

文章编号 :1000-8241(2014)12-1282-05

原油装船过程油气回收技术研究现状

张炆¹ 李自力¹ 王菲菲¹ 王军¹ 唐炳文² 邵帅² 陈坚² 徐叶新²

1. 中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院,山东青岛 266580 2. 中化兴中石油转运(舟山)有限公司 浙江舟山 316000

摘要: 为了研究原油装船过程中油气回收技术发展现状,综合国内外应用现状和相关排放法规,分析了对国内原油装船过程中油气回收技术研究的必要性,指出大处理量、高含硫量是目前岸上油气回收处理装置需要克服的难点。装船过程中油气浓度是变化的,其中后 20% 装船过程的油气浓度波动剧烈。国外在油气回收技术领域的研究探索已有 50 年的历史,拥有油品码头油气回收一系列比较成熟的技术。当前原油油气回收主要采用燃烧法、吸收法、吸附法、冷凝法及其组合工艺,其中以吸附-吸收法、冷凝-吸收法最为常用,膜分离法不适宜使用。(图 4 表 6 参 17)

关键词: 原油装船;码头;油气回收;回收方式;排放标准

中图分类号:TE832

文献标识码:A

doi:10.6047/j.issn.1000-8241.2014.12.005

Research status of oil and gas recovery in the crude oil shipment

ZHANG Yang¹, LI Zili¹, WANG Feifei¹, WANG Jun¹, TANG Bingwen²,
SHAO Shuai², CHEN Jian², XU Yexin²

1. College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao, Shandong, 266580;

2. SINOPEC Xingzhong Oil Staging (Zhoushan) Co. Ltd., Zhoushan, Zhejiang, 316000

Abstract: To understand the status of oil and gas recovery in the shipment of crude oil, the applications of the technique and relevant emission regulations in China and abroad are coalesced to judge the necessity of research thereof. It is revealed that large processing capacity and high sulfur content are challenges for onshore oil and gas recovery device. Concentration of oil and gas changes in shipment, and even violently in last 20% of the shipment process. In foreign countries, the research and exploration of oil and gas recovery were initiated 50 years ago, where a series of mature technologies have emerged for oil and gas recovery in oil terminals. Oil and gas are recovered in crude oil shipment by combustion, absorption, adsorption, condensation and the combination thereof. The adsorption-absorption and condensation-absorption are the most commonly used, while the membrane separation is unsuitable. (4 Figures, 6 Tables, 17 References)

Key words: crude oil shipment, terminal, oil and gas recovery, recovery mode, emission standards

根据中国石油集团经济技术研究院发布的报告,2013 年我国原油对外依存度逼近 60%。原油船运成为原油进口最重要的运输方式之一,原油中转基地不断发展,中转码头相继投产运营。随着原油资源的枯竭和开采难度的不断增大,易凝、高黏、高含硫原油比例不断增大,原油品质逐步劣质化,使得原油在码头装船作业中产生高浓度、大处理量的油气排放,不仅造成巨大的经济损失,而且导致油库及周边地区环境污染,给生产、生活带来潜在威胁和安全隐患。因此,随着我国原油贸易的进一步发展,油气回收技术在原油装船作业中的应用显得十分必要和迫切。

1 油气回收的必要性

油气属于挥发性有机污染物(VOCs, Volatile Organic Compounds),其中含有多种致癌组分,含有较大比例的不饱和烃,对形成光化学烟雾和臭氧污染贡献较大。原油在装船过程中不可避免会挥发出大量 VOCs,油气回收可以降低油气损耗且保护大气环境。

过去,原油装船作业中的油气挥发没有得到石化企业的重视,其原因除了油品品质尚可、原油进口依赖度相对不高外,传统回收系统对含大量轻组分和硫化物的原油油气回收效果不佳,原油油气处理量大,

以及由于原油免税政策,油气挥发造成的经济损失不大^[1],都是客观原因。随着能源经济的不断发展,我国已经成为石油的消费大国,油气损失对石油资源造成的经济损失、对环境的不良影响及对安全生产的潜在危害,越来越受关注。例如,近几年部分石油公司进口的伊朗南帕斯凝析油,因硫化氢、硫醇硫等含量高,轻组分含量高,蒸气压高,易挥发且极臭,在原油接卸过程中造成码头恶臭及硫化氢中毒等安全环保事故。沿海地区油库因中转该油品,受季风影响,其恶臭涌向市区,造成恶劣的环保事故。由此可见,油气回收装置在原油装船作业过程中将逐步成为不可或缺的配套设施,从立法、安全、环保和节能等方面出台回收工艺要求迫在眉睫。

2 国内外研究现状

20 世纪 60 年代,发达国家将油气回收作为降低油品蒸发损耗及防治油气污染的重点技术进行推广^[2]。目前,发达国家在油库、加油站、油品码头等都安装了油气回收装置,效果良好。而我国油气回收技术起步相对较晚,远远落后于发达国家。经过 20 多年的发展,我国也已经在一些加油站、油库、炼厂安装了油气回收装置。但油气回收装置应用于油品码头装船作业的进展缓慢。随着 MARPOL73/78 公约附则 Ⅱ 在我国生效,以及 2009 年国务院《防治船舶污染海洋环境管理条例》的颁布,同时为贯彻我国环境保护法和大气污染防治法,港口码头的油气回收技术必将得到显著发展。为此,全面了解国内外原油油气处理工艺,进一步发展我国原油油气回收技术是非常必要的。

国际海事组织于 1997 年批准将防止船舶造成大气污染的规则加入《73/78 防污公约》,并于 2005 年生效实施后,美国沿岸各州政府自 1998 年开始要求进港油轮使用油气回收系统,并陆续在各装船港口配备 VOCs 接收装置。美国联邦法典第 46 卷禁止没有油气收集系统的船舶停靠美国海岸港口^[3]。在欧洲地区,不少国家均有自己的岸上油气回收处理装置,如挪威的蒙斯塔德油港和瑞典的 50 多个液体散货装船码头,在岸上均配备了相应的 VOCs 接收和处理装置。发达国家在油品码头油气回收领域的技术较为成熟,但仍有提高的空间,岸上油气回收装置耗费较大,回收技术有待改善,普及率不高。如美国油气回收技术以热解

技术为主,回收的 VOCs 难以再利用,而欧洲只有少数国家应用推广 VOCs 回收再利用技术^[4]。

根据我国液体散货装船港的调查结果,码头油气回收技术投入工程应用的范例较少。青岛港黄岛化工厂码头回收石脑油油气采用日本新日公司和美国乔丹公司的设备,效果良好。而国内其他大型港口的气体回收装置仅安装在个别装载毒性强的液体化工码头^[4],原油码头油气回收技术的应用几近空白。为此,在我国大力发展原油装船过程中的油气回收技术是必要、可行的:我国原油进口基本依靠外籍及香港籍油轮,均具备成熟的船舶油气回收配套设施,只需考虑岸上的油气回收处理装置;类似南帕斯油的劣质化原油具有价格优势,利润空间可观,安装油气回收装置,从长远看,有一定的经济效益。

3 原油装船过程油气挥发特征

装船过程中,储罐中的原油通过泵和管道等进入油船的油舱内,随着舱内油面上升,原油蒸气和空气的混合气被逐步压缩,最后大量油蒸气通过油气汇管呼出至大气中^[5]。大量排放的混合油气有两种来源:装船前舱内已有的蒸气和装船过程产生的蒸气,后者形成的原因是装船容积率导致液货舱产生湍流以及装载管道系统压差对原油产生一定程度的“闪蒸”。

原油油气中的轻组分比汽油油气中的轻组分多,除了大量亦存在于汽油油气中的丙烷、丁烷外,原油油气中还含有大量甲烷、乙烷,且这两种组分具有较高的油气浓度。丹麦研究人员曾对北海原油装船蒸发排放气进行浓度分析(表 1),得出不同季节油气质量分数为 10.9%(330 g/m³,冬季)~23.1%(700 g/m³,夏季)^[6]。

表 1 原油油气的烃类组成

油气中的烃类组分	质量分数%
C ₁ +C ₂	9~15
C ₃	20~25
C ₄	30~40
C ₅	20~30

欧盟每年约有 1.14×10^8 t 原油装船,据估计,装船操作会导致 11 400 t 的 VOCs 释放,且装载 1 m³ 原油将产生 1.1~1.6 m³ 油蒸气^[7]。对于原油装船而言,其质量损耗为 0.01%;对于原油卸船而言,其质量损耗为 0.003%^[8]。可见,原油装船过程油气损耗量非常大。

总装船损失可以通过装载油品的体积与释放因子的乘积获得,其中释放因子是原油饱和蒸气压、平均分子质量、油气增长因子以及平均蒸气温度的函数^[9]。

除此之外,油轮装船过程中 VOCs 的浓度是不断变化的,在装船起始阶段 VOCs 的浓度很低,新形成的油气层覆盖在油液表面阻止其进一步挥发。对于原油而言,在装船过程的前 80%,其烃体积分数约为 15%;装船过程进入后 20%之后,其烃体积分数约为 30%或更高,并且烃体积分数这种由低到高的转变在某种程度上是很剧烈的。配备油气处理装置需要考虑该现象,尤其是焚烧系统,因为在其起始阶段需要考虑辅助燃料的供应。

目前,国际上关于码头原油油气处理的排放标准不一,各发达国家根据本国环保要求制定相关排放标准,从排放时间、体积和质量上限制油气排放(表 2)。我国 2007 年颁布了 GB 20950-2007《储油库大气污染物排放标准》,规定对储油库等油品大量周转场合产生的油气进行回收处理,回收装置应同时符合“处理效率 $\geq 95\%$ 和油气排放浓度 $\leq 25 \text{ mg/L}$ ”的要求^[10],但尚未出台码头油气处理设备的相关排放标准。

表 2 发达国家或地区的原油油气排放标准

国家/地区	处理效率/%	排放量/($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
美联邦 ^[11]	≥ 95	
美国加州 ^[12]		≤ 5.70
欧盟 ^[13]		≤ 35.00
德国 ^[14]		≤ 0.15

4 原油油气的处理方式

油气回收装置包括油气收集和回收两个功能。一套完整的码头油气回收系统包括拥有密闭货仓及气相回路的运输船舶,岸上油气回收接收处理装置及连接装置的管路^[4],其中气体回收管路一般布置在油船集油管的两侧(图 1)。

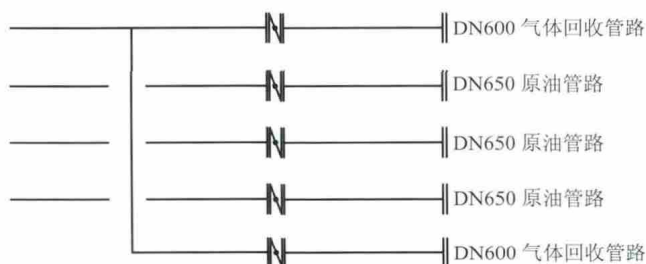


图 1 油气回收装置回收管路布置图^[3]

原油装船产生的油气具有浓度高、处理量大、成分复杂、硫含量高等特点,因此,原油油气回收一般包含脱硫工艺。岸上油气回收处理装置的技术较为成熟,目前应用于原油码头的油气处理方式一般采用燃烧法、吸附法、吸收法或冷凝法,且常采用几种方法相组合的工艺。膜分离法因只适用于小到中等规模的油品油气回收,目前主要用于加油站汽油的油气回收,不适用于原油。

4.1 燃烧法

对于码头而言,燃烧处理法主要为火炬燃烧,火炬燃烧适用于成分复杂、高浓度的 VOCs,该方式处理挥发性碳氢化合物的效率可高达 98%,其他如直燃式(或蓄热式)氧化炉和催化氧化主要适用于低浓度有机气体。在回收技术相对落后的时期,世界上许多油港码头采用火炬燃烧处理方法,部分油港码头目前依旧在使用^[15]。其中,美国 John Zink 公司的蒸气燃烧装置 VCUs 和加拿大 Tornado 公司的燃烧处理技术应用较为广泛。

火炬燃烧包括开放式和封闭式。开放式火炬安装在竖直烟囱上,没有封闭的燃烧器,不被码头、管理机构以及当地居民所接受^[16]。对于港口码头而言,封闭式火炬燃烧系统(图 2)是火炬燃烧最好的方式^[7],其与开放式火炬燃烧系统的区别是,前者的燃烧器距离地面更近,燃烧器周围采用内壁覆有耐火材料的外壳将火焰围住,能更好地控制燃烧,处理效率可高达 99.8%。此外,封闭式火炬燃烧系统造价高,但两者操作费用相差不大。

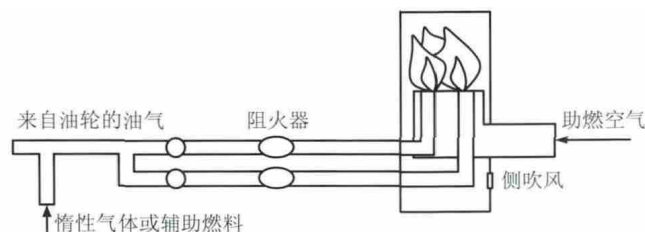


图 2 码头封闭式火炬燃烧系统示意图

4.2 吸附法

吸附法利用吸附剂对油气中的烃类组分和空气具有不同的吸附亲和力实现对烃类组分与空气的分离,进而实现对烃类组分的选择回收。吸附剂通常为活性炭和解吸油分子^[17]。吸附法在码头油气处理方式中应用最为广泛,在美国、俄罗斯、日本及欧洲部分国家都有大量成功运行的案例(表 3)。美国 Jordan Technologies、SYMEX Americas LLC,丹麦 Cool Sorption AS

等公司都可以向码头提供基于吸附法的原油油气处理装置。

表 3 吸附法油气回收技术应用概况

国家	港口名	油气处理量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	排放浓度 ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
俄罗斯	科济米诺港	14 000	10.00
荷兰	阿姆斯特丹港	7 500	0.15
挪威	蒙斯塔德港	36 000	

目前,油气回收吸附大都采用吸附-吸收组合工艺(图 3)。对于浓度更高(体积分数大于 40%)的油气,有些港口采用了吸收-吸附-吸收组合工艺,不仅有利于降低进入吸附系统的油气浓度,减小吸附系统的体积,而且能够降低油气回收的总能耗。其中,第一次吸收可以除去大量引起活性炭出现热点的化学物质,并使油气富集到所要求的爆炸上限以上,但不能除去 H_2S 气体。

表 4 基于吸收法的组合工艺应用概况

国家	公司	处理工艺	吸收剂	处理量	回收率%
阿曼	PETROGS		贫油	1 590~12 720 m^3/h	
瑞典 ^[3]		吸收-冷凝	低温煤油		98
挪威	KPS	冷凝-吸收			
美国	APL	压缩-吸收			
挪威	Aker Maritime	压缩-吸收	低温煤油		90~98
日本	新日本石油	冷凝-吸收-燃烧		99%	70

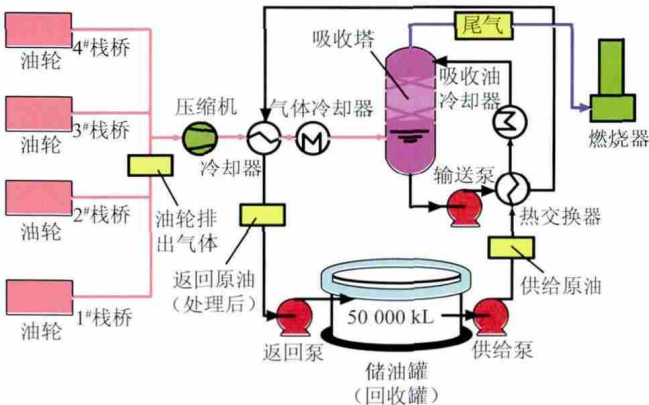


图 4 冷凝-吸收-燃烧组合工艺流程图

4.4 冷凝法

冷凝法的基本原理是通过与制冷介质进行热交换,在常压下将油气降至足够低的温度,使其中的绝大

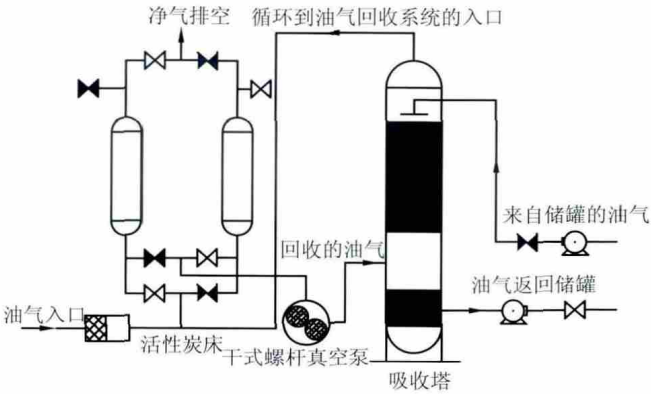


图 3 吸附-吸收组合工艺流程图

4.3 吸收法

吸收法是在一定的温度和压力条件下,利用对油气中的烃类组分有良好吸收和解吸性能的吸收剂回收油气^[17]。原油油气吸收法通常为冷凝-吸收、压缩-冷凝-吸收、吸收-冷凝或压缩-吸收工艺(表 4)。新日本石油公司设计的直接通过原油吸收 VOCs 的油轮排出气体处理设备 TVR,采用的是冷凝-吸收-燃烧组合工艺(图 4)。

部分油品组分冷凝为液体并加以回收(表 5)。其主要设备是压缩机、冷凝器、蒸发器、油气分离器等,一般由单级、双级、复叠式等制冷循环组成。

上述原油装船过程中油气回收处理方式各有优缺点(表 6),因此往往不单独使用,而是采用组合搭配方式,应用较为普遍的是吸附-吸收和冷凝-吸收组合工艺。在实际工程应用中,需要根据码头和油库的实际情况,如能耗、处理量、回收量、使用寿命、装置占地面积、使用安全性及环境影响等,设计和选择岸上油气回收处理装置。此外,码头装船作业的启停操作对设备的磨损,以及与油气处置装置连接的管路铺设都是不可忽视的问题。在综合考虑上述各种因素的前提下,确定油气回收方案。

表 5 基于冷凝法的油气回收系统应用概况

国家	公司	回收系统	制冷方式	最低制冷温度/	油气处理量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	回收率%
美国	Edwards	VRUs	机械	-73.3		95 ~ 98
	Edwards	LN2 系列	液氮	-184.4		99
	PURGIT	RVRS		-120.0	100 ~ 4 500	99
澳大利亚	RE Environment				10 ~ 30 000	

表 6 几种油气处理工艺的优缺点

油气处理工艺	优点	缺点
燃烧法	操作简便,投资最少	耗能,产生附加污染物(如 NO_x 和 CO 及光和噪音)
吸附法	满足较高排放标准,基本可达 $1 \sim 10 \text{ g/m}^3$,甚至 0.15 g/m^3 ; 能适应油气浓度的变化,不需要前端设置缓冲罐来平衡流量及浓度的变化	投资相对较高;对甲烷完全没有吸附能力,对乙烷的吸收力不强;当处理气体含乙醛、酮类、硫化物时,会引起活性炭中毒或使得活性炭出现过热点
吸收法	工艺简单,投资低	回收率低,设备占空间,吸收剂消耗多,压降大
冷凝法	可直接回收油品,将油气中的甲烷、乙烷同时液化,设备橇装化程度高	耗能,不经济,电气原件多,设备维护费用高

5 结论

通过对我国原油进口状况和存在问题进行分析,结合国内外原油装船过程中油气回收技术的发展现状,指出原油装船过程中原油质量损耗大,油气浓度波动剧烈,特别是过程后期(后 20%左右)。发达国家的原油油气回收工艺较成熟,有较严格的排放标准。目前,主要处理方式有燃烧法、吸收法、吸附法和冷凝法,其中以吸附-吸收法、冷凝-吸收法组合工艺应用最为广泛。随着海上原油贸易的发展,岸上油气回收装置将成为必不可少的配套设施。

参考文献:

[1] 苏烨华,庞晓跃.原油装船时的油气回收[J].石油商技,1995(1):59-60.

[2] 谢红岩.吸收法油气回收过程汽液平衡数据测定与工艺优化[D].天津:天津大学,2009.

[3] 潘海涛.油气回收技术在港口油品码头中的应用[C].天津:中国土木工程学会港口工程分会,2009.

[4] 乔建哲,周斌,常华,等.码头油气回收技术的发展及问题探讨[J].绿色科技,2013(1):43-45.

[5] 武士坤.油船油气挥发的危害与处理措施的研究[J].中国水运,2011,11(10):12-13.

[6] 黄维秋.油气回收基础理论及其应用[M].北京:中国石化出版

社,2011.

[7] KOMAR Ivan,LALIC Branko,RADOVAN Antomić,et al. Air pollution prevention from volatile organic compound on shuttle tankers[C].Mediterranean Cruise:Faculty of Maritime Studies,Trends in the Development of Machinery and Associated Technology,14th International Research/Expert Conference,2010.

[8] 中华人民共和国环境保护部.挥发性有机物(VOCs)污染防治技术政策[EB/OL].2014-02-31[2014-04-08].http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/wrfzjszc/201306/t20130603_253125.htm.

[9] BHATIA Rohit,DINWOODIE John. Daily oil losses in shipping crude oil:Measuring crude oil loss rates in daily North Sea shipping operations[J].Energy Policy,2004,32(6):811-822.

[10] 北京市环境保护科学研究院,国家环保总局环境标准研究所. GB/T 20950-2007 储油库大气污染排放标准[S].北京:中国环境科学出版社,2007.

[11] Environmental Protection Agency. 40CFR63 Marine vapor control requirements[S].Atlanta:EPA,1995.

[12] Bay Area Air Quality Management District. Rule44 Marine tank vessel operation[S].Atlanta:Bay Area Air Quality Management District,2005.

[13] European Parliament and the Council of the European Union. Directive 94/63/EC Packaging and packaging waste[S].Brussel:(下转第 1316 页)

- in underground gas storage reservoirs[C]. Society of Petroleum Engineers :SPE Natural Gas Technology Symposium ,1972.
- [4] FOURMAINTRAUX D ,LE Goff C ,CANTINI S ,et al. Detailed in situ stress measurements above the reservoir for safety assessment of underground gas storage[C]. Ravenna :Offshore Mediterranean Conference and Exhibition ,2005.
- [5] 谭羽非. 基于数值模拟方法计算天然气地下储气库的渗漏量[J]. 天然气工业 ,2003 ,23(2):99-102.
- [6] 阳小平,程林松,何学良,等. 地下储气库断层完整性评价[J]. 油气储运 ,2013 ,32(6):578-582.
- [7] 田冷,何顺利,孙法胜. 大张坨地下储气库井口温度影响因素[J]. 天然气工业 ,2005 ,25(8):125-128.
- [8] 方亮,高松,沙宗伦. 地下储气库注气系统节点分析方法研究[J]. 大庆石油地质与开发 ,2000 ,19(2):27-29.
- [9] 梁涛,郭肖,付德奎,等. R 油藏改建地下储气库单井注采能力分析[J]. 西南石油大学学报 ,2007 ,29(6):157-160.
- [10] 陈家新,谭羽非. 水驱气藏型地下储气库注气过程优化方案[J]. 油气储运 ,2002 ,21(6):7-10.
- [11] 王皆明,姜凤光. 砂岩油藏改建地下储气库注气能力预测方法[J]. 天然气地球科学 ,2008 ,19(5):727-729.
- [12] 王皆明,姜凤光. 地下储气库注采动态预测模型[J]. 天然气工业 ,2009 ,29(2):108-110.

- [13] 袁恩熙. 工程流体力学[M]. 北京:石油工业出版社,1986.
- [14] 李明川,黄全华,孙雷. 节点分析在地下储气库注气动态分析中的应用[J]. 油气储运 ,2011 ,30(6):431-434.
- [15] 雷锐平. 苏里格气田井底压力计算研究[J]. 辽宁化工 ,2011 ,40(10):1109-1111.
- [16] 李仕伦. 天然气工程[M]. 2 版. 北京:石油工业出版社,2008.
- (收稿日期 2013-11-18;修回日期 2014-08-22;编辑:谷英翠)



基金项目: 青年科学基金项目“多孔介质中泡沫微观运移机理及数学模型”, E040351304220。

作者简介: 曹仁义, 讲师, 1981 年生, 2009 年博士毕业于中国石油大学(北京)油气田开发专业, 现主要从事石油天然气渗流力学及数值模拟研究工作。

CAO Renyi, Ph.D, lecturer, born in 1981, graduated from China University of Petroleum (Beijing), oil-gas field development, in 2009, engaged in the research of seepage mechanics and numerical simulation of oil and gas.

Tel: 010-89733218, Email: caoren yi@cup.edu.cn

(上接第 1286 页)

- European Parliament and the Council of the European Union , 1994.
- [14] Federal Ministry for Environment. TA-Luft-2002 Technical instructions on air quality control[S]. Bonn :Federal Ministry for Environment ,2002.
- [15] 范志杰, 文岩. 油轮装卸过程中逸出挥发性碳氢化合物的处理方法评述和新技术展望[J]. 交通环保 ,1990 ,11(3):14-18.
- [16] HILL Joel. Controlling Emissions From Marine Loading Operations[J]. Engineering Practice ,1990 ,97(5):2-10.
- [17] 刘静,李自力,孙云峰,等. 国内外油气回收技术的研究进展[J]. 油气储运 ,2010 ,29(10):726-729.
- (收稿日期 2014-01-20;修回日期 2014-06-17;编辑:关中原)



基金项目: 国家自然科学基金资助项目“新型滚珠旋转结构引发水力脉动的过程及其机理研究”50804053。

作者简介: 张炀, 在读硕士生, 1988 年生, 2011 年毕业于中国石油大学(华东)建筑环境与设备工程专业, 现主要从事油气储运安全技术的研究工作。

ZHANG Yang, reading master, born in 1988, graduated from China University of Petroleum (Huadong), building environment and equipment engineering, in 2011, engaged in the research of security technology for oil and gas storage and transportation.

Tel: 18521319088, Email: wjun562645@163.com