

炼化企业 VOCs 末端治理设施运行现状的问题与思考

达虹鞠¹ 王晨¹ 唐智和¹ 范海浩¹ 许德刚^{1*} 鞠峰² 赵海²

1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室;

2. 华东理工大学化工学院

【摘要】挥发性有机物(VOCs)是形成二次细颗粒物(PM_{2.5})的重要前驱物之一。随着VOCs排放管控工作的推进,国家及各省市对VOCs排放限值要求越来越高,全面的炼化企业VOCs治理现状调研是评估VOCs末端治理技术是否符合现行环保政策法规及标准要求的基础。本文基于29家炼化企业VOCs末端治理技术现状调研,探究了炼化企业VOCs的主要排放源及各类排放源的末端治理技术配置情况,并将通过现场监测数据,分析了典型装置的VOCs末端治理技术实施效果。结果表明,炼化企业主要采用销毁技术和回收利用技术来处理包括污水集输处理系统、工艺废气、储罐和装卸车系统在内的四种主要VOCs排放源。案例企业目前配备的VOCs末端治理技术无法使典型装置VOCs排放满足国家排放标准要求,应予以关注并改进。

【关键词】挥发性有机物;末端治理技术;运行效果评估

The operation status of VOCs terminal treatment facilities in refining and chemical enterprises Problems and thinking
Dahong Ju Wangchen 1 Tang Zhi and 1 Fan Haihao 1 Xu Degang 1 * Ju Feng 2 Zhao Hai 2 (1. CNPC Research Institute of Safety and Environmental Protection Technology Co., LTD., State Key Laboratory of Petroleum and Petrochemical Pollutant Control and Treatment; 2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology)

【Abstract】Volatile organic compounds(VOCs) are one of the important precursors of secondary fine particulate matter(PM_{2.5}). With the promotion of VOCs emission control, the state and other provinces and cities have higher requirements for VOCs emission limits. A comprehensive investigation on the status quo of VOCs treatment of refining and chemical enterprises is the basis for evaluating whether the VOCs terminal treatment technology conforms to the current environmental protection policies, regulations and standards. Based on the investigation of the status quo of VOCs terminal treatment technology of 29 refining and chemical enterprises, this paper explores the configuration of terminal treatment technology of VOCs emission sources and various emission sources of refining and chemical enterprises, and analyzes the implementation effect of VOCs terminal treatment technology of typical devices through on-site monitoring data. The results show that the refining and chemical enterprises mainly use destruction technology and recycling technology to treat the four main VOCs emission sources, including sewage collection and transportation treatment system, process waste gas, storage tank and loading and unloading vehicle system. The VOCs terminal treatment technology equipped by the case enterprise cannot make the VOCs emission of the typical device meet the requirements of the national emission standard, which should be paid attention to and improved.

【Key words】volatile organic compounds; terminal treatment technology; operation effect evaluation

引言

挥发性有机物(VOCs)包括各类脂肪烃、芳香烃和烃类衍生物等,其排放不仅直接危害人体健康,还会促进城市光化学烟雾和霾的生产,间接影响区域大气环境质量^[1]。1997年,我国环保部颁布《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996),其中明确规定VOCs中苯、甲苯、二甲苯的最高允许排放浓度为17mg/m³、60mg/m³、90mg/m³;2013年国家环保部发布《挥发性有机物(VOCs)污染防治技术政策》指导企业进行VOCs治理;2015年,生态环境部发布的《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570-2015)中,进一步分别将苯、甲苯、二甲苯的排放限值降至4mg/m³、15mg/m³、20mg/m³,并对石化行业征收VOCs排放费。“十三五”期间,国家加强VOCs来源、影响和控制技术等基础研究,研发储备了一系列VOCs污染控制技术^[2-4],并相继出台了《“十三五”生态环境保护规划》、《打赢蓝天保卫战三年行动计划》、

《“十三五”挥发性有机物污染防治工作方案》、《重点行业挥发性有机物综合治理方案》,发布实施石油炼制、石油化工、挥发性有机物无组织排放等大气污染物排放控制标准,均要求石油石化行业加快推进VOCs综合治理,建立健全以改善环境空气质量为核心的VOCs污染防治管理体系,全面实施达标排放。2021年3月发布的《国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》明确提出,要加快VOCs排放综合整治,VOCs排放总量“十四五”期间下降10%以上。以上政策的发布与实施表明了我国政府积极推进VOCs排放治理与控制的决心。

为此,某炼化企业在“十三五”期间投入大量人力物力开展VOCs综合整治^[5-7],实施包括储罐改造、装卸站油气回收、污水处理场废气净化、重整催化剂再生烟气热力焚烧等200余项VOCs治理项目。但由于各企业不同类型排放源的VOCs组分复杂、早期治理技术不成熟等原因,造成部分企业采用的技术与生产实际匹配性较差、治理设施无法正常投

运。然而,随着 VOCs 治理技术的不断进步^[8-9],全国各省市不断发布对 VOCs 排放更加严苛的标准限值,造成部分设施的治理效果不能满足新标准要求,无法做到稳定达标,导致 VOCs 超标排放问题凸显。因此,开展炼化企业 VOCs 末端治理设施运行效果分析研究,对炼化企业及时发现问题并优化末端治理技术,实现 VOCs 稳定达标排放具有重要意义。

1 研究方法

1.1 炼化企业 VOCs 排放现状调研

炼化企业 VOCs 治理现状调研是评估 VOCs 末端治理技术是否符合现行环保政策法规及标准要求的基础。为此,调研了 29 家炼化企业 VOCs 末端治理设施的选用和运行情况,具体内容包括设施的基础信息、工程建设、投资、治污设施运行、在线监测情况和 VOCs 治理技术参数等 6 类 40 余项信息,共汇集了 29 家炼化企业共计 323 套 VOCs 末端治理设施,处理装置数量分布如图 1 所示。根据 VOCs 排放源类型分为储罐、工艺废气、污水集输处理系统、装卸车系统和其他 5 大典型的末端治理设施,其中,污水集输处理系统 93 套、工艺废气 65 套、储罐 76 套、装卸车系统 86 套和其他 VOCs 排放源 3 套(图 2)。

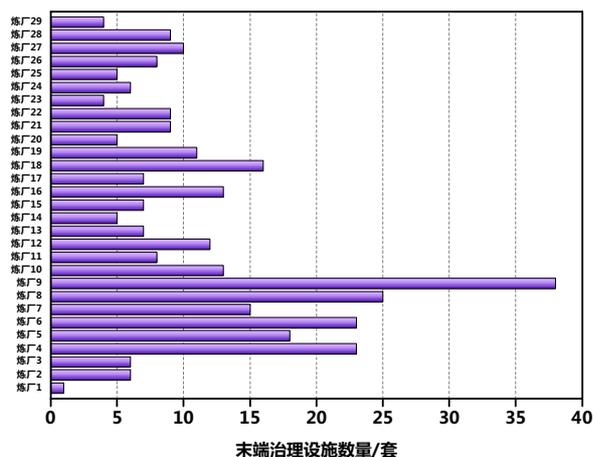


图1 29家炼化企业 VOCs 末端治理设施数量分布

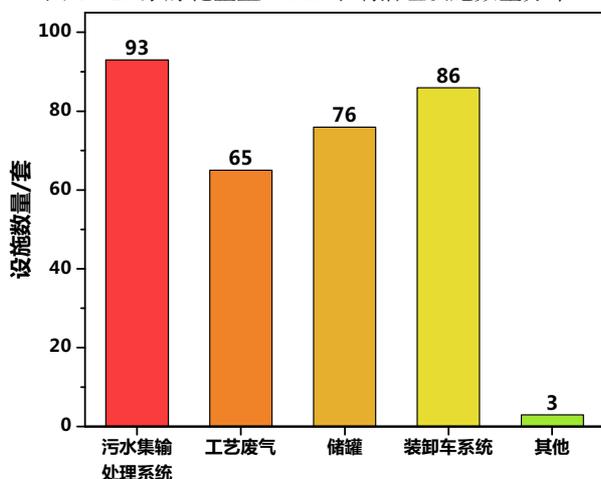


图2 VOCs 治理设施四大排放源分布情况

1.2 四大排放源的排放特征和治理技术

基于调研情况分析, VOCs 末端治理技术主要分为回收技术和销毁技术两类。回收技术主要采用吸收法、吸附法、冷凝法、膜分离法等物理过程,富集分离部分有机物,实现资源再利用;销毁技术则是通过燃烧法、催化氧化法、生物处理法、等离子体法、光解法等化学或生物手段使 VOCs 氧化降解。在实际应用过程中,部分治理技术单独使用无法实现有机废气的有效处理,因此,企业会采用多种治理技术联用来同时满足资源的有效回收利用和污染物达标排放两方面的要求。

通过统计分析发现,炼化企业 VOCs 治理设施主要用于污水集输处理系统、工艺废气、储罐和装卸车系统这 4 类排放源的 VOCs 处理(图 2)。其中,污水集输处理系统排放源主要包括污水收集运输装置、污水预处理池和污水处理厂等,废气主要成分为恶臭气体(硫化氢和氨气)和烃类,末端治理设施主要采用生物滴滤、生物过滤和活性炭吸附等治理技术;工艺废气排放源主要包括丙烯腈车间、乙烯车间、丁苯橡胶装置和重整再生等工艺车间的尾气排放,废气主要成分为丙烯腈、苯乙烯、乙烯和己烷等有机废气,末端治理设施主要采用火炬、催化氧化、蓄热式催化氧化、焚烧和蓄热式焚烧等治理技术;储罐排放源主要包括三苯类储罐油气、甲醇储罐油气和罐区油气回收装置等,废气主要成分为苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯和甲醇等,末端治理设施主要采用冷凝、吸附、吸收和膜分离等治理技术;装卸车系统排放源主要包括油品火车、槽车、转运轮船装卸和油气回收,废气主要成分为汽油、柴油、航煤、三苯和石脑油等,末端治理设施主要采用冷凝、吸附、吸收和膜分离等治理技术。

2 典型装置 VOCs 现场监测结果和分析

为评估现有炼化企业 VOCs 末端治理设施的实际运行情况,对某石化企业丙烯腈装置 AOGC 处理设施、橡胶装置废气催化氧化处理设施进出口的 VOCs 含量进行监测分析。其中,2 套设施进出口的 VOCs 含量(以非甲烷总烃计)分别如图 3,图 4 所示。进口 VOCs 浓度平均值分别为 6759 mg/m^3 、 3151 mg/m^3 ,且存在一定的波动性,出口 VOCs 浓度平均值分别为 594 mg/m^3 、 433 mg/m^3 ,数据值比较稳定,但未达到《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015)中对有机废气排放口非甲烷总烃去除效率 $\geq 97\%$ 的要求。说明 2 套 VOCs 治理设施现有的预处理、催化燃烧、热能回收处理技术不满足国家排放标准要求。进一步分析 VOCs 组分中的苯乙烯(图 5、图 6)和乙苯(图 7,图 8)排放情况,发现丙烯腈装置 AOGC 处理设施进口苯乙烯、乙苯浓度平均值分别为 794 mg/m^3 、 5881 mg/m^3 ,出口苯乙烯、乙苯浓度平均值分别为 113 mg/m^3 、 362 mg/m^3 ;橡胶装置废气催化氧化处理设施进口苯乙烯、乙苯浓度平均值分别为 201 mg/m^3 、 1768 mg/m^3 ,出口苯乙烯、乙苯浓度平均值分别为 102 mg/m^3 、 261 mg/m^3 ,超出《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015)对有机废气排放口中苯乙烯、乙苯的排放限值要求(分别为 50 mg/m^3 、 100 mg/m^3)。

由上述结果可知,治理措施设置不合理会导致了 VOCs 处理效果不佳,污染周边环境。但由于炼化企业装置众多、装置间的物料和工艺差别极大,不同装置区之间的 VOCs 浓

度和种类具有较大差别,相应的末端治理方法繁多,不断优化并选择合适的治理技术至关重要。但目前缺少末端治理方法的技术适用性标准,其本质是企业缺少相应的参照体系去对成熟的治理技术进行优选,导致现有的末端治理设施的总控效率较低。

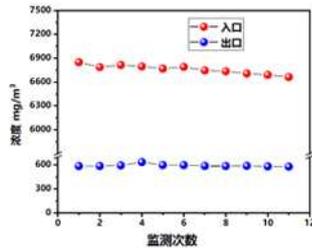


图 3 丙烯腈装置 AOGC 处理设施 VOCs 浓度

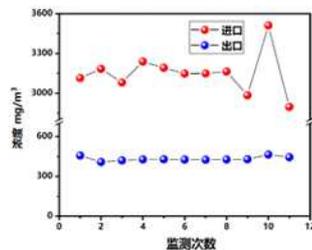


图 4 橡胶装置废气催化氧化处理设施 VOCs 浓度

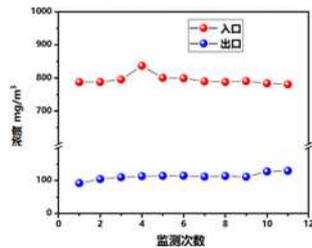


图 5 丙烯腈装置 AOGC 处理设施苯乙炔浓度

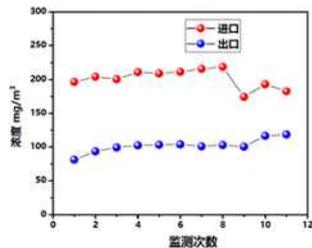


图 6 橡胶装置废气催化氧化处理设施苯乙炔浓度

参考文献

- [1]张萌.VOCs 的危害及炼化企业常见的治理方式[J].石油化工建设, 2021, 43 (05): 17-19.
- [2]王伟.炼厂储运过程中 VOCs 治理技术应用与研究[D].中国石油大学(华东), 2017.
- [3]王敏, 翁艺斌, 陈进富, 等.炼化企业 VOCs 管控体系的现状与展望[J].环境科学与管理, 2020, 45 (02): 5-9.
- [4]郭亚逢.炼化企业 VOCs 排放特征及处理现状研究[J].山东科技大学学报(自然科学版), 2020, 39 (06): 63-70.
- [5]吕小利, 刘佳佳, 陈劲.炼化企业 VOCs 排放现状及治理对策[J].安全、健康和环境, 2017, 17 (01): 29-32.
- [6]白灵.论述 VOC 治理现状及对环境管理的影响[J].新型工业化, 2021, 11 (05): 6-7.
- [7]郭兵兵, 刘忠生, 王新, 等.石化企业 VOCs 治理技术的发展及应用[J].石油化工安全环保术, 2015, 31 (04): 1-7.
- [8]申屠灵女.石化企业 VOCs 治理技术及效果研究[J].广州化工, 2021, 49 (16): 108-109.
- [9]张树琨.石化行业挥发性有机物污染管控措施研究[D].燕山大学, 2018.

基金项目: 中国石油炼油与化工分公司 2022 年科技项目(编号: AYLH2022-213)

作者简介: 达虹鞠, 2020 年毕业于南开大学分析化学专业, 博士, 现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司 HSE 检测中心工作。

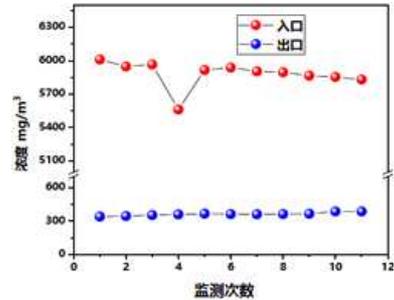


图 7 丙烯腈装置 AOGC 处理设施乙苯浓度

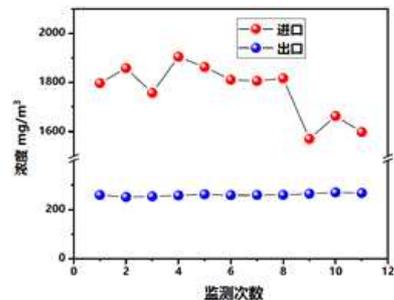


图 8 橡胶装置废气催化氧化处理设施乙苯浓度

3 结论

炼化企业 VOCs 排放源主要分为储罐、工艺废气、污水集输处理系统、装卸车系统,目前应用于四大类典型排放源的末端治理设施种类繁多,主要分为回收技术和销毁技术两类。通过现场监测结果发现,炼化企业 VOCs 治理过程中存在所采用的治理技术与生产实际不匹配、治理效果较差、不能稳定达标等问题,但目前炼化企业无法根据标准化的流程对末端治理设施的实施效果进行科学、及时的评价,因此,基于本研究结果,建议相关炼化企业建立健全末端治理技术评价体系,从社会、经济、环境三个层面评价指标出发,作出权重界定,及时发现技术弱点,并根据末端治理设施的实际运行情况优化技术参数或硬件配置,以提高末端治理效果,为炼化企业紧跟国家与地方政策更新,实现 VOCs 稳定达标排放提供有力技术支撑。