

# 油气回收技术分析比较

黄维秋<sup>1,2</sup>, 钟 秦<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094; 2 江苏工业学院 机械工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:**常用吸收法、吸附法、冷凝法及膜法来回收轻质油品蒸发排放出来的油气。介绍了各自的回收机理和关键工艺设计数据,分析了各自工程应用时存在的一些关键问题、回收效果影响因素及研究重点。在综合比较各自工业应用时的优缺点、适用范围的基础上,获得了各自的量化分值,认为常压常温吸收法回收技术宜作为目前首选技术。建立了投资效益评价公式,对企业建设回收装置进行效益分析及评价,认为应用油气回收装置将带来明显的社会效益、环境效益及经济效益。

**关键词:**油品蒸发损耗;油气回收;回收率;效益评价

**中图分类号:** TE 85; X 74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2005)05-0053-04

## Analysis and comparison of petroleum products vapor recovery technologies

HUANG Wei-qiu<sup>1,2</sup>, ZHONG Qin<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu Province, China; 2 Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, Jiangsu Province, China)

**Abstract:** The oil vapor emitted from light petroleum products is normally recovered by the methods of adsorption, absorption, condensation and membrane. Each separation mechanism and each key technical design data were introduced. Some key problems arising from application and some key effect factors on the recovery efficiency were analyzed. A comprehensive evaluation table was designed to compare and appraise these technologies. The result showed that the vapor absorption recovery technology at atmospheric pressure and temperature gets the highest score and shall give priority to be chosen for industrial application. A formula is deduced to appraise the economic benefit of establishment of the vapor recovery system. The application of the system will not only lower hidden fire accident and environmental pollution brought about by the vapor, but also payback user high economic benefits from recovering valuable resources.

**Key words:** petroleum products evaporation loss; vapor recovery; recovery efficiency; evaluation of benefit

油品蒸发损耗带来了一系列危害性<sup>[1]</sup>。从 20 世纪 60 年代起,国外先进工业国家开始将油气回收处理作为降低油品蒸发损耗的重点措施加以研究推广。我国从 20 世纪 80 年代起开始这方面的研究开发及设备引进。但是,国内外现有回收装置的原理、结构、价格、应用场所相同、相近或相异,本文为此作分析探讨。

### 1 油气回收技术

#### 1.1 吸收法油气回收

本方法包括 2 种典型的方法 常压常温吸收法与常压低温吸收法。

常压常温吸收法是在常压常温下,利用馏出轻组分的汽油(或废油)、煤油系溶剂、轻柴油、特制有机溶剂等易吸收油气的吸收液,在吸收塔内与混合气喷淋接触以溶解吸收其中的油气。该方法有 2 种回收类型,一是富吸收液可以再生,装置可设计为一个独立完整的系统,适用范围广,但吸收液性能要求

**基金项目:**中国石化股份有限公司科技项目(300045);江苏省社会发展科技项目(BS2001038);江苏工业学院科研基金项目(MF02020054)

**作者简介:**黄维秋(1965—),男,副教授,在职博士研究生,研究方向为油气污染与控制,电话:(0519)3290280,3279199, E-mail: hwwq65970@public.cz.js.cn

严格。另一是富吸收液要送回炼油厂再加工处理。这时吸收液仅作一次性使用,故限制了其使用范围。这类回收装置尤其适用于炼油厂回收油气。国内已开发出常温常压下油气回收吸收剂 AbsFOV-97 及相应设备<sup>[2]</sup>。

常压低温吸收法是使用冷冻机将吸收液冷却到低温,然后送到吸收塔对混合气进行喷淋吸收。吸收液一般用汽油来直接回收油气。为了达到较高回收率,吸收液(汽油)的冷却温度要控制在 - 30 以下(如图 1 所示)。此时,系统需要制冷系统、低温钢材及保温处理,投资及运行费用较高。该方法还应注意结冰(即要预冷脱水及适时除霜)。如果使用其他高效吸收剂,可适当提高操作温度,但要增加解吸、回收工艺,加上制冷环节,装置投资剧增。

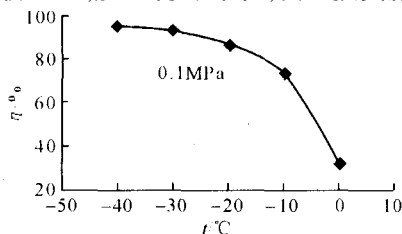


图 1 常压低温吸收法 随 t 变化

Fig 1 Gasoline vapor recovery vs t by cooled gasoline absorption

### 1.2 吸附法油气回收

可用活性炭吸附回收油气。新鲜活性炭 20 时饱和油气吸附率为 34%, 30 时为 30%, 塔压降平均为 142 Pa/m<sup>[3]</sup>。吸附分离的优点是可以使尾气浓度控制在很小的指标内,但缺点为进口浓度难以达到很大(从而影响处理量),否则吸附热效应将很明显。图 2、3 为新鲜活性炭 TY1、SH4<sup>[3]</sup> 吸附汽油蒸气时吸附床中心轴不同位置的温度变化曲线(  $\tau_{in}$  0.3)。可见,不同活性炭吸附热效应都很明显,吸附床温度可升达 70—80。在温升阶段,虽然存在重烃组分置换吸附,但净吸附量仍在增加,故温度上升。当该点温度达到最高值时,可近似认为吸附也已饱和。随着油气-空气混合气继续流过,尽管仍存在置换吸附,但净吸附量变化不大,而且流动的混合气连续带走吸附热,所以该点温度逐渐下降,而下游床层温度剧增。测试点温度递增较大的时刻也是吸附量增加较快的过程。在吸附过程中还观察和测试了塔壁温度。塔壁温度变化不大,与室温相接近,故可认为是绝热吸附。根据物料和能量平衡,可获得吸附床温升  $t$  与  $\tau_{in}$ 、 $q$  及  $\tau_{in}$  之间的近似关系式 (1)。

$$t = \frac{923.5}{1 + \frac{1.840}{q} + \frac{1.385}{\tau_{in}} + \frac{0.660}{\tau_{in}}} \quad (1)$$

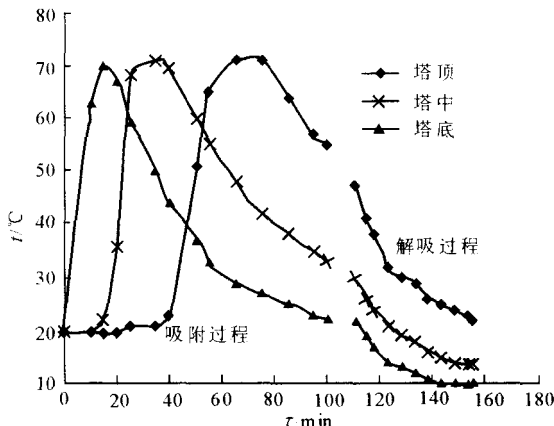


图 2 活性炭 TY1 吸附/解吸油气 t 随 τ 变化曲线

Fig 2 Activated carbon TY1 bed temperature t vs τ

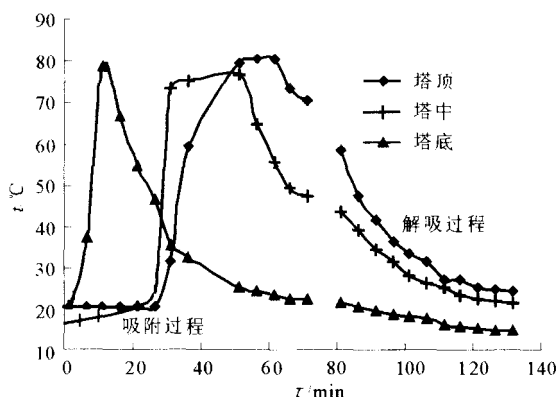


图 3 活性炭 SH4 吸附/解吸油气 t 随 τ 变化曲线

Fig 3 Activated carbon SH4 bed temperature t vs τ

活性炭导热系数低 [0.145—0.203 W/(m·°C)]<sup>[3]</sup>, 接近保温材料<sup>[4]</sup>, 吸附热无法及时散发, 积聚的热量使吸附床层温度剧增, 直接影响活性炭吸附能力。我国汽油高含烯烃及硫等杂质, 在高吸附热作用下, 易发生氧化、炭化、焦化、聚合, 出现部分化学吸附, 填住活性炭有效微孔, 活性炭活性吸附表面积骤减, 再生也无法完全, 从而造成吸附率下降, 影响活性炭的使用寿命<sup>[3]</sup>。更重要的是, 塔中油气体积分数正好在其爆炸极限 (  $\phi = 0.01—0.06$  ) 内, 即使吸附床层温度未升到吸附剂或吸附质的自燃点, 但在高吸附热的作用下, 容易发生自氧化(催化), 故有可能使吸附质及吸附剂燃烧, 造成严重的火灾事故<sup>[5]</sup>。因此, 从安全角度出发, 建议控制  $\tau_{in} < 0.01$ 。文献 [6] 还建议吸附法用于回收挥发性有机物 (VOC) (包括油气组分) 时进口 VOC 应控制在  $\tau_{in} < 0.005$ 。

活性炭解吸宜用真空解吸。该方法解吸时间短,适用于大吸附量解吸,而且可以克服传统的水蒸气变温解吸带来的许多不便和缺点。活性炭真空解吸过程各测试点温度变化也列入图 2.3 中。解吸过程为吸热过程。在高真空解吸下,几乎不出现置换再吸附,因此温度呈一直下降趋势,不象吸附过程那么复杂。解吸真空度越高,越有利于彻底解吸。由于抽气率大,工业用常规真空系统(设备)的操作真空度一般为 93.3—96.0 kPa,高真空系统(常用多级真空系统)成本较高。因此,要使解吸较彻底,可先采取真空解吸,后期适当加入微量热空气吹扫。这样不仅有利于深度解吸,还有利于卸真空,为下一循环吸附作准备。但应注意热空气加入量不宜过多,否则温度曲线也可能出现上升的拐点。而且活性炭床层温度上升过高,会影响下一循环活性炭吸附容量。另外进入过多空气还会稀释解吸出来的油气浓度,进而影响回收塔中油气回收效果。进入空气量的多少可由计算获得,即以进入量只要足够卸真空就可。另一方面,更应注意热空气温度不能过高,宜控制在 90℃ 以下。如温度过高,不仅会促使烃炭化,还可能引起自燃。在条件许可下,应用氮气来吹扫。

20 世纪 70 年代初期间世的活性炭纤维(ACF),外表面积和比表面积大,细孔均匀整齐,吸附效率高,容量大,阻力小,脱附容易迅速、彻底,因此一问世就受到人们的重视。但 ACF 机械强度低、制造费用大、填充难度大且填充设备(吸附器)体积大,因此限制了其推广应用。ACF 回收高浓度的油气并达到较高的回收率,热效应仍十分明显。其量化评价仍可由式(1)估算。另外,ACF 的氧化还原特性<sup>[7]</sup>是否会在吸附过程起作用,也需进一步观测研究。也有用凹凸棒石粘土、炭分子筛、大孔吸附树脂、硫化橡胶及有机共聚物作为吸附剂的事例。为保证装置连续运行,吸附塔要进行频繁的吸附解吸自动循环切换,故高质量的切换程控阀是保证装置长期稳定运行的技术关键。

### 1.3 冷凝法油气回收

利用制冷剂通过热交换器进行冷凝,可直接回收油品。但由于为间接传热,制冷剂温度要很低(-70—-80℃)才能保证有较高的回收率(见图 4)。此类装置,有时还可能辅以压缩过程。考虑到较低、 $\eta_{\text{out}}$  较高,目前国外相关设备在此普通型的基础上增加了液氮深度冷凝,温度控制在 -184℃ 左右,此时  $\eta_{\text{out}}$  99%,但投资成本剧增。也有利用感应式发电机代替液氮深度冷凝系统,85%—90% 的油

气经预冷及 2 级冷却回收,其余的 10%—15% 用于发电,为自身提供电能。这类设备造价比深冷工艺还要高 10%—15%。因操作温度低,装置较复杂(主要是制冷系统),还需要低温材料及保温、除霜等环节,而不回收油气时也在连续运行(维持运行),故投资成本和运行费用都较高。

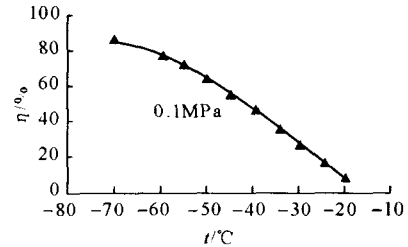


图 4 冷却法随  $t$  变化曲线

Fig 4 Gasoline vapor recovery vs  $t$  by refrigerant condensation

### 1.4 膜分离法油气回收

膜分离技术是 20 世纪 60 年代后期迅速崛起的一门现代化工分离技术。在油气分离回收过程中,有机膜和无机膜都有应用实例,但有机膜偏多。由于有机膜存在着耐温性差、耐溶剂性能差、渗透通量低等问题,以氧化铝为代表的陶瓷膜具有耐高温高压、耐油气、抗污染和渗透通量大等优点,近期日益受到重视。油气组分大都为易凝性烃,其分离回收机理以毛细管冷凝机理为主。膜分离法回收油气时,一般增加“压缩+冷凝”过程,即在混合气进入膜分离器前增加“压缩+冷凝”过程,其压缩比宜为 3—4。也有在膜组件下游抽真空,但相对偏少。作为一门新技术,今后的研究重点为:膜材料尤其是无机膜(陶瓷膜)的研制开发。气体分离膜孔径小于 10 nm (甚至 5 nm)时才有较高的分离度。根据被分离气体的种类不同,膜分离油气渗透速率比空气高数十倍,油气/空气分离度宜大于 30—40。如考虑到无机膜存在分离性能低、脆性高、加工难、成本高等缺点,目前不同功能材料的复合膜制作及应用已成为一个新的研究热点<sup>[8]</sup>。膜分离新工艺开发。如膜基吸收工艺<sup>[9]</sup>、膜分离与其他分离法,如冷凝法和吸收法(前置处理)、吸附法(后置处理)联合使用的新工艺(集成工艺)、多级膜分离优化<sup>[10]</sup>等。

## 2 油气回收技术(装置)综合比较

结合国内外发展现状,以目前可在国内实施的处理量相同的回收系统作可比性条件,表 1 对国产或进口回收装置进行了技术经济综合比较。常压常温吸收法回收系统为国内开发的、立足于国内设备

和材料制造出来的、技术较为成熟的回收系统,投资少,综合性能好,宜作为我国目前推广应用的主要设备选择。

表 1 各种油气回收技术(装置)综合评价\*

Table 1 Comprehensive evaluation of various gasoline vapor recovery technologies (equipment)

比较项目	吸收法		吸附法	冷凝法	膜分离法
	常压常温	常压低温			
处理量	7	7	7	7	7
进口油气体积分数	6	6	2	7	5
出口油气体积分数	4	3	7	2	3
(回收率)	(6)	(5)	(3)	(4)	(4)
安全性	7	6	3	5	7
占地面积	5	4	5	6	5
维修保养	5	4	4	3	4
使用寿命	6	5	4	5	5
设备投资	9	5	7	4	5
运行费用	6	4	7	3	4
(国产化现状或难易程度)	(7)	(4)	(6)	(3)	(1)
合计总分	55+7	44+4	46+6	42+3	45+1

\*确定各单项分值时,适当考虑各自重要性而定权重;回收率可由进出口油气含量确定,为避免重复,仅作参考;作为参考附加计算。

3 效益分析说明

石化、石油等行业推广应用油气回收装置,可以解决油品蒸发排放带来的一系列问题,体现出显著的社会效益和环境效益。油品蒸发损耗的物质主要是轻烃组分。通过对“新鲜汽油”(从加油站刚购买的汽油)、“用过汽油”(油罐多次周转蒸发试验后罐中的汽油)及“回收汽油”的密度及馏程测试比较(表 2、表 3 所示),可以看出“回收汽油”的密度最轻,初馏点最低,馏程最窄,组分最轻。油气回收装置主要用来回收大型油库、炼油厂、加油站、油码头及真空泵辅助卸油等场所中蒸发排放的高浓度油气。对于有一定汽油周转量的企业,建设回收装置,经济效益也将较明显。以国产回收装置及其配套工程为例,估算出静态投资回收期  $n$  与投资额  $Y$  和汽油年装运量  $G$  的关系式(2)(含税)或式(3)(不含税)。

$$n_1 = \frac{0.95Y}{2.60G - 0.184G - 0.03Y} \tag{2}$$

$$n_2 = \frac{0.95Y}{3.51G - 0.184G - 0.03Y} \tag{3}$$

式中,为装油操作状况对损耗的影响系数,其推荐值见表 4。

表 2 新鲜汽油与回收汽油密度比较

Table 2 Comparison of density of fresh gasoline vs recovered gasoline

油品	新鲜汽油	用过汽油	回收汽油
20 密度 / (kg · m <sup>-3</sup> )	736.3	779.0	658.9

表 3 新鲜汽油与回收汽油馏程比较

Table 3 Comparison of distillation temperature of fresh gasoline vs recovered gasoline

馏程	新鲜汽油	用过汽油	回收汽油	GB/T6536 指标
初馏点 /	42.5	76.0	32.0	
10%馏出温度 /	64.0	101.0	38.5	70
50%馏出温度 /	112.0	140.0	49.0	120
90%馏出温度 /	179.0	180.0	74.0	190
干点 /	201.0	205.0	199.0	205
残留量 / %	1.2	1.5	0	2

GB/T6536-1997 为国家标准“石油产品蒸馏测定法”。

表 4 油气回收装置投资回收期计算示例

Table 4 Calculation example of economic payback period of establishment of self-developed gasoline vapor recovery system

装油状况	已清洗罐		未清洗罐	
	(低位) 浸没式	(高位) 喷淋式	(低位) 浸没式	(高位) 喷淋式
	1.0	2.7	3.3	3.8
$n_1$	7.3	2.3	1.8	1.6
$n_2$	5.0	1.7	1.4	1.2

如汽油装车量  $G = 20 \times 10^4$  t/a 的企业,投建国产回收装置,包括配套工程在内投资总估价  $Y = (250-300) \times 10^4$  元,其  $n_1$ 、 $n_2$  计算值也列入表 4 中(按  $Y = 300 \times 10^4$  元计)。对于油库通过汽车油罐车外运送油给加油站等情况,如油罐车不清洗且密封性能好,则其经济效益是相当明显的。这里仅以汽油装车外运损耗的回收来考虑。如能将企业各个环节的油气损耗全部回收,则设备利用率及经济效益还要好。再考虑附加的防止油品质量下降及环保设备投资退税部分(或减少环境污染罚款)的隐性效益,回收装置的经济效益是十分明显的。

【下转第 65 页】

(3)联合算法提出的转换开关,是在严格数学分析基础上设置的,它使得联合算法有实际可操作性,而且确保整个精馏模拟计算都在一种优化的策略下进行。

#### 参考文献:

- [1] 秦奎德. 复杂精馏过程模拟的新算法 [D]. 天津:天津大学, 1996
- [2] Jelinek J, Hlavacek V, Kubicek M. Calculation of countercurrent separation processes III Computation of two interlinked columns [J]. Chem Eng Sci, 1973, 28 (3): 1833—1838
- [3] Rose A, Sweeny R F, Schrödt V N. Continuous distillation

calculations by relaxation method [J]. Ind Eng Chem, 1958, 50 (5): 737—740

- [4] 王兴华. 关于牛顿方法的梅索夫斯基定理 [J]. 数学年刊, 1980, 1 (2): 283—298
- [5] Kovach J W, Seider W D. Heterogeneous azeotropic distillation homotopy continuation methods [J]. Computer Chem Engng, 1987, 11 (6): 593—605.
- [6] Fredeslund A, Gmehling J, Rasmussen P. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC (中译本) [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Co, 1977.
- [7] Lin W L, Seader J D, Wayburn T L. Computing multiple solutions to systems of interlinked separation columns [J]. AIChE, 1987, 33 (6): 886—897.

#### 【上接第 56 页】

#### 符号说明:

$G$  汽油年装车量, t/a  
 $n$  回收装置静态投资回收期, a  
 $q$  活性炭有效吸附容量, g/g  
 $t$  回收装置操作温度,  
 $Y$  回收装置投资额,  $10^4$  元  
 $\text{in} \setminus \text{out}$  分别为进、出口油气体积分数,  $\text{m}^3/\text{m}^3$ 。  
油气质量回收率  
装油状况对损耗影响系数  
回收装置运行时间, min

#### 参考文献:

- [1] 黄维秋. 关于油品蒸发问题 [J]. 油气储运, 1997, 16 (5): 39—41.
- [2] 黄维秋, 高锡祺, 赵书华. 蒸发油气吸收回收技术的研究 ( ) [J]. 石油化工高等学校学报, 1999, 12 (3): 52—57.

- [3] 黄维秋, 袁旭, 赵书华. 活性炭吸附汽油蒸气动力学性能测定 [J]. 油气储运, 2001, 20 (10): 39—42
- [4] SHJ10-1990 石油化工企业设备和管道隔热设计规范 [S].
- [5] 安本英机, 安部郁夫. 活性炭的应用技术 [M]. 江苏: 东南大学出版社, 2002 246, 550.
- [6] 阎勇. 有机废气中挥发性有机物 (VOC) 的净化回收技术 [J]. 化工进展, 1996, 15 (5): 26—28
- [7] 姜军清, 黄卫红, 陆晓华. 活性炭纤维及其应用研究进展 [J]. 工业水处理, 2001, 21 (6): 4—6
- [8] 陈光文, 袁权, 吴迪镛, 等. 高聚物 陶瓷复合膜的制备及性能表征 [J]. 化工学报, 2000, 51 (6): 725—733
- [9] Majumdar S, Bhaumik D, Sirkar K K, et al. A pilot-scale demonstration of a membrane-based absorption-stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds [J]. Environ Prog, 2001, 20 (1): 27—35.
- [10] Baker R W, Wijmans J G, Kaschemekat J H, et al. The design of membrane vapor-gas separation systems [J]. Jour Membrane Sci, 1998, (151): 55—62

## 浙江丰利通过国家重点高新技术企业复评

日前,科技部公布了 2005 年度国家火炬计划重点高新技术企业认定和资格复审结果。我国粉体行业首家被认定为国家火炬计划重点高新技术企业的浙江丰利粉碎设备有限公司顺利通过复查。国家科技部火炬高技术产业开发中心为该公司颁发了重点高新技术企业证书。此证书是对国家火炬计划等科技项目做出贡献的企业的一种认证,每两年进行一次复评以确认资格。

浙江丰利粉碎设备有限公司

地址:浙江省嵊州市罗柱岙

电话/传真: 0575 - 3185888、3100888、3105888

邮编: 312400

网址: www. zjfengli. cn