

油田挥发性有机物的来源及控制措施

周娟^{1,2} 张海玲^{1,2} 邱奇^{1,2}

(1. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室)

摘 要 文章分析和梳理了石油生产过程中挥发性有机物(VOCs)的来源和控制技术。针对油田 VOCs 排放点众多、排放无规律且组分复杂的特点,提出源头和过程控制是油田 VOCs 治理的关键,项目初建时应将控制措施考虑在内,从根源上减少泄漏。同时应结合企业实际生产情况,综合考虑 VOCs 组成、浓度、处理效率、与工艺的协同性、成本等因素,选择合适的末端控制技术,以有效控制 VOCs 的排放。

关键词 石油开采; 挥发性有机物(VOCs); 源解析; 控制措施

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.007

文章编号: 1005-3158(2017)06-0027-02

0 引 言

挥发性有机物(VOCs)是大气臭氧和二次气溶胶形成的主要前体物之一,是导致雾霾天气形成的主要原因之一。“十三五”规划中明确提出在重点区域、重点行业推进 VOCs 排放总量控制,目前多个省份已经颁布实施了 VOCs 污染整治实施方案。推进 VOCs 污染的治理已经成为当下大气污染控制的重要任务。

石油生产过程中,由于生产设备和装置多且分散,加上长距离的原油集输管线,VOCs 的排放无规律,浓度变化较大,成分复杂,因此治理难度较大。目前,国内对油田 VOCs 的排放和控制尚处于研究摸索阶段。

本文结合油田原油生产实际,分析和梳理 VOCs 的来源和控制技术。

1 原油生产过程中 VOCs 的来源

油井生产时,原油与伴生天然气、水的混合物一起采出,通过二级或三级布站等方式,经计量、接转等集输至油气集中处理站(联合站),并在站内进行油气及水处理。由于油井、站点数量多,分布广,导致 VOCs 的排放点成千上万。

按照生产工况和工艺环节污染来源进行归类解析,油田 VOCs 的排放主要包括 7 部分^[1]: 储存损失、装卸损失、燃烧废气、废水处理、设备动静密封点泄漏、检维修以及样品采集,见表 1。

2 控制措施

2.1 源头和过程控制

相对有组织排放而言,无组织排放的大气污染物

表 1 石油生产过程中 VOCs 污染源解析

工况	源解析	描述	排放形式	排放工况
正常	储存损失	原油缓冲罐、储油罐等 大呼吸、小呼吸、超压时 损失	无组织	间断
	装卸损失	罐车装卸原油过程中的 损失	无组织	间断
	燃烧废气	场站锅炉、加热炉等供 热设施燃料燃烧过程中 烟气排放	有组织	连续
	废水处理	采出水收集、储存、处理 过程中的逸散	无组织	间断
非正常	设备动静密封点泄漏	原油收集、处理、外输过 程中各种阀门、法兰、机 泵等密封点泄漏	无组织	间断
	检维修	设备设施故障、作业施 工等过程	无组织	间断
	样品采集	井口、缓冲罐等进行原 油样品采集	无组织	间断

控制较为困难,首要解决的问题是污染物的收集。因此油田 VOCs 的控制重点是源头和过程控制,从生产工艺开始入手,特别是新、改、扩建项目,在设计阶段就应当将控制措施考虑在内,如优化工艺流程,严格控制设备设施的选型选材,从根源上减少泄漏。

①针对机泵、阀门、法兰等易泄漏点,尽量采用焊接技术,减少法兰连接,选用泄漏率低的泵和阀门;阀门处采用优等级的法兰垫片;对所有可能的泄漏点添加盲头或盲法兰;井口盘根盒采用防喷盘根盒等^[2]。

②原油处理过程应考虑采取原油稳定或油罐结

蒸气回收措施,以降低油气蒸发损耗,减少油气挥发排放。

③储油罐单罐容量大于或等于 10 000 m³,按照相关规范宜选用浮顶罐,其罐顶浮在油面上,随油面升降,原油几乎没有蒸发损耗^[3]。

④使用罐车装卸原油时,采用液下装卸系统降低 VOCs 的挥发损失。

⑤废水处理采用生化处理系统时,需加盖处理。

⑥油井套管气尽可能回收利用,避免直接放空。

⑦精细化管理,减少“跑、冒、滴、漏”现象。加强设备设施的日常管理,严格执行操作规程,定期开展泄漏检测与修复。减少原油的输转,控制收发油速度,如需要人工上储罐量液位,尽可能选择罐内外压差最小的清晨或傍晚时操作。

2.2 末端处理

VOCs 末端控制技术主要分为回收技术和销毁技术。回收技术主要有:吸附技术、吸收技术、冷凝技术和膜技术。销毁技术主要有:生物技术、等离子体技术、催化燃烧技术、蓄热式燃烧技术和光催化氧化技术。

由于回收技术存在二次污染、安全性较差和成本高等特点,一般实际应用中,只作为其他处理技术的辅助手段,应用在前处理和后处理工艺中。

销毁技术中催化燃烧技术和热力焚烧技术作为传统的有机废气治理技术,是目前应用较为广泛的技术,生物技术和等离子体技术在低浓度 VOCs 治理方面,特别是除臭方面效果较为显著。

每种处理技术都有其适应的条件,需根据 VOCs 浓度大小和具体组分选择适当的控制技术。在实际应用过程中,采用一种净化技术很难达到治理要求,采用两种或多种净化技术的组合工艺不仅可以满足排放要求,提高治理效率,减少二次污染,而且能降低设备的运行费用,应用较为广泛。

2.2.1 吸附浓缩-催化燃烧技术

低浓度、大风量的 VOCs 的排放,直接进行催化燃烧和高温焚烧需要消耗大量的能量。利用吸附材料将废气浓缩,与催化燃烧有机结合起来,可大大提高处理效率。废气通过活性炭等吸附材料进行吸附浓缩,当吸附床吸附饱和后,脱附风机对吸附床进行脱附再生,脱附出的 VOCs 经风机送入到催化燃烧室,在催化剂的作用下无焰燃烧,分解为 CO₂ 和 H₂O,同时放出大量的热能。

目前我国吸附浓缩主要采用活性炭,但经过多年的运行,该工艺存在一定的缺陷:活性炭材料在采用

热气流再生时,若温度较高,达到 100 ℃ 以上,容易着火;不适用于大于 120 ℃ 的高沸点有机物净化;活性炭吸水能力较强,当废气湿度较高时,净化能力较低。

鉴于活性炭的缺陷,近年来,国外主要采用疏水性蜂窝分子筛(蜂窝沸石)作为吸附剂,移动式沸石转轮作为吸附装置,能够克服固定式吸附床的缺陷。目前国内应用多采用进口沸石,虽然该装置运行成本低,但一次性投资成本较高^[4]。

2.2.2 等离子体-光催化氧化技术

低温等离子体技术对于低浓度的废气有一定的应用,特别是除臭效果明显,但在净化效率方面仍不太理想,一般低于 70%,但在处理后端加上光催化技术,能大大提高低温等离子体的反应效果与速率。低温等离子体中电磁场中的活性离子和自由基也能促进光化学反应快速、有效地进行,二者相互促进,可以使反应效率提高 10~100 倍,同时大大降低产品的功耗^[5]。

2.2.3 蓄热式燃烧(RTO)技术

蓄热式燃烧炉是把生产排出的有机废气经蓄热陶瓷加热,温度达到 680~1 050 ℃,废气中的 VOCs 直接分解成 CO₂ 和水蒸气。高温烟气流经蓄热陶瓷,大量热能即从烟气中转移至蓄热体,用来加热下一次循环的待分解有机废气。该技术有机废气的处理率可达 99% 以上,热回收效率达 95% 以上,且不会发生催化剂中毒现象^[6]。

2.2.4 生物技术

生物技术的实质是附着在滤料介质中的微生物在适宜的环境条件下,利用废气中的有机成分作为碳源和氮源,将有机物分解为 CO₂、H₂O、无机盐和生物质等无害或低污染的物质。

生物法对有机物的降解效率较低,适用于低浓度有机废气,而且微生物菌的筛选和适应条件是该技术的关键。生物法简单、绿色环保、费用较低,适用于油田废水处理系统产生的 VOCs 的处理^[7]。

3 结论

①石油生产过程中 VOCs 的治理涉及工艺、设备较多,点多面广,治理难度较大,源头和过程控制是关键,项目初建时应考虑控制措施,已建项目应加强日常管理,才能有效控制 VOCs 的排放。

②选用合适的处理技术对油田的可持续发展至关重要,应结合油田生产现场的实际情况,根据有机废气的组成、浓度和风量等参数,综合考虑成本、处理效率、与工艺的协同性等进行治理技术的选择。

(下转第 35 页)

表5 工程样品检测结果

序号	检测项目	数值	标准*	备注
1	pH 值	8.76	6~9	浸出液
2	COD/(mg/L)	385	<500	浸出液
3	石油类/(μg/mL)	5.05	<10	浸出液
4	砷/(mg/kg)	10.3	75	固相
5	铬/(mg/kg)	25.6	1 000	固相
6	镉/(mg/kg)	0.422	20	固相
7	汞/(mg/kg)	0.65	15	固相
8	铅/(mg/kg)	5.69	1 000	固相
9	铜/(mg/kg)	209	500	固相
10	锌/(mg/kg)	165	1 000	固相
11	镍/(mg/kg)	20.3	200	固相

* DB23/T1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。

4 结 论

①破稳剂浓度为 50~70 g/L 时,中间层厚度基本维持在 160 mm,出于对成本的考虑,选择破稳剂浓度为 50 g/L。

②清洗剂浓度为 5%~10%时,清洗率基本维持不变,出于成本考虑,选择清洗剂浓度为 5%时最合适。

③重金属离子固化剂的浓度为 20%时对重金属的去除效果较好,可达到 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》标准。

④有机物降解剂的浓度为 8%时,降解率高达 99.13%,达到 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综

合利用污染控制标准》,且为后续处理提供良好条件。

⑤絮凝剂及助凝剂的投加量为 (500+8) mg/L 时,对废水的处理效果较好,色度、浊度的去除率分别为 97.5%及 95%以上,符合 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准要求。

⑥在上述选定条件下对西北某油田泥浆池中储存的磺化水基钻井液进行现场处理,处理后的固相经第三方检测后满足 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》要求。

参 考 文 献

- [1] 杨明杰,梁万林,金庆荣. 钻井废泥浆综合治理技术研究[J]. 矿物岩石, 2003, 23(3): 109-112.
- [2] 李娟. 钻井泥浆对环境的污染[J]. 油气田环境保护, 1992(1): 24-27.
- [3] 何瑞兵. 水基废弃钻井液无害化处理研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2002: 6-104.
- [4] SIREVAG G, BALE A. An important method for grinding and reinjecting of drill cuttings[C]. SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 1993.
- [5] LOUVIERE R J, REDDOCH J A. Onsite disposal of rig-generated waste via slurrification and annular injection[J]. Gynecologic oncology, 1993, 69(69): 169-171.
- [6] 黄振东. 废弃钻井液脱稳处理技术中破胶剂的研究[J]. 湖南农机, 2009, 36(3): 22-24.
- [7] 赵俊,肖科,杨开良,等. 破胶固化工艺处理钻井废物的应用研究[J]. 油气田环境保护, 2013, 23(5): 72-74.

(收稿日期 2017-06-07)

(编辑 王蕊)

(上接第 28 页)

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国环境保护部办公厅. 关于印发《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》及《石化企业泄漏检测与修复工作指南》的通知: 环办[2015]104 号[EB/OL]. (2015-11-18) [2017-01-06]. http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201511/t20151124_317577.htm.
- [2] 庄思源,沙莎,郭森,等. 石化化工 VOCs 污染源控制的对策建议[J]. 环境影响评价, 2014(1): 18-19.
- [3] 袁晓华. 石油化工无组织排放挥发性有机物的控制及处理技术综述[J]. 石油化工安全环保技术, 2010, 26(2): 32-35.
- [4] 栾志强,郝郑平,王喜芹. 工业固定源 VOCs 治理技术分

析评估[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3476-3485.

- [5] 区瑞锷,陈砺,严宗诚,等. 低温等离子体—催化协同降解挥发性有机废气[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(1): 79-84.
- [6] 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]. 石油化工安全环保技术, 2015, 31(4): 1-7.
- [7] 李长英,陈明功,盛楠,等. 挥发性有机物处理技术的特点与发展[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 917-925.

(收稿日期 2017-07-07)

(编辑 郎延红)