

甲醇罐区 VOCs 回收装置运行小结

王军喜（阳煤丰喜（肥业）集团有限责任公司临猗分公司，山西 运城 044100）

摘要：为满足 GB 37822-2019《挥发性有机物无组织排放控制标准》，对 60 万 t/a 甲醇装置罐区挥发性有机化合物（VOCs）回收装置运行进行研究，使排放尾气中的 VOCs 得以治理，保证达标排放。

关键词：甲醇罐区；VOCs；回收装置

1 改造背景

①自 2017 年以来，环保形势日益严峻，挥发性有机（VOCs）纳入《大气污染防治法》监管范围，各级环保部门要求对挥发性有机物（VOCs）限期进行治理。根据山西省人民政府办公厅下发的《2018 年大气污染防治行动计划通知》中提到：加快推进重点行业挥发性有机物（VOCs）综合治理，全面完成《山西省重点行业挥发性有机物综合治理方案》；

②我公司甲醇装车过程中甲醇挥发气体采用常压放空处理，甲醇储罐内的挥发气体也是经过罐顶呼吸阀后放空。由于甲醇罐区 VOCs 挥发性有机气体无组织排放，对周围环境和人员生活均造成一定伤害；

③环保形势越来越严峻。2015 年 7 月国家发布了《石油化学工业污染物排放标准》（GB31571-2015），要求甲醇排放浓度 $\leq 50\text{mg/m}^3$ 。

因此，在目前严峻的环保形势下，甲醇罐区 VOCs 挥发性有机气体回收势在必行。

2 改造目的

对甲醇装车过程中及甲醇储罐内的挥发性有机气体回收处理，达到环保排放要求，减少对生产环境和自然环境的影响。

3 方案选择

VOCs 挥发性有机气体分离、回收处理一般有以下几种工艺，结合甲醇罐区废气回收及处理后尾气排放指标，我们进行了工艺对比：

甲醇罐区 VOCs 挥发性有机气体回收工艺对比

方法	工艺优势	存在问题
吸附法	1、工艺技术简单，设备运行负荷量大；2 活性炭吸附率高可达 97%；3、动力设备少，运行能耗低；4、动力设备投资少	1、活性炭层经过多次循环洗床，吸附剂损耗大，使得运行成本高；2、吸附层易产生高温热，存在安全隐患；3、不适合处理气体量大的工艺，甲醇不能得到回收；4、固废处理成本高
吸收法	除占地面积和设备投资较少外没有较好的优势，有待于完善和提高	1、该方案无法实现甲醇和水分分离，废水量大；2、吸收效果差，尾气达不到国家要求排放标准
膜分离法	1、工艺技术简单，运行过程中无项变化，易操作；2、运行能耗较低	1、实现不了甲醇液化，甲醇气体净化后无意义；2、压缩机防爆性能高，存在安全隐患；3、膜及组件需要定时整体更换；机组寿命短

冷 凝- 吸 收 法	1、工艺过程简单，易操作；2、低温、低压比较安全；3、回收甲醇品质好，纯度高；4、尾气能达到国家要求排放指标	一次性投资高
------------------------	--	--------

经过各种工艺对比，结合现场实际情况和尾气达标排放指标，我公司认为冷凝-吸收法较好，适合甲醇罐区 VOCs 挥发性有机气体回收处理。

4 建设规模及方案

4.1 气体排放情况

本项目 VOCs 主要来源于产品储罐区和装车系统，主要污染物为甲醇，甲醇蒸汽平均浓度为 62g/m^3 （最大峰值浓度为 340g/m^3 ），其产品储罐区和装车系统统计情况见下表：

4.1.1 产品储罐区

VOCs 储罐区一览表

序号	物料名称	容积 m^3	结构	进料泵 m^3/h	泵台数（台）
1	1# 甲醇储罐	3000	内浮顶罐	50	1
2	2# 甲醇储罐	3000	内浮顶罐	50	
3	3# 甲醇储罐	5000	内浮顶罐	50	1
4	4# 甲醇储罐	5000	内浮顶罐	50	

4.1.2 装车区

装卸区 VOCs 核算表

序号	类型	设备名称	流量 m^3/h	数量
1	鹤管 1	甲醇鹤管	50	泵流量： 200 m^3/h ，1 台
2	鹤管 2	甲醇鹤管	50	
3	鹤管 3	甲醇鹤管	50	
4	鹤管 4	甲醇鹤管	50	

罐区同时进料泵（ $50\text{m}^3/\text{h}$ ）开启台数为 1 台，装车系统同时开启泵（ $200\text{m}^3/\text{h}$ ）台数为 1 台，考虑罐区和装车系统同时工作及兼顾罐区小呼吸排放量，罐区系数取 1.2；

装车区根据《油品装载系统油气回收设施设计规范》（GB50759-2012）规定，挥发性有机气体回收装置的设计规模最大装车体积流量的 1.0-1.1 倍，本次取 1.0 倍，经综合计算，本次设计罐区及装车区挥发性有机气体回收装置处理能力为 $260\text{m}^3/\text{h}$ 。

4.2 建设规模

$260\text{m}^3/\text{h}$ 甲醇储罐区及装车区挥发性有机气体治理；尾气排放浓度：甲醇 $\leq 50\text{mg/m}^3$ 《GB31571-2015》。

4.3 产品方案

回收甲醇：65t/a。

4.4 改造方案

对甲醇罐区现有甲醇罐进行改造，将呼吸窗全部密封，在罐顶上增加呼吸阀和泄压人孔；对装车区现有装车鹤管上装式密封不严问题进行改装，改装为下装密闭式，充装完成后鹤管同罐车阀门分离时无液体残留，和槽车接口采用 API 干式接口，符合国家通用标准。由于甲醇储罐区和装车区距离较近且气量不大可以共设一套挥发性有机气体回收装置，回收装置采用“冷凝+吸收”工艺对挥发的有机气体进行回收。收集到的挥发气体直接输送到回收装置的冷凝单元，经过两级冷凝，第一级冷凝为来气与气液分离器气相出口气换热冷凝，温度比来气温度下降 15℃，第二级通过压缩机将来气冷凝到 -35℃，经过两级连续降温甲醇气绝大部分被冷凝为液体，经过气液分离器进行气液分离；冷凝下来的液体进入缓冲罐，然后通过泵送入用户指定储罐。冷凝后的废气还含有少量的甲醇气，送入吸收塔下部，水从吸收塔上部喷淋向下，在填料区气体和水充分接触，甲醇被吸收进水里，吸收后的废气通过 15m 烟囱达标排放。

5 生产方法及主要流程

本项目采取冷凝+吸收组合工艺。

该工艺流程为：将甲醇罐区及装车产生的 VOCs 挥发性有机气体汇聚，通过引风机依次经过冷凝单元和吸收单元 2 个处理单元，冷凝完的气液混合物经过气液分离器分离后，液态甲醇由回流泵送入甲醇储罐，剩余未液化的气体进入水洗塔吸收系统进行进一步处理，尾气达标后进行放空处理。

冷凝单元：主要根据甲醇介质特性并结合生产要求，设计为二级冷凝。第一级：利用处理后的尾气所带的余冷将甲醇罐区及装车产生的 VOCs 气体温度从环境温度降低 10℃ 左右，使气体中部分挥发性组分和部分水蒸汽冷凝液化；第二级：采用压缩机组制冷将预冷后的 VOCs 气体降到 -35℃，使其组分冷凝液化，甲醇回收率达 99% 以上。

吸收单元：由于甲醇易溶于水，对冷凝之后的低温低浓度余气回收余冷后进入水喷淋高效填料吸收塔，拦截吸收余气中的甲醇，让尾气达标排放。

6 安全方案

由于在罐区重大危险源区域运行，因此在生产运行的全过程中采取了如下防护措施：

①本装置采用露天化设计，以防止可燃、有毒气体积聚；

②本系统所有配置在现场的动设备、电气、仪表、控制系统等选用防爆产品，防爆等级为 EXd II BT4，防护等级不低于 IP65。对各相关设备及管道设置防雷及防静电接地系统；

③装置设置了报警、联锁装置，当出现异常时，会立即报警，严重时自动联锁停机。装置现场设有紧急停

机按钮，控制系统也可遥控紧急停机；

④净化后的尾气采用 15m 高空排放措施，并设置了阻火器；

⑤在每个储罐的接出口处设置单呼阀和全天候防爆轰阻火器，使气体只能呼出不能吸入，从而防止气体倒流罐引发危险；在油气回收总管上设置在线氧分析仪，实时检测排出气体中的氧含量，氧含量超过一定数值，就会进行声光报警；

⑥当系统停电时，系统内所有电气设备均停机。此时，进口电动阀自动关闭，压力真空安全阀自动打开，将挥发性有机气体高空放散；

⑦挥发性有机气体回收装置紧急排空保护、自动式机械式多点超温保护、高低液位保护、高低压力保护、内置过热保护、安全阀、过载保护、欠相、逆相、过电压等；

⑧采用密封良好的设备及管道储存和输送 VOCs 气体，防止泄漏。在装置区内可能泄漏可燃气体和有毒气体的地点设置可燃气体和有毒气体检测报警器，及时发现和处理装置区内的气体泄漏情况；

⑨对回收设备、管道均作防静电接地。防雷、防静电、保护接地连网共用接地极，接地电阻不大于 4Ω。保证在出现电气接地故障时不会出现危险接触电压和跨步电压。

7 实际运行状况

本次技术改造于 2019 年 8 月实施，2019 年 11 月投入运行。装置投入运行后，效果明显，现场无异味，放空气委托第三方检测结果 7mg/m³，达到了《石油化学工业污染物排放标准》GB31571-2015 要求的甲醇排放浓度 ≤ 50mg/m³ 的指标。

8 结论

该装置技术先进，自动化程度高，系统操作简便，基本属于无人值守，运行一年多未出现任何问题。不仅减少厂区的 VOCs 排放对周边环境的影响，对实现环境空气质量持续改善起到重要作用，而且彻底解决了罐区可燃气体挥发、放空的安全隐患。

参考文献：

- [1] GB31571-2015. 石油化学工业污染物排放标准 [S]. 北京：环境保护部，国家质量监督检验检疫总局，2015.
- [2] DB13/2322-2016. 工业企业挥发性有机物排放控制标准 [S]. 河北：河北省质量技术监督局，河北省环境保护厅，2016.
- [3] 中国石化炼发函〔2016〕127 号《石油化工储运罐区 VOCs 治理项目油气连通工艺实施方案及安全措施指导意见》[Z]. 2016.
- [4] GB50759-2012. 油品装载系统油气回收设施设计规范 [S]. 北京：住房和城乡建设部，国家质量监督检验检疫总局，2012.
- [5] 中国石油化工集团公司《中国石化炼化企业 VOCs 综合治理技术指南（试行）》[Z].