

附件 3

《石油炼制废气治理工程技术规范  
(征求意见稿)》  
编制说明

《石油炼制废气治理工程技术规范》编制组  
二〇一八年十月

项目名称：石油炼制废气治理工程技术规范

项目统一编号：2012-GF-002

承担单位：中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院、北京全华环保技术标准研究中心、北京中电联环保股份有限公司。

编制人员：方向晨，刘忠生，廖昌建，梁兴印，陈玉香，龚宏，王乐，王宽岭，李发军，刘淑鹤，凌凤香

中国环境科学研究院标准所技术管理负责人：姚芝茂

生态环境部科技与财务司投资处项目经办人：刘世铮

# 目 次

1 任务来源.....	36
2 标准制定必要性.....	36
3 主要工作过程.....	37
4 国内外相关标准研究.....	38
5 石油炼制废气排放和治理工程现状调研.....	44
6 主要技术内容及说明.....	74
7 标准实施的环境效益与经济技术分析.....	84
8 标准实施建议.....	84

## 1 任务来源

环境保护部《关于开展 2012 年度国家环境技术管理项目计划工作的通知》（环办函[2012] 328 号）下达计划《石油炼制废气治理工程技术规范》，项目编号 2012-GF-002。

本标准主要起草单位：中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院、北京全华环保技术标准研究中心、北京中电联环保股份有限公司。

## 2 标准制定必要性

### 2.1 响应国家环境保护政策与改善环境质量的需要

《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》规定了我国的大气污染防治的基本要求。2013 年 2 月 27 日，环境保护部发布了《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》，要求在京津冀、长三角、珠三角等地区执行大气污染物特别排放限值。2013 年 6 月 14 日，国务院召开常务会议，确定了大气污染防治十条措施，包括减少污染物排放；严控高耗能、高污染行业新增耗能；大力推行清洁生产；加快调整能源结构；强化节能环保指标约束；推行激励与约束并举的节能减排新机制等。2013 年 9 月 10 日，国务院印发《大气污染防治行动计划》，要求加大大气综合治理力度，减少多污染物排放；加快石油炼制企业脱硫、脱硝、除尘改造工程建设，开展“泄漏检测与修复”技术改造，并限时完成加油站、储油库、油罐车的油气回收治理；加快企业技术改造，提高科技技术创新能力；严格节能环保准入，优化产业空间布局；健全法律法规体系，严格依法监督管理等。为了保护和改善环境，减少污染物排放，推进生态文明建设，2018 年 1 月 1 日起施行《中华人民共和国环境保护税法》。2018 年 1 月印发了《排污许可管理办法（试行）》，规定了排污许可证核发程序等内容，细化了环保部门、排污单位和第三方机构的法律责任。要求排污单位必须持证排污，无证不得排污，并通过建立企业承诺、自行监测、台账记录、执行报告、信息公开等制度。

随着我国石油消耗量的逐年增加，石油炼制行业污染物排放日益引起关注。值得注意的是，需要执行大气污染物特别排放限值的京津冀、长三角、珠三角恰恰也是石油炼制能力较强的区域。因此，制订本规范顺应了国家环境保护政策，有利于改善环境空气质量。

### 2.2 完善石油炼制行业标准体系的需要

针对石油炼制行业污染物排放的问题，环境保护部和国家质量监督检验检疫总局发布了《石油炼制工业污染物排放标准》和《石油化学工业污染物排放标准》，分别规定了石油炼制、石油化学企业及其生产设施的水污染物和大气污染物排放限值、检测和监督要求。环境保护部发布了《石油炼制工业废水治理工程技术规范》，规定了石油炼制工业废水治理工程的设计、施工、验收与运行管理的技术要求。目前我国尚缺少石油炼制废气治理的工程技术规范。因此，为系统解决石油炼制工业污染物排放问题，需要制订本标准。

### 2.3 规范石油炼制废气治理工程设施的建设和运行的需要

近年来，我国炼化企业新建、改建、扩建了许多石油炼制设施并配套了相应的废气治理装置。这些装置运行效果差异较大，有些运行效果较好，处理后废气可达标排放，投资及运行成本合理，值得在其他工程设计过程中借鉴。但也有些处理工程，在工艺流程设置上不合理、设计中存在诸多缺陷，导致运行效果

差、运行管理难度大、运行成本高、投资高、甚至不能达标排放等问题。因此，本技术规范的制订与实施有利于规范石油炼制废气治理工程的设计、施工、运行、维护和管理，提高炼油废气处理效果，使投资效益最大化。

#### 2.4 有利于促进石油炼制废气治理技术进步与行业可持续发展

本技术规范的制订与实施将促使炼化企业规范和加强废气治理设施的设计、施工、验收、运行、维护和管理。指导企业进行清洁生产、优化运行、加强维护，为达标排放提供重要保障；同时促使企业进行工艺改造和设备升级，开发、采用先进石油炼制工艺和废气处理工艺。因此，本技术规范的全面实施有利于推进炼化行业整体的技术进步、产品升级、节能减排，提高废气处理技术水平，促进石油炼制行业的可持续发展。

### 3 主要工作过程

#### 3.1 工作程序与方法

根据国家环境保护部下达的《石油炼制废气治理工程技术规范》（项目编号 2012-GF-002）编制任务，中华环保联合会环保技术标准研究专业委员会于 2012 年 6 月组织相关单位及人员成立标准编制小组，明确牵头单位中华环保联合会环保技术标准研究专业委员会，主要起草单位中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院，协作单位北京中电联环保工程有限公司。

编制组首先进行资料收集和现场调研。通过网络、期刊和书籍等渠道收集、整理和分析国内外有关石油炼制工业废气污染物排放标准、技术规范、生产工艺与污染控制技术，以及相关产业的政策、法律、法规和要求等。现场调研主要包括中国石化、中国海油、中国石油及地方炼油厂在内的几十家企业，重点考察了石油炼制生产中各类废气的来源、组成、受控污染物、治理技术、工艺流程、实际运行状况和处理效果等。

编制组通过对上述调研材料归纳整理和分析，完成了《石油炼制废气治理工程技术规范》开题报告和编制大纲。2013 年 8 月，环境保护部科技标准司在沈阳组织专家进行了开题论证。会议通过了开题报告和编制大纲，明确了规范编制的方向和原则。

依据开题论证会审查意见，编制组通过进一步现场调研、内部专家讨论以及必要的实验研究，初步完成了《石油炼制废气治理工程技术规范（初稿）》和编制说明（初稿）。2014 年 5 月和 2014 年 12 月，中华环保联合会环保技术标准研究专业委员会和中国石化科技部两次组织相关专家对规范和编制说明初稿进行了研讨。期间，编制组汇集和整理了专家意见和建议，对初稿进行了多次补充、修改与完善，形成征求意见稿和编制说明征求意见稿。

2015 年 8 月，由国家环境保护部标准司组织中国石化、中国石油、中国海油、科研单位、设计单位以及生产企业的专家对征求意见稿进行了预审。编制组根据专家意见和建议，对标准文本及编制说明进行了修改和完善。2015 年 10 月，国家环境保护部标准司再次组织相关专家对规范征求意见稿和编制说明进行了第二次审查。编制组根据专家修改意见，又进行了优化和完善。

2018 年 7 月、8 月，由编制组组织中国石化、中国石油、中国海油、科研单位、设计单位以及生产企业的专家在大连石油化工研究院（原抚顺石油化工研究院）对征求意见稿进行了两次内审，编制组根据专家意见进行了修改完善，于 2018 年 9 月形成了最终的征求意见稿和编制说明。

### 3.2 技术路线

在对国内外资料广泛调研、以及对具有代表性的炼油企业调研的基础上，编制本技术规范。本技术规范将规范石油炼制废气治理技术的工程设计、施工、运行、维护、管理等方面的技术要求。编制本技术规范所采用的工作技术路线严格按照《环境工程技术规范制定技术导则》规定的工作程序进行。

## 4 国内外相关标准研究

### 4.1 石油炼制废气排放源和主要大气污染物

石油炼制废气排放源可分为有组织排放源和无组织排放源，有组织排放源包括催化裂化再生器、工艺加热炉、硫磺尾气焚烧炉、氧化沥青焚烧炉、S-Zorb 再生器、重整再生器、火炬等；无组织排放源主要包括油品罐（原油罐、汽油罐、石脑油罐、煤油罐、芳烃罐、柴油罐、污油罐、油品中间罐、沥青罐等）、污水罐（酸性水罐、污水均质罐等）、装车（船）台、污水集输系统和污水处理场、焦化装置、低空排放工艺尾气、凉水塔、停工检修过程、设备和管阀件泄漏等。排放的大气污染物主要有颗粒物、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、挥发性有机物（VOCs）、油气、硫化氢、有机硫化物、臭气、苯、甲苯、二甲苯等。

### 4.2 国内相关法律、法规、标准

《中华人民共和国环境保护法》（1979年试行，1989年正式颁布，2014年4月最新修订案）第十条规定：国务院环境保护行政主管部门根据国家环境质量标准和国家经济、技术条件，制定国家污染排放标准。第二十四条规定：产生环境污染和其他公害的单位，必须把环境保护工作纳入计划，建立环境保护责任制度；采取有效措施，防治在生产建设或者其他活动中产生的废气、废水、废渣、颗粒物、恶臭气体等对环境的污染和危害。第二十九条规定：对造成环境严重污染的企业事业单位，限期治理。

《中华人民共和国大气污染防治法》已由中华人民共和国第十二届全国人民代表大会常务委员会第十六次会议于2015年8月29日修订通过，自2016年1月1日起施行。第二条规定：防治大气污染，应当以改善大气环境质量为目标，坚持源头治理，规划先行，转变经济发展方式，优化产业结构和布局，调整能源结构。第十八条规定：企业事业单位和其他生产经营者建设对大气环境有影响的项目，应当依法进行环境影响评价、公开环境影响评价文件；向大气排放污染物的，应当符合大气污染物排放标准，遵守重点大气污染物排放总量控制要求。第二十一条规定：国家对重点大气污染物排放实行总量控制。第四十三条规定：石油、化工等企业生产过程中排放粉尘、硫化物和氮氧化物的，应当采用清洁生产工艺，配套建设除尘、脱硫、脱硝等装置，或者采取技术改造等其他控制大气污染物排放的措施等。

《中华人民共和国环境保护税法》已由中华人民共和国第十二届全国人民代表大会常务委员会第二十五次会议于2016年12月25日通过，现予公布，自2018年1月1日起施行。《环境保护税法》全文分别为总则、计税依据和应纳税额、税收减免、征收管理、附则。为了保护和改善环境，减少污染物排放，推进生态文明建设，制定本法。本法所称应税污染物，是指本法所附《环境保护税税目税额表》、《应税污染物和当量值表》规定的大气污染物、水污染物、固体废物和噪声。

《排污许可管理办法（试行）》已于2018年1月印发，规定了排污许可证核发程序等内容，细化了环保部门、排污单位和第三方机构的法律责任。作为落实《国务院办公厅关于印发控制污染物排放许可制实施方案的通知》，实施排污许可制度的重要基础性文件，《排污许可管理办法（试行）》对排污许可证申请、核发、执行、监管全过程的相关规定进行了完善，并进一步提高了可操作性。《排污许可管理办法（试行）》

要求排污单位必须持证排污，无证不得排污，并通过建立企业承诺、自行监测、台账记录、执行报告、信息公开等制度。

根据《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》等法律、法规，国家和地方省市制定涉及石油炼制废气污染物的排放标准及政策如下：

(1)《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570—2015)

该标准对石油炼制废气的污染物排放限值见表 1。

表 1 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB31570—2015)

控制对象	石油炼制工业污染物排放标准要求
工艺加热炉	SO <sub>2</sub> ≤100 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤50 mg/m <sup>3</sup> ) 氮氧化物≤150 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤100 mg/m <sup>3</sup> ) 颗粒物≤20 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤20 mg/m <sup>3</sup> )
催化裂化催化 剂再生烟气	SO <sub>2</sub> ≤100 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤50 mg/m <sup>3</sup> ) 氮氧化物≤200 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤100 mg/m <sup>3</sup> ) 颗粒物≤50 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤30 mg/m <sup>3</sup> ) 镍及其化合物≤0.5 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤0.3 mg/m <sup>3</sup> )
重整催化剂再 生烟气	氯化氢≤30 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤10 mg/m <sup>3</sup> ) 非甲烷总烃≤60 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤30 mg/m <sup>3</sup> )
酸性气回收装 置尾气	SO <sub>2</sub> ≤400 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤100 mg/m <sup>3</sup> ) 硫酸雾≤30 mg/m <sup>3</sup> (生产硫酸时执行该限值) (特别限值≤5 mg/m <sup>3</sup> )
氧化沥青装置	沥青烟≤20 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤10 mg/m <sup>3</sup> ) 苯并(a)芘≤0.0003 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤0.0003 mg/m <sup>3</sup> )
废水处理有机 废气收集处理 装置	苯≤4 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤4 mg/m <sup>3</sup> ) 甲苯≤15 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤15 mg/m <sup>3</sup> ) 二甲苯≤20 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤20 mg/m <sup>3</sup> ) 非甲烷总烃≤120 mg/m <sup>3</sup> (特别限值≤120 mg/m <sup>3</sup> )
有机废气排放 口	非甲烷总烃去除效率≥95% (特别限值≥97%)
挥发性有机液 体储罐污染控 制要求	5.2.2 储存真实蒸汽压≥76.6 kPa 的挥发性有机液体采用压力储罐。 5.2.3 储存真实蒸汽压≥5.2 kPa 但<27.6 kPa 的设计容积≥150 m <sup>3</sup> 的挥发性有机液体储罐，以及储存真实蒸汽压≥27.6 kPa 但<76.6 kPa 的设计容积≥75 m <sup>3</sup> 的挥发性有机液体储罐应符合下列规定之一： a) 采用内浮顶罐；内浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用液体镶嵌式、机械式鞋形、双封式等高效密封方式。 b) 采用外浮顶罐；外浮顶罐的浮盘与罐壁之间应采用双封式密封，且初级密封采用液体镶嵌式、机械式鞋形等高效密封方式。 c) 采用固定顶罐，应安装密闭排气系统至有机废气回收或处理装置，其大气污染物排放应符合表 3、表 4 的规定。 5.2.4 浮顶罐浮盘上的开口、缝隙密封设施，以及浮盘与罐壁之间的密封设施在工作状态应密闭。若监测到密封设施不能密闭，在不关闭工艺单元的条件下，在 15 日内进行维修技术上不可行，则可以延迟维修，但不应晚于最近一个停工期。 5.2.5 对浮盘的检查至少每 6 个月进行一次，每次检查应记录浮盘密封设施的状态，记录应保存 1 年以上。
设备和管线组 件泄漏污染控 制要求	5.3.2 挥发性有机物流经以下设备与管线组件时，应进行泄漏检测与控制： a) 泵；b) 压缩机；c) 阀门；d) 开口阀或开口管线；e) 法兰及其他连接件；f) 泄压设备； g) 取样连接系统；h) 其他密封设备。 5.3.3 泄漏检测周期 根据设备与管线组件的类型，采用不同的泄漏检测周期： a) 泵、压缩机、阀门、开口阀或开口管线、气体/蒸气泄压设备、取样连接系统每 3 个月检测一次。 b) 法兰及其他连接件、其它密封设备每 6 个月检测一次。 c) 对于挥发性有机物流经的初次开工开始运转的设备和管线组件，应在开工后 30 日内对其进行第一次检测。 d) 挥发性有机液体流经的设备和管线组件每周应进行目视观察，检查其密封处是否出现滴液迹象。 5.3.4 泄漏的认定 出现以下情况，则认定发生了泄漏： a) 有机气体和挥发性有机液体流经的设备与管线组件，采用氢火焰离子化检测仪（以甲烷或丙烷为校正气体），泄漏检测值大于等于 2000 μmol/mol。 b) 其他挥发性有机物流经的设备与管线组件，采用氢火焰离子化检测仪（以甲烷或丙烷为校正气体），泄漏检测值大于等于 500 μmol/mol。

	<p>5.3.5 泄漏修复</p> <p>a) 当检测到泄漏时, 在可行条件下应尽快维修, 一般不晚于发现泄漏后 15 日。</p> <p>b) 首次 (尝试) 维修不应晚于检测到泄漏后 5 日。首次尝试维修应当包括 (但不限于) 以下描述的相关措施: 拧紧密封螺母或压盖、在设计压力及温度下密封冲洗。</p> <p>c) 若检测到泄漏后, 在不关闭工艺单元的条件下, 在 15 日内进行维修技术上不可行, 则可以延迟维修, 但不应晚于最近一个停工期。</p> <p>5.3.6 记录要求</p> <p>泄漏检测应记录检测时间、检测仪器读数; 修复时应记录修复时间和确认已完成修复的时间, 记录修复后检测仪器读数, 记录应保存 1 年以上。</p>
废水集输、储存和处理设施	用于集输、储存和处理含挥发性有机物、恶臭物质的废水设施应密闭, 产生的废气应接入有机废气回收或处理装置, 其大气污染物排放应符合表 3、表 4 的规定。
挥发性有机液体装车、传输、接驳	油品装卸栈桥对铁路罐车进行装油, 发油台对汽车罐车进行装油, 油品装卸码头对油船 (驳) 进行装油的原油及成品油 (汽油、煤油、喷气燃料、化工轻油、有机化学品) 设施, 应密闭装油并设置油气收集、回收或处理装置, 其大气污染物排放应符合表 3、表 4 的规定。 装车、船应采用顶部浸没式或底部装载方式, 顶部浸没式装载出油口距离罐底高度应小于 200 mm。 底部装油结束并断开快接头时, 油品滴洒量不应超过 10 mL, 滴洒量取连续 3 次断开操作的平均值。
酸性气回收装置	酸性气回收装置的加工能力应保证在加工最大硫含量原油及加工装置最大负荷情况下, 能完全处理产生的酸性气。脱硫溶剂再生系统、酸性水处理系统和硫磺回收装置的能力配置应保证在一套硫磺回收装置出现故障时不向酸性气火炬排放酸性气。
有机废气收集、传输与处理	下列有机废气应接入有机废气回收或处理装置, 其大气污染物排放应符合表 3、表 4 的规定: a) 空气氧化反应器产生的含挥发性有机物尾气; b) 有机固体物料气体输送废气; c) 用于含挥发性有机物容器真空保持的真空泵排气; d) 非正常工况下, 生产设备通过安全阀排出的含挥发性有机物的废气; e) 生产装置、设备开停工过程不满足本标准要求的废气。 有机废气收集、传输设施的设置和操作条件应保证被收集的有机气体不通过收集、传输设施的开口向大气泄漏。
火炬系统	a) 采取措施回收排入火炬系统的气体和液体。b) 在任何时候, 挥发性有机物和恶臭物质进入火炬都应点燃并充分燃烧。c) 应连续监测、记录引燃设施和火炬的工作状态 (火炬气流量、火炬头温度、火炬气流量、火种温度等), 并保存记录 1 年以上。
采样	对于含挥发性有机物、恶臭物质的物料, 其采样口应采用密闭采样或等效设施。
检维修	用于输送、储存、处理含挥发性有机物、恶臭物质的生产设施, 以及水、大气、固体废物污染控制设施在检维修时清扫气应接入有机废气回收或处理装置, 其大气污染物排放应符合表 3、表 4 的规定。
废气收集、处理与排放	产生大气污染物的生产工艺和装置需设立局部或整体气体收集系统和净化处理装置, 达标排放。排气筒高度应按环境影响评价要求确定, 且至少不低于 15 m。
注: 本表中的表 3、表 4 指《石油炼制工业污染物排放标准》中相对应的表	

## (2) 《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)

该标准有硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、氨、臭气浓度等 9 项控制指标, 分为无组织源厂界标准值和排气筒允许排放量。无组织源一级厂界标准值为硫化氢 $\leq 0.03 \text{ mg/m}^3$ 、甲硫醇 $\leq 0.004 \text{ mg/m}^3$ 、甲硫醚 $\leq 0.03 \text{ mg/m}^3$ 、氨 $\leq 1.0 \text{ mg/m}^3$ 、臭气浓度 $\leq 10$  (无量纲); 15 m 高排气筒允许排放量为硫化氢 $\leq 0.33 \text{ kg/h}$ 、甲硫醇 $\leq 0.04 \text{ kg/h}$ 、甲硫醚 $\leq 0.33 \text{ kg/h}$ 、氨 $\leq 4.9 \text{ kg/h}$ 、臭气浓度 $\leq 2000$  (无量纲)。

## (3) 《储油库大气污染物排放标准》(GB20950-2007) 和《汽油运输大气污染物排放标准》(GB20951-2007)

《储油库大气污染物排放标准》规定, 储油库储存、装卸汽油过程中产生的挥发性有机物气体 (非甲烷总烃), 应进行密闭收集和回收处理。密闭收集系统任何泄漏点排放的油气体积分数浓度不应超过 0.05%; 油气回收装置油气处理效率 $\geq 95\%$ , 净化气油气浓度 $\leq 25 \text{ g/m}^3$ 。

《汽油运输大气污染物排放标准》规定, 汽油油罐汽车应具备油气回收系统, 装油时能够将汽车油罐内排出的油气密闭输入储油库油气回收系统。往返运输过程中能够保证汽油和油气不泄漏; 卸油时能够将产生的油气回收汽车油罐内。

## (4) 《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(北京市 DB11/447-2007)

该标准规定:

a) 生产工艺单元排放的有机尾气应回收利用，不能回收利用的，应采用锅炉、工艺加热炉、焚烧炉、火炬予以焚烧，或采用吸附、吸收、冷凝等非焚烧方式处理，其排气筒排放的有机物浓度（按非甲烷总烃考核），焚烧法 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ ，非焚烧法 $\leq 100 \text{ mg/m}^3$ 。

b) 设备和管线组件应定期检测泄漏情况并及时修复。

c) (新源) 催化裂化再生烟气大气污染物最高允许排放浓度为颗粒物  $50 \text{ mg/m}^3$ 、 $\text{SO}_2$   $150 \text{ mg/m}^3$ 、 $\text{NO}_x$   $300 \text{ mg/m}^3$ 。

d) 挥发性有机液体储罐储存物料实际蒸气压大于  $2.8 \text{ kPa}$  但小于  $76.0 \text{ kPa}$ ，且容积大于或等于  $100 \text{ m}^3$  的有机液体储罐，应采用浮顶罐，或采用固定顶但安装密闭排气系统，排气至污染控制设备，或其它等效方法。浮顶罐应密封良好，罐顶挥发性有机物检测浓度应不超过  $2000 \text{ ppmv}$ （以甲烷计）。

(5) 《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（天津市 DB12/524-2014）

该标准规定，2016年1月1日起，石油炼制与石油化学工艺排气筒最高允许污染物排放浓度为苯 $\leq 5 \text{ mg/m}^3$ 、甲苯 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ 、二甲苯 $\leq 30 \text{ mg/m}^3$ ，焚烧处理 VOCs $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ 、非焚烧处理 VOCs $\leq 80 \text{ mg/m}^3$ 。

(6) 《大气污染物综合排放标准》（上海市 DB31/933-2015）

该标准规定，2015年2月1日起，有组织排放口污染物最高允许排放浓度：苯 $\leq 1 \text{ mg/m}^3$ ，甲苯 $\leq 10 \text{ mg/m}^3$ ，二甲苯 $\leq 20 \text{ mg/m}^3$ ，非甲烷总烃 $\leq 70 \text{ mg/m}^3$ （以碳计）。

(7) 《挥发性有机物（VOCs）污染防治政策》

《挥发性有机物（VOCs）污染防治政策》中对石油炼制工业的含 VOCs 废气污染防治技术措施包括：对泵、压缩机、阀门、法兰等易发生泄漏的设备与管线组件，制定泄漏检测与修复（LDAR）计划，定期检测、及时修复，防止或减少跑、冒、滴、漏现象；对生产装置排放的含 VOCs 工艺排气宜优先回收利用，不能（或不能完全）回收利用的经处理后达标排放；紧急情况下的泄放气可导入燃烧塔（火炬），经过充分燃烧后排放；废水收集和处理过程产生的含 VOCs 废气经收集处理后达标排放。在油类（燃油、溶剂）的储存、运输和销售过程中的 VOCs 污染防治技术措施包括：a) 储油库、加油站和油罐车宜配备相应的油气收集系统，储油库、加油站宜配备相应的油气回收系统；b) 油类（燃油、溶剂等）储罐宜采用高效密封的内（外）浮顶罐，当采用固定顶罐时，通过密闭排气系统将含 VOCs 气体输送至回收设备；c) 油类（燃油、溶剂等）运载工具（汽车油罐车、铁路油槽车、油轮等）在装载过程中排放的 VOCs 密闭收集输送至回收设备，也可返回储罐或送入气体管网。

### 4.3 国外相关法律、法规、标准

#### 4.3.1 美国标准

美国于 1963 年就制订了《清洁空气法》（CAA），后经 1967 年、1970 年、1977 年和 1990 年的多次修订，最终形成现今的《清洁空气法》。为适应各区的的环境基准，该法规定了相应的基准值 RACT（合理可行控制技术）、BACT（最佳可行控制技术）、LAER（最低可达排放速率），并对污染源（包括原有和新增源）排放的气体污染物提出了明确限制。

美国大气污染物排放标准有新源标准（NSPS）、有毒有害空气污染物排放标准（NESHAP）等，针对石油炼制工业大气污染物制订了炼油装置执行标准（EPA 40 CFR-60-Ja, 2007）、挥发性石油液体储罐执行标准（EPA 40 CFR-60-Kb, 1984）、炼油厂废水系统 VOCs 排放标准（EPA 40 CFR-60-Kb, 1987）、汽油储

油库和接卸站执行标准 (EPA 40 CFR-63-R, 2014)、炼油厂设备和管阀件 VOCs 泄漏检测与维修标准 (EPA 40 CFR-60-GGGa, 2006)、石油炼制工业有毒有害空气污染物 (HAP) 排放标准 (EPA 40 CFR-60-CC, 2006) 等。这些标准规定:

a) 催化裂化排放烟气颗粒物 $\leq 1.0$  kg/Mg 烧焦 ( $41.7$  mg/m<sup>3</sup>), 年均 SO<sub>2</sub> $\leq 25$  ppm (v) ( $71.4$  mg/m<sup>3</sup>), 7 天平均 NO<sub>x</sub> $\leq 80$  ppm (v) (NO<sub>2</sub>  $164.3$  mg/m<sup>3</sup>), 镍 $\leq 0.013$  kg/h, 一氧化碳 1 小时平均值不大于 500 ppm (v)。此外, 一些炼油企业与政府签订的减排协议承诺将 NO<sub>x</sub> 降到年均 $\leq 20$  ppm (v) (NO<sub>2</sub>  $41.1$  mg/m<sup>3</sup>)。

b) 工艺加热炉燃料气燃烧烟气基于小时值 SO<sub>2</sub> 浓度 3 小时滚动平均值不大于 20 ppm (v), 基于日值 365 天连续平均值不大于 8 ppm (v), 或燃料气中基于小时值的 H<sub>2</sub>S 浓度 3 小时连续平均值不大于 162 ppm (v), 基于日值 365 连续日历天连续平均值不大于 60 ppm (v)。热负荷大于 40 百万 MMBtu/h 的工艺加热炉烟气氮氧化物 24 小时连续平均值不超过 40 ppm (v)。正常操作条件下火炬气流量 30 天连续平均值不超过 7080 Nm<sup>3</sup>/天。工艺加热炉燃料中的硫化氢 $< 230$  mg/m<sup>3</sup>。

c) 普通加热炉削减有机 HAP 排放 98% (重量百分比), 或排放总有机化合物 TOC 浓度不超过 20 ppmv (干基, 校正到 3% 氧含量, 扣除甲烷和乙烷的各有机组分浓度之和)。重整加热炉削减非甲烷有机物排放 98% (重量百分比), 或排放 TOC 浓度不超过 20 ppmv (干基, 以己烷计, 校正到 3% 氧含量)。其中, 20 ppmv 己烷, 相当于  $20/22.4 \times 84 = 75$  mg/m<sup>3</sup>。

d) 能力大于 20 吨/天硫回收装置: 尾气 SO<sub>2</sub> 排放浓度不大于 250 ppm (v), 不附带焚烧的还原控制系统尾气还原硫 300 ppm、H<sub>2</sub>S 10 ppm (尾气氧含量为 0, 干基); 能力小于等于 20 吨/天硫回收装置: 尾气 SO<sub>2</sub> 排放浓度不大于 2500 ppm (v), 不附带焚烧的还原控制系统尾气还原硫 3000 ppm、H<sub>2</sub>S 100 ppm (尾气氧含量为 0, 干基)。

e) 挥发性石油液体储罐储存液体蒸气压较高、且罐容较大时, 应采用浮顶罐, 或安装罐顶排放油气处理装置, VOCs 减排 95% 以上。

f) 汽油储油库和接卸站执行标准要求, 每输送或收发 1 L 汽油时各种设备 (包括油气回收装置) 排放的尾气中含烃量不大于 10 mg, 按汽油蒸汽从储运容器中排放的饱和油气体积分数即油气回收装置的入口体积分数 C<sub>in</sub>=50% 计, 约相当于油气回收装置尾气中含烃体积分数 C<sub>out</sub>≈1%。目前, 美国联邦政府采用的汽油储运和加油站油气排放标准一致: 人口密集城市区域要求排放 $\leq 10$  g, 一般地区要求排放 $\leq 35$  g; 油气回收效率 $\geq 90\%$ , 重要地区如有特别规定 $\geq 95\%$ 。还规定: 如果蒸气压力超过 10 kPa, 并且每天装卸量超过 75 m<sup>3</sup>, 就要设置油气回收控制系统。

针对是否提高汽油装载油气回收标准, 美国 40 CFR Parts 60 and 63 Petroleum Refinery Sector Risk and Technology Review and New Source Performance Standards; Proposed Rule 指出: 按美国现有控制技术, 液下装载联合 95% 的置换蒸气回收控制, 只能让装卸时的 VOCs 排放量控制在 12 mg/L~2 mg/L 汽油, 目前炼油厂汽油装卸的 MACT 1 排放限制是 10 mg/L 汽油, 且没有发现任何技术进展可超越炼油厂 MACT 1 既有的减排水平, 因此提议, 依照 CAA 第 112 (d) (6) 章节, 修改炼油厂 MACT 1 对汽油灌油桥台的要求是没有必要的。

g) 炼油厂废水系统排放废气 VOCs 焚烧装置控制效率应大于 95%, 气体在炉膛的最小停留时间应大于 0.75 秒, 炉膛温度应不小于 816℃; 油气回收系统的回收率应大于 95%。

h) 正常操作条件下火炬气流量 30 天连续平均值不超过 7080 Nm<sup>3</sup>/天。

美国 EPA 于 2012 年提出了贮罐及输运国家统一排放标准建议 40 CFR Part 65 Subpart I National Uniform Emission Standards for Storage Vessel and Transfer Operations, 拟替代石油炼制和化工行业 NESHAP (MACT) 和 NSPS 的有关内容, 但何时执行尚未确定。新标准对油品装载过程 VOCs 排放控制要求主要包括装载方法、置换气排放控制和运输容器三个方面。装载方法要求采用浸没式或底部灌装。单个装车鹤管年装载最大真实蒸气压 $\geq 27.58$  kPa 的油品超过 13.25 万 m<sup>3</sup>, 要求置换气密闭收集, 并采用如下技术控制或处理:

1) 置换气引入火炬焚烧或非火炬控制装置, 非火炬控制装置的 VOCs 削减率必须 $\geq 95\%$  (m/m) (含卤素 VOCs 削减率必须 $\geq 99\%$  (m/m)), 或处理装置出口 TOC $\leq 20$   $\mu$ L/L;

2) 置换气引入燃料气系统;

3) 设计并运行置换气平衡系统。运输容器应通过认证, 运载最大真实蒸气压 $\geq 27.58$  kPa 油品的容器每年需进行一次气密检测, 运输容器应配备与 VOCs 控制装置衔接接口。

恶臭被看作是区域性的环境问题, 不同区域由于经济发展水平、产业结构、地理环境和气象条件不同, 恶臭污染情况差异较大, 因此美国联邦政府没有制订统一的恶臭法规标准, 而是由各个州根据所辖区域的经济特点和发展实际情况制订相应的恶臭管理方法。

#### 4.3.2 欧盟标准

欧盟在 1996 年公布了关于完整的防治和控制污染的指令 1996/61/EC, 其中包括石油炼制行业污染物的排放标准。此外, 欧盟还根据 VOCs 毒害作用大小, 提出了分级控制要求, 其中高毒害 VOCs 排放不得超过 5mg/m<sup>3</sup>, 中等毒害不超过 20mg/m<sup>3</sup>, 低毒害不超过 100mg/m<sup>3</sup>。

德国根据卫生情况制定标准 TA Luf: 输送或收发汽油时各种设备 (包括油气回收装置) 排出的尾气中含烃量 $\leq 150$  mg/m<sup>3</sup>。

1990 年英国《环境保护法案》中第 79 节指出“扰民包括由工业、贸易、商业造成的对健康有害或对居住环境造成侵扰的颗粒物、水雾、气味等”。2003 年 1 月英国环境署颁布了《H4-恶臭管理导则》、《综合污染防治》(IPPC) 和《恶臭标准指导》, 为恶臭污染的评价提供了依据。

2013 年, 欧盟指导性文件 Directive 94/63/EC 要求, 尽可能采用油气回收技术控制油品装卸过程 VOCs 排放, 只允许在油气回收不安全或技术不可行情况下使用热焚烧或催化焚烧等破坏性处理技术, 安装在炼油厂的汽车罐车、铁路罐车和油船油气平衡和油气回收装置 (VRU) 非甲烷烃 (NMHC) 排放限值为 35 g/m<sup>3</sup> (约相当于油气回收装置尾气中含烃体积分数  $C_{out} \approx 1.5\%$ )。

#### 4.3.3 日本标准

日本于 1971 年制定了《恶臭防治法》, 并于 1972 年 6 月正式实施。针对石油企业, 该法规定了氨、甲硫醇、硫化氢、甲硫醚和三甲胺的排放浓度限值。随后 30 年, 《恶臭防治法》不断修订和完善, 追加恶臭物质, 修正规制基准, 完善相关内容。2002 年, 日本立法限制 149 种 VOCs 排放。为进一步控制气体污染物排放, 日本于 2006 年 4 月正式实施了《大气污染防治法》。

日本对油气回收要求不严, 在汽油储运和加油站密闭的前提下, 油气回收装置的回收效率 $\geq 85\%$ 即可。日本比较重视恶臭污染控制, 排气筒标准见表 2。

表 2 日本恶臭污染物排气筒标准允许最高臭气强度及对应浓度 (ppm)

恶臭物质	第一种区域	第二种区域
氨	1	2
硫化氢	0.02	0.06
三甲胺	0.005	0.02
丙醛	0.05	0.1
正丁醛	0.009	0.03
异丁醛	0.02	0.07
正戊醛	0.009	0.02
异戊醛	0.003	0.006
异丁醇	0.9	4
乙酸乙酯	3	7
甲基异丁基酮	1	3
甲苯	10	30
二甲苯	1	2

## 5 石油炼制废气排放和治理工程现状调研

石油炼制生产和储运过程中产生的废气，分为有组织源和无组织源废气。有组织源废气包括：催化裂化烟气、加热炉烟气、硫磺回收尾气、氧化沥青尾气、S-Zorb 再生烟气、重整催化剂再生烟气、火炬烟气、氧化脱硫醇尾气等；无组织源废气包括：污水集输系统排气、污水处理系统排气、油品装载排气、挥发性有机液体储罐排气、装置检维修排气、事故排放气以及酸性水罐、污水罐、污油罐、中间油品罐等排气。

### 5.1 石油炼制废气有组织排放和治理工程现状调研

#### 5.1.1 催化裂化烟气排放控制和处理工艺现状

##### 5.1.1.1 催化裂化 (FCC) 烟气排放概况

催化裂化装置 (FCCU) 烟气排放的污染物主要有催化剂颗粒物、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、镍及其化合物等。

FCC 烟气中的 SO<sub>x</sub> 来源于催化剂焦炭中的硫。通常，约 5%~15% 的 FCC 原料硫进入焦炭中，在催化剂烧焦再生过程中，生成 SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub>，SO<sub>3</sub> 浓度一般不高于 SO<sub>x</sub> 总量的 10%。

FCC 烟气中的 NO<sub>x</sub> 几乎全部来自焦炭燃烧，源自空气中氮气氧化的 NO 不到 30 μL/L。FCC 原料氮含量一般在 0.05%~0.35%，约 45% 的原料氮进入液体产品，约 10% 进入气体产品，其余进入焦炭中。焦炭中的氮约有 10%~30% 作为 NO 进入烟气中，其余被焦炭和 CO 还原为 N<sub>2</sub> 排放。

在炼油厂，FCCU 是最大的颗粒物、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 排放源，是所在地环保治理重点。

我国共约 150~160 套 FCC 装置，典型 FCC 装置烟气排放状况列表 3。

表 3 我国典型催化裂化装置 (FCCU) 烟气排放状况

FCCU 规模, 万吨/年	60~300
烟气排放量, 万 Nm <sup>3</sup> /h	6~30
烟气排放温度, °C	140~220
烟气排放压力, kPa	微正压
烟气颗粒物浓度, mg/m <sup>3</sup>	150~500, 余热锅炉吹灰时可达 3000~9000, 甚至 25000
烟气 SO <sub>2</sub> 浓度, mg/m <sup>3</sup>	600~4500, 个别装置高达 8000
烟气 NO <sub>x</sub> 浓度, mg/m <sup>3</sup>	120~800
烟气 SO <sub>3</sub> 浓度, mg/m <sup>3</sup>	30~400

##### 5.1.1.2 催化裂化 SO<sub>x</sub> 排放控制

控制 FCC 装置  $\text{SO}_x$  排放的方法主要有原料油加氢预处理、使用硫转移催化剂和烟气脱硫技术。

### (1) FCC 原料油加氢预处理

FCC 原料加氢预处理催化剂常用的活性金属有 Ni、Mo、Co、W 及其组合，用于脱硫、脱氮、脱芳烃、脱金属和脱残碳。国外催化剂供应商有 Akzo-Nobel 公司、Criterion 公司和 IFP 公司等，国内抚顺石油化工研究院（FRIPP）先后开发了 3926、CH-20、3996、FF-26 等 FCC 原料加氢预处理催化剂，已在齐鲁、茂名、燕山、镇海、上海等地获得工业应用。

### (2) 使用硫转移催化剂

用硫转移催化剂控制 FCC 的  $\text{SO}_x$ ，基本不用投资，在某些情况下是最廉价的方法。

国外的硫转移催化剂供应商有 Katalistiks、ARCO、Davison、Engelhard、Inter cat 和 Chevron 等公司；国内，石油化工科学研究院开发的 CE-011 硫转移催化剂，以改性镁铝尖晶石微球为载体，浸载稀土氧化物；工业化试验表明，它与裂化催化剂有较好的匹配性，烟气脱硫率可达 50% 以上，但其添加量占催化剂藏量 1.7% 时，轻油收率下降，干气、焦炭产率有所增加。

### (3) 烟气脱硫技术

在 FCC 烟气脱硫上，烟气脱硫的技术主要有钠碱洗涤法、氢氧化镁法、湿式石灰法、海水洗涤法、催化氧化制硫酸法、干燥固体流化床法和生物法等。

#### a) 钠碱洗涤法

目前，在世界上应用最多的 FCC 烟气脱硫技术是 Exxon 公司的 WGS 工艺和 Belco Technologies 公司的 EDV 工艺，都有几十套装置，这两种工艺基本上都以苛性钠或苏打灰为吸收剂，吸收产物氧化为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  随废水排放。两种工艺的  $\text{SO}_2$  和颗粒物去除率都可以达到 90% 以上。

WGS 工艺开发较早，曾被美国环保局列为最佳实用技术；它有多组立式文丘里管和一个共用的气液分离器，烟气与吸收液在文丘里管中混合接触，然后进入分离器分离。根据吸收液在文丘里中的雾化方式，可分为高能文丘里洗涤器（HEV）和喷射式文丘里洗涤器（JEV），前者利用烟气压力雾化洗涤液，后者利用机械法（泵压）雾化洗涤液。

EDV 工艺采用喷淋塔和专用喷头，喷淋塔烟气出口安装过滤器和旋流式液滴分离器，整套装置设计独特而高效。

钠碱洗涤法吸收效率高，工艺简单，装置占地小，脱硫产物水溶性好，但吸收剂费用高。投入运行的钠碱洗涤法 FCC 烟气脱硫装置大多建在美国，这也许与美国有丰富的天然碱矿资源有关。

2012 年，中国石化自主开发的钠碱洗涤新型湍冲文丘里除尘脱硫装置在镇海炼化 180 万吨/年重油催化裂化装置上建成投产，装置烟气处理量约 19 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ，入口烟气颗粒物浓度  $563.7 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 、 $\text{SO}_2$  浓度  $937.9 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ，净化烟气颗粒物浓度  $<20 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ 、 $\text{SO}_2$  浓度  $<20 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ，达到世界先进水平。目前，有几十套装置建成投产。

#### b) 氢氧化镁法

日本的柯斯莫（Cosmo）石油制油所、三菱石油水岛制油所和我国的台湾等都有以氢氧化镁为吸收剂的 FCC 烟气脱硫装置，吸收塔分别为喷淋填料塔和喷淋塔等， $\text{SO}_2$  去除率 90% 以上，吸收产物  $\text{MgSO}_4$  随废水排放。氢氧化镁吸收法以矿产  $\text{MgO}$  为原料，水解制成氢氧化镁浆液。相对于钠碱，氢氧化镁吸收法

的试剂费低廉的多。亚洲有丰富的菱镁矿资源，我国菱镁矿资源居世界首位。在国内，MgO 含量 80~90% 的轻烧氧化镁售价不高。

#### c) 湿式石灰法

相对于氢氧化镁洗涤法，湿式石灰法的试剂费用更低廉，但固体产物量大，吸收效率低，装置投资和占地规模大，故障率也大。见诸于报道的湿式石灰法 FCC 烟气脱硫装置很少，Belco Technologies 公司曾介绍在印度的 Essar Oil 公司拟采用湿式石灰法处理 FCC 烟气，以海水为补充水，生产商品级石膏送当地的水泥厂。

#### d) 海水洗涤法

海水含碳酸氢盐，有天然碱性，能缓冲加入的酸，有巨大的酸容量。1988 年，在挪威的西海岸的 Mongstad 炼油厂安装了一套海水洗涤烟气脱硫装置，采用填料吸收塔，可处理 51 万  $\text{m}^3/\text{h}$  的催化裂化再生烟气和 4.2 万  $\text{m}^3/\text{h}$  的克劳斯尾气焚烧炉烟气，装置  $\text{SO}_2$  去除率 98.8%， $\text{SO}_3$  去除率 82.8%。

海水洗涤法工艺简单，操作费用低廉，但受地理位置限制。

#### e) 催化氧化制硫酸法

在韩国的 Honam 炼油厂，Haldor Topsøe A/B 公司将湿接触制硫酸（WSA）工艺用于渣油催化裂化烟气脱硫，装置于 1995 年投产，烟气处理量 560000  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ，烟气中  $\text{SO}_2$  浓度 0.4%，硫酸产量 209 t/d。

WSA 工艺适宜处理的烟气组成为： $\text{SO}_2$  0.05%~6%， $\text{H}_2\text{O}$  0~25%，颗粒物 0~10  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

#### f) 溶剂吸收—再生法

目前有两种 FCC 烟气溶剂吸收—再生脱硫工艺，一种是 LABSORB 工艺，另一种是 CANSOLV 工艺。

LABSORB 技术以  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液为吸收剂，与  $\text{SO}_2$ （液相）和  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{NaHSO}_3$  和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ，该反应是一个可逆反应，加热蒸发富吸收液可产生  $\text{SO}_2$  气体，使吸收剂得到再生。第一套 LABSORB 工艺 FCCU 烟气脱硫装置建在意大利 Eni 集团 Sannazzaro 炼油厂，入口烟气：18 万  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ， $\text{SO}_2$  浓度 1700  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ （原设计 3000  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ），颗粒物浓度 50  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ；出口烟气： $\text{SO}_2$  浓度 <250  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，生产  $\text{SO}_2$  250 kg/h 送克劳斯硫回收装置。

CANSOLV 工艺以有机胺为吸收剂，与  $\text{SO}_2$ （液相）和  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成铵盐，富含铵盐的溶液加热汽提出  $\text{SO}_2$  气体，有机胺得到再生。该工艺比较适用于  $\text{SO}_2$  浓度较高的烟气。国内第一套 FCC 烟气除尘脱硫装置已在中国石化沧州分公司建成投产，净化烟气达标排放。

#### g) 生物法

UOP 公司、Paques 有限公司和 Paques Bio Systems B.V. 公司联合推出了一组含硫废物流生物处理技术，简称 THIOPAQ，希望用于炼油厂含硫废液、加氢反应器含硫排放气和 FCC 烟气处理。这组技术采用内循环生物反应器，在概念上，当用于 FCC 烟气脱硫时，先用钠碱吸收脱硫，然后利用厌氧微生物将吸收液中的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaHSO}_3$  转化为  $\text{H}_2\text{S}$  或元素 S，以及  $\text{NaHCO}_3$ 。 $\text{H}_2\text{S}$  可去硫磺回收装置；生成的元素 S 为浆液状，需要进一步分离；再生的  $\text{NaHCO}_3$  溶液循环使用。

用 THIOPAQ 处理 FCC 烟气，其钠碱吸收烟气脱硫技术很成熟，但吸收液厌氧处理部分的体积效率可能不会太高。

### 5.1.1.3 催化裂化 $\text{NO}_x$ 排放控制

催化裂化 NO<sub>x</sub> 排放控制技术可大致分为低 NO<sub>x</sub> 烧焦技术和烟气脱硝技术。

### (1) 低 NO<sub>x</sub> 烧焦技术

低 NO<sub>x</sub> 烧焦技术有硬件设计、优化操作和使用添加剂。

传统的 Pt 基 CO 燃烧促进剂会增加 NO<sub>x</sub> 排放量,因此,Grace Davison、Engelhard 等公司开发了 XNO<sub>x</sub>、OxyClean 等品牌的低 NO<sub>x</sub> 燃烧促进剂,它们能够在满足二次燃烧和 CO 指标控制要求的同时,基本不增加 NO<sub>x</sub> 排放量。

另一种减少 FCCU NO<sub>x</sub> 排放的添加剂是 NO<sub>x</sub> 还原添加剂,它能够促进 CO 与 NO<sub>x</sub> 反应生成 N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。国外生产这种添加剂的公司有 Grace Davison、Akzo-Nobel 和 Engelhard。Engelhard 公司的 CLEANO<sub>x</sub> 添加剂,能够在维持传统的 Pt 基 CO 燃烧促进剂用量、正常的二次燃烧温度和投加量占催化剂藏量 0.7% 的情况下,减少 NO<sub>x</sub> 50%,对操作和生产无不良影响。许多硫转移催化剂有减少 NO<sub>x</sub> 排放的功能,国内也有这方面的报道,但国内未见有关 FCC NO<sub>x</sub> 还原添加剂的报道。

### (2) FCC 烟气脱硝技术

应用于 FCC 烟气脱硝的技术有 SNCR 法、SCR 法和氧化吸收法等。

工业上常用的 NH<sub>x</sub> 基还原剂是 NH<sub>3</sub> 和尿素,也有的在尿素中添加有机胺来降低还原温度和提高 NO<sub>x</sub> 去除率。如果 FCCU 有 CO 锅炉,可以选用 SNCR 法去除 NO<sub>x</sub>,SNCR 法的 NO<sub>x</sub> 去除率一般在 20%~60%。

目前,全世界有几十套 SCR 法 FCC 烟气脱硝装置,1 套已运行 20 多年,9 套已运行 10 多年,催化剂最长的使用寿命是 12 年。反应器都采用降流操作,根据要求的 NO<sub>x</sub> 去除率高低,可采用单床或多床串联。SCR 反应器的安装位置应综合考虑反应温度、硫酸氢铵 (ABS) 露点温度、颗粒物浓度、能耗等因素确定。

根据资料,正在运行的 10 套 FCC SCR 装置的操作参数为:烟气量 7.5 万 Nm<sup>3</sup>/h~53 万 Nm<sup>3</sup>/h,温度 288℃~399℃,烟气含氧 0.7%~3.4%,颗粒物 36 mg/Nm<sup>3</sup>~700 mg/Nm<sup>3</sup>,SO<sub>x</sub> 25 μL/L~1050 μL/L,SO<sub>3</sub> 3 μL/L~93 μL/L,入口 NO<sub>x</sub> 100 μL/L~874 μL/L,出口 NO<sub>x</sub> 10 μL/L~250 μL/L,NO<sub>x</sub> 去除率高达 94%,泄漏 NH<sub>3</sub> 5 μL/L~20 μL/L。

2012 年,中国石化自主开发的 SCR 烟气脱硝—钠碱洗涤脱硫联合装置在镇海炼化 180 万吨/年重油催化裂化装置上建成投产,装置烟气处理量约 19 万 Nm<sup>3</sup>/h,入口烟气颗粒物浓度 563.7 mg/Nm<sup>3</sup>、SO<sub>2</sub> 浓度 937.9 mg/Nm<sup>3</sup>,NO<sub>x</sub> 浓度 163.3 mg/Nm<sup>3</sup>,净化烟气颗粒物浓度 <20 mg/Nm<sup>3</sup>、SO<sub>2</sub> 浓度 12.33 mg/Nm<sup>3</sup>,NO<sub>x</sub> 浓度 35.3 mg/Nm<sup>3</sup>,逃逸氨浓度 <2.0 mg/Nm<sup>3</sup>,达到世界先进水平。目前,有几十套装置建成投产。

由于 NO 在水中的溶解度很小,用水和碱液直接吸收去除很难,因此,美国 Belco Technologies 公司开发了 LoTO<sub>x</sub> 低温氧化再碱液吸收的工艺。它在现场用臭氧发生器生产臭氧并注射入烟气中,臭氧将 NO 和 NO<sub>2</sub> 氧化为极易溶于水的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 遇水生成硝酸,与溶解的 SO<sub>2</sub> 一起被碱液去除。

臭氧与 NO<sub>x</sub> 反应的选择性很高,与 CO 和 SO<sub>3</sub> 的副反应很小。

在国外,LoTO<sub>x</sub> 工艺在燃煤锅炉和 FCCU 烟气脱硝处理上都有工业应用实例。某 FCCU 烟气脱硝装置,在保证臭氧与 NO<sub>x</sub> 有足够的反应时间的情况下,NO<sub>x</sub> 能够从 50 μL/L~200 μL/L 降到 10 μL/L~20 μL/L,该工艺不受颗粒物和 SO<sub>2</sub> 的影响,也不影响烟气脱硫效率。

目前,国内有多套采用 LoTO<sub>x</sub> 低温氧化技术的 FCCU 烟气脱硝装置建成投产,净化烟气达标排放。洛阳石化工程公司将 SCR 与 LoTO<sub>x</sub> 低温氧化技术进行了对比分析,认为 LoTO<sub>x</sub> 低温氧化技术产生硝酸盐

二次污染物，能耗高，在烟气中 NO<sub>x</sub> 浓度大于 200 mg/m<sup>3</sup> 的情况下，SCR 技术的生产运行成本是 LoTOx 低温氧化技术的 25%~50%。

#### 5.1.1.4 催化裂化烟气颗粒物排放控制

在催化裂化催化剂烧焦再生过程中，采用三级或四级高效旋风除尘器可使烟气颗粒物小于 200 mg/m<sup>3</sup>，减少镍及化合物排放。在此基础上，可通过烟气湿式洗涤进一步降低颗粒物排放。

#### 5.1.2 加热炉烟气排放控制和处理工艺现状

##### 5.1.2.1 加热炉烟气排放情况

石油炼制企业有大量工艺加热炉，采用燃料气或重油作为燃料，排放烟气中含有 SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物和 VOCs 等污染物。SO<sub>x</sub> 来源于燃料油或燃料气中的硫化物，NO<sub>x</sub> 有三种来源：热力型，快速型和燃料型。

加热炉烟气中的颗粒物来自燃油中的无机元素，浓度很低，大多在 20 mg/m<sup>3</sup> 以下。

加热炉烟气 VOCs 源自燃料不完全燃烧，一般浓度较低，但有的加热炉烟气中非甲烷总烃可达 200 mg/m<sup>3</sup> 以上。一些加热炉烟气采样分析数据列表 4~表 6。

表 4 某炼化企业加热炉烟气污染物浓度（炼厂干气与天然气混合燃料）（mg/m<sup>3</sup>）

项目	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	非甲烷总烃	总烃
1#加热炉	11.5	68.1	5	4.78	6.24
2#加热炉	11.5	56.9	5	8.77	9.47
3#加热炉	12.8	39.8	5	8.55	9.93
4#加热炉	12.6	47.7	5	4.81	6.28

表 5 某页岩炼油厂瓦斯加热炉烟气污染物浓度（mg/m<sup>3</sup>）

污染物	采样1	采样2	采样3	采样4
甲烷	314	2.40×10 <sup>3</sup>	2.26×10 <sup>3</sup>	2.40×10 <sup>3</sup>
乙烷	103	463	533	564
乙烯	126	1.70×10 <sup>3</sup>	1.76×10 <sup>3</sup>	1.70×10 <sup>3</sup>
丙烷	62.2	203	226	223
丙烯	68.3	217	326	349
总烃（以CH <sub>4</sub> 计）	833	5.30×10 <sup>3</sup>	5.62×10 <sup>3</sup>	5.84×10 <sup>3</sup>
非甲烷总烃（以CH <sub>4</sub> 计）	519	2.90×10 <sup>3</sup>	3.36×10 <sup>3</sup>	3.44×10 <sup>3</sup>

表 6 JN 炼油厂加热炉、焚烧炉烟气污染物浓度（mg/m<sup>3</sup>）

采样时间	炉子名称	燃料	炉膛温度℃	流量，m <sup>3</sup> /h	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	颗粒物	总烃
2014/12/23	常压炉 F-1/1	脱硫炼厂干气	700	20000	335	2	5	3.3 2.8
2014/12/23	减压炉 F-2	脱硫炼厂干气	700	8000	571	8	5	3.1 3.7
2014/12/23	焦化炉 F-101	脱硫炼厂干气	750	20000	49	5	5	3.0 4.1
2014/12/23	焦化炉 F-102	脱硫炼厂干气	700	25000	118	4	5	2.0 1.8
2014/12/23	焚烧炉	脱硫炼厂干气	600	12000	30	149	15	27.0 30.8

### 5.1.2.2 加热炉烟气 SO<sub>x</sub> 排放控制

通过控制燃料含硫量，可以使大多数加热炉的 SO<sub>x</sub> 排放符合标准。但国外也有炼油厂，采用钠碱洗涤法和氢氧化镁浆液洗涤法对加热炉烟气进行脱硫处理。

### 5.1.2.3 加热炉烟气 NO<sub>x</sub> 排放控制

加热炉使用清洁燃料和低氮燃烧技术控制烟气二氧化硫、氮氧化物和颗粒物排放。Steinmuller 公司的 SM 燃烧器、哈工大径向浓淡燃烧器、Babcock 的 XCL 等双调风系列燃烧器采用空气分级燃烧（二段燃烧）技术，它与未采取此措施相比，烧天然气时可降低 60~70% NO<sub>x</sub> 排放量。美国 John Zink 公司为上海石化公司重整加热炉提供的采用燃料分级燃烧（再燃烧），该法可减少 NO<sub>x</sub> 50%。在 John Zink 公司的 COOLstar 燃烧器的设计中，采用了包括燃料分级、内部烟气循环和先进的混合理念来降低 NO<sub>x</sub> 排放。

在应用低氮燃烧技术时，要重视烟气中 CO 和 VOCs 的排放控制。

### 5.1.3 硫磺回收尾气处理工艺现状

炼油厂酸性气回收是指将酸性气中的硫化氢转化为硫磺或硫酸回收，酸性气制硫磺主要采用克劳斯工艺，制硫酸主要采用湿式硫酸法，大多数炼油厂采用酸性气克劳斯制硫磺工艺。

酸性气克劳斯制硫磺又分为传统的二级转化、三级转化、四级转化克劳斯或超级克劳斯工艺，传统二级转化克劳斯的硫总回收率可达 93%~95%，三级转化可达 94%~96%，四级转化可达 95%~97%；超级克劳斯工艺的硫总回收率可达 99%或 99.5%。超级克劳斯工艺适用的酸性气 H<sub>2</sub>S 浓度可在 23%~93%，不再严格控制转化器入口 H<sub>2</sub>S 与 SO<sub>2</sub> 体积比为 2:1，而是控制选择性氧化反应器入口 H<sub>2</sub>S 浓度。

无论传统的克劳斯工艺还是超级克劳斯工艺，硫回收率都达不到 100%，其尾气中仍有 0.5%（V）~4%（V）的 H<sub>2</sub>S，需要进一步处理。克劳斯尾气硫回收工艺有 Clinsulf-SDP、冷床吸附（亚露点）法、SCOT 法等。

Clinsulf-SDP 是一种将等温反应器和亚露点硫磺回收技术相结合的新工艺，采用两级反应器，该工艺总硫回收率可达 99.2%~99.5%。

改进型 CBA 是冷床吸附（亚露点）法的一种新工艺，总硫回收率可达 98.5%~99.2%。

SCOT 法是目前净化程度最高、应用最多的尾气处理技术，其基本原理是将 Claus 尾气加氢，将尾气中的 SO<sub>2</sub>、CS<sub>2</sub>、COS 等转化为 H<sub>2</sub>S，用醇胺溶液吸收。SCOT 法正向低温加氢发展，例如 LT-SCOT，LS-SCOT，Super-SCOT，以降低装置能耗、操作费用和设备投资。

采用“克劳斯二（或三）级反应器+SCOT+尾气焚烧炉”组合工艺，可使焚烧炉排放烟气中的 SO<sub>2</sub> 浓度降到 400 mg/m<sup>3</sup> 以下。

硫磺回收装置位于炼油厂酸性气处理流程的末端，在设计上应有足够的硫回收能力。国外某炼油厂建有三套硫回收和尾气焚烧处理装置，50%开工负荷，可以应对含硫化氢气体的紧急放空等。

尾气焚烧有热焚烧和催化焚烧两种工艺。热焚烧温度 650℃~850℃，燃料消耗较多，能耗高，有的焚烧炉还发生过炉膛超温、炉体变形事故。催化焚烧温度 300℃~400℃，能耗和操作费用节约近 50%，国外有数十套应用业绩，技术和催化剂供应商有法国石油研究院（IFP）、壳牌（Shell）和法国罗纳-普朗克公司。目前，国内普遍采用热焚烧技术，抚顺石油化工研究院开发的 FCI-xx 克劳斯硫回收尾气催化焚烧催化剂，能够在反应温度 350℃、空速 6000 h<sup>-1</sup>、水蒸气 3%~5%（v/v）、过氧系数 1.5~2.0、硫化氢进气浓度约 2000

ppm、羰基硫进气浓度约 700 ppm 时，硫化氢转化率>99.9%，二氧化硫生成率为 70%~80%，羰基硫浓度不超过 150 ppm 时，其转化率高于 70%。净化气体达标排放。

国外用于克劳斯尾气焚烧炉烟气脱硫的技术有钠碱洗涤法、海水洗涤法、湿式硫酸法、氢氧化镁吸收法和 Cansolv 胺吸收法等。

某炼油厂两套硫磺回收尾气焚烧炉烟气采样分析数据列表 7。

表 7 某炼油厂硫磺回收尾气焚烧炉烟气污染物浓度 (mg/m<sup>3</sup>)

项目	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	颗粒物	非甲烷总烃
1#焚烧炉	243	67.6	16.7	89
2#焚烧炉	251.5	46.2	14.2	76

#### 5.1.4 氧化沥青尾气处理工艺现状

在空气氧化生产沥青的过程中，产生含苯系物、含氧有机物、有机硫化物、稠环芳烃和苯并（a）芘（BaP）的沥青尾气，该尾气致癌且有严重的恶臭气味。目前，该尾气普遍送入焚烧炉处理。如果焚烧炉设计或操作不当，可能产生二次污染。因此，要在设计、建设好焚烧炉的基础上，操作管理好焚烧炉，要保证一定的焚烧温度、焚烧时间和过剩空气系数。例如，某焚烧炉焚烧温度 950℃~1050℃，焚烧时间≥3 秒。

氧化沥青尾气焚烧炉能耗高，高温操作易损坏炉体，因此，国内外有蓄热燃烧和催化氧化处理氧化沥青尾气的研究应用。

#### 5.1.5 火炬排放控制技术现状

火炬主要用于焚烧事故、开停工或检修时装置不稳定的排放气，排放的污染物主要包括颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和 VOCs 等；酸性气或气氨进入火炬，而火炬未点大火或点大火但燃烧不完全时，也会发生硫化氢或氨气恶臭污染。火炬 VOCs 排放主要源于火炬燃烧不充分或未点燃，近年有研究显示火炬是苯和甲醛的重要排放源。美国有关法规主要从常规火炬削减、更高的燃烧效率、改进监测和报告排放量等方面控制火炬排放。美国联邦法规 NSPS 和 NESHAP 仅规定了保障火炬正常工作的火炬气监测、无烟、引燃火焰和燃烧器硫化氢含量等要求。美国加利福尼亚州法规 BAAQMD Regulation 12 Rule 11、Regulation 12 Rule 12 和 SCAQMD RULE 1118 主要要求火炬削减。BAAQMD Regulation 12 Rule 12 规定炼油厂必须制订和实施火炬削减计划，连续监测气液分离罐水封的泄漏，确定并报告每一次火炬上报事故的原因，实施该法规的火炬削减率为 65%~86%。SCAQMD RULE 1118 规定除事故、或开停工、检修及特定操作外，禁止使用火炬，应实施火炬削减计划，设定二氧化硫年排放目标，火炬焚烧无烟，增加检查和监测，实施该法规的火炬削减率为 53%。火炬削减最主要的手段是火炬气回收，一座日加工 14 万桶原油的炼油厂火炬气回收压缩机和火炬监控系统的投资分别高达 2000 万美元和 604 万美元。美国得克萨斯州法规主要控制火炬性能，如要求高反应性 VOCs 的控制（破坏）效率≥98%，乙烯和丙烯的控制（破坏）效率≥99%。美国 Marathon Petroleum Company 投资 5200 万美元改进 6 座炼油厂的 21 个火炬，火炬气系统安装超声流量计、自动气相色谱仪、热值分析仪和控制系统，实现 VOCs 减排 4700 t/a，减少 48%的蒸汽消耗，火炬燃烧效率≥98%，同时也发现 VOCs 排放为最初预计的 11 倍。火炬 VOCs 排放监测可用红外气体相机、被动式傅立叶变换红外光谱仪或激光差分雷达（DIAL）等红外遥感监测手段，红外气体相机可有效监测火炬未点燃 VOCs 排放。

火炬是紧急放空、工艺事故排放气等排出厂界的最后一道处理程序，因此，它应该具有足够的处理能力和良好的使用性能，防止火炬燃烧产生黑烟、噪声和恶臭污染。瓦斯气要尽可能脱硫，要研究火炬燃烧的能量回收。

#### 5.1.6 S-Zorb 再生烟气排放控制技术现状

催化汽油吸附脱硫（S-zorb）装置可将汽油中的硫含量降至 10 ppm 以下。S-zorb 装置生产过程中，吸附剂再生产生含 SO<sub>2</sub> 约 1%~6% 的烟气，直接排放不能满足环保要求。

目前，国内外 S-zorb 再生烟气处理方法有钠碱洗涤工艺和进硫磺回收装置处理。

##### 5.1.6.1 S-zorb 再生烟气碱洗脱硫

S-zorb 再生烟气采用 NaOH 溶液多级吸收处理，净化烟气 SO<sub>2</sub> 浓度可小于 10 mg/m<sup>3</sup>。吸收装置主要设备包括碱液储罐、组合式多级脱硫塔、循环液持液槽、搅拌器、循环泵、罗茨风机和氧化反应器等。

##### 5.1.6.2 硫磺回收装置处理 S-zorb 再生烟气技术

目前 S-zorb 装置再生烟气进硫磺回收装置处理的方式主要有：①与硫磺回收装置 Claus 尾气混合进入加氢反应器；②与硫磺回收装置过程气混合进入 Claus 反应器处理；③与硫磺回收装置原料气混合进入热反应炉。其中，S-zorb 装置再生烟气进 Claus 尾气混合进入加氢反应器处理应用情况效果最好，处理 S-zorb 烟气对硫磺回收装置二氧化硫排放浓度影响在 148 mg/m<sup>3</sup>~166 mg/m<sup>3</sup>。

#### 5.1.7 重整催化剂再生烟气

重整催化剂再生烟气中主要污染物有氯化氢和非甲烷总烃。一般采用清洁生产工艺或通过调整重整装置催化剂再生温度、供风量等条件，使烟气中的氯化氢或非甲烷总烃达标排放；也有炼油厂采用碱性吸附剂吸附脱除氯化氢。

#### 5.1.8 氧化脱硫醇尾气

汽油脱硫醇尾气，NMHC(3~6)×10<sup>5</sup> mg/m<sup>3</sup>；有机硫化物(1~3)×10<sup>3</sup> mg/m<sup>3</sup>；臭气浓度 1.60×10<sup>6</sup> OU/m<sup>3</sup>。液态烃脱硫醇尾气，NMHC(2~4)×10<sup>4</sup> mg/m<sup>3</sup>；有机硫化物(2~5)×10<sup>4</sup> mg/m<sup>3</sup>。氧化脱硫醇装置排放尾气量可按式（1）计算确定。

$$V_g = \alpha \times Q_l \times C_s \quad (1)$$

式中： $V_g$ ——氧化脱硫醇装置尾气排放量，m<sup>3</sup>/h；

$Q_l$ ——汽油或液态烃处理量，t/h；

$C_s$ ——原料汽油硫醇硫含量，μg/g；

$\alpha$ ——氧化脱硫醇装置尾气排放量系数，汽油氧化脱硫醇装置该系数取值 6.49×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/kg，液态烃氧化脱硫醇装置该系数取值 5.17×10<sup>-7</sup> m<sup>3</sup>/kg。

## 5.2 石油炼制无组织源废气排放和治理工程现状、调研及检测报告

### 5.2.1 无组织源废气污染物浓度

石油炼制无组织源排放的污染物主要是恶臭和挥发性有机化合物（VOCs）。通过对国内外有关文献资料及现场调研、污染源排放污染物采用分析，排放源及其污染物浓度汇总于表 8。

表 8 炼油厂无组织废气排放源及其污染物浓度

排放源	污染物浓度
焦化装置	焦炭塔开顶盖时油气逸散至大气；冲焦入池（罐）后焦炭吸附的油气挥发到大气；冷焦水罐、焦化酸性水罐有油气和恶臭气体排放。在环境空气中，NMHC 浓度 2 mg/m <sup>3</sup> ~20 mg/m <sup>3</sup> ，有异味。有风时焦粉易扬尘。
循环水凉水塔	散发气 NMHC 浓度：一般在 0 mg/m <sup>3</sup> ~10 mg/m <sup>3</sup> ，换热器泄漏严重时可达 30 mg/m <sup>3</sup> 以上。
瓦斯管网气柜	可能有 NMHC、H <sub>2</sub> S 泄漏。
停工检修过程	炼油厂停工检修过程可能有高浓度恶臭污染物、油气、水蒸汽排放。
污水管道和污水处理场	(1) 污水管道跑冒滴漏散发恶臭和 VOCs，泄漏源附近环境空气中 NMHC 可达 4 mg/m <sup>3</sup> 以上； (2) 隔油池、浮选池、污油罐、均质罐、集水井废气，硫化氢 5 mg/m <sup>3</sup> ~300 mg/m <sup>3</sup> ；氨 0 mg/m <sup>3</sup> ~20 mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 10 mg/m <sup>3</sup> ~100 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 500 mg/m <sup>3</sup> ~4.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ；臭气浓度 5000 OU/m <sup>3</sup> ~3.0×10 <sup>4</sup> OU/m <sup>3</sup> ； (3) 曝气池废气，硫化氢 0 mg/m <sup>3</sup> ~30 mg/m <sup>3</sup> ；氨 0 mg/m <sup>3</sup> ~10 mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 0 mg/m <sup>3</sup> ~20 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 10 mg/m <sup>3</sup> ~300 mg/m <sup>3</sup> ；臭气浓度 2000 OU/m <sup>3</sup> ~8000 OU/m <sup>3</sup> 。
轻质油品装车装船作业	NMHC 1.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> ~8.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
设备和管阀件泄漏	(1) 常见的泄漏点包括阀、泵、泄压阀、压缩机、法兰等，分别约占 VOCs 泄漏排放量的 43%、27%、18%、8%、4%（Hydrocarbon Processing, 1997,76 (4) :119）。数据显示欧盟多家炼油厂炼油装置设备与管阀件的泄漏排放约占原油加工量的 0.01%~0.06%。 (2) 采用标准化方法检测，可检测到泵、阀门、法兰、泄压阀、压缩机、接头等周围空气中 VOCs 浓度：<100 ppmv，200 ppmv~10,000 ppmv，以及≥10,000 ppmv（严重泄漏）。
酸性水罐	硫化氢 1000 mg/m <sup>3</sup> ~1.5×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 50 mg/m <sup>3</sup> ~2000 mg/m <sup>3</sup> ，苯系物 500 mg/m <sup>3</sup> ~4×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ，NMHC 1.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> ~8.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> ，氨 400 mg/m <sup>3</sup> ~5000 mg/m <sup>3</sup> ；臭气浓度 1.27×10 <sup>7</sup> OU/m <sup>3</sup> 。
原油罐	硫化氢 5 mg/m <sup>3</sup> ~30 mg/m <sup>3</sup> ；苯系物 30 mg/m <sup>3</sup> ~100 mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 20 mg/m <sup>3</sup> ~150 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 800 mg/m <sup>3</sup> ~2000 mg/m <sup>3</sup> 。
污油罐区	硫化氢 10 mg/m <sup>3</sup> ~6×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 50 mg/m <sup>3</sup> ~1.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；苯系物 500 mg/m <sup>3</sup> ~6.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 8.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ~6.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> ；高浓度水蒸汽。
粗汽柴油中间罐区	硫化氢 50 mg/m <sup>3</sup> ~3.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 30 mg/m <sup>3</sup> ~500 mg/m <sup>3</sup> ；苯系物 500 mg/m <sup>3</sup> ~1.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 1×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> ~1.0×10 <sup>6</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
碱渣罐	苯系物 1.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~3×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 1.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ~2.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 1.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~2.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
芳烃储罐	苯系物 3.5×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~2.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
蜡油储罐	硫化氢 10 mg/m <sup>3</sup> ~2×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> ；苯系物 500 mg/m <sup>3</sup> ~4.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 20 mg/m <sup>3</sup> ~500 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 2×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~2.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
沥青储罐	硫化氢 20 mg/m <sup>3</sup> ~500 mg/m <sup>3</sup> ；苯系物 500 mg/m <sup>3</sup> ~1.5×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 20 mg/m <sup>3</sup> ~500 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 2×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~2.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
石脑油储罐	硫化氢 50 mg/m <sup>3</sup> ~400 mg/m <sup>3</sup> ；苯系物 1.5×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~4.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 350 mg/m <sup>3</sup> ~1.5×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 4×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~4.0×10 <sup>5</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
航煤储罐	苯系物 100 mg/m <sup>3</sup> ~140 mg/m <sup>3</sup> ；有机硫化物 10 mg/m <sup>3</sup> ~20 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 1000 mg/m <sup>3</sup> ~4000 mg/m <sup>3</sup> 。
成品柴油（内浮顶）罐	苯系物 20 mg/m <sup>3</sup> ~200 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 500 mg/m <sup>3</sup> ~4×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
成品柴油（拱顶罐）罐	苯系物 50 mg/m <sup>3</sup> ~200 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 500 mg/m <sup>3</sup> ~5.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
重整汽油罐	有机硫化物 100 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 1.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
MTBE 罐	硫化氢 <2 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 3.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> 。
成品汽油（内浮顶）罐	苯系物 200 mg/m <sup>3</sup> ~400 mg/m <sup>3</sup> ；NMHC 1.0×10 <sup>3</sup> mg/m <sup>3</sup> ~5.0×10 <sup>4</sup> mg/m <sup>3</sup> 。

## 5.2.2 石油炼制企业无组织源废气排放量计算方法

抚顺石油化工研究院（FRIPP）对炼油厂无组织排放源废气产生的原因、理论排放量、实测排放量都做过研究，积累了一些经验计算方法，简介如下。

### 5.2.2.1 拱顶罐储罐气体排放量估算方法

采用美国国家环保局（EPA）推荐公式、API 经验公式和中国石油化工系统编制的经验公式计算储罐大小呼吸排放量，计算结果都是储罐年油气损失量，难以按其确定罐区废气处理装置规模（Nm<sup>3</sup>/h），而以大呼吸估算罐区排放气量（Nm<sup>3</sup>/h）来设计废气处理装置的规模又常出现较大偏差。因此，有必要建立以小时为单位的储罐气体排放气量计算方法。

理论上，石油炼制企业储罐排气量由大呼吸排气量、进料温度高于罐内物料温度导致的蒸发排气量、高压进料释放的溶解气量和小呼吸排气量四部分组成，即：

物料储罐气体排放量=大呼吸排气量+进料温度高于罐内物料温度导致的蒸发排气量+高压进料释放的溶解气量+小呼吸排气量。

储罐排气处理装置宜根据最大排气量（m<sup>3</sup>/h）设计。在应用上述公式计算时，其中：

a) 大呼吸排气量取罐的最大进料量与罐的最小出料量之差；

b) 利用已知的物料性质、罐体容积、罐区操作参数等条件可以估算高温进料导致的最大蒸发排气量和高压进料释放溶解气的最大排气量；

c) 利用已知罐内的气相空间体积、日气温变化规律、罐内平均气温变化规律等条件，可以估算得到小呼吸排气量。

在无法按照上述方法计算储罐排气量时，最大排气量可按典型工况实测确定；在无法计算且无实测数据时，可参考表 9 或类比相同（容积、物料、工况）储罐确定。表 9 中，最大排气量与储罐液体进料量、液体输送压力、罐内气相空间体积、环境大气昼夜温差成正比。受小呼吸影响，储罐白天排气、夜间吸气，连续进出料的罐区其最大排气量一般出现在上午气温变化最快的时间。高温蜡油罐、高温沥青罐等保温（或恒温）储罐可能无明显的小呼吸现象。

表 9 拱顶罐（无外保温）废气产生量估算表

罐容/（m <sup>3</sup> ）	<5000	5000~20000	20000~40000	40000~60000	60000~100000
最大产气量/（m <sup>3</sup> /h）	50~150	100~400	200~800	500~1200	800~2000
注：产气量校核修正： 1) 多个罐设有罐顶平衡气连通管线，进出罐区物料基本平衡，罐内液体物料超过罐容 80%，最大产气量可下调 50%。 2) 在任何情况下，最大排气量不小于储罐液体进料量的 1.5 倍。 3) 日平均产气量等于 0.5 倍的最大产气量。					

#### 5.2.2.2 浮顶罐气体排放量计算方法

浮顶罐气体排放量是指受大呼吸、小呼吸、进料气体释放等影响，浮盘上部气相空间向罐外的排气量，正常情况下，浮顶罐排放油气浓度可取拱顶罐浓度的 5%~20%。内浮顶罐排气量可参考表 29 或类比同等规模内浮顶罐确定。外浮顶罐受外界环境中风的作用，其排气量要大于内浮顶罐。如果对外浮顶罐排放废气进行治理，一是将外浮顶加盖，此时排放废气可按上述拱顶罐排气量计算；如果采取对外浮顶罐排气附件密封处理，以及将一、二次密封空间内的废气引出处理的方式处理外浮顶罐排放气，需要处理的排气量将比同样罐容的拱顶罐小很多。

#### 5.2.2.3 油品装车装船油气排放量计算方法

油品装载作业排气量可按式（2）计算确定。

$$V_l = V_m \times \beta \dots\dots\dots (2)$$

式中：V<sub>l</sub>—油品装载作业工况排气量，m<sup>3</sup>/h；

V<sub>m</sub>—油品装载作业工况液体流量，m<sup>3</sup>/h；

β—修正系数，取值 1~1.2，油气依靠罐（舱）内压力输送时，系数可取 1；油气依靠风机等外力输送时，系数可取 1.2。

### 5.2.2.4 污水处理场臭气排放量估算方法

#### (1) 高浓度废气排放量

污水处理场隔油池、气浮（浮选）池等高浓度废气处理装置设计气量查表 10 确定。

表 10 污水处理场高浓度废气排放量

排放源	排放特点及排放量
气浮池	该废气包括溶解释放气和池子小呼吸排气，排放连续稳定。溶气气浮废气排放量取污水处理量的 10%~20%，涡凹气浮废气排放量取污水处理量的 100%~150%
隔油池	该废气包括池子呼吸排气、污水夹带释放气、池底污泥厌氧产生的气体等，废气连续排放。废气排放总量取污水处理量的 35%~100%
均质罐（罐中罐）	该废气量为大小呼吸排气量之和。罐只进水不出水时，大呼吸排气量取 120%进水流量；罐进出水量相等时，大呼吸排气为“零”。小呼吸表现为白天排气，夜间吸气现象。最大小呼吸排气量取污水量的 80%~120%
浮油（污油）罐	该罐排气来自大小呼吸。最大排气量取进罐污油流量的 180%~220%
集水井或总进口	废气排气量可取 30 m <sup>3</sup> /h~50 m <sup>3</sup> /h
排气总量和修正	高浓度废气总量为上述各项之和。通常废气有机物（包括甲烷）浓度高于爆炸下限，直接采用催化氧化、蓄热燃烧、焚烧方法处理，需用空气或氮气稀释 3~10 倍。典型总气量 1000 Nm <sup>3</sup> /h~10000 Nm <sup>3</sup> /h。

#### (2) 曝气池等低浓度废气排放量

污水处理场曝气池等低浓度废气治理装置设计气量查表 11 确定。

表 11 污水处理场低浓度废气排放量

排放源	排放量
鼓风曝气池（含 MBR、BAF）、氧化沟、厌（缺）氧池	鼓风曝气池（含 MBR、BAF）废气排放量可取鼓风机鼓风量的 120%；氧化沟废气排放量为同等污水处理量曝气池鼓风量的 200%~300%；厌（缺）氧池排放量可取污水流量的 5%~30%
污泥池	主要有进料大呼吸排气、厌氧排气。最大排气量可取进料流量的 120%

### 5.2.3 设备和管阀件泄漏控制

#### 5.2.3.1 设备与管阀件泄漏排放特征

一座炼油厂的阀、泵、泄压阀、压缩机、法兰、接头等设备与管阀件数以十万乃至百万计，由于松动、变形、腐蚀、密封填料失灵等原因引起的泄漏几乎不可避免，其排放部位随机不固定，数量多且分散，重油管线上设备与管阀件的泄漏可视，而轻油和气体管线上设备与管阀件的泄漏通常不可视。

基于美国EPA排放因子法估算，美国炼油厂VOCs排放系数（VOCs排放量占炼油厂原油加工量或总产量的百分比）约0.011%~0.032%，ExxonMobil六家炼油厂设备与管阀件泄漏和贮罐分别约占VOCs排放总量的40%~60%和10%~20%，国际石油工业环境保护协会（IPIECA）的最新报告建议设备与管阀件泄漏、油品装运、贮罐和废水处理分别占炼油厂VOCs排放总量的40%~50%、30%~40%、10%~15%和10%~15%，欧盟油气加工最佳可用技术参考文件建议设备与管阀件泄漏、原油和产品贮罐、装卸设施和废水处理场分别占炼油厂VOCs排放总量的20%~50%、20%~40%、5%~10%和5%~30%。欧盟多家炼油厂采用红外遥感技术测量的VOCs排放系数均值约为0.18%，其中大型综合性炼油厂原油及产品罐区、装置区（设备与管阀件泄漏）、焦化装置、废水处理及LPG贮罐的VOCs排放分别占31%、25%、23%、18%及3%，综合性炼油厂产品贮罐、装置区（设备与管阀件泄漏）、原油贮罐及废水处理的VOCs排放分别占40%、28%、

21%及11%，单一型炼油厂产品贮罐、装置区（设备与管阀件泄漏）、原油贮罐及废水处理的VOCs排放分别占36%、33%、21%及10%。上述数据表明：设备与管阀件泄漏为炼油厂最大（排放因子法）或第二大（遥感监测）VOCs排放源；红外遥感技术测量的炼油厂VOCs排放系数明显高于排放因子估算值，原因可能为：（1）红外遥感测量结果源于短期监测值推算年排放量；（2）排放因子估算未计入大量排放源（如罐区内汽油调合、循环水冷却塔、清罐等）；（3）一些主要源（如火炬、原油罐、汽油罐、高温重油罐等）的排放因子低估。由于采用红外遥感实测的欧盟炼油厂中，包括了一些实施LDAR计划的炼油厂，以及一些根据遥感监测结果实施了VOCs控制的炼油厂，若类比估算，我国炼油厂的VOCs排放系数均值可能高于0.18%，其中设备与管阀件泄漏的VOCs排放系数均值不低于0.05%。

### 5.2.3.2 设备与管阀件泄漏排放控制

目前发达国家一般采用设备与管阀件泄漏检测与维修（LDAR）程序控制炼油装置VOCs无组织排放，LDAR是履行相关标准的重复性工作，其主要思想是：将炼油厂轻油和气体管线上的阀、泵、泄压阀、压缩机、法兰等设备与管阀件编号，并纳入LDAR数据库管理，参考美国EPA方法21，用便携式有机气体分析仪（FID检测器）以一定频次检测炼油厂所有轻油和气体管线上的设备与管阀件（泵、泄压阀、压缩机等动密封点检测频次较高，法兰等静密封点检测频次较低），仪器读数超过泄漏标准，需在规定时间内维修，并复检。

美国API统计表明炼油厂84%的泄漏排放来自占管阀件总数0.13%的严重泄漏部件，为此API于1997年提出Smart LDAR，以提高LDAR的效率。红外气体相机的检测结果为泄漏/不泄漏定性，检测限最低约为3 g/h，检测速度约为常规LDAR的10倍，可实现更为频繁地检测，更早发现大泄漏点，某种程度上弥补其灵敏度较低的不足。美国EPA于2008年发布了可用红外气体相机开展LDAR的AWP规范，基于现有常规LDAR数据库和漏排放估算方法（EPA排放因子或经验公式），通过Monte Carlo模拟确定了AWP的检测限（60 g/h）、检测频率要求和泄漏/不泄漏排放因子。1项为期二年的调查显示，红外气体相机可发现炼油厂约70%的大泄漏点，未被发现的泄漏浓度大部分为5000 ppm~50000 ppm。为保障LDAR的可靠性，美国AWP要求每年至少还需用EPA方法21全面检测一次。由于红外气体相机较为昂贵，且不能完全取代CWP（LDAR常规检测方法），使得Smart LDAR的费用优势不显著，目前Smart LDAR在美国的应用很少。

### 5.2.3.3 设备与管阀件泄漏控制策略

#### （1）设备与管阀件泄漏管理

北美（美国和加拿大）设备与管阀件泄漏管理策略主要是发现并维修泄漏，美国于1983年要求炼油厂实施泄漏检测与维修（LDAR）计划，多年的实践证明LDAR控制炼油装置烃类无组织排放是行之有效的。欧盟设备与管阀件泄漏管理策略主要通过改进设备与管阀件的设计与制造降低排放，ISO-15848-1、API-622、API-624等标准用于阀的质量检验和排放测试。两种策略正趋于相互融合，欧盟于1999年建议成员国炼油厂实施LDAR，美国EPA最新LDAR提高计划要求调查设备与管阀件泄漏原因、施行预防泄漏跟踪维护、实施在线维修新技术及用低泄漏阀和法兰（5年内泄漏不超过100 ppm）更换现有阀和法兰。

我国设备与管阀件泄漏控制起步较晚，控制策略可参考美国和欧盟：检测设备与管阀件，修复泄漏；跟踪设备与管阀件，防止泄漏；设计防泄漏设备与管阀件，测试其可靠性，并逐步更新。应明确将炼油厂、

乙烯化工厂、有机化工厂和天然气净化厂等涉及轻质有机原料或产品的炼化企业纳入LDAR计划，并按区域分步实施，京津冀、长三角和珠三角等VOCs排放控制重点区域的炼化企业应率先实施LDAR计划。基于设备与管阀件泄漏初期调查结果，类比美国设备与管阀件泄漏标准发展情况，并结合我国石化行业技术经济发展水平，制订LDAR控制标准。优化组合常规的便携式有机气体检测仪法和新兴的红外气体相机法，建立设备与管阀件泄漏检测标准方法。分别针对企业自行或委托第三方实施的LDAR计划，建立监督、管理和审计机制，保障LDAR质量和实施效果。研发烃类无组织排放通量监测技术，用于评估和改进LDAR计划。

## （2） LDAR 检测方法

现有的LDAR常规检测方法（CWP）成熟可靠，但检测效率不高。近年投用的红外气体相机检测（AWP）速度快，但灵敏度和检测可靠性不高，尚难以取代CWP。

红外气体相机检测灵敏度不足，尚需便携式有机气体分析仪辅助检测以保证质量，其检测效率较便携式有机气体分析仪提高有限，但设备费大幅度提高。泄漏检测费用主要为人工成本，我国人工费大大低于美国，在我国开展AWP将没有成本优势。我国现阶段宜采用CWP检测泄漏，未来可考虑用CWP检测阀和泵等重点控制的密封点，用AWP检测接头（包括法兰）等数量较多但泄漏率较低的静密封点。装置开工初期的泄漏通常较大，可用AWP快速扫描。

## （3） LDAR 工作程序

LDAR的工作程序为：1）根据PID图确认含VOCs $\geq 10\%$ 的所有物料流程和管线；2）识别并现场定位上述流程和管线上的设备和管阀件，制作和安装带有编号的金属标牌；3）记录设备与管阀件基本信息（编号、位置、类型、亚类型、规格、生产厂、不易接近和检测的管阀件（DTM）、不易安全检测的管阀件（UTM）、经由物理化性质及其它信息）；4）用专业软件建立LDAR数据库；5）设计LDAR检测路径，实施常规LDAR（CWP）或Smart LDAR（AWP）检测，在发现泄漏的设备和管阀件上悬挂标识；6）常规LDAR检测方法参考EPA方法21或欧盟方法EN15446:2008，检测仪器为便携式有机气体分析仪（一般为Thermo TVA-1000），检测频次参考有关标准；7）Smart LDAR检测方法参考EPA AWP，检测仪器一般为红外气体相机（如FLIR GF320），泵、压缩机、阀、释压、法兰、接头、不易接近的密封点及管线等每两个月检测1次，发现的漏点应录像（记录泄漏的具体部位），用TVA-1000B定量检测泄漏浓度；8）在规定时间内维修泄漏，并复检，复检合格后，撤除泄漏标识，若必须停工才能修复的泄漏，做好记录，在装置停工检修时维修或更换。

## （4） LDAR 检测及数据管理

美国等发达国家的炼化企业一般委托专业化的第三方实施LDAR，一座典型美国炼油厂（设备与管阀件数量超过20万个）每年的LDAR费用超过100万美元，其中人工成本占比较大。国内炼化企业人力资源相对丰富，可在科研单位或专业咨询公司指导下，自行组织实施LDAR，有效控制LDAR成本。

设备与管阀件泄漏由腐蚀、连接件松动、填料老化、压力控制装置失灵等因素引起，重油管线上设备与管阀件泄漏通常为易于发现的可视泄漏，而轻油和气体管线上设备与管阀件泄漏通常不可视，需用专业仪器检测，这部分泄漏贡献了炼化装置VOCs排放的绝大部分，是LDAR的主要工作目标。炼化企业轻油和气体管线上通常有数十万设备与管阀件，其中接头（包括法兰）等静密封点约占三分之二，数量多，但泄

漏率低，对排放贡献较小，阀和泵等动密封点的数量约占三分之一，对泄漏排放的贡献超过90%，是LDAR的重点。美国设备泄漏国家标准中泵和阀较高的检测频次而接头较低检测频次反映了这一特点。

设备与管阀件泄漏的随机性决定了LDAR的重复性，一座炼化企业数十万设备与管阀件LDAR的科学、常规、动态和有序管理需专业数据库。数据库是LDAR计划的核心，美国有几家专业LDAR数据库软件公司，提供基于Microsoft SQL Server平台的LDAR数据库软件，这些软件的设计主要考虑美国LDAR法规、标准及第三方实施和管理LDAR的特点，不一定满足我国炼化企业的需要。我国炼化企业尚需结合自身需要，开发和建立以LDAR数据库为核心的特色LDAR管理体系。大型石化集团可利用企业内部网构建LDAR管理网络。

#### (5) LDAR 参考控制标准

借鉴发达国家经验，并结合我国炼化企业的现状，制订 LDAR 法规和标准。美国已实施 30 年，积累了丰富的 LDAR 数据，为其相关标准制订、修订和升级奠定了坚实基础，目前已形成了较为完善的联邦及州 LDAR 法规和标准体系，但也存在标准数量多和体系较复杂等问题，即将实施的设备泄漏国家标准尝试整合炼油和化工行业 NESHAP (HON) 和 NSPS 中 LDAR 标准，较为科学和先进。石油炼制企业应严格执行国家或其所在省（市）最新颁布的设备与管阀件泄漏检测与维修技术要求；目前尚无地方（标准）技术要求的省（市），可参考执行环保部《石油炼制工业污染物排放标准》。

### 5.2.4 储罐排放气排放控制技术

#### 5.2.4.1 储罐排气机理和浮顶罐减排

储罐是炼油厂最大的恶臭和 VOCs 无组织废气排放源。在一座大型炼油厂，储罐数量可达上百个，一种物料常要多个储罐储存并形成罐区，储存的物料包括原油、汽油、石脑油、煤油、柴油、芳烃、溶剂油、污油、粗汽油、粗柴油、蜡油、渣油、沥青、液化石油气、瓦斯气，以及酸性水、含油污水等，储罐类型有固定顶罐、外浮顶罐、内浮顶罐、球罐、气柜等，废气排放主要来自固定顶罐、外浮顶罐和内浮顶罐。

固定顶罐由于大、小呼吸，以及物料在输送过程中压力变化释放气体、高温物料进入储罐导致蒸发等而产生排气现象。其中：

大呼吸发生在储罐收发物料过程。进料时，罐内液面升高、气体空间变小，罐内压力逐渐增大至超过呼吸阀控制压力，物料蒸气排出罐外；出料时，罐内液面降低，压力减小，当压力低于呼吸阀控制压力时，空气进入罐内，由于新进入的空气没有被物料蒸汽饱和，促使物料蒸发，罐内压力上升，可能有部分物料从呼吸阀逸出，造成回逆呼吸，大部分罐内气体则在下次进料时排出罐外。

小呼吸发生在静止储存期。小呼吸是由于昼夜间气温、压力变化，以及物料固有蒸汽压使连通罐内外的气相间产生的浓度梯度，使储罐发生的气体吸入、呼出现象。

物料在输送过程中压力变化释放气体是指物料起始输送压力较高，当其进入常压（或低压）储罐时，一些原处于溶解状态的易挥发组份发生气化释放的现象。

高温物料进入储罐导致蒸发排气现象是指进料温度高于罐内物料温度，使罐内气液两相温度升高，导致气体膨胀，破坏原有气液平衡，促进罐内物料中某些组份蒸发的现象。

采用浮顶罐或排放气控制设施可以减少石油液体储罐的呼吸和蒸发排放，一般情况，外浮顶罐的油品损耗率仅为固定顶罐的 5%~7%，内浮顶罐的油品损耗率仅为固定顶罐的 4%。内浮顶罐与外浮顶罐相比，

排放的废气更容易收集处理，防火灾安全性更好，但造价和建造技术难度更大。目前，国内可以建造的最大内浮顶罐为 10 万  $\text{m}^3$ ，10 万  $\text{m}^3$  以上的超大型储罐普遍采用外浮顶罐；世界上最大的浮顶罐为 20 万  $\text{m}^3$ ，直径 110 m，高 22.5 m，建在沙特阿拉伯。

采用浮顶罐或排放气控制设施将增加投资和维护费用，因此，国内外普遍根据储罐容积和储存石油液体蒸汽压来选择储罐类型和排放气控制设施。美国 EPA 现行标准（40 CFR-60-Kb）和我国 GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》都要求：挥发性有机液体（包括石油液体）储罐，用于储存真实蒸汽压  $\geq 5.2 \text{ kPa}$  但  $< 76.6 \text{ kPa}$  的设计容积  $\geq 151 \text{ m}^3$  的挥发性有机液体储罐，或用于储存真实蒸汽压  $\geq 27.6 \text{ kPa}$  但  $< 76.6 \text{ kPa}$  的设计容积  $\geq 75 \text{ m}^3$  但  $< 151 \text{ m}^3$  的挥发性有机液体储罐，应采用内浮顶罐或外浮顶罐，浮盘上的开口、缝隙密封设施和浮盘与罐壁的密封设施在工作状态都应是密闭的；或密闭排放系统及 VOCs 控制效率大于 95% 的控制装置。与上述标准相比，我国台湾地区的要求更严一些，北京市 DB11/447-2007《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》将浮顶罐的罐容放宽到 100  $\text{m}^3$ ，但将蒸汽压严格到 2.8 kPa。

#### 5.2.4.2 酸性水罐、污油罐等拱顶罐区气体减排

酸性水罐、污油罐等拱顶罐区气体减排的原理基本相同，以酸性水罐区为例讨论如下。

酸性水罐区是炼油厂最大的污水罐区，罐顶气中含有高浓度  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、有机硫化物、油气、水蒸汽和空气，存在  $\text{H}_2\text{S}$ 、有机硫化物与罐顶金属反应生成  $\text{FeS}$  发生自燃爆炸的风险；罐顶气直接排放，易发生中毒事件，产生恶臭污染和浪费油气资源。

治理酸性水罐区气体污染的最佳方法是采用清洁生产技术，减少气体排放；通过分析研究，抚顺石油化工研究院提出如下减排方法：来水温度控制，来水 pH 控制，酸性水脱气罐，罐顶气连通管网，酸性水脱气-水量缓冲罐，平衡控制进出水流量，排水高峰安排在夜间，罐顶气集气柜，控制罐内气体温度，控制罐内气体压力，使用浮顶罐等。

##### （1）来水温度控制

来水温度越低，其挥发性越小，罐顶排气量和气体中油气、硫化氢、氨等污染物浓度越低。

##### （2）来水 pH 控制

由于  $\text{H}_2\text{S}$  的挥发性远大于  $\text{NH}_3$ ，因此，控制来水低  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) / \text{NH}_3$  摩尔，pH 偏碱性，可避免  $\text{H}_2\text{S}$  大量挥发。

降低  $(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}) / \text{NH}_3$  摩尔比的方法包括：①增加上游常减压、加氢装置等的注氨量；②将汽提塔氨水分凝液回流到酸性水罐区主进料管线上，使每个罐的酸性水偏碱性；③将 pH 相差较大的酸性水进行调质处理。

##### （3）酸性水罐串联使用

在酸性水罐区，罐与罐串联比并联使用油气挥发量小，易于保持罐内液位稳定，减少大呼吸排气。但串联不利于酸性水分类处理和净化水回用，也不利于酸性水调质处理。这种方法一般在装置构成简单的小型炼油厂使用。

##### （4）安装酸性水脱气罐

在酸性水罐区入口安装脱气罐，将高压来水进入低压罐产生的释放气收集在罐的上部，通过管线进入瓦斯管网。脱气罐要能够承受瓦斯管网的压力，否则要通过压缩机输送释放气。脱气罐高度要保证酸性水

自流进入酸性水罐区。

#### (5) 建立罐顶气连通管网

酸性水罐区一般由两个以上酸性水罐组成，当一个罐在进料、排气时，另一个罐可能在出料、吸气；建立罐顶气连通管网，可以在两个罐之间形成“呼与吸”的关系，减少整个罐区的大呼吸排气现象。

如果罐区由多个小罐区组成，切忌将每个小罐区的排放气直接引入处理装置，应该建立排放气连通罐，通过连通罐，使整个罐区罐与罐之间，可以形成“呼与吸”的关系，减少气体排放。

#### (6) 平衡控制进出水流量

如在罐区建立罐顶气连通管网、并且保持整个罐区进、出水流量时刻相等，那么大呼吸排气速率是“零”。

#### (7) 排水高峰安排在夜间

罐区小呼吸存在白天排气、夜间吸气现象。将上游排水高峰安排在夜间吸气时间，即大呼吸排气时罐区在小呼吸吸气，可以减少罐区排气量和最大排气速率。

#### (8) 建设酸性水脱气-水量缓冲罐

要使进、出罐区的酸性水量时刻相等很难，但可以通过建设水量缓冲罐减少大呼吸排气。水量缓冲罐可与脱气罐联合建设，罐顶与低压瓦斯管网相连，罐的容量能够对短时间大量进水起到缓冲作用，罐的排水量等于平均进水量。

#### (9) 建立集气柜

将罐顶气连通管网与集气柜相连，集气柜储气容积可自动调节。当罐区排气进入集气柜时，其容积增大；当罐区从集气柜吸气时，其容积缩小；即通过“呼与吸”减少罐区气体外排。

#### (10) 控制罐内气体温度

正确选用罐体涂料、安装隔热板（罐体保温层）、在太阳暴晒时给罐体淋水降温，向罐内喷入冷水水雾，都能够在某种程度上减小罐内气温变化导致的小呼吸现象。但要更加有效地控制罐内气温变化，就要直接对罐内气体加热或制冷。

#### (11) 合理控制罐的呼吸压力

目前，酸性水罐广泛采用立式拱顶罐，常用的承压范围为负压 637 Pa (65 mmH<sub>2</sub>O) (G) 到正压 2156 Pa (220 mmH<sub>2</sub>O) (G)。通常，在讨论酸性水罐呼吸气量时，气体压力为常压。如果控制罐在负压时吸气、正压时排气，那么，由于气体的可压缩性，将减少罐的呼吸气量。

#### (12) 减少罐内气相空间和使用浮顶罐

减少罐内气相空间，可减少小呼吸排气，采用的方法有保持高液位、关闭备用罐的罐顶气连通管线等。在轻油罐区，常用浮顶罐减少油气损耗，相对于立式拱顶（固定顶）罐，可减少油品损耗 80%~95%。按国内设计规范，是否采用浮顶罐，取决于储存介质、油品的蒸气压等参数。目前，国内酸性水罐区基本上都用拱顶罐，但也有企业采用浮顶罐，用不锈钢浮盘，估计可减少排放气 50%以上。但浮顶罐造价比拱顶罐高出约 30%~45%，且仍然有硫化氢、氨等恶臭气体排放需要处理。

#### (13) 早晨 4~6 点开始加大排气量

在日出前几个小时，大气温度已经开始升高，此时，用引风机以较大气量从罐内抽气，保持罐内压力不升高，可以减小 9 点~11 点出现的最大排气速率。

#### (14) 其它控制方法

##### a) 正确选用罐体涂料

高效太阳热反射涂料具有“高反射”、“高外散”、“高热阻”功能。有人认为，银灰色涂料与黑色涂料对比，可减少油罐油气损失 2/3。

##### b) 安装隔热板

在罐顶或罐的外壁安装隔热板，可以减少罐内气体温度变化，有可能减少油气损失 50%。

##### c) 提高罐的承压能力

提高罐的承压能力，可以减少呼吸排气。例如汽油罐耐压达到 26 kPa (G) 时，可基本消除小呼吸损耗。但要提高罐的承压能力，相应地将加大设计和施工难度、增加罐的造价。

#### (15) 减排方法实施的优先顺序

综上所述，减少罐区气体排放就是减少大呼吸排气、小呼吸排气、高压进水释放气和高温进水导致的排气量；减排的方法很多，但减排能力不同，实施难易不同。

综合考虑实施难易、占地、投资、减排能力，推荐选用减排方法的优先次序为：控制进水温度>罐顶气连通管网>关闭备用罐气体连通管道>控制罐内压力>提高液位，减少罐内气相空间体积>将集中排水高峰安排在夜间>建立脱气-水量缓冲罐>早晨 4~6 点开始加大排气量>控制进水 pH>使用高效反射太阳光涂料>控制罐内气体温度>采用浮顶罐>安装集气柜。

#### 5.2.4.3 罐区惰性气保护设计

在炼油厂，安装氮气、CO<sub>2</sub> 气体、净化烟气、SCOT 尾气等储罐惰性气体保护系统，可以防止硫化亚铁自燃、雷击起火、静电起火等事故的发生。

##### (1) 酸性水罐顶气爆炸极限和最大允许氧含量

由采样分析可知：①酸性水罐进水时排放气中的总烃浓度较低；②如果将酸性水罐顶气中的烃类化合物视为某种馏分油的油气，该馏分油大致为液态烃、汽油和柴油的混合物。

根据资料，某些可燃气体的性质和爆炸极限列表 12。

表 12 某些可燃气体的性质和在空气中的爆炸极限

可燃气体	化学式	自燃点/°C	爆炸极限, (V) %		燃烧热 kJ·mol <sup>-1</sup>
			下限	上限	
甲烷	CH <sub>4</sub>	538	5.0	14.0	889.5
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	450	2.1	9.5	2217.8
正戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	260	1.4	7.8	3506.1
正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	244	1.2	7.5	4159.1
正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	204	1.05	6.7	4806.6
正壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	-	0.85	5.6	-
石脑油	比重 0.64~0.66	480	1.1	5.9	-
汽油	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ~C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	415~530	1.3	6.0	11000 kcal·kg <sup>-1</sup>
原油	比重 0.78~0.97	~350	1.1	6.4	-
硫化氢	H <sub>2</sub> S	260	4.0	44	-

由表 12 可知，酸性水罐顶气中烃类混合物在空气中的爆炸极限，应该在 1.1%~6.0%的范围内。某酸性水罐顶气采样分析，总烃浓度为 4.0% (V)，在爆炸极限范围内。

如果分别以氮气和二氧化碳作为稀释气，可燃气体不发生爆炸时氧的最高含量列表 13。

表 13 可燃气体不发生爆炸时的最高允许氧含量 (20℃, 0.1MPa)

可燃气体	氧的最大安全浓度, %		可燃气体	氧的最大安全浓度, %	
	CO <sub>2</sub> 稀释时	N <sub>2</sub> 稀释时		CO <sub>2</sub> 稀释时	N <sub>2</sub> 稀释时
甲烷	14.6	12.1	汽油	14.4	11.6
乙烷	13.4	11.0	乙烯	11.7	10.6
丙烷	14.3	11.4	丙烯	14.1	11.5
丁烷	14.5	12.1	丁二烯	13.9	10.4
戊烷	14.4	12.1	氢气	5.9	5.0
己烷	14.5	11.9	一氧化碳	5.9	5.6
苯	13.9	11.2			

由表 13 可知：① CO<sub>2</sub> 的阻燃性能略好于 N<sub>2</sub>；②用氮气稀释时，汽油油气不发生爆炸时最高允许氧含量为 11.6%，另有资料报道为 9%；③用氮气稀释时，大部分石油烃组分不发生爆炸时的最大允许氧含量为 10%~12%。

## (2) 氮气保护防止硫化亚铁自燃事故的理论分析

惰性气体对酸性水罐顶气的抑爆机理为：①抑制火源产生；②降低可燃气体浓度；③降低氧浓度；④接受自由基或自由原子能量，中断链式燃烧反应；⑤降低反应温度。

### a) 抑制火源产生

将酸性水罐密闭，向罐内注入氮气，将降低气体中的氧含量，从而抑制硫化亚铁的氧化速度，避免局部高温区的产生，也就是抑制火源产生。

### b) 降低可燃气体浓度

通常，在一座密闭、静止的酸性水罐内，气相中的可燃气体能够与酸性水上部漂浮的油品达到气液平衡状态，此时，气相中的可燃气体浓度仅与该油品温度和蒸气压有关。如果向罐内快速、大量注入氮气，将打破罐内油品的气液平衡，可以使可燃气体浓度降到爆炸下限以下，从而保证酸性水罐的使用安全。

但由于这种方法要消耗大量氮气，在实际操作中不推荐采用。

### c) 降低氧浓度

在酸性水罐吸气时，注入氮气来替代空气，将降低罐内气体中的氧含量。由表 39 可知，在氮气氛围中，汽油油气不发生爆炸时的最大允许氧含量为 11.6%。

在实际操作中，建议将酸性水罐中气体的最大氧含量控制在 6%以下。

### d) 氮气浓度影响爆炸极限

惰性气体可使爆炸极限范围缩小，导致爆炸上限和下限接近直至重合。重合点相当于混合物中的氧浓度极限值，低于这个极限值，任何可燃气体浓度都不能形成可燃的混合物。惰性气体增加对爆炸上限的影响比爆炸下限大。二氧化碳对汽油蒸汽爆炸极限的影响列表 14。

表 14 二氧化碳对汽油蒸汽爆炸极限的影响

二氧化碳, %	爆炸上、下限, %	爆炸危险度
0	1.4~7.4	4.28
10	1.4~5.6	3.00
20	1.8~4.2	1.33
27	2.1~3.5	0.66
28	2.7	≈0
>28	不爆炸	0

如控制酸性水罐内气体中的氧含量小于 6%是安全的, 那么对气体组成和最小允许氮气浓度见表 15。

表 15 酸性水罐氮气保护情况下安全的罐内气体组成

氧含量, %	水蒸汽含量, %	烃类化合物浓度, %	最小允许氮气浓度, %
小于 6	7.2~9.7	1~15	85.8~69.3

### (3) 氮气保护系统设计

在安装氮气保护系统前, J 炼化企业酸性水罐区采用在罐顶呼吸口喷水蒸汽的保护方法; 这种方法能耗高, 受水饱和蒸汽压限制, 其在罐顶气中的浓度也不可能太高, 因此, 这种保护方法逐渐被淘汰。

J 炼化企业有富余的 CO<sub>2</sub> 气体, 但担心密度较大的 CO<sub>2</sub> 气体沉积到罐区地面上使巡检人员窒息, 而决定采用氮气保护。

#### a) 氮气管线阀门的开关控制

向酸性水罐内输入氮气的管线上要有自动控制阀门, 可用 4 种信号控制阀门开关: ①罐内气体氧含量; ②罐内气体压力; ③罐内气体温度; ④时间控制。具体控制如下:

当罐内气体氧含量高于 6%时打开阀门输入氮气, 氧含量降到 5%时关闭阀门;

当罐内气体压力小于-300 Pa (G) 时打开阀门输入氮气, 压力升到 100 Pa (G) 时关闭阀门。

当罐内气体温度高于 80℃时打开阀门输入氮气, 温度降到 70℃关闭阀门。

每天 5 点关闭氮气阀门; 17 点开启氮气阀门, 进入气量自动调节状态。

上述控制的优先顺序为: 温度控制>氧浓度>压力>时间。

当温度超过设定上限值 (70℃) 时, 发出报警信号; 在 5 点~17 点时间段, 应人工干预, 将氮气控制阀门设定到自动调节状态, 当温度进一步升高到 80℃时, 阀门打开输入氮气。

当罐内气体氧浓度大于 6%, 发出报警信号; 在 5 点~17 点时间段, 应人工干预, 将氮气控制阀门设定到自动调节状态并向罐内输入氮气。

一般情况下, 氮气阀门处于时间控制和罐内气体压力控制的工作状态。

#### b) 氮气设计供应量

正常情况, 氮气供应发生在每天的 15 点到次日 3 点。

#### c) 氮气保护配套系统

氮气保护系统除氮气输入管线和控制阀门外, 还需要相应的配套设施。

### ①氧含量、温度、压力在线监测连锁

应在罐顶适当位置安装氧气、温度、压力在线监测仪表，对罐内气体中的氧含量、气体温度、气体压力进行实时监测、输出信号，并根据监测到的氧含量、温度、压力连锁控制氮气管线的阀门开关。

其中温度监测仪表最好有 2 点以上，即要监测罐顶接近气体出口的气体温度，也要监测距离罐顶 1~2m 的罐内气相温度，在白天，有太阳辐射时，罐内接近罐壁的气相温度较高，罐内距离罐顶 1 m~2 m 处的气相温度更接近气相平均温度。

### ② 呼吸系统

在酸性水罐密闭、安装氮气保护的同时，应安装呼吸系统，以保障罐的安全运行。罐的呼吸系统包括双向水封罐、呼吸阀、阻火器等。常用机械式呼吸阀有重力式、弹簧式、管道式、全天候式、多功能式等。

双向水封罐或呼吸阀的控制压力：正压要大于酸性水罐顶气排往处理装置的启动压力；负压要小于酸性水罐氮气进气压力。

由于酸性水罐在安装氮气保护系统时，有负压氮气输入管线和阀门控制，有罐顶气正压外排管线和阀门控制，因此，也可以仅在罐顶安装双向水封罐作为安全保障。

#### 5.2.4.4 酸性水罐、污油罐、油品中间罐等拱顶罐区排放气治理技术

无论怎样减排，还是有气体从拱顶罐排放，需要净化脱除排放气中的  $H_2S$ 、 $NH_3$ 、油气等污染物，国内外采用的净化技术有吸收、吸附、冷凝、催化氧化、焚烧等。

台湾桃园炼油厂将酸性水罐排放气引入火炬焚烧处理，优点是污染物去除率高，缺点是浪费油气资源，以及有空气、硫化物、水蒸汽和大量氮气进入低压瓦斯管网，带来安全风险、管网腐蚀等问题。管网腐蚀是一个长期过程，安全风险随着混入气量增加而增加，是一个量变到质变的过程，存在因空气中的氧而在燃烧器发生爆炸、或因氮气过量而使燃烧器熄火的风险。

##### (1) 酸性水罐区排放气“低温柴油吸收—碱液吸收脱硫”治理

以柴油低温吸收为核心，发明了适用于酸性水罐、粗汽柴油罐的“柴油低温吸收—碱液吸收脱硫”、适用于污油罐的“冷凝水蒸汽—柴油低温吸收—碱液吸收脱硫”、适用于柴油供应量较小或有压气源的“加压柴油低温吸收”油气回收等工艺技术。

在 J 炼化企业酸性水罐区酸性水罐区通过气体减排和排放气“柴油低温吸收—碱液吸收”装置处理，每年可减少油气排放约 990 吨、硫化氢约 116 吨、氨约 2.7 吨。

其中，罐区排放气采用“柴油低温吸收—碱液吸收脱硫”处理工艺，装置处理量  $150 m^3/h$ ，每天处理废气约  $1895 m^3$ ，经过处理， $H_2S$ 、有机硫化物回收率接近 100%， $NH_3$  回收率可达 90%，油气回收率可达 97% 以上。

##### (2) 污油罐、粗汽油和粗柴油罐罐区排放气“冷凝脱水—低温柴油吸收—碱液脱硫”治理

在 J 炼化企业污油罐区、粗柴油罐区、粗汽油罐区通过气体减排、污油罐进料水蒸汽冷凝和排放气水蒸汽冷凝处理，“柴油低温吸收—碱液吸收脱硫”装置处理，每年可减少油气排放约 1176 吨、减少硫化氢排放约 3.6 吨。

其中，污油罐和粗汽柴油中间罐混合罐区排放气采用“冷凝水蒸汽—柴油低温吸收—碱液吸收脱硫”处理工艺，装置处理量  $200 m^3/h$ ，每天处理废气约  $2400 m^3$ ，经过处理，硫化氢和有机硫化物去除率接近 100%，

净化气油气浓度小于  $25 \text{ g/m}^3$ 。

### (3) 高温蜡油罐区排放气“低温柴油吸收—碱液脱硫”治理

J 炼化企业高温蜡油罐区恶臭和 VOCs 排放严重。估算罐区最大排气量为  $500 \text{ m}^3/\text{h}$ ，温度  $100^\circ\text{C}$ ，采用“柴油低温吸收—碱液吸收脱硫”装置处理。装置入口非甲烷总烃  $120 \text{ g/m}^3$ 、还原性总硫  $10000 \text{ mg/m}^3$ ，出口非甲烷总烃  $30 \text{ g/m}^3$ 、总硫小于  $5 \text{ mg/m}^3$ 。

### (4) 沥青罐区排放气“柴油吸收—碱液脱硫—催化氧化”治理

J 炼化企业高温沥青罐区排放含高浓度有机硫化物的恶臭气体，有一定的 VOCs 排放，因此，J 炼化企业建设了“低温柴油吸收—碱液脱硫—催化氧化”治理装置，通过低温柴油吸收，脱除大部分有机硫化物和 VOCs，净化气经过脱硫处理防止催化催化剂中毒，脱硫废气进催化氧化装置处理，净化气达标排放。

### (5) 碱渣罐区、碱渣湿式氧化尾气焚烧处理

J 炼化企业碱渣罐区排放含有有机硫化物的恶臭气体，但 VOCs 浓度不高；碱渣经过湿式氧化处理排放具有恶臭气味的尾气，J 炼化企业建设了一台废气焚烧炉，用瓦斯作为助燃燃料将两股废气合并在一起焚烧处理，消除了它们的恶臭气味。

### (6) 液硫储罐排放气处理

某净化厂有 10 个  $5000 \text{ m}^3$  液硫储罐，罐区排放废气中含有硫化氢和硫蒸气， $100^\circ\text{C}$ ，估算最大排气量  $500 \text{ m}^3/\text{h}$ 。抚顺石油化工研究院为其制定了“水洗—碱洗”处理工艺，水洗水循环使用，通过冷却水控制温度；废气通过水洗降温和冷凝脱除硫蒸气，形成的硫粉过滤去除，硫化氢通过碱液吸收去除，废碱液去湿式氧化装置处理。

### (7) 化学品罐区排放气催化氧化治理

SH 炼油企业芳烃部化学品罐区储存物料包括苯、C8+、加氢汽油、甲苯、重石脑油、减压柴油、溶剂、环丁砜、对二乙基苯、混合芳烃等，属于拱顶罐和内浮顶罐混合罐区，有罐顶气氮气保护系统，附近还有含油污水池，罐区和含油污水池混合排放的废气中非甲烷总烃浓度可达几千到几万  $\text{mg/m}^3$ ，有污染但回收价值不大，采用了催化氧化处理工艺，工艺流程见图 1。该废气先用空气稀释至适宜浓度，再进  $7000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  催化氧化装置处理。废气经过处理，非甲烷总烃浓度小于  $100 \text{ mg/Nm}^3$ 。

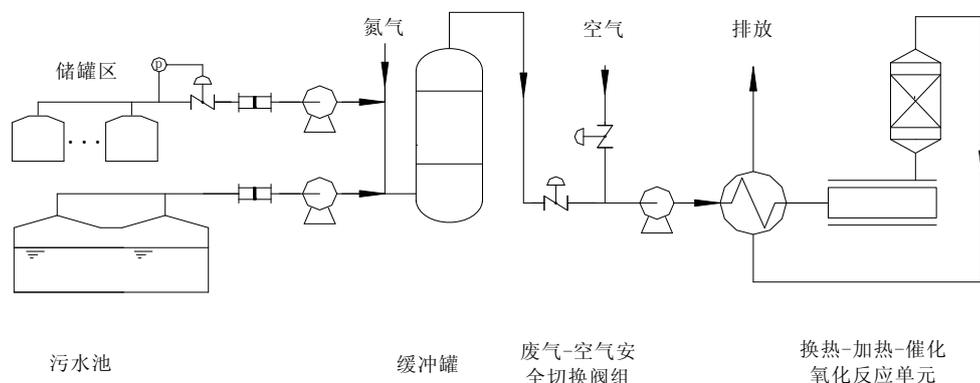


图 1 SH 炼油企业化学品罐区和含油污水池废气治理工艺

### (8) 柴油、煤油、溶剂油等罐区排放气治理

柴油、煤油、溶剂油等（比较洁净的油品）拱顶储罐的排放气控制，可将拱顶罐改为内浮顶罐，或在

改为内浮顶罐的基础上再对罐区排放气进行治理。治理方法包括吸收、吸附、冷凝、膜分离、焚烧、催化氧化及其组合工艺。饱和吸附剂可采用异地再生或移动式再生装置处理。

**(9) 酸性水罐区排气和氧化脱硫醇尾气“低温柴油吸收—碱液吸收脱硫”装置尾气进加热炉焚烧处理**

某炼油厂现有两套 VOCs 废气低温柴油吸收装置，一套是 300 Nm<sup>3</sup>/h 酸性水罐区废气处理装置，废气经过处理，非甲烷总烃从 200000 mg/m<sup>3</sup>~600000 mg/m<sup>3</sup> 降到 5000 mg/m<sup>3</sup>~20000 mg/m<sup>3</sup>；另一套是 150 Nm<sup>3</sup>/h 汽油氧化脱硫醇尾气、液态烃氧化脱硫醇尾气混合处理装置，废气经过处理，非甲烷总烃从 400000 mg/m<sup>3</sup>~800000 mg/m<sup>3</sup> 降到 5000 mg/m<sup>3</sup>~15000 mg/m<sup>3</sup>。两套装置净化气油气浓度（非甲烷总烃）均小于 25000 mg/m<sup>3</sup>，满足 GB31570《石油炼制工业污染物排放标准》要求，但达不到天津市 DB12/524 标准要求（80 mg/m<sup>3</sup> 或 20 mg/m<sup>3</sup>），为应对国家或地方可能出台的更严标准要求，该炼油厂开展了柴油吸收装置尾气进加热炉、焚烧炉进一步处理试验。

**a) 酸性水罐区废气经过低温柴油吸收再送烧氨炉焚烧处理**

酸性水罐区废气经过低温柴油吸收装置处理，再全部送烧氨炉焚烧处理，进炉前后烧氨炉烟气中的总烃（总烃=甲烷+非甲烷总烃）浓度列表 16。

**表 16 酸性水罐区废气经过低温柴油吸收再进烧氨炉焚烧处理**

排放气进炉前烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	2.5	9.1	3.4	5.5
排放气进炉后烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	3.7	2.7	6.7	3.0

**b) 酸性水罐区废气经过低温柴油吸收再送催化裂化 CO 锅炉焚烧处理**

酸性水罐区废气经过低温柴油吸收再全部送催化裂化 CO 锅炉焚烧处理，进炉前后 CO 锅炉烟气中的总烃浓度列表 17。

**表 17 酸性水罐区废气经过低温柴油吸收再进 CO 锅炉焚烧处理**

排放气进炉前烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	2.0	3.3	2.9	3.0
排放气进炉后烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	5.0	4.7	5.1	2.7

**c) 汽油和液态烃氧化脱硫醇尾气经过低温柴油吸收再送克劳斯尾气焚烧炉处理**

汽油和液态烃氧化脱硫醇混合尾气经过低温柴油吸收，再送克劳斯尾气焚烧炉处理，进炉前后克劳斯尾气焚烧炉烟气中的总烃浓度列表 18。

**表 18 氧化脱硫醇尾气低温柴油吸收装置排放气进克劳斯尾气焚烧炉处理**

排放气进炉前烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	5.6	3.4	6.0	2.0
排放气进炉后烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	3.5	3.1	1.3	2.4

**d) 汽油和液态烃氧化脱硫醇尾气经过低温柴油吸收再送加热炉焚烧处理**

汽油和液态烃氧化脱硫醇混合尾气经过低温柴油吸收，再送加氢装置加热炉焚烧处理，进炉前后加热炉烟气中的总烃浓度列表 19。

**表 19 氧化脱硫醇尾气低温柴油吸收装置排放气进加热炉处理**

排放气进炉前烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	5.1	4.9	1.3	2.4
排放气进炉后烟气总烃浓度, mg/m <sup>3</sup>	7.3	6.2	6.2	6.4

试验表明，无论是酸性水罐区排放气还是汽油和液态烃氧化脱硫醇尾气，经过低温柴油吸收再分别进烧氨炉、催化裂化 CO 锅炉、克劳斯尾气焚烧炉、加氢装置加热炉焚烧处理，焚烧前后这些炉子排放烟气中的总烃（总烃=甲烷+非甲烷总烃）浓度都小于 10 mg/m<sup>3</sup>，达到目前最严的排放标准（天津市 DB12/524）要求。

#### （10）污油罐、酸性水罐等排气“柴油吸收—碱液脱硫—催化氧化”治理

S 炼化企业轻污油罐、重污油罐排放废气量约 500m<sup>3</sup>/h，排放气中 VOC、有机硫化物等污染物浓度较高，因此，S 炼化企业建设了“低温柴油吸收—碱液脱硫—催化氧化”治理装置，废气通过低温柴油吸收，脱除大部分有机硫化物和 VOCs，净化气经过脱硫处理防止催化剂中毒，脱硫废气进催化氧化装置处理，净化气中非甲烷总烃浓度小于 15 mg/m<sup>3</sup>。

#### （11）沥青罐、污油罐等排气“柴油吸收—碱液脱硫—蓄热氧化”治理

SH 炼化企业高温沥青、沥青质、渣油、高温重油浆、含硫污油污水罐、污油扫线罐、轻污油罐等共 11 个中间油品储罐排放气中 VOC、有机硫化物等污染物浓度较高，排放气量约 500 m<sup>3</sup>/h，SH 炼化企业建设了“低温柴油吸收—碱液脱硫—蓄热氧化”治理装置，废气通过低温柴油吸收，脱除大部分有机硫化物和 VOCs，净化气经过脱硫处理进蓄热氧化装置处理，净化气体中非甲烷总烃浓度小于 15 mg/m<sup>3</sup>。

#### 5.2.4.5 浮顶罐排放气控制

黄维秋在《油气回收基础理论及其应用》（中国石化出版社，2011 年）中介绍了 2006 年版 API 石油液体储罐损耗计算方法及计算软件 TANKS 4.09D。API 认为浮顶罐的蒸发损耗主要包括边圈密封损耗、发油损耗、浮盘附件损耗及浮盘接缝损耗。

正常工作时的油品蒸发主要发生在管壁、浮盘支架套管、计量井。

美国新源标准（NSPS Subpart OOOO）最新要求油气生产和储运过程中 VOCs 排放超过 6 t/a 的贮罐需采取控制措施，至少减排 VOCs 95%。该标准预示美国炼油厂的大型贮罐未来可能需安装 VOCs 控制与处理装置。

2012 年，美国 EPA 又提出了未来拟执行的储罐及输运国家统一排放标准建议 40 CFR Part 65 Subpart I National Uniform Emission Standards for Storage Vessel and Transfer Operations，该标准与现行标准相比，增加的内容有：（1）使用拱顶罐的条件和 VOCs 控制要求；（2）通过泄漏检测与维修计划防止储罐非正常排放。

用 API 浮顶罐蒸发损耗计算方法，计算大庆石化公司一座 2 万立方米的原油外浮顶罐，年损耗量为 20 吨。按照《石油库节能设计导则》（SH/T 3002-2000）中附录 A 油罐内油品蒸发损耗计算，J 炼化企业有多个储罐 VOCs 排放量大于 18.2 kg/d（6 吨/年），因此，根据未来的 VOCs 排放标准，正常工作的大型浮顶罐排放气也需要进行治理。

使用内浮顶罐时，通过封闭管壁通气孔，建立罐顶气连通管网，这些蒸发气体都可以进入废气处理装置处理。浮顶罐区也要重视气体减排和惰性气保护，有关方法参见拱顶罐的相关内容。浮顶罐废气的处理方法仍然是吸收、吸附、冷凝、膜分离、焚烧、催化氧化以及它们的组合工艺，但具体操作参数、吸附剂再生方法等会有所不同，需要根据处理的废气组份选用。

使用外浮顶罐时，如果要对储罐排放气进行治理，可将外浮顶罐改造为内浮顶罐，J 炼化企业一座 2

万立方米的外浮顶罐改造为内浮顶罐的费用约为 200~300 万元人民币。内浮顶罐即有利于废气处理，安全性也好。如果外浮顶罐太大，难以改造，可以分别从管壁一、二次密封空间引气，从浮盘支架套管顶部引气、从计量井（大多与固定导杆合用）引气，一起去废气处理装置处理。还可以采用支架套管套头，以及在二次密封的基础上增加弧刷密封，强化对挂壁油品的刮刷作用减少排放。

### （3）浮顶罐浮盘或罐体变形、附件破损状况下排放气治理

浮顶罐在大量使用过程中，总有一些储罐出现浮盘或罐体变形、附件破损的状况，如果是汽油、石脑油储罐，将有大量油气排放。浮盘或罐体变形难以修复，此时，控制 VOCs 排放的最有效手段是二次收集处理。如美国一座原油罐（外浮顶）的造价约为 2000~3000 万美元，DIAL（激光差分雷达）监测发现其变形，并排放 VOCs 约 136 kg/h，造成损失约 100 万美元/a，该罐的寿命约为 20~30 年，拆除并新建不经济，技术经济可行的方法是加装拱顶，并回收油气。

鉴于炼油厂浮顶罐浮盘或罐体变形、附件破损的情况难以避免，在浮顶罐数量较大的罐区，有必要对内浮顶罐做罐顶封闭和罐顶气连通处理，配套建立 1~2 套罐区排放气回收或处理装置，以保证个别浮顶罐出现故障时其排放气仍然得到有效控制。

## 5.2.5 污水集输和处理场排放气控制

### 5.2.5.1 污水集输系统排放气控制

污水集输系统分散于每个生产车间，散发恶臭和 VOCs 的主要是污水明沟和车间集水井、隔油池。为减少污水集输系统的恶臭污染和污水渗漏，目前国内有将污水沟渠管道化的倾向，污水泵送，管道高架；同时，相邻车间的集水井、隔油池尽可能合并，减少集水井、隔油池数量，集水井、隔油池加盖板，减少恶臭气体散发；有的炼油厂还在集水井、隔油池上安装了活性炭吸附罐来净化排放气体，但活性炭使用寿命较短。美国 EPA 要求，污水要密闭输送，安装水封等控制废气排放，排放气需要经过活性炭吸附处理，集水井或隔油池安装浮动盖板（浮盘）来减少废气排放，见图 2。

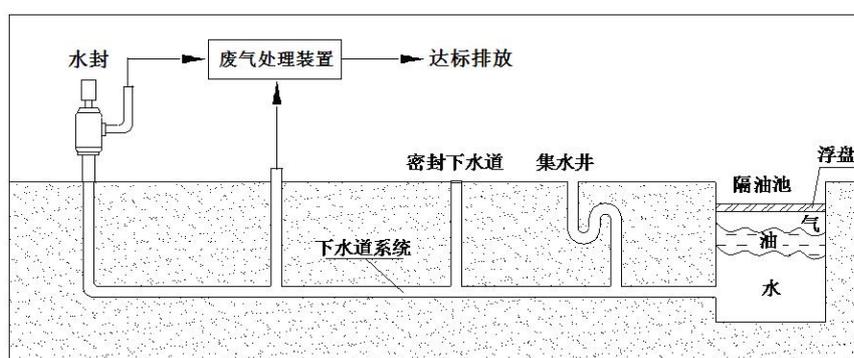


图 2 美国 EPA 推荐的污水集输废气排放控制系统

### 5.2.5.2 污水处理场排放气控制

炼油污水处理场通常包括污水调节池（均质罐）、隔油池、浮选池、生化处理单元、污泥处理单元等。研究表明，调节池、隔油池、浮选池散发的恶臭气体含有高浓度 VOCs 和一定量的 H<sub>2</sub>S 和氨，其散发机理与储罐有相似之处，但还有污水夹带释放气、池底泥厌氧发酵释放气、浮选释放气等；生化处理单元和污泥处理单元散发的恶臭气体含有低浓度硫化物和 VOCs，散发气体来自生化曝气供氧、污水厌氧释放气、污泥分解释放气等。

美国 EPA 要求,炼化污水处理场要采用密闭式固定覆盖及气体回收系统,其回收及破坏总和效率需达 95%以上。处理方法有吸附、焚烧、催化氧化等。

GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》要求,用于输送、储存、处理污水的设施应密闭,废气应接入废气回收或处理装置,回收或处理装置的非甲烷总烃处理效率大于 95%。

J 炼化企业应用“脱硫及总烃浓度均化—催化氧化”工艺处理污水处理场浮选池、均质罐(罐中罐)、污油罐、缓冲池、隔油池等高浓度废气,通过废气脱硫防止催化剂中毒,通过总烃均化防止反应器温度剧烈波动、有利于安全控制,装置处理量 5000 m<sup>3</sup>/h,废气经过处理,净化气体非甲烷总烃浓度降到 120 mg/m<sup>3</sup>以下,符合 GB31570-2015 排放标准;臭气浓度从超过 1 万 OU/m<sup>3</sup>降至 32 OU/m<sup>3</sup>以下,脱臭效率超过 99%,符合 GB 14554-93 排放标准。每年减排恶臭和 VOCs 物质约 140 吨。目前,该技术已在近 20 家企业应用。

SH 炼化企业芳烃部污水池废气及重整装置排气采用“柴油吸收-总烃浓度均化—催化氧化”工艺处理,制苯含油污水池、A2600 系列污水池及白土水封池等高浓度污水池废气总烃浓度 50 万 mg/m<sup>3</sup>~100 万 mg/m<sup>3</sup>,高浓度废气进柴油吸收装置吸收处理,吸收后尾气与较低浓度污水池废气、重整装置排放的废气进总烃浓度均化—催化氧化装置处理,废气经过装置处理后,净化气非甲烷总烃浓度小于 20 mg/m<sup>3</sup>,苯≤1 mg/m<sup>3</sup>,甲苯≤1 mg/m<sup>3</sup>,二甲苯≤1 mg/m<sup>3</sup>;非甲烷总烃去除率 99%以上。

J 炼化企业采用“除雾—吸附脱硫—吸附均化”技术处理污水处理场曝气池等低浓度臭气,通过除雾,脱除臭气中的水雾、活性污泥雾沫,截留在滤层上的活性污泥并用水定期反冲洗去曝气池;通过金属氧化物脱硫剂脱除硫化氢等硫化物;通过活性炭均化处理,使臭气中烃类浓度得到均化。应用该技术,J 炼化企业污水处理场 9#曝气池、10#曝气池、MBR 池、污泥储存池共建一套臭气处理装置(A 套),处理量 20000 m<sup>3</sup>/h;11#曝气池、12#曝气池共建一套臭气处理装置(B 套),处理量 10000 m<sup>3</sup>/h;臭气经过处理,净化气中硫化物、臭气浓度、非甲烷总烃等指标符合 GB 14554-93 和 GB31570-2015 排放标准,其中,臭气浓度从 2000~3000 OU/m<sup>3</sup>,降至约 600 OU/m<sup>3</sup>(国家标准约 2000),脱臭效率为 70%~80%。

中国石化 JN 分公司、HN 分公司等采用洗涤—活性炭吸附法处理曝气池臭气,以污水场净化水或碱液为吸收剂,洗涤脱除废气中的水(碱)溶性污染物,不溶性的烃类化合物进入活性炭床层吸附去除。这种方法,可以将废气中总还原性硫化物(TRS)降到 5 mg/m<sup>3</sup>以下,将非甲烷总烃降到 50 mg/m<sup>3</sup>以下。

GZ 炼油企业、QL 炼油企业、CL 炼油企业、HZ 炼油企业、GQ 炼油企业等采用生物脱臭法处理曝气池臭气。生物脱臭法以泥炭、活性炭、空心塑料球等为生物载体,接种微生物,通过控制适宜的温度、湿度和营养成份等,使填料上形成适宜的微生物群落,在恶臭气体通过生物填料床层时,利用微生物的新陈代谢达到脱臭目的。在镇海炼化污水场 A/O 池上进行的试验表明,硫化氢、甲硫醇、二甲二硫的去除率 90%~100%,苯系物去除率 95%以上,净化气体达标排放。

## 5.2.6 油品装载过程排放气控制

### 5.2.6.1 油品装载过程油气排放控制标准

在油品装车、装船过程中,有大量油气排放,目前国内外普遍对汽油油气回收处理。有关回收控制标准如下。

美国联邦政府法规(59FR64318 Dec.14, 1994)要求,每输送或收发 1 m<sup>3</sup>汽油时各种设备(包括油气回收装置)排放的尾气中含烃量不大于 10 g,按汽油蒸汽从储运容器中排放的饱和油气体积分数即油气

回收装置的入口体积分数  $C_{in}=50\%$  计，约相当于油气回收装置尾气中含烃体积分数  $C_{out}\approx 1\%$ 。

目前，美国联邦政府采用的汽油储运和加油站油气排放标准一致：人口密集城市区域要求排放  $\leq 10\text{ g}$ ，一般地区要求排放  $\leq 35\text{ g}$ ；油气回收效率  $\geq 90\%$ ，重要地区如有特别规定  $\geq 95\%$ 。

美国 EPA 对挥发性有机物装车的规定是：如果蒸气压力超过  $10\text{ kPa}$ ，并且每天装卸量超过  $75\text{ m}^3$ ，就要设置油气回收控制系统。

未来，美国可能执行 2012 年美国贮罐及输运国家统一排放标准，它对油品装载过程 VOCs 排放控制要求主要包括装载方法、置换气排放控制和运输容器三个方面。装载方法要求采用浸没式或底部灌装。单个装车鹤管年装载最大真实蒸气压  $\geq 27.58\text{ kPa}$  的油品超过  $13.25\text{ 万 m}^3$ ，要求置换气密闭收集，并采用如下技术控制或处理：（1）置换气引入火炬焚烧或非火炬控制装置，非火炬控制装置的 VOCs 削减率必须  $\geq 95\%$ （ $\text{m}/\text{m}$ ）（含卤素 VOCs 削减率必须  $\geq 99\%$ （ $\text{m}/\text{m}$ ）），或处理出口 VOCs  $\leq 20\text{ }\mu\text{L}/\text{L}$ ；（2）置换气引入燃料气系统；（3）设计并运行置换气平衡系统。运输容器应通过认证，运载最大真实蒸气压  $\geq 27.58\text{ kPa}$  油品的容器每年需进行一次气密检测，运输容器应配备与 VOCs 控制装置衔接接口。

日本要求，在汽油储运和加油站密闭的前提下，油气回收装置的回收效率  $\geq 85\%$ 。

欧盟 II 号标准 94/63/EC 规定，输送或收发汽油时各种设备（包括油气回收装置）排出的尾气中含烃量  $\leq 35\text{ g}/\text{m}^3$ （约相当于油气回收装置尾气中含烃体积分数  $C_{out}\approx 1.5\%$ ）。

2013 年欧盟指导性文件（Directive 94/63/EC）要求尽可能采用油气回收技术控制油品装卸过程 VOCs 排放，只允许在油气回收不安全或技术不可行情况下使用热焚烧或催化焚烧等破坏性处理技术，安装在炼油厂的汽车罐车、铁路罐车和油船油气平衡和油气回收装置（VRU）非甲烷烃（NMHC）排放限值为  $35\text{ g}/\text{m}^3$ 。

德国根据卫生情况制定标准（TA Luft）：输送或收发汽油时各种设备（包括油气回收装置）排出的尾气中含烃量  $\leq 150\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

我国 GB 20950-2007《汽油运输大气污染物排放标准》和 GB 20950-2007《储油库大气污染物排放标准》要求，密闭装车，油气进油库油气回收装置处理，净化尾气中含烃量  $\leq 25\text{ g}/\text{m}^3$ ，油气回收效率  $\geq 95\%$ 。

我国 GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》对原油及油品传输、接驳污染的控制要求：铁路油品装卸栈桥对铁路油罐车进行装油，发油台对汽车油罐车进行装油，油品装卸码头对油船（驳）装油的原油及成品油（汽油、煤油、喷气燃料、化工轻油）设施，应密闭装油并设置油气收集、回收、处理装置，回收或处理装置的非甲烷总烃控制效率应大于  $95\%$ （特别限值大于  $97\%$ ）。

#### 5.2.6.2 汽油装车（船）油气回收

目前，国内外在役运行的油品装车装船油气回收装置主要是回收汽油油气，采用的油气回收技术有吸收、吸附、冷凝、膜分离以及它们的组合工艺。

我国 GB 20951-2007《汽油运输大气污染物排放标准》要求，装油时能够将汽车油罐排出的油气密闭输入储油库油气回收系统。在国内实践中，过分强调密闭装车油气自压输送；由于自压油气压力很小，难以远距离输送，因此，火车装车油气回收装置基本都安装在汽油装车栈台而不是油库。将装车、装船油气反向输入储油库发油罐内来减少油气外排，从罐内溢出的油气再进回收装置，这样，可减少油气排放  $90\%$  以上，其原理流程见图 3。为了将装车（船）油气和发油罐油气联合处理，需要对发油罐（包括浮顶罐）作密闭处理，采用适度密闭装车（船）、强制和计量输送、输送管线导凝等技术。

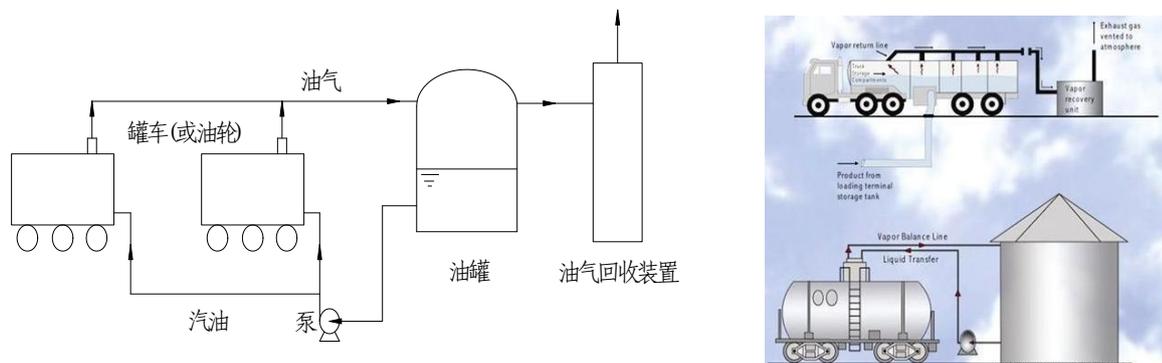


图3 装车（船）油气和发油罐油气联合处理工艺

a) 常温柴油吸收法

常温常压柴油吸收属于第一代油气回收技术，在国内外仍有广泛应用，是日本应用最多的汽油油气回收方法，汽油油气回收率 85%以上。

b) 冷凝法

三级机械制冷汽油油气回收属于第二代油气回收技术，油气可冷凝至 $-70^{\circ}\text{C}$ ，汽油油气回收率 90%以上，曾在美国广泛应用。要达到汽油油气回收率 95%，需要四级制冷，冷凝温度 $-110^{\circ}\text{C}$ ，能耗大，故障率高。国内有几家公司生产撬装式冷凝法油气回收装置。抚顺石油化工研究院开发生产过机械直接制冷（ $-70^{\circ}\text{C}$ ）和间接制冷两种类型冷凝法油气回收装置。

c) 活性炭吸附法

目前，世界上应用最多的汽油油气回收技术是活性炭吸附—真空再生法，它通过真空泵抽吸使活性炭再生，再生油气用汽油吸收，吸收尾气返回活性炭吸附罐入口再吸收处理，油气回收率 95%以上。这项技术，青岛安工院有几十套应用业绩。

d) 膜分离法

膜分离法是基于采用特殊方法和材料制成的分离膜对气体的渗透性，利用一定压力下混合气体中各组分在膜中具有不同的渗透速率，实现分离。由于分离膜较贵且油气通量较小，多在控制加油站油罐顶气释放时单独使用，用于汽油装车装船时多与柴油吸收组合使用。国内有几十套应用业绩。

e) 低温柴油吸收法

柴油低温（临界）吸收法是一项新技术，可用于汽油、石脑油、污油、酸性水罐等油气回收，目前已应用 40 多套，它的优点是连续稳定可靠，缺点是难以将净化油气降到  $5\text{ g/m}^3$  以下。

在 J 炼化企业汽油和石脑油装船码头，采用“加压柴油低温吸收”工艺回收油气，装置处理量  $1000\text{ m}^3/\text{h}$ ，油气回收率可达 98%以上，净化气中油气浓度（NMHC）小于  $10\text{ g/m}^3$ ，远优于 GB 20950-2007《储油库大气污染物排放标准》；按年装船量 150 万吨计算，油气浓度从  $500\text{ g/m}^3$  降到  $10\text{ g/m}^3$  计算，回收油气量  $1000\text{ t/a}$ 。

在 QL 炼油企业汽油火车装车栈台，采用“加压柴油低温吸收”油气回收工艺，装置油气处理量  $300\text{ m}^3/\text{h}$ ，装置进口油气总烃浓度  $530\text{ g/m}^3\sim 852\text{ g/m}^3$ ，出口总烃浓度  $8.2\text{ g/m}^3\sim 20.7\text{ g/m}^3$ ，油气回收率 97.0%以上。

f) 低温柴油吸收—活性炭吸附法

某沿海炼油厂已建设一套汽油、原油装船油气回收装置，废气处理量  $3000\text{ m}^3/\text{h}$ ，采用“低温汽油加压

吸收—活性炭吸附”工艺，设计装置出口油气浓度 $<10\text{ g/m}^3$ ，油气回收率 97%以上。

#### g) 低温柴油吸收-催化氧化工艺

2013 年，QL 炼油企业汽油火车装车栈台采用“加压柴油低温吸收”油气回收工艺处理装车挥发油气，建设了两台油气处理装置，处理规模分别为  $300\text{ m}^3/\text{h}$ 、 $500\text{ m}^3/\text{h}$ 。为了满足不断升级的排放要求，2015 年，QL 炼油企业对两套低温柴油吸收排放尾气进行了深度治理，吸收尾气进总烃浓度均化-催化氧化装置进一步处理，净化气中非甲烷总烃小于  $15\text{ mg/m}^3$ 。

#### 5.2.6.3 原油卸船油气回收

2008 年在挪威 Mongstad 炼油厂建成投用一套原油卸船活性炭吸附油气回收装置，因原油中含较高浓度的甲烷和乙烷，其油气回收率一般约为 85%，低于汽油油气回收。

#### 5.2.6.4 化学品装车过程废气治理

SH 炼油企业醋酸乙烯、甲醇、丙烯酸甲酯、丙烯酸等化学品装车过程污染严重，刺激性气味很大，排放气非甲烷总烃浓度  $1000\sim 120000\text{ mg/m}^3$ ，催化氧化处理装置处理量  $2000\text{ Nm}^3/\text{h}$  的，装置进口非甲烷总烃浓度小于  $6000\text{ mg/m}^3$ ，经过催化氧化处理，净化气体符合 GB31570-2015。

#### 5.2.6.5 航煤、芳烃、柴油、溶剂油等油气回收和处理技术

国内建有一些与汽油油气一起处理的航煤、芳烃装车油气回收装置。单独使用活性炭吸附法处理芳烃、柴油和蒸气压更低的油品蒸发气体，不能简单采用类似于汽油油气回收的真空再生工艺参数；通常需要有变温再生能力，变温再生介质可以是水蒸汽、氮气、瓦斯气、洁净贫氧热烟气等，采用瓦斯气时再生气体可直接作为加热炉燃料使用。

#### 5.2.6.6 焚烧或催化氧化法

在国外有一些汽油油气回收—回收尾气催化氧化联合装置，净化气体非甲烷总烃小于  $100\text{ mg/m}^3$ ；还有一些油品装卸和运输过程有氮气保护的排气油气直接进入焚烧炉焚烧处理。为了达到非甲烷总烃  $100\text{ mg/m}^3$  的排放要求，国内已有多家企业采用“吸收或吸附油气回收—催化氧化”处理油品装车装船或罐区排放气。

#### 5.2.7 氧化脱硫醇尾气处理

在液化烃或汽油空气催化氧化法脱硫醇过程中，产生恶臭气味严重的氧化脱硫醇尾气，液态烃氧化脱硫醇尾气总烃  $(2\sim 4)\times 10^4\text{ mg/m}^3$ 、有机硫化物  $(2\sim 5)\times 10^4\text{ mg/m}^3$ ，主要污染物是二甲二硫等有机硫化物；汽油氧化脱硫醇尾气总烃  $(3\sim 6)\times 10^5\text{ mg/m}^3$ ，有机硫化物  $(1\sim 3)\times 10^3\text{ mg/m}^3$ ，主要污染物是汽油油气和二甲二硫等有机硫化物。大多数氧化脱硫醇尾气及其处理装置的排放口低于  $15\text{ m}$ ，因此，国内常将其归类为无组织排放源。

为处理氧化脱硫醇尾气，国内曾建有专用焚烧炉，有常温柴油吸收装置，也有将其输送到硫磺回收尾气焚烧炉焚烧处理。由于氧化脱硫醇尾气含大量的过剩空气，因此，其焚烧有一定安全风险，所以还有炼油厂将其直接排放。

2007 年，CZ 炼化汽油、液态烃两股混合氧化脱硫醇尾气“冷凝油气回收—不凝气蓄热燃烧”工业装置建成投产，装置尾气处理量  $200\text{ Nm}^3/\text{h}$ ，废气中油气浓度  $300000\text{ mg/m}^3\sim 500000\text{ mg/m}^3$ ，有机硫化物浓度

1000 mg/m<sup>3</sup>~3000 mg/m<sup>3</sup>，-70℃冷凝油气回收率 85%~90%，有机硫化物脱除率 99%以上，不凝气油气浓度 40000 mg/m<sup>3</sup>~60000 mg/m<sup>3</sup>，不凝气经过蓄热燃烧处理，净化气非甲烷总烃浓度 <100 mg/m<sup>3</sup>。符合 GB 14554-93、GB31570-2015 排放标准。

2013 年，QD 石化氧化脱硫醇尾气“加压柴油低温吸收”装置建成投产，处理对象包括催化汽油氧化脱硫醇尾气、催化液态烃脱硫醇尾气、焦化液态烃脱硫醇尾气，合计尾气处理排放量 300 m<sup>3</sup>/h，尾气中有机硫化物 500~700 mg/m<sup>3</sup>，总烃浓度为 50 万 mg/m<sup>3</sup>~90 万 mg/m<sup>3</sup>，采用柴油低温吸收处理，塔内压力 0.02 MPa~0.026 MPa，吸收温度 7℃~10℃，柴油流量 10 m<sup>3</sup>/h~12 m<sup>3</sup>/h，净化气中总烃浓度 4.8 g/m<sup>3</sup>~5.4 g/m<sup>3</sup>，有机硫化物“检不出”，油气回收率 98%以上，有机硫化物去除率 100%。净化尾气再进克劳斯尾气焚烧炉焚烧，烟气中非甲烷总烃小于 10 mg/m<sup>3</sup>。

### 5.2.8 检维修污染控制

炼油装置停工检修过程的油料、废水、废气会集中大量排放，处理不当，会导致严重的恶臭污染和大量 VOCs 排放，造成环境污染和资源浪费。国内曾发生多起因停工检修吹扫气未处理完全排放到环境中引发的居民投诉事件。

GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》要求，用于输送、储存、处理含挥发性有机物、恶臭污染物物料的生产设施，水、大气、固废污染控制设施在检维修时清扫气应导入回收或处理装置。

中国石化在总结国内外成功经验的基础上提出：停工检修恶臭和 VOCs 污染控制是一个系统工程，它应该包括环保管理、源头控制、过程清洁和末端治理，概括如下。

- a) 优化管理，精心操作，全员参与，环保管理贯穿整个停工检修期间。
- b) 制定详细地开、停工方案，密闭吹扫方案及末端治理预案。
- c) 管理数字化，通过技术手段，计量吹扫气量、温度、压力等参数。
- e) 增加辅助管道和设备，包括临时管道连接，建立密闭蒸罐、清洗、吹扫产物密闭排放管网。
- f) 选择适宜的清洗剂和吹扫介质。
- g) 吹扫介质（水蒸汽、氮气、空气）的分级使用与处理。
- h) 检修过程恶臭物料分类进入瓦斯管网和火炬系统，污油罐，酸性水罐和污水处理场。
- i) 建立污水处理场臭气处理装置、建立酸性水罐区排放气处理装置、建立污油罐区排放气处理装置，移动式处理装置，分别对清洗液、停工检修污水、停工检修污油产生的恶臭排放气进行处理。

图 4 是停工检修污染控制原则流程。

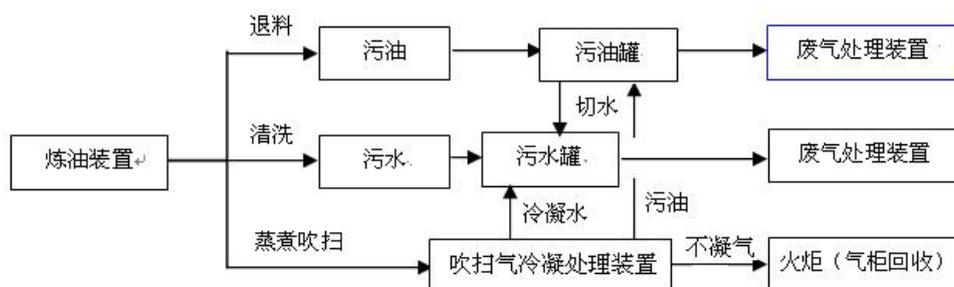


图4 停工检修污染控制原则流程

在 J 炼化企业应用举例如下：

a) II 套柴油加氢、PX 等装置均实现停工检修密闭吹扫，其中 II 套柴油加氢装置吹扫气经过分液罐进低压瓦斯管网；PX 装置停工吹扫气进酸性水罐区冷凝处理，不凝气通过罐顶排放气进“柴油低温吸收—吸收脱硫”装置处理，净化气体达标排放。

b) 在芳烃部 2009 年 12 月检修期间，通过精心管理，共回收污油 19 桶，3 吨以上，实现了停工吹扫密闭排放，确保“污油不落地，废气不上天”。吹扫期间对周围环境监测表明，苯系物浓度均在 0.1 ppm 以下（标准是 <0.3 ppm），确保环境空气质量达标。

c) 停工检修期间，污油罐区“冷凝脱水—柴油低温吸收—吸收脱硫”废气处理装置发挥重要作用，通过循环水冷却器冷凝水蒸汽脱水，减排蒸汽量 88% 以上，通过柴油低温吸收，油气回收率可达 95%，硫化氢、有机硫化物全部净化达标排放。

### 5.2.9 循环水冷却塔排放控制

炼油厂换热器存在腐蚀穿孔可能，并将含有有机物的换热物料渗漏到循环冷却水中，经由循环水冷却塔外排 VOCs。美国 EPA 于 2009 年在炼油厂 NESHAP 中补充了换热系统最大可实现控制技术标准 (MACT)，规定每月分析 1 次循环水冷却塔回水，以检测换热器（换热介质含有或接触  $\geq 5\% \text{m/m}$  的有机 HAP）泄漏。现有换热器和新换热器的泄漏标准分别为循环水吹脱气中总可吹脱 VOCs 6.2  $\mu\text{L/L}$ （以甲烷计）和 3.1  $\mu\text{L/L}$ （以甲烷计）。检测方法为得克萨斯环境质量委员会（TCEQ）的改进 EI Paso 方法。应在发现泄漏的 45 d 内修复泄漏，必须停工才能维修，且循环水中可吹脱气中 VOCs 浓度不超过 62  $\mu\text{L/L}$  的泄漏，可推迟至下次停工时修复。若循环水中可吹脱气中 VOCs 浓度超标，但不超过 62  $\mu\text{L/L}$ ，且缺乏关键零件或人员，可推迟 120 d 维修。美国 EPA 于 2012 年提出了换热器排放国家统一标准建议 40 CFR Parts 9, 63 and 65 National Uniform Emission Standards for Heat Exchange Systems，主要的改进包括：（1）允许用 EPA 方法 5030B、8260C 和 ASTM 方法 D5790-95 等水样吹脱捕集/气相色谱（/质谱）法检测换热器泄漏；（2）现有换热器和新换热器的泄漏标准分别为循环水中总可吹脱 VOCs 浓度 80  $\mu\text{g/L}$  [相当于 EI Paso 方法吹脱气中总可吹脱 VOCs 6.2  $\mu\text{L/L}$ （以甲烷计）] 和 40  $\mu\text{g/L}$  [相当于 EI Paso 方法吹脱气中总可吹脱 VOCs 3.1  $\mu\text{L/L}$ （以甲烷计）]；（3）每季度检测一次，泄漏标准 40  $\mu\text{g/L}$ ，等同于每月检测一次，泄漏标准 80  $\mu\text{g/L}$ 。

### 5.2.10 炼油厂废气“第三管网”和集中处理技术

所谓“第三管网”，是指在高、低压瓦斯管网之外，建立“第三气体处理管网”，管网内的气体中含有油气、空气、水蒸汽、硫化氢、氨、有机硫化物等，其中心思想是把这些组成相近的炼厂废气集中处置和减排。

“第三管网”由管道、阀件、气柜、气体净化装置、监控仪表等组成。其优点是集中处理，装置投资和操作费用低，有利于资源和能量回收，专业化操作管理，有利于集中、高空、达标排放；其缺点是废气输送管道投资和输送费用高，系统安全要求高，需要集中用地。

管网的废气来自罐区和生产装置，管网内废气的表压应在 2 kPa 以上。废气可依靠管网压力向（可接受管网气体的）负压罐区输气，可经过气体净化提纯装置处理后进低压瓦斯管网，可在油气和氧浓度监控下作为燃料气使用，但更多的是进入配套安装的油气、硫化物回收净化装置处理。

在管网设计时，应注意管道的容积对小呼吸气量的影响，应认识到“第三管网”的气体比高、低压瓦斯管网气体更具爆炸风险，应建立安全监测和预防处置系统。

在装置布置上，装车、装船、加油站、油罐区等排放的油气都尽可能集中到油罐区附近处理。一个大的厂区内，如果不同排放源距离很远、集中费用很高时，可以建立 2 套以上“第三管网”及配套处理装置。

在国外，有炼油厂将催化裂化再生烟气、加热炉烟气、硫回收装置尾气焚烧炉烟气一起处理，将催化裂化再生烟气、加热炉烟气、恶臭等废气集中处理高空排放。在国内，有许多炼油厂将污水处理场废气集中处理，已有炼油厂将三苯储罐、石脑油罐、汽油罐、污油罐罐顶废气等集中处理。

将分散的多套同一种类型或不同类型的废气处理装置集中到一起，同一种类型废气采用一套装置处理，几种类型废气的处理装置被一起操作管理，废气处理装置的投资费用和运行费用肯定会有所降低；不同种类的废气通过集中排放，相互间起到对不同污染物的稀释作用，即在污染物总量一定的情况下，使各种污染物浓度得以降低，满足排放要求。但将废气集中到一起的管道可能又粗又长，投资很大，因此，废气处理场的经济性需要通过具体案例进行论证。

归纳起来，建设废气处理场的优点有：①集中处理，装置投资和操作费用低；②集中处理，有利于资源和能量回收；③专业化操作管理，有利于废气处理技术进步；④有利于集中、高空、达标排放，改善厂区环境空气质量。缺点有：①废气输送管道投资和输送费用高；②系统安全要求高；③尚有一些技术关键需要解决；④在老厂内，没有预留场地。

## 6 主要技术内容及说明

### 6.1 适用范围

在石油炼制工业生产和储运过程中，产生的废气可分为有组织源和无组织源废气。有组织源废气包括：催化裂化烟气，加热炉烟气，硫磺回收尾气，氧化沥青尾气，S-Zorb再生烟气，重整催化剂再生烟气，火炬烟气，氧化脱硫醇尾气等；无组织源废气包括：污水集输系统排气，污水处理场废气，挥发性有机液体装载作业废气，挥发性有机液体储罐废气，酸性水罐、污水罐、污油罐、中间油品罐等排气，装置检维修排放气等。

本标准规定了石油炼制废气治理工程的设计、施工、运行管理的技术要求。

本标准适用于石油炼制工业废气治理工程的建设与运行，可作为污染治理工程咨询、设计、施工、运行与管理的技术依据。

### 6.2 规范性引用文件

现行的国家法律法规、大气环境治理类的环保类标准、相关的行业标准是制定本规范的依据，其中有关条文是本规范的技术基础，引用此类文件。使本规范具有合法性和权威性。

对于石油炼制废气治理工程中的各类设备和材料的制造（作）、加工、运输、安装、测试、维修等方面的规定，均引用现行的国家标准及行业标准。

有关建设工程涉及的配套专业的工程施工、安装、测定调试、验收规范均成为本规范的引用文件。

### 6.3 术语和定义

为了便于对规范条文的理解，对本规范中涉及的技术名词予以定义。

根据本标准内容，给出了石油炼制废气、有机硫化物、催化裂化烟气、加热炉烟气、硫磺回收尾气、氧化沥青尾气、S-Zorb 再生烟气、重整催化剂再生烟气、火炬烟气、污水集输系统排气、污水处理场高浓度废气、污水处理场低浓度废气、挥发性石油液体装载作业排气、氧化脱硫醇尾气、挥发性有机液体储罐

排气、酸性水罐排气、污油罐排气、中间油品罐排放废气、装置检维修排气、脱硫及总烃浓度均化剂、柴油低温吸收油气回收工艺、最大真实蒸气压共 22 个术语，并进行了定义和解释。

## 6.4 污染物与污染负荷

本标准规定了石油炼制废气治理工程设计中所需要的废气来源、分类、受控污染物浓度、废气量以及处理规模的确定方法。

### 6.4.1 废气来源、分类与污染物浓度

本节给出了石油炼制各类废气的主要组分和受控污染物浓度，包括催化裂化烟气、加热炉烟气、硫磺回收尾气、氧化沥青尾气、S-Zorb 再生烟气、重整催化剂再生烟气、汽油氧化脱硫醇尾气、液态烃氧化脱硫醇尾气、火炬烟气等有组织源废气，以及污水集输系统排气、污水处理场高浓度废气、污水处理场低浓度废气、挥发性有机液体装载作业废气、挥发性有机液体储罐排气、装置检维修排放气等无组织源废气。其中，详细列举了汽油、石脑油、芳烃、航煤、柴油、溶剂油等挥发性有机液体装载作业废气，以及各种挥发性有机液体储罐废气，如酸性水拱顶罐，污油拱顶罐，粗汽油拱顶罐，粗石脑油拱顶罐，粗柴油拱顶罐，成品油拱顶罐、成品汽油和石脑油内浮顶罐、芳烃浮顶罐排气、成品航煤浮顶罐排气、成品柴油内浮顶罐、成品溶剂油拱顶罐、碱渣拱顶罐、高温沥青拱顶罐、高温蜡油拱顶罐、原油内浮顶罐、MTBE 罐排气和原油外浮顶罐附件内部气体组成。

在设计废气治理装置时，废气组成宜采用实测或类比现有装置数据，在无实测或类比数据的情况下，可参考表 1 数据，表中 VOCs 和油气都用 NMHC 分析表征。

### 6.4.2 废气产生量及污染物负荷

本节给出了石油炼制各类废气产生量以及污染物负荷的确定方法。在设计废气治理装置规模时，宜按典型工况实测气量的 120% 设计。无实测数据时，废气处理装置设计规模可类比同等装置或根据污染物负荷的计算（估算）方法进行计算。对于有组织废气排放量可以通过实测、类比同等装置、查阅设计参数及操作参数等确定。对于储罐排放气、油品装载作业排放气、污水处理场收集气体等无组织排放气量可根据相应的计算（估算）方法进行计算。

## 6.5 总体要求

本标准给出了石油炼制废气治理工程的总体要求，包括一般规定、源头控制、工程构成、厂址选择和总图布置。

### 6.5.1 一般规定

石油炼制企业应积极采用清洁生产技术，加强源头控制，减少污染物排放。石油炼制废气治理工程建设，应遵守国家基本建设程序或技术改造审批程序，遵守国家相关法律法规，尊重知识产权。石油炼制企业新建或改扩建废气治理工程应满足现行国家和地方标准要求及总量控制目标，贯彻落实国务院和国家有关部委的《大气污染防治行动计划》和《石化行业挥发性有机物综合整治方案》；选用的减排和治理技术宜先进、成熟、可靠、安全、节能、操作简便、经济适用。废气治理工程在建设、运行过程中产生的噪声、废气、废水、废渣及其它污染物，应得到有效治理与管控，符合国家和地方环保法规和标准。废气处理装置净化气排放口须按有关规定设置在线监测仪表。

### 6.5.2 源头控制

本标准对石油炼制过程如何减少污染物排放提供了具体的方法和工艺参数。

#### 6.5.2.1 催化裂化烟气排放控制

在催化裂化过程中，使用原料油预加氢、硫转移助剂、低 NO<sub>x</sub> 烧焦、降 NO<sub>x</sub> 助剂等，减少烟气 SO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放；采用三级或四级高效旋风除尘器可使烟气颗粒物小于 200 mg/m<sup>3</sup>，减少镍及化合物排放。

##### a) 原料预加氢

FCC 原料加氢预处理，投资大，操作费用高，常作为降低 FCC 汽柴油硫含量、生产清洁燃料的方法使用，它可以改善进料的裂化性能和产品分布，提高装置加工能力和轻油收率，降低干气和焦炭产率，降低催化剂消耗，同时，可大幅度减少再生烟气中的 SO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 含量，有的装置 SO<sub>x</sub> 可降低 90%。

##### b) 使用硫转移催化剂

硫转移催化剂以金属 (M) 氧化物为活性载体，随裂化催化剂一起在反应器和再生器之间循环。硫转移催化剂的工业化试验表明，在主催化剂中加入 3% 的该剂，可减少烟气中的 SO<sub>2</sub> 排放量 50%，减少 NO<sub>x</sub> 排放量 37%。随着排放标准越来越严格，大多数情况仅使用硫转移催化剂难以保证烟气达标排放。

##### c) 低 NO<sub>x</sub> 烧焦技术有硬件设计、优化操作和使用添加剂。

Kellogg Brown & Root 和 Exxon Mobil 公司的气—固两相逆流再生器，能够比普通再生器减少 60~80% 的 NO<sub>x</sub> 排放，设计的关键是床层顶部的废催化剂分布器和底部的空气分布器，两者能够使废催化剂、空气和燃烧气均匀分布，控制焦炭起始燃烧速率，控制催化剂颗粒温升，使在床层下部生成的 NO<sub>x</sub>，在床层顶部贫氧的环境中与废催化剂上的焦炭充分接触并被还原。

通过使用低 NO<sub>x</sub> 燃烧促进剂和 NO<sub>x</sub> 还原添加剂可以减少 FCC NO<sub>x</sub> 排放量 75%。

#### 6.5.2.2 加热炉烟气排放控制

##### a) 加热炉 SO<sub>x</sub> 排放控制

炼油厂常减压蒸馏、焦化、重整、加氢裂化等装置区都有加热炉，大多以脱硫燃料气、调和燃料油为燃料。通过控制燃料含硫量，清洁燃料应选用硫含量小于 20 mg/m<sup>3</sup>，使大多数加热炉的 SO<sub>x</sub> 排放符合标准。

##### b) 加热炉 NO<sub>x</sub> 排放控制

控制炼油厂加热炉 NO<sub>x</sub> 排放的方法很多，主要有：①调节空气过剩系数不要太高，抑制热力型和燃料型 NO<sub>x</sub> 的产生。②将空气预热到适当温度，防止火焰温度高于 1500℃ 而大量生成热力型 NO<sub>x</sub>。③采用空气分级燃烧（二段燃烧），形成一次富燃料贫氧燃烧和二次富氧贫燃料燃烧。④采用燃料分级燃烧（再燃烧），一部分燃料从燃烧器进入一次燃烧区并造成富燃料状态，而另一部分燃料喷入含 NO 的一次燃烧产物中，并在二次燃烧区中由烃根将 NO 还原成氮分子。该法可减少 NO<sub>x</sub> 50%。⑤喷入蒸汽，将蒸汽作为燃料油雾化介质或纯粹作为燃料气的冷介质注入燃烧器，可降低火焰温度，使 NO<sub>x</sub> 生成量减少。⑥烟气循环，让一部分烟气与燃烧用空气混合，增大烟气体积和降低氧气分压，使燃烧温度降低，从而降低 NO<sub>x</sub> 排放。⑦以上综合性技术应用。

#### 6.5.2.3 硫磺回收尾气、汽油或液态烃氧化脱硫醇尾气排放控制

酸性气回收硫磺大多采用克劳斯工艺，二级转化克劳斯的总硫转化率可达 95%，三级转化可达 98%。采用低温克劳斯 (Sulfreen 法/CBA 法等)、选择性催化氧化 (Selectox 法等)、加氢还原—有机胺吸收 (SCOT 法/SSR 法等) 工艺，可以提高总硫回收率。酸性气经硫磺回收装置加氢脱硫 (有机胺脱硫化氢后) 尾气氧

含量很低，可以替代氮气作为酸性水罐等罐区的惰性保护气。

酸性水罐进水时排放气中的总烃浓度较低，如果将酸性水罐顶气中的烃类化合物视为某种馏分油的油气，该馏分油大致为液态烃、汽油和柴油的混合物。可以采用汽油或液态烃氧化脱硫醇尾气代替氮气作为酸性水罐等罐区的惰性保护气。

采用上述两种尾气代替氮气作为惰性保护气，可以减少总的废气排放量，但罐区排气必须处理达到排放标准。

#### 6.5.2.4 重整催化剂再生烟气排放控制

重整催化剂再生烟气中主要污染物有氯化氢和非甲烷总烃。可以采用清洁生产工艺或通过调整重整装置催化剂再生温度、供风量等条件，使烟气中的氯化氢或非甲烷总烃达标排放。

#### 6.5.2.5 火炬烟气排放控制

火炬是紧急放空、工艺事故排放气等排出厂界的最后一道处理程序，因此，它应该具有足够的处理能力和良好的使用性能，防止火炬燃烧产生黑烟、噪声和恶臭污染。炼油厂应通过安装火炬气系统超声流量计、自动气相色谱仪、热值分析仪，以及火炬气脱硫化氢、压缩回收和火炬监控等措施控制火炬烟气污染物排放。

#### 6.5.2.6 污水处理场低浓度废气排放控制

污水场生化处理装置散发的恶臭气体主要含有低浓度硫化物和 VOCs。控制其上游装置气浮池出水中的浮油含量可以显著降低曝气池废气中的污染物浓度。

#### 6.5.2.7 挥发性有机液体装载作业废气

油罐车和油船装油作业时，挥发出大量的油气资源。通常装载作业时采用液下或底部装载方式，挥发油气应密闭收集、计量、输送、回收处理。

#### 6.5.2.8 挥发性有机液体储罐废气

废气排放主要来自固定顶罐、外浮顶罐和内浮顶罐。治理罐区气体污染的最佳方式是采用清洁生产技术，减少气体排放。通过分析及试验研究，在发送与接收油品储罐距离较近时，采用平衡气技术可减少废气排放；使用浮顶罐，并建立罐区罐顶气连通管网，可减少储罐气体污染物排放；含溶解性油气、硫化氢、氨的物料（例如酸性水、粗汽油、粗柴油等），在长距离、高压输送进入常压罐前，经过脱气罐回收释放气，释放气可进低压瓦斯管网；不同来源的物料进入同一座储罐时，入罐温度差应小于 5℃，储罐排放气进集中处理装置的温度不宜高于 45℃、不宜含过饱和水蒸汽和气带液现象等，不符合要求的废气要进行冷凝、气液分离等预处理，减少废气量；物料罐区应通过平衡控制进出罐流量、控制罐内气相温度、减少罐内气相空间等措施，减少大呼吸、小呼吸排放。还应根据储存物料的真实蒸气压、储存容积等选择合适的储罐类型及控制装置。

#### 6.5.2.9 装置检维修排放气

炼油装置停工检修恶臭和 VOCs 污染控制是一个系统工程，它主要包括环保管理、源头控制、过程清洗和末端治理。应制定详细的开停工方案，密闭吹扫方案和末端治理预案。管理应数字化，通过技术手段，计量吹扫气量、温度和压力等参数。增加辅助管道和设备，包括临时管道连接，建立密闭蒸罐、清洗、吹扫产物密闭排放管网。

#### 6.5.2.10 设备和管阀件泄漏 VOCs 排放控制

借鉴发达国家经验，并结合我国炼化企业的现状，制订 LDAR 法规和标准。企业应开展设备与管阀件泄漏检测与维修(LDAR)工作，选用无泄漏或泄漏量小的机泵和管阀件等设备。

#### 6.5.2.11 循环水凉水塔排放气控制

结合我国石油炼制情况，分析监测循环水凉水塔回水挥发性有机物浓度，控制换热器泄漏，减少凉水塔 VOCs 排放。建议国内每季度分析检测 1 次循环水冷却塔回水，检测方法可采用美国 EPA 方法 5030 B、8260 C 和 ASTM 方法 D 5790 以及 HJ 639。换热器的泄漏标准为循环水中总可吹脱 VOCs 为 160  $\mu\text{g/L}$  (循环水)。应在发现泄漏的 60 d 内修复泄漏；必须停工才能维修，且循环水可吹脱气中 VOCs 不超过 1600  $\mu\text{g/L}$  (循环水) 的泄漏，可推迟至下次停工时修复。若循环水中可吹脱气中 VOCs 超标，但不超过 1600  $\mu\text{g/L}$  (循环水)，且缺乏关键零件或人员，可推迟 120 d 维修。

#### 6.5.2.12 焦化装置 VOCs 排放

焦化装置在切焦等过程中，产生大量油气，焦炭塔吹扫气需要密闭回收，冷焦水需要密闭循环，以控制焦化装置 VOCs 排放。

### 6.5.3 工程构成

本节界定了石油炼制废气治理装置的主体工程 and 辅助工程的范围。主体工程包括各种废气治理工程(如烟气脱硫脱硝、有机废气吸收、吸附、膜分离、冷凝、催化氧化、蓄热燃烧、焚烧、生物脱臭等)、废气收集和引气工程以及废气预处理工程；辅助工程主要包括检测与过程控制、电气仪表、给排水和消防系统等。

### 6.5.4 场址选择和总图布置

本节规定了废气治理工程设计在厂址选择和总图布置上应执行的标准，并给出了具体要求。

## 6.6 废气处理工艺设计

### 6.6.1 一般规定

本节给出了石油炼制废气处理工艺设计的基本要求，包括设计前对废气组成、气量及变化规律的调查和分析，废气处理工艺的选择依据，以及对罐区、油品装卸废气和同类废气的处理方法等。石油炼制废气中 VOCs 浓度小于 30000  $\text{mg/m}^3$  时，一般采用燃烧(氧化)破坏法处理，燃烧(氧化)装置包括催化氧化装置、蓄热氧化(RTO)装置、加热炉、焚烧炉、锅炉等；当 VOCs 浓度大于或等于 30000 $\text{mg/m}^3$  时，一般宜优先采用吸附、吸收、冷凝、膜分离以及它们的组合工艺回收处理，不能达标再采用燃烧(氧化)破坏法。

### 6.6.2 无组织废气收集及引气设计

本节针对储罐、油品装载作业以及污水处理场排放气的封闭、收集及引气提出了基本的设计要求，包括储罐和隔油池等的封闭、罐顶氮气的保护、罐顶进气和排气的压力控制以及罐顶气连通管网的建立等。

### 6.6.3 废气处理工艺设计

本节详细介绍了石油炼制生产过程中各类废气处理技术的选择、工艺流程以及工艺设计参数等。

#### 6.6.3.1 催化裂化烟气

##### a) 烟气脱硝

SNCR 法：把含有  $\text{NH}_x$  基的还原剂，喷入温度为  $900\sim 1100^\circ\text{C}$  的烟气区域内，该还原剂迅速热分解成  $\text{NH}_3$  并与烟气中的  $\text{NO}_x$  发生 SNCR 反应生成  $\text{N}_2$ 。当温度更高时， $\text{NH}_3$  会被氧化为  $\text{NO}$ ；当温度低于  $900^\circ\text{C}$  时， $\text{NH}_3$  的反应不完全，会造成“氨穿透”。工业上常用的  $\text{NH}_x$  基还原剂是  $\text{NH}_3$  和尿素，也有的在尿素中添加有机烃来降低还原温度和提高  $\text{NO}_x$  去除率。如果 FCCU 有 CO 锅炉，可以选用 SNCR 法去除  $\text{NO}_x$ ，SNCR 法的  $\text{NO}_x$  去除率一般在  $20\sim 60\%$ 。

SCR 法：SCR 法是在氧和催化剂存在下，用  $\text{NH}_3$  还原 FCC 烟气中的  $\text{NO}_x$ ，生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。最普通的催化剂是  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ，也有 Pt 或 Pd。常添加  $\text{WO}_3$  来增加催化剂的强度和热稳定性。催化剂形状有蜂窝状、波纹板和平板。使用温度  $150\sim 600^\circ\text{C}$ ， $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂最好在  $315\sim 400^\circ\text{C}$  使用， $\text{NO}_x$  去除率  $90\%$  以上。SCR 催化剂床层空速  $4000\sim 6000\text{h}^{-1}$ 。

针对 FCC 烟气脱硝，本规范中推荐选用 SCR 工艺。脱硝系统设计时，应充分考虑还原剂的稀释、混合、系统流场的优化、二次污染物控制等关键技术要求。催化反应器（床层）设计应结合余热锅炉实际情况，催化反应器（床层）安装在余热锅炉（或 CO 锅炉） $320^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$  温度区；新建余热锅炉（或 CO 锅炉）宜将催化剂床层安装在锅炉内部，老锅炉可将烟气从  $320^\circ\text{C}\sim 420^\circ\text{C}$  温度区引出，经过外置式脱硝反应器处理再返回余热锅炉。

#### b) 烟气除尘脱硫

在 FCC 烟气脱硫上，已获得工业应用的技术有钠碱洗涤法、氢氧化镁法、湿式石灰法、海水洗涤法、催化氧化制硫酸法等。催化裂化烟气宜采用钠碱洗涤除尘脱硫工艺，脱硫废液要求处理达标后外排，鼓励开发应用新工艺。

钠碱洗涤除尘脱硫过程宜分为预处理—除尘脱硫塔两部分，预处理具有烟气洗涤急冷降温、除尘、脱硫功能，除尘脱硫塔具有除尘、脱硫、气液分离功能；洗涤液循环量  $3\text{ L/m}^3\sim 10\text{ L/m}^3$ （烟气），外排脱硫废水 pH  $6\sim 9$ ；脱硫废水应经过过滤或沉淀脱悬浮物（催化剂颗粒物）、空气氧化脱 COD 等处理后达标外排；氧化温度  $55^\circ\text{C}\sim 65^\circ\text{C}$ ，废水停留时间  $5\text{ h}\sim 10\text{ h}$ 。

#### 6.6.3.2 加热炉烟气

在使用清洁燃料和低氮燃烧技术仍不达标时，加热炉烟气宜再用钠碱洗涤除尘脱硫和 SCR 脱硝。SCR 脱硝可选用  $300\sim 420^\circ\text{C}$  催化剂和工艺，鼓励开发应用低温（ $150\sim 300^\circ\text{C}$ ）SCR 脱硝催化剂和工艺技术。使用烟气碱洗涤除尘脱硫和 SCR 脱硝技术。

#### 6.6.3.3 硫磺回收尾气

炼油厂酸性气回收硫磺大多采用克劳斯工艺，二级转化克劳斯的总硫转化率可达  $95\%$ ，三级转化可达  $98\%$ 。采用低温克劳斯（Sulfreen 法/CBA 法等）、选择性催化氧化（Selectox 法等）、还原—吸收（SCOT 法/SSR 法等）工艺，可以提高总硫回收率。在以上方法中，总硫回收率的提高都是以增加装置投资和操作费用为代价，我国有许多小型克劳斯硫回收装置，当采用 Sulfreen 或 SCOT 等尾气处理方法时，经济效益很差，因此，常将尾气送入焚烧炉焚烧后直接排放。推荐采用还原—吸收—焚烧（或催化焚烧）工艺处理克劳斯硫磺回收尾气，控制有机胺吸收塔出口还原性总硫小于  $200\text{ mg/m}^3$ 。当焚烧烟气  $\text{SO}_2$  不达标时，在为克劳斯尾气焚烧炉烟气选择脱硫技术时，应考虑到：a) 相对于 FCCU 和加热炉的烟气量，这股烟气量很小；b) 一般情况下，这股烟气中的  $\text{SO}_2$  浓度较高；c) 可采用钠碱洗涤脱硫，也可与催化裂化烟气等合

并脱硫处理。a) 采用克劳斯工艺从酸性气中回收硫磺，二级克劳斯转化的总硫转化率应达到 95%以上，三级转化应达到 98%以上。可采用低温克劳斯（Sulfreen 法/CBA 法等）、选择性催化氧化（Selectox 法等）、加氢还原—有机胺吸收（SCOT 法/SSR 法等）等工艺进一步提高总硫回收率。优选加氢还原—有机胺吸收—焚烧（或催化焚烧）工艺处理克劳斯硫磺回收尾气，宜控制有机胺吸收塔出口还原性总硫小于  $50 \text{ mg/m}^3$ ；

b) 硫磺回收装置尾气焚烧炉烟气  $\text{SO}_2$  不能达标时，可再采用钠碱洗涤脱硫，或与催化裂化烟气等合并脱硫处理。

#### 6.6.3.4 氧化沥青尾气

氧化沥青尾气中含有硫化物、氧有机物、 $\text{C}_1\sim\text{C}_5$  烃和苯并（a）芘等，该尾气致癌且有严重的恶臭气味。目前该尾气采用水洗法、油洗法（柴油油洗、馏出油循环洗等）和冷凝法对尾气进行预处理，回收、脱除尾气夹带的油雾和沥青雾，然后再送入焚烧炉焚烧。水洗预处理宜采用喷淋塔，氧化沥青尾气在塔内停留时间  $3 \text{ s}\sim 5 \text{ s}$ ，空塔气速  $1.2 \text{ m/s}\sim 1.5 \text{ m/s}$ ，塔内液气比  $10 \text{ L/m}^3\sim 20 \text{ L/m}^3$ ；油洗预处理宜采用填料塔，填料层高度  $3 \text{ m}\sim 6 \text{ m}$ ，空塔气速  $0.1 \text{ m/s}\sim 0.3 \text{ m/s}$ ，塔内液气比  $10 \text{ L/m}^3\sim 30 \text{ L/m}^3$ ；焚烧炉焚烧温度  $850^\circ\text{C}$ 、炉内焚烧时间  $8 \text{ s}$ ，或焚烧温度  $1000^\circ\text{C}$ 、炉内焚烧时间  $5 \text{ s}$ 。

#### 6.6.3.5 S-Zorb 再生烟气

S-zorb 装置生产过程中，吸附剂再生产生含  $\text{SO}_2$  约 1%~6% 的烟气，直接排放不能满足环保要求。目前，国内外 S-zorb 再生烟气处理方法有钠碱洗涤工艺和进硫磺回收装置处理。S-Zorb 再生烟气宜进硫磺回收装置热反应炉或尾气加氢反应器回收处理，其掺入量以不影响硫磺回收装置正常操作为宜。当 S-Zorb 装置相距硫磺回收装置  $800 \text{ m}$  以上时，可采用氢氧化钠溶液吸收处理，采用文丘里管+填料塔，文丘里管液气比  $1 \text{ L/m}^3\sim 2 \text{ L/m}^3$ ，填料塔液气比  $3 \text{ L/m}^3\sim 5 \text{ L/m}^3$ ，脱硫废水用空气氧化处理，净化烟气和脱硫废水达标排放。

#### 6.6.3.6 重整催化剂再生烟气

当重整再生烟气中的氯化氢超标排放时，可采用碱性吸附剂或碱液洗涤处理，碱性吸附剂的床层空速为  $200 \text{ h}^{-1}\sim 800 \text{ h}^{-1}$ 。有机物超标时可采用催化氧化处理或送加热炉焚烧处理。

#### 6.6.3.7 氧化脱硫醇尾气

在液化烃或汽油空气催化氧化法脱硫醇过程中，产生恶臭气味严重的氧化脱硫醇尾气，液态烃氧化脱硫醇尾气总烃  $(2\sim 4)\times 10^4 \text{ mg/m}^3$ 、有机硫化物  $(2\sim 5)\times 10^4 \text{ mg/m}^3$ ，主要污染物是二甲二硫等有机硫化物；汽油氧化脱硫醇尾气总烃  $(3\sim 6)\times 10^5 \text{ mg/m}^3$ ，有机硫化物  $(1\sim 3)\times 10^3 \text{ mg/m}^3$ ，主要污染物是汽油油气和二甲二硫等有机硫化物。

为处理氧化脱硫醇尾气，国内曾建有专用焚烧炉，有常温柴油吸收装置，也有将其输送到硫磺回收尾气焚烧炉焚烧处理。由于氧化脱硫醇尾气含大量的过剩空气，直接焚烧有一定安全风险，所以还有炼油厂将其直接排放。

汽油、液态烃氧化脱硫醇尾气宜采用低温柴油吸收-氢氧化钠碱液脱硫处理工艺。其中，柴油吸收汽油油气、有机硫化物，氢氧化钠溶液吸收柴油夹带并释放的硫化氢。

汽油氧化脱硫醇尾气经过低温柴油吸收，油气回收率应大于 97%，有机硫化物去除效率应大于 99%，

净化尾气非甲烷总烃浓度小于 25000 mg/m<sup>3</sup>；液态烃氧化脱硫醇尾气经过低温柴油吸收，有机硫化物去除率应大于 99%，净化尾气非甲烷总烃浓度小于 25000 mg/m<sup>3</sup>。为了达到更高的环保要求时，净化气可再进催化氧化装置、加热炉、焚烧炉、锅炉等进一步深度处理，要求入进焚烧装置的废气有机物（包括甲烷）浓度小于 25 % LEL。

#### 6.6.3.8 火炬烟气排放控制

火炬气经过有机胺吸收脱硫，硫化氢要求小于 30 mg/m<sup>3</sup>。通过火炬监控记录、氮气置换、控烟等措施，保障火炬正常工作、燃烧完全。

#### 6.6.3.9 污水集输系统排气控制

为减少污水集输系统的恶臭污染和污水渗漏，目前国内有将污水沟渠管道化的倾向，污水泵送，管道高架；同时，相邻车间的集水井、隔油池尽可能合并，减少集水井、隔油池数量，集水井、隔油池加盖板，减少恶臭气体散发；排气应通过处理达标排放。

#### 6.6.3.10 污水处理场高浓度废气

调节池、隔油池、浮选池散发的恶臭气体含有高浓度 VOCs 和一定量的 H<sub>2</sub>S 和氨，其散发机理与储罐有相似之处，但还有污水夹带释放气、池底泥厌氧发酵释放气、浮选释放气等。污水处理场高浓度 VOCs 废气宜采用“预处理-催化氧化”或焚烧法处理，废气焚烧装置可选用蓄热燃烧（RTO）装置、加热炉、焚烧炉、锅炉；优选“预处理-催化氧化”法。

污水处理场高浓度废气中含有还原性总硫（硫化氢和有机硫化物）和油气，废气中的硫化物影响催化剂的催化活性，另外，收集废气中油气浓度有波动，其将引起催化剂床层温度变化。因此，气体在进入催化氧化反应单元前，需要进行“脱硫及总烃浓度均化”预处理。通过脱硫及总烃浓度均化剂床层，将废气中的还原性总硫（硫化氢和有机硫化物）降到 30 mg/m<sup>3</sup> 以下，通过炭基脱硫及总烃浓度均化剂的吸附与解吸作用，使进入催化氧化反应器的废气总烃浓度相对稳定，减缓催化剂床层温度的波动，脱硫及总烃浓度均化剂床层空速为 60 h<sup>-1</sup>~260 h<sup>-1</sup>。污水处理场隔油池等高浓度废气经过脱硫、浓度均化控制等预处理后进入催化氧化反应器处理，通过空气或氮气稀释、加大引气量等方式，控制进入催化氧化反应器的有机物浓度小于其爆炸极限下限（LEL）的 25%。污水处理场高浓度废气进焚烧装置的废气有机物（包括甲烷）浓度小于 25 % LEL。

#### 6.6.3.11 污水处理场低浓度废气

生化处理单元和污泥处理单元散发的恶臭气体含有低浓度硫化物和 VOCs，散发气体来自生化曝气供氧、污水厌氧释放气、污泥分解释放气等。污水处理场曝气池等低浓度臭气的处理方法有洗涤—吸附脱硫—吸附均化法、碱液-次氯酸钠溶液氧化洗涤法、生物脱臭、焚烧法处理等。低浓度臭气经过洗涤、吸附、生物脱臭等单元处理可达标排放。但对于特殊地区，经过处理的气体可安全控制进入锅炉、加热炉、焚烧炉、蓄热燃烧装置等进一步焚烧处理，进入焚烧处理设施的废气有机物浓度应小于 25% LEL。

洗涤—吸附脱硫—吸附均化法处理低浓度臭气，通过洗涤脱除污泥飞沫，通过碱性金属氧化物、碱性活性炭等吸附剂脱除硫化物，通过活性炭吸附/解吸实现 VOCs 浓度均化处理。被 VOCs 饱和的活性炭可定期用热空气或水蒸气等再生，热空气再生气宜进污水处理场高浓度废气催化氧化反应器处理；水蒸气再生气可通过冷凝回收凝结油，凝结水去含油污水处理系统；洗涤脱除污泥飞沫的效率应大于 95%，净化气符

合 GB 14554 等标准。

生物脱臭处理低浓度臭气宜采用固定微生物床层，利用微生物降解恶臭物质，适宜于处理浓度低、组份简单的硫化物、VOCs 废气；生物脱臭装置应有营养液供应系统，不宜使用秸秆等易腐烂降解产生恶臭的填料；塔内气速 0.1 m/s~0.3 m/s，塔内有 1~2 个填料层，每层高 1 m~2 m，空速 200 h<sup>-1</sup>~600 h<sup>-1</sup>，液气比 0.1 L/m<sup>3</sup>~0.4 L/m<sup>3</sup>，塔内温度 30℃~40℃，净化气符合 GB 14554 等标准。

#### 6.6.3.12 挥发性有机液体装载作业废气

汽油和石脑油装载作业油气回收，一般采用低温柴油吸收、活性炭吸附—真空再生、柴油吸收—膜分离、冷凝法及其组合工艺。对煤油、柴油、芳烃、溶剂油、原油装载作业排气治理，宜采用活性炭吸附—热再生或催化氧化等工艺；采用水蒸气再生饱和活性炭，再生气须通过冷凝—油水分离回收油品，不凝气返回吸附床；采用热氮气或热瓦斯气再生活性炭，再生气须冷却（回收凝析油）进瓦斯管网；具体工艺，需根据废气污染物浓度、净化要求、技术经济性等综合比较确定；汽油、石脑油、煤油、柴油、芳烃、溶剂油、原油等装载作业排气经吸收、吸附、冷凝、膜分离回收处理后达不到环保标准要求，可再进催化氧化装置、蓄热燃烧装置、加热炉、焚烧炉、锅炉等进一步深度处理；油气（或 VOCs）回收装置尾气采用催化氧化装置、蓄热燃烧装置、加热炉、焚烧炉、锅炉等进一步深度处理时，要求入进焚烧装置的废气有机物（包括甲烷）浓度小于 25 % LEL。

#### 6.6.3.13 挥发性有机液体储罐废气

炼油企业储罐排放气可参考 GB 20950、GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》及北京、天津等相关地方排放要求，根据储存物料的真实蒸气压、储存容积等选择合适的储罐类型、油气回收方法。

a) 酸性水罐、污油罐、粗汽油罐、粗柴油罐、高温蜡油罐、高温沥青罐区等应进行氮气保护、密闭收集引气、排放气减排和排放气处理。

b) 高温污油罐、高温蜡油罐等排出的废气温度较高，含有大量的饱和水蒸汽，气体在进入油气回收和脱臭装置前，需要对废气进行冷却、气液分离等，将废气温度降到 45℃ 以下，分离出气体携带的大量水分。

c) 酸性水罐、污油罐、粗汽油罐、粗柴油罐、高温蜡油罐、高温沥青罐等储罐排气宜采用低温柴油吸收—氢氧化钠（或有机胺 MDEA）溶液脱硫工艺处理技术，净化气油气浓度小于 25000 mg/m<sup>3</sup>，硫化氢、有机硫化物去除率 99% 以上。

d) 总罐容≥3 万 m<sup>3</sup> 的汽油和石脑油浮顶罐区，宜配套活性炭吸附、低温柴油吸收、冷凝、膜分离油气回收装置，用于罐体变形或浮盘损坏等异常工况时的油气回收处理。

e) 煤油、柴油、芳烃、溶剂油罐区排放气，宜先采用浮顶罐减少罐区油气排放。

f) 正常工况下的汽油、石脑油、原油浮顶罐区，以及煤油、柴油、芳烃、溶剂油罐区排放气需要治理，可根据油品性质参见油品装载作业排气控制及处理技术要求选择合适的排气处理方法。

g) 挥发性石油液体储罐排放气经过吸收、吸附等回收处理后净化气中非甲烷总烃小于 25 g/m<sup>3</sup>，但达不到小于 120 mg/m<sup>3</sup> 或更低的环保要求，需要进一步治理，可进催化氧化装置、蓄热燃烧装置、加热炉、焚烧炉、锅炉等处理，要求入进焚烧装置的废气有机物（包括甲烷）浓度小于 25 % LEL。

#### 6.6.3.14 装置检维修排放气

炼油装置停工检修过程的油料、废水、废气会集中大量排放，处理不当，会导致严重的恶臭污染和大量 VOCs 排放，造成环境污染和资源浪费。国内曾发生多起因停工检修吹扫气未处理完全排放到环境中引发的居民投诉事件。

GB31570-2015《石油炼制工业污染物排放标准》要求，用于输送、储存、处理含挥发性有机物、恶臭污染物物料的生产设施，水、大气、固废污染控制设施在检维修时清扫气应导入回收或处理装置。

在难以建立密闭蒸罐、清洗、吹扫产物密闭排放管网的情况下，可采用移动式设备处理检修过程排放废气，处理方法包括冷凝、吸附、吸收、催化氧化等；VOCs 总去除效率应大于 97%，净化气达标排放。

#### 6.6.4 二次污染物控制

本节规定了石油炼制废气治理过程中产生的废水、烟气脱硝废催化剂、催化氧化废催化剂、脱硫及总烃浓度均化剂以及油气回收废活性炭的处置方法。

#### 6.6.5 安全措施

由于石油炼制废气中的主要污染物是 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、VOCs、H<sub>2</sub>S 等，属于有毒、有害、易燃、易爆气体，在设计废气治理装置时，安全措施是首要考虑的因素。

本节主要规定了石油炼制废气治理工程设计中所涉及的安全防范措施，如设置事故报警装置、安装阻火器、设备及电气仪表的防爆、以及保温、消防、应急处理措施等。

#### 6.7 主要工艺设备与材料

石油炼制废气治理工程所涉及到的设备较多，各种设备的选取均应满足国家相关标准的要求。本标准介绍了主要设备和材质的选择要求；规定了关键设备选型的技术依据和应采用的制造标准；对低温柴油吸收、油气冷凝回收、油气回收膜分离以及生物脱臭等装置在选型和选用方面提出了具体要求。

#### 6.8 检测与过程控制

本标准规定了石油炼制废气治理工程应根据废气的特点、处理技术和工艺路线，合理设置采样位置、检测项目以及控制参数。通过对检测参数的监控和调节，使工艺过程达到监测指标，便于维护和管理。

#### 6.9 主要辅助工程

辅助工程是废气治理工程的必要组成部分，是实现工艺目标的辅助手段。本标准规定了与工艺配套的电气、给排水和消防系统等辅助工程应执行的设计标准。

#### 6.10 劳动安全与职业卫生

废气治理工程本身是环保行为，但在实施过程中也会产生二次污染及安全隐患。本标准要求严格贯彻执行国家现行劳动安全、职业卫生等方面的相关标准。

#### 6.11 工程施工

本标准给出了废气治理工程施工的基本要求。包括工程施工中使用的设备、材料和器件应满足的标准，以及工程变更、工程安装和施工完成后装置调试的具体要求等。

#### 6.12 运行与维护

废气治理设施运行达标是治理工程的目标，维护是保证设施系统长周期正常稳定运转的关键。治理工程应纳入生产管理中，并配备专业管理人员和技术人员。本标准要求建立健全与治理设备相关的各项规章制度，以及运行、维护和操作规程，建立主要设备运行状况的台账制度，还要建立应急环境监测机制和事

故处理措施，这些也是环保部门对治理工程进行检查的依据。

## 7 标准实施的环境效益与经济技术分析

石油炼制工业排放废气的污染物源较多，各污染物源排放的废气性质各异，相应的废气治理技术也不同。其中主要的污染物有SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、VOCs、臭气等。随着国家相关排放标准的日益严格，目前迫切需要整理和规范成熟、经济的废气治理技术。本规范的实施可促进石油炼制工业环保技术水平的提高，为废气治理达标排放提供了坚实的技术支持，通过从源头的减排控制到废气末端处理，可实现污染物达标排放和总量控制目标。本规范的实施也将促进石油炼制企业清洁生产，以减少污染物排放为目标，有利于保护生态环境和人们的身体健康，同时对有用资源的回收利用，达到节约资源的目的。

## 8 标准实施建议

本标准作为我国环境技术管理体系中的一部分，在编制过程中，有关条款直接引用了现有国家标准或行业标准的内容，尽量避免重复，力求简化。内容上力求突出石油炼制废气处理工程特有的技术要求，层次上尽量体现与各标准之间的衔接。因本标准为首次制定，实施一段时间后，根据反馈的问题和技术进步情况，进行修订完善、更新标准的内容。