

水煤浆气化黑灰水系统降硬研究

王晓雷,陈 权,全胜录,霍卫东
(北京低碳清洁能源研究所,北京 102211)

摘要:为了解决水煤浆气化黑灰水系统结垢、堵塞问题,对系统现状、机理进行分析,通过模拟计算、搭建小试装置进行试验研究,验证了 $\text{NaOH}+\text{CO}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 两种方案处理效果,核算药剂用量,为现场中试试验提供技术指导,寻找有效可行的改造措施。试验得出 $\text{NaOH}+\text{CO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 两种药剂方案处理效果良好,均可将硬度降低到 300 mg/L 以下,均能满足灰水回用要求。 $\text{NaOH}+\text{CO}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 方案药剂费用分别为 2.38、1.62 元/t。

关键词:水煤浆;气化;黑灰水;降硬;中试试验

中图分类号:TQ546;X78 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2017)06-0113-05

Decrease of hardness of the coal water slurry gasification black ash water system

WANG Xiaolei, CHEN Quan, TONG Shenglu, HUO Weidong
(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

Abstract: In order to solve the problem of scaling and clogging of coal water slurry gasification black ash water system, the present status and processing mechanism of system were analyzed, and studies were carried out by simulating and a lab-scale device experiment. The treatment effects of two schemes of $\text{NaOH}+\text{CO}_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ were verified, and the dosage of reagent was checked. The technical guidance was provided for a field pilot test, and effective and feasible modification methods were found. The experimental results show that the two treatment schemes of $\text{NaOH}+\text{CO}_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ have good treatment effect. Two schemes both could reduce the hardness to less than 300 mg/L. This can meet the requirements of ash water reuse. The costs of $\text{NaOH}+\text{CO}_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Na}_2\text{CO}_3$ schemes are 2.38 and 1.62 Yuan/t respectively.

Key words: coal water slurry gasification; black ash water; reduce hardness; pilot test

0 引 言

煤炭是我国的主要能源,其产量和消费量长期占我国能源的70%左右。煤炭高效、清洁利用及转化技术对于提高我国能源利用效率、减轻能源匮乏压力、改善生态环境具有重要意义。近年来我国新型煤化工发展迅速,但项目都具有较大的耗水量和废水排放量,且大部分集中在煤炭资源丰富、水资源短缺的西部北部地区,导致这些地区生态环境恶化。处理好煤化工水资源短缺及污染排放问题是煤化工企业的重中之重。煤化工污水处理系统若要最大程

度的循环利用,处理后达标排放,取决于高效的水处理技术。煤气化技术是煤炭能源转化的基础,是煤化工最关键、最重要的工艺过程之一。其中,水煤浆加压气化工艺是美国德士古石油公司开发的,20世纪80年代投入工业化,后被GE公司收购又称GE水煤浆气化工艺,由于其具有技术成熟,碳转化率高,消耗低,运行稳定、可靠等优点,被广泛应用于煤化工,但水煤浆气化渣水处理系统普遍存在着结垢、堵塞问题^[1-4]。王小玲等^[1]在材质、管道设备布置方面提出优化措施,郑亚兰等^[5]从煤种、部件的材料使用、工艺改进、操作管理等方面进行优化改

收稿日期:2017-04-26;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.06.021

基金项目:神华科技创新资助项目(ST930014SH07)

作者简介:王晓雷(1978—),女,内蒙古通辽人,硕士,从事节能环保技术及工业水处理研究工作。E-mail:wangxiaolei@nicenergy.com

引用格式:王晓雷,陈权,全胜录,等.水煤浆气化黑灰水系统降硬研究[J].洁净煤技术,2017,23(6):113-117.

WANG Xiaolei, CHEN Quan, TONG Shenglu, et al. Decrease of hardness of the coal water slurry gasification black ash water system[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(6): 113-117.

进,朱冬梅等^[4]通过对工艺流程及关键部位材质的改造缓解结垢、堵塞问题,但鲜有对机理深入探索并进行药剂试验成本核算方面的研究。本文针对 GE 水煤浆加压气化工系统现状及普遍存在的问题,并以神华某煤化工公司水煤浆气化系统作为研究对象,针对系统黑灰水硬度高而造成的气化装置结垢、堵塞,提出处理方案,进行模拟计算及实验室小试试验研究,寻找适用于黑灰水水质的高效处理方法,缓解气化岛系统结垢,提高系统水回收率,减少外排灰水量。

1 水煤浆气化渣水处理流程及系统问题

水煤浆加压气化系统由制浆系统、合成气系统、锁斗系统、闪蒸及水处理系统组成。气化渣水包括黑水和灰水 2 个部分,黑水是从气化炉、水洗塔、渣池排出的水,灰水是黑水经多级闪蒸、絮凝、过滤、澄清后形成的水,大部分灰水再经脱氧后送气化单元循环使用^[6]。渣水处理系统的任务是对来源于气化炉、洗涤塔和渣池的黑水进行渣水分离,并回收过程中产生的热量。

GE 水煤浆气化渣水处理流程如图 1 所示。来自气化炉的激冷室、洗涤塔以及渣池的黑水分别经减压后进入闪蒸系统,闪蒸后,一部分闪蒸为蒸汽,在黑水中溶解的大部分合成气被释放出来,黑水被浓缩,温度下降,闪蒸汽再与灰水换热达到回收热量的目的。闪蒸后的黑水被送入沉降槽进行沉降,沉降后上层澄清液流入灰水槽,再经除氧器脱氧后循环利用,沉降槽底部的细灰被送往真空过滤机过滤。根据闪蒸系统不同,分为 2 级、3 级和 4 级闪蒸。其中 2 级闪蒸有高压闪蒸和真空闪蒸 2 部分,其优点是流程简单,设备投资小,但需要严格控制酸性气体闪蒸和真闪的温度。为了更有效地闪蒸其中的酸性气体和降低黑水温度,设计了 3 级和 4 级闪蒸系统。

以神华某煤化工公司为例,其 GE 水煤浆气化系统主要存在以下问题:① 黑水固含量大(1%~7%),对管道及阀门冲蚀严重;当黑水流速过低时,

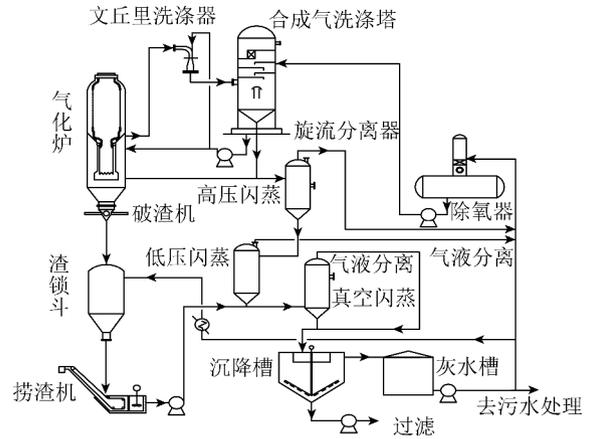


图 1 GE 水煤浆气化渣水处理流程

Fig. 1 Water treatment flow chart of GE gasification slag of coal water slurry

在管道内和洗涤塔塔底沉积,堵塞管道和洗涤塔排出口,洗涤塔内沉积灰分被泵入气化炉激冷后,影响气化炉液位,使工艺气带有大量的灰和水进入洗涤塔,增加洗涤塔下部灰量,形成恶性循环;② 黑灰水硬度高,通常在 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 以上,且随煤质的波动变化较大,在高温下极易达到饱和而析出,而且固体悬浮物会诱发灰水中的碳酸钙等加速其结晶;③ 灰水中氯离子含量高,一般在 500×10^{-6} 以上,严重腐蚀管道。此外,黑灰水处理系统经历多个减压过程,当减压阀后的压力降低到低于流体的饱和汽压力时,就会形成严重的汽蚀现象,破坏阀门、管道^[7]。

解决渣水处理过程中管道堵塞、腐蚀和结垢等问题,需在黑水除固、黑灰水降硬度及灰水脱盐 3 个方面进行技术开发,开发相应的处理装备对系统工艺进行优化。本文主要针对系统硬度高造成的结垢、堵塞进行研究。

2 水样分析和药剂方案选择

表 1 为神华某煤化工公司取的一次灰水水样数据。电导率、pH 值用哈希 HQ40d 多参数数字化水质分析仪测出,阴阳离子分别采用 ICP 光谱仪和离子色谱仪进行分析。

表 1 灰水化验结果

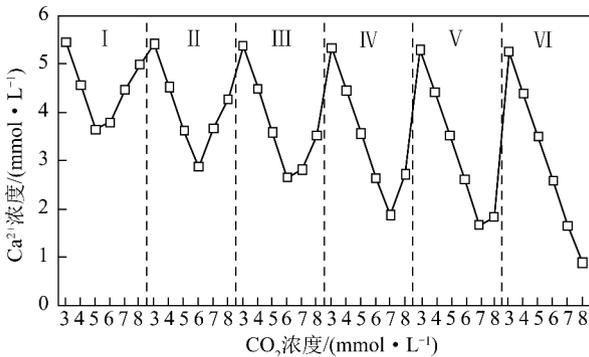
Table 1 Results of ash water test

电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH 值	硬度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	HCO_3^- 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cl^- 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
6 310	7.80	1 384	260	515	21	772

降低水中的硬度常规方法有:离子交换树脂法、膜分离法、石灰法、加药法等。而气化灰水硬度高,水中杂质多,上述方法大多不适用。只可考虑采用传统的 NaOH+Na₂CO₃ 方法以及 Ca(OH)₂+Na₂CO₃ 方法去除硬度,除此还可用 NaOH+CO₂ 方法,由于神华某化工公司现场其他单元排放大量废弃的 CO₂ 气体,CO₂ 在碱性条件下溶于水形成 CO₃²⁻,CO₃²⁻ 与 Ca²⁺ 离子形成 CaCO₃ 沉淀析出^[8],可作为降硬药剂使用。由于 NaOH+Na₂CO₃ 药剂成本偏高,因此模拟计算、小试试验只针对 NaOH+CO₂ 和 Ca(OH)₂+Na₂CO₃ 两种方案。

3 模拟计算

针对灰水水质,按照 NaOH+CO₂ 和 Ca(OH)₂+Na₂CO₃ 处理方法,进行模拟计算,为小试试验提供加药量范围指导。图 2 为计算得出的不同 NaOH、CO₂ 量下对应的 Ca²⁺ 浓度变化,数值越小说明沉淀越多,灰水中硬度去除效果好。随着 NaOH 量不同,控制 CO₂ 加入量是关键,即达到合适量才能将硬度降到最低,CO₂ 量少,CO₃²⁻ 不足,CO₂ 过多会形成 HCO₃⁻ 溶解。Ca²⁺ 浓度小于 3 mmol 时即可满足灰水回用要求。如图 2 所示,NaOH 加入量在 15 ~ 20 mmol/L,CO₂ 浓度在 3 ~ 8 mmol/L;当 Ca²⁺ 浓度为 2.81 mmol/L 时,NaOH 和 CO₂ 浓度分别为 17 和 7 mmol/L;Ca²⁺ 浓度为 1.88 mmol/L 时,NaOH 和 CO₂ 浓度分别为 18 和 7 mmol/L,硬度最低点 Ca²⁺ 浓度为 0.89 mmol/L,NaOH 和 CO₂ 浓度分别为 20 和 8 mmol/L。



1 ~ VI 区域分别表示 NaOH 浓度为 15、16、17、18、19、20 mmol/L

图 2 不同 NaOH、CO₂ 量对应的 Ca²⁺ 浓度

Fig. 2 Corresponding Ca²⁺ concentration under different NaOH and CO₂ amounts

在灰水中加入石灰,去除灰水碳酸盐硬度,生

成 Mg(OH)₂、CaCO₃ 沉淀。根据以上水质,通过软件模拟计算,得出 Ca(OH)₂ 加入量与 Ca²⁺ 浓度和 pH 值对应关系,如图 3 所示,Na₂CO₃ 添加量与 Ca²⁺ 浓度关系如图 4 所示。Ca(OH)₂ 加入量从 0 增加至 2.4 mmol/L, Ca²⁺ 浓度逐渐降低,PH 值逐渐升高,当 Ca(OH)₂ 达到 2.4 mmol/L 时, Ca²⁺ 浓度突然升高,说明 HCO₃⁻、CO₃²⁻ 全部沉淀, Ca(OH)₂ 中过量 Ca²⁺ 又溶于灰水。Ca(OH)₂ 浓度在 2.0 ~ 2.2 mmol/L 时, Ca²⁺ 浓度最低, Na₂CO₃ 添加量达到 8 ~ 10 mmol/L 时, Ca²⁺ 浓度最低。

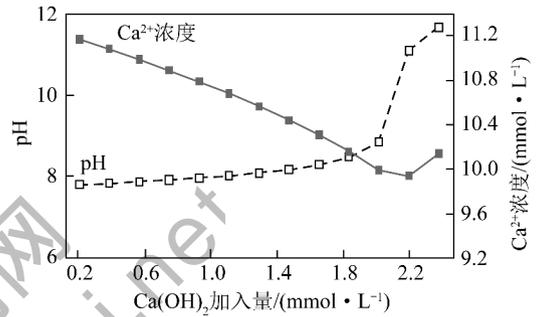


图 3 Ca(OH)₂ 与 Ca²⁺ 浓度和 pH 值关系

Fig. 3 Relationship of Ca(OH)₂ with Ca²⁺ concentration and pH value

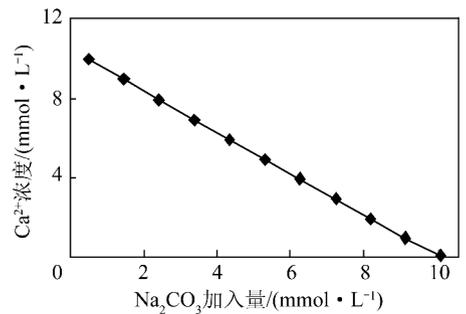


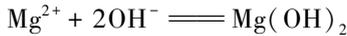
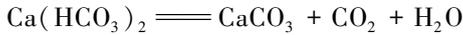
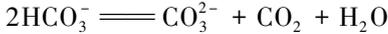
图 4 Na₂CO₃ 与 Ca²⁺ 浓度关系

Fig. 4 Relationship of Na₂CO₃ and Ca²⁺ concentration

4 结垢现象、机理及小试试验

黑灰水系统硬度高,神华某煤化工公司气化系统各设备及管线均发生过不同程度的结垢堵塞现象,洗涤塔内壁内件、激冷水管线、过滤器、闪蒸罐内壁、除氧器及排水管线、低压灰水管等均有 1 ~ 5 cm 厚的垢层,低压灰水总管结垢达 10 cm 左右,管线垢片脱落,造成堵塞,影响设备正常运行,导致系统减负荷运行或停车处理,严重影响系统长周期安全稳定运行^[8-10]。系统采取适当降硬度处理措施十分必要。

结垢原因主要是煤浆在燃烧室产生燃烧、裂解等反应,生成的气体含有大量 CO_2 , CO_2 溶于水形成 HCO_3^- , 由于 HCO_3^- 不稳定, 在水温发生变化后, HCO_3^- 又分解成 CO_3^{2-} , 与水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子生成 CaCO_3 、 MgCO_3 而析出, 附着在管壁上形成结垢^[11-12], 反应如下:



pH 高, 碳酸盐、氢氧化镁形成几率越大, 而且 CaCO_3 的溶解度随温度的升高而降低, 温度升高临界硬度会更低。

结垢主要受煤质、排水量影响大, 煤灰中 CaO 、 MgO 比例高, 煤中含钙矿物质增加, 气化后的合成气与煤渣通过激冷室水浴后进入水系统中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 也增加, 致使系统中水硬度升高。而且, 煤种的更换以及气化炉操作参数、运行负荷、切换不同气化炉等因素对黑灰水水质影响也比较大, 导致结垢程度有所不同, 直接影响系统外排水量。缓解结垢要在灰水中引入 CO_3^{2-} 使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 沉淀, 按照选择的药剂方案进行小试试验。

搭建小试试验装置目的是验证不同药剂方案的

降硬度处理效果, 优化流程, 摸索最优操作参数, 进行药剂成本核算。降硬度连续试验装置由原水供水单元、药剂添加单元、反应沉淀单元组成, 工艺流程如图 5 所示。从现场取来的灰水装入原水箱, 经过简单过滤后泵入混合反应池, 再流入絮凝池、沉淀池。药剂添加单元根据设计的 3 种药剂方案配备了絮凝剂、纯碱、烧碱、石灰加药桶和 CO_2 钢瓶。

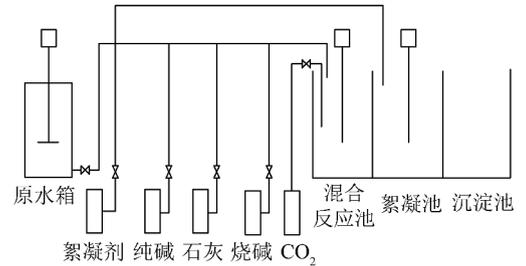


图 5 降硬小试试验工艺流程

Fig. 5 Lab-scale test process of the hardness decrease

本试验装置处理量 100 ~ 300 L/h, 石灰乳、纯碱、烧碱流量 0.1 ~ 4.0 L/h, 混合反应停留时间 30 min, 絮凝池停留时间 50 min, 原水桶搅拌电机及混合反应池搅拌转速 100 ~ 400 r/min。试验经过设备调试、计量泵标定、系统设备管路改造后, 分别利用 $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 方案对接近表 1 水质的气化灰水开展近 200 h 的连续降硬试验, 试验结果见表 2。

表 2 小试试验结果

Table 2 Results of the lab-scale test

NaOH+CO ₂ 方案				Ca(OH) ₂ +Na ₂ CO ₃ 方案			
NaOH 用量/ (mg · L ⁻¹)	CO ₂ 用量/ (mg · L ⁻¹)	硬度/ (mg · L ⁻¹)	药品消耗/ (元 · t ⁻¹)	Ca(OH) ₂ 用量/ (mg · L ⁻¹)	Na ₂ CO ₃ 用量/ (mg · L ⁻¹)	硬度/ (mg · L ⁻¹)	药品消耗/ (元 · t ⁻¹)
680	290	266	2.38	166.5	1 100	206	1.62

注: NaOH 价格 3 500 元/t; Na₂CO₃ 价格 1 400 元/t; Ca(OH)₂ 价格 500 元/t。

从表 2 可知, 采用 $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ 方法可将硬度降至 266 mg/L, NaOH 和 CO_2 按表中数据折算是 17 和 6.6 mmol/L, 药剂消耗 2.38 元/t (以水计, 下同), $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 方法硬度降低到 206 mg/L, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用量为 2.25 mmol/L, Na_2CO_3 用量 10.38 mmol/L, 药剂消耗 1.62 元/t, 软化后水质均能满足灰水回用要求。药剂用量与模拟计算结果基本符合, 误差很小。从药剂消耗上看, $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 方案比 $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ 更经济。NaOH+CO₂ 方法可利用厂区废气 CO_2 , 降低排放量, 但 NaOH 的价

格稍高, 市场价格波动较大, 因此成本相对高一些, 但最大程度减小药剂用量, 减少污染排放。

5 结 论

1) 试验证明 3 种药剂硬度处理方法可行, 硬度可降低到 300 mg/L 以下, 满足灰水回用要求。

2) 模拟计算确定了药剂用量, 小试试验优化了工艺流程, 摸索出最佳操作参数, 核算了药剂消耗, 其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 方案最经济 (1.62 元/t), $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ 方案消耗费用为 2.38 元/t, 具有广阔的

市场前景。后者还可将 CO₂ 气体变废为宝,达到以废制废、节能降耗的目的。

3) 考虑大规模应用成本,今后气化单元现场可采用 NaOH+CO₂ 和 Ca(OH)₂+Na₂CO₃ 方案进行中试试验研究,验证大流量、波动的气化灰水水质情况下的处理效果、稳定性及经济性。若试验效果好,可对系统进行改造,在气化灰水沉降槽沉降前设置混合反应器,加入降硬药剂及絮凝剂,经沉降后直接回用,可以缓解系统结垢堵塞问题。

如果中试试验成功,将系统改造后气化灰水回用率可提高到 90% 以上,以年产 180 万 t 甲醇为例,每年可减少外排灰水 130 万 t。

参考文献 (References):

- [1] 王小玲,李宏武. 灰水系统常见问题及优化措施[J]. 广州化工,2011,39(2):111-112.
WANG Xiaoling, LI Hongwu. Familiar questions and optimized mensures of ash water system[J]. Guangzhou Chemical Industry,2011,39(2):111-112.
- [2] 杨建荣,任利荣. 德士古水煤浆气化废锅流程灰水处理装置运行及改造[J]. 石油化工应用,2011,30(4):88-90.
YANG Jianrong, REN Lirong. Running and transformation of the Texaco coal water slurry gasification waste boiler process of the ash water treatment device[J]. Petrochemical Industry Application, 2011,30(4):88-90.
- [3] 王建军,王林,张亮. 几种德士古气化渣水系统的技术评价[J]. 化肥设计,2007,45(3):30-33.
WANG Jianjun, WANG Lin, ZHANG Liang. Technical evaluation for some kinds of texaco gasification slag water system[J]. Chemical Fertilizer Design,2007,45(3):30-33.
- [4] 朱冬梅,吕传磊,聂成元,等. 水煤浆加压气化装置黑/灰水系统改造[J]. 化肥设计,2002,40(4):48-49.
ZHU Dongmei, LYU Chuanlei, NIE Chengyuan, et al. Modification of black/ash water system in pressurized gasification unit of coal water slurry[J]. Chemical Fertilizer Design,2002,40(4):48-49.
- [5] 郑亚兰,林益安,贺根良,等. 湿法气流床气化灰水系统堵塞、腐蚀原因分析及对策[J]. 广州化工,2010,38(6):246-248.
ZHENG Yalan, LIN Yian, HE Genliang, et al. Cause analysis and countermeasures on ash water system blocking and corrosion of wet feed pressurized entrained flow gasification[J]. Guangzhou Chemical Industry,2010,38(6):246-248.
- [6] HILTON L J, SEUFFERT B F, REICH A E. Energy efficient filtration of syngas cooling and scrubbing water US: 5415673 [P], 1995-05-16.
- [7] 陈权,全胜录,王晓雷,等. 水煤浆气化渣水处理技术综述[J]. 神华科技,2014,12(1):63-65.
CHEN Quan, TONG Shenglu, WANG Xiaolei, et al. Treatment of slag water in coal water slurry gasification system[J]. Shenhua Science and Technology,2014,12(1):63-65.
- [8] 万大军. 石灰纯碱软化-絮凝法处理水煤浆气化污水的应用[J]. 化工生产与技术,2015,22(3):47-50.
WAN Dajun. Application of lime and soda softening flocculation method for the treatment of coal slurry gasification wastewater[J]. Chemical Production and Technology,2015,22(3):47-50.
- [9] 王伟. 德士古水煤浆加压气化装置问题探讨[J]. 化肥工业,2004,32(1):58-59.
WANG Wei. Inquiry into problems in texaco coal slurry pressure gasifier[J]. Journal of Chemical Fertilizer Industry,2004,32(1):58-59.
- [10] 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.
YAN Guofu. Scaling causes and technical measures of the water system of a coal water slurry gasification unit in 1.8 million t/a coal to methanol project [J]. Chemical Fertilizer Design, 2012,50(4):45-48.
- [11] 刘乐利. 德士古水煤浆气化灰水处理系统的优化[J]. 中氮肥,2005(5):11-13.
LIU Leli. Optimization of disposal system for ash water from texaco coal-water slurry gasifier[J]. Nitrogenous Fertilizer Progress, 2005(5):11-13.
- [12] 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(6):54-57.
ZHOU Peng, WANG Yanhai. Reasons of scale formation for GE CWS gasification system and countermeasure[J]. Chemical Engineering Design Communications,2012,38(6):54-57.