

浅析煤制油气化装置 渣水处理系统结垢原因

刘尚利, 赵旭东, 杜娟

(内蒙古伊泰煤制油有限责任公司, 内蒙古鄂尔多斯 010300)

摘要:介绍了16万t/a煤制油气化装置渣水处理单元运行存在的问题。结合实际生产情况,分析了渣水处理装置结垢堵塞的原因,提出了优化操作,加强管理灰水水质,加强絮凝剂、分散剂管理,监控煤质等措施。

关键词:煤制油;水煤浆;结垢;灰水

中图分类号:TQ546

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0118-03

A brief analysis on the scaling reason in coal to liquefaction gasification plant

LIU Shang-li, ZHAO Xu-dong, DU Juan

(Inner Mongolia Yitai Coal to Liquefaction Co., Ltd., Erdos 010300, China)

Abstract: The problems about the operation of the water treatment unit in a 160000 t/a coal-to-liquefaction demonstration project in Yitai company are introduced. Based on the actual operation, the influencing factors of the scaling of the water system are analyzed. The corresponding optimizing operations are proposed, including strengthening ash water quality management, strengthening flocculent and dispersant, monitoring the analysis of coal, and so on.

Key words: coal to liquefaction; coal water slurry; scaling; ash water

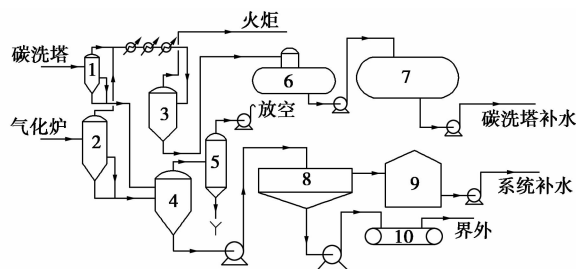
内蒙古伊泰煤制油有限责任公司根据公司发展规划的需要,建设了1套年产16万t煤制油示范生产装置。项目采用西北化工研究院的多元料浆气化技术生产合成油原料气。

多元料浆气化技术是由西北化工研究院自主开发的一种气流床加压气化专利技术。料浆通过高压料浆泵送入气化炉,与氧气在气化炉内进行气化反应,生成以CO、H₂为主要成分的粗合成气。灰水由高压闪蒸和真空闪蒸脱除酸性气体,灰水增浓经过真空带式过滤机除去细灰,从而实现水的循环利用及热量回收。

1 渣水处理系统介绍

如图1所示,气化炉和碳洗塔的黑水排放分别进入气化高温热水器和高温热水器罐内进行闪蒸,黑水压力由4.0 MPa减压至0.49 MPa。黑水闪蒸后的闪蒸气冷凝经高压闪蒸分离罐分离,顶部放空至火炬,底部冷凝液排出至除氧器,除氧器的冷凝液由泵送入高压冷凝液罐,高压冷凝液罐由泵打入系统补水。高温闪蒸后的黑水一起进入真空闪蒸罐进行真空闪蒸,黑水压力由0.49 MPa减压至-0.047 MPa,顶部的闪蒸气冷凝后进真空闪蒸分离罐,分离的气体由真空泵排出,液体进入灰水槽。

真空闪蒸后的黑水由泵打入沉降槽,沉降下的细渣由泵送往真空带式过滤机,滤饼装车送出界区,沉降槽顶部溢流清水流至灰水槽返回气化系统循环利用。



1—高温热水器;2—气化高温热水器;3—高压闪蒸分离罐;

4—真空闪蒸罐;5—真空闪蒸分离罐;6—除氧器;

7—高压冷凝液罐;8—沉降槽;9—灰水槽;10—真空带式过滤机

图1 16万t/a煤制油渣水处理工艺流程图

2 渣水处理运行存在的问题

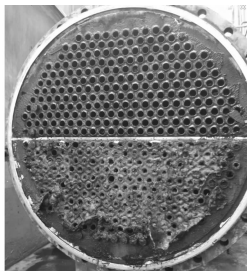
由于设计原因,气化装置3套气化炉对应2套渣水处理,气化炉2开1备,因此2套渣水处理系统必须一直处于运行状态,只有在停车状态且充分降温条件下才能进行清理或者检修,对整个装置的长时间稳定运行形成了潜在的威胁,只有保证闪蒸系统的正常,才能使气化系统长期稳定运行。

收稿日期:2014-08-28

作者简介:刘尚利(1965-),男,本科,高级工程师,主要研究方向为煤间接液化工艺示范装置产业化发展,0477-4608727, liushangli@yitaigroup.com。

(1) 气化投料后,最初水系统运行稳定并无异常,但是随着运行时间的增加,灰水管线和阀门开始出现结垢且多为灰白色垢块,这些垢的附着能力强,致密强度高。垢附着于管线会导致流量减少,如果管线流量或者压力波动可能导致附着的垢片脱落堵塞整个管道。灰水管线的垢附着于阀门会导致程控阀门或者手动动作卡涩,甚至卡死无法动作,影响正常的生产^[1]。

(2) 由于工艺要求气化装置需要对闪蒸气进行热量回收,同时要降低外排水的温度,因此换热器的使用频率较高,灰水在换热器列管内壁中结垢,见图2,导致换热器效率下降,影响气化热量回收以及外排水量的控制。



上部—已机械清洗;下部—未进行机械清洗

图2 渣水处理换热器管层照片

(3) 在渣水处理的闪蒸罐中,容器壁上容易形成较厚的垢层,当开停车或者操作不稳定时,罐体温度变化大,由于罐体和垢的膨胀系数差别较大,灰垢层容易剥落,堵塞管道。同时大检修中,发现渣水处理的闪蒸罐内会出现大的渣块,见图3,灰白色硬度高,需要人员用风镐将其破碎搬出罐体,过程缓慢,延长检修时间,加大了检修人员的工作量。



图3 大检修时高温热水器内的渣
(已于人孔平齐)

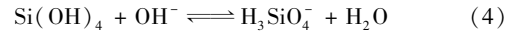
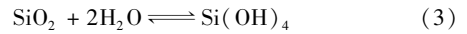
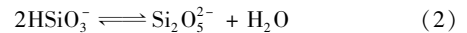
3 结垢机理

气化工序复杂,水系统的pH随着不同部位也不尽相同,气化炉和碳洗塔排出的黑水由于有大量酸性气体溶解的原因处于酸性,经过闪蒸系统减压

膨胀,大部分酸性气体脱离,因而水质pH逐渐升高,呈碱性^[2]。

3.1 硅酸盐结垢机理

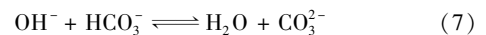
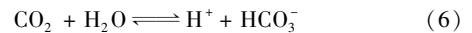
硅酸盐结垢机理如下^[3]:



黑水在气化炉碳洗塔中呈现强酸性,反应(1)、(2)较多,由反应(3)~(5)可以看出,随着黑水闪蒸pH升高,硅酸可以通过缩合反应形成多聚硅酸,并且会进一步反应缩合为硬垢,黑水中大量的钙、镁、铁、铝离子也会促进各种硅酸盐聚合物沉淀析出,附着于管道容器内壁,加剧内壁结垢。

3.2 碳酸盐结垢机理

碳酸盐结垢机理如下:



粗煤气中含有大量 CO_2 ,且黑水呈现强酸性时主要以反应(6)为主,由反应(7)可以看出,在水温和pH变化后在碱性条件下, HCO_3^- 逐渐转变为 CO_3^{2-} ,由反应(8)、(9)可以看出,阴离子 CO_3^{2-} 与黑水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合形成大量溶解度低的碳酸盐,因此pH越高形成碳酸盐的几率越高,且随着水温升高碳酸盐的溶解度逐渐降低^[4]。黑、灰水析出的碳酸盐附着于管道容器的内壁形成难以去除的垢片。

4 结垢堵塞原因

4.1 工艺操作影响

3套气化炉对应2套渣水处理,气化炉2开1备,1台气化炉运行2~3个月就需要切换至另外1台,操作时需要先停1台气化炉,然后使备用的气化炉投料运行。而对应的渣水处理系统就需要经过一次停车,停车过程一般需要8h或者更长,停车期间容器管道的温度变化大,且容器管道与垢层的膨胀系数不一样,容易导致垢层与容器管道剥落堵塞管道和容器等,影响装置的正常运行。

4.2 水质恶化影响

通过表1可以看出整个气化系统一直处于电导率、钙离子、硬度三高的状态运行,其中电导率高说明灰水水中含盐较高甚至超过控制的指标

表 1 气化大修前后水质分析

日期	pH	浊度/ NTU	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	碱度/ (mg·L ⁻¹)	硬度/ (mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	电导/ (μS·cm ⁻¹)
2014-07-01	8.12	35.15	151	698	212	1165	1084	342	5020
2014-07-02	8.24	17.72	151	689	197	1231	1187	154	4810
2014-07-03	8.08	10.84	263	948	223	1887	1747	388	6920
2014-08-01	8.26	29.26	54	142	109	360	293	189	2380
2014-08-02	8.22	28.49	142	269	139	687	624	189	2380
2014-08-03	8.23	22.08	174	464	187	827	750	245	3580
2014-08-06	8.21	13.10	241	759	214	1475	1361	329	4630
2014-08-09	8.53	15.15	265	911	209	1560	1416	297	6040
2014-08-12	7.96	9.51	278	872	203	1721	1645	339	6270

5 000 μS/cm, 钙离子是灰水中成垢的主要离子, 在灰水中由于高温高压, 极易与水中的碳酸根离子结合形成硬垢。因此这 3 个指标可以反应气化灰水的易结垢程度。

全厂装置于 7 月 9 日至 8 月 3 日大修, 7 月 31 日气化开车, 初期由于只投用 1 套气化炉, 无论从灰水外排水量和灰水系统循环量都处于较大的数值, 其中外排水量为 40 m³/h, 灰水进系统水量 180 m³/h, 因此灰水水质处于较为优良的状态, 硬度和钙离子的数量较低。但 8 月 4 日后第二套气化炉正式运行, 由于供水能力有限使单套炉子对应的灰水进系统水量降至 150 m³/h, 导致气化灰水钙离子和硬度较单套系统有所提高。后期由于生产原因, 污水处理无法大量接收气化排放的灰水, 外送量降至 28 m³/h 甚至更低, 因此灰水水质进一步恶化, 钙离子浓度和灰水总硬度升高, 远超设计指标。

所以, 水质是解决气化系统易结垢问题的重中之重, 只有使气化系统的外排水量正常且系统有较大的灰水循环量时, 才能延缓系统的结垢, 保证气化装置平稳长周期运行。

5 改良的措施

5.1 优化操作

(1) 日常运行中保证气化装置及灰、黑水系统操作处于平稳状态, 控制系统的灰、黑水流量稳定, 严防黑水含固量和电化学特性出现大幅度波动。如发生波动会导致浊度电导升高, 进而诱发结垢的发生, 因此气化炉及黑水系统的平稳是水系统平稳运行的重要因素。

(2) 优化操作防止粗煤气出现带水带灰现象, 严格控制高压闪蒸和真空闪蒸的液位, 防止液位过

高导致除氧器被黑水污染。

(3) 确保气化炉稳定运行, 延长单系列气化装置运行时间, 减少开停车次数。

(4) 日常操作中加大单系列气化装置的水循环量, 改善气化炉、碳洗塔水质, 降低闪蒸系统灰水浓缩倍数, 延缓结垢。

(5) 保证管道里的灰水一直处于流动状态, 当灰水静置时, 碳酸盐结晶、硅酸盐结晶生长较为迅速, 容易形成大面积垢, 流动后会减慢结晶的生长速度^[5], 延缓管道的结垢。

5.2 加强管理灰水水质

建立完整的灰水台账, 严格管控灰水的工艺指标, 保证气化外排污水流量, 如监控发现气化灰水水质恶化及时加大系统水的置换量, 防止硬度、电导率、碱度等各项指标超标, 从根本上解决管道结垢堵塞的问题。

5.3 加强絮凝剂、分散剂管理

(1) 根据气化装置整体水循环量的大小, 及时调整药剂的加入量, 达到最佳投加量即可, 避免浪费同时防止由于絮凝剂加入过多而导致沉降效果变差, 水质浊度提高。

(2) 当药剂效果变差时, 对药剂供应商提出更高要求, 调整分散剂的配方, 来改变药剂的药效, 延缓系统结垢。调整分散剂配方适应于高钙高硬水质。

5.4 监控煤质

灰水中的大部分灰分杂质、离子和有机物均来自于煤, 煤质的变化直接影响灰水的各项指标, 因此在运行过程中控制煤的灰分处于正常指标范围内, 当灰分增大, 会加剧灰水质离子含量的增多, 加剧灰水的结垢。

(下转第 122 页)

200 mm处,开孔角度 160° ,长150~300 mm,然后清理内部渣蜡,制作盖板,氩弧焊焊接。

(2)对3、4、5、6、7层扩孔方案,分别将切割下的分布管上的 $\Phi 3$ 孔均匀部分扩成 $\Phi 5$,其中3、4层隔2列扩1列,5、6层隔1列扩1列,7层全扩。

(3)对3、4、5、6层的方案,分别在每一个分布管尾端加 $\Phi 57 \times 3.5$ 的连接管,与分布器进口连通(如图1)。检修后分布器压差0.04 MPa,运行效果较好,能满足工艺要求。

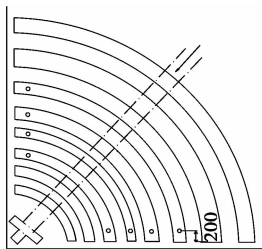


图1 分布器环管件连通管

此后,反应器分布器运行比较稳定,运行时间7个月,工艺参数对比见表1,分布器压差0.08 MPa,环管开孔28处检查,检查环管内部、中间部位有少量粉末状催化剂,外层1、2、3端部与7、8层端部堵塞严重,配有联通管线部位没有发现堵塞现象,内部清理后吹净。检查1台入口截止止回阀没有发现异常,补焊顶部开孔。运行后分布器压差0.05 MPa。运行周期1年。

2012年9月份分布器压差增大至0.19 MPa,系统阻力大,环管堵塞严重,工艺参数对比见表1,环管开孔处清理内部渣蜡,环管盲端堵塞坚实,带有联通线的管内渣蜡相对松软,切割环管清理内部,恢复后运行压差0.29 MPa,装置运行系统阻力大,循环机压差大超负荷运转。

检修前后参数的对照,分布器压差在疏通后

(上接第120页)

6 结语

渣水处理单元的稳定运行是气化装置长优稳运行的基础,而灰水指标又是渣水处理单元运行的直接反映,所以管理和控制灰水水质显得尤为重要,通过科学地管理和规范地操作,严格控制灰水各项工艺指标,将结垢堵塞的危害降到最低,延长渣水处理单元的运行时间,为气化装置稳定运行打下坚实的基础。

2~3个月后又开始上涨,这期间有过1次系统停车,说明对分布器的上述改造没有从根本上解决问题。

2 原因分析

装置运行中如遇事故故障停车,系统停止向反应器供气,反应器内部压力不能及时泄掉,致使液体石蜡连同催化剂一同逆向进入分布器环管及汇总管,并在管内冷却凝固。系统开车升温后滞留在管内的渣蜡受热积碳,形成固态碳化物阻塞分布管。

安装在进气总管上4台截止阀,其阀头为重力回降形式(如图2),装置在事故停车、供气停车时,阀头依靠重力自动回座,使阀门关闭,这时反应器内部压力会将反应器内液体石蜡连同催化剂逆向压入分布管,进入汇总管,最终通过阀头上的排气孔进入阀头的内部活塞下部,并在这里冷却固化,致使开车导气时截止止回阀不能开启或开启不足。

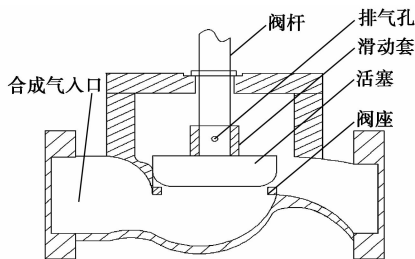


图2 反应器入口截止止回阀内部结构简图

环形分布管的末梢部位容易积留渣蜡,从而堵塞分布孔。

3 改造方案

增设停车吹灰氮气。引1股中压氮气至进气总管,并安装压力连锁,当系统停车时中压氮气自动打

参考文献

- [1] 童维凤,黄保才,郭兴建,等. 航天炉粉煤气化装置运行及改进总结[J]. 小氮肥,2013,41(3):1-4.
- [2] 常亮,宋淑群,孔祥波. 德士古气化炉激冷水流量低原因探究[J]. 洁净煤技术,2013,19(1):118-120.
- [3] 周鹏,王彦海. GE水煤浆气化系统结垢的原因分析与措施[J]. 化工设计通讯,2012,38(65):54-57.
- [4] 朱敏,刘光华,赵爽,等. 多喷嘴对置式水煤浆加压气化装置水系统处理及运行建议[J]. 化肥工业,2012,39(6):8-11.
- [5] 闫国富. 180万t/a煤制甲醇项目水煤浆气化装置水系统结垢原因及技改措施[J]. 化肥设计,2012,50(4):45-48. ■