

石化企业储运过程 VOCs 回收装置运行情况及技术改造研究

刘拉拉（河北科迈新材料科技有限公司，河北 沧州 061113）

摘要：石化企业储运过程运行 VOCs（挥发性有机化合物）装置，并实施技术改造，实则有利于维护生产安全，满足 VOCs 排放标准。本文简要分析了常见回收技术，具体围绕 VOCs 回收装置运行现状归纳运行不足，通过加强装置架构改造、选配回收处理材料、联合在线监测系统、运用精准估算方法予以改造，确保改造后的 VOCs 回收装置逐步达成高效、节能回收目标。

关键词：石化企业；VOCs 回收装置；活性炭

0 前言

根据中国环境监测总站公布的 2022 年环境空气 VOCs 考核满意单位名单，仅有 233 家上榜，表明当前 VOCs 储运过程仍有严苛的回收要求。尤其是排放量相对较高的石化企业，其 VOCs 排放标准在原有 2.5 mg/m^3 之上降至 120 mg/m^3 。为促进石化企业早日实现绿色发展目标，理应加强 VOCs 回收装置有效改造，以便运行改造后的装置，提高生态效益。

1 石化企业储运过程 VOCs 回收装置常见回收技术

1.1 吸收技术

石化企业储运过程中运行 VOCs 回收装置时，常需要依靠多样回收技术充分回收 VOCs，以免直接将其排放于空气环境中引发生态污染问题。其中较为普遍的回收技术为吸收技术，即针对石化企业生产项目中产生的 VOCs，可直接在吸收剂（柴油、水、碱液等）等材料辅助下得以回收，经过妥善处理削弱环境危害性，且不同吸收剂适用性不同。比如在石化企业释放甲醇等气体时，可在水吸收剂作用下将其顺利回收至 VOCs 装置内，而二氧化碳等酸性气体宜用碱液吸收剂。

根据相关调查，以吸收技术充当 VOCs 装置回收技术，其回收率较高，正如中石化金陵企业所用装置可达到至少 95% 的 VOCs 回收率，甲苯气体最高可回收 93%，验证该技术具备良好的 VOCs 回收作用。

1.2 吸附技术

VOCs 回收装置运行期间，还需对石化企业中产生的酚类、苯类、碳氢化合物等成分进行有效吸附，以活性炭等吸附剂，确保 VOCs 被顺利回收至该装置内，

由此达到 VOCs 充分处理目的。此项技术多具备成熟度高、易于操作、经济性好等优势，将其与 VOCs 装置予以联合设计，有望优化装置回收性能。

1.3 冷凝技术

冷凝技术主要是借助低温处理方式，根据 VOCs 差异化饱和蒸汽压对其进行有效回收，在石化企业储运石化产品期间，若释放的废气浓度高达 1 万 ppm，则应当考虑以此技术进行回收。正如常用的 VOCs 油气冷凝回收装置，在对 VOCs 进行预处理、吸附、冷凝、蒸汽烘干（活性炭）时，即可在 80°C 至 100°C 加热条件下进行烘干作业，之后可促使 VOCs 顺利存储于回收装置内等待安全排放。

1.4 焚烧技术

石化企业在储运作业期间应用 VOCs 回收装置净化生产环境时，还可以直接使用 VOCs 热力焚烧回收装置，基本上能产生 99.5% 的热效率，VOCs 净化率高达 99.9%，能在焚烧（ 600°C 的焚烧温度）后释放水分和二氧化碳，以便削弱 VOCs 直接排放危害性。同时，在该装置中多设有加热炉等结构，可供 VOCs 得以高效分解。

对此，要想确保石化企业储运过程 VOCs 回收装置保持良好的运行状态，应当善于运用多项回收技术提出可行性改造建议，积极研发新回收装置，这样方能应对低效回收、高负荷运行等不良风险。

2 石化企业储运过程 VOCs 回收装置运行情况

2.1 运行工艺

石化企业储运过程运行 VOCs 回收装置时，为满足最新 VOCs 排放标准，必然需要立足运行现状予以针对性改造。作为带有挥发性特征的有害有机物，在

其排放阶段,当前所运行的 VOCs 回收装置,主要以吸收技术、吸附技术和冷凝技术为主要运行工艺,并且该装置内设有催化氧化、油气吸收、真空吸收等结构,配有吸收剂循环泵、风机、真空泵等辅助设备,通常将其投放到石油化工储运环节,能够先对 VOCs 进行分液处理,随即在风机作用下调整回收路径,并按照先变压吸附,后催化氧化的方式回收 VOCs 废气,此时在吸收剂、吸附剂作用下,即可将其回收到储罐内。而针对尚未被该装置回收的油气成分(氮气、烃类),则继续进行变压吸附、催化氧化循环回收,直到达到回收标准后终止运行。经由 VOCs 回收装置回收非甲烷总烃,未满足 $60\text{mg}/\text{m}^3$ 质量浓度标准时将直接排放,高质量浓度油气则继续在催化剂、吸收剂作用下分解,此时可在循环回收与排放过程中尽量减小对生态环境的危害。

2.2 运行不足

2.2.1 油气吸收不佳

就石化企业储运过程 VOCs 回收装置实际运行情况进行分析,能够发现在新排放标准下显然原装置缺乏适用性,主要体现在油气吸收效果与预期效果相差较大,造成原有装置运行时排放的 VOCs 浓度相对较大。按照原有结构分布状况,于真空泵运行期间尽管运用冷凝技术进行回收,但温度指标达标率并不高,导致油气成分处于升温状态,此时对应的平衡分压有所回升,不利于建立完整的循环回收程序,继而导致石化企业生产释放的 VOCs 得不到高效回收。

2.2.2 运行负荷严重

当原有装置运行时缺乏优化结构(冷却器等)时,可能加剧运行负荷,甚至会造成排放的 VOCs 废气出现浓度不达标问题,显然违背企业的生态化生产理念。另外,为支撑吸附技术、吸收技术等回收技术,常需要投放活性炭等吸附剂等材料,若一味在该装置内坚持使用原材料,或者按照原有配比进行投放,此时可能不利于体现强效吸附等功效。而且也不容易保证真空泵能够全部吸附油气成分,从根本上降低运行实效性。

2.2.3 回收效果一般

石化企业储运过程要想确保 VOCs 回收装置在环境净化中体现出显著价值,还应重点关注装置的 VOCs 回收率,若能在原有基础上提高回收率,将有较大可能满足新排放标准。针对原有装置,在回收监测部分缺乏可靠凭证,无法指引石化企业相关人员动态掌握

运行状态,此时更容易造成石化企业承担排放高浓度 VOCs 后的经济损失,因此,针对原有装置并不理想的 VOCs 回收效果,应及时进行技术改造,以便运用新装置优化回收效果,助力石化企业进一步践行绿色生产目标。

2.2.4 运行能耗明显

原有装置运行期间,针对高浓度 VOCs 成分显然无法快速降低质量浓度。据相关调查,在对石化企业质量浓度为 $1\text{万 mg}/\text{m}^3$ 的非甲烷总烃进行回收时,该装置仅运行两个月左右,其质量浓度就降为 $3000\text{mg}/\text{m}^3$,依旧与既定新标准存在出处,而且随着装置长期运行,还会加剧损坏风险,在维修成本上也存在运行负担,促使单纯运行原有装置,可能增加能耗水平。

3 石化企业储运过程 VOCs 回收装置技术改造方法

3.1 加强装置架构改造

实际上,之所以要对原有 VOCs 回收装置提出技术改造计划,是为了满足 $120\text{mg}/\text{m}^3$ 的排放标准。从上文中了解到原有装置运行期间,因未配备冷却器,造成冷凝技术始终得不到预期冷凝回收效果。而冷凝技术作为关乎 VOCs 回收率的关键技术,必然作为改造重点重新设计装置架构。较为主要的是增设冷却器,分别在真空泵变压吸附以及循环泵油气吸收条件之后加装冷却器(循环式 32°C 以下、 10°C 以下),这样可以确保运行改造后的装置可以消除油气温度过高风险。在冷却器辅助下可促使油气温度始终低于 30°C ,自此提高油气吸收有效率,亦能抑制装置高负荷运行现象。在对原有装置进行改造设计时,相关人员除了可以直接安装冷却器外,还可利用预冷器为油气提供预先冷却的操作环境,基本上可将油气温度下调到 4°C ,致使油气以冷凝水液态形式储存于储罐内,相比气态形式,液态 VOCs 对环境的危害性相对较小。

另外,还可在预冷器内部投放制冷剂(短期制冷剂如 R402a 或 R402b),从而提升冷却回收时效性。值得注意的是,在改造原有装置架构时,对于安装冷却器或预冷器的冷凝吸收部分,要求其温度范围保持在零下 40°C 至零下 50°C 内,此时将发挥高效冷凝作用。而且为延长新装置的使用年限,还应定期对冷却器外观、冷却介质流量、出口温度进行检测,尤其出现出口温度升高、冷却介质流量降低等状况时,将直观影响冷凝效果。同时,对于新装置的安装,需要为其提供宽度至少为 4m ,净空高度至少为 4.5m ,内侧

转弯半径最新小为 6m 的消防道路,且用于回收液体的储罐也要具备 400m³ 以下的容积标准,并将储罐和新装置防火间距设定于 9m 以上,促使改造后的新装置表现出高效回收与安全运行状态。

3.2 优配回收处理材料

上文提到的吸收剂、吸附剂、制冷剂等材料,其类型和配比都将影响 VOCs 装置运行效果,所以在改造原有装置时,也要重新调配材料类型。其中应用普遍的材料为活性炭,虽然吸附作用良好,但在装置循环运行中,其吸附效果将呈现下降趋势,此时应重调材料充填步骤,多按照底部先配备大分子材料,而后配备小分子材料的顺序。

此外,还可选用性能更好的替代材料,如使用小分子吸附树脂,该材料主要是利用马沸炉加热树脂,之后在饱和氯化钠溶液浸泡条件下,以磺化(浓度递减硫酸)处理方式进行制备,而后以去离子水清洗,搭配高温活化工艺,此时可促使树脂材料表面形成气孔,选择此材料充当吸附剂,有助于优化 VOCs 装置回收效果。而且也可以应用“活性炭+分子筛”组合材料,将分子筛尺寸设置为 0.35nm 或 0.9nm,将其与活性炭联用,即可达到最佳效果。因此,要保证新装置所用吸附剂等多项材料经过优配设计,为 VOCs 的回收处理带来可靠保障。

3.3 联合在线监测系统

在 VOCs 排放标准日益提升的背景下,石化企业为缩减成本应充分了解当前所运行的 VOCs 回收装置是否符合新标准要求,若不符需立即开设装置改造项目,借此提高储运效益。因此可以研发带有在线监测功能的新装置,经过联合在线监测系统,即可改善 VOCs 回收效果,也能强化回收装置的经济性价值。在线监测在对 VOCs 回收量以及排放浓度进行在线监测时,多设有实时数据入库、数据存储、实时预警以及数据查询分析等功能模块,具体可以参照既有应用经验明晰改造方向。

比如中国石化燕山企业在炼油生产储运过程中,专门运用 VOCs 在线监测系统,对 VOCs 回收装置运行状况实施持续监测,在 220V 工作电源,1200V 的分离电压幅值条件下,按照 25s 的数据采集周期,促使该企业 VOCs 回收装置通过在线监测系统预判运行趋势。经过系统反馈,发现 VOCs 回收装置运行期间,苯乙烯、苯浓度分别可控制在 1.08mg/m³、1.03mg/m³ 以下,且二甲苯回收排放浓度在 0.48mg/m³ 至 1.65mg/m³ 以内,

满足既定标准,证实该企业中运行的改造后的 VOCs 回收装置性能良好。

3.4 运用精准估算方法

在原有装置改造设计环节,还可运用精准估算方法,促使原有装置更具节能性,也能根据精准估算结果(VOCs 排放浓度)确定装置损耗情况。一般在储运过程中常见蒸发静置损耗,精准估算后可指引有关人员确定改造方向。即当储存真实蒸汽压高于 27.6kPa 时,此时要求 VOCs 回收装置配备的储罐溶剂最小为 150m³,且以内浮顶罐为主。若高于 76.6kPa,可以配备固定储罐,经过对半年内浮盘密封状态下不同排放浓度的精准估算,可验证当前 VOCs 回收装置配备储罐质量达标。而后按照上述方法进行技术改造后,还需对新装置的 VOCs 回收率和 VOCs 排放浓度予以统计,经对比若新装置排放浓度降幅明显,且回收率有升高趋势,则证实上述举措值得落实。

4 结论

综上所述,石化企业储运过程关于 VOCs 回收装置的有效运行,多依附于吸收技术、吸附技术、冷凝技术、焚烧技术,虽然原有装置能够满足一定的 VOCs 回收需求,但整体效果不理想,理应立足现有运行不足明晰技术改造方向,从架构改造、材料优配、在线监测系统以及精准估算方法等方面着手,确保石化企业运行改造后的 VOCs 回收装置,达到预期 VOCs 回收效果,促进企业良性发展。

参考文献:

- [1] 姚智.石化企业储运过程 VOCs 回收装置运行情况及技术改造[J]. 炼油技术与工程,2022,52(12):45-48.
- [2] 许欣怡,黄维秋,许艳蕾等.石化罐区挥发性有机化合物(VOCs)的现状与治理[J]. 河南科技,2021,40(11):123-126.
- [3] 刘华欣.石化行业储罐 VOCs 管控及热力焚烧法处理技术研究 VOCs[D]. 中国石油大学(华东),2023.
- [4] 杨正虎,李卫东,靳萍等.宁夏石化行业 VOCs 排放量核算及污染控制手段[J]. 石油化工应用,2020,39(03):122-124.
- [5] 王敏,翁艺斌,陈进富.石油石化行业储罐挥发性有机物治理技术评析[J]. 当代化工,2020,49(02):388-392.
- [6] 姚智.石化企业储运过程 VOCs 回收装置运行情况及技术改造[J]. 炼油技术与工程,2022,52(12):45-48.