

推进中国式现代化的石油石化行动

以“科技蓝”守护“生态蓝”

——中国石化废气、废水治理技术集群

废气治理技术:超低排放 高效回收

汽车尾气后处理技术

技术背景

汽车尾气中含有一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等多种污染物,汽车尾气后处理技术可以有效减少汽车排放的多种有害气体。2023年7月1日,国ⅤB排放标准在全国范围落地实施,对尾气排放限值进一步收紧,为汽车尾气后处理技术提出新“考题”。

攻关历程

面对汽车尾气高效净化的难题,石科院在汽车尾气后处理技术方面超前布局,成立汽车尾气后处理青年突击队,基于尾气污染物反应化学形成催化设计思路与关键问题,坚持以实车排放指导催化剂开发,以提高材料氧传递性能为突破口,成功通过行车试验。

石科院采用业界主流的TWC三元催化+GPF颗粒捕捉技术路线,自主研发出低贵金属可控负载、非贵金属催化氧化新材料、催化剂涂层制备与工业涂覆等多项原始创新技术,生产出拥有自主知识产权的低贵金属高性能国ⅤB汽车尾气成套催化剂产品,目前实现技术研发及工业生产全链条自主可控。

应用效果

应用该技术生产的产品通过国ⅤB排放标准整车I型试验测试,1000余小时连续高温老化等多项台架试验和行车试验,排放达标。TWC+GPF成套催化剂贵金属用量较现役产品降幅超20%,可替代进口催化剂,兼具经济效益与社会效益。目前,该催化剂已获生态环境部、工信部认证及车辆准入许可,与多家客户达成合作,获高度认可;面向海外市场开发的家客户达成合作,首批出口突破。



技术背景

分子筛生产过程中使用有机胺作为结构导向剂,有机胺最终以含烃、醇、醛和胺类VOCs(挥发性有机物)气体形式排出。这类气体具有污染物浓度高、生物刺激性大等特点,若未经净化直接排放,将对环境造成严重损害。传统吸附工艺存在耗水量大、废水多、净化效率低等问题。

攻关历程

在特定的催化剂作用下,催化氧化技术可将废气中的VOCs氧化为二氧化碳等无害物质,是一种有效的VOC废气处理方式。

2016年起,上海院针对含氮有机物和低硫烃尾气开展技术攻关,成功开发多种高效VOCs尾气处理催化技术;针对分子筛氯化过程产生的尾气进行生产,成功探索VOCs尾气的回收机制;针对S-MTO催化剂生产装置VOCs尾气的特点,创新开发亚微米级贵金属分散剂技术,构建了低浓度二氧化碳与含氮碱性溶液生成碳化铝基催化剂的理想反应路径,建立了基于制备条件的三维反应相图,打破了低浓度二氧化碳催化尾气全流处理技术,完成了3000吨/年分子筛生产装置配套的尾气催化氧化工业试验。鉴定专家组认为,该技术成果的成功应用有效解决了S-MTO催化剂生产装置尾气达标排放的问题。该成果带动了含低硫烃VOCs尾气催化燃烧净化技术创新,整体达到国际先进水平。

应用效果

催化剂南京分公司S-MTO催化剂生产装置采用该技术实现污染物高效净化,VOCs去除率达98.5%以上,尾气排口非甲烷总烃浓度稳定低于10毫克/立方米,每年减排高浓度VOCs尾气约1.5万吨。同时,显著降低了未磺酸洗塔酸耗和“三废”处置费用,保障了S-MTO催化剂正常生产与供应,经济、社会效益显著。

催化裂化烟气绿色减排技术

技术背景

催化裂化装置是炼油企业重油转化的核心装置,也是炼厂最主要的气态污染物排放源,更是近年来炼化行业污染物治理的重点和难点。自《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)实施以来,多数炼厂在催化裂化装置后增设了湿法脱硫、SCR、LoTox等烟气后处理设施,但普遍存在运行成本高、设备结盐腐蚀严重等问题,且易导致有色烟羽及废水中盐、氨氮和COD(化学需氧量)等二次污染物排放。

攻关历程

石科院项目团队深入研究催化裂化装置的反应-再生工况特性,集成催化材料创新、绿色生产工艺创新和应用模式创新,成功开发出基于源头治理理念的催化裂化烟气绿色减排辅助技术。具体研发成果包括:能够高效捕集烟气中SO₂(硫氧化物)并将其定向转移至硫黄回收系统的增强型RFS09硫转移剂;可将烟气中NH₃(氨气)和NO_x(氮氧化物)转化为氮气的双机阻RDNO、脱硝助剂;可显著降低稀密相温差,改善燃烧现象的CO-OP助燃剂;可协同脱除SO₂与NO_x,兼脱助燃效果的CCA助燃剂。相关辅助产品已在多家炼厂的60余套催化装置上成功应用,累计实现气态污染物源头减排超过10万吨。

应用效果

镇海炼化2号催化裂化装置采用石科院研发的CCA多效组合助剂已实现污染物大幅源头减排。应用助剂后,烟气硫氧化物降低70%~90%、氮氧化物降低50%以上,显著降低脱硝脱硝后处理设施负荷,并有效控制装置尾燃,再生器稀密相温差降低5~10摄氏度。脱硫酸塔蓝烟完全消除,拖尾情况显著改善,烟羽末端白热蒸汽可快速消散,烟气外观更为清浄。

技术背景

“双碳”目标正成为驱动我国经济高质量发展新动能。在CCUS技术的各环节,二氧化碳的捕集和运输成本占技术总成本的80%以上,且二氧化碳浓度越低,其捕集和运输成本越高。因此,工业烟气低浓度二氧化碳直接捕集利用是CCUS技术的难点。近几年,生产催化裂化催化剂适用的氧化铝基催化剂材料供应短缺、质量良莠不齐等难题。

攻关历程

在集团公司科技部的支持下,石科院创新性地提出了催化裂化烟气二氧化碳制备氧化铝基催化剂的技术构思。基于实验室基础研究结果,构建了低浓度二氧化碳与含氮碱性溶液生成碳化铝基催化剂的理想反应路径,建立了基于制备条件的三维反应相图,打破了低浓度二氧化碳催化尾气全流处理技术,完成了3000吨/年分子筛生产装置配套的尾气催化氧化工业试验。鉴定专家组认为,该技术成果的成功应用有效解决了S-MTO催化剂生产装置尾气达标排放的问题。该成果带动了含低硫烃VOCs尾气催化燃烧净化技术创新,整体达到国际先进水平。

应用效果

2024年7月起,石科院、青岛炼化、催化剂齐鲁分公司合作开展技术工业侧线试验。青岛炼化催化裂化装置现场试验结果表明,生产出的基催化剂完全符合中国石化催化剂公司企业标准,同时满足制备催化裂化催化剂性能要求。目前,催化剂齐鲁分公司已利用该基材料生产1吨催化裂化催化剂,催化剂性能优异,完全符合相关质量要求。



镇海炼化180万吨/年催化裂化烟气除尘脱硫脱硝装置

精准溯源 清洁利用 废水治理技术



镇海炼化百万吨乙烯配套含硫废碱液湿式氧化装置

技术背景

乙烯生产中,普遍采用碱洗工艺去除裂解气中的硫化氢、二氧化碳等酸性气体,碱洗过程排放的含有高浓度硫化物的废碱液是乙烯工业最大的污染源,其生物毒性强,常规工艺无法满足处理要求。一直以来,我国百万吨乙烯含硫废碱液均采用国外引进的湿式氧化装置处理,一次性投资和运行费用高。

攻关历程

大连院从上世纪80年代开始从事湿式氧化技术研发,成功开发出多项高浓度废水处理技术。2020年,针对国外“卡脖子”技术,大连院联合镇海炼化、工程建设公司、华东理工大学等单位合作攻关,通过反应机理研究、核心设备研发、工艺流程优化、控制方案设计,完成了“百万吨乙烯配套含硫废碱液湿式氧化工艺技术”,实现了首套工业化装置的高效、低能耗和长期稳定运行。2023年7月,在集团公司组织的科技成果鉴定会上,专家组一致认为,该技术同类技术相比投资低、运行周期长且费用低,处于国际领先水平。

应用效果

该技术的应用结果表明,百万吨乙烯配套含硫废碱液湿式氧化工艺技术的各项处理指标均优于设计值,其中硫化物去除率达99.99%,彻底解决了废碱液的污染问题,降低了后续污水处理设施的处理负荷,确保污水处理场稳定达标排放。该技术的成功应用,标志着中国石化打破了国外公司在国际领域的长期垄断,拥有了自主研发的大型国产化废碱液湿式氧化处理技术。

技术背景

在石化场地安全生产要求高、地面装置密集、地下管网错综复杂,传统污染调查以钻探为主要手段,数据获取周期长、成本高;主流场地修复技术以工程开挖和异位处理/置为主,污染源捕捉精准度低、施工难度大,影响企业正常生产。因此,有必要针对在石化场地特点开发污染快速调查、高精度溯源和绿色原位修复技术。

攻关历程

大连院依托中国石化环境监测总站,率先构建了土壤及地下水污染防治技术平台,是国内最早从事在石化类场地污染防治的团队之一。研发团队整合了22家炼化企业、219座油库和2万座加油站站的10万余条场地数据,总结凝练在石化场地特点,并研发出基于土壤气检测的污染快速调查技术、地下水环境在线监测系统、多维指向图谱溯源技术,以及污染快速调查、多维指向图谱溯源、FPC负载型高级氧化催化剂、高效生物修复菌等多项关键技术,构建了在石化场地污染防治全链条技术体系,整体技术达到国际领先水平。

应用效果

长江经济带人口和生产总值均超过全国40%,是我国重要的经济带之一。大连院联合五建公司、炼化工程集团路阳技术研究中心等单位,在不影响企业安全生产的情况下,采用绿色高效可持续的技术路线,完成了多块典型石化场地的工程化风险管控和修复示范。这些场地修复后安全利用率达100%,为我国石化行业场地污染防治提供了可借鉴、可推广、可复制的技术模式。



大连院科研人员调试土壤地下水吸附材料评价装置

技术背景

长期以来,含盐废水的预处理、深度处理资源化及零排放是环保行业面临的技术挑战。在推进废水零排放的进程中,废水中有机与无机污染物的有效处理、深度净化,以及盐类物质的资源化回收利用,成为难以突破的关键技术瓶颈,制约着行业绿色可持续发展目标的实现。

攻关历程

为攻克废水零排放的技术难题,北化院推出一系列核心技术,包括钙镁磷氮及悬浮物等无机污染物协同深度去除药剂与配套技术、有机物高效催化氧化技术、分盐零排放技术、废水盐类高值转化酸酐技术等。在煤化工废水零排放领域,北化院科研团队研制的新型钙、碱深度去除药剂,活性位点较常规药剂提升10%~30%,大幅减少了药剂点加量。同时,配套开发的高效膜法反应过滤一体化技术和载体强化沉降技术,有效解决了硅氟污泥沉降难题,吨水处理成本较传统工艺降低15%~40%。此外,针对高盐废水,科研团队开发的高盐废水催化氧化技术,有机物去除率超95%,经常规氧化催化氧化技术提升60%以上,有力保障了结晶盐品质。在盐类资源化利用方面,他们成功开发高盐废水再生酸酐资源化利用配套技术,将高盐废水中的盐类转化为酸酐回用于系统,使整体技术水回收率超85%、盐回收率超75%。通过构建盐类在零排放系统内的循环体系,实现了高盐废水全质资源化利用。

应用效果

该技术已在中原油田、中安联合、催化剂分公司等多家企业实现工业应用,成效显著。其中,中原油田普光气田采出水深度处理资源化项目是全球首套低成本气田采出水深度处理资源化项目,而中安联合煤化工高盐废水分质分盐零排放项目是中国石化首套低成本运行的煤化工废水分质分盐零排放工程。这两个项目均已连续稳定运行超4年,普光气田项目每年可为企业创收约2500万元,中安联合煤化工项目每年可节省成本高达9000万元,技术的可靠性与经济性得到充分验证。

编者按

当全球环境治理进入“微克时代”,每立方厘米空气的洁净度、每滴水中的污染物含量,都成为衡量一个国家生态文明的标尺。6月5日是联合国环境规划署(UNEP)设立的世界环境日,生态环境部将今年的世界环境日主题确定为“美丽中国我先行”,旨在深入学习宣传贯彻习近平生态文明思想,进一步引导全社会支持和参与生态环境保护,共同建设美丽中国。近年来,中国石化以“科技蓝”守护“生态蓝”,交出了一份充满科技含量的治污减排答卷,依托科技创新积极打造“无废企业”,以实际行动践行“绿水青山就是金山银山”理念。本版专题带您了解中国石化如何依托“技术集群”构建环境保护立体防线。

本版文图由本报记者 陈子佩 孙宝翔 潘亚男 周梦瑶 通讯员 徐佰青 赵超东 王若瑜 袁帅 刘俊 杨雯皓 宋 烽 陈航宇 王德举 甄振宇 曹宗仑 谢文州 郭硕 周彤 赵 昶 提供

分子筛品化废水无害化减量化资源化技术

技术背景

分子筛以其优良的吸附性能及催化效果,在多个领域得到广泛应用,但其生产过程中的品化废水处理问题成为行业亟待解决的难题。磷酸分子筛SAP0-34作为其中的重要品种之一,已成功应用于甲醇转化制烯烃(MTO)的工业生产中。然而,其合成过程中产生的品化废水含有有机胺/胺和大量无机盐,处理难度大,若处理不当,将对环境和人体健康产生影响。

攻关历程

上海院科研团队针对分子筛品化废水处理的难点,通过向品化母液中加入处理助剂,再进行分步沉淀、定向分解等化学处理,结合固液分离、蒸馏分离等物理过程,对磷酸分子筛品化废水进行处理,实现有机胺、磷酸盐等的资源化回收利用。这一技术具有操作简单、资源化利用效率高、特点,具备良好的经济效益和社会效益。

应用效果

该技术已成功应用于催化剂南京分公司3000吨/年SMT0催化剂生产线,品化废水处理指标先进,完全满足环保要求,不仅解决了生产线的废水处理问题,而且为公司的绿色生产和可持续发展奠定了坚实基础。此外,该技术能实现有机胺的精制回用及含磷酸产品的回收,从而降低生产成本,减少环境污染,为催化剂行业的绿色发展积累了宝贵经验。

技术背景

传统炼化废水处理技术存在工艺流程长、占地面积大、投资与运维成本高易等问题。随着环保标准日益严格,现有技术已难以实现深度达标排放。此外,在推进高比例污水回用过程中,所产生的高盐污水进一步提升了污水处理技术的要求,研发流程精简、占地集约、投资与运行费用低,且能满足现行严苛排放标准的高效炼化废水处理技术也在研发中。

攻关历程

上海院科研团队从催化剂制备原料、设备、工艺流程和工艺条件等角度,研究开发过程中铜、铬、钼、铀等重金属的溶出机制和转化转移路径,提出原料选择、设备选型以及工艺优化方向,从源头削减污染。通过高价原料替代、关键节点控制、高效助剂研制、配套设备开发等方式,降低废水处理成本,提高重金属去除率并简化操作步骤,开发了分步沉淀法-膜分离配套技术,提出废水资源化利用方案,实现高效、经济、实用的重金属废水处理,为催化剂行业的绿色发展提供了强有力的技术支持。

应用效果

该技术在催化剂上海分公司及某系统外催化公司成功应用,总处理量数万吨。催化剂上海分公司应用该技术处理的含铜铬废水,均达到污水综合排放A级标准的排放限值并实现深度处理。某系统外催化公司应用该技术处理含铜铬废水,分别达到重金属排放限值并合格排放。该技术还能够用于处理高浓度含铬废水,强酸性含铬废水、高氯氮体系含铬废水,具备普适性,为催化剂行业的绿色生产提供了强有力的技术支持,为其他工业领域的重金属废水处理提供了借鉴。

应用效果

2024年,中国石化首套短流程、类IV类深度提标技术于南方某企业炼油含盐系统投运。该技术仅通过4个处理单元,便大幅降低了占地面积和二次污染,提标改造后的运行费用低于改造前,且出水COD、总氮、氨氮、总磷等指标均符合相关标准。南方石化企业废水废水处理系统提标改造采用污水处微生物增效技术,实际运行吨水处理成本远低于设计值。

循环水系统全生命周期处理技术

技术背景

在循环水系统运行过程中,水分蒸发、空气与水的换热及物料泄漏等,会致使循环水水质恶化,进而引发腐蚀、结垢、黏泥滋生三大核心问题,严重影响生产装置的稳定、长周期、高效运行,亟须有效的循环水处理技术。

攻关历程

循环水被称为“企业血液”。北化院科研团队自上世纪90年代起便开启了循环水处理技术的研究,成功开发出覆盖清洗、预膜、冷态运行、正常工况、异常工况等环节的循环水系统全生命周期处理技术。在清洗预膜技术方面,科研团队针对检修清洗后水冷却器存放阶段的保护及循环水系统开泵后初期腐蚀的控制等难题,研制出新研快速清洗预膜剂,开发出以沉淀型无磷缓蚀剂为核心的不停车清洗技术,提出在中高硬水质下采用无磷/低磷配方基础加替代高磷缓蚀剂专用预膜剂,在中低硬水质下使用锌盐+聚羧酸无磷预膜剂,形成了一整套完整的循环水绿色清洗预膜技术。

面对污水高比例回用时的腐蚀、微生物控制难题,他们深入探究水质对腐蚀和结垢的影响,成功发现两者之间的规律,弥补了腐蚀结垢经验公式只能定性判断的不足,锁定水质稳定的关键因子,提出保持金属表面洁净的循环水处理原则;基于构效关系研究,设计出含有缓蚀和阻垢性能官能团的分子,合成性能优异的新型无磷缓蚀剂;建立共聚物缓蚀剂分析方法,攻克无磷药剂浓度控制难题,形成污水高比例回用的无磷低磷药剂及全流程工业应用方案。

此外,他们还深入剖析不同补水质在高浓度倍率运行时的循环水水质难题,开发了稳态稳停及抗腐蚀性优异的共聚物,阻垢缓蚀效果优异的配方,形成了高硬高碱高浓度倍率循环水处理等技术,支撑“十条龙”项目“炼油企业节水减排成套技术攻关”和“化工装置节水减排成套技术开发”顺利出。

针对物料泄漏引起的水质恶化、微生物繁殖失控、腐蚀加剧问题,他们还开发了系列缓蚀技术、腐蚀控制技术、油分散及黏泥剥离技术,成功解决物料泄漏且浓度倍率大于4时的循环水处理难题。

此外,北化院科研团队积极推动技术标准化管理,牵头起草了《循环水处理效果监控方法》国家标准和企业标准,有力推动了我国循环水处理技术的进步。

应用效果

目前,该技术在镇海炼化、燕山石化、茂名石化等10余家企业实现工业应用,有效保障了生产装置的长周期稳定运行,为“双碳”目标的实现提供了关键技术支撑。



▲上海院科研人员在催化剂南京分公司开展现场技术服务。



▼炼化废水绿色低碱装置应用。



循环水系统全生命周期处理技术在南化公司应用。