

油气储运罐区挥发性有机物回收处理工艺创新

曹小健（中国石化湖南石油化工有限公司储运部，湖南 岳阳 414000）

摘要：挥发性有机物回收处理技术是目前油气储运罐区的环境保护核心技术，本文针对某石油化工大型企业油气储运罐区的实际工程建设需求，创新性地提出了一种油气储运罐区新型组合式 VOCs 回收处理工艺，主要由预冷凝—吸附—膜分离三级联合作为 VOCs 的联合回收处理工艺。新工艺的稳定可靠、操作灵活、经济效益和社会效益均较好，为同类油气储运罐区 VOCs 净化治理提供一种可供借鉴的先进技术。

关键词：油气储运罐区；挥发性有机物；回收处理工艺

中图分类号：X74

文献标识码：A

文章编号：1674-5167(2025)025-0066-03

Innovation of volatile organic compounds recovery and treatment process in oil and gas storage and transportation tank farm

Cao xiaojian (Storage and Transportation Department of Sinopec Hunan Petrochemical Co., Ltd., Yueyang Hunan 414000, China)

Abstract: volatile organic compounds (VOCs) recovery and treatment technology is the core technology of environmental protection in the oil and gas storage and transportation tank farm at present. According to the actual engineering construction needs of the oil and gas storage and transportation tank farm of a large petrochemical enterprise, a new combined VOCs recovery and treatment process in the oil and gas storage and transportation tank farm is innovatively proposed in this paper, which mainly consists of pre condensation adsorption membrane separation as the combined VOCs recovery and treatment process. The new process is stable and reliable, flexible operation, and has good economic and social benefits. It provides an advanced technology for the purification and treatment of VOCs in similar oil and gas storage and transportation tank farms.

Key words: oil and gas storage and transportation tank farm; Volatile organic compounds; Recycling process

对环境质量的要求提升以及挥发性有机物的防治成为油气储运罐区环保工作的一项艰巨而迫切的任务。挥发性有机污染物（volatile organic compounds, VOCs）大多数有毒、有害，具有一定的致癌性；其参与光化学反应，形成光化学烟雾对环境造成破坏。常规 VOCs 处置技术方案回收率低下、能耗大、运行费用高等特点难以满足当下 VOCs 减排形势，因此，各种新 VOCs 回收工艺应运而生。

1 工程概况

1.1 项目基本情况

某项目位于我国某大型石化企业内部，处理的主要有原油储罐区、成品油储罐区、化工原料储罐区的 VOCs。储罐区内主要有各类储罐 126 个，总仓储容量为 450 万 m³。其中，原油储罐 42 个，单罐储量为 10 万 m³；汽油罐 36 个，单罐储量 5 万 m³；柴油罐 28 个，单罐储量 8 万 m³；化工原料罐 20 个，单罐储量 3 万 m³。储罐区的 VOCs 主要由储罐的大、小呼吸以及储罐区装卸过程造成的油品损耗、设备泄漏而产生，日 VOCs 排放量约 85t/d，主要以烷烃类、芳烃类和含氧有机化合物为主。

1.2 原有处理工艺分析

该储罐区之前 VOCs 处理采用了常规的活性炭吸

附工艺，设计处理风量为 15000 标 m³/h。该活性炭吸附装置中，活性炭吸附罐共计 12 个，每个吸附罐内装填 3.5t 活性炭，采用 2 用 1 备的模式运行。实际运行过程中发现，采用活性炭吸附工艺存在的问题主要有：针对较高的 VOCs 浓度，活性炭吸附工艺的吸附效果随着运行逐渐降低，尤其在夏天气温较高，设计 95% 的吸附率降到了 70% 左右；活性炭吸附处理工艺的活性炭更换频次较高，平均 15d 就需要更换 1 次；对不同种类的 VOCs 适应较差，对于含硫的和高沸点有机物，效果不是很好，且更换下来的废活性炭的处理成本也较高。

1.3 新工艺技术方案

为解决原有工艺的问题，提出对单台脱硫塔工艺进行改进，采用预冷凝—吸附—膜分离的三元耦合技术，目的是通过前二级耦合降低三级耦合中各处理单元的负荷，多级耦合实现不同类型 VOCs 回收及系统各单元的协同性控制，更加高效经济^[1]。该工艺流程思路是：预冷凝单元回收高沸点的凝集有机物，吸附单元回收中等浓度的 VOCs，膜分离单元回收余下的轻组分，三者分体处理，串联设计，各部分通过智能控制系统，达到协同运行。各单元按照工况温度、脱硫后烟气流量动态调节处理参数，保证工况流量及温

度条件下高效运行。同时，工艺流程还考虑增加脱硫尾气的热量回收系统以及溶剂的回收，提高对热量及溶剂的回收，做到节能增效。

2 挥发性有机物回收处理工艺创新实践

2.1 预冷凝处理单元

预冷凝系统为多级渐进冷凝系统，各级之间温度逐渐降低，因此通过对不同温差的控制，来实现对不同有机物的选择性冷凝回收^[2]。整个冷凝系统共采用三级冷凝串联的结构，各级之间连接有缓冲罐和分离罐，在前一级冷凝后经过温度控制，然后进入缓冲罐中，并通过分离器来与后一级冷凝机分离开来，这样就实现了在不同的冷凝温度下对不同有机物的分离回收。预冷凝一级冷凝的控制温度为 5 ± 1 ℃，在该温度下有机蒸汽中主要包括 C7 以上的重质烷烃类有机物和苯、甲苯、二甲苯等的芳烃类有机物，所以该冷凝系统的主要目标是对此类有机物的冷凝回收，温控模式为 PID，通过对温度传感器控制冷却介质流量，使预冷凝温度差控制在 ± 0.5 ℃。预冷凝二级冷凝的控制温度为 -15 ± 2 ℃，主要冷凝有机蒸汽中主要包括 C5-C7 范围内的中等沸点有机物，即戊烷、己烷、庚烷等直链和支链烷烃有机物。三级冷凝温度则为最低值，一般采用温度为 -35 ± 3 ℃，可以用于回收部分 C4-C5 的轻质组分，同时对于前一级没有冷凝的有机蒸汽还可以起到补充冷凝的效果。

冷却介质系统采用乙二醇水溶液为载冷剂，调节乙二醇浓度配比得到不同冷却温度需求；第一级冷凝器载冷剂浓度为 30%，冰点为 -15 ℃，循环流量 $450\text{m}^3/\text{h}$ ；第二级冷凝器载冷剂浓度为 45%，冰点为 -28 ℃，循环流量 $380\text{m}^3/\text{h}$ ；第三级冷凝器载冷剂浓度为 55%，冰点为 -42 ℃，循环流量 $320\text{m}^3/\text{h}$ 。载冷剂循环采用高效离心泵加变频调速装置，按负荷自动调节循环流量，既满足冷却要求又能节约耗能。制冷装置选用螺杆式制冷压缩机组，制冷剂为环保型 R134a，制冷量 1200kW，能效比 3.2。

预冷凝单元中冷凝系统的工艺设计较为巧妙，每一组冷凝器后面都单独设有气液分离器，分离器中设有丝网除沫和重力沉降区^[3]。预冷凝部分的气体中，一级分离器的气量为 $18000\text{Nm}^3/\text{h}$ ，分离效率 99.5%，可有效把冷凝液和未冷凝气体进行分离，分离出的冷凝液由液位控制阀自动排出至回收罐，排出的气相进入下一个级别的冷凝器进行冷凝。自动除霜系统是保障低负荷运行的必要装置，热气除霜自动除霜系统采用热气除霜的方法，在检测传感器检测压差大于设定值的情况下，会自动开始除霜。除霜期间换热器切换至旁路，高温的制冷剂蒸汽通过换热器融霜，除霜时

间在 15min 内完成，除霜结束后恢复装置的正常运行。

2.2 吸附处理单元

吸附处理单元为整个工艺的主体，采用新型复合吸附材料及改善的径向流吸附塔，可实现中浓度 VOCs 的净化回收^[4]。吸附材料采用活性炭纤维与改性分子筛的复合形式，其中活性炭纤维含量为 65%，改性分子筛含量为 35%。活性炭纤维使用聚丙烯腈基材料高温炭化、水蒸气活化制成，比表面积约为 $1450\text{m}^2/\text{g}$ ，微孔孔径分布在 $0.5 \sim 2.0\text{nm}$ ，对于 C4 ~ C8 的烷烃类化合物的吸附性较好；改性分子筛为 13X 型的分子筛，通过稀土金属离子交换，孔径在 1.0nm 左右，对苯系物具有较好的选择性吸附。通过复合工艺制成柱状颗粒，粒径为 $3 \sim 5\text{mm}$ ，机械强度大，不易粉化，具有良好的流化性。

吸附塔选用径向流模式，相对于传统轴流模式的吸附塔，存在压降小、均匀分布、负荷能力大等优点。吸附塔共 8 个，直径 3.2m ，内径 1.8m ，每台高度 8.5m ，有效吸附段高度 6.0m 。塔内设径向流分布器，进气由塔的中心圆筒进入，向塔壁径向外扩散通过吸附层，然后从塔壁收集净化后的气体，使气体的流速在吸附层中分布更均匀，克服了轴流向流动容易出现的沟流和短流现象。每个吸附塔填充复合吸附材料 4.2t ，吸附层厚度 0.7m ，空隙率约 0.42。内设气体预分布器和后分布器，气体在吸附层内均匀分布。根据上述吸附塔设计参数分析，吸附塔采用 4 吸 2 备 2 再生，运行正常时出口端监测 VOCs 浓度小于等于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，系统吸附塔全部运行，塔 A 吸附出口气流浓度监测点出口浓度一旦监测值超过 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，控制程序自动启动备用塔运行，塔 A 开始再生，系统切换时间控制在 5min 内。

冷凝回收系统包含再生过程脱附产生的含 VOCs 蒸汽经冷凝回收系统处理，实现有机溶剂回收再利用^[5]。一级冷凝器为冷却水冷却，把温度控制在 35 ℃，冷凝高沸点有机物及大部分水蒸气，二级冷凝器为冷冻水冷却，把温度控制在 5 ℃，冷凝轻质有机物。冷凝液在重力分离器内进行油水分层，有机含量在 85% 以上可以直接回收使用或者送至精馏装置进行提纯，水相中残余的有机物含量小于 $500\text{mg}/\text{L}$ ，经生化处理后达标排放。

2.3 膜分离处理单元

膜分离处理单元是本项目的新工艺技术核心，该单元利用具有较好溶解扩散特征的膜材料对有机挥发性组分气体分子的选择通过性，实现高效的 VOCs 分离回收，膜分离技术的核心是对有机气体进行膜分离，采用聚合物复合膜，膜材料的溶解扩散选择性是

通过溶解—扩散的分离机理来实现的，有机分子首先在膜中溶解，在浓度梯度的作用下扩散到透过侧，改性聚酰亚胺膜在有机气体中具有很好的溶解能力，尤其是对于苯系物和C4-C6烷烃类组分具有较佳溶解性选择性，同时经控制膜的微观结构形成有机组分分子扩散所需要的较大自由体积，使溶解选择性和扩散选择性得到了有机结合，这种协同作用使得该膜对分离组分的分离因子极高。从气体渗透实验中，该膜正己烷对氮气的分离因子为165，苯对氮气的分离因子为210，甲苯对氮气的分离因子达到245，均为现有分离膜无法比肩的优异分离性能。

膜组件采用螺旋卷式结构，该类型膜组件的优点是装填密度大、压降低、费用低，适用于大工业生产规模。膜组件有效膜面积28m²，组件外径200mm、长1500mm。膜组件主要组成部分有分离膜、透过侧导流网、进料侧隔网、密封条等组成，分离膜有效厚度0.5μm，能满足一定的机械强度和理想的透过通量。透过侧导流网材料为聚丙烯，网孔为1mm，能实现透过气体的低阻力流动分布。进料侧隔网材料为聚四氟乙烯，厚度0.8mm，起支撑膜片和让进料气体得到均匀流动的作用，密封条材料为氟橡胶，满足膜组件在高压情况时能起到密封的作用。

膜分离系统气源部分，膜分离系统的气体必须经过预处理，去除固体颗粒物、油雾与液滴、水分，预处理部分采用除尘过滤器、除油过滤器、干燥器三级处理。过滤器选用聚四氟乙烯滤芯，其过滤精度为0.1μm，可去除气体中颗粒物。除油过滤器利用聚结分离技术去除油雾、液滴等，可保证气体洁净度。干燥器利用变压吸附技术，使得气体中水的露点≤-40℃，避免膜组件内部出现结露现象。经过预处理后气体能够满足膜系统的进气要求，也能够保证膜系统的长周期稳定运行。

在膜分离过程的透过侧产出了浓缩气体，其中含有浓度高达8000mg/m³左右的VOCs，远远高于进料浓度（约提高了160倍）。透过气体经过后续的压缩冷凝装置加以回收，压缩机为螺杆式，压缩比为8:1，出口压力为0.8MPa；压缩气体在压力出口前冷凝冷却至5℃，在此温度下大部分有机物被冷凝成液体，冷凝液收集于重力分离器，冷凝回收率约为75%。而未冷凝的轻组分返回膜分离进料端加以循环，以进一步提高总回收效率。

3 工艺运行数据及效果分析

3.1 处理效率数据分析

表1展示了新工艺系统各处理单元的运行效果数据。从数据可以看出，三级联合处理工艺实现了

VOCs的高效回收和净化。

表1 各处理单元运行效果

处理单元	进口浓度 (mg/m ³)	出口浓度 (mg/m ³)	去除效率 (%)	回收效率 (%)	处理量 (m ³ /h)
预冷凝单元	3580	1250	65.1	92.3	18000
吸附单元	1250	48	96.2	84.6	15500
膜分离单元	48	16	66.7	75.2	12000
总系统	3580	16	99.6	87.4	18000

计算可得，系统总VOCs去除效率为(3580-16)/3580×100%=99.55%，总体回收效率为87.4%，较原采用的活性炭吸附工艺相比，新工艺处理效率提升了29.6个百分点，回收效率提升了52.4个百分点。

3.2 环境效益评估

表2展示了新工艺实施前后的环境指标对比数据。

表2 环境效益对比分析

环境指标	实施前	实施后	改善幅度	单位
VOCs年排放量	1850	95	94.9%	t
苯系物排放量	285	8.5	97.0%	t
非甲烷总烃排放量	1420	72	94.9%	t
排放浓度	85-120	15-25	76.5%	mg/m ³
资源回收量	580	2280	293.1%	t

从环境绩效的角度来看，本工艺更换后VOCs年排放量由1850t下降到了95t，降低的幅度达到了94.9%，效果明显。

4 结语

本文提出的预冷凝—吸附—膜分离三级联合VOCs回收净化工艺，通过集成技术开发和工程优化实践，突破了VOCs治理技术在大型油气储运罐区的技术瓶颈，并随着环保要求更加严格和技术持续完善，该工艺技术在更多油气储运行业中实现推广应用，为实现行业绿色发展和环保目标起到积极推动作用。

参考文献：

- [1] 宋阳. 挥发性有机液体罐区油气回收装置设计处理能力估算 [J]. 科技创新导报, 2022, 19(9):1-4.
- [2] 郭玮. 储油库挥发性有机物源头、过程及末端治理技术研究 [J]. 中文科技期刊数据库(全文版)自然科学, 2024(1):0010-0012.
- [3] 李玉祯, 王梓键. 有机液体罐区 VOCs 排放计算及治理措施研究 [J]. 山东化工, 2024, 53(13):269-273.
- [4] 曾坤, 高兴娜. 冷凝+催化氧化处理技术在罐区及装车栈台油气处理系统中的应用 [J]. 当代化工研究, 2024(6):120-122.
- [5] 王继新. 基于变压吸附方法针对 VOCs 分离回收涉 LPG 罐车清洗技术应用 [J]. 特种设备安全技术, 2024(5):20-21+34.