

码头油库甲醇储罐及公路装车系统安全环保技术改造

蔡佳烨（广西东油沥青有限公司，广西 钦州 535008）

摘要：本文主要针对公司码头油库混合罐区4台10000m³甲醇储罐和配套的甲醇公路装车系统在储罐收发油和甲醇装车过程中出现的排放气甲醇含量高污染环境问题和储罐运行安全问题，对照相关行业规范要求，提出通过增设储罐氮气密封系统和甲醇公路装车尾气回收系统的技术方案，最终实现了甲醇储罐的安全合规运行和甲醇公路密闭装车和尾气达标排放。

关键词：码头油库；甲醇储罐；公路装车；安全环保；技术改造

0 引言

针对广西东油沥青有限公司的实际情况进行分析，该企业属于5万吨级的码头油库，位置在钦州港的经济开发区鹰岭作业区，属于是一个集船舶装卸的综合性码头储运库区，库区设有原油罐组、汽油罐组、柴油罐组、重油罐组、混合罐组等5个罐组，各类油品总存储能力35.5万m³。4台10000m³甲醇储罐设置在混合罐组，均为内浮顶储罐，浮顶材质为铝制，密封为丁晴橡胶囊式密封，混合罐组东侧配套设置了4套下装式甲醇公路装车鹤位。

1 码头油库甲醇储存装车系统工艺现状

1.1 甲醇储罐工艺现状

油库混合罐组4个10000m³甲醇储罐靠近管壁顶部侧向均匀分布9个呼吸孔，该罐组2008年12月建成投用，未设置氮封系统。目前储罐已运行接近14年，浮盘密封存在不同程度的变形，储罐处于低液位时，甲醇蒸汽可以从变形处逸散到浮顶和罐顶之间的密闭空间，甲醇卸船进罐罐液位不断上升迫使甲醇蒸汽从罐壁顶部排气孔排入大气；甲醇装车时，储罐液位不断下降，罐外空气会通过排气孔进入储罐内。另外，南方夏季太阳直射储罐温度上升，甲醇蒸发量也会随之增大，为维持储罐内外压力平衡，蒸汽会通过排气孔排入大气；暴雨天气储罐温度骤然下降，罐内气体体积缩小，罐外空气会通过排气孔进入罐内。

由此可见，在储罐日常运行过程中，储罐可能在运行至某个临界点时在浮顶和罐顶之间的密闭空间形成爆炸性气体（甲醇蒸汽的爆炸极限范围为5.5%~44.0%），遇到雷击或浮顶静电跨接不良时可能导致静电积聚打火发生闪爆。同时，甲醇蒸汽排入大气也会造成大气环境污染。

1.2 甲醇公路装车现状

油库现有汽车装车棚1座，棚内设6个装车岛，

共12个鹤位，其中甲醇鹤位4个（1号和6号装车岛）、汽油鹤位4个、柴油鹤位4个。

甲醇装车流程：甲醇罐的油品经泵P403A/B、P404A/B输送通过甲醇装车管线装车，泵流量分别为80m³/h、120m³/h。公路装车棚共设置4个甲醇下装鹤管，装车过程中的气相甲醇直接排入大气，未采用密闭装车方式。甲醇装车系统未设置油气回收设施，不符合《石油库设计规范》GB50074-2014第8.2.9款要求：“向汽车罐车灌装甲B、乙A液体和I、II毒性液体应采用密闭装车方式，并按现行国家标准《油品装卸系统油气回收设施设计规范》GB50759的有关规定设置油气回收设施。”

2 码头油库甲醇储存装车系统工艺改造方案

通过对码头油库甲醇储存装车系统工艺现状进行分析能发现，本次技术改造主要包括两个方面的内容，一是新增甲醇储罐惰性气体密封系统，惰性气体一般为氮气。油库区现有液氮罐10m³及汽化器300m³/h，主要供仪表、管线吹扫使用。甲醇罐增设氮封系统后，仅靠该液氮罐不能满足氮封系统运行需求，需根据氮气消耗情况新增一套规模合适的制氮撬装设备，以保证氮封系统的正常运行。二是新建甲醇公路装车油气回收设施，确保甲醇公路装车系统符合《石油库设计规范》GB50074-2014第8.2.9款要求，杜绝码头油库合规运行风险。

2.1 氮封及制氮系统改造方案

2.1.1 制氮系统选址

根据码头油库总平面布置现状和制氮装置总平面布置要求，制氮装置按戊类生产装置考虑，拟在铁路栈桥西南侧空地上布置制氮装置；考虑装置的维护，设置钢结构遮雨棚，四周设置护栏，依据《石油库设计规定》（GB50074-2014）的规定，制氮装置遮雨棚与周边建构筑物、设施的防火距离按其他建筑物执行，

与周边距离满足规范要求。

2.1.2 制氮系统规模

在进行制氮系统改造方案的过程中,首先要确定的就是制氮系统规模。本次设计甲醇储罐新增氮封系统,依据规范要求储罐氮封系统的供气量应大于等于由于泵抽出储罐内储存液体所需的补充气量与由于外界气温变化而产生的储罐内气体冷凝和收缩所需补充的气量之和。现有甲醇装车泵4台,2台为流量 $80\text{m}^3/\text{h}$,2台为流量 $120\text{m}^3/\text{h}$ 。为甲醇装车时,按2台泵同时工作,由于泵抽出储罐内储存液体所需的补充气量为 $240\text{m}^3/\text{h}$ 。按建设单位的要求,考虑 $6^\circ\text{C}/\text{h}$ 温差条件呼吸量,因储罐实际不可能空罐,本次设计按每个甲醇罐平均储存 5000m^3 甲醇的情况下计算呼吸量,则 $6^\circ\text{C}/\text{h}$ 温差条件,每个罐的呼吸量约为 $110\text{m}^3/\text{h}$,4个甲醇储罐的呼吸量总共为 $440\text{m}^3/\text{h}$ 。因此氮封系统的供气量为 $240+440=680\text{m}^3/\text{h}$ 。油库现有 10m^3 液氮储罐1座,汽化器为 $300\text{m}^3/\text{h}$,无法满足整个油库供气量的需求,因此需要新增制氮系统。考虑到甲醇的物性,本次设计只考虑泵抽出储罐内甲醇所需的补充气量以及储罐在平均罐容 5000m^3 、气温变化 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 情况下的呼吸量,超出该条件导致制氮系统不能满足供气量时,通过吸入空气进行补充。

2.1.3 数据分析

根据设计要求及建设单位的意见,本次新增的制氮系统有2种规格可供选型,对比情况如下:型号规格为 $Q=300\text{Nm}^3/\text{h}$ 时,其额定功率为 111kW 、氮气纯度为99.5%、占地面积为 $6\times 8\text{m}^2$ 、投资为44.22万;型号规格为 $Q=600\text{Nm}^3/\text{h}$ 时,其额定功率为 200kW 、氮气纯度为99.5%、占地面积为 $6\times 8\text{m}^2$ 、投资为79.5万。由此可见,两个型号运行成本差别主要体现在用电量,但600型设置2台空压机,供气量在 $300\text{Nm}^3/\text{h}$ 内时,只启动1台空压机,用电量与300型的一致。根据上述用气量计算及建设单位意见,本设计采用600撬装型的制氮系统,供气量为 $600\text{Nm}^3/\text{h}$,氮气纯度要求99.5%以上。氮气出口压力: 0.8MPa ,氮气缓冲罐为 10m^3 。原液氮汽化器出口管线接入新增的制氮系统作为备用氮源,与新增制氮系统的总供气量达到 $900\text{Nm}^3/\text{h}$,因此供气量能满足上述假定的条件。

2.1.4 氮封系统工作原理

来自氮气储罐的 0.6MPa 氮气经氮封阀逐步进入到甲醇储罐。经单呼阀排出的尾气收集后集中经由放散管排放。当储罐内的压力高于 0.9kPa 时,单呼阀开

启,储罐内压力低于 0.7kPa 时,单呼阀关闭。通过多种措施及抑制了甲醇的挥发,也确保了储罐的安全操作。

2.1.5 甲醇储罐氮封改造工程量

在进行氮封改造的过程中,需要做到以下几点:

第一,封堵甲醇储罐现有的呼吸孔,新增呼吸阀、单呼阀开口及紧急泄放孔;每个储罐现有呼吸孔9个,新增呼吸阀2个,单呼阀1个、紧急泄放孔1个;

第二,每个储罐新增氮封阀组和限流孔板旁路,氮封阀及泄压阀均采用自力式调节阀,每个罐设置1套;

第三,呼出阀预留管线至罐区地面,管线头末端加阀门及法兰用盲板封堵;

第四,从制氮装置敷设一根 $\text{DN}50$ 管线至液氮储罐附近,与液氮气化器出口新增的旁通管汇合,汇管管径为 $\text{DN}80$,汇管沿管架敷设至每个甲醇储罐附近,再分开 $\text{DN}50$ 的支管至每个储罐。

2.2 甲醇油气回收改造方案

2.2.1 甲醇油气回收装置选型

当前常见的油气回收方法主要包括:溶剂吸收法、吸附法、膜分离法以及冷凝+活性炭吸附法。考虑到甲醇装车尾气浓度、操作便捷性及现场设施布置经济性等多方面因素,本次设计拟采用冷凝+活性炭吸附法的方法对甲醇油气进行回收,即使用双级冷凝+吸附处理工艺,其中冷凝模块为双通道二级制冷,吸附模块采用活性炭吸附法,双罐设计。

2.2.2 甲醇回收工艺流程

油气经由主管道的防爆风机将其直接送入到冷凝单元进行处理,提高该装置的使用效果。其中油气主管上需要装上风机以及压力传感器,通过连锁反应以及排气量的大小进行自动的变频运行。根据当管道压力达到 500Pa 时,低频启动风泵,如压力不断上升,则不断加频,反之,排气量减小时,管道压力下降,风泵频率也相应降低直至停止。

油气进入到回热交换器中,该油气通过冷凝处理后能够实现气体与气体的回热交换,当交换完毕之后油气才能进入到冷凝单元开展多级冷凝:

首先,油气会被预冷器进行冷却,当冷却温度到 $10\sim 25^\circ\text{C}$ (可根据不同物料调整),会直接冷凝出一部分甲醇以及水,然后剩余的油气会进入到一级冷凝箱中,逐渐被冷却直至温度达到 0°C ,在这一阶段会析出部分油,剩余的物质则进入到二级的冷凝箱中,该

冷凝箱的温度约为 -25°C ，同样会析出一部分甲醇。在进入第三级的冷凝箱时，油气会被冷却到 $-55\sim-70^{\circ}\text{C}$ ，这一步会析出一部分油。当完成上述三个阶段后，油气中大部分的甲醇在这一阶段被分离出来。

其次，将已经分离出的甲醇气体再一次安装上述的方式，即从第一级冷凝箱到回热预冷器中进行交换，直至温度能够渐渐地提高接近当前的室温状态，这种方式可以有效地完成气路的冷量回收与利用。

再次，将甲醇气体输送到吸附系统中，在吸附系统内会完成两吸附罐之间相互交替的工作，即吸附—脱附—清扫的过程。

其中在常压情况下，A 罐的主要作用时不断地去吸附原料中已经剩余的油气组分、当吸附达到饱和的状态后、则需要系统自动地切入到 B 罐中并且完成下一次的吸附处理，在这一阶段 A 罐需要进行真空脱附才能实现吸附剂的再生，其脱附出的油气会进入制冷机前端，然后开始下一个的循环冷凝处理，直到所有通过系统分离出的尾气实现安全排空。为了确保在整个处理过程中所有的油气进行 24h 回收，并实现连续性，其中油气回收设备的冷凝单元（即在不同温度下分别是 0°C 、 -25°C 和 -70°C 冷场中）呈现的是双气路通道，只要一边的气路压逐步地降达到已经完成的设定值或者是设定的时间时，系统也会实现自动的切换到另一个的待机系统工作，其中冰堵入通道之后会渐渐地进入融霜过程。在完成融冰之后，可以直接将指令自动地、快速地恢复到冷场状态，处于相对恒温状态，才能确保溢出气体始终处于持续的稳定回收状态。

由冷凝所产生的甲醇和水被排至集油罐，当集油罐装满时，自动启动输送装置，自动排入储油罐。整个设备在工作过程中，通过余冷回收，油气在进出冷凝单元时，其温度基本没变化，同时制冷设备回收到的液态油的冷量也被全部回收利用。

2.2.3 甲醇油气回收装置处理能力的选择

本方案仅考虑甲醇公路发油部分的油气回收装置。甲醇装车有 4 套发油鹤管，4 台装车泵，2 台为流量 $80\text{m}^3/\text{h}$ ，2 台为流量 $120\text{m}^3/\text{h}$ ，均为一用一备。根据满负荷装车状态，装置油气额定处理量为 $300\text{Nm}^3/\text{h}$ ，油气最终处理温度为 $-55\sim-70^{\circ}\text{C}$ ，排放尾气中含非甲烷总烃排放浓度小于 $5\text{g}/\text{m}^3$ ，油气处理率 $\geq 97\%$ （环保要求指标 $\geq 95\%$ ），适用环境温度范围为 $-20\sim 55^{\circ}\text{C}$ 。

2.2.4 甲醇油气回收装置选址

码头油库公路装车区南侧现有一套汽油公路装车

油气回收装置。基于同类型装置集中布置和油气回收管线布置经济性考虑，拟在汽车装车棚南侧和现有汽油装车油气回收装置东侧空地上新增甲醇装车油气回收装置；两套油气回收装置按整体考虑，与周边建构、设施的防火距离按甲类液体泵房执行，与周边距离满足规范要求。

3 技术改造效果评价

技术改造完成后，制氮装置、甲醇罐及甲醇装车回收装置于 2021 年 8 月陆续投用，正常运行一段时间后进行标定。因制氮站氮气供给量与码头库区用氮设备运行状态密切相关，氮气主要用于库区仪表风系统和甲醇罐氮封系统。甲醇不装车期间及装车期间鹤位投用数量不同时，消耗的氮气量均有差别，且甲醇装车油气回收装置只在装车期间连续运行。为保证标定数据具有参考对比性，标定时间分为两段，即 2021 年 10 月 14 日和 25 日 08:00~22:00 两个时间段安排 4 个装车鹤位同时装车，验证满负荷运行状态下各系统运行情况。

在标定期间，制氮装置、甲醇罐氮封系统及油气回收装置运行正常，甲醇罐压力保持在 $0.163\text{kPa}\sim 1.254\text{kPa}$ 、 $0.151\text{kPa}\sim 1.094\text{kPa}$ 区间运行；制氮装置氮气纯度分别为 99.972% 和 99.956%、供气量分别为 $217\text{Nm}^3/\text{h}$ 和 $254\text{Nm}^3/\text{h}$ ，油气回收装置油气处理效率为 98.37% 和 98.03%、尾气排放非甲烷总烃排放浓度为 $473\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $711\text{mg}/\text{m}^3$ ，各项标定指标均未在设计范围内，达到了技术改造的预期效果。

4 结语

通过对码头油库甲醇储存装车系统排放气实施技术改造，甲醇装车尾气经回收处理后，尾气中的非甲烷总烃排放浓度得到了有效控制，取得了明显的环境效益；甲醇储罐增设氮气密封系统，在储罐运行过程中向浮顶和储罐顶部空腔内通入惰性气体——氮气，在储罐形成微正压防止空气进入浮盘和灌顶之间的密闭空间形成爆炸性气体，为甲醇储罐的安全运行提供了保障，进而保证了生产操作过程中的人员安全。

参考文献：

- [1] 李志芳. 石油化工储罐的安全运行模式探讨 [J]. 石油工程, 2018, 44(1): 25.
- [2] 杨建宁. 常压可燃液体储罐氮封工艺系统设计 [J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(7): 194-196.
- [3] 李好婷. 关于油气储运中油气回收技术的研究 [J]. 石化技术, 2015(6): 84-85.