

石化行业挥发性有机物污染控制对策研究

曹慎雪

北京中环博宏环境资源科技有限公司

DOI:10.12238/eep.v4i2.1274

[摘要] 石化行业是我国VOCs重点排放源,VOCs排放源项及污染物种类繁多,综合治理难度较大。石化行业VOCs污染控制可通过推进设备及工艺改良实现源头控制;通过开展泄漏检测与修复(LDAR),实施挥发性有机液体储存、装载及生产环节有机废气收集处理,废水集输、处理系统废气收集处理,化学品仓库、危废库VOCs收集处理,控制火炬VOCs排放等实现过程管控;选取合适的治理技术实现末端综合治理。本文通过梳理石化行业VOCs产排污环节,分析了各环节管控措施,提出了石化行业VOCs末端治理技术的建议,以期对石化行业VOCs污染控制提供参考。

[关键词] 挥发性有机物;石化行业;污染控制

中图分类号: Q913.5 文献标识码: A

Research on Control Countermeasures of Volatile Organic compounds Pollution in Petrochemical Industry

Shenxue Cao

Beijing Zhonghuan Bohong Environmental Resources Technology Co., Ltd

[Abstract] Petrochemical industry is the key emission source of VOCs in China, with a wide variety of VOCs emission sources and pollutants, and it is difficult to manage comprehensive treatment. VOCs pollution control in petrochemical industry can realize source control by promoting equipment and process improvement; implement process control by conducting leakage detection and repair (LDAR), implementing organic organic liquid storage, loading, waste gas collection and transportation, chemical storage and hazardous waste warehouse VOCs, and controlling flare VOCs emission; and realize the end comprehensive treatment by selecting appropriate treatment technology. This paper analyzes the control measures of VOCs production in petrochemical industry, and puts forward the end control technology of VOCs in petrochemical industry, in order to provide reference for VOCs pollution control in petrochemical industry.

[Key words] VOC; petrochemical industry; pollution control

前言

挥发性有机物(VOCs)是指参与大气光化学反应的有机化合物,包括非甲烷烃类(烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃等)、含氧有机物(醛、酮、醇、醚等)、含氯有机物、含氮有机物、含硫有机物等,是形成臭氧(O₃)和细颗粒物(PM_{2.5})污染的重要前体物^[1]。臭氧是具有温室效应的气体,VOCs长期大量排放可以间接影响气候变化。考虑到工业活动在国家碳减排工作中的重要使命和极大潜力,以及工业VOCs排放对气候变化的影响,深入开展工业VOCs污染控制,对地方及国

家实现碳达峰及碳中和目标具有重要意义。

石化行业是指以原油、重油、天然气等为原料,生产汽油硫分、柴油硫分、燃料油、润滑油、石油蜡、石油沥青、石油化工原料及下游有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业。

石化行业是我国国民经济的重要组成部分,也是VOCs重点排放源。由于石化行业原料和产品多为挥发性有机物,且生产过程具有高温、高压、深冷等特点,生产过程中难免会存在原料挥发、储罐呼吸废气、法兰及管线跑冒滴漏等,会向空气

中排放大量VOCs,是环境空气中VOCs的重要来源之一^[2]。

《大气污染防治行动计划》实施以来,国家全面加强VOCs治理的顶层设计,石化行业VOCs污染控制取得积极进展,但相对于颗粒物、二氧化硫、氮氧化物污染控制,石化行业VOCs管理基础仍相对薄弱,迫切需要全面加强行业VOCs污染防治工作。

1 石化行业VOCs产排污环节

石化企业VOCs排放源包括设备及管线组件泄漏,有机液体储存与调和挥发损失,有机液体装卸挥发损失,废水集

表1 石化企业VOCs主要产排污环节^[3]

序号	VOCs 主要产排污环节	描述
1	设备及管线组件泄漏	装置或设施的动、静密封点排放的 VOCs。
2	有机液体储存与调和挥发损失	VOCs 排放来源于挥发性有机液体固定顶罐(立式和卧式)、浮顶罐(内浮顶和外浮顶)的静止呼吸损耗和工作损耗。
3	有机液体装卸挥发损失	挥发性有机液体在装卸、分装过程中逸散进入大气的 VOCs。
4	废水集输、储存、处理处置过程逸散	废水在收集、储存及处理过程中从水中挥发的 VOCs。
5	工艺有组织排放	主要指生产过程中装置有组织排放的 VOCs, 其排放受生产工艺过程的操作形式(间歇、连续)、工艺条件、物料性质等影响。
6	工艺无组织排放	主要指非密闭式工艺过程中的无组织排放, 在生产材料准备、工艺反应、产品精馏、萃取、结晶、干燥、卸料等工艺过程中, 污染物在生产加注、反应、分离、净化等单元操作过程中, 通过蒸发、闪蒸、吹扫、置换、喷溅、涂布等方式逸散到大气中, 属于正常工况下的无组织排放。
7	循环水冷却系统释放	由于设备泄漏, 导致有机物进入冷却水一侧, 冷却水将物料带出, 冷却过程由于凉水塔的汽提作用和风吹逸散, 从冷却水中排入大气的 VOCs。
8	火炬排放	工艺装置开停车、火灾事故、公用工程事故及其他事故等紧急状态下, 无法进行有效回收的可燃性气体进入火炬系统焚烧, 火炬排放废气中仍包括未燃烧的 VOCs。
9	采样过程排放	采样管线内物料置换和置换出物料的收集储存过程中, 逸散的 VOCs。

输、储存、处理处置过程逸散, 工艺有组织排放, 工艺无组织排放, 循环水冷却系统释放, 非正常工况(含开停工及维修)排放, 火炬排放, 燃烧烟气排放, 采样过程排放、事故排放共12项^[3], 主要来源有以下9项, 见表1。

2 石化行业VOCs污染控制对策

2.1 源头控制

2.1.1 推进使用先进设备

推进设备改良, 采用减少或改进设备密封点的方法从源头控制VOCs的无组织排放。重点推进使用低(无)泄漏的泵、压缩机、过滤机、离心机、干燥设备等, 比如泵类采用无轴式泵、双机械轴封、密闭抽气系统等高效控制技术, 气体阀门、挥发性有机液体阀门推荐采用隔膜阀, 释压阀采用破裂盘、密闭集气系统, 管线采用焊接方式, 减少法兰连接, 压缩机采用隔膜阀、止漏流体密封并密闭抽气, 含VOCs的采样采用密闭采样或等效设施。液体物料投加采用无泄漏泵或高位槽, 粉体物料采用管道自动计量投加, 也可采用投料器密闭投加。采用全自动密闭式(氮气或空气密

封)的压滤机及全自动密闭或半密闭式的离心机, 采用干式真空泵及闭式循环冷却水系统等。

2.1.2 合理选择挥发性有机液体储存方式

(1) 合理选择罐型及密封方式

企业宜采用压力罐、浮顶罐等替代固定顶罐。采用内浮顶罐的, 内浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用浸液式、机械式鞋形、双封式等高效密封方式; 采用外浮顶罐的, 外浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用双封式密封, 且一次密封采用浸液式、机械式鞋形等高效密封方式; 采用固定顶罐的, 应安装密闭排气系统至有机废气回收或处理装置^[4]。

(2) 合理使用涂漆。尽可能在满足相关规范要求的前提下, 选择白色罐壁涂料, 同时选用不易由于化学变化而降低其反射太阳辐射性能的涂料。

2.1.3 优化挥发性有机液体装载方式

挥发性有机液体装车优先采用底部装载方式。底部装载结束并断开快接头时, 滴洒量不应超过10mL, 滴洒量取连续3次断开操作的平均值; 无法实现底部装

载的应采用带有机锁紧式密封鹤管的顶部浸没式装载方式, 出口距离罐底高度应小于200mm^[5]。

2.2 过程控制

2.2.1 挥发性有机液体储罐VOCs控制

(1) 定期检查浮盘密封。在工作状态下, 浮顶罐浮盘上的开口、缝隙密封设施及浮盘与罐壁之间的密封设施应保持密闭。定期对浮盘进行检查, 检查期间应记录浮盘密封设施的状态, 留存记录。

(2) 加强维护。罐体保持完好, 无孔洞和缝隙, 浮顶边缘密封不应有破损。除取样、计量、例行检查、维护及其他正常活动外, 应关闭附件开口(孔)。储罐的涂层应定期刷涂, 以保护储罐不受腐蚀, 并保持较好的反射阳光的性能。

2.2.2 挥发性有机液体装载VOCs控制

挥发性有机液体装载过程排放的废气应收集处理并满足排放标准, 或连接至气相平衡系统。

2.2.3 生产过程VOCs控制

(1) 设备与管线组件泄漏检测与修复

严格按照《石化企业泄漏检测与修复工作指南》规定, 建立台账, 开展泄漏检测、修复、质量控制、记录管理等工作。参照《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822)有关设备与管线组件VOCs泄漏控制监督要求, 对石化企业动静密封点泄漏加强监管。

(2) 物料输送(转移)、投加、分离、抽真空与干燥

生产过程压滤和离心产生的母液须密闭收集, 因正压产生的废气应收集后接入废气处理系统; 蒸馏、抽真空、抽滤等物料分离产生的废气须收集后接入废气处理系统。干式真空泵排气应排至VOCs收集处理系统, 液环(水环)真空泵、水(水蒸气)喷射真空泵等系统的工作介质循环槽(罐)应密闭, 真空排气、循环槽(罐)排气应排至VOCs废气收集处理系

表2 石化企业常见VOCs治理可行技术

序号	VOCs产排放环节	常见的可行治理技术
1	储罐呼吸废气、有机液体装卸废气	变温吸附、膜分离-变压吸附、催化燃烧CO、蓄热燃烧RTO、蓄热催化燃烧RCO、直接燃烧TO、回收(冷凝、吸附、膜分离)+燃烧组合工艺
2	工艺过程尾气	催化燃烧CO、蓄热催化燃烧RCO、蓄热燃烧RTO、直接燃烧TO等
3	丙烯腈装置的VOCs废气治理	燃烧+选择性催化还原(SCR)净化技术
4	废水集输、储存、处理处置过程废气	高浓度废气(隔油池、气浮池、提升池等)：催化燃烧、蓄热燃烧、蓄热催化燃烧、回收+燃烧组合工艺
		生化废气：生物法

表3 石化企业常见VOCs治理技术适用条件

序号	处理技术	适用废气体积范围 (Nm ³ /h)	适用VOCs 浓度范围(mg/Nm ³)	VOCs 排放浓度	备注
1	变温吸附回收	<3×10 ⁴	1000~1.2×10 ⁶	≤100mg/m ³	
2	吸附吸收	<1×10 ⁴	1.0×10 ⁴ ~1.2×10 ⁶	一般情况25g/m ³ ,少数情况可以实现100mg/m ³	
3	生物处理	<5×10 ⁴	<500	-	
4	冷凝吸附	<5000	1.0×10 ⁵ ~1.0×10 ⁶	一般情况25g/m ³ ,少数情况可实现100mg/m ³ 排放	连续操作工况需要设置在线融霜、双排换热器切换操作
5	膜分离-变压吸附	<1.0×10 ⁴	1.0×10 ⁵ ~1.0×10 ⁶	VOCs: 80~100mg/m ³ 苯: 2~4mg/m ³	操作压力需要在2barg以上; 压缩过程需要使用液环压缩机, 不得使用螺杆压缩机
6	冷凝法	<5000	1.0×10 ⁵ ~1.0×10 ⁶	单纯冷凝排放取决于冷凝物质在制冷温度下饱和蒸气压	连续操作工况需要设置在线融霜、双排换热器切换操作
7	催化燃烧CO	<6×10 ⁴	3000~1/4 LEL	20~100mg/m ³	需注意催化剂使用条件, 可导致催化剂中毒失活物质慎用。
8	蓄热式燃烧RTO	<2×10 ⁵	1500~1/4 LEL	20~100mg/m ³	
9	蓄热式催化燃烧RCO	<2×10 ⁴	600~3000	20~100mg/m ³	需注意催化剂使用条件, 可导致催化剂中毒失活物质慎用
10	直接燃烧技术TO	<5×10 ⁴	500~饱和浓度	20~100mg/m ³	(1)不含氧废气浓度适用范围更广(2)含氧废气有机物浓度不得超过1/4 LEL(3)需采用低氮氧化物型燃烧器
11	冷凝-催化燃烧CO或冷凝-蓄热燃烧RTO	<5000	1.0×10 ⁵ ~1.0×10 ⁶	20~100mg/m ³	连续操作工况需要设置在线融霜、双排换热器切换操作
12	膜分离-催化燃烧CO或膜分离-蓄热燃烧RTO	<5000	1.0×10 ⁵ ~1.0×10 ⁶	20~100mg/m ³	
备注	1、LEL为Lower Explosion Limited,爆炸下限。 2、上述数据为常见适用条件,企业适用技术应根据废气组成、温度、压力、污染物的性质、污染物的含量和废气流量等参数具体确定。				

统。挥发性物料干燥操作单元挥发的有机废气应收集处理。

(3)有机废气收集、传输与处理

空气氧化反应器排放的有机尾气,有机固体物料气体输送废气,用于含VOCs容器真空保持的真空泵排放气,生

产设备通过安全阀排出的有机废气,序批式反应器原料装填过程、气相空间保护气置换过程、反应器升温过程和反应器清洗等过程排放的有机废气,用于输送、储存、处理有机废气的生产设施及污染控制设施检修清扫气,以及生产

装置与设备开停工工况的有机废气,均应接入有机废气处理装置^[6]。

2.3废水集输、储存、处理处置过程VOCs控制

含VOCs废水的集输、储存、处理设施应密闭,产生的废气负压收集后接入废气回收或处理装置。

2.4循环水系统VOCs控制

加强循环水塔和含VOCs物料换热设备进出口总有机碳(TOC)或可吹扫有机碳(POC)的监测工作,出口浓度超过进口浓度10%的,要溯源泄漏点并及时修复^[7]。

2.5化学品仓库、危险废物暂存库VOCs控制

对于化学品仓库、固废仓库应密闭、整体通风换气,置换的废气送废气处理设施处理。

2.6强化控制火炬VOCs排放

可以采用装置排放控制、设置可燃气体回收设施、加强消烟设施、提高火炬无烟处理等手段有效控制。针对火炬排放VOCs,优先推荐设置火炬墙技术,采用多个火炬串联工作,根据实际工况,合理选择火炬的开启和关闭,以保证VOCs的达标排放。火炬燃烧系统应用于生产装置开停车及事故工况下,无法进行有效回收的可燃气体的应急处置,不得作为正常生产工况下大气污染处理设施。企业应连续监测、记录各类非正常及事故工况下引燃设施和火炬的工作状态,并留存记录。

2.7采样过程VOCs控制

建议现有企业对现状开口管线进行改造,加装或更换密闭式采样系统。新建企业应采用密闭式采样系统。

2.8废气收集和末端治理

2.9废气收集系统

企业VOCs废气收集系统应综合考虑生产工艺、操作方式、废气性质、处理方法等因素进行设计,排风罩(集气罩)的设置应符合《排风罩的分类及技术条件》(GB/T 16758)的规定,其中外部排风

罩应按《排风罩的分类及技术条件》(GB/T 16758)、《局部排风设施控制风速检测与评估》(AQ/T 4274)规定的方法测量控制风速。废气输送管道应密闭,整个废气收集系统宜在负压下运行。

2. 10末端治理可行技术

优先选用冷凝、吸附再生等回收技术;难以回收的,宜选用燃烧、吸附浓缩+燃烧等高效治理技术。回收技术推荐选择冷凝法、吸附法、吸收法、膜分离法等工艺;燃烧技术推荐选择常规直接燃烧(TO)、蓄热式燃烧(RTO)、催化燃烧(CO)、蓄热式催化燃烧(RCO)等。禁止采用单一低效措施,如仅采用低温等离子、光催化、光氧化、一次性活性炭吸附等处理技术。

石化企业常见VOCs治理可行技术见表2,各类技术适用条件见表3。

3 企业环境管理措施

3.1 做好运行情况的管理工作

企业应建立健全环境管理台账,按照相关要求记录含VOCs原辅材料采购、使用及回用情况,密封点泄漏检测与修复情况,有机液体储存、装载情况,废水系统密闭情况,循环水系统检测与修复情况,以及废气收集处理系统的主要运行和维护信息等。

3.2 做好设备的维护保养工作

企业应按照相关法律法规、标准和

技术规范等要求建设及使用VOCs治理设施,建立健全VOCs污染防治的各项规章制度,定期对治理设施进行维护和管理,保证其正常运行。治理设施应先于产生废气的生产工艺设备开启、后于生产工艺设备停机。技术人员应定期检查、维护和更换治理设施必要的部件和材料。采用吸附法处理工艺时,应定期更换吸附材料;采用燃烧法时,过滤材料、氧化催化剂、蓄热体等关键耗材应根据质量分析数据及时更换。

4 结语

在我国提出碳排放3060目标的大背景下,开展工业碳减排行动将成为今后相当长一个时期的必然趋势。石化行业作为我国VOCs污染控制的重点行业之一,通过全面降低行业VOCs的排放,将对行业实现碳减排产生巨大的正效应。根据石化行业VOCs产生及排放特点,可从大力推进源头替代、全面加强无组织排放过程控制、推进建设适宜高效的治污设施、深入实施精细化管控等方面,强化行业VOCs污染防治工作,提高管理的科学性、针对性和有效性,促进行业VOCs排放量不断降低。

[参考文献]

[1]环境保护部.“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案[R/OL].2017-

9-14.

[2]卓全录,程志臣.石化行业挥发性有机污染物治理现状及防治建议[J].河南化工,2020,37(11):1-3.

[3]陈亚楠.石化企业VOCs检测分析技术及信息平台建设研究[D].中国石油大学(华东),2017.

[4]田志仁,李石.《石油炼制工业污染物排放标准》之管见[J].环境监控与预警,2016,8(004):58-61.

[5]胡敏.《石油炼制工业污染物排放标准》等6项标准正式发布[J].炼油技术与工程,2015,(07):10.

[6]环境保护部.石油化学工业污染物排放标准[R/OL].http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201505/t20150504_300130.htm,2015-04-29.

[7]环境保护部.挥发性有机物无组织排放控制标准[R/OL].http://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqjbjh/dqgdwryw/rwfbz/201906/t20190606_705905.shtml,2019-07-01.

作者简介:

曹慎雪(1985--),女,汉族,山东新泰人,硕士研究生,北京中环博宏环境资源科技有限公司,研究方向:工业挥发性有机物污染控制、工业园区规划环评、工业建设项目环境影响评价。