

石油石化行业储罐挥发性有机物治理技术分析

冯晓亮（东营诚德能源有限公司，山东 东营 257300）

摘要：石油石化行业生产过程中，储罐区产生挥发性有机物（VOC_s）不可避免，此类有机物易导致生态环境受到污染，引发雾霾以及臭氧污染等天气。本文简要分析储罐挥发性有机物排放因素和种类，并对其治理技术展开分析。分析炼油储罐区、化工储罐区的VOC_s治理技术。并通过回收再利用和销毁分解技术，研究分析储罐VOC_s单一治理技术。同时，除传统治理技术外，可采用复合型技术治理储罐VOC_s，包括转轮浓缩蓄热燃烧、生物过滤联合技术以及DDBD废气处理技术，以供参考。

关键词：石油石化；储罐；挥发性有机物；治理技术

随着石油化工行业不断发展，其排放产生的VOC_s对生态环境造成极大污染，进而危害人们身体健康，在此背景下，国家生态环境部门已发布，在“十四五”期间，更换城市空气考核指标，将VOC_s作为新质量考核指标取代SO₂。因此，相关部门需加以重视储罐VOC_s治理措施，深入分析VOC_s来源和种类。并采取针对性治理手段，结合不同处理技术优点，提高VOC_s排放工作实效，以此降低石油化工行业发展期间，VOC_s排放危害。

1 储罐挥发性有机物（VOC_s）排放因素及挥发机理

石油石化生产过程中，VOC_s产生通常是因为装卸过程挥发、储罐呼吸挥发和废水处理系统挥发以及设备密封泄漏等。由于储罐中常储存有机液体及油品，当对物料进行静止储存或收料时，其油罐适应温度和内部压力会发生较大变化，故易导致物料在储罐中的蒸汽发生膨胀或收缩。而通过呼吸挥发VOC_s的排放形式，则是由于压力阀指标低于橱柜内部蒸汽压力指标产生，并且实现无组织排放。因此，应选择与物料相适配的储罐罐型以及密封形式，满足物料储存过程中VOC_s排放控制要求。同时，导致VOC_s排放主要因素，还涉及自然源以及人为源两种因素，由于自然环境中植物体会释放存在挥发性质的气体，故通过植物体进行释放是自然源的重要因素之一。而相较于自然因素引发储罐VOC_s排放。其人为因素引发VOC_s排放数量较大，工业源、生活源以及移动源皆是人为源排放因素之一。根据相关调查，在2020年发布的污染源报告中，工业源引发储罐VOC_s排放比例最高。在工业源中，产品涂装、包装、印刷涉及的原料储存、运输、石油炼制等操作，皆是引发有机物挥发的主要因素。

VOC_s挥发机理通常与储罐储存息息相关，当储

罐往外输送物料时，储罐内部有机液体会不断减少，少量物体会在储罐罐壁上黏附。尤其是贴附在储罐顶支撑柱上，极易与空气接触，进而引发VOC_s汽损耗。而有机液体也会通过储罐内部浮盘附件、浮盘缝隙等引发蒸汽损耗。另外，石油行业生产中，多数油田所处相对较远，且钻井出油量较大，因此，多数油井旁侧会设立油罐。由于此类油罐多数不安装呼吸阀，致使油罐密封性能较低，故会引发挥发排放。通常是因为静置存放以及工作动静产生损耗。当其静置时，储罐外部会受到太阳照射，导致储罐内部温度逐渐升高，热胀冷缩原理会致使储罐内部压力不断增大，当超出标准值时，则会引起VOC_s挥发逸散。

2 治理储罐VOC_s技术分析

根据调查已知，治理储罐挥发性有机物，其常用技术包括吸附技术、冷凝技术、ROC、吸附+冷凝、吸附+吸收以及吸附吸收+CO技术。采取以上技术均可以有效治理储罐挥发性有机物排放量，其中，吸附技术相较于其他治理技术，治理实效较低，而冷凝技术实效较高。在治理技术具体应用过程中，吸附技术和吸附结合吸收技术利用率较高，但治理时，此两项技术资源损耗较多，且易引发二次污染。而冷凝技术治理实效较高，但需大量电力支持，导致后期维护成本增多。由于石油和石化生产过程，其VOC_s排放特征存在较大差异，故需对两者储罐治理技术分别展开分析。

2.1 炼油储罐区VOC_s治理技术

石油生产过程中，在储罐区储存的石油包括石油原油、半成品油和成本油三种类型。其油罐储存类型多为浮顶，压力值常设为标准常压值，且油罐内部温度保持在20-70℃。若油罐储存发生废气排放，工作人员可采用冷凝技术，治理回收炼油储存罐排放的挥发性有机物。通过冷凝降温处理实现原油液态，并对

油气资源进行回收。从其技术角度分析冷凝技术以及冷凝结合吸附技术,利用两种技术可有效治理,还可结合膜分离法,令治理实效达到95%以上。由于冷凝技术自动化程度较高,故工作人员可根据挥发性有机物特性,选择滤膜以及吸附剂种类。同时,从经济角度分析储罐VOC_s治理技术,使用冷凝技术时,其制冷剂能降低冷凝设备消耗,而且设备占地面积较大。还可通过优化制冷系统,进一步提高排放处理成效。可有效降低资源成本消耗。而且冷凝技术内部零部件具有智能化特性,进而导致冷凝技术应用过程中更加安全、可靠。另外,半成品油储存油罐中,通常储存油质较轻的石油原料,其组成成分,轻烃占比较大。因此,针对半成品油储罐,若要实现排放治理达到良好效果,工作人员需采取低压瓦斯法展开治理。根据相关数据调查,此技术治理成效满足VOC_s治理标准,且施工工艺较为简单,设备维修成本管理较低。治理成品油储存罐产生VOC_s排放时,由于成品油储罐中多数储存液化气、燃烧油、柴油、煤油等,其内部VOC_s储存量较大,是VOC排放污染主要来源。故治理此种类型储存油罐有机物排放,工作人员可采取吸附结合吸收技术、冷凝技术展开治理。

2.2 化工储罐区VOC_s治理技术

化工生产时物料储存罐区通常分为原料储存罐、产品储罐、重整油储罐、精制油储罐等。产品储存罐区通常应用芳烃罐,结合生产过程中中间储罐,实现原料提取、生产油提取等。大多数芳烃储罐,其内部设置内浮顶部,压力依旧设置为标准常压值,但储罐内部温度需设置为40℃左右。由于芳烃储罐在石化生产过程中应用广泛,故其OFP贡献度较高,易产生大量以不饱和性C₆-C₁₁为主的有机物。针对不同的挥发性有机物排放类型,工作人员可采取活性炭吸附吸收技术、ROC、吸附吸收+CO技术以及吸收+膜分离+吸附技术。应用以上多种技术。从技术角度展开分析,每种技术治理VOC_s排放效果都达到99%左右。由于ROC技术适用范围较广,故其处理的排气量高于其他几项技术处理量。例如,燕山石化生产以及齐鲁石化生产,其储罐VOC_s排放约为35000/240000Nm³/h。但由于ROC技术运行温度因素,致使RCO技术运行稳定性较差,故从技术实用方面相比较,其他几项技术自动化、集体化水平高于RCO技术。同时,根据相关数据调查,大多数专家认为,治理芳烃储罐VOC_s排放时,采取吸收+膜分离+吸附技术,可达到最佳控制时效。此项技术设备占地面积不大,且自动化程

度高,工艺简单,还可有效避免由于吸附产生的热效应安全缺陷。

2.3 储罐VOC_s单一治理技术

传统储罐VOC_s排放治理手段,其单一治理技术,可分为预防处理以及净化治理。对石油化工原料进行清洁或改进工艺方式,可从根本上抑制VOC_s气体产生,作为预防处理。在具体实践过程中,采取预防处理会导致资源成本增加,而治理效果也存在局限性。因此,大多数石油化工企业,治理VOC_s气体排放时,常采用净化手段展开治理,即利用特殊技术回收分解挥发性有机物。以此降低VOC_s气体排放量。可通过回收再利用技术以及销毁分解技术,开展VOC_s气体排放工作。

2.3.1 回收再利用储罐VOC_s技术

利用技术手段实现储罐VOC_s气体排放,对其回收再利用。其主要技术方法包括上述已知的吸附技术、吸收技术、冷凝技术以及膜分离技术等,对其5种方法深入分析,掌握其处理原理。根据VOC_s气体主要特性选择吸附剂,展开吸附吸收工作,以此净化VOC_s气体,即为吸附技术处理原理。其吸附技术优势为,可处理大量浓度较低的VOC_s气体,还可根据治理实际情况,及时更换吸附剂。吸附技术治理核心则是吸附剂,通常情况下,活性炭、吸附树脂、金属有机骨架等,均是吸附剂主要材料。由于活性炭表面积大,且孔结构较为丰富,故是吸附剂主要应用材料。吸附树脂作为吸附剂材料,其结构稳定且存在高分子聚合物,因此,可有效治理VOC气体排放。而具有低密度多孔结构特性的金属有机骨架,可提高吸附剂吸附能力,进而提高储罐VOC_s治理实效。利用吸收技术展开储罐治理工作,则是将液体吸收剂融入罐中,观察溶解度差异,再展开治理工作。此项技术操作流程简单,选择与气体适配的吸收剂。可加快后续处理操作进程。而冷凝技术则是在气体产生不同的压力值时,通过冷凝降低温度,冷却有机液体,实现压力值提高,进而达到有效治理目的。冷凝技术常应用于范围较小、浓度较高的储罐治理工作。同时,膜分离法具有选择透过性能,可有效分离储罐VOC_s,达到净化的目的,且不易产生二次污染。但膜分离法中的分离膜,对于稳定性及适配性存在较高要求,因此,在储罐治理工作中应用受限。

2.3.2 销毁分解储罐VOC_s技术

销毁分解技术,即是在反应条件下分解VOC_s,将其分解为二氧化碳以及水分子。此项技术通常包括

直接燃烧法、催化燃烧法、光催化氧化法等多种分解方法。采取直接燃烧法,展开储罐治理工作,需在高温条件下进行,实现充分燃烧,令其形成二氧化碳以及水分子。若想应用直接燃烧法实现治理工作实效,工作人员可选择治理高浓度的储罐 VOC_s。而应用催化燃烧法,应在 VOC_s 加入催化剂前提下展开处理,并降低反应周围环境因素,实现快速催化 VOC_s,生成二氧化碳及水分子。由于催化氧化 VOC_s 气体前,先行加入催化剂故可降低反应所需能量。令此种治理方法应用愈发广泛。同时,催化剂作为催化燃烧法的核心,在气体中加入催化剂,应根据催化剂活性组分不同,选择与气体相适配的催化剂,避免催化剂活性较高,导致组成分子失活。

而光催化氧化法即是在光辐射条件下,利用半导体催化剂,实现气体分解。利用光催化氧化法,其优势是可同时分解类型不同的气体,并且在温室下也可产生反应,但应注意处理高浓度储罐时,不可应用此方法进行处理。

3 研究分析复合型技术治理储罐 VOC_s

针对组成成分较为复杂的石油石化储罐 VOC_s,可针对性选择治理技术。在目前石油石化行业发展过程中,常利用多项技术相结合展开治理工作。其效果良好的复合型技术,包括转轮浓缩蓄热燃烧技术、生物过滤联合技术以及 DDBD 废气处理技术等。

3.1 转轮浓缩蓄热燃烧

将疏水性沸石加入储罐 VOC_s 中,通过浓缩转轮操作,实现吸附于沸石上,可有效去除储罐内气体,从根本上避免挥发性有机物排放。在通过沸石吸附后,产生洁净气体,利用烟囱等排放路径,将其向大气中排放。在此过程中,转轮操作时,应按照均匀速度旋转,每小时可达到 1-6 转。首先,吸附区工作完成后,将其传送到脱附区,脱附区存在的加热气体会实现 VOC_s 脱附。其次,再通过沸石转轮,再将其传送到吸附区,持续进行吸附工作,使其有机气体充分挥发。最后,将脱附后的有机废气传输至焚化炉,利用燃烧形成二氧化碳和水蒸气,再向大气中输送。此种治理技术可实现治理全程自动控制,其操作简单,还可达到治理效果在 95%—99% 之间。另外,在转轮浓缩蓄热燃烧技术治理过程中,由于燃烧炉温度持续均匀,避免了 NO_x 产生,可有效减少二次污染。

3.2 生物过滤联合技术

生物过滤联合技术,即将上述所描述的光氧化技

术、活性炭吸附以及生物降解相结合,充分发挥其作用,实现储罐气体降解。首先,需将储罐气体降解为可溶性物质,形成易生物降解性质。进行此项操作,可利用紫外线设备实现讲解操作。VOC_s 气体中难降解物质充分氧化,进而快速释放转化后的物质被后续生物降解单元治理。利用生物过滤联合技术,其治理率可达到 18%—95%。同时,由于此项技术操作过程中,涉及的设备体积较大,治理成本较高,故此项技术适用于有机原料处理、石油化工生产以及其他废弃生产行业。例如,采取生物过滤联合技术,可有效治理苯乙烯废气。

3.3 DDBD 形成等离子废气处理技术

通过 DDBD 双介质进行阻挡放电操作,其产生的等离子体可实现高电压放电。相较于传统电晕放电形式形成的等离子技术,电晕放电增加了 50 倍,其放电密度亦增加至放电量 130 倍,可通过高压电泳,快速分解 VOC_s 气体。而此项技术,其操作优势体现在运行成本较低、储罐治理效率可达 80%—98%。并且在治理环境温度差异较大的前提下,依旧可以正常运行,不受治理过程中实际情况影响。应用 DDBD 形成等离子废气处理技术,不仅可以用于储罐 VOC_s 治理,由于技术优势,还能够应用在污水处理厂、皮革加工以及垃圾处理厂等易产生废弃气体场地。

4 结语

综上所述,石油石化行业,其储罐区挥发性有机物,通常由于储罐自身因素、设备因素、处理系统因素等,而产生泄漏。对其治理技术展开分析,分析 VOC_s 处理技术,从根本上避免有机物排放,优化生态环境,降低对人们身体健康的损害。对其石油石化行业,炼油及化工储罐区适用的治理技术展开分析,分析储罐 VOC_s 单一治理技术以及复合型治理技术,分析其治理原理和治理实效,高效实现挥发性有机物排放减少。

参考文献:

- [1] 冯军. 储罐挥发性有机化合物治理技术的应用 [J]. 石油化工技术与经济, 2021, 37(02): 49-54.
- [2] 周勇, 张志勇, 李永武. 炼化企业常压储罐的 VOC_s 回收治理 [J]. 山东化工, 2022, 51(14): 222-224.
- [3] 孙豆, 王云刚, 戴艳俊, 等. 挥发性有机物治理现状及处理技术分析 [J]. 动力工程学报, 2023, 43(05): 641-654.