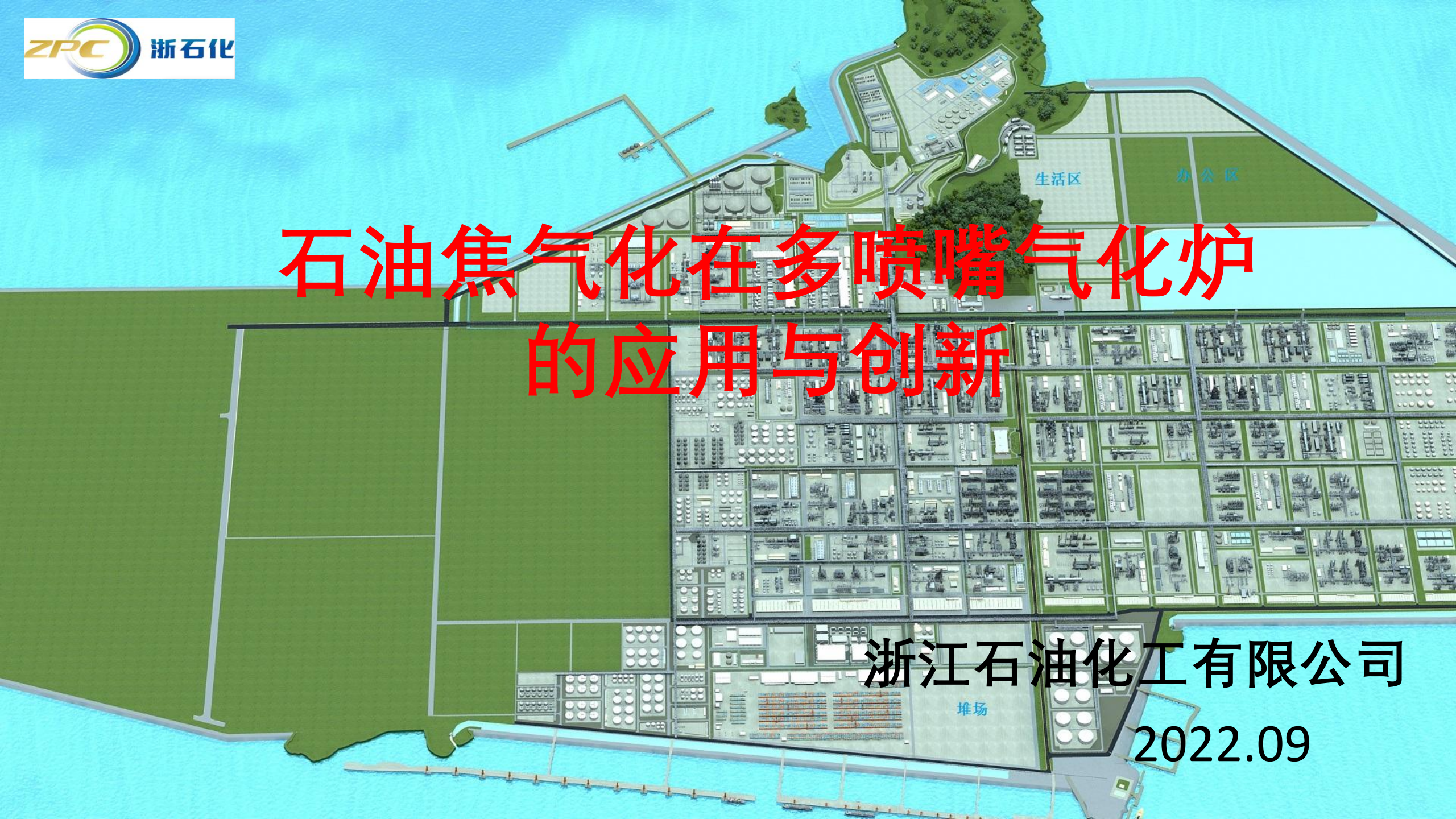


石油焦气化在多喷嘴气化炉 的应用与创新

浙江石油化工有限公司

2022.09



01

简介及石油焦气化背景

02

石油焦浆的制备与输送

03

粗合成气组分及气量

04

渣型、渣量及灰渣成分

05

水质变化情况

06

存在问题及应对措施

PART ONE

01

简介及石油焦气化背景

公司简介

公司成立于2015年6月18日，一期年加工原油2000万吨，年产芳烃520万吨、年产乙烯140万吨；二期年加工原油2000万吨，年产芳烃660万吨、年产乙烯280万吨，总投资1730亿元人民币。

装置简介

装置建有12台华理四喷嘴水煤浆气化炉，单台气化炉设计有效气17万Nm³/h，配套2条变换线，4条非变换线，总有效气136万Nm³/h，1#气化炉于2019年11月14日原始开车成功，单炉及烧嘴最长运行时间分别为224天及128天，目前装置运行稳定。



一期6台气化炉每年原煤指标为348万吨，在保证煤炭用量和碳排放不增加的前提下，同时为了实现石油焦、焦油等低价值副产品的高效利用，消除环保隐患，建设炼化一体化项目副产品清洁循环利用项目，即二期建设6台气化炉，利用浙石化副产石油焦、焦油、催化油浆等作为气化原料，生产氢气、合成气。

配套建设二氧化碳回收单元，回收气化过程产生的高浓度二氧化碳，回收的二氧化碳部分作为干冰等产品出售，部分作为原料用于生产碳酸乙烯酯等下游化工产品。该项目的实施可实现炼化副产品的高效、安全处置和清洁化、资源化循环利用。

PART TWO

02

石油焦浆的制备与输送

石油焦浆的制备与输送

项 目	工业分析（质量分数）/%				元素分析（干基，质量分数）/%					灰熔点/°C			
	M _t	A _d	V _d	FC _d	C	H	N	S	O	DT	ST	HT	FT
石油焦	9.69	0.63	10.97	88.40	88.96	3.01	0.91	6.69	0.01	1136	1248	1348	1370
原料煤	11.08	10.02	35.27	64.73	72.65	3.62	0.85	0.50	12.36	1120	1145	1160	1170

项 目	水煤浆	100%石油焦制浆			
		样 I	样 II	样 III	样 IV
表观粘度/Mpa · S	581	342	377	429	485
浓度/%	60.4	59.5	60.2	61.5	62.3
粒度分布/%					
8目	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
14目	98.98	99.92	99.95	100.00	99.93
40目	94.56	94.58	94.97	96.20	94.95
200目	46.77	49.06	54.61	42.46	57.91
325目	35.62	36.18	34.20	32.26	31.04
24 h析水率/%	2	2	2	2	3.5
流动性	A	A	A	A	A
稳定性	无硬沉淀	无硬沉淀	无硬沉淀	无硬沉淀	无硬沉淀

从上述两表中可出，石油焦中碳含量较原料煤中碳含量高，石油焦的灰熔点及硫含量均较高。石油焦浆以石油焦、添加剂、水及灰渣（即渣水制浆）在磨机中充分混合、研磨而制得，制浆用水主要来自澄清槽的细渣水及滤液，细渣水的加入，可提高气化炉碳转化率及石油焦的反应活性，并增加石油焦浆的灰分，使炉砖挂渣形成保护层。浙江石化以石油焦、添加剂（添加比例0.2%）、水及灰渣制得的石油焦浆，与水煤浆的典型浓度及粒度分布数据中可以看出，石油焦成浆性较好，具有流动性好、稳定性好、pH适宜的特点，总体上其浓度及粘度均优于原料煤制得的水煤浆。

PART THREE

03

粗合成气组分及气量

不同原料工况下单台气化炉典型运行数据的对比

项 目	全煤工况	全石油焦工况	
		工况 I	工况 II
气化压力/MPa	6.5	6.5	6.5
气化温度/°C	1300	1350	1400
氧煤比	490	499	521
粗合成气之水气比	1.1	1.0	1.1
气化炉投浆量/m ³ ·h ⁻¹	126	122.5	122.5
粗合成气产量/m ³ ·h ⁻¹	431848	427594	452160
粗合成气成分			
CO ₂ (体积分数) /%	18.50	18.54	18.68
CO (体积分数) /%	43.31	43.67	43.85
H ₂ (体积分数) /%	36.85	36.50	36.45
H ₂ S含量 [mg/m ³]	700	15620	35500
尘含量/mg·m ⁻³	0	0	0
CH ₄ /μmol·mol ⁻¹	940	443	332

粗合成气组分及气量

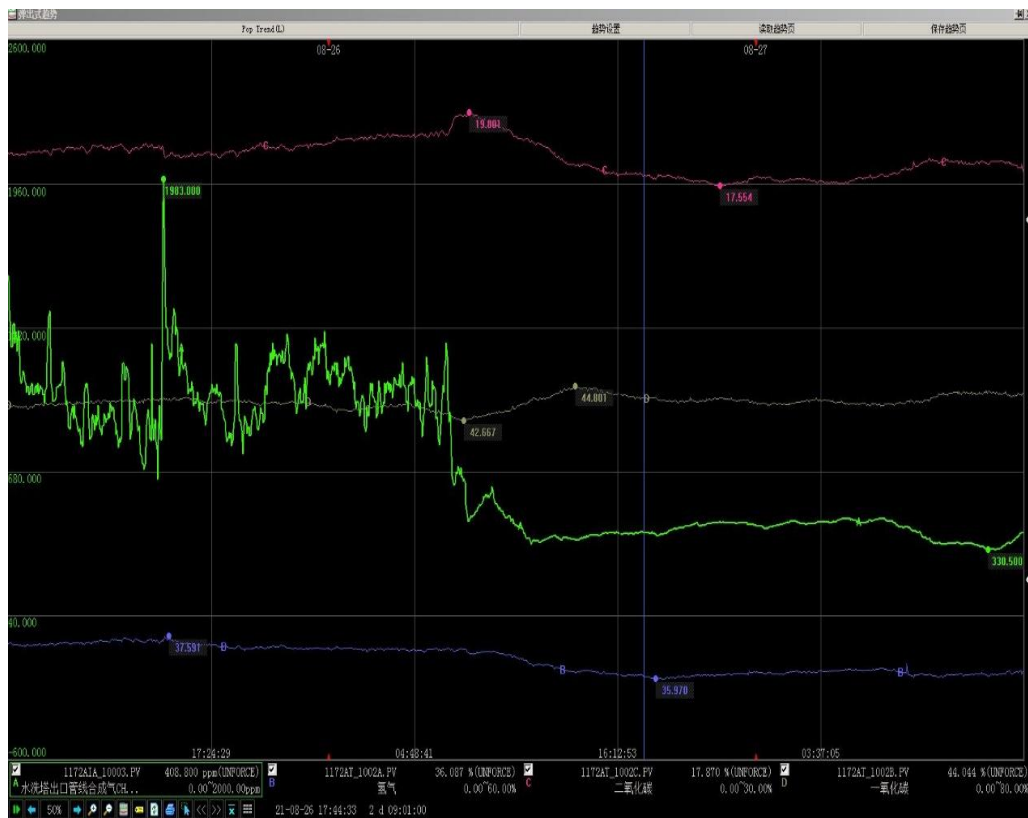
水洗塔出口气体成分

序号	项目	全煤工况	100%石油焦工况	
		1300℃	1350℃	1400℃
1	氧煤比	490	499	521
2	二氧化碳[% (体积分数)]	18.50	18.54	18.68
3	甲烷[ppm]	940	443	332
4	一氧化碳[% (体积分数)]	43.31	43.67	43.85
5	氢气[% (体积分数)]	36.85	36.50	36.45
6	氩气+氧气[% (体积分数)]	0.32	0.33	0.33
7	H ₂ S含量[mg/m ³]	700	15620	35500
8	NH ₃ 含量[mg/m ³]	2	--	--
9	水汽比	1.1	1.0	1.1
10	气化炉负荷[m ³ /h]	126	122.5	122.5
11	合成气流量[Nm ³ /h]	431848	427594	452160

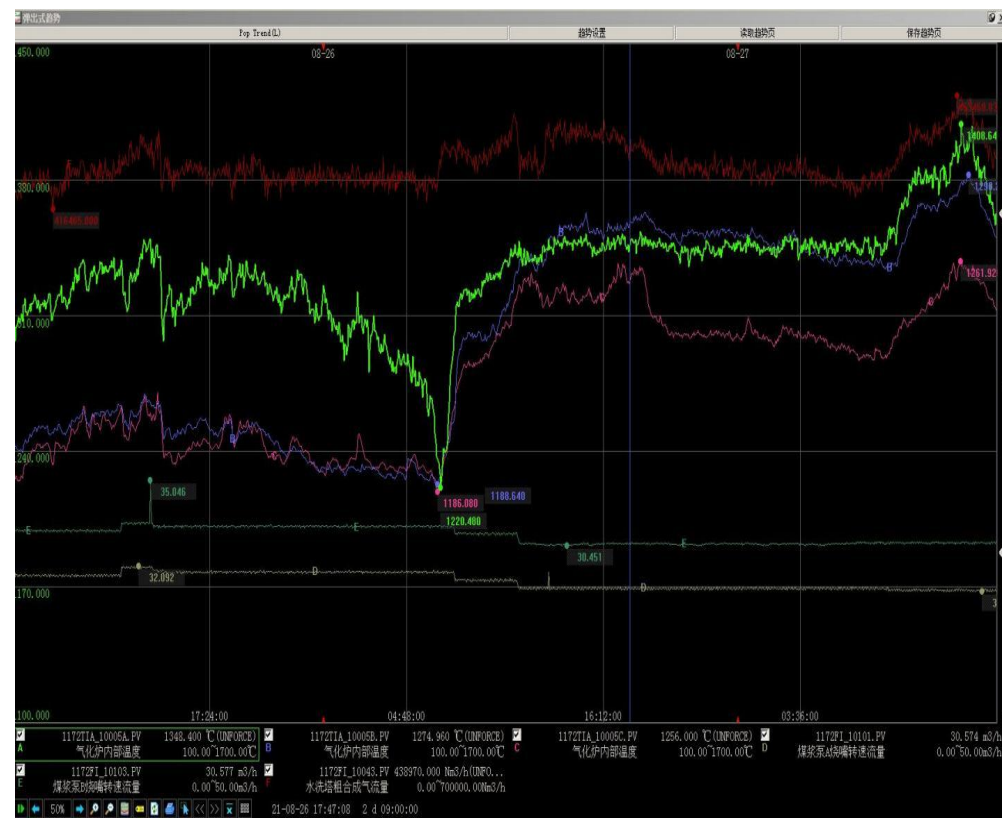
粗合成气组分及气量

三变出口气体成分

序号	项目	全煤工况		100%石油焦工况	
		1300℃		1350℃	1400℃
1	二氧化碳[% (体积分数)]	42.67	43.65	43.27	40.68
2	氧气[% (体积分数)]	0.33	0.19	0.32	0.32
3	乙烯[% (体积分数)]	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
4	乙烷[% (体积分数)]	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
5	氮气[% (体积分数)]	0.26	0.15	0.67	0.70
6	甲烷[% (体积分数)]	0.11	0.09	0.11	0.12
7	一氧化碳[% (体积分数)]	0.87	0.96	0.88	2.65
8	氢气[% (体积分数)]	55.77	54.96	54.75	55.52
9	氩气+氧气[% (体积分数)]	0.33	0.19	0.32	0.32
10	H ₂ S含量 [mg/m ³]	600	700	4400	4000
11	NH ₃ 含量 [mg/m ³]	1	2	<1	2



洗涤塔出口气体成份甲烷含量明显下降，CO升高，氢气含量下降



试烧过程中，随着操作温度变化，洗涤塔出口合成气流量也跟着变化，炉温超过1300℃时，合成气流量增加明显

气化装置以石油焦浆为原料时，适当提高气化温度，粗合成气产量增加明显，表明石油焦的反应活性较煤差，需要更高的反应温度及停留时间，可考虑将（原始设计的）全煤工况气化炉进行适当改造以延长气化反应时间；石油焦中碳含量较高、灰分低，故石油焦浆工况所产有效气中CO含量较全煤工况高0.5%左右，但石油焦中硫含量高，致石油焦浆工况所产粗合成气中H₂S含量增至全煤工况的17倍左右，也就意味着石油焦气化较煤气化而言对其下游低温甲醇洗系统及克劳斯硫回收系统的要求较高，需增加脱硫系统对H₂S进行初脱。

PART FOUR

04

渣型、渣量及灰渣成分

项目	工业分析 (质量分数) /%			元素分析 (质量分数) /%					可燃物 (CM_{ad}) /%	镍 (Ni_{ad}) / $\mu g \cdot g^{-1}$	钒 (V_{ad}) / $\mu g \cdot g^{-1}$
	M_{ad}	A_d	V_d	$S_{t,d}$	C_d	H_d	O_d	N_d			
粗渣	0.74	7.57	1.46	4.21	88.64	0.46	—	0.53	92.52	0.462	146
细渣	0.86	11.90	1.62	3.80	82.83	0.42	0.42	0.63	88.21	0.696	67

全石油焦工况的实际运行情况表明，相较于全煤工况，全石油焦工况时粗渣量减少约45t/d、细渣量增加约500t/d；全煤工况时渣的残炭率低于20%，而全石油焦工况时残炭较高，主要原因为石油焦相较于煤的气化活性低、挥发分低、气化炉内停留时间过短（反应不完全），导致其碳转化率偏低。

针对细渣量大幅增加，将新增压滤机及干化机，增加细渣处理能力，降低滤饼含水率，将细渣送至锅炉掺烧；捞渣机配套粗渣脱水装置，降低粗渣含水量，全部使用皮带运输，减少车辆运输，12台捞渣机均配备脱水装置。

PART FIVE

05

水质变化情况

水质变化情况

不同原料工况下气化灰水的典型分析数据对比

序号	项目	纯煤工况	石油焦工况	
1	钙硬度 [mg/L]	680	652	598
2	化学需氧量 (COD) [mg/L]	777	638	600
3	pH (25°C)	7.78	7.65	7.99
4	氨氮 [mg/L]	425	326	298
5	氯离子 [mg/L]	57.1	50.1	76.1
6	悬浮物 [mg/L]	14	143	99
7	总碱度 [mg/L]	667	536	566
8	总硬度 [mg/L]	770	684	618

水质变化情况

浙江石化气化装置黑水处理系统采用三级闪蒸工艺，黑水经过浓缩及渣水分离，产生的渣水部分进入磨机制浆，予以回收利用，最大限度提高碳转化率、降低渣的外排量。

从全石油焦工况与全煤工况下气化灰水的典型分析数据对比中可以看出，气化装置以石油焦浆为原料时，除灰水中悬浮物含量有增加外，其他指标与全煤工况相比略有增减，但随着气化炉运行时间的延长，灰水中较高的悬浮物含量可能会造成系统管道、设备内件结垢，需增加系统补水及排水量，并改进灰水药剂配方，以缓解灰水水质差造成的结垢问题。

PART SIX

6

存在问题及应对措施

(1) 全石油焦浆气化时，气化炉操作温度提高，较全煤工况高约 200°C ，气化炉产气量比全煤工况高，有效气成分略有增加，炉温的提高势必会导致气化炉炉壁温度上升，易造成炉壁超温。

(2) 全石油焦气化的碳转化率较全煤工况低，石油焦中的部分碳损失在渣中。

为解决这两方面的问题，需对气化炉炉砖进行改造：减薄向火面高铬砖、加厚隔热砖，借助隔热砖的隔热性能优于向火面砖避免气化炉炉壁超温；减小气化炉下渣口尺寸，以延长气化反应时间，提高碳转化率；对烧嘴进行适应性改造，以提高气化反应转化率。

以上三方面的改造，在兼顾纯煤、纯石油焦、煤焦掺混、焦油气化四个工况开展工作，以实现气化炉在各种原料下的自由切换。

(3) 全石油焦气化时，气化炉操作温度提高，气化炉产气量比全煤工况高，有效气成分略有增加， H_2S 含量明显增加，需在净化系统前增设脱硫系统，以防止低温甲醇洗系统出口净化气或克劳斯硫回收系统尾气中 H_2S 含量超标，减少对后系统的不良影响和避免排放超标，目前脱硫系统已进入土建施工阶段。

(4) 针对全石油焦气化时细渣量大幅增加的问题，增设细渣脱水装置，将细渣中水分脱至30%以内后运至锅炉进行掺烧，以避免高残炭灰渣的浪费。

浙江石化的生产试验表明，多喷嘴对置式气化炉原料采用全石油焦（石油焦浆）是完全可行的，石油焦在气化过程中无有害气体、固体、液体外排，可实现高硫石油焦的高效、合理、环保利用；当然，多喷嘴对置式气化炉原料采用全石油焦（石油焦浆），在提高碳转化率、灰水系统防结垢及粗合成气脱硫等方面需进一步进行探索与优化改进，以保证全石油焦工况下多喷嘴对置式气化炉的长周期、稳定、优质运行。

最后，感谢华东理工大学、国拓公司的各位专家教授对浙石化煤焦制气一直以来的帮助与指导，也感谢煤气化同行及专家对浙石化的支持与鼓励，谢谢！