

储罐区 VOCs 治理技术现状及分析

许云飞 (大庆炼化公司储运部, 黑龙江 大庆 163000)

摘要: 近年来储罐区 VOCs 的治理情况, 从储罐选择密封型式、储罐罐顶 VOCs 收集、废气收集后的处理三方面进行阐述, 探讨分析储罐区 VOCs 治理技术未来发展方向。

关键词: 储罐区; VOCs; 治理技术

1 前言

挥发性有机物 (Volatile Organic Compounds—VOCs) 是指参与大气光化学反应的有机化合物, 是形成以 PM_{2.5} 和 O₃ 为特征污染物的重要前体物和参与物。研究表明^[1], VOCs 在与大气化学反应过程中显著改变了大气的物理和化学性质, 对区域环境产生了重要影响。随着 VOCs 治理的国家规划和行动、重点行业排放政策和标准的发布, 推进实施 VOCs 治理具有重要意义。

储罐 VOCs 排放源于呼吸损失、蒸发损失和工作损失, 其中呼吸损失是源于环境温度和气压变化, 蒸发损失是由于贮存的物料通过浮顶边缘密封、接缝以及附件蒸发, 工作损失是来自储罐进出物料的液位变化。内浮顶罐的密封圈泄漏、通气孔及固定顶罐的呼吸阀、呼吸人孔都是造成储罐 VOCs 连续排放的主要来源。主要从三个方面控制储罐 VOCs 排放: ①据物料的蒸汽压和储存量合理选择罐型; ②采用适当排放控制措施削减、回收或处理 VOCs; ③通过泄漏检测与维修计划 (LDAR) 防止贮罐的非正常排放。应综合考虑环境效益和经济效益, 首先选择密封型式的改造或进行 VOCs 收集, 再对储罐应力进行核算, 以满足 VOCs 收集后的安全要求, 最后确定储罐 VOCs 收集治理的工艺选择。

2 浮盘及密封的改造

2.1 外浮顶罐

外浮顶罐罐型较大, 不具备增加固定顶的条件且投资较大。宜改善高效密封结构及保证边缘密封性的性能。目前我厂共计 12 座外浮顶储罐, 即 3 座渣油储罐、9 座原油储罐, 分别于 2019 年、2020 年更换浮盘密封, 一次密封采用高效密封, 二次密封采用覆膜结构, 具有一定的体积补偿功能, 确保油气浓度在爆炸极限之外, 可减少挥发性有机液体介质挥发, 一、二次密封组合与同等大小的拱顶油罐相比, 可以减少 95% 以上的挥发。每

季度通过一二次密封之间的气相空间采样孔, 测量可燃气体含量均为零。

2.2 内浮顶罐、拱顶罐

2.2.1 内浮顶罐浮盘及密封改造

传统浮盘底部有油气空间, 遇明火或静电易发生爆炸事故, 存在安全隐患; 且密封间隙大, 自动补偿量小, 边缘损失大。为满足《石油炼制工业污染物排放标准》的要求, 储运部 2018–2019 年对 49 座储罐浮盘及密封进行改造, 从源头治理, 对现有浮盘结构和边缘密封型式进行革新, 浮盘下部与液面全接触, 消除气相空间。边缘密封的高弹性钢板可以自动补偿浮盘与储罐之间的间隙, 使密封始终与浮盘罐壁接触, 极大减少油气挥发空间, 降低储罐 VOCs 排放。近几年对在用的 74 座内浮顶储罐气相空间 VOCs 含量进行定期采样分析, 积累了大量基础数据, 从气相空间 VOCs 含量可以看出各种浮盘及密封的使用效果, 数据分析如下:

表 1 不同类型浮盘密封储罐气相空间 VOCs 数据对比

浮盘类型	平均值 (ppm)	静止状态平均值 (ppm)	收油状态平均值 (ppm)	付油状态平均值 (ppm)
铝制浮筒式浮盘	1090	1292	1379	428
全浸液蜂窝式浮盘	268	241	444	123
复合材料浮盘	130	138	164	61

从上表可以看出, 无论储罐在静止还是动态下, 复合材料浮盘储罐 VOCs 气体持续排放量最低, 全浸液蜂窝式浮盘稍高, 效果最差的是铝制浮盘。因此, 改善浮盘浮盘结构及高效密封结构对 VOCs 治理取得一定成效。

2.2.2 设置氮封保护系统

根据轻质油技术导则中：“储存易氧化、易聚合不稳定的物料；储罐内易形成爆炸性可燃气体的空间；储存含硫较高的油品，易产生 FeS 自燃。需要考虑设置氮封设施”。目前炼化公司对以下储罐设置了氮封保护系统：

表 2 设置氮封储罐一览表

储罐位号	储罐名称	储存介质	氮封主要作用	增设氮封时间
531-535	汽油加氢原料罐	催化汽油	含硫较高，防止产生的 FeS 与氧接触自燃	2013 年建设
541-543	柴油加氢原料罐	常一	含硫较高，防止产生的 FeS 与氧接触自燃	2014 年建设
521-522	甲醇储罐	甲醇	减少 VOCs 排放	2016 年增设氮封
515-517-518	加氢改质原料罐	催化柴油	催化柴油性质不稳定，易氧化造成比色高，增加氮封减少与氧接触氧化	2014 年增设氮封
511-514	加氢改质原料罐	催化柴油	催化柴油性质不稳定，易氧化造成比色高，增加氮封减少与氧接触氧化	2021 年增设氮封
803-806	重整原料罐	石脑油	含硫较高，防止产生的 FeS 与氧接触自燃	2019 年增设氮封
117-118	轻污油罐	不合格柴油	减少 VOCs 排放	2019 年增设氮封

储罐设置氮封系统，利用氮气补充至储罐气相空间，可以最大限度减少储存介质与氧气接触而氧化，确保产品的质量，还能确保油品质量和储罐安全；同时，还可有效抑制油品中轻组分的蒸发，降低油品损耗，减少排出油气的总量。

3 储罐 VOCs 气体收集连接方式

目前储罐罐顶油气 VOCs 治理气相连通系统主要采用气相平衡管、单罐单控（控制储罐排气并实现事故下切断）、单呼阀方案和直接连通切断阀方案（多个储罐气相连通后共用一个气动开关阀控制该连通罐组向总管排气）等连通方式。《炼化企业常压储罐 VOCs 治理安全管理补充要求（试行）》中明确储罐油气收集连接方式优先采用非直接连

通方式（包括单罐单控、单呼阀方案），逐步取消气相平衡管直接连通方式。

3.1 直接连通共用切断阀方案

直接连通方式可实现气相平衡功能，几个储罐共用一个排气开关阀，排气阀与气相总管压力连锁，如下图所示：

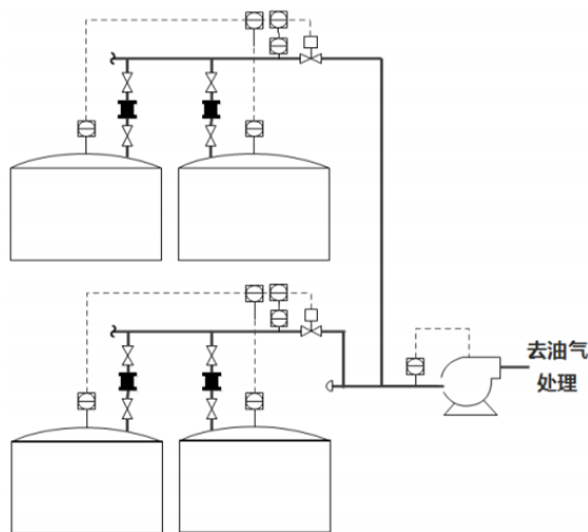


图 1 直接连通共用切断阀方案

3.2 单罐单控方案

单罐单控是指每台储罐气相支线设置一个排气开关阀，并单独控制排气开关阀，如下图所示。

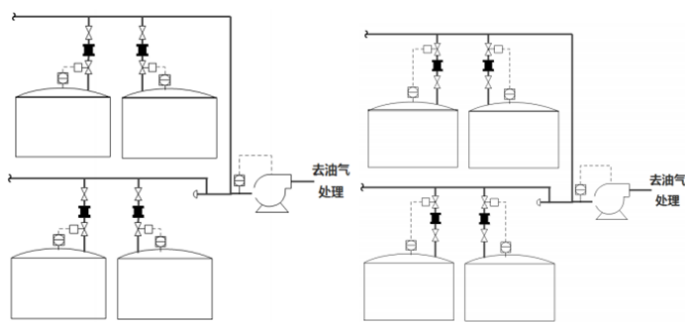


图 2 单罐单控示意图（不属于直接连通）

4 罐区 VOCs 的回收治理技术

末端处理是目前主要的 VOCs 控制方法，主要分为：物理法（冷凝、膜分离、吸附、吸收）、化学法（生物处理、热力燃烧、催化燃烧、低温等离子体以及联合处理等方法）。VOCs 处理设施主要包括专有处理设施如油气回收系统（吸附、冷凝等）、明火燃烧技术、低温燃烧技术、等离子体、生物法系统等和协同处理设施如生产设施（既有硫磺反应炉及焚烧炉、锅炉、加热炉、催化裂化装置再生器等）、全厂性低压瓦斯系统等^[2]。

4.1 冷凝法

根据 VOCs 物理化学特性的不同，将废气通过

冷凝装置冷凝回收。冷水、冷盐水、液氨等,是冷凝法常采用的冷凝介质。冷凝法是目前较为简单且较为成熟的 VOCs 去除方法,当 VOCs 浓度大于 5% 时,处理效果较好,不适合处理低浓度 VOCs。

4.2 膜分离法

膜分离技术基于分离膜两边存在压力差,根据不同的气体分子通过膜的能力以及传质速率的不同来进行分离。膜分离技术对于 VOCs 体积分数大于 0.1% 的废气,分离效率较理想。分离效率高,适用范围广,适应能力强,被广泛运用于化工、能源等领域。由于该技术对使用技术要求不高且能高效地分离有机废气,常与单一的吸附、吸收等方法组合应用,形成集合处理工艺。

4.3 吸附法

物理吸收要是利用吸附剂材料发达的多孔性特点对 VOCs 进行选择吸附,进而达到去除 VOCs 的目的。化学吸附主要利用吸附剂表面特定的官能团与 VOCs 分子间的化学反应。目前用于吸附 VOCs 的材料有碳基材料、含氧材料如沸石和金属有机框架材料、有机聚合物以及复合材料等,其中碳基吸附材料因其具有高比表面积、吸附量大、价格便宜等优点在工业上使用较多。吸附饱和后,需要对吸附剂进行脱附,附剂的寿命较短,脱附过程中易造成二次污染,通常与冷凝法联合处理 VOCs。

4.4 吸收法

表 3 VOCs 主要治理技术对比^[3]

方法	吸收法	吸附法	冷凝法	膜分离法
优点	工艺简单、投资和操作费用低,使用范围较广	操作简单、经济合理技术成熟	回收率较高,可得到二次利用气体	实用技术要求不高宜效率高
缺点	对治理设施效率和吸收剂的品质要求较高	对吸收剂要求较高	对设备技术要求高,成本高昂	无法准确分离某些有机废气

利用 VOCs 中的不同组分在液体吸收剂中的溶解度不同进行吸收分离废气中的 VOCs 吸收剂将气相 VOCs 转移到液相,再进行解吸回收处理,属于典型的吸收单元操作,技术比较成熟。大多数炼化企业采用水、汽油、柴油以及一系列可再生的有机溶剂作为吸收剂,柴油作吸收剂,采用加压并冷凝吸收,可做到 $8\text{g}/\text{m}^3$ 以下。由于吸收法的成效主要依赖于吸附剂,因此,该方法对使用技术要求不高,

但对治理设施效率和吸收剂的品质需求较高,且只能用于连续性运行。

以上四种方法是常规的油气处理技术,通过对比分析,结果如表 3 所示。

4.5 生物处理法

生物处理法的原理是填料层表面的微生物以 VOCs 为碳源和能量源,利用自身的代谢活动将有机物污染物分解为水和二氧化碳等小分子,进而达到降解 VOCs 的目的。生物处理技术具有成本效益高、对环境友好、不易产生二次污染等优点,是 VOCs 防控领域的研究热点,但是对微生物生长环境要求较高,难以分解成分复杂的 VOCs。

4.6 热力燃烧法

热力燃烧法处理 VOCs 主要包括直接燃烧、蓄热式燃烧两种方法。直接燃烧法也称为直接火焰燃烧法,是利用 VOCs 等有机废气在高温(约 1100°C)环境下,分解生成二氧化碳和水。热式燃烧炉是在高温($\geq 750^\circ\text{C}$)环境下,将 VOCs 氧化分解为水和二氧化碳。

5 结语

膜分离-吸附技术,以及吸附浓缩——催化燃烧法、低温等离子体协同催化剂降解法。

通过改善储罐浮盘及密封结构、增加氮封系统、甲醇油气回收(水洗)等措施逐步推进罐区 VOCs 治理,取得一定成效。但目前对高温蜡油、渣油罐还未采用适合的处理措施,根据实际情况,考虑的方案有气相连通+冷凝+低温柴油吸收,更换灵敏度更高、密封效果更好的 10% 超压呼吸阀以及增加氮封系统,以上两种方案均能起到减排的作用,想要达到有治理达标的目的,需引进末端 VOCs 处理技术,并采用多种治理技术配合使用,综合提高处理效率,应是未来发展的重要方向。

参考文献:

- [1] 黄心,刘荣,李红梅,等.VOCs 处理技术研究进展[J].广州化工,2021,13(49).
- [2] 张波.储罐区 VOCs 治理研究及设计探讨[J].云南化工,2020,8(47).
- [3] 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(11).

作者简介:

许云飞(1988-),女,中共党员,2013年毕业于东北石油大学化学工艺专业,现为大庆炼化公司储运部生产技术组工艺工程师。