



多货种大型液体散货码头油气回收工艺

于美玉, 管春萍, 马建汶

(中交第三航务工程勘察设计院有限公司, 上海 200032)

摘要: 针对多货种、大流量、排放标准严格的大型液体散货码头装船油气回收处理问题, 结合浙江石油化工有限公司4 000万t/a 炼化一体化项目(一期)配套油品及液体化工码头工程相关设计, 从油气处理工艺的原理出发, 综合分析研究各油气处理工艺流程的特点及适用处理介质, 总结出多货种大型油品化工码头油气回收处理组合工艺流程, 并得出如下结论: 在排放标准严格的条件下, 码头油气回收处理工艺流程末端只有增加催化氧化工艺, 才能确保尾气达标排放; 多货种码头油气回收工艺应根据熔点、蒸汽分压、聚合、处理量等多种因素对回收油气进行分别预处理。

关键词: 码头; 油气回收; 催化氧化法; 冷凝法; 吸收法

中图分类号: U 656.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2021)05-0140-06

Vapor recovery process of large terminal with multiple liquid bulk cargo types

YU Mei-yu, GUAN Chun-ping, MA Jian-wen

(CCCC Third Harbor Consultants Co., Ltd., Shanghai 200032, China)

Abstract: Aiming at the problem of vapor recovery and treatment of large terminals with multiple liquid bulk products, large flow rate, and high emission standard, combining with the 40 million t/a refining integrated project (phase I) oil and liquid chemical jetty design of Zhejiang Petroleum Chemical Co., Ltd., we analyze the principle, characteristic and applicable products of each vapor recovery process, summarize the combined process flow of vapor recovery and treatment, and draw the conclusion that under the requirements of high emission standard, the catalytic oxidation process should be added to the vapor recovery treatment process to ensure that the exhaust gas meets the emission standard. Separate pretreatment of vapor should be based on various factors such as melting point, vapor partial pressure, polymerization, and treatment capacity.

Keywords: jetty; vapor recovery; catalytic oxidation; condensation method; absorption method

近年来, 随着国家对挥发性有机物(VOCs)的逐步重视, 有关标准、规范相继出台, 油气回收处理系统已成为油品及液体化工装船码头必不可少的设施之一。大型液体化工码头, 油气挥发量大且种类多, 各地方执行的油气排放标准较国家标准更加严格, 如国家标准非甲烷总烃排放限值为120 mg/m³, 上海为70 mg/m³, 江苏为80 mg/m³, 而国内油气回收处理技术整体还处在探索阶段, 处理技术尚不成熟, 码头油气回收处理面临着困难和挑战。浙江石油化工有限公司4 000万t/a 炼化一体

化项目(一期)配套油品及液体化工码头工程油气总处理量近1.8万m³/h, 油气种类近20种, 其规模之大在国内尚属罕见。本文通过对该工程油气回收处理工艺进行分析研究, 确定适合多货种大型油品及液体化工码头油气处理的工艺流程及设计要点, 以期为类似工程提供参考和借鉴。

1 工程概况

1.1 建设规模

本工程位于浙江省宁波舟山港岱山港区鱼山

作业区南部岸线西侧。液体化工及油品码头共布置4个5万吨级液体化工泊位(1#~4#泊位)、1个5万吨级油品泊位(5#泊位)和1个10万吨级油品泊位(6#泊位), 每个泊位可同时停靠2艘5 000吨级船舶, 泊位总长1 850 m。码头采用连片平台布置, 其中1#~4#液体化工泊位码头平台

宽度为24 m, 5#、6#油品泊位码头平台宽度为29 m, 平台顶面高程为7.8 m。码头共布置2座引桥(1#、2#引桥)通向后方陆域罐区, 引桥桥面主要布置油品化工管廊和车道, 宽度均为13 m, 长度分别为246 m和241 m。码头总平面布置见图1。

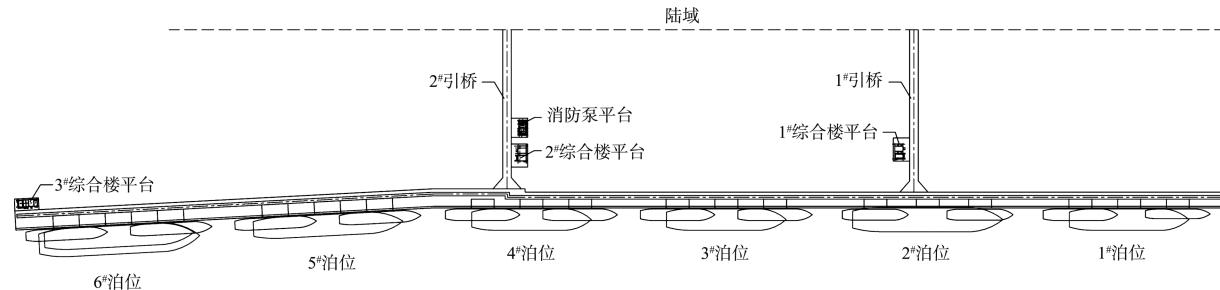


图1 油品及液体化工码头(1#~6#泊位)总平面布置

浙江石油化工有限公司4 000万t/a炼化一体化项目(一期)配套的油品及液体化工码头承担着后方炼厂原料及产品的运输任务, 码头装卸物料品种多达42种。码头装卸物料包括油品、化工品、液化烃, 吞吐量为1 793.615万t/a。

1.2 油气特点

1) 油气种类多, 性质复杂。本工程装船物料包括汽油、航煤、对二甲苯、MMA、苯、乙苯、苯酚、丙酮、乙腈、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙烯腈、苯乙烯等约20种, 均需进行油气回收处理。各物料理化性质见表1。

表1 码头装船物料的主要特性

货种	密度/(g·cm ⁻³)	闪点/℃	熔点/℃	沸点/℃	毒性程度	火灾危险等级	备注
汽油	0.70~0.79	-50	<-60	40~200	轻度	甲 B	-
航煤	0.75~0.85	≥40	≤-40	175~325	-	乙 A	-
苯	0.88	-11	5.5	80.1	极度	甲 B	-
对二甲苯	0.86	25	13.3	138.4	中度	甲 B	-
乙二醇	1.10	110	-13.0	197.3	中度	丙 A	-
二乙二醇	1.10	143	10.4	245.8	-	丙 B	-
三乙二醇	1.10	165	-7.0	285.0	-	丙 B	-
多乙二醇	1.10	>210	18.0	>340.0	-	丙 B	-
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	0.94	10	-50.0	101.0	-	甲 B	易聚合
丙烯腈	0.81	-5	-83.6	77.3	高度	甲 B	易聚合
苯乙烯	0.91	34.4	-30.6	146.0	中度	乙 A	易聚合
丙酮	0.80	-20	-94.6	56.5	轻度	甲 B	-
多乙二醇	1.10	>210	18.0	>340.0	-	丙 B	-
苯酚	1.07	79	40.6	181.9	高度	丙 A	-
乙腈	0.79	6	-45.7	81.1	中度	甲 B	-
碳酸二甲酯(DMC)	1.07	19	0.5	90.0	-	甲 B	-
乙苯	0.87	15	-94.9	136.2	高度	甲 B	-

2) 装船流量大, 装置油气处理能力强。本工程码头装船考虑最大船型为5万吨级, 装船流量大,

尤其汽油、航煤最大装船流量达3 500~4 000 m³/h。因此, 相应码头油气回收处理装置的处理量大。对

6个泊位可能的靠船工况进行研究分析得知,码头装船油气回收装置处理能力需为2.23万m³/h,见表2。

表2 1#~6#泊位最大装船流量 m³/h

介质	装船流量	装置处理能力
油品	汽油	4 000
	航煤	3 600
	小计	9 500.0
化工品	丙烯腈	600
	乙腈	250
	苯乙烯	1 500
	苯酚	500
	对二甲苯	4 000
	MMA	500
	其他化工品	2 900
	小计	12 812.5
	合计	22 312.5

注:根据JTS 196-12—2017《码头油气回收设施建设技术规范(试行)》^[1]装置处理能力宜按液体货物装船体积流量的1.25倍确定。

3)尾气处理标准要求高。作为舟山绿色石化项目,本工程码头装船油气回收装置处理后尾气排放指标在满足GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》^[2]和GB 31571—2015《石油化学工业污染物排放标准》^[3]要求的基础上,非甲烷总烃排放指标远低于规范排放限值120 mg/m³的要求,即≤60 mg/m³,且总去除率≥97%。主要特征污染物排放限值见表3。

排放标准异常严格、多货种油气回收给码头油气回收处理设计增加了很大的难度。因此选择最佳的处理工艺流程,在确保码头、装置安全的基础上确保尾气达标排放,并且处理装置投资及运营费用低,是本工程油气回收处理设计的关键。

表3 特征污染物排放标准

mg/m ³												
苯	甲苯	二甲苯	乙苯	乙二醇	苯乙烯	苯酚	MMA	丙烯腈	乙腈	NO _x	SO ₂	丙酮
≤2	≤7.5	≤10	≤50	≤25	≤25	≤10	≤50	≤0.5	≤25	75	≤50	≤50

2 处理方案

2.1 处理工艺原理

传统的油气回收方法主要有冷凝法、吸附法、吸收法、膜分离法和热破坏法(或氧化燃烧法)5种。鉴于本工程油气处理流量大,排放标准严格,处理工艺无论采用吸附法还是膜分离法,相应的吸附剂或膜的重复利用率均较低,初期投资和运行维护成本较大,因此,本工程不考虑采用吸附法和膜分离法,以下仅对冷凝法、吸收法、氧化燃烧法进行分析探讨,以选择适用于本工程的油气回收处理工艺。

1)冷凝法。冷凝法是将油气引入冷凝单元,经与制冷介质热交换降温后,利用油气在不同温度下的饱和蒸气压的差异,使油气中部分组分蒸气压达到过饱和,从而转变成液态,达到回收的目的。冷凝法回收率较高,但设备功率大、能耗高,一般需配有专用变电所。

2)吸收法。吸收法是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂,利用油气中各种组分在吸收剂中溶解度或化学反应特性的差异,使油气中的组分被吸收剂吸收,从而达到回收的目的。吸收法需要

吸收剂,一般油库配套码头或提供仓储服务的公共码头没有提供吸收剂的条件,而本工程为大型炼厂配套码头,具有提供吸收剂的能力,因此,对于大流量油品的油气回收可考虑采用吸收法,与冷凝法相比可大大节省设备能耗,降低运营费用。吸收法包括常压常温吸收和常压低温吸收,为提高吸收效率,常采用后者。

3)热破坏法。热破坏法主要为火炬燃烧法、直燃式或蓄热式热氧化及催化氧化^[4]。该方法将油气直接氧化产生二氧化碳和水,处理后的净化气体可直接排放。由于码头油气回收为间歇式,且从安全角度考虑不采用产生明火的工艺,因此热破坏法一般采用催化氧化法。

催化氧化属于固相催化反应,其实质是活性氧参与的深度氧化作用。催化剂的作用是降低活化能,同时催化剂表面具有吸附作用,使反应物分子富集于表面从而提高反应速率,使油气在较低的起燃温度条件下发生无焰氧化,并分解为二氧化碳和水,同时放出大量热能。催化氧化法能有效处理油气,满足毫克级排放标准要求,但该方法适用于低浓度油气处理,在前端须设置预处

理系统。

2.2 处理方案

综合上述油气处理工艺原理的分析, 鉴于本工程尾气排放标准严格, 采用单一的冷凝法、吸收法等处理工艺不能达到排放标准要求, 只有在工艺流程末端设置催化氧化装置, 才能确保尾气达标排放。

根据 HJ 2027—2013《催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范》^[5], 催化氧化装置进气浓度应低于其爆炸极限下限的 25%, 因此须对装船油气/化工废气进行预处理。

对于装船流量大的对二甲苯, 考虑其凝点高(13.3 °C), 采用较高的冷凝温度即可将气体中的大部分油气直接液化回收, 因此, 对于对二甲苯

废气, 采用冷凝法进行预处理, 冷凝温度为-5 °C; 对大处理量的汽油、航煤装船油气, 采用吸收法(柴油作为吸收剂, 由后方炼厂提供)进行油气预处理, 该法与冷凝法相比能耗低, 且对油气进行有效的回收利用, 节约能源。若吸收剂采用低温柴油(配置制冷系统对柴油进行降温), 则可以提高油气吸收效率。

对于其他化工品, 由于化工废气种类多且处理量较小, 采用冷凝法预处理较为合理。因苯乙烯、丙烯腈易聚合, 须单独进行预处理; 苯酚废气蒸汽分压、浓度均较低, 可不进行预处理, 直接送至催化氧化单元处理即可。油品和化工品装船油气预处理要求见表 4。经预处理后的不达标废气送至催化氧化单元进行最终处理, 达标排放。

表 4 油气预处理要求

对二甲苯	苯乙烯	丙烯腈	油品(汽油、航煤)	苯酚	其他化工品
冷凝至-5 °C	冷凝至-25 °C	冷凝至-70 °C	二级柴油吸收	单独回收, 直接催化氧化	冷凝至-70 °C

3 工艺流程

3.1 冷凝

在冷凝单元, 油气先进入缓冲罐, 通过引风机进入气气换热器分离出少量凝液, 然后逐级冷凝至设定温度, 约 90% 油气组分被直接冷凝液

化析出。冷凝分离后的低温低浓度油气再回到前级换热器和进气进行回热交换, 出换热器时温度回升至接近常温, 至此, 完成油气气路的冷量回收利用, 不凝气体去后级催化氧化单元进行下一步处理(图 2)。

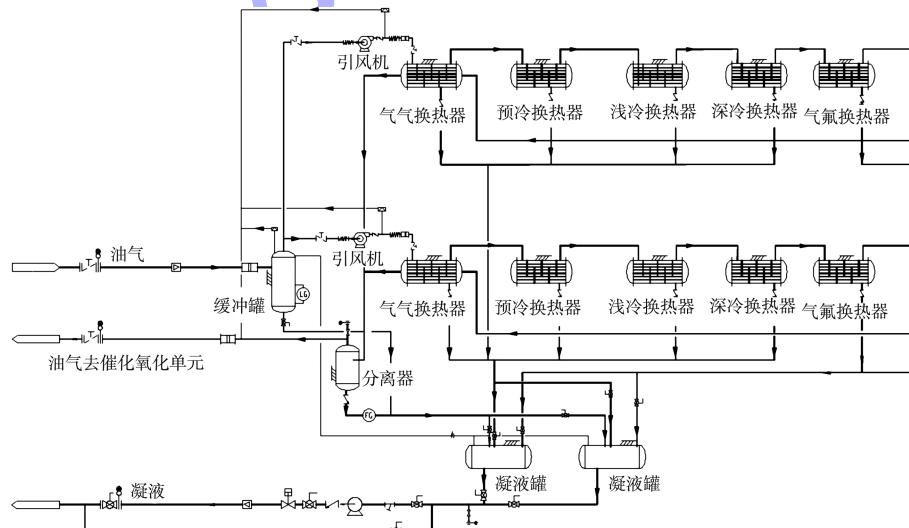


图 2 冷凝单元工艺流程

3.2 柴油吸收

码头柴油、航煤装船油气采用二级柴油进行吸收预处理。油气在引风机的作用下进入吸收塔

中, 不断向上运动, 穿过专用填料层。同时, 来自厂区的柴油通过装置内制冷系统进行降温至15 °C左右, 通过加压泵泵送至吸收塔上部喷淋设

施, 向下流过填料, 填料为向下流动的油品和向上运动的油气提供了足够大的接触表面积, 使油

气不断在吸收剂中溶解吸收, 剩余极少量油气进入后续催化氧化单元进行最终处理(图 3)。

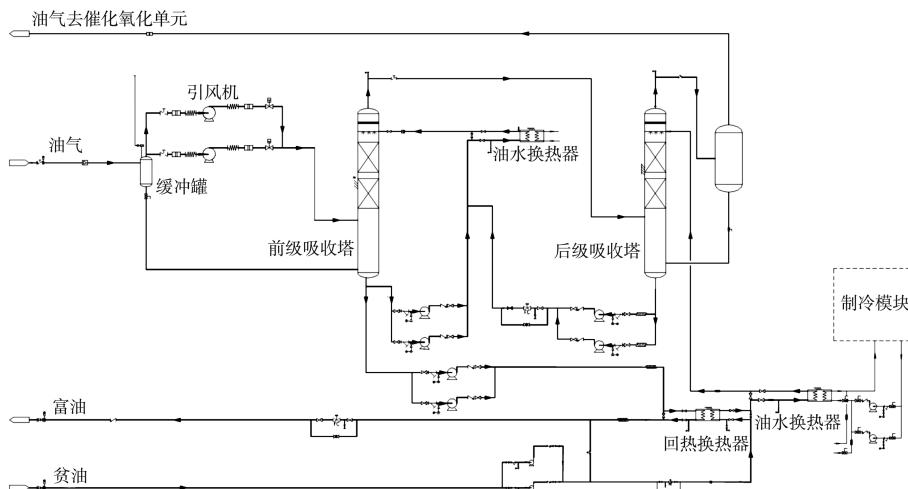


图 3 吸收单元工艺流程

3.3 催化氧化

经预处理后的低浓度废气进入催化氧化单元, 首先进入热交换装置, 和催化反应后的高温气体进行能量交换, 此时废气的温度得到第 1 次提升; 具有一定温度的气体进入预热室再次加温后进入催化反应室, 此时有机废气在低温下部分

分解, 并释放出能量, 对废气进行直接加热, 将气体温度提高到催化反应的最佳温度后进一步催化氧化反应, 有机气体得到彻底分解, 同时释放出大量的热量。反应后的高温净化气体通过热交换器回收余热后, 最终通过排气筒排入大气(图 4)。

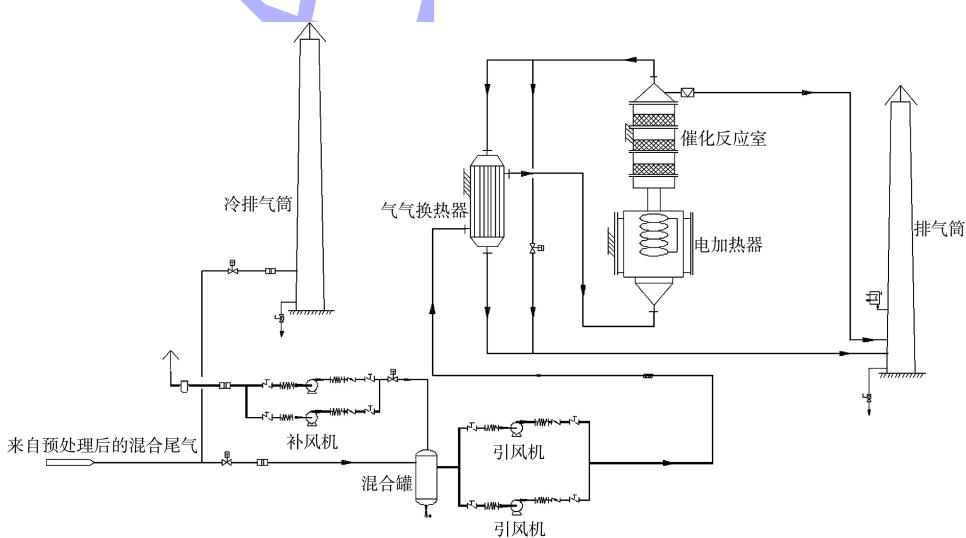


图 4 催化氧化单元工艺流程

4 结语

1) 在排放要求严格的前提下, 油气处理工艺流程末端只有设置催化氧化装置, 才能确保尾气达标排放;

2) 多货种码头油气回收工艺应根据熔点、蒸

汽分压、处理量、聚合等多种因素对回收油气进行分别预处理;

3) 对于汽油、航煤等大流量装船油气, 可采用低温柴油进行吸收预处理, 不仅能回收油气凝液, 而且较冷凝预处理工艺大大降低运营成本;

4) 对于苯乙烯、丙烯腈等易聚合物料, 需单独进行废气回收及预处理, 不得与其他化工品共用处理装置;

5) 对于苯酚等高凝点物料的废气处理, 可不进行冷凝预处理, 直接进入催化氧化装置进行氧化处理。

参考文献:

[1] 交通运输部科学研究院.码头油气回收设施建设技术规范(试行): JTS 196-12—2017[S].北京: 人民交通出版社

(上接第 60 页)

5 结语

1) 质量方面: 从设计阶段的严格把控, 到招标阶段的条款设置, 再到施工过程中的精细化管理, 坚定不移地贯彻全面、全员、全过程质量管理体系, 将质量管理 PDCA(Plan、Do、Check、Act)循环具体化, 采取多种爆破关键技术, 达到规格石料宏观和微观上匹配, 保证了边坡和底板的验收质量, 为下游需料单位源源不断提供相应规格的石料。

2) 进度方面: 在设计和招标阶段, 统筹考虑石料在空间上总量平衡和时间上强度匹配, 通过科学管理、合理组织, 优化开拓运输系统, 提高石料运输效率, 实时动态调整进度计划, 确保关键线路的进度, 最终一期、二期开山工程在合同工期内完成了约 8 900 万 m^3 石料的出运, 各个开山区均按期交地, 有力保障了后续建设项目的顺利推进。

3) 安全方面: 在施工过程中, 始终坚持“安全第一、预防为主、综合治理”的安全生产方针, 全面加强了爆破有害效应控制, 严格炸药监管程序, 加强源头管理工作, 落实安全生产责任制, 牢固树立红线意识, 实现了安全生产“零事故、零伤亡”的目标。

社股份有限公司, 2017.

- [2] 抚顺石油化工研究院.石油炼制工业污染物排放标准: GB 31570—2015[S].北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [3] 抚顺石油化工研究院.石油化学工业污染物排放标准: GB 31571—2015[S].北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [4] 马辉, 管春萍.原油码头装船油气回收[J].水运工程, 2018(6): 185-188.
- [5] 中国环境保护产业协会.催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范: HJ 2027—2013[S].北京: 中国环境科学出版社, 2013.

(本文编辑 郭雪珍)

4) 合同造价方面: 严格变更索赔程序, 加强投资管理, 强化风险意识, 加强合同过程管理, 落实动态检查和管控, 完成了合同管理体系和制度建设, 为合同顺利履行创造条件。

5) 计量方面: 通过创建信息管理平台, 大幅提升计量效率和车辆运转效率, 达到精准计量; 构建协同办公机制, 规范过磅单据管理机制, 确保开山石料计量的准确性, 保证下游各个标段石料精准供应。

参考文献:

- [1] 《水利水电工程施工手册》编委会.水利水电工程施工手册: 第 2 卷[M].北京: 中国电力出版社, 2002.
- [2] 周廷伟.新建大型项目的土石方平衡及调配的管理[J].中华建设, 2015(7): 112-113.
- [3] 刘海博.土石方平衡快速计算方法探讨[J].广东水利电力职业技术学院学报, 2015, 13(4): 26-27, 43.
- [4] 徐超.基于 EXCEL 表格的土石方平衡计算[J].水科学与工程技术, 2013(5): 89-91.
- [5] 杨建成, 高超, 曾广然.生产建设项目土石方平衡探讨[J].中国水土保持, 2012(5): 62-65.
- [6] 吴彦峰, 袁吉娜, 任灵, 等.某工程土石方综合平衡与利用[J].河南水利与南水北调, 2019, 48(5): 86-87.

(本文编辑 王璁)