

# 煤化工结晶盐锅炉掺烧固化处置探讨

乔英存<sup>1\*</sup>, 于广欣<sup>2</sup>, 成学礼<sup>1</sup>, 熊亮<sup>2</sup>, 吴玉新<sup>3</sup>

(1. 中国海油大同煤制气项目筹备组, 山西大同 037100; 2. 中海油研究总院, 北京 100028;  
3. 清华大学热能工程系, 热科学与工程教育部重点实验室, 北京 100084)

**摘要:**为了实现煤化工结晶盐的无害化处理, 提出了利用工业锅炉掺烧的方式对结晶盐进行固化处理的新思路。根据煤制天然气项目结晶盐及其原料煤组成分析, 利用试验装置对锅炉煤灰固化结晶盐进行烧结试验。实验结果表明, 煤灰样对钠盐有明显的固化作用, 排除灰的吸附, 试验灰样可固化盐分为 1.48%。基于项目配套的动力锅炉原料煤的消耗量, 估算单台循环流化床锅炉日处理盐量约为 41.2 t, 而单台粉煤锅炉日处理盐量约为 8 t, 综合配套锅炉可固化结晶盐 3.33 万 t/a。

**关键词:**煤化工; 结晶盐; 灰分; 掺烧

**中图分类号:**TD849

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)06-0169-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.041

## Discussion on solidification treatment of crystalline salt in coal chemical industry by burning admixture in boilers

QIAO Ying-cun<sup>1\*</sup>, YU Guang-xin<sup>2</sup>, CHENG Xue-li<sup>1</sup>, XIONG Liang<sup>2</sup>, WU Yu-xin<sup>3</sup>

(1. Preparatory Group of Datong SNG Project, China National Offshore Oil Corporation, Datong 037100, China;  
2. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China; 3. Department of Thermal Engineering, Tsinghua University, Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of the Ministry of Education, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In order to realize the harmless treatment of coal chemical salt, a new idea for solidification treatment of crystalline salt by burning admixture in industrial boilers is provided. Based on the analysis of the raw coal and crystalline salt, the sintering tests are performed. The result shows that the coal ash has obvious effect on solidification treatment of crystalline salt. Except for physical adsorption effect, the content of solidified crystalline salt in coal ash is 1.48 wt. %. According to the coal consumption of project, the solidification capacity of a circulated fluidized bed boiler is estimated as about 41.2 t/d, and that of a pulverized coal fired boiler is about 8.0 t/d. The total solidified crystalline salt are about 33 300 t/a.

**Key words:** coal chemical industry; crystalline salt; ash; burning admixture

以煤制烯烃、煤制油、煤制天然气为代表的煤化工产业属于煤炭清洁高效利用的有效方式, 对调整国家能源与化工经济结构具有现实的经济利益和能源战略意义, 根据国家产业发展的相关指导政策, 新上现代煤化工项目规模大、原料煤消耗大、耗水量大、废水产生量大、污染物浓度高<sup>[1]</sup>。而我国煤炭资源和水资源总体呈逆向分布, 煤化工产业布局受煤炭资源主导, 使得产业发展中水资源配置问题凸显<sup>[2]</sup>。水资源稀缺地区往往水环境容量也不足, 甚至缺乏纳污水体。水资源和环境容量已成为煤化工产业发展的主要制约因素, 实现废水零排放成为企业发展的自身需求和外在要求。煤化工废水零排放关键在于浓盐水处理, 而以膜法-蒸发结晶为主的浓盐水处理工艺存在投资大、处理成本高、运行不稳

定等问题<sup>[3-5]</sup>。结晶产出固体混合结晶盐组成复杂, 有害物质浓度高, 目前盐泥暂按危险废物进行处理, 由于其极易溶于水, 以固体形式安全、长久处置存在技术难度, 按危废处置费用高昂, 是目前制约今后发展的主要瓶颈之一<sup>[6-8]</sup>, 为此亟需寻找就地转化的更有效结晶盐处置措施。

国内煤炭资源分布广泛, 煤质情况不同地区差别大, 为此国内煤炭基地建设的燃煤电厂和坑口现代煤化工项目均是以煤质定生产工艺, 国内新疆准东地区煤含盐量高<sup>[9-11]</sup>, 相关单位进行了研究, 表明燃煤电厂一方面通过锅炉防积灰措施, 另一方面通过机理研究产生的原因, 配含灰熔点高的煤是有效措施。含盐有机废液与煤混烧试验, 通过对含盐量的控制调节灰中酸碱比, 循环流化床焚烧试验研

收稿日期: 2016-02-26

作者简介: 乔英存(1978-), 男, 工程师, 主要从事煤化工、石油化工“三废”治理技术和环境影响评价研究与管理, 通讯联系人, 0352-3896789, qiaoyingcun@126.com。

究证明技术路线可行<sup>[12]</sup>。基于山西晋北某 40 亿 m<sup>3</sup>/a 煤制气项目所在地区,原料属于高灰分、高灰熔点煤,产生结晶盐约 3 万 t/a,配套电厂需要高灰熔点燃煤 500 万 t,如果将 3 万 t 结晶盐能够掺到锅炉中,则可解决制约煤化工项目的浓盐水处理问题。

本文中针对高灰、高硅铝煤质,结合 40 亿 m<sup>3</sup>/a 坑口煤制天然气项目产生的结晶盐处置难题,通过理论分析和试验,探索煤化工含盐废水结晶盐锅炉掺烧固化处置的可能性并对其进行应用前景分析,为煤化工废水处理产生的结晶盐处置技术与工程应用提供支持。

### 1 结晶盐组成分析与煤灰分组成分析

试验结晶盐水样为国内某煤化工废水经膜回收、蒸发结晶后产生的结晶盐,利用离子色谱仪采用 ICS-1600 进行了离子色谱分析,主要离子组成指标见表 1。

表 1 结晶盐离子色谱结果 (质量分数)%

样品	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
结晶盐	0.033	39.15	0.082	0.015	0.00051
样品	Si <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
结晶盐	0.070	0.015	60.52	0.12	0.020

采用 XRF 检测仪 (Bruker D8 Advance) 进行了 X 射线图谱分析,检测结果通过图谱分析可知,主要成分是 NaCl,钾盐含量很低。XRF 谱图见图 1。

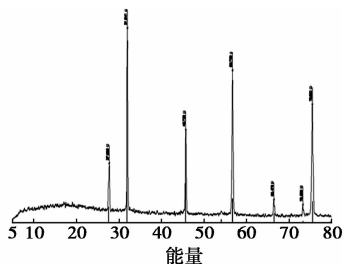


图 1 结晶盐 XRF 谱图

山西晋北某煤制天然气项目煤质数据符合大同石炭二叠纪煤的典型特征,设计煤种原煤收到基灰分达到质量分数 42.84% ~ 45.50%,硅、铝含量高,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 质量分数合计达到 85.36%,碱金属 Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 质量分数很低,仅为 0.70%。配套动力锅炉燃料是矸石、洗中煤及煤的混合物,因此煤灰分含量更高。试验煤锅炉灰样取自山西某高灰煤质电厂循环流化床锅炉灰,煤灰成分分析结果

见表 2。

表 2 煤灰成分分析数据燃料煤煤灰分析数据

(质量分数)%		
项目	符号	设计煤种
工业分析		
收到基灰分	A <sub>ar</sub>	42.84 ~ 45.50
干燥无灰基挥发分	V <sub>daf</sub>	38.51 ~ 44.86
灰分成分分析		
二氧化硅	SiO <sub>2</sub>	50.35
三氧化二铝	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.01
三氧化二铁	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.53
二氧化钛	TiO <sub>2</sub>	1.21
氧化钙	CaO	3.60
氧化镁	MgO	0.49
氧化钾	K <sub>2</sub> O	1.08
氧化钠	Na <sub>2</sub> O	0.47
五氧化二磷	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.08
三氧化硫	SO <sub>3</sub>	2.09

### 2 灰分固化钠盐能力理论分析

根据国内高盐电厂防止钠钾碱金属沾污研究和生产实践情况,国内学者提出烟煤型煤灰和褐煤型煤灰 Na<sub>2</sub>O 含量判别积灰倾向的标准<sup>[9-11]</sup>,见表 3。

表 3 烟煤型灰和褐煤型灰 Na<sub>2</sub>O 质量分数确定的沾污倾向

烟煤型	灰中 Na <sub>2</sub> O/%			
	<0.5	0.5 ~ 1.0	1.0 ~ 2.5	>2.5
煤灰				
沾污倾向	低	中	高	严重
褐煤型	灰中 Na <sub>2</sub> O/%			
	<2.0	2 ~ 6	6 ~ 8	>8
煤灰				
沾污倾向	低	中	高	严重

利用煤化程度来区分不同煤种,以干燥无灰基挥发分含量 V<sub>daf</sub> 进行表征,并提出以下预测煤灰钠盐固定极限值模型:

$$R = (A - BV_{daf})(Na_2O + CK_2O)$$

式中,常数 A、B 是衡量煤种对钠盐固定极限值影响大小的模型参数;C 是衡量 K<sub>2</sub>O 对钠盐固定极限值影响的当量常数。

当 R 超过极限值 R<sub>limi</sub> 时,认为煤中钠盐超过最大固定能力,该煤灰在锅炉运行中就会存在积灰沾污问题。根据调研的准东矿区沾污情况比较严重的多个煤种等文献研究,实际运行的煤中 Na<sub>2</sub>O 质量分数达 2.38% ~ 3.20%。针对大同煤种组分及相

关研究煤质数据,经过对参数的优化范围为, $A$ 从1.0~5.0变化, $B$ 从0~0.2变化, $C$ 从0~2变化,极限值 $R_{\text{limit}}$ 从0.5~2.5变化,估算煤灰固定钠盐极限值为 $R_{\text{limit}}=1.3\%$ 。

$$R = (2.5 - 5.0V_{\text{daf}})(\text{Na}_2\text{O} + 0.5\text{K}_2\text{O}) < R_{\text{limit}}$$

设计煤种灰分含量为 $A_{\text{ar}}$ ,灰中钠盐当量为 $S = \text{Na}_2\text{O} + 0.5\text{K}_2\text{O}(\%)$ ,根据钠盐极限固定值的计算方法可以得到该煤灰钠盐极限值为 $S_{\text{limit}} = 1.3/(2.6 - 0.05V_{\text{daf}})(\%)$ ,设计煤种 $m$  kg 该煤可以处理的钠盐当量质量 $m_{\text{salt}}$ 应为:

$$m_{\text{salt}} = mA_{\text{ar}}(S_{\text{limit}} - S)/100(100 - S_{\text{limit}})$$

### 3 煤灰固化结晶盐验证试验

为进一步验证固化的能力,进行模拟试验,采用马弗炉模拟循环流化床锅炉炉内燃烧温度条件下循环灰同结晶盐中碱金属钠无机盐的反应过程,并根据实验前后循环灰的质量变化计算其对碱金属钠的固化能力。

试验步骤:准备好灰样,并用马弗炉进行实验预烧,将残炭去除;模拟炉膛内部灰样与结晶盐掺混过程,对无机盐进行烘干及研磨,与灰样掺混,烘干保存;根据理论估算结果,取一定数量(克)灰样按照质量分数1.44%及8.60%混盐含量2种混合比例所需质量,称量出每份灰样相应所需混盐;将24 g样品直接与1.44%相应混盐混合后,放入烘干箱后干燥记为A样,将24 g样品与8.60%盐混合的灰样品记为B样;对A、B每种灰样分别取3份,每份称重2 g,放入陶瓷方舟内,待马弗炉温度升至900℃后将该组样品迅速放入马弗炉中并关马弗炉门持续加热10 min,将其迅速取出转入干燥器中保存,待样品分别冷却至室温后,称量并记录。实验结果见表4。

表4 灰样实验结果

灰样	容器质量/g	实验前灰质量/g	实验后灰样和容器总质量/g	实验后灰样质量/g	实验后灰样增重/%
A	17.26	2.23	19.50	2.25	0.80
	12.80	2.05	14.86	2.06	0.95
	13.60	1.93	15.53	1.94	0.81
B	14.74	2.09	16.99	2.26	7.73
	13.68	1.99	15.83	2.15	7.74
	13.92	2.03	16.11	2.19	7.62

试验结果:试验中发现8.6%含盐量的B样灰分在经过掺烧实验后发生了明显的板结现象,说明

在实际锅炉中容易发生沾污,而质量分数1.44%含盐量A样的灰分并未出现板结现象。B样(含盐质量分数8.6%)关盖实验,发现灰样增重为质量分数7.7%,说明有7.7%的结晶盐可能被循环灰吸附。

为此,取B、A同一试验后灰样,加入水搅拌过滤,105℃烘干后再放在马弗炉450℃烘干后,发现B样原吸收了质量分数7.7%的结晶盐质量分数降低6.22%,即经过吸附及清洗后,能够被循环灰吸收且不溶于水的结晶盐比例为1.48%。A样质量未发生变化。实验结果表明,灰样对钠盐有明显的固化作用,排除吸附影响,灰样固化盐分质量分数为1.48%。

### 4 结果与讨论

(1)针对煤化工高灰分煤,灰分中Na、K等碱金属含量很低,Si、Al元素含量高,非常适合用于碱金属结晶盐的吸附。

(2)针对调研煤化工结晶盐成分主要以NaCl为主的特点,通过文献调研和模拟计算,提出基于煤种挥发分含量、灰分含量以及碱金属盐成分为变量的锅炉灰吸收碱金属盐的极限值计算公式:

$$R = (A - BV_{\text{daf}})(\text{Na}_2\text{O} + CK_2\text{O})$$

并通过分析工业锅炉的实际沾污情况数据,确定了系数 $A=2.5$ , $B=5.0$ , $C=0.5$ ,估算煤灰固定钠盐极限值为 $R_{\text{limit}}=1.3\%$ 。

(3)采用实际工业盐样品和锅炉循环灰进行掺混试验验证,灰样对钠盐有明显的固化作用,排除吸附干扰,灰样固化盐分为质量分数1.48%。

(4)40亿 $\text{m}^3/\text{a}$ 煤制天然气项目产生的含盐废水经过膜回收和蒸发结晶,产生混合结晶盐约3万 $\text{t}/\text{a}$ ,组分主要离子组成以氯化钠为主,项目配套燃煤锅炉配置为2台1206 $\text{t}/\text{h}$ 循环流化床锅炉、3台420 $\text{t}/\text{h}$ 煤粉锅炉,设计小时耗煤量799 $\text{t}$ ,年耗煤量499万 $\text{t}$ ,由试验灰样固化盐分质量分数1.48%可计算得到,单个循环流化床锅炉日处理盐量约为41.2 $\text{t}$ ,而单台粉煤锅炉日处理盐量约为8 $\text{t}$ ,综合配套电厂可固化结晶盐3.33万 $\text{t}/\text{a}$ ,其中循环流化床可处理2.62万 $\text{t}$ ,可以满足一个40亿 $\text{m}^3/\text{a}$ 煤制天然气项目产生的结晶盐的固化处理要求。

### 5 结语

基于已有研究文献和结合特定项目,对电厂锅炉掺烧煤化工结晶盐进行初步估算和试验验证,

(下转第173页)

量场的旋度为0,即  $\nabla \times E = 0$ ,公式(1)可以变为:

$$dF_{DEP} = (1/2)\pi r^2 dL Re\{\tilde{\alpha}\} \nabla |E|^2 \quad (3)$$

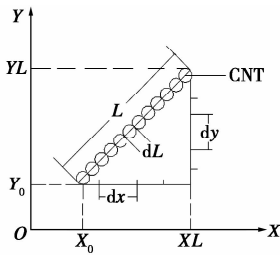


图1 碳纳米管看做粒子线

假设碳纳米管为二维的,通过图1所示的几何结构可以作如下的定义:

$$L: y = f(x) \quad (4)$$

对公式(4)两边进行求导可得:

$$dy = f'(x) dx \quad (5)$$

把公式(5)带入公式(1)得:

$$dL = \sqrt{(f'(x) dx)^2 + dx^2} = \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx$$

$$dF_{DEP} = (1/2)\pi r^2 \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx Re\{\tilde{\alpha}\} \nabla |E|^2 \quad (6)$$

将公式(6)带入到式(3)得:

$$dF_{DEP} = (1/2)\pi r^2 \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx Re\{\tilde{\alpha}\} \nabla |E|^2 \quad (7)$$

对公式(7)的两边从  $x_0$  到  $x_L$  进行积分就可以得到整个碳纳米管粒子串结构在交流电场中所受的介电电泳力为:

$$F_{DEP} = (3/2)\pi r^2 \epsilon_m Re\{\tilde{\alpha}_{CM}\} \int_{x_0}^{x_L} \sqrt{1 + (f'(x))^2} \nabla |E|^2 dx \quad (8)$$

### 1.2 建立组装模型

碳纳米管在电场中先沿电场线方向做平动,如

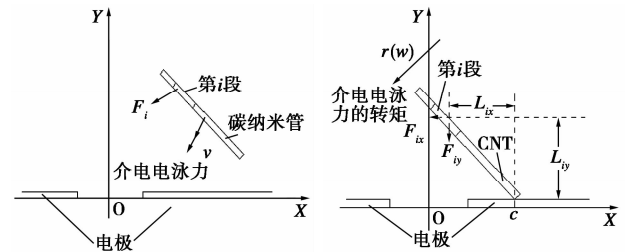
(上接第171页)

初步结果表明,高含硅铝的煤灰对钠盐有固定作用,根据锅炉防止沾污的要求进行了掺入量极限分析计算,结合一个煤制天然气废水处理产生的结晶盐量和配套燃煤锅炉情况,可以实现结晶盐全部固化处理,为煤化工实现零排放和固废处置提供了一个新的解决途径。为满足工程应用需要,还需要进行系统深入的实验和工业试验,为产业化实施提供保障。

### 参考文献

[1] 曹洪湘. 实现我国煤化工、煤制油产业健康发展的若干思考[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 80-87.  
 [2] 林长平. 中国煤制油化工产业发展前景分析[J]. 中国石油和化工, 2010, (4): 22-28.  
 [3] 杨晔, 姜华. 我国煤化工废水零排放的实践困境与出路[J]. 煤

图2(b)所示,当有一点搭接到电极上以后,然后绕这点做转动。研究表明,碳纳米管的旋转运动所需的时间相较于平动来说很小。在介电电泳过程中,碳纳米管总是与电场线的方向保持一致,并随运动不断地变换其方向。也就是说当CNT运动到电极表面时,其轴向沿电极电场线方向。



(a) 碳纳米管的平动受力分析 (b) 碳纳米管的旋转受力分析

图2 碳纳米管运动过程的受力分析

为了解在近电极间隙处碳纳米管的受力情况,利用有限元分析软件 Comsol Multiphysics 对其进行了数值分析。图3是没有碳纳米管的电场分布图。

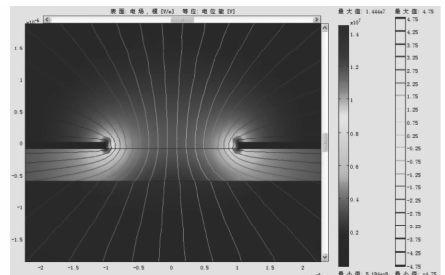


图3 未加入碳纳米管的电场仿真图

从图3中看到,场强最大值出现在电极的尖端处,最大值为  $1.444 \times 10^7$ 。图4是含有碳纳米管的电场分布图。

化工, 2012, 40(5): 26-29.

[4] 黄开东, 李强, 汪炎. 煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(5): 1-6.  
 [5] 童莉, 郭森, 周学双. 煤化工废水零排放的制约性问题[J]. 化工环保, 2010, 3(5): 371-375.  
 [6] 蒋建国, 王伟. 危险废物稳定化/固化技术的现状与发展[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1): 55-62.  
 [7] 王琦, 王起, 闵海华. 我国危险废物固化处理技术的探讨[J]. 环境卫生工程, 2007, 15(5): 57-59.  
 [8] 纪钦洪, 于广欣, 张振家. 煤化工含盐废水处理与综合利用探讨[J]. 水处理技术, 2014, 40(11): 8-12.  
 [9] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(5): 1-12, 17.  
 [10] 常家星, 杨忠灿. 能够保证锅炉安全运行的准东煤灰沾污指标研究[J]. 锅炉技术, 2013, 44(6): 17-19.  
 [11] 董明钢. 高钠煤对锅炉受热面结渣、沾污和腐蚀的影响及预防措施[J]. 热力发电, 2008, 37(9): 35-39.  
 [12] 陈惠超. 含盐有机废液循环流化床燃烧试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2006: 44-46. ■