

石化企业生产、储运、装卸车环节 VOCs 治理方案分析

刘培春 (山东中海化工集团有限公司, 山东 东营 257200)

摘要: 在石油化工行业, 石油制品的裂解过程以及储存和装卸车环节, 不可避免的产生大量的挥发性有机化合物 (Volatile Organic CompoundS, VOCs), VOCs 是石油化工、制药等行业最常见的污染物, 多数 VOCs 易燃易爆, 对生产企业的的生产安全造成威胁, 部分 VOCs 对臭氧层产生破坏, 是产生臭氧污染和光化学污染重要的污染源, 对其治理势在必行, 刻不容缓。

关键词: 罐区; 装卸车; VOCs 治理; 冷凝吸附; VCU

Abstract: In the petrochemical industry, a large number of volatile organic compounds (VOCs) are inevitably produced in the cracking process of petroleum products and storage and loading and unloading links. VOCs are the most common pollutants in petrochemical and pharmaceutical industries. Most VOCs are flammable and explosive, which pose a threat to the safety of production enterprises. Some VOCs damage the ozone layer, which is an important source of ozone pollution and photochemical pollution. It is imperative and urgent to treat them.

Key words: tank area; loader; VOCs control; condensation adsorption; VCU

0 引言

以 2013 年“大气十条”的发布为起点, 2015 年新的《大气污染防治法》中, 明确提出了对 VOCs 减排与控制要求; 2016 年工信部等部委联合印发了《重点行业挥发性有机物削减行动计划》, 指出到 2018 年, 工业行业 VOCs 排放量比 2015 年削减 330 万 t 以上; 2017 年 9 月, 国家又发布《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》。方案以改善环境空气质量为核心, 以重点行业 and 重点污染物为主要控制对象, 推进 VOCs 与 NO_x 协同减排, 明确提出到 2020 年, 建立 VOCs 污染防治管理体系, 实施重点地区、重点行业 VOCs 污染减排, 排放总量减少 10% 以上。本课题重点从生产环节、罐区、储运等环节的 VOCs 治理工艺进行对比, 从而有针对性的选择适合的 VOCs 治理方法。

1 相关标准及规范

截至 2017 年底涉及 VOCs 的大气固定源污染物排放国家标准有 15 项, 其中石油炼制、石油化学、合成树脂等工业污染物排放标准在 2015 年制定完成, 同时北京、上海、重庆、广东、浙江、江苏、山东、湖南、天津、河北、陕西和四川等地均在不同领域制定了地方排放标准。根据山东省最新颁布实施的 DB37/2801.1《挥发性有机物排放标准 第 6 部分: 有机化工行业》的规定, 有机化工企业或生产设施需满足非甲烷总烃去除率 $\geq 97\%$ 、非甲烷总烃 $\leq 60\text{mg}/\text{m}^3$, NO_x $\leq 100\text{mg}/\text{m}^3$ 的要求。

2 常用 VOCs 处理方案优劣对比

目前石化企业常用的 VOCs 治理工艺有:

①直燃式 (tO); ②蓄热燃烧式 (RtO); ③催化燃烧式 (CO); ④蓄热催化燃烧式 (RCO); ⑤冷凝+活性炭吸附法; ⑥强生物降解法; ⑦超低排放燃烧 (CEB) 技术; ⑧ VCU 技术等。

每种处理方法的优缺点分析如下:

2.1 直燃式 (tO)

直燃 (tO) 是将高浓废气送入燃烧室直接燃烧 (燃烧室内通常设置长明灯), 废气中的有机物在 750℃ 以上燃烧生成 CO₂ 和水, 高温燃烧气通过换热器与新进废气换热后排掉, 换热效率 $\leq 60\%$, 效率低、运行成本高, 所以不被大多数石化企业认可。

2.2 蓄热燃烧式 (RtO)

蓄热式燃烧, 简称为 RtO, 燃烧方式与 tO 相同, 工作原理是把有机废气直接加热到 800℃ 以上的高温进行氧化分解, 氧化后的高温烟气通过陶瓷蓄热部分, 因为陶瓷具有良好的蓄热性, 从而使炉腔保持在较高的工作温度, 节约废气预热以及升温造成的燃料消耗, 换热效率可以提高到 90% 以上, RtO 工艺可以同时处理多种成分的废气, 而且燃烧温度可控, 不产生有害气体, 适用于连续排放气的工况。蓄热燃烧式的工作原理如图 1。

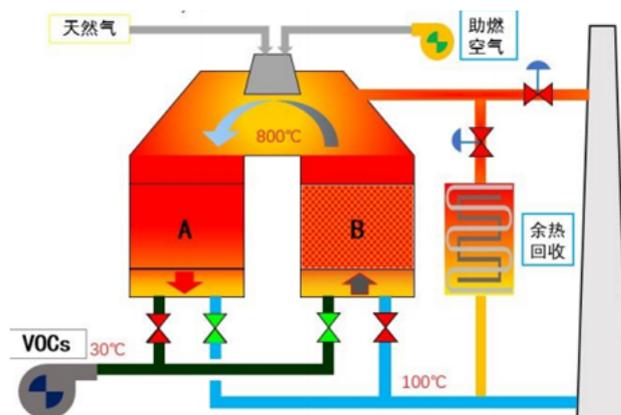


图 1 蓄热燃烧式 (RtO) 工作原理

除了燃气系统外, RtO 对阀门、仪表、自控等要求较高; 部分企业将 RtO 用于储运和化学合成的废气处理时出现多起爆炸事故, 大多数原因是运行 2-3 年以后, 部分仪表、调节阀出现故障或者突发停电、停净化风等, 导致系统安全自控设计失效, 系统超温爆炸。

2.3 催化燃烧式 (CO)

催化燃烧法 (CO) 是采用贵金属催化剂降低废气中有机物与 O₂ 的反应温度, 使得有机物可以在 250–350℃ 之间, 以较低的温度就能氧化生成二氧化碳和水, 属于无焰燃烧, 高温氧化气通过换热器与新进气间接换热后排空, 热量利用率一般 ≤ 75%, 常用于处理吸附剂再生脱附出来的高浓废气。

2.4 蓄热催化燃烧式 (RCO)

蓄热催化燃烧式 (RCO) 与催化燃烧式 (CO) 相同, 换热方式与 RtO 相同, 所以造成投资较高, 但是处理废气的种类受催化剂的影响, 比较单一, 认可度不高。

2.5 冷凝 + 活性炭吸附

“冷凝 + 活性炭吸附”法油气回收工艺是结合制冷技术和吸附技术的优势, 先在冷凝单元中将油气逐级从常温冷却至 -70℃ 左右, 废气中的部分油气直接液化回收, 剩余的油气在吸附单元中用活性炭进行吸附, 通过活性炭的自然吸附能力吸附废气, 当吸附饱和后, 活性炭脱附再生或交给第三方危废公司处理, 此方法只是对污染物进行了转移, 不能形成除污环保闭环, 运行费用较高, 而且难以达标排放。

2.6 强生物降解法

“强生物降解法”是利用微生物对废气中的污染物进行消化代谢, 实际上是一种氧化分解过程, 它通过附着在介质上的活性微生物来吸收 VOCs, 将污染物转化为无害的水和二氧化碳及其他无机盐类。但是强生物降解法仅限用于处理低浓度 VOCs, 不适合连续的 VOCs 的处理工况, 如何将这些技术和方法用于高浓度 VOCs 治理有待于进一步研究。

2.7 超低排放燃烧 (CEB) 技术

超低排放燃烧 (CEB) 技术, 是使用金属纤维无烟无火焰燃烧器, 该燃烧技术可燃物处理效率可达 99.99%, 可燃物浓度适应性强, 用于油气处理时, 即可以采用吸附 + 吸收 + CEB 处理工艺, 也可以单独使用 CEB 处理工艺。此技术设备投资较大, 经济性有待提高。

超低排放燃烧 (CEB) 技术工作原理如图 2。

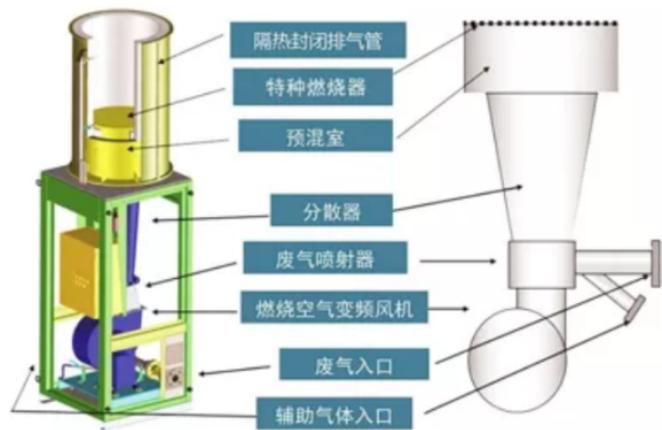


图 2 超低排放燃烧 (CEB) 技术工作原理

2.8 VCU 技术

VCU 技术是把产生的 VOCs 气体引入到燃烧烟囱内,

在 800–1000℃ 下进行完全燃烧, 分解为无害、无臭的清洁气体排放到大气中的环境治理工艺。具有如下优点:

①处理效率达到 99.99% 以上; ②可以处理多类气体; ③不需要预热, 直接燃烧, 设备启动快; ④高浓度气体可直接进入, 不需要稀释; ⑤简易的结构设计, 维护费用低; ⑥安全可靠的防回火设计。

3 实际参与的技术优选实例

山东某石化企业 VOCs 处理工艺选择及优化。本人作为该企业的主要负责人之一, 全程参与和讨论确定了该企业 VOCs 优化升级方案的选择、优化。

3.1 现场工况

山东某石化企业的 VOCs 废气具有多样化、复杂化的特点, 需要处理的废气主要由四部分组成: 储运罐区、成品发车、原油卸车所产生的油气以及产品精制装置尾气脱臭罐、地下溶剂罐、地下碱液罐、地下污油罐的放空气体。

3.2 方案选择确定

3.2.1 方案对比选择

直燃 (tO)、催化燃烧 (CO) 处理效率较低, 分别为 ≤ 60% 和 ≤ 75%, 而且处理费用较高; 蓄热燃烧式 (RtO) 处理效率可达到 90%, 但是安全性得不到保证; 蓄热催化燃烧方式 (RCO) 受催化剂的影响, 处理种类单一, 不适用于多样化的废气处理; 强生物降解法仅限于处理低浓度 VOCs, 不适合连续的 VOCs 的处理工况; “冷凝 + 吸附”法油气回收只是对污染物进行了转移, 不能形成除污环保闭环, 运行费用较高, 而且难以达标排放; 超低排放燃烧 (CEB) 技术、VCU 技术处理效率高达 99.99%, 效果非常理想, 但是超低排放燃烧 (CEB) 技术价格高昂, 不具有性价比, 而 VCU 技术, 优势较为明显, 该企业选择了 VCU 方案。

3.2.2 方案优化

本企业 VOCs 主要由四部分组成, 一是原油卸车区域的 VOCs; 二是成品装车产生的 VOCs; 三是原油、成品油罐区产生的 VOCs; 四是产品精制产生的 VOCs。这四部分 VOCs 主要分布在两个相对独立的区域, 一是原油卸车区域, 二是成品装车区域 (罐区产生的 VOCs 和产品精制产生的 VOCs 也在此处汇集)。起始方案是两套独立的“冷凝 + 吸附 + VCU 技术”装置, 在技术讨论中本人发现, 两套处理装置存在投资大, 单套装置 VOCs 浓度低, 为保证燃烧问题, 燃气消耗量大大增加的问题, 于是, 本人提出了两套并一套的优化思路。经过充分的探讨论证, 两套并一套的优化方案切实可行, 其中脱硫系统、燃烧系统都可以一套实现, 增加的只是两个区域 VOCs 输送管道, 可以大幅度减少投资。同时, 一套燃烧系统可以增加 VOCs 收集浓度, 提高系统燃烧效率, 减少日常的天然气消耗量, 为企业日后运营节约大量燃气成本。

3.3 工艺选择

结合现场实际情况, 该企业 VOCs 治理方案, 采用

