

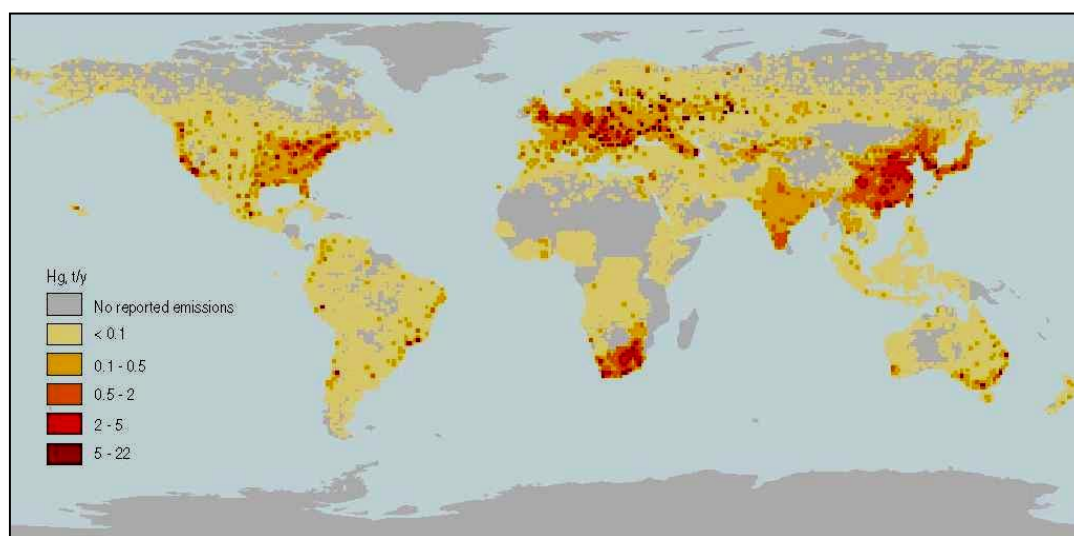
## 原子吸收技术直接检测天然气中的汞检测解决方案

汞是有剧毒性的微量元素,也是唯一在常温常压下呈液态的金属元素,具有挥发性和累积性。单质汞在常温下具有较高的蒸气压,因此,汞主要以蒸气态存在于大气中。汞在空气中传输扩散,最后沉降到水和土壤中,从而对环境和人体健康构成极大隐患。自1840年工业革命以来,汞在全球大气、水和土壤中的含量增加了3倍左右,在工业区附近汞的含量更高,汞污染的不断加剧对人类健康和环境造成了极大危害。

### 1. 石油和天然气中汞的来源、存在形态、含量

石油及天然气在燃烧过程中,会使其中含有的微量汞释放出来,逸散到大气中,最终归入海洋。1997年11月美国EPA提交给国会的汞研究报告称碳氢化合物的燃烧是主要的人为汞排放源之一,占汞总排放量的7%,约11吨左右。

全球大气汞排放的空间分布图



汞和石油、天然气一样具有很强的活动性,对温度、压力变化具有相同的反应,因而具有相似的运移、聚集条件,因此,汞在油气藏中相对聚集。一般认为,天然气中的汞主要来源于烃源岩,在烃源岩的热演化成烃过程中,汞以挥发分的形式随天然气一起聚集在天然气气藏中。原油及凝析油中的汞主要以悬浮汞或汞吸附在悬浮固体物上的形式存在,这些悬浮汞大部分是硫化汞,其他还有一些有机汞。石油及天然气中的汞一般含量为ppb至ppm级。石油中共的形成包括游离汞Hg<sup>0</sup>和有机汞和氯化汞,汞的硫化物。其中,硫化汞主要以悬浮汞在原油中存在;元素汞和离子型卤化汞可溶解于石油中。天然气及液化石油气中的汞主要以单质汞及甲基汞形态存在。

环境中任何形式的汞均可在一定条件下转化为剧毒的甲基汞。自从1956年日本由甲基汞污染引起的“水俣病”被科学界认识以来,各国开始十分重视汞的生物地球化学演变规律的研究。目前,汞污染已成为全球性环境问题,很多国家把汞作为高优先级控制对象,并采取了很多控制措施。这项工作在我国也已展开。

### 2 石油及天然气中汞的分布

在天然气中,汞主要以游离态形式存在,而且浓度较低,没有达到汞在天然气中的最大溶解度。天然气中还含有少量的二甲基汞,含量不到总汞的1%。不同油藏中汞含量的差别很大,

有些原油中单质汞含量达 1~4ppm, 接近饱和; 若加上悬浮汞及有机汞, 则这些原油中的总汞可达 5ppm。也有一些原油中汞含量很低, 如 Musa 等人报道利比亚原油中汞的含量仅为 1~12ppb。石油液态馏分中, 汞主要以有机汞的形式存在。由于有机汞的沸点与石脑油馏分的沸程 (50~150°C) 接近, 因此在石油加工过程中, 大部分有机汞都存在于石脑油中, 而悬浮汞则很少在石脑油中存在。

### 3 汞对石油天然气领域的影响和危害

天然气中典型的汞含量是在 1ng/L 到 200ng/L 之间。存在与烃类气体中的汞能引起铝制结构的腐蚀和催化剂的中毒, 这些效应都能严重影响石油工业。气体中汞的提取和纯化以及气体沉积物的处理, 包括汞作为有毒元素与其他成分的分离, 这些对于环境保护是非常重要的。汞对炼油厂气体加工过程有以下五方面影响:

- 一. 汞会沉积在低温设备中, 导致铝加热器焊缝破裂;
- 二. 炼厂气体产品中的汞会影响下游产品质量。由于炼厂气产品主要用作化工原料(烯烃、芳烃及 M T B E)的生产, 原料中的汞会导致催化剂中毒;
- 三. 汞会污染预处理装置, 如分子筛及乙二醇脱水装置, 造成分子筛吸附剂处理及再生的困难;
- 四. 装置中的汞会对操作工人及检修工人造成人身安全; 五是污水处理厂的淤泥会对环境产生影响, 废水中汞的脱除会使炼厂生产成本提高。



由于天然气含汞引起的阿尔及利亚液化天然气厂爆炸事故

汞是天然气中普遍存在的一种重金属有害元素, 不同的天然气汞含量往往差异很大, 高含汞天然气给气田生产带来了很大威胁, 必须进行脱除, 准确的汞含量检测数据是制定脱汞处理方案的基本前提。

天然气汞含量检测技术主要应用于气田开发过程中汞的监测和防治工作, 目前已成功应用于中石油所辖范围内主要气田的汞含量普查工作, 为气田脱汞提供建议并为脱汞装置的设计提供依据。同时, 天然气中汞的研究也是油气地球化学领域的一部分, 天然气汞含量的高低不仅与各种地质条件有关还与天然气类型有关, 天然气汞含量数据是判断天然气类型一项重要指标。

Lumex 公司提供通过重点克服天然气采样过程中汞吸附问题和检测过程中芳香烃干扰

问题，使检测技术达到国际先进水平。提供相应的天然气汞检测解决方案已经在石油天然气领域应用中受到广泛好评。



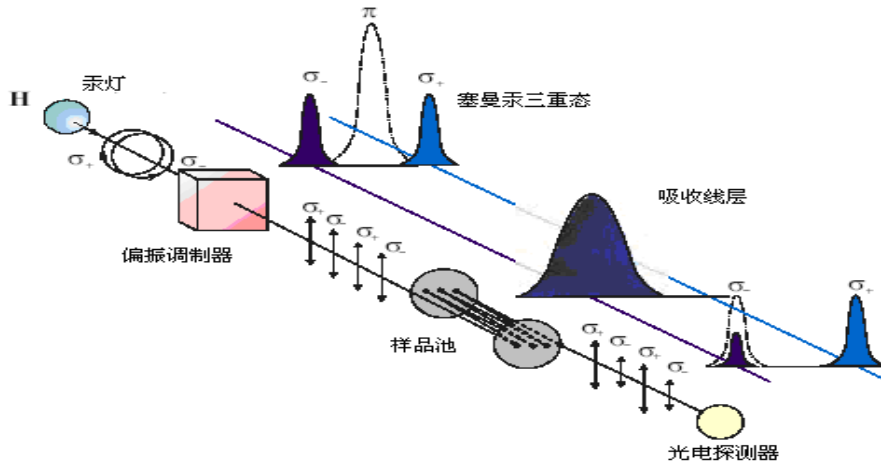
#### 4. 采用高频调制的偏振光技术的塞曼原子吸收背景校正技术的汞检测仪

该项检测技术具有以下突出特点：①准确性高，平行样之间具有很好重复性，数据的相对标准偏差可控制在 2%以内；②抗干扰能力强，避免了芳香族化合物的共振吸收所带来的伪数据问题；③适用性强，可适用于各种类型天然气，如各种干气、湿气甚至是凝析气；④操作安全便捷，设计独特，适用于野外操作和实验室。

塞曼效测汞分析仪属于国际认可的仪器和方法，符合美国 EPA Method SW-846 7473(Combustion), EPA Methods 245.1, 245.2, 245.5, & EPA Method 1631 Rev. E, 被 Superfund Innovative Technology(SITE) Characterization and Monitoring Program 认定，美国 EPA 有相应的检验报告(如现场测定土壤中的汞含量)，RA-915 能直接测定空气中的汞，从而替代了 NIOSH 6009 方法，已被 ATSDR mercury cleanup guidelines for final cleanliness determination without further confirmation analysis 收录，属于国际科研机构，组织和国家部门以及著名跨国集团重点采购的仪器，美国联邦政府长期连续采购合同 GSA CONTRACT #GS-24F-0013M，联合国 UNIDO 组织汞项目采购仪器。

塞曼效应汞分析仪工作原理是基于利用汞原子蒸汽对 254nm 共振发射线的吸收来进行分析；通过塞曼效应进行背景校正进行分析检测。具体如图所示：





仪器采用冷原子吸收光谱法及塞曼背景校正技术。

如上图所示，放射源（汞灯）置于永磁体H内，汞共振线 $\lambda$ （兰母达）=254nm 被分为 $\pi$ 、 $\sigma^-$ 和 $\sigma^+$ 三种偏振塞曼组分，当射线沿着磁体直向传播时，光电探测器仅仅探测 $\sigma^-$ 射线，其中一部分落在吸收线的侧面，另一部分落在外界。当分析池中无气汞时，两部分 $\sigma^-$ 射线的强度是一样的。当分析池中有汞原子吸收时，两部分 $\sigma^-$ 射线的强度的差异随着汞气浓度的增加而增加。

$\sigma^-$ 射线被偏振调制器分开， $\sigma^-$ 射线的光谱移动明显小于分子吸收波段的宽度和散射范围，因此，各部分间干扰而产生的背景吸收不影响仪器的读数。

RA-915+ (Lumex 生产) 可以直接在线检测天然气中的汞含量。塞曼背景校正技术和多通道分析单元保证了检测的高选择性和高灵敏度。经过消除初始沉积和收集吸附装置中的汞后仪器可以直接测量烃类气体中的汞含量。因此，能够以极低的检出限(0.01ng/l)进行实时检测。



把光谱仪放置在天然气井附近或其他采样点进行测量。气流持续通过检测单元，气体流速通过气泵控制并以 5% 的精度保持恒量。有时需要在仪器上安装一个简单的设备用来从液相中分离气体。空白信号可由气体通过汞吸收效率为 98-99%的特殊过滤器后进行定期检查。汞含量检测每分钟执行一次并通过电脑进行同步数据显示。

通过 RA-915+ 的测量结果与标准方法 ISO6978 (冷蒸汽) 的比较可以证明该方法的有效性

| 序号 | 气田名称(俄文)  | RA-915+ , ng/l | 汞(ISO6978) , ng/l | Δ , % |
|----|-----------|----------------|-------------------|-------|
| 1  | Grodsinsk | 110            | 93                | +15   |
| 2  | Mlodasko  | 34             | 39                | -8    |
| 3  | Nemeznic  | 24             | 23                | +6    |
| 4  | Paprotzh  | 19             | 21                | -5    |
| 5  | Shevche   | 9.8            | 12                | -18   |
| 6  | Bonikovo  | 1.7            | 2.5               | -30   |
| 7  | Ujaz      | <0.5           | 不检测               | 0     |
| 7  | Buck      | <0.5           | 不检测               | 0     |
| 8  | Stashnev  | <0.5           | 不检测               | 0     |

RA-915+塞曼效应汞分析仪应用单通道样品池检测检测天然气中的汞含量

1, 3, 5 - Zero control

2 - 天然气 (测量值 3.1 ng/l, RSD 0.1 ng/l)

4 - 天然气 测量值 3.1 ng/l, RSD 0.1 ng/l)

