天然气经冷却器冷却至环境温度后,进入气液聚结器脱除从凝析油中带出的轻烃,轻烃回收,天然气经气体汞吸附塔脱汞后去燃料气系统。凝析油经过液液聚结器脱除游离水后,泵送至汞吸附塔深度脱汞,低含汞凝析油外输或去储存装置。

该方案凝析油有机汞转化过程操作条件及催化剂选择、凝析油汞吸附过程预处理技术要求及脱汞剂选择与上述 2 种方案相同。气提过程温度、压力和天然气需求量根据现场工艺条件和要求脱汞深度确定。天然气脱汞以化学吸附和低温分离为主,低

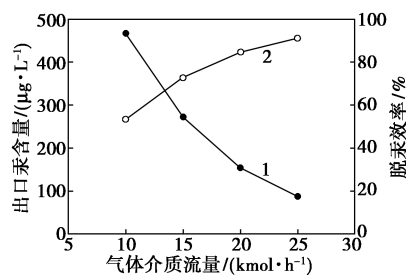
温分离脱汞效率低、二次污染严重,现逐渐被化学吸附工艺替代,天然气主要采用化学吸附法脱汞<sup>[20]</sup>。天然气脱汞剂有载硫活性炭、负载型金属硫化物和载银分子筛 3 类。载硫活性炭国内供应、价格便宜,适用于干气脱汞;负载型金属硫化物适应性强,适用于湿气脱汞和干气脱汞;载银分子筛价格高、工艺复杂,一般与普通分子筛联合使用更经济。该方案天然气脱汞单元推荐采用负载型金属硫化物,为保证脱汞效果预处理要求如下:①天然气进料温度应高于其水露点 5℃ 以上;②天然气中液相含量最大为 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;③对 0.3  $\mu\text{m}$  以上液滴脱除效率达 99.999%。

#### 3.2.2 工艺特性分析

该方案脱汞效率与有机汞分解、气提和固体吸附 3 个过程紧密相关。气提过程脱汞效果取决于气体介质流量、气提温度等因素。通过 HYSYS 软件单独模拟了凝析油气提脱汞流程,研究了气体介质流量和气提温度对脱汞效率的影响。凝析油处理量 2  $\text{m}^3/\text{h}$ ,初始汞含量 1 000  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,气提塔压力 700 kPa。图 4 和图 5 分别为脱汞效率与气体介质流量、气提温度之间的变化曲线,得出以下结论。

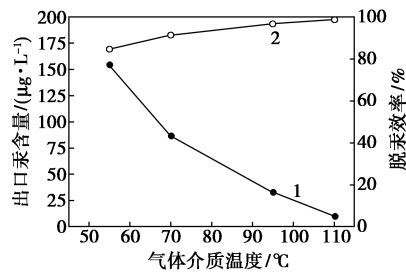
(1) 进料天然气温度(55℃)、压力不变条件下,天然气流量越大,脱汞效率越高。天然气流量为 25  $\text{kmol}/\text{h}$  时,能将凝析油中单质汞含量从 1 000  $\mu\text{g}/\text{L}$  降低至 88  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,脱汞效率达 91%。但流量过大,会增加气提塔和气体脱汞装置尺寸,占地面积大、经济性差。

(2) 压力、天然气流量不变,天然气温度越高,脱汞效率越高,相同脱汞效率下所需天然气量越小。进料天然气温度为 95℃ 时,能将凝析油中单质汞含量从 1 000  $\mu\text{g}/\text{L}$  降至 33  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,脱汞效率达 96.7%。但气体介质温度越高,凝析油中的越多的轻质组分易随气体介质流出,必须设轻烃回收装置,增加处理成本。



1—出口汞含量;2—脱汞效率

图 4 脱汞效率随气体介质流量变化规律



1—出口汞含量;2—脱汞效率

图5 脱汞效率随气体介质温度变化规律

分解-气提-吸附方案能处理总汞和有机汞含量很高的凝析油,具有以下特点:①分解过程有机汞转化效率高;②气提过程初步脱汞利用气体脱汞的优势,避免了所有液烃脱汞的缺点;③延长吸附过程脱汞剂使用寿命,降低吸附过程脱汞成本;④脱汞深度能达  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ,保证了凝析油脱汞单元出口汞含量要求;⑤整个方案工艺流程复杂,设备多,能耗高,投资及运营成本高。因此,该脱汞方案适用于总汞含量很高且有机汞含量占比大的凝析油,目前全球已有2套凝析油脱汞装置采用此方案。

#### 4 结论

(1) 固体吸附方案脱汞剂主要选用适应性强的负载型金属硫化物,汞吸附容量大、脱汞深度能达  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ 。脱汞效果受凝析油组分、汞含量和汞形态影响,预处理单元的优化设计非常重要。该方案适用于总汞含量不高、有机汞和离子汞含量较少的凝析油脱汞。

(2) 分解-吸附方案先高温催化氢解将有机汞转化为单质汞,再固体吸附单质汞,脱汞效率的关键是能否将有机汞完全转化为单质汞。该方案脱汞深度能达  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ,但工艺流程较复杂,脱汞成本较高,适用于总汞含量较高且有机汞含量占比大的凝析油。

(3) 分解-气提-吸附方案分解过程采用高温催化氢解法,气提脱除部分单质汞,吸附深度脱汞。该方案能同时脱除单质汞、有机汞和离子汞,脱汞深度能达  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ,脱汞效果与有机汞是否完全分解、气提过程温度和气体介质质量、吸附过程含水量等因素有关。但该方案工艺流程复杂、投资及运营成本高,适用于总汞含量很高且有机汞含量占比大的凝析油。

#### 参考文献

[1] Wilhelm S M, Kirchgessner D A. Mercury in petroleum and natural

gas-estimation of emissions from production, processing, and combustion [M]. United States Environmental Protection Agency, National Risk Management Research Laboratory, 2001: 24-27.

- [2] Tsoung Y Yan. Mercury removal from oils [J]. Chemical Engineering Communications, 2000, 177(1): 15-29.
- [3] Almalki A R. Development of sorbent materials to remove mercury from liquid hydrocarbons [D]. King Fahd University of Petroleum and Minerals, 2012.
- [4] Sugier A, Villa F L A. Process for removing mercury from a gas or a liquid by absorption on a copper sulfide containing solid mass; US, 4094777 [P]. 1978-06-13.
- [5] 王正芳. 载铁活性炭的制备及对P(V)的吸附性能研究 [D]. 南京: 南京大学, 2011.
- [6] 王阳, 田利男. 凝析油脱汞工艺 [J]. 天然气与石油, 2012, 30(2): 32-35.
- [7] Cousins M J. Mercury removal; US, 8177983B2 [P]. 2012-05-15.
- [8] Sato K, Shibuya H. Mercury-removal adsorbent, method of producing mercury-removal adsorbent, and method of removing mercury by adsorption; US, 8598072 [P]. 2013-12-03.
- [9] Weekman V W, Yan T Y. Regenerative mercury removal process; US, 5419884 [P]. 1995-05-30.
- [10] Braden M L, Lordo S A. Removal of mercury and mercuric compounds from crude oil streams; US, 8524074 [P]. 2013-09-03.
- [11] Menamara J D. Product/process/application for removal of mercury from liquid hydrocarbon; US, 5336835 [P]. 1994-08-09.
- [12] Frankiewicz T C, Gerlach J. Process for removing mercury from liquid hydrocarbons using a sulfur-containing organic compound; US, 6685824 [P]. 2004-02-03.
- [13] Roussel M, Courty P, Boitiaux J P, et al. Process for elimination of mercury and possibly arsenic in hydrocarbons; US, 4911825 [P]. 1990-03-27.
- [14] Den Boestert J L W C, Nijmeijer A, Smit C J. Method for reducing the mercury content of natural gas condensate and natural gas processing plant; US, 9034175 [P]. 2015-05-19.
- [15] Candelon J C, Pucci A, Jubin C. Process for elimination of mercury contained in a hydrocarbon feed with hydrogen recycling; US, 9011676 [P]. 2015-04-21.
- [16] 张哲, 梁金川, 黄永恒. 凝析油脱汞工艺分析 [J]. 石油化工应用, 2011, 30(12): 88-90.
- [17] Charles Iii L J, Lambertsson L T, Björn E L, et al. Removing mercury from crude oil; US, 9574140 [P]. 2017-02-21.
- [18] Shibuya H, Sato K, Yamaguchi Y, et al. Mercury removal apparatus for liquid hydrocarbon; US, 7968063 [P]. 2011-06-28.
- [19] Yan T Y. Process for removing mercury from water or hydrocarbon condensate; US, 4962276 [P]. 1990-10-09.
- [20] 蒋洪, 梁金川, 严启团, 等. 天然气脱汞工艺技术 [J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(1): 26-31. ■