

doi:10.16597/j.cnki.issn.1002-154x.2021.12.007

石油化工罐区废气治理实例分析

刘 玮

(南通江山农药化工股份有限公司,江苏 南通 226017)

摘 要 通过一实际案例介绍了如何选择罐区废气收集方式,如何确定储罐呼吸量。废气预处理采用了深冷回收,末端尾气治理设施采用了新型的超低排放燃烧系统。该工艺具有处理效率高,尾气浓度适应性强,经济性好等优点,可作为储罐区尾气集中处理的一类有效处理方式。

关键词 呼吸量 冷凝回收 超低排放燃烧系统

中图分类号:X74 文献标识码:A

Analysis of Waste Gas Treatment in Petrochemical Tank Farm

Liu Wei

(Nantong Jiangshan Agrochemical & Chemicals Co., Ltd, Jiangsu Nantong 226017)

Abstract Through a practical case, this paper introduces how to select the waste gas collection mode in the tank farm, how to determine the breathing capacity of the tank, the cryogenic recovery is adopted for the waste gas pretreatment, and the new ultra-low emission burner is adopted for the tail gas treatment facilities. The process has the advantages of high treatment efficiency, strong adaptability to tail gas concentration and good economy. It can be used as an effective treatment method for centralized treatment of tail gas in tank farm.

Keywords respiratory volume condensation recovery certified ultra-low emission burner

随着《挥发性有机物无组织排放控制标准 GB 37822—2019》(2019年7月1日实施)、《大气综合排放标准 DB32/4041—2021》(2021年8月1日实施)等标准的正式颁布和实施,尤其是《挥发性有机物无组织排放控制标准》针对挥发性有机液体储罐的废气收集提出了新的要求^[1]。原先化工大宗原料储罐有机废气多采用的活性炭吸附处理方法,已不能满足新标准的排放要求。

为此,本文针对某化工原料罐区的废气收集处置实际案例,提出了相应的废气收集及处理方式,供化工企业参考。

1 储罐废气收集

根据《石油化工储运罐区 VOCs 治理项目油气连通

工艺实施方案及安全措施指导意见》(中国石化炼发函[2016]127号),石油化工原料罐区、中间原料罐区及“三苯”等成品罐区的储罐须进行废气收集改造^[2]。

其中,内浮顶储罐罐壁(顶)的排气口等与外界连通的开口应封闭,尽量利用储罐原有开口增设 VOCs 收集管道并完善压力仪表检测措施及紧急泄放设施, VOCs 在国内指常温下饱和蒸气压大于 70 Pa,常压下沸点在 260 °C 以下的有机化合物,或在 20 °C 条件下,蒸气压大于或者等于 10 Pa 且具有挥发性的全部有机化合物。封闭后需重新校核罐体强度,对储罐结构等进行适应性改造,根据储罐承压能力重新核定呼吸阀进气和排气压力。

拱顶罐首先将储罐的通气管等与外界连通的开口封闭,尽量利用储罐原有的开口增设 VOCs 收集管

收稿日期:2021-09-07

作者简介:刘玮(1979—),男,工程师,主要从事三废处理建设运行,三废处理技术研究,E-mail: liuwei@jzac.com.cn。

道并完善压力仪表检测措施,增设带阻火器呼吸阀、紧急泄放设施。封闭储罐后需要重新校核罐体强度,对储罐结构等进行适应性改造,根据储罐承压能力设定呼吸阀进气和排气压力。

本文所选的化工储罐区内涉及多种化工原料,汽油、柴油、苯及苯系物、苯酚以及多种 C9 ~ C10 类长

链烷烃。罐区储罐容积在 500 ~ 5 000 m³ 之间,储罐型式为固定顶和内浮顶型。因此,罐区内的储罐参照《石油化工储运罐区 VOCs 治理项目油气连通工艺实施方案及安全措施指导意见》关于固定顶、内浮顶储罐的要求进行了改造。改造后储罐均采用了氮封 + 切断阀的废气收集方式,收集流程如图 1。

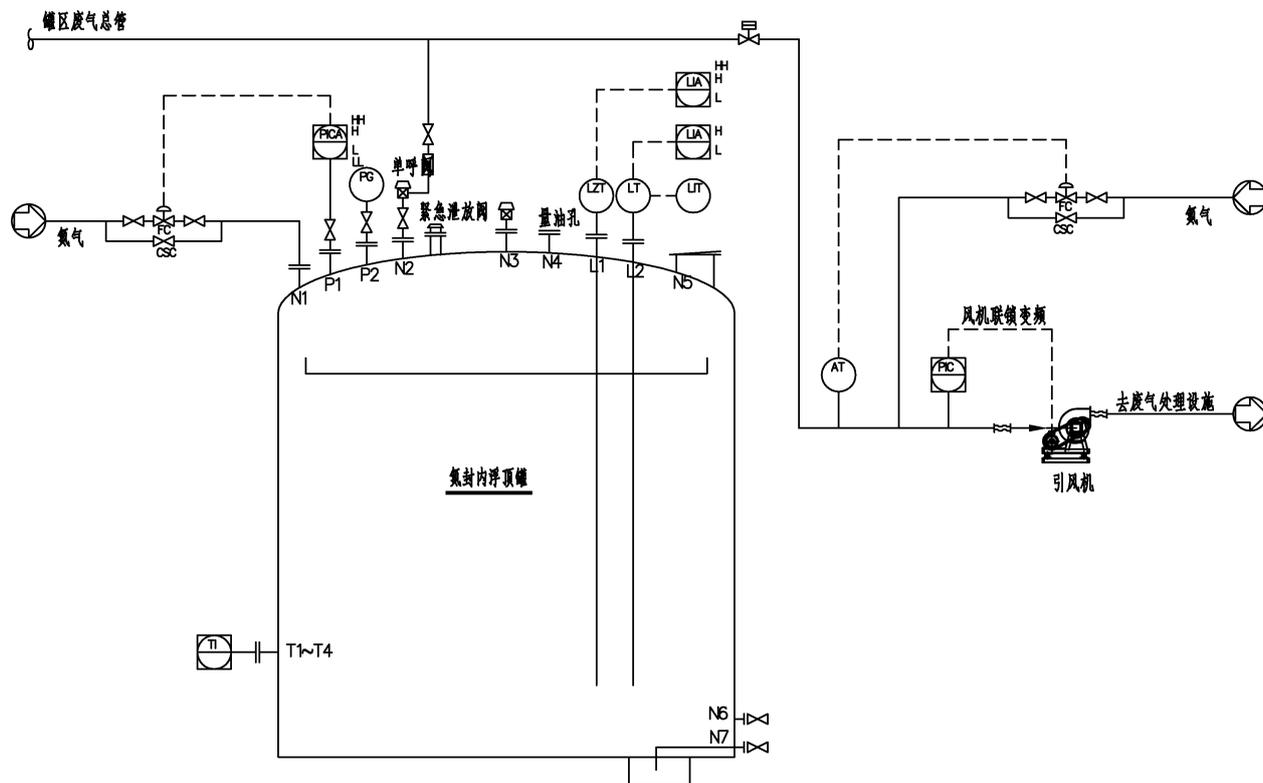


图 1 某化工企业罐区废气收集流程

Fig. 1 Waste gas collection process in tank farm of a chemical enterprise

2 储罐呼吸量计算

根据《江苏省化学工业挥发性有机物无组织排放控制技术指南》5.1 储存和装卸废气控制要求,储存过程中产生的罐顶小呼吸废气需设置蒸气收集系统(冷凝、洗涤、吸收、吸附等),若难以实现回收利用的,须有效收集至废气治理设施或采取其他等效措施。

根据罐区储罐的实际情况,并结合 SH/T 3007—2014《石油化工储运系统罐区设计规范》中的相关要求,储罐的呼吸量按以下方式进行计算^[3]。

储罐“呼吸气”气量为大呼吸与小呼吸之和,大呼吸量按管道进罐大呼吸、卸船进罐大呼吸、装车(卸车)同时进行计算考虑。其中,装车和卸车不同

时进行;卸船区有多个泊位,但只考虑一个最大的卸船量作为大呼吸量,小呼吸量按储罐平均存量 50%、每小时最高温升 5 °C 体积增加 1.7% 计。根据以上计算原则,罐区废气总量确定为 3 000 m³/h。

3 废气处理设施

3.1 废气处理方法简介

依据废气中污染物的物性及浓度,对有机废气进行处理的基本方法包括冷凝、吸收、吸附、直接燃烧(也即高温焚烧)、催化燃烧,各废气处理方法原理及适用情况简述如下。

3.1.1 冷凝法

冷凝法可用于回收高浓度和冷凝温度较高的有机物蒸汽,通常用于高浓度废气的一级处理。

3.1.2 吸收法

吸收法包括物理吸收和化学吸收两大类,是采用溶剂吸收净化废气中污染物的处理方法。当吸收剂化学危害性较小(如水)、产生的吸收液较易进行进一步处理时,该法具有一定的优越性。

3.1.3 吸附法

吸附法主要是采用活性炭、分子筛、活性氧化铝等物质净化废气中低浓度污染物质,并可用于选择性浓缩回收废气中的有机化合物组分及其他污染物。

当废气中湿气含量较大时,易使吸附剂饱和,从而影响吸附剂的吸附容量和吸附效果;此外,更换的吸附剂也增加了固废的处理量。

3.1.4 直接燃烧法

直接燃烧法(或称高温焚烧法)通常用于净化含有有机可燃污染物、并且有机污染物浓度较高(即具有较高热值,一般情况下可维持燃烧温度)的连续排放废气,其基本原理为将有机化合物在高温条件下(大于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$)氧化,转化为 CO_2 和水,从而达到净化的目的,同时还可回收利用污染物燃烧产生的能量。

3.1.5 催化燃烧法

催化燃烧法是将含有有机污染物的废气在催化剂作用下,在相对较低温度下($220\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)将废气中有机物氧化为二氧化碳和水的废气处理方法。该法主要适应于有机污染物浓度相对较低、热值较小(但一般也要求能维持催化反应的温度)连续排放的废气。

需说明的是:当焚烧不会产生严重的二次污染时,直接燃烧法和催化燃烧法具有去除效率高、去除彻底、不会产生废水和固废等二次污染物的优点,是最为有效、可靠的废气处理工艺。

3.1.6 超低排放燃烧技术(CEB)

油气通过风机输送进入超低排放燃烧装置,超低排放燃烧装置配套补充燃料气(仅用于点火时使用,正常操作时不消耗燃料气)。通过减压后进入超低排放燃烧器,两路气体均设置自动切断阀和压力调节阀;助燃空气通过设置在底部的风机进入燃烧器,气体在燃烧器内充分混合并燃烧,燃烧后的废气达标

排放。

适用于油气浓度范围非常广泛,可以适应从装车装船初期的 0% 左右的洁净空气,到装车装船末端的超高浓度油气(接近饱和)。占地规模小、能耗低、不需要高温待机;启动时间短,设备仅需要 3 min 左右的设备开机时间;处理效率可以达到 99.99% 。相比现有的常规燃烧工艺和回收工艺,CEB工艺可以满足超低的废气排放指标,低至 5 mg/m^3 。

3.1.7 其他方法

除了以上介绍的有机废气处理方法外,近十多年来还有一些新的有机废气处理技术正在开发出来,并从实验室逐步走向工业化应用,例如生物处理技术、高压脉冲电晕法等。

3.2 废气处理方法选择

3.2.1 预处理部分

罐区部分储罐储存的物料存在沸点低、易挥发等特性,即使采取氮封方式降低物料挥发,在储罐进行装卸时排放废气中的物料浓度仍会比较高。因此这部分储罐“呼吸气”和装车废气进入冷凝单元进行冷凝:来自储罐的“呼吸气”先经预冷器被冷却至 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,冷凝出部分物料和水回流至罐内,然后进入冷凝器被冷却至 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-55\text{ }^{\circ}\text{C}/-70\text{ }^{\circ}\text{C}$,进一步析出物料。

为确保此过程中油气回收的连续性,冷凝单元均为双气路通道,而压缩机只有一套,当一边气路压降达到设定值时或设定时间时,系统在短时间内将自动分液先将另一路待机系统预冷,然后切换到另一待机系统工作,同时冰堵通道进入融霜过程(利用制冷压缩机的排气热),融冰结束后可根据指令自动快速地恢复冷场,处于恒温待机状态,双气路通道根据压差自动切换工作,确保系统的持续稳定回收。另外,系统还设置了凝液收集系统和自动融霜系统。

3.2.2 末端处置部分

考虑到日益严格的环保达标要求,由于场地限制导致无法采用焚烧系统处理罐区废气。本着节约成本,达标排放的要求,罐区废气的改造方式计划采用CO催化氧化工艺或者CEB超低排放燃烧工艺处理。以下表1为两种处理方式的对比。

表 1 处理工艺比选

Tab. 1 Comparison and selection of treatment processes

比较项目	CO 工艺(催化氧化)	CEB 工艺(超低排放燃烧技术)	优劣
技术方案	高挥发性废气经深冷处理(-55℃)后与其他物料装车油气进入 CO 焚烧处理。	高挥发性物料装车油气经深冷处理(-55℃)后与其他物料装车油气进入 CEB 焚烧处理。	/
技术特点	利用催化剂在较低温度下氧化燃烧,装置无废气进入时需进入低功率模式持续保温运行,再次启动时废气预热达到起燃温度需 5~10 min	装置即开即停,运行效果稳定,抗浓度波动能力强,装置简单,在高温下利用特殊燃烧头表面燃烧	CEB 方案较优
安全性	必须保证进气浓度低于爆炸下限的 25%,浓度不宜有较大波动。浓度较高及波动较大时风险偏高	CEB 在使用过程中通过防爆、防火措施,适用于气体入口浓度波动较大情况,无需稀释气体。废气与空气在燃烧器前预混,混合气无预热过程;控制燃烧器出口任一时刻气速大于火焰速度,杜绝回火;燃烧器下方温度严格控制远低于废气起燃温度,金属纤维比表面积非常大,油气通过时将绝大部分热量带走,金属纤维以下始终保持接近环境温度	CEB 方案较优
稳定性	1. 运行时需要将 VOCs 浓度预处理(或者稀释)至爆炸极限下限值 25% 以下; 2. 介质预处理后有少量卤素,采用抗卤素型催化剂,使用寿命较常规减少,约 2 年。 3. 处理介质成分复杂,催化剂要求高。	1. 气体组分和流量处理弹性范围大,无需稀释油气浓度; 2. 通过系统调节可将燃烧室温度控制在 1 200℃,废气净化效率高,但废气无急冷段,需要预处理降低含氯废气浓度,存在二噁英超标可能。 3. 适合高浓度废气处理,本项目预处理后浓度低,燃气消耗量大。	CEB 方案较优
二次污染	更换催化剂属于一般固废	无其他废物。 通过燃烧温度可有效控制 NO _x 。	CEB 方案较优
能源消耗	装机功率:~400 kW 天然气:0~50 Nm ³ /h,燃气消耗低。	装机功率~400 kW 天然气:0~130 Nm ³ /h,燃气消耗高。	CO 方案较优
达标排放	CO 处理效率 95~98%,如介质成分太多,催化氧化效率受物料变化情况,影响较大,存在稳定达标排放的风险。	CEB 净化效率高,处理效率 99.9%,一般可达到 10 mg/Nm ³ 以下	CEB 方案较优
设备投资	~3 000 万	~3 000 万	CO 与 CEB 投资接近
预测设备运行费用	~300 万元/年(其中包括电费,废液及废活性炭处置费,燃气费,催化剂(进口催化剂计,两年一换)50 万/年,运行 1 000 h 计)	~300 万元/年(其中包括电费,燃气费,废液及废活性炭处置费,更换燃烧机头费用折合每年 30 万元,运行 1 000 h 计)	CO 方案较优

通过以上分析比较,CEB 方案优于 CO 方案,因此罐区废气处理方式选取超低排放燃烧技术。

4 结论

综上所述,此罐区废气改造工艺选择符合《排污许可证申请与核发技术规范石化工业》(HJ 853—2017)、《江苏省重点行业挥发性有机物污染控制指南》(苏环办[2014]128)等相关规定:

鼓励对排放的 VOCs 进行回收利用,并优先在生产系统内回用。对浓度、性状差异较大的废气应分类收集,并采用适宜的方式进行有效处理,确保 VOCs 总去除率满足管理要求……。废气处理的工艺路线应根据废气产生量、污染物组分和性质、温度、压力等因素,综合分析后合理选择,具体要求如下:

(1) 对于 5 000 ppm 以上的高浓度 VOCs 废气,优先采用冷凝、吸附回收等技术对废气中的 VOCs 回

收利用,并辅以其他治理技术实现达标排放。

(2) 对于 1 000 ppm~5 000 ppm 的中等浓度 VOCs 废气,具备回收价值的宜采用吸附技术回收有机溶剂,不具备回收价值的可采用 CO、RTO 炉高温焚烧等技术净化后达标排放。当采用热力焚烧技术进行净化时,宜对燃烧后的热量回收利用。

(3) 对于 1 000 ppm 以下的低浓度 VOCs 废气,有回收价值时宜采用吸附技术回收处理,无回收价值时优先采用吸附浓缩-高温燃烧、微生物处理、填料塔吸收等技术净化处理后达标排放。

参考文献

- [1] GB 37822—2019 挥发性有机物无组织排放控制标准.
- [2] 中国石化炼发函[2016]127 号 石油化工储运罐区 VOCs 治理项目油气连通工艺实施方案及安全措施指导意见.
- [3] SH/T 3007—2014 石油化工储运系统罐区设计规范.