

# 《石油炼制工业污染物排放标准》编制说明

(征求意见稿)

《石油炼制工业污染物排放标准》编制组

二〇一〇年十一月

项目名称：石油炼制工业污染物排放标准

项目统一编号：122、194

标准编制单位：中国石油化工集团公司

标准编制人员：袁晓华、李援、韩建华、林大泉、郭宏山、许谦

标准所技术管理承办人：王 晟

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准处项目负责人：赵国华

# 目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	行业概况.....	1
2.1	行业在我国的发展概况.....	1
2.2	行业在其他国家和地区发展概况.....	3
3	《石油炼制工业污染物排放标准》编制的必要性.....	4
3.1	国家对环境保护工作提出了更高的要求.....	4
3.2	贯彻落实科学发展观，实现石油炼制工业的可持续发展.....	5
3.3	提高排放控制要求，控制石油炼制工业污染物排放.....	5
3.4	行业发展带来的主要环境问题.....	5
3.5	我国石油炼制工业污染物控制技术有了实质性进展.....	5
4	行业产排污情况及污染控制技术分析.....	6
4.1	行业主要生产工艺及产污分析.....	6
4.2	石油炼制工业废气排污现状.....	30
4.3	污染防治技术分析.....	41
5	行业排放有机污染物环境影响分析.....	42
6	标准主要技术内容.....	42
6.1	标准适用范围.....	42
6.2	时间段的划分.....	42
6.3	术语和定义.....	42
6.4	污染物控制项目的选择.....	43
6.5	水污染物排放限值的确定及制定依据.....	45
6.6	大气污染物排放限值的确定及制定依据.....	47
6.7	监测要求.....	50
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	52
7.1	美国有关石油炼制工业的污染物排放标准.....	52
7.2	本标准与美国标准的比较.....	52
8	实施本标准的经济技术分析.....	53
8.1	减排.....	53
8.2	达标技术.....	53
8.3	成本.....	54
8.4	我国石油炼制工业现状与发展预测.....	54
8.5	SO <sub>2</sub> 排放标准实施的减排经济技术分析.....	54
8.6	NO <sub>x</sub> 排放标准实施的减排经济技术分析.....	56
8.7	烟尘排放标准实施的减排经济技术分析.....	56
8.8	非甲烷总烃排放标准实施的减排经济技术分析.....	56
8.9	水污染物排放标准实施的减排经济技术分析.....	59
9	对实施本标准的建议.....	59

# 《石油炼制工业污染物排放标准》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

石油炼制工业生产过程是石油类、COD、硫化物、挥发酚、BOD 等水污染物的主要来源，是非甲烷总烃、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 和烟尘等大气污染物排放的主要来源。《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）颁布实施之后，国家制定出台了一系列法律法规、规划、技术政策，对“十一五”期间的环境保护工作提出了更高要求，在此期间，我国的石油炼制工业水污染物控制和大气污染物控制技术也有了实质性的进步。石油炼制工业作为国家环境保护的重点行业，对实现国家环境保护目标具有重要的作用，《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）已难以适应新形势下环境保护工作的要求。国家环保总局 2002 年(环办[2002]62 号文)下达了《石油炼制工业污染物排放标准》制定计划，由中国石油化工集团公司和中国石油天然气集团公司承担该系列环保标准的编制、起草任务。

### 1.2 工作过程

接受任务后，中国石油化工集团公司和中国石油天然气集团公司联合成立了标准编制组，中国石油化工集团公司把《石油炼制工业污染物排放标准》的编制列入了科研计划(合同编号：302032)。标准编制组对我国石油炼制工业发展现状与发展趋势，以及石油炼制工业水污染物排放和大气污染物排放现状与趋势和环境保护的要求进行了系统的研究与预测，对发达国家和地区的石油炼制工业污染物排放标准和控制经验进行了深入研究，并对《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996 实施后取得的经验进行了总结，组织召开了多次专家研讨会，对《石油炼制工业污染物排放标准》制定方案进行研讨。

2010 年 5 月，环境保护部科技标准司组织召开《石油炼制工业污染物排放标准》标准讨论会，其中对《石油炼制工业污染物排放标准》和《沥青工业污染物排放标准》进行协调，将《沥青工业污染物排放标准》与《石油炼制工业污染物排放标准》合并。按此思路，编制形成目前的《石油炼制工业污染物排放标准》征求意见稿。

## 2 行业概况

### 2.1 行业在我国的发展概况

#### 2.1.1 我国石油炼制工业总体发展概况

石油炼制工业是我国重要能源与基础原材料工业之一，其产品用于国民生活和各个工业部门。石油炼制工业的加工能力常被用作衡量一个国家工业发展水平的标志。2007 年原油加工量为 32679 万吨，同比增长 6.6%，我国已经成为世界炼油大国，原油一次加工能力达 3.8 亿吨/年，居世界第二位。四大类成品油产量已达 20166 万吨。其中中国石化的原油加工能力占 49%，中国石油占 37%。

1990-2007 年炼油装置能力年均增长率为 5.9%，原油加工量年均增长率为 6.8%，汽煤柴润四大成品油产量年均增长率为 8.3%。2007 年我国原油产量 18666 万吨，进口量 16317 万吨，出口量 383 万吨，表观消费量 34600 万吨。

#### 2.1.2 石油炼制企业在中国的分布状况

2007 年国内原油加工装置主要集中于华东（占 36.9%）、东北地区（占 26.9%），其次为西北（占 14.4%）、中南（占 13.5%）和华北（7.8%）地区。西南（占 0.5%）地区炼油装置

较少。预计 2012 年我国炼油总能力将达到 4.8 亿吨/年，主要新建装置集中于华东、华南、西南地区，规模均为 1000 万吨/年-1200 万吨/年。东北和华北也有部分装置通过二次加工装置配套改造，实现大型化。届时华东、中南、西南地区装置能力有较大提高。预计到 2012 年我国炼油装置能力分布为华东（占 36.3%）、东北（占 21.2%）、华北（占 7.3%）、西北（占 12.1%）、西南（占 2.6%）、中南（占 20.55%）。

### 2.1.3 石油炼制工业企业规模结构

随着改革开放的不断深化和企业结构的优化组合，我国炼油企业规模不断增大，千万吨级大型一体化基地增多。根据《炼油工业中长期发展专项规划》，2006 年，我国炼油企业继续加大结构调整和技术改造力度，促进技术进步，产业结构和企业布局进一步改善。目前我国千万吨级炼油厂共 13 家，见表 1，中国石化 8 家、中国石油 5 家。中国石化、中国石油所属 400 万吨/年以上炼油厂共 36 家。2007 年中国石化炼油总能力 18730 万吨，企业平均规模为 585 万吨/年，中国石油炼油总能力 14100 万吨，企业平均规模为 504 万吨/年。见表 2。

2009 年全年成品油表观消费量为 2.07 亿吨，比上年增长 1.4%。2009 年，国务院出台的《石化产业调整和振兴规划》要求，到 2011 年，我国将形成 20 个千万吨级炼油基地，炼厂平均规模将扩大到 600 万吨/年。2009 年新增炼油能力达 4000 万吨/年。2010 年我国新增炼油能力将达到 2000 万吨/年。2009-2010 年我国有 7000 万吨/年的炼油能力建成投产。2008 年底中国石化、中国石油合计加工能力 4.35 亿吨；延长集团及地方炼厂的炼油能力 1.02 亿吨/年，合计原油加工能力 5.37 亿吨。2009 年国内原油加工能力 5.66 亿吨。成品油供应能力至少能达到 3.3 亿吨。预计 2015 年国内成品油需求 3 亿吨。

表 1 我国千万吨级炼油厂

序号	企业名称	所在地	规模，万吨/年
1	中国石化镇海炼化股份有限公司	浙江	2100
2	中国石油大连石化公司	辽宁	2050
3	中国石化上海石油化工股份有限公司	上海	1400
4	中国石化茂名分公司	广东	1350
5	中国石化金陵分公司	江苏	1300
6	中国石化上海高桥分公司	上海	1100
7	中国石化齐鲁分公司	山东	1050
8	中国石油兰州石化分欧根尼司	甘肃	1050
9	中国石化广州分公司	广东	1020
10	大连西太平洋石油化工有限公司	辽宁	1000
11	中国石化北京燕山分公司	北京	1000
12	中国石油独山子石化分公司	新疆	1000
13	中国石油抚顺石化分公司	辽宁	920
小计			16340

表 2 中国石化和中国石油炼油厂规模

公司	全部炼厂			大于 400 万吨/年的平均规模	
	炼油厂数	总能力	平均规模	炼油厂数	平均规模
中国石化	32	18730	585	21	806
中国石油	28	14100	504	15	776

### 2.1.4 石油炼制工业主要产品

随着国民经济持续发展，国内成品油需求增长呈相对平稳态势，原油加工量年均增长率

为 6.8%，多数年份同比增长率为 5%-10%，但 1993 年、1999 年、2004 年分别出现较大幅度增加，而 1994 年和 1998 年分别出现了负增长。近年成品油供求关系表现为（1）国内需求旺盛，稳步增长；（2）生产与供应的地区间不均衡；（3）环保要求严格，清洁产品标准提高。近年我国成品油供需情况见图 1。

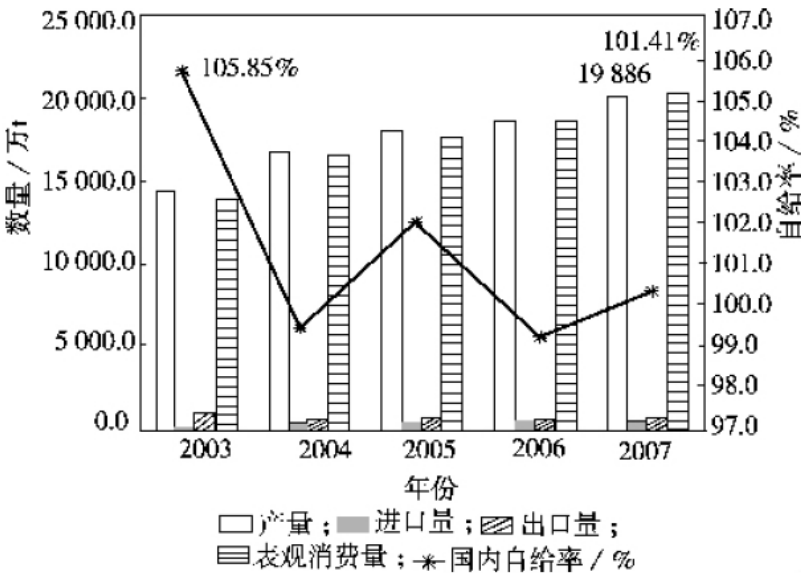


图 1 近年我国成品油供需情况

2007 年汽油自给率为 108%；煤油自给率为 95.7%；柴油自给率为 99.2%；润滑油自给率为 98.1%。

石油炼制工业除生产以上四大类油品外，还生产沥青、溶剂油、石油化工原料、石油蜡、液化石油气等几十类产品。

### 2.1.5 石油炼制工业的发展趋势

随着我国汽车工业的增长，预计 2010 年汽油消费量达 6544 万吨，柴油消费量达到 15360 万吨，其中汽车消费比例将达到 87%，2015 年汽油消费量达到 8169 万吨，柴油消费量达到 19390 万吨。

我国油品质量升级步伐明显加快。随着二次加工能力，尤其是加氢能力的迅速增长，我国炼油工业已能供应高清洁油品。2005 年 7 月 1 日，我国开始实施国 II 车用汽、柴油新标准，同时北京市实施新的车用汽、柴油地方标准，2008 年 1 月 1 日起北京已实施相当于欧 IV 标准的汽、柴油质量标准。

2006 年 12 月 11 日，我国成品油批发领域开始对外资开放，市场竞争趋于激烈。

## 2.2 行业在其他国家和地区发展概况

石油炼制工业是国民经济、国防的支柱产业，现代机械的动力燃料供应者。世界各发达国家都在发展石油炼制工业以保障国民经济发展和国防稳定。表 3 列出来 2007 年世界主要公司在亚洲、美国和西欧地区的炼油能力。

表 3 2007 年世界主要公司在亚洲、美国和西欧地区的炼油能力

公司名称	炼油厂数量，座	炼油能力，万吨/年
亚洲		
埃克森美孚	10	6665.7
英荷壳牌	13	6359.4
新日本石油	6	5785.0

印尼国家石油	8	4963.7
韩国 SK	1	4085.0
印度石油	10	3936.5
中油公司（中国台湾）	3	3850.0
信任工业公司	1	3300.0
雪佛龙	6	3268.3
美国		
瓦莱罗能源	14	10793.3
康菲	13	10001.0
埃克森美孚	7	9821.3
BP	6	7767.5
英荷壳牌	8	4907.5
马拉松阿什兰	7	4870.0
雪佛龙	5	4545.0
太阳石油	5	4400.0
委内瑞拉国家石油	4	4247.0
西欧		
道达尔	16	11653.9
英荷壳牌	14	9177.7
埃克森美孚	9	8184.3
阿吉普石油	10	4380.6
BP	9	3775.1
莱普索 YPE	5	3546.0
土耳其石油炼制	4	3066.4
康菲	4	3050.6
荷兰石油国际	5	2760.0
西班牙石油	3	2135.0
英力士集团	2	2014.0
奥地利国家石油	3	1993.2

### 3 《石油炼制工业污染物排放标准》编制的必要性

#### 3.1 国家对环境保护工作提出了更高的要求

我国环境保护虽然取得了积极进展，但环境形势依然严峻，随着石油炼制工业原油加工量的不断增加和原油品质的劣质化，导致污染物排放量居高不下，区域性大气、水污染问题日趋明显。长三角、珠三角和京津冀地区等城市群大气污染呈现明显的区域特征，非甲烷总烃、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 的污染问题尚未得到有效控制；石油炼制工业较发达的辽河、海河、长江、黄河、珠江流域，渤海、黄海、东海、北部湾近海的水污染控制也趋于紧迫。

《国民经济和社会发展第十一个五年计划纲要》提出主要污染物排放总量减少 10% 的约束性指标，《国家环境保护“十一五”规划》提出以实现化学需氧量减排 10% 为突破口，优先保护饮用水水源地，加快治理重点流域污染，全面推进水污染防治和水资源保护工作。加强工业污水治理。严格执行水污染物排放标准和总量控制制度，加快推行排污许可证制度。重点抓好占工业化学需氧量排放量 65% 的国控重点企业的污水达标排放和总量削减。提出

确保实现 SO<sub>2</sub> 减排目标，实施酸雨和 SO<sub>2</sub> 污染防治规划，重点控制高架源的 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 排放。统筹规划长三角、珠三角、京津冀等城市群地区的区域性大气污染防治，有条件的城市要开展氮氧化物、有机污染物等复合污染问题以及灰霾天气的研究，逐步开展对臭氧和 PM<sub>2.5</sub>（直径小于 2.5 微米的可吸入颗粒物）等指标的监测，建立光化学烟雾污染预警系统。加强工业废气污染防治。以占工业 SO<sub>2</sub> 排放量 65%以上的国控重点污染源为重点，严格执行大气污染物排放标准和总量控制制度，加快推行排污许可证制度。促使工业废气污染源全面、稳定达标排放，实现增产不增污。工业炉窑要使用清洁燃烧技术，以细颗粒污染物为重点，严格控制烟（粉）尘和 SO<sub>2</sub> 的排放。继续抓好煤炭、钢铁、有色、石油化工和建材等行业的废气污染源控制，对重点工业废气污染源实行自动监控。由此可见，国家对环境保护工作，特别是对石油化工行业污染物排放控制提出了更高要求。

### 3.2 贯彻落实科学发展观，实现石油炼制工业的可持续发展

近年来，我国经济快速发展，石油燃料及石油化工品需求和供应持续增长。我国炼油行业正处在布局的调整期、能力扩张的冲动期。中国石化，中国石油，中国海油形成以大型化装置为主的炼油企业；中国海油、中化总、中国化工集团、延长集团及地方民企迅速发展。我国是一个发展中的人口大国，也是人均资源拥有量较低的国家。尽管目前我国的石油炼制工业的污染物得到了较好的控制，为了不走早期工业化国家发展经济后治理环境的弯路，必须以科学发展观为指导，以污染减排为中心，加大污染治理力度，着力解决危害群众健康的突出环境问题，努力改善大气环境质量和水环境质量，推动经济社会又好又快发展，走生产发展、生活富裕、生态良好的文明发展道路。

### 3.3 提高排放控制要求，控制石油炼制工业污染物排放

石油炼制工业 1997 年开始执行《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)，1998 年开始执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)，主要控制水污染物中的 pH 值、石油类、COD、挥发酚；大气污染物中烟尘、SO<sub>2</sub>。近年来我国水污染物和大气污染物排放不断增加，江、河、湖、泊的富营养化，酸雨污染和有毒有害有机物的污染日益严重，区域性大气、水体污染问题日趋明显。此外污染物排放控制要求与发达国家和地区相比差距较大，GB16297-1996、GB8978-1996 标准规定的污染物种类和限值已不能满足当前环保工作需要，制定适合石油炼制工业特点的污染物排放标准迫在眉睫。

### 3.4 行业发展带来的主要环境问题

2007 年中国石化废水排放量 6892.15 万吨，COD 5284.95 吨，石油类 208.13 吨；工艺废气排放量 4946001.96 万 Nm<sup>3</sup>，SO<sub>2</sub> 36593.46 吨。预计到 2020 年经济总量将在 2000 年基础上翻两翻。要达到中等发达国家的经济水平，原油需求量将达到每人平均 0.5 吨。随着我国石油工业的发展和原油的劣质化，预计随着炼油企业规模和原油加工量的增加至 2020 年原油加工量约 6.5 亿吨。据此测算，按照目前的排放控制水平，到 2020 年石油炼制工业排放的 COD 为 18341 吨/年，石油类 722.3 吨/年，SO<sub>2</sub> 126993 吨/年。由此可见石油炼制工业污染物排放对生态环境的影响将越来越严重。

### 3.5 我国石油炼制工业污染物控制技术有了实质性进展

《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 自 1997 年 1 月 1 日，《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 自 1998 年 1 月 1 日实施以来，对控制我国石油炼制工业污染物排放和推动技术进步发挥了重要作用。截止 2007 年底，全国原油加工能力达到 3.8 亿吨/年，100% 炼油企业都建设并运行了污水预处理和达标处理系统，约 50% 炼油企业建设了污水深度处理回用系统。到 2008 年底中国石化炼油企业加工吨原油外排水平平均达到了 0.74 吨的水平，节水减排好的企业达到了 0.25 吨排水/吨原油，外排污水达标率大于 95%；90% 以上的企业对污水储罐、池，污水处理构筑物采取了封闭措施，30% 企业对污水技术系统产生的废气进行



了处理；100%的企业采用气柜回收工艺排放的烃类气体。90%以上的企业对硫磺回收尾气进行了回收；90%以上工艺加热炉采用了低氮燃烧方式；为了降低催化裂化再生烟气的 SO<sub>2</sub> 排放，建设了四套催化原料预加氢装置；建设四套不同工艺的轻油装车油气回收系统。这些污染控制和清洁生产技术为提高石油炼制企业污染控制要求提供了技术支持。

## 4 行业产排污情况及污染控制技术分析

### 4.1 行业主要生产工艺及产污分析

#### 4.1.1 石油炼制工业的主要原料

石油炼制工业的原料是原油，国内原油产量增长缓慢，2001-2007 年原油产量平均增长率 2.27%，但国内原油需求强劲，进口持续增长，2007 年我国原油产量 18666 万吨，进口量 16317 万吨，对外依存度 45.06%。几种原油的一般性质见表 4。

表 4 几种国产、进口原油的一般性质

项 目	大庆原油	俄罗斯油	科威特油	沙轻原油	沙中原油	沙重原油
密度,g/cm <sup>3</sup> ,20℃	0.8606	0.8367	0.8665	0.8575	0.8680	0.8872
API 度	32.2	36.9	31.1	32.7	30.8	--
凝点,℃	32	-15	-22	-24	-7	-32
分子量	470	—	—	--	--	--
残炭,%(m/m)	3.11	2.46	5.81	4.45	5.67	7.93
灰分, % (m/m)	—	0.011	0.018	0.006	0.01	0.018
盐含量,mgNaCl/L	8.0	30.4	2.2	8	12	--
水分,%(m/m)	痕迹	痕迹	—	痕迹	痕迹	痕迹
酸值, mgKOH/g	—	0.24	0.07	0.04	0.24	0.17
硫, % (m/m)	—	0.69	2.85	1.91	2.42	3.09
氮, % (m/m)	—	0.12	0.13	0.09	0.12	0.09
蜡含量,%(m/m)	26.0	3.0	3.8	3.36	3.10	4.16
胶质, %(m/m)	10.5	5.7	9.2	3.26	10.6	9.69
沥青质, %(m/m)	0.2	0.5	1.8	1.48	1.84	4.80
原油类别	石蜡基	含硫中间基	高硫中间基	含硫中间基	高硫中间基	高硫中间基

#### 4.1.2 石油炼制工业生产技术路线和生产工艺流程。

由于我国国产原油大部分为重质原油，为了更多地提高原油的产品率，炼油企业大部分采用了焦化、催化裂化加工工艺使重质馏分轻质化。下面就燃料型炼油厂原油一次加工、二次加工、产品精制工艺过程介绍生产工艺流程、排污节点、排污方式和排放的污染物种类。在图 2 中示出的炼油厂流程图代表了燃料型炼油厂使用的主要炼制工艺的一般流程安排。这些工艺的编排随着炼油厂的不同而变化，如有必要，也使用所有列出的工艺。

下面是一般炼油工艺和相关操作的 5 个种类。

A. 分离工艺 (Separation processes): 常压蒸馏 (Atmospheric distillation)、减压蒸馏 (Vacuum distillation)、轻烃回收 (Light ends recovery)、(气体加工) (gas processing)

B. 石油转化工艺 (Petroleum conversion processes): 裂化 (Cracking)、(热裂化和催化裂化) (thermal and catalytic)、重整 (Reforming)、烷基化 (Alkylation)、聚合 (Polymerization)、异

构化 (Isomerization)、焦化 (Coking)、减粘裂化 (Visbreaking)

C.石油精制工艺 (Petroleum treating processes): 加氢脱硫 (Hydrodesulfurization)、加氢精制 (Hydrotreating)、化学脱硫 (Chemical sweetening)、酸气脱除 (Acid gas removal)、脱沥青 (Deasphalting)

D.原料和产品储运 (Feedstock and product handling): 储存 (Storage)、调和 (Blending)、装载 (Loading)、卸载 (Unloading)

E.辅助设施 (Auxiliary facilities): 锅炉 (Boilers)、废水处理 (Waste water treatment)、制氢 (Hydrogen production)、硫回收厂 (Sulfur recovery plant)、凉水塔 (Cooling towers)、泄放系统 (Blowdown system)

这些炼油工艺说明如下, 并讨论它们的排放特性和可用排放控制技术。

### A.分离工艺

石油炼制操作的第一个阶段是使用三个石油分离工艺, 常压蒸馏、减压蒸馏、轻烃回收 (气体加工) 把原油分割为它的主要馏分。原油由包括烷烃、环烷烃和带有少量杂质硫、氮、氧和金属的芳香烃等烃类化合物的混合物组成。炼油厂分离工艺把原油分割为沸点相近的馏分。

### B.转化工艺

为了满足高辛烷值汽油、喷气燃料、和柴油的需求, 重质馏油、燃料油和轻烃被转化为汽油和其它轻馏分。裂化、焦化和减粘裂化工艺被用于把大的石油分子裂化为较小的分子。聚合和烷基化工艺被用于接合小石油分子为较大的分子。异构化和重整过程被用于重排石油分子的结构以生产相似分子大小的较高价值的分子。

### C.精制工艺

石油精制工艺通过分离不适当的组分和脱除不希望的元素稳定和升级石油产品。由加氢脱硫, 加氢精制, 化学脱硫和酸性气脱除工艺去除不希望的元素, 如硫、氮、氧和金属组分。精制工艺主要使用加氢、碱洗、溶剂脱沥青、吸附这样的工艺分离石油产品。脱盐被用于在炼制之前从原油进料中脱除盐, 矿物质, 泥沙和水。氧化沥青 (Asphalt blowing) 被用于聚合和稳定沥青以改善沥青的抗老化性能 (weathering characteristics)。

### D.原料和产品储运

炼油厂原料和产品储运操作由卸载, 储存, 调和及装载活动组成。

### E.辅助设施

对于炼油厂操作, 各种各样不直接涉及原油炼制的工艺和设备被用于至关重要的功能。例如锅炉, 废水处理设施, 制氢厂, 冷却水塔和酸性气硫回收单元。炼油厂多数加工单元需要辅助设施生产的产品 (如: 净水, 蒸汽和工艺加热)。

图 2 示出了一个典型燃料型炼油厂的加工流程, 图 3 示出了典型的常减压装置流程图及排污节点, 图 4 列出了焦化装置的流程图及排污节点, 图 5 煤柴油加氢精制装置工艺流程及排污节点, 图 6 蜡油加氢处理装置流程图及排污节点, 图 7 260 万吨/年重油催化裂化装置流程及排污节点, 图 8 石脑油加氢/重整装置反应、催化剂还原、放空洗涤部分流程及排污节点示, 图 9 重整装置分馏和苯抽提部分流程及排污节点图, 图 10 异构化装置流程及排污节点图, 图 11 制氢装置流程及排污节点图, 图 12 脱硫脱硫醇装置流程及排污节点图, 图 13 气分装置流程及排污节点图, 图 14 溶剂再生装置流程及排污节点图, 图 15 聚丙烯装置流程及排污节点图, 图 16 含硫污水汽提装置流程及排污节点图, 图 17 酸性气硫回收装置流程及排污节点图, 图 18 硫磺尾气溶剂吸收装置流程及排污节点图, 图 19 炼油企业污水集输、处理流程图。



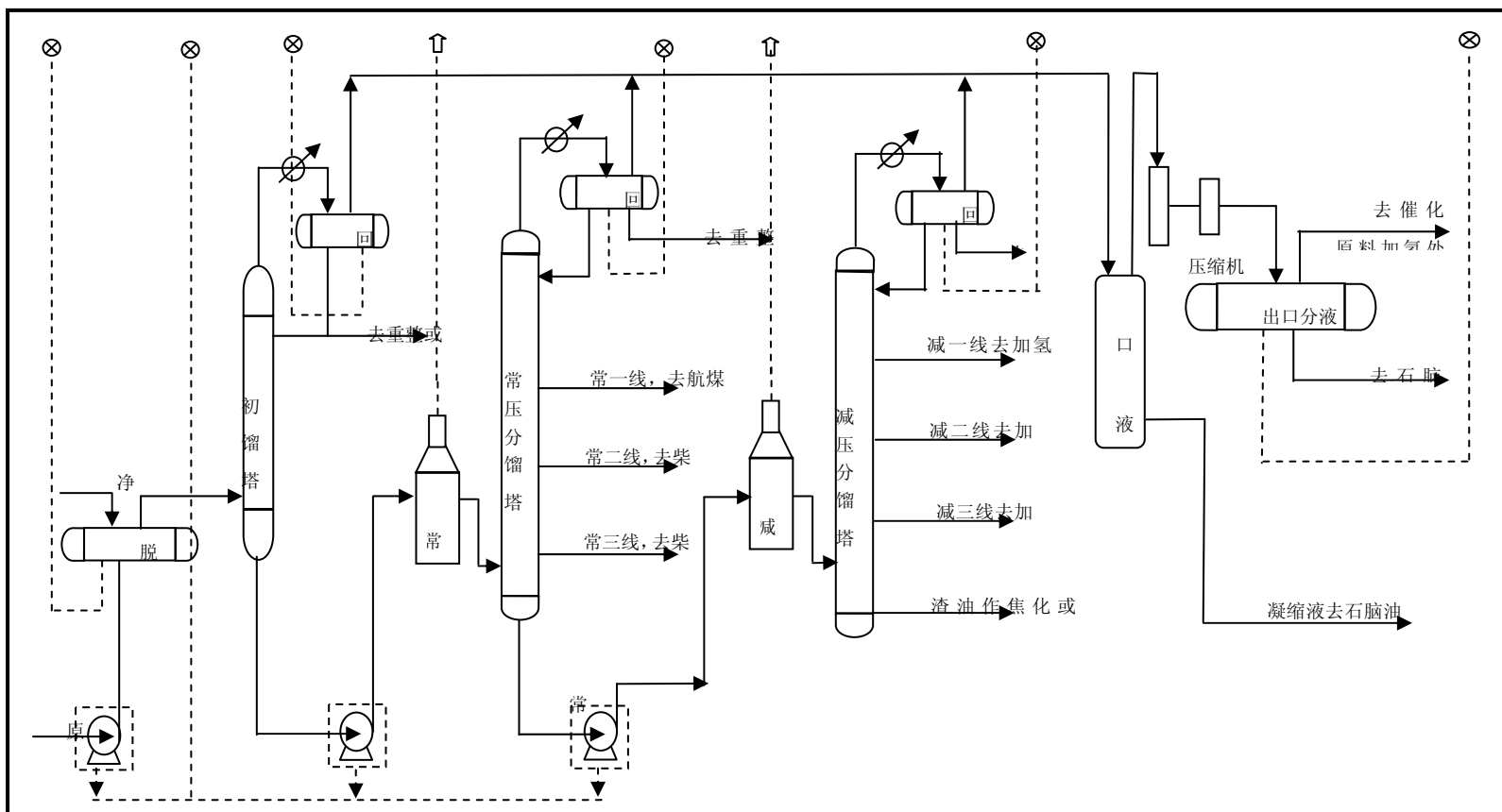


图 3 常减压装置流程图及排污节点

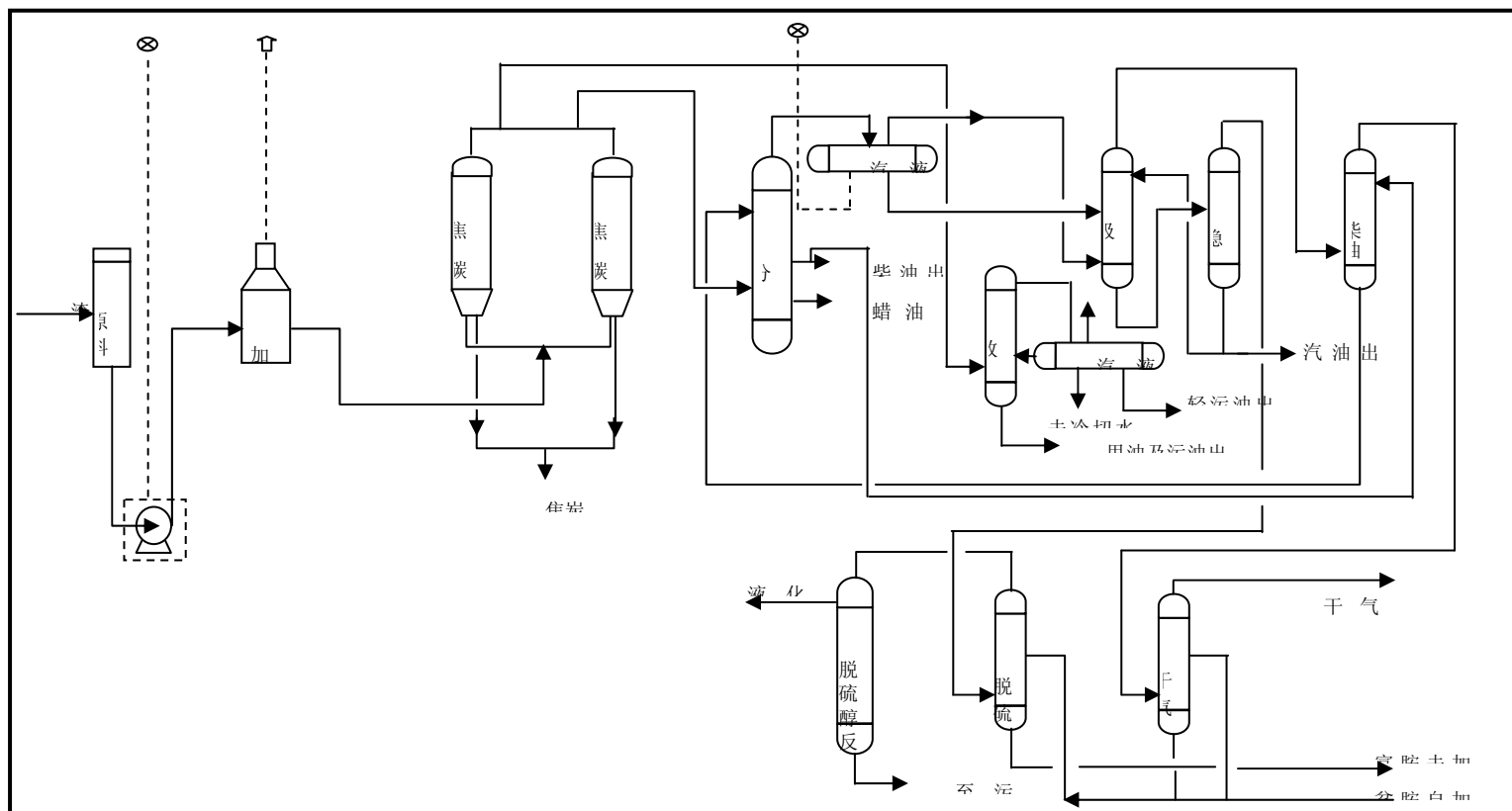


图 4 焦化工艺流程图及排污节点

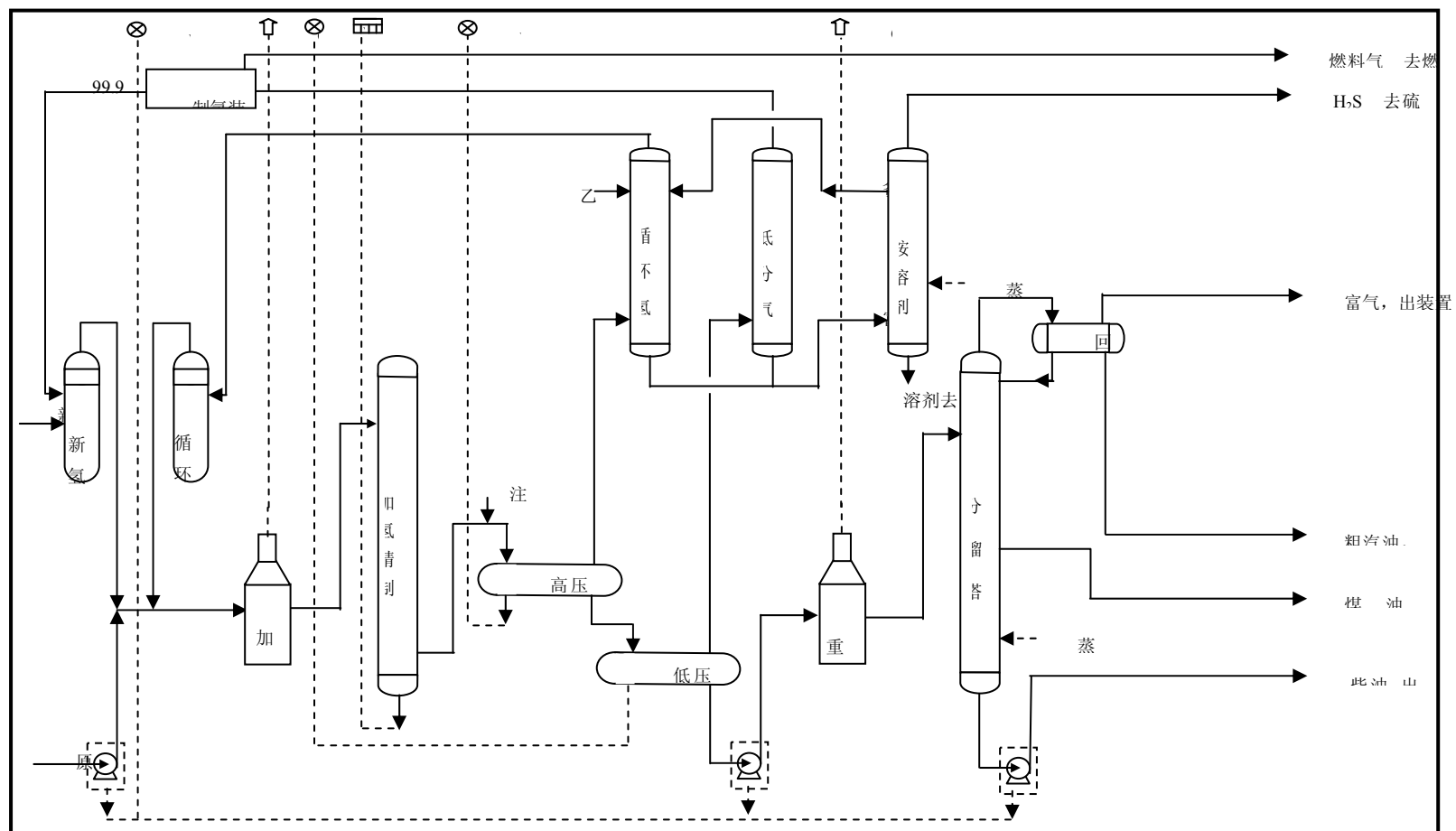


图 5 煤柴油加氢精制装置工艺流程及排污节点

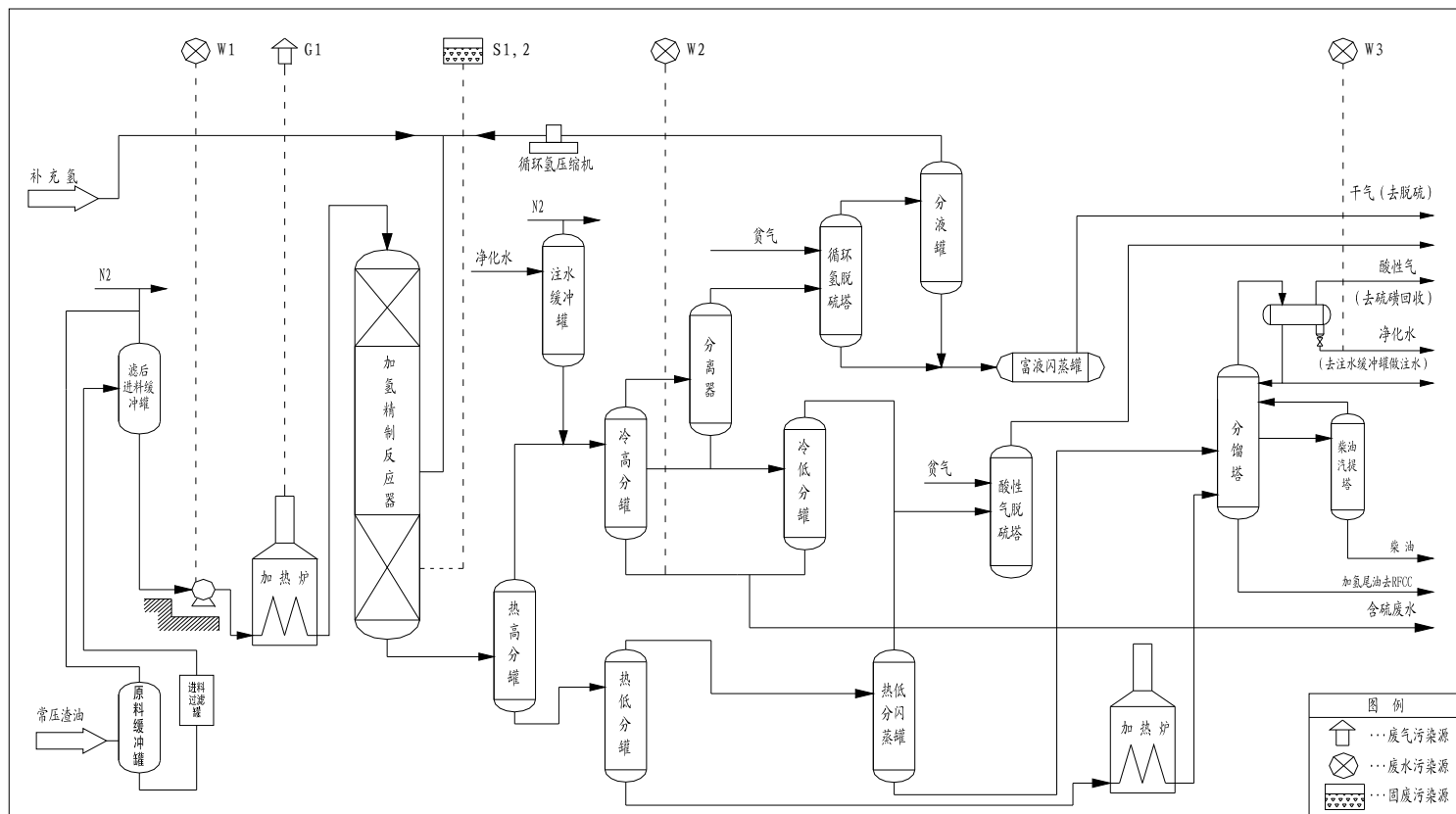


图 6 蜡油加氢处理装置流程图及排污节点

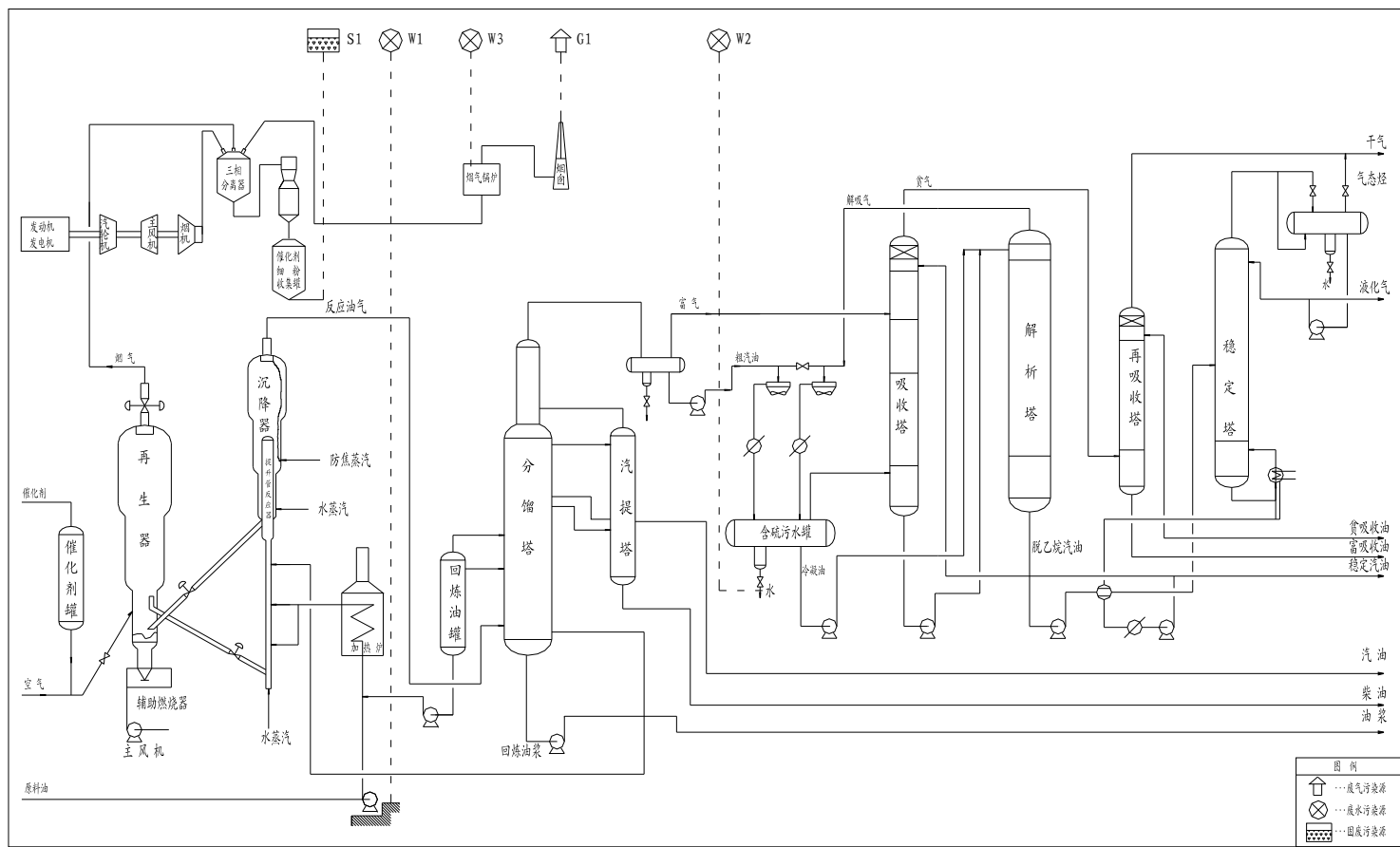


图 7 重油催化裂化装置流程及排污节点



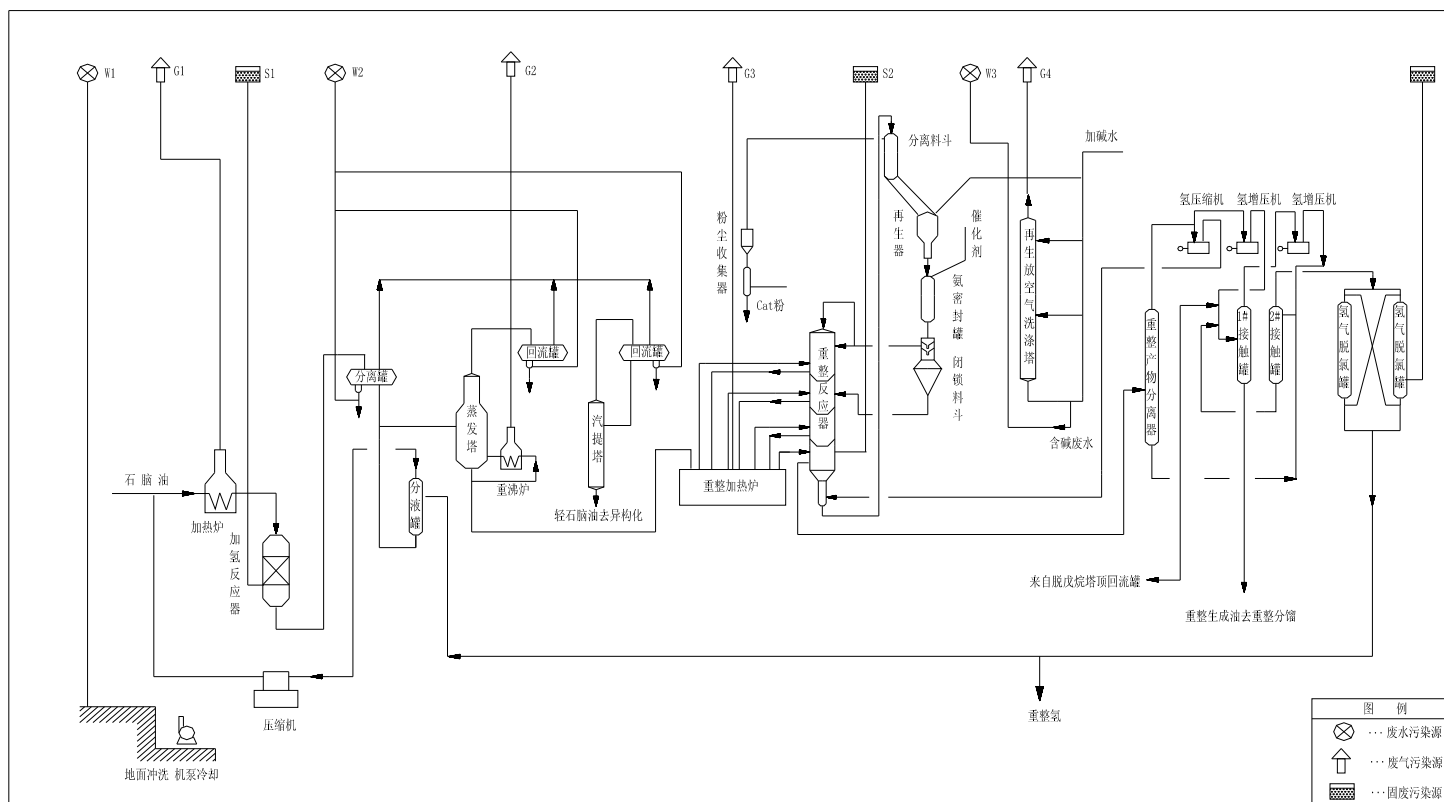


图 8 石脑油加氢/重整装置反应、催化剂还原、放空洗涤部分流程及排污节点示意图

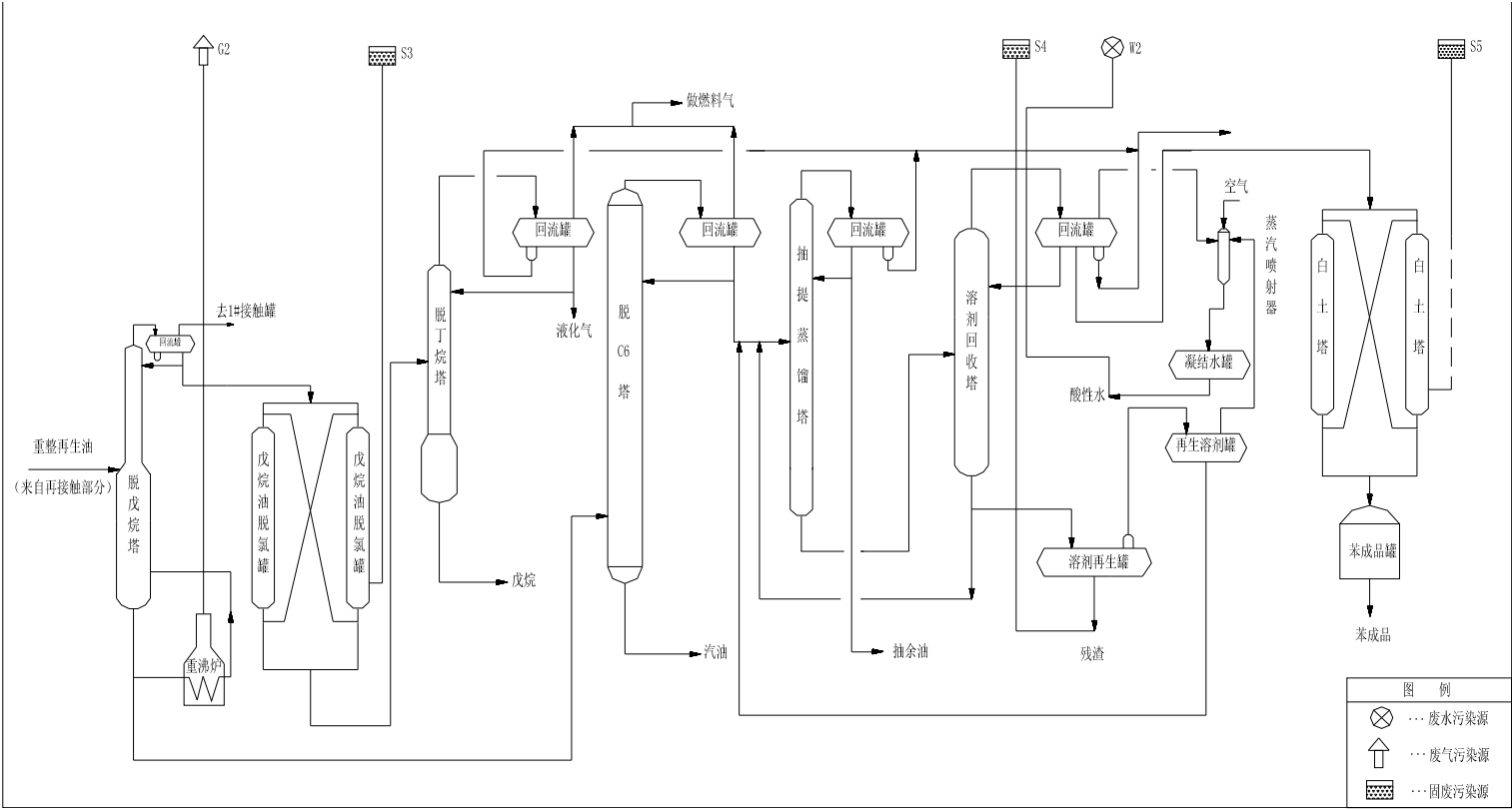


图 9 重整装置分馏和苯抽提部分流程及排污节点图

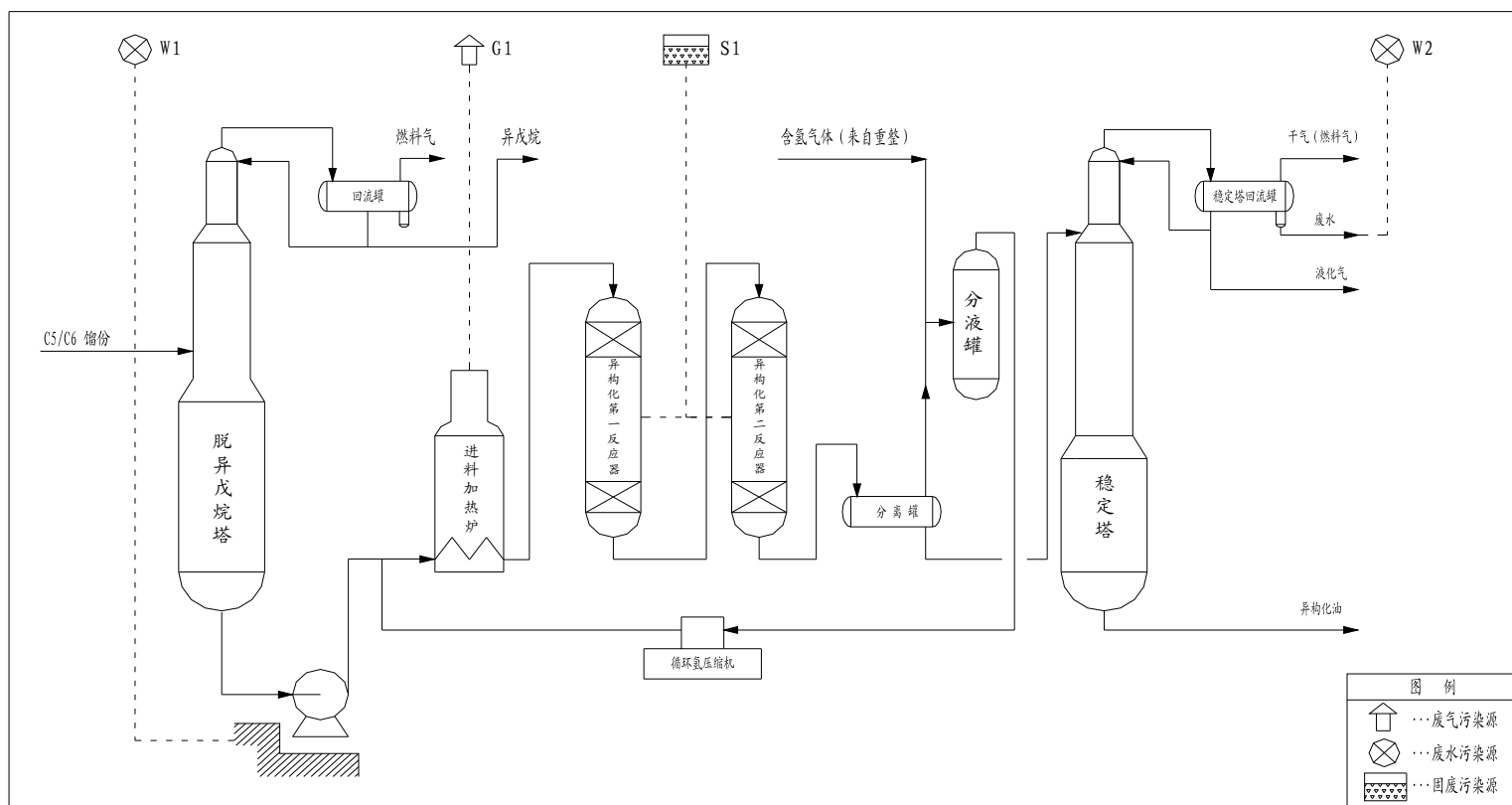


图 10 异构化装置流程及排污节点图

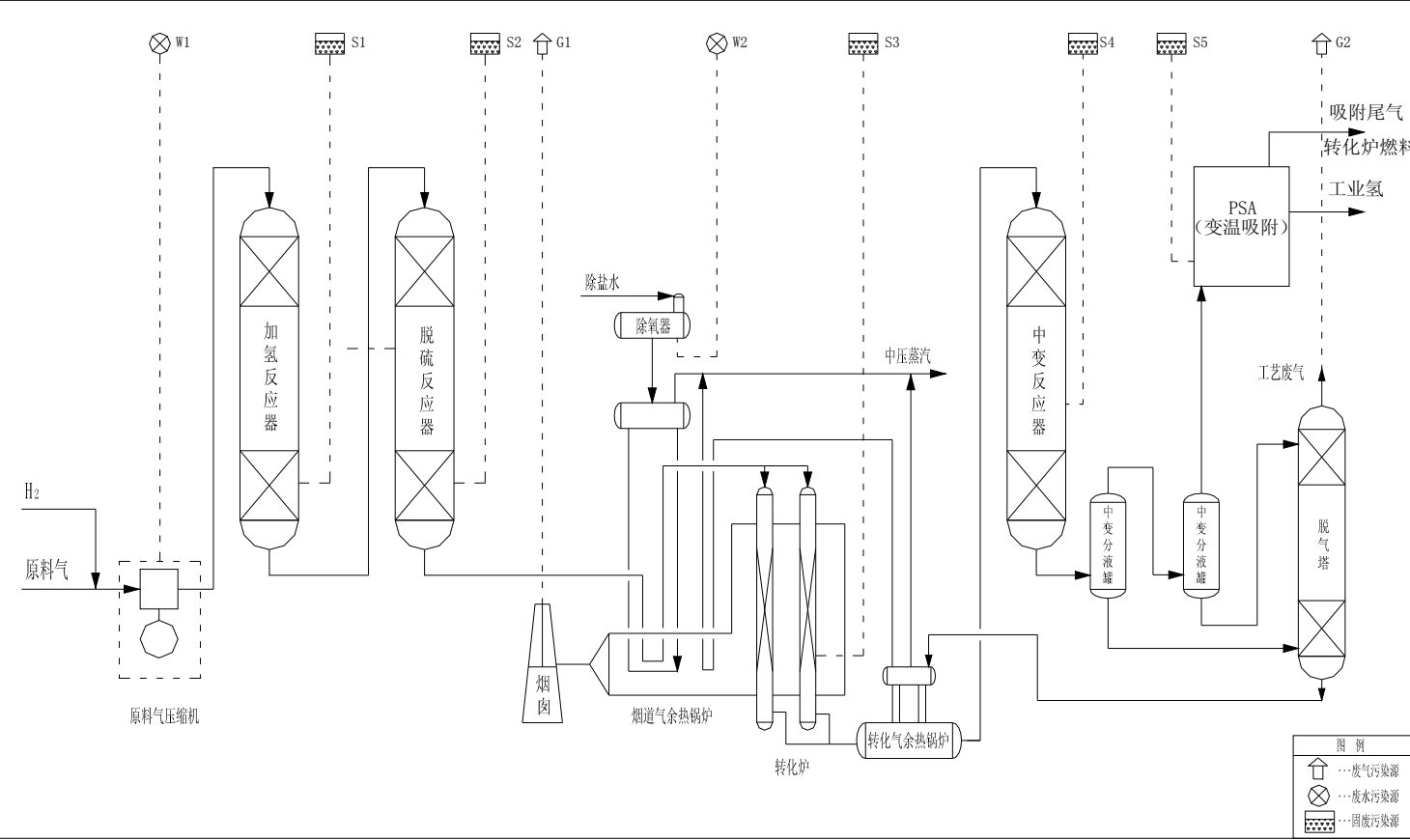


图 11 制氢装置流程及排污节点图

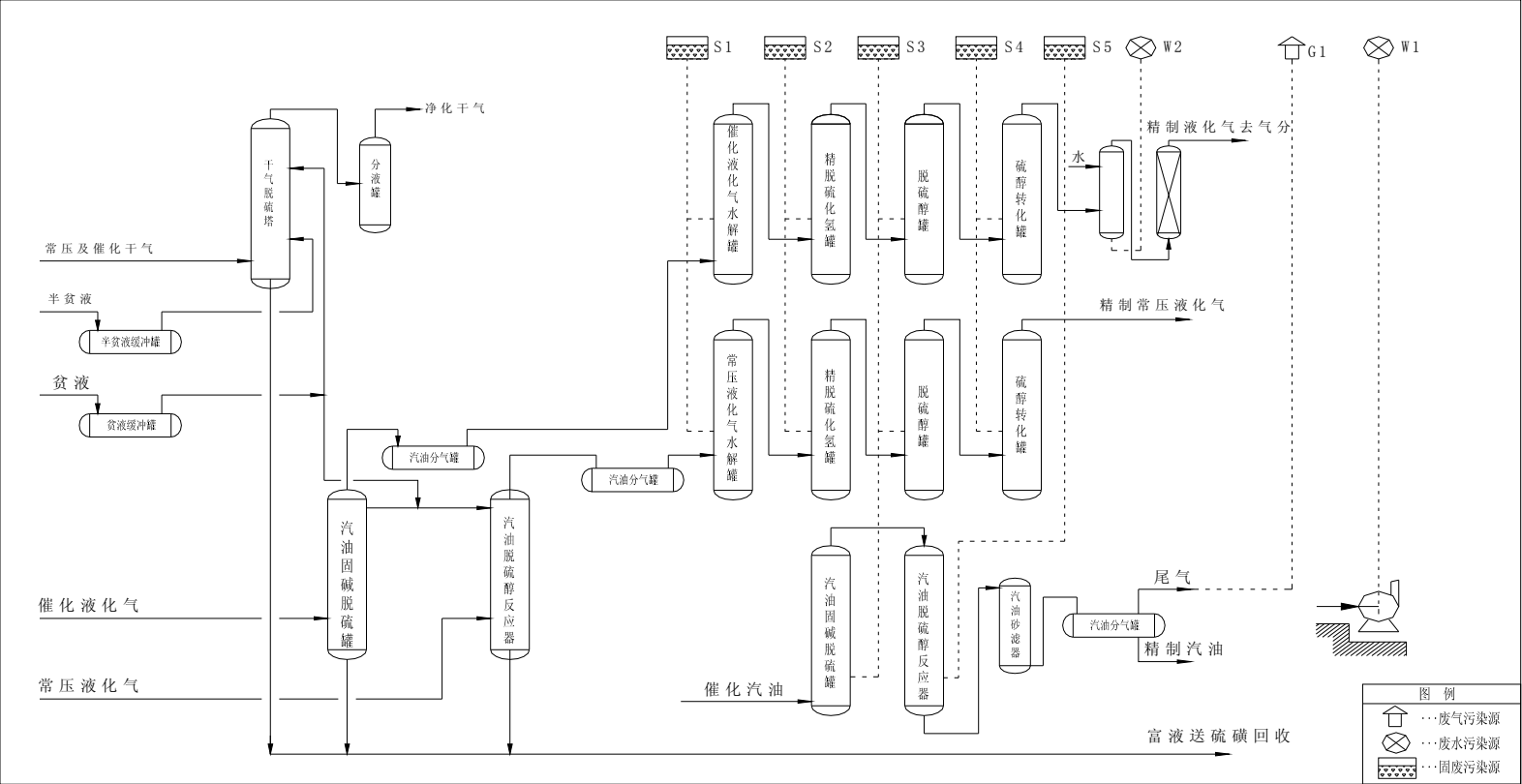


图 12 脱硫脱醇装置流程及排污节点图

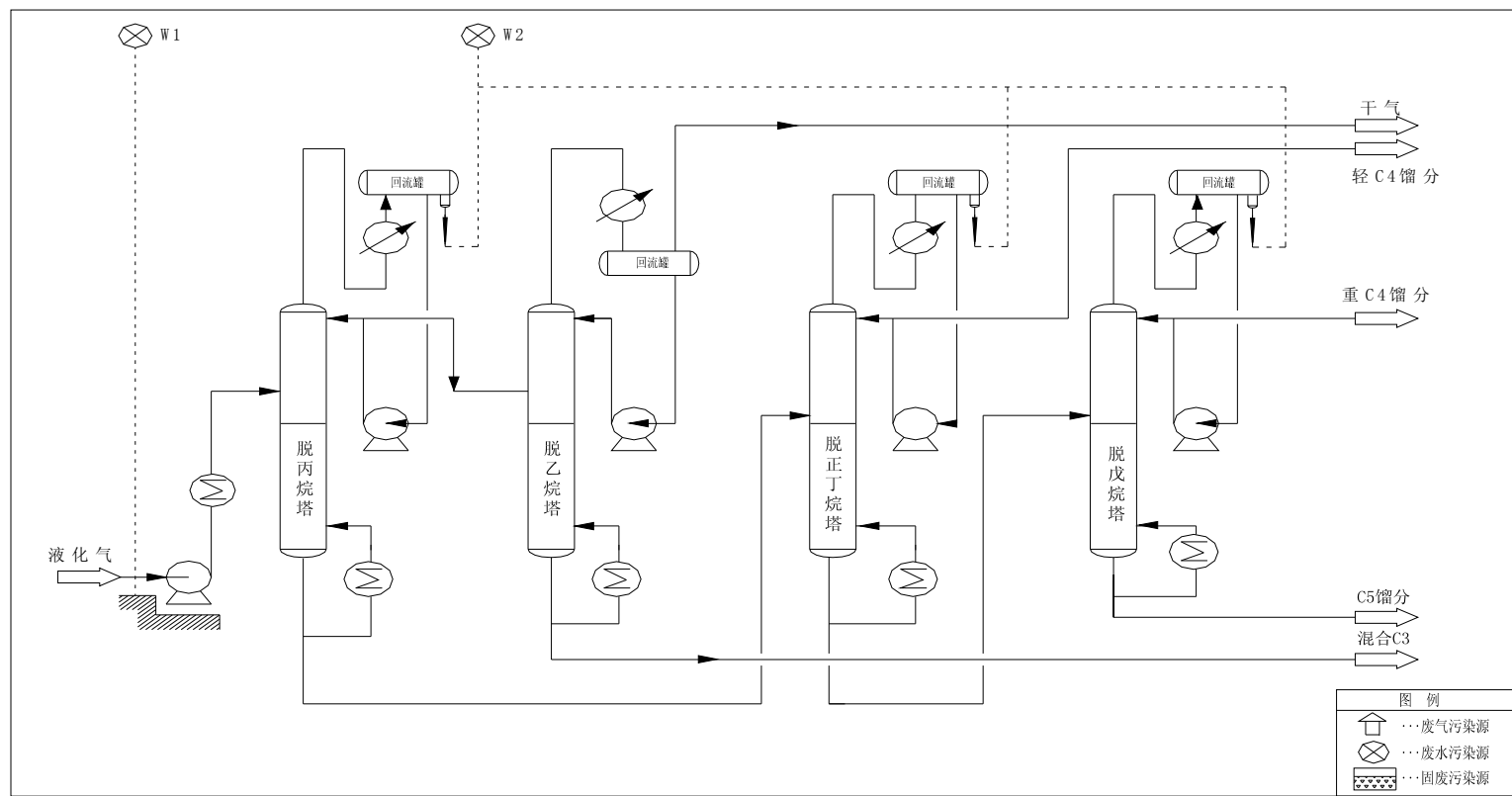


图 13 气分装置流程及排污节点图

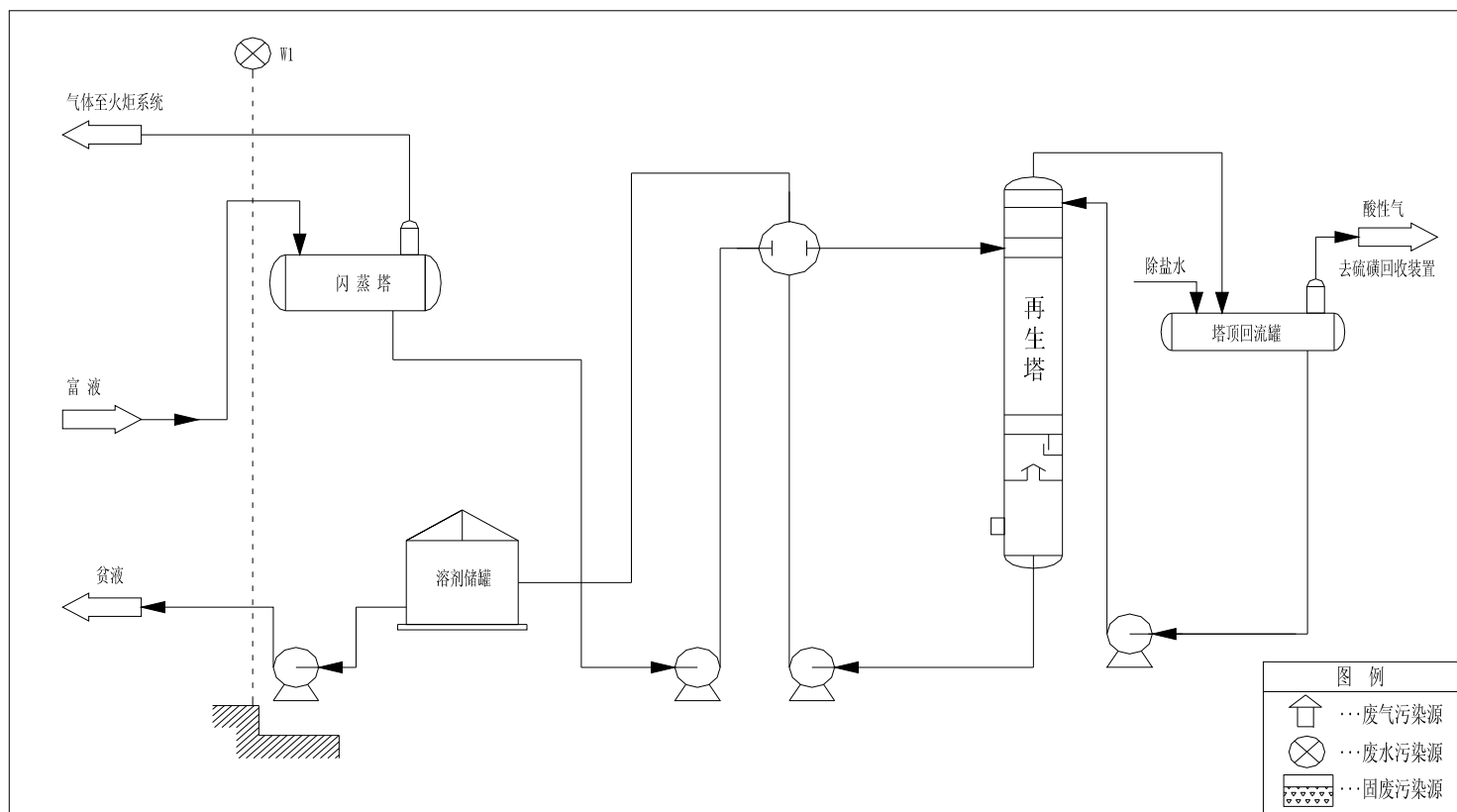


图 14 溶剂再生装置流程及排污节点图

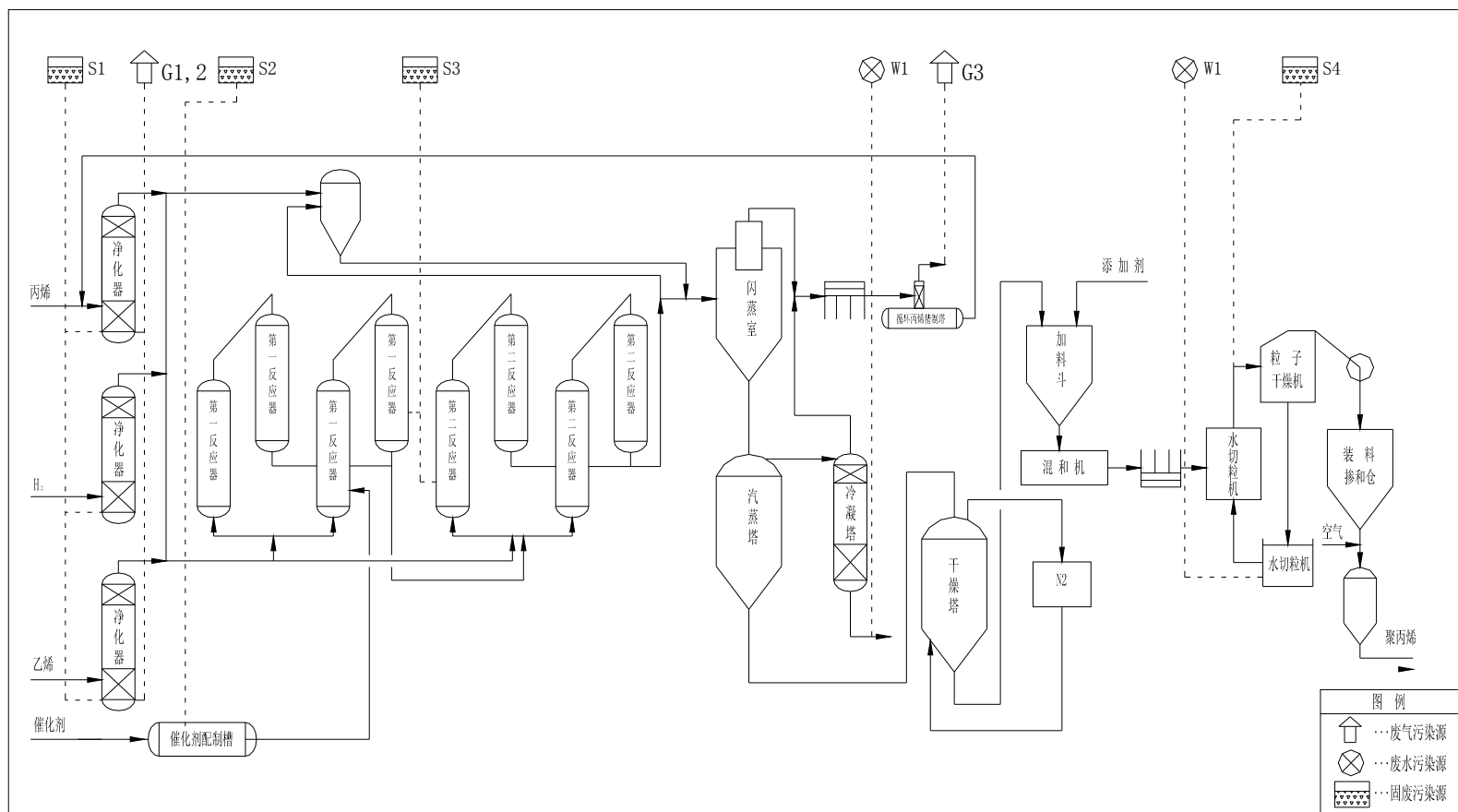


图 15 聚丙烯装置流程及排污节点图



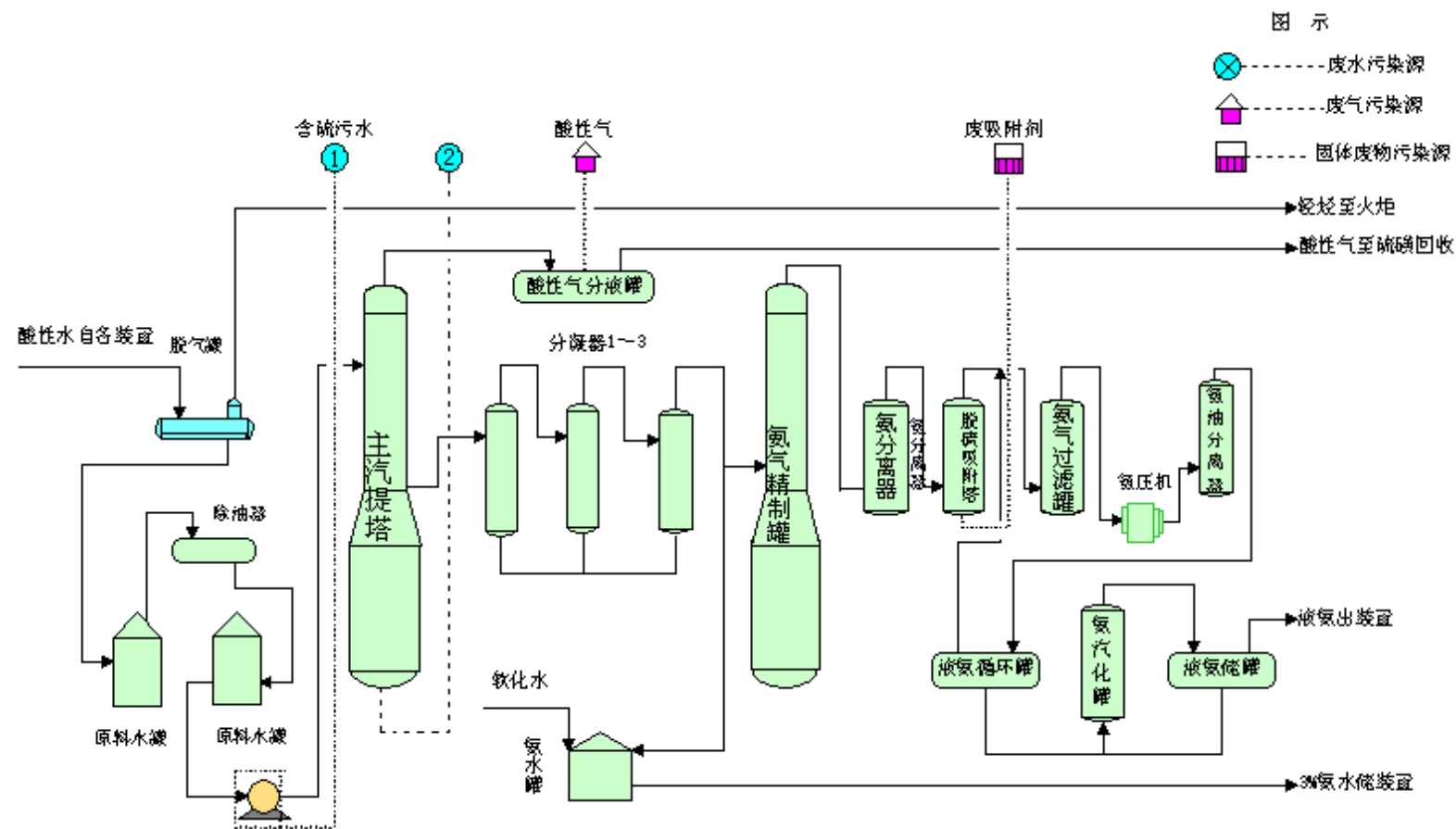


图 16 含硫污水汽提污染源分布流程图

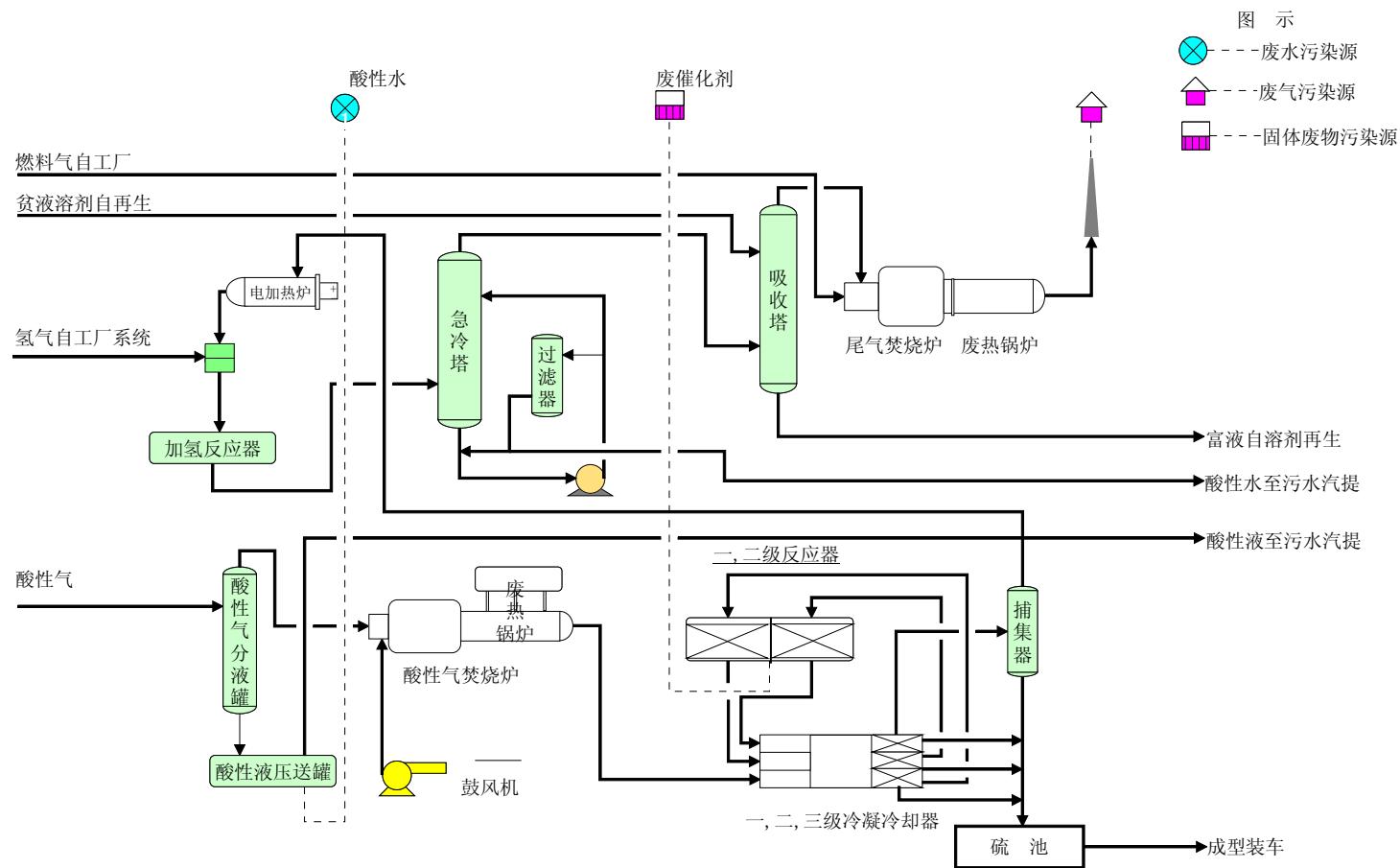


图 17 硫磺回收联合装置硫磺回收装置污染源流程图

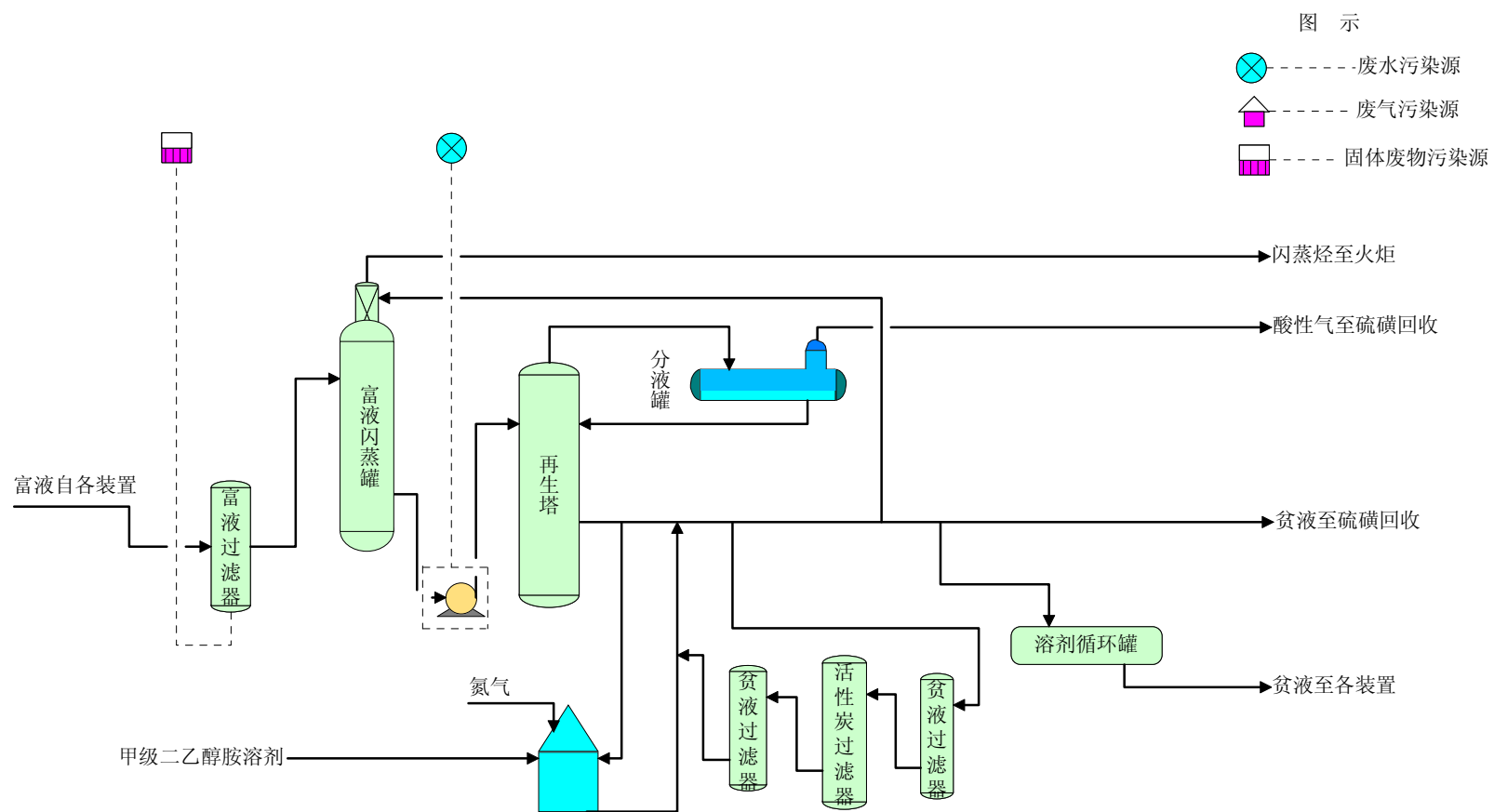


图 18 硫磺回收溶剂再生部分污染源流程图

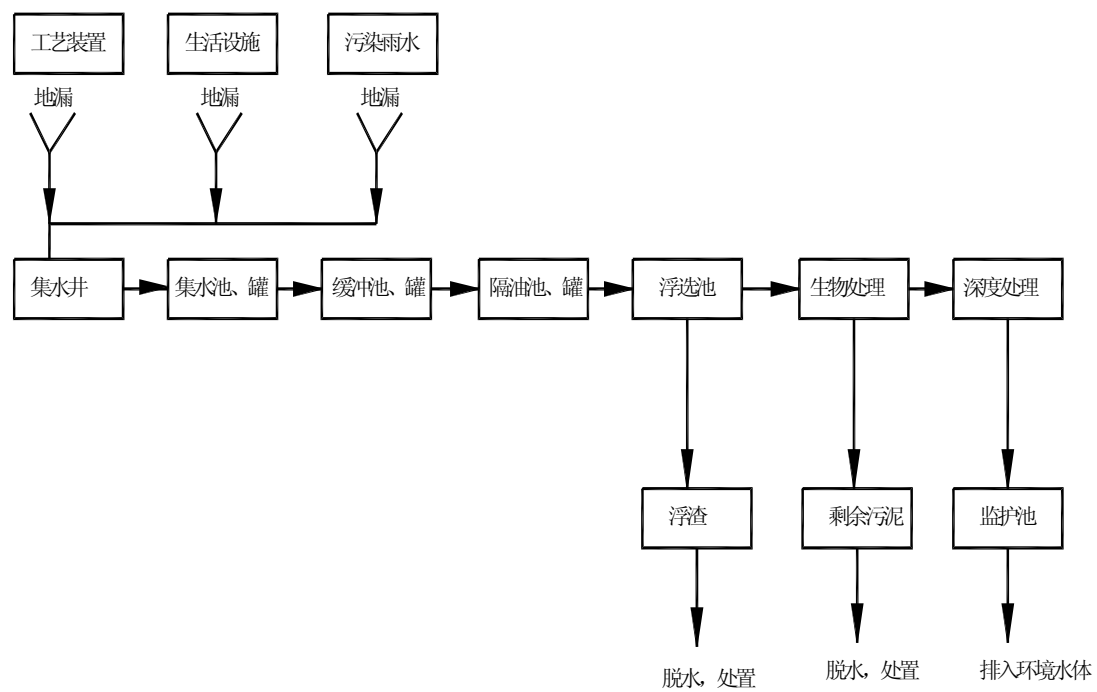


图 19 石油炼制工业污水处理流程简图

### 4.1.3 污染源分类分析

#### 4.1.3.1 废气污染源分析

炼油企业有组织排放源有四类：A 催化裂化催化剂再生烟气；B 酸性气回收装置尾气；C 有机废气收集处理装置排气；D 工艺加热炉烟气。

##### A 催化裂化催化剂再生烟气

催化裂化装置是石油炼制企业重质油轻质化的主要手段，其工艺过程包括三个主要单元：反应单元、催化剂再生单元、反应产物分离单元。催化裂化装置的排放源是催化裂化催化剂再生器的烟气，催化裂化催化剂再生器主要分两种形式：完全再生、不完全再生，其主要区别是完全再生烟气经余热锅炉换热后排放，余热锅炉不补充燃料；不完全再生烟气由于含有较高浓度的 CO，需补充燃料燃烧、经余热锅炉换热后排放。

催化剂再生器的温度在 650℃-710℃ 范围，再生烟气经器内两级旋风分离器分离绝大部分烟气中携带催化剂颗粒后，排出再生器，在再生器外经三级旋风分离器对烟气中颗粒物进一步分离，然后进入烟气透平能量回收系统，然后经排气筒排入大气，主要污染物为 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物、镍及其化合物、非甲烷总烃、CO。

##### B 酸性气回收装置尾气

酸性气回收装置是以石油炼制企业溶剂再生、酸性水汽提过程产生的富含硫化氢气体为原料生产硫磺或硫酸的装置，生产单元分为：焚烧单元—将酸性气总量的三分之一通过焚烧转化为 SO<sub>2</sub>；催化转化单元—含 SO<sub>2</sub> 的气体与含 H<sub>2</sub>S 气体以 H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub>=2:1 的比例通过催化剂床层，转化为硫磺和水，该反应受平衡控制，一般两级转化的转化率在 85%-90%；为了控制尾气中的污染物，一般采用催化加氢的方法把尾气中的 SO<sub>2</sub> 再转化为 H<sub>2</sub>S，经以二乙醇胺为吸收剂的吸收塔吸收，这就是该装置的第三单元；第四单元—尾气焚烧：经吸收的尾气中还有少量的 H<sub>2</sub>S、COS、CS<sub>2</sub> 等毒性较大的污染物，经尾气焚烧炉焚烧后转化为 SO<sub>2</sub>，随焚烧烟气排入大气，主要污染物为 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物、非甲烷总烃。

##### C 有机废气收集处理装置排气

石油炼制企业含烃废气包括两大类：生产装置受控排放气和非受控排放气。受控排放气是指：装置正常生产需要排放的气体，一般送气柜回收系统回收，不能及时回收的这部分气体送火炬焚烧系统焚烧后排入大气；非受控排放气是指：废水集输系统呼吸、污水处理各单元呼吸和空气吹脱作用、油品储罐呼吸、油品装车、装船排入低空的气体。有机废气收集处理装置排气是指非受控排放气的收集处理装置排气。主要污染物为：SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、颗粒物、非甲烷总烃、沥青烟、苯、甲苯、二甲苯、酚类、氯化氢。

##### D 工艺加热炉烟气

石油炼制企业工艺加热炉主要用于生产过程对物料（原油、馏份油）的加热，提供分馏过程中物料气化所需热量和保证反应过程中物料的温度，所用燃料有：炼厂气、燃料油、燃料油和燃料气混烧。目前各企业均采用炼厂气二乙醇胺脱硫工艺控制炼厂气中的硫化氢含量，该技术可以把炼厂气中硫化氢控制在 20ppm 以内；部分企业由于干气不能满足燃料需要量，部分工艺加热炉使用企业自产的燃料油，这部分燃料油多数以常压渣油、催化油浆、蜡油配制，硫含量一般控制在 0.7% 以下。加热炉烟气直接排入大气，主要污染物有：SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、颗粒物。

根据各工艺装置工艺流程及污染源排放状况，将炼油企业主要废气污染源及污染物排放状况汇总于表 5。

表 5 炼油企业废气污染源汇总表

序号	装置名称	污染源名称	废气量 ×10 <sup>4</sup> Nm <sup>3</sup> /h	排放 规律	排气 温度 ℃	排气筒参数		主要污染物			排放 去向
						高度 m	内径 m	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	
1	常减压	常压炉烟气	12	连续	200	60	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
		减压炉烟气	4.22	连续	200	80	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
2	延迟焦化	加热炉烟气	9.54	连续	200	80	3	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
3	蜡油加氢	加热炉烟气	1.8	连续	200	60	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
4	催化裂化	加热炉烟气	2.01	连续	180	60	5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
		再生烟气	24	连续		120		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	
5	柴油精制	加热炉烟气	5.23	连续	160	60	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
6	航煤精制	加热炉烟气	0.21	连续	180	60	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
7	重整、抽提	加热炉烟气	20.66	连续	200	80	3	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
8	硫磺回收	净化尾气	6.0	连续	200	130	3	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
9	异构化	加热炉烟气	0.81	连续	200	60	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
10	制氢	转化炉烟气	2.25	连续	180	60	2.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
		工艺废气	960kg/h	连续	装置高点排放			CO <sub>2</sub> :11%		烟尘	大气
11	脱硫脱硫醇	工艺废气	25kg/h	连续	装置高点排放			微量烃类			大气
12	聚丙烯	工艺废气	30kg/h	连续	装置高点排放			氮气、粉尘: 50mg/m <sup>3</sup>			大气
13	火炬	烟气	21	间断	950	120	1.5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气
14	无组织排放	装置区、罐区、装卸车	/	连续	/	<15	/	烃 4700t/a			
15	CFB 锅炉	烟气	88	连续	200	150	5	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	烟尘	大气

#### 4.1.3.2 废水污染源分析

炼油企业生产过程中产生的污水分为含油污水、含硫污水、含盐污水、含碱污水、生活污水和生产废水。经清污分流及污一污分流分别处理：

含硫废水送到酸性水汽提装置，除去硫化氢和氨氮，净化后的酸性水送回相关装置回用，多余部分送到污水处理场。

含油污水主要包括装置油水分离器排水、容器及地面冲洗水、机泵冷却排水、油罐切水、化验室含油废水以及未回用的汽提净化水及生活污水、初期雨水等。含油污水送到含油污水处理场处理后回用于循环水场。

含盐废水主要包括含污染物浓度较高的电脱盐污水、含碱废水、码头船舶压舱水、污泥滤液及循环水场旁滤罐反冲洗排水等。含盐污水处理合格后通过排海管深海排放。

生产废水主要为污染物含量很低的清净污水。包括循环水系统合格排污水、除盐系统排污水、锅炉排污水以及装置排放的生产废水，这部分生产废水通过排水管网同含盐废水一同深海排放。

根据各工艺装置工艺流程及污染源排放状况，将炼油企业主要废水污染源及污染物排放状况汇总于表 6。全厂污水排放平衡见图 21。

表 6 炼油企业废水污染源强排放汇总

装置（单元）名称	污水种类	排放规律	排放量 t/h	主要污染物浓度(mg/L)						排放去向
				pH	COD	石油类	硫化物	挥发酚	氨氮	
常/减压蒸馏	含硫污水	连续	26.8	9	3000	100	2200	50	650	③
	含油污水	连续	14.5	7.8	400	100	20	20	20	①
	含盐污水	连续	49	8.5	850	150	25	含盐量<300		②
	生产废水	间断	1.2	7	<60	2	/	/	/	④
延迟焦化	含硫污水	连续	9	8.5	2800	300	2350	50	2130	③
	含油污水	连续	10.5	7.8	400	100	20	20	20	①
重油催化裂化	含硫污水	连续	55.2	8.5	2800	300	2350	50	2130	③
	含油污水	连续	12	7.5	350	150	10	5	30	①
	生产废水	间断	0.5	7	<60	/	/	/	/	④
柴油加氢精制	含硫污水	连续	21.2	6.5	17000	200	14072	200	6886	③
	含油污水	连续	7	7.8	300	100	10	5	0.5	①
航煤加氢	含油污水	连续	4	7.5	350	60	2	2	2	①
	含硫污水	连续	4	6.5	17000	200	14072	200	6886	③
重整抽提异构化	含硫污水	连续	6	6.5	4000	200	3130	50	1500	③
	含油污水	连续	9.5	7-8	400	150	2	25	50	①
	含碱污水	连续	1	11	200	/	/	/	/	②
	生产废水	间断	5	9.0	<60	/	/	/	/	④
催化原料预处理	含油污水	连续	13.5	8	350	100	<5	0.5	5	①
	含硫污水	连续	42	8-9	27000	200	26400	50	13200	③
	生产废水	间断	5	7	<60	/	/	/	/	④
硫磺回收	含硫废水	连续	10.8	6.5	450	80	200	25	50	③
	含油污水	连续	3	6-9	300	150	0.5	0.1	10	①
酸性水汽提	含油污水	间断	4	6-9	300	100	5	0.1	5	①
制氢装置	含油污水	连续	3	6-9	200	100	5	0.5	5	①
	生产废水	间断	7	7	<60	/	/	/	/	④

续表 6 典型炼油企业废水污染源强排放汇总

装置（单元） 名称	污水种类	排放 规律	排放 量 t/h	主要污染物浓度(mg/L)						排 放 去 向
				pH	COD	石油 类	硫化 物	挥发 酚	氨氮	
脱硫脱硫醇	含油污水	连续	4	6-8	300	100	5	0.5	5	①
	含碱污水	连续	5	11	/	/	/	/	/	②
气体分馏装 置	含油污水	连续	7	6-9	200	100	2	0.5	5	①
	生产废水	间断	2	7						④
溶剂再生	含油污水	连续	3.5	6-9	300	100	2	0.5	5	①
聚丙烯	含油污水	连续	3.5	6-9	300	100	2	0.5	3	①
除盐水中 和池	生产废水	间断	45	7	<60	/	/	/	/	④
凝结水站	含油污水	连续	40	6-9	300	100	0.5	0.5	2	①
热工系统	含油污水	连续	50	6-9	150	25	0.5	0.5	2	①
	生产废水	连续	12.5	7	<60	/	/	/	/	④
储运系统	含油污水	间断	25	6-9	250	100	0.5	0.5	2	①
	含盐污水	间断	15	7.8	700	300	20	5	5	②
化验、机修	含油污水	连续	15	6-9	300	100	0.5	0.5	2	①
成品油码头 压舱水	含盐污水	连续	70	6-9	300	100	0.5	0.5	2	②
污水处理场	含油污水	间断	10	6-9	300	100	0.5	0.5	2	①
循环水厂排 污	含盐污水	连续	45	6-9	300	10	/	/	/	②
全厂生活污 水	生活污水	间断	15	6-9	250	5	0.5	0.5	15	①
全厂含油雨 水	含油污水	间断	60	6-9	150	30	0.5	0.5	2	①
其它	含油污水	连续	26	6-9	260	5	2	0.5	25	①
	生产废水	连续	6.8	6-9	500	25	2	0.5	25	④
合计	含油污水：340t/h（包括含油雨水），含硫污水 175t/h，含盐污水 185t/h；生产废水 85/h。									

注：污水排放去向：

- ①.....厂内含油污水处理场→回用；  
 ②.....内含盐污水处理场→外排  
 ③.....厂内酸性水汽提装置；正常回用 140t/h，最大回用 150t/h，其余排厂内含油污水场  
 ④.....厂内排放水池→外排；



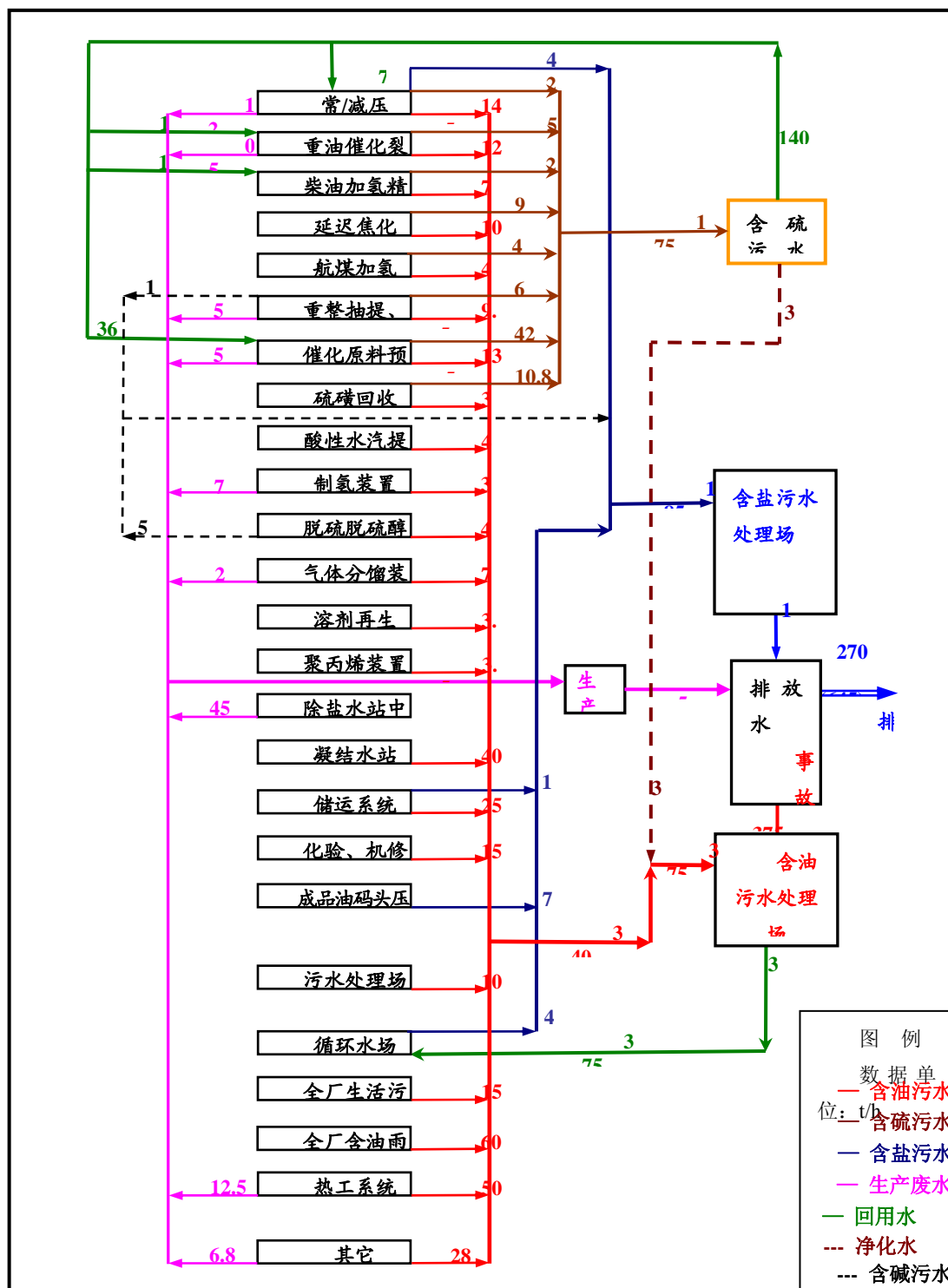


图 21 炼油企业废水排放平衡图

## 4.2 石油炼制工业污染物排污现状

### 4.2.1 有组织源

由于中国石化石油炼制企业原油加工量约占国内原油加工量的一半，且进口劣质原油主要由中国石化的炼油企业加工，中国石化炼油企业的排污水平基本代表了我国石油炼制工业的水平。石油炼制企业排污现状选取了典型石油炼制企业 2007 年的数据进行说明。见表 7、表 8。

表 7 典型炼油企业燃料燃烧污染物排放调查汇总表

企业	燃烧废气量, 万 Nm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> ,吨	NO <sub>x</sub> ,吨	烟尘,吨	SO <sub>2</sub> 浓 度,mg/m <sup>3</sup>	NO <sub>x</sub> 浓 度,mg/m <sup>3</sup>	烟尘浓 度,mg/m <sup>3</sup>
1	400744	488.57	2058.92	243.07	121.9	513.8	60.7
2	124133.33	55.29	104.32	75.70	44.5	84.0	61.0
3	47875.82	198.99	62.34	21.73	415.6	130.2	45.4
4	557169.19	1837.1	1618.37	168.47	329.7	290.5	30.2
5	10605.6	5.42	29.3	2.47	51.1	276.3	23.3
6	190520	214.62	482.98	50.03	112.6	253.5	26.3
7	412139.19	3152.4	1131.47	277.33	764.9	274.5	67.3
8	11763.31	199.5	3.99	6.36	1696.0	33.9	54.1
9	209406.09	496.24	183.38	0.00	237.0	87.6	0.0
10	991661.75	1694.32	1044.87	217.81	170.9	105.4	22.0
11	170572.84	359.05	301.93	0.00	210.5	177.0	0.0
12	418933.16	1497.99	452.56	211.30	357.6	108.0	50.4
13	200574.06	1618.4	110.7	188.70	806.9	55.2	94.1
14	245196.89	199.5	624.87	0.47	81.4	254.8	0.2
15	119995	47.19	50.61	-	39.3	42.2	-
16	328571.84	4258.61	843.89	371.30	1296.1	256.8	113.0
17	261241.58	22.65	387.84	0.66	8.7	148.5	0.3
18	116223.69	633.13	81.77	17.81	544.8	70.4	15.3
19	68566.63	293.37	-	-	427.9	-	-
20	7891.36	25.32	-	0.51	320.9	-	6.5
21	9639.55	9.43	-	3.42	97.8	-	35.5
22	70735.51	99.8	43.78	26.23	141.1	61.9	37.1
23	24953	29.1	48.98	18.67	116.6	196.3	74.8
24	21515.65	38.81	32.37	9.34	180.4	150.4	43.4
25	12222.21	120.69	-	-	987.5	-	-
26	149748.09	96.68	135.84	-	64.6	90.7	-
27	300637	549	1245	160.00	182.6	414.1	53.2
28	847896	3432.14	204.67	199.98	404.8	24.1	23.6
29	77000	605	155	79.00	785.7	201.3	102.6
30	71200	424	-	121.00	595.5	-	169.9
31	28980	69.77	81.1	27.66	240.8	279.8	95.4
32	32826.39	98.42	54	55.81	299.8	164.5	170.0
33	30016	115.6	116.6	37.30	385.1	388.5	124.3
34	141093.23	784.09	243.18	58.21	555.7	172.4	41.3
35	459002	1547.52	1357.48	357.59	337.1	295.7	77.9
合计	7171249.97	25317.7	13292.1	3007.93	353.0	185.4	41.9

表 8 典型催化裂化烟气排放量及污染物量

企业	气量,万 Nm <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> ,吨	烟尘,吨	SO <sub>2</sub> 浓度,mg/m <sup>3</sup>	烟尘浓度,mg/m <sup>3</sup>
1	268069	197.04	278.29	73.5	103.8
2	41088.2	23.56	39.7	57.3	96.6
3	368004.5	1216.33	-	330.5	-
4	203904	994.14	270.21	487.6	132.5
5	-	-	-	-	-
6	69205	393.93	-	569.2	-
7	214905.7	2060.99	429.76	959.0	199.9
8	104159	189.75	147.37	182.2	141.4
9	117716.41	634.85	-	539.3	-
10	214139.44	2458.23	180.45	1148.0	84.2
11	103765	144.43	-	139.2	-
12	149156.67	1267.13	171.92	849.5	115.2
13	105978.64	556.1	155.9	524.7	147.1
14	310228.59	1365.96	390.55	440.3	125.8
15	200648	687.69	339.98	342.7	169.4
16	130963.08	1341.95	-	1024.7	-
17	263735.16	2396.99	185.67	908.9	70.40017
18	-	-	-	-	-
19	123552	1749	73.37	1415.6	59.3839
20	-	-	-	-	-
21	71653.55	148.93	35.84	207.8	50.01846
22	126710.23	2332.34	126.12	1840.7	99.53419
23	50129	92.07	47.65	183.7	95.05476
24	33114.35	147.16	-	444.4	-
25	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-
27	101156	-	-	-	-
28	490416	2540.52	754.34	518.0	153.8164
29	83700	338	77	403.8	91.99522
30	44850	256	123.5	570.8	275.3623
31	34400	24.09	-	70.0	-
32	17224.68	44.78	18.94	260.0	109.9585
33	17580	-	-	-	-
34	45097.04	212.22	39.91	470.6	88.49805
35	246328	1630.23	-	661.8	-
合计	4351577.26	25444.4	3886.47	584.7	89.31175

## 4.2.2 无组织源（面源）

石油炼制工业无组织污染源是指：原油、半成品、成品储存过程中储罐的呼吸排放，油

品装卸车、船过程中的排放，废水收集、储存及处理过程中的排放。这些面源排放的主要污染物是烷烃类、芳香烃类等有机物、硫化氢和氨。其典型的废气组成见表 9 至表 15。

表 9 某原油储罐挥发气体组成 (V%)

组分	1#	2#	3#	4#
O <sub>2</sub>	11.1442	11.4894	9.2766	8.0468
N <sub>2</sub>	39.7849	41.0174	33.1172	28.7272
CO <sub>2</sub>	7.3424	8.0482	13.0229	13.9646
C <sub>1</sub>	14.4314	14.0752	15.4818	17.1735
C <sub>2</sub>	3.3623	3.9940	5.0170	5.9527
C <sub>3</sub>	5.9128	5.5358	6.0138	6.6979
IC <sub>4</sub>	2.8867	2.7043	2.8465	3.1361
NC <sub>4</sub>	4.7401	4.2868	4.4730	4.8622
IC <sub>5</sub>	2.7056	2.4385	2.5729	2.7432
NC <sub>5</sub>	2.8271	2.5385	2.7296	2.8804
IC <sub>6</sub>	1.6433	1.4420	1.7272	1.7539
NC <sub>6</sub>	1.3454	1.1525	1.4593	1.4967
IC <sub>7</sub>	0.8662	0.6666	1.0036	1.0560
NC <sub>7</sub>	0.4305	0.3011	0.5439	0.5928
IC <sub>8</sub>	0.3855	0.2318	0.4842	0.5858
NC <sub>8</sub>	0.0993	0.0431	0.1216	0.1730
C <sub>9</sub>	0.0921	0.0349	0.1089	0.1572
总计	100.00	100.00	100.00	100.00

表 10 某焦化装置汽柴油储罐烃组成

序号	组分	8:30 样品% (V/V)	9:30 样品% (V/V)	11:00 样品% (V/V)
1	CH <sub>4</sub>	4.73	4.06	4.75
2	C <sub>2</sub>	1.19	1.17	1.22
3	C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	0.00	0.00	0.00
4	C <sub>3</sub>	7.89	7.24	7.92
5	C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	2.70	2.52	2.72
6	nC <sub>4</sub>	6.50	7.73	6.58
7	iC <sub>4</sub>	1.64	1.50	1.48
8	C <sub>4</sub> <sup>=</sup> -1	2.23	2.06	2.28
9	iC <sub>4</sub> <sup>=</sup>	1.68	1.53	1.70
10	t-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.80	0.73	0.82
11	c-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.62	0.58	0.64
12	1,3-C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	2.08	1.58	1.79
13	nC <sub>5</sub>	3.77	3.46	3.90
14	iC <sub>5</sub>	1.64	1.49	1.68
15	C <sub>5</sub> <sup>=</sup> -1	1.36	0.93	0.98
16	2-MC <sub>4</sub> <sup>=</sup> -1	1.28	0.94	0.61

17	C <sub>6</sub> 以上	2.25	1.75	1.93
18	H <sub>2</sub>	0.76	0.00	0.76
19	CO	0.00	0.00	0.00
20	CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00
21	H <sub>2</sub> S	0.47	1.20	0.91
22	O <sub>2</sub>	0.71	1.08	0.93
23	N <sub>2</sub>	55.69	58.45	56.40
	合计	100.00	100.00	100.00
	总烃	42.36	39.27	41.00
	C2	1.19	1.17	1.22
	C3	10.59	9.76	10.64
	C4	15.55	15.71	15.29
	C5	8.05	6.82	7.17
	≥C6	2.25	1.75	1.93

表 11 某炼油企业污水处理场各处理单元释放气总烃监测分析数据

监测点位	总烃(以甲烷计), ppm		H <sub>2</sub> S, ppm
	5 月 18 日	5 月 20 日	
含盐污水隔油池	1430	6106	大于 150
溶气气浮	517	905	——
含油污水隔油池	517	2721	20
CAF 浮选	503	825	——
涡凹气浮	463	5750	大于 150
电化学反应池	355	550	——
均质罐	312	820	——
EMBAF 西池	308	1229	16
EMBAF 东池	61.1	1304	——
合建曝气池	224	321	——
氧化沟	155	221	——
污水废气排空口	986	4121	——

表 12 隔油池释放气有机物组成

序号	中文名称	分子式	浓度, ppm
1	2-甲基戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.91
2	正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	13.30
3	甲基环戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4.77
4	苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	11.44
5	2-甲基己烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	10.55
6	正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	23.79
7	甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	16.33
8	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	52.31
9	2-甲基庚烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	10.19

10	正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	33.47
11	乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	11.14
12	1,1,4-三甲基环己烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	9.54
13	乙基苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	13.59
14	对二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	43.71
15	3-乙基庚烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	7.10
16	正壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	29.55
17	1-乙基-3-甲基环己烷(顺反)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	4.17
18	E-6-壬烯-1-醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	3.46
19	4-甲基庚烷	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	3.37
20	丙基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	4.96
21	均三甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	9.43
22	连三甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	17.31
23	癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	17.28
24	L-缬氨酸	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	4.89

表 13 涡凹气浮释放气有机物组成

序号	中文名称	分子式	浓度, ppm
1	丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.40
2	戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	21.17
3	2-甲基丙醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	37.08
4	3-甲基-1-丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	47.29
5	正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	47.95
6	甲基环戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	63.15
7	苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80.76
8	环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	115.77
9	正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	41.40
10	甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	96.20
11	乙基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	17.48
12	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	64.33
13	乙烯基磺胺	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S	474.88
14	1,3-二甲基环己烷（顺、反）	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	15.40
15	正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	11.94
16	乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	16.25
17	乙基苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	23.62
18	对二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	114.58
19	正壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	9.96
20	异丙苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	8.97
21	间乙基甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	44.38
22	均三甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	123.39

23	邻二乙基苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	26.70
24	异丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	37.08
25	丙烯胺	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	23.33

表 14 一级生物处理释放气有机物组成

序号	中文名称	分子式	浓度, ppm
1	正丁胺	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	4.63
2	甲基环戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.92
3	苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	28.47
4	异丙基环丁烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0.79
5	正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.71
6	甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	3.40
7	二甲基二硫	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	3.39
8	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	39.11
9	2-甲基庚烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1.34
10	顺-1,3-二甲基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1.50
11	正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1.88
12	乙基甲基二硫醚	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	0.88
13	乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1.49
14	1-乙基-2,4-二甲基环己烷	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	1.01
15	乙基苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	4.27
16	对二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	17.25
17	正壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	1.72
18	邻乙基甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1.23
19	均三甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	4.09
20	癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	1.37
21	甲基叔丁基醚	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	4.63

表 15 二级生物处理释放气有机物组成

序号	中文名称	分子式	浓度, ppm
1	甲基环戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.21
2	苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1.27
3	环己烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.60
4	反式-1,2-二甲基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0.49
5	正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.08
6	甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	2.46
7	乙基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0.33
8	1,2,4-三甲基环戊烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.15
9	异辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0.15
10	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	5.58

11	2-甲基庚烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0.73
12	顺式-1,3-二甲基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1.46
13	乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.15
14	反式-1,2-二甲基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.27
15	正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1.49
16	乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	1.21
17	1,1,3-三甲基环己烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	1.05
18	乙基苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	1.33
19	对二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5.47
20	均三甲苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	2.11

由表 9 至表 15 的监测结果可以看出，炼油企业油品中间罐的呼吸气烃浓度最高；炼油企业污水处理场来说，污染较严重的单元构筑物依次是：浮选、隔油、一级生物处理、二级生物处理设施。废水处理设施释放气有机物浓度受水质、水温影响较大。炼油污水预处理设施中浮选释放气总烃浓度严重超标，总烃 5750ppm(4107mg/m<sup>3</sup>)、苯 80.76ppm (281mg/m<sup>3</sup>)、甲苯 64.36ppm (238mg/m<sup>3</sup>)、二甲苯 114.58ppm(501mg/m<sup>3</sup>)，分别比《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)限值 120mg/m<sup>3</sup>、12mg/m<sup>3</sup>、40mg/m<sup>3</sup>、70mg/m<sup>3</sup> 高几倍至二十几倍。其主要原因是浮选过程的强制空气气提作用，把污水中的烃类气提到释放气中。即使收集后高空排放，浓度也严重超标。

污水一级生物处理过程释放气中苯、甲苯、二甲苯浓度也存在超标，其浓度分别为 28.47ppm(99mg/m<sup>3</sup>)、39.11ppm(145mg/m<sup>3</sup>)、17.25ppm(75.5mg/m<sup>3</sup>)，与标准值相比苯的超标倍数约 8 倍。

污水二级生物处理过程释放气中苯 1.27ppm(4.42mg/m<sup>3</sup>)、甲苯 5.58ppm(20.7mg/m<sup>3</sup>)、二甲苯 5.54ppm (24.2mg/m<sup>3</sup>)，均不超过标准值。

油品装车过程废气排放主要是在装车过程中汽车、火车槽罐中气体的排放，其污染物种类与装车油品的种类直接相关，排气中有机污染物浓度主要受装车方式的影响，表 16 列出了某企业汽油装车排放气中有机物的组成。

表 16 某企业汽油装车废气有机物组成

序号	物质名称	分子式	浓度 (ppm)
1	2-甲基丁烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	238.61
2	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	238.29
3	甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	184.70
4	邻二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	153.97
5	间二甲苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	78.07
6	Z-3,4,4-三甲基-2-戊烯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	56.02
7	1,2,4-三甲基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	45.25
8	甲基环戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	42.60
9	2-环己基-辛烷	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	34.18
10	顺式 1,3-二甲基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	31.34
11	顺式 1, 2-二甲基环戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	27.75
12	cis-1-乙基-3-甲基-环己烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	25.25
13	辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	23.14
14	3-己酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	20.69



15	1-乙基-2-甲基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	18.46
16	乙苯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	10.90
17	癸烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	9.58
18	1-乙基-3-甲基环己烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	8.43
19	1,2,4-三甲基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	7.26
20	3-甲基戊烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6.87
21	4,4-二甲基 辛烷	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	6.56
22	1,2,4-三甲基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	6.45
23	丙基苯	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	5.52
24	己烷, 3,3,4-tri 甲基-	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	4.96
25	环己烷基丙醇	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	4.70
合计			1289.55

从表 16 的数据可以看出，汽油装车排放气中污染物浓度非常高，其中列为有毒有机污染物的甲苯浓度超过 238ppm(800mg/m<sup>3</sup>)，严重超过现行国家排放标准 40mg/m<sup>3</sup>，总烃浓度超过 1289ppm。

对轻质油品装车释放气回收也进行吸附—吸收技术、冷凝回收技术、膜分离回收技术的先导试验，油气回收效率一般在 80%-95%之间，试验结果尚需进行认真总结，以形成适合我国国情的适用技术，并加以推广。

#### 4.2.3 炼油企业排水量及水质

炼油企业排水都经过集中污水处理场处理后排放，2007 年的汇总结果见表 17。

表 17 典型石油炼制企业 2007 年废水排放量及污染物浓

企 业	废水排放量, 万吨	排放 COD,吨	排放氨氮,吨	石油类,吨	COD 浓 度,mg/L	氨氮浓 度,mg/L	石油类浓 度,mg/L	原油加工量,万吨	吨油排水量,吨
1	329.57	205.42	32.38	4.46	62.3	9.8	1.4	849.82	0.39
2	254.69	272.06	71.08	14.54	106.8	27.9	5.7	541.29	0.47
3	407.88	234.94	23.22	11.37	57.6	5.7	2.8	817.32	0.50
4	825.39	458.43	84.59	23.07	55.5	10.2	2.8	1188.08	0.69
5	530.71	332.28	1.85	6.19	62.6	0.3	1.2	817.43	0.65
6	368.55	267.4	17.58	13.36	72.6	4.8	3.6	1059.82	0.35
7	112.86	138.67	7.13	4.16	122.9	6.3	3.7	176.37	0.64
8	238.51	249.51	19.79	9.26	104.6	8.3	3.9	451.25	0.53
9	385.51	247.77	56.7	11.24	64.3	14.7	2.9	1308.29	0.29
10	252.53	249.72	6.96	3.37	98.9	2.8	1.3	448.49	0.56
11	362.59	302.15	101.06	17.38	83.3	27.9	4.8	995.56	0.36
12	278.85	264.85	31.13	17.02	95.0	11.2	6.1	457.06	0.61
13	160.54	160.18	13.73	2.9	99.8	8.6	1.8	591.64	0.27
14	241.53	237.49	32.97	17.78	98.3	13.7	7.4	420.82	0.57
15	144.84	162.23	28.73	3.75	112.0	19.8	2.6	327.52	0.44
16	82.48	56.33	4.43	2.98	68.3	5.4	3.6	359.88	0.23
17	227.57	257.95	9	7.27	113.3	4.0	3.2	421.5	0.54
18	139.31	112.55	5.64	2.16	80.8	4.0	1.6	265.32	0.53
19	27.09	17.44	0.18	0.4	64.4	0.7	1.5	30.51	0.89
20	63.63	66.08	7.75	3.55	103.9	12.2	5.6	86.86	0.73
21	108.49	55.44	8.27	0.61	51.1	7.6	0.6	244.59	0.44
22	37.24	49.76	13.09	2.91	133.6	35.2	7.8	74.34	0.50
23	21.62	16.35	1.32	0.67	75.6	6.1	3.1	52.56	0.41
24	91.5	60.68	10.6	2.12	66.3	11.6	2.3	177.95	0.51
25	94.39	72.91	16.04	1.14	77.2	17.0	1.2	193.92	0.49

26	476.17	316.37	7.9	5.01	66.4	1.7	1.1	885.85	0.54
27	135.95	54.82	3.54	0.65	40.3	2.6	0.5	1875.65	0.07
28	128.89	109.04	5.78	1.84	84.6	4.5	1.4	160.11	0.81
29	72.12	52.79	8.04	2.94	73.2	11.1	4.1	86.52	0.83
30	39.78	37.61	5.7	2.78	94.5	14.3	7.0	59.56	0.67
31	41.1	31.41	3.44	1.92	76.4	8.4	4.7	28.69	1.43
32	77.43	59.91	9.13	4.37	77.4	11.8	5.6	162.46	0.48
33	26.53	23.04	1.55	1.9	86.8	5.8	7.2	366.31	0.07
34	106.11	49.12	5.68	2.87	46.3	5.4	2.7	726.34	0.15
	6891.95	5282.7	655.98	207.94	76.7	9.5	3.0	16709.68	0.41

## 4.3 污染防治技术分析

### 4.3.1 石油炼制企业清洁生产技术

我国石油炼制工业经过半个多世纪的发展,开发应用了大量的清洁生产技术。主要有大气污染物减排、水污染物减排及节能技术,包括:工艺加热炉低氮燃烧技术,保证了工艺加热炉烟气中氮氧化物浓度低于 400mg/L;燃料气二乙醇胺脱硫技术,可以把燃料气中的硫化物降低到 20ppm 以下,保证了工艺加热炉烟气二氧化硫排放浓度小于 100mg/L;催化裂化再生尾气一氧化碳锅炉能量回收技术,消除了催化裂化尾气中一氧化碳、烃类对大气的污染;工艺释放气气柜回收技术,解决了 95%以上工艺释放气送火炬焚烧对大气的污染问题;轻质油品及原油储存浮顶罐技术,减少了约 95%的油品储存呼吸排放;焦化冷焦水密闭循环技术,解决了焦化生产过程中烃类及恶臭物质释放的面源污染问题;催化原料预加氢技术,有效降低了催化裂化装置二氧化硫的排放,同时催化裂化生焦率下降了 2%左右;焦化干气水洗水串级实用技术,有效降低了含硫酸性水的产生量;生产装置的热联合技术,有效降低了燃料消耗、烟气排放量及循环水使用量和排污水量;生产装置规模大型化技术,有效降低了石油炼制企业的综合能耗;循环氢脱硫技术,保证了加氢生产装置的稳定运行,同时消除了高污染循环氢的排放问题;油罐自动脱水技术,降低原油加工损耗的同时降低了排出含油污水的石油类含量,降低了污水处理厂污染处理负荷也减低了废水输送过程中烃类挥发造成的污染;密闭采样技术,消除了采样过程中烃类的排放。

### 4.3.2 石油炼制工业末端治理技术

#### 4.3.2.1 水污染物治理技术:

含硫酸性水汽提技术,采用蒸汽汽提工艺处理炼油生产排出的含硫酸性水,回收酸性气( $\text{H}_2\text{S}$ , 40%-80%;  $\text{CO}_2$ , 15%-55%; 少量烃类),氨(99%),净化水中硫化物小于 20mg/L,氨氮小于 100mg/L。

碱渣湿式空气氧化技术,采用高温空气氧化,降解碱渣中的硫化钠和有机硫化物,使硫转化为硫酸根,中温工艺出水硫化物<5mg/L, COD 去除率约 40%;高温工艺出水硫化物<1mg/L, COD 去除率 80%-70%。

含油污水两级隔油、两级浮选处理技术,处理后污水中含油量 20mg/L-30mg/L;一级好氧生物处理技术(活性污泥法、接触生物氧化、氧化沟)处理出水 COD500mg/L,挥发酚 20mg/L,石油类 10mg/L,硫化物 2.0mg/L,氨氮 20mg/L-40mg/L;二级生物处理技术(接触生物氧化、BAF、活性污泥法、氧化沟)处理出水 COD80mg/L—120mg/L,挥发酚 1mg/L,石油类 5mg/L,硫化物 0.5mg/L,氨氮 10mg/L-20mg/L;三级生物处理技术(氧化塘、MBR、BAF)处理出水 COD<70mg/L,挥发酚 0.5mg/L,石油类<2mg/L,硫化物<1.0mg/L,氨氮<10mg/L。

#### 4.3.2.2 大气污染物治理技术:

酸性气硫磺回收技术,以酸性水汽提产生的酸性气、液态烃脱硫酸性气、燃料气(干气)脱硫酸性气为原料生产硫磺,一般采用两级、三级转化,尾气加氢回收,最终尾气焚烧处理,排放的焚烧尾气  $\text{SO}_2$  浓度约 800mg/m<sup>3</sup>,硫回收率 99.8%-99.9%。

污水储罐呼吸气治理技术,采用吸收氧化工艺治理污水储罐呼吸气,排气硫化氢<1mg/m<sup>3</sup>。

有机废气催化燃烧技术,排气非甲烷总烃<120mg/m<sup>3</sup>。

恶臭气体生物处理技术,臭气浓度降低 95%以上,非甲烷总烃去除率 30%-60%。

轻油装车挥发烃回收技术(活性炭吸附技术、碳纤维吸附技术、冷凝回收技术、柴油吸收技术),非甲烷总烃回收率 95%-98%,排气非甲烷总烃浓度<25g/m<sup>3</sup>。

### 4.3.3 石油炼制工业水、大气污染治理情况

石油炼制工业废水处理设施的建设、运行严格按照国家建设项目“三同时”政策进行,中国石油、中国石化等国有公司每一个石油炼制企业都配套了污水处理设施并保证正常运行,目前外排污水达标率约 97%。

自 1990 年代开始石油炼制工业逐步重视烃类、恶臭废气处理设施的建设,通过技术开发、技术引进等方法进行恶臭、烃类废气,到目前,轻质油品、原油储罐采用浮顶罐技术约 98%;污水处理设施封闭约进行 80%;含挥发性污染物污水密闭输送率 100%;含油污水集输系统密闭、含烃类挥发气体收集系统正在进行;8 套烃类废气催化燃烧处理装置、几十套

恶臭气体生物处理装置在运行。

炼油企业工艺加热炉普遍采用低硫燃料、燃料气代替燃料油技术降低氧气二氧化硫排放,2008 年中国石化炼油企业工艺加热炉消耗燃料中燃料气为 2668113 吨,燃料油为 648853 吨,燃料油只占总燃料消耗的 20%。

## 5 行业排放有机污染物环境影响分析

石油炼制工业产生废水经污水处理设施处理后,排放废水中尚没有检测出持久性有机污染物 (POPs) 和《剧毒化学品名录》中的物质以及对人体造成“三致”效应或对生态造成环境危害的物质。由于原油中所含金属主要是镍、钒、钠、钙和非常低量的其它金属,加工过程中只使用催化剂,所以废水污染控制因子中也设一类污染物。

石油炼制工业排放的含烃类废气中含有苯、甲苯、硫化氢、烯烃、烷烃、环烷烃、甲硫醇、二甲二硫。这些污染物以环境空气质量标准评价,其占标率大于 30%,部分污染项目占标率超过 50%,由于大气中有机污染物对其周围环境的影响表现较慢,目前只能参考国外的研究结果。

## 6 标准主要技术内容

### 6.1 标准适用范围

本标准石油炼制工业是指:以原油、重油和人造原油为原料生产汽油、柴油、燃料油、石油蜡、石油沥青、润滑油和石油化工原料的企业。其设施(装置)包括下面所列一种或多种:配套(并位于企业界区内)的原油及油品接驳储存设施;原油脱盐脱水;原油蒸馏;热裂化、减粘裂化、延迟焦化、催化裂化;催化重整;炼厂气加工(精制、分馏、醚化、催化叠合、聚丙烯、脱硫);烷基化、加氢精制、加氢裂化、加氢改质、脱硫、碱精制、制氢;润滑油生产(丙烷脱沥青、溶剂精制、溶剂脱蜡、白土精制和加氢补充精制);石油蜡生产(脱蜡脱油、石油蜡精制、液蜡生产、石蜡成型);石油沥青生产(蒸馏、氧化沥青、溶剂脱油、沥青调和、乳化沥青、沥青的储运);石油化工原料生产(苯、甲苯、二甲苯、乙烯原料);油品调和;企业自用水及各种水产品的生产;以石油炼制工业酸性气为原料的硫磺和/或硫酸生产;石油炼制企业污水集输和处理系统。

本标准规定了石油炼制工业企业水污染物和大气污染物排放限值、监测和监控要求,以及标准的实施与监督等相关规定。

本标准适用于石油炼制工业企业的水污染物和大气污染物排放管理,以及石油炼制工业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染和大气污染防治和管理。

新设立存在污染源的企业选址和需要采取特别保护措施的地区内现有污染源的企业管埋,除执行本标准外,还应符合《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。

石油液体储罐污染物排放控制执行《储油库大气污染物排放标准》(GB20950-2007)。

### 6.2 时间段的划分

本标准文本主要包括:前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、水污染物排放控制要求、大气污染物排放控制要求、水污染物监测要求、大气污染物监测要求、实施与监督九章。

标准划分 2 个时间段,以建设项目环境影响报告书批准日期界定时间段,标准颁布实施时间为基准时间。

### 6.3 术语和定义

标准定义了石油炼制工业、人造原油、石油炼制工业废、工艺废水、污染雨水、有机废气、酸性气回收装置、催化裂化、废水集输系统、油水分离器、废气排放连续监测、现有企业、新建企业、排水量、单位产品基准排水量、排气筒高度、标准状态、公共污水处理系

统、直接排放、间接排放 20 个术语。

#### 6.4 污染物控制项目的选择

石油炼制工业排放污水中含有很多成份,根据炼油装置及辅助设施排出污水的水质主要特征见表 18,本标准采用石油类、COD、氨氮、挥发酚、总悬浮固体、pH 值、硫化物、五日生化需氧量、总磷、总氮、金属 17 个污染因子和基于原油加工能力的基准排水量。由于原油中所含金属主要是镍、钒、钠、钙和非常低量的其它金属,加工过程中只使用催化剂,所以废水污染控制因子中也设一类污染物。

表 18 炼油装置及辅助设施排出污水的水质主要特征

项目 装置	石油 类	硫化 物	挥发 酚	氰	氨 氮	COD	BOD	酸	碱	盐	悬 浮 物	氯 化 物
常减压蒸馏	F	F	D	B	F	G	F			G	E	a
蜡油催化裂化	F	H	F	C	G	H	G				D	
重油催化裂化	F	H	F	D	F	I	H				D	
催化裂解	F	G	F	D	D	H	F				D	
加氢裂化	C	J	B	B	J	K	J				D	
催化重整	F	B	H	A	D	I	H				F	
水蒸气转化制氢	C	A	A	A	B	F	E				D	
烷基化	D	C	B	C	F	F	F				D	
叠合	D	C	A	A		F	F				D	
酚精制	E	B	E		D	G	F					E
分子筛脱蜡	F	A	B	A		F	F				D	
糠醛精制	E	D	A	A		G	F				D	
酮苯脱蜡	D	A	A	A		G	F				C	
丙烷脱沥青	D	D	A	C	B	F	F				D	
氧化脱硫醇	E	A	B		B	F	F					
氧化沥青	F	D	B			H	G				F	
热裂化	F	J	E	B	G	I	H				E	
尿素脱蜡	E	C	D	A	G	J	I				E	
延迟焦化	F	H	F	C	H	H	G				E	
重整汽油加氢	D	H	C		D	H	H				D	
轻油精制	C	C	A	B	D	E	D				C	
烷基化气体分馏	D	D	A	A	F	H	G				D	
分子筛脱蜡	F	B	B	A	D	F	E				D	
液态烃干气脱硫	D	E	B	D	F	H	G				D	
重整干气脱硫	E	H	F	D	H	I	H				E	
气体分馏	D	D	C	B	F	H	G				D	
电精制	E	A	B		D	H	G				E	
再蒸馏	D	D	C	D	E	G	F				D	
临氢降凝	D	J	C		E	J	J				D	
汽油脱臭	H	G	F		H	I	H				E	
石蜡成型	D	A	A	A		F	F				D	
润滑油蜡加氢	D	A	A	A	C	E	D				D	

白土精制	H	B	B		B	H	G				F	
硫磺回收	D	F	C	B	C	G	F				D	
含硫污水汽提	C	E	B	B	F	H	G				D	
减粘裂化	D	A	B	A	B	F	F				D	
加氢精制	D	D	E	C	B	H	G				D	
石蜡发汗	D	A	A	A		F	F				D	
尾气回收	B	A	A	A	B	E	D				B	
液态烃站	F	A	D	A	D	G	F				D	
原油罐	F	D	D	D	F	H	G				E	
汽油罐	G	F	H	D	F	I	H				E	
柴油罐	H	D	F	D	F	H	H				E	
煤油罐	H	F	F	F	D	H	H				E	
蜡油罐	H	D	B	D	E	G	F				D	
渣油罐	H	D	C	B	D	H	F				E	
洗槽站	F	B	D	A	D	H	H				E	
循环水场	C	A	A	A	B	E	D				D	
污水处理场	F	D	C	B	D	G	F				E	
动力站	D	A	A		B	F	E				D	
空压站	D	A	A	A	B	E	D				D	
空分站	D	A	A	A	D	F	E				D	
化验室	D	B	B	A	B	F	F				E	

注：a 为痕量；A 为<1mg/L；B 为>1mg/L；C 为>5mg/L；D 为>10mg/L；E 为>50mg/L；F 为>100mg/L；G 为>500mg/L；H 为>1000mg/L；I 为>5000mg/L；J 为>10000mg/L；K 为>50000mg/L。

石油炼制工业排放废气种类很多，主要有燃料燃烧废气、催化裂化催化剂再生废气、硫磺回收废气、工艺废气、污水集输、处理系统废气、原油及油品传输、接驳废气，这些废气中污染物的种类不同。本标准根据这些废气中主要污染物的种类制定指标。

(1) 工艺加热炉废气控制污染物指标包括：SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物、非甲烷总烃、一氧化碳 5 项指标。

(2) 催化剂再生废气：由于催化裂化催化剂采用焚烧再生，再生尾气经一氧化碳锅炉燃烧后排放，其废气控制污染物指标包括：SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物、镍及其化合物、非甲烷总烃、一氧化碳 6 项指标。

(3) 硫磺回收废气：硫磺回收尾气必须经过焚烧处理，焚烧废气污染物控制指标为 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物、非甲烷总烃 4 项指标。

(4) 有机废气污染物控制指标为非甲烷总烃、SO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物、沥青烟、苯、甲苯、二甲苯、酚类、氯化氢 11 项指标。

我国石油炼制工业的原料—原油到 2009 年对外依存度接近 50%，表 19 列出了部分进口、国产原油中的金属含量。由于原油炼制过程中金属作为催化剂的组分，而催化过程几乎都是气固催化反应，催化剂中金属不会溶解到油品中。

表 19 几种进口国产原油中金属含量

序号	原油种类	金属含量，μg/g					
		铁	镍	铜	钒	铅	钠
1	伊朗重质原油	0.8	28.43	<0.01	89.71	0.13	1.16
	伊朗重质原油催化料	0.52	0.78	<0.01	0.46	0.06	0.35
	伊朗重质原油重油,>365℃	1.69	53.59	<0.01	174.2	0.28	2.25

	伊朗重质原油渣油, >560℃	3.45	120.0	0.04	392.3	0.57	6.02
2	俄罗斯原油	8.52	7.58	<0.01	8.58	0.02	4.25
	俄罗斯原油催化料	0.18	0.03	<0.01	0.08	<0.01	--
	俄罗斯原油重油, >350℃	20.7	17.8	<0.01	20.0	<0.01	--
	俄罗斯原油渣油, >530℃	53.5	46.4	0.32	53.0	0.12	--
3	科威特原油	0.92	9.91	0.01	31.4	0.12	--
	科威特原油催化料, 350-500℃	0.24	<0.01	<0.01	0.09	0.05	--
	科威特原油催化料, 375-580℃	0.25	0.12	<0.01	0.39	0.11	--
	科威特原油重油及渣油, >350℃	3.09	18.2	0.03	57.0	0.26	--
	科威特原油重油及渣油, >500℃	3.74	34.0	0.05	106	0.30	--
	科威特原油重油及渣油, >580℃	4.54	37.7	0.09	116	0.39	--
4	沙特轻质原油	1.08	5.15	0.04	18.4	1.11	--
	沙特中质原油	1.88	11.10	0.06	31.4	0.15	--
	沙特重质原油	9.7	22.0	2.2	70.0	0.8	--
	沙特重质原油渣油	35	68	7	140	1.0	--
5	蓬莱原油	8.26	31.34	0.89	1.17	0.35	32.22
6	渤西原油	4.48	8.76	0.02	0.20	0.03	15.64
7	锦州原油	6.07	18.59	0.1	1.36	0.02	11.1
8	辽河原油	5.60	20.76	0.08	0.43	0.14	17.96
9	管输大庆原油	9.64	3.62	0.03	0.39	--	6.68
10	胜利高硫高酸原油	16.61	20.40	--	1.40	--	2.9
11	中原原油	17.6	13.1	0.2	0.7	0.3	23.9
12	苏北原油	19.3	16.3	0.1	0.2	0.1	4.7
13	南阳/江汉原油	33.22	16.8	--	0.62	--	--
14	塔河原油	6.50	29.80	0.09	199.1	0.09	74.9

## 6.5 水污染物排放限值的确定及制定依据

### 6.5.1 水污染物排放限值的确定

水污染物浓度排放限值的确定原则: 现有企业直接排放到水体环境的污染物排放浓度限值不得高于现行《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中第二类污染物最高允许排放浓度二级标准值 (新源); 新建企业的水污染物排放限值不高于现行《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中第二类污染物最高允许排放浓度一级标准值 (新源); 间接排放限值考虑公共污水处理系统一般只设水—固分离和生物处理设施, 现有企业考虑按《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中第二类污染物最高允许排放浓度三级标准值 (新源); 新建企业废水污染因子 COD、BOD、悬浮物按《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中第二类污染物最高允许排放浓度二级标准值 (新源) 更低的值; 特别排放限值的确定参考《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) V 类水质标准值。

#### (1) pH 值

现行标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中 pH 值为 6-9。石油炼制工业排放污水通常需要生物处理后才能排放, 生物处理过程及地表水 pH 值均要求为 6-9, 所有企业都可以达到该限值。因此, 本标准中 pH 值标准仍沿用现有标准值, 确定为 6-9。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置, 确定为 6-9。

#### (2) COD

GB8978-1996 的二级标准为 120mg/L, 一级标准为 60mg/L。2007 年中国石化 34 家石油炼制企业污水总排口调查结果: COD40mg/L-120mg/L, 均值 76.7 mg/L, 低于 60mg/L 的占



12%，60mg/L-100 mg/L 的占 67%，高于 80mg/L 的占 48%，高于 100mg/L 的占 21%。本标准规定现有企业 COD 排放浓度限值为 120mg/L，新建企业 COD 浓度排放限值为 80 mg/L，特别排放限值取 60 mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，石油炼制工业含油污水经油水分离处理后 COD 在 500mg/L 左右，现有企业确定为 500mg/L，考虑技术进步新建企业确定为 300mg/L。

### (3) 石油类

GB8978-1996 的二级标准为 10mg/L，一级标准为 5 mg/L。2007 年中国石化 34 家石油炼制企业污水总派口调查结果：石油类 0.5 mg/L—7.4 mg/L，均质 3.0 mg/L，低于 10 mg/L 的占 100%，大于 5 mg/L 的占 24%。本标准规定现有企业石油类排放浓度限值为 10 mg/L，新建企业石油类排放限值为 5 mg/L，特别排放限值取 GB3838-2002 V 类标准为 1.0 mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，石油炼制工业含油污水经油水分离处理后石油类含量在 20mg/L 左右，确定为 20mg/L。

### (4) 氨氮

GB8978-1996 的二级标准为 25mg/L，一级标准为 15mg/L。2007 年中国石化 34 家石油炼制企业污水总排口调查结果：氨氮 0.3mg/L-35.2mg/L，均值 9.5mg/L，低于 15 mg/L 的占 85%，低于 10mg/L 的占 59%，低于 5mg/L 的占 23%。本标准规定现有企业氨氮排放浓度限值为 25 mg/L，新建企业氨氮排放限值为 15mg/L，特别排放限值为 5.0 mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，运行过程尚需补充氮源，确定为 40mg/L。

### (5) 悬浮物

GB8978-1996 的二级标准为 150mg/L，一级标准为 70mg/L。石油炼制企业污水排放前处理都包含生物处理过程，该指标参照《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 二级标准和一级标准值，本标准规定现有企业悬浮物排放浓度限值 150mg/L，新建企业悬浮物排放浓度限值 70mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，原有企业为 300mg/L，新建企业为 200mg/L。

### (6) 硫化物

GB8978-1996 的一级标准硫化物限值为 1.0mg/L。德国和台湾工业污水排放标准硫化物限值均为 1.0mg/L，GB18918-2002 选择控制项目最高允许排放浓度（日均值）为 1.0mg/L；新加坡工业污水排放限值为 0.5mg/L。本标准规定现有企业和新建企业硫化物排放浓度限值为 1.0mg/L，特别排放硫化物排放浓度限值为 1.0mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，石油炼制工业含油污水经油水分离处理后硫化物含量在 1mg/L 左右，确定为 1mg/L。

### (7) 挥发酚

GB8978-1996 的一级标准、二级标准挥发酚限值均为 0.5mg/L，GB18918-2002 选择控制项目最高允许排放浓度（日均值）为 0.5mg/L。本标准规定现有企业和新建企业挥发酚排放浓度限值均为 0.5 mg/L，特别排放取 GB3838-2002 V 类标准挥发酚排放浓度限值为 0.1 mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，石油炼制工业含油污水经油水分离处理后挥发酚含量在 2mg/L 左右，确定为 2mg/L。

### (8) BOD

GB8978-1996 的一级标准为 20 mg/L，二级标准为 30 mg/L，GB18918—2002 二级标准为 30 mg/L，一级 B 类为 20mg/L。本标准规定现有企业 BOD 浓度排放限值为 30 mg/L，新建企业 BOD 浓度排放限值为 20mg/L，特别排放取 GB3838-2002 V 类标准 BOD 浓度排放限值为 10mg/L。间接排放考虑城市污水处理设施主要针对 COD、BOD、悬浮物设置，石油炼制工业含油污水经油水分离处理后 BOD 含量在 300mg/L 左右，现有企业为 300mg/L，新建企业为 200mg/L。

### (9) 金属

水中金属指标根据原油中金属种类和加工过程中使用催化剂中金属种类及原油生产地层的复杂性，确定设总铅、总砷、总铬、六价铬、总钒、总镍、汞七项指标，其标准值参照《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 设定。

### (10) 总磷

总磷随着节水减排和达标污水作为石油炼制企业循环水补水工作的进展，循环水排污水

中污染物增加，同时国家明确控制江河湖海的富营养化，本标准把循环水排污水划归到石油炼制工业废水中，必须经过处理后达标排放，规定了循环水排污水中特征污染物“总磷”的指标。

#### (11) 总氮

总氮是水中有机氮、氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的总和，石油炼制工业生产过程中使用氨，也产生氨，也使用有机含氮化合物（如：二乙醇胺）。进入废水中的氨和有机胺在处理过程中会生成硝酸根和亚硝酸根，同时硝酸根和亚硝酸根也会发生反硝化反应生成氮气释放到空气中。为了控制接受水体的富营养化，本标准制定了总氮的指标。现有企业为 40mg/L，新建企业为 25mg/L

#### 6.5.2 与现行污水排放标准的对比

目前，我国石油炼制企业污水排放执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996），部分省市要求执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）。与其相比（见表-20），本标准现有企业污染指标 COD、悬浮物/氨氮严于 GB8978-1996 新源二级指标，新建企业 8 个指标与 GB8978-1996 和 GB18918-2002 污染物最高允许排放浓度相当。

表 20 本标准排放限值与现行标准排放限值的比较

序号	污染物项目	本标准			GB8978 —1996 一级	GB8978— 1996 二级	GB18918 —2002 一 级 B 类
		现有企 业	新建企 业	间接排 放			
1	pH 值	6-9	6-9	6-9	6—9	6—9	6—9
2	五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	30	20	300	20	30	20
3	化学需氧量 <sup>1</sup> (COD)	120	80	500	60	120	60
4	硫化物 (S <sup>2-</sup> )	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
5	石油类	10	5.0	20	5.0	10	3.0
6	悬浮物 (SS)	150	70	300	70	150	20
7	挥发酚	0.5	0.5	2.0	0.5	0.5	0.5
8	氨氮(NH <sub>3</sub> -N)	25	15	40	15	25	8 (15)
9	总磷(以 P 计)	2.0	1.0	5	0.5	1.0	1.0
10	总氮(以 N 计)	40	25	60	—	—	20

#### 6.5.3 加工吨原油排水量的确定

当前，我国水环境污染较重，为了控制企业污水不经处理而稀释排放的行为，本标准设置了加工吨原油排水量限值。

《污水综合排放标准》（GB8978-1996）（新源）按企业的加工深度和加工能力规定石油炼制工业的最高允许排水量，最高允许排水量范围为 1.0m<sup>3</sup>/吨（原油-2.5m<sup>3</sup>/吨（原油）。目前石油炼制企业通过采用清洁生产工艺、节水减排和处理后污水回用等措施，中国石化 34 家石油炼制企业 2007 年加工吨原油排水 0.1m<sup>3</sup>-0.88m<sup>3</sup>，平均 0.7 m<sup>3</sup>。小于 0.5m<sup>3</sup>/吨（原油）排水的企业和大于 0.5m<sup>3</sup>/吨（原油）排水的企业各占 50%。

根据实际调查结果和国家节水减排政策的要求，确定本标准现有企业加工吨原油排水量限值为 0.6 m<sup>3</sup>/吨（原油），新建企业加工吨原油排水量限值为 0.4 m<sup>3</sup>/吨（原油）。

#### 6.5.4 基准排水量排放浓度的确定

水污染物排放浓度限值适用于加工吨原油实际排水量低于加工吨原油基准排水量的情况。若加工吨原油实际排水量超过限值，须按污染物加工吨原油基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度（基准排水量排放浓度），并以水污染物基准排水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。

### 6.6 大气污染物排放限值的确定及制定依据

#### 6.6.1 有组织排放大气污染物浓度限值

现有企业根据我国实际情况，以较先进技术为依据；新企业以国际先进的生产技术和污染控制技术为依据，设定严格的排放控制要求。

### (1) SO<sub>2</sub>

SO<sub>2</sub> 浓度排放限值确定原则是综合考虑目前污染控制技术水平和我国石油炼制工业的技术水平，使污染物排放限值逐渐与国际接轨，有效控制石油炼制工业 SO<sub>2</sub> 排放。

石油炼制工业酸性气制硫磺装置尾气灼烧炉现执行的《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 规定，新污染源 SO<sub>2</sub> 排放浓度 960mg/m<sup>3</sup>，现有污染源 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值 1200mg/m<sup>3</sup>。北京地方标准《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB11/447-2007) 中硫磺回收装置 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值为 800mg/m<sup>3</sup>。

石油炼制工业工艺加热炉、催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉有些企业现执行《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 规定，特定工业区或一般工业区执行三级或二级标准，SO<sub>2</sub> 排放浓度限值分别为 1200mg/m<sup>3</sup> 和 850mg/m<sup>3</sup>。一些企业执行《锅炉大气污染物排放标准》(GB13271-2001)，SO<sub>2</sub> 排放浓度限值分别为 1200mg/m<sup>3</sup> 和 900mg/m<sup>3</sup>。

北京地方标准《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB11/447-2007) 中工艺加热炉烟气现源 SO<sub>2</sub> 浓度限值为 100 mg/m<sup>3</sup>，新源 SO<sub>2</sub> 浓度限值为 50 mg/m<sup>3</sup>；催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉烟气 II 时段和新源 SO<sub>2</sub> 浓度排放限值均为 150 mg/m<sup>3</sup>。

美国制定的石油炼制工业加热炉烟气和催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉烟气 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值为 50ppm (V)，约折合 143 mg/m<sup>3</sup>。

中国石化石油炼制企业 2007 年燃烧烟气排放量 7171249.97 万标立方米，燃烧烟气中 SO<sub>2</sub> 排放量 25317.7 吨，烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度 40mg/m<sup>3</sup>-1696mg/m<sup>3</sup>，平均浓度 353 mg/m<sup>3</sup>。烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度超过 400 的企业占 35%。

中国石化 2007 年催化裂化装置一氧化碳锅炉烟气排放量 4351577.26 万标立方米，烟气中 SO<sub>2</sub> 排放量 25444.4 吨，烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度 25 mg/m<sup>3</sup>-2540mg/m<sup>3</sup>，平均浓度 584mg/m<sup>3</sup>。烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度超过 400 的企业占 65%。

综合发达国家石油炼制工业污染控制水平和我国石油炼制工业实际情况，由于工艺加热炉和一氧化碳锅炉的工作状态与锅炉的工作状态类似，参照《锅炉大气污染物排放标准》(GB13271-2001)，本标准规定：现有工艺加热炉 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值为 400mg/m<sup>3</sup>，新建工艺加热炉 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值为 100mg/m<sup>3</sup>，特别排放限值为 50mg/m<sup>3</sup>；现有催化裂化装置一氧化碳锅炉烟气 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值为 850mg/m<sup>3</sup>，新建装置为 400mg/m<sup>3</sup>，特别排放限值为 200mg/m<sup>3</sup>；现有制硫尾气灼烧炉烟气 SO<sub>2</sub> 排放浓度限值为 960mg/m<sup>3</sup>，新建为 400 mg/m<sup>3</sup>，特别排放限值为 200mg/m<sup>3</sup>。

### (2) 氮氧化物

石油炼制工业工艺加热炉、催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉有些企业现执行《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 规定，没有规定氮氧化物浓度排放限值。一些企业执行《锅炉大气污染物排放标准》(GB13271-2001)，氮氧化物排放浓度限值分别为催化裂化再生烟气 300mg/m<sup>3</sup>，酸性气回收装置 100mg/m<sup>3</sup>，有机废气收集处理装置 100mg/m<sup>3</sup>，工艺加热炉 200mg/m<sup>3</sup>。

2007 年中国石油化工集团石油炼制企业燃烧烟气排放量 7171249.97 万标立方米，燃料燃烧排气中氮氧化物浓度范围 25mg/m<sup>3</sup>-513mg/m<sup>3</sup>，平均氮氧化物浓度 185mg/m<sup>3</sup>，氮氧化物平均排放浓度大于 200mg/m<sup>3</sup> 的企业占 40%。

本标准确定现有企业催化裂化再生烟气氮氧化物浓度标准值为 300mg/m<sup>3</sup>，新建企业催化裂化再生烟气氮氧化物浓度标准值为 200mg/m<sup>3</sup>；现有企业工艺加热炉氮氧化物浓度标准值为 200mg/m<sup>3</sup>，新建企业工艺加热炉氮氧化物浓度标准值为 100mg/m<sup>3</sup>；现有酸性气回收装置、有机废气收集处理排放口氮氧化物浓度标准值为 100mg/m<sup>3</sup>，新建酸性气回收装置、有机废气收集处理排放口氮氧化物浓度标准值分别为 100mg/m<sup>3</sup>，80mg/m<sup>3</sup>。

### (3) 颗粒物

石油炼制工业工艺加热炉、催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉有些企业现执行《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 规定，烟尘浓度排放限值二级 200mg/m<sup>3</sup>、三级 300 mg/m<sup>3</sup>。一些企业执行《锅炉大气污染物排放标准》(GB13271-2001)，烟尘排放浓度限值二、三类区为 150mg/m<sup>3</sup>，燃气锅炉烟尘排放浓度限值为 50mg/m<sup>3</sup>。

2007 年中国石油化工集团石油炼制企业燃烧烟气排放量 7171249.97 万标立方米，燃料

燃烧排气中烟尘浓度  $15\text{mg}/\text{m}^3$ ~ $124\text{mg}/\text{m}^3$ ，平均  $42\text{mg}/\text{m}^3$ 。烟尘平均排放浓度大于 100 的企业占 13%。

2007 年中国石油化工集团石油炼制企业催化裂化烟气排放量 4351577.26 万标立方米，烟尘浓度  $50\text{mg}/\text{m}^3$ ~ $275\text{mg}/\text{m}^3$ ，平均  $89\text{mg}/\text{m}^3$ ，烟尘平均排放浓度大于  $100\text{mg}/\text{m}^3$  的企业占 52%。

本标准确定：现有石油炼制工业燃油工艺加热炉、催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉、酸性气回收装置、有机废气收集处理排放口现源颗粒物排放浓度分别为  $100\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。新建燃油工艺加热炉、催化裂化再生烟气一氧化碳余热锅炉、酸性气回收装置、有机废气收集处理排放口污染源烟尘排放浓度均为  $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。特别催化裂化催化剂再生烟气烟尘排放浓度均为  $50\text{mg}/\text{m}^3$ ，其它为  $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### (4) 非甲烷总烃

《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 规定使用溶剂汽油或其它混合烃类物质范畴，非甲烷总烃最高允许排放浓度为  $120\text{mg}/\text{m}^3$ ，《加油站大气污染物排放标准》(GB20952-2007) 规定，处理装置的油气排放浓度应小于等于  $25\text{g}/\text{m}^3$ ，《储油库大气污染物排放标准》(GB20950-2007) 规定处理装置的油气排放浓度应小于等于  $25\text{g}/\text{m}^3$ 、油气处理效率应大于等于 95%。

北京地方标准《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB11/447-2007) 中规定，炼油与石油化工生产工艺单元排放的有机工艺尾气，应回收利用；不能（或不能完全）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、冷凝等非焚烧方式予以处理，其排气筒中的挥发性有机物排放浓度（按非甲烷总烃考核）焚烧处理不得超过  $20\text{mg}/\text{m}^3$ ，非焚烧处理不得超过  $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本标准规定：现有工艺废气排放口（包括工艺气体连续排放口），应接入一种废气回收或处理装置、如：废气热焚烧装置、废气催化焚烧装置、火炬等，废气回收或处理装置排放口非甲烷总烃浓度小于等于  $1200\text{mg}/\text{m}^3$ 。新建企业废气回收或处理装置排放口非甲烷总烃浓度小于等于  $120\text{mg}/\text{m}^3$ 。现有企业催化裂化催化剂再生烟气、酸性气回收装置尾气、工艺加热炉烟气非甲烷总烃浓度限值均为  $120\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业催化裂化催化剂再生烟气、酸性气回收装置尾气、工艺加热炉烟气非甲烷总烃浓度限值均为  $60\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### (5) 镍及其化合物

由于我国加工进口原油比例增加，而进口原油中镍、钒金属含量比国内原油高，且大部分镍、钒金属存在于催化裂化原料和焦化原料馏分中，见表 19。在催化裂化加工中，镍、钒会沉积在催化裂化催化剂表面，随催化裂化烟气中颗粒物排入大气，镍及其化合物为环境污染物，《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 规定镍及其化合物的排放限值为  $4.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，美国石油炼制企业催化裂化、催化重整、硫磺回收装置有害空气污染物排放标准中规定：催化裂化催化剂再生烟气中镍的排放每小时不能大于 13000 毫克或每燃烧 1 千克焦镍排放不能超过 1 克。本标准根据现行标准取值为  $4.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### (6) 一氧化碳

催化裂化催化剂再生过程控制气相氧含量，这样会造成碳不完全燃烧生成一氧化碳，在完全再生过程采取了添加一氧化碳助燃剂，在不完全再生过程配置了一氧化碳锅炉，控制一氧化碳向大气的排放。我国现行大气排放标准中未对 CO 浓度进行限制；美国催化裂化催化剂再生烟气排放标准中限制 CO 浓度为 500ppm。本标准现有催化裂化、有机废气收集处理装置、工艺加热炉排放限值为  $500\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建催化裂化、有机废气收集处理装置、工艺加热炉限值为  $300\text{mg}/\text{m}^3$ 。硫磺回收装置不限制。

#### (7) 硫酸雾

酸性气制硫酸过程中，尾气中三氧化硫与水蒸气共存，当尾气温度降低时，会产生硫酸雾。硫酸雾的标准参考硫酸工业标准制定，现有企业为  $45\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业为  $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### (8) 苯、甲苯、二甲苯、酚

石油炼制加工过程中的原油、半成品、成品储存，油品调和、装卸车船过程，废水收集、输送、处理过程都会向大气释放含烃类气体，由于苯、甲苯、二甲苯、酚是原油半成品、成品的组分，也是废水中油类物质的组成部分，烃类气体中含有这些组分。本标准参考《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 确定了有机废气收集处理排放口苯、甲苯、二甲苯、酚的浓度限值。

### 6.6.2 企业边界无组织排放浓度限值的确定

无组织排放控制以企业边界为监控点，监控点的浓度不超过规定的限值。监控点的企业边界大气污染物浓度限值参考我国《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)和《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)设置。

### 6.6.3 其它污染控制要求

石油炼制工业生产过程中产生的污水含有石油类等污染物质，但现用的污水集输系统基本上沿用了城市下水集输系统相似的系统，由于集输系统中温度、液位变化造成系统内污染的空气排向大气造成污染。本标准对污水集输系统的设备、管道、连接部件的无组织排放通过技术要求进行了控制，具体要求有：

- (1) 用于石油炼制企业污水的传输管道、沟、渠；储存、处理石油炼制企业污水池、罐、塘应密闭。
- (2) 每一个接入污水系统的排水管都应安装一个水封。
- (3) 管道、沟、渠的连接井应封闭。
- (4) 每一个油水分离罐、池应带有一个完全覆盖罐、池表面的固定顶，固定顶应与罐、池壁紧密连接。排出的有害气体应接入控制装置。
- (5) 除非固定顶下的蒸气被直接导入控制装置，否则固定顶下的蒸气空间不能清扫。
- (6) 如果固定顶有开口，都应用垫圈密封。
- (7) 从油水分离器和含油污水中分离的废油应回收利用。
- (8) 易挥发有毒气体的含硫污水、含酚污水储罐都应采用蒸气回收系统或控制装置。
- (9) 易挥发有毒气体的含硫污水、含酚污水等，应采用管道密闭输送。
- (10) 污水处理场内散发有害气体的处理设备及构筑物应密闭，排出的有害气体应导入控制装置。
- (11) 酸性气回收装置的能力和装置数量的配置应保证在一套酸性气回收装置临时抢修期间不向酸性气火炬排放酸性气。

### 6.6.4 本标准常规大气污染物与现行标准的比较

本标准在水污染物控制方面，根据石油炼制工业排水的特点，与原执行标准相比变化如下：扩大了石油炼制工业废水的范围，把循环水场排污水列入了石油炼制工业废水中，并增加了其特征污染物“总磷”的控制。现在大部分企业把这股水与雨水一起排放。

明确了污染雨水的范围，规定石油炼制工业生产装置区径流的 COD 浓度大于 60mg/L 或石油类大于 5mg/L 的雨水包含在石油炼制工业废水中。

根据进口原油、和劣质原油的特性，废水污染物控制增加了总镍、总铅、总铬、六价铬等 7 项金属指标。

废气处理方面更具有针对性地制定了催化裂化催化剂再生烟气、酸性气回收尾气、有机废气收集处理排放口、工艺加热炉烟气的排放标准。

针对面源污染，制定了污水集输、储存、处理系统污染控制要求；废气集输、储存和处理要求、原油及油品传输、接驳污染控制要求、酸性气回收装置配置及规模控制要求。

本标准的标准值确定充分考虑了与相关标准的一致性，石油炼制工业的特殊性。控制项目与先进国家接轨同时考虑了我国的国情。

本标准充分考虑了可得到污染控制技术的控制水平和操作稳定性。

## 6.7 监测要求

一般水污染物排放监控位置设在企业废水总排放口，对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

大气污染物排放监控位置在污染物净化设施排放口，排气筒中污染物监测采样点的设置与采样方法按 GB/T16157 执行，采样时间和频次按 HJ/T397 执行；无组织排放监测按 HJ/T55 的规定执行。

本标准中污染物的分析方法均采用标准分析方法。

表 21 本标准常规大气污染物与现行标准的比较

浓度：(mg/m<sup>3</sup>)

序号	废气排放口	本标准						GB9078-1996（工业炉窑）				GB13271-2001(锅炉) II时段			GB16297-1996
		二氧化硫		颗粒物		氮氧化物		二氧化硫		烟尘		二氧化硫	烟尘	氮氧化物	(表 2)二氧化硫
		现源	新源	现源	新源	现源	新源	二级	三级	二级	三级	—	二、三类	—	—
1	工艺加热炉	400	100	100	50	200	100	850	1200	200	300	900	150	400	—
2	催化裂化再生烟气	850	400	150	50	300	200	—	—	—	—	—	—	—	—
3	酸性气回收装置	960	400	100	50	100	100	—	—	—	—	—	—	—	960
4	有机废气收集处理	100	80	50	50	100	80	—	—	—	—	—	—	—	—

## 7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

### 7.1 美国有关石油炼制工业的污染物排放标准

本标准的制定过程中,根据我国石油炼制工业生产技术现状和石油炼制工业在我国的地域分布情况,主要研究了美国石油炼制工业污染物排放标准。

美国针对石油炼制工业单独制定了污水排放标准,把石油炼制工业分为四类(一次加工、裂化类、石油化工类、润滑油类、综合类)分别制定了污水排放标准。见表 22。

表 22 美国石油炼制工业污水排放限值 (NSPS)

控制指标	炼油企业种类 (每 1000m <sup>3</sup> 进料的污染物排放量,kg)				
	一次加工	裂化类	石油化工类	润滑油类	综合类
BOD <sub>5</sub>	6.3	8.7	11.6	18.4	22.1
TSS	4.9	7.2	9.5	14.9	17.9
COD	32	61	69	126	152
油和脂	1.9	2.6	3.5	5.6	6.7
酚类化合物	0.043	0.058	0.077	0.12	0.14
氨氮	1.3	8.6	10.7	10.7	10.7
硫	0.035	0.048	0.063	0.1	0.12
总铬	0.105	0.14	0.19	0.31	0.37
六价铬	0.0068	0.0088	0.012	0.021	0.024
pH	6-9	6-9	6-9	6-9	6-9

美国针对石油炼制工业大气污染物制定了炼油厂有害空气污染物排放标准,分别规定了催化裂化再生气颗粒物排放标准,催化裂化再生器每燃烧 1Mg 焦允许排放 1.0kg 颗粒物;一氧化碳标准 500ppm(v);催化裂化再生器每燃烧 1Mg 焦允许排放 9.8kg 二氧化硫;催化裂化新鲜进料硫含量小于 0.3% (W);燃料气的硫化氢含量小于 230mg/m<sup>3</sup>;经焚烧的硫磺回收尾气二氧化硫浓度小于 250ppm(v);不经焚烧的硫磺回收尾气总还原硫小于 300ppm(v),硫化氢小于 10ppm(v)。

美国制定了炼油厂废水系统 VOC 排放标准,分别制定了污水排放管道,油水分离器,密闭排放系统和控制装置等的控制标准。

美国还制定了炼油厂设备泄漏 VOC 排放标准;石油液体储罐 VOC 排放标准等。

### 7.2 本标准与美国标准的比较

本标准水污染物排放标准与美国 NSPS 标准比较,见表 21。控制的污染物种类基本一致,控制水平相当。

大气污染物控制方面,由于废气污染物控制在我国起步较晚,技术准备尚不成熟,较美国标准宽了许多。

以中美催化裂化再生烟气、工艺加热炉、石油液体储罐、污水集输处理系统为例,大气污染物排放标准比较见表 23。从表中数据可以看到我们的标准水平尚有很大差距。弥补这些差距是国家环保行政部门今后的主要任务,也是企业污染控制水平提高的方向和着力点。

表 23 中美大气污染物执行标准比较表

序号	项目	中国执行标准	美国执行标准
1	催化裂化再生烟气—烟尘	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 二级 200 mg/m <sup>3</sup> 。	每燃烧 1Mg 焦允许排放 1.0kg 颗粒物。排放气的黑度不大于 30%。
2	催化裂化再生烟气—SO <sub>2</sub>	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 二级 850 mg/m <sup>3</sup> 。	每燃烧 1Mg 焦允许排放 9.8kg 二氧化硫;催化裂化新鲜进料硫含量小于 0.3% (W)。
3	硫磺回收尾气—SO <sub>2</sub>	《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 新污染源排放浓度 960mg/m <sup>3</sup> 。	经焚烧的硫磺回收尾气二氧化硫浓度小于 250ppm(v)。

4	工艺加热炉烟气-SO <sub>2</sub>	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 二级标准, 850 mg/m <sup>3</sup> 。	燃料气的硫化氢含量小于 230mg/m <sup>3</sup>
5	工艺加热炉一烟 尘	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 二级 200 mg/m <sup>3</sup> 。	-----
6	石油液体储罐	《储油库大气污染物排放标准》(GB20950-2007) 储油库应采用底部装油方式, 装油时产生的油气应进行密闭收集和回收处理。 储油库储存汽油应按 GB50074 采用浮顶罐储油。 新、改、扩建的内浮顶罐, 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; 新、改、扩建的外浮顶罐, 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、双封式等高效密封方式。 浮顶罐所有密封结构不应有造成漏气的破损和开口, 浮盘上所有可开启设施在非需要时都应保持不漏气状态。	Subpart Kb— 设计容量大于或等于 151m <sup>3</sup> 储存 VOL 的储罐, VOL 有最大的真实蒸气压等于或大于 5.2kPa, 但小于 76.6kPa; 或者设计容量大于 75m <sup>3</sup> , 小于 151m <sup>3</sup> 的 VOL 储罐, 储存的 VOL 真实蒸气压等于或大于 27.6kPa, 小于 76.6kPa, 应该给储罐装备下列装置之一。(1) 固定顶结合内浮顶 (具体要求略); (2) 外浮顶 (具体要求略); (3) 封闭的工艺排放口系统和控制装置; (4) 以上三种系统的等价装置。
7	污水集输、处理系统	北京市《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》(DB11/447-2007)	Subpart QQQ 封闭污水集输、处理设施, 减少 VOC 挥发排放; 要求废气焚烧炉操作温度不低于 816℃, 最小停留时间 0.75 秒, VOC 去除效率大于 95%, 当密闭系统出现裂缝时, 要求在发现裂缝 30 天内修复。

## 8 实施本标准的技术经济分析

### 8.1 污染物减排

本标准增加了有机废气收集处理排放口标准、工艺加热炉烟气排放标准、催化裂化催化剂再生烟气、酸性气回收装置焚烧炉烟气标准, 与原油炼制工业执行的炉窑标准相比, 大幅度降低了废气排放口的 SO<sub>2</sub> 和颗粒物标准值, 增加了氮氧化物、非甲烷总烃、苯类物质的标准值, 增加了有机废气收集处理设施的要求和处理装置排放口的标准值。

### 8.2 达标技术

催化裂化催化剂再生烟气中污染物控制技术有: 催化原料预加氢技术, 国内已有引进或国产的六套装置运行; 催化烟气脱硫 EDV 技术, 国内已有两套引进装置运行; 添加硫转移剂技术, 在现有进料硫含量的条件下, 单独采用该技术不能保证催化裂化催化剂再生烟气达标排放。

酸性气回收技术有两种: 酸性气制硫磺技术和酸性气制硫酸技术, 酸性气制硫磺技术已普及, 酸性气制硫酸技术分湿法和干法, 各有一套工业装置运行, 但由于腐蚀等问题, 装置运行的稳定性和开工率较低。酸性气制硫磺尾气回收技术 (加氢+溶剂吸收) 已在较大规模 (>1 万吨/年) 生产装置上普遍应用。

废水集输系统和污水处理构筑物有机废气收集处理技术在中国石化所属企业得到推广, 主要技术有: 污水处理构筑物封闭技术、有机废气催化焚烧技术、低浓度有机废气生物脱臭技术、酸性水罐和污油罐呼吸气的脱臭技术及轻烃吸收技术。

工艺加热炉烟气污染控制集输: 主要采用脱硫炼厂气代替燃料油及低氮燃烧器技术, 这些技术已普遍应用, 中国石化炼油企业工艺加热炉脱硫燃料气的使用已占所用燃料的 95% 以上, 多数企业已不再使用燃料油作为加热炉的燃料。燃料气二乙醇胺脱硫技术已普及应用, 不存在技术问题。



### 8.3 成本

催化原料预加氢生产装置的投资较高，如：海南炼化 2009 年建成的 310 万吨/年常压渣油加氢装置投资 11 亿元，装置能耗 15.23kg 标油/吨原料，液体产品收率 98.31%。

催化烟气脱硫 EDV 装置投资：6000 万元/100 万吨/年催化裂化装置，尚没有装置运行费用数据。

酸性气回收装置含尾气回收的投资约 1500 万元/（万吨/年）。装置的运行费用基本与回收硫磺的效益持平。

炼厂气乙二醇胺脱硫装置的投资在 50-100 万元/万吨。该装置与炼厂气深度加工相关联，有较好的经济效益。

### 8.4 我国石油炼制工业现状与发展预测

近年来，我国经济快速发展，石油燃料及石油化工品需求和供应持续增长。我国炼油行业正处在布局的调整期、能力扩张的冲动期。中国石化，中国石油，中国海油形成以大型化装置为主的炼油企业；中国海油、中化总、中国化工集团、延长集团及地方民企迅速发展。我国已经成为世界炼油大国，2007 年原油一次加工能力达 3.8 亿吨/年，居世界第二位。原油加工量为 32679 万吨，同比增长 6.6%。四大类成品油产量已达 20166 万吨。其中中国石化的原油加工能力占 49%，中国石油占 37%。

1990-2007 年炼油装置能力年均增长率为 5%，原油加工量年均增长率为 6.8%，汽煤柴润四大类成品油产量年均增长率为 8.3%。2007 年我国原油产量 18666 万吨，进口量 16317 万吨，出口量 383 万吨，表观消费量 34600 万吨。2007 年中国石化炼油总能力 18730 万吨，企业平均规模为 585 万吨/年，中国石油炼油总能力 14100 万吨，企业平均规模为 504 万吨/年。

国内原油加工装置主要集中于华东（占 36.9%）、东北地区（占 26.9%），其次为西北（占 14.4%）、中南（占 13.5%）和华北（7.8%）地区。西南（占 0.5%）地区炼油装置较少。预计 2012 年我国炼油总能力将达到 4.8 亿吨/年，主要新建装置集中于华东、华南、西南地区，规模均为 1000 万吨/年-1200 万吨/年。

### 8.5 SO<sub>2</sub> 排放标准实施的减排经济技术分析

经测算 2007 年石油炼制工业燃料燃烧烟气 SO<sub>2</sub> 排放约 51365.3 吨/年；催化裂化一氧化碳锅炉烟气 SO<sub>2</sub> 排放约 51622.4 吨/年；硫磺回收尾气 SO<sub>2</sub> 排放约 24.7 万吨。燃烧烟气中 SO<sub>2</sub> 平均浓度 353mg/m<sup>3</sup>，催化裂化一氧化碳锅炉烟气 SO<sub>2</sub> 平均浓度 584mg/m<sup>3</sup>。

以 2007 年为基准，经预测我国炼油企业年消耗燃料油约 232.7 万吨，燃料气约 935.4 万吨，石油炼制工业燃料燃烧烟气中 SO<sub>2</sub> 减排有两种途径，一种是采用低硫燃料，另一种是烟气脱硫。燃料气脱硫采用的乙二醇胺脱硫工艺成熟，脱硫效率高，经过脱硫后燃料气中硫含量可稳定小于 20ppm，燃烧产生烟气 SO<sub>2</sub> 浓度小于 57mg/m<sup>3</sup>；石油炼制企业工艺加热炉所使用的燃料油一般是企业自己调和的，为了降低燃烧废气中 SO<sub>2</sub> 浓度，企业可以使用低硫组分调和燃料油，不存在技术问题，但影响企业效益。表 24、表 25 分别列出了燃料油硫含量和燃料气硫含量对燃烧烟气中二氧化硫的浓度贡献估算值。

表 24 不同含硫量燃料油烟气中的硫含量（理论值）

燃料硫含量 %W	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
烟气 SO <sub>2</sub> 含量 ppm	185	247	308	370	432	494	555
烟气 SO <sub>2</sub> 含量 mg/Nm <sup>3</sup>	529	705	881	1058	1233	1410	1586
燃料硫含量 %W	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	—
烟气 SO <sub>2</sub> 含量 ppm	617	925	1234	1543	1851	2160	—
烟气 SO <sub>2</sub> 含量 mg/Nm <sup>3</sup>	1762	2643	3523	4405	5286	6167	—

表 25 不同含硫量燃料气燃烧烟气中的硫含量（理论值）

燃料气硫含量 %V	0.0001	0.0005	0.001	0.0016	0.005	0.01	0.05	0.1
烟气 SO <sub>2</sub> 含量 ppm	0.09	0.47	0.94	1.56	4.7	9.4	47	94
烟气 SO <sub>2</sub> 含量 mg/Nm <sup>3</sup>	6.04	30.2	60.4	100	302.0	604.0	3020	6040
燃料气热值按 8700kcal/kg；烟气流按 10.6 Nm <sup>3</sup> /Nm <sup>3</sup> 燃料气计								

以 2007 年为基准，我国催化裂化装置加工量约 1.2 亿吨，原料硫含量 0.05%-1.33%，焦炭产率平均约 7.5%，中国石化 50 套运行催化裂化装置中 40 套原料硫含量大于 0.3%，中国石油 39 套运行催化裂化装置中 13 套原料硫含量大于 0.3%。催化裂化一氧化碳锅炉烟气 SO<sub>2</sub> 含量与原料性质和原料硫含量密切相关，通过实验测算，以减压馏分油（VGO）为原料，大约有 10%-15%原料中的硫在催化裂化反应过程中进入到焦炭中；焦化蜡油（CGO）和经过加氢处理的原料，大约有 30%的硫进入到焦炭中。测算结果见表-26。

表 26 催化裂化再生烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度与原料硫含量关系

原料硫含量/%	焦炭硫含量/%	烟气 SO <sub>x</sub> 浓度/mg·m <sup>-3</sup>
0.08	0.27	195
0.10	0.29	240
0.11	0.32	230
0.21	0.49	470
0.40	1.00	850
0.70	1.60	1000
0.85	1.90	1550
1.00	2.00	1850
3.10	4.00	3400

降低催化裂化一氧化碳锅炉烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度有三个途径：（1）降低催化裂化原料硫含量；（2）使用硫转移催化剂；（3）烟气脱硫。降低催化裂化原料硫含量的方法是催化原料加氢预处理，可以使催化原料硫含量降到小于 0.3%，国内已有自己开发的成熟技术，但投资高，建设 310 万吨催化原料预加氢装置约需投资 12 亿元。硫转移催化剂技术国内已开发多年，用于较低硫含量原料的催化裂化其 SO<sub>2</sub> 降低较明显。烟气脱硫技术在国内电厂已广泛应用，但用于催化裂化一氧化碳锅炉烟气脱硫尚有一些与催化裂化装置平稳连接的技术问题需进行工业实验解决。

我国基本上都采用 Claus 工艺进行硫磺回收，它既是硫磺的生产设施，也是消除硫化氢对大气污染的主要环保设施。我国石油炼制企业共拥有约 86 套装置（其中 1 套为 WSA 工艺，一套干法硫酸工艺），其规模从 10 万吨/年到 0.03 万吨/年，其中中国石化 47 套，平均硫回收率 94.21%，中国石油 26 套，平均硫回收率 61.68%。

Claus 工艺对硫化氢的回收率（二级转化或三级转化）约为 92%-94%，如果尾气经热焚烧后排放，排放尾气中 SO<sub>2</sub> 浓度绝大多数高于 30000mg/m<sup>3</sup>。

在上述 86 套装置中，已经有 36 套装置建设了 Claus 尾气处理设施，约占 43.2%。只有 29 套装置可以满足现行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）的规定，约占 34.5%。经实测及计算，即使当硫回收率高达 99.0%左右时，排放尾气中的 SO<sub>2</sub> 含量还在 4000mg/m<sup>3</sup>-8000mg/m<sup>3</sup> 之间。

本标准实施后，至 2013 年 1 月 1 日，35%的炼油企业需调整工艺加热炉燃料中的硫含量；全国约 105 套催化裂化生产装置 65%以上需采取措施降低一氧化碳锅炉烟气中 SO<sub>2</sub> 浓度，涉及约 8000 万吨催化裂化加工能力。根据国内现有催化裂化烟气脱硫装置的投资 1 亿元/100 万吨（加工能力），建设脱硫装置约投资 80 亿元，减少 SO<sub>2</sub> 排放约 3 万吨；全国剩余 50 套硫磺回收装置，把硫回收率提高到 99.9%，烟气满足标准，尚需建设 30 套尾气处理装置，每套投资约 0.85 亿元，合计投资 25.5 亿元，削减 SO<sub>2</sub> 24.27 万吨。

### 8.6 NO<sub>x</sub>排放标准实施的减排经济技术分析

本标准实施后，氮氧化物排放控制主要是推动普及低氮燃烧器的使用，涉及的企业和投资较少，全国约需 1.2 亿元。

### 8.7 烟尘排放标准实施的减排经济技术分析

本标准实施后，对工艺加热炉烟尘减排影响不大，约有 13%的企业需要在减少工艺加热炉排放烟尘方面进行工作。但 52%催化裂化一氧化碳锅炉烟气需进行除尘处理。全国约需 33 亿元。

### 8.8 非甲烷总烃排放标准实施的减排经济技术分析

本标准实施，石油炼制企业可以减排 95%以上的非甲烷总烃，需要投资较大，一个石油炼制企业根据本标准进行非甲烷总烃控制约投资约 1 亿元，全国合计约需 100 亿元投资用于非甲烷总烃治理。

非甲烷总烃减排技术近几年经过工业运行已成熟，如催化燃烧、吸附、吸收可以根据实际情况大面积推广。

#### 8.8.1 工艺废气有机物控制技术

炼油生产过程中工艺尾气，如：常减压三顶气、分馏塔塔顶气、加氢装置释放气等，都通过低压瓦斯管网回收到低压气柜，再经加压、脱硫作为加热炉燃料利用，很好地解决了工艺释放气的污染问题，同时也降低了加工损耗。化工生产工艺尾气相对于炼油工艺尾气中有机物浓度较低、部分工艺尾气中含氧量高，回收利用的难度大，目前尚未开展相应的工作。

#### 8.8.2 石油液体储存、装卸呼吸气有机物控制技术

石油液体储罐呼吸气排放的控制主要采用浮顶罐技术，集团公司到目前位置对汽油、航煤、石脑油等油品的储罐都采用了浮顶罐控制油气排放，一些企业为了进一步降低排放，采用了浮顶二次密封技术，收到了较好效果，但，一些中间产品罐和有较高储存温度的柴油、蜡油罐由于操作条件限值，没有采取相应的污染防止技术。对这部分储罐的排放防止技术有：蒸汽平衡技术、柴油吸收—碱洗脱臭技术、膜分离技术、冷凝回收技术等，几种技术的特点见表 27。

表 27 几种油气回收技术对比

项目	吸附法	吸收法	冷凝法	膜分离	氧化法
最大去除率，%	98	90	98	98	98
最低尾气排放浓度，g/m <sup>3</sup>	10g/m <sup>3</sup>	不小于 50 g/m <sup>3</sup>	小于 25 g/m <sup>3</sup>	25 g/m <sup>3</sup>	10g/m <sup>3</sup>
能耗，kwh/m <sup>3</sup>	0.2	0.5~0.6	小于 0.3	大于 0.3	0.05
占地面积	小	大	小	小	中
安全隐患	吸附剂床层、真空泵	真空泵	无	压缩机、真空泵	真空泵、蓄热体
回收物	不可见（吸收）	不可见	可见	不可见（吸收）	不可见（吸收）
压力降，Pa	8000-10000	5000	<1500	0.4Mpa 以上	3000-5000

#### 8.8.3 污水集输过程的大气污染控制技术

我国石油炼制、石油化工污水集输设施是从城镇污水集输演变而来，在设计中并没有考虑污水中有机物挥发造成的大气污染问题。由于石油炼制、石油化工生产排水中溶解、乳化石油类在污水集输过程中与水分离，浮于水面，水面波动、空气流通等因素加速了有机物向空气中挥发造成污染，为了消除污水集输系统有机物向大气排放，应采用污水密闭输送方式。建议的生产装置排水系统原理图见图 22。

首先把生产装置的低点放空、工艺排水口密闭接入一台地下式油水分离罐，通过初级油水分离后的污水用密闭管道送入下一级处理设施，分离的油送入装置区污油罐，由于罐液位变化产生的呼吸排气送气体处理设施进行处理，达标排放。该技术不仅可以解决废气的收集问题，还可以防止雨水、泥沙混入到污水中产生更多的油泥，回收的污油性质单一，有利于再利用。

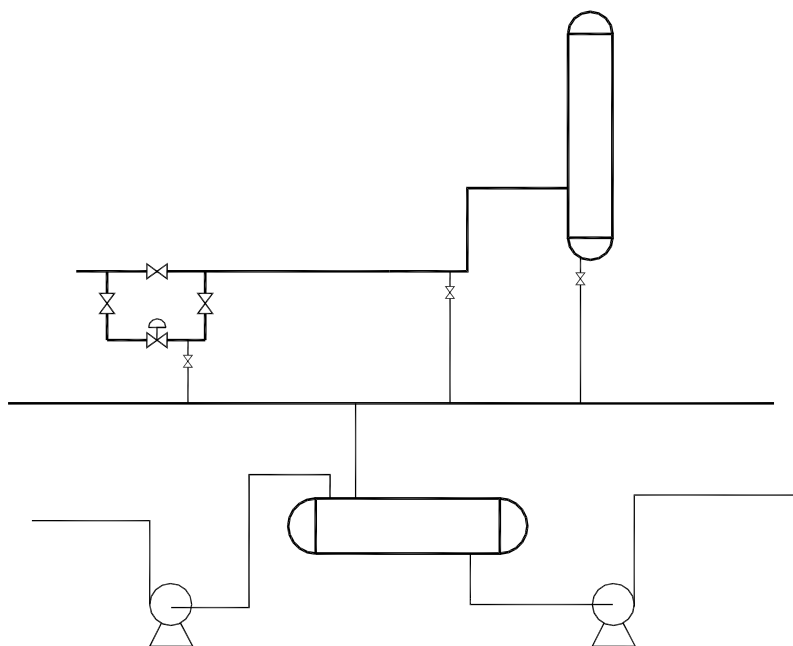


图 22 装置内排水收集系统简图

#### 8.8.4 污水储罐、池、油水分离器的密闭技术

污水处理设施的封闭应考虑：(1)封闭实施后不影响日常操作、巡检及检修。因原工艺需要，在池的表面分布着各类设施，如链条传动刮泥机、搅拌机等。封闭结构应确保上述设施的基本功能，需进行特殊处理；为了安装、巡检、维护及正常的操作上述设施，封闭设施应设置若干个采光孔、观察、巡检孔；因池内分布着众多设施，封闭结构应满足检修（大修）或抢修时的需要，需设置检修通道。(2)封闭宜采用轻质非金属材料，降低设施重量，以满足安全、防腐的要求；(3)封闭设施需设置防静电措施；(4)封闭设施应具备防风能力；(5)需设置安全区。

污水处理场的封闭材料包括水泥混凝土、碳钢盖板、玻璃钢等。针对不同的污水处理设施，应该选用不同材质的封闭材料。对于隔油池、浮选池来说，一般中部采用水泥混凝土盖板封闭，两端（进口和出口）则采用玻璃钢材质。图-2 给出了一种浮选池的封闭效果图。

#### 8.8.5 密闭罐、构筑物释放气的收集与输送技术

污水处理设施由于操作条件不同，密闭后向同一个废气处理装置输送释放气，管道系统设计时应考虑压力平衡和鼓风设备的影响，条件允许时相似工作状态的构筑物可以共用引风机。

在确定废气挥发量时，把污水处理设施封闭后上部空间的体积的 3~5 倍作为废气挥发量，这种计算方法存在着强制引风，使得废气挥发量加大的问题。污水处理场隔油池、浮选池等进行了封闭处理，并通过引气管线和引气风机排放，风机进口和出口的引气管线上设置采样口和流量测定口。

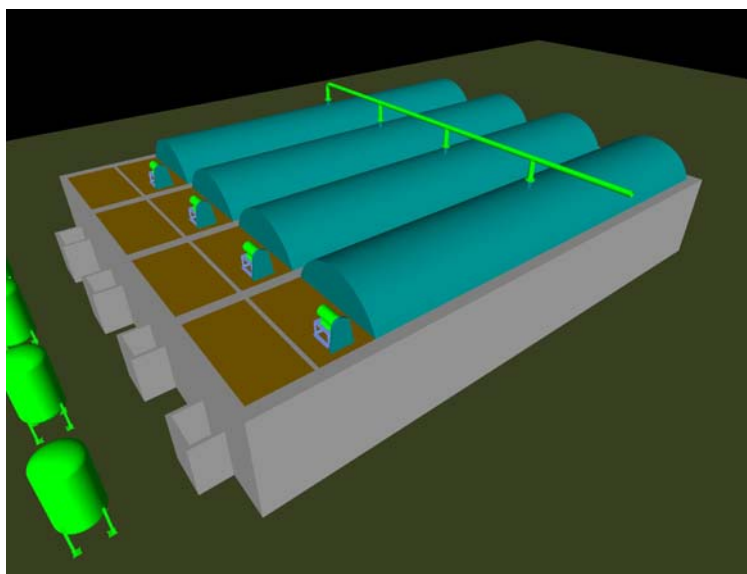


图 23 浮选池封闭效果图

要求如下：

- (1) 风机流量可调；
- (2) 从各污水处理设施引出的管线上有阀门，便于调整各个设施的气量；
- (3) 流量测定点的安装要求：位于一段平直管段上。测定点的上游 6 倍管径范围内，下游 3 倍管径范围内，必须是平直的直管段，不得有弯头、阀门、三通等。
- (4) 引气主管线上设有气体流量测定口和气体采样口（最好设在风机出口）。其中流量测定口的要求见图-3。

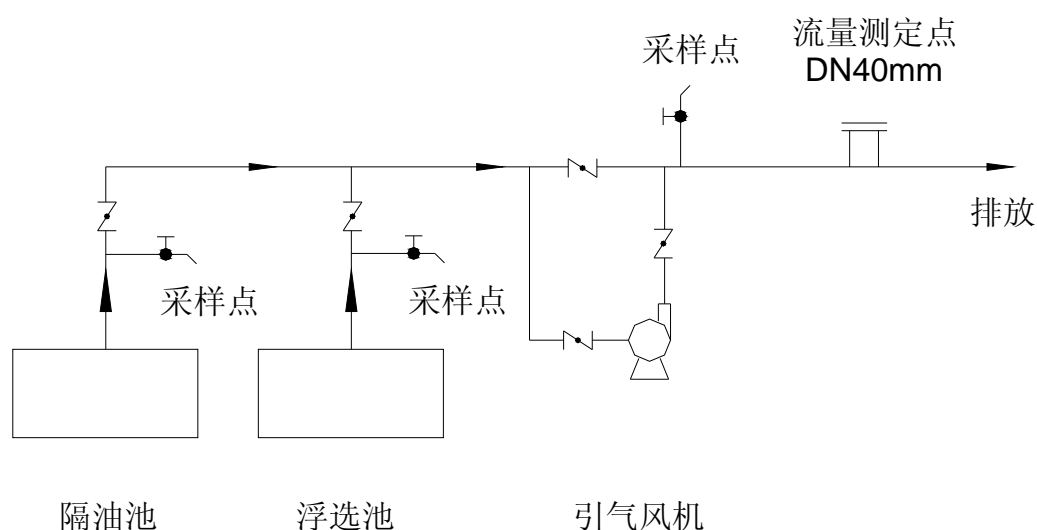


图 24 污水处理设施引风、测定风量原理图

#### 8.8.6 污水处理场释放气处理技术

从以上对企业污水处理设施的监测数据看，各构筑物释放气污染物的浓度差别很大，但可以分为生物处理前的预处理过程高污染物浓度（总烃在  $1000\text{mg}/\text{m}^3$ - $10000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气和污水生物处理过程的低浓度（总烃浓度在  $50\text{mg}/\text{m}^3$ - $1000\text{mg}/\text{m}^3$ ）废气。高浓度废气气量小（ $2000\text{m}^3/\text{h}$ - $5000\text{m}^3/\text{h}$ ），而低浓度废气气量大（ $10000\text{m}^3/\text{h}$ - $30000\text{m}^3/\text{h}$ ）。高浓度废气可以选择催化燃烧这样的技术处理，处理后排气非甲烷总烃、苯、甲苯、二甲苯可以达到现行排放标准的要求；低浓度废气可以采用强化生物滤床技术处理，降解有机污染并达标排放。表

28 列出了催化燃烧技术处理广州石化污水场总进口、隔油池、调节池废气

表 28 催化燃烧技术处理污水场总进口、隔油池、调节池废气结果

序号	催化燃烧反应器进口浓度, mg/m <sup>3</sup>				催化燃烧反应器出口浓度,mg/m <sup>3</sup>	
	非甲烷总烃	苯	甲苯	二甲苯	非甲烷总烃	“三苯”
1	4263.1	297.5	412.3	nd	58.4	nd
2	2905.8	593.9	833.3	nd	44.6	nd
3	3792.7	239.9	257.4	nd	62.4	nd

## 8.9 水污染物排放标准实施的减排经济技术分析

本标准实施后,至 2012 年氨氮、COD 可以减排 70%。为了达到该目的,一家石油炼制企业进行污水处理场改造和节水减排改造需投资平均约 0.5 亿元,水污染物削减全国需投资约 55 亿元。

污水深度处理技术经过近几年实验、实践已摸索出几套适应不同水质的技术并在企业稳定运行,存在的技术问题尚需进一步改进。

## 9 对实施本标准的建议

(1) 对新污染源企业审批应严格按本标准的要求实施,必须着重审核把关;同时,应逐步提高企业违法排污的成本,引导企业增加污染治理设施投资,防止出现新的环境污染问题。

(2) 重视石油炼制工业污染防治最佳可行技术及污染减排技术的研究,加快配套出台最佳可行技术导则及污染治理工程技术规范,为石油炼制工业工艺改造与污染防治设施建设提供技术支撑,使其突破污染治理技术瓶颈。

(3) 制定政策鼓励石油炼制工业采用清洁生产、节能减排工艺技术。