

石油化工企业 VOCs 催化脱除技术研究与分析

刘 尼 (森诺科技有限公司青岛分公司, 山东 青岛 266555)

摘要: 随着现代化经济的不断发展, 人们对于石油化工原料的需求也越来越多, 在石油化工企业快速发展的同时, 危废处理一直是被关注的问题。环境是人类生存和发展的基本前提, 随着我国对石油化工企业危废处理的要求越来越严格, 各行业节能环保理念的不断增强, 石油化工企业在实际生产过程中, 为实现可持续发展, 加强对废气处理的工艺研究和处理迫在眉睫。本文依据作者实际工作经历, 首先对目前常用的石油化工企业 VOCs 催化脱除技术进行了分析, 通过对比, 提出了催化燃烧技术对石油化工企业废气的相关治理方案, 以期石化企业废气治理技术提供理论技术指导。

关键词: 催化燃烧; 技术处理; 石油化工; VOCs 废气; 工艺研究

石油化工企业是现代化社会发展中, 发展势头比较迅猛的一项产业, 在发展的同时, 也存在着很多问题。例如, 对工艺废气的处理, 就是一项比较繁琐的工业处理程序, 目前治理技术欠佳。只有将废气问题处理好, 才能够有效保障环保问题。本文仅讨论催化燃烧技术处理, 针对催化燃烧在石油化工企业 VOCs 废气处理中的应用进行了分析, 并制定了详细的废气工艺处理流程, 同时还提出了专门的废气处理方案。

1 石油化工企业 VOCs 治理技术

1.1 VOCs 回收技术

1.1.1 冷凝法

冷凝是利用污染物与载气二者沸点不同进行分离的方法, 主要用于含高浓度有机蒸汽和高沸点无机气体的净化回收或预处理。该方法所需设备和操作条件都比较简单, 所回收的 VOC 纯度比较高, 其回收率与初始浓度、沸点有关, VOC 的初始浓度越大、沸点越高, 回收率越高, 一般情况下对有机物的净化回收率在 30%~70%, 当 VOCs 组分比较单一且具有回收价值时, 用冷凝法回收 VOCs 有明显经济优势。

1.1.2 吸收法

液体吸收是利用气体溶解度的不同, 通过废气与液体接触, 使气态污染物转入液相。本质是浓缩过程, 结合吸收液的解吸或精馏可分离回收有机物, 如二甲基甲酰胺 (DMF) 的吸收回收。主要适于大气量和中等浓度的有机废气处理。但对于非极性有机物通常无法采用水溶液进行吸收, 需采用一些大分子有机物 (如柴油、白油等), 但此方法会存在吸收剂排放和分离产品的纯度等问题。

1.1.3 吸附法

吸附原理是废气与多孔固体接触, 其中气态污染物分子被微孔表面捕集。吸附本质上也是一个富集浓缩过程。吸附与各种脱附技术组合后可实现连续可靠的净化和回收。常见的吸附剂有活性炭和疏水性沸石等。吸附法主要适用于中低浓度和高通量 VOCs 的回收, 它具有高去除效率、低能耗和工艺成熟等优点。缺点是吸附剂的容量较小, 吸附剂消耗大, 设备庞大, 费用较高。

1.2 VOCs 净化技术

1.2.1 燃烧法

燃烧法可分为直接燃烧和催化燃烧。直接燃烧是把 VOCs 中可燃的有机物组分当作燃料直接燃烧, 温度一般在 1100℃ 左右。该方法只适用于处理热值较高的 VOCs, 因为只有燃烧时释放的热量能够弥补向环境散失的热量时, 才能维持燃烧的过程, 否则需要消耗大量的辅助燃料, 提高处理成本。催化剂的存在使 VOCs 在燃烧时比直接燃烧法需要更少的停留时间和更低的温度。但由于 VOCs 中含较多杂质, 易引起催化剂中毒, 而且催化剂常只针对特定类型的化合物起作用, 因此催化燃烧的应用在一定程度上受限。

1.2.2 生物净化技术

生物净化技术是利用微生物氧化、代谢、消化等过程, 对有机物进行自然分解、降解, 最终转化为二氧化碳和水等。流程是含 VOCs 气体进入设备, 加湿处理后通入生物滤床, 沿着滤床均匀地缓缓移动, 通过平流、扩散和吸附等综合效应进入填料液膜中, 进一步到生物膜中, 与滤床上滤料表面生物菌种进行接触, 在微生物作用下发生一系列生物化学反应, 使气体中 VOCs 被分解、降解”。生物氧化技术优点是成本低、设备统一、二次污染小、工艺过程简单等。缺点是效率低、周期较长、设备体积大、处理过程缓慢、对 VOCs 处理普适性差、难以应用于混合 VOCs 废气、一些生物菌种对降解温度及 pH 值等环境条件要求高等。

1.2.3 低温等离子体净化技术

低温等离子体 (Non-Thermal Plasma, N⁺) 化学活性高, 反应速度快, 对高、低浓度的有机物均有良好的去除效果。低温等离子体技术是在外加电场作用下, 通过介质放电产生大量高能粒子, 当高能粒子能量高于 VOCs 化学键能时, 高能粒子不断轰击可使 VOCs 化学键断裂、电离, 从而破坏 VOCs 分子结构。

2 催化燃烧技术处理石油化工企业中的工艺尾气

2.1 工艺尾气的特点

一般石油化工企业在生产的过程中, 都会有组织的排放工艺尾气。石油化工进行在工艺生产过程中排放的

尾气形式比较多,特点也比较明显。石油化工企业中排放的工艺尾气中没有氧气,其浓度和流量都比较小。一些浓度较高的工艺尾气回收价值比较高,但是回收的时候要根据实际情况对其进行相应的处理,以便其能够符合再利用的标准。对于浓度较低工艺尾气,可以直接使用催化燃烧来进行处理。

2.2 工艺尾气处理的流程

有机废气首先需要在增压风机的帮助下进入碱洗塔,通过碱液来去除掉催化燃烧剂中的有毒物质,而通过碱洗塔上方的水洗段,能够有效的去除废弃的碱液。经过预处理之后的工艺废气会进入到尾气换热器,并且与高温尾气进行换热反应,并且在催化剂的作用下就会出现催化燃烧反应。然后通过排气筒就可以将处理过后的尾气排放到大气中。进行处理的过程中,需要有循环鼓风机以及循环尾气冷却器,这样尾气在进行尾气换热器的时候能够将温度保持在 50℃左右,这样就能够对催化燃烧反应器的温度进行控制。工艺尾气中没有氧气,因此催化燃烧反应需要的氧气就需要鼓风机来从大气中引入。

本工艺进行开工预热的时候使用的是电加热器来对尾气进行加热,一直到其温度正常。

2.3 催化燃烧处理中的控制措施

为了保证催化燃烧反应的顺利进行,需要对一些参数等进行控制。首先控制的是催化燃烧反应器的出口温度,而控制措施就是对循环净化尾气量进行调节。如果催化燃烧反应器的出口温度超过设定值,那么就需要将鼓风机入口调节阀的开度增大,使得尾气量增大,这样就能够降低催化燃烧反应器的温度。如果催化燃烧反应器的出口温度小于设定值,那么就需要将鼓风机入口调节阀的开度减小,使得尾气量减小,这样就能够升高催化燃烧反应器的温度。其次是对催化燃烧反应器的入口温度进行控制,控制措施就是对尾气换热器旁路的调节阀进行调节。如果催化燃烧反应器的入口温度比设定值要大,那么就需要将尾气换热器旁路的调节阀开度增大,从而使得换热尾气量减小,这样催化燃烧反应器的入口温度就会降低。如果催化燃烧反应器的入口温度比设定值要小,那么就需要将尾气换热器旁路的调节阀开度减小,从而使得换热尾气量增大,这样催化燃烧反应器的入口温度就会升高。当催化燃烧反应器的催化剂温度过高、空气鼓风机不转、循环鼓风机不转、循环鼓风机出口流量较低或者尾气冷却器的出口温度较高等条件时,就会触发联锁。这时候尾气调节阀关闭,同时增压风机停止、空调调节阀、尾气放空阀打开以及空气鼓风机关闭。

3 对装置正常生产及安全性的影响

3.1 对装置正常生产的影响

尽管再生器燃烧技术处理 VOCs 的中试研究结果理想,但企业更关心的是应用该技术对装置正常生产

的影响情况,以及 VOCs 在输送和处理过程中的安全保障等。以下以石化应用该技术处理炼油区域所排放并收集的 VOCs 为例进行分析。

3.1.1 对催化剂流化状态的影响

石化炼油区域所排放的 VOCs 废气经预处理并汇总后的流量约为 2000m³/h,其催化裂化装置的主风量约为 200000m³/h, VOCs 废气与再生器主风混合后总风量为 202000m³/h,比原再生器风量仅提高了 1.0%,再生器各部位及旋风分离器入口线速相应提高 1.0%,在装置正常操作的波动范围内,因此使用再生器燃烧处理 VOCs 对再生器内催化剂的流化及旋风分离器的操作影响都很小。

3.1.2 对烧焦和热平衡的影响

以 VOCs 废气流量为 2000m³/h、进再生器的 VOCs 最大质量浓度为 10000mg/m³、VOCs 燃烧热为 46044kJ/kg (是焦炭燃烧热的 1.1 倍)计, VOCs 废气进入再生器燃烧后,总放热量为 9.20 × 10⁵kJ/h。根据企业提供的数据,催化裂化再生器的原烧焦放热量为 6.95 × 10⁸kJ/h,计算得到 VOCs 废气进入再生器内燃烧后,烧焦总放热量比原烧焦放热量仅提高了 0.13%。若按焦炭产率计,则相当于由原焦炭产率 9.49% 提高至 9.50%,而 FCC 装置设计生焦率为 10.3%。另一方面,根据再生器热平衡,按反应剂油质量比约为 7.4,再生器取热器取热负荷不变计算, VOCs 废气进入再生器燃烧后的放热可使再生器温度升高约 0.6℃,该变化同样在装置正常操作的波动范围内,对再生器烧焦和热平衡影响同样也很小。

3.2 安全性分析

炼化企业所排放的 VOCs 属于易燃易爆化学品,因此应用再生器燃烧技术处理 VOCs 还需考虑的一个关键因素是技术的安全性问题。本项目通过两个指标进行控制,以确保该技术的本质安全性。

4 结论

综上所述,在石化企业 VOCs 废气治理中,应首先从工业生产源头进行减排,鼓励对 VOCs 废气再利用,对于浓度较低工艺尾气,可以运用催化燃烧做好专门的废气处理工作。本文在实际研究过程中,针对 VOCs 工艺废气处理进行了分析,并提出了催化燃烧对工艺废气的处理方案。通过研究发现,要想全面的将 VOCs 废气工艺处理好,需要在工艺废气实际处理的过程中,按照专门的废气处理工序有针对性的选择合适的工艺流程以及控制方案,提高废气处理的效率,进而进一步减少对生态环境的污染。

参考文献:

- [1] 吴庆军. 催化燃烧技术处理石油化工企业含 VOCs 废气的工艺 [J]. 节能与环保, 2019(08):63-64.
- [2] 谈敏. 催化燃烧技术处理石油化工企业含 VOCs 废气的工艺研究 [J]. 环境与发展, 2019,31(01):67-68.