

工艺与设备

一种新型化工品及轻质油品码头装船 油气回收工艺

官中昊

(中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266000)

摘要:以某码头为例,介绍了一种适用于化工品及轻质油品装船过程的新型油气回收工艺,主要包括工艺路线的选择、工艺流程、工艺过程的模拟、装置工艺基础的介绍等。

关键词:码头;化工品;轻质油品;装船;油气回收

中图分类号:TE99

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0169-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.039

A novel oil vapor recovery process for chemicals and light oil products in shipment

GONG Zhong-hao

(Sinopec Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266000, China)

Abstract: A new type of oil vapor recovery process for chemicals and light oil products in shipment is introduced by taking a certain wharf as an example. It includes mainly the selection of process routes, process flow, simulation of process procedure, process principle of the facility and economic benefit estimation.

Key words: wharf; chemicals; light oil products; shipment; oil vapor recovery

各类化工品及轻质油品(如汽油、石脑油等)码头在相关产品装船作业过程中会产生大量易挥发的有机气体组分,这些油气的挥发不仅会造成环境污染、危及作业安全,也会造成能源的浪费和油品质量的下降,危害较大^[1]。从环保和经济角度考虑,开展码头油气回收都十分必要。近年来,国家和行业高度重视码头油气回收工作的开展。2013年国务院颁布了《关于印发大气污染防治计划的通知》,明确了“原油成品油码头积极开展油气回收治理”^[2]。并且“原油成品油码头应当按照国家有关规定安装油气回收装置并保持正常使用”的规定也已写入《中华人民共和国大气污染防治法》中。我国交通部于2012年选取中化兴中原油码头、营口港成品油码头作为油气回收示范项目,2套油气回收系统分别采用了“活性炭富集油气+吸收再生提浓油气+油气锅炉燃烧”和“活性炭吸附+吸收”的工艺路线^[3]。湄洲湾港斗尾港区外走马埭作业区2#~8#泊位需对装船货种中的汽油、苯、甲苯和二甲苯进行油气回收,经过方案比选,最终确定的油气回收工艺路线为“冷凝+吸附”^[4]。除此之外,近年来新建码头新建油气回收装置项目及各类老旧码头的油气回收改造项目渐多,码头油气回收市场空前繁荣。

然而,码头油气回收工艺路线的选择却是一个难点,也是近年来普遍关注的热点,尤其是涉及到化工品及轻质油品混装的炼化企业码头,油气回收装置需同时对装船产生的各类化工品及轻质油品挥发油气进行处理。由于尾气排放要求高(非甲烷总烃浓度小于120 mg/m³甚至更低)、原料油沸点差异大(既含有常规C₃~C₆组分,又含有C₂轻组分和C₆以上重组分)、油气规模较大(多数油气回收装置处理均在1 000 m³/h以上,而此类码头油气回收装置往往要求处理量高于2 000 m³/h),因此对这种码头进行装船油气回收非常困难。本文中以某炼化企业码头为例,介绍一种新型化工品及轻质油品装船油气回收工艺,对该类码头油气回收工作的开展具有重要引导意义。

1 码头及原料油气情况

该炼化企业码头需进行装船作业并开展油气回收的泊位共有8个,装载的油品种类包括汽油、石脑油等成品油,也包括苯、甲苯、二甲苯等化工品。各类油品经油泵升压后通过管道输送至码头装船泊位,向油船的船舱充注油品,船舱中的油气被置换出来,经密闭收集后汇入油气总管,最终进入油气回收

收稿日期:2017-09-01;修回日期:2018-01-29

基金项目:国家自然科学基金项目(61701543);中国石化科研项目(316077)

作者简介:官中昊(1986-),男,硕士,工程师,从事油气回收工艺研发与应用工作,0532-83786157, gongzhonghui@163.com。

装置进行回收处理,根据各类油品的实际装船情况及历史装船量的统计,各泊位同时装船的最大装船量一般不高于 $3\ 500\ \text{m}^3/\text{h}$,因此油气回收装置的设计处理量定为 $3\ 500\ \text{m}^3/\text{h}$,设计一定量的操作弹性,即可满足装船油气的处理要求。

2 工艺路线的选择

目前在国外普遍采用的油气回收工艺主要有吸附法和冷凝法 2 种;近几年在国内炼化企业和储油库采用的油气回收工艺主要有吸附法、吸收法、冷凝法、膜分离法和复合法工艺等。由于码头装船产生的油气浓度较高,回收价值很大,因此不考虑销毁法工艺路线。

2.1 吸收法工艺

吸收法汽油油气回收工艺是利用有机组分和空气在吸收剂中溶解度的差异将有机组分用吸收剂吸收下来,从而实现与空气分离并回收的工艺方法。

由于常温吸收真空解吸的吸收法工艺尾气浓度取决于与尾气呈相平衡的吸收塔顶贫吸收油的烃类组分含量,而贫吸收油的烃类组分含量又取决于吸收剂的再生压力,因而在工业级别的再生压力下,尾气浓度很难低于 $80\ \text{g}/\text{m}^3$,因此吸收法工艺难以满足本项目的尾气排放要求。

2.2 冷凝法工艺

冷凝法是利用有机组分与空气沸点的差异,通过降低油气温度将油气中的有机组分冷凝为液体并回收,而将除去有机组分后的清洁尾气排入大气的工艺方法。

冷凝法油气回收工艺很难应用于本项目,原因主要有 3 点,一是苯、PX 等较高凝固点有机物在低温下会形成固体物,阻塞油气通道;二是若单纯通过低温冷凝的方法使尾气浓度达到 $120\ \text{mg}/\text{m}^3$,冷凝温度至少要达到 -160℃ 以下,将大量空气和油气一同冷凝至如此低温度的投资和运行能耗难以承受;三是回收的有机物液体中会含有大量轻组分,这些轻组分在返回罐区回温后就会释放出来,使得本项目的环保效果大打折扣。

2.3 膜分离法工艺

膜分离法的基本原理是利用特殊材料制成的聚合物分离膜对不同气体分子渗透能力不同的特性,选择性地使一些渗透速率快的气体分子透过分离膜而阻止另一些渗透速率慢气体分子透过,从而实现不同组分气体的分离。膜分离工艺应用于本项目并不合适,一是要达到比较低的尾气排放浓度时,单级

膜的难度较大,而采用多级膜分离,投资和运行费用会比较高;二是装置压缩机的入口直接与进装置油气线相连,由于汽油装车过程油气流量的不稳定性,油气回收装置的压缩机、真空泵、贫富吸收汽油泵等长期处于低负荷运行状态,效率低,能耗较高;三是分离膜的使用寿命不是很长。

2.4 吸附法工艺

吸附法油气回收装置的基本工艺原理是利用吸附剂对油气中的烃类组分和空气的吸附亲和力不同而将烃类组分与空气分离,然后对吸附剂进行再生,将吸附在吸附剂上的烃类组分脱附下来并回收。

在常规吸附法油气回收装置内,有 2 个内部装填着吸附剂、可以相互切换操作的吸附床,当充装过程产生的油气穿过处于吸附状态的吸附床时,具有巨大比表面积的吸附剂将其中的烃类组分吸附下来,油气中几乎不被吸附的空气则穿过吸附剂床层排入大气,当吸附剂达到或接近饱和吸附时,将吸附床切换至再生操作状态。再生的方法是采用真空和真空清洗相结合的再生方式,通过降低吸附床压力,将吸附剂上吸附的烃类组分从吸附剂表面脱附下来,产生油气浓度高于进装置油气浓度的脱附气。经过真空泵升压后的脱附气最后在吸收塔内被循环汽油吸收,最终与循环汽油一起返回汽油储罐。

吸附法的最显著特点,一是尾气浓度低,油气经过吸附处理后,常规吸附法汽油油气回收装置尾气非甲烷烃浓度可以 $10\ \text{g}/\text{m}^3$ 以下,如果相关措施得当,尾气浓度还可以进一步大幅降低。对于尾气浓度 $120\ \text{mg}/\text{m}^3$ 的油气回收装置来说,除了销毁法工艺外,在各种回收法工艺中,吸附法或吸附法作为尾气处理的最后手段几乎是唯一选择。

2.5 复合法工艺

复合法工艺指的是利用冷凝法、吸收法或膜分离法作为前段回收工艺,用吸附法作为后段回收工艺的油气回收工艺。目的是利用前段工艺回收油气中的大部分有机物,利用后段吸附法工艺保障尾气浓度。

近几年国内应用了不少复合式工艺的油气回收装置,尤其是小规模油气回收装置。不少厂家的吸附部分抽真空设备采用的是抽气能力非常小,甚至与其他部分共用真空泵。这种工艺缺少长期连续运行的考核检验,利用了活性炭具有很大初始吸附容量的特点,在装置考核验收前活性炭尚未达到饱和和吸附状态,吸附前沿尚未突破,因而尾气浓度处于较低水平时通过了验收考核。这样的油气回收工艺不

能实现吸附脱附动态平衡的吸附床,只是将有机物积累在吸附剂内,最终是以固体废弃物的形式污染环境。

3 工艺过程的模拟

3.1 设计原料气组成

由于成品油装船过程是随机的,因此很难有一个流量和组成都明确而稳定的装油工况。但作为油气回收装置和整个系统的设计,需要一个相对平衡折中的原料油气作为设计工况,同时兼顾考虑其他极端工况。以各类油品装船泵数据为基础,根据油品轻重情况适当调整后的设计装船工况作为设计基础,设计装船工况各类油品装船量分别为:汽油 1 500 m³/h,石脑油 500 m³/h,二甲苯、苯、甲苯均为 500 m³/h,合计 3 500 m³/h。

需要考虑几种极端工况:

(1) 油气量为 3 500 m³/h,所装油品主要是饱和蒸汽压较高的(或雷德蒸汽压)油品工况,如汽油油气和石脑油油气。

(2) 油气量为 500 m³/h,所装油品主要是饱和蒸汽压较高的(或雷德蒸汽压)油品工况,如汽油油气和石脑油油气。

(3) 油气量为 3 500 m³/h,所装油品主要是饱和蒸汽压较低的油品工况,如二甲苯、甲苯、苯、煤油等。

(4) 油气量为 500 m³/h,所装油品主要是饱和蒸汽压较低的油品工况,如二甲苯、甲苯、苯、煤油等。

根据设计装油工况以及对油品和化工品充装过程产生的油气的研究经验,模拟计算出设计工况下各组分的体积分数分别为:空气 80.38%,苯 1.85%,甲苯 0.62%,二甲苯 0.18%,其他非甲烷烃 17.97%;各组分质量流量(kg/h)分别为:空气 3 231.7,苯 200.6,甲苯 78.7,二甲苯 26.6,其他非甲烷烃 1 695.7。设计工况下油气平均体积分数为 19.62%,尾气中所含有机物总量为 2 001.6 kg/h,油气中有机物浓度为 0.572 kg/m³。

3.2 工艺计算

3.2.1 工艺流程

装船过程中产生的各类油气经风机升压后进入油气回收装置后,首先进入分液罐,将输送过程中可能产生的凝液分出。然后进入处于吸附状态的吸附床组,有 2 座吸附床处于吸附状态,吸附剂将其中的烃类组分吸附下来,空气则穿过吸附剂床层达标排

放。当吸附床内的吸附剂达到或接近饱和吸附状态时,装置自动进行切换操作,随即对该吸附床组进行抽真空再生,同时将再生好的吸附床组转换至吸附状态。

随着真空泵的运行,处于吸附罐内的压力逐渐降低,吸附在吸附剂表面的烃类组分逐渐被脱附下来,形成油气浓度更高的富集油气,在吸收塔内与自顶部向下的贫汽油逆流接触,油气中的烃类组分被贫汽油吸收,吸收了烃类组分的富汽油经富油泵送回罐区储罐。装置可以自动反复切换操作,连续处理装船过程产生的油气。工艺流程简图如图 1 所示。

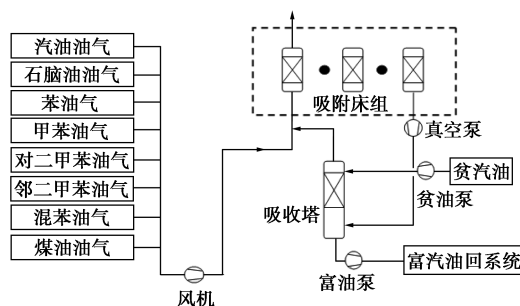


图 1 工艺流程简图

3.2.2 产品方案

外排尾气中非甲烷总烃浓度 < 120 mg/m³,外排尾气中苯浓度 < 4 mg/m³,外排尾气中甲苯浓度 < 8 mg/m³,外排尾气中二甲苯浓度 < 10 mg/m³。

3.2.3 物料衡算

由于本项目中进入尾气中非甲烷烃量非常少,相当于非甲烷烃回收率达到 99.98% 以上,已接近全回收,因此尾气中带出的非甲烷烃量的细微差异不会对脱附气中的非甲烷烃量变化带来太大误差。主要是看脱附气中的组分浓度如何合理分配,以及脱附条件如何选取,以使惰性气体组分在脱附气中

表 1 装置物料平衡表

项目	原料油气		尾气		回收有机物	
	体积分数/%	流量/(kg·h ⁻¹)	体积分数/%	流量/(kg·h ⁻¹)	质量分数/%	流量/(kg·h ⁻¹)
空气	80.38	3231.70	1.00	3175.10	2.75	56.60
苯	1.85	200.60	0.00	0.00	9.75	200.60
甲苯	0.62	78.70	0.00	0.00	3.82	78.70
二甲苯	0.18	26.60	0.00	0.00	1.29	26.60
其他非甲烷烃	16.97	1695.70	0.00	0.03	82.39	1695.67
合计	100.00	5233.30	100.00	3175.13	100.00	2058.17
其中总烃合计	19.62	2001.60	0.00	0.03	97.25	2001.57
流量/(m ³ ·h ⁻¹)		3500.00		2762.00		—

更接近于实际过程,因为这对整个装置的抽真空系统都有重要影响,从而影响主要工艺过程和设备选型。

设计工况下的物料平衡表详见表 1。原料油气 3 500 m³/h,非甲烷烃体积分数 19.62%,带入装置非甲烷烃 2 001.6 kg/h。经过油气回收装置处理后,2 001.57 kg/h 有机物被汽油吸收后返回储罐,尾气带出有机物 0.03 kg/h。

4 装置工艺基础

如前所述,本项目装置工艺路线采用吸附+吸收组合工艺。

为适应本项目特点和要求,在吸附法油气回收工艺基础上在以下 3 方面进行了重点强化:一是吸附剂由单一品种活性炭改为采用 2 种不同孔径分布活性炭复合吸附床的吸附剂方案;二是采用高真空和高强度真空清洗的再生操作条件;三是采用吸附停留时间相对较长和高径比更合理的吸附床。

为更好地实现上述目的,本项目共采用 4 座吸附床,其中 2 座吸附床同时处于吸附状态,抽真空采用了二阶抽真空的工艺流程方案。

4.1 复合吸附床

吸附剂是变压吸附的核心材料。具有合适表面特性、孔径分布和比表面积的吸附剂对吸附质有较大吸附容量,同时吸附力适中,适宜吸附质的吸附,也适宜吸附质的脱附。目前国内吸附法油气回收工艺普遍采用的活性炭对汽油油气中的 C₃~C₆ 组分比较适宜,但对二甲苯、甲苯、苯沸点相对较高的有机物吸附力偏强,表现是易吸附而难脱附。试验研究表明,中孔更丰富的 HBM-F3 活性炭更适合吸附脱附较高沸点有机物,用这种中孔活性炭作为下层吸附剂与上层的现有油气回收常规品牌活性炭形成复合吸附床,是本项目更好的吸附剂方案。

4.2 低抽真空压力

从变压吸附原理看,抽真空压力越低,吸附剂的吸附相平衡分压就越低,吸附步骤尾气中的烃浓度也就越低;在吸附烃分压确定的条件下,抽真空压力越低,吸附分压与抽真空压力的差值(或比值)越大,吸附剂动态吸附容量就越大,对于相同体积的吸附床来说,脱附气浓度就越高。但是由于容积式真空泵的抽气能力与真空泵吸入压力呈正比,因此抽真空末期的抽真空压力越低,真空泵抽出的气体物质量就越小,吸附床再生初期与再生末期的脱附气物质量相差就越大,因而脱附气回收系统的流量波动性就越大。当吸收塔顶油气返回吸附床时,这种

波动还会影响处于吸附步骤的吸附床的吸附效果。

曾以原料气为苯油气,采用 HBM-F3 中孔活性炭作吸附剂,以尾气苯浓度 <4 mg/m³ 为试验目标,抽真空压力 2 kPa,并同时采用高强度真空清洗措施。试验装置连续运行 10 h 得到尾气苯浓度变化数据。该试验的抽真空压力均在 2 kPa 左右,且配合足够强度的真空清洗过程。通过该试验,找到了获得低浓度尾气油气回收工艺的基本规律。根据以往工程经验,按照试验条件建设的工业装置的运行情况通常好于试验装置。

4.3 多床同时吸附

尾气排放指标要达到非甲烷总烃 <120 mg/m³,苯 <4 mg/m³,甲苯 <8 mg/m³,二甲苯 <10 mg/m³。除了吸附剂以及必要的吸附剂再生条件外,吸附床空速(或停留时间)也是影响尾气浓度的一个重要因素。根据试验研究,以原料气计算的吸附床停留时间不宜低于 60 s。

为解决两床油气回收工艺吸附过程存在的问题,本项目中将采用多吸附床同时处于吸附步骤的吸附床工艺。就是任一时刻都有 2 座吸附床同时处于吸附步骤,采用多床工艺的好处,一是每座吸附床体积变小;二是吸附床高径比更合理,吸附动力学情况更好,吸附床吸附饱和度增加。

4.4 二阶抽真空工艺

多阶抽真空工艺是设置多个独立的抽真空系统,同时对多座吸附床进行抽真空,每个抽真空系统承担不同抽真空阶段的任务,相互接力完成整个抽真空过程。本项目采用多阶抽真空的好处如下。

(1) 根据各个抽真空阶段的抽真空压力情况选择合适的真空泵形式。比如 100~10 kPa 阶段最适宜采用液环式真空泵,10~2 kPa 阶段适宜采用抽真空效率更高的真空机组的组合。

(2) 抽真空流量负荷更趋均匀。表 2 是本项目采用两阶抽真空系统和采用单阶抽真空系统抽真空气体流量波动情况对比表。从表 2 可以看出,同样是真空泵初期压力为 30 kPa,末期压力为 2 kPa,抽真空总负荷 15 000 m³/h,采用两阶抽真空系统,一阶抽真空系统将压力抽至 10 kPa,二阶抽真空系统再接力将压力由 10 kPa 抽至 2 kPa,两阶抽真空系统排出气体汇合后,初期流量为 2 700 m³/h,末期流量为 780 m³/h,初期流量/末期流量=3.46。而若采用一阶抽真空系统,初期流量为 4 500 m³/h,末期流量为 300 m³/h,初期流量/末期流量=15。二者相比,流量波动幅度相差十分明显。

(下转第 174 页)

所需的条件,在结构间存在着一定区别,但是基本原理不变。以气-液两相为例,循环区分为导流筒内的上升区和导流筒外的下降区,导流筒上部至液面为气液分离区,导流筒下部至反应器底部为气液混合区,导流筒下方设有曝气口。液体经布水器进入反应器,气体作为分散相经曝气口进入导流筒,使得上升区气含率增加,密度降低,下降区液体循环流入上升区,在气液分离区,气体一部分被分离反应器,一部分进入到下降区;液体一部分作为产品排出,另一部分参与循环。

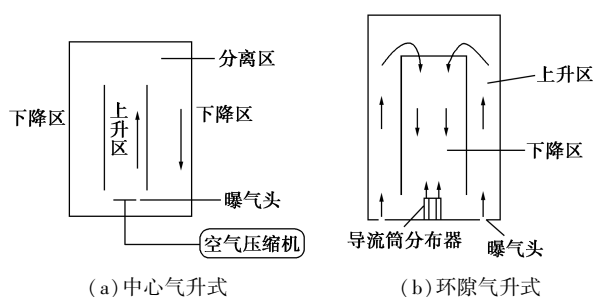


图 1 气升式内循环反应器

1.2 反应器的应用及类型

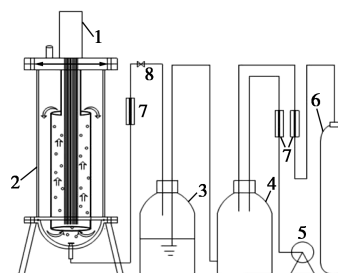
由于气升式反应器是以压力差来实现水的循环流动,无需引用机械转动装置,不仅结构简单、能耗低,而且具有很高的传质传热效果,因此气升式反应器在各领域广泛应用。由于各领域技术差异与设备自身的限制,对于各领域中不同技术与气升式反应器相结合来实现高效率气升式反应器,正是未来的研究方向。如今,在生物化学、声化学、电化学等领域

域已有研究。

(1) 气升式内循环生物反应器

气升式内循环反应器在生物化工、生物制药应用十分广泛,技术相对成熟,研究远比声化学、光化学深入。在污水处理中,利用反应器与活性污泥、生物膜相结合的生物反应器具有很好的处理污水能力。韩越梅等^[5]在气升式内环流反应器中进行了半硝化-厌氧氨氧化同步联合废水脱氮工艺,在运行 120 d 以后实现了总氮去除率达到 75%,同时单位质量污泥平均除氮性能为 $2.16 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{d}\cdot\text{m}^3)$ 。

利用此生物反应器进行藻类细胞工程育苗,如图 2 所示^[6]。与普通气升式内循环反应器不同的是,气升式内循环光生物反应器主要用于培养利用光能的微生物,所以在反应器材质上采用透光好的钢化玻璃,在反应器内增加加热装置以及反应器内或反应器外增加光源为微生物提供合适的温度及光



1—LED 光源;2—光生物反应器;3—溶气装置;4—混气装置;
5—空气泵;6—二氧化碳钢瓶;7—流量计;8—止回阀

图 2 气升式光生物反应器

(上接第 172 页)

表 2 两阶抽真空工艺与单阶抽真空工艺脱附气流量波动情况对比表

项目	抽气能力/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	初期		末期		初期 流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	末期 流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	初期 流量/ 末期 流量
		压力/ kPa	压力/ kPa	流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)			
两阶抽真空工艺								
一阶真空系统	6000	30	10	1800	600			3.46
二阶真空系统	9000	10	2	900	180			
合计	15000			2700	780			
一阶抽真空工艺								
	15000	30	2	4500	300			15.00

5 结论

(1) 化工品和轻质油品装船油气回收是近年码头油气回收的热点和难点,受到广泛关注。

(2) 吸附法工艺是应对化工品和轻质油品装船油气回收的合理工艺。

(3) 该新型油气回收工艺回收效率接近全回收。

(4) 新型油气回收工艺采用吸附法工艺,采用复合吸附床、低抽真空压力、多床同时吸附及二阶抽真空工艺,与传统吸附法工艺相比有显著提升。

参考文献

- [1] 潘海涛. 油气回收技术在港口油品码头中的应用[C]. 中国土木工程学会港口工程分会技术交流文集, 2009.
- [2] 鲁东青. 老旧石油化工码头油气回收治理初探与展望[J]. 中国水运, 2017, 38(7): 57-59.
- [3] 宫中昊, 于辉, 张卫华. 码头油气回收系统解析[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 910-914.
- [4] 李艺颖, 王媿. 码头油气回收系统设计探讨[J]. 当代化工, 2016, 45(4): 805-808. ■