

我国炼油工业面临的环境压力及展望

宋锦玉*, 于万舒, 裴永浩, 史春薇, 闫玉玲, 宋官龙

(辽宁石油化工大学, 辽宁抚顺 113001)

摘要: 炼油工业是我国国民经济的支柱产业, 同时也是污染物的排放大户, 在生产过程中排放大量的废水、废气与固体废弃物。因此, 在各大城市频繁出现雾霾等环境问题的今天, 我国的炼油工业面临着巨大的环境压力。本文介绍了我国炼油工业面临的环境压力及炼油工业污染物质的处理方法, 同时介绍了炼油工业环境保护的现状及其存在的问题, 并进行了展望。

关键词: 炼油工业; 环境保护; 污染物; 废水; 排放气; 固形废弃物; 噪音

中图分类号: TE991

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0008-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.01.002

Environmental pressures of oil refining industry in China

SONG Jin-yu*, YU Wan-shu, PEI Yong-hao, SHI Chun-wei, YAN Yu-ling, SONG Guan-long

(Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Oil refining industry is not only the pillar industry of our national economy but also the major emitters of pollutants. It emits a lot of waste water, exhaust gas and solid waste in the production process. Therefore, with the frequent appearance of environmental problems such as haze in major cities, China's refining industry is facing with enormous environmental pressures. In this paper, the environment pressures that China's refining industry are facing with and the treatment for refining industry pollution are introduced. At the same time, the present situation and existing problems on environmental protection of oil refining industry are also described. The prospects of oil refining industry in the future are proposed as well.

Key words: refining industry; environmental protection; pollutant; waste water; exhaust gas; solid waste; noise

炼油工业是我国国民经济的支柱产业, 同时也是污染物的排放大户, 在生产过程中排放大量的废水、废气与固体废弃物。在各大城市频繁出现雾霾等环境问题的今天, 随着我国对环境保护重视程度的提高及人们环保意识的增强, 我国炼油工业面临着巨大的环境压力。了解我国炼油工业面临的环境压力及存在的问题、炼油工业污染物质的处理方法、炼油工业环境保护的现状具有非常重要的意义。

1 炼油工业面临的环境压力

1.1 车用燃料质量标准更加苛刻

随着经济的发展及汽车保有量的增加, 我国的大气环境尤其是特大都市的大气环境的污染程度因汽车尾气排放量的增加而变得越来越严重, 而车用燃料质量是影响大气环境的主要原因之一。因此, 石油炼制业应对环境的压力变得越来越大。

为了降低大气污染程度, 我国于2013年4月召开特别会议, 提出从2014年开始在全国范围内对汽油实施国家标准4(相当于U4燃料标准), 从2015年开始对柴油实施国家标准4(相当于U4燃料标准)。在北京、上海及江苏省的几个大城市则使用相当于U5的汽油标准, 从2018年开始在全国范围

内实施。

与原来的车用燃料质量标准相比, 国标4要求进一步降低硫、金属、烯烃及其他有害污染物质的含量, 而且要求改善汽油的蒸气压、柴油的燃料特性, 因此加大了炼油工业的压力。

1.2 强化产业污染物标准

为了满足更加苛刻的车用燃料质量标准, 石油炼制业需要引进从汽油、柴油馏分中去除有害物质的处理方法及装置。在这些污染物中, 包括提高燃料质量所采用的工艺中排放的废气及废水。在实施更加苛刻的车用燃料质量标准的同时, 政府要推进工业生产, 尤其是重工业及石油化学工业的污染物排放相关的环境标准。其结果, 对炼油厂带来了新的难题。

与过去相比, 我国“十二五”规划更加重视环境保护。国家环境保护计划要求降低废水中的化学需氧量(COD)及氨态氮的排放量, 同时要求降低SO₂、NO、微小颗粒物质(PM_{2.5})的排放量。环境保护目标是: 与2010年相比, 到2015年将COD及SO₂质量分数降低到8%, 氨态氮及NO质量分数降低到10%。从东部到北部地区的严重的雾霾, 成为降低PM_{2.5}及将PM_{2.5}提升到环境保护的高度的重要原

因。可以说,炼油工业已成为众矢之的。

1.3 国家环保总局制定炼油工业污染物排放国家标准

1997年以来,我国一直根据国家一般环境标准——污水综合排放标准(GB 8978—1996)^[1]及大气污染物综合排放标准(GB 16297—1996)^[2]对炼油厂的废水及排放气进行管理。石油炼制业排出的废弃物不仅量大,而且有害,所以国家环境保护总局为了更加严格地对炼油工业的废弃物进行管理,提出了炼油工业污染物排放国家标准,并要求于2014年7月1日起实施。

新标准对炼油厂的废水及排放气等污染物质的排放提出了更加苛刻的要求。新旧标准对比情况见表1至表6^[3]。

表1 炼油厂排放废水中有害物质的最大容许值

质量浓度指标	最大容许值 mg/L(pH除外)		
	最大容许值		
	2014年 7月1日以前	从2014年 7月1日开始	特别地区 ^①
pH	6~9	6~9	6~9
悬浮物	150	70	15
化学需氧量(COD)	120	80	60
生化需氧量(BOD)	30	20	10
硫化物	1.0	1.0	1.0
石油类	10	5	1.0
挥发酚	0.5	0.5	0.1
氨氮	25	17	5.5
总氮	40	25	8
总酚	1.0	1.0	0.4
总铅	1.0	0.2	0.1
总砷	0.5	0.5	0.1
总铬	1.5	1.0	0.5
六价铬	0.5	0.2	0.1
总钒	1.0	1.0	0.5
总镍	1.0	0.5	0.1
总汞	0.05	0.05	0.05

注:①指的是高度开发或环境标准特别苛刻的地区,下同。

表2 催化剂再生工艺排放气中污染物质的最大容许值

质量浓度指标	最大容许值 mg/m ³		
	最大容许值		
	2014年 7月1日以前	从2014年 7月1日开始	特别地区
SO ₂	850	400	200
NO	300	200	200
颗粒物	150	50	50
镍及镍化合物	4.3	1.0	0.5
CO	500	300	100
非甲烷总烃	120	60	30

表3 酸性气体回收(硫)过程排放气中污染物质的

质量浓度指标	最大容许值 mg/m ³		
	最大容许值		
	2014年 7月1日以前	从2014年 7月1日开始	特别地区
SO ₂	960	400	200
NO	100	100	50
颗粒物	100	50	50
非甲烷总烃	120	60	30

表4 酸性气体回收(硫酸)过程排放气中污染物质的

质量浓度指标	最大容许值 mg/m ³		
	最大容许值		
	2014年 7月1日以前	从2014年 7月1日开始	特别地区
SO ₂	500	400	200
NO	100	100	50
颗粒物	150	50	50
硫酸雾	45	30	5
非甲烷总烃	120	60	30

表5 有机气体回收过程排放气中污染物质的

质量浓度指标	最大容许值 mg/m ³		
	最大容许值		
	2014年 7月1日以前	从2014年 7月1日开始	特别地区
SO ₂	100	80	50
NO	100	60	50
颗粒物	50	50	30
CO	500	300	100
非甲烷总烃	120	120	120
沥青烟雾	40	20	10
苯并芘	0.0003	0.0003	0.0003
苯	12	8	2
甲苯	40	25	5
二甲苯	70	40	10
酚类	50	20	20
氯	30	10	5

表6 锅炉排放气中污染物质的最大容许值 mg/m³

质量浓度指标	最大容许值 mg/m ³		
	最大容许值		
	2014年 7月1日以前	从2014年 7月1日开始	特别地区
SO ₂	400	100	50
NO	200	100	50
颗粒物	100	50	50
硫酸雾	45	50	30
CO	500	300	100
非甲烷总烃	120	60	30

2 炼油工业排放气中污染物质的处理

2.1 排气源

对炼油工业而言,排放气的主要排放源有催化裂化工艺中的催化剂再生、酸性气体回收工艺、有机气体回收设备及加热炉。排放气中的污染物质包括 SO_2 、 NO_x 、粒状物质、 CO 、非甲烷烃等。有些种类的有机气体排自有机气体罐(气体回收罐)及其他气体回收装置。排放的有机气体有可能包括 SO_2 、 NO_x 、 CO 、苯、甲苯、二甲苯、酚类、氯、沥青烟雾、粒状物质等。

随着燃料质量标准的越来越严格,加上大型催化裂化装置、密闭不充分的石油贮存及运输、高硫原油及重质原油的使用,同时为了满足越来越苛刻的排放气标准,我国炼油工业面临的问题不断增多。对我国而言,催化裂化装置的处理能力占石油炼制能力的30%以上。进口原油的2/3是高硫原油、高酸值原油或重质原油,我国炼油厂所处理的原油其平均硫质量分数超过1%。

硫含量是催化裂化工艺排放气中最需要解决的问题,同时在石油贮罐中泄漏的气体、废水及石油产品的装卸操作过程中排放的气体中也含硫。苯、甲苯、二甲苯等也是石油集装箱及搬运过程中泄漏的污染物质。

2.2 排放气的处理

在对排放到大气前的排放气中的污染物质进行特殊处理之前,我国的炼油工业为了最大限度地降低排放气中污染物质的含量,缓解处理污染物质工艺的负荷,使用无公害生产技术,有效地降低了排放气中污染物质的含量。所采用的主要方法包括:对催化裂化工艺的原料油进行加氢处理,大幅度降低 CO_2 及焦炭;回收催化剂再生工艺排放气中的 CO 及烃;通过二乙醇胺的脱硫将燃料气中的硫化物降低到小于 $20 \mu\text{g/g}$;通过冷却水的密闭循环降低热裂化工艺中的碳氢化合物及臭气物质含量;通过低氮燃烧技术进一步降低锅炉燃烧排放气中的 NO_x 含量;石油产品及气体用密闭容器进行贮存,防止烃向大气中蒸发,设置可回收蒸发轻质烃的气体罐;所有石油产品的贮存、装载和卸载,废水的收集、运输及处理均在密闭系统中进行;将高硫重油燃料用天然气及其他系列的气体替换。

我国炼油工业为了处理排放气而使用如下技术:从酸性气中回收硫的酸性水回收技术^[4-5];从油罐的排放气中除去硫及氮的先进 SO_x/NO_x 吸收及

氧化技术;为了降低从污水处理厂排放的气体,尤其是非甲烷烃排放气而采用的催化燃烧技术^[6];为了降低轻质烃回收工艺中非甲烷烃的排放而采用的活性炭吸附^[7]、碳纤维吸附、凝缩液回收等技术;降低臭气排放的生物处理技术^[8-9]。

3 炼油工业废水的处理

3.1 废水源

被油污染的水及被硫污染的水是在炼油工业最常见的废水。油水分离器、泵冷却水、油槽废水、研究所的废水均为废水源。

3.2 废水处理

我国的炼油工业主要采用如下方法进行废水处理:通过蒸汽回收 SO_2 、 CO_2 、氨及烃的酸性水除去法^[10];利用高温湿式空气氧化处理法^[11]将硫化钠及有机硫化物分解为硫化物及碱废水;

一般情况下,炼油工业的废液集中到集中型废水处理厂,通过隔油池、浮选、活性污泥法、膜生物反应等生物学处理技术进行处理。

4 炼油工业固形废弃物及噪音的处理

4.1 固形废弃物

对出自炼油工业的固形废弃物尤其是有毒的危险物质,我国一般由特殊作业承包商处理。我国固形产业废弃物处理相关的国家标准有:危险废物焚烧污染控制标准(GB 18484—2001)^[12]、危险废物贮存污染控制标准(GB 18597—2001)^[13]及一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准(GB 18599—2001)^[14]等。

4.2 噪音

厂区工业噪音国家标准(State Standard of Industrial Noise within Factory Zones)规定了管理炼油厂等企业的所有产业活动的规则。如果工厂远离住宅区及商业区,则工业噪音不存在什么大问题。但是,我国多数炼油厂在建厂初期虽然远离住宅区,但是随着工厂所在地区的开发,离住宅区及商业区变得比较近。其结果,降低工业噪音对炼油厂来说已经成为很难解决的问题。

5 炼油工业环境保护现状及展望

5.1 现状

从我国炼油工业废水的排放与排放气及环境保护情况可知,国有大型炼油厂废水的排放及排放气大多数都遵循相关的国家标准,95%以上的国有炼

油厂实施 GB 8978—1996 及 GB 16297—1996。

为了适应从 2014 年 7 月 1 日开始实施的新的炼油工业污染物排放国家标准,中国石油(CNPC)、中国石化(Sinopec)、中国海油(CNOOC)旗下的多数炼油厂对催化剂处理工艺中产生的排放气进行脱硫,使用完全密闭的石油贮藏设备及输送设备等,换言之,为了保护环境,使用先进的技术并改善废弃物处理设备、设置新设备。新标准中的废水、排放气中污染物质的允许量变得更加苛刻,但是国有石油公司具有雄厚的技术能力及资金,因此通过改善相关技术使废水及排放气中的污染物质含量满足新标准是完全没有问题的。但是,年蒸馏能力一般不足 100 万 t 的小型炼油厂,其二次加工能力,废水、排放气处理技术及装置容量都有限,因此,小型炼油厂的情况不容乐观。

我国主要石油炼制能力见表 7^[3]。

表 7 我国主要石油炼制能力(至 2013 年) 百万 t/a

企业名称	蒸馏能力	高硫处理能力	除焦化的二次处理能力	加氢处理能力
CNPC	200	45	114	95
Sinopec	300	173	153	205
CNOOC	44	12	19	8
其他国有企业 ^①	61	5	31	19
地方企业	171	6	79	60
总计	775	241	396	387

注:①包括延长石油集团、中国化工集团、中化集团、北方华锦化学工业集团等。

由表 7 可以看出,国有炼油厂的高硫处理能力、焦化以外的二次处理能力、加氢处理能力与蒸馏能力之比率较高,分别为 38.9%、52.5%、54.1%,而小规模的地方炼油厂分别为 3.5%、46.4%、35.1%,存在的差距较大。

5.2 存在问题

从长远来看,对我国炼油工业而言,在保护环境方面可能存在的问题有:

(1)我国对进口石油的依存度逐年增加^[15],到 2020 年估计超过 70%,我国炼油厂处理原油的平均硫质量分数将超过 1.2%。

(2)炼油工业污染物排放国家标准是在大城市频繁出现雾霾等问题之前制订的,我国正在面临环境状况急速恶化的压力,今后有可能还将出台更加苛刻的废弃物排放标准。

(3)炼油工业需要处理的主要污染物质依然是硫。采用目前的技术对催化裂化产品进行脱硫处理,可满足 U3 及 U4 车用燃料标准,但是要想满足 U5 硫质量分数小于 10 $\mu\text{g/g}$ 的标准,存在一定难度。可能需要对催化裂化原料进行脱硫处理,即需要对催化裂化原料进行预处理。

(4)在“十二五”规划中,我国将 NO_x 定为需要减排的物质。为此,对催化裂化装置及其他排放大量 NO_x 的装置,从保护环境的角度考虑应该设置脱 NO_x 装置。

5.3 展望

炼油工业排放的硫在排放气中所占的比例都比较高,例如,催化裂化装置超过 50%,加氢裂化装置超过 95%,焦化装置约为 30%。随着我国对进口石油储存度的提高^[15]及原油质量的劣质化,今后这一比例有可能将进一步增加,因此,为了满足新的更加严格的排放气标准,需要开发烟气脱硫技术,尤其是可处理高硫烟气并适用于所有炼油厂的工艺。

一般情况下,催化裂化装置在炼油厂中是硫排放量最大的装置,如果对催化裂化装置的原料进行包括脱硫及其他污染物质的预处理,则催化裂化的后处理装置(包括脱硫)可更加高效地运行。随着我国对进口石油依存度的提高及原油质量的劣质化,对催化裂化原料进行预处理会显得越来越重要。今后,可能有更多的炼油厂设置催化裂化预处理装置。

随着工业化及城市化的进行,位于住宅区及商业区附近的炼油厂数量增多,对废水、大气污染、工业噪音的投诉将增多。相当数量的大规模炼油厂,尤其是位于东南部沿海地区的 Sinopec 旗下的炼油厂,正搬至远离城市的地区。例如,广西壮族自治区的北海石化及浙江省的杭州炼油厂已远离城市区再建;山东省济南石化及江苏省金陵石化也完成了撤离的计划。今后,可能有更多的炼油厂搬至远离城市的地区。

总之,炼油工业虽然是我国国民经济的支柱产业,但同时也是污染物的排放大户,在生产过程中排放大量的废水、废气与固体废弃物。因此,我国炼油工业在环境保护方面面临着巨大的压力。炼油工业应采取战略性环境污染预防措施,即进行清洁生产^[16],全过程控制污染,减少污染物的排放,为改善我国环境做出应有的贡献。

(下转第 13 页)

Wahidul K. Biswas^[6]采用流线型的生命周期评价方法测定了100 m路基段相关的碳足迹和内涵能。结果表明,与100 m路段建设相关的GHG排放和内涵能分别为180.6 t(CO₂-e)(初始建设阶段28.0,建设阶段9.2,使用阶段143.4)和10.7 TJ。

2 沥青碳足迹研究过程

道路沥青碳足迹的研究主要为图1中框图部分所示。其中框图1由相关装置能耗数据得到,框图2由拌合厂的相关数据得到,框图3是施工过程中产生的排放。通过相关资料^[2-3]可知,道路沥青在混合料生产、铺筑以及使用过程中的碳排放极少,这里仅考虑原油萃取、运输及在炼厂内产生的排放。

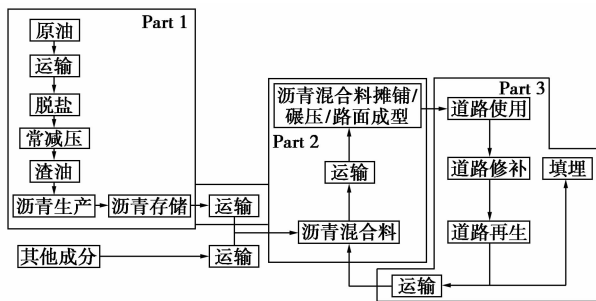


图1 道路沥青生命周期示意图

在本PCFP(摇篮-大门)中,所要评估的是1 t道路沥青产品在其生产阶段的CO₂排放或CO₂当量排放,计算原油萃取、原油运输、沥青生产及储存

4个生命周期阶段^[7-8]的温室气体排放。

2.1 原油萃取

油井生产的产物,经集中并初步分离为油气水3种流体。含油污水经水处理后,由注水井回注地层,以保持地层的能量。原油经脱盐降低盐含量后,进行稳定或拔顶(从塔器顶部抽出轻质油蒸汽),稳定后的原油作为油田产品送往炼厂。我国所产原油盐含量很少,在矿场一般不进行脱盐,脱盐工作放在炼厂。可由国际油气生产商协会(OGP)^[9]获取原油萃取分离数据。

对于原油萃取过程,基于原油类型及地点的不同,能源消耗值不同。OGP报告中给出的能源消耗范围为490~1580 MJ/t。多数能源是在当地产生的。汽柴油的分配比例取决于原油的类型,并已在相关数据库中给出。报道的能源值转变成质量,用卡值表示为柴油40.0 MJ/kg、汽油49.4 MJ/kg。

气体排放主要来源于燃烧、泄露和处理。原油萃取中,排放量最大的气体是CO₂。CO₂排放来源于用于产生能量的燃料的燃烧过程。甲烷排放主要来源于上述过程和排气孔。非甲烷挥发性有机物(NM VOC)的主要释放源是燃烧和泄露。NM VOCs主要是C₂~C₆的烃类。SO₂排放源于含S烃类燃料和天然气的燃烧氧化过程。氮氧化物的排放,主要是一氧化氮和二氧化氮,表述为NO_x,几乎都来源于燃料的燃烧。通过所用燃料及其排放因子可计算原油萃取阶段的温室气体排放。

(上接第11页)

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. GB 8978—1996 污水综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1996:1-21.
- [2] 国家环境保护总局. GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1996:1-21.
- [3] JPEC 石油エネルギー技術センター. 環境保護の最前線へと押し出される中国の製油所[DB/OL]. http://www.pecj.or.jp/japanese/minireport/pdf/H26_2014/2014-011.pdf.
- [4] 林本宽. 减少炼油厂酸性水量保护环境[J]. 炼油设计,1998,28(3):62-65.
- [5] 张明会,廖家祺,唐昭峥. 炼油厂酸性水和酸性气的集中处理[J]. 炼油设计,2002,32(4):47-51.
- [6] 刘永斌,程俊梅,程彬彬. 催化燃烧技术在炼油污水处理场恶臭治理中的应用[J]. 炼油技术与工程,2011,41(11):54-57.
- [7] 徐传海,魏新,酆和生,等. 生物活性炭工艺处理炼油厂反渗透浓缩水[J]. 化工环保,2011,31(2):148-151.
- [8] 牟彤,白冰,崔毓利. 高效生物处理技术在炼油厂碱渣废水处理中的应用[J]. 油气田环境保护,2007,17(1):23-26.
- [9] 张迪翀,刘延昭,张博,等. 我国油泥污染及处理工艺发展现状[J]. 化工管理,2014,(23):247-247.
- [10] 马恒亮,唐战胜,朱自新. 炼油厂酸性水罐恶臭治理探讨[J]. 炼油技术与工程,2013,43(8):52-55.
- [11] 邓德刚,周彤,秦丽姣. 高温湿式空气氧化工艺处理炼油废碱渣试验研究[J]. 炼油技术与工程,2015,45(1):15-19.
- [12] 国家环境保护总局. GB 18484—2001 危险废物焚烧污染控制标准[S]. 北京:中国标准出版社,2001:1-5.
- [13] 国家环境保护总局. GB 18597—2001 危险废物贮存污染控制标准[S]. 北京:中国标准出版社,2001:1-9.
- [14] 国家环境保护总局. GB 18599—2001 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准[S]. 北京:中国标准出版社,2001:1-6.
- [15] JX 日鉱石エネルギー. 世界の一次エネルギー消費の推移[EB/OL]. [2011-05-28]. <http://www.noe.jx-group.co.jp/binran/data/pdf/1.pdf>.
- [16] 潘玉英,全纪龙,袁九毅. 石油炼制项目环境影响评价中的清洁生产评价[J]. 环境科学与技术,2009,32(10):185-189. ■