

航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺研究与应用

马 超

(河南晋开化工投资控股集团有限责任公司)

摘要: 近年来新型煤气化技术应用广泛, 但其工艺系统运行过程中会产生大量的气化灰水, 这些气化灰水温度高, 而且含大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子, 易造成系统管道与设备内部结垢和堵塞。利用多介质过滤、纳米过滤、膜分离再生等技术对气化灰水进行处理研究, 并对航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺与航天炉煤气化工艺系统中现有灰水处理工艺进行对比分析, 探讨多介质过滤、纳米填料吸附和特种膜耦合技术运行效果、运行成本及应用前景。结果表明, 多介质过滤、纳米填料吸附和特种膜耦合技术在浊度平均去除率达到 $80\pm5\%$ 以上, 悬浮物平均去除率达到 $50\pm5\%$ 的情况下, 硬度去除率也能达到 $90\pm5\%$, 处理后的灰水完全符合航天炉煤气化灰水系统回用的标准。

关键词: 航天炉煤气化工艺; 气化灰水处理; 物理处理技术; 纳米填料吸附和特种膜耦合技术

引 言

随着我国经济迅速发展, 同时也伴随着能源需求的大量增加, 石油储存量不足和煤炭储量丰富决定了我国能源结构的特殊性, 并且在较短时期内不可能有大幅度改变, 能源的安全性很大程度上影响着国家的自主性, 多年来能源供需的矛盾使我国在政策上改变了经济增长模式。充分利用我国煤炭储量丰富资源, 将煤炭的深加工如煤制气、煤制油、煤制甲醇、煤制乙二醇等不仅可使下游行业实现清洁生产, 更重要的是可以替代部分石油制品, 减少石油进口量, 保障国家安全。近几年我国煤化工行业发展迅猛, 特别是我国自主创新的 HT-L 粉煤加压气化技术项目大量涌现, 使我国煤气化工业步入了高速的发展轨道。但是煤的气化也带来了一些问题, 特别是环境污染问题(其中又集中在废气和灰水方面, 尤其是灰水)。但是航天炉煤气化工艺与其他国内外煤气化工艺一样, 气化过程中都会产生含有大量细碎煤渣和煤泥的黑水, 这些黑水具有高温、高悬浮物、高浊度等特性, 同时黑水中会携带大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子, 而现有的药剂处理技术对水中大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的去除效果较差, 只有靠加入大量的高温阻垢剂予以缓解, 但

是仍然不能阻止气化灰水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子在系统设备与管道内部结垢、堵塞，并且系统水质在循环使用后灰水总硬度会不断升高，为了维持系统水质，一是需要加大系统外排水量，二是需要补充等量的新鲜水或蒸汽冷凝液。

1 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺研究的背景

目前河南晋开航天炉煤气化装置在生产运行过程中，来自于气化炉激冷室的黑水与来自于洗涤塔的黑水，经减压角阀减压后进入高压闪蒸罐，高压闪蒸罐在 0.5MPa 压力下，大量的水蒸汽和部分可溶性气体从黑水中释放出来。从高压闪蒸罐顶部出来的混合闪蒸汽经高压闪蒸分离罐分离，分离出的冷凝液送到除氧器，闪蒸汽进入汽提塔与来自除氧水泵的除氧水逆流换热后，闪蒸汽送到火炬，汽提塔底部排出的灰水经洗涤塔给料泵加压后，送到合成气洗涤塔。高压闪蒸罐底部的黑水温度进入真空闪蒸罐，真空气闪蒸罐在 -0.053MPa 下进一步被闪蒸，残留的黑水自流送至沉降槽中，沉降槽顶部较清洁的水溢流到灰水槽内产生的灰水。这些灰水重新进入系统循环使用后，会产生一部分高硬度的灰水，为了减缓系统内部结垢，影响生产系统稳定运行，航天炉煤气化工艺与其他国内外煤气化工艺一样，气化过程中都会产生含有大量细碎煤渣和煤泥的黑水，这些黑水具有高温、高悬浮物、高浊度等特性，同时黑水中会携带大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，而现有的药剂处理技术对水中大量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的去除效果较差，只有靠加入大量的高温阻垢剂予以缓解，但是仍然不能阻止气化灰水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子在系统设备与管道内部结垢、堵塞，并且系统水质在循环使用后灰水总硬度会不断升高，为了维持系统水质，一是需要加大系统外排水量，二是需要补充等量的新鲜水或蒸汽冷凝液。该方法存在问题时运行成本较高，系统排污量大，损失大量的药剂并带走大量的热量；废水排水带来了环境污染的同时也增大了原水的使用量。所以，通过航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺，降低系统水中含有的硬度、浊度、悬浮物等，改善系统循环水水质，缓解系统循环水结垢，解决气化炉黑水管线结垢问题，节省药剂，保证气化炉长周期稳定运行。

2 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺流程介绍

气化装置产生的黑水首先在沉降槽中重力沉降，沉降槽上层澄清液溢流至新灰水

罐，经除硬水泵送入预处理系统，经过预处理系统处理后的灰水，满足纳米填料吸附系统的进水要求，进入纳米填料吸附系统，经过纳米填料吸附器产出的水则返回到气化生产工艺系统中循环使用。纳米填料吸附装置定期处理，恢复原始性能，产生的废液经回收装置处理一部分循环使用，一部分送至终端水处理。系统不定期产生泥浆则进入灰水沉降槽。航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置流程图，如图1所示。

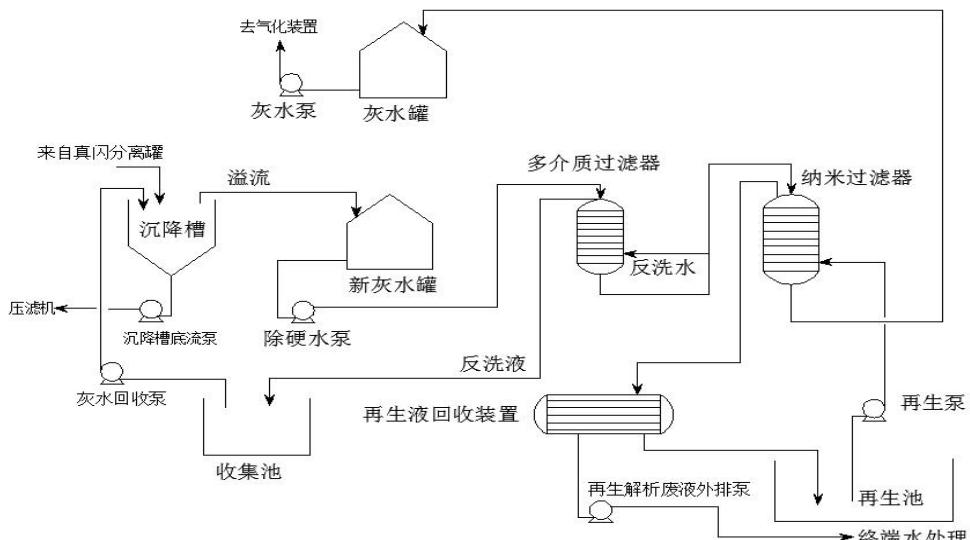


图 1 煤气化灰水处理流程图

3 采用的技术路线方法及技术关键环节、达到的技术指标

3.1 采用的技术路线及技术关键环节

航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置采用特种纳米吸附技术和特种膜耦合技术，实现高温下吸附灰水中的钙、镁离子，并在常温下解析再生，解析液经过膜分提浓回收副产钙盐和镁盐。

该工艺由“在线预处理装置+吸附装置+解析装置+膜分离回收装置组成，预处理装置可去除水中的胶体、悬浮物，保证吸附装置的进水要求。预处理装置处理后，进入吸附装置除钙、镁，处理后的水总硬度（碳酸钙计） $\leq 100\text{mg/L}$ ，浊度 $\leq 5\text{NTU}$ ，回到气化灰水系统，循环使用。

吸附装置吸附饱和后，与吸附系统隔离，由解析装置对吸附剂进行解析，恢复吸附剂的吸附性能，吸附剂得到恢复后，投入系统，再次循环使用。

解析废液为高硬度含盐废水，经过膜分离提浓后的浓盐水直接通入 CO_2 和 NaOH 调

pH 值, 沉淀物经压滤、烘干、包装外销, 滤清液回收循环使用。

3.2 主要技术指标

(1) 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置进水工艺指标设计要求 (见表 1)

表 1 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置进水工艺指标要求

项 目	pH 值	浊度 (NTU)	总硬度 (mg/L)	温度 (°C)	悬浮物 (mg/L)	流量 (m ³ /h)
工艺指标	<9.5	≤20.00	≤1500	50-80	≤350	250-300

(2) 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置出水工艺指标验收标准 (见表 2)

表 2 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置出水工艺指标要求

项 目	pH 值	浊度 (NTU)	总硬度 (mg/L)	流量 (m ³ /h)
工艺指标	<9.5	≤5.00	≤100	250-300

4 装置运行实施方案

4.1 系统运行程序

本系统预处理系统设有 8 套多介质过滤器, 并联运行, 纳米填料吸附系统设有 5 套吸附器, 并联运行, 再生解析系统设有 1 套, 间歇运行, 均设有“手动/自动操作”功能, 自动控制时由 PLC 柜进行控制, 分为预处理分控制站、纳米填料吸附分控制站、再生解析分控制站, 全系统实现全自动运行, 并实现各自的“自动/手动”控制等功能。

4.2 预处理系统运行操作实施步骤

如图 2 所示, 当预处理系统单套多介质过滤器的进出水压差大于 0.2MPa 或运行时间大于 8 小时, 需要对其进行反冲洗。关闭多介质过滤器的进水阀, 然后打开多介质过滤器的反洗排放阀, 3 分钟后, 先关闭多介质过滤器出水阀, 然后打开多介质过滤器的正洗排放阀、排气阀, 排水 3 分钟后, 关闭正洗排放阀、排气阀。打开多介质过滤器的进气阀, 5 分钟后, 关闭进气阀。打开多介质过滤器的出水阀, 5-10 分钟后, 关闭出水阀、反洗排放阀。打开多介质过滤器的进水阀、正洗排放阀、排气阀, 排气阀出水后关闭排气阀, 2 分钟后, 打开多介质过滤器出水阀, 关闭正洗排放阀, 投运或备用。

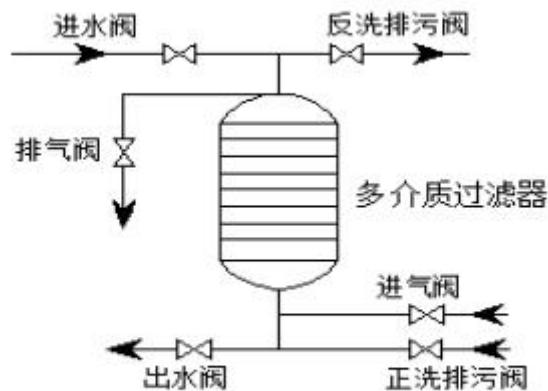


图 2 预处理系统

4.3 纳米填料吸附系统运行操作实施步骤

如图 3 所示,当单套纳米填料吸附器出水硬度大于 100mg/L 或运行时间大于 4 小时,需要对其进行解析再生处理。关闭纳米吸附器的进水阀、出水阀,首先打开纳米吸附器的反洗排放阀,然后打开反洗进水阀,3 分钟后,关闭反洗进水阀、反洗排放阀。打开纳米吸附器的正洗排放阀、排气阀,将纳米吸附器内部水排空。打开纳米吸附器的再生解析液阀,启动再生泵向纳米吸附器充水,纳米吸附器水位上升至第一个视镜中部时,打开纳米吸附器解析液排放阀,循环 20 分钟后,补充浓度为 10% 的再生解析液,保持纳米吸附器内部再生解析液位在中视镜处,解析 40-45 分钟后,停用再生解析液,继续向纳米吸附器内部充水,置换 30-45 分钟后,停运再生泵,投用或备用。

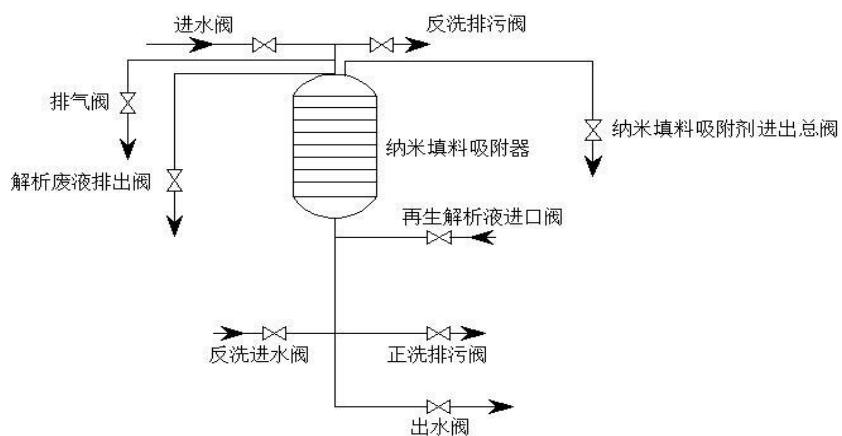


图 3 纳米填料吸附解析系统

5 装置运行情况

5.1 河南晋开航天炉灰水系统水质分析

航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置于 2018 年 1 月初运抵河南晋开化工投

资控股集团有限责任公司二分公司气化现场，10月中旬该装置安装结束，10月16日装置开始进水查漏、消漏、调试工作，11月20日装置顺利完成调试等工作，2018年12月5日航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运，经过一年多的连续运行，从河南晋开航天炉灰水系统水质分析数据结果表明，该装置运行比较稳定，浊度平均去除率达到 $80\pm5\%$ 以上，悬浮物平均去除率达到 $50\pm5\%$ 的情况下，硬度去除率也能达到 $90\pm5\%$ ，处理后的灰水完全符合航天炉煤气化灰水系统回用的标准。气化装置整个系统水质得到很大的改善，为河南晋开航天炉长周期稳定运行提供了良好条件，其中2019年5月19日15:39分气化二期航天炉F-17201B投料运行以来，气化炉各项工艺指标运行稳定，目前已连续运行311天。现将航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运前后航天炉灰水系统水质分析数据进行对比，航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运前气化水质分析数据见表3，航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运后气化水质分析数据见表4。

表3 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运前水质分析数据
(2018年月平均值)

取样时间	取样点	pH值	浊度(NTU)	碱度(mg/L)	硬度(mg/L)
1月份	沉降槽	8.28	31.52	188.50	1012.23
2月份	沉降槽	8.08	44.78	138.49	987.46
3月份	沉降槽	8.37	37.50	160.01	996.71
4月份	沉降槽	8.58	40.99	194.52	1457.42
5月份	沉降槽	8.56	25.88	208.50	1161.85
6月份	沉降槽	8.16	22.21	155.46	789.75
7月份	沉降槽	8.50	18.87	220.62	1496.59
8月份	沉降槽	8.58	17.78	259.48	917.62
9月份	沉降槽	8.84	22.82	349.53	881.38
10月份	沉降槽	8.75	19.71	340.45	900.76

取样时间	取样点	pH 值	浊度 (NTU)	碱度 (mg/L)	硬度 (mg/L)
11 月份	沉降槽	8.40	18.25	205.61	796.83
12 月份	沉降槽	8.32	28.46	189.46	349.37

表 4 航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运后水质分析数据

(2019 年月平均值)

取样时间	取样点	pH 值	浊度 (NTU)	碱度 (mg/L)	硬度 (mg/L)	悬浮物 (mg/L)
1 月份	沉降槽	8.56	22.07	235.5	492.14	188
	水处理装置	8.43	2	230.45	10	77
2 月份	沉降槽	8.77	21.76	254.05	393.61	180
	水处理装置	8.43	2	230.45	10	70
3 月份	沉降槽	8.74	30.17	290.01	782.13	190
	水处理装置	8.43	5	285.34	10	80
4 月份	沉降槽	8.65	23.39	222.50	539.15	179
	水处理装置	8.60	3	240.13	10	76
5 月份	沉降槽	8.50	20.69	202.50	630.09	178
	水处理装置	8.63	2	215.34	10	68
6 月份	沉降槽	8.56	25.34	252.30	630.09	178
	水处理装置	8.63	3	260.34	10	72
7 月份	沉降槽	8.60	26.41	290.30	591.25	180
	水处理装置	8.63	4	280.34	10	70
8 月份	沉降槽	8.82	30.58	380.23	554.47	185
	水处理装置	8.73	5	369.64	10	75
9 月份	沉降槽	8.56	25.34	252.30	630.09	178
	水处理装置	8.63	3	260.34	10	72
10 月份	沉降槽	8.90	17.94	330.21	338.61	168
	水处理装置	8.85	2	320.61	10	65

取样时间	取样点	pH 值	浊度 (NTU)	碱度 (mg/L)	硬度 (mg/L)	悬浮物 (mg/L)
11 月份	沉降槽	8.83	20.70	352.44	623.45	177
	水处理装置	8.73	3	340.35	10	74
12 月份	沉降槽	8.88	19.71	385.40	518.44	178
	水处理装置	8.86	3	380.31	10	73

5.2 装置运行存在的问题与技术改造

航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置在运行过程中，纳米填料吸附器隔离泄压、反洗、降温、解析、置换时，纳米填料吸附剂会有一定的损耗，每年约有 5% 的损耗，每吨吸附剂单价为 6.5 万元，增加了运行成本，所以，为降低运行成本提质增效，在纳米填料吸附器各个出水管线增设管道过滤器。

6 结语

本文利用河南晋开化工投资控股集团有限责任公司年产 120 万吨合成氨项目对航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺进行研究，即用多介质过滤、纳米填料吸附和特种膜耦合技术处理气化灰水中的悬浮物、浊度、硬度。并与现有气化渣水系统灰水处理水质数据进行对比分析，航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置虽然有效运行时间不长，但是各项工艺指标已基本达到主要技术指标要求，由于航天煤气化高温吸附法灰水处理新工艺装置投运时间短，在研究与应用方面还有待进一步地探索，在运行实践方面还需要不断积累经验。