

镁法烟气脱硫在催化裂化装置中的应用

张 啸

(中国石油大连西太平洋石油化工有限公司)

摘 要 针对国内首家采用镁法烟气脱硫技术的炼油厂催化裂化装置,对其烟气脱硫项目的工艺技术、运行参数及脱硫效果、装置运行成本及长周期运行的社会效益以及在运行过程中遇到的问题和采取的技术改进等方面做出综合介绍和评价。该装置在运行过程中很好的控制了各个关键参数,并解决了多项操作难题,对改善当地大气环境质量有利,社会效益显著。

关键词 镁法烟气脱硫;工艺;脱硫效果;技术改进

中图分类号: X701.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)01-0030-04

0 引 言

为减少烟气中 SO_2 的排放量以应对越来越严峻的环保形势,大连西太平洋石油化工有限公司于 2009 年开工建设催化裂化烟气脱硫项目,该装置应用镁法烟气脱硫技术脱除催化裂化烟气中的 SO_2 。目前,国内外应用较为成熟的湿法烟气脱硫工艺有多种,针对催化裂化烟气中硫含量较高($2\ 000\sim 2\ 300\ \text{mg}/\text{Nm}^3$)且烟气中携带催化剂的特殊工况,经过多方对比国内外的先进烟气脱硫工艺技术,最终选定 BELCO 公司的 EDV 气体清洗系统技术,此技术适用于氢氧化镁或氢氧化钠任一吸收剂的工况,其中氧化镁湿法烟气脱硫工艺是比较经济实用的方法,该装置于 2010 年 4 月建成并试运行,2010 年 10 月通过验收。2010 年 10 月起满足减排条件。

1 工艺流程说明

1.1 SO_2 及催化剂粉尘吸收洗涤系统

装置采用 BELCO 公司的 EDV 气体清洗系统技术。此系统处理催化裂化装置烟气,脱除烟气中的 SO_2 和催化剂粉尘。其过程以氢氧化镁作为吸收剂,采用分层式的烟气净化处理程序,利用喷嘴喷出的吸收剂来净化烟气,该系统是一套低压力的系统,总压力小于 $1.5\ \text{kPa}$,洗涤塔 T1801 内大量的循环吸收液自多层喷嘴喷出,净化烟气,具体特点如下:

- ◆ 喷嘴喷出的液滴大小适中,不会产生浓雾。
- ◆ 喷嘴喷出的液滴很强烈的喷冲容器的内壁,因此内壁不容易结垢。

◆ 有较高的液气比和大量的喷水,可以承受运行反常和污染物浓度不稳定的状况。

1.1.1 急冷系统及紧急冷却/稀释系统

烟气在三台余热锅炉出口汇合后以水平方式经过急冷区再进入洗涤塔 T-1801,通过三组 BELCO-G-400 喷嘴喷水的方式,烟气在急冷区被冷却并达到饱和状态。由喷嘴所射出的喷水量超过达到饱和状态所需的水量。喷水射出的方向几乎与气体的流向成垂直并延伸到塔壁,也冲洗塔的内壁。在冷却气体的同时,一些三氧化硫和较大的颗粒(大于 $3\ \mu\text{m}$)也被除去。由于冷却水是偏碱性,因此 SO_2 被吸收。喷水由塔壁下流到塔底的储水箱再循环使用。当洗涤塔出现高温($80\ ^\circ\text{C}$)或过量的催化剂带入系统等异常事件时,紧急冷却给水站能快速提供大量的消防水。紧急冷却系统通过高温报警自启动。紧急降温水线在洗涤塔的入口段降温区与循环管线连接并直接把水送到上方的两个冷却喷嘴。在催化剂跑损严重(过多携带)时,可在 DCS 上手动启动紧急稀释给水系统,加入系统的稀释水会稀释过量催化剂并从系统中冲洗出去。在紧急冷却或稀释操作过程中产生的过量水将从洗涤塔紧急溢流管流出,并流进海水监测池。

1.1.2 吸收系统及气液分离系统

进入洗涤塔后,气体开始转向,当饱和和气体在塔内向上流经吸收区时,又有一些 SO_2 和较大的颗粒物被除去。与冷却区一样,吸收区也有一组 BELCO-G-400 喷嘴(共 4 层,每层 4 个)。喷水喷嘴射出的方向几乎与气体的流向成垂直并延伸到塔壁,也冲洗塔的内壁。由于由喷嘴射出的循环液是碱性液体, SO_2

在此被吸收。由吸收区来的气体，经过一个区间和烟道，来到一组(9个)向下流的水珠旋空分离器的周围。每一个水珠旋空分离器处理一小部分的气体，并且利用离心力的原理来除去由上游流来的游离水。分离器内有一个静态的叶片，迫使水滴旋转并流向管壁。所收集的水流到底端的堰内，此堰可以使无水滴的气体经过分离器，而收集的水流到蓄水箱循环使用。净化气体最后被引至塔上方的烟囱再排到大气中，气体在烟囱内保持低速度，因此，冷凝的水可以回流到塔内而不被带到大气中。

1.1.3 洗涤液循环系统

洗涤塔的内部在塔的底端有一循环水箱，它也用来做支撑上方的旋珠分离器和烟囱。循环水箱内的循环洗涤液通过循环泵 P-1801A/B/C 返回洗涤塔内的喷嘴。一部分的水从循环液中取出，被送到排液处理系统(PTU)中以降低悬浮颗粒、可溶物(如硫酸盐和亚硫酸盐及氯)的含量。适当的加入补充水以补足因循环液被送到排液处理系统和在冷却蒸发时所损失的部分以维持洗涤塔液位。控制酸碱值的氢氧化镁浆液是注入到塔底的循环储水箱中的，通过循环泵入口处的 pH 计与碱液流控阀 FV1805 串级控制。

1.1.4 氧化系统

对于氢氧化镁为洗涤液的湿洗系统，集成在洗涤塔上的循环水箱设置有一套氧化空气注气口(共 11 个)，这些空气注气口通过氧化风机 K1802A/B 把空气打入到循环水箱中来氧化亚硫酸镁(主要是悬浮的 $MgSO_3$ 和 $Mg(HSO_3)_2$ 固体物)成硫酸镁。硫酸镁是高可溶的，而亚硫酸镁的溶解性低并会在洗涤液中形成晶体。这些晶体会堵塞设备并极大地磨损设备，因此需要适量的氧化空气来氧化亚硫酸镁以保证在循环液中的悬浮颗粒物量最少。

1.2 废水处理系统(PTU)

1.2.1 澄清器及絮凝剂系统

从洗涤塔来的部分循环液进入澄清器 V-1801 用来分离悬浮物(催化剂、亚硫酸镁及 SiO_2 等)以产生干净的溢流。从澄清器溢流出来含悬浮物较低(约 100~300 mg/L)的溢流液依靠重力流到氧化罐再排出。从澄清器底部排出的泥浆悬浮液(一般含有 25%~35%的固体物)则依靠重力流到垃圾箱 FB-1801。

澄清器中有一个导流桶接收由洗涤塔来的排液，颗粒物下沉到澄清器的底部。澄清器的底部有一个耙子不停的转动以便使固体物保持流动的状态而不压塑在一起。每隔一段时间，泥浆由澄清器的底部排放到垃圾箱 FB-1801。排放的时间是由泥浆在澄清

器底部的高度来决定。

为加速沉淀，需要把絮凝剂加入到澄清器的入口管线上，采用含有聚丙烯酰胺的絮凝剂。絮凝剂是在絮凝剂罐 V-1805 进行配制以及储存的，利用絮凝剂计量泵 P-1802 来定量注入絮凝剂到循环液至澄清器管线内。

1.2.2 废水氧化系统

由澄清器溢流来的水历经一组氧化罐 V-1802A/B 进行氧化。亚硫酸盐在此被氧化成硫酸盐以减少 COD。由氧化罐风机 K-1801A/B 送来强压的空气注入每个氧化罐，经氧化罐搅拌机 M-1801A/B 搅拌使得大部分的亚硫酸盐被氧化成硫酸盐。

项目使用一组两个相同的氧化罐。排液由上一个氧化罐通过重力作用自动流到下一个氧化罐，如果有一个氧化罐需做维修，另一个氧化罐可以继续操作而不受影响。

氧化罐的上方是敞开的，在常压下操作。液体和氧化所需的空气是从每一个氧化罐的下端的空气分布器送入氧化罐。利用喷气孔产生微小的泡沫来做氧化反应。液体和空气的泡沫流到氧化罐的上方再排出罐外。液体是从氧化罐上方的侧面溢流出，而空气回到大气中。氧化罐的上方有足够的空间和泡沫破碎器以避免泡沫由氧化罐排出。

1.2.3 过滤及冷却系统

由氧化罐出来的水被送到排水缓冲池 V-1803。排水缓冲池 V-1803 的水由排水泵 P-1804A/B 送至纤维球过滤器+超精细纤维束过滤器 FI-1801A/B，此过滤器的作用是使污水中悬浮物含量降至 20 mg/L 以下。过滤后的水最后通过排水冷却器 E-1801 降温至 40℃ 后排放至海水检测池。纤维球过滤器及超精细纤维过滤器均为两开一备，自动定期反冲洗。反洗水送至澄清器 V-1801。

1.3 氢氧化镁浆液制备及输送系统

烟气脱硫采用 20%wt 的氢氧化镁浆液吸收烟气中的 SO_2 ，我公司采用 85%wt 纯度的氧化镁粉末配置氢氧化镁浆液。碱罐 V1806B 作为储存及输送罐，氢氧化镁浆液由碱泵抽出后一部分送往洗涤塔，一部分从罐顶部返回。碱罐 V1806A 作为配制罐，每天由操作工加足量的新鲜水作为溶剂，后通过罐外壁的热水管加热至 35℃ 以上以满足氢氧化镁熟化反应的温度，利用吊车将氧化镁粉末吨袋吊上罐顶，通过加料口将氧化镁粉末倒入配制罐与水反应生成氢氧化镁，V1806A/B 均有顶入式的搅拌机 M-1802A/B 对浆液不停搅拌防止颗粒物沉积。配制罐内的浆液通

过充分搅拌后,通过倒罐泵倒入储存罐。

2 操作参数及控制指标

于2010年9月对烟气脱硫项目全面标定,通过此次标定,收集和整理相关数据,掌握该装置开工以来物料平衡、设备运行、能耗物耗、烟气中SO₂和粉尘脱除率以及污水排放等方面的详细情况,通过对本次标定数据的核算和分析,发现该装置实际生产中存在的问题,为进一步优化操作或技术改进提供可靠的依据。

在工艺参数中液气比即塔底循环液循环量/烟气流量是一个十分重要的因素,它直接关系到整个系统的脱硫效率以及系统的运行费用,目前烟气脱硫洗涤塔液气比^[1-2]为11 L/m³,如果催化裂化满负荷运行则液气比达到8.5 L/m³,相比其他液气比较低(3%~4%)的烟气脱硫装置,烟气脱硫液气比较大的主要原因为烟气中的SO₂浓度较高(2 000~2 300 mg/Nm³),而氧化镁对中低浓度的烟气进行脱硫效果最佳,在pH值和烟气流量达到一定值时,脱硫效率与烟气入口SO₂浓度近似成反比,即进口SO₂浓度增大,脱硫效率呈直线下降,这是因为虽然进气浓度增大使传质过程中的推动力增大,但SO₂的总量(脱硫负荷)也同时增大,这时就需要增大液气接触面积,使SO₂与吸收剂充分接触以达到较高的脱硫效率^[2];另一个原因是本公司催化裂化烟气中含有催化剂,为防止阀门磨损,故循环泵出入口管线保持全开,因此循环量较大,液气比较高。

控制镁硫比^[3]实际上是控制活性氧化镁浓度,镁硫比与脱硫效率的关系是随着镁硫比的增大,脱硫率增大,当镁硫比小于1时,提供的吸收剂不能满足吸

收烟气中SO₂的需要,这时脱硫率完全由吸收剂量决定。当镁硫比大于1时,即加入的吸收剂过量时,脱硫率的增加速率降低,氧化镁利用率也下降。因此,为了提高系统的运行经济性即所需要的脱硫率,需控制镁硫比在合理范围内,计算结果表明,一般控制在1.1~1.2,烟气脱硫控制镁硫比在1.1左右。

循环液pH值是控制的关键参数,控制在6.6,既保证了一定的SO₂吸收驱动力,防止因pH值过低Mg(OH)₂含量不足导致脱硫效率下降,又能防止因pH值过高而产生过量的氢氧化镁存留于循环液中对管线和设备造成磨损并造成系统结垢和堵塞。

通过对关键操作参数的良好控制,烟气脱硫的脱硫效率达到了94.5%。

3 装置运行成本及长周期运行的社会效益

3.1 装置运行成本

烟气脱硫每日消耗85%氧化镁9 t,絮凝剂2.5 kg,电机总功率680 kW,综合电耗16 300 kW·h。按中水2元/t,新鲜水2.85元/t,电0.57元/(kW·h),85%氧化镁580元/t核算,烟气脱硫日均成本16 360元。而由于使用了氢氧化镁做为脱硫剂,相比使用氢氧化钠溶液每年化工药剂方面的成本可以节省2 000万元。

3.2 长周期运行的社会效益

烟气脱硫减排量见表1。

烟气脱硫自投用以来,已累计减排SO₂2 301 t,创造了可观的社会效益。

表1 烟气脱硫减排量

时间	催化装置运行时间/h	脱硫设施正常运行时间/h	脱硫设施正常投运率/%	SO ₂ 产生量/t	SO ₂ 排放量/t	综合脱硫效率/%	脱硫剂消耗量/t	脱硫效率/%	减排量/t
2010.10	744	744	100	402	16	96.02	290	96.02	386
2010.11	720	652	90.56	300	50	75.46	196	83.33	250
2010.12	744	488	65.59	408	148	41.81	199	63.75	260
2011.1	744	579	77.82	377	102	56.77	207	72.94	275
2011.2	600	432	72.00	316	102	48.79	165	67.76	214
2011.4	377	144	38.20	137	85	14.50	60	37.96	52
2011.5	744	504	67.74	404	138	44.56	213	65.78	265
2011.6	720	720	100	339	22	93.49	243	93.49	317
2011.7	744	720	96.77	323	41	84.42	208	87.24	282

注:综合脱硫效率=脱硫设施投运率×脱硫效率

4 已实施的技术改造及需要改进部位

4.1 实施了多项技术改进措施

4.1.1 碱泵 P1805A/B 出入口管线改造及调节阀移位

烟气脱硫原碱罐抽出口位于碱罐底部,且原设计采用每天切换碱罐的方式操作,搅拌器下部叶片距罐底较高,由于氢氧化镁浆液容易沉积并结成颗粒物,经常造成碱泵 P1805A/B 抽空,且时常进入管线堵在控制阀及管道弯头处,造成碱泵电机过载跳闸,备用罐抽出口至碱泵入口阀管线频繁堵塞极大的影响操作,后将碱液抽出口改为碱罐侧面抽出并在罐壁加阀,而且改变操作方式,由原来的切换罐操作改为一个罐配置,一个罐储存输送,每天将配置好的碱液由配制罐倒入输送罐,这样保证了输送罐的连续运行,有效的防止了泵入口管线的堵塞。

原碱液流控阀 FV1805 位于洗涤塔底部,由于碱泵出口至洗涤塔距离较远,且沿线有大量弯头,氢氧化镁浆液容易沉积在调节阀前后管段,后将调节阀移至泵出口阀后,泵出口为最低点,有效缓解了氢氧化镁浆液的沉积。

4.1.2 碱罐搅拌器及碱泵重新选型

碱罐 V1806A/B 原搅拌器 M1802A/B 在罐底部置有底轴承,由于氢氧化镁浆液中含有不溶物(SiO_2 等),进入轴承与轴套之间产生磨损,间隙变大,继而引起搅拌器摆动。后将搅拌器 M1802B 改为悬臂式搅拌器,避免了底轴承磨损,目前已使用 3 个月,运行效果良好。

碱泵 P1805A/B 原设计为螺杆泵,使用中发现螺杆泵转动轴磨损过快,磨损后造成出口压力不足,后更换为半开式离心泵,减少了磨损,目前使用效果良好。

4.1.3 循环泵密封冲洗水改为新鲜水

塔底循环泵 P1801A/B/C 密封冲洗水原采用中水,由于中水压力偏低,造成密封泄露,后改为压力更高的新鲜水冲洗,有效减缓了密封磨损的速度。

4.2 需要改进部位

4.2.1 调节阀磨损

由于氢氧化镁浆液及塔底循环液中均含有不溶物(SiO_2 和催化剂等)造成碱液流控阀 FV1805,碱泵出口压控阀 PV1891 及循环液去 PTU 流控阀 FV1834 磨损严重,尤其是碱液流控阀 FV1805 起着调节注碱量控制循环液 pH 值的关键作用,磨损后无法控制注碱量,极大的影响操作。原调节阀均为柱形调节阀,磨损部位主要在阀芯,现已将碱液流控阀 FV1805

更换为材质升级后的球阀,目前使用效果良好。

4.2.2 纤维束过滤器堵塞

三台纤维束过滤器在使用过程中极易堵塞,反冲洗无法将附着在纤维束上的固体杂质清洗掉,继而造成过滤器顶部搅拌器电机及底部升降电机过载并造成相关机械部件损坏,可以考虑重新对过滤器选型。

4.2.3 炉膛超压

烟气脱硫洗涤塔设计最大压降 1.5 kPa,炉膛防爆门设计压力为 4 kPa,工艺卡片要求操作压力小于 3.2 kPa,当烟气完全并入洗涤塔时,炉膛压力有时会超过指标要求达到 3.5 kPa。

4.2.4 碱液线堵塞

目前影响烟气脱硫连续运行的主要瓶颈在于碱液线的堵塞,由于烟气脱硫配置 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 浆液所用 MgO 粉末的纯度为 85% wt,其中含有 2% wt 的 CaO 。在运输、储存及配置过程中空气中的 CO_2 和 H_2O 与 MgO 和 CaO 反应会生成少量的 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,配置成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 浆液后,溶液的 pH 值上升,而 OH^- 的增加使 HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-} ,当 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 达到并超过一定过饱和度时 CaCO_3 便结晶析出,沉积在管线上形成硬垢,目前烟气脱硫准备上一条新碱线与原碱线切换使用,新碱线在铺设时准备每 1 m 抬高 50 mm^[4],这样有助于防止碱液线的堵塞,保证碱液输送系统的连续运行,并在停工检修时利于管线排空。

另外,防止管道结垢的更有效的办法是使其失去附着能力,由于钢管表面在微观上粗糙且对外呈现极性对 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子呈现吸引状态,特别是低浓度运行时,钢管内壁边缘的离子浓度大大高于其它部位,从而造成 CaCO_3 的结晶沉淀,且沉淀的 CaCO_3 的晶粒对外又呈现极性状态,同钢管附着力强,便形成垢层。如果选择一种分子链结构完全对称且极为稳定,对外呈无极性状态,对各种离子及无机盐均无吸附作用并且弹性好,表面光滑的管道则可以有效防止结垢。例如钢—聚氨酯复合管道,以普通钢管为骨架,内壁衬聚氨酯弹性体^[5]材料,聚氨酯弹性体是一种介于橡胶和塑料之间的高分子材料,具有塑料的高强度和硬度,同时具有橡胶的高弹性和高韧性,管道具有优异的抗磨损、耐水解、耐酸碱及防结垢性能。钢—聚氨酯复合管相比普通钢管具有更光滑,阻力更小和更加耐磨的优点,也正在积极考察,待条件成熟后将现有管线材质更换升级,以便为烟气脱硫的长周期运行创造条件。

(下转第 45 页)

于恢复油田生态环境^[20-22]。

3 结束语

作为新兴的污水生态处理工艺,人工湿地技术既具有高效低耗、运行维护简便、处理效果良好等优势,又存在较大的环境效益和经济效益。然而,目前我国针对人工湿地技术处理油田含油污水方面的研究还较少,只有通过科研人员对该工艺的不懈探索研究,才能将人工湿地污水处理技术更好地推广及应用于油田含油污水处理领域中。

参考文献

- [1] 王富康,王曙光,李小平,等.工业废水和城市污水处理技术经济手册[M].北京:清华大学出版社,1992.
- [2] 曹秋娥.含油污水处理方法研究[J].辽宁化工,2010,39(10):1030-1033.
- [3] 王汉道,邓皓.含油污水生物处理技术与展望[J].油气田环境保护,2001,11(4):6-9.
- [4] 陈美荣,高崇峻.石油化工工业废水处理工艺研究[J].环境保护科学,2000,26(1):16-18.
- [5] 蔡钊荣.油田含油污水处理及回用技术[D].青岛:中国海洋大学,2006.
- [6] 斯利德,徐怀大.实用油藏工程学方法[M].北京:石油工业出版社,1982.
- [7] 孔凡贵.高级氧化技术处理油田水中污染物的研究[D].大庆:大庆石油学院,2003.
- [8] 陈文兵,张永奇.国内油田含油污水处理现状与展望[J].太原理工大学学报,2001,32(4):383-385.
- [9] 邓秀英.油田采出水处理技术综述[J].工业用水与废水,1999,30(2):7-9.
- [10] Sundaravadivel, M., S. Vigneswaran. Constructed

Wetlands for Wastewater Treatment[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2001, 31(4): 351-409.

- [11] 张毅敏,张永春.利用人工湿地治理太湖流域小城镇生活污水可行性探讨[J].农业环境保护,1998,17(5):232-234.
- [12] Shannon, M. A., et al. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades [J]. Nature, 2008, 452(7185):301-310.
- [13] 吴晓磊.人工湿地废水处理机理[J].环境科学,1995,16(3):83-86.
- [14] 陈坤.芦苇湿地系统处理油田污水的研究[J].科技传播,2011(1):89-90.
- [15] 仝坤,李刚,籍国东.二级串联人工湿地处理稠油污水的季节变化[J].环境工程,2008,26(1):32-34.
- [16] 丁万成.锅炉回用稠油污水软化工艺技术研究[J].石油规划设计,2005,16(4):31-32.
- [17] 刘军红.稠油废水 COD 处理工艺研究[J].内江科技,2006(2):125-125.
- [18] 雷乐成,陈琳.油田废水的 COD 构成分析及生物可降解性研究[J].给水排水,2002,28(6):44-47.
- [19] 彭超英.人工湿地处理污水的研究[J].重庆环境科学,2000,22(6):43-45.
- [20] 邓波,祝威.生化法处理高温、高盐油田采出水[J].中国给水排水,2003,19(4):76-78.
- [21] 祝威,汪卫东.胜利油田采出水生化处理技术研究[J].石油规划设计,2003,14(5):21-23.
- [22] 魏斌.油田高温采出水生化处理研究[J].西南民族大学学报(自然科学版),2003(1):65-67.

(收稿日期 2012-02-22)

(编辑 王薇)

(上接第 33 页)

5 结束语

大连西太平洋石化对催化裂化烟气进行脱硫,使烟气达标排放,在运行过程中很好的控制了各个关键参数,并解决了多项操作难题,建设项目改善了当地大气环境质量,社会效益显著。

参考文献

- [1] 张燕.氧化镁湿法烟气脱硫工艺在锅炉上的应用[J].河北化工,2010(33):41-42.
- [2] 丁宁,杨玉林,王关晴,等.湿法烟气脱硫中脱硫效率影

响因素及调节方法研究[J].能源与环境,2009(2):40-41.

- [3] 徐宏建,张超,葛红花.镁法烟气脱硫工艺的实验室模拟及其优化[J].上海电力学院学报,2010(26):145-147.
- [4] 胡宏兴,蒋善行,缪昕芳.燃煤电厂烟气脱硫浆液管道的设计[J].能源与环境,2009(5):30-35.
- [5] 张俊.钢-聚氨酯复合管道在火电厂中的应用[J].电站系统工程,2006(22):53-54.

(收稿日期 2012-06-08)

(编辑 李娟)