

现代煤化工盐结晶技术及 政策解析

主编 刘志学 吕 巍 徐会军



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

现代煤化工盐结晶技术及 政策解析

刘志学 吕 巍 徐会军 主编

中国石化出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代煤化工盐结晶技术及政策解析 / 刘志学, 吕巍,
徐会军主编. —北京: 中国石化出版社, 2018. 4
ISBN 978-7-5114-4833-0

I. ①现… II. ①刘… ②吕… ③徐 III. ①煤化工-
废水处理 IV. ①X784

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 050333 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何
形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 19.25 印张 480 千字

2018 年 4 月第 1 版 2018 年 4 月第 1 次印刷

定价: 86.00 元

编 委 会

主 编：刘志学 吕 巍 徐会军

编 者：滕 巍 孙磊磊 朱肖曼 李思序 周志英
姜 华 王秀江 张绍强 顾宗勤 刘夏明
崔立明 魏江波 李安学 张义亭 尚建选
吕俊杰 吴 健 刘艳梅 滕济林 李若征
苗文华 曹宏斌 陈业刚 张建飞 兰建伟
赛世杰 张 仞 卢青松 刘 宁

前 言

煤化工是以煤为原料,经过化学加工使煤转化为气体、液体、固体燃料及化学品,生产出各种化工产品的工业。煤化工包括传统煤化工和现代煤化工。传统煤化工主要指“煤-电石-PVC”、“煤-焦炭”、“煤-合成氨-尿素”三条产业路线,涉及焦炭、电石、合成氨领域。而现代煤化工发展以生产洁净能源和化学品为目标产品,通常指煤制油、煤制甲醇、煤制二甲醚、煤制烯烃、煤制乙二醇等,它与能源、化工技术结合,可形成煤炭-能源化工一体化的新兴产业。

现代煤化工行业废水量巨大,废水中含有大量酚氨、烷烃、芳烃等有毒有害物质,是一种高浓度难生物降解的工业废水,水质可生化性差,处理难度极大。我国煤化工项目集中分布在水资源稀缺的陕西、新疆、内蒙古等煤炭主产区,这些地区水资源占有量不到全国总量的20%,水环境容量严重不足,煤化工产业快速发展导致该区域面临地下水过度开采和水环境严重污染的危险。国家对新建煤化工项目的废水排放政策进一步收紧,要求废水回用率在95%以上并最终达到“零排放”标准。煤化工废水结晶出来的杂盐因含有有机物及微量重金属而被暂定为危险固废,且煤化工项目废水结晶出来的杂盐量很大,大量杂盐处置的经济成本企业基本不能接受。

近几年部分科研机构和公司做过诸多尝试,部分技术已通过工业化验证,主要概括为两类:一类是采用纳滤分盐与热法分质结晶耦合的两级分盐工艺,另一类是采用先冷冻析硝后蒸发析盐的两步分盐结晶工艺,十水芒硝再经热溶结晶后制取无水硫酸钠。分盐蒸发结晶装置采用纳滤分盐与蒸发结晶分盐相结合的两级分盐技术,实现对高盐水中氯化钠和硫酸钠结晶盐的高效分离与结晶,在保证结晶盐纯度和资源化率的同时也大大降低了杂盐的产生量。

由于煤化工行业副产结晶盐产品标准、管理规范缺失,且目前我国氯化钠、硫酸钠的产品质量标准只适用于晾晒和精制盐,并不适用于工业废水制盐,企业将其作为产品出售可能会影响下游盐加工行业的稳定运行。此外,杂盐具有极强的可溶性,采用填埋堆存等处理方式处置不当进而造成二次污染。因此,

煤化工废水处理和结晶盐的资源化、减量化和无害化综合利用不仅关系到我国煤化工产业的健康发展,也是我国煤炭资源实现向原料和燃料并重转型升级的瓶颈。

本专著是我们团队多年研究的成果结晶,也反映了作者和同事们从事煤化工环保工作 20 年的经验及积累的成果。可供从事煤化工的科研、设计、运行等工程技术人员参考,可也供高等院校相关专业师生参考。

本专著共分三篇,第一篇为现代煤化工发展现状及高盐废水处理技术,此篇全面梳理我国煤化工发展现状及最新技术进展,针对现代煤化工遇到的环保问题提出对策建议,重点介绍了高盐水处理处置技术现状,剖析国内几家典型处理技术及典型工程运行业绩,并对即将颁布实行的《煤化工副产氯化钠标准》和《煤化工副产硫酸钠标准》进行解读,由孙磊磊、滕巍、李思序执笔;第二篇为我国氯碱、纯碱行业的发展现状,为煤化工行业副产的结晶盐寻求资源化利用途径,由朱肖曼执笔;第三篇为煤化工行业国家相关政策,这些政策的颁布和实施是为了满足最严格的环保要求和保障水资源供应的前提下,稳步推进现代煤化工产业高标准、高水平发展,为现代煤化工发展提供政策依据,由孙磊磊执笔。全书由刘志学同志统稿。

在本书的编写过程中,得到了北京国电富通科技发展有限公司、深圳能源集团股份有限公司、内蒙古久科康瑞环保科技有限公司、倍杰特国际环境技术股份有限公司、上海东硕环保科技股份有限公司等单位的大力支持和帮助,遇到问题时多次请教生产和科研一线的专家学者和技术人员,在此一并表示敬意和深深的感谢!

由于编者的水平有限,本专著中难免会出现疏漏和错误,敬请广大读者予以批评指正。

目 录

第一篇 现代煤化工发展现状及高盐废水处理技术

1 我国煤化工发展现状及最新进展	(3)
1.1 现代煤化工分类	(3)
1.2 现代煤化工布局情况	(6)
1.3 现代煤化工发展现状	(8)
1.4 现代煤化工最新进展	(16)
1.5 现代煤化工管理政策及对策建议	(34)
2 煤化工遇到的环保问题	(38)
2.1 国家出台的环保政策及对煤化工的实际影响	(38)
2.2 现代煤化工“水气声渣”处理处置技术综述	(44)
2.3 现代煤化工废水处理现状	(60)
3 高盐水处理处置技术	(67)
3.1 高盐水处理处置技术综述	(67)
3.2 几家典型处理技术及运行业绩	(92)
4 副产结晶盐标准解读	(117)
4.1 标准编制的原则及意义	(117)
4.2 标准编制的思路	(118)
4.3 煤化工副产硫酸钠	(118)
4.4 煤化工副产氯化钠	(120)

第二篇 我国氯碱、纯碱行业发展现状

1 我国氯碱行业发展现状	(129)
1.1 我国氯碱行业的现状	(129)
1.2 氯碱工业相关概述	(137)
1.3 我国氯碱行业存在的问题	(146)

1.4 “十三五”期间氯碱行业面临的国内外形势	(148)
2 我国纯碱行业发展现状	(151)
2.1 我国纯碱行业的现状	(151)
2.2 纯碱工业相关概述	(158)
2.3 我国纯碱行业存在的问题	(164)
2.4 进入纯碱市场的主要障碍	(165)
2.5 纯碱行业下一步发展重点和建议	(166)

第三篇 煤化工行业国家相关政策

控制污染物排放许可制实施方案	(171)
石化产业调结构促转型增效益	(176)
水污染防治行动计划	(180)
能源发展战略行动计划(2014~2020 年)	(194)
大气污染防治行动计划	(203)
现代煤化工产业创新发展布局方案	(213)
煤炭深加工产业示范“十三五”规划	(220)
现代煤化工建设项目环境准入条件(试行)	(233)
建设项目环境影响后评价管理办法(试行)	(236)
石化产业规划布局方案	(238)
煤炭清洁高效利用行动计划(2015~2020 年)	(243)
煤炭深加工示范工程标定管理办法(试行)	(248)
关于促进煤炭安全绿色开发和清洁高效利用	(263)
关于规范煤制油、煤制天然气产业科学有序发展	(268)
能源行业加强大气污染防治工作方案	(270)
2014 年能源工作指导意见	(281)
规范煤化工产业有序发展	(289)
规范煤制天然气产业发展有关事项	(292)
参考文献	(297)

现代煤化工发展现状及 高盐废水处理技术

第一篇

现代煤化工行业是国家鼓励发展的新兴产业，经历了“十一五”和“十二五”的“跨越式”发展，已建成了煤制油、煤制烯烃、煤制天然气、煤制乙二醇等一批现代煤化工示范工程。初步形成了煤化工产业聚集区，主要集中在中西部地区。行业产能产量初具规模，生产负荷稳步提高；行业的部分产品具有一定的竞争力。

1.1 现代煤化工分类

现代煤化工是煤炭清洁利用的重要手段，是指以煤为原料，采用新型化学加工技术，使煤转化为气体、液体和固体燃料以及化学品的过程，主要包括以煤气化、直接液化、低温热解为龙头生产天然气、油品、化工产品等替代石油化工产品和成品油的能源化工产业。现代煤化工通过采用先进高效洁净转化技术生产的煤化工化学品和能源产品与以石油、天然气为原料的技术路线生产的石油天然气化学品形成了并列竞争的趋势。

现代煤化工通常包括煤制油、煤制烯烃、煤制乙二醇、煤制天然气、煤制二甲醚等。煤化工产业链如图 1-1-1 所示。

1.1.1 煤制油

煤制油包括煤直接液化和煤间接液化。煤直接液化，又称煤加氢液化，是指煤炭在高压、高温、临氢的条件下，经催化剂的作用，进行加氢反应，直接转化为液态产物的工艺流程如图 1-1-2 所示。煤间接液化是指煤经气化反应产生以一氧化碳和氢气为主的合成气为原料，经催化剂作用合成为液体产物的工艺，流程如图 1-1-3 所示。

1.1.2 煤制天然气

煤制天然气是指以煤为原料，制取以甲烷为主要成分、符合天然气热值等标准气体的过程。煤制天然气可以分为一步法和两步法两种工艺，目前工业化应用的主要是两步法。两步法工艺是通过煤气化将煤转化为合成气（主要含 CO 、 H_2 ），合成气经过变换、净化后进行甲烷化反应，得到甲烷含量 $>94\%$ 的天然气产品，其工艺流程如图 1-1-4 所示。

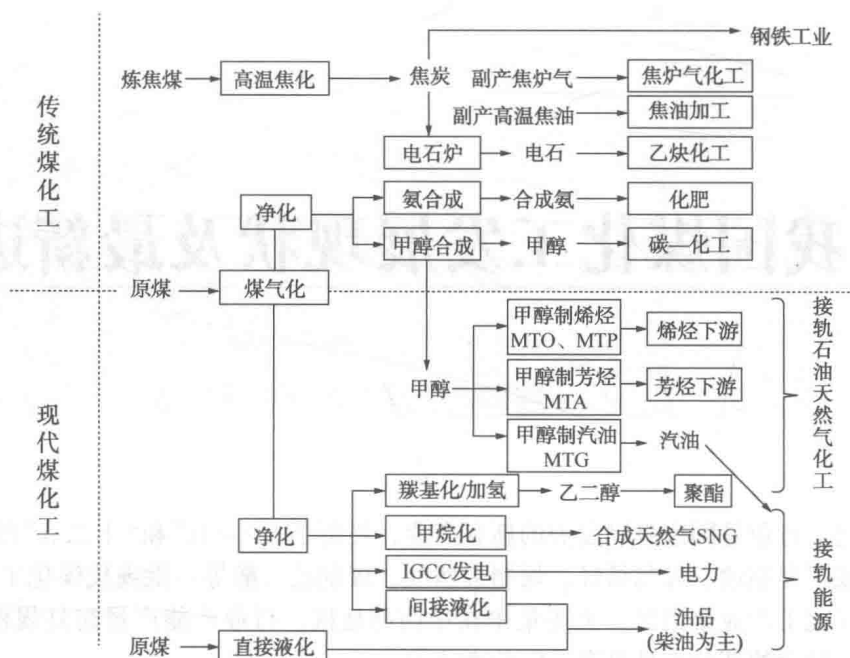


图 1-1-1 煤化工产业链示意图

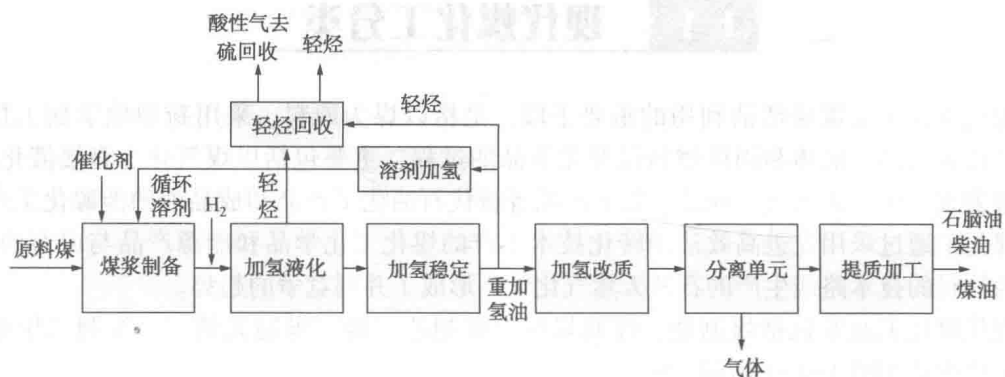


图 1-1-2 煤直接液化工艺流程

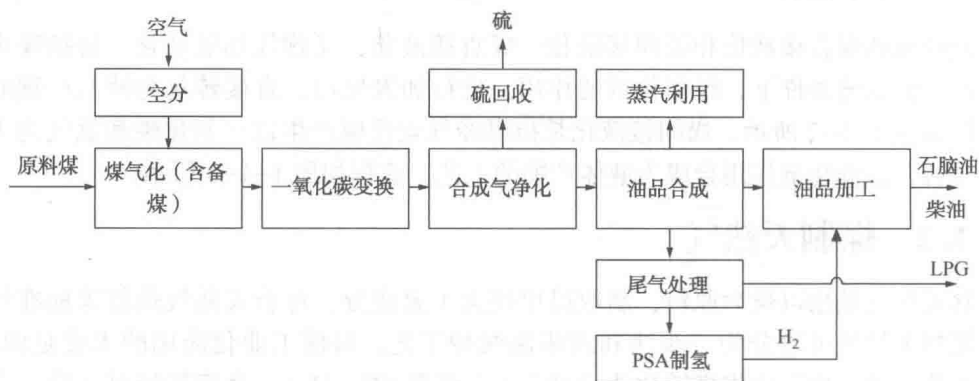


图 1-1-3 煤间接液化工艺流程

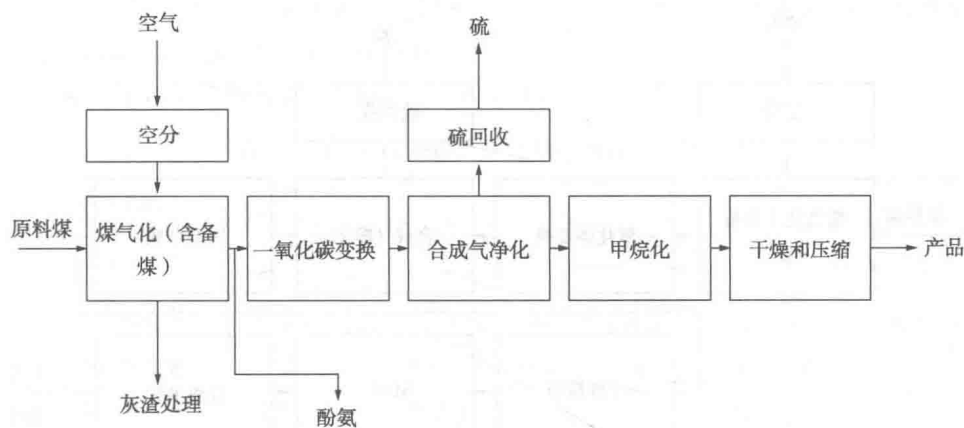


图 1-1-4 煤制天然气工艺流程

1.1.3 煤制化学品

煤制化学品主要包括煤制烯烃及其下游衍生品、煤制芳烃及其下游衍生品。煤制烯烃及其下游衍生品是指以煤为原料，先把煤炭在高温下与氧气和水蒸气反应，使煤炭全部气化、转化成合成气(一氧化碳和氢气为主的混合物)，将变换、净化后的合成气直接转化为烯烃及衍生品，或者将合成气先转化为甲醇，再经甲醇转化为烯烃(MTO/MTP)及衍生品的工艺，流程如图 1-1-5 所示。煤制芳烃及其下游衍生品的前端(甲醇之前)的生产工艺与煤制烯烃类似，后端工艺将甲醇转化为芳烃(MTA)及其衍生品，工艺流程如图 1-1-6 所示。

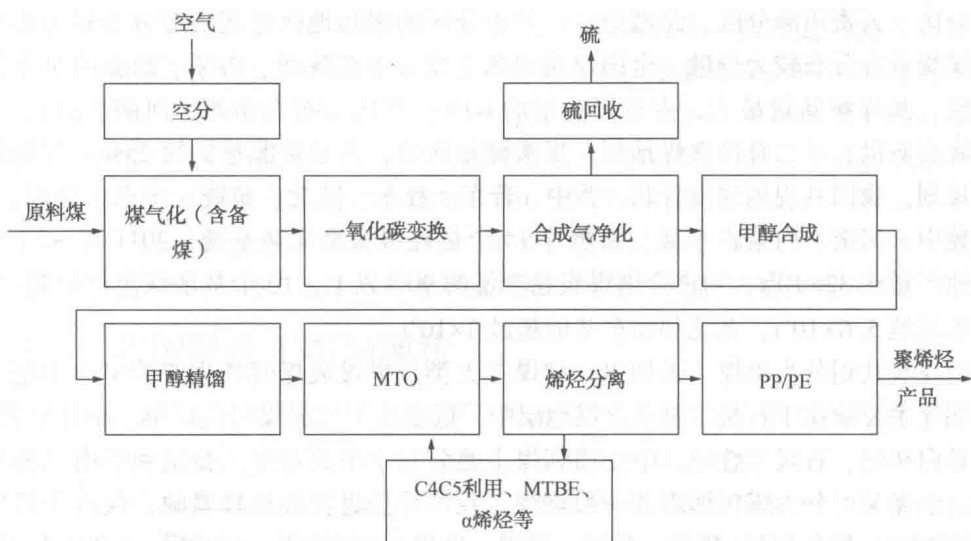


图 1-1-5 煤制烯烃工艺流程图

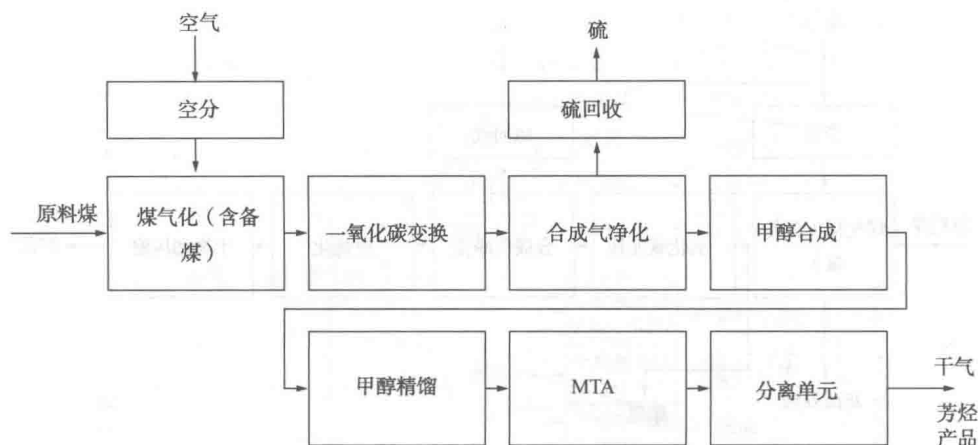


图 1-1-6 煤制芳烃工艺流程图

1.2 现代煤化工布局情况

1.2.1 我国煤炭资源布局现状

我国煤炭资源分布面积达 $60 \times 10^4 \text{ km}^2$, 2013 年全国埋深 2000m 以内浅煤炭总资源量 $5.9 \times 10^{12} \text{ t}$ 。目前, 除上海等少数地区外, 在我国大多数省区都赋存有煤炭资源, 从整体上来说, 我国煤炭资源丰富, 品种齐全, 但也存在着资源分布不平衡, 资源赋存地质条件较差的情况。既广泛又相对集中, 西多东少、北多南少是我国煤炭资源地理分布的重要特征。我国大陆区煤炭资源分布较为广泛, 但总的来说以蒙东分区的西部地区、黄淮海分区、晋陕蒙宁分区、云贵川渝分区、北疆地区、甘青分区的南疆地区煤炭资源分布较为集中, 其他地区煤炭资源分布较为分散。全国煤炭资源主要分布在陕西、内蒙、新疆的早中侏罗世含煤地层, 其煤炭储量最大, 占总资源量的 60%; 其次分布在山西、河南、河北、山东、安徽的晚石炭世、早二叠世含煤地层, 煤炭储量次之, 占总资源量的约 25%。根据煤炭资源发展规划, 我国共规划建设晋北、晋中、晋东、神东、陕北、黄陇、宁东、鲁西、两淮、云贵、冀中、河南、内蒙古东部、新疆等 14 个亿吨级大型煤炭基地。2011 年, 14 个大型煤炭基地产量达 $32 \times 10^8 \text{ t}$, 约占全国煤炭总产量的 90% 以上, 10 个基地煤炭产量超过亿吨, 其中神东基地 $5.6 \times 10^8 \text{ t}$, 晋北和蒙东基地超过 $3 \times 10^8 \text{ t}$ 。

我国煤炭共划分为褐煤、无烟煤、烟煤三大类。褐煤成煤时代主要为早白垩纪、第三纪, 无烟煤主要赋存于石炭二叠系含煤地层中, 低变质烟煤成煤时代以早、中侏罗世为主, 其次为早白垩纪、石炭二叠纪, 中变质烟煤主要分布于华北石炭二叠纪和华南二叠纪含煤地层中。烟煤又可分为炼焦煤和一般烟煤。我国炼焦煤资源比较紧缺, 仅占全国煤炭资源总量的 26%, 炼焦煤(瘦煤、焦煤、肥煤、气煤、1/3 焦煤、气肥煤、1/2 中黏煤)的洗精煤主要用于炼焦。一般烟煤(贫瘦煤、贫煤、长焰煤、不黏煤、弱黏煤)主要作为动力用煤和化工用煤, 而它们的洗精煤可作为高炉喷吹用煤。无烟煤和褐煤主要作为动力用煤和

化工用煤。从地域分布看,我国低变质煤种主要分布在东北、内蒙古高原、西北地区,华北平原、长江以南多为烟煤等高变质煤种。

我国 14 大煤炭基地煤种及其适用性见表 1-1-1。

表 1-1-1 我国十四大煤炭基地煤种适用性汇总

序号	煤炭基地	煤 种	用 途
1	神东煤炭基地	以不黏结煤、长焰煤为主,次为弱黏结煤、气煤	优质动力和化工用煤
2	晋北煤炭基地	弱黏煤、气煤、1/3 焦煤、肥煤、焦煤和瘦煤	优质动力、化工和炼焦用煤
3	晋中煤炭基地	贫煤、贫瘦煤、肥煤、焦煤和瘦煤	炼焦用煤
4	晋东煤炭基地	无烟煤、贫瘦煤和贫煤	化工和动力用煤
5	蒙东煤炭基地	褐煤、长焰煤、气煤和少量炼焦煤	动力、化工和炼焦用煤
6	两淮煤炭基地	气煤、1/3 焦煤、焦煤、肥煤和瘦煤	炼焦、动力和化工用煤
7	云贵煤炭基地	炼焦煤、褐煤和无烟煤	动力和化工用煤
8	冀中煤炭基地	炼焦煤、无烟煤和贫煤	炼焦、动力和化工用煤
9	鲁西煤炭基地	以气煤为主,气肥煤、1/3 焦煤和肥煤次之	动力、炼焦和化工用煤
10	河南煤炭基地	炼焦煤、长焰煤、无烟煤、贫煤和贫瘦煤	炼焦、动力和化工用煤
11	陕北煤炭基地	不黏煤和长焰煤	动力和化工用煤
12	宁东煤炭基地	不黏煤	动力和化工用煤
13	黄陇(华亭)煤炭基地	不黏煤和长焰煤	优质动力和化工用煤
14	新疆煤炭基地	长焰煤、不黏煤和弱黏煤	优质动力和化工用煤

1.2.2 我国水资源布局现状

我国的水资源区域分布严重不均,表现出明显的东多西少、南富北贫的分布格局。从时空分布看,我国降水年际变化大,年内季节分布不均,受此影响,河川径流量也呈现时空分布不均的特点。北方地区(包括松花江、辽河、海河、黄河、淮河和西北诸河等 6 个水资源一级区)的面积占全国的 64%,但水资源仅占全国的 18.5%。地处内陆腹地的新疆,面积占全国的 1/6,但水资源量不足占全国的 1/30。这种水资源南多北少、东多西少和汛期水量集中(6~9 月河川径流量占全年的 60%~80%,最多的超过 90%)的时空分布格局,是我国水旱灾害频繁发生、北方地区水资源严重短缺和生态环境极其脆弱的主要原因。

1.2.3 我国煤化工布局现状

目前,我国现有煤化工产业规划基本围绕煤炭资源进行布局。我国的煤化工产业主要集聚在内蒙古的鄂尔多斯、包头、乌海等地区,宁夏回族自治区的宁东地区、石嘴山,山西省的大同、朔州、阳泉、长治、晋城、临汾、吕梁等地、陕西榆林和渭南地区和山东省的部分省市地区。焦炭生产主要集中在山西的吕梁、临汾、运城等地,以机焦为主;榆林、鄂尔多斯等地有较大的兰炭生产,主要用于电石行业和冶金行业;合成氨主要分布在运城、银川、渭南等地;电石生产主要集中在榆林、石嘴山、鄂尔多斯、乌海等地。国内已建和

在建煤制甲醇、煤制二甲醚、煤制烯烃和煤制油等现代煤化工项目超过 50 项。现代煤化工主要分布在我国西北、华北地区,其中内蒙古自治区 10 个,新疆 3 个,其余分布在宁夏、陕西、辽宁、河南等地,现已形成宁夏宁东能源化工基地、鄂尔多斯能源与重化工基地、陕西榆林能源化工基地等以煤化工为主的产业集聚区。

我国规划的新型煤化工项目集中在内蒙古自治区、陕西省、山西省、宁夏自治区、云南省、贵州省及新疆自治区等国家规划的 7 个煤化工产业区。煤炭工业发展“十二五”规划中指出:在内蒙古、陕西、山西、云南、贵州、新疆等地选择煤种适宜、水资源相对丰富的地区,重点支持大型企业开展煤制油、煤制天然气、煤制烯烃、煤制乙二醇等升级示范工程建设项目。《煤炭深加工示范项目规划》中列出了 15 个煤化工示范项目,涉及的地区有新疆(伊犁、准东),内蒙古(鄂尔多斯、蒙西、兴安盟),陕西(榆林),山西,宁夏(宁东),安徽,云南,贵州,河南,多以坑口布局为主。

1.3 现代煤化工发展现状

1.3.1 世界煤化工行业发展现状

目前世界现代煤化工产业发展主要集中在南非(煤制油)、美国(煤制天然气)和中国。2010 年,世界煤制油产量约为 $800 \times 10^8 \text{ t}$,煤制天然气产量约为 $14 \times 10^8 \text{ Nm}^3$,分别占世界柴油和天然气消费总量的 0.6% 和 0.05%,比例较小。

南非是世界上现代煤化工发展最具代表性的国家,掌握着成熟的煤化工技术并进行工业化生产。萨索(SASOL)公司是世界上第一家拥有煤炭液化工厂的公司,拥有商业化 F-T 合成技术。目前该公司的 3 个煤基液化厂,年耗煤 $4590 \times 10^4 \text{ t}$,主要产品为汽油、柴油、蜡、燃气、氨、乙烯、丙烯、聚合物、醇、醛、酮等 113 种,总产量达 $760 \times 10^4 \text{ t}$ (萨索尔堡和塞库有生产装置),其中油品占 60% 左右,保证了南非 28% 的汽油、柴油供给量。公司拥有的固定液化床反应器是迄今为止最大的 F-T 合成反应器,该反应器直径 10.7m,高 28m,单台生产能力达到 2500 t/d 。

经过 70 多年的发展,南非煤炭液化技术已日臻成熟,由煤炭液化技术而引申出来的产品已遍布整个化学工业领域。目前,南非不仅可以从煤炭中提炼汽油、柴油、煤油等普通石油制品,而且还可以大规模提炼出航空燃油和润滑油等高品质石油制品。

美国大平原合成燃料厂(GPSP)是目前世界上唯一运行的大规模煤制天然气商业化工厂。GPSP 始建于第一、第二次石油危机之间,目标是协助美国实现国家能源独立计划,期间经历了多次能源价格波动和所有者更替带来的冲击,仍保持稳定运行,还积极开拓下游新产品,并首次将 CO_2 用于油田催产,取得了很好的经济效益。研究表明 CO_2 可以明显降低原油黏度,使原油体积膨胀,提高驱油效率,从而提高采收率。我国研究资料表明,根据储层类型和结构的不同, CO_2 促产效率也不同,提高采收率幅度大约为 1.07%~6%,换油率 $0.98 \sim 2.49 \text{ t/t}$,按照每吨煤产生大约 4 t CO_2 ,每增采 1t 原油需注入 2200 m^3 的 CO_2 计算,1t CO_2 带来的经济效益大约 70 美元,每吨煤大约 280 美元,效益相当可观。

欧洲、日本等其他国家拥有可靠的石油运输和贸易通道,虽没有进行大规模产业化建

设，但对煤化工技术进行了大量储备性开发。尤其是德国和美国开发了很多煤化工技术，国内许多自主开发的新型煤化工技术都是在其基础上创新。世界煤化工行业发展状况见表 1-1-2。

表 1-1-2 世界煤化工行业发展状况

国家	专利商	技术名称	技术类别	开始时间	主要工业应用
南非	Sasol	F-T 合成	煤间接液化	1950 年	南非煤制油厂
德国	鲁奇	Lurgi	气化、甲烷化、 甲醇合成	1930 年	美国大平原煤制气、 中国天脊合成氨等
	西门子	GSP	煤气化	1979 年	德国黑水泵气化厂、 神华宁煤烯烃项目等
	RAG/VEBA	IGOR	煤直接液化	1981 年	
	科林	CCG	煤气化	1990 年	兖矿合成氨等
	泽玛克	BGL	煤气化	1990 年	德国黑水泵厂
美国	GE	GE	煤气化、IGCC	1984 年	美国 Cool water IGCC 电站、 中石化金陵、南化等
	埃克森美孚	MTG/EDR	MTG、 煤直接液化	1979 年	新西兰 MTG 项目、 晋煤集团等
	HRI	H-COAL	煤直接液化	1979 年	
	KBR	TRIG	气化		美国 Kemper IGCC 电站等
	UOP	UOP(美国)/ Hydro(挪威)	MTO	1995 年	
荷兰	壳牌	Shell	煤气化	1978 年	荷兰 IGCC 电站、 中石化岳阳、安庆
日本	NEDO	NEDOL	煤直接制油	1996 年	
	宇部	UBE	合成气制乙二醇	1970 年	新疆天业乙二醇项目等
英国	Davy	CRG	甲烷化	1984 年	美国大平原煤制气、 大唐克旗煤制气等
	Davy	SRC	甲醇合成		特多天然气甲醇、 神华包头煤制烯烃
	British coal	LSE	煤间接液化	1988 年	
丹麦	托普索	TREMP	甲烷化、甲醇合成	1984 年	中国庆华煤制气、 汇能煤制气等

1.3.2 我国煤化工行业发展现状

我国传统煤化工产品以煤制合成氨、煤制甲醇、电石和焦炭为主，产量位居世界第一，产能严重过剩，且具有高能耗、高污染，资源利用率低等特点。国发[2009]38 号文件要求严格执行煤化工产业政策，遏制传统煤化工盲目发展，要求 2009 年后的三年停止审批、建