

油气回收技术的现状及进展

傅翔^{1,2}, 熊银伍^{1,2}, 梁大明^{1,2}, 宫龙颖³

(1. 煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013;

2. 煤炭科学研究总院 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;

3. 煤炭科学研究总院 检测研究分院, 北京 100013)

摘要:介绍了油气回收技术中的吸附法、膜分离法、吸收法和冷凝法的原理和应用, 论述了油气回收技术存在的问题和未来的趋势, 指出油气回收技术开发的必要性和重要性, 为其发展提供技术参考。

关键词: 油气回收; 吸附; 环境保护

中图分类号: TD946

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)03-0044-04

原油和轻质油品含有大量的轻烃组分, 具有易挥发、易燃爆、易泄漏等特性, 在原油开采、成品油炼制、运输、销售等过程中, 由于受到工艺条件、开采技术及设备储运等条件的限制, 必然会有一部分液态烃组分因汽化而逸入大气, 造成严重的油品蒸发损耗。蒸发的油气对环境、人类健康和安全生产都产生严重危害, 并造成油品质量下降^[1]。据统计, 汽油从油罐挥发出来的体积分数平均为 30% 左右^[2]。中国每年因存贮、运输浪费的油气资源高达上百万吨, 不仅浪费资源, 而且造成环境的破坏。为保护好生态环境, 国家环保局于 2007 年在原有 GB 3095—1996《环境空气质量标准》和 GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》2 个标准的基础上, 又再次颁发了 GB 20952—2007《加油站大气污染物排放标准》, GB 20950—2007《储油库大气污染物排放标准》和 GB 20951—2007《汽油运输大气污染物排放标准》3 个标准。要求油气回收处理装置油气排放值不大于 25 g/m³, 在不低于 20 ℃ 的环境下, 油气处理效率不小于 95%^[3-4]。为达到这些排放标准, 国内石化企业已陆续采取油气回收的方法来降低油气排放浓度。目前油气回收的方法主要有燃烧法、吸附法、冷凝法、吸收法和膜分离法等^[5]。燃烧法由于无法回收利用有用物质, 而且损

耗能源, 因此利用较少, 以下主要介绍吸附法、冷凝法、吸收法和膜分离法。

1 油气回收技术

1.1 吸附法

吸附法的原理是利用固体吸附剂对混合气体中各组分结合力的差异, 使混合气体中难吸附组分与易吸附组分实现分离。选择合适的吸附剂是吸附法的关键。活性炭吸附法回收油气^[6-11]在欧美国家已经是较为成熟的回收技术。美国的 Jordan Technologies 公司、John Zink 公司、Symex Americas 公司以及丹麦的 Cool Sorption 公司等都在其回收装置中配备了活性炭的吸附装置。回收装置一般由 2 个装有活性炭的吸附塔组成, 油气从炭罐下方进入, 经过吸附后, 排出的气体基本不含油气, 可以直接排入大气。吸附法利用变压吸附^[12-15] (Pressure Swing Adsorption, PSA) 原理在 2 个吸附塔之间相互切换, 吸附后的油气在抽真空作用下脱附进入吸收塔, 经过吸收后转化为液体再进入液体汽油罐中。气体重新经过管道进入吸附塔进行吸附, 工艺流程如图 1 所示。当有缓冲罐中的油气进入吸附塔中, 其中一塔进行吸附, 另一塔关闭。当进行吸附的一塔油气饱和后, 关闭该塔的进气阀门, 进行减压脱

收稿日期: 2011-03-02

基金项目: 国家科技部科研院所技术开发研究专项资金资助项目(2010EG122185)

作者简介: 傅翔(1974—), 男, 重庆人, 工学硕士, 工程师, 从事碳材料的研究和应用工作。

附,而另一塔则开启,继续进行吸附。该过程可根据吸附和脱附时间进行控制,便于在两塔之间交替进行。

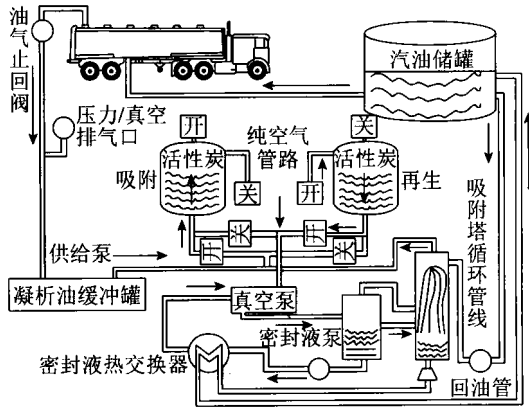


图1 吸附法油气回收工艺流程

活性炭作为油气回收装置中的常用吸附剂,其丰富的孔隙结构特性能有效吸附油气中的烃。当活性炭吸附油气饱和时,可以通过抽真空的方法使活性炭在减压的作用下脱附进行再生,从而循环利用。

新日本石油株式会社研究出“改性硅胶+活性炭吸附法”油气回收技术,该技术的工艺流程与活性炭吸附法相同,其吸附剂是改性硅胶和活性炭共用。活性炭对不同浓度的油气吸附量差别不大,但是改性后的硅胶对高浓度的油气吸附量大于活性炭的吸附量,因此在吸附塔的底层填充改性硅胶,上层填充活性炭,这样可以充分利用2种吸附剂的吸附性能,使硅胶吸附高浓度的油气,再用活性炭吸附浓度已大幅下降的油气。利用硅胶在油气吸附过程中放热小于活性炭,且硅胶不燃烧的特点,降低吸附过程中因放热引起事故的风险。该工艺的创新之处如图2所示^[14]。

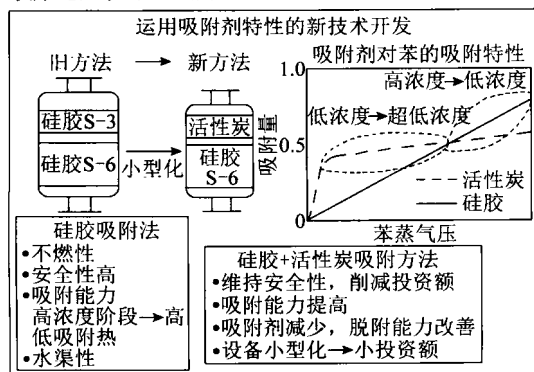


图2 改性硅胶与活性炭共用的工艺特点

1.2 膜分离法

20世纪60年代后期,在气体分离技术方面迅速崛起了一门绿色高新技术——膜分离技术,20世纪70年代后期,气体膜分离技术开始工业化应用。该技术是基于膜对气体不同渗透性的分离技术,在膜两侧压力差的驱动下,利用一定压力下混合气体各组分通过膜的不同渗透速率来实现气体分离^[16-20]。

膜分离技术的基本原理是利用在一定压差的推动下,高分子膜对油气分子和空气分子的不同选择透过性使混合气中的油气优先透过膜达到油蒸气和空气分离,膜的透过侧是富集的油气,而空气则被选择性地截留。常见的膜片为复合橡胶态结构,由3层不同的材料构成。表层为致密的硅橡胶高分子无孔材料层,很薄,厚度小于 $1\mu\text{m}$,起主要的分离作用,中间层为耐溶剂的多孔膜,如聚丙烯腈树脂,最底层为无纺布,这2层结构疏松,主要起支撑作用,以增强分离层的机械强度。

膜分离装置投资和运行费用较高,因此膜分离技术需要与其他技术相结合,系统性能才能达到并超过世界上严格的油气回收排放标准。目前应用最广的是吸收+膜分离+吸附组合工艺技术,其过程如图3所示,其吸收单元为膜分离组件。

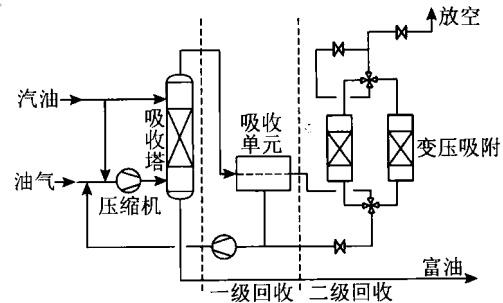


图3 吸收—膜分离—吸附油气回收过程

1.3 吸收法

吸收法是利用混合气体在同一种溶剂中溶解度或化学反应活性的差异,通过溶解吸收油气来实现油气回收的技术。浓度高的油气从吸收塔底部进入,与塔顶喷淋下的吸收剂进行逆流充分接触,利用油气中各组分在吸收剂中溶解度的不同,将易溶解的组分和难溶解的组分分离开^[21-22]。显然,吸收剂性能的优劣往往成为吸收操作效果是否良好的关键,吸收效率在很大程度上取决于吸附剂的性能,特别是吸收剂与油气之间的相平衡关系。油气回收的吸收剂不仅需要汽油组分具有较高溶解度,而且还要有良好的再生性能。目前,吸收法大体使

用2种吸收剂,即油品吸收剂和专用吸收剂。油品吸收剂包括有机溶剂、汽油、柴油以及近似上述组成的油品;专用吸收剂是加入某些添加剂的有机溶剂。图4为典型的有机溶剂吸收法油气回收工艺过程。

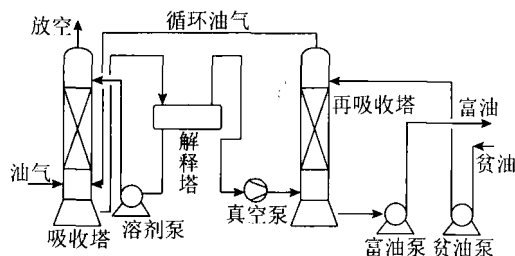


图4 有机溶剂作为吸收剂的油气回收工艺过程

1.4 冷凝法

冷凝法油气回收方式是利用不同烃类物质在不同温度和压力下具有不同的饱和蒸气压这一性质,采用降低系统温度或提高系统压力,使烃类物质蒸气分压达到饱和状态,而逐步冷凝成液态的一种油气回收方法^[23]。冷凝法油气回收装置一般采用预冷、浅冷、液氮深冷等步骤达到不同的回收率。整套系统的工作温度范围为 $-35 \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此需要耗费大量的电能保证其在低温下工作,具体工艺过程如图5所示。

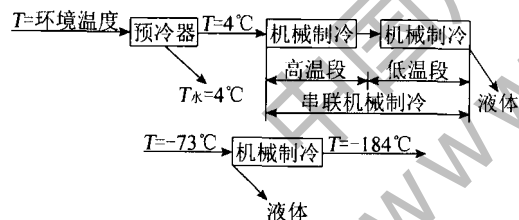


图5 冷凝法油气回收工艺过程

2 结 语

由于国内对油气排放标准越来越严格,选择适宜的油气回收方式势在必行。吸附法油气回收特别适用于采用其它回收方式难以达到要求的处理过程,通过改变装置运行条件,可控制出口气体中烃类组分的浓度,达到不同的排放标准,因此常作为深度净化和最终控制方法。如在城市加油站适宜选择活性炭吸附法。而膜分离法对膜的质量要求和维护比较高,成本相对高,一般和它的几种方法结合使用才能达到更好的效果。随着经济建设及城市化的快速发展,汽车工业带来的油气挥发损失和污染也逐渐成为经济 and 环境保护的一个突

出问题。在这种形势下,开发高效的油气回收技术对于保护环境、节能减排具有重要意义。

参考文献:

- [1] 陈家庆,王建宏,曹建树,等.加油站的烃类 VOCs 污染及其治理技术[J].环境工程学报,2007,1(3):84-91.
- [2] 李庆辉,幸蜀滨.蒸发油气回收技术的探讨[J].炼油与化工,2003,14(4):37.
- [3] GB 20952—2007,加油站大气污染物排放标准[S].
- [4] GB 20950—2007,储油库大气污染物排放标准[S].
- [5] 李德旭,赵燕.油气回收技术研究现状[J].现代化工,2006,26(22):63-66.
- [6] 孙康,蒋剑春.国内外活性炭的研究进展及发展趋势[J].林产化学与工业,2009,29(6):98-104.
- [7] M. John Ruhl. Recover VOCs via adsorption on activated carbon[J]. Chemical Engineering Process, 1993, 89(7): 37-41.
- [8] S. Sircar, T. C. Golden, M. B. Rao. Activated carbon for gas separation and storage[J]. Carbon, 1996, 34(1):1-12.
- [9] Stenzel. M. H.. Remove organics by activated carbon adsorption[J]. Chemical Engineering Progress, 1993, 89(4):36-43.
- [10] 何月.石油企业油气回收实施方案的研究[D].北京:北京交通大学,2008.
- [11] James. C. M., William. N. S.. Adsorption-absorption vapor recovery system[P]. United Patent: US4066423, 1978-01-03.
- [12] 唐秋灵.变压吸附技术在油气回收中的工程应用[J].山东化工,2008,37(12):34-38.
- [13] Pezolt. D. J., Collick. S. J., Johnson. H. A., et al. Pressure swing adsorption for VOC recovery at gasoline loading terminals[J]. Environmental Progress, 1997, 16(1):16-19.
- [14] Kucktaek Chue, Young-Knon Park, Tong-Ki Jeon. Development of adsorption buffer and pressure swing adsorption(PSA) unit for gasoline vapor recovery [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2004, 21(3): 676-679.
- [15] Ibrahim I. El-Sharkany, He Jing Ming, Kim Choon-Ng, et al. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Gasoline Vapors onto Carbon-Based Adsorbents [J]. J. Chem. Eng. Data, 2008, 53(1):41-47.
- [16] 王连军,李恕广.膜技术在油气回收过程中的应用[J].现代化工,2004,24(12):50-54.
- [17] 曹义鸣,左莉,介兴明,等.有机蒸气膜分离过程[J].

- 化工进展,2005,24(5):464-470.
- [18] 陈娇领,周志军,刘茉娥.膜分离技术脱除和回收空气中有机蒸气的应用[J].浙江化工,2002,33(4):15-17.
- [19] 王建宏,陈家庆,曹建树.加油站膜分离烃类 VOCs 回收技术分析[J].膜科学与技术,2009,29(3):93-98.
- [20] Chlrogg. K, Peinemamn. K. V.. The separation of hydrocarbon vapors with membranes[J]. Separation Science and Technology, 1990, 25(13-15):1375-1386.
- [21] 董军波,黄维秋,白秋云,等.吸收法油气回收系统优化研究[J].石油与天然气化工,2008,37(1):9-11.
- [22] 周大勇.吸收法回收油气工艺研究[J].精细石油化工进展,2005,6(6):21-24.
- [23] 彭国庆,冷凝法回收油气问题的探讨[J].石油化工环境保护,1999(2):30-33.

Status and progress of gasoline vapor recovery

FU Xiang^{1,2}, XIONG Yin-wu^{1,2}, LIANG Da-ming^{1,2}, GONG Long-ying³

- (1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;
2. State Key Laboratory of Coal Mining and Environment Protection, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;
3. Test Branch, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Introduce the theory and application of several gasoline vapor recovery technologies such as adsorption, membrane separation, absorption and condensation method, and discuss existing problems and developing trend of gasoline vapor recovery, emphasize the importance of developing gasoline vapor recovery and provide technical reference for the development of gasoline vapor recovery.

Key words: gasoline vapor recovery; adsorption; environment protection

(上接第2页)

(1) 生产水煤浆的原料煤必须是经过洗选后的洗精煤,这是保证水煤浆能够达到节能减排效果的首要条件。因为水煤浆的本质还是煤炭,从元素分析和工业分析来看,从煤变为水煤浆只是水分发生了相对变化。

(2) 水煤浆锅炉的系统配套必须要以节能减排

为原则。某些水煤浆锅炉设备厂家盲目追求利益最大化,在系统配套上减少设备或降低设备性能等,这就使水煤浆锅炉的效率只有 80% 甚至更低,污染物排放没有得到很好的控制。水煤浆锅炉系统配套上存在的问题主要有:排烟温度较高(可采用增加空气预热器措施),烟尘排放超标(可通过采用高效布袋除尘或静电除尘措施解决)。

Application and energy saving and emission reduction analysis of coal water slurry boiler

JIA Chuan-kai^{1,2}

- (1. National CWS Engineering and Technology Center, Beijing 100013, China;
2. Energy Conservation and Engineering Technology Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: From the aspect of energy saving and emission reduction, compared with traditional chain boiler, find that coal water slurry boiler has higher comprehensive and remarkable efficiency. A chain boiler is replaced by one coal water slurry boiler whose throughput is 4 t/h, NO_x emission reduction can reach 58.5%, also analyze the potential problems existed in application of coal water slurry and point proposed suggestion.

Key words: coal water slurry; boiler; energy saving; emission reduction; environmental protection