

浙江省石化装置开停工（车）和检（维）修 挥发性有机物污染防治技术指南（试行）

浙江省生态环境厅
2021年11月

目 录

前 言	1
1 适用范围.....	2
2 规范性引用文件.....	2
3 术语和定义.....	2
4 开停工（车）和检（维）修 VOCs 产排情况.....	4
5 污染预防技术.....	4
6 环境管理措施.....	4
7 污染治理技术.....	8
附录 A.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《浙江省大气污染防治条例》，防治挥发性有机物（VOCs）污染，完善环保技术工作体系，制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据，可作为浙江省石化行业装置开停工（车）和检（维）修挥发性有机物污染防治工作的参考技术资料。

本指南由浙江省生态环境厅组织制定。

本指南起草单位：浙江省生态环境科学设计研究院、浙江大学、浙江省天正设计工程有限公司、杭州谱育科技发展有限公司、中化蓝天集团有限公司、浙江工业大学。

1 适用范围

本指南适用于石化行业装置开停工（车）和检（维）修过程中产生的挥发性有机物污染控制，煤化工或其他采用连续化生产工艺的化工装置开停工（车）和检（维）修挥发性有机物污染控制也可参考本指南。

2 规范性引用文件

本指南准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本指南。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本指南。

GB 14554	恶臭污染物排放标准
GB 31570	石油炼制工业污染物排放标准
GB 31571	石油化学工业污染物排放标准
GB 31572	合成树脂工业污染物排放标准
GB 37822	挥发性有机物无组织排放控制标准
GB/T 4754	国民经济行业分类
GB/T 16157	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
GB/T 38597	低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求
GBZ 2.1	工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素
HJ 944	排污单位环境管理台账及排污许可证执行报告技术规范总则（试行）
HJ 1093	蓄热燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
HJ 2000	大气污染治理工程技术导则
HJ 2026	吸附法工业有机废气治理工程技术规范
HJ 2027	催化燃烧法工业有机废气治理工程技术规范
HJ/T 397	固定源废气监测规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指南。

3.1 石油炼制工业

以原油、重油等为原料，生产汽油馏分、柴油馏分、燃料油、润滑油、石油蜡、石油沥青和石油化工原料等的工业，即 GB/T 4754 中规定的精炼石油产品的制造（C251）。

3.2 石油化学工业

以石油馏分、天然气等为原料，生产有机化学品（参照 GB 31571 附录 A）、合成树脂（参照 GB31572 附录 A，包括聚氯乙烯树脂）、合成纤维、合成橡胶等的工业，即 GB/T 4754—2017 中规定的以石油馏分、天然气等为原料的有机化学原料制造（C2614）、初级形态塑料及合成树脂制造（C2651）、合成橡胶制造（C2652）、合成纤维单（聚合）体制造（C2652）

和合成纤维制造（C282）。

3.3 挥发性有机物

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据有关规定确定的有机化合物。

在表征 VOCs 总体排放情况时，根据行业特征和环境管理要求，可采用总挥发性有机物（以 TVOC 表示）、非甲烷总烃（以 NMHC 表示）作为污染物控制项目。

3.4 装置开停工（车）

为进行计划设备检（维）修而进行的装置开停工（车）过程，包括装置的停运、倒空、清洗、吹扫置换、进料等环节。

3.5 装置检（维）修

由于安全生产需要以及在装置运行一定周期后，需要停工对某个或多个装置进行检查，并修理、更换相关的设备、设施的过程。

3.6 装置边界

实施开停工（车）和检（维）修时企业设置的控制边界或未设控制边界时的实际占地的边界。

3.7 火炬

用于热氧化处理、处置区域内生产设备所排放的各类具有一定热值气体的焚烧装置。

3.8 火炬气柜

火炬系统中用于储存和调节、调配各装置所排放的待处理、处置可燃气体的容器系统。

3.9 密闭

污染物质不与环境空气接触，或通过密封材料、密封设备与环境空气隔离的状态或作业方式。

3.10 密闭空间

利用完整的围护结构将污染物质、作业场所等与周围空间阻隔所形成的封闭区域或封闭式建筑物。该封闭区域或封闭式建筑物除人员、车辆、设备、物料进出时，以及依法设立的排气筒、通风口外，门窗及其他开口（孔）部位应随时保持关闭状态。

3.11 污染预防技术

为减少污染物排放，在生产过程中采用避免或减少污染物产生的技术。

3.12 环境管理措施

企事业单位内，为实现污染物有效预防和控制而采取的管理方法和措施。

3.13 污染治理技术

在污染物产生后，为了消除或者降低对环境的影响而采用的处理技术。

4 开停工（车）和检（维）修 VOCs 产排情况

石化装置开停工（车）和检（维）修主要分为四个阶段，即停工（车）准备阶段、停工（车）退料阶段、检（维）修阶段和开工（车）阶段。

停工（车）退料阶段放空吹扫、检（维）修阶段设备拆解、开工（车）阶段吹扫置换等过程有可能产生 VOCs 废气。

停工（车）退料阶段常见放空吹扫流程见附录 A。

5 污染预防技术

新建装置应同步设计、施工与装置开停工（车）和检（维）修过程物料回收、密闭蒸煮、密闭吹扫等相配套的设备、管线和辅助设施。

配备足够容量的火炬气柜及连接管线。

配备放空吹扫所需的加热或蒸塔蒸汽、冷凝冷却系统以及不凝性气体向火炬气柜的排放管线，并配置必要的计量装置和采样装置。

在保证安全的前提下，生产装置吹扫过程应采用密闭吹扫工艺。

设备和管线的底部配备排液导淋装置。

选用类似双端面密封类型的密闭性机泵。

6 环境管理措施

6.1 一般原则

应做好开停工及检维修期间的环境因素识别和环境影响评估，合理安排各装置的开停工（车）及检（维）修的时间和次序。

开停工（车）及检（维）修方案和施工方案中应编写相应的环境保护措施方案，并组织审查和实施，以控制和缓解环境影响。

开停工（车）过程中应优化停工退料工序，合理使用各类资源、能源，减少各类废弃物的产生和排放。

在保证安全的前提下，生产装置吹扫过程应采用密闭吹扫工艺，以最大程度回收物料，减少排放。

涉及恶臭物质的装置，应制定除臭方案，进行密闭除臭。

开停工（车）过程中，应对装置 VOCs 排放和边界浓度进行监测。

应监督装置开停工（车）及检（维）修过程中环保措施的执行情况，对开停工（车）及检（维）修期间各装置排入火炬气体气量和浓度进行监督管理，并提交实施情况报告备案，做好相应台账记录。

6.2 停工（车）准备阶段控制措施

在退料吹扫前，应利用设备本身的加热和冷却系统构成密闭蒸汽吹扫体系，否则应搭建临时蒸汽管线和冷凝系统，或使用移动式的密闭吹扫回收装置。

密闭吹扫系统应根据设备的热容量和物料特性，配置足够的加热和冷却、冷凝能力。

应合理配置中间储罐，并确保相关环保设施的正常运行。具体措施包括：对压缩机、冷凝器等火炬系统上游设施进行检查并按需要配置必要的临时管线；检查火炬系统，确保火炬系统完好、畅通。

石油炼制的硫磺装置停工（车）前，应首先做好酸性气平衡，不宜将酸性气体排入火炬系统。

6.3 停工（车）退料阶段控制措施

6.3.1 总体要求

应合理安排各系统装置的放空吹扫程序，对排火炬系统气体的组分和浓度进行合理调配，以确保火炬燃烧效率。

应加强对装置管线部件的检修、维护和保养，确保无泄漏，最大程度地控制无组织排放。

停工（车）装置在吹扫前，应将塔、容器、换热器、空冷、机泵、管线等设备的物料及处理介质退净，退料设施不完善的装置应增设临时设施。

退料及密闭吹扫期间，低点导淋或设备排凝口等应密闭回收，不得就地排放。

停工（车）放空过程中，应及时调整火炬消烟蒸汽，避免冒黑烟。

对可能散发恶臭气体的污水，应密封加盖并治理。

应对开停工（车）污水排放口周边大气，废气排放管道和环境大气进行同步监测，并记录报告。环境大气中总挥发性有机物浓度不得大于 10×10^{-6} (V/V)，具有特定污染物测定装备和条件时，特定污染物在环境大气中的浓度不能高于 GBZ 2.1 中的限值，出现超标情况应及时溯源并采取应对措施，同时记录报告。

6.3.2 水洗、蒸汽蒸塔、倒蒸塔、倒空吹扫过程控制措施

装置总容积达到 500m^3 以上的，应配备不小于开停工（车）设备液位线容积 100% 的液体中间罐或事故罐（可将倒料期间储罐排液泵的输排液能力计入），同时应配备不小于设备容积 500% 的火炬气柜容积（可将倒空吹扫期间火炬或其它污染控制设施能处理的气量计入）。

退料过程中，宜在保温保压、安全生产条件允许情况下，最大化退净和回收容器、塔、换热器、机泵和管线等设施中的物料。

当水洗或顶升外排过程排放的液体需排入与空气连通的储罐或储槽时，条件允许的情况

下，液体温度应冷却到 50℃ 以下。

在保证安全的前提下，宜采用蒸汽充压方式间歇加热、冷却、冷凝的方式进行蒸汽吹扫，并根据装置的具体情况确定循环操作的次数。

采用连续加热、冷却、冷凝排放方式时，应定期监测和记录冷凝器下游气体 VOCs 浓度。在保证安全的前提下，不凝性气体应进入火炬气柜回收或进入废气治理设施，无法进入火炬气柜、废气治理设施时可通过火炬焚烧。

蒸汽蒸煮后设备采用氮气吹扫冷却的，宜将吹扫气体排入火炬气柜，当 VOCs 浓度小于 200×10^{-6} (V/V)、温度低于 40℃ 时，才能将设备与空气联通。

蒸汽蒸煮后直接利用空气冷却的，应控制设备内部的降温速率，防止装置故障。

应适时调整火炬系统状态，包括气柜容积和待燃气体的成分分配比等，确保收纳开停工排放的气体并充分焚烧。

6.3.3 溶剂、药剂清洗加蒸汽蒸煮的放空清洗流程过程控制措施

装置总容积达到 500m³ 以上的，应配备不小于开停工（车）设备系统设备液位线容积 120% 的液体中间罐或事故罐（20% 为添加溶剂后所需的排液储存容积。可将倒料期间储罐排液泵的输排液能力计入储罐容量），同时应配备不小于设备容积 500% 的火炬气柜容积。（该容积可包括放空吹扫过程阶段火炬或其它污染控制设施所能处理气量）。

退料过程中，宜将塔、容器、换热器、机泵和管线等物料在保温保压（安全生产条件允许）情况最大化的退净、回收，避免物料的浪费和高浓度废水的产生。

对石化停工装置中的脱硫装置和含硫污水系统及接触含硫、氨介质的塔、容器等设备，应在吹扫前使用有效助剂进行脱臭处理。

在保证安全的前提下，宜采用间歇加热（蒸汽充压）、冷却和冷凝的方式进行蒸汽吹扫，并根据装置的具体情况确定循环操作的次数；

采用连续加热、冷却、冷凝排放方式时，应定期监测和记录冷凝器下游气体 VOCs 浓度。在保证安全的前提下，不凝性气体应进入火炬气柜回收或进入废气治理设施，无法进入火炬气柜、废气治理设施时可通过火炬焚烧（含硫、氨气体放火炬时应配备足够的瓦斯气和蒸汽）。

蒸汽蒸煮后设备采用氮气吹扫冷却的，宜将吹扫气体排入火炬气柜，监测排放气体的 VOCs 浓度小于 200×10^{-6} (V/V) 后才能将设备与空气连通。

蒸汽蒸煮后直接利用空气冷却的，应控制设备内部的降温速率，防止设备故障。

应及时调整火炬系统状态，包括气柜容积和待燃气体成分分配比等，确保收纳开停工排放的气体并充分焚烧。

6.3.4 常温气态物料的退放空吹扫过程控制措施

常温气态物料的退料、放空、吹扫过程宜借助同类型装置进行物料置换与套用。

装置中的各单元应配备连接火炬系统的气体管路系统，在开停工（车）之前应提前调整好火炬系统状态。

在条件允许的情况下，宜设足够容量的接收槽（罐）以满足加压情况下将装置内的物料排出的需求。

确保生产安全的情况下，宜采用系统配置的压缩机等设备进行二次加压排料，最大化回收或套用物料。并通过剩余压力将剩余物料向火炬气柜排放，同时应尽可能从火炬气柜中进一步回收燃料。

采用脉冲式氮气吹扫方法，在保证安全的前提下，吹扫开始阶段应将气体排入火炬系统或采用其他有效方法进行净化处理（条件允许的情况下，宜排入火炬气柜），并对排气浓度进行监测，当浓度小于 200×10^{-6} （V/V）后才可将设备系统与大气连通。

6.3.5 水溶性物料放空吹扫过程控制措施

应配备足够容量的废水收集装置，并在排水管道系统中设置冷却装置以控制排水温度不大于 45°C 。

水溶性物料装置蒸汽蒸塔前期阶段应采用气相循环密闭的蒸塔方式，压力升高时排放火炬系统，应尽可能配设蒸汽冷凝装置，并监测冷凝液中主要物料组分的浓度，当所有排口冷凝液的浓度小于 1000mg/L 的情况下，方可进入蒸汽蒸塔放散工序。

蒸汽放散时，物料浓度最高处设备的放散气体应接入日常运行的洗涤塔等设备，经净化后排放。

排放的冷凝液不应与环境空气直接接触。

6.4 检（维）修阶段控制措施

应采取有效措施，防止设备拆解过程中残余物料造成环境污染。

在条件允许的情况下，检（维）修涂装应优先采用高固体分等低 VOCs 含量涂料，涂装作业应尽可能集中在设置 VOCs 收集系统的密闭空间内进行。

环保装置（设施）、气柜、火炬等应在装置开工（车）前完成检（维）修。

6.5 开工（车）阶段控制措施

进料前，应按照开工（车）方案要求进行系统吹扫、试压、置换，逐项、有序检查设备设施及工艺流程，确认开工条件，防止发生跑料事故。

进料时，在保证安全的前提下，应将置换出来的废气排入火炬系统或采用其他有效方法

进行净化处理。

确保生产安全的情况下，开工（车）初始阶段产生的不合格产品应收集进入中间储罐等装置并妥善处理，非紧急情况不得排入火炬系统。

6.6 开停工（车）及检（维）修过程监测要求

6.6.1 采样点位置

在条件允许的情况下，应在放空吹扫排气管道或循环管道规范化设置气体采样口并搭建采样平台，在与环境空气连通的冷凝液排放口 10cm 处也应设置气体采样监测点。

在装置区域边界四周和中心区域布设大气环境监测点，四周边界各布设至少 1 个，装置中心区域布设不少于 2 个，具体点位位置和高度根据现场情况确定。

6.6.2 采样频率

开停工（车）和检（维）修期间，各点位每天至少进行一次自行监测，并做好相应台账记录。

6.6.3 采样与分析方法

挥发性有机物以总挥发性有机物（TVOC）、非甲烷总烃（NMHC）或总碳氢（THC）计。

固定源污染物的采样方法执行 HJ/T 397。冷凝液排放开口处距离排放液体表面 10cm 处为采样点。环境样品的采集和测试点位宜设在采样位置处的 1.5m 高度处。

可采用便携式有机气体测定仪（包括 FID、红外或 GC-MS 等），每次测定时长不低于 3min，每隔 0.5min 一个读数，记录平均值。仪器在使用前应进行标定。

7 污染治理技术

7.1 一般原则

在保证安全的前提下，生产装置吹扫过程应采用密闭吹扫工艺，吹扫气体宜采用冷凝、膜分离、吸收等技术对物料进行最大程度回收利用，减少 VOCs 排放。无法回收利用的废气应进入火炬气柜回收或进入废气治理设施（确保安全的情况下），无法进入火炬气柜、废气治理设施时可通过火炬焚烧（含硫、氨气体放火炬时应配备足够的瓦斯气和蒸汽）。

含非水溶性组分的废气不得仅采用水或水溶液洗涤吸收方式处理，原则上禁止将高浓度废气直接与大风量、低浓度废气混合。

企业应按照相关法律法规、标准和技术规范等要求运行污染治理设施，并定期进行维护和管理，保证治理设施正常运行，污染物排放应符合 GB 14554、GB 31570、GB 31571 等的要求。

企业应按照 GB/T 16157 技术规范的要求，设计、建设、维护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

7.2 冷凝法

冷凝法是利用物质在不同温度下具有不同的饱和蒸气压的性质使混合气体得以分离的方法。冷却剂可以是水、低温盐水、空气、液氮、液氨、制冷剂，冷凝器形式可分为直接接触式冷凝器和表面换热式冷凝器，多用于高浓度或高沸点 VOCs 气体回收。

7.3 膜分离法

膜分离技术是利用膜表面超薄功能层材质，优先溶解吸附废气中的 VOCs，并在膜两侧压力差、浓度差的驱动下，利用不同气体分子透过膜的速度差异，实现混合气体分离的方法，多用于高浓度 VOCs 气体回收，尤其适用于高浓度油气回收。

7.4 吸收法

吸收法是利用气-液相接触过程中气体组分在液体中的溶解度不同使混合气体得以分离的方法，吸收剂可根据气体组分选用水基吸收剂或油基吸收剂，吸收设备有填料塔、板式塔、喷淋塔、文丘里洗涤器等，多用于高浓度有机气体、水溶性 VOCs 气体或含硫化物油气回收。

7.5 燃烧法

燃烧法是通过热力燃烧或催化燃烧的方式，使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质的方法。

采用燃烧法处理含卤化物废气或含腐蚀性废气时，应进行预处理。

7.5.1 热力燃烧技术（TO）

该技术适用于高浓度 VOCs 废气的治理。该技术采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术产生的高温废气宜进行热能回收。

7.5.2 蓄热燃烧技术（RTO）

该技术适用于中、高浓度 VOCs 废气的治理。采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质，并利用蓄热体对燃烧产生的热量蓄积、利用。该技术的技术参数应满足 HJ 1093 相关要求。

7.5.3 催化燃烧技术（CO）

该技术适用于中、高浓度 VOCs 废气的治理。在催化剂作用下，废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。

当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等致催化剂中毒物质时，不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 的相关要求。

7.5.4 蓄热催化燃烧技术（RCO）

该技术适用于中、高浓度 VOCs 废气的治理。在催化剂作用下，废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质，并利用蓄热体对反应产生的热量蓄积、利用。该技术反应温度低、不产生热力型氮氧化物。

当废气中含有硫化物、卤化物、有机硅、有机磷等致催化剂中毒物质时，不宜采用此技术。该技术的技术参数应满足 HJ 2027 相关要求。

7.5.5 锅炉/工艺炉热力燃烧技术

该技术适用于低浓度 VOCs 废气的治理。将产生的 VOCs 直接引入到现有供电锅炉、供热锅炉、工艺加热炉或其它非废气处理专用的焚烧炉，采用燃烧的方法使废气中的 VOCs 污染物反应转化为二氧化碳、水等物质。

锅炉/工艺炉热力燃烧技术应充分考虑生产工艺需求及安全性。

7.6 吸附法

吸附法是利用多孔材料的吸附特性将气体组分吸附于表面使混合气体得以分离的方法，吸附剂有活性炭、分子筛、大孔树脂等，设备有固定床、移动床（含转轮）等，饱和吸附剂再生方式有惰性气热再生（如水蒸气再生、热空气再生、热氮气再生等）和抽真空再生等，多用于中、低浓度 VOCs 气体回收。

该技术的技术参数应满足 HJ 2026 的相关要求。

不宜将吸附法用于高沸点有机物（如重油、沥青烟、辛醇等）废气、易聚合有机物（如苯乙烯、丙烯酸等）、复杂组分（如含硫化氢、氨、有机硫化物、油气）的废气处理。

附录 A 常见开停工（车）放空吹扫流程

（资料型附录）

A.1 水洗、蒸汽蒸塔倒空吹扫流程

针对常温常压下物料呈液态的装置设备的一种放空吹扫操作流程。该流程以水为介质，通过热水清洗或顶升将设备放料后所残余物料的大部分以液态形式排出设备。然后通过蒸汽加热汽提方式将设备内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进行自然通风冷却以便于后续进行检维修。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。

A.2 溶剂或药剂蒸煮加蒸汽蒸煮倒空吹扫流程

该流程主要应用于装置设备内物料在清洗过程中易发生聚合或具有较低的嗅阈值而易于造成恶臭散发的场合，主要也是针对常温常压下物料呈液态的装置的一种倒空操作流程。操作中首先通过向装置投加脱臭加药剂或溶剂来吸收、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，然后再通过水洗、水蒸汽的蒸煮及氮气置换、气相检测、自然冷却或清水冷却等过程进行装置清洗以利于开展后续的检维修工作。蒸煮过程可直接利用蒸汽也可利用设备自有的加热、冷却系统构建蒸煮体系。

A.3 常温气态物料装置的退料放空吹扫流程

常温常压下物料呈气态的生产装置正常生产时基本处于高压状态，该类装置的退料首先通过压力平衡的方式将部分物料排至中间罐或半成品罐，然后大多数装置会将剩余的物料排放至火炬系统，再用低温蒸汽及 N_2 吹扫冷却以进行后续的检维修。目前有部分企业的该类装置采用提高物料回收率、减少大气污染排放的新工艺，即通过利用系统原有的压缩机在用小分子的甲烷、氢置换的情况下继续加压将部分物料加压液化储存或套用到其它生产装置，从而大大减少排放火炬系统的物料数量，减少污染物排放。剩余少量的气相组分则利用自身压力或通过 N_2 吹扫排入火炬系统。该类装置在停工期间仍有一定的放空量，减排的程度与停工时间的长短及物料收集设置的先天配置密切相关。该类装置减排的技术难度较高。

A.4 水溶性特殊物料吹扫流程

该类装置主要通过蒸汽气提冷凝方式将退料后设备内剩余的物料通过液相排出。对于部分毒性较大物料，往往通过水洗稀释到一定浓度，废水进入排污系统，清洗时可适当进行加温，便于溶解。最后阶段将装置设备所有开口打开通过蒸汽吹扫向环境放散，以确保设备内有毒物质彻底清除。