

炼油企业恶臭废气治理技术

恶臭作为一种环境公害，在世界范围内受到越来越多的关注。在日本，恶臭投诉仅次于噪声，占环保投诉案件量的第二位。石油炼制是一个恶臭污染较重的行业，近年来，我国炼油企业恶臭扰民案件迅速上升，有的恶臭污染甚至酿成公害事件，受到国家环保局查处。因此，开展炼油企业恶臭污染控制治理十分必要。

1、炼油厂恶臭污染物及其控制标准

恶臭是刺激人的嗅觉器官、引起不愉快或厌恶、损害人体健康的气味。抚顺石油化工研究院（简称 FRIPP）在对多家炼油企业的恶臭污染调查中，曾测定、检出过硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、甲硫醚、乙硫醚、二硫化碳、二甲二硫、氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、苯酚、甲酚、总硫、总烃、C1~C8。烃等物质和项目，可以将这些恶臭污染物归类为硫化物、烃类、氨、有机胺等。我国炼油企业要控制上述恶臭污染物，应同时执行《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)和《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)。

2、炼油厂恶臭污染源及其综合治理技术

炼油工业的恶臭污染源有 10 多种，其污染类型及治理技术有：

2.1 碱渣湿式氧化脱臭

催化汽油碱渣、液态烃碱渣含有高浓度 Na_2S 和有机硫化物(盐)， $\text{pH}>12$ ，传统的处理方法是加酸调节 pH 到中性，进污水处理场处理。在碱渣加酸调 pH 过程中，产生高浓度 H_2S 气体，极易造成恶臭污染和中毒事件。

2000年,FRIPP开发的碱渣湿式氧化处理技术通过了中石化组织的技术鉴定。这项技术能够在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$, $0.9\sim 3.2\text{MPa}$,用空气中的氧将碱渣中的硫化钠和有机硫化物氧化为硫酸钠,将部分有机物氧化为 H_2O 和 CO_2 ,脱除COD,防止碱渣中和处理时产生 H_2S 恶臭气体。目前,这项技术已在国内近20家企业应用。

2.2 焦化冷焦水密闭冷却循环使用

从焦化塔排出的冷焦水温度可达 85°C 以上,含有挥发烃、重油和焦粉等,按传统处理方法,冷焦水经过隔油池、敞开式空气凉水塔冷却到约 50°C ,返回焦化塔循环使用。其中,在隔油池或敞开式空气冷却过程中,散发出大量的恶臭气体,严重污染车间环境。

中石化组织华东理工大学等参与开发的冷焦水密闭处理技术,能够有效控制恶臭污染。这项技术的特点为:

(1)采用“高温水—低温水混合注水技术”,即把部分经过冷却处理的冷焦水注入高温来水中,控制水温在 70°C 以下,然后一起进入冷焦水隔油池或储罐,减少恶臭气体散发;

(2)在隔油池或储罐中,采用重力分离方法除去比水重的焦粉并去除一部分吸油后密度减小的焦粉和一部分浮油;

(3)采用旋流分离器强化分离密度接近于水的那部分焦粉和大量的重油;

(4)用密闭式空气冷却器取代敞开式空气凉水塔,消除冷却过程的恶臭污染。目前,该技术已在近30套大型延迟焦化装置上推广应用。

2.3 常减压“三顶气”压缩进瓦斯管网

中石化某分公司加工高硫原油后，其常减压蒸馏装置的“三顶气”排放量大幅度增加，减顶气不能完全进入加热炉作为燃料燃烧，剩余部分只能放空，对周围环境造成严重恶臭污染。

2005年，该分公司采取措施，将初馏塔顶提压至0.28MPa，尽量回收液态烃，同时确保初顶气直接进入系统瓦斯线去脱硫；将常顶气、减顶气用螺杆压缩机提压至0.20MPa进瓦斯线去脱硫，消除了减顶气直接排放造成的恶臭污染。

2.4 污水处理场恶臭气体治理

石化污水处理场是重要的恶臭气体散发源，散发的恶臭污染物有硫化氢、有机硫化物、氨和挥发性有机物（VOC）等，按污染物浓度高低，可以将污水场恶臭气体划分为以隔油池废气为代表的高浓度恶臭气体和以曝气池废气为代表的低浓度恶臭气体。

为治理隔油池、调节池、浮选池、污油罐等散发的高浓度恶臭气体，FRIPP开发了“脱硫及总烃浓度均化—催化燃烧”处理技术。这项技术，采用多功能吸附剂，将废气中的绝大部分硫化物吸附脱除，防止催化燃烧催化剂中毒；通过多功能吸附剂对烃类化合物的吸附/解吸，使不断波动的有机物浓度得到稳定化处理；采用蜂窝状Pt/Pd贵金属催化剂，在反应器入口温度200~300℃，床层空速20000~40000h⁻¹条件下，废气中的非甲烷总烃可以从2000~8000mg/m³降到120mg/m³以下，净化气体无不良气味，符合GB14554—93和GB16297—1996排放标准。目前，该技术已在中石化广州分公司等6家企业

推广应用。

为治理曝气池等散发的低浓度恶臭气体，FRIPP 先后开发了适用于不同工况的洗涤—活性炭吸附法、生物滤塔法、吸附浓缩—催化燃烧法专利技术。

洗涤—活性炭吸附法，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 5mg/m³ 以下，将非甲烷总烃降到 50mg/m³ 以下。饱和活性炭用 120℃ 以上的高温蒸汽再生，重复使用。

生物滤塔法，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、湿度和营养成分等，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。

在有隔油池等高浓度气体“脱硫及总烃浓度均化—催化燃烧”处理装置的情况下，FRIPP 建议采用吸附浓缩—催化燃烧法处理曝气池等低浓度气体。即来自曝气池等散发的低浓度恶臭气体，首先采用污水场的废水（可调 PH）洗涤，脱除硫化物、氨、酚等污染物，洗涤水进污水处理场处理；洗涤净化气再进活性炭罐吸附脱烃，饱和活性炭用来自催化燃烧装置的高温净化尾气再生，高温净化尾气携带再生脱附的烃类化合物进催化燃烧装置处理。

2.5 酸性水罐和含硫油罐排放气的安全、控制和治理

酸性水，又称含硫含氨污水，通常夹带一定量的油品进入储罐，从储罐排出的恶臭气体中含有硫化氢、有机硫化物、氨、烃类化合物、水蒸气和空气。

恶臭污染比较严重的含硫油罐包括半成品油罐和污油罐，这类油罐排放的气体中主要含有硫化氢、有机硫化物、烃类化合物和空气。

恶臭气体中的硫化物能够与储罐内壁上的铁反应生成硫化亚铁，在空气和烃类化合物存在下，可能发生硫化亚铁自燃导致储罐爆炸。为保障酸性水罐和含硫油罐的安全使用、减少和治理恶臭气体排放，FRIPP 开发了如下技术：

(1) 采用罐内惰性气体保护，保障酸性水罐和含硫油罐的使用安全。根据企业的实际情况，惰性气体可以是氮气、硫磺装置的 SCOT 尾气或经过净化处理的烟气。

(2) 采取措施，减少恶臭气体排放。减排措施包括：

a) 脱气罐。在酸性水进储罐之前，先进脱气罐，脱除在较高压力下溶于含硫污水中的硫化氢、低碳烃，气体排入低压瓦斯管网。

b) 建立罐区罐顶气连通管网和缓冲罐。当一个罐进料，而另一个罐出料时，这两个罐之间通过管道和缓冲罐形成气体“呼”与“吸”的关系，减少废气排放量。

c) 控制来料温度，进入储罐的含硫污水或油品温度高，物料蒸气压就大，挥发排放的大气污染物就多，因此，降低来料温度将减少废气排放量。一般应在产生含硫污水或油品的车间将它们的温度冷却

到 45℃ 以下。

d) 保持含硫污水在适当的 pH 值，通过控制污水中的氨与硫化氢的比例或加入适量氢氧化钠控制含硫污水的 pH，可以减少硫化氢和氨的挥发量。

e) 拱顶罐改为浮顶罐，拱顶罐改为浮顶罐，或罐区气体缓冲罐为浮顶气柜，可减少废气排放量。

(3) 采用洗涤—冷凝—吸附工艺处理酸性水罐排放的恶臭气体。从酸性水罐排出的恶臭气体，首先进入洗涤器，用氨水或氢氧化钠溶液吸收脱除硫化氢，当吸收液中含有氧化剂时，能够同时脱除有机硫化物；从洗涤器排出的气体进入氨蒸发冷凝器，冷凝脱水和部分烃类化合物，液氨来自酸性水汽提装置的氨压缩机系统，蒸发产生的氨再返回去压缩循环；从冷凝器排出的气体进入活性炭床层吸附处理，净化气体达标排放，饱和活性炭用 6~8kg/cm² 过热水蒸汽再生，再生气冷凝为油—水两相，进酸性水罐，不凝气低压瓦斯管网。

(4) 含硫油罐排放气处理。根据恶臭气体组成，含硫油罐排放气可选用吸附或洗涤—吸附等组合工艺。

2.6 轻质油品装车过程的油气减排和回收

轻质油品、芳烃装车过程，易散发大量油气。液下装车、在油罐与槽车之间安装回气管路可以减少油气排放；针对不同的工况，排放的油气可以分别采用吸附法、吸收法、冷凝法和膜法回收，相对而言，前 3 种技术更成熟，在国内外应用也更多。目前，中石化组织开发的活性炭吸附法、专用溶剂吸收法都已实现工业应用；FRIPP 设计开发

的三级冷凝油气回收装置正在进行工业化应用试验，冷凝温度分别为一级 4℃，二级—25℃，三级 “—60℃，油气浓度 30%~60% (V)，以 C3~c3 组分为主，油气回收率 80%~95%。

2.7 汽油氧化脱硫醇尾气治理

汽油氧化脱硫醇尾气恶臭污染严重，它含有高浓度挥发性有机物、二甲二硫等有机硫化物、氧气和氮气，不能进瓦斯管网，进焚烧炉也有回火爆炸的危险，因此，国内炼油厂大多直接排放或高架排放。

为治理汽油氧化脱硫醇尾气和液态烃氧化脱硫醇尾气，FRIPP 和中石化沧州分公司合作开发了“冷凝油气回收—不凝气蓄热燃烧”处理技术，建成尾气处理量 200m³/h 的工业化试验装置，工业化试验表明，冷凝油气回收率可达 80%—90%，每天可回收轻质馏分油 1~2t，不凝气油气浓度 1%~3%，不凝气与适量空气混合一起进入蓄热燃烧装置处理，净化气体总烃浓度 50~100mg/m³，符合 GB14554—93 和 GB16297—1996 排放标准。

2.8 克劳斯尾气催化焚烧处理

克劳斯硫回收工艺尾气中含有一定量的硫化氢和有机硫化物，从安全和满足恶臭污染物排放标准的角度，必须焚烧后才能排放。

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，操作条件不易控制，易发生炉膛超温、炉体变形事故，焚烧炉寿命较短。催化焚烧温度 300~400℃，能耗和操作费用节约近 50%，是一种安全、节能的新技术。目前，国内普遍采用热焚烧技术，国外法国石油研究院 (IFP)、壳牌 (Shell) 和法

国罗纳—普朗克公司都有催化焚烧技术，应用壳牌（Shell）技术的催化焚烧装置有 30 多套。

FRIPP 开发的 FC1—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 6000h⁻¹、水蒸汽 3%~5% (v/v)、过氧系数 1.5~2.0、硫化氢进气浓度约 2000mg/L、羰基硫进气浓度约 700mg/L 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 150mg/L 时，其转化率高于 70%。净化气体达标排放。

2.9 设备和管阀件泄漏检测维修程序

Exxon 公司的统计表明，炼油厂设备和管阀件泄露排放的挥发性有机物（VOC）占其 VOC 排放总量的 40%~60%，常见的泄露点包括阀、泵、法兰、接头等，泄漏排放的污染物中相当一部分属于恶臭污染物。泄露是随机的，极少重复发生，目前国内还是通过人工肉眼观察来发现泄漏现象并进行处置。

在美国，已经建立了标准化的设备和管阀件泄漏检测维修程序（缩写 LDAR），它有传统 LDAR 和 SmartLDAR 两种，传统 LDAR 采用 EPA 方法 21（挥发性有机物泄露检测），用手持式仪器（如有机蒸汽分析仪、有毒蒸汽分析仪、光离子检测器等）定期检测每个部件；现行惯例是每个季度巡检一次，根据泄漏的污染物浓度、执行的维修等级和泄漏部件，决定是否处置和采用何种处置方式。

目前，FRIPP 和中石化金陵分公司正在参照美国标准，建立我国炼油企业的 LDAR，并将在金陵分公司 1~2 个恶臭污染严重的车间进

行应用示范。

2.10 停工检修恶臭污染控制和治理

众所周知，炼油厂停工检修过程易发生恶臭污染事故，目前，国内企业通过建立停工检修恶臭污染控制制度，注意施工期天气状况，吹扫蒸汽进冷凝器处理，使用专用溶剂清洗等措施来减少恶臭气体排放。对检修过程中，因为蒸汽吹扫、蒸罐或热空气吹扫而产生的恶臭气体，FRIPP 正在开发移动式（冷凝、吸收、吸附、催化燃烧）处理装置，可用于不同企业、不同装置的停工检修过程。

3、结语

十年来，我国开发应用的炼油企业恶臭污染综合治理技术有：碱渣湿式氧化、焦化冷焦水密闭冷却、常减压“三顶气”压缩进瓦斯管网、污水处理场废气催化燃烧、轻质油品装车过程油气减排和冷凝回收、酸性水罐和含硫油罐排放气洗涤—冷凝—吸附、汽油氧化脱硫醇尾气冷凝回收油气—不凝气蓄热燃烧等；正在研究开发的有克劳斯硫回收尾气催化燃烧、设备和管阀件泄漏检测维修程序（LDAR）等。随着我国社会和经济的快速发展，以及人民对生活环境质量要求的不断提高，我国炼油企业恶臭污染治理技术达到一个更高的水平。

淄博康业环保科技有限公司科技研发中心

2016年12月13日