

LZ-5G 脱硝助剂工业应用

周盈斐（中海油惠州石化有限公司，广东 惠州 516086）

摘要：国内某催化裂化装置采用前置烧焦罐完全再生工艺，原料油以减三线蜡油为主，氮质量分数 0.13%~0.14%。自 2019 年 10 月起开始出现外排烟气 NO_x 间断超标排放情况，最高浓度达到 140mg/Nm³。2020 年 1 月 7 日，该装置开始试用 LZ-5G 脱硝助剂。试用结果表明，LZ-5G 脱硝助剂具有在低初始浓度下较强的脱除 NO_x 的能力，脱硝助剂藏量占比达到 1.156% 后，外排烟气中平均 NO_x 浓度降低至 42.3mg/Nm³，瞬时最大 NO_x 浓度由 91.25mg/Nm³ 降低至 47.3mg/Nm³，可以实现稳定达标排放。

关键词：催化裂化；脱硝助剂；LZ-5G；完全再生

随着环保法规的日趋严格及公众环保意识的增强，催化裂化装置烟气中 NO_x 排放成为关注的焦点之一。目前国内降低催化烟气中 NO_x 排放的主要方法有中温 SCR、SNCR、臭氧氧化、原料油加氢脱硫脱氮及采用添加脱硝助剂等。脱硝助剂和硫转移剂的加注可以一定程度上减少运行成本和保证装置长周期运行。若外排烟气 NO_x 略微超标，添加脱硝助剂是解决该问题最简单、经济且有效的手段。

1 装置概况

某催化裂化装置以常减压装置的直馏蜡油作原料。提升管采用 MIP-CGP 技术，再生部分采用快速床 + 湍流床烟气串联完全再生的专利技术。2017 年，新建采用 BLECO 公司 EDV5000 烟气净化装置，未增上脱硝设施。2019 年 10 月 15 日 -10 月 25 日，装置烟气 NO_x 出现超标情况，最大值为 140mg/m³，因此迫切需要采取简单、快捷、有效、经济技术手段降低催化烟气中 NO_x 的浓度。

2 脱硝助剂作用机理

脱硝助剂通过小型加料方式加入催化裂化装置再生器中。焦炭中的氮化物在再生器中所涉及的反应如下：



脱硝助剂主要加快反应（2）和（3）的进行，尤其是反应（3）的进行。

3 脱硝助剂试用过程

3.1 空白试验阶段

2020 年 1 月 7 日至 1 月 14 日，在脱硝助剂加入系统前收集分析数据及相关操作数据、物料平衡数据。

3.2 快速加入阶段

2020 年 1 月 15 日至 2 月 24 日，考虑到快速加入阶段时，加入量较大，系统内 NO_x 释放量会导致外排烟气 NO_x 大幅度超标，因此快速加注期间按照减少单日加注量延长快速加注时间并根据外排 NO_x 浓度优化加注量方案进行加注。快速加注期间每日脱硝助剂加注量按照 40~100kg/d 加注。

3.3 平稳添加阶段

2020 年 2 月 25 日至 3 月 2 日，按照每天 25kg 的速度向系统内平稳添加脱硝助剂，保持脱硝助剂在系统内的总藏量占比 1.1% 左右。

试用期间反应再生系统主要操作条件见表 1。可以看出空白试验和标定期间主要操作条件基本没有变化。由于

脱硝助剂具有助燃效果，试用期间需停止使用 CO 助燃剂，再生器稀密相温差较试用前有所升高。

表 1 反应再生系统主要操作条件

项目	空白	标定	项目	空白	标定
提升管一反出口温度 /℃	512	513	沉降器顶部压力 /kPa (g)	205	222
再生器稀相温度 1/℃	702	709	下汽提蒸汽 / t.h ⁻¹	2628	2622
再生器稀相温度 2/℃	684	697	上汽提蒸汽 / t.h ⁻¹	1407	1436
烧焦罐密相温度 1/℃	659	659	新鲜原料油预热温度 /℃	196	198
烧焦罐密相温度 2/℃	666	669	烧焦罐主风总量 /Nm ³ .h ⁻¹	123202	124436
再生器二密相温度 1/℃	698	698	新鲜原料油进料量 /t.h ⁻¹	138	138
再生器二密相温度 2/℃	700	699	氧含量 /%(v/v)	3.7	3.7
再生器出口压力 /kPa (g)	234	246			

4 试用效果

4.1 LZ-5G 脱硝助剂的脱氮效果

试用期间随着脱硝助剂的加入，催化烟气洗涤塔出口在线分析仪 AT803-1B/2B 显示的烟气中 NO_x 浓度呈下降的趋势。在初期试用过程中，在脱硝助剂的作用下，原本吸附在催化剂表面的含氮化合物会逐步释放到烟气中，因此，试用初期出现外排烟气中 NO_x 浓度升高的情况。通过第三方进行人工采样验证 CEMES 仪表准确性。

如表 2 所示，未使用脱硝剂前外排烟气的瞬时最大 NO_x 浓度临近甚至曾超过排放限制值。使用脱硝助剂后，除外排烟气的平均 NO_x 下降明显外，瞬时最大 NO_x 浓度大幅度远离排放限制值，减少了氮排放的同时，增加了装置的裕度。

表 2 外排烟气中瞬时最大 NO_x 浓度和平均 NO_x 浓度对照表 (mg·m⁻³)

项目		洗涤塔入口 在线分析仪		洗涤塔出口 在线分析仪	
		AT805-1B	AT805-2B	AT803-1B	AT803-2B
空白	Max	98.4	98.6	92	90.5
	Ave	74.7	74	68.8	67.2
标定	Max	55.6	54.2	47.3	47.3
	Ave	49.9	48.3	42.3	42.3

4.2 对产品质量指标的影响

LZ-5G 脱硝助剂应用前后，催化原料性质相近，催化裂化产品分布基本稳定，主要产品的性质（下转第 140 页）

和工艺要求进行污水处理,达到科学化、合理化要求。总体来说,将企业生产的含硫污水输送到配套焦化厂焦炉桥管内,因为桥管内荒煤气的温度较高(超过100℃),含硫污水中硫化铵在高温下发生分解。其中,硫化氢与煤气混合,随着煤气进入焦化厂脱硫工段转变成硫黄,氨存留在氨水中,不会影响氨水中COD值。一般来说,符合污水综合排放标准(GB8978-1996),并遵循粗苯加工行业的业内要求^[3]。

4 结论

综上所述,粗苯加工行业经营管理的过程中,基于行业特点,管理者应高度重视含硫污水处理及达标排放,避免破坏自然环境,威胁人们身体健康和生命安全。含硫污

(上接第138页)也未发生明显变化。平衡催化剂性质无明显变化,反应、再生系统流化未见异常,故LZ-5G脱硝助剂对流化操作无不利影响。

4.3 助燃效果分析

自从LZ-5G脱硝助剂开始加入后,CO助燃剂便停止加入,标定期间再生器稀、密相温度较空白试验前均略有上升,未出现二次燃烧,说明该剂对CO有一定的助燃作用。

4.4 机组运行影响

LZ-5G脱硝助剂使用期间,重点关注了机组运行工况。使用脱硝助剂期间,烟机前、后轴承振动无明显变化,烟机位移和三旋入口粉尘浓度三旋入口粉尘、洗涤塔入口粉尘浓度整体变化不大。

5 结论

LZ-5G脱硝助剂在国内某催化裂化装置的工业应用数据表明:①在低初始浓度下较强的脱硝能力,脱硝剂藏量占比达到1.156%后,外排烟气中平均NO_x浓度降低至42.3mg·m⁻³,瞬时最大NO_x浓度由91.25mg·m⁻³降低至47.3mg·m⁻³。瞬时最大NO_x浓度远离排放限制值,减少了

(上接第137页)CETIONLHE为3,DOE120为1.5,甘油为5,珠光剂为1,香精为1,防腐剂为0.1,螯合剂为0.1,无离子水加至100;配方C的混合脂肪酸为14,氢氧化钾为3.7,CAB为10,CETIONLHE为3,DOE120为1.5,甘油为5,珠光剂为1,香精为1,防腐剂为0.1,螯合剂为0.1,无离子水加至100;配方D的混合脂肪酸为16,氢氧化钾为4.2,CAB为10,CETIONLHE为3,DOE120为1.5,甘油为5,珠光剂为1,香精为1,防腐剂为0.1,螯合剂为0.1,无离子水加至100;配方E的混合脂肪酸为18,氢氧化钾为4.7,CAB为10,CETIONLHE为3,DOE120为1.5,甘油为5,珠光剂为1,香精为1,防腐剂为0.1,螯合剂为0.1,无离子水加至100。在制备不同配方的样本过程中,所使用的方法流程、工艺操作均保持一致,以此消除工艺差异^[2]。

2.2 最优配方的确定

设定的5种Ⅱ型沐浴露配方检测结果如下所示:配方A的pH值为9.01,在5℃条件下的流动性很好,泡沫好,成本为6.56元/kg;配方B的pH值为9.13,在5℃条件下的流动性好,泡沫好,成本为6.78;配方C的pH值为9.08,在5℃条件下的流动性好,泡沫好,成本为7元/kg;配方

水处理的过程中,事先了解污水产生原因,通过运用处理技术、创新处理思路来高效处理污水,确保处理后的污水达到标准化排放要求。这对粗苯加工行业持续经营、常态管理有促进作用,并且含硫污水处理水平会大大提高。

参考文献:

- [1] 侯继承,卢浩,刘健.延迟焦化含硫污水高效除油技术的工业应用[J].石油炼制与化工,2018,49(08):97-100.
- [2] 舒健,王岑,田雪,等.延迟焦化含硫污水陶瓷膜过滤净化技术的研究[J].石油炼制与化工,2017(06):91-95.
- [3] 采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除[J].环境科学,2018,039(007):3262-3270.

氮排放的同时,增加了装置的裕度;②脱硝助剂具有一定的CO助燃效果,试用期间未再使用CO助燃剂,未出现二次燃烧,装置操作平稳;③对催化裂化产品的主要质量指标无不良影响;④未对装置流化造成不良影响;⑤未对三旋压力降、烟机运行工况和油浆固含量产生明显影响;⑥为催化裂化装置外排烟气低NO_x浓度情况下控制氮排放,提供了低投入和有效的措施,具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 胡敏.催化烟气氮氧化物排放控制技术[J].炼油技术与工程,2014(44)06:1-7.
- [2] 张平平,田军,景涛,王兴智,胡阳国.脱硝助剂在催化裂化再生烟气治理中的应用[J].炼油技术与工程,2016(46)08:52-54.
- [3] 陈燕萍,张世方.催化裂化烟气脱硫脱硝优化措施[J].广州化工,2016(44)08:168-170.

作者简介:

周盈斐(1990-),男,满族,吉林人,学士学位,现从事催化裂化装置生产管理工作。

D的pH值为9.10,在5℃条件下的流动性好,泡沫很好,成本为7.22/kg;配方E的pH值为9.11,在5℃条件下的流动性一般,泡沫好,成本为7.44元/kg。对比来看,这5种配方的稳定性以及理化指标均达到较为理想的状态,结合对成本的考量,配方A为最优。另外,为了进一步确定出最优配方,展开了大范围人群试用,征询意见,普遍对配方A给予较高评价。

3 总结

综上所述,市场中常见的Ⅱ型沐浴露在配方中普遍包含C12酸以及C14酸,两者的用量分别稳定在6%-12%以及3%-10%的范围内;综合稳定性、理化指标、成本、使用感受的考量,确定出Ⅱ型沐浴露的优化配方的主活性成分添加量为混合脂肪酸稳定在10,氢氧化钾稳定在2.7。

参考文献:

- [1] 吴琼英,龙娟,刘嘉雄,等.杏参沐浴露的工艺设计及性能检测[J].广州化工,2020,48(24):74-77.
- [2] 范佩丽,丁红霞,景素琴.一种氨基酸型透明儿童沐浴露的研制[J].中国洗涤用品工业,2020(06):21-24.