

VOCs 吸附剂活性炭的更换及预处理过程分析

王振勇 刘巍

(中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司)

摘要 文章以石脑油火车装车油气回收装置为例,简单介绍了挥发性有机物“吸附+吸收”的工艺处理流程。针对活性炭罐的换剂及预处理操作,通过作业步骤解析、风险因素辨识、控制手段选取等,提出了相对合理、安全、高效的操作规程。详细阐述活性炭预处理(钝化)的工艺要求和操作流程、重点就温度的控制和预处理过程中出现的其他问题,提出了解决办法,跟踪评价了活性炭的吸附效果,具有一定的借鉴意义。

关键词 挥发性有机物; 活性炭; 钝化; 温度控制

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.05.013

文章编号: 1005-3158(2018)05-0043-04

0 引言

挥发性有机物(VOCs)是一类有机化合物的统称。我国相关标准^[1]规定:VOCs是指能参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。石化行业排放的废气是VOCs的重要来源,例如汽油、石脑油等轻质油品装卸过程中,产生的挥发性有机气体。VOCs污染对生态环境和人体健康产生潜在危害,因而VOCs控制治理一直是环境保护领域的热点^[2-3]。随着雾霾的频繁出现,以及GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》和GB 31571—2015《石油化学工业污染物排放标准》的发布实施,环保要求更趋严格,VOCs减排压力陡增。目前,吸附回收仍是VOCs末端治理的主要技术措施之一。

活性炭是用生物有机物质经过炭化、活化等工序制成的一种无定形炭^[4],具有丰富的孔隙结构,巨大的比表面积,良好的吸附性能和稳定的化学性质,是目前治理VOCs污染的首选吸附剂^[5]。

1 石脑油火车装车油气回收装置工艺

石脑油装车油气回收装置采取活性炭吸附—真空脱附—贫液吸收的工艺路线,包括三个过程。油气回收装置流程见图1。

油气吸附:槽车口收集的混合气体自压进入两个交替切换的活性炭罐,油气被活性炭吸附,空气自排放口排出。

油气脱附(活性炭再生):吸附饱和的活性炭,由一台两级液环真空泵抽真空,将油气抽送自分离罐,

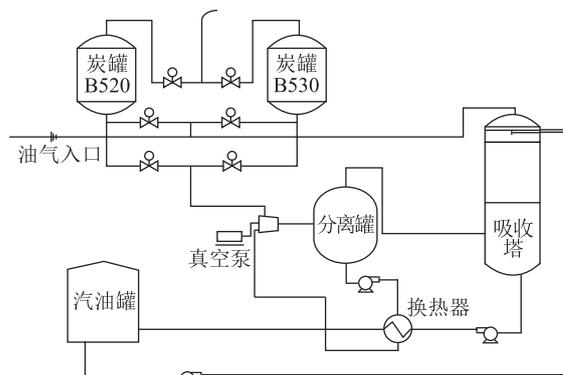


图1 油气回收装置流程

完成活性炭再生。

油气分离吸收:在分离器内实现气液分离,真空泵封液循环使用,油气提浓后进入吸收塔下部,与塔顶喷淋而下的贫液(汽油)逆向传质传热,被吸收后送出装置,未吸收的少量油气返回活性炭罐入口。

两台交替吸附、再生的活性炭罐是本装置关键设备。

2 活性炭更换及预处理

活性炭使用寿命一般不超过10年。本次更换活性炭包括三个过程:活性炭清除、活性炭装填和活性炭预处理。

2.1 活性炭清除

活性炭罐规格:2.6 m(内径)×3.6 m(筒体高度),容积23 m³。在清除作业时严禁人员进罐,只能从人孔处清除活性炭。

王振勇,2006年毕业于中国石油大学(华东)过程装备与控制工程专业,现在中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司从事生产管理工作。通信地址:辽宁省大连市甘井子区山中街1号,116032

2.1.1 排净油气

为防止活性炭吸附大量油气,在清理作业或废物处置阶段,导致燃烧、异味等,清炭作业前对炭罐多次手动抽真空脱附,并将解吸油气送入吸收塔由贫液吸收,防止污染环境。

2.1.2 系统隔离

在活性炭罐出入口安装盲板,将活性炭罐与系统彻底隔离,防止施工作业过程中因阀门内漏造成油气窜入炭罐。

2.1.3 氮气吹扫

为了降低活性炭床的油气浓度,接入氮气对床层进行吹扫。因为炭罐的最高工作压力≤0.18 MPa,吹扫过程中,要严格控制氮气和吹扫压力,防止炭罐超压,可以采取延长吹扫时间的方式,保证吹扫效果。

2.1.4 清除旧炭

在人孔外地面处做好遮盖,打开人孔后活性炭将自动卸出,为防止倾泻而出,在解开人孔盖螺栓时,留1~2个螺栓用于控制人孔开度,保证卸炭作业平稳可控。当活性炭不能自行卸出时,方可完全打开人孔,使用防爆耙子,将剩余活性炭清除干净。卸出的活性炭立即装车运离现场。

2.2 活性炭装填

2.2.1 罐内附件检查

炭罐底部的支撑网是罐内重要附件,起到承托活性炭,防止炭粒堵塞管线或进入真空泵等作用,装填活性炭前必须认真检查,确保完好。炭罐内格栅见图2。



图2 炭罐内格栅(在侧人孔处向内拍摄)

2.2.2 填装活性炭

活性炭由炭罐上封头处的填装口,借助漏斗加入,依靠自身重力自然堆积,直至炭罐装满。填装过程中禁止挤压、人为夯实等,以防止活性炭粉末化。活性炭的填装量决定了油气回收装置的处理能力。因活性炭结构松散,待自然沉降后可再次装入,静置

时间一般不应小于6周。

2.3 活性炭预处理

2.3.1 预处理工艺要求

活性炭可分为粉状活性炭和成型活性炭,粉状活性炭耐磨强度与耐压强度都很弱,使用、运输极为不便,容易造成粉尘污染。相对于粉状活性炭,成型活性炭具有以下优点:①具有一定的形状和尺寸,且易于调变和加工;②密度和强度较高,且无粉尘污染;③单位体积的吸附量远高于粉状活性炭^[6]。成型活性炭根据形貌又可分为球形炭、柱状炭和无定型炭^[7],如图3所示。柱状炭和球形炭多为黏结成型,无定型炭多为破碎炭。



图3 球型炭(左)、柱状炭(中)、无定型炭(右)

为了提高VOCs吸附效率,降低活性炭床层压降,本次更换的是荷兰诺瑞特公司(NORIT Nederland B.V.)的煤基柱状活性炭,粒径约为3.8 mm,主要性质指标见表1。

表1 活性炭产品质量分析报告

性能	逻辑值	质量指标	检测结果
外形	—	见注	合格
原料	—	重组煤	合格
碘值/(mg/g)	min	1 000	1 032
表观密度/(kg/m ³)	max	460	542
水含量/%(m)	max	2	1.5
水溶物/%(m)	max	0.5	0.32
磨损值/%(m)	min	75	78
总灰分/%(m)	max	9	7.3

注:黑色的无臭、无味颗粒,不溶于水和有机溶剂,在没有火焰的红热下燃烧。

在活性炭吸附油气的过程中,会放出大量的热,所以控制活性炭床层温度是关键,工业上也出现过飞温现象^[8]。飞温不仅会造成活性炭吸附能力的大幅下降,还会带来较大安全风险,容易引起罐内阴燃。为此,新装填的活性炭一般都要预处理,即适度钝化,

降低吸附活性。

钝化前,首先要建立汽油(贫富液)循环,贫液由供给泵送至吸收塔,富液在吸收塔底部积聚,经返回泵送出装置。汽油从吸收塔上部喷淋而下的过程中产生低浓度油气,经由油气返回线到达活性炭罐入口,启动真空泵,形成压差,帮助油气克服床层流通阻力,建立油气循环,实现油气与活性炭的接触吸附。

钝化过程中,通过控制油气的吸附量来控制吸附温度 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ (正常操作温度 $\leq 65^{\circ}\text{C}$)。如果出现温升过快或极端高温,应立即停止油气循环,充氮气降温,紧急情况下也可充水降温,且充水前要打开活性炭罐排空阀,以排出水蒸汽。一般不建议充水,原因有二:一是充水会产生蒸汽,体积膨胀,操作不当容易造成炭罐超压,二是活性炭的吸附性能受水蒸汽影响较大。水蒸汽易与活性炭表面的极性亲水位点(如含氧官能团)键合,并在活性炭表面聚集,形成水分子簇,覆盖活性炭表面非极性位点而导致其对目标物吸附动力学速率降低、吸附量减少^[9]。

2.3.2 预处理操作流程

①隔离。活性炭罐出口排空管线堵盲板,将系统与大气隔离。

②手动操作。拆除活性炭罐出入口电动蝶阀继电器,解除PLC程序控制,实现阀门手动操作。

③装置气密。因为活性炭罐操作压力较低,采取正压气密效果不好,一般采用负压气密。通过真空泵对炭罐抽真空,在真空度93.1 kPa时停车,且真空度在1 h内应无明显变化。

④氮气置换。先向活性炭罐缓慢注入氮气破真空,当压力接近大气压时,向其余部分注入氮气,排净系统内空气,形成氮气微正压环境,为引油气创造安全条件。

⑤流程贯通。手动操作各阀门,确保流程正确,然后按下“复位”按钮清除所有故障,通过PLC系统访问活性炭循环画面,按下“PUSH TO DO THE CARBON LOOP”按钮,此时汽油供给泵和返回泵启动,建立汽油循环。同时,真空泵也启动,对炭罐抽真空,当炭罐真空度达到89.7 kPa时,打开入口阀门,引入油气(真空度数值会急速降低3~10 kPa,属正常现象),建立油气循环。

⑥参数记录。每半小时记录活性炭罐温度、真空度。随着钝化进行,系统真空度会有所降低,但应保证真空度 ≥ 57 kPa,防止真空泵电机超负荷。可在汽油供给泵、返回泵不停泵的基础上,切换至抽真空流

程,对炭罐再次抽真空,并通过真空泵出口线,少量排出系统内气相。

表2 真空泵入口压力与电机电流对应关系

泵入口真空度/kPa	泵电机电流/A
0	220
55.5	140
80.3	112
83.0	109

⑦循环运行至少15 h后,改变循环方向再运行15 h。在钝化过程中,活性炭罐温度会先上升、再下降,当温度越过最高点,再次回到接近环境温度或装置内汽油温度时,活性炭预处理完成。

2.3.3 活性炭预处理

活性炭预处理采用两台罐串联,油气从B520罐底部进、B530罐底部出,循环15 h后反转流程,油气从B530罐底部进、B520罐底部出,为了表述方便,定义“B520罐进、B530罐出”为过程一,“B530罐进、B520罐出”为过程二,示意流程图见图4。

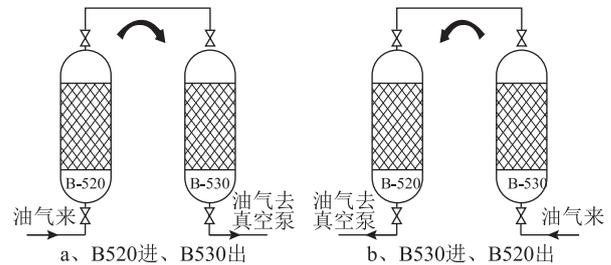


图4 油气进、出活性炭罐流程

在过程一中,B520罐底部活性炭首先接触到油气,出现温升,中部、上部温升相对依次延后。吸附过程温度变化是先升高,达到高点后开始下降,最后趋于常温。典型温变曲线见图5。

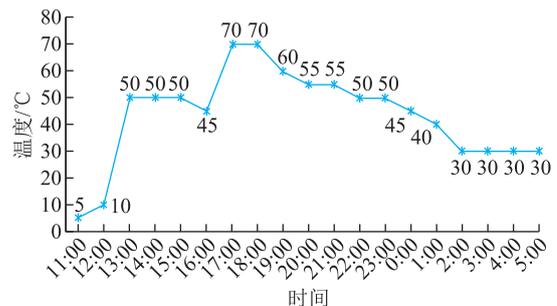


图5 活性炭床层中部温度变化趋势

在整个预处理过程中,活性炭罐的真空度在不断

下降,床层压力缓慢升高。真空度趋势线见图 6。

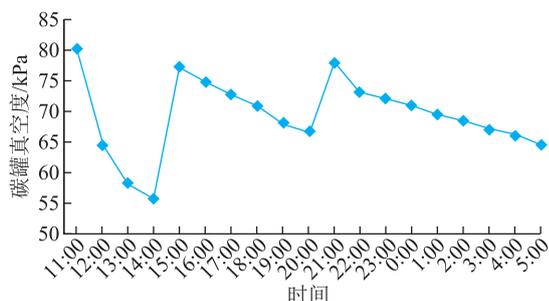


图 6 活性炭罐真空度变化趋势

在真空度降低到一定程度后,打开真空泵出口放空阀,将系统内气相部分排出,真空度会很快恢复,图 6 中 14:00、20:00 两次真空度跃升,即是通过该办法实现的。分析原因,可能是低浓度油气中含有一定量的 C₂ 组分,随着油气循环逐渐积聚增多,导致活性炭罐压力上升。由相似相溶原理可知,该部分油气被汽油吸收的量较少;查阅相关文献,李立清等^[10]以甲苯、丙酮、二甲苯为吸附质,研究 VOCs 物性对活性炭吸附行为的影响,实验结果显示,吸附量依次为:二甲苯>甲苯>丙酮。李氏据此得出:活性炭对有机气体的吸附量随着吸附质的分子量、分子动力学直径、沸点、密度的增大而增大,且呈现良好的正线性关系。可见,该部分油气被活性炭吸附的量也较小。

2.3.4 真空泵电动机超电流问题分析

现象描述:首次启动真空泵时,炭罐真空度始终无法建立,且检测真空泵电动机电流超过 220 A,额定电流 166 A,超出约 30%。

原因分析:启动真空泵前,系统处于氮气为微正压环境,且氮气无法被汽油吸收,始终在系统内循环,炭罐内无法形成真空。

解决方法:首次对活性炭罐抽真空时,多次开关真空泵出口排空阀,排净系统内氮气。

实际操作:按照上述办法操作后,真空度顺利建立。遗憾的是,在打开排空阀时,未采样测定气体组分,以证实或证伪该结论。

3 活性炭实际吸附效果

石脑油装车属于间断操作,有装车任务时同步启动油气回收,装置设计活性炭罐温度≤65℃,出口油气排放浓度≤10 g/m³。截至 2018 年 6 月底装置已运行 7 个月,总计 334 h,装运槽车 1 380 辆,出入口对比采样 19 批次、50 组,每组含出入口样品各 1 个。

对比换剂前后活性炭罐的最高温度,发现换剂后

的最高温度都有所下降,具体见表 3。由此可见,新剂吸附温度降低,吸附能力强,单位体积活性炭的吸附量会更大。

表 3 换剂前后炭罐最高温度对比

炭罐名称	最高温度/℃	出现日期
B520	48	2017. 6. 25
B520	31	2018. 6. 30
B530	48	2017. 6. 25
B530	34	2018. 6. 30

装置投用首月,采样 4 批次、9 组,其中前 3 批次、6 组样品的出口油气排放浓度超过 10 g/m³,最大值 57.80 g/m³,装置运行不稳定。从 2018 年 1 月起,采样 41 组,其中只有 4 组样品出口油气排放浓度超过 10 g/m³,最大值 25.80 g/m³,其余均合格,且有 29 组处于 5 g/m³ 以下,装置运行非常平稳,活性炭罐温度也处于理想范围内。

根据相关规范^[11]要求,采样检测时的环境温度≥20℃,因天气条件所限,只有最近 9 组是在温度≥20℃的条件下采集的,采样时环境温度低,油品挥发量小,装置入口油气浓度也低。查阅中国天气网,2018 年 2、3、6 三个月,大连地区平均气温分别是 0, 5, 20.5℃。相应的,装置入口油气浓度采样平均值分别是 58.3, 104.1, 241.0 g/m³,而出口油气浓度与环境温度的关联度不大。可见,环境温度对入口油气浓度的影响非常大。

2018 年 6 月份采样 12 组,计算油气回收率大于 97% 的 7 组,大于 93% 的 2 组,85% 左右的 2 组,最低只有 77.5%。12 组样品中,出口油气浓度变化不大,但入口油气浓度变化非常大(最大值 624.0 g/m³,最小值 77.2 g/m³),导致油气回收率波动较大,目前正在查找入口油气浓度波动的确切原因。

4 结束语

活性炭钝化预处理过程中,关键参数是温度,在活性炭床层不超温的前提下,调整油气循环量、炭罐真空度等,做到钝化过程平稳受控。同时,要提前编制针对超温的专项预案,防止出现安全事故。

目前油气回收装置的真空泵大多已改用双螺杆干式真空泵,且配套变频电机,可通过真空度大小,随时调节通过活性炭床层的油气流量,使得操作过程更容易控制,可避免超负荷现象。

(下转第 56 页)

②采用 HNO₃-H₂O₂-HF 混合酸体系微波消解含油固体废物样品,能够实现样品的完全消解;采用¹⁰³Rh 作为内标元素,能够有效校正含油固体废物样品基体干扰;

③本文建立了一种微波消解-ICP-MS 测定含油固体废物中 10 种金属元素的方法,该方法耗酸量少,灵敏度高,快速准确,能够应用于含油固体废物中金属元素的测定。

参考文献

- [1] 毕道金,凌生弼,汪金沪,等.废钻井液对环境影响分析及处理方法[J].油气田环境保护,2000,10(3):27-29.
- [2] JOHN E PAULSEN, JONATHAN GETLIFF, ROALD SORHEIM. Vericomposting and best available technique for oily drilling waste management in environmentally sensitive areas[C]. SPE 86730, 2004, 3.
- [3] 周裕敏,田衍,封跃鹏,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤飞灰中 14 种金属元素[J].冶金分析,2016,36(9):42-46.
- [4] 龙加洪,谭菊,吴银菊,等.土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J].中国环境监测,2013,29(1):123-126.
- [5] 周勇义,谷学新,范国强,等.微波消解技术及其在分析

- 化学中的应用[J].冶金分析,2004,24(2):30-36.
- [6] 环境保护部.固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法:HJ 766—2015[S].北京:中国环境出版社,2015.
- [7] 刘诗成.提高钻井废弃泥浆中重金属检测精度方法研究[D].北京:中国石油大学,2013:54.
- [8] 陈杭亭,曹淑琴,曾宪津.电感耦合等离子体质谱方法在生物样品分析中的应用[J].分析化学,2001,29(5):592-600.
- [9] 马生凤,温宏利,马新荣,等.四酸溶样-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铁、铜、锌、铅等硫化物矿石中 22 个元素[J].矿物岩石地球化学通报,2011,30(1):65-71.
- [10] 邓勃,迟锡增,刘明钟,等.应用原子吸收与原子荧光光谱分析[M].2 版.北京:化学工业出版社,2007:94.
- [11] 高阳,淡洁昊,肖帆,等.钻井废弃泥浆重金属消解酸液配比体系研究[J].油气田环境保护,2014,24(3):52-54.
- [12] 刘素华,刘岚铮,翟明霞,等.微波消解测定食品中金属元素的方法探讨[J].中国食品卫生杂志,2004,16(4):342-344.
- [13] 王小如.电感耦合等离子体质谱应用实例[M].北京:化学工业出版社,2005:72.

(收稿日期 2017-12-26)

(编辑 王薇)

(上接第 46 页)

从实际运行情况来看,换剂后装置运行平稳,基本实现了无人值守,出口油气排放浓度较低,符合采样条件下的油气回收率,也满足 GB 31570—2015《石油炼制工业污染物排放标准》和 GB 31571—2015《石油化学工业污染物排放标准》要求。

参考文献

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.石油炼制工业污染物排放标准:GB 31570—2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [2] 王海林,聂磊,李靖,等.重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J].科学通报,2012,57(19):1739-1746.
- [3] 薛南冬,李发生,丁琼,等.有机物污染场地修复过程风险控制[M].北京:化学工业出版社,2015:20-26.
- [4] 杨颖,李磊,孙振亚,等.活性炭表面官能团的氧化改性及其吸附机理的研究[J].科学技术与工程,2012,12(24):6132-6136.
- [5] 刘志军,黄艳芳,刘金红.活性炭吸附法脱除 VOCs 的研

- 究进展[J].天然气化工(C1 化学与化工),2014,39(2):75-79.
- [6] 蓝廖春,陈钰,温永刚,等.天然气吸附剂活性炭的制备技术研究进展[J].广东化工,2017,44(15):190-192.
- [7] 李旋坤,司知鑫,刘丽萍,等.碳罐用活性炭的制备及应用进展[J].科技导报,2006,36(9):86-95.
- [8] 于雪梅,王世庆,刘宏兵.解决油气回收装置活性炭罐超温现象[J].中国科技博览,2012(30):390.
- [9] 刘寒冰,姜鑫,王新,等.PDMS 基涂层活性炭对甲苯、苯和丙酮吸附研究[J].环境科学,2016,37(4):1287-1294.
- [10] 李立清,宋剑飞,孙政,等.三种 VOCs 物性对其在活性炭上吸附行为的影响[J].化工学报,2011,62(10):2784-2790.
- [11] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.储油库大气污染物排放标准:GB 20950—2007[S].北京:中国环境科学出版社,2007.

(收稿日期 2018-06-27)

(编辑 王蕊)