

石化企业危化品储罐区 VOCs

治理设施的安全设施与防控措施

雷军朝（山东顺鑫港务有限公司，山东 东营 257237）

摘 要：某石化企业仓储罐区涉及危险化学品众多，如芳香烃类、汽油、丙酮、稀烃类、醇类物质，VOCs 治理设施同样涉及这些易燃易爆危险化学品，需要对其危险因素进行辨识和分析，采取有效的安全措施，确保安全运行。

关键词：石化企业；危化品储罐；VOCs 治理

1 仓储部罐区的 VOCs 治理设施

仓储部罐区 VOCs 包括苯、丙酮、1-己烯、污苯（88% 苯、12% 总非芳烃）、甲醇、裂解粗汽油（含有 $C_5 \sim C_9$ 及以上、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯）、裂解萘馏分、轻污油、裂解重馏分、二乙二醇、乙二醇等。VOCs 治理采用“冷凝+膜分离+变压吸附+树脂吸附”的回收加吸附治理工艺，其最大处理能力为 $700\text{m}^3/\text{h}$ ，挥发性废气经过处理后达到天津市和国家排放标准，即：非甲烷总烃（NMHC） $\leq 50\text{mg}/\text{m}^3$ ，苯 $\leq 2\text{mg}/\text{m}^3$ ，甲苯 $\leq 8\text{mg}/\text{m}^3$ ，二甲苯 $\leq 10\text{mg}/\text{m}^3$ 。“冷凝+膜分离+变压吸附+树脂吸附”的挥发性有机废气回收技术是采用专利技术，此工艺中分离膜及膜组件为中石化自主知识产权技术，再组合于对苯系物具有优异去除效果的活性炭和专用树脂，适宜对石脑油罐区、苯罐区、粗芳烃罐区的油气进行高效处理。

2 仓储部储罐区的 VOCs 工艺流程

2.1 冷凝回收

废气经压缩机将压力提升至 0.35MPa 后稳定进入缓冲罐，然后从缓冲罐进入预冷器中被冷凝器排出的未冷凝气体预冷（回收冷量）后进入冷凝器被冷媒冷却到 $-35 \sim 0^\circ\text{C}$ ，75%~85% 的有机组分冷凝成液回收；不凝气体作为冷源进入预冷器被进气加热到 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 后进入后续膜分离器进一步分离。

2.2 膜分离

膜分离器中，富含有机组分的气体通过膜前后的压差作用优先透过膜，形成透过侧浓缩气（有机物含量高），其然后返回压缩机入口再次冷凝处理；膜分离组件中未透过膜的透余气，其有机气体浓度因循环冷凝而逐渐降低，当降低至小于 $1\% (\text{V}/\text{V})$ 时，其进入吸附罐吸附。

2.3 变压吸附

吸附过程采用变压吸附，且 2 个吸附罐交替使用，1 个吸附罐吸附时，另 1 个吸附罐进行真空解析；而经过吸附后的气体进入树脂吸附工序；解吸气体通过真空泵回到压缩机入口循环冷凝、膜分离操作。

2.4 树脂吸附

树脂吸附采用对苯系物具有优异去除效果的树脂吸附剂，可保证苯、甲苯、二甲苯的浓度分别低于 $2\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $8\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。树脂吸附采用蒸汽吹扫脱附，低压蒸汽压力 $0.2 \sim 0.3\text{MPa}$ ，温度不低于 110°C ，蒸汽由吸附罐顶向下吹扫吸附剂 30min 即可完成脱附。

2.5 过程控制

在废气治理装置入口处设置压力变送器、气动阀 XV-101 和氧气检测仪表。当总进口的油气压力达到压力（ 1100Pa ）时，废气治理装置自动启动；当总进口的油气压力达到停车压力（ 0Pa ）时，废气治理装置自停。废气治理装置总进口管线和去火炬管线上的氧气浓度检测仪表表示数超过 $2\% (\text{V}/\text{V})$ 时，废气治理装置禁止开车。

3 VOCs 治理设施的固有危险与运行过程危险因素辨识与分析

3.1 危险物质固有危险因素的辨识与分析

VOCs 治理运行过程中存在的危险化学品主要为苯、1-己烯、丙酮、污苯（88% 苯、12% 总非芳烃）、甲醇、裂解粗汽油（含有 $C_5 \sim C_9$ 及以上、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯）、裂解萘馏分、轻污油、裂解重馏分、二乙二醇、乙二醇等。

3.1.1 苯、甲苯、二甲苯、乙苯等固有危险因素的辨识与分析

苯常温下为无色、有甜味的透明液体，具有强烈

的芳香气味；苯的沸点为 80.1℃，熔点为 5.5℃。最小点火能 0.20MJ，爆炸极限 1.2%~8.0%；微溶于水，溶于乙醇、乙醚和丙酮等多数有机溶剂；苯能与水生成恒沸物，沸点为 69.25℃，含苯 91.2%。

甲苯常温下为无色透明液体，有类似苯的芳香气味；甲苯的沸点：110.6℃，饱和蒸气压：3.8kPa(25℃)，闪点 4℃，爆炸极限 1.1%~7.1%，不溶于水，可混溶于苯、乙醇、乙醚、氯仿等多数有机溶剂。

二甲苯；无色透明液体，有芳香气味；二甲苯的沸点 144.4℃，闪点 34.4℃，爆炸极限（体积分数）1.09%~7.0%；与乙醇、乙醚、丙酮和苯混溶，不溶于水。

乙苯无色液体，有芳香气味；乙苯沸点 136.2℃，闪点 22.2℃，引燃温度 432℃，爆炸极限 1.0%~6.7%；不溶于水，可混溶于乙醇、醚等多数有机溶剂。

苯、甲苯、二甲苯、乙苯的蒸气与空气混合达到爆炸极限范围后，遇明火或火花（包括电火花、静电火花及碰撞火花等）可引发火灾爆炸事故。

3.1.2 1-己烯、苯乙烯等固有危险因素的辨识与分析

1-己烯无色液体；沸点：62.8℃，闪点 -9.4℃，饱和蒸气压 41.32kPa（38℃），引燃温度 253℃，爆炸极限 1.2%~6.9%；不溶于水，溶于乙醇、乙醚、苯、石油醚等多数有机溶剂。

苯乙烯为无色透明油状液体，沸点 145.2℃，闪点 31.1℃，饱和蒸气压 0.7kPa（20℃），引燃温度 490℃；爆炸极限 1.1%~8.0%；不溶于水，溶于乙醇、乙醚等多数有机溶剂。

1-己烯、苯乙烯蒸气与空气混合达到爆炸极限范围后，遇明火或火花（包括电火花、静电火花及碰撞火花等）可引发火灾爆炸事故。

3.1.3 丙酮固有危险因素的辨识与分析

丙酮为无色透明液体，易燃，有特殊的辛辣气味；沸点 56.53℃，闪点 -20℃，爆炸极限为 2.5%~13.0%，引燃温度为 465℃；丙酮蒸气与空气混合达到爆炸极限范围后，遇明火或火花（包括电火花、静电火花及碰撞火花等）可引发火灾爆炸事故。

3.1.4 甲醇、乙二醇、二乙二醇等固有危险因素的辨识与分析

甲醇无色透明液体，有刺激性气味；甲醇沸点 64.7℃、饱和蒸气压 12.3kPa（20℃），闪点 8℃，自燃温度 436℃，爆炸极限 6%~36.5%；与水互溶，可混溶于醇类、乙醚等多数有机溶剂。乙二醇的蒸汽压 0.06mm Hg（20℃），粘度 25.66MPa.s（16℃），自

燃点 418℃，临界温度 372℃，临界压力 7699kPa；与水 / 乙醇 / 丙酮 / 醋酸甘油吡啶等混溶，微溶于乙醚，不溶于石油烃及油类，能够溶解氯化钙 / 氯化锌 / 氯化钠 / 碳酸钾 / 氯化钾 / 碘化钾 / 氢氧化钾等无机物。二乙二醇为无色、无臭、透明，具有吸湿性的黏稠液体，有辛辣气味，无腐蚀性；沸点 245℃（101.3kPa），闪点 143℃，燃点 229℃，爆炸极限 0.7%~22%；能与水、乙醇、乙二醇、丙酮、氯仿、糠醛等混溶，与乙醚、四氯化碳、二硫化碳、直链脂肪烃、芳香烃等不混溶。甲醇、二乙二醇蒸气与空气混合达到爆炸极限的范围，遇明火或火花（包括电火花、静电火花及碰撞火花等）可引发火灾爆炸事故。

3.2 VOCs 治理过程的危险因素辨识与分析

3.2.1 阻火器设置的危险因素辨识与分析

有机废气回收系统泄漏或排放口排放废气浓度过高，附近一旦遇点火源容易发生火灾爆炸事故，排放口未设置阻火器，排放口一旦起火，火焰回燃至系统引发整个油气回收装置的火灾爆炸事故。

3.2.2 冷凝回收工序的危险因素辨识与分析

回收系统中若吸入的气体温度过高，而管道内伴随回收气体的吸入还会有空气被吸入，导致管道内的温度达到点火温度，则会发生火灾爆炸事故。

若物料整个冷凝过程中因设备密封不严或设备管线存在“跑、冒、滴、漏”现象，或场所内未设置可燃气体检测报警设备或可燃气体报警装置失效，人员将难及时发现已回收易燃液体发生泄漏，其蒸气与空气形成爆炸性混合物，达爆炸极限遇点火源，可发生燃爆，并可能造成回燃。

冷凝回收过程中若发生紧急停电，生产用电负荷不满足要求，未达到有效的冷却效果，易燃液体蒸气得不到及时冷却，热量将积聚增大，随着大量易燃液体进一步汽化，使得冷凝系统内部的液体物料呈沸腾状态，严重时可能发生冲料事故，若遇到静电火花、高温、明火，引起火灾爆炸，导致人员伤亡。

3.2.3 膜分离工序的危险因素辨识与分析

膜分离器中透过侧浓缩气中危险有害物质含量和浓度更高，积聚后更容易达到爆炸极限，如氧气浓度检测仪失效，若气体泄漏，遇各类点火源均可造成火灾。

3.2.4 变压吸附工序的危险因素辨识与分析

变压吸附工序的吸附罐吸附材料一般采用活性炭，在活性炭吸附过程中，有机废气附着于活性炭上的同时，会伴随产生吸附热即“蓄热”，当产生的热

量达到一定的温度而同时空气又存在于活性炭吸附罐内,就会产生火灾爆炸;其次,火灾风险在昼夜温差较大的季节或地区会增加,温度高的时候活性炭罐内的气体膨胀引起压力升高会组织一些空气的进入,但是到了夜间,由于温度下降,活性炭罐内压力减小而会是空气进入量增大,如果此时的活性炭床内的热量积聚足够,则会直接引发火灾事故。

3.2.5 树脂吸附工序的危险因素辨识与分析

使用蒸汽吹扫,其间隔周期比较长,会导致树脂吸附剂中有毒气体含量升高,系统运行效果降低,使出口气体有毒气体浓度增加,可造成检修人员中毒。

4 设置安全设施及采取的安全防控措施

4.1 罐区油气回收装置的安全设施

每个储罐罐顶设置独立的压力控制;油气支管道上设置压控切断阀、阻火器,将每个储罐隔离,其中,各储罐气相支线靠近储罐位置、增压风机入口处设置阻爆轰型阻火器,阻火芯材质选用不锈钢(阻火器材料为壳体 304、阻火芯内件 316);每个储罐应设独立的氮封系统,以及时补气,防止储罐形成负压、吸入空气。

有机废气回收电气设备部件的金属外壳、金属结构以及输气管道都必须有可靠等电位连接并与整体废气治理设施装置的接地连接件电气联接;有机废气回收设备设施之间的各相电路之间、各相电路与外壳之间的绝缘电阻大于 $10\text{M}\Omega$,能耐受 1000V 与 50Hz 的工频电压,历时 1min 无击穿和闪络;在易燃易爆易泄漏和积聚油气的危险区域,设置可燃和有毒气体检测报警器。

压缩机、冷凝机组均设置温度、压力仪表并设置温度、压力控制连锁措施,有机废气回收总管设置温度、压力、流量就地显示和远传指示,远传温度、压力、流量信号送至有机废气回收装置的控制系統并参与连锁控制;控制柜通过触摸屏实现设置参数、查询实时运行数据以及故障报警等功能,控制柜内主开关选择不同的操作模式,包括“手动/停止/自动控制”3 种状态,控制柜自带紧急停车按钮。

吸附罐设置温度监控措施,为确保吸其罐内的附床层温度置于监控范围,应设置就地指示及远传控制并设置温度控制连锁措施,切换阀门与吸附床各层的温度进行连锁。

4.2 安全附件的安全措施

VOCs 治理设施的膜组件分离器设置了与设计压力相匹配的安全阀;变压吸附单元设置了压力指示和

泄压装置,且其切换阀门的泄漏等级不低于 V 级,同样也设置了与设计压力相匹配的安全阀。

为防止设备超压、抽空造成事故,储罐等设备顶部均设有事故泄压设备,具体为在每台储罐上增设泄压人孔 1 台(DN500)、定压值为正压 1800Pa 、紧急泄压人孔尺寸为 DN500、材质 304 不锈钢。

压力表、安全阀的检定与维护必须依照国家计量部门的规定执行,即安装前必须进行检定、压力表必须划出指示工作压力的红线、必须注明下次检定日期,压力表检定后必须加铅封予以锁定。

4.3 电动设备的防爆安全措施

VOCs 治理设施的所有电动设备,包括电机、气动阀、调节阀、压力变送器、温度变送器、涡街流量计、氧气检测表、挥发性有机物在线监测仪表和接线箱等,均采用防爆选型,防爆等级 Exd IIBT4;防爆电器设备的进线口均保持密封,多余的进线口其弹性密封圈和金属垫片、封堵件等齐全且安装紧固,密封良好;废气治理设备的接地装置与防止直接雷击的独立避雷针的接地装置分开设置,若与防雷电感应的接地装置合并设置,则接地电阻值取两者的最低值。

5 结语

通过对石化企业仓储部储罐区所涉 VOCs 治理设施的危险化学品固有危险特性、治理过程工艺危险性的辨识与分析,确定并给出了 VOCs 治理设施在 VOCs 废气处置过程中可能导致火灾爆炸危险性的致因。并且依据标准要求,针对 VOCs 治理设施所涉废气收集、冷凝回收、变压吸附和树脂吸附运行的特点,提出了 VOCs 治理设施安全运行的安全防控措施。

参考文献:

- [1] GB50160-2008(2018 年版). 石油化工企业设计防火标准[S]. 北京:国家住房和城乡建设部,国家市场监督管理总局,2008.
- [2] SH/T3007-2014. 石油化工储运系统罐区设计规范[S]. 北京:中华人民共和国工业和信息化部,2014.
- [3] GB/T13347-2010. 石油气体管道阻火器[S]. 北京:国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会,2011.
- [4] GB50759-2012. 油品装载系统油气回收设施设计规范[S]. 北京:国家住房和城乡建设部,国家质量监督检验检疫总局,2012.
- [5] GB/T35579-2017. 油气回收装置通用技术条件[S]. 北京:国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会,2017.