

长庆油田第三输油处集输过程 VOCs 治理

卢星辛¹ 刘亮¹ 周杨振² 卞子峰³ 袁野⁴

(1. 中国石油长庆油田第三输油处; 2. 中国石油长庆油田第三采气厂;
3. 中国石油辽河油田曙光采油厂; 4. 中国石油冀东油田质量安全环保处)

摘要 随着国家对 VOCs 排放控制越来越严格,各油田逐步加大对 VOCs 的治理力度。长庆油田针对集输系统,VOCs 产生源多,成分复杂,排放无规律,在治理技术的选择和应用上的诸多问题,文章对第三输油处生产工艺进行了梳理,采用 LDAR 等技术对输油工艺开展系统核查,明确 VOCs 无组织主要产生部位;对治理技术的适用范围、优缺点等因素进行对比分析,选择适合长庆油田第三输油处集输过程的 VOCs 治理方案,并加以应用,同时对新建及原有工艺流程 VOCs 控制措施提出整改建议,为 VOCs 治理奠定技术基础,对长庆油田 VOCs 治理工作提供借鉴。

关键词 集输过程; VOCs; LDAR; 光催化; PHT 光氢离子

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.02.005

文章编号: 1005-3158(2021)02-0021-05

Study on VOCs Control in the Gathering and Transportation Process of the Third Oil Pipeline in Changqing Oilfield

Lu Xingxin¹ Liu Liang¹ Zhou Yangzhen² Bian Zifeng³ Yuan Ye⁴

(1. PetroChina Changqing Oilfield No. 3 Oil Transmission Station;
2. PetroChina Changqing Oilfield No. 3 Gas Production Plant;
3. PetroChina Liaohe Oilfield Shuguang Oil Production Plant;
4. PetroChina Jidong Oilfield Quality, Safety and Environmental Protection Department)

ABSTRACT As the country become more stringent in the control of VOCs emissions, oil fields have gradually increased their efforts to control VOCs. For the gathering and transportation system in Changqing Oilfield, VOCs have many problems in the selection and application of treatment technology due to its multiple sources, complex components and irregular emission. The article sorts out the production process of the third oil transportation station and uses LDAR and other technologies to carry out systematic verification of the oil transportation process, the main unorganized locations of VOCs was gained. By comparing and analyzing the application scope, advantages and disadvantages of the treatment technology, we selected the VOCs treatment scheme suitable for the gathering and transportation process of the third oil pipeline in Changqing Oilfield, and then application was proceeded. Meantime, the suggestions for the new and original process VOCs control measures were put forward, which provided reference for the VOCs governance in Changqing Oilfield.

KEY WORDS gathering and transportation process; VOCs; LDAR; photocatalysis; PHT photohydrogen ion

0 引言

VOCs(volatile organic compounds)是挥发性有机物,指常温下饱和蒸汽压大于 70 MPa、常压下沸点在 260℃以下的有机化合物,包括苯系物、有机氯化物、氟里昂系列、有机酮、胺、醇、醚、酯、酸和石油烃化合

物等。VOCs 大多数有毒、有恶臭,一部分还具有致癌性。在阳光作用下,VOCs 与氧化剂发生光化学反应,生成光化学烟雾,是 PM_{2.5}形成的主要前提物之一,危害人类健康造成大气污染。2013 年,国务院印发《大气污染防治行动计划》,明确提出了 VOCs 治理

的工作要求,长庆油田第三输油处作为长庆油田的油气集输部门,其集输系统 VOCs 排放存在源多、排放量大、成分复杂等特点,需要对 VOCs 进行全面治理,以实现减量排放,达到保护大气环境的目的。

1 VOCs 治理技术的选择原则

1.1 VOCs 治理技术简介

VOCs 治理包括产生源头的预防性措施和产生后的末端治理两种方式。源头预防措施是通过替换集输设备设施、改进集输工艺措施、提升泄漏监测及修复能力等方法来控制 VOCs 排放;末端治理是指在现有设备、工艺的基础上,采用治理技术对 VOCs 进行销毁或回收,已达到减排目的。长庆油田第三输油处集输系统大多早期建设,受地理环境、社会环境的影响,大多数系统建设过程中未考虑 VOCs 的源头控制措施,从经济适用性来看,目前尚无大面积对设备工艺进行更换和改进的必要,建议在现有基础上进行末端治理。

VOCs 末端治理按照是否对 VOCs 进行回收,可分为销毁技术和回收技术两种。销毁技术适用于低浓度的 VOCs 治理,常见的有:燃烧治理技术^[1]、生物降解治理技术^[2]、光催化降解治理技术^[3]、等离子体治理技术^[4]等;回收技术适用于浓度高于 5 000 mg/m³ 的 VOCs,常见的回收技术有:固体吸附治理技术^[5]、液体吸收治理技术、冷凝治理技术、膜分离治理技术^[6]等。

1.2 长庆油田第三输油处 VOCs 治理技术优选原则

长庆油田第三输油处油气集输系统 VOCs 的组分复杂,浓度和流量随时变化,具有一定的不确定性,因此在选择 VOCs 治理技术时,首先要明确 VOCs 主要

产废部位和产废浓度,选用销毁型或回收型治理技术。所选集输要结合实际工况条件,充分考虑适用范围、处理能力、项目投资、运维费用等多种因素,以最低投资运行成本,实现最大去除效率,获取最大环境效益。

2 长庆油田第三输油处集输系统 VOCs 来源

长庆油田第三输油处集输系统的转油站、联合站、输油管线、原油储库等场站具有点多面广、工艺流程复杂、设备设施种类繁多等特点,为了量化 VOCs 排放,第三输油处对各站工艺流程进行了梳理,并对工艺中可能产生 VOCs 的排放源进行整体性分析。

第三输油处集输系统由管线和联合站组成。站内流程主要为计量、储存、加热、加压外输模块构成。

除管线泄漏等应急事件外,第三输油处 VOCs 主要来源由闸阀管线无组织排放、储罐消耗、污水处理无组织排放 3 部分组成。

2.1 闸阀管线的 VOCs 无组织排放

对长庆油田第三输油处某联合站开展泄漏检测 LDAR:在标记的基础上,利用手操器上内置的 VOCMS 程序,通过拍照采集的方式对纳入 LDAR 项目的具体组件及密封点进行准确定位,并采集密封点对应的物理描述及工艺描述信息。

设备采用 PHX21 氢火焰离子检测仪(FID),仪器 HJ 733—2014 相关要求,检测用气体包括零气、校准气体和燃料气。设备清单见表 1。

通过对密封点开展检测:对该联合站的 11 104 个监测点开展泄漏检测。对 NTM(常规检查点)予以定量检测。对 DTM(难于检测)和 UTM(险于检测)进行红外气体成像检测。密封点统计如表 2。

表 1 FID 氢火焰离子化检测仪设备清单

设备参数				标气	
设备型号	PHX21	检测范围	0~50 000 μmol/mol	氢气	99.99%,10 MPa
准确度	±2.5 μmol/mol	分辨率	0.1 μmol/mol	标气	0/500/1 000 μmol/mol
响应时间	1.25 s	仪器种类	便携式	标气袋	5 L×3

表 2 密封点统计

装置	连接件/个	阀门/个	法兰/个	泵/个	泄压设备/个	开口管线/个	泄漏数/个	泄漏率/%
重液组件统计	470	119	212	3	0	11	105	2.28
轻液组件统计	1 417	1 432	2 583	21	2	221	9	0.16
气体组件统计	2 279	740	1 519	0	0	75	0	0
合计	4 166	2 291	4 314	24	2	307	114	1.03

对于常规检测的密封点,采用相关方程法对泄漏量进行核算,采用石油炼制、石油化工平均组件排放系数进行核算,计算公式参考《石油化工业 VOCs 排放量计算办法》相关方程,核算排放系数见表 3。

表 3 石油炼制和石油化工平均组件排放系数

设备类型	介质	石油炼制排放系数/ ((kg·h ⁻¹)· 排放源 ⁻¹)	石油化工排放系数/ ((kg·h ⁻¹)· 排放源 ⁻¹)
阀门	气体	0.026 8	0.005 97
	轻液体	0.010 9	0.004 03
	重液体	0.000 23	0.000 23
泵	轻液体	0.114	0.019 9
	重液体	0.021	0.008 62
压缩机	气体	0.636	0.228
搅拌器	轻液体	0.114	0.019 9
泄压设备	气体	0.16	0.104
法兰、连接件	所有	0.000 25	0.001 83
开口阀或开口管线	所有	0.002 3	0.001 7
取样连接系统	所有	0.015 0	0.015 0
其他	所有	0.026 8	0.005 97

经核算,该联合站工作范围内的 NTM2019 年的 VOCs 排放量为 9.99 t,DTM 和 UTM2019 年的 VOCs 排放量为 1.12 t。

2.2 生化处理站的 VOCs 无组织排放

以长庆油田第三输油处某联合站为例,该联合站现有含油污水生化处理设施一套,采用活性污泥法和生物膜法相结合的工艺对含油污水进行处理。利用生物菌将污水内的有机物氧化分解成无机物、CO₂和H₂O。联合站 2019 年收集并处理含油污水约 90 万 m³。

对于生化处理系统,采用相关方程法对泄漏量进行核算,采用石化废水处理设施 VOCs 逸散量排放系数进行核算,具体见表 4。

按照系数法计算公式,该联合站污水收集系统和污水处理系统 2019 年 VOCs 排放量分别为污水收集系统 540 t,污水处理系统 4.5 t。

表 4 废水处理设施 VOCs 逸散量排放系数

适用范围	单位排放强度/ (kg·m ⁻³)	备注
废水收集系统及油水分离	0.6	排放量(kg)=排放系数×废水处理量(m ³)
废水处理系统	0.005	排放量(kg)=排放系数×废水处理量(m ³)

2.3 其他 VOCs 来源

除管线及场站 VOCs 无组织排放外,还对立式固定顶原油储罐、站场浮顶罐、工艺废气、燃烧烟气等内容进行了不同方法的检测。但产生量均远小于生化污水处理系统的无组织排放量。

2.4 结论

通过数据分析可知,联合站生化污水处理系统的无组织排放,是长庆油田第三输油处油气集输系统 VOCs 的主要来源。

3 生化联合站 VOCs 治理研究

按照 GB 16297—2017《大气污染物综合排放标准》、GB 14554—93《恶臭污染物排放标准》、HJ 733—2014《泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则》、DB 13/2322—2016《工业企业挥发性有机物排放控制标准》等标准要求,采用气相色谱法,用模拟加盖方式对该联合站生化处理站气浮池、厌氧池、好氧池 VOCs 的无组织排放情况进行了检测,通过对生化处理站正常工况下 VOCs 检测发现,非甲烷总烃和苯存在超标情况,但总体浓度较低,不具备 VOCs 回收条件。

3.1 生化处理站 VOCs 治理技术选择和实施

3.1.1 生化处理站 VOCs 治理技术选择

生化处理站 VOCs 具有易燃易爆、浓度低、排放面积大等特点,结合检测数据,对比各项治理技术的适用范围、优缺点、经济性、安全性等因素进行了统计和对比,对比结果见表 5。

1)燃烧治理技术、固体吸附技术、液体吸收技术、冷凝治理技术均会产生二次污染;而等离子体治理技术又存在火灾爆炸隐患,均不作为选择对象;

2)生物治理技术投资高、占地面积大、后期管理和维护难度较大,不适合小规模治理需求,故不作为选择对象;

3)膜分离治理技术需要与其他技术组合使用,投资费用较高,故不作为选择对象。

因此,选用光催化治理技术对生化处理站气浮池进行 VOCs 治理。

表 5 气浮池 VOCs 治理技术对比

治理技术	适用范围	优缺点
销毁治理技术	燃烧治理技术	适用高浓度、小气量的可燃性废气处理
	生物降解治理技术	处理效率高,设备易腐蚀,消耗燃料,成本高,处理中可能生成二次污染物
	光催化降解治理技术	适用可生物降解的 VOCs 去除
	等离子体治理技术	适用于中、低浓度气体的处理
回收治理技术	固体吸附治理技术	具有投资低、无二次污染、反应快、设备简单、无毒害等优点。但催化剂固定难、光催化降解效率低
	液体吸收治理技术	能耗低,常温操作,无需额外能源供给;工艺简单适应性强。缺点是不适用易燃易爆废气处理
	冷凝治理技术	适用低浓度、高净化要求的气体
	膜分离治理技术	具有净化率高、能耗低、工艺简单、投资低等优点。缺点是设备占地大,吸附剂容量影响吸附效果、对湿度有要求,存在二次污染
回收治理技术	液体吸收治理技术	适用高浓度、大风量的 VOCs 治理
	冷凝治理技术	该方法处理效率不高(80%以下),消耗吸收剂,一般应用到特定的范围,有二次污染
	膜分离治理技术	能够回收 VOCs 中的有用成分,运行费用高,有二次污染。对沸点在 60℃ 以下的 VOCs,去除率 80%~90%
	膜分离治理技术	适用高浓度、大流量 VOCs 治理
	膜分离治理技术	不需外加其他物质,无二次污染,运行费用低。单膜无法去除组分中所有物质,需要与其他技术组合使用,前期投资费用高

3.1.2 生化处理站气浮池 VOCs 治理实施

1)PHT 光氢离子催化技术

PHT(Photon Hydroxylation Technology)光氢离子催化技术是空气净化技术之一。在 VOCs 进行治理工业应用上,采用 220 V 低电压、高强度的宽波幅光子管发出波长为 100~300 nm 的能量均衡光,在特定金属催化下生成羟基自由基、气态过氧化氢、氧离子及大量的负离子。快速分解烃类、苯、甲苯、二甲苯、氨、硫化氢等有机物,反应中生成的自由基可以继续参与—OH 的链式反应,最终产生 CO₂ 和 H₂O。

2)工艺流程

采用集气罩对生化处理站气浮池产生的废气进行收集,通过干式过滤器去除高黏度油污,经引风机,与 PHT 光氢离子发生装置产生的羟基自由基、活性氧等强氧化性物质,同时送入离子反应腔体,氧化降解废气中的 VOCs,最终将处理后的气体进行外排。

3.2 气浮池 VOCs 治理效果

采用色谱法对生化处理站 VOCs 的组分检测,其中非甲烷总烃为总烃扣除甲烷后有机化合物的总和。苯、甲苯、二甲苯由设备检测直读。图谱信息见图 1、图 2。

经上述设备工艺处理后,空气中油气味明显下降,对进出口的 VOCs 组分浓度进行采样分析,结果显示非甲烷总烃去除率达 89% 以上,苯去除率达 76% 以上,同时对甲苯和二甲苯亦有一定的去除,综合

排放指标满足地方标准要求,去除效果对比见表 6、表 7。

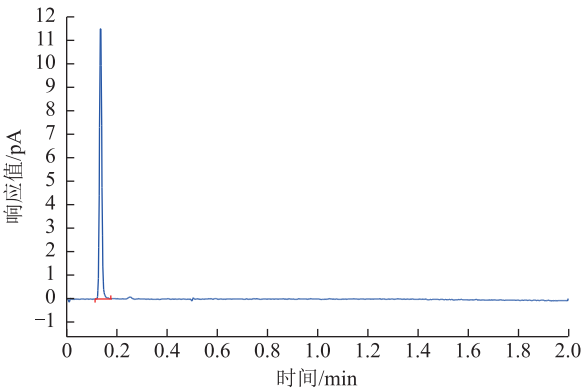
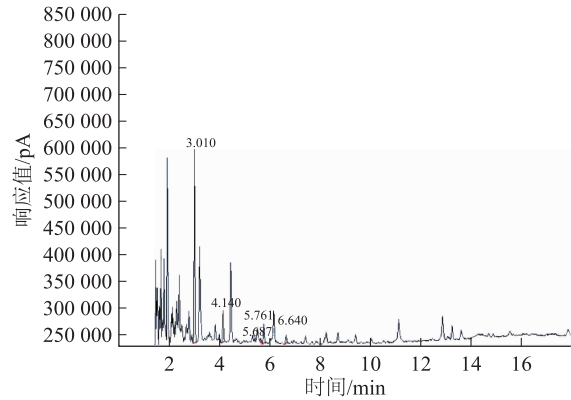


图 1 气浮池非甲烷总烃谱图



注:峰保留时间=6.64 min;面积=425 088;峰高=15 358

图 2 苯、甲苯、二甲苯气象色谱图

表 6 采出水气浮池 VOCs 治理效果对比

检测项目	进口浓度/(mg·m ⁻³)			平均值/ (mg·m ⁻³)	出口浓度/(mg·m ⁻³)			平均值/ (mg·m ⁻³)	去除效率/%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]		1 [#]	2 [#]	3 [#]		
非甲烷总烃	96.2	91.3	93.7	93.7	9.99	9.44	9.65	9.69	89.6
苯	0.261	0.255	0.264	0.260	0.120	0.143	0.125	0.129	50.1
甲苯	0.111	0.110	0.128	0.120	0.090 7	0.092 4	0.094 5	0.092 5	22.7
二甲苯	0.726	0.693	0.693	0.704	0.420	0.428	0.411	0.420	40.2

表 7 联合站气浮池 VOCs 治理效果对比

检测项目	废气进口浓度/(mg·m ⁻³)			平均值/ (mg·m ⁻³)	废气出口浓度/(mg·m ⁻³)			平均值/ (mg·m ⁻³)	去除效率/%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]		1 [#]	2 [#]	3 [#]		
非甲烷总烃	113	108	111	110.7	13.0	12.3	12.9	12.8	88.4
苯	0.826	0.828	0.830	0.828	0.201	0.194	0.191	0.195	76.4
甲苯	0.150	0.153	0.144	0.149	0.080 9	0.084 1	0.077 2	0.080 7	46.1
二甲苯	0.636	0.587	0.638	0.620	0.420	0.451	0.453	0.441	28.8

4 下步措施

针对长庆油田第三输油处集输系统点多面广,工艺流程复杂的实际情况,按照“总体规划,分步实施”的原则开展治理工作,提出以下整改建议措施。

4.1 新建工艺采取预防性措施

设计源头考虑治理要求。今后油气集输系统的新、改、扩建项目,要在可研和设计阶段充分考虑 VOCs 无组织排放防治问题,采用先进的密闭工艺,或者配套相应的 VOCs 治理设施。

减少含油污水中的含油量。加快对先进的油气水分离和采出水处理技术进行调查研究,提升集输处理过程效率,减少采出水量及污水中的含油量。

减少闸阀“跑、冒、滴、漏”所造成的无组织排放。组织对油田油气集输系统所有的闸阀、法兰、泵等动静密封点进行全面排查登记建档,并对超标点进行修复,减少密封点的油气泄漏。

单井点、卸油点液化天然气等应采用密闭装卸车技术,降低装卸过程油气挥发。

4.2 已建工艺采取控制性措施

1)深入调研国内外更加先进、安全的 VOCs 治理技术,为生化处理站治理打下基础。

2)验收总结不同温度下生化细菌的活性曲线,通过温控措施,保证水中油类去除率。

3)逐步推进原油储罐一、二次密封、各类储罐呼吸阀,以及调节池、污水池、污油池等设备设施的 VOCs 治理。

4)油气集输系统产生的含油污泥、含油垃圾等废弃物应及时处理,避免露天存放而造成 VOCs 无组织排放。

5 结束语

研究对比各类 VOCs 处理方法的适用性、经济性、安全性分析,结合污染源实际情况,光催化治理技术对长庆油田第三输油处 VOCs 的治理效果最为明显,排放口 VOCs 组分浓度均满足地方要求。具有较好的社会效益。并针对实际情况,提出长庆油田第三输油处集输系统 VOCs 治理的建议措施,为该处 VOCs 治理工作提供导向作用。

参考文献

[1] 李光兴,靳世平,曾浩,等.催化燃烧法在挥发性有机废气治理中的研究与开发[C]//第十三届全国工业催化技术及应用年会,2016:1-2.

[2] 张占生.固定化微生物净化挥发性有机废气研究[D].广州:广东工业大学,2013:1-73.

[3] 刘玉安.光催化氧化技术在 VOCs 废气治理过程中存在的难点及对策[J].化工设计通讯,2020,46(3):252-253.

[4] 姜华东.脉冲调制等离子体处理挥发性有机物(VOCs)的实验研究[D].上海:东华大学,2014:1-74.

[5] 曲茉莉.大气中 VOCs 的污染现状及治理技术研究进展[J].环境科学与管理,2012(6):102-104.

[6] 李晓丹.VOCs 治理技术特性分析及典型行业 VOCs 治理技术选择建议[J].节能与环保,2019(3):52-55.

(收稿日期 2020-09-30)

(编辑 王蕊)