

膜分离法处理加油站油气的研究

朱玲,陈家庆,张宝生,王建宏

(北京石油化工学院环境工程系,北京 102617)

摘要:针对加油站收油和发油过程中产生的油气污染,分别采用玻璃态油气截留型 PEEK 中空纤维膜组件和橡胶态油气渗透型 GMT 板框式膜组件,在自行设计建造的膜分离设备上,对比考察了 2 种膜组件和整个膜系统对油气污染治理和回收的效果.结果表明 2 种膜系统对 VOCs/空气混合气有很好的净化能力,尾气能够达标排放;在富油气返回油罐的模拟加油站实际运行情况的循环实验条件下,尾气也低于 $25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 的国标.

关键词:油气截留型膜组件;油气渗透型膜组件;油气污染控制;国家标准;达标排放

中图分类号:X51 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)12-3704-06

Experimental Research of Oil Vapor Pollution Control for Gas Station with Membrane Separation Technology

ZHU Ling, CHEN Jia-qing, ZHANG Bao-sheng, WANG Jian-hong

(Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Two kinds of membranes modules, vapor retained glassy membrane based on PEEK hollow fiber membrane modules and vapor permeated rubbery membrane system based on GMT plate-and-frame membrane modules, were used to control the oil vapor pollution during the course of receiving and transferring gasoline in oil station. The efficiencies of the membrane module and the membrane system of them were evaluated and compared respectively in the facilities which were developed by ourselves. It was found that both the two kinds of membranes modules had high efficiency for the separation of VOCs-air mixed gases, and the outlet vapor after treatment all can meet the national standard. When the vapor-enriched gas was returned to the oil tank to simulate the continuously cycle test, the concentration of VOCs in the outlet was also below $25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Key words: vapor retained glassy membrane system; vapor permeated rubbery membrane system; oil vapor pollution control; national standards; reach drainage standard

液体油品从炼油厂出厂到最终成为汽车燃料使用要经过 4 个装卸环节,每个环节都不可避免地会产生挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs,行业称其为“油气”),这些 VOCs 不仅危害人体健康,污染环境,还浪费了大量油品资源.其中,每年仅加油站给汽油油箱加油这一环节所造成的经济损失都超过 20 亿元^[1-4].2007 年 8 月开始执行国标《加油站大气污染物排放标准》(GB 209522-2007),要求设市城市最晚于 2015 年 1 月 1 日实施加油站油气控制措施,国标中要求对加油站回收处理装置应同时满足油气排放浓度不大于 $25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和处理效率不小于 95% 的标准,以满足健康、安全、环保、节能减排等方面的要求^[5-7].北京市为迎接奥运,在 2008 年 6 月 30 日前率先完成了市内 1 462 座加油站的改造或关停,并于 2010 年 7 月 1 日开始实施修订后的地方标准《加油站油气排放控制和限值》(DB 11/208-2010);上海市和广东省也于 2009 年颁布了各自的油气污染控制的通知和管理办法^[8,9];南京市和青岛市则在今年初印发相关通知,着手开始油

气污染的治理工作.因此研制具有自主知识产权的、国产化的设备,开发面向加油站的油气污染治理技术,对于全面完成加油站油气回收的改造具有重要意义,也是我国油气污染控制产业发展的强有力推动.

目前,成功用于油库和加油站的油气回收后处理技术单元包括吸收法、吸附法、冷凝法和膜分离法等^[10,11].膜分离法处理油气混合物具有设备体积小、高效节能、运行操作简单、没有二次污染等优点,通常与冷凝法、吸附法等工艺相组合,已经在很多加油站得到了推广使用^[12].

根据玻璃化转化温度 T_g ,气体分离膜可分为橡胶态聚合物($T_g < \text{室温}$)和玻璃态聚合物($T_g > \text{室温}$)两大类,其分离油气混合气的机制如图 1 所示.当使用橡胶态高分子膜分离油气-空气混合气时,大

收稿日期:2011-06-06;修订日期:2011-08-02

基金项目:北京市属市管高等学校人才强教计划项目(PHR 201107147,PHR 201107213,PHR 201108365)

作者简介:朱玲(1975~),女,博士,副教授,主要研究方向为机动车污染控制技术,E-mail: zhuling75@bipt.edu.cn

体积有机蒸气分子的渗透系数比小体积惰性分子高出 2 个数量级, 优先吸附溶解在膜表面而分离出来, 惰性气体被选择性截留; 当使用玻璃态高分子膜分离油气-空气混合气时遵从溶解扩散机制, 小体积的惰性分子与膜接触在膜表面溶解, 在膜两侧表面产生浓度梯度, 使惰性分子在膜内向膜另一侧扩散, 最后从膜另一侧表面解离, 即 N_2 和 O_2 优先透过而分离出来, 油气大分子被截留^[13, 14].

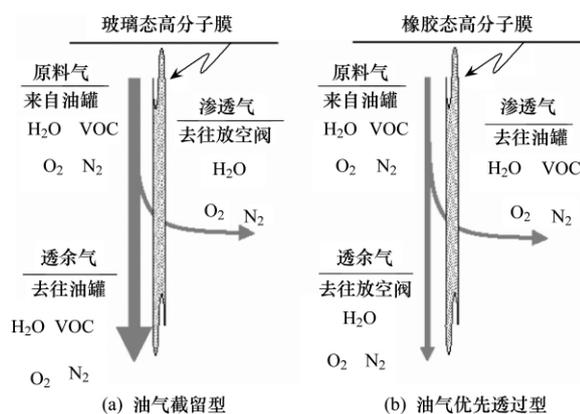


图 1 2 种油气膜分离系统的设计原理示意

Fig. 1 Two principal designs for membrane separation systems to recover oil vapor

目前在国内已进行油气污染控制的城市中, 安装使用的油气膜分离回收系统都采用橡胶态高分子膜, 并取得很好的处理效果; 而使用玻璃态高分子膜治理油气污染目前国内还没有相关的使用报道, 但是美国 VST 公司设计生产的玻璃态高分子油气截留型膜分离器已经通过了 EVR (Enhanced Vapor Recovery, 强化油气回收) 认证, 符合 CARB (California Air Resources Board, 加州空气资源委员会) 的要求^[15], 该类型的膜组件比橡胶态膜组件价格上更有优势, 同时已在海外加油站成功运行使用。

本研究分别以德国产油气透过型橡胶态高分子膜和油气截留型玻璃态高分子膜组件为基础, 在自行设计组装的 2 套膜法油气回收处理装置上对比考察两套膜系统对油气-空气混合气的分离净化能力, 以期在这 2 种类型膜在油气回收中的推广使用提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 膜材料

实验采用的油气截留型膜组件为德国产 PEEK (聚醚醚酮) 中空纤维膜组件, 具有优异的化学稳定

性和热稳定性。组成膜组件的中空纤维丝是外径在 0.2 ~ 1.0 mm 之间的多孔管, 纤维丝上所涂覆的 PEEK 膜孔径为 10 ~ 100 nm, 平均孔径为 15 nm。

油气透过型膜组件为德国 GKSS 研究所和 BORSIG 公司联合研发的板框式膜分离组件 GMT, 表层为 PDMS (聚二甲基硅氧烷, 国内简称为硅橡胶), 厚度为 1 ~ 2 μm , 多孔支撑层为厚度是 40 μm 的 PEI (聚醚亚酰胺)。

1.2 实验流程图

实验中所使用的油气截留型膜分离系统和油气透过型膜分离系统的流程示意图分别如图 2 所示, 主要设备包括油气催生系统, 膜分离器, 以及辅助动力系统组成。其中油气截留型膜分离系统的辅助动力系统包括真空泵和风机, 而油气透过型膜分离系统中仅安装了真空泵。

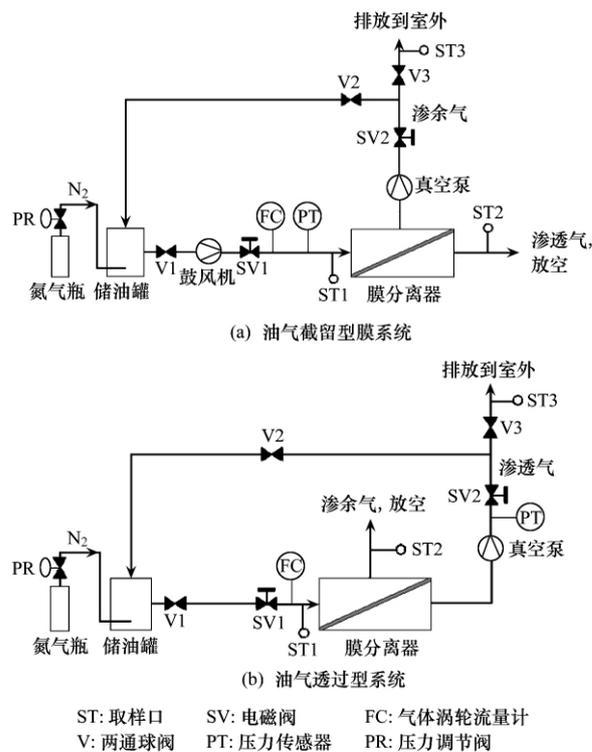


图 2 膜分离系统流程示意

Fig. 2 Illustration of gasoline vapor recovery unit for membrane separation

油气截留型膜系统中使用的真空泵是 Healy 公司中央回收式 VP500 循环真空泵, 真空度为 90 inH₂O, 鼓风机采用华怡净化科技研究所生产的 HFW-2 风机; 油气截留型膜系统中使用真空泵是 ZXZ-4 型旋片真空泵, 真空度为 6×10^{-2} Pa。膜两侧气体的分压差是膜分离的驱动力, 因此只有保持膜渗透侧的蒸气压力低于膜进气侧的蒸气压力, 才可

以实现有机蒸气通过膜的传递,该压力差可利用进气侧的鼓风机进气或在膜渗透侧用真空泵来达到,有时也可将两者结合使用.实验过程中使用手持式光离子化 VOCs 检测器 Mini RAE2000 分别检测进气端、渗透气和渗余气中 VOCs 的浓度,使用气体采样袋收集气体并稀释 50~200 倍后测量.

油气-空气的膜分离过程由 PLC 控制完成,通过油气进入膜组件的压力大小实现风机和真空泵的自动开启运行,也可根据实验需要实现手动控制风机和真空泵,操作界面采用交互式图形用户界面,膜法油气回收装置运行过程监控软件界面如图 3 所示.

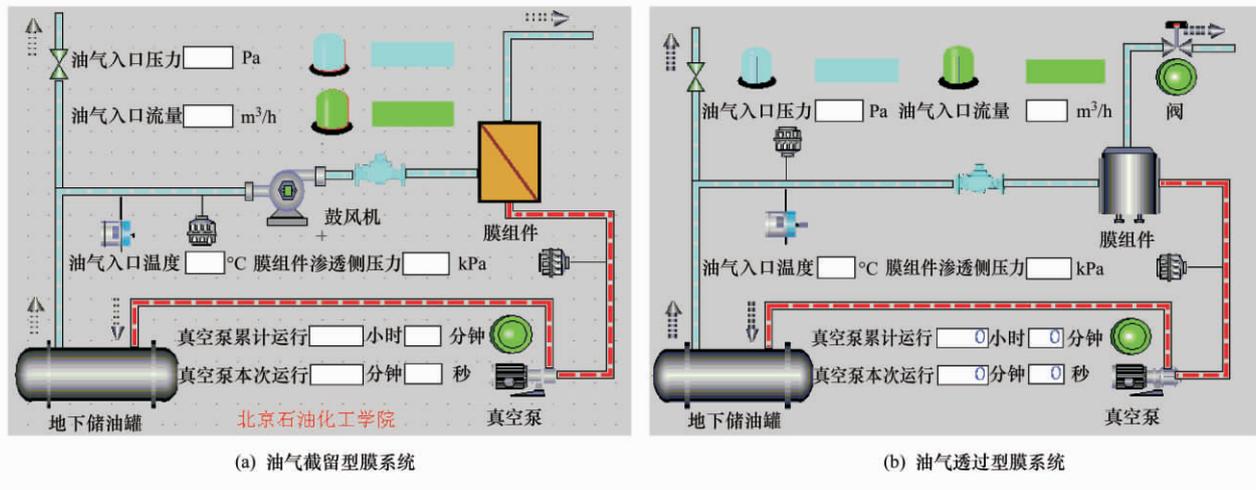


图 3 膜法油气回收装置运行过程监控软件界面

Fig. 3 Monitoring software interface of oil vapor recovery process based membrane technology

1.3 实验过程

1.3.1 对膜组件分离性能的考察

油气透过型膜组件性能测试过程如下:打开氮气的压力阀 PR,氮气进入储油罐,吹扫罐内汽油产生的油气蒸汽进入油气截留型膜分离装置;打开阀门 V1 和 V3,关闭阀门 V2,渗透气和透余气均直接排放到室外,不进行循环回收利用.通过钢瓶的压力调节阀 PR 调控系统压力,当油气入口压力达到控制系统设定值时,真空泵启动运行;通过调节阀门 V3 控制进入膜分离装置的气体量,以考察油气入口流量压力和流量变化对膜组件分离性能的影响.

对于油气截留型膜组件性能的测试过程而言,与上述过程基本相似,渗透气和透余气均直接排放到室外,但同时启动需要鼓风机和真空泵.

1.3.2 对膜分离系统性能的考察,模拟加油站油气污染控制用膜分离装置现场运行

油气透过型膜系统性能测试过程如下:打开氮气的压力阀 PR,氮气进入储油罐,吹扫罐内汽油产生的油气蒸汽进入膜分离装置;打开阀门 V1 和阀门 V2,关闭阀门 V3,富油气的透过气回到储油罐内,渗余气直接排放到室外,使油气在膜分离系统内循环流动,以模拟膜分离装置在加油站的现场运行状态;真空泵同时运行.调节钢瓶的压力调节阀 PR,

当油气入口压力高于 500 Pa 时,手动打开真空泵控制器,关闭钢瓶气阀门,通过调节阀门 V2 和 V3 控制循环回到储油罐进而重新进入膜分离装置的气体量,待控制面板上压力和流量基本稳定后,每隔 2 min 取样一次,考察在模拟加油站现场运行条件下流量对膜分离系统的影响.

油气截留型膜系统性能测试和检测过程相似,富油气的渗余气回到储油罐内,渗透气直接排放到室外,使油气在膜分离系统内循环流动,运行风机和真空泵,以模拟加油站的现场运行状态.

2 结果与讨论

2.1 入口油气流量变化对膜组件分离效率的影响

实验选择的油气处理流量变化范围在 0~7.5 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 之间,以配备了 6 条加油枪的中型加油站产生的油气量为参考依据.

2.1.1 油气透过型膜组件运行结果分析

储油罐内的油气饱和蒸气压与温度和压力相关.如图 4 所示,进口压力恒定在 110~120 Pa 范围内时,当处理量在 2.8~4.7 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 之间时,储油罐内空间油气浓度基本维持在较稳定的数值,70 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右,同时经过处理后的渗余测气体中油气的浓度均低于 25 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,低于国标中的排放限值,

具有良好的净化性能。

油气透过型膜法气体分离的基本原理是,根据混合气体中各组分在压力推动下透过膜的传质速率不同而达到分离的目的,即让烃类 VOCs/空气混合物在一定压差推动下经过膜的“过滤作用”,可凝性有机蒸气(如烷烃、芳香烃、卤代烃等)与惰性气体(如氢气、氮气、甲烷等)相比,前者优先吸附渗透,后者则被选择性截留^[16]。影响分离效率的因素不仅包括温度和压力等操作条件有关,还与膜材料的组成、空隙率和面积有关。王志伟等^[17]采用 GKSS 平板膜来回收汽车加油站加油过程中挥发的汽油发现,当膜面积 $> 12 \text{ m}^2$ 时,汽油的回收率 $> 99\%$ 。因此对于本实验所使用的板框式膜组件来说,同样由于膜面积较大,因此当处理量增加到 $4.7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 仍能保持很好的处理效率。

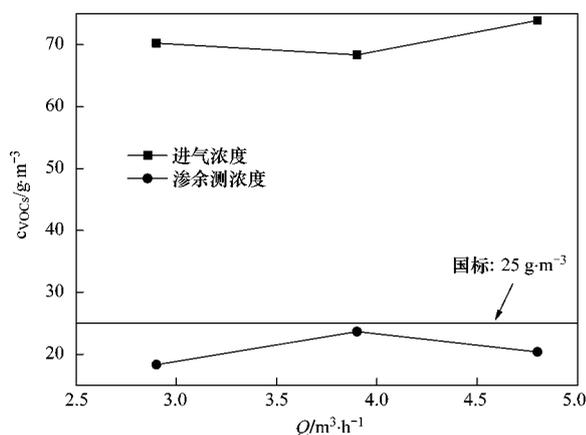


图4 流量变化对油气透过型膜组件分离效果的影响
Fig. 4 Effect of flow quantity on the separation efficiency of the vapor permeated membrane module

2.1.2 油气截留型膜组件运行结果分析

在进口表压恒定在 $500 \sim 550 \text{ Pa}$ 条件下,当处理流量从 $2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $7.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,随着吹扫气体流量的增加,进入膜分离系统的油气浓度逐渐下降。由图5结果可见,渗余侧油气浓度均高于进气中的油气浓度,说明实验所使用的油气截留型膜分离组件具有较好的分离功能,大分子的油气被截留,小分子的惰性气体 N_2 渗透过膜,渗透侧直接排放到大气的尾气中油气浓度低于 $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的国家标准,能够实现达标排放。以此估算,实验所使用的膜组件可用于该类中等规模加油站排放油气的回收治理,并且尾气能达标排放。

玻璃态油气截留型聚合物膜分离烃类 VOCs/空气混合气体遵从溶解扩散机制,首先惰性气体分子

与膜接触,接着在膜表面溶解,在膜两侧表面产生浓度梯度,使惰性气体分子在膜内向膜另一侧扩散,最后从膜另一侧表面解析。玻璃态膜对不同气体(VOCs分子、 N_2 分子和 O_2 分子)的扩散系数变化的数量级范围大,即扩散选择性大。此外,玻璃态膜在 T_g 以上时,膜间存在链段运动,自由体积增大,有利于增强膜的选择性,从而提高膜对烃类 VOCs/空气混合气体的分离性能^[18]。

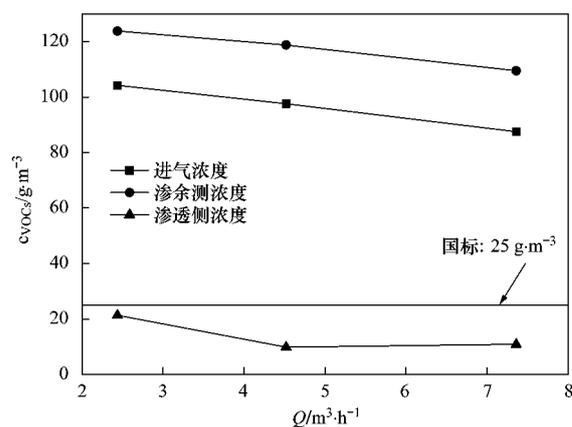


图5 流量变化对油气截留型膜组件分离效果的影响
Fig. 5 Effect of flow quantity on the separation efficiency of the vapor retained membrane module

2.2 模拟加油站运行工况下膜分离系统性能的研究

2.2.1 油气透过型膜系统运行结果分析

在膜分离系统运行后关闭氮气瓶,让透过膜组件的富油气返回储罐,以模拟加油站膜分离油气回收装置循环运行状态。系统连续运行 50 min ,分别检测渗余测油气浓度的变化,以及整个运行过程中膜组件入口压力和渗透侧压力的变化,以考察整个系统的持续运行性能,实验结果如图6和图7所示。

在 50 min 的实验过程中,渗余测气体中 VOCs 浓度均在 $25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的国标限值以下。但是出口流量较小,取样时可能会把少量空气一同带入取样器中,导致浓度值可能会偏低。对于渗透侧没有取样,因为多次的取样过程可能对封闭系统循环处理的气量产生影响。在整个运行过程中,气体经过膜系统前的压力逐渐增加,而膜组件渗透侧压力基本保持在 -70 Pa 左右,系统基本处于稳定的运行状态。

2.2.2 油气截留型膜系统运行结果分析

测试的过程与油气透过型膜系统的基本一致,在膜分离系统运行后关闭氮气瓶,让渗余的富油气返回储罐,同时通过调节返回储罐的富油气流量,

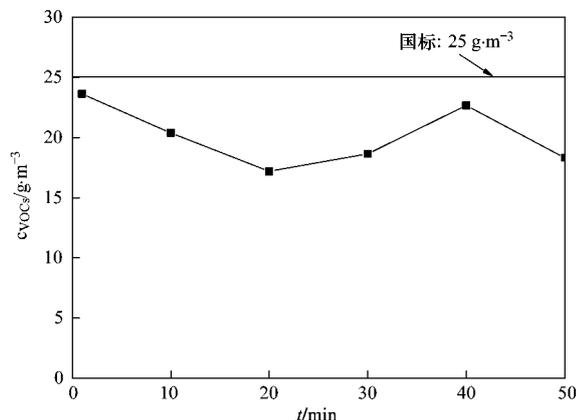


图6 油气透过型膜系统连续运行过程中
渗余测油气浓度的变化

Fig. 6 Change of VOCs concentration during operation course
for the vapor permeated membrane system

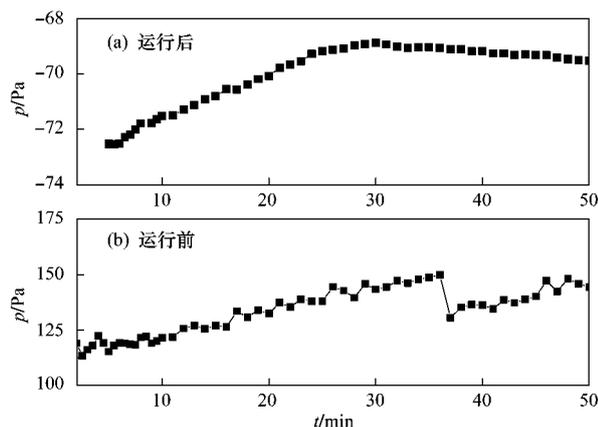


图7 油气透过型膜系统连续运行过程中压力的变化

Fig. 7 Change of press during operation course for the vapor
permeated membrane system

考察处理流量变化对该系统分离性能的影响,实验结果如图8所示。

流量变化没有影响膜系统的分离性能,在 $4.5 \sim 10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的处理范围内都能达标排放。虽然测试过程中膜组件入口端压力波动较大,不能稳定在数值范围内,但是渗余侧油气浓度保持在 $85 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,主要由于返回储油罐的渗余气体在风机和真空泵的作用下重新吹扫产生油气,因此渗余气体浓度随着运行时间的延长没有明显的变化规律,而且没有按预想的那样逐渐降低。但实验结果表明,在连续的循环运行状态下,出气口排放的油气浓度能达到排放标准。考虑到本实验装置所用储油罐设计压力等因素,长时间让储罐处于负压状态会影响储罐安全性能,因此仅进行了 $3 \sim 5 \text{ min}$ 的循环实

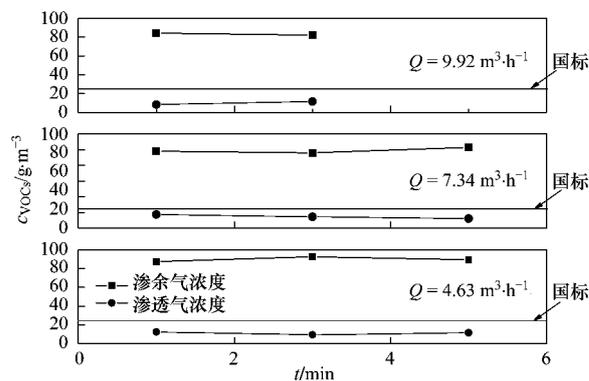


图8 不同流量下油气截留型膜分离系统性能

Fig. 8 Separation efficiency of vapor retained the membrane
system with different flow quantity

验测试^[19].

3 结论

本研究采用2种膜组件和膜分离系统净化处理油气,均有很好的处理效果,出气都能达标排放。通过对处理量、压力等运行参数的优化设计,膜分离法处理加油站油气能达到较高的处理效率,是一种高效的处理方法。

参考文献:

- [1] 陈家庆,朱玲. 油气回收与排放控制技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.
- [2] 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.
- [3] 沈昱嘉,郝吉明,王丽涛. 中国加油站 VOC 排放污染现状及控制[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1473-1478.
- [4] 朱玲,陈家庆,柳岩,等. 汽油挥发过程的试验分析[J]. 车用发动机, 2011, (2): 68-72.
- [5] GB 20952-2007, 加油站大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007. 8.
- [6] GB 20951-2007, 汽油运输大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007. 8.
- [7] GB 20950-2007, 储油库大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007. 8.
- [8] 王红丽,陈长虹,黄成,等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1749-1757.
- [9] 余宇帆,卢清,郑君瑜,等. 珠江三角洲地区重点 VOC 排放行业的排放清单[J]. 中国环境科学, 2011, 31(2): 195-201.
- [10] Liu Y J, Feng X, Lawless D. Separation of gasoline vapor from nitrogen by hollow fiber composite membrane for VOC emission control[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 271(1-2): 114-124.
- [11] 陈家庆,曹建树,王建宏,等. 面向加油站的油气回收处理装置及其关键技术[J]. 环境工程, 2007, 25(1): 41-46.

- [12] 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, 39(3): 93-98.
- [13] 王湛,周翀. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [14] Freeman B D, Pinnau I. Polymer membranes for gas and vapor separation [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1999.
- [15] <http://www.arb.ca.gov/vapor/eo.htm>.
- [16] 于正一,井新利,花开胜,等. 采用膜分离技术从气相法聚乙烯装置的尾气中回收烃类[J]. 化工进展, 2007, 26(5): 731-734.
- [17] 王志伟,耿春香,安慧. 膜法回收有机蒸汽进展[J]. 环境科学与管理, 2009, 34(3): 100-105.
- [18] 汤明,肖泽仪,史晓燕. 膜技术在含烃类气体分离中的研究及前景[J]. 过滤与分离, 2005, 15(4): 21-24.
- [19] 朱玲,陈家庆,张宝生,等. 基于玻璃态膜组件的油气污染排放控制技术研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(7): 1607-1612.