

油气回收技术发展现状及趋势

刘勇峰¹, 吴明¹, 吕露²

(1. 辽宁石油化工大学石油天然气学院, 辽宁抚顺 113001;
2. 长江大学石油工程学院, 湖北荆州 434023)

摘要: 分别介绍了国外和国内油气回收的发展历程和发展现状, 讨论了传统的热氧化法、冷凝法、吸收法、吸附法和膜法油气回收工艺的缺点, 指出今后油气回收技术的发展趋势是多种回收工艺的组合工艺, 并分别列举了欧洲和美国以及国内的一些成熟的组合工艺, 同时指出以后油气回收行业的发展也是“硬件”和“软件”的同时发展。

关键词: 油气回收; 损耗; 趋势

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)03-0021-03

Development status and trend of VOCs recovery technology

LIU Yong-feng¹, WU Ming¹, LU Lu²

(1. College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
2. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

Abstract: The history and development status of the foreign and domestic VOCs recovery technology is introduced. The shortcomings of traditional VOCs recovery technology, such as thermal oxidation, condensation, absorption and membrane technology, are discussed. So the future trend of VOCs recovery process would be an integrated technology with various recovery technology, and a few of sophisticated integrated VOCs recovery technologies used in Europe, the United States and China are introduced. It is pointed out that the trend of VOCs recovery is simultaneous development of “hardware” and “software”.

Key words: VOCs recovery; loss; trend

石油及其各种产品是各种碳氢化合物的混合物, 在开采、炼制、运输、储存等过程中, 难免有一些油品中的轻组分会挥发出来。这些挥发出来的油气(VOCs)不仅造成石油资源的浪费, 同时也给环境带来巨大的污染和许多安全隐患, 严重威胁着我们的生活环境。据资料显示油气损耗占原油总产量的0.19%^[1], 我国2010年的石油消耗量约为4亿t, 油气损耗约为76万t, 若按现在原油的价格4400元/t计, 则每年经济损失33亿元, 同时向大气中排放了76万t碳氢化合物。

1 油气回收的意义

油气的回收有着非常重要的意义^[2-3], 首先, 油气回收有利于节约资源。石油是不可再生资源, 用完之后就会枯竭; 其次, 油气回收可以减少对环境的污染。汽油的储运和装卸及加油过程中, 油罐或汽车油箱会因压力波动而产生大量的油气, 因而导致大量的油气排放。油气主要成分为丁烷、戊烷、苯、二甲苯、乙基苯等, 它们大多属致癌物质。有数据显示: 温度每升高1℃, 汽油会排出体积分数0.21%的

油气, 储存天数越多, 罐内油气与油液体积比越大, 排放的油气就越多。如果200万t油存放在利用率为50%的油罐内300天, 平均每天气温变化10℃, 就会有55万多m³油气排放到大气中, 对环境产生污染。因此, 通过油气回收, 可减少油气排向空气中。再次, 有益人们身体健康。油气中含有苯等有毒有害物质, 人吸入油气会大大增加患癌症的危险。油气被紫外线照射以后, 会与空气中其他有害气体发生一系列光化学反应, 形成毒性更大的污染物, 受污染的空气和水会通过呼吸、皮肤接触、饮用水等危害到人体健康。因此, 油气回收减少了空气中苯等有害物质的含量, 对广大人民群众的身体起到了保护作用。最后, 油气回收有利于消除安全隐患。虽然加油站因油气挥发而造成的火灾案例并不多见, 但仍然存在着非常危险的安全隐患。由于加油站的汽油储罐大多采用通气管高空排放方式, 当槽车往油罐内卸油时, 产生的大量饱和度很高的汽油蒸气会通过呼吸阀排出, 呼吸阀上方聚集的高饱和汽油蒸气若遇到任何一点火星或静电就会发生爆炸。这对一些处于闹市区的加油站来说, 无疑是个不定时

收稿日期: 2010-11-16

作者简介: 刘勇峰(1986-), 男, 硕士生, 主要从事油气储运系统节能技术研究, liuyfeng2008@163.com; 吴明(1961-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事原油管道优化运行和储运过程系统节能技术研究。

炸弹。因此,实施油气回收,可消除可能导致爆炸、燃烧等的安全隐患,有利于保证人民生命财产安全。

2 国外油气回收发展历程和现状

早在 20 世纪初,国外工业发达国家就意识到油气蒸发的危害和油气回收的经济价值,并对油气回收技术开始研究,并获得了许多专利,现在许多装置也投入了使用,国外几乎所有的相关场合都装有油气回收装置,并很好地控制了油气的排放。欧洲和北美洲各国在 20 世纪 70 年代初就建立了油气回收行业^[4-5]。

从 20 世纪 40 年代开始,美国各个石油公司、科研机构 and 环保部门等已着手研究具体的油品蒸发损耗问题,并采取了方法来降低油品的蒸发损耗。美国石油学会(API)于 1953 年组成了蒸发损耗检测委员会,对蒸发损耗进行进一步的研究,并将研究结果从 1957 年开始陆续对外通报,期间发生的洛杉矶光化学烟雾事件使美国更加重视环境问题。20 世纪 60 年代起,美国研究开发和推广应用油气回收技术,并制定了各种严格苛刻的环境质量标准和法规,进一步推动了油气回收技术的发展。目前,美国在油品蒸发损耗方面的研究处于总体领先的水平。

日本对于油品蒸发损耗的问题也十分重视,自 1970 年在东京及其周围出现光化学烟雾中毒事件后,日本化学会(CSJ)成立碳氢化合物小委员会,集中对油品蒸发损耗及对大气污染等相关领域进行研究,并开发了很多油气回收装置。目前日本所有的原油、石脑油和汽油都储存在外、内浮顶罐中,甚至有些石脑油还储存在球罐等耐压罐内,日本在油品装卸(收发)的各种场合都安装了油气回收装置。

前苏联在油气回收领域的研究也保持着领先的地位,从 20 世纪 40 年代起,前苏联的高校、研究机构和企业对蒸发损耗机理进行深入的研究,主要代表人物有瓦廖夫斯基、契尔尼金。德国、丹麦、瑞典、加拿大、以色列、澳大利亚、新加坡等国家也都对油品蒸发损耗及油气回收进行了深入的研究,并将研究成果应用于实际,开发了很多专用的油气回收装置。

1976 年,美国 Hiner T W 等利用低温冷凝原理,成功地建立起了冷凝法油气回收系统,并申请了国家专利。随后,Edward R c 等进一步研究冷凝法油气回收系统,逐步完善、优化了冷凝法油气回收技术的理论,取得了众多的冷凝法油气回收技术专利。20 世纪 80 年代后,随着膜法油气回收技术的成熟,

澳大利亚 Ohlrogge K 等提出了冷凝法与膜法组合的油气回收工艺。这种方法实现了不同回收工艺的有机结合,为油气回收技术的发展开辟了一条新的途径。20 世纪 90 年代,计算机模拟软件快速发展,加拿大 HYPROTECH 公司研发的 HYSYS 软件,可以比较准确地模拟系统流程并计算混合物各组分物性,以此,可以通过动态模拟,比较不同回收装置的回收效果和经济效益,为实际应用提供理论指导。

目前,美国、欧洲等国的油漆回收行业已经很成熟了,在炼厂、油库、加油站、油码头等油蒸气排放量比较大的地方都安装有油气回收装置,油气排放的浓度都限制在很低的标准,油气损失的量很小。同时也在积极地开展油气回收效果评价研究,并制定了完整的法律和制度来管理油气回收的执行,还有完善的油气回收效果评价方法。油气回收工艺及装置比较成熟的公司主要有:美国 Edwards Engineering 公司的直接冷凝法油气回收工艺;日本丸善(Maruzen)公司的吸收法(SOVUR)油气回收工艺;美国 Jordan Technologies、SYMEX 等公司的吸附法油气回收工艺;德国 GKSS 研究所和 BORSIG 公司合作开发的膜法油气回收工艺。

3 我国油气回收技术发展历程和现状^[4-5]

我国油气回收行业的起步比较晚,20 世纪 70 年代,国内科研机构和企业开始研究油气回收技术和装置。最早有中国石化北京设计院在东方红炼厂建立的工业实验装置,中国石化抚顺石化研究院在抚顺炼厂三厂开展油气回收与降耗的研究。20 世纪 80 年代初,上海石油公司科技部和江苏石油化学学院合作开发了新吸收法油气回收技术和专用吸收剂。中国石化洛阳设计院与长岭炼厂合作建成了吸收法油气回收装置。中国石化销售公司从国外引进了冷凝法、吸收法、吸附法油气回收装置各 1 套,分别在天津、上海、太原的油库使用。1998 年,关东泰登公司引进国外加油站一级、二级油气回收装置。2000 年 8 月,原环保总局、上海环科院、中国石化、中国石油、加油设备生产企业等单位参加了油气回收专题学术报告会,大力宣传油气回收。

2003 年,中国石化抚顺石油研究院研制开发了冷凝温度为 3、35、-75℃ 的三级冷凝油气回收装置,并于 2006 年将第三级冷凝温度改造为 -120℃。2004 年,青岛高科石油天然气新技术研究所与青岛德胜公司联合开发了第 1 台国产化处理能力为 300 m³/h 的冷凝式油气回收装置。2005 年 10 月青岛

安全工程研究所和中国石化工程建设公司(SEI)及北京石油分公司在北京沙河油库完成吸附法油气回收装置,江苏工业学院与九江石化公司及洛阳石化设计院完成的吸收法油气回收装置通过了中国石化科技部的鉴定。2006年以来,大连地区依托中国科学院膜科学研究所的技术力量成立了几家公司,开发膜技术油气回收装置,并在大连石化、哈尔滨石化做了膜工艺的油气回收装置。国内也出现了一些从事油气回收的企业,例如武汉楚冠、北京金凯威、长沙明天、浙江佳力公司等,他们也都投入人力、物力进行油气回收技术的研究。

2007年是我国油气回收行业迅速发展的一年,国家相关部门陆续公布了多个标准和规范,如:《储油库大气污染物排放标准》、《汽油运输大气污染物排放标准》、《加油站大气污染物排放标准》、《成品油批发企业管理技术规范》、《成品油仓储企业管理技术规范》、《油气回收系统工程技术导则》、《环境影响评价技术导则》、《油库、加油站大气污染治理项目验收检测技术规范》等,非常有利于推动我国油气回收行业的发展、推动油气回收产品的需求。

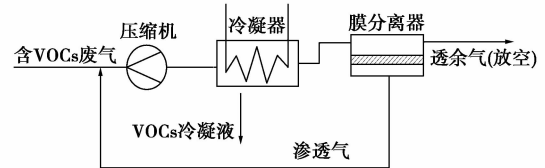
现在,我国油气回收技术有了一定的发展,也有了一些比较成熟的油气回收产品,但是同国外相比,我国油气回收的研究与国外还有很大的差距。国外成熟的油气回收工艺种类比较多,但是国内油气回收工艺比较单一;国产油气回收装置主要以冷凝法和吸收法为主,油气排放的浓度也比较高;由于受到自动化、膜技术等技术的限制,国内对于新工艺的研究比较少,与国外差距较大。

4 油气回收技术的发展趋势

目前,国内外主要采用的油气回收方法有热氧化法、冷凝法、吸收法、吸附法和膜法,但是传统的各种回收方法又有各自的特点^[6-7]。热氧化法只是消除了油气的污染,没有收集到油气,没有经济效应。冷凝法是目前发展比较成熟的一种方法,它很安全,操作的弹性大,工艺流程比较短且简单,自动化程度高,但是出口油气浓度难达到要求,采用深冷对于设备的投资会提高。吸收法工艺比较简单,设备的投资较低,但是该工艺的回收效果较差,不适合用在要求较高的场合,当采用专用的吸收剂时,可以达到要求,但是专用的吸收剂使用的寿命短,费用较高。吸附和吸收法工艺类似,工艺流程简单,尾气的油气浓度低,但是吸附油气回收装置需要频繁地解吸,其维修量大于其他设备,操作的弹性小,需要定期更换吸

附剂。膜法是最近几年发展起来的工艺,优点是流程简单,油气回收率高,操作弹性大,自动化程度高,安全可靠。但是膜的制取费用太高,经济性较差。

针对上述各种方法的优缺点,国外现在主要研究趋势是油气回收装置的组合工艺,即同时使用上述方法中的2种以上,集成到1个装置中,形成优势互补。主要的组合工艺有:预冷凝+膜分离、吸收+膜分离+变压吸附、低温冷却吸收+蓄热氧化、吸收+吸附、冷凝+吸附、冷凝+生物过滤,并有成熟的装置投入使用。例如,欧洲新上市的油气回收装置采用了压缩/冷凝、吸收、膜分离、变压吸附等工艺,充分发挥了各个工艺流程的优点。美国MTR公司采用压缩、冷凝与气体膜分离的集成油气回收装置^[1],工艺流程如图1。



1—压缩机;2—冷凝器;3—膜分离器

图1 压缩、冷凝与膜分离集成工艺流程

国内也有几家企业研究了组合工艺,并申请了专利。中国专利200610135849.5^[8]给出了1种冷凝和膜分离组合式油气回收工艺技术,该装置克服了单冷凝式的油气回收必须达到 -95°C 以下的难题。中国专利200710131549.4^[9]给出了1种利用吸收法与膜分离法集成技术的油气回收方法及装置。中国专利200420075912.7^[10]给出了1种炭吸附及超低温冷凝法油气回收联合装置。

当然油气回收行业的发展不能仅仅依靠这些“硬件”技术的发展,今后我们还要大力发展“软件”技术。例如,油气回收效果的评价,现场检测油气回收装置的回收效果^[11];积极地对油气回收进行经济评价,为企业提供最优的方案来进行油气回收^[12-13];要不断地完善油气回收的法律、法规,保证油气回收行业的健康发展。

5 结语

油气回收技术是一项惠国惠民的技术,与人们的日常生活密切相关。我们必须积极推广和开发油气回收技术,吸收国外先进的技术,开发国产的先进的油气回收装置,加强油气回收的管理,促进我国油气回收行业快速的发展。

(下转第25页)

双股或多股对称射流形式的特制耐磨喷嘴,同时为了达到旋转的目的,一般需要配备气旋装置;增压系统的关键部分是高压泵或增压器,它使水压势能转变为射流的动能,磨料供应系统主要由磨料流量调节系统和磨料切割头构成,其中磨料切割头是超高压射流切割的核心部件,其工作原理是:高压水经过高压管和水喷嘴至混合腔,与此同时,磨料在高速射流形成的真空作用下被吸入混合腔与水混合,再经磨料喷嘴喷射形成两相磨料射流,这种切割方法由于硬质磨料的加入,使得切割能力与效率更大,因此适合切割金属等硬质材料,控制系统在人工或计算机控制下,通过手动调节或程序预置来移动工件或切割头,完成所要求的切割,辅助系统主要包括废料废液收集装置、安全监控装置等。

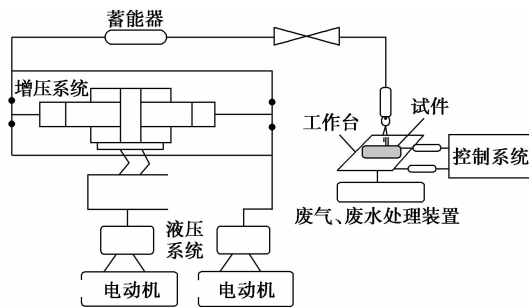


图1 高压射流装置系统组成

2 高压射流处理废旧含能材料的应用

2.1 废旧弹药的处理

在早期的高压射流处理废旧弹药过程中,首先要根据废旧弹药种类、结构进行预处理,预处理过程包括手工或机械的方式拆除引信装置和点火部件,

切除药室的端部以及一些形状不规则的部分等一系列步骤,然后利用低压力(≤ 100 MPa)、大流量的纯水射流对废旧弹药中的装药进行切割与粉碎,再将处理后的弹体金属外壳进行回收再利用^[3],虽然这种处理方法较早期的集中引爆和焚烧方式有了明显的改善,但是工作效率普遍低下,危险程度和直接成本都比较高。

近几年,随着射流技术的不断发展与完善,各种新型水射流如磨料水射流技术和高压水射流技术得到了逐步的应用,避免了早期复杂的预处理方式,使得水射流处理技术贯穿到整个销毁过程,在处理过程中先根据弹体的大小利用磨料水切割,在淹没条件分成2段或多段,然后再利用纯水射流进行内部含能材料的清洗与粉碎,同时辅以大型自动化、智能化的处理装置,极大地提高了处理的效率。美国Fossey等^[4]尝试利用高压磨料水射流来拆除曳光弹的引信和底部,发现对于这种弹壳壁厚为5~10 mm且内装TNT炸药的炮弹,当压力可以由75 MPa提高至375 MPa时,处理的数量由3发/min增加至8发/min。Hashish等^[5]利用添加了碱金属磨料的液氨射流处理M-55化学火箭,在水压276 MPa的条件下,在0.5 min内能够切割掉传爆管和引信,在1 min内清除起爆药,然后用10 min内完全清除发射药。国内从20世纪90年代末开始进行高压射流处理废旧弹药相关技术的研究与应用,近几年,中国工程物理研究院化工材料钟树良等^[6]、石家庄军械工程学院赵晓利等^[7]对高压射流切割废旧弹药的过程、工艺以及安全性进行了一定的研究及探索,目前这种技术已在部分军工企业进行了试验与应用。

(上接第23页)

参考文献

- [1] 李汉勇,宫敬,陈家庆. 油气回收技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007:123-124.
- [2] 李德旭,赵燕. 油气回收技术研究现状[J]. 现代化工,2006,26:63-66.
- [3] 吴剑,邹敏. 油气回收技术的研究进展与发展趋势[J]. 环境科技,2010,23(1):105-108.
- [4] 曹东辉. 冷凝法油气回收装置的研究及优化运行[D]. 青岛:山东科技大学,2009.
- [5] 彭星来. 吸附法轻烃回收系统研究[D]. 济南:山东大学,2007.
- [6] 黄维秋,钟秦. 油气回收技术分析比较[J]. 化学工程,2005,33(5):53-57.
- [7] 何广湘,杨春育,佟泽民. 油品蒸发损耗及油气回收技术[J]. 现代化工,2001,21(1):21-25.
- [8] 湖北楚冠实业股份有限公司. 炭吸附及超低温冷凝法油气回收联合装置:中国,200420075912[P]. 2005-07-12.
- [9] 王建基,张公敬. 冷凝和膜分离组合式油气回收工艺技术:中国,200610135849.5[P]. 2008-04-16.
- [10] 江苏惠利特环保设备有限公司. 利用吸收法与膜分离法集成技术的油气回收方法及装置:中国,200710131549.4[P]. 2008-05-28.
- [11] Cruz-Nunez Xochitl, Hernandez-Solis Jose M, Ruiz-Suarez Luis G. Evaluation of vapor recovery systems efficiency and personal exposure in service stations in Mexico City[J]. The Science of the Total Environment,2003,309:59-69.
- [12] Ghoshal A K, Manjare S D. Selection of appropriate adsorption technique for recovery of VOCs: An analysis[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries,2002,15:413-421.
- [13] Geldermann J. Evaluation of VOC recovery strategies[J]. OR Spectrum,2006,28:3-20. ■