

环保与安全

膜技术在油气回收过程中的应用

王连军 李恕广

(大连欧科膜技术工程有限公司, 辽宁 大连 116021)

摘要:介绍了膜技术这一新兴的化工分离技术应用于油库及加油站挥发油气回收过程的工艺流程,同时对该技术在国内外的发展动态进行了介绍,并结合现场工业化试验装置的运行数据,对膜技术油气过程的工艺特点、性能指标、经济效益等进行了研究分析。结果表明:对油气挥发量较大且集中的油库,膜技术的单独使用并不经济,而将膜技术与传统的压缩、冷凝、吸收技术相结合,可以充分发挥传统工艺与膜技术各自的优点,使整个油气回收工艺得以优化;对于挥发油气量较少且分散的加油站,膜技术具有清洁、环保、简便、易用等优点,使膜技术单独使用具有较大的技术优势。

关键词:膜技术;油气回收;加油站;油库

中图分类号:TE85

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)12-0051-04

Application of membrane technology in oilgas recovery

WANG Lian-jun, LI Shu-guang

(Dalian Eurofilm Industrial Ltd., Dalian 116021, China)

Abstract: The membrane technology which is used in the process of oilgas recovery from service stations to oil depots, and its mechanism, application situation in China and abroad are introduced. Based on the operation of commercial units, the process character, performance and benefits of membrane-based oilgas recovery technology are analyzed. It is shown that the application of the membrane technology alone in oil depots where more oilgas is emitted is not profitable. However, the combination of the membrane technology with the traditional processes results in the optimization of the whole process of oilgas recovery from oil depots. As for the oil recovery from less emitted service stations, the application of the membrane technology alone predominates over other technologies, for example in cleanness, environmental protection and easy use, etc.

Key words: membrane technology; oilgas recovery; service station; oil depot

1 油气回收的背景和意义

油气是多种碳氢化合物和空气的混合物,其组成与油品品质、温度、压力有关,如直接排入大气,不仅造成经济损失,而且会污染环境带来安全问题,同时还会降低油品品质。

油品蒸发损耗本质上是由于油品固有的挥发性引起的。油品的饱和蒸气压越高,其蒸发损耗越大。在原油装卸、组分油输转、成品油的储存、转运、灌装以及汽车加油等环节,为了维持储油容器的压力平衡而不得不排放大量的油气。在我国,由于油品储存和装卸还未能采用压力平衡系统实现全密闭操作,油品损失尤为严重。2004 年第一季度全国共生产汽油 1 295.81 万 t(数据来源:2004 年 3 月国家统计局公布的主要工业产品产量),如按油品损失率 0.6% 的保守值^[1-2]计(槽车装卸油、汽车加油过程

的挥发损失),仅 2004 年第一季度油品损失就达 7.8 万 t,折合人民币约 2.3 亿元。可见,油品的蒸发损耗造成的经济损失十分严重。

实测数据表明,槽车在加油站卸油时,由油罐呼吸口排出的油气体积分数可达 35% (1 073.8 g/m³),远高于国家规定的作业现场空气中油气的最高允许质量浓度 350 mg/m³,所以工作场所油蒸气的存在,已严重损害了操作人员的身心健康和威胁到其生命安全。油气肆意排放更严重的危害是产生光化学烟雾。光化学烟雾是现代工业化社会的主要污染物之一,已引起许多国家的重视。

油气为易燃、易爆的可燃源,遇到明火和静电,极易引发火灾爆炸事故。而油品在储运过程中,又不可避免地要排放油气,这严重地威胁到生产的安全,给正常生产带来了事故隐患。

另外,油品蒸发损耗的是其较轻的组分。随着

收稿日期:2004-07-06;修回日期:2004-09-21

作者简介:王连军(1972-),男,硕士,从事膜分离方面研究,0411-84509209-8001, ljwang@eurofilm.com.cn;李恕广(1960-),男,博士,大连欧科膜技术工程有限公司总经理,曾任中国科学院大连化学物理研究所研究员,博士生导师,从事膜分离方面研究。

轻馏分的蒸发,汽油的初馏点升高,蒸气压下降,启动性能变差,辛烷值降低。航空汽油在其损耗率达到 1.2% 时,起初馏点升高 3℃,蒸气压下降 20%,辛烷值下降 0.5 个单位。

2 膜法油气回收技术

2.1 国内外发展现状

油气回收技术可概括为 2 类:破坏法和回收法。破坏法是指采用催化燃烧等方法将油气消耗掉以降低油气浓度的方法。该方法经济效益差,现多不再采用。回收法顾名思义是将油气回收利用的方法,可创造一定的经济效益,它是当今采用得比较多的技术,主要包括活性炭或碳纤维吸附、贫油或专用吸收剂吸附、冷凝法、膜分离法等。文献[3]对除膜技术以外的其他几种技术有较全面的论述,这里不再赘述。但其称膜技术“尚无较成熟的用于油气分离的膜材料”的观点有待更正,实际上膜技术应用于油气回收在国外已经有 10 多年成功的商业化应用了。

膜法油气回收技术进入市场是在 20 世纪 80 年代末,主要集中在欧洲、美国、日本等发达国家和地区。第一套用于油库油气回收的膜装置是由日本 Nippon Kokan Kabushiki Kaisha(NKK)公司在 1988 年建造的^[4],之后欧美也相继开发了各自的油气回收膜。截至 2001 年 9 月,已经有 180 多套膜法油气回收装置在世界各地运行,其中约 60 套用于油库的油气回收^[5]。

在我国,膜技术用于油气回收起步较晚。大连欧科力德环境有限公司于 2003 年为上海灵广加油站提供了一套膜法油气回收装置,为国内第一套投入商业运行的加油站膜法油气回收装置。该装置至今运行良好,取得了较好的经济效益和社会效益。

2.2 膜技术用于炼厂、油库的油气回收工艺

炼厂、油库等油气挥发量大且集中的地方,对油气的排放浓度要求较严格。如德国大气环境污染控制技术规范 TI Air 中规定的烃质量浓度为

(上接第 50 页)

4 经济效益分析

装置塔内件设计改造以后,原装置存在的问题得到了极大的改善,装置处理量大幅提高,偏三甲苯产品收率提高、成本降低,装置运行平稳。装置改造后,偏三甲苯产品产量由原来的 3 961.6 t/a 提高到 14 963.2 t/a,收率由 37.77% 提高到 96.39%。偏三

150 mg/m³。若单独采用膜技术,则投资过高,经济效益较差。此时可以采用膜技术与其他技术耦合的工艺。图 1 给出了欧洲新上油气回收装置采用最多的工艺流程^[5]。该流程集成了压缩/冷凝、吸收、膜分离、变压吸附等工艺,充分发挥各技术的优点,避免其缺点,使整个油气回收工艺达到最优。

原料气中的油气浓度与温度、压力及汽油的装卸过程有关,一般为 30% ~ 40% (体积分数)。油气经压缩机增压后送入吸收塔用汽油吸收。压缩机采用液环式,环液为汽油,在增压的同时也可以起到降温的作用。压缩后的油气为过饱和的汽液混合物,在吸收塔内被由上喷淋而下的汽油吸收掉其中的液相组分。吸收塔内冷的汽油与热的油气直接接触实现传质过程直接换热,提高了换热效率。回收的汽油由吸收塔塔底流出。从吸收塔顶流出的饱和油气/空气混合物流入膜分离单元,进一步回收其中的油气。经过膜分离器后,产生 2 股物流:富集油气的渗透气,返回压缩机前循环;另一股为净化后的空气,其中含有少量的油气(10 g/m³),可以满足欧洲 94/63/EC 排放标准(35 g/m³)。若在膜分离后采用变压吸附工艺,可进一步将其油气质量浓度降至 120 mg/m³。

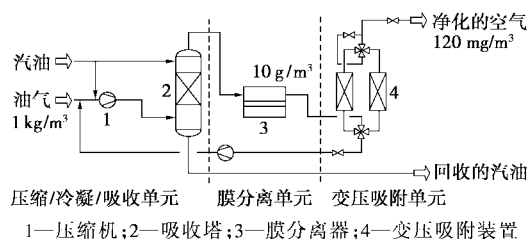


图 1 膜技术与其他技术集成油气回收工艺

该流程充分发挥了各种工艺的优点,首先利用压缩/冷凝、吸收工艺将原料气压力升高,这样既可以借助冷凝、吸收工艺回收其中的部分油气,也为吸收和膜分离操作创造了有利条件。因为压力越高,冷凝、吸收的效果越好;同时膜是以压差为推动力的,膜的进料压力和渗透压力相差越大越利于膜的

甲苯平均生产价格按 2 600 元/a 计,平均销售价格按 4 300 元/a 计,应用新的塔内件后直接经济效益为 1 870.3 万元/a。

参考文献

- [1] Kister H Z, Larson K F, Yangi F. [J]. Chem Eng Prog, 1994, 90(2): 23-26.
- [2] 王树盈. 现代填料塔技术指南[M]. 北京:中国石化出版社, 1998. 209-210. ■

分离操作。经过前2个单元处理后,由膜尾气侧排出的物流油气质量浓度已经可达 10 g/m^3 ,如果在膜单元后接入变压吸附单元,利用其底尾排的特点,可将尾气浓度进一步降低。由于大部分油气在进入变压吸附前已经被回收,这就使变压吸附单元的负荷大大降低,从而可以降低变压吸附的投资和维护成本,提高其使用寿命,最终使整个油气回收流程得以优化。

2.3 膜技术用于加油站的油气回收工艺

在加油站,汽车加油和槽车卸油以及油罐呼吸过程排放的油气也是相当可观的。表1给出了安装卸油压力平衡管路系统,在欧美也称为一阶段油气回收系统的加油站在各种操作条件下油气挥发损失的数据^[6]。

表1 加油站的油气挥发损失 mg/L

气液体积比	汽车加油	油罐呼吸	油罐加油	溅液	总计
0 ^①	1000	300	10	40	1350
1.0	250	300	10	40	600
1.5	48	4~6	—	40	92~94

注:①无油气回抽系统。

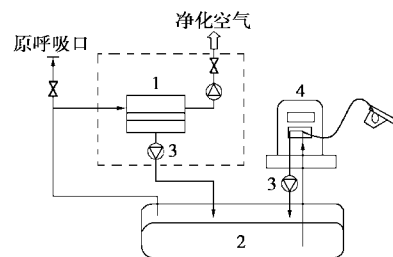
汽车加油挥发的油气一般采用真空泵抽回油罐(强化油气回收)。油气的回收率直接同油枪抽气速率与加油速率的体积比(即气液体积比)有关。在保证回收油气无二次挥发损失的情况下,气液体积比越大则油气的回收率越高。从表1可以看出,如不采用真空泵抽气(气液体积比为0),则每发售1L汽油将损失1350mg的油气。如果将气液体积比增至1.0,可以回收56%(质量分数)的挥发油气;若采用高气液体积比(如1.5),则可以将油气的回收率增至93%。在国内,大部分城市都没有采用卸油平衡系统,油气的回收率将会更大。

同油库、炼厂等油品较集中的场所相比,加油站由于分布较分散,装卸油量较小,场地有限。如果采用以上复杂的流程,很难产生经济效益。欧、美、日等国家对加油站的油气排放往往另作规定。如欧洲94/63/EC规定为 35 g/m^3 ;美国要求加油站必须安装油气回收设备并控制油气回抽泵的气液比 <1 或在安装排放处理设备后允许将气液比增至1.3^[7]。

国外对加油站的油气回收往往采用两类系统:全封闭平衡系统和排放处理系统。全封闭系统的原理是将整个系统封闭,将发油产生的油气抽回油罐来平衡油罐因发油产生的压力损失。为防止油罐压力过高造成油气释放,必须要求抽气泵的气液体积比 ≤ 1 ,即返回油罐的气体体积与发送的汽油体积相

等(或略小),以保持油罐轻微的负压,防止油气挥发。据美国加州大气资源委员会(California Air Resources Board)测试此类系统90%是泄漏的^[2],德国环保部门(Welbundesamtes Berlin)评测的结果也显示,此类系统的效率只有74.9%^[8]。

解决上述问题的一个简单有效的方法是提高气液体积比,同时安装排放处理设备,将真空泵抽进油罐内的多余的空气经分离回收装置排掉,来维持油罐的压力平衡。采用膜分离回收装置可以将油气回收泵的气液体积比提高到1.5,油气回收效率增至93%以上。图2给出了膜分离方法用于加油站油气回收过程的示意图。



1—膜回收装置;2—汽油储罐;3—油气回收泵;4—加油机

图2 加油站膜法油气回收工艺流程图

膜法油气回收装置通过监测油罐的压力来控制回收系统的间歇式自动操作。汽车加油时,利用特制的加油枪将加油时挥发出来的油气抽回油罐。由于抽气的速率大于发油速率,油罐的压力将上升。当油罐压力升高到一定值时,膜分离装置自动启动。油罐排放出来的油气排入膜分离装置,油蒸气优先透过膜,在膜的渗透侧富集,再经真空泵返回油罐。脱除油气后的净化空气则直接排入大气。随着油罐中空气的排放,油罐的压力不断下降。当油罐的压力降低到正常水平,膜分离装置将自动停止运行,整个系统密闭。如此往复,完成油气回收过程。

上海灵广加油站采用膜法油气回收装置,其中浓度监测由安装在装置上的在线油气分析仪每隔2s采样测量。安装膜分离装置后,排放气中油气体积分数降至1.0%(约 30 g/m^3)以下,可以满足欧洲标准。

另据上海同济大学环境科学与工程学院现场测试,如果不采用膜回收装置,从呼吸管直接排入大气的油气体积分数可达30.5%。经膜装置回收后可将排放气的油气体积分数降至0.92%,有效减轻了对环境的污染,同时渗透气提浓到48.8%(体积分数)后返回汽油储罐回收,大大降低油气的挥发。根据以上数据,计算得出膜回收装置的回收率达98%

以上。

另据上海灵广加油站 2004 年 2 月份的销售数据统计,安装膜回收装置后,当月节油占发油量的 0.7%,如按年售油 6 000 t 计,每年可创造经济效益近 16 万元。以上数据是在环境温度 10℃ 左右测量而得,随着环境温度的升高,挥发的油气浓度将逐渐增大,进而回收的油气也会随之增多。

3 结论

对于油气挥发量较大的场所,综合采用压缩/冷凝/吸收/膜分离/变压吸附复合工艺在国外已经成功地商业化,成为大势所趋。复合技术的优点经常是其他任何单种技术所无法比拟的,因而得到广泛应用。但对于油气挥发量较小又相对分散的加油站来说,综合考虑经济效益和社会效益,采用这样的集成工艺并不现实。国外的应用经验表明,膜分离技术在加油站的油气回收过程中具有较好的优势。我们的现场试验也证明:膜分离方法具有占地面积小,操作灵活、简便,性能可靠,油气回收率高,无二次污染等其他技术无法比拟的优点,尤其适用于加油站的油气回收。

参考文献

[1] 陈志.[J].油气储运,1999,18(4):12-14.

- [2] Koch W H. [J]. Petroleum Equipment & Technology, July 1998: 26 - 30.
- [3] 何广湘,杨春育,佟泽民,等.[J].现代化工,2001,21(1):21-25.
- [4] Nippon Kokan Kabushiki Kaisha. Method for recovering hydrocarbon vapor[P]. US 4772295, 1988-09-20.
- [5] Ohlrogge K, Wind J, Kyburz E. Organic vapor recovery in the chain of gasoline distribution[A]. In: 6th World Congress of Chemical Engineering. Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering[C]. Melbourne, Australia, 23 - 27 September 2001, Session Environment, Health and Safety/ Loss Prevention. ISBN 0 7340 2201 8.
- [6] Ohlrogge K, Wind J. New technology for emission reduction at petro-stations[A]. In: Symposia Heavy Oil and Residue Compatibility and Stability, Membrane Technology in Petroleum, Petrochemical and Gas Processing [C]. Philadelphia, PA: Preprints of American Chemical Society's Division of Petroleum Chemistry, 2001, 46(2): 145 - 149.
- [7] Koch W H. [J]. Petroleum Equipment & Technology, February/March 2001: 16 - 22.
- [8] Waldeyer H, Flemmer E W, Hassel D. Emissionsminderung beim Tanken, Vergleich Tankstellen- und fahrzeugeitiger Techniken (Emission reduction technology from the tank at service station) [A]. In: Abschlußbericht des TÜV Rheinland im Auftrag des Umweltbundesamtes Berlin (Report of TÜV Rheinland for the Environmental Federal, Berlin) [M]. Köln: TÜV Rheinland GmbH, 1990. ISBN 3 - 88585 - 845 - 2. 115 - 121. ■

2005 年征订——兄弟刊物介绍

《化工科技市场》由全国化工商品情报中心站主办,北京慧聪国际资讯有限公司协办的技术类刊物,1978 年创刊并公开发刊。全面报道化工技术进展及市场发展趋势,内容涵盖无机化工、有机化工、高分子化工、精细化工、生物化工、化工环保、化工设备、化工自动化及仪表、化工技术与经济等学科和领域。主要栏目:发展论坛、科研与开发、技术与创新、装备应用、调研报告选登;政策导向、行业动态、新产品新技术、技术转让与合作、技术需求与难题求解、专利信息等。

该刊为月刊,年订价 114 元,邮发代号 82—925。地址:北京市海淀区西直门北大街 42 号华星大厦 B 座 4 层 邮编:100088。电话:(010) 80726235;传真:010 - 80728005; E-mail: liuxud@hc360.com, chem@hc360.com; http://www.chem.hc360.com; 联系人:刘旭东。

《煤化工》创刊于 1973 年,由化学工业第二设计院、全国煤化工信息站、全国煤化工设计技术中心主办,并邀请全国煤化工行业具有一定知名度的科研院所、高校、生产企业联合办刊。报道范围:煤化工行业政策、法规、信息动态及发展战略研讨;煤的开采及洗选加工、型煤、水煤浆;煤的气化、液化;煤炭高效洁净燃烧;炼焦、煤焦油加工及城市煤气;化肥;C1 化学化工;电石乙炔化工;化工环保。具体报道内容:煤化工基础理论研究、行业技术进步、边缘学科发展动态;煤化工行业科研、设计、生产等领域的新工艺、新技术、新设备、新产品、新材料;煤化工生产企业的生产操作经验、技改、环保、节能;煤化工新建项目的可行性探讨、工艺技术路线选择与评价、新建项目的投资效益分析等。

该刊为双月刊,大 16 开,单价 10 元,年订价 60 元,邮发代号 22—176。开户行:中行平阳支行新建南路分理处 户名:全国煤化工信息站 账号:0440D-05828308091001。地址:山西省太原市新建南路康乐街 9 号(化学工业第二设计院内) 邮编:030001。电话:(0351)4041584 - 2225,4084788; E-mail: henco@public.ty.sx.cn。

《化工中间体》是中国化工报社主办的专业科技期刊,报道重

点领域包括医药、农药、染料、涂料、颜料、粘合剂以及橡胶、塑料、纤维等中间体和添加剂与助剂,造纸、皮革、日化、食品和饲料、水处理、油田及电子等新领域精细化工所需的原料、中间体、催化剂、助剂、添加剂、表面活性剂等。兼顾上游化工原料和下游精细化工及其他化工终端产品。主要栏目有:行业综述、产业市场、科技开发、化工高层、前沿·荟萃、名牌·管理和项目·技术·人才市场等,另有直接来自海关的进出口统计数据。

该刊为大 16 开,每月 20 日出刊,单价 15 元,年订价 180 元,邮发代号 80—329。电话:(010) 82032941, 85737101/7102, 联系人:李卫东,胡月。

《轮胎工业》是北京橡胶工业研究设计院主办、1981 年创刊并公开发行的轮胎工业综合性专业刊物。报道轮胎行业及相关行业的发展动向、科技研究成果、产品开发和生产经验以及市场信息。设有专论·综述、结构设计、原材料·配方、工艺·设备、测试·分析、企业管理、行业动态、讲座和国内外消息等栏目。

该刊为月刊,大 16 开,64 页,年订价 120 元。地址:北京市海淀区阜石路甲 19 号北京橡胶工业研究设计院 邮编:100039。电话:(010) 51338149, 68228465, 51338152; 传真:(010) 68156717; E-mail: rubbertire@263.net; http://www.rubbertire.com.cn。

《橡胶工业》是 1953 年创刊并公开发行的综合性技术期刊,中文核心期刊,是世界了解中国橡胶工业的窗口,是交流橡胶工业技术和信息的渠道,是沟通多方需要的桥梁。由北京橡胶工业研究设计院主办,主要报道橡胶行业发展方向、科技研究成果、产品开发和生产经验以及市场信息。常设栏目有:应用理论;原材料·配方;产品·设计;工艺·装备;测试·分析;综述·专论;国内外动态。

该刊为月刊,大 16 开,年订价 120 元,邮发代号 2—380。地址:北京市海淀区阜石路甲 19 号 邮编:100039。电话:(010) 51338149, 68156717 (兼传真); E-mail: rubbertire@263.net; http://www.rubbertire.com。