

浅析危化品罐区储运系统

VOCs 治理对生态环境的积极影响

耿德山（扬子石油化工公司，江苏 南京 210048）

李 勇（云汇环保科技有限公司，江苏 南通 226000）

摘 要：本文阐述了 VOCs 的主要危害，介绍了 VOCs 典型治理技术及优缺点，并依托 ASPEN 软件模拟流程计算结果，对某液体危化品罐区 VOCs 实施治理后的减排效果进行分析评估，为液体危化品罐区的 VOCs 治理提供了很好的借鉴意义。

关键词：VOCs 治理；罐区减排；RTO；冷凝；活性炭吸附

近年来，国家关注到石化领域的 VOCs 排放对大气污染的巨大影响，陆续出台了针对石油化工行业的环保治理政策及文件，并在不断完善中，其中对液体危化品罐区的 VOCs 排放治理尤为关注，并把 VOCs 控制治理作为大气污染攻坚战的重点工作之一。我国在“十三五”规划纲要中阐明，在本世纪中叶完成碳中和，作为有社会责任感的企业或者个人，都应积极响应号召，履行时代赋予的使命和任务。

1 石化储运行业 VOCs 概况

1.1 什么是 VOCs

VOCs 是 Volatile Organic Compounds 的缩写，即挥发性有机物。按照世界卫生组织的定义，是指沸点在 50–260℃ 之间，常温下饱和蒸气压超过 133.322Pa 的易挥发性化合物。

1.2 VOCs 的危害

1.2.1 部分具有毒性和致癌性，危害人体健康

挥发性有机物所表现出的毒性、刺激性、致癌作用和具有的特殊气味能导致人体呈现种种不适反应，如果浓度超过一定标准，就会使人出现四肢乏力、头疼以及恶心等症状，甚至可能会导致个体出现记忆力衰退、抽搐以及昏迷等健康问题，会对个体神经系统、肝脏以及肾脏等形成影响，有些长期接触的可能导致癌症（如肺癌、白血病）。

1.2.2 挥发性有机物是促进臭氧和 PM_{2.5} 形成的前体物之一

许多 VOCs 经过大气光化学反应之后被转化为不挥发或半挥发性有机物，成为二次有机气溶胶。VOCs 作为大气光化学反应燃料，通过形成臭氧等增大了大气氧化性，对于 SO₂、NO_x 等污染气体转化成硫酸盐、

硝酸盐气溶胶起重要作用，对霾形成起重要作用。

1.2.3 影响气候变化

大多数 VOCs 虽不能直接改变环境温度，但 VOCs 与 SO₂、NO_x 等在紫外光照的作用下，会形成臭氧、二次气溶胶，而引起对流层臭氧的增加，臭氧作为一种具有温室效应的气体，可引起气候变暖。研究表明，VOCs 排放对光化学反应生成 PM_{2.5} 具有直接明显的诱导因素。

2 目前储运行业排放法律法规

2.1 国内相关法规、政策、标准现状

2020–2022 年间，我国出台的一系列法律法规，涉及到有机废气治理、尤其在储运行业，在早期 VOCs 排放规范及法规不完善，导致储运行业 VOCs 收集处理方式不一，减排处理效果参差不齐。对大型炼厂或化工厂而言，其配套液体危化品库区尾气排放量较大，且单位时间内的排放浓度非常高，如对尾气不加以治理，VOCs 长期的累加量较为可观。近年来，国家及地方也相继出台了针对化工储运行业的 VOCs 排放要求政策文件。

2.2 VOCs 减排的设计及指导思想

随着国内 VOCs 废气治理技术的发展，罐区 VOCs 治理项目设计也应与时俱进，充分借鉴类似项目的先进设计思想，采用先进的设计手段和方法，对工程设计进行创新和优化，以经济适用、系统简单、备用减少、安全可靠、高效环保、以人为本为原则，本着双管齐下、控制增量、处理存量的理念，打造一个高质量、低造价、低运行成本的优秀设计。

3 储运行业典型的治理技术

近年来 RTO 和 RCO 由于换热效率高，可以在 VOCs

较低浓度下使用,正在逐渐替代传统热力焚烧和催化燃烧法。但 RTO 仍存在投资成本高、占地面积大等问题;RCO 存在整体式占地面积小但维修困难,只能处理较低浓度气体,分体式占地面积大,不能处理复杂成分气体等问题。

此外,为实现 VOCs 深度治理要求,克服单一技术的局限性,降低末端治理成本,在大部分行业的 VOCs 治理中一般需采用多技术耦合工艺。目前市场上主流的针对石化储罐行业 VOCs 处理技术如下:

3.1 RTO 焚烧技术

RTO 炉主要由陶瓷蓄热床、燃烧室和燃烧器及电气控制系统组成。

RTO 采取隔热防护,内部采用陶瓷纤维棉隔热,外部采用岩棉加镀锌钢板覆盖层,所有隔热层接缝处必须折叠并捻缝,以防风雨影响。

通过不同蓄热床层底部气动阀门的切换,改变尾气进入陶瓷的方向,实现蓄热区与放热区的交替转换。当系统 VOCs 浓度足够高,所放出的热能足够多时,RTO 即不需燃料便能够维持 VOCs 的氧化分解条件,同时可对外输出系统余热。

废气焚烧炉一般采用三室 RTO,焚烧系统中温度维持在 760°C ~ 850°C ,燃烧废气在焚烧系统中停留时间不低于 1s,燃烧废气中 VOC 的去除效率 $\geq 99\%$ 。

3.2 冷凝 + 吸附法

制冷冷凝系统采用压缩机机械制冷,利用气体中各种物质不同的液化温度(露点温度),采用多级连续冷却方法降低气体的温度,将气体温度分级降至各组分分压力下各组分对应的液化温度(露点温度),气体的不同组分分级冷凝为液态,实现有机物和空气分离。充分冷凝后的低浓度尾气经制冷系统的冷凝器(尾气加热器)加热后输送到其他处理工艺模块。其中低温冷凝下来的液态冷凝液回收输送至系统自带的回收储液罐中,最终将回收的冷凝液输送至用户储液罐中。

3.3 催化氧化技术

催化氧化 CO (Catalytic Oxidizer, 简称 CO), 催化氧化炉, 是利用催化剂的作用降低了有机物的活化能, 使有机物的氧化温度降低至相对低的温度(例如 300°C) 发生完全氧化分解, 生成 CO_2 和 H_2O 。其组成主要有催化反应器、换热器、风机、温度压力监控仪表、PLC 等系统组成, 催化氧化反应原理相对简单, 即通过催化剂参与降低氧化反应中有机物转化所需要活化能, 从而达到节能目的。

3.4 活性炭吸附法

近年来, 很多活性炭厂家开发出专门用于油气回收装置吸附的专用活性炭, 其针对汽油组分吸收效果更好。活性炭吸附装置一般采用 A/B 两个活性炭吸附罐轮流吸附脱附, 吸附脱附时间按照时间自动进行, 吸附脱附采用 PSA 技术, 通过真空泵在真空环境下将 VOCs 脱附出, 真空度可达 $+1000\text{Pa}$ 。在这个真空度下大部分 VOCs 可以自行解析出, 解析出的 VOCs 送入前段配置的冷凝装置进行回收处理。

3.5 吸收吸附法

吸收法采用相似相容原理, 将挥发的 VOCs 通过柴油进行吸收处理, 吸收后的 VOCs 再通过活性炭吸附后排放。由于吸收法的主要吸收效果要对物料的传质系数以及润湿系数有线性相关, 若没有对喷淋量进行详细的设计, 则吸收效果较难达到效果, 其整体效率只能达到 90% 左右, 达到 MG 级别有较大难度。需要配合后续吸附或者氧化法深度处理方可达到排放要求。

3.6 液氮冷凝法

氮冷凝回收工艺是利用液氮 -196°C 的低温能量, 冷却废气(实用的废气温度最低可降至 -150°C), 使废气内有机组分从气相冷凝成液相, 进一步再冷冻成固相, 从而达到净化、回收有机溶剂的目的。液氮制冷相对于传统的机械压缩制冷装置更加紧凑, 从源头上解决了防爆的问题, 不易堵塞, 易于维护, 启动速度快, 能应对频繁启动停止操作, 但也受液氮汽化 N_2 资源化利用的限制。液氮冷凝回收工艺是利用液氮 -196°C 的低温能量, 冷却罐区 VOCs 排放产生的 VOCs 废气, 使 VOCs 废气从气相冷凝成液相, 从而达到净化、回收 VOCs 混合溶剂的目的。液氮冷凝具有使用功率小, 产生的气化氮气可以重复利用, 具有节能环保的特点, 但是其缺点是对于高负荷的 VOCs 排放液氮使用量大, 需要在现场配合安装液氮储罐, 对于一般不需要液氮的工业企业, 其适用性不强。

4 治理技术选择合理性

针对石化行业罐区排放产生的 VOCs 具有高浓度特点, 尤其是汽油、石脑油等, 采用冷凝回收则更加具有可操作性。储运行业由于其特殊性, 物料复杂, 且有些物料中含有 N、P、S 等物质, 这些物质催化氧化技术是不能应用的, 主要由于会导致催化剂中毒, 且含 N 的物质会有 95% 以上会转化成 NO_2 以及 5% 转化成 NO , NO_x 的排放会污染环境产生酸雨等有害物质。随着地方标准实施的排放标准越来越严格, 采用单一的技

术单元亦不能满足地方排放标准要求,比如 2022 年江苏省出台 DB32/4041-2021《江苏省大气污染物综合排放标准》,其要求非甲烷总烃排放浓度低于 $60\text{mg}/\text{m}^3$ 。原来沿用石油库的排放标准非甲烷总烃 $< 25\text{g}/\text{m}^3$ 的标准已经远远不能够满足环保要求。所以目前储运行业主要采用多级复合技术对储运的 VOCs 进行处理。就目前较为成熟的工艺而言采用冷凝 + 吸附 + 焚烧法能够满足目前较为严格的排放标准要求。

5 罐区 VOCs 排放治理案例

国际石油工业环境保护协会 (IPIECA) 的最新研究报告表明,油品储运装卸过程中排放的 VOCs 占到石化产业挥发量 30%~40% 左右。储运行业的油品在不同季节,不同工况下的排放源强波动较大,其特点具有,间歇性、高浓度、组分复杂等特点,有数据表明,储运行业在装车、装船等工况下,VOCs 的排放浓度甚至可以达到 20% (V/V),折算后的浓度约为 $800\sim 900\text{g}/\text{m}^3$,排放浓度非常高。液体危化品罐区典型的组分有:甲醇、MTBE、甲苯、汽油、苯、丙烷、柴油、煤油等。以国内某石化企业某罐区为例,其年液体危化品周转量约 800 万 t/a,储存物料有 METB、甲醇、汽油、石脑油、己烷、庚烷油等。采用三级冷凝 + 吸附工艺,通过 ASPEN 软件模拟,以 MTBE 为仿真对象,在夏季 MTBE 在大呼吸状态下排气的极限浓度约为: $1423199\text{mg}/\text{m}^3$,浓度非常高,通过三级冷凝至 -70°C 时,其饱和浓度为 $2214\text{mg}/\text{m}^3$,析出浓度为 $1423199-2214=1420985\text{mg}/\text{m}^3$,理论上回收效率可达 99% 以上,回收效率高。考虑到罐区物料组分较多,不同物质的饱和蒸气压在不同温度场饱和浓度不同。总体而言,回收效率可达 98% 以上。依据《上海市石化行业 VOCs 排放量计算方法》,4.4.3 公式法给出计算公式: $E_{\text{储罐}}=EF*Q$,式中: $E_{\text{储罐}}$ 为统计期内 VOCs 的排放量; Q 为统计内物料周转量 (进 / 出物料总量); EF 为产污系数,按照 800 万 t 年周转量计算。在公式法使用条件无法满足时,采用系数法计算储罐的 VOCs 产生量。 $E_{0\text{储罐}}=EF*Q$,式中: $E_{0\text{储罐}}$ 为统计期内储罐的 VOCs 产生量, kg; EF 为产污系数 (单位体积周转物料的物料挥发损失),见表 1 产污系数计算书; Q 为统计期内物料周转量, m^3 。简化 800 万 t/a 罐区储存模式,以甲醇、石脑油、己烷、庚烷作为评估对象,相关物料混合密度取 $0.78 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$,经加权产污系数值如表 1:

表 1 产污系数计算书

物料名称	产污系数 (kg/m^3)	说明
甲醇	0.572	

石脑油	0.739	
己烷	0.539	
庚烷	0.851	
混合平均	0.675	加权平均值

将相关数据代入可知:

$$E_{\text{储罐}}=800/0.78 \times 10^4 \times 0.675=6920\text{t/a}.$$

上述某罐区 VOCs 治理项目拟采用“三级冷凝 + 吸附 + RTO”处置,通过 ASPEN 软件计算,其中“三级冷凝 + 吸附回收”效率和末端 RTO 净化效率如表 2。

表 2 净化效率计算结果

三级冷凝 + 吸附回收效率	RTO 净化效率
98%	99.5%

将上述数据代入可知:“冷凝 + 回收段”年减排 VOCs 量 6781t/a ,减排量可观。如按照 C_3 (烷烃) 进行折算,1t 的烷烃 ($\text{C}_2\sim\text{C}_5$,平均分子量取丙烷值 44) 产生二氧化碳排放量约 3t (C_3 计),则碳排放减排量不少于 2.03 万 t/a。

综上所述,针对石化储运系统,大部分未经收集治理物料储罐呼出的 VOCs 浓度高,具有一定的回收价值,常规采用三级冷凝工艺 + 吸附进行处理,考虑到 GB50160《石油化工企业防火设计规范》之要求,建议在前期在罐区总图规划中要考虑到焚烧法安装位置,鉴于一般的吸收法或者冷凝 + 吸附法很难达到毫克级别的排放标准,所以需要配合氧化法进行深度处理,通过计算以及实际运行情况来看,三级冷凝 + 吸附效率可达 98% 左右,RTO 焚烧段 VOCs 净化效率可达 99.9% 以上,减排以及净化效果明显,该工艺路线具有实际的环保减排效果,对石化储运行业 VOCs 排放达标方法也具有借鉴和推广意义。

在实际使用过程中,所有的工艺需要经过 LOPA 或者 HAZOP 评审后方可实施,进入 RTO 氧化装置需要严格执行进入处理装置的尾气浓度低于 25%LEL 要求,以减少危险因素对环保处理装置的安全冲击。

参考文献:

- [1] 上海市环境保护局.上海市石化行业 VOCs 排放量计算方法 [Z].上海:上海市环境保护局,2015.
- [2] 李守信.挥发性有机物污染防治工程 [M].北京:化工工业出版社,2017.
- [3] 黄维秋,石莉等.冷凝和富集集成技术回收有机废气 [J].化学工程,2012(09).

作者简介:

耿德山,1997 年毕业于抚顺石油学院化工工艺专业,先后从事技术管理、物流改造及调度运行等工作,现外派从事生产经营管理工作。