



2022

兖矿鲁南化工有限公司

气化装置运行情况暨长周期下所暴露问题的探讨

王辉

企业简介

兖矿鲁南化工有限公司是一家具有55年发展历程，专事于新材料、新能源和高端精细化工产品生产与研发的大型高科技化工企业。企业占地3871亩，资产总额147亿元。现有产品包括醋酸、甲醇、醋酸酯、丁醇、聚甲醛、醋酐、己内酰胺等20余种。产品总产能达310万吨，其中醋酸产能突破100万吨，居全国前三，聚甲醛产能全国第二，多项指标被认定为国家标准。醋酸、甲醇、醋酸乙酯和聚甲醛产品均为山东省名牌产品。先后荣获全国科技进步一等奖、国家优质工程金奖、国家级高新技术企业、山东省“十强”产业集群高端化工领军企业等荣誉称号。2021年被评为山东省煤基精细化工产业链“链主”企业，荣获第八届省长质量奖。位列中国石油和化工企业500强第72位，企业品牌价值位居全国能源化工领域第37名。2021年公司实现营业收入125亿元，实现利税42.84亿元，成为枣庄市第一家营收过百亿的单体工业企业。



01

OPTION



车间简介及装置运行情况

02

OPTION



系统运行后期，异常结垢分析与探讨

03

OPTION



长周期下，持续关注的系统点

04

OPTION



系统容易忽略的关键点及存在问题



01.车间简介及装置运行情况

车间简介



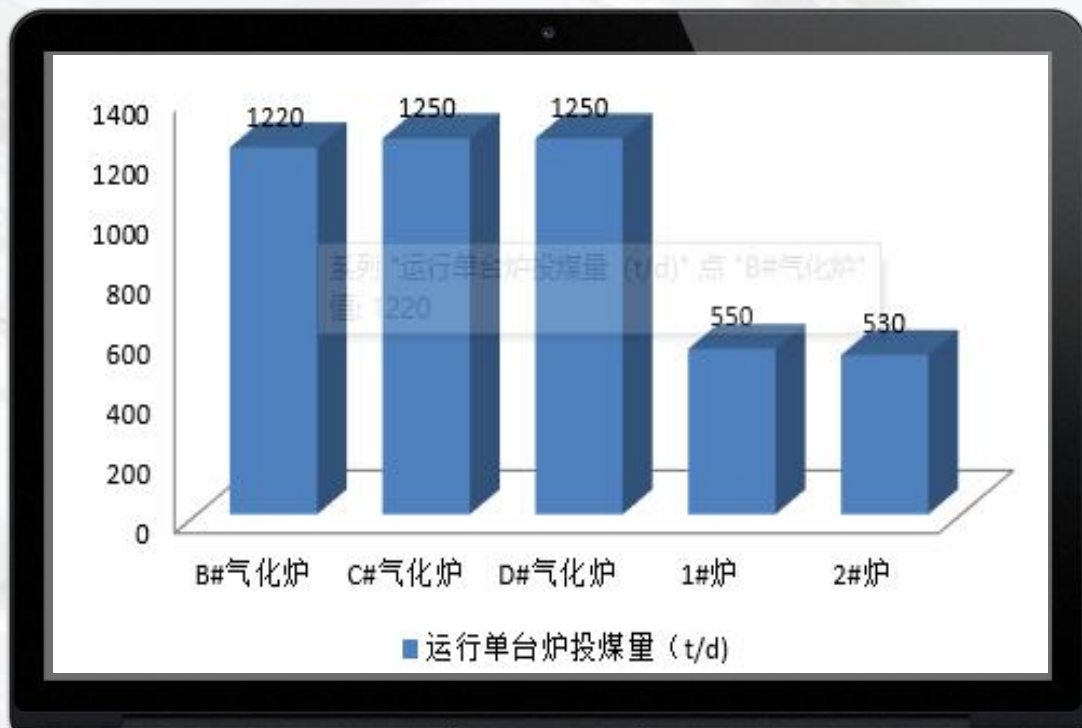
气化车间现有四套四喷嘴气化炉（三开一备）、三套德士古气化装置（两开一备），四喷嘴装置是世界第一套示范装置。根据公司产能扩充需要，四喷嘴气化装置经过近几年不断优化提产，现保持**125%**负荷。保持三大两小炉运行，日投煤量达到**4500t**以上。四喷嘴气化炉气化炉稳定运行不检修达到**220**天。拱顶耐火砖寿命突破**10000**小时。

日投煤量**3000t**新型四喷嘴干煤粉装置正在建设中，计划**2023**年投入运行。



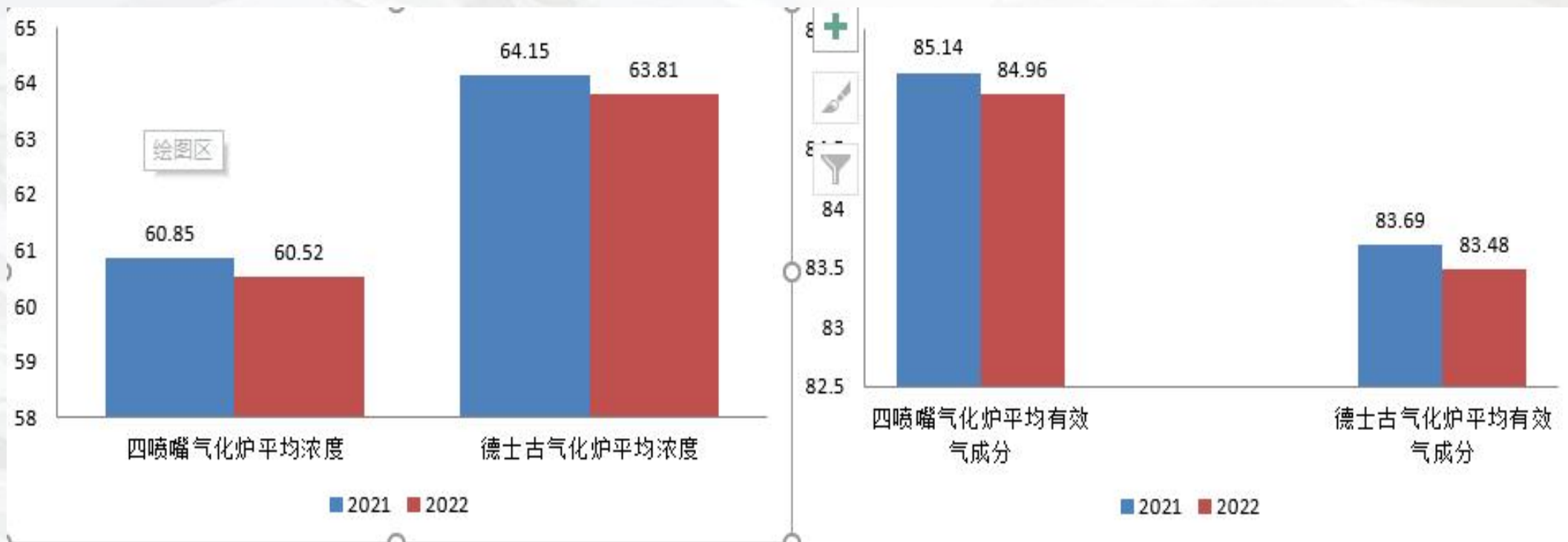
**我们一起
创造企业的辉煌，
一起实现我们的理想而奋斗。**

运行情况



自2019年开始，气化炉逐步开始提产，经过系列系统提产改造，负荷稳定在120%左右当前四喷嘴气化炉单台平均日投煤量1200t以上，每小时干煤气量100000Nm³以上。

煤浆浓度与有效气成分



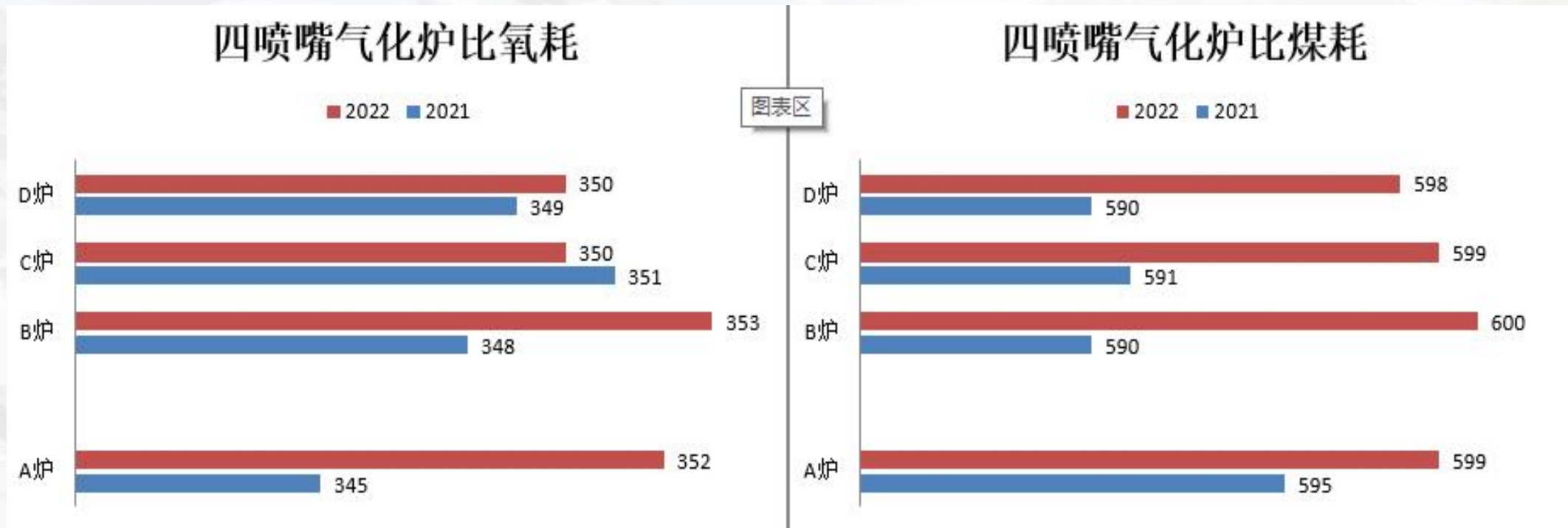
2022年平均煤浆浓度和有效气成分略低于2021年，其主要原因是进入2022年以来，为降低生产成本，开辟试烧多个新煤种，部分煤种呈现内水高、灰分高、成浆性能差等特点。进一步拓宽煤种途径，降低煤炭供应和价格压力。

运行情况

另外一方面，今年以来开始逐步掺烧净化水厂污泥，解决污泥处理困难的问题。当前每天掺烧污泥达到40吨，达到污泥总量的50%。计划今年实现全部污泥掺烧。



比氧耗 比煤耗



由于新煤种开拓和污泥的掺烧，比氧耗和比煤耗较之前略有上涨。



02.系统运行后期，异常结垢 分析与探讨

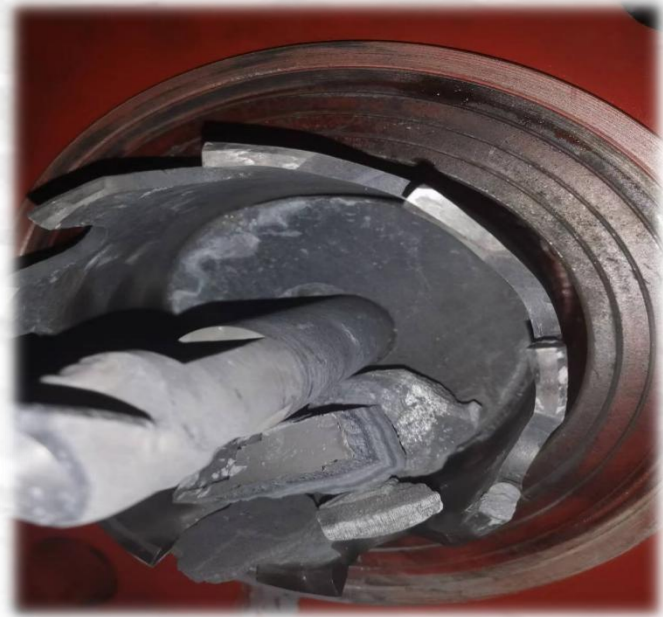
自2021年，发现三台气化炉不同程度出现黑水管线结垢现象。随后结垢情况逐步严重，系统指标表现越加明显。尤其是气化炉黑水出口至蒸发热水塔压力和阀位变化，比较明显。随着系统运行，在黑水阀门阀位无大变化的前提下，入蒸发热水塔压力逐渐下降。证明出气化炉黑水管线出现逐步结垢而不畅，为延缓结垢速度，黑水切换阀门开大，尽可能增加黑水流量和流速。虽然有效果但依然抵挡不了系统结垢趋势。计划停车，系统拆检时发现，六楼管线几乎堵塞，中间还剩不到 $\phi 50$ 的通道，自五楼流量调节阀之前到气化炉黑水出口，管线结垢严重，且硬度较大；气化炉炉内激冷室全部结垢，破泡条只剩一条直径为 $\phi 200$ 的气道。



气化炉运行180天左右后，黑水管线几乎全部堵塞，气化炉黑水出口流量急剧下降。气化炉逐步出现带水现象，大量黑水由合成气带入洗涤系统，导致合成气洗涤效果变差，合成气含尘量超标；同时部分灰渣带入，旋风分离器和水洗塔黑水因存在灰渣，加剧后系统磨损，黑水出口角阀阀后短接频繁出现漏点。另一方面炉内黑水因不能得到彻底置换，导致激冷室积渣和结垢严重，锁斗排渣出现困难，锁斗温度上涨，经常出现连续几个循环不下渣的情况。

所以该问题最后引发的是一系列的系统问题，大部分精力疲于应付出现的问题，局面被动。

问题严重到一定程度，经过论证和制定方案，采取系列调整，风险可控的前提下，对运行气化炉黑水管线进行在线开口，重新配置一条黑水管线。配置黑水管线后，气化炉黑水流动恢复，极大缓解了结垢带来的后遗症。系统延长运行30天以上，但因炉内结垢严重，激冷的灰渣不能顺畅进入锁斗，需采取其它措施帮助排渣，这个问题未解决；包括锁斗下渣不畅，黑水管线带渣的现象时有发生。



结垢成分及机理分析

通过委托专业机构对系统各个部位结垢部位进行取样分析。其主要垢片组成部分为硫酸盐。硫酸盐的特点就是一旦形成结垢，硬度大、结垢速度快。从现场实际情况来看，符合上述特点。所结垢目视观察，鲜明的蛋卷、年轮、同心圆状，一层一层的，表明整个结垢及垢成长过程中，存在周期性的“快速结垢—缓慢乃至停止结垢—快速结垢”的变化。所结垢比较硬，密度高，难清洗剥落，元素成份分析，表明基本为硫酸钙 CaSO_4 ，其中结垢最为严重黑水管线和激冷室，硫酸钙占比达到80%以上。

样品名字	含量	S03	CaO	FeO	P205	MgO	
1#气化炉黑水 FV1307		48.73	35.5		0.69	0.287	
样品名字	含量	S03			MgO	P205	
2#气化炉下降管 垢片	94.44	48.3			0.38	0.279	
样品名字	含量	S03			MgO	TiO2	P205
3#旋风分离器灰 垢	97.86	35.66			2.45	0.671	0.65
样品名字	含量	S03			MgO	TiO2	P205
4#垢片水洗塔	95.92	37.91			1.74	0.674	0.608
样品名字	含量	S03			MgO	TiO2	Na2O
5#气化炉积灰	96.45	25			1.8	0.469	0.445
样品名字	含量				MgO	TiO2	MnO
6#旋风分离器下 部积灰	90.58			14.24	3.681	0.779	0.29

硫酸钙，其结垢过程大致分为“硫酸钙晶核生成、结晶析出，壁面附着，宏观上覆盖壁面”四个步骤过程。当溶液中的成垢离子(Ca^{2+} 、 SO_4^{2-})浓度高于溶解平衡时的浓度，达到一定数值后，由于溶液中阴、阳离子之间电荷的相互作用，形成离子对，大量的离子对彼此聚集，就可能形成晶核，并继续生长长大，从溶液中析出形成硫酸钙晶体，这一过程是在溶液主体中进行的；溶液中的硫酸钙晶体由于浓度差的作用而向壁面扩散，最终完全覆盖于设备过水壁面上，此时结垢过程为传质控制；此外，溶液中的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 也会由于浓度差的作用向壁面不断扩散，并附着于壁面上，在电荷引力的作用下相互粘接在壁面上形成硫酸钙结晶，最终完全覆盖于壁面。硫酸钙能够微溶在水中，所以硫酸钙结垢在灰水系统并不常见。

系统结垢原因探讨

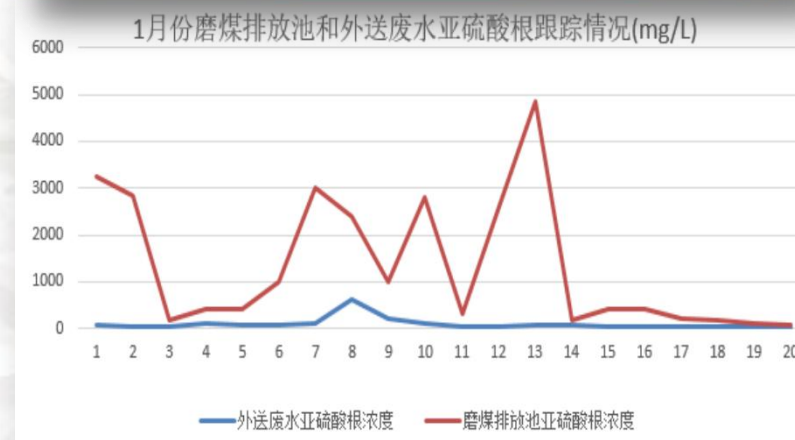
1.硫酸根积聚

硫酸根进入系统后，即使经过高温燃烧也不能完全消化，进入气化炉激冷室后，大量硫酸根积聚，同时激冷室含有高浓度黑水，容易导致在激冷室和黑水管线出现晶核从而长大析出，逐渐贴附在管壁和激冷室内形成结垢状态。

硫酸根来源：

(1) 硫回收废水

多路废水中硫回收和汽提塔硫酸根和亚硫酸根浓度较高，流量在 18m^3 左右。1月份曾跟踪分析硫回收其亚硫酸根浓度变化，会出现浓度起伏波动会随硫回收运行情况而波动，后系统硫组分含量波动或脱硫装置波动，其浓度也会大幅度波动。硫回收硫酸根进行分析高达近 4000mg/L 。



(2) 系统氨氮积聚

后系统含氨废水全部送气化，氨氮达到5000mg/L以上。在高浓度、浓缩的环境下，容易引发向结垢趋势发展。同时短时间大量氨氮在炉内积聚，会诱发结垢离子析出出现结垢。

日期	COD (mg/l)	NH_4^+-N (mg/l)
2021. 11. 05	900	6300
2021. 11. 15	850	7800
2021. 11. 25	830	15000
2021. 12. 07	910	8700
2021. 12. 18	920	12000
2021. 12. 28	900	8100

(3) 原料煤

为降低成本，使用本地精煤，本地精煤是典型的高硫煤，硫含量达到3-4%。精煤中硫含量较高，容易造成后系统脱硫系统不正常运行，导致硫回收废水硫酸根或亚硫酸根浓度波动。导致硫在气化系统内积聚，出现结垢。

(4) 添加剂和灰水分散剂成分及分散剂阻垢效果

添加剂和分散剂中都含有一定浓度硫酸根，进入系统后也会出现累积；部分灰水阻垢成分中也会含有硫酸根。联系厂家对阻垢剂成分进行调整及加大加入量，将硫酸根浓度在技术协议中体现。

1) 优化硫回收工段运行，通过技改或手段降低硫酸根和亚硫酸根含量并保持浓度稳定。

总之煤炭所带来的的N₂、H₂、S组分，如无法有效分离，最终还是回到系统，造成积聚。

2) 提高净化汽提塔汽提效果，将多余氨氮组分消除掉。当前由于洗氨塔脱盐水原因，影响汽提塔汽提效果。对其流程进行优化直接送至磨机，减小汽提塔汽提负担，大幅度减少蒸汽消耗的同时，提高汽提效果，从而更好分解氨氮组分。

3) 优化分散剂配方增加阻硫酸钙组分，加入量在原来基础上增加30%；和厂家进行沟通减少里面硫酸根组分。

4) 持续优化煤种配比

通过持续优化，今年以来，虽然还存在结垢，但速度大大降低。



运行90天后，检查情况

针对结垢问题带来的思考

1. 选用煤种时，针对硫含量高于2%的煤种，要引起重视，关注是否会发生异常结垢。部分带激冷流程粉煤炉也出现过类似问题。
2. 当前气化装置不断提升负荷的前期论证，不仅要核算和优化装置内部的提升瓶颈，同时要关注后系统相关装置的消化能力，包括负荷提升之后，废水成分和产生量的平衡。后系统“消化不良”影响，最终会影响气化装置的稳定运行。尤其随着环保要求和监管越来越严格，系统概念一定要及时升级，为公司创造效益同时，保障始终达到安全、环保、绿色要求。这样才是真正的提质增效。
3. 后系统环保设施的建设完善和升级，需留有余量，环保设施经常处于红线运行，一旦系统波动，对全系统带来被动。拓宽煤种种类和渠道，不仅是气化运行的调整，和后系统也是息息



03.长周期下，持续关注的系统点

烧嘴异物的把控



01

在烧嘴定位块处积聚，煤浆和氧气混合流场出现问题，影响炉内反应效率

02

混合流场出现严重问题情况下，导致拱顶部上部局部过氧，耐火砖无法正常挂渣，侵蚀和冲刷，影响耐火砖寿命

03

金属条形异物是导致高压煤浆泵隔膜损伤的重要因素，一旦损伤，经历系统波动时，出现突发性隔膜损坏，原因不易查找



挂渣不正常耐火砖状态



拱顶



K砖上部



筒体



G/K砖

现场看渣的重要性

气化炉运行中炉温控制是重中之重，尤其是在试烧新煤种的情况下，炉温把握不准确，炉温过低出现渣堵，或炉温过高影响耐火砖寿命。虽有很多监控指标帮助判断炉温，但随着装置运行时限及运行周期的延长，很多仪控设备出现不精确或损坏的问题。炉温最直观的判断还是要依靠现场渣样的观察，这也是最直观和精确地。锻炼经常看渣的习惯，才能更好总结经验，判断炉温、炉内反应效果等。

01



02



03



04



不同操作温度下，渣样形态

煤浆质量

煤浆质量高低直接影响气化炉是否能够平稳、优质运行。所以煤浆粒度分布是否合理尤为重要。长时间运行，磨机内研磨件不断磨损中，虽然定期加入，但磨机内小直径和变形、碎裂情况越来越多，尺寸整体分布出现不合理，研磨能力逐步降低，导致粒度分布不合理，同时对高低压煤浆泵隔膜造成严重威胁。满负荷运行3年的情况下，需要将钢球全部倒出，进行重新分拣，根据煤浆级配数据进行另外按比例添加。





04.系统容易忽略的关键点及存在问题



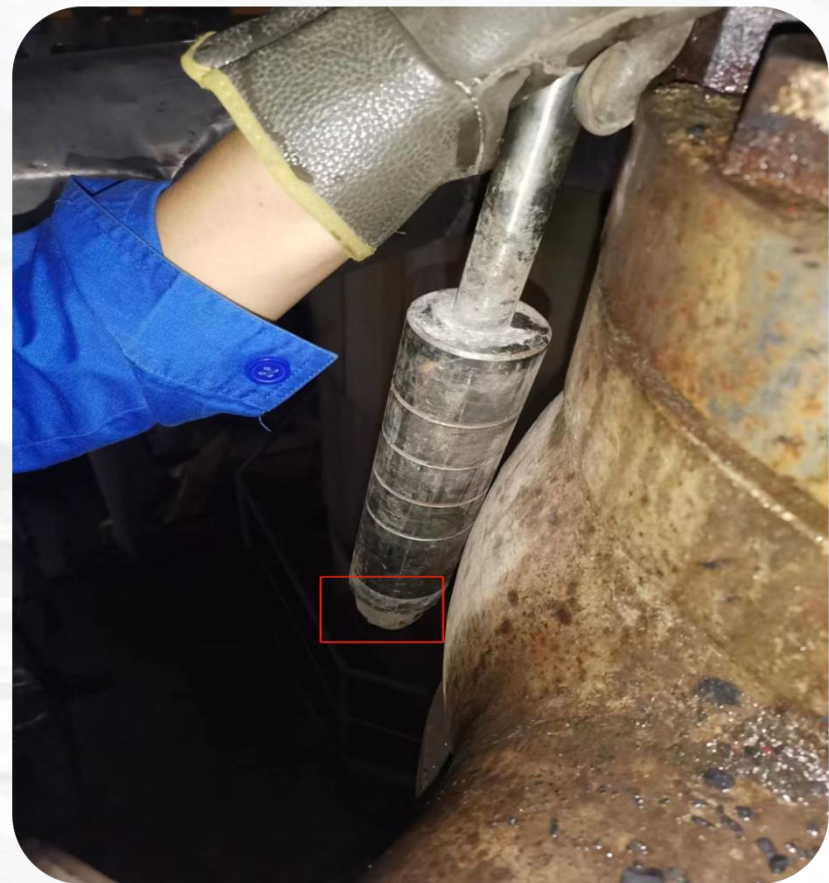
高压煤浆泵入口管分叉口，该部位容易忽略，测厚难度大，需拆检检查



开工抽引蒸汽管线，一般管线配置在框架外侧，建议类似在外框架，施工难度大且不能持续存在介质的管线，设计为不锈钢材质



入真空闪蒸罐角阀前分支三通



黑水角阀耐磨套和角阀本体阀芯顶部耐磨件，该耐磨剂和阀芯是特殊工艺，长时间运行会出现脱落，每年需拆检检查

存在的问题



水洗塔塔盘，其中有两层为舌型板，舌型板流通面积要大于泡罩，但最近两个周期检查发现，在泡罩结垢不严重的情况下，舌型板结垢却比较严重。运行过程中，因此也出现带水。

存在的问题



气化炉黑水管线直径为 $\phi 219$ 管线，但偏心自调阀内部通道非常小。运行期间，气化炉出现带渣或黑水管线结垢异常时，容易在自调阀堆积，导致自调阀前黑水管线流速降低，长时间沉淀，然后依托沉淀层层层结垢，容易导致管线不畅；同时如易发生异物或结垢上阻，并时刻阀门无法动作。这个位置，是否有更好的阀门形式。



2022

感谢您的聆听

THEBUSINESS PLAN

2022.9.15