

炼油企业含恶臭物质的 VOCs 治理技术及应用分析

VOCs treatment technology and application

analysis of odorous substances in refinery enterprises

马志远 (中国石油天然气股份有限公司呼和浩特石化分公司, 内蒙古 呼和浩特 010070)

Ma Zhiyuan (CNPC Hohhot Petrochemical Branch, Inner Mongolia Hohhot 010070)

摘要: 炼油企业在日常生产过程中会排放大量含恶臭物质的 VOCs, 经调查, 此类企业所排放 VOCs 在人为排放总量当中占比达到近 10%, 急需采取有效的技术措施对炼油企业含恶臭物质的 VOCs 加大治理力度。本文通过介绍恶臭物质和 VOCs 相关概述, 分析炼油企业所排放含恶臭物质的 VOCs 特征, 并探讨 VOCs 治理中生物降解法、固体吸收法、液体吸收法、燃烧法等处理技术的应用, 为石化领域相关企业提供一定参考。

关键词: 炼油企业; 恶臭物质; VOCs; 治理技术; 应用

Abstract: Refinery enterprises will emit a large number of VOCs containing odor substances in the daily production process. According to the investigation, the proportion of VOCs emitted by such enterprises in the total anthropogenic emissions reaches nearly 10 %. It is urgent to take effective technical measures to strengthen the treatment of VOCs containing odor substances in refinery enterprises. This paper introduces the overview of odor substances and VOCs, analyzes the characteristics of VOCs containing odor substances emitted by refineries, and discusses the application of treatment technologies such as biodegradation, solid absorption, liquid absorption and combustion in VOCs treatment, which provides certain reference for relevant enterprises in the petrochemical field.

Key words: oil refining enterprises; odorous substances; VOCs; governance technology; application

1 前言

在炼油企业中, 污水处理系统、轻质油品装卸站、重质污油、轻质油罐、酸性水均质罐以及焦化装置冷焦水罐等是含恶臭物质的 VOCs 主要排放点。为有效降低炼油企业所排放废气的污染物浓度, 改善周边大气环境, 从源头上加强环保治理, 需要相关炼油企业充分认识恶臭物质以及 VOCs 的内涵, 掌握相关物质的特征, 结合具体情况选择恰当的治理技术, 也可组合应用多种废气治理工艺, 以有效提升废气治理效果, 通过加强环保治理不断提升炼油企业的经济效益、环保效益。

2 恶臭物质和 VOCs 相关概述

恶臭物质指的是固体、水体、大气等物质当中包含能够使人体产生不愉快情绪或厌恶情绪的挥发性物质^[1]。大气环境中的恶臭物质属于一种感官污染, 可在空气介质作用下被人体嗅觉器官感知。近年来, 国家及社会各个领域越来越关注环境保护, 人类在不断提升生活质量水平过程中也不断增强着环保意识, 对生活环境提出越来越高要求, 同时对异味的容忍度也不断下降。恶臭物质目前是世界所公认的一大公害, 恶臭污染会对人们的日常生活和人体健康造成严重危害, 已经成为一个非常严峻的社会和环境问题^[1]。

VOCs 即挥发性有机物, 世界卫生组织对其的定义是常温环境下沸点从 50℃ ~260℃ 的各类有机化合物, 我国对 VOCs 做出的定义是常温环境下饱和蒸气压超过 70Pa 以及常压下沸点低于 260℃ 的有机化合物, 或者是 20℃ 温度条件下蒸汽压不小于 10Pa 并有挥发性的所有有机化合物^[2]。VOCs 主要被分为含硫有机化合物、含氮有机化合物、卤代烃、含氧有机化合物、非甲烷碳氢化合物等类型。VOCs 会参与到大气环境下二次气溶胶以及臭氧形成过程, 会在一定区域内对 PM2.5 污染、大气臭氧污染等产生重要影响。大部分 VOCs 有特殊气味, 会令人感到不适, 并且有致癌性、致畸性、刺激性、有毒性, 尤其是甲醛、甲苯、苯类等会严重危及人体健康。同时, VOCs 还是光化学烟雾、城市雾霾的重要前体物, 大多源自石油化工、煤化工、溶剂制造及使用、燃料涂料制造等领域。

3 炼油企业含恶臭物质的 VOCs 特征分析

炼油企业在生产过程中, 基本原料是原油, 会应用多种炼制工艺, 经过一系列工艺流程如催化裂化、常减压蒸馏、催化重整、延迟焦化、产品精制、气体加工等加工出各类石油产品。炼油企业所用原料主要为碳氢化合物以及部分微量氮元素、硫元素等。而碳氢化合物当

中含有大量烷烃,还有一些环烷烃、芳香烃,所以炼油企业生产期间会排放多种类型挥发性有机物,比如有机氯化物、有机硫化物、酚类、苯类等,除此以外还会排放有机硫化物等相关恶臭物质。炼油企业生产中会有恶臭污染产生,这主要是 VOCs 以及硫化物所引起的。在加工含硫原油期间,需要对碳氢化合物进行分离、反应、改质,并要脱除微量硫,且脱硫工艺在炼油工艺全程都有应用,所以生产期间会一直溢散出 VOCs 以及恶臭硫化物^[3]。炼油企业所产生的恶臭污染物当中主要包含有含氮化合物、含硫化合物、VOCs 等混合物,所以在炼油企业,VOCs 和恶臭这两类物质共存共消。在炼油企业中,含恶臭物质的 VOCs 主要排放区域是污水处理中心、污油罐区、轻油罐区、污水灌区等。

综合分析,炼油企业所排放的含恶臭物质的 VOCs 污染主要有以下特点:

①恶臭物质和 VOCs 会同时向大气中挥发,同步污染大气环境;

②所排放 VOCs 当中有一部分属于恶臭污染源;

③在炼油工艺全过程多个环节都会涉及到恶臭物质以及 VOCs 无组织排放问题;

④由于炼油企业生产过程中会排放恶臭物质以及 VOCs,导致企业周边大气光化学烟雾反应尤为严重;

⑤炼油企业当地气候条件会较大程度上影响到 VOCs 以及恶臭物质排放浓度,还会影响周边环境。

所以,要积极采取有效技术措施对炼油企业所排放含恶臭物质的 VOCs 污染源加大治理力度,通过污染治理和回收改善炼油企业及周边大气环境,并使废气排放浓度达到国家相关标准^[4]。

4 炼油企业含恶臭物质的 VOCs 治理技术及应用

4.1 催化燃烧技术

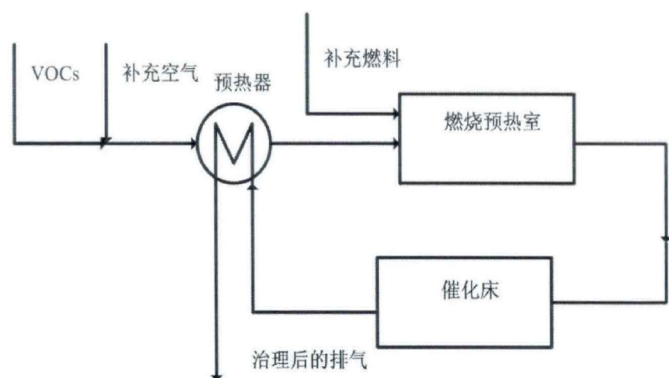


图1 预热式催化燃烧治理技术工艺图

该技术应用中,主要是在 250~400℃ 温度条件下,在特殊催化剂作用发挥下,对含恶臭物质的 VOCs 内部可燃组分进行氧化分解,彻底分解成 SO₂、H₂O、CO₂,以达到废气净化目标^[5]。目前所应用的催化燃烧技术主要有三种方式,即吸附-催化燃烧、自身热平衡式、预热式。在选择不同的催化燃烧工艺过程中,要重点考虑

燃烧期间放热量、污染物起燃温度以及燃烧热量回收率等因素。若回收热量比废气预热需求热量高,能够达到自身热平衡,不需要外界补充热源,具有较高经济性。

如图1为预热式催化燃烧治理技术,在该工艺应用中,含恶臭物质的 VOCs 会先经余热回收以及净化处理之后气体实现热交换,之后结合实际温度进入到预热段,此环节可通过工业废气换热,也可进行电加热,从而达到温度要求,然后进入催化反应器当中进行反应净化。

在催化燃烧治理技术应用中,具有较低起燃温度,大多恶臭物质和 VOCs 基本在 200~400℃ 区间就可实现完全反应,不需要消耗大量外界能源,并且恶臭异味消除效果明显,此工艺应用中不涉及到火焰燃烧,具有较好安全性。但该技术应用也有一定缺陷,主要是受到催化剂特性影响,对原料提出较高要求,所用原料不能包含有使催化剂中毒的相关物质。另外在原料具有较高含硫量情况下,所排放尾气中的 SO₂ 浓度会较高。

4.2 生物降解技术

目前通过生物降解技术对含恶臭物质的 VOCs 进行治理主要涉及到三种方式,即生物滤池法、生物滴滤塔法、生物洗涤器法。其中,生物滤池法主要是将活性填料填满生物滤池,污染物质在实现加压预湿处理之后,会自下方进入生物滤池,填料上吸附有微生物膜,其和气体内污染组分相接触,会吸收相应污染组分,进而降解成无污染的亚硝酸根、硝酸根、亚硫酸根、硫酸根、CO₂、H₂O 等物质,气体经过处理之后会从生物滤池上方排出。应用生物过滤法能够将气体中烷烃类化合物有效去除,特别是对酯类、乙醇、丙烷、异戊烷等有较好的去除效果。某炼油企业在治理含恶臭物质的 VOCs 期间,将珍珠盐作为填料,通过真菌对苯乙烯进行降解,在气体浓度保持在 800mg/m³,同时气体流量保持在 44L/h 情况下,能够高效去除苯乙烯,去除率达到 99%^[6]。

生物滴滤塔法是在同一个反应装置当中进行生物吸收与降解,滴滤池当中会装有填料,处理期间循环液会持续的向填料中喷洒,填料表面覆盖有生物膜,废气会从滴滤池的底部进入,在逐步上升期间,气体内污染物质会逐渐被微生物所降解。生物滴滤反应器在处理 VOCs 内醇、卤代烃、单环芳烃、烯烃、烷烃等过程中具有较好效果。经研究,对包含有 H₂S、VOCs 的混合废气进行治理中使用生物滴滤塔法,当废气处理流量保持在 7000m³/h,废气中 VOCs 浓度保持在 200~400mg/m³,同时 H₂S 浓度保持在 80~150mg/m³ 且生物滴滤塔有效体积保持在 85m³ 左右情况下,能够获得较好的 H₂S 以及 VOCs 去除效果,并且去除率通常保持在约 97% 和 87%,从而使废气达标排放^[7]。

4.3 光催化降解技术

炼油企业在治理含恶臭物质的 VOCs 期间应用光催

化降解技术,具体指的是在特定波长光照条件下,利用催化剂所具有的光催化特性氧化催化剂表面所吸附的 VOCs 废气,并生成 H_2O 、 CO_2 。目前常用的光催化剂主要有金属硫化物、金属氧化物,比如 CdS 、 ZnS 、 ZnO 、 TiO_2 等,尤其是纳米 TiO_2 由于来源广泛,价格低廉,具有较高的催化活性、化学稳定性和紫外线吸收率,并且无毒,具有抗光腐蚀性,对多类有机物都可实现有效吸附,目前在废气处理中属于重点应用的一种光催化剂。如某炼油企业在治理含恶臭物质的 VOCs 过程中,将 TiO_2 当做催化剂,发现当甲苯浓度保持在 $200mg/m^3$,同时将系统温度相对湿度控制在 45%,将反应条件设定在 20~50℃ 区间,经过 60min 的反应,能够去除 76% 的甲醛。在含恶臭物质的 VOCs 治理过程中应用光催化降解法具有诸多优点,包括所用设备比较简单,反应速度较快,没有二次污染,可对多种有害气体进行有效处理,反应条件较为温和等,不过也有一定缺点,如催化剂固定难度大,且时常出现催化剂失活现象,需要结合具体条件合理应用。

4.4 等离子体治理技术

此技术也叫非平衡等立体技术,应用中主要是通过射频放电、介质阻挡放电、高压脉冲电晕放电等方式,在保持常压常温条件下得到大量 OH 、 O 等活性离子以及高能电子, VOCs 当中的污染物分子会和和高能粒子发生各种物理及化学反应,并把 VOCs 分解为多种无毒无害物质,比如 N_2 、 H_2O 、 CO_2 等。利用等离子体对含恶臭物质的 VOCs 进行治理期间,整体能耗较低,不需要额外供给能源,所用工艺简单,具有较强适应性,可结合具体情况适度调节,也不会产生放射物以及副产物,不会对环境造成危害和污染,尤其在应对大风量、浓度低、有异味的气体进行处理中适合应用此方法。等离子体还可联合催化反应共同使用,以获得协同效应,促使肺气净化率进一步提升。

4.5 液体吸收技术

此技术的应用主要是基于有机物相似相容的原理,将气相的含恶臭物质的 VOCs 化作液相,在解吸吸收液之后回收内部 VOCs,经过解吸处理的吸收液还能重复利用。在液体吸收技术应用中,关键是要合理选择吸收剂,所用吸收剂主要为不挥发或者低挥发液体,并且沸点要高。

当前所应用的液体吸收技术大多选择水、灯油、碳酸丙烯酯、轻柴油等当做吸收溶剂,此外还可将适量的表面活性剂加入到吸收剂内,使吸收剂进一步提升溶解效率。在治理含恶臭物质的 VOCs 过程中,液体吸收治理技术较为常用。该技术应用中,关键设备是洗涤吸收塔,通常为了扩大洗涤吸收塔气液传质面积,提升传质效果,塔内件主要选择规整填料或散堆填料。

4.6 冷凝治理技术

在对含恶臭物质的 VOCs 进行治理期间应用冷凝法,主要原理是不同温度及压力条件下的气态污染物其饱和蒸气压也有所不同,在对压力以及温度条件进行调节过程中,可使污染物处于过饱和状态,在此基础上发生凝结,进而净化、回收。在运用冷凝法对沸点 60℃ 的 VOCs 进行治理期间,去除率高达 80%~90%。在冷凝治理技术应用中,主要设备是冷凝装置,此装置有不同的制冷方式,包括液氮制冷、热电制冷、机械制冷、制冷剂传递能量蒸汽压缩式制冷等,实际应用中需要结合运行成本要求、废气排放标准以及现场配套条件等合理选择制冷方式。另外,要根据气体净化后浓度要求、运行成本、回收率要求、废气内成分等综合确定冷凝温度。在对含恶臭物质的 VOCs 进行治理期间应用冷凝法,面临着较高的运行成本,尤其在废气提出较高净化要求情况下,要求冷却温度比较低,还需要进一步增加压力,从而使处理费用以及技术难度明显增加。所以通常情况下,在冷凝治理技术应用中会联合使用其他净化手段,比如燃烧法、吸附法等,在保证废气治理效果前提下合理控制治理成本。

5 结束语

炼油企业在对含恶臭物质的 VOCs 进行治理期间,主要坚持减排以及回收原则,同时因为不同的 VOCs 治理技术有着不同的适用范围和优缺点,需要炼油企业针对不同污染源展开系统化分析,合理选择废气治理技术。炼油企业对含恶臭物质的 VOCs 进行治理属于一项系统工程,要及早介入环保措施,做到早预防、早治理,保证清洁生产,为后续治理奠定坚实基础。

参考文献:

- [1] 邹克华,翟增秀,李伟芳,赵晓丽,刘宝.典型生物发酵企业挥发性有机物及恶臭污染物排放特征[J].环境化学,2020,39(12):3574-3580.
- [2] 窦红,姜建彪,刘翠棉,张菲菲,常青.发酵类制药企业污水处理厂废气中 VOCs 及厂界恶臭物质特征分析[J].河北工业科技,2019,36(03):215-220.
- [3] 郭亚逢.炼化企业 VOCs 排放特征及处理现状研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2020,39(06):63-70.
- [4] 齐应欢.石化行业挥发性有机物(VOCs)排放特征和环境影响分析[D].济南:山东大学,2018.
- [5] 张燕莉,薛新巧,贾国栋.宁夏煤化工企业 VOCs 治理技术进展[J].广东化工,2019,46(08):163-164.
- [6] 尤建忠,吴长海.浅谈 VOCs 治理技术在溶剂脱蜡装置的应用[J].化工管理,2019(05):205-206.
- [7] 陆晔飞,徐玮.石化企业 VOCs 治理技术的发展及应用[J].清洗世界,2019,35(02):65-66.