

中国煤液化技术的环保问题探析

杨 晔

(环境保护部环境工程评估中心,北京 100012)

摘要 简述了煤液化技术的研究进展,重点分析了中国煤液化技术发展及污染治理状况,分析了煤气化废水、费托合成废水、含硫酸性气体及废渣的治理对策。同时,针对煤液化项目建设中重点关注的环保问题,提出了对策建议。

关键词 煤液化 技术 环保

1 煤液化技术研究及应用

我国是一个富煤、贫油、少气的国家,煤炭资源在一次能源消费结构中约占70%的消费量。2008—2009年统计数据表明,我国原油消费对外依存度已超过了50%^[1],能源形势日益严峻,立足于煤炭资源转化的煤液化技术日益受到各方的关注。

煤液化技术可分为直接液化和间接液化2种^[2]。直接液化是指煤炭在催化剂的作用下直接加氢生成液态烃类燃料的技术,该技术对原料煤质的要求较高,反应控制条件严格,目前大多为实验室和工业示范研究阶段,尚无长周期、满负荷、安全运行的经验。间接液化是将煤炭转化为合成气,通过合成气催化加氢转化为液态烃类燃料的技术,主要以荷兰SHELL公司的中间馏分油(SMDS)合成技术、南非SASOL公司的费托合成技术、美国MOBIL公司的甲醇合成油(MTG)技术为代表,已实现了工业化运行^[3]。

1.1 SMDS合成技术

SMDS合成技术由石蜡烃合成和石蜡烃加氢裂解或加氢异构化制取发动机燃料2部分组成。其产品分布主要是依靠调整高分子长链石蜡烃的加氢裂解和加氢异构化技术的操作条件,因而可以根据市场供需变化来改变上述2种技术的操作条件以灵活调整产品的分布。SHELL公司应用该技术已于1993年在马来西亚建成50万t/a合成油工厂。该厂以天然气为原料,生产柴油、煤油、石脑油和蜡。

1.2 费托合成技术

SASOL公司采用费托催化剂将 H_2 、CO合成液态烃类产品,并于1955年建成第1座由煤生产燃料油的SASOL-I厂。20世纪70年代石油危机后,于1980年和1982年又相继建成了SASOL-II厂和

SASOL-III厂。主要产品包括汽油、柴油、蜡、氨、乙烯、丙烯、聚合物、醇、醛、酮等113种,总产量达760万t,其中油品产量占60%左右。

1.3 MTG技术

MOBIL公司开发了甲醇转化为汽油的MTG过程,制得富含芳烃和侧链烷烃的高辛烷值发动机燃料。1985年,MOBIL公司采用MTG技术在新西兰建成一座年产57万t合成汽油的天然气工厂。

2 我国煤液化技术发展及污染治理重点

我国从自身的能源结构特点出发,积极开发煤液化自有技术。中国科学院山西煤炭化学研究所从1954年就开始了包括费托合成的煤炭液化技术研究与开发。2000年后,中国科学院大连化学物理研究所、中国兖矿集团、神华集团以及中国石油化工集团等单位也陆续开展了费托合成方面的研究与开发。2006年后,中国神华煤制油有限公司16万t/a合成油示范工程、内蒙古伊泰煤制油有限责任公司16万t/a煤基合成油项目、山西潞安煤基合成油有限责任公司16万t/a煤基合成油装置陆续建设投运。兖矿榆林100万t/a煤间接液化制油、宁夏沙索380万t/a间接液化等大型工业示范项目相继筹建,该新型能源产业的兴起已引起了各方的高度关注,也给环保工作提出了新的课题。

我国大型煤液化项目设计思路主要采用“煤气化+气体变换+费托合成+费托产品加工”路线,产污的特点与其采用的气化工艺及费托合成技术直接相关,其重点关注的环保问题在于煤气化和费托合成废水的治理、含硫酸性气体的治理以及废渣的有效处置。

2.1 煤气化废水

煤气化是实现煤间接液化的重要前端工艺。目

作者:杨 晔,女,1975年生,博士,高级工程师,主要从事环境影响评估、环境污染控制工作。

前,国内外煤气化技术有十几种,新建大型煤液化装置采用的多为中温以及高温气化技术,典型的如鲁奇固定层加压气化技术、多喷嘴水煤浆气化技术、SHELL 干煤粉加压气化技术等,煤气化技术的选择与原料煤的灰分、灰熔点等特性直接相关^[4]。从目前实际运行的煤气化工程分析,中温气化技术的废水成分复杂,含有难降解的焦油、酚等,采用一般的生化工艺很难处理,需要设置焦油和酚氨回收等设施进行预处理,预处理后的废水 COD 仍高达 1 000 mg/L 以上,B/C 在 0.3 左右,可生化性较差。高温气化技术的废水成分相对简单,COD 较低,一般为 500 mg/L 左右,B/C 在 0.6 左右,可生化性较好。

高温气化技术的废水通常可采用 A/O 等常规生化工艺处理,COD 可控制在 60 mg/L 以下,处理后废水一般可直接回用于循环水系统。但中温气化技术的废水治理较困难,以采用鲁奇固定层加压气化技术为例,其废水经絮凝沉淀-水解酸化预处理+A/O 生化处理+接触氧化+催化氧化后,COD 可由 5 000 mg/L 降至 160 mg/L,氨氮从 200 mg/L 降至 10 mg/L,挥发酚从 470.0 mg/L 降至 0.5 mg/L,仍需要再进行超滤+反渗透处理才能回用于循环水系统,或经进一步深度处理后外排。

2.2 费托合成废水

费托合成是间接液化技术的关键,造气工段产生的合成气经调节合适的 C/H 后,进入费托合成反应器,在催化剂作用下合成液态烃类物质。根据产物和运行控制条件,可分为高温与低温费托合成技术。高温费托合成技术操作温度约为 320~350 ℃,其产物以烯烃和可直接使用的燃料油为主,并副产其他化学品。低温费托合成技术操作温度约为 220~250 ℃,其产物以重质烃类为主。高温费托合成技术的产品分布较宽,其复杂的后续精制与分离工艺过程会进一步加剧流程的复杂性。而低温费托合成技术的产品分布则相对简单。

从废水污染物组分分析,高温费托合成废水的 COD 高达 15 000~17 000 mg/L,低温费托合成废水 COD 可控制在 1 000~4 000 mg/L,相对更易于生化处理。目前,国内煤液化项目大多采用低温费托合成技术。实验表明,由于费托合成废水中的低分子有机酸浓度较高,将对后继的生化处理产生较大冲击,可采取蒸汽汽提和化学中和的预处理措施将废水 COD 控制在 1 000 mg/L 以下,大大减轻了有机酸的影响,提高了废水处理达标的可靠性。

由于国内还缺乏大型工业化费托合成装置的长

期、稳定运行经验,应高度关注费托合成装置非正常工况下的污染排放,废水处理设施应预留缓冲设计,以确保废水治理的稳定达标。

2.3 含硫酸性气体

进入费托合成装置前需对原料气中的 H₂S、有机硫以及 CO₂ 等杂质进行脱除。目前,在大型煤液化工业装置上选用的酸性气体脱除技术主要采用低温甲醇洗技术。该技术为典型物理吸收法,以冷甲醇为吸收溶剂,利用低温下甲醇对酸性气体具有极大溶解度的特性,脱除原料气中的酸性气体,可将 CO₂、H₂S 分别脱至小于 40、0.15 mg/m³。

脱出的大量酸性气体是重要的工艺废气污染源,可通过硫磺回收装置回收酸性气体中 93%~95% 的元素硫,剩余的元素硫则由尾气处理部分回收,主要尾气处理工艺包括加氢还原吸收工艺、低温 Claus 工艺和 H₂S 直接选择氧化工艺等,尾气采用热焚烧工艺焚烧后排入大气。可副产硫磺产品,总硫回收率可达 98.5%~99.8%。因此,硫磺回收装置及制硫尾气处理装置的稳定性是废气污染控制的关键环节。

2.4 废渣

煤液化项目产生的废渣主要包括煤气化炉渣、污水处理污泥、废催化剂等。其中,煤气化炉渣属一般工业固废,主要成分与锅炉灰渣等相近,可作为建材、水泥原料等进行综合利用。由于煤液化项目煤炭资源消耗量大,煤气化炉渣产生量也很大,以年产 380 万 t 油品的间接液化项目为例,煤气化炉渣产生量高达 324 万 t/a。如此巨大的产生量,其运输、处置过程均将给区域环境造成显著的影响。因此,项目设计中应充分考虑煤气化炉渣配套综合利用及处置的途径。

污水处理污泥成分复杂,属危险废物,需严格进行规范处置。废催化剂一般由催化剂厂商进行回收或处置,由于其含有重金属成分,应严格监控废催化剂的转移及处置去向,防止二次污染的产生。

3 煤液化项目建设中重点关注的环保问题

煤液化工程为资源、资金、技术高度密集型的项目,在项目建设及产业布局中应对能源转化效率、水资源配置、温室气体排放等环保问题予以高度关注。

3.1 能源转化效率

煤液化为高耗能行业,这也是该技术一直以来存在诸多争议的重要原因之一。国内大型煤液化项目原料煤消耗约为 3.5~4.5 t/t(以每吨成品油

计),综合能量效率约为40%~45%,与石油化工比较,其一次能源转化效率较低。但煤液化技术可以有效去除硫、重金属等杂质,获得低含硫、低芳烃含量、高辛烷值油品,可作为高品质的调和油使用,具有较高的产品附加值。因此,立足于劣质煤炭资源转化,最大程度地提升能源转化效率,降低能耗是该行业生存和发展的重要基础。

3.2 水资源配置

煤液化是一个水消耗量较高的行业,以国内大型煤液化项目分析,其新鲜水的消耗量约为8~12 t/t(以每吨成品油计)。而我国煤炭资源和水资源分布极不均衡。煤炭资源主要分布在昆仑山—秦岭—大别山—一线以北,资源量占全国总量的90%,但该区域水资源仅占全国总量的21.4%^[5]。而且,水资源缺乏的地区往往也面临地表水环境容量有限的问题,有些地区甚至没有可纳污的水体。在我国西部和北部地区,地表水资源的缺乏还直接或间接地引发地下水过度开采以及污染等一系列环境问题。因此,煤液化项目的产业布局应高度关注区域水资源的承载能力。

3.3 高浓度CO₂温室气体的排放和利用

煤液化项目的CO₂排放量约为7.5~9.0 t/t(以每吨成品油计),是重要的温室气体排放行业。近年来,国际社会对温室气体问题高度关注,碳减排已纳入我国经济增长的约束性指标体系。由于煤气化及脱碳工艺尾气的CO₂具有排放量大、纯度高、易于集中回收处理的特点,在山西潞安煤基合成油有限责任公司16万t/a煤基合成油装置中,同期建设了18万t氨、30万t尿素合成装置,以实现高纯度CO₂的捕集和综合利用。由此可见,切实做好CO₂温室气体的减排将成为影响该行业发展的重要因素。

4 结 语

尽管煤液化在我国还处于示范工程阶段,但对于该新型大型能源产业的兴起,应定位于能源战略技术储备和劣质煤炭资源转化,在综合考虑煤炭资源、水资源、环境承载力等因素的基础上进行合理布局,严格治理污染,以实现该新兴产业的可持续发展。

参考文献:

- [1] 曹洪湘.我国炼油及石化工业可持续发展的对策思考[J].当代石油化工,2009,17(11):1-9.
- [2] 贾明生,陈恩鉴,赵黛青.煤炭液化技术的开发现状与前景分析

[J].中国能源,2003,25(3):13-17.

- [3] 孙海,席西民.煤制油产业化:我国未来运输能源安全战略的路径选择[J].现代管理科学,2009(7):5-8.
- [4] 于光元,李亚东.煤气化工艺技术分析[J].洁净煤技术,2005,11(4):39-43.
- [5] 唐宏青.科学发展煤化工是我们的希望[J].石油化工建设,2008,30(5):10-17.

编辑:黄 芑 (修改稿收到日期:2010-11-04)

(上接第89页)

- [2] WALKER J L, YOUNOS T, ZIPPER C E. Nutrients in lakes and reservoirs—a literature review for use in nutrient criteria development[R]. Blacksburg, VA: Virginia Water Resources Research Center, 2007:58-79.
- [3] SOLHEIM A L. Reference conditions of European lakes: indicators and methods for the Water Framework Directive Assessment of reference conditions[EB/OL]. (2005-12-30). <http://www.rbm-toolbox.net/docstore/docs/3.1713.D7-uusi.pdf>.
- [4] LARSEN P. Reference site selection: overview and a framework [R]. Coeur d'Alene: National Biological Assessment and Criteria Workshop, 2003.
- [5] DODDS W K, CARNEY E, ANGELO R T. Determining ecoregional reference conditions for nutrients, Secchi depth and chlorophyll a in Kansas Lakes and Reservoirs[J]. Lake and Reservoir Management, 2006, 22(2): 151-159.
- [6] DRAKE D, HAFELE R. Reference condition approach and site selection: an Oregon case study[R]. Coeur d'Alene: National Biological Assessment and Criteria Workshop, 2003.
- [7] MARKUS V P. GIS prescreening information for reference condition sites selection of the Elwa-Dungeness Water Resource Inventory Area (GISRCSS) [EB/OL]. (2007-01-18). http://www.gi.alaska.edu/~eicken/he_proj/LEXEN/intro.htm.
- [8] EDMONDSON M, GRAFE C. Idaho's reference condition approach: lessons learned[R]. Coeur d'Alene: National Biological Assessment and Criteria Workshop, 2003: 7-22.
- [9] RANKIN E. Establishing reference condition for the development of numerical biological criteria in Ohio[R]. Coeur d'Alene: National Biological Assessment and Criteria Workshop, 2003: 6-11.
- [10] SPINDLER P. Reference site selection & classification in Arizona[R]. Coeur d'Alene: National Biological Assessment and Criteria Workshop, 2003: 27.
- [11] COLLIER K J, HAIGH A, KELLY J. Coupling GIS and multivariate approaches to reference site selection for wadeable stream monitoring[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2007, 127 (1/2/3): 29-45.
- [12] LATTIN P, RINGOLD P. Development of a reference site screening approach [R]. Coeur d'Alene: National Biological Assessment and Criteria Workshop, 2003: 3-6.
- [13] CHAVES M L, COSTA J L, CHAINHO P, et al. Selection and validation of reference sites in small river basins [J]. Hydrobiologia, 2006, 573(1): 133-154.
- [14] GIBSON G, CARLSON R, SIMPSON J. Nutrient criteria technical guidance manual: lakes and reservoirs (EPA-822-B-00-001) [R]. Washington, D. C.: United States Environment Protection Agency, 2000: 23-24, 88-91.

编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2010-11-05)

