

· 争鸣与探索 ·

化工装置停工放空过程中 VOCs 排放及估算方法

徐宏

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 通过分析化工企业典型开、停车过程的排污节点, 表明停车过程中大气挥发性有机污染物主要来自装置退料结束后挂壁、底部滞留和内部空间蒸气等滞留在设备内部的残余物料。在总结化工装置停工放空过程中大气挥发性有机物来源的基础上, 讨论并提出大气污染排放量估算方法。

关键词: 挥发性有机物; 化工装置; 停工放空; 无组织排放; 排放量估算

中图分类号: TQ205; X511 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)03-0053-04

Sources and Estimation of VOCs Emission during Petrochemical and Chemical Unit Shut-down Purging Process

XU Hong

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract: Based on the classification and analysis of some typical chemical unit shut-down process, it showed that the VOCs emission mainly come from the chemical residual within the facility after discharging because of liquid sticking on surface of wall and packing surface etc., liquid residual on the bottom of the vessels and pipe etc., vapor residual within the vessels and pipe etc. A method was proposed to estimate the emission during petrochemical and chemical unit shut-down purging process by summarizing the VOCs emission sources of some typical chemical unit shut-down process.

Key words: VOCs; Petrochemical and chemical unit; Shut-down purging process; Unorganized emission; Emission estimation

挥发性有机化合物(VOCs)是造成臭氧、光化学烟雾和二次细粒子(霾)等污染的主要前体物之一,大多数VOCs除直接危害人体健康外,对全球温室效应和臭氧层破坏也具有不可忽略的影响^[1-4]。石油化工等行业VOCs类特征污染物主要以无组织的形式产生,包括设备(管道、阀门和连接件)系统的泄漏、储罐储运、废水收集处理系统的挥发和逸散、冷却水系统的泄漏以及火炬系统的不完全燃烧等环节,化工装置的生产过程和开、停工的放空排放也是VOCs的重要排放源之一。《国务院关于印发国家环境保护“十二五”规划的通知》(国发[2011]42号)要求加强VOCs和有毒废气控制,加强石化行业生产、输送和存储过程VOCs的排放控制。

美国在十多年前就建立了针对部分类型化工

装置VOCs泄漏的检测修复体系,并成为其VOCs排放管控措施的重要组成部分^[5-6],而在2011年,美国三角洲研究院(RTI)给出了石化行业最新的排放量核查估算方法^[7]。国内在石化行业VOCs控制方面的基础工作非常薄弱,仅在点源排放、储罐呼吸损耗和废水处理装置表面逸散等方面开展过部分工作^[8-9],对大多数VOCs污染源的认识处于起步阶段^[10-11],且缺乏对泄漏和放空等无组织排放的认知。在生产装置试车、维护保养和生产调整过程中的放空排放量估算方面,国内外相关报道都很少^[7]。

收稿日期: 2014-01-10; 修订日期: 2014-04-16

基金项目: 上海市环境保护局基金资助项目(2010-17)。

作者简介: 徐宏(1981—)男,上海人,工程师,学士,研究方向为污染源监测管理及化工集中区污染核查。

今对石化及化工企业停车放空清洗过程分类总结,分析该过程 VOCs 的排放来源、排放节点和排放潜势(可能的最大排放量),并提出排放量估算的方法。

1 正常停车清洗维护过程和分类

化工装置中的物料主要以液体、气体或浆液为主,纯粹为固相的极少。对于气体物料来说,生产过程中通过高压压缩后,在装置内部主要以液体或半液体状态存在,因此主要考虑的是液体或常温下为气体的物料。在装置停车退料、清洗和吹扫过程中,部分被气化的物料会直接逸散到大气中或者被收集输送至火炬等处理装置。如未能被处理装置完全净化,就会以气态污染物的形式排放到大气中。

通过对石油化工和有机化工企业现有开、停工过程的现场调研和分析可知,不同化工装置体系由于处理物料类型、生产工艺条件和设备配置等的不同,采用的开、停工放空工艺和操作过程不尽相同。根据对石油化工及有机化工企业现有装置停车检、维修操作过程资料的分析 and 梳理,按处理物料的性质和设备内部构件的情况,正常停车清洗检维护大致可分为以下4个流程。

1.1 水洗、蒸汽蒸塔、放空和吹扫流程

该流程主要用于常温下为液态的物料。一般以水为介质,通过热水清洗或顶升,将设备放料后残余的大部分物料以液态形式排出设备,然后通过蒸汽加热气提的方式把剩余的物料进一步带出设备,直至排气中物料浓度小于一定数值后,再将设备与大气连通自然通风冷却,以便进行检、维修。其中,蒸汽蒸煮过程可直接利用外来蒸汽,也可利用设备自有的加热、冷却系统构建循环密封蒸煮体系。

1.2 溶剂或药剂蒸煮、放空和吹扫流程

该流程主要用于设备内物料具有较低嗅觉阈值或易于造成恶臭散发的装置。操作中首先通过向设备投脱臭药剂或溶剂来吸收、分解、稀释或置换可能造成恶臭的物料,并通过密闭管道排出设备,然后通过水蒸气的蒸煮及氮气或空气冷却干燥。

蒸煮过程可直接利用外来蒸汽,也可利用设备自有的加热、冷却系统构建蒸煮体系。

1.3 常温下气态物料的退料、放空和吹扫流程

在正常生产时,常温常压下物料为气态的生产

装置均处于高压状态运行,退料首先通过压力平衡的方式将装置内部分物料排至中间罐或半成品罐收集。按原有工艺技术,大多数装置只能将排剩而无法收集的物料输送至火炬系统处理,再用氮气吹扫冷却后检修。

目前,有部分装置采用新工艺,通过提高物料的回收率来减少污染物的排放。如使用系统原有的压缩机,在加入小分子甲烷、氩置换的情况下继续加压,将部分物料液化后储存或直接输送至其他生产装置继续使用,从而大大减少排放至火炬系统的物料量,以降低污染物的排放。余下的气体则利用自身压力或通过氮气吹扫排入火炬系统处理。该类装置的排放量较大,减排的技术难度较高。

1.4 水溶性特殊物料的放空和吹扫流程

水溶性特殊物料的生产装置主要通过蒸汽气提冷凝,将退料后设备内剩余的物料以液相排出。对于部分毒性较大的物料,往往会在最后阶段把所有设备开口端打开,通过蒸汽吹扫向环境空气排放,以确保设备内有毒物质被彻底清除,保证检修人员的安全。

2 正常停车清洗维护阶段 VOCs 排放来源及排放节点分析

2.1 排放来源分析

装置停车清洗维护阶段有机物排放主要来源于两部分:

(1) 设备停车、退料和清洗过程中设备内原有物料的外排,包括:①液体物料退料外排时,接收容器顶空气体的外排和设备内部分液体气化充填顶空;②气体物料退料操作到一定压力值后设备内剩余的物料;③设备及管道内壁、内构件、换热面、填料、催化剂等的液体挂料;④部分液体物料残留于设备系统放空、弯头及其他管件缝隙等处;⑤部分情况下气态物料的直接排(未进回收中间罐或火炬罐)。

(2) 采用溶剂清洗或使用溶剂除锈、除臭操作过程中有机物的挥发排放,包括:①采用溶剂清洗设备时溶剂挥发占据设备内部空间(此工况下的生产物料往往为相对分子质量较大、难挥发的物质或为易聚合的物质,添加的溶剂与设备内原物料呈置换关系);②清洗溶剂的挂壁(与设备内原物料呈置换关系);③清洗溶剂或脱臭剂外排时的逸散。

综上所述,正常放空过程的排放来源包括:装置内物料外排至收纳容器,收纳容器产生的顶空气体外排、装置退料完成时装置内部新形成的物料顶空气体中的有机物,及装置内部各类壁面黏附的液体有机物和由于无法排净而残存在设备低洼处的物料。

各种来源的污染物排放量影响因素分别为:顶空气体的排放量主要与气相中各类有机气体的分压、相对分子质量及顶空的温度等有关;挂壁黏附量取决于装置设备内部的面积大小、物料的黏度等;物料残存量主要取决于装置系统和放空系统的设计及设备结构等因素。

2.2 排放节点分析

图1为化工装置系统中一典型装置停车放料及清洗过程模型示意图,该模型示意中包括退(放)料、热水清洗、蒸汽热吹脱、氮气吹扫和空气置换等多项操作环节。各环节可能的排放节点如下:

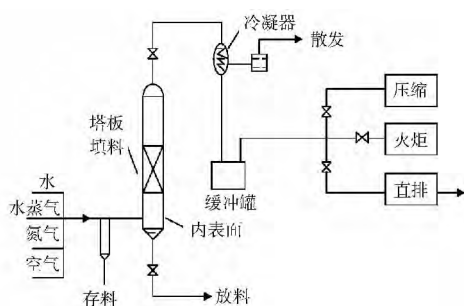


图1 化工装置系统设备的停车放料及清洗过程模型

Fig.1 Model of discharging and purging procedures during petrochemical and chemical unit shut-down process

(1) 液体物料的退(放)料:在收集容器处形成的顶空置换排放。

(2) 热水清洗(形式1:热水顶升):①轻组分热水顶升将排除第一次顶空产生的饱和气体(后续可能有冷凝、气柜收集或火炬焚烧及其他方法净化);②热水顶升将把相对密度 <1 的残留物料和部分挂壁物料(比例视物料水溶性、热水温度和停留时间等确定)通过液体管路排出,若与环境空气接触则会形成一定排放;③热水退水时将在设备内部形成物料气体和水蒸气的混合气体。

(3) 热水清洗(形式2:热水冲洗):①热水循环冲洗并部分外排(此为大多数情况下热水清洗

的方式);②热水清洗将部分挂壁物料(比例视物料水溶性、热水温度和停留时间等确定)通过液体管路排出,液体排出过程如与环境空气接触则会形成一定排放;③热水清洗结束时,将在设备内部形成物料气体和水蒸气的混合气体。

(4) 蒸汽蒸塔:①该过程将设备内残留的大部分物料气化后排出,通过设备自带冷凝装置或后续增加的冷凝装置回收部分物料(物料类型、蒸汽温度、蒸塔时间和冷凝效率等对残留物料的减排影响很大);②冷凝过程中的未凝气体将被输送至回收气柜或火炬气柜;③进入回收气柜的气体超过气柜允许容积或压力后会产生直排;④火炬气柜气体浓度低时,需投加辅助燃料才能保证火炬燃烧净化效率。

(5) 氮气吹扫:该部分气体通常较难冷凝回收,只能输送至火炬焚烧处理。气体进入火炬的条件及火炬的处理效率决定了排放量;氮气吹扫停止的条件决定了最后设备打开后直排的排放量。

(6) 设备打开连通环境空气后塔内污染物的直排:设备打开后,塔内污染物的排放量取决于设备打开时,其内部空间的气体浓度,通常按卫生防护检测要求设定其限值。

3 化工装置开、停车排放估算方法

由上述分析可知,化工装置开、停车过程中可能排放污染物的主要来源有以下3方面,而估算方法也从这3方面开展。

(1) 设备内表面黏附量

主要考虑设备内表面积和内部填料、催化剂、换热器表面积,通过不同黏度物料的比黏附量 E_{ap} 来估算。

$$E_{ap} = C_{ap} \times F_s \div 1\,000 \quad (1)$$

式中: E_{ap} ——黏附排放潜势(kg);

C_{ap} ——比黏附系数(g/m^2),取决于物料黏度和黏附表面性质,不同物料和内表面性质会产生不同的系数,根据试验测定;

F_s ——黏附面积(m^2),催化剂和填料需按比表面积折算。

(2) 设备内部空间所含气体有机物的量

首先由理想状态方程计算出设备内部气态物质在标准状态($0\text{ }^\circ\text{C}$, 101.325 kPa)下的总体积;其次通过实际取样分析得到各组分在其中所占的比例 φ_i ,得出各组分的体积;再由各组分的相对分

子质量计算出标准状态下单位体积的量: ($M_{wi} \div 22.4$) ,最终推算得到公式(2)。

$$E_v = \sum_{i=1}^n \frac{(P + 101.325)}{101.325} \times \frac{273}{T} \times (V \times F_{\text{void}}) \times \frac{M_{wi}}{22.4} \times \varphi_i \quad (2)$$

式中: E_v ——各组分气相排放潜势总和(kg);

P ——放空操作时的设备内部表压(kPa);

T ——放空操作时的设备内部温度(°C);

V ——设备内部容积(m^3);

F_{void} ——设备内部空隙率(无量纲);

M_{wi} —— i 组分的分子量(g/mol);

22.4——标准状态下气体摩尔体积(L/mol);

φ_i ——气相中 i 组分比例,由实际取样分析获得。

(3) 由残留积液产生的排放量

主要取决于退料结束后设备本身结构等因素,参照文献[7]按设备容积比率的0.002来估算残留物料量。

以上3种排放量的估算方法未考虑后端物料回收方式及其处理效率,实际排放量需要根据不同处理方法和效率折算,具体如下:

对于气体物料,若采用压缩回收,其回收率则按80%计,否则回收率取30%~50%(取决于装置中间罐的配置情况),其余部分将进入火炬系统处理或直接排放。进入火炬系统的气体,采用蒸汽吹扫时按93%~98%^[7]的处理效率计,采用氮气吹扫时按80%的处理效率计。

对于液体物料,若在蒸塔清洗过程中配置了冷凝回收系统,其回收率则按80%计,否则回收率为0,采用氮气吹扫也不考虑回收率。若后端设有火炬处理系统,则排入火炬系统的气体外排量估算如下:采用蒸汽吹扫时按93%~98%^[7]的处理效率计,采用氮气吹扫时按80%的处理效率计。

4 结语

(1) 现有化工装置可按处理物料性质和停车

退料工序分为4种典型类型,即:①常温下液体物料的水洗、蒸汽蒸塔、放空和吹扫流程;②溶剂或药剂清洗蒸煮、放空和吹扫流程;③常温下气态物料装置退料、放空和吹扫流程;④水溶性特殊物料放空和吹扫流程。

(2) 放空过程中可能排放的大气污染物来源主要是退料后残留在装置内部的物料及清洗过程所添加的试剂;残留方式包括内表面黏附、内部空间的气相存留及退料残留积液等。

(3) 可通过内表面黏附、退料残留及内部空间气相含量3方面进行停车放空过程中污染物排放量潜势估算,实际排放量则需要根据清洗过程中所采用的物料回收方式和效率进行折算。

[参考文献]

- [1] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(12): 2063-2101.
- [2] JIMENEZ J L, CANAGARATNA M R, DONAHUE N M, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. Science, 2009, 326(5959): 1525-1529.
- [3] ODUM J R, JUNGKAMP T P, GRIFFIN R J, et al. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor [J]. Science, 1997, 276(5309): 96-99.
- [4] DECHAPANVA W, EUSEBI A, KIMURA Y, et al. Secondary organic aerosol formation from aromatic precursors [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(16): 3662-3670.
- [5] US. EPA. Method 21 Determination of volatile organic compound leaks [S]. Washington DC: US. EPA, 1991.
- [6] US. EPA. National emission standards for organic hazardous air pollutants for equipment leaks [S]. Washington DC: US. EPA, 1994.
- [7] RTI. Emission estimation protocol for petroleum refineries (Version 2.1.1) [R]. North Carolina: RTI, 2011.
- [8] 李红旭, 张鹏. 石化企业储罐区无组织排放的源强核算研究 [J]. 广东化工, 2013, 40(7): 115-117.
- [9] 张晗, 陈少华, 张娴, 等. 石化污水处理场挥发性污染物分布特征研究 [J]. 环境科学与技术, 2013, 36(7): 23-28.
- [10] 张秀青. 石化企业废气无组织排放源及排放量估算简介 [J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 74-77.
- [11] 袁晓华. 石油化工企业无组织排放气体污染物的探讨 [J]. 化工环保, 2010, 30(2): 130-135.

启事

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中,以数字化方式复制、汇编、发行信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意上述声明。