气田水中汞的赋存形态分析及其脱除方法

张 锋¹ 李 森^{2,3,4*} 刘 涛¹ 张洪杰¹ 唐楚寒⁵ 李 璐²

(新疆油田公司采气一厂¹,克拉玛依 834000;贵州美瑞特环保科技有限公司²,贵阳 550001;贵州省植物园³,贵阳 550004;中国科学院地球化学研究所⁴,贵阳 550081;克拉玛依拓源化工有限公司⁵ 產屯 834000)

摘 要 目前国内对含汞废水的处理主要采用硫化法-絮凝法 不但造成药剂的浪费及处理不达标 产生的含汞污泥也难以处理 造成二次污染; 而且对汞离子去除效果较好。但新疆气田水经分析主要为悬浮汞和单质汞 ,存在少量离子汞和有机汞。吸附过滤除气田污水中汞的技术是目前最具有应用前景的。以多孔聚酰胺、改性壳聚糖和聚合硅酸铝为原料 ,制备出具有单质汞优异吸附性能和吸附选择性的纳米复合型材料; 并配合适当的装置和工艺处理后气田污水中汞浓度能够稳定在 5×10^{-9} (ppb) 以下; 而且操作简便、处理成本低。

关键词 纳米复合型材料 单质汞去除 气田污水 吸附脱汞 聚合硅酸铝中图法分类号 X703.1; 文献标志码 B

随着含汞天然气的开发,含汞气田水可能破坏生态环境,危害操作人员健康并影响正常生产^[1]。目前国内含汞污水脱汞技术使用最多的是硫化物沉淀法,并辅以絮凝剂增加沉淀物的脱除效果,进而提高汞的去除率^[2,3]。但这种方法主要是脱除水中的无机和有机离子汞^[1],不适用于单体汞;而且产生的大量含汞絮凝沉渣需委托有资质的企业进行处理,带来高昂的处理费用。吸附法作为一种经济而又有效的处理方法,由于其工艺简单,效果稳定,且不产生二次污染,近年来在含汞废水处理领域受到广泛关注^[4—9]。但目前国际上仍没有一种高效且成本较低的商业脱单质汞吸附剂。基于以上原因,在前期研究的基础上本文开展了吸附剂脱除气田中单质汞的研究。

1 材料与方法

1.1 装置和器具

本次试验采用的加热实验系统在沿用以往研究经验以及事例的基础上汞的预富集系统: 高纯氮气,聚四氟乙烯三通接头、连接管,硼硅玻璃气泡瓶,Soda-lime 干燥管,镀金石英砂管 $^{[10]}$; PYRO - 915 + 配件的 RA - 915 + 型汞分析仪; GC2000 型气相色谱仪(带电子捕获检测器) ,烘箱 ,分析天平 ,干燥器 ,孔径为 $^{0.45}$ $^{\mu m}$ 的滤膜及相应的滤器 ,离子交换柱 蠕动泵以及自制小型精密旋流器。

2016年7月14日收到

1.2 材料

高效脱单体汞吸附剂 MERIT-3(以多孔聚酰胺、改性壳聚糖和聚合硅酸铝为原料)、SAMMNS-MA01、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、Tulsion® CH-97 除汞吸附材料、二氧化二铝为载体的硫化物吸附材料(法国阿克森斯)、改性活性炭、普通活性炭以及高效除油吸附剂 LS7 有机纤维过滤材料。

1.2.1 高效脱单体汞吸附剂 MERIT-3 的制备

取 8 g 改性壳聚糖,将其倒入 30 mL 多孔聚酰胺中,当改性壳聚糖充分浸润后 加入 30 mL 去离子水 高速控温(50 $^{\circ}$) 搅拌 1 h 后,加入 2 g 聚合硅酸铝,常温不断搅拌 4 h 静置 4 h 后,洗涤、抽滤,干燥箱中 80 ~ 100 $^{\circ}$ 烘干,研磨过 40 ~ 80 目筛后,置于干燥皿中备用,作为高效脱单体汞吸附剂 MERIT-3。1.3 试验方法

1.3.1 气田水中汞的测定

气田污水中汞形态划分方法主要有两种,一种是按照化学形态划分,一种是按照活性来划分。气田水体是由水相、油相、固相组成的复杂体系。汞在这些相态中具有多种存在状态。在水相中,以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg^+ 、 $CH_3Hg(OH)$ 、 CH_3HgCl 、 $C_6H_5Hg^+$ 为主要形态;在油相中以 Hg^{2+} 、 CH_3Hg 、 CH_3HgCH_3 为主要形态;在固相中以 Hg^0 、 Hg^{2+} 、HgO、HgS、 CH_3Hg (SR)、(CH_3Hg) $_2S$ 为主要形态[11]。本文按照化学形态将气田污水中的汞划分为单质元素汞、悬浮汞、有机汞(甲基汞为主)和无机汞。

水样中不形态汞的分析基本原理是一致的,只

^{*} 通信作者简介: 李 森 , 男 副研究员。研究方向: 油气田含汞污染物防治。E-mail: 546679924@ qq. com。

是前处理方式和所加试剂不同。对于水中 Hg⁰,在现场采用高纯氮气经金管除汞后,以 350 ~ 400 mL/min的速率通入盛有气田含汞污水的气泡瓶约 30 min ,Hg⁰ 被全部吹出 ,再经 Soda-lime 除去水分后预富集到金管上,利用两次金汞齐-冷原子荧光法进行测定^[10,12]。另外 Hg⁰ 预富集取样要迅速 ,测定时不加任何试剂 ,且要在 24 h 内测定分析。对于悬浮汞 需要对水样进行膜过滤 ,并测定过滤前后水样中总汞的量 ,差值即为悬浮汞含量。而水体中有机汞主要为甲基汞 ,所以采用 GB/T 17132—1997 测定水体中的甲基汞。

1.3.2 不同吸附剂对水中单体汞的静态吸附去除

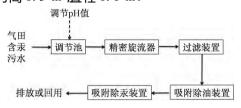
取3 L 蒸馏水,加入单体汞标液配制成 200 μg/L的含单体汞的污水。分别取8份 500 mL 样品溶液 其中1份为空白样品 其余7份添加不同吸附剂,共8组实验。根据水中目标污染物的初始浓度大小 称取同体积各类吸附材料 36 mL 分别加入到500 mL 废水中,在转速为 180 r/min 的条件下搅拌 20 min 搅拌完后分别滤纸过滤待测。

另一组取 3 L 气田污水,也分别取 8 份 500 mL 样品溶液 其中 1 份为空白样品 其余 7 份添加不同吸附剂 共 8 组实验。根据水中目标污染物的初始浓度大小 称取同体积各类吸附材料 36 mL 分别加入到 500 mL 废水中 在转速为 180 r/min 的条件下搅拌 20 min ,搅拌完后分别滤纸过滤及滤纸过滤待测。

两组区别是可以对比气田污水中的油污、悬浮物、*COD*以及其他矿化物对脱汞的影响。

1.3.3 新型气田水吸附脱汞工艺

此次试验研究的处理对象是经气田污水口直接 流出的含汞污水 含汞气田污水除汞工艺流程如图 1 所示。含汞气田水首先进入调节池,目的是控制 进水流量 同时防止脱汞在强酸以及强碱环境下进 行 然后经精密旋流装置除去其中大部分的悬浮物, 再经过滤装置除去其中的小颗粒悬浮物、胶体和大 分子有机物 然后通过蠕动泵将其运输送进吸附除 油装置 最后经吸附除汞装置脱汞后排出液进行总 汞含量测定。吸附剂除油填料是中国科学院地球化 学研究所开发的高效除油吸附剂 LS7,且可反复再 生利用;吸附剂脱汞材料是贵州美瑞特环保科技有 限公司开发的高效脱单体汞吸附剂 MERIT-3,也可 反复再生利用。实验中各级吸附柱均采用下充水流 过滤方式。处理水进入吸附柱的下充水区,通过吸 附柱下端的筛网和布漏板进入吸附剂填料区,吸附 剂填料区分为上下两层中间设有缓冲区 ,污水再吸 附填料区进行吸附除汞或油,然后通过吸附柱上端 的筛网和布漏板进入吸附柱的上充水区 ,最后通过 出水管排出。处理过程中进水流量为 30~L/h ,填充容量为高 0.3~m ,直径 0.1~m。



2 结果与讨论

2.1 气田污水中不同汞形态分析测定

在气田有代表性的工艺装置污水排放点进行取样 代表性排放点有:污水处理装置卧式零位罐提升泵出口、污水处理装置沉降罐外排泵出口、集气装置三相分离器。各装置含汞污水中总汞含量如表 1。

表 1 与 与 与 与 与 与 与 与 与 与 与 表 1 Total mercury content in different sampling points of wastewater in gas field

マザ炉 早	取样点	单质汞/	悬浮汞/	总汞含量/
水样编号		10^{-1} (ppb)	$10^{-9} (\ \mathrm{ppb})$	10 ⁻⁹ (ppb)
1#	污水处理装置卧式	23, 69	176, 47	212
	零位罐提升泵出口	23.09	170.47	
2#	污水处理装置沉	40 14	62. 08	105
	降罐外排泵出口	40. 14	02.00	103
3#	集气装置三相分离器	47. 37	58. 14	109

结果表明溶解的单质汞及悬浮汞含量的总和与总汞含量基本相同。该结果证明新疆某气田含汞污水中汞的存在主要以溶解性单质汞及悬浮汞形式存在 极少部分为无机离子汞。而汞在天然气中主要为 0 价的元素汞,以气态的形式分散于天然气当中^[13]。在天然气低温处理过程中液态汞很容易析出^[14],所以可溶性气态汞以及吸附了汞的悬浮颗粒物共同构成了新疆某气田的含汞污水。

2.2 污水处理过程中存在的问题

气田现有的污水综合处理工艺能够除去气田污水中多数含汞悬浮物和含汞油类。除油罐能去除大部分机械杂质和直径较大的悬浮物,并包括大部分悬浮汞。高效协管除油能除去污水中的分散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,进一步分离相当比例的含汞油滴、含汞悬浮物和疏水的单质汞。再经过气浮和进一步添加氧化剂和絮凝剂以便进一步净化污水并脱出汞。最后采用改性核桃壳过滤器对含

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 [15]。 经过现有污水处理工艺的综合处理后 ,污水中的含汞量小于 50×10^{-9} (ppb) ,其他指标也符合回注水要求。

但该工艺会产生大量絮凝沉淀,由于单质汞的溶解度很小,大多数与含汞悬浮物一同进入了污泥中,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,会对环境造成二次污染,且含汞污泥处理费用较高。另外该工艺由于采用活性炭类吸附剂导致活性炭很容易饱和,出水不能稳定的低于 50 × 10⁻⁹(ppb)的排放标准,因此需要采用新的方式改进气田污水处理工艺。

2.3 单体汞模拟水及气田污水的静态吸附去除汞 数据总结和分析

第一组蒸馏水配置的含单体汞污水静态试验,试验中的部分检测数据见表2。

表 2 各吸附剂对单体汞模拟水静态吸附除汞数据
Table 2 Effect on static adsorption treatment of containing elemental mercury simulated water by different adsorbents

吸附剂种类	原水 汞浓度/ 10 ⁻⁹ (ppb)	处理后滤液 汞浓度/ 10 ⁻⁹ (ppb)	去除效率 /%
单体汞吸附剂 MERIT-3	212	31	85. 38
SAMMNS-MA01	212	39	81.6
Thiol—SAMMS	212	29	86. 32
Tulsion® CH-97	212	30	85. 85
二氧化二铝为载体的硫化物	212	61	71. 23
改性活性炭	212	48	77. 36
普通活性炭	212	70	66. 98

注: 试验日期 2016 年 2 月 26 日。

从表 2 中发现对于含单体汞模拟水,各吸附剂都有一定的吸附脱除效果,但活性炭的吸附效果在所有吸附剂中是最差的,可见普通活性炭的吸附作用主要来自吸附剂微孔隙的物理吸附作用,而经过改性后的活性炭吸附脱汞能力大幅增加。改性活性炭不仅包括了常规的孔隙物理吸附,化学吸附同样起到了重要的作用,足以弥补因为表面孔隙率减少造成的影响[16]。例如载银活性炭,将银以微小颗粒的形式负载在比表面积大的活性炭表面上,当这些银微粒与汞接触时,迅速而定量地结合成汞齐合金[17]。但相对来说单体汞吸附剂 MERIT-3、Thiol—SAMMS 以及 Tulsion® CH-97等吸附脱汞性能较好。SAMMNS-MA01 脱汞性能也高于改性活性炭。

第二组试验是气田污水的静态吸附去除汞试验,主要是验证各类脱汞吸附剂在实际气田污水脱汞中的效果,以及探讨污水中含有的油污、悬浮物、COD以及其他矿化物对脱汞剂以及脱汞效果的影响。另外在试验中 Thiol—SAMMS 以及 Tulsion® CH-97 都是国外进口产品,且脱汞效果相同,但由于 Thiol—SAMMS 的价格远高于 Tulsion® CH-97 ,所以在气田污水的静态吸附去除汞试验中选取 Tulsion® CH-97 作为实验材料之一。试验中的部分检测数据见表 3。

表 3 各吸附剂的气田污水静态吸附脱汞效果数据
Table 3 Effect on static adsorption treatment of containing mercury wastewater in gas field by different adsorbents

		-	
	气田污水	处理后滤	
吸附剂种类	中汞浓度/	液汞浓度/	去除效率%
	10 ⁻⁹ (ppb)	10 ⁻⁹ (ppb)	
单体汞吸附剂 MERIT-3	212	34	83. 96
SAMMNS-MA01	212	82	61. 32
Tulsion® CH-97	212	35	83. 49
改性活性炭	212	90	57. 54
普通活性炭	212	98	53. 77

注: 试验日期 2016 年 2 月 29 日。

从表 3 中发现对于气田污水,各吸附剂的汞吸附脱除效果差异比较大。并且随着使用实际气田污水作为处理试验对象,与模拟水相比去除率相应降低,但单体汞吸附剂 MERIT-3 与 Tulsion® CH-97 处理效果较好。而 SAMMNS-MA01、改性活性炭以及普通活性炭对汞的脱除受污水水质影响较大,并且改性活性炭以及普通活性炭很难在现场进行再生,需要卸载更换,劳动强度大,但由于活性炭类成本相对低廉,所以动态试验决定不采用 SAMMNS-MA01以及普通活性炭。

2.4 气田污水的动态吸附去除汞数据总结和分析 图 2 为动态吸附去除汞试验的实际流程装置, 此次试验在 2016 年 3 月 15 日开始,动态试验测试 数据如表 4。



图 2 气田污水的动态吸附去除汞试验装置 Fig. 2 Dynamic adsorption treatment test device about removal of mercury from wastewater in gas field

表 4 各吸附剂的气田污水动态吸附脱汞效果数据
Table 4 Effect on dynamic adsorption treatment of containing mercury wastewater in gas field by different adsorbents

工艺	吸附剂种类		处理后出 水汞浓度/ 10 ⁻⁹ (ppb)	去除效 率/%
包括除	单体汞吸附剂 MERIT-3	212	3. 5	98. 35
油,除	SAMMNS-MA01	212	19. 34	90.88
悬浮以	Tulsion® CH-97	212	8	96. 23
及除汞	改性活性炭	212	63.45	70.07

注: 试验日期 2016 年 3 月 15 日。

从表 4 可以看出, 经精密旋流以及组合吸附工艺处理后, 只有使用改性活性炭作为脱汞吸附剂时, 出水中汞浓度高于国家(GB 8978—1996) 污水综合排放标准,其他吸附剂都可以稳定在 50 × 10 ⁻⁹ (ppb) 以下,并且在使用单体汞吸附剂 MERIT-3 时汞浓度甚至可以降低到 5 × 10 ⁻⁹ (ppb) 以下。另外单体汞吸附剂 MERIT-3 经过 45 天的试验运行尚未进行材料的更换和脱附再生,而改性活性炭 3 ~ 5 d后出水甚至高于 80 × 10 ⁻⁹ (ppb)。另外单体汞吸附剂 MERIT-3 对汞的吸附性能几乎不受水体中高COD 以及其他矿物盐的影响。可以实现对含汞废水的连续、快速、深度处理,降低废水处理成本,减少环境污染。采用吸附法对含汞废水进行深度处理,工艺简单、操作方便、出水水质稳定,不易造成二次污染。

3 结论

- (1)活性炭作为汞的吸附剂在烟气脱汞领域应用广泛,并取得显著的成果,且部分改性活性炭已经在工业上得到应用。但是目前普通活性炭以及改性活性炭普遍存在的问题是适用范围窄,汞容量低,导致运行处理成本高,劳动强度大。动态试验结果也证明了在气田污水处理领域改性活性炭脱汞效果比其他吸附剂性能差。
- (2)使用国产单体汞吸附剂 MERIT-3,几乎不受其他水质影响,对汞有很强的专一处理性质,费用虽稍高于活性炭但处理效果显著,若再与其他除油吸附材料以及过滤材料联合使用,会有很佳的效果,出水汞含量稳定,低于污水综合排放标准中50×10⁻⁹(ppb)的要求。
- (3) 国产单体汞吸附剂 MERIT-3 与进口 Tulsion® CH-97 处理效果几乎相同且受水质影响较小 ,而且材料吸附饱和后都可以在现场通过脱附重新恢复除汞能力 ,重复实用性好。但进口材料价格昂贵。
 - (4) 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悬浮汞。但传统方法会产生大量含汞絮凝污泥,只是把汞由液相转移到固相。而新工艺采用精密旋流和组合吸附工艺,不添加其他化学药剂,可使含汞污泥含量降低为原来的1/5。

参 考 文 献

- 1 刘支强 康钦利 候志成 等. 含汞气田水硫化物的沉淀脱汞. 集 输处理 油气田表面工程 2012;31(4):41—42
 - Liu Z Q , Kang Q L , Hou Z C , et al. Mercury from wastewater of containing mercury natural gas field is removed by sulfide precipitation. Oil-Gasfield Surface Engineering 2012; 31(4):41—42
- 2 李 森. 利用多硫化钙复合反应对含汞废水的无害化处理. 聚氯 乙烯, 2014; 42(5): 39—42
 - Li S. Innocuous treatment of wastewater containing mercury by polysulfide complex reactions. Polyvinyl Chloride , 2014; 42(5):39—42
- 3 匡春燕 蔣 洪 乔在朋. 含汞气田污水脱汞新技术. 油气田环境 保护 2015; 25(2): 24—26
 - Kang C Y , Jiang H , Qiao Z P. New technology of mercury removal from wastewater containing mercury and gas field. Environmental Protection of Oil & Gas Fields , 2015; 25(2): 24—26
- - Yuan D , Wang Y , Li G H , et al. Study on adsorption of mercury ion in industrial wastewater By diatomite. Environmental Protection Science 2005; 31(2):27-29
- 5 张启伟,王桂仙. 竹炭对含汞废水吸附处理的研究. 化学与生物工程 2008; 25(1): 49—51
 - Zhang Q W , Wang G X. The effects of bamboo charcoal on adsorption treatment of mercury-containing wastewater. Chemistry & Bioengineering , 2008; 25(1):49—51
- 6 谢光勇 杜传青. 壳聚糖复合材料对废水中汞离子的吸附. 工业 水处理 2009; 29(5): 24—26
 - Xie G Y , Du C Q. Adsorption of mercury ions from wastewater by chitosan composite material. Industrial Water Treatment 2009; 29(5): 24-26
- 7 胡龙志 江 晖,曾庆文,等.多孔吸附光催化复合材料的制备及 其处理含汞废水的研究.安徽农业科学,2014;42(15):
 - Hu L Z , Jiang H , Zeng Q W , et al. Preparation of the porous absorbing photocatalyst and application in mercury-containing wastewater treatment. Journal of Anhui Agricultural Sciences , 2014; 42 (15): 4714—4717
- 8 王小昌 李国栋. 电石法聚氯乙烯含汞废水吸附除汞. 聚氯乙烯, 2012; 40(4): 28—30
 - Wang X C, Li G D. Adsorption removal of mercury contained in wastewater from production of calcium carbide method PVC. Polyvinyl Chloride, 2012;40(4):28-30
- 9 李全胜 汪小昌. 吸附法处理含汞废水装置运行小结. 聚氯乙烯, 2013; 41(11): 44—46
 - Li Q S , Wang X C. Summary on the running of adsorption facility for treatment of mercury-containing waste water. Polyvinyl Chloride , 2013;41(11):44-46
- 10 阎海鱼 冯新斌 商立海 筹. 天然水体中痕量汞的形态分析方法

研究. 分析测试学报 2003; 22(5):10-13

Yan H Y , Feng X B , Sheng L H , et al. Speciation analysis of ultra trace levels of mercury in natural waters. Journal of Instrumental Analysis , 2003; 22(5): 10-13

- 11 陈中芹 董江庆,沈华银.水体中形态汞的分析.内蒙古环境科学 2008; 20(4):94—96
 - Chen Z Q , Dong J Q , Shen H Y. Analysis of hg from in water body. Inner Mongolian Environmental Sciences , 2008; 20(4):94—96
- 12 冯新斌 洪 冰 洪业汤. 两次金汞齐-冷原子吸收光谱法测定雨水中不同形态汞. 环境化学 ,1998; 17(40):389—392
 Feng X B , Hong B , Hong Y T. Determination of different forms of mercury in rainwater two times gold amalgamation cold atomic absorption spectrometry. Environmental Chemistry , 1998; 17(40):389—392
- 13 Wilhelm S M, Bloom N. Mercury in petroleum. Fuel Processing Technology , 2000; 63:1—27
- 14 李 剑 韩中喜 严启团 等. 中国气田天然气中汞的成因模式. 天然气地球化学 2012: 23(3): 413—419

- Li J , Han Z X , Yan Q T , et al. Genesis of mercury in natural gas of chinese gas fields. Natural Gas Geoscience , 2012; 23 (3): 413-419
- 15 王 阳 李重剑. 迪那 2 气田含汞污水的处理. 油气田地面工程, 2012; 31(2): 4—6
 - Wang Y , Li C J. Treatment of mercury containing wastewater in the DINA 2 gas field. Oil-Gasfield Surface Engineering , 2012; 31(2): 4-6
- 16 杨 宏 曹 晏 潘伟平. 吸附剂的汞吸附特性实验. 燃料科学与 技术 2006; 12(6): 486—490
 - Yang H , Cao Y , Pan W P. Experimental investigation on elemental mercury adsorption characteristics of sorbents. Journal of Combustion Science and Technology , 2006; 12(6):486—490
- 17 陈元端. 改性活性炭吸附单质汞的研究现状. 广州化工 2010; 38 (9):25-28
 - Chen Y D. Research status of modified activated carbon for removal of elemental mercury. Guangzhou Chemical Industry , 2010; 38(9): 25—28

Species and Removal Methods of Mercury in Water Waste of Gas Field

ZHANG Feng¹, LI Sen², ³, ^{4*}, LIU Tao¹, ZHANG Hong-jie¹, TANG Chu-han⁵, LI Lu² (No. 1 Gas Production Plant of Xinjiang Oilfield Company¹, Kelamayi 834000, P. R. China; Guizhou Merit Environmental Technology Co., Ltd. ², Guiyang 550001, P. R. China; Guizhou Botanical Garden³, Guiyang 550004, P. R. China; Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences⁴, Guiyang 550081, P. R. China; Kelamayi Tuoyuan Chemical Industry Co., Ltd. ⁵, Kuitun 834000, P. R. China)

[Abstract] At present, mercury-containing wastewater in China is mainly treated by sulfide method. This technology not only caused waste sludge, which is difficult to deal with, and it is not standard. It is better effect of mercury ions removal. But the analysis of Xinjiang gas field wastewater is mainly suspended mercury and elemental mercury, the amount of ions and organic mercury are small. The technology of removing mercury by adsorption from gas field wastewater is the most promising one. Polyamide porous, modification of chitosan and poly aluminum silicate as raw material prepared nano composite material with elemental mercury excellent adsorption properties and selectivity, and with the proper equipment and process in gas field sewage, the concentration of mercury can stable below 5 ppb, simple and convenient operation, low treatment cost.

[Key words] nano composite materials elemental mercury removal gas field wastewater mercury adsorption poly-aluminum silicate