

石油化工废气治理技术与达标排放研究

张少美

新地能源工程技术有限公司石家庄能源化工技术分公司, 河北 石家庄 050000

[摘要]石化产业是产生挥发性有机挥发物以及其他如硫化物、氮氧化合物等主要大气污染物的重要工业生产单元。面对着愈加严格的国标排放要求, 废气治理技术和达标排放管控一体化的发展成为了行业的重中之重。对石化废气的主要来源、污染特性进行总结归纳, 分别介绍回收类、销毁类以及组合工艺这三种治理技术的基本原理及其适用情况。介绍了油气回收、催化氧化、除硫除硝和恶臭处理等一系列专项技术的发展状况。并根据目前最新的国家及行业排放标准, 剖析达标排放的影响因素, 在此基础上提出了治理过程的安全防护措施及绿色发展相结合的具体建议。研究分析, 复合处理工艺适用于复杂的工况废气, 标准体系建设促进治理技术水平发展明显有效, 治理设施运营管理并重及减少源头是低成本达标措施。

[关键词]石油化工; 废气治理; 达标排放

DOI: 10.33142/sca.v9i5.19733

中图分类号: TE992.1

文献标识码: A

Research on Petrochemical Waste Gas Treatment Technology and Standard Emission

ZHANG Shaomei

Shijiazhuang Energy Chemical Technology Branch of Xindi Energy Engineering Technology Co., Ltd., Shijiazhuang, Hebei, 050000, China

Abstract: The petrochemical industry is an important industrial production unit that produces volatile organic compounds and other major atmospheric pollutants such as sulfides and nitrogen oxides. Faced with increasingly strict national emission requirements, the development of integrated waste gas treatment technology and standard emission control has become a top priority for the industry. Summarize and summarize the main sources and pollution characteristics of petrochemical waste gas, and introduce the basic principles and application of three treatment technologies: recycling, destruction, and combined processes. Introduced the development status of a series of specialized technologies such as oil and gas recovery, catalytic oxidation, sulfur and nitrate removal, and odor treatment. Based on the latest national and industry emission standards, the influencing factors of compliant emissions were analyzed, and specific suggestions were proposed for the combination of safety protection measures and green development in the governance process. Research analysis shows that the composite treatment process is suitable for complex working conditions of exhaust gas. The construction of a standard system promotes the development of treatment technology and is significantly effective. The operation and management of treatment facilities are equally important, and reducing the source is a low-cost measure to meet standards.

Keywords: petrochemical industry; waste gas treatment; compliance discharge

引言

石油化工为我国经济主干产业之一, 同时也是大气污染源的重点企业之一。其生产过程中的各工序不断有挥发性有机化合物、硫氧化物、氮氧化物以及恶臭物质排入大气环境中, 对当地的大气环境与人民的身体健康造成了一定风险。烷烃、烯烃、芳香烃等物质经过某种气象条件后发生光化学反应成为臭氧、细颗粒物形成的重要前体物质。近年来排放限制越来越严格, 净化技术更新速度很快。回收方法主要有: 吸附、吸收、冷凝、膜分离等。销毁方法主要包括: 直接燃烧、催化燃烧、蓄热燃烧、生物修复等。

对于高浓度低流量的灌装罐卸货船的废气, 低温催化氧化结合工艺可以达到稳定的排放标准。苯乙烯等个别有机废气可以采取冷凝和催化氧化方式达标排放; 湿法制硫尾气经碱洗系统的技术改造之后, SO_2 含量大大减少。从源头削减、过程控制, 直至末端治理的全链条管控机制日渐成熟; 泄漏检测及修复技术对于无组织排放控制有着积极的意义; 连续化生产的安全环保协同技术也引起重视。废气监测及治理方案系统地提出对实际工程有指导作用, 从污染源剖析、技术体系整理、专项治理技术、达标排放控制以及安全协同管理五个方面进行系统的探讨, 为石化企业

废气处理技术选择及达标路径的选择提供借鉴。

1 石油化工废气来源与污染特征分析

1.1 废气主要来源及分类

石化行业废气排放来源于两类,即有组织排放源及无组织排放源。有组织排放源主要有:工艺装置尾气、烧焦烟气以及污水处理场排气。无组织排放源主要有:设备动静密封点泄漏、储罐呼吸损耗、装卸过程挥发、废水集输系统逸散等。按产生环节可分:炼油装置废气主要是催化裂化再生烟气、硫磺回收尾气、工艺加热炉烟气等;储运过程挥发废气是指油品及有机溶剂在储存、调和、装卸等过程中因温度变化或者气相置换而造成的挥发性有机物的排出。燃烧尾气主要来自工艺加热炉、锅炉、火炬系统等,污染物质主要是氮氧化物、二氧化硫、颗粒物等。根据排放途径进行划分的话,则是有组织排放其特点是排气量比较恒定、污染物浓度可控可测有利于后期处理装置设置;而无组织排放的特点是排放位置众多、瞬时变化幅度大、检测困难,从而泄漏检测修复就成了此阶段的主要控制方法。

1.2 废气排放特征与环境危害分析

石化工业废气污染物类型多样、成分复杂。根据化学性质可分为烷类、烯类、芳烃类、卤族有机物、含氧有机化合物以及无机气态物质等多种类型。不同的废气产生源所携带污染物成分相差巨大。石油化工排放中烷烃大约占到63%以上,是石化行业的主导型VOCs。废气排放还有着浓度变化幅度大、间歇性强的特点。装卸过程中产生的废气在操作时突然大幅升高,在停止时降回到很低水平,对处理工艺的负荷调节性能要求较高;储罐溢出的废气因为温度及液位的变化出现日周期性和季节性的变化。环境风险主要表现在以下三个方面:首先是光化学污染,VOCs与氮氧化物存在,遇阳光可形成 O_3 ,烷烃、苯系物以及苯并芘等组分是其产生的重要因素。其次是二次颗粒物的生成,部分VOCs在大气中氧化后变成半挥发性的有机物,进而生成二次有机气溶胶。最后是对人体的危害,苯系物有很强的致癌作用,硫化氢、氨等恶臭类物质会降低周围居民的生活环境质量。

2 石油化工废气治理核心技术体系

2.1 回收类治理技术

回收工艺是利用物理或者化学手段使废气中的有机溶剂得以回收再利用的过程。常见的回收方法主要是吸附法、吸收法、冷凝法及膜分离法四种,其中前三种最为广泛应用于工程项目中,见表1比较各回收方法的主要特点以及适用范围等信息。

吸附法对于低浓度废气去除率比较高,活性炭以及分子筛为主流的吸附材料,其中活性炭可以用来吸附非极性有机物而分子筛热稳定性较好并且不会自燃,适合用于含有氧气或者高温的废气状况下,而吸收法则可以通过液体吸收剂进行选择性地吸收目标污染物,化学吸收则是通过酸碱中和反应来提高传质效果,主要用于一些硫化氢、氨之类的酸性或者碱性废气的处理过程中;冷凝法则通过依次降低温度使得有机物变为液体从而回收,适用于浓稠的油气产物,能得到较为纯净的产品。

2.2 销毁类治理技术

破坏型工艺是依靠化学反应使有机物变成二氧化碳与水,直接焚烧是在高于 600°C 的温度下使有机物完全氧化,适合高热值气体。对于浓度大于 $2000\text{mg}/\text{m}^3$ 的高热值垃圾焚烧气,可以直接焚烧不需要额外提供燃料就可以维持运行,净化效果可以达到99%以上,同时催化燃烧是采用贵金属或者金属氧化物作催化剂来降低氧化所需的活化能,反应温度为 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$,能量消耗大幅度减少,但是贵金属催化剂对含有氯、硫气体容易出现中毒失效的情况,在使用时必须配套预处理装置去除有害物质,保证催化剂有效时间在8000h以上。蓄热燃烧法用陶瓷蓄热体吸收热量,热回收率高达95%以上,适合中低浓度大风量废气,蓄热燃烧设备要求进口浓度稳定,进口浓度小于 $800\text{mg}/\text{m}^3$ 时需要添加燃料保证温度稳定,进出口浓度相差过大影响热回收效率。低温催化氧化对于码头装卸船废气净化效果很好,对汽油、石脑油等VOCs以及苯类气体可以很好地将其去除,使废气达到稳定达标排放水平,使用低温催化氧化之后排出废气中的非甲烷总烃浓度可以稳定控制在 $40\text{mg}/\text{m}^3$ 以下,苯类气体检测不到。生物

表1 各类回收治理技术对比

技术类型	适用浓度范围	回收效率	主要优点	主要缺点	典型应用
吸附法	低中浓度 ($<5000\text{mg}/\text{m}^3$)	90%~98%	效率高、工艺成熟	吸附剂需再生	储罐呼吸气、低浓度尾气
吸收法	中高浓度 ($1000\sim 50000\text{mg}/\text{m}^3$)	80%~95%	操作连续、投资适中	吸收剂后处理复杂	水溶性VOCs、含硫废气
冷凝法	高浓度 ($>10000\text{mg}/\text{m}^3$)	70%~90%	回收产品纯度高	能耗较高	高浓度油气回收
膜分离法	中高浓度	85%~95%	能耗较低	膜成本高、易污染	轻烃回收

法是借助微生物分解有机物质来净化废气,适合低浓度好生化的废气,在废气中有毒有害气体净化上应用较多。生物滴滤塔对于硫化氢的去除率可以达到 90%以上,在温度较低的时候微生物的生命活动大大降低,需要保温或者加温。选取技术方式时应考虑废气浓度、风量、组成以及运行稳定性。废气浓度大于 $5000\text{mg}/\text{m}^3$ 时选择直接燃烧, $2000\sim 5000\text{mg}/\text{m}^3$ 适合催化燃烧, $500\sim 2000\text{mg}/\text{m}^3$ 用蓄热燃烧比较经济,小于 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 并且好生化的废气使用生物法处理。

2.3 组合工艺与协同治理技术

单个工艺无法解决复杂的废气工况,综合多种工艺才是目前工程上的发展趋势。综合工艺的关键点是各个装置间的参数契合以及负荷匹配,一旦不符合将会引起整个系统性能衰减。冷凝+吸附法适用于高浓度的油气回收,冷凝部分可以回收大部分的有机物,在此基础上进行吸附处理达到排放标准。冷凝器排出的不凝气体温度应在 $5\sim 15^\circ\text{C}$ 之间,温度低于此值会发生吸附剂冻结造成堵塞问题;而温度过高又会导致吸附剂的吸附能力减弱的问题出现。冷凝+催化氧化工艺应用于装车装船产生的废气。先通过冷凝回收减少有机物含量再经过催化剂氧化分解掉剩余的有机物,实现达标排放。冷凝回收效率定为 $70\%\sim 80\%$,综合性能最好,回收率每上升 10%冷凝损失提升 $25\%\sim 25\%$,同时催化氧化装置负荷下降。吸收加生物处理组合适用于含硫、含氨以及挥发性有机物废气,其中化学吸收处理无机污染物,生物净化降解有机化合物。化学吸收系统可以去除 90%以上的硫化氢,大大降低了后续的生物处理压力,但是产生的吸收废液需要设置后序处理设施。集成工艺设计方案依照浓度梯度匹配理念:高浓度部分 ($> 10000\text{mg}/\text{m}^3$) 先冷凝回收,中浓度部分 ($1000\sim 10000\text{mg}/\text{m}^3$) 用催化氧化或者蓄热燃烧法,低浓度部分 ($< 1000\text{mg}/\text{m}^3$) 用吸附或者生物法保证达标排放。各环节之间要有浓度监控报警以及联锁控制,以避免上一环节出现突发状况影响下一环节。

3 VOCs 及特征污染物专项治理技术

3.1 油气回收与催化氧化技术

油气回收是石化储运领域 VOCs 减排的重点,主要是针对汽油、石脑油、芳烃等易挥发性油品在装车时产生的挥发性有机气体,在此过程中采用冷凝+吸附法可以达到回收以及达标排放的目的,冷凝器对油气进行初步降温至 -75°C 以下可回收 $70\%\sim 90\%$,不凝气通过吸附装置进行深度净化从而使总体去除率超过 98%,低温催化氧化技术应用于码头船舶卸油尾气排放效果显著;低温催化氧化

装置可在 $250\sim 350^\circ\text{C}$ 下快速氧化烃类化合物和苯族化合物,净化后排放的尾气中的非甲烷总烃浓度、苯系物浓度均符合排放要求。此设备适合用在风量不是很大,浓度有一定起伏的大气环境工况下,其优点是着火点低、耗能小、无二次污染。

3.2 硫化物与氮氧化物控制技术

硫化物处理主要采用加氢脱硫及湿式洗涤的方法。克劳斯硫磺回收装置回收硫化氢中的硫成分,尾气经过碱液洗涤吸收达到进一步减少 SO_2 含量的目的。湿法制硫酸尾气中 SO_2 含量高,在对碱吸收塔填料结构进行优化的基础上添加水洗填料以及提高自控制度后, SO_2 浓度由原来的 $160\sim 350\text{mg}/\text{m}^3$ 降到 $10\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ 。氮氧化物处理以低 NO_x 燃烧为主、烟气脱硝为辅。催化裂化再生烟气经过低氮燃烧器改造结合选择性催化还原工艺,氮氧化物去除率可以达到 80%以上。不完全再生催化裂化装置稀相超温整治之后,再生烟气中的一氧化碳百分比含量从 $6.5\%\sim 7.0\%$ 降低到 4.7%,避免了因为二次燃烧而引起的超温的情况发生。

3.3 恶臭气体治理技术

恶臭气体来源主要是污水站、硫磺回收、酸性水汽提等设备,常见主要有硫化氢、氨、硫醇、硫醚等。生物滤池通过微生物分解水溶性的恶臭成分,建设与运行费用相对较少。化学淋洗是使用酸碱两段吸收,对于硫化氢和氨的去除率均可达到 95%以上。活性炭吸附法适用于对低浓度的有机硫化物有较好的净化作用,但是要经常更换饱和和碳。

4 石油化工废气达标排放控制体系

4.1 国家及行业排放标准体系

石化行业的废气排放标准体系分为综合性和行业类两种,GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》,确定了常规污染物的排放指标,而 GB31571-2015《石油化学工业污染物排放标准》,则是整个行业的基础标准,在其中对于苯、甲苯、二甲苯这些典型的有机物以及二氧化硫、氮氧化物都设定了特有排放控制值。苯乙烯废气通过冷凝结合氧化的方式进行净化,最终排出浓度可减少到 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 左右,在标准体系逐步收紧的过程中迫使企业提升治理水平,在一些重点地区要求实施更为严格的排放标准,促使低氮燃烧、高效脱硫、先进 VOCs 治理技术的应用。

4.2 达标排放的关键影响因素

达标排放受多种条件限制。废气收集效率是达标的基础,集气罩的设计、管道布局、系统的负压保持对于收集效果有决定作用。收集率由 80%提高到 95%使得下游入

口浓度下降大约 16%，加强收集系统的管理比对末端进行升级改造更节省开支。治理设施运转稳定性是达标的基础，催化剂失活程度越高，催化燃烧的效率就越低；吸附剂穿透后会失去吸附能力；吸收塔填料层中吸收质的浓度过大就会产生饱和现象，这些都需要及时更换或者再生来恢复其性能^[1]。当催化剂活性下降到 80%，催化燃烧效率可能会由原来的 98%下降到 85%，应该建立起活性定期检测预警机制。排口监测的正确与否也会影响到达标情况的结果判断，在线监测校准频次及手工采样的代表性都将关系到数据的真实性。便携式 FID 和在线 GC-FID 比较误差一般不超过±15%，而对于低浓度的苯系物($<5\text{mg/m}^3$)，由于采样管道吸附而导致的偏差最高可达到 30%左右，因此应使用惰性化的采样管线；连续化生产包含 300 多个单元的操作以及 100 多种危险化学品，而安全与环保相协调程度会对最终的达标方式产生较大的影响。安全距离每一级提升都需增加 15%~30%的处理装置投资，需要考虑安全距离的要求以及防爆标准、二次污染的处理等一系列限制因素。

5 废气治理过程的安全与协同控制

5.1 治理设施安全风险与防控措施

废气处理装置含有易燃易爆物质，危险源存在于整个废气收集、传输、处置过程之中。有机废气浓度达到爆炸上限会有爆炸危险，贮罐废气处理系统进口处应装阻火器以及压力连锁切断装置等措施^[2]，使用惰性气体进行保护；氧化炉高温区要采取超温报警、紧急熄火连锁、在线监测等预防措施，燃烧催化剂装置入口配置稀释装置和紧急放空装置避免飞温二次事故发生，吸附塔设置床层温度控制装置，采用氮气循环再生以防火灾燃烧造成事故的发生。

5.2 废气治理与绿色低碳协同路径

废气处理与节电减排具有耦合空间。蓄热燃烧系统热利用率高达 95%以上，回收热量用来加热废气或者产汽

并入厂区蒸汽管网；对油气冷凝回收过程中回收下来的液体有机物可以重新送回储罐或者用作燃料，从而达到废物利用的目的^[3]。催化氧化法点燃点低，相较于直接燃烧有效降低用能。对于连续性的生产线来说安全生产及环境保护一体化的技术越来越被关注，基于物联网技术可以做到排放以及安全指标的一体化监管，在工艺层面进行优化来降低废气的生成量。绿色低碳的发展趋势不再局限于末端治理而是要对整个生产过程进行把控，通过工艺技术的革新来削减废气排放量，回收利用能量和材料并采取零污染生产设备。

6 结语

石化工业废气来源广，成分杂，排放量不稳定，处理工艺的选择要结合废气组分、浓度、风量、安全性等因素，回收类技术适合于高浓度废气，可以进行资源化利用，销毁类适合低浓度甚至混合废气，组合法是复杂的混合废气处理的主要方法。达标排放要对废气收集、处理设施、监控管理进行综合考虑，组合法和绿色环保是今后的发展趋势。应该加强安全环保一体化的设计，推广过程优化、源头减量技术，建立智能检测系统，做到达标排放及节能降耗两不误。

[参考文献]

- [1]蔡诗华.“低温催化氧化”工艺在治理码头装船废气中的应用[J].石油化工安全环保技术,2025,41(4):57-60.
- [2]张梅峰.化工企业废气监测及治理策略[J].化工管理,2024(9):44-46.
- [3]田志伟.石油化工连续化生产的安全性提升与污染物减排协同技术[J].当代化工研究,2025(20):83-85.

作者简介：张少美（1999—），女，汉族，河北沧州人，工程师，河北科技大学毕业，现就职于新地能源工程技术有限公司石家庄能源化工技术分公司，从事化工工艺与管道设计工作。