

机械设备

炼油厂 FCC 尾气的脱硫除尘新技术 ——动力波逆喷洗涤塔

Steven F Meyer, Linda K Wibbenmeyer, Kanson Xue
孟山都环境化学系统公司(上海市 200032)

摘要:从脱除机理、操作条件、设计因素、材料选择等方面介绍了孟山都环境化学系统公司的动力波(Dyna Wave)逆喷洗涤塔技术。该技术用于炼油厂 FCC 尾气的除尘与脱硫,其效率均在 99%以上。

关键词:催化裂化装置 尾气 脱硫 除尘器 洗涤塔 动力波

目前世界上很多国家已经对炼油厂催化裂化(FCC)装置的废气制定了严格的排放标准,还有不少国家也正在制定相应的标准,这就对炼油厂的环保设施提出了更高的要求。来自 FCC 装置的污染物主要有:酸性气体(SO₂,有时还有 HCl)、酸雾(SO₂/H₂SO₄)以及固体颗粒(主要是催化尘)。

处理上述污染物的方法之一是采用湿法洗涤,即利用洗涤塔使 FCC 装置的尾气与一种吸收液体充分接触,以达到脱除上述污染物的目的。由于上述污染物的脱除机理和操作参数各不相同,所以,开发一种高效的、操作简单的技术就非常必要。本文从脱除机理,操作条件,设计因素,材料选择等方面,全面介绍了一种能满足上述要求而且成熟的洗涤塔技术,即孟山都环境化学系统公司的动力波(Dyna Wave)逆喷洗涤塔。

1 酸性气体的脱除

1.1 吸收剂

来自 FCC 装置的主要污染物为 SO₂,它以气态形式存在于尾气中,即使尾气被冷却至混合气体的露点以下,它仍然为气态。排放尾气中的 SO₂ 体积分数一般为 500~2 500 μL/L,当用水或碱性吸收液洗涤时,它会被稳定地吸收。但是,随着 SO₂ 被吸收,液相的 pH 值降低,与之相对应的液相上方的 SO₂ 汽相的分压增加,汽液两相很快达到平衡,SO₂ 的吸收就会停止。为了破坏这种平衡,必须向液相中不断加入碱性吸收剂,吸收剂与 SO₂ 反应生成可溶性的盐,从而使得 SO₂ 的吸收能继

续进行。所以,操作过程中控制液相的 pH 值非常重要。

表 1 工业上常用的吸收剂及其比较

吸收剂	优点	缺点
NaOH	反应活性最大 投资最低 炼油厂对其性能熟悉 反应产物为可溶性盐 供应可靠	成本最高 处理运输难度大且危险
Na ₂ CO ₃	反应活性很大 投资低 成本居中 处理安全 反应产物为可溶性盐	需要一混合系统 货源有限
Mg(OH) ₂	反应活性很大 处理安全 反应产物为可溶性盐	需要一混合系统 难溶解 成本居中 货源有限
Ca(OH) ₂	成本低 货源丰富 固定投资很高 反应产物为不溶性固体	需要一混合系统 洗涤液为浆液
CaCO ₃	价格最低廉 货源充足 固定投资最高 反应产物为不溶性固体	需要一混合系统 洗涤液为浆液 反应活性最低

工业上常用的吸收剂及其优缺点如表 1 所示(以美国情况为基础)。选择吸收剂的最重要的判据就是处理每 kg SO₂ 所需要的吸收剂的量及其成本费用。例如,处理 1 kg SO₂ 仅需 1.25 kg 烧碱,而需要 1.56 kg 石灰石。但是,当考虑其单价时,

作者简介:Kanson Xue,高级工程师,孟山都环境化学系统公司业务发展经理,长期从事市场开发和项目管理工作。

其最终的处理成本用石灰石比用烧碱便宜得多(石灰石为 0.040,烧碱为 1.250)。详见表 2。需要说明的是,表 2 只是原材料消耗的成本,并没有考虑固定投资的折旧成本和处理液的排放处理成本,炼油厂在选择吸收剂时应根据具体情况综合考虑。

表 2 吸收剂处理成本比较

吸收剂	1kg SO ₂ 所需吸收剂的量/kg	吸收剂相对成本, NaOH = 1	每 kg SO ₂ 处理成本(相对成本)
NaOH	1.25	1.000	1.250
Na ₂ CO ₃	1.65	0.260	0.430
Mg(OH) ₂	0.91	0.160	0.146
Ca(OH) ₂	1.16	0.125	0.145
CaCO ₃	1.56	0.025	0.040

虽然大多数炼油厂更愿意选择烧碱,但动力波逆喷塔的设计必须能够处理炼油厂最终选择的其他类型的吸收剂,例如,当采用石灰乳或石灰石时,逆喷塔必须能够处理含 20% 浆料的循环液并保证汽液相的充分接触而没有系统堵塞问题,这就需要专门的知识与设计。

如前所述,有些情况下尾气中还会有 HCl 气体,但由于 HCl 比 SO₂ 更容易被吸收,系统在吸收 SO₂ 的同时,HCl 自然而然地就被脱除了,所以,逆喷塔在工艺设计参数上很少考虑 HCl 的含量。但是,材料选择方面就必须考虑这一因素,因为 316L 在含氯化物的洗涤液的处理方面性能有限。

对于沿海地区来讲,海水作为一种吸收液也许更有吸引力,因为海水中含有大约 100~180 μg/g 的碱性成份(以 CaCO₃ 计),其 pH 值大约 8~8.5,所以,在某些洗涤塔的设计中采用了海水作为吸收剂,不过当采用海水时,通常是在吸收了 SO₂ 后,就直接排放到大海,或者在排放到大海前对其进行氧化以将亚硫酸盐转化为硫酸盐,以确保溶解的氧达到一定的值(有些国家的环保部门有此要求),而不是象采用其他吸收剂时在逆喷塔中连续不断地循环。另外,以海水为吸收剂的吸收塔设计也相对简单。

1.2 传质过程

为了将 FCC 装置尾气中的酸性气体脱除,尾气和液相必须具有有效的接触以进行传质,汽液接触越充分,传质效率越高,所需的液体量就越小;这一特性可用液气比(L/G)来描述,L/G 越低,所需的循环液量越小;L/G 同样也能反映脱除效率,表 3 为三种不同吸收剂在不同 L/G 下的脱

硫效率,由此可见,孟山都公司的动力波技术可以达到 99% 以上的脱硫效率,而液体的循环量仍然在合理的范围内。

表 3 孟山都动力波逆喷塔的脱硫效率 %

吸收剂	L/G = 40	L/G = 80
NaOH	97	99.5
Na ₂ CO ₃	96	99
CaCO ₃	95	98.5

2 粉尘的脱除

与酸性气体的脱除机理不同,固体粉尘是通过牺牲气体侧的压力降,利用物理能量将粉尘捕捉的方式来脱除的。压力降越大,粉尘的脱除率越高,另外,脱除率还与粉尘的粒度分布有关,粒度越小,越难脱除,尤其是亚微米级的粉尘就更难脱除了。炼油厂 FCC 装置尾气中的典型粒度分布(PSD)如表 4。

表 4 FCC 装置尾气典型粒度分布 %

颗粒直径/μm	所占比例	颗粒直径/μm	所占比例
< 0.1	0.1	< 1.5	54
< 0.3	4	< 3.0	75
< 1.0	35	> 20	6

换句话说,尾气侧所需的压力降取决于设计要求的脱除率及粉尘的粒度分布,图 1 为上述 PSD 值下的三者之间的关系。由此可见,对 FCC 装置的尾气来讲,要想达到 90% 的粉尘脱除率,大约需要 6.22 kPa 的压力降。由于某些炼油厂废热锅炉的热烟道气的操作压力几乎为常压或微正压,基本无法提供除尘系统所需的压力降,此种情况下,就必须考虑在洗涤塔后面流程中,设计一风机以提供所需的压力降。

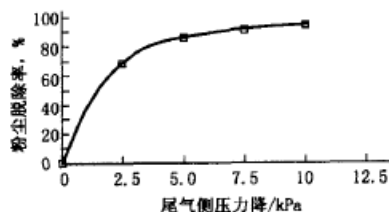


图 1 尾气侧压力降与粉尘脱除率的关系

3 SO₃/H₂SO₄ 酸雾的脱除

在 FCC 装置尾气的总硫含量中,有一部分硫是以 SO₃ 酸雾的形式存在的,和 SO₂ 不同,SO₃ 酸雾不能通过充分的汽液接触被稳定地吸收,当

SO₃ 酸雾和吸收液接触时,实际上是一种亚微米级的颗粒,冷凝后变为亚微米级的 H₂SO₄ 酸雾,简单的汽液接触不能将其脱除,必须采用物理能量(即尾气侧的压力降),实验表明,脱除 SO₃ 酸雾所需的物理能量甚至比催化剂固体粉尘所需的能量还要大,见图 2。

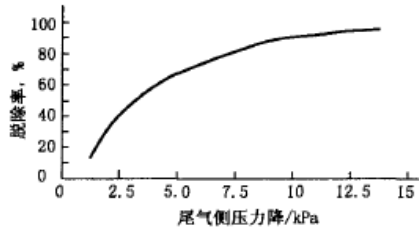


图 2 尾气侧压力降与 SO₃ 酸雾脱除率的关系

由图 2 可见,即使 SO₃ 酸雾的脱除率为 80% 时,所需的尾气侧压力降就为 7.5 kPa。不过由于 SO₃ 酸雾在尾气中的含量不是很大(3%~5%),一般炼油厂并不一定必须将其脱除。但是,如果排放气中含有 10 μg/g 的 0.3~0.6 μm 的粉尘和酸雾即可产生明显的烟雾,有些地区的政府部门仍然要求将其脱除。

SO₃ 酸雾也可以通过湿法静电沉降器(WESP)来脱除,即利用电荷从尾气中捕集 SO₃ 颗粒,此方法的压力降较低(980 Pa),但投资大。

4 其他设计因素

4.1 材质的选择

(1) 气体急冷和反应区

洗涤系统中每一个部件的材质选择都非常重要,因为其操作条件非常恶劣,即从高温腐蚀性气体(可达 800℃)到饱和的酸溶液,这在急冷区和反应区最为明显。随着气体温度的降低,SO₂ 和 SO₃ 气体通过其露点转变为冷凝的酸气,所以材料的选择必须能承受如此宽范围的条件变化。

(2) 洗涤塔的吸收液槽

如果 SO₂ 的吸收区(反应区)和汽液分离区是同一个区域,即吸收也同时在汽液分离槽中进行,则吸收液槽所承受的操作条件和反应区的条件相同,材料的选择也应采用高合金钢。对动力波逆喷洗涤塔来讲,反应区和急冷区是在尾气逆喷塔中进行的,而汽液分离是在吸收液槽的上部进行的,当尾气经过反应区进入分离区时,酸性气体已经过洗涤,变得相对清洁了,所以,动力波逆喷

塔的吸收液槽可以采用较低等级的合金钢。

(3) 氯化物对材质的影响

如果选用烧碱作为吸收液,则系统中不可避免地会带入氯离子,除此之外,补充的新鲜水和 FCC 尾气中的 HCl 也是氯离子的来源,则必须避免选择 316L 和 304L 不锈钢,因为其在 60~70℃,pH 值为 6~7 的条件下,其耐氯离子的浓度仅为 300 μg/g。所以推荐采用 Duplex RA-2205,虽然此种合金比 316L 的价格相对较贵,但其耐氯离子的浓度可达到 20 000 μg/g。采用这种材料的另一大优点是能够大大减少为避免氯离子腐蚀而大量排放的吸收液,也可采用品质较差的烧碱产品(其含氯离子量高)。

4.2 磨蚀

由于 FCC 催化剂细颗粒的磨蚀性很强,在洗涤系统的设计中必须考虑这一因素,尤其当 FCC 装置开车异常的情况下,洗涤系统中的催化剂细颗粒的量将大幅度增加。所以,管道系统的设计应该使得催化剂颗粒在管道中流动时处于悬浮状态,并且应避免催化剂在容器和管道中的沉降,从而防止管道系统的堵塞。为此,管径的选择应使得液体在管道中的流速大于催化剂颗粒的沉降速率,但流速也不能太大,否则,会造成管道的磨蚀。一般情况下,最佳的液体流速应在 1.5~3.0 m/s 范围内。

4.3 排放液的处理

洗涤后排放液的处理,各个国家和地区的要求相差甚远,有的炼油厂可以将洗涤液直接排放,而有的则要求彻底处理后再排放。大多数情况下,至少要求将洗涤液进行深度氧化,达到一定的 COD(50~200 g/m³) 值后再排放,亦即将亚硫酸盐进一步氧化为硫酸盐。孟山都环境化学系统公司的动力波逆喷塔技术在设计时,可以在吸收液槽的下部设置一空气分布器,通过向系统中不断鼓入空气使得其中的亚硫酸盐和三氧化硫转化为硫酸盐,转化率可达到 99%~99.8%,从而满足环保的要求。

5 动力波逆喷塔

动力波逆喷塔技术实际上是一个用于烟道气脱硫的单元操作技术,它能同时完成烟道气急冷,酸性气体脱除,固体粉尘脱除三个功能,可用于多个工业领域,如冶金工业的炉窑、电厂、水泥厂、工

业废弃物焚烧、钛白粉厂、炼焦厂、炼油厂、锅炉等。自 1985 年以来,已经在世界各国建造了 300 余套装置,其中用于炼油厂的有 13 套。图 3 为其原理示意图。

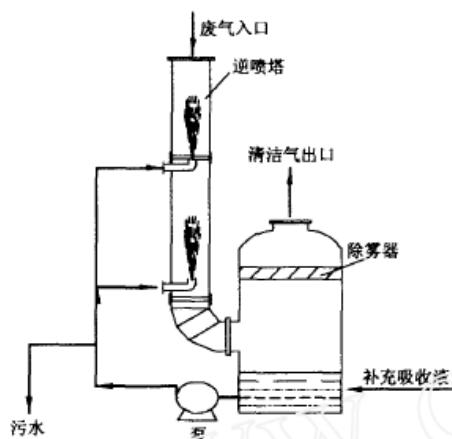


图 3 动力波逆喷塔技术原理示意

来自 FCC 的含污染物的尾气自上而下进入直桶型的逆喷塔中,与自下而上逆向喷射的吸收液进行接触(反应区或吸收区),并在分离槽中与液相实现分离,然后通过一特制的除雾器,即为清洁的气体。为了保持吸收液的 pH 值,必须连续补充吸收液。

逆喷塔的技术核心为泡沫区的吸收,即吸收液与烟气流向相反,使吸收液与烟气保持动量平衡,形成泡沫区。该泡沫区是强湍流区域,在此区域气液充分混合,吸收液与气相的接触面高速更新。烟气的冲力使吸收液四散飞溅,吸收液与烟气达到动平衡处形成稳定的泡沫层。吸收液的湍动膜包裹了烟气中的粉尘及气态污染物,使烟气骤然冷却,酸性气体被吸收。泡沫区在逆喷塔内的上下移动取决于烟气和吸收液的相对冲力。由于采用大口径敞口喷头,排放烟气中不存在因雾化而产生的细小液滴,烟气与吸收液在逆喷管中相撞后,一起通过逆喷塔到分离槽,在此,由于重力作用,吸收液与气体分离,气体通过除雾器排出。吸收液收集于分离槽底部,用泵打回逆喷头。

逆喷头是无堵塞专利设计,一般喷嘴口径为 76~150 mm,对炼油厂所用的喷头,其直径可在 200~350 mm,采用耐磨的碳化硅材料制成,使逆喷塔能处理固体含量高,或污脏、粘稠的循环吸收液。这种设计不但可以大大减少排污处理量,得

到良好的经济效益,同时可使吸收液的浓度大幅度提高。逆喷塔的操作应保持在泡沫区进行,所以必须采用合适的液气比,气体流速以及喷头的压力。图 4 给出了液气比和气体流量之间的基本关系,由图 4 可见,如果液气比过大,吸收区就变为鼓泡区,如果太小,就变为雾化区或者分层区。

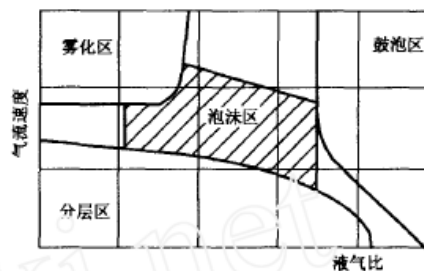


图 4 逆喷塔操作的泡沫区

正是由于采用了大口径的喷头,对处理 FCC 尾气这种大流量的含硫废气,动力波逆喷塔通常只需要 1~3 个喷头即可,而其他脱硫技术设计往往需要几十个甚至上百个喷头。动力波逆喷塔不仅降低了能耗,而且配管系统也简单了很多。

6 工程实例

孟山都环境化学系统公司为美国某炼油厂设计的催化裂化装置尾气处理装置于 2003 年初开始建设,2003 年底已经成功地投入了运行,考核结果达到并超过了原来的设计值。

设计基础:处理气量为 170 dam³/h;尾气中 SO₂ 质量分数为 1 000 μg/g;采用两级逆喷头,保证 SO₂ 脱除率为 99% 以上;实际考核指标见表 5~6。

表 5 动力波 FCC SO₂ 脱除率实测结果

取样分析次数	进口尾气 SO ₂ (干基)/μg·g ⁻¹	出口尾气 SO ₂ (干基)/μg·g ⁻¹	脱除率, %
1	683.2	3.4	99.5
2	652.1	3.2	99.5
3	637.5	4.5	99.3

表 6 动力波 FCC 粉尘脱除率实测结果

取样分析次数	进口尾气中的粉尘/g·cm ⁻³	出口尾气中的粉尘/g·cm ⁻³	脱除率, %
1	17.1735	0.0600	99.7
2	35.3853	0.0848	99.8
3	10.7568	0.0565	99.5

7 结论

与其他烟气脱硫技术相比,孟山都环境化学

系统公司的动力波逆喷塔脱硫技术具有以下显著特点,完全可用于炼油厂 FCC 装置的尾气处理和净化。

(1)能够在同一塔中完成气体急冷,酸性气体脱除和固体粉尘的脱除三种功能。

(2)反应区(吸收区)和汽液分离区在不同的部分进行,从而使得汽液分离区的材质可以采用较低等级的合金钢,节省投资费用。

(3)大口径的喷头设计从本质上解决了系统的堵塞问题,不但减少了装置的维护和检修,也相应节省了能耗和管道方面的投资成本。

(4)能够在同一系统内对亚硫酸盐进行氧化生成硫酸盐,减少了后续的再处理设施。

(编辑 苏德中)

A NEW TECHNOLOGY FOR FCC TAIL GAS DESULFURIZATION AND DUST REMOVAL——DYNA-WAVE REVERSE SPRAYING WASHING TOWER

Steven F Meyer, Linda K Wilbermeyer, Kanson Xue
Monsanto Enviro-Chem System Company. (Shanghai 200032)

Abstract The dyna-wave reverse spraying washing technology developed by Monsanto Enviro-Chem System Company is expounded in the light of desulfurization mechanism, operation conditions, design factors, and the material selection. The technology has been adopted in the dust removal and desulfurization of refinery tail gas, and the efficiency is over 99%.

Keywords catalytic cracking unit, tail gas, desulfurization, dust remover, washing tower, dynamic wave