



液化气体海运技术

李品友 主编
顾安忠 主审



大连海事大学出版社



ISBN 7-5632-1623-5



9 787563 216239 >

ISBN 7-5632-1623-5
定价: 21.00 元

液化气体海运技术

李品友 主编
顾安忠 主审

大连海事大学出版社

内 容 提 要

本书共有九章,内容主要包括液化气体的理化性质、危害特性、液化气体船舶的设计及构造原则、液化气体货物操作设备及附属系统、液化气体再液化原理及再液化装置、液化天然气船的技术特征和液货舱技术、液化气体船液货装卸作业、液化气船的安全管理等。液化气体船国际气体规则(IGC)内容简介、国标“液化气体船舶安全作业要求”和“液化气码头安全技术要求”一并作为附录,供参考。

本书可作为航海类专业特定类型船舶有关课程的教学用书,也可作为热能与动力工程专业相关专业课程的教材。此外,本书也可用作液化气船船员特殊培训之参考资料。

©李品友 2002

图书在版编目(CIP)数据

液化气体海运技术 / 李品友主编. —大连: 大连海事大学出版社, 2002.12
ISBN 7-5632-1623-5

I. 液… II. 李… III. 液化气体—海上运输 IV. U695.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 105549 号

大连海事大学出版社出版

地址:大连市凌水桥 邮政编码:116026 电话:4728394 传真:4727996

<http://www.dmupress.com> E-mail: cbs@dmupress.com

大连海事大学印刷厂印装 大连海事大学出版社发行

幅面尺寸:185 mm×260 mm 印张:13

字数:324 千字 印数:1~2000 册

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月第 1 次印刷

责任编辑:贾 玫 封面设计:王 艳

定价:21.00 元

前 言

新经济社会促进了人类知识更新速度的加快,同时,又对高等教育方式提出了不同以往的要求。以创新精神和实践能力培养为主要特征的素质教育,已成为我国高等教育的新要求,这种要求必然对我们现有的教学方法提出挑战,其中加快更新教学内容已成为一项非常紧迫的任务,而这中间首当其冲的便是教材。

以前,由于知识更新的速度本身较慢,而且又受到经费和学生人数的影响,上海海运学院教材更新周期较长。因此,对现有教材,特别是体现我院特色的专业教材的升级换代已迫在眉睫。我院有一些具有自己特色的专业,如航运管理、物流、船舶驾驶、轮机工程等,这些专业教材在其他院校已有的优秀教材中不可能涵盖,编写这些专业教材的工作只能由我院自己承担。组织出版在国内具有一定影响的上海海运学院重点教材已成为提高我院教学质量的重要工作之一。

在我院领导的大力支持下,由学校授权教务处组织的院教学与专业发展委员会对学校教材建设进行了规划,并编制了重点教材出版“十五”计划。学校对计划内公开出版的系列重点教材予以一定的资助。

上海海运学院又有一批非常优秀的、在行业内具有较大影响的专业教师队伍,其中不少教师编著的教材在社会上已具有广泛的影响力。航运界也一直希望我院能够出版更多具有特色的专业教材,以促进我国航运事业的发展。

作为重点教材出版“十五”计划,经院教学与专业发展委员会审定,“十五”期间计划出版35种教材。在组织出版系列重点教材的过程中,我们注重教材的质量,特意选择我院有造诣的优秀教师编写这些教材,并统一由院教学与专业发展委员会组织对教材进行审定。因此,这些教材能体现我院学科研究的部分成果。

上海海运学院系列重点教材的出版不仅将对提高我院教学质量起到重要作用,而且也必将在社会上,特别是航运界产生重要的影响,系列重点教材的出版是上海海运学院对社会知识的一种贡献。

在这里,我们要特别感谢为编写这些教材付出辛勤劳动的教师,同时也感谢大连海事大学出版社对我院出版系列重点教材给予的大力支持。

上海海运学院教务处处长

真 虹 教授

2002年12月

编者的话

我国是世界航运大国之一,到2000年年底,我国船舶运力达到23万艘,5000多万载重吨。其中,从事国际航运的船舶超过2000万载重吨,航运企业6000多家。2000年全国水路货运量完成12.1亿吨,周转量完成23061亿吨公里,水运货物周转量占全社会货物周转量的1/2以上。我国外贸出口货物的84%是由航运完成的。

然而,我国航运业与当前国际、国内经济发展和结构调整的要求并不相适应。随着世界经济的发展和全球化趋势的不断增强,国家间经济相互依赖和相互竞争并存,世界海运竞争也日趋激烈。权威资料显示,今后10年,我国经济仍将保持较高的发展速度,国民经济总量将翻一番。国内经济结构也正处于战略性调整阶段,产业结构和产品结构不断优化升级。社会对运输模式选择的观念及行为不断改变,方便、快捷、舒适、安全的运输价值取向明显增强。多种运输方式之间的竞争日趋激烈,综合运输结构也将发生变化。我国实施西部大开发战略和加入世界贸易组织,对航运业也提出了新的要求。

在新的经济形势下,我国航运业存在的三大突出问题之一是运力结构不合理,能源运输特别是液化气海上运输能力严重不足,液化天然气(LNG)船几乎是空白。

交通部《关于航运业结构调整的意见》指出,航运业结构调整的重点是运力结构调整、运输结构调整和航运企业结构调整。远洋船舶要向大型化、专业化、现代化、年轻化方向发展。重点发展大型散货船、大型油船,发展集装箱船、滚装船、液化气船。根据我国的能源结构调整需要,为满足进口液化天然气的运输需求,支持我国航运公司建立和发展液化天然气国际运输船队。

可以预见,我国液化气海上运输事业将呈现一派朝气蓬勃的景象。航海类高等院校已经开设或即将开设有关液化气海运技术的课程,本书就是在此背景下组织编写的。

全书共有九章,内容主要包括液化气体的理化性质、危害特性、液化气船的设计及构造原则、液化气船货物操作设备及附属系统、液化气体再液化原理及再液化装置、液化天然气船的技术特征和液货舱技术、液化气船液货装卸作业、液化气船舶的安全管理等。液化气船国际气体规则(IGC)内容简介、国标“液化气体船舶安全作业要求”和“液化气码头安全技术要求”一并作为附录,供参考。

本书可作为航海类专业特定类型船舶有关课程的教学用书,也可作为热能与动力工程专业相关专业课程的教材。此外,本书也可用作液化气船船员特殊培训之参考资料。

本书的讲义稿曾在上海海运学院1998级至2001级轮机工程专业和制冷及低温专业硕士研究生中使用,编写过程中吸取了先前教学过程中的经验。全书由上海海运学院李品友副教授主编,崔益嵩硕士参加了部分编写工作。全书由上海交通大学能源与机械工程学院顾安忠教授审定。

由于液化气体海上运输涉及的专业技术领域很广,限于编者的理论水平和实践经验,书中存在的错误和不足在所难免,恳请同行和广大读者指正,谨先致谢!

编者

2002年12月

目 录

第一章 概述	(1)
第一节 液化气体的定义和液化气货品的种类	(1)
第二节 常见的液化气货品	(3)
第三节 气体液化的主要方法和液化气船的种类	(11)
第二章 液化气体的性质	(16)
第一节 液化气体的基本性质	(16)
第二节 液化气体的物理性质	(19)
第三节 液化气体的化学性质	(24)
第三章 液化气体的危害特性	(32)
第一节 液化气体的燃烧爆炸危害	(32)
第二节 液化气体对人体健康的危害	(34)
第三节 液化气体的低温、腐蚀和软化溶解的危害	(41)
第四节 液化气的压力、翻滚、冷凝和热膨胀等危害性	(43)
第五节 液化气体的危险性描述及其对船型的要求	(46)
第四章 液化气船的设计及构造原则	(49)
第一节 液化气船的安全布置与要求	(49)
第二节 液化气船液货舱及货物围护系统	(52)
第三节 液化气船的设计原则及结构特点	(59)
第四节 液化气船的船舶检验和发证	(67)
第五章 液化气船货物操作设备及附属系统	(69)
第一节 货物管路和阀门	(69)
第二节 液货泵	(70)
第三节 货物压缩机	(75)
第四节 货物加热器和蒸发器	(79)
第五节 惰性气体系统	(80)
第六节 压力释放系统	(83)
第七节 应急切断系统	(86)
第六章 液化气体再液化原理及再液化装置	(88)
第一节 热力学基础	(88)
第二节 液化气体再液化原理	(106)
第三节 再液化装置的功用与类型	(111)
第四节 再液化装置的应用实例及相关设备	(115)
第七章 液化天然气船的技术特征和液货舱技术	(118)
第一节 液化天然气船的技术特征及技术开发重点	(118)

第二节 液化天然气船液货舱结构形式·····	(121)
第三节 液化天然气船液货舱绝热技术·····	(127)
第八章 液化气船液货装卸作业·····	(133)
第一节 液化气船营运流程·····	(133)
第二节 干燥与惰化·····	(134)
第三节 驱气·····	(136)
第四节 预冷·····	(138)
第五节 装货·····	(140)
第六节 载货航行·····	(143)
第七节 卸货·····	(146)
第八节 液货舱换装货品·····	(153)
第九节 液货舱检修前的准备工作·····	(155)
第九章 液化气船的安全管理·····	(158)
第一节 液化气船的应变部署和应急程序·····	(158)
第二节 液化气船船岸安全管理·····	(166)
第三节 液化气船“船岸安全检查表”·····	(171)
第四节 液化气船的港口国监督·····	(176)
附录1 液化气体船国际气体规则(IGC)内容简介·····	(188)
附录2 液化气体船舶安全作业要求·····	(192)
附录3 液化气码头安全技术要求·····	(197)
参考文献·····	(201)

第一章 概 述

第一节 液化气体的定义和液化气货品的种类

一、液化气体的定义

一般而言,液化气体是某种物质的液体状态,该物质在常温、常压下是气体。由于气体物质密度低,贮存运输时占据较大体积,因此从经济角度出发,海上运输和贮存时需将气态货物液化成液体,例如:石油气(主要成分是丙烷)经液化变成液化石油气(LPG)后,体积仅为气体时的 1/250;天然气(主要成分是甲烷)经液化变成液化天然气(LNG)后,体积仅为气体时的 1/625。

国际海事组织(IMO)制定的《液化气体船国际气体规则》(IGC 规则)明确规定了液化气船适载的液化气货品的定义:“温度在 37.8 ℃ 时,饱和蒸气压力超过 0.28 MPa(绝对压力)的液态物质及理化性质和这些液化气体相近的其他货品。”表 1-1 列出一些液化气体在 37.8 ℃ 时的饱和蒸气压力和在大气压下的沸点。

表 1-1 一些液化气体在 37.8 ℃ 时的饱和蒸气压力和在大气压下的沸点

液化气名称	37.8 ℃ 时的饱和压力 (绝对压力)MPa	大气压下的沸点 ℃
甲烷(CH_4)	气体*	-161.5
丙烷(C_3H_8)	1.29	-43
正丁烷(C_4H_{10})	0.36	-0.5
氨(NH_3)	1.47	-33
氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)	0.57	-14
丁二烯(C_4H_6)	0.40	-5
环氧乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)	0.27	+10.7

* 甲烷的临界温度是 -82.5 ℃,临界压力为 4.47 MPa。

按照上述定义,环氧乙烷($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)不符合定义所规定的液化气体要求,但是由于该物质在大气压下的沸点(10.7 ℃)也较低,很难采用液化气体以外的方式进行运输,因此 IMO 也将它列为 IGC 规则包含的“液化气体”之中。同样,一些化学品如乙醚、氧化丙烯和异戊间二烯,严格来说都不能列入液化气体,但是由于它们的饱和蒸气压力较高,对人体有危害并易燃烧爆炸,因此 IMO 把这些化学品和类似的化合物也看作是液化气货品。当然,海上运输这些货品时,除了要遵守 IGC 规则之外,还要同时满足“国际散装化学品规则”(即 IBC 规则)的要求,而且在运输时不能装载在整体式的液舱中,而只能装载在独立式液舱中。

二、液化气货品种类

IGC 规则第十九章中列出了液化气体船适载的 32 种液化气货品的名称及各货品相应的联合国编号,其中有 11 种货品也包括在 IBC 规则内。表 1-2 列出了这 32 种液货的基本资料,同时包括在 IBC 规则的 11 种货品名称后标注“* ”。

从表 1-2 中可看到,在环境温度和大气压力下,大多数液化气货品处于气体状态,只有异戊间二烯、异丙胺、氧化丙烯、亚乙烯基氯、乙醚、环氧乙烷/氧化丙烯混合物、戊烷和戊烯等 8 种货品在大气环境下呈液态。当然,在船运状态下,所有 32 种货品都是在液体状态下运输的。

表 1-2 IGC 规则包含的液化气货品基本资料

货品名称	联合国编号	船型要求	货品状态	
			在大气环境下	在船运条件下
甲烷(液化天然气)	1971	2G	气体	液体
乙烷	1961	2G	气体	液体
乙烯	1038	2G	气体	液体
丙烷	1978	2G/2PG	气体	液体
丙烯	1077	2G/2PG	气体	液体
丁烷	1011	2G/2PG	气体	液体
丁烯	1012	2G/2PG	气体	液体
丁二烯	1010	2G/2PG	气体	液体
无水氨	1005	2G/2PG	气体	液体
氯乙烯	1086	2G/2PG	气体	液体
氯	1017	1G	气体	液体
环氧乙烷*	1040	1G	气体	液体
制冷剂气体(R12/R22)	1028/1018	3G	气体	液体
乙醛	1089	2G/2PG	气体	液体
二甲基胺	1032	2G/2PG	气体	液体
乙胺*	1036	2G/2PG	气体	液体
氯乙烷	1037	2G/2PG	气体	液体
氮	2040	3G	气体	液体
氧化丙烯*	1280	2G/2PG	气体	液体
二氧化硫	1079	1G	气体	液体
丁烷/丙烷混合物	1011/1978	2G/2PG	气体	液体
乙氧基乙烯*	1302	2G/2PG	气体	液体
亚乙烯基氯*	1303	2G/2PG	液体	液体
乙醚*	1155	2G/2PG	液体	液体
异戊间二烯*	1218	2G/2PG	液体	液体
异丙胺*	1221	2G/2PG	液体	液体
环氧乙烷/氧化丙烯混合物(环氧乙烷含量按重量计不超过 30%)*	2983	2G/2PG	液体	液体
戊烷(所有异构体)*	1265	2G/2PG	液体	液体
戊烯(所有异构体)*	1265	2G/2PG	液体	液体
甲基乙炔/丙二烯混合物	1060	2G/2PG	气体	液体
溴甲烷	1062	1G	气体	液体
氯甲烷	1063	2G/2PG	气体	液体

第二节 常见的液化气货品

IGC 规则中的液化气货品有 32 种,但在液化气海上运输中,最常见、运输量最大的是作为能源用的液化天然气 LNG 和液化石油气 LPG 两种。本节的内容将重点介绍这两种货品,此外,氨、乙烯、氯乙烯、丙烯等作为化工用途的液化气货品也较为广泛地出现在海上运输中,本节也对这些货品做一些简单介绍。

一、液化天然气(LNG)

(一)液化天然气链

天然气从气田开采出来,要经过处理、液化、船运、接收和再汽化等几个环节,最终送至终端用户,这样便形成了所谓的“液化天然气链”,如图 1-1 所示。液化过程能净化天然气,除去其中的氧气、二氧化碳、硫化物和水。这个处理过程能够使天然气中甲烷的纯度接近 100 %。

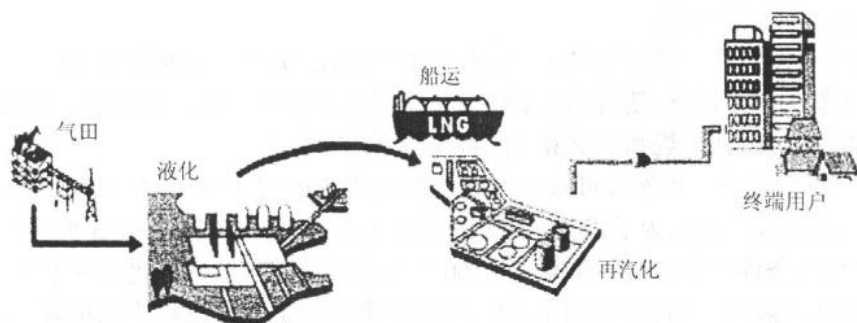


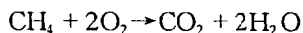
图 1-1 液化天然气链

(二)液化天然气的成分

天然气在大气压下,冷却至约 $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,天然气由气态转变成液态,称为液化天然气(Liquefied Natural Gas,缩写为 LNG)。LNG 无色、无味、无毒且无腐蚀性,其体积约为同量气态天然气体积的 $1/625$,LNG 的重量仅为同体积水的 45 % 左右,热值为 52 MMBtu/t ($1\text{ MMBtu} = 2.52 \times 10^8\text{ cal}$)。

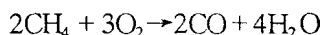
天然气无色、无味、无毒且无腐蚀性,主要成分为甲烷,也包括一定量的乙烷、丙烷和重质碳氢化合物,还有少量的氮气、氧气、二氧化碳和硫化物。此外,在天然气管线中还发现含有水分。

甲烷的分子结构是由 1 个碳原子和 4 个氢原子组成,燃烧产物主要是二氧化碳和水:



与其他化工燃料相比,天然气燃烧时仅排放少量的二氧化碳粉尘和极微量的一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物,因此,天然气是一种清洁的能源。

天然气的主要成分是甲烷,它本身是一种无毒可燃的气体。同其他燃料一样,天然气的燃烧需要大量氧气(O_2)。如果居民用户在使用灶具或热水器时不注意通风,室内的氧气会大量减少,造成天然气的不完全燃烧。不完全燃烧的后果就是产生有毒的一氧化碳(CO),最终可能导致使用者中毒,反应式如下:



天然气是从地底油气田中开采获得的碳氢化合物和非碳氢化合物的混合气体。其中从油田开采中获得的天然气叫伴生天然气,从单独气田开采中获得的叫非伴生天然气。非伴生天然气比较纯净,热值较高。从气田中开采是获得天然气的主要途径。

不同的油气田开采的天然气成分不同。一般而言,甲烷占主要成分,占体积的 70% ~ 95% (有的甚至高达 99%),另含有少量的乙烷、丙烷、丁烷和统称为天然气液(NGL)的重质烃,以及少量非烃物如水、二氧化碳、氮、硫化氢以及其他非烃杂质。

天然气液(NGL)是指天然气中沸点较高、分子量大、常温常压下是液体的戊烷及 C_5 以上较重的碳氢化合物。

(三)LNG 的生产

1. 清除重质烃和非烃物质。首先利用酸性气体如 CO_2 和 H_2S 把未加工的原始天然气中的重质烃(NGL)除去,然后用水蒸气清除留在天然气中的酸性气体。最后再利用脱水装置除去天然气中水分和水蒸气等。

2. 分离丙烷和丁烷。利用丙烷和丁烷沸点比甲烷、乙烷高许多的特性,将天然气分别降温到丙烷和丁烷的沸点以下,使丙烷和丁烷液化而将其从天然气中分离出来。也可以在环境温度下将天然气加压,使丙烷和丁烷液化而将其与天然气分离。

3. 天然气降温液化。天然气可被加压液化的临界温度为 -82.5°C ,此时液化所需的压力(临界压力)为 4.47 MPa,为了避免使用笨重的压力容器,LNG 都是在常压低温状态下贮存运输,在大气压力条件下将天然气降温到 -160°C 左右即可将天然气液化得到 LNG。

为了把天然气降到 -160°C 左右的低温,需要进行多级的制冷过程才能达到,天然气的液化过程都是在闭式制冷循环中进行的。液化装置一般是利用氮和原始天然气抽取的碳氢化合物混合做制冷剂,将天然气压缩并升温升压后,用制冷剂降温冷却,再通过膨胀机低温膨胀而液化。在每一次低温膨胀过程中,一部分天然气被液化,其余的天然气再送到下一级的制冷循环中降温液化。制冷剂在低温蒸发器中汽化后,利用单独的压缩再液化系统不断被液化循环使用。

(四)LNG 的用途

天然气主要可用于发电,以天然气为燃料的燃气轮机电厂的废物排放水平大大低于燃煤与燃油电厂,而且发电效率高,建设成本低,建设速度快;此外,燃气轮机起停速度快,调峰能力强,耗水量少,占地省。

天然气也可用作化工原料。以天然气为原料的一次加工产品主要有合成氨、甲醇、炭黑等近 20 个品种,经二次或三次加工后的重要化工产品则包括甲醛、醋酸、碳酸二甲酯等 50 个品种以上。以天然气为原料的化工生产装置投资省、能耗低、占地少、人员少、环保性好、运营成本低。

天然气广泛用于民用及商业燃气灶具、热水器、采暖及制冷,也用于造纸、冶金、采石、陶瓷、玻璃等行业,还可用于废料焚烧及干燥脱水处理。

天然气汽车的一氧化碳、氮氧化物与碳氢化合物排放水平都大大低于汽油、柴油发动机汽车,不积炭,不磨损,运营费用很低,是一种环保型汽车。

尽管受到将其从产地到消费市场的运输技术和运输费用的限制,但由于天然气热值高,使用方便,价格适宜并且是一种清洁燃料等优点,在世界主要的能源消费地区,LNG 一直是主要

的燃料来源。通过城市燃气管线将天然气很方便地送到居民和用户家使用。同时在工业方面,天然气也是很重要的热源。由于燃烧清洁,在玻璃陶瓷厂、面包厂、发电厂等都广泛使用天然气,并逐渐推广到车辆和航空中作为无污染、高性能燃料。

石油化学工业是天然气的另一个重要市场。由于天然气(甲烷)比其他碳氢化合物含氢比例大,而氢是生产化肥、树脂的重要基础,所以天然气是极好的化学工业原料,被用作生产化肥、塑料、胶粘剂等原料。

(五)LNG性质和特点

1. 纯净的 LNG 是无色、无味、无毒和透明的液体,LNG 比水轻,不溶于水。LNG 蒸气温度高于 -110°C 时,比空气轻,货物泄漏时蒸气往上升,易于扩散,因此发生爆炸的危险性相对 LPG 较轻。

2. LNG 化学性质稳定,与空气、水及其他液化气货品在化学上相容,不会起危险反应(与氯可能有危险反应)。

3. 结构材料方面,由于 LNG 是非腐蚀性货品,所以只要求能耐低温的金属材料,如不锈钢、铝、铜、含 9% 或 36% 全镍的合金钢等。

4. LNG 无毒,LNG 液体会使眼睛和皮肤严重冻伤,高浓度的蒸气会使人晕眩困倦但没有持久的影响。另外高浓度的蒸气也可能会造成空间缺氧而使人窒息。

5. 由于 LNG 的临界温度远低于环境温度,所以只能采用全冷冻的条件运输与贮存,即在常压沸点温度下运输,使用的船型是 2G 型。

6. 由于 LNG 属于混合物,货品的成分不同会影响它的理化性质,运输时须向货主索取有关数据和建议。下面列举典型的商业 LNG 的一些数据以供参考:

(1) LNG 沸点在大气压条件下约 $-157^{\circ}\text{C} \sim -163^{\circ}\text{C}$,而纯甲烷的沸点为 -161.5°C 。

(2) LNG 在大气沸点温度下的密度: $0.47 \sim 0.53 \text{ t/m}^3$,而甲烷在大气压沸点温度下的密度为 0.427 t/m^3 。

(3) LNG 热值: $26.5 \sim 36 \text{ kJ/m}^3$,而纯甲烷的热值为 30.74 kJ/m^3 。

(4) LNG 蒸气相对密度 $0.58 \sim 0.67$,而纯甲烷蒸气相对密度为 0.55。当温度降低时,蒸气的相对密度是增大的。当温度低于 -113°C 时,甲烷蒸气比空气重;当温度高于 -110°C 时,甲烷蒸气比空气轻。

(5) 爆炸极限:纯甲烷是 $5.3\% \sim 14\%$ 。

(6) 自燃温度:纯甲烷为 595°C 。

(7) 闪点:纯甲烷闪点为 -175°C 。

(8) 体积膨胀系数:纯甲烷为 $0.0026/^{\circ}\text{C}$ (-165°C 时)。

二、液化石油气 LPG

(一)液化石油气的成分

LPG 是液化石油气(Liquefied Petrol Gas)的英文缩写。液化石油气即“被液化了的石油气”,其本身在常温常压下是气体,为了便于运输和贮存,通常采取加压或制冷或两者兼施的方法,将其液化成液体。

液化石油气是碳氢化合物的混合物,主要成分是丙烷和丁烷,但是由于生产和净化的不同原因,LNG 主要是由俗称碳三(C_3)和碳四(C_4)的一种或多种烃类化合物组成,这包括丙烷、正丁烷、异丁烷、丙烯、丁烯-1、顺丁烯-2、反丁烯-2 和异丁烯等 8 种成分;以及少量俗称碳一

(C₁)、碳二(C₂)和碳五(C₅)的物质组成,这包括甲烷、乙烷、戊烷、乙烯和戊烯等成分。此外还有微量的硫化物、水蒸气/水和其他非烃类杂质。液化石油气的来源不同,其各种成分和含量也不同。为了准确了解 LPG 的成分和含量,通常使用气相色谱仪对 LPG 进行定性和定量的分析。

(二)LPG 的来源

1. 来源于炼油厂石油气

炼油厂石油气是石油炼制和加工过程中产生的各种气体的总称,其总量取决于炼油厂的加工方案和加工深度。对采用燃料油—润滑油浅度加工方案的炼油厂,炼油厂石油气总量约占入厂原料重量的 4% ~ 5%;对采用纯燃料油深度加工方案的炼油厂,炼油厂石油气总量约为入厂原料重量的 6% ~ 9%。

炼油厂石油气由于采取的加工工艺和设备不同,因此炼油厂石油气的组成和产量也各不相同,大致可分为下列 5 种:蒸馏气、热裂化气、催化裂化气、催化重整气和焦化气等。其中催化裂化气,是国内生产供应民用 LPG 的主要来源。从催化裂化气中回收得到的 LPG 的产率,约为催化裂化原料油量的 8% ~ 13%。催化重整气产率约为原料重量的 3% ~ 5%,目前国内产量仅次于催化裂化气。

2. 来源于石油化工厂的副产品

石油化工厂用石油的一些产品如甲烷、乙烷、石脑油、轻柴油等做原料,以生产合成氨、甲醇、塑料、合成橡胶以及各种化工产品。与此同时,也副产部分 LPG。目前国内只有少数石油化工厂将副产的 LPG 用作民用燃料。

3. 来源于油田伴生气

在石油开采过程中,石油和油田伴生气是同时喷出的。油田伴生气含 60% ~ 90% 的甲烷和乙烷,10% ~ 40% 的丙烷和丁烷、戊烷和其他重质烃。利用装在油井上面的油气分离装置可使石油和伴生气分离,然后再利用吸收法将油田伴生气的各种碳氢化合物分离,从而提取得到 LPG。

4. 来源于天然气

天然气和石油气往往共同蕴藏在地壳中,气田开采出来的原始气体通常含有甲烷 85% ~ 95%,C₃ 和 C₄ 约含 2% ~ 5%。可采用压缩、吸收、吸附或低温分离的方法,将其中的 C₃ 和 C₄ 分离出来以获得 LPG。

(三)LPG 的用途

1. 家庭和工业的优质燃料。LPG 热值高,燃烧清洁,与 LNG 一样,是城市燃气的主要气源。

2. 石油化学工业的重要原料。LPG 用作合成橡胶、合成纤维、合成树脂和塑料等产品的原料。

3. 理想的汽车燃料。LPG 气体燃料燃烧平稳均匀,比汽油等污染少,并且有良好的启动性能。从环保需求出发,许多国家城市正在推广 LPG 作为汽车燃料。对于汽油机可较容易改用 LPG。柴油机较难,但 LPG 可作为柴油机的辅助燃料。

4. 其他用途。如用作溶剂,LPG 的丙烷也可用作制冷系统的制冷剂。

(四)民用 LPG 质量要求

LPG 的质量与其来源和提取方法有关。在一般情况下,从油田伴生气和天然气中获得的

LPG 质量很高,基本不含不饱和烃和硫化物;而从炼油厂石油气和石油化工副产品得到的 LPG 则含有较多的不饱和烃和一些不易除去的硫化物等。许多国家对于不同用途或不同地区使用的 LPG 制定有各自的规格和质量标准,主要是对 LPG 中的 C_1 和 C_2 含量、 C_3 和 C_4 含量、残液量、 C_5 及 C_5 以上烃类物质含量、游离水含量、硫化氢含量、总硫分含量、给定温度下的蒸气压力、加臭剂含量等做出明确的规定。

1. 硫分:LPG 中如含有太多的 H_2S 和其他有机硫,会对运输、贮存蒸发和使用设备造成腐蚀。同时 LPG 燃烧后会生成强腐蚀性的 SO_2 污染大气和环境,因此 LPG 必须脱硫才能投放市场。

2. 水分:水和水蒸气在一定条件下会与液态和气态的 C_1 、 C_2 、 C_3 和 C_4 生成结晶的水合物。水蒸气能加剧 O_2 、 H_2S 和 SO_2 等对金属设备的腐蚀。由于水分有很大的危害性,故应尽量除去 LPG 中的水分。

3. 二烯烃等不稳定碳氢化合物:从炼油厂获得的液化石油气,可能会含有易产生聚合反应的二烯烃类化合物,从而影响运输和使用。一般要求丁二烯在 LPG 中的含量不大于 2%。

4. 甲烷、乙烷和乙烯等: C_1 和 C_2 类碳氢化合物的饱和蒸气压力远高于 LPG,而 LPG 容器、货舱、管道设备等均是按照丙烷、丙烯的饱和蒸气压力设计的,如 C_1 和 C_2 含量过多,则产生的压力就会过高,容易发生事故。

5. 残液:沸点较高,常温常压下不能汽化的液体,称为残液,如 C_5 及 C_5 以上的重质烃等。残液量大,减少了 LPG 的有效成分,增加了用户更换气瓶次数,增加重复运输量,并给使用和管理增加负担,因而要对残液量加以限制。国外要求残液量小于 1%~2%(重量百分比)。目前我国生产的 LPG 残液量仍较高,一般为 10%~15%,有的甚至高达 20%~30%。

6. LPG 加臭:LPG 气体无色无味,混入空气中不易被人觉察,并且爆炸极限很低,为了及时发现 LPG 泄漏,防止爆炸事故,需对民用的 LPG 加臭。一般用硫醇、硫醚等硫化物作加臭剂,要求当 LPG 气体浓度达到爆炸下限的 1/5 时就能被及时察觉发现。如美国商用 LPG 加臭剂用量为乙硫醇 1 磅/10 000 加仑,硫醚 1 磅/10 000 加仑,戊硫醇 1.4 磅/10 000 加仑。

7. 95% 的蒸发温度:有些国家考虑到气温对 LPG 使用的影响,规定了 95% LPG 蒸发的温度。

8. 给定温度下的饱和蒸气压力:许多国家对 LPG 规定了在给定温度(如 20℃ 或 48℃ 等)下的最大饱和蒸气压力。

(五) LPG 的性质和特点

LPG 是 C_3 和 C_4 的混合物,货品的组成会影响其理化性质和有关数据。以下仅对 LPG 的一些物理化学性质以及这些性质在使用中的重要性做一些简单介绍。

1. 气态时比重大,比空气重 1.5~2.1 倍。丙烷、丁烷在标准状态下的气态密度分别为 2.01 kg/m^3 和 2.7 kg/m^3 。

2. 液态时比水轻,比水轻约 1/2。LPG 密度随温度变化差异很大,在常温时约为 0.5~0.58。0℃ 时丙烷和丁烷的液体密度分别为 528 kg/m^3 和 601 kg/m^3 。

3. 石油气能在常温下加压液化和常压下降温液化,又能在常温下汽化。从气态转变为液态时,体积缩小 250~300 倍。丙烷和正丁烷在大气压下的沸点分别为 -42.3℃ 和 -0.5℃。

4. LPG 液体溶剂膨胀系数大,是水的 16 倍。温度上升,液相体积膨胀大。

5. LPG 易燃易爆。它的爆炸极限范围较窄,约为 1.5%~9.5%,而且爆炸下限比其他可燃气体低,这意味着泄漏少量的 LPG 就可能与空气形成爆炸性混合气体而使环境处于危险中。

6. LPG 液体汽化潜热大,液态 LPG 喷出接触人体皮肤时,会迅速汽化而吸收人体皮肤表面的热量,造成皮肤冻伤。

7. LPG 热值高,约为 22 000~29 000 kJ/m³,是城市优质燃气,但燃烧需要的空气量很大,完全燃烧约需 20~30 倍的空气量,使用场所必须通风良好,否则易发生使人中毒或窒息事故。

8. LPG 是石油产品,与同族溶解性好,在酒精、乙醚和高于乙醇的高醇中能完全溶解,在油脂(除蓖麻油外)中能完全溶解。对橡胶软化性强,在 LPG 货物系统中必须使用耐油和耐酸碱材料(如合成橡胶、聚四氟乙烯、丁腈制品等)。LPG 基本不溶于水。

9. LPG 饱和蒸气压力较大,随温度升高而加大。

10. 当温度低于露点温度或压力大于饱和蒸气压力时,LPG 气体容易产生凝液,管道管网输送 LPG 气体时,应防止 LPG 气体液化。

11. 自燃温度为 400~500℃,燃烧速度为 0.38~0.5 m/s,爆炸速度约为 2 000~3 000 m/s,火焰温度约为 2 000℃,闪点在 -104~-80℃之间。

12. 纯净的 LPG 无色、无味、无毒。但如货品不纯,含有较多硫化氢等硫化物时,可能会有微毒,对人体中枢神经有麻醉作用。当空气中含有 10%(体积)的 LPG 时,只要呼吸 2 min 就会引起头昏。LPG 残液中的 C₃ 也能麻醉神经,使人恶心、呕吐、晕倒甚至休克等。

13. LPG 化学性质稳定,与空气、水和其他液化气货品无危险反应(但与氯可能有危险反应)。由于 LPG 是非腐蚀性物质,与常用的金属无反应,如低碳钢(0℃以下不适合)、不锈钢、铝等。

14. LPG 通常可通过加压、全/半冷冻等方式运输,使用的船型为 2G/2PG。

三、液化乙烯 LEG

(一)成分及来源

LEG 是液化乙烯(Liquefied Ethylene Gas)的英文简称。它的主要成分是乙烯,另含有少量的乙炔和微量的乙烷及 C₃ 等次要成分。乙烯气体经降温或降温加压液化后形成液化乙烯。

乙烯可由天然气、油田伴生气、炼油厂气分离直接获得,但更主要的来源是以石油为原料进行裂解生产。

(二)用途

乙烯是石油化工基本原料之一,在塑料工业中有广泛的应用,同时乙烯可制造多种基本有机原料,如乙醇、乙醛、醋酸、环氧乙烷、乙二醇、乙苯、氯乙醇、氯乙烯、苯乙烯、二氯乙烷和醋酸乙烯等,也可作为合成材料的原料单体,如聚乙烯等。

(三)LEG 的性质特点

1. 乙烯分子式为 CH₂CH₂,联合国编号:UNNO. 1038,是无色的液体和气体,有轻微的甜味。主要危险是易燃易爆。无毒(TLV 值为 1 000 ppm)。

2. 乙烯在大气压下的沸点为 -103.7℃,在沸点下液体密度为 0.569 t/m³,蒸气相对密度为 0.975。液体比水轻,蒸气比空气轻,不溶于水。乙烯的临界温度是 9.3℃,温度大于 9.3℃时,无法以液态存在,如液体的温度达到 9.3℃时,将瞬间闪发成蒸气,从而引起容器/

液货舱超压。

3. 乙烯闪点为 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$,爆炸极限为 $2.7\% \sim 34\%$,自燃温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,适用的灭火剂有二氧化碳、干粉、水雾、卤化物等。

4. 液态乙烯会使眼睛和皮肤冻伤,使组织损害,蒸气对呼吸道有轻微刺激,会窒息、晕眩和恶心,高浓度会引起麻木。

5. 乙烯化学性质活泼,但在低温常压运输条件下不会发生聚合反应,对材料无腐蚀性,与空气和水及其他货品无危险反应(但与氯可能有危险反应)。

6. 乙烯在海上一般是在全冷冻条件下运输,即将乙烯在常压下降温到 $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,现在也有用较先进的冷压式船装运。使用的船型是 2G 型船。

四、无水氨

氨是用 LPG 船载运的一种常见液化气货品。与 LPG 相似,它也是经液化后运输的,称为 LAG (Liquefied Ammonia Gas)。作为化工生产的一种原材料,液氨是海上运输贸易中仅次于 LNG 和 LPG 的第三大液化气货品。氨主要用于制造化肥、硝酸、炸药、塑料、清洗剂和染料等。为了安全运输,以下简单介绍一些氨的性质和注意事项。

1. 氨的别名是氨气和阿摩尼亚气,分子式为 NH_3 ,联合国编号为 UNNO. 1005,属于碱性气体,外观为无色的液体和无色/稠的白色蒸气,有强烈的刺激性气味,有毒。

2. 氨在大气压下的沸点为 $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,在沸点温度下液体密度为 0.067 t/m^3 ,蒸气相对密度为 0.6,比空气轻。

3. 氨气非常容易溶于水,1 个单位体积的水可以吸收约 200 个单位体积的气体氨。当容器或货舱内充满氨气时,如喷入水后会形成真空。若氨气积聚在工作处所内,最有效的驱散办法是通风和喷水雾吸收,但绝对不能把水喷到液氨上,因为氨溶于水后会生成氢氧化铵并产生热量。

4. 气体氨是可燃的,氨的闪点约为 $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$,爆炸极限为 $16\% \sim 25\%$,自燃温度为 $615\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。燃烧时呈黄色火焰。但气体氨在空气中需有高浓度才会燃烧,并且需要较高的点火能量(是丙烷的 600 倍),燃烧时放出的热量也较低,因此氨是可燃货物但不是易燃货品。IGC 规则只要求充分注意避免点火热源,而不要求在装运船舶的液货舱或屏壁空间设置可燃气体探测装置。尽管如此,高浓度的氨在有限空间内仍可能被火焰、电路火花、静电放电火花等引燃,仍会燃烧爆炸。此外,决不能把液态氨从顶部喷入含有空气的货舱内,以免产生静电放电,造成着火爆炸的危险。除了开敞甲板外,载货区域内必须使用安全型的电气设备。

5. 氨有毒。TLV 值为 25 ppm,在 2 000 ppm 浓度下呼吸会感到困难并在 30 min 内会致命,在 6 000 ppm 浓度下只需几分钟便会致命。对于 10 000 ppm 浓度,无保护的皮肤不能忍受。液体溅到皮肤上会造成严重的化学灼伤和冻伤,少量液体进入眼中会造成永久性损害。氨的蒸气会使眼、皮肤及呼吸道发炎,并可能导致肺部损伤。身体的湿润部位会有类似火烧的感觉,并引起剧烈咳嗽,高浓度的氨气还会影响心脏病造成呼吸停止。所以在接近有氨的环境时,应戴呼吸器和穿防护服。船上每一位船员要求配有应急逃身的呼吸设备,在驾驶室内应多配备两套供备用。装运氨的船舶应在甲板上合适的位置设置清除污染急救用的淋浴设备和眼睛冲洗装置。对 $2\text{ }000\text{ m}^3$ 及以上的船舶,还应多配备两套防护服和呼吸器,每套呼吸器须有 3 个备用气瓶。

6. 氨是碱性气体,化学性质活泼,易与酸性气体和酸性物质起反应,如二氧化碳和二氧化