

石油石化行业储罐挥发性有机物治理技术分析

谈 鑫(中国石油兰州石化公司机电仪运维中心, 甘肃 兰州 730060)

马 龙(中国石油兰州石化公司炼油运行三部, 甘肃 兰州 730060)

摘 要:近年来, 经济建设的不断发展, 使得我国石油石化资源的需求量上涨。在石油石化企业生产发展过程中, 会产生大量的挥发性有机物, 从而对于我国环境造成污染。随着绿色可持续发展理念的不断深入, 石油石化行业的挥发性有机物质治理成为该行业发展的重点。石油石化行业储罐内的挥发性有机物含量在该行业挥发性有机物总量中占比较大。本文简要阐述石油石化行业储罐中挥发性有机物的危害及治理现状, 详细分析其治理技术, 并提出治理策略。

关键词: 石油石化行业; 储罐; 挥发性有机物; 治理技术

石油石化行业在进行有机液储存过程中, 主要是以储罐为容器。因此, 要想对于石油石化企业的挥发性有机物进行治理, 则需要从储罐入手, 通过合理选择储罐型号、完善密封技术等, 保证储罐中挥发性有机物不会出现泄漏, 从而保证我国石油石化行业的生产安全, 促进相关企业转型升级。相关企业在进行有机液储存过程中, 要将储罐内部挥发性有机物的浓度进行合理化控制, 通过利用多种挥发性有机物治理技术, 保证企业生产安全。

1 石油石化行业储罐挥发性有机物的危害

首先, 石油石化行业储罐中的挥发性有机物, 一旦在企业生产运行过程中出现泄漏, 将会引发严重的安全事故^[1]。石油石化企业在生产过程中, 涉及多种类的易燃物, 且生产环节中涉及火、电。储罐中挥发性有机物在排放过程中, 如果浓度过高, 接触到火花后, 将会立刻引发爆炸, 从而严重影响了工作人员及附近民众的生命财产安全。

其次, 石油石化行业储罐中的挥发性有机物内部成分的光化学反应较强, 一旦与光接触, 将会产生有害物质^[2]。挥发性有机物中的光化学反应较强的物质, 极易与空气中的氮氧化物产生反应, 从而产生臭氧等二次污染物, 提高地表臭氧浓度以及烟雾浓度, 进而降低太阳光可见度, 从而阻碍植物进行光合作用, 影响植物生长, 对于农业发展将会带来一定程度的破坏。

最后, 石油石化行业储罐中的挥发性有机物会对人体健康产生破坏。挥发性有机物中的氟利昂等物质会对于平流层产生破坏, 通过光化学反应产生氯原子, 影响臭氧层稳定, 使得臭氧层的臭氧含量下降。从而导致太阳紫外线的辐射量大幅提高, 对于人体皮肤、

免疫系统造成破坏。同时, 挥发性有机物中部分物质通过光化学反应会产生醛类等物质, 对于人体健康将会产生极大的危害。

2 石油石化行业储罐挥发性有机物的治理现状

目前, 我国石油石化行业有机液储罐类型的划分方式主要有五种, 分别是按压力划分、按结构划分、按位置划分、按储存介质划分、按使用场所划分。从侧面可以看出我国石油石化行业有机液储罐种类十分丰富。

现阶段, 我国石油石化行业有机物储罐按照其结构划分主要为固定顶储罐和浮顶储罐。其中前者因其储罐顶部是固定的, 所以其挥发量远大于后者。浮顶储罐的罐顶能够根据储存油面的变化而移动, 在一定程度上能够避免油面和罐内气相空间的接触, 减少挥发量。通过开展相应的实践调研, 结果表明, 现阶段我国石油石化企业的有机液储罐主要为浮顶罐, 但仍有部分企业选用固定顶罐。

浮顶储罐主要分为内、外浮顶储罐两种。前者主要是利用固定顶, 将内浮顶储罐移动的储罐外部进行固定, 避免储罐内有机液受自然环境的影响, 保证有机液的品质。外浮顶储罐则没有外部固定顶。浮顶储罐中挥发性有机物损耗主要受边缘密封效果、挂壁残留、浮盘附件残留、浮盘缝隙残留的影响, 从而造成不同程度的有机液损耗。边缘密封效果是指有密封部件、浮顶、罐壁之间是否产生缝隙, 如果产生缝隙相应的有机蒸气将会通过该缝隙排入大气。挂壁残留、浮盘附件残留、浮盘缝隙残留则是指在有机液使用过程中这三处是否存在液体残留, 使得残留液体与储罐内部气相反应, 产生挥发性有机物, 并通过边缘缝隙

之中排出。

固定顶储罐中的挥发性有机物的产生与排放主要是在其静置和工作之中。在固定储罐静置过程中,相应的储罐内部气相空间与静置区域温度呈现正相关,即温度越高,气相空间越膨胀,从而使得挥发性有机物排出。这一过程主要是由于储罐在室外接受太阳光直射,内部温度上升,气相空间膨胀,压力增加,呼吸阀呼出气体的压力一旦小于该气相空间膨胀压力,将会产生逸散现象,使得挥发性有机物排出。而工作过程中挥发性有机物排放主要是在储罐内部有新物料加入时,会与原气相空间发生置换反应,从而导致挥发性有机物的产生与排放。

依据相应的挥发性有机物治理规范,常见的挥发性有机物治理技术主要为吸附、冷凝、吸附+冷凝等。这些技术的处理气量在 $2.4 \times 10^5 \text{Nm}^3/\text{h}$ 以下, $60 \text{Nm}^3/\text{h}$ 以上。油气去除率最高可以达到 97%。通过对于不同的挥发性有机物治理技术方法进行研究发现,液氮+机械制冷、RTO、RCO、冷凝+吸附的挥发性有机物治理效果较好,液氮+机械制冷去除率在 99%。而 RTO、RCO 对于挥发性有机物中的非甲烷总烃,区域物质去除效果较差。冷凝+吸附的经济效益较差,因此,我国挥发性有机物治理主要以液氮+机械制冷方式为主。

3 石油石化行业储罐挥发性有机物的治理技术

3.1 石油石化行业储罐挥发性有机物的炼油储罐挥发性有机物治理技术

在进行石油石化行业原油、半成品、成品油罐储过程中可以利用炼油储罐挥发性有机物治理技术。目前的油料储罐的容积在 900m³/座以上, 30000m³/座以下。通常情况下罐内的操作压力为 0.1MPa, 温度在 70℃ 以下, 20℃ 以上。由于长时间盛放有机液, 因此, 罐壁会呈现轻微的锈化现象。其内部的挥发性有机物主要集中在 C₂ 合峰到 C₆ 合峰之间, 对于该区间的挥发性有机物进行回收具有较强的可操作性, 以及回收价值。

原油罐的炼油储罐挥发性有机物治理技术可以选用连续多级冷能技术进行挥发性有机物回收。对于轻烃进行降温处理后可以使得挥发性有机物转化为液体, 得到液态汽油, 从而提高原油的利用率。并且, 连续多级冷凝技术在应用过程中, 可以充分利用自动化技术, 操作流程较为简单, 安全系数较高。同时, 在该技术中引入制冷、换热技术, 能够降低设备的能

耗, 提高设备的使用效率, 从而提高挥发性有机物的回收率达到最高状态。

半成品油罐的炼油储罐挥发性有机物治理技术可以选用低压瓦斯法进行处理。因为半成品油罐内部的挥发性有机物成分主要为轻烃, 因此使用低压瓦斯技术能够以最简便的处理方式, 降低挥发性有机物治理成本, 从而进行挥发性有机物回收。

成品油罐的炼油储罐挥发性有机物治理技术可以选用膜分离、吸附+吸收、冷凝+吸附技术。由于成品油罐内部的挥发性有机物成分极为复杂, 因此, 是我国石油石化行业储罐挥发性有机物治理的重点, 需要对于三种治理技术进行技术、经济、环境的多角度分析。

首先, 从技术角度对于膜分离、吸附+吸收、冷凝+吸附治理技术进行分析。前者的挥发性有机物去除率在 96% 左右。后两者去除率、可处理有关气量范围基本一致。从稳定性和易操作性角度而言, 冷凝+吸附治理技术最好, 但该技术的适用性远低于另外两种。因此, 从技术角度考虑, 可以根据炼油成品油储罐内部挥发性有机物的成分, 结合三种技术对于污染物的吸附特征, 进行选择。但是, 这三种技术中膜吸附技术是近几年的新兴技术, 因此该技术需要进行改良, 相应的技术人员如果专业知识及技术水平不足, 选择该技术将可能引发安全事故。

其次, 从经济角度进行膜分离、吸附+吸收、冷凝+吸附治理技术分析, 前者的材料成本远高于后两者。而吸附+吸收技术在应用过程中的基础建设投入远高于其余两者。冷凝+吸附技术的运行成本高于另外两种技术。并且, 膜分离、冷凝+吸附在后期进行运维管理过程中还需要投入一定的资金, 相比之下吸附+吸收技术经济效益最高。

最后, 从生态角度进行膜分离、吸附+吸收、冷凝+吸附治理技术分析, 前两种技术处理后成品油罐内部挥发性有机物会产生二次污染的情况。冷凝+吸附技术能够有效削弱八氟戊醇的贡献度。吸附+吸收对于大气中硫化氢等污染物的治理效果较好。

3.2 石油石化行业储罐挥发性有机物的化工储罐挥发性有机物治理技术

化工储罐挥发性有机物治理技术主要应用在三大领域, 即原料储罐、中介介质储罐、产品储罐。化工储罐的容积在 1000m³/座以上, 4000m³/座以下。通常情况下罐内的操作压力为 0.1MPa, 温度在 30℃ 左右,

温度上下浮动要在 10℃ 以内。其挥发性有机物主要成分是不饱和烃 $C_6 \sim C_{11}$ 。目前,大部分相关行业技术人员认为吸收+膜分离+吸附治理技术的化工储罐挥发性有机物治理效果最好。该技术应用过程中的成本相对较低,且自动化程度较高,操作便利。但是,还有部分相关行业技术人员认为 RCO、活性炭二级吸附+吸收、RCO、吸附吸收+CO,这四类技术对于化工储罐挥发性有机物治理效果更好。同理,将这五种技术从技术、经济、生态三个角度进行分析。

首先,从技术角度对于吸收+膜分离+吸附、RCO、活性炭二级吸附+吸收、RCO、吸附吸收+CO 治理技术进行分析。这五类技术的挥发性有机物去除率均大于 96%,小于等于 99%。其中 RTO、RCO 技术的化工储罐可处理气量最好,且自动化水平较高。但是,这两种技术的适用性较差,稳定性不足,安全性较低。活性炭二级吸附+吸收、吸附吸收+CO 治理技术的稳定性及适用性处于中等偏上的状态。相比之下吸收+膜分离+吸附技术的自动化水平较高,稳定性较强,安全性较好。

其次,从经济角度对于吸收+膜分离+吸附、RCO、活性炭二级吸附+吸收、RCO、吸附吸收+CO 治理技术进行分析。从材料成本角度考虑,RTO、RCO 技术的材料成本较低。吸附吸收+CO 技术材料成本适中,其余两种技术材料成本最高。从运行成本来看 RTO、RCO 技术的运行成本过程,且前期基础建设投入较大。吸附吸收+CO 治理技术的后期维护成本较高。相比之下,吸收+膜分离+吸附、活性炭二级吸附+吸收技术的操作相对简单,运维成本较低,对于环境也不会造成过大的损害。

最后,从环境角度对于吸收+膜分离+吸附、RCO、活性炭二级吸附+吸收、RCO、吸附吸收+CO 治理技术进行分析。研究结果表明 RTO、RCO 技术的环境效益最好,相比于其他三种技术,这两种技术在使用不会产生二次环境污染。

4 石油石化行业储罐挥发性有机物的治理存在的问题及解决措施

4.1 安全问题

第一,气相连接环节中的安全隐患。石油石化行业储罐顶部气相相连将会在储罐在工作运行过程中存在管网共用现象。使得储罐工艺装置、废水处理、挥发性有机物收集等聚集在同一管道之中,进而引发其他环节有机气体泄漏,泄漏的气体与储罐内部混合并

发生反应,将会导致储罐爆炸。并且,相应的气相连接系统的自动化水平较低,一旦发生安全事故,不能够在第一时间内进行管道切断,从而将安全风险的危害扩大。第二,氮封环节中的安全隐患。氮封环节主要是用来处理酸性水、污油罐等。由于空气密度大于氮气密度,因此,利用小密度氮气可以将罐体内部进行填充,从而避免能源损耗。但是,罐体内部物质易与氮气产生反应,形成分压波动,从而引发罐体爆炸。第三,回收及焚烧的安全隐患。在该环节中其管道的连接和装置的运行过程中,罐体内部的酸性物质会腐蚀管线,从而使得已经收集到的挥发性有机物泄漏。并且,如果在这一过程中管线内部氧含量起伏较大,将会引发爆炸。

4.2 安全防范策略

首先,要依据石油石化行业储罐挥发性有机物治理的实际情况,以及管道型号、储罐结构等,选择合适的气相平衡管,从而避免储罐内部各环节运行时出现共用一个管道的情况。依据“单罐单控”的原则,对于气相连接系统进行优化升级,并定期进行风险评估与运维。同时,相关企业成立专门的气相连接系统自动化技术研究部门,提高该系统的自动化水平。其次,在进行氮封处理之前,要对于储罐内部的烃、氧气分压等参数进行检测。并搭建专门的智能监测系统,对于相关参数进行实时监测,一旦出现异常,将会立刻触发警报,并将风险区域位置信息上传到相应运维人员的移动端,便于提高风险处理效率。同时,在选择呼吸阀时,要严格按照国家相关技术标准,选择高质量的呼吸阀。最后,定期对于回收及焚烧系统进行运维管理,检查相关设备的零部件是否受损,如果零件出现问题,及时进行修复。在选择阻火器时,要对于阻火器性能进行综合评估。

5 结论

为了降低我国石油石化行业生产加工过程中的挥发性有机物排放量,保护我国生态环境。有关企业应该加大对于储罐挥发性有机物的治理技术的研究力度,实现相关技术的优化升级,从而促进我国石油石化行业经济、生态、社会效益的共同发展。

参考文献:

- [1] 高学. 基于 AP-42 模型的原油浮顶罐挥发性有机物排放量核算 [J]. 化工安全与环境, 2022, 35(36): 2-6.
- [2] 安隆隆. 石油化工检测常见的问题以及改进措施 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2023, 43(07): 43-45.