

化工仓储罐区挥发性有机物排放控制技术研究

信雅兵

盛虹炼化(连云港)有限公司 江苏 连云港 222000

摘要: 随着工业化的快速发展,化工仓储罐区挥发性有机物(VOCs)的排放问题日益凸显,成为大气污染的重要来源之一。VOCs不仅参与大气光化学反应,形成臭氧和细颗粒物污染,还对人体健康构成直接威胁。本文综述了化工仓储罐区VOCs排放的特点、现有控制技术及其研究进展,旨在为化工仓储罐区VOCs排放的有效控制提供理论依据和技术支持。

关键词: 化工仓储罐区;挥发性有机物;排放控制

引言

化工仓储罐区是储存和转运化工原料及产品的重要场所,其存储介质种类繁多,且多具有易燃、易爆、有毒、挥发性强等特点。在储存和收发过程中,大量VOCs被释放到大气中,不仅污染环境,还对人体健康和社会可持续发展构成严重威胁。因此,研究化工仓储罐区VOCs排放控制技术具有重要意义。

1 化工仓储罐区 VOCs 排放特点

1.1 组成复杂且多变

化工仓储罐区储存的介质种类繁多,涵盖了从烃类、醇类、醛类到酮类、酯类、芳香烃等多种有机化合物。这些介质不仅种类多样,而且随市场需求的变化而频繁更换,导致产生的VOCs组分复杂多变。不同介质在储存和转运过程中,由于其物理化学性质的差异,挥发出来的VOCs种类和浓度也各不相同^[1]。这种复杂性使得对VOCs的准确监测和控制变得尤为困难。

1.2 浓度低且具有波动性

化工仓储罐区VOCs的浓度通常较低,但具有显著的波动性。根据国家标准,仓储罐区VOCs的排放浓度应控制在特定范围内,非甲烷总烃的排放浓度限值一般低于 $120\text{mg}/\text{m}^3$,而特定VOCs组分如苯、甲苯、二甲苯等也有单独的排放浓度限值,例如苯的排放浓度限值可能设置为 $4\text{mg}/\text{m}^3$,甲苯和二甲苯的限值可能分别为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 。这种波动性主要受到操作条件、环境温度、压力变化以及储存介质性质等多种因素的影响。例如,仓储罐区进行储罐收料、装车、装船、倒罐、循环等物料的频繁进出和搅拌引起的“大呼吸”损耗,将会导致储罐气相平衡破坏,储罐内VOCs浓度将升高。而在储罐区等静止储存区域,VOCs的浓度则相对较低,但仍可能受到“小呼吸”的影响,即由于储罐内介质温度或压力的小幅变化引起的微量气体释放。此外,环境温度的升高

也会加速介质的挥发,导致VOCs浓度的增加。

2 化工仓储罐区现有 VOCs 控制技术

2.1 源头控制技术

2.1.1 更换罐型

更换罐型是源头控制的重要措施之一。针对储存高蒸气压的挥发性有机液体的需求,低压罐和压力罐被广泛应用。这两种罐型的设计特点使其能够有效地减少呼吸阀的开启次数,从而降低VOCs的排放。具体来说,对于不同饱和蒸汽压下的物料,其VOCs排放数值有所不同。VOCs的排放数值与物料的饱和蒸汽压有关,当装载系统的真空度小于 -0.37 千帕时,装载损失产污系数(LL)与饱和因子(S)有关,S代表排出的VOCs接近饱和的程度。例如,新罐车或清洗后的罐车在装载过程中的饱和因子S为 0.5 ,而正常工况下的罐车S为 0.6 。因此低压罐可以通过降低罐内压力,减少了因压力变化而导致的呼吸阀开启,进而减少了VOCs的溢出。而压力罐则通过保持罐内一定的压力,减少了因温度波动等外部因素引起的呼吸阀开启,同样达到了降低VOCs排放的效果。内浮顶罐是另一种有效的源头控制罐型。它采用了高效密封技术,通过浮顶与罐壁之间的紧密贴合,实现了对储罐内部VOCs的有效封闭。此外,内浮顶罐还通过外加氮封保护,进一步减少了储罐大小呼吸过程中的VOCs排放。氮封保护通过向储罐内充入氮气,形成微正压状态,防止了外部空气进入罐内,从而减少了VOCs的挥发和排放。

2.1.2 改善工艺路线

可以引入密闭操作技术。这种技术通过确保储罐在收发料过程中处于完全封闭状态,有效地阻止了VOCs的泄漏。同时,密闭操作还可以与高效的物料传输系统相结合,实现物料的快速、准确传输,进一步减少VOCs的排放。除了密闭操作,优化储罐的设计和使用也是减少

VOCs产生的重要手段。在储罐的设计上,采用先进的密封材料和技术,确保储罐的密封性。同时,储罐的容量和形状也可以根据实际需求进行优化,以减少因储罐设计不当而导致的VOCs挥发。在使用上,在储罐内安装温度和压力传感器,实时监测储罐内的温度和压力变化,并根据实际情况进行调整,以保持储罐内的稳定状态^[2]。

2.2 过程控制技术

2.2.1 氮封系统

氮封系统核心原理是利用氮气密度小于空气的特性,对储罐进行氮封,从而降低工作损耗外排油气量。在氮封系统中,氮气被用作封闭气体,通过向储罐内充入氮气,形成微正压状态,防止外部空气进入罐内。这样,储罐内的VOCs就无法与外部空气接触,从而减少了VOCs的挥发和排放。同时,由于氮气的惰性特性,它还可以有效地保护储罐内的物料,防止其因氧化或其他化学反应而变质。氮封系统的实施需要考虑到多个因素,包括储罐的容量、形状、存储介质的性质以及环境条件等。为了确保氮封系统的有效性,需要对储罐进行定期的检测和维护,以确保氮气的充入量和压力保持在适当的范围内。

2.2.2 气相平衡管

通过气相平衡管可以实现一罐一控,即每个储罐都拥有独立的气相平衡系统,确保储罐之间的气相压力保持平衡。在实际应用中,气相平衡管的设计和选材都需经过严格考量。首先,气相平衡管的直径和长度需根据储罐的容量、形状以及存储介质的特性进行合理确定,以确保气体能在各个储罐之间顺畅流动,实现气相压力的平衡。此外,气相平衡管的材料选择也至关重要,必须具备出色的耐腐蚀、耐高温等特性,以适应化工仓储罐区可能遇到的恶劣环境,如高温、高压、腐蚀性介质等^[3]。在安装过程中,必须确保气相平衡管与储罐之间的连接处严密无泄漏,以防止气体泄漏可能带来的安全隐患。同时,在安装时还需考虑气相平衡管的布局 and 支撑方式,以确保其在使用过程中能够保持稳定。

2.3 末端治理技术

2.3.1 吸附法

在化工仓储罐区VOCs排放控制中,吸附法主要依赖于活性炭等多孔性吸附剂对VOCs分子的有效吸附。活性炭的作用机理主要基于其表面的物理吸附和化学吸附作用。物理吸附是指VOCs分子在活性炭孔隙中由于范德华力等物理作用而被吸附;而化学吸附则是VOCs分子与活性炭表面的官能团发生化学反应,形成化学键而被固定。这种双重吸附机制使得活性炭对VOCs具有高效的

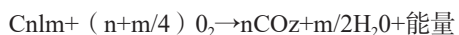
去除效果。活性炭根据其原料和制备工艺的不同,可以分为多种类型,如木质活性炭、煤质活性炭、果壳活性炭等。不同类型的活性炭在孔隙结构、比表面积、吸附性能等方面存在差异。例如,木质活性炭通常具有较大的比表面积和丰富的微孔结构,适用于吸附小分子有机物;而煤质活性炭则可能具有更多的中孔和大孔,适用于吸附大分子有机物。在实际应用中,VOCs废气首先经预处理设备(如干式过滤器或水洗塔)去除杂质,确保后续吸附过程顺畅。随后,清洁废气进入吸附塔,被活性炭高效吸附。当活性炭饱和时,采用热空气或水蒸气脱附法恢复其活性,并收集高浓度VOCs进行冷凝回收或溶剂吸收,实现资源循环。吸附法优点包括:技术成熟可靠,高效净化VOCs,确保排放达标,且能回收VOCs资源。但缺点包括:活性炭需定期更换,脱附可能不完全导致残留,且更适用于低浓度废气处理。对于高浓度废气,常需结合其他技术(如冷凝、燃烧)以达到更佳处理效果。

2.3.2 冷凝法

冷凝法依据油气组分的基本热力学性质参数,采用烃类物质在不同温度下的蒸汽压差异,通过降温使油气蒸汽压达到过饱和状态,过饱和油气组分产生相变,从气态变为液态,得到液态物。冷凝法是一次性工艺就完成对油气回收的唯一方法,而且能够见到可以计量的回收液态物。冷凝法的优点是工艺简单,一次性将油气从气相冷凝为液相,低温下处理油气更安全;并联设置的双通道冷箱,可以灵活切换制冷化霜交替运行,真正实现了连续冷凝回收。冷凝法的工作原理特别适用于处理含有挥发性有机化合物(VOCs)如正己烷的废气。正己烷作为一种典型的VOCs,具有特定的分子量和饱和蒸汽压特性。例如,在20℃时,正己烷的饱和蒸汽压高达16160Pa,这意味着在此温度下,正己烷容易以气态形式存在于空气中。然而,当废气温度降低到足够低的水平时,正己烷的饱和蒸汽压会显著下降,这一特性使得正己烷能够从气态冷凝为液态,从而实现与废气的有效分离。为了实现这一过程,冷凝系统通常包括冷却装置、冷凝器和回收装置等关键组件。冷却装置用于降低废气的温度,冷凝器则提供冷凝表面,使得VOCs能够冷凝并收集,而回收装置则用于收集冷凝后的液态VOCs,以便进行后续的回收或处理。然而,冷凝法也存在一些不可忽视的缺点和挑战。其中,为了实现低温冷凝,需要消耗大量的能源来降低废气的温度。另外,冷凝通道化霜也是一个难点。在冷凝过程中,通道表面容易结霜,这会影响冷凝效果和设备的正常运行。

2.3.3 燃烧法

燃烧法是一种将VOCs（挥发性有机化合物）转化为无害物质如二氧化碳和水的有效废气处理技术。它主要分为直接燃烧和催化燃烧两种方法。直接燃烧现有技术主要为焚烧工艺，主要原理为依靠VOCs气体可燃性，将VOCs气体同助燃气（如天然气）、空气混合，通过燃烧反应去除VOCs中的有害物质，此直接焚烧法需关注空气中氨氮含量，且助燃气等损耗较大，经济性较差。相比之下，催化氧化是典型的气固相催化反应，其实质是活性氧参与深度氧化作用。在催化氧化过程中，催化剂的作用是降低反应的活化能，同时使反应物分子富集于催化剂表面，以提高反应速率。借助催化剂可使有机废气在较低的起燃温度条件下发生无焰燃烧，并氧化分解为CO₂和H₂O，同时放出大量热。其化学反应方程式如下：



催化氧化适用于尾气温度较高，VOCs含量中高；一般适用于处理尾气VOCs含量在1000~5000mgNm³之间。其中催化剂表面的活性位点能够降低反应所需的活化能，从而加速氧化反应的进行。其特点是高效节能，能够在较低的温度下实现VOCs的完全氧化^[4]。同时，催化燃烧法对VOCs的净化率高，适用于处理低浓度、大风量的VOCs废气以及含有毒性和恶臭物质的废气。然而，催化剂性能受操作温度、压力降、空速及表观速度等因素影响：①温度：高温提升有机物转化率，但过高会缩短催化剂寿命，甚至使其烧结失活。贵金属催化剂极限温度为550℃，需严格监控废气处理系统温度不超过此限。温度监测对系统运行和催化剂活性评估至关重要。②压力降：废气通过催化剂床层产生的压降可反映床层堵塞情况。堵塞需及时处理以恢复催化剂性能。③空速：空速设计需根据废气组成、流量及处理要求确定催化剂用量。陶瓷蜂窝催化剂设计空速范围通常为15,000~25,000h⁻¹。④表观速度：表观速度指气体通过催化剂床层的速度，通常在2.0~3.5m/s之间（20℃下）。因此需要定期更换或再生处理。具体的更换周期因废气成分、催化剂类型和使用条件等因素而异，但通常建议每1-3年进行一次更换或

再生处理，以确保催化剂的活性和净化效果。

2.3.4 生物降解法

生物降解法通过引入或利用环境中已有的微生物群体，将VOCs作为微生物生长和代谢的碳源和能源。在适宜的条件下，这些微生物能够吸附、吸收VOCs，并通过一系列的生物化学反应，将其逐步分解为无害的物质，如二氧化碳、水以及其他小分子化合物。其优点在于环保无二次污染、能耗低、适用范围广。然而，处理周期较长，且需精确控制反应条件以维持微生物活性。此外，处理高浓度废气时挑战较大，需较大空间和长时间。

3 研究进展与未来趋势

近年来，随着科技的进步和环保意识的增强，VOCs控制技术取得了显著进展。新的控制技术如直接氧化、低温等离子体氧化等逐渐得到应用，并显示出良好的应用前景。然而，现有技术仍存在一些不足，如处理效率低、能耗大、运行成本高等问题。未来，研究应聚焦于提高处理效率、降低能耗和运行成本，同时加强技术集成和优化，实现VOCs排放的全面控制。

结语

化工仓储罐区VOCs排放控制是环境保护的重要课题。通过源头控制、过程控制和末端治理相结合的技术手段，可以有效减少VOCs的排放。未来，随着科技的进步和环保法规的完善，VOCs控制技术将不断取得新突破，为化工行业的绿色可持续发展提供有力支撑。

参考文献

- [1]李美云.典型化工企业挥发性有机物（VOCs）排放特征研究[D].宁夏大学,2022.
- [2]李卫东.化工行业挥发性有机物（VOCs）排放治理浅析[J].皮革制作与环保科技,2023,4(15):124-126.
- [3]高玉龙.石油化工业挥发性有机物排放特征及防治[J].大众标准化,2020,(04):173+175.
- [4]孙代华,王美香.化工企业挥发性有机物排放现状及治理措施——以齐鲁化学工业区为例[J].新型工业化,2022,12(06):190-193.