

附件 2

# 环 境 保 护 技 术 文 件

## 煤制甲醇行业污染防治可行技术指南

**Guideline on Available Technologies of Pollution Prevention and Control for**

**Coal To Methanol Industry**

**（征求意见稿）**

环 境 保 护 部

# 前言

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，防治环境污染，完善环保技术工作体系，制定本指南。

本指南以当前技术发展和应用状况为依据，可作为煤制甲醇行业污染防治工作的参考技术资料。

本指南由环境保护部科技标准司组织制订。

本指南起草单位：清华大学。

本指南由环境保护部解释。

## 1.总则

### 1.1 适用范围

本指南适用于具有煤直接制甲醇工艺、焦炉气制甲醇工艺或者氨醇联产制甲醇工艺的煤制甲醇企业，其他具有相近工艺的企业可参照采用。

### 1.2 术语和定义

#### 1.2.1 煤直接气化制甲醇工艺

以煤为原料直接气化生产甲醇的工艺。

#### 1.2.2 焦炉气制甲醇工艺

以焦炉煤气为原料生产甲醇的工艺。

#### 1.2.3 联醇联产制甲醇工艺

以煤为原料生产合成氨同时联合生产甲醇的工艺。

## 2.生产工艺及污染物排放

### 2.1 生产工艺及产污环节

煤制甲醇工艺分为煤直接气化制甲醇、焦炉气制甲醇、氨醇联产制甲醇三大类。

煤直接气化制甲醇又称单醇生产，其主要工艺流程依次为：煤气化、合成-气变换、脱硫脱碳净化（含硫回收）、甲醇合成、甲醇精馏等。焦炉气制甲醇工艺以煤焦化产生的焦炉煤气为原料，经焦炉气压缩、脱硫净化、气体转化、甲醇合成、甲醇精馏等工艺环节生产甲醇。氨醇联产制甲醇工艺是以合成氨生产中需要清除的 CO、CO<sub>2</sub> 及原料气中的 H<sub>2</sub> 为原料，合成甲醇。其工艺流程主要包括造气、粗脱硫、变换、脱碳、精脱硫、甲醇合成、甲醇精馏等。

煤制甲醇各工序采用的技术不同，资源、能源利用效率和污染物排放差异较大，这种差异在煤气化工序表现得最为明显。煤气化技术主要分为固定床、流化床、气流床三种，固定床煤直接气化制甲醇和氨醇联产是传统的煤制甲醇生产工艺；以水煤浆、粉煤气化为代表的气流床气化技术是新型的煤制甲醇生产工艺。

#### 2.1.1 固定床甲醇生产

固定床煤制甲醇工艺流程和产污环节如图 1 所示。

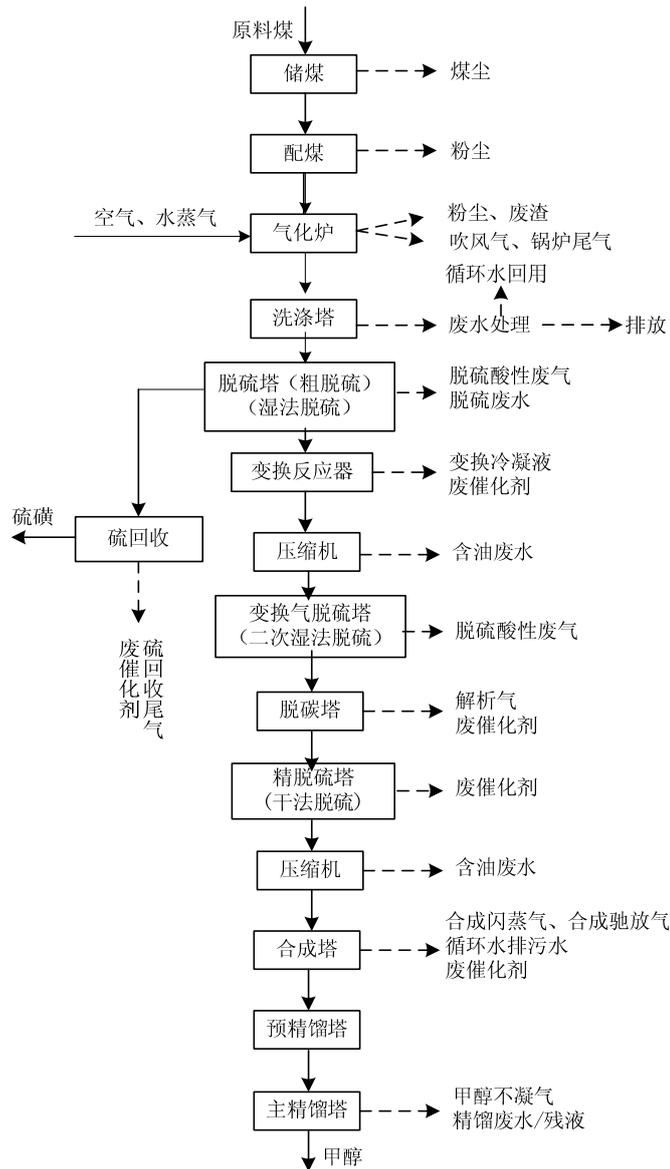


图 1 固定床煤制甲醇工艺流程及产污节点

### 2.1.2 气流床甲醇生产

废气排放主要来自备煤工序、净化工序、硫回收以及锅炉燃烧等环节；气流床煤制甲醇工艺的废水主要来自气化工序、净化工序和甲醇精馏工序；固体废弃物主要来自气化工序的气化飞灰和废渣、锅炉装置的锅炉飞灰和炉渣等。气流床粉煤气化是先进煤气化工艺的发展方向，是目前大型煤制甲醇装置主要采用气流床煤气化技术。

气流床煤制甲醇工艺流程和产污环节见图 2。

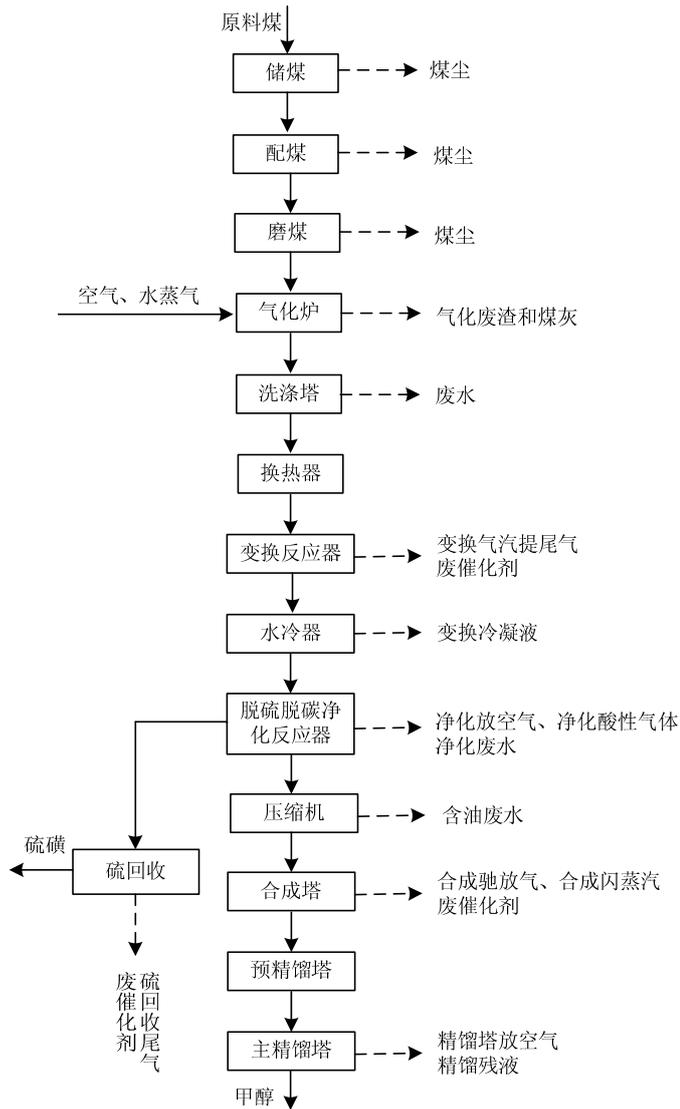


图 2 气流床煤制甲醇工艺流程及产污节点

### 2.1.3 焦炉气制甲醇

焦炉气制甲醇工艺是我国独有的甲醇生产工艺。焦炉气富氢少碳，有机硫、无机硫等杂质含量高。焦炉气制甲醇工艺的三废排放强度显著小于固定床煤制甲醇工艺，其中废气排放环节为转化炉加热炉烟道气，主要废水排放环节为气柜装置废水、甲醇精馏残液等，固体废弃物主要为废脱硫剂和废催化剂两类。

焦炉气工艺流程和产污环节见图 3。

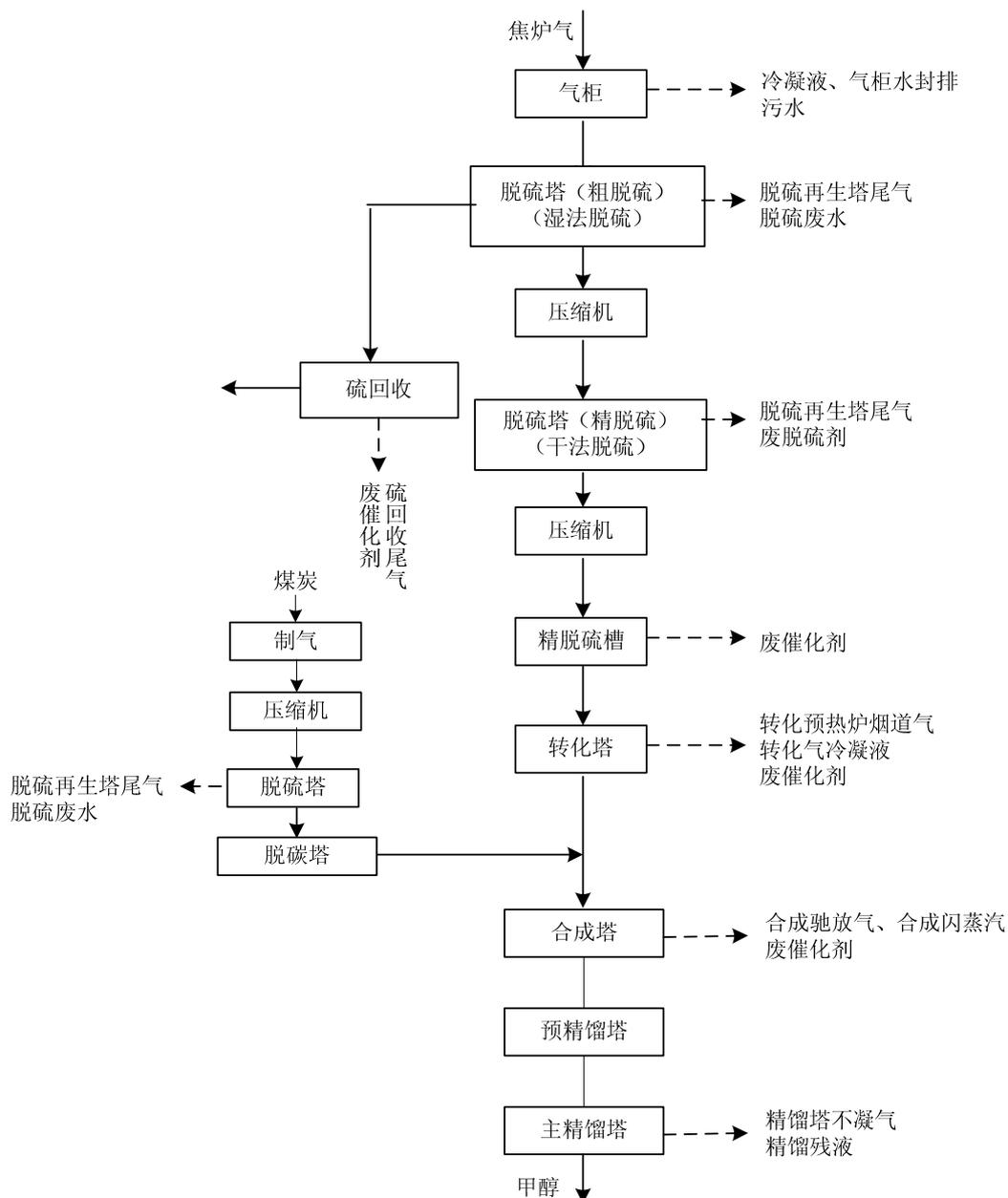


图 3 焦炉气制甲醇工艺流程及产污节点

#### 2.1.4 氨醇联产制甲醇

联醇工艺流程主要包括造气、粗脱硫、变换、脱碳、精脱硫、甲醇合成精馏等。增设甲醇生产，提高原料气中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  含量可节省变换与脱碳工序的能耗，甲醇合成后气体中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  含量下降又可降低原料气精制工序的能耗，可以使合成氨成本明显降低，所以联醇工艺是合成氨工艺发展中的一种优化的净化组合工艺。但是，在联醇工艺中甲醇合成工艺条件是基于合成氨工艺流程考虑确定的，并非是甲醇合成过程的工艺条件，甲醇产量较低，联醇产能在整个煤制甲醇行业中所占份额较小。

联醇工艺大气污染物产生量较大的为气化、净化和硫回收工序，主要污染物为粉尘、二氧化硫、一氧化碳和温室气体；水污染物产生量较大的为气化、合成和精馏工序，主要的污染物为 COD、氨氮和

氰化物；固体废弃物主要来自气化、变换和合成工序，主要为废催化剂和气化炉渣。

氨醇联产制甲醇主要工艺流程和产污环节见图 4。

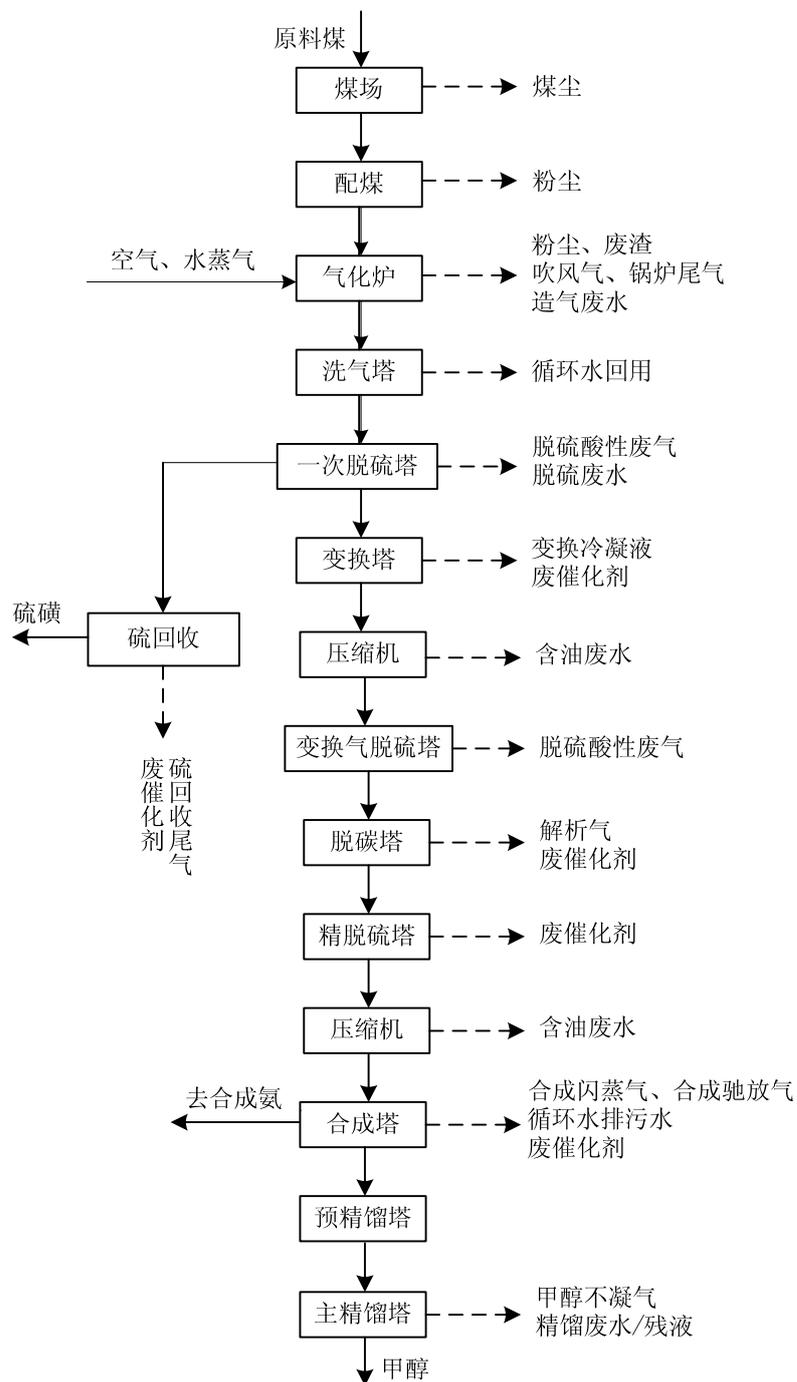


图 4 氨醇联产工艺流程及产污节点

## 2.2 污染物排放

### 2.2.1 大气污染

固定床煤制甲醇工艺的废气产生环节主要有：备煤工序阶段原煤破碎、转运、煤仓储存等过程中产

生的逸散粉尘，气化工序的吹风烟气，脱硫工序酸性废气，合成工序的甲醇合成弛放气和闪蒸气，精馏工序的甲醇精馏不凝气等。产生的污染物有粉尘、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CH<sub>3</sub>OH、NH<sub>3</sub>等。其中SO<sub>2</sub>为重点防控对象，SO<sub>2</sub>主要来自硫回收工序和锅炉燃烧，SO<sub>2</sub>产生量的大小与原料煤及燃料煤的含硫量有直接关系。固定床煤制甲醇工艺废气的产生环节及排放情况见表1。

表 1 固定床煤制甲醇主要废气产生排放情况

工序	废气种类	排放状态	产生量 (Nm <sup>3</sup> /t 甲醇)	主要污染物浓度		排放去向及处理措施
				污染物	浓度	
备煤	原煤破碎、转运、储存等过程产生的逸散烟粉尘	连续	0.7~1.5	煤尘	30~120 mg/m <sup>3</sup>	(1)设置防风抑尘网等抑尘设施，抑制煤场扬尘产生量。 (2)将皮带输送廊道及转运站全封闭，同时在破碎机、筛分机、转运站上、下料口处设置集尘设施，将各分散点粉尘收集后，统一送袋式除尘器除尘；或在各产尘点设置喷雾装置，抑制其产生量。 (3)设置筒仓、全封闭煤库 (4)经除尘措施处理后排空
气化	造气吹风气	连续	3500~4000	粉尘	30~500 mg/m <sup>3</sup>	(1)经回收装置回收后送二次燃烧炉燃烧； (2)送三废混燃炉燃烧
				H <sub>2</sub> S	30~500 mg/m <sup>3</sup>	
粗脱硫	脱硫酸性废气	连续	0~140	H <sub>2</sub> S	15	去锅炉房烟囱
				CO	3500	
合成	甲醇合成弛放气，甲醇闪蒸汽	连续	100~250	H <sub>2</sub>	47~50%	用作燃料或者用于回收氢
				CO	5~7%	
				CH <sub>4</sub>	10~12%	
				甲醇	2~5%	
精馏	甲醇精馏不凝气	连续	5~15	甲醇	31%	送焚烧炉做燃料
				CO <sub>2</sub>	42%	
				CO	3%	
				甲酯	10%	
硫回收	硫回收工序尾气、焚烧炉尾气	连续	300~1000	SO <sub>2</sub>	100~600	(1)达标高空排放； (2)硫回收工序尾气送锅炉掺烧
锅炉燃烧	锅炉燃烧尾气	连续	2000~3500	粉尘	30~200mg/m <sup>3</sup>	采用炉内喷钙法、双碱法、氨法等方法脱硫
				SO <sub>2</sub>	30~5800 mg/m <sup>3</sup>	
				NO <sub>x</sub>	50~500 mg/m <sup>3</sup>	

气流床煤制甲醇工艺废气排放主要来自备煤工序、净化工序、硫回收过程以及锅炉燃烧等环节，产

生的污染物主要包括粉尘(煤尘)、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NO<sub>x</sub>、CH<sub>3</sub>OH、NH<sub>3</sub>，其中，SO<sub>2</sub>为重点防控对象。SO<sub>2</sub>主要来自硫回收工序和锅炉燃烧，硫回收尾气的处理方式通常是送往锅炉掺烧，锅炉烟气经相应的除尘脱硫措施之后高空排放。SO<sub>2</sub>的排放量大小与原料煤及燃料煤的含硫量有直接关系，也与所采用硫回收技术有较大关联。气流床煤制甲醇工艺主要废气产生排放情况如表2所示。

表 2 气流床煤制甲醇主要废气产生排放情况

工序	废气种类	排放状态	产生量 (Nm <sup>3</sup> /t 甲醇)	主要污染物浓度		排放去向及处理措施
				污染物名称	浓度 (mg/Nm <sup>3</sup> )	
备煤	原煤破碎、转运、储存等过程产生的逸散烟粉尘	间歇	1300~2500	粉尘	80~100	(1)设置喷雾装置，抑制其产生量 (2)将皮带输送廊道及转运站全封闭，同时在破碎机、筛分机、转运站上、下料口处设置集尘设施，将各分散点粉尘收集后，统一送袋式除尘器除尘；或在各产生点； (3)设置筒仓、全封闭煤库、防风抑尘网等抑尘设施，抑制煤场扬尘产生量； (4)经除尘措施处理后排空；
变换	变换汽提尾气	连续	0.5~1.0	CO	100000~200000	送硫回收装置
				H <sub>2</sub> S	4500~20000	
净化	净化放空气	连续	1050~1250	H <sub>2</sub> S	5~18.4	高空排放
				CH <sub>3</sub> OH	40~70	
	净化酸性气体	连续	0~150	H <sub>2</sub> S	~460	送硫回收装置
				CO <sub>2</sub>	~1250	
硫回收	硫回收尾气	连续	150~200	SO <sub>2</sub>	480~550	送锅炉燃烧
合成	合成闪蒸气	连续	0.5~8	CO	120000~230000	送燃料气管网作燃烧气，燃烧后排放
				NH <sub>3</sub>	25000~40000	
	合成弛放气	连续	50~300	CO	~130	送锅炉作为燃料气
				CH <sub>4</sub>	~20	
				H <sub>2</sub>	~60	
精馏	精馏塔放空气	连续	20~250	甲醇	~300	送锅炉作为燃料气
				H <sub>2</sub> O	~600	
锅炉燃烧	锅炉烟气	连续	7500~8600	SO <sub>2</sub>	200~250	脱硫除尘后高空排放
				烟尘	40~50	
				NO <sub>x</sub>	200~300	

焦炉气制甲醇工艺排放量较大的两类废气是转化预热炉烟道气与合成弛放气,其中转化预热炉烟道气是燃料燃烧后产生的废气,无回收利用价值,可采取高空放散处理。合成弛放气中氢和一氧化碳含量高,可作为燃料气回用,目前企业常采用以下两种做法:一种途径是送往转化预热炉,另一种途径是送往临近焦化厂综合利用。焦炉气制甲醇工艺废气产排污情况见表3。

表3 焦炉气制甲醇厂废气产生排放情况

工序	污染源	排放状态	产生量 (Nm <sup>3</sup> /t 甲醇)	主要成分	排放去向及处理措施
脱硫净化	湿法脱硫再生塔尾气	连续	65~90	H <sub>2</sub> S	直排
硫回收	硫回收工序尾气	连续	100~200	SO <sub>2</sub>	硫回收工序尾气送锅炉掺烧
转化	转化预热炉烟道气	连续	500~2700	CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O 等	直排
合成	合成弛放气	间断	640~1000	H <sub>2</sub> 约占 80%, 其他主要组分 CO、CO <sub>2</sub> 、 CH <sub>4</sub> 、甲醇等	(1) 直接作为燃料回收; (2) 回收甲醇后再作为燃料回收
	甲醇闪蒸废气	连续	3.2~6.2	H <sub>2</sub> 约占 40% 其他主要组分 CO、CO <sub>2</sub> 、 CH <sub>4</sub> 、甲醇等	(1) 直接作为燃料回收; (2) 回收甲醇后再作为燃料回收
精馏	精馏塔不凝气	连续	3.6~12.5	CO <sub>2</sub> 约占 40% 其他主要组分 CO、甲醇、 二甲醚、H <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> 等	直接作为燃料回收;

氨醇联产工艺废气种类主要有输煤系统粉尘、造气炉造气吹风烟气、甲醇弛放气、甲醇精馏预塔放空气等,主要污染物包括 SO<sub>2</sub>、粉尘、CO、H<sub>2</sub>S 等。联醇废气排放量和处理措施见表4。

表4 氨醇联产废气产生排放情况

工序	废气种类	排放状态	排放量 Nm <sup>3</sup> /t 甲醇	污染物		排去向及处理措施
				污染物成分	产生值 mg/Nm <sup>3</sup>	
备煤	煤场破碎、筛分粉尘	间断	4.8kg/t 甲醇	煤尘	30-50	盖篷布或小棚遮挡
气化	吹风气	连续	3800	粉尘	500	经静电除尘或布袋除尘后高空排放
				SO <sub>2</sub>	200	
	造气炉渣破碎、筛分粉尘	间断	0.2kg/t 甲醇	粉尘	30-50	盖篷布或小屋遮挡
粗脱硫	脱硫酸性废气	连续	0~150	H <sub>2</sub> S	15	去锅炉房烟囱
				CO	3600	
合成	甲醇闪蒸汽	连续	8.8	H <sub>2</sub>	39.4%	燃料管网
				CO	9.09%	
				CH <sub>4</sub>	3.03%	
				甲醇	6.06%	
精馏	甲醇精馏不凝	连续	15.8	H <sub>2</sub>	0.5%	燃料管网

	气			CO	30.3%	
				CH <sub>4</sub>	0.6%	
				甲醇	22.8%	
				DME	4.1%	
硫回收	硫回收工序尾气	连续	300~1000	SO <sub>2</sub>	100~600	硫回收工序尾气送锅炉掺烧
锅炉燃烧	锅炉燃烧尾气	连续	2000~3500	粉尘	30~200mg/m <sup>3</sup>	采用炉内喷钙法、双碱法、氨法等方法脱硫
				SO <sub>2</sub>	30~5800mg/m <sup>3</sup>	
				NO <sub>x</sub>	50~500mg/m <sup>3</sup>	

### 2.2.2 水污染

固定床煤制甲醇工艺废水种类主要有：气化工序的造气废水，脱硫工序的脱硫废水，变换工序的变换冷凝液，甲醇精馏残液等。主要的污染物有：COD、NH<sub>3</sub>-N、硫化物、氰化物、悬浮物等。固定床煤制甲醇工艺废水种类及产排污情况见表5。

表5 固定床煤制甲醇主要废水产生排放情况

工序	废水类型	排放状态	产生量 (m <sup>3</sup> /t 甲醇)	水质		排放去向及处理措施
				水质指标	浓度 (mg/L)	
气化	造气废水	连续	0.7~1.5	悬浮物	160~5000	(1)经沉淀处理后部分回用于气化工序，部分排入污水处理站； (2)直接排入污水处理站
				COD	450~6000	
				NH <sub>3</sub> -N	500~4000	
				硫化物	0.4~2.35	
				氰化物	0.18~2.33	
粗脱硫	脱硫废水	连续	0~0.2	COD	6000~8000	直接排入污水处理站
				氨氮	15~120	
				硫化物	0.01~0.4	
变换	变换冷凝液	连续	0~0.03	COD	12000~16000	直接排入污水处理站
气体压缩过程	压缩机产生的含油废水	连续	0.15~0.25	COD	600~2000	(1)经隔油池预处理后，排入污水处理站； (2)如果往复循环机采用无油润滑技术或者用透平循环机，则无此排放节点
精馏	甲醇精馏残液	连续	0.3~0.4	COD	500~15000	(1)汽提后排入废水处理站处理，或排入造气炉掺烧； (2)直接排入污水处理站处理
				甲醇	200~7000	去污水生化处理装置

气流床煤制甲醇工艺的废水主要来自于气化工序、净化工序和甲醇精馏工序，产生的污染物有 COD、NH<sub>3</sub>-N、硫化物、氰化物、甲醇等。其中，COD 和氨氮为重点防控的污染对象，不同的气化技术对 COD 和氨氮的排放量有较大影响。气流床煤制甲醇工艺废水排放情况如表 6 所示。

表 6 气流床煤制甲醇主要废水产生排放情况

工序	废水种类	排放状态	产生量 (m <sup>3</sup> /t 甲醇)	主要污染物浓度		排放去向及处理措施
				水质指标	浓度 (mg/L)	
气化	气化废水	连续	0.2~1.5	COD	300~800	送污水处理站处理后排放或回用
				BOD	200~480	
				NH <sub>3</sub> -N	200~300	
				CN <sup>-</sup>	6~10	
				SS	50~200	
净化	净化废水	连续	0.02~0.05	NH <sub>3</sub> -N	800~1350	送污水处理站处理后排放或回用
				CN <sup>-</sup>	700~1000	
				CH <sub>3</sub> OH	900~1000	
气体压缩	含油废水	连续	0.15~0.25	COD	6000~20000	(1)经隔油池预处理后，排入污水处理站； (2)如果往复式循环机采用无油润滑技术或者用透平循环机，则无此排放节点
精馏	精馏残液	连续	0.25~0.35	COD	3750~5300	(1)汽提后排入废水处理站处理，或排入造气炉焚烧； (2)直接排入污水处理站处理
				CH <sub>3</sub> OH	1500~2500	

焦炉气制甲醇工艺生产过程中废水主要包括煤气管冷凝液、甲醇精馏残液和气柜水封排水，其特点是 COD、氨氮浓度高，且含有氰化物、挥发酚等有毒物质；转化气冷凝液，其特点是产生量相对较大，但污染物含量低，可进行厂内回用；此外，还包括锅炉、循环水及脱盐水处理站等公用工程设施排水，其特点是有机污染物含量较低，属净排水，可不进行生化处理，直接外排至受纳水体，或部分进入厂区回用水系统回收利用。焦炉气工艺主要废水产排污情况见表 7。

表 7 焦炉气制甲醇主要废水产生排放情况

工序	废水种类	排放状态	产生量 (m <sup>3</sup> /t 甲醇)	主要污染物浓度		排放去向及处理措施
				水质指标	浓度 (mg/L)	
焦炉气制备	煤气管冷凝液	间断	0.05~0.10	COD	6000~8000	送全厂综合废水处理
				NH <sub>3</sub> -N	200~400	

				CN <sup>-</sup>	0.25~0.30	
	气柜水封排水	连续	0.1~0.14	COD	300~400	送全厂综合废水处理
				NH <sub>3</sub> -N	80~100	
转化	转化气冷凝水	连续	0.35~0.7	微量污染成分		气提后送脱盐车站
精馏	甲醇精馏残液	连续	0.3~0.4	COD	3750~5300	(1)送全厂综合废水处理； (2)萃取回收甲醇后送综合废水处理； (3)残醇作燃料回用于夹套炉
				NH <sub>3</sub> -N	10~20	

氨醇联产工艺的废水种类主要有洗气塔清洗水、气柜废水、脱硫洗气塔清洗水、合成、变换、脱碳、精馏工序排污等。主要污染物有 COD、氨氮、氰化物、硫化物和酚等。典型氨醇联产企业(年产 10 万吨氨，2 万吨甲醇)的主要污染物产生、排放量及控制措施见表 8。

表 8 氨醇联产废水产生排放情况

工序	废水种类	排放状态	排放量 (m <sup>3</sup> /t 甲醇)	污染物浓度		排放去向及处理措施
				污染物成分	浓度 (mg/L)	
气化	造气洗气塔炉底水封废水	连续	430	悬浮物	650	造气循环水系统统一处理后循环使用
				氰化物	15	
				酚	0.2	
				硫化物	1	
	吹风气回收水封废水	连续	2.2	悬浮物	100	处理后循环使用
				氰化物	5	
				硫化物	0.5	
				酚	0.06	
	气柜水封废水	间断	4.3	悬浮物	250	造气循环水系统统一处理后循环使用
				氰化物	2	
				硫化物	0.7	
				酚	0.5	
洗气塔废水	连续	38	悬浮物	250	造气循环水系统统一处理后循环使用	
			氰化物	2		
			硫化物	0.7		
			酚	0.5		
粗脱硫	脱硫废水	连续	0~0.2	COD	6000~8000	直接排入污水处理站
				氨氮	15~120	
				硫化物	0.01~0.4	
变换	变换工艺冷凝液	连续	2.1	氰化物	1.5	回用

				氨氮	400	
				硫化物	30	
气体压缩过程	压缩机产生的含油废水	连续	0.15~0.25	COD	6000~20000	经隔油池预处理后，排入污水处理站。如果往复式循环机采用无油润滑技术或者用透平循环机，则无此排放节点
精馏	甲醇精馏废水	连续	0.2	甲醇	0.28%	去造气工序综合利用
				高碳醇	0.05%	
				NaOH	0.04%	

### 2.2.3 固体废物污染

固定床煤制甲醇工艺固体废弃物的种类包括：气化工序的气化废渣，锅炉装置的锅炉飞灰和炉渣，变换、合成及硫回收工序会间断排放的废催化剂，污水处理站会间断排放污泥等。气化废渣和锅炉废渣是煤制甲醇企业中最主要的固体废弃物，其产生量的大小与煤的灰分有较大关系。固定床煤制甲醇工艺固体废弃物污染源及产生排放情况见表 9。

表 9 固定床煤制甲醇主要固体废弃物生排放情况

工序	固废种类	排放状态	产生量 (kg/t 甲醇)	主要成分	排放去向及处理措施
气化	煤气化废渣	间断	200~250	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、碳等	(1)燃烧系统掺烧； (2)综合利用，如制建材使用
变换	变换废催化剂	间断	0.5~0.6	CoO、MoO 等	厂家回收利用
合成	甲醇合成废催化剂	间断		CuO、ZnO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	厂家回收利用
硫回收	硫回收废催化剂	间断		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 等	厂家回收利用
锅炉	锅炉飞灰和炉渣	间断	60~200	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、碳等	综合利用
污水处理	污泥	间断	0.4~0.8	氮、碳等	(1)脱水干化外运； (2)锅炉掺烧

气流床煤制甲醇工艺的固体废弃物包括气化工序的气化飞灰和废渣、锅炉装置的锅炉飞灰和炉渣；在变换、合成及硫回收工序会间断排放废催化剂；污水处理站会间断排放污泥等。气化废渣和锅炉废渣是煤制甲醇企业中最主要的固体废弃物，其产生量的大小主要与煤的灰分以及所采用的气化技术有关。废渣多用于建材制品制造，基本能够实现 100%综合利用。气流床煤制甲醇工艺主要固体废弃物产生排放情况如表 10 所示。

表 10 气流床煤制甲醇主要固体废弃物产生排放情况

工序	固废种类	排放状态	产生量 (kg/t 甲醇)	主要成分	排放去向 及处理措施
气化	气化飞灰和废渣	连续	270~450	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、碳等	建材厂制砖或 填埋
变换	变换废催化剂	间断	0.008~0.120	CoO、MoO 等	厂家回收
合成	合成废催化剂	间断	0.145~0.170	CuO、ZnO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	厂家回收
硫回收	硫回收废催化剂	间断	0.012~0.025	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 等	厂家回收
锅炉燃烧	锅炉飞灰和炉渣	连续	150~250	飞灰和炉渣，包括 Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、碳等	建材厂制砖或 填埋
污水处理	污泥	间断	2.5~5.0	污泥，包括含氮、 碳物质等	送锅炉掺烧

焦炉气制甲醇工艺生产过程固体废弃物主要包括气体脱硫净化过程的废脱硫剂、废催化剂，以及转化、合成过程的废催化剂等。这些固体废弃物含有多种金属元素，均为间歇排放。绝大多数废催化、废脱硫剂可交由催化剂厂商回收再生。焦炉气制甲醇工艺主要固废产排污情况见表 11。

表 11 焦炉气制甲醇主要固体废弃物产生排放情况

工序	污染源	排放状态	产生量 (kg/t 甲醇)	污染物成分	排放去向 及处理措施
脱硫净化	废脱硫剂	间断	2.0~5.4	氧化铁、氧化锌等	厂家回收
硫回收	硫回收废催化剂	间断	0.012~0.025	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 等	厂家回收
脱硫净化	精脱硫废催化剂	间断	0.06~0.11	铁钼触媒 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoO <sub>3</sub> )	厂家回收
转化	转化废催化剂	间断	0.08~0.12	NiO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等	厂家回收
合成	合成废催化剂	间断	0.18~0.24	铜、铝氧化物等	厂家回收

氨醇联产工艺的固体废弃物主要有气化飞灰、废渣和废催化剂等，固废的产排污情况见表 12。

表 12 氨醇联产企业固体废弃物排放源

类型	污染源	排放量(kg/t 甲醇)	主要组成	污染防治措施
气化 炉渣	造气废渣	265	含碳 15~50%	锅炉焚烧
废催 化剂	变换废催化剂	20	铁铬氧化物、钴钼氧化物	回收利用
	醇化废催化剂	0.8	铜系氧化物	回收利用
	硫回收催化剂	0.5~0.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 等	厂家回收利用
锅炉	锅炉飞灰和炉渣	60~200	Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CaO、C 等	综合利用

## 2.2.4 噪声污染

固定床煤制甲醇工艺噪声种类包括：风机、压缩机等产生的空气动力性噪声、泵类等产生的机械噪声等。一般风机产生的噪声为 85~105dB(A)，压缩机产生的噪声为 85~105 dB(A)，泵类等产生的噪声为 85~103dB(A)。通常采用的降噪措施包括：选用低噪声的设备，设置隔声间、隔声罩等隔声设施，加强设备的稳定性，减少设备振动等。

气流床煤制甲醇工艺的噪声来源主要是泵、压缩机和鼓风机，产生的噪声声压级一般在 85~100dB(A) 之间，所采取的减噪措施一般为安装消声器、隔音装置等。

氨醇联产工艺的噪声源较多，连续噪声污染比较严重，与固定床气化直接制甲醇的噪声来源和控制手段基本相同。

## 3.煤制甲醇行业污染防治技术

### 3.1 工艺过程污染预防技术

煤制甲醇主要包括煤气化、净化、合成、精馏等工序，几种甲醇生产工艺中，煤气化、压缩、合成、精馏工序以及硫回收过程采用的工艺技术差别较小，但净化工序差别较大。采用固定床的单醇和联醇的净化工序主要包括出脱硫、CO 变换、脱碳、精脱硫等过程；气流床主要包括 CO 变换、脱硫脱碳净化等过程；焦炉气主要包括粗脱硫、转化、精脱硫等过程。

#### 3.1.1 煤气化

煤气化是一个放热过程，在一定温度压力下使煤中的有机质与气化剂(蒸汽/空气/氧气等)发生一系列化学反应，固体煤转化为以 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等可燃气体为主要成分的生产过程。

##### 3.1.1.1 大型干煤粉加压气化技术

大型干煤粉加压气化技术采用干煤粉进料，加压气化，碳转化率高，产品气体相对清洁，不含重烃，甲烷含量低，耗氧低，热效率高，单炉生产能力大。

大型干煤粉加压气化技术适合新建的大规模煤制甲醇、二甲醚等煤制甲醇企业，以及城市煤气和发电。煤种适应性广。

##### 3.1.1.2 水煤浆加压气化技术

大型水煤浆加压气化技术以水煤浆进料，在气流床中加压气化，水煤浆和氧气在高温高压下反应生产合成气，采用液体排渣。水煤浆加压气化技术采用高压气化，大幅度节约合成气的压缩功耗，但是氧耗煤耗较大，维修工作量大。多喷嘴对置式水煤浆气化炉四喷嘴两两相对，采用水急冷。

适用于煤制甲醇煤气化工序，国内应用成熟，规模较大。

##### 3.1.1.3 提升型固定床间歇气化技术

提升型固定床间歇气化技术采用间歇气化，以空气和蒸汽作为气化剂，吹风和制气阶段交替进行，气化温度 800~1000℃，并加设废气、炉渣利用和污水处理等环节。相对传统固定床，水耗、蒸汽耗、煤耗大大降低。

提升型固定床间歇气化技术适用于单醇和联醇工艺制甲醇企业。

### 3.1.1.4 常压富氧连续煤气化技术

常压富氧连续煤气化技术采用常压气化方式，固体加料，固体排渣，连续制气，富氧空气(~50%)或空气加蒸汽做气化剂。适用烟煤和块煤。操作温度~1000℃，压力~0.02MPa，有效气成分 75%，冷煤气效率 75%。

废水排放量大，废水的 COD 和氨氮浓度高，含有难处理的焦油、酚等。废气产生和排放量较大，粉尘含量较高。

### 3.1.1.5 固定床加压煤气化技术

固定床加压煤气化技术采用加压气化，固体加料，固体排渣，连续气化，氧气和蒸汽作气化剂，设有加压的煤锁斗和灰储斗，适用褐煤、次烟煤、活性好的弱粘结煤。以鲁奇加压气化炉为代表。

操作温度 800~900℃；操作压力 2.5~4.0MPa，生产强度大；有效气成分 55%；冷煤气效率 70%。粗煤气中甲醇含量较高，并且含有焦油和酚类物质，气体净化和废水处理复杂，流程较长，投资较大。

### 3.1.1.6 常压流化床煤气化技术

常压流化床煤气化技术采用常压气化，干法排渣，氧气或空气加蒸汽作气化剂，炉体上部有分离空间，使煤气当中夹带的半焦和灰颗粒分离，并且用二次空气加蒸汽进一步气化，气化温度 800~1000℃，操作压力 1.0~2.5MPa，有效气成分 75%，冷煤气效率 72%。适用褐煤、次烟煤、弱粘结性煤。以温克勒和恩德煤气化技术为代表。

炉出口气体带出物较多，排灰的含碳量较高。

## 3.1.2 原料气净化

煤制甲醇生产工艺中，原料气净化主要包括脱硫和硫回收、变换、脱碳等生产过程，主要作用是清除原料气中对甲醇生产无用或有害的物质，不同的甲醇生产工艺，使用的气体净化技术有差别较大。

### 3.1.2.1 原料气脱硫

原料气中硫化物可以分为无机硫化物和有机硫化物两类，其中无机硫化物主要是硫化氢(H<sub>2</sub>S)，约占原料气中硫化物总量的 90%，有机硫化物主要包括二硫化碳(CS<sub>2</sub>)、硫氧化碳(COS)、硫醇(R-SH)、硫醚(R1-S-R2)、噻吩(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)等，约占原料气中硫化物总量的 10%。

脱硫方法分为湿法脱硫和干法脱硫两类，其中湿法脱硫速率快、硫容量大、生产能力大，适合于脱除气体中的高含量硫，通常作为粗脱硫技术使用。干法脱硫净化率高，同时能够脱除有机硫，适用于脱除低量硫或者微量硫，通常作为精脱硫技术使用。

#### 3.1.2.1.1 苦味酸法

苦味酸法也称 FRC 法，该法利用焦炉煤气中的氨在触媒苦味酸的作用下脱除硫化氢，利用多硫化铵脱除氰化氢。催化剂苦味酸耗量少且便宜易得，操作费用低；再生率高，新用空气量少，废气含氧量

低，无二次污染。

该法适用于焦炉气制甲醇工艺的湿法脱硫，基建成本较高，运行成本较低。

#### 3.1.2.1.2 TH 法

该技术由 Takahax 法脱硫脱氰和 Hirohax 法废液处理两部分组成。脱硫采用煤气中的氨为碱源，以 1,4-萘醌 2-磺酸钠为催化剂的氧化法脱硫脱氰工艺。TH 法脱硫脱氰效率高，煤气中的 HCN 先经脱硫转化为  $\text{NH}_4\text{SCN}$  再经湿式氧化将其转化为  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  随母液送往硫铵装置，流程比较简单，操作费用低，蒸汽耗量少。TH 法脱硫工艺的不足：处理装置在高温高压和强腐蚀条件下操作，对主要设备的材质要求高，制造难度大；吸收所需液气比、再生所需要空气量较大，废液处理操作压力高，故整个装置电耗大，投资和运行费高。

该法适用于焦炉气制甲醇工艺的湿法脱硫，基建成本和运行成本较高。

#### 3.1.2.1.3 HPF 法

HPE 法脱硫技术以焦炉煤气自身含有的氨为碱源，以 HPF(由对苯二酚、双核钛氰钴磺酸盐及硫酸亚铁组成的酞钴铁类复合型催化剂的简称)为催化剂，对焦炉煤气进行脱硫脱氰。脱硫后富液在 HPF 催化剂的作用下，用空气进行氧化再生，从煤气中脱出的  $\text{H}_2\text{S}$  最终在脱硫液中被转化成单质硫，从脱硫液中分出，得到硫磺产品。

该法适用于焦炉气制甲醇工艺的湿法脱硫，基建成本和运行成本较低。

#### 3.1.2.1.4 蒽醌二磺酸钠法

蒽醌二磺酸钠法也称 A.D.A 法，早期的 A.D.A 法是在碳酸钠稀碱液中加入 2,6 或 2,7-蒽醌二磺酸钠做为催化剂，但由于其析硫反应速度较慢，溶液吸收硫容量较低，该法的使用受到限制。改进 A.D.A 法利用给溶液中添加适量的偏钒酸钠和酒石酸钠钾，使溶液吸收和再生的反应速度大为增加，同时提高了吸收硫容量。

该法使用范围较广，可用于以焦炉气或者煤为原料的各种煤制甲醇工艺，基建成本和运行成本较低。

#### 3.1.2.1.5 AS 法

AS 法是将洗氨与脱硫和脱硫富液再生及蒸氨有机结合在一起的工艺。该法利用氨在脱硫液中的循环来脱除煤气中的  $\text{H}_2\text{S}$  和 HCN，且在脱硫液中未添加任何脱硫剂和催化剂，仅用煤气中的氨及少量用于分解固定铵盐的 NaOH 溶液将煤气中大部分  $\text{H}_2\text{S}$  和 HCN 脱除掉。确保脱除效率的关键因素是脱硫液中必须含有足够量的游离氨，其含量可通过进脱酸塔的氨气量来控制。

AS 法工艺流程简单，工艺过程不产生废液，不会产生二次污染。但脱硫系统腐蚀性强，对设备材质要求高。且整个系统处于低温下操作（一般为  $22\sim 23^\circ\text{C}$ ），低温水耗量大、脱硫效率一般、操作难度较高，该法适用于大型企业煤制甲醇企业。

#### 3.1.2.1.6 萨尔费班法

萨尔费班法以单乙醇胺水溶液直接吸收煤气中的  $\text{H}_2\text{S}$  和 HCN，吸收富液在解析塔用蒸汽进行解吸，

解吸后的贫液返回使用，蒸出的酸性气体可生产硫磺或硫酸产品。

该法脱硫脱氧效率较高，利用弱碱性单乙醇胺做吸收剂，不需要催化剂，但单乙醇胺比较贵，消耗量大，脱硫成本比较高。

该法适用于大型焦炉气制甲醇企业脱硫。

#### 3.1.2.1.7 萘醌法

萘醌法采用氨水作为碱性吸收剂，添加少量 1,4-萘醌-2-磺酸氨(NQ)做催化剂，生产由湿法脱硫和脱硫废液处理两部分组成。焦炉气制甲醇时，可通过回收焦炉气中的氨作为吸收剂，同时在脱硫操作中可吧再生塔内硫磺的生成量限制在硫氰酸铵生产反应所需要的范围内，过量的硫则氧化成六代硫酸盐和硫酸盐。

该法适用于焦炉气制甲醇企业。

#### 3.1.2.1.8 栲胶法

栲胶既是氧化剂又是钒的络合物，由植物的杆、叶、皮及果的水萃取液熬制而成，主要成分是单宁，约占 60%。栲胶法脱硫是醌(酚)物质参与的变价金属络合物两元氧化还原反应体系。栲胶法的运行费用低，无硫磺堵塔问题，同时该法的气体净化度、溶液硫容量、硫回收率等指标，都可以达到改良 A.D.A 法的效果。

该法是适用于以焦炉气或者煤为原料的各种煤制甲醇企业。

#### 3.1.2.1.9 氨水液相催化法

氨水液相催化法也成氨水对苯二酚催化法，或者 Perox 法，该法是在氨水溶液中加入少量对苯二酚作为催化剂，开始用于焦炉气脱硫，先逐步应用半水煤气的脱硫。该法吸收反应是氨水与硫化氢的中和反应，再生过程是在对苯二酚的催化作用下进行，大大加快了空气对硫化物的氧化反应速率，硫化氢被氧化为单质硫，分离后得到硫磺，再生后的溶液则循环使用。

该法适用于煤为原料的单醇和联醇企业。

#### 3.1.2.1.10 络合铁法

络合铁法的原理是  $H_2S$  在碱性溶液中被络合铁盐催化成单质硫，但还原的催化剂用空气再生，将二价铁氧化成三价铁。铁离子在碱性溶液中不稳定，易沉淀而从溶液中析出，通常选择合适的络合剂，使二价铁和三价铁离子能与其产生络合作用，从而稳定的存在溶液中。FD 法和 Lo-CAT 法是常用的络合铁脱硫技术，其中 FD 法以氨为吸收剂，铁盐为催化剂和以巯基水杨酸为主的络合剂。

该法适用于煤为原料的单醇和联醇企业。

#### 3.1.2.1.11 PDS 法

PDS 是酞菁钴磺酸盐系化合物的混合物，主要成分是双核酞菁钴磺酸盐，结构较为复杂。酞菁钴对硫化氢的催化氧化作用是作为载氧体加入到碳酸钠溶液中，酞菁钴四磺酸钠具有较高的催化活性，PDS 法脱硫过程包括碱性水溶液吸收硫化氢和再生反应两个过程。

PDS 法通常与改良 A.D.A 法或者栲胶法配合使用进行湿法脱硫，只需加入少量 PDS 即可，消耗费用较低。脱硫过程生成的单质硫易分离，没有硫磺堵塞脱硫塔的问题。

该法适用于煤为原料的单醇和联醇企业。

### 3.1.2.1.12 干法脱硫技术

干法脱硫技术主要有活性炭法、氧化铁法、氧化锌法、加氢转化法等。如果焦炉煤气中焦油、萘等杂质含量较高，可在粗脱硫环节中增设 TSA 脱焦油脱萘等环节。

活性炭脱硫分为吸附法、催化法和氧化法。吸附法利用活性炭选择性吸附的特性脱硫。催化法以浸渍了铜铁等重金属的活性炭，使有机硫催化转化为硫化氢，再被活性炭吸附。氧化法借助氨的催化作用，使硫化氢和其他硫化物氧化为单体硫、水和二氧化碳。活性炭法能够脱除 H<sub>2</sub>S 和大部分的有机硫化物，常温操作、净化程度高、空速大、活性炭可再生。

氧化铁法使用含铁氧化物氧化吸收 H<sub>2</sub>S 等含硫物质，其中常温氧化铁法为常温下，氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的水合物与硫化氢反应，脱去硫化物；中温氧化铁法为 200~400℃ 下，具有脱硫活性的铁氧化合物为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，脱硫过程包括铁氧化合物的还原、有机硫转化和硫化氢脱除三个步骤。

氧化锌是一种内表面积大、硫容量较高的接触反应型固体脱硫剂，硫化氢、硫醇、硫氧化碳、二氧化碳等可直接被氧化锌吸收，该法能够极快脱除原料气中的硫化氢和部分有机硫。

加氢转化法通常采用铁钼加氢、钴钼加氢、氧化锰、氧化锌等不同精脱硫技术组合，通常用于有机硫化物的脱除，以铁(钴)钼加氢作为预处理，将原料气中的有机硫化物转化为 H<sub>2</sub>S，再经过氧化锌(锰)法进行 H<sub>2</sub>S 的脱除。

脱硫净化工段的任务是原料气中总硫含量降至 0.1ppm 以下，同时脱除氰、氨、焦油、萘等杂质，以满足甲醇合成对气体成分的要求。通常情况下，煤制甲醇企业脱硫净化工段由湿法脱硫脱氰、干法脱硫和加氢精脱硫三个环节组成，湿法脱硫脱氰可脱除原料中大部分无机硫和氰对于原料气中硫含量较低、成分较稳定的企业，可以仅采用干法脱硫和加氢精脱硫组合。

### 3.1.2.2 硫回收过程

硫回收工序的主要任务是回收脱硫脱碳净化工序尾气中的硫，从而降低净化工艺尾气中的 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> 等污染物浓度。

#### 3.1.2.2.1 固定床催化氧化硫回收技术

固定床催化氧化硫回收技术主要为克劳斯硫回收工艺及各种改进工艺，包括常规克劳斯技术、MCRC 技术、Sulfreen 技术、SuperClaus 技术、EuroClaus 技术。

早期的克劳斯硫回收技术是在催化反应器中用空气将 H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> 等污染物直接进行氧化得到硫磺。第二步克劳斯技术先将含硫气体直接引入高温燃烧炉，其反应热由废炉加以回收，并使气体温度降至适合第二步进行催化反应的温度，然后在进入催化床层反应生成硫磺。如果含硫物质浓度较高，可以前置独立的燃烧炉，进行含硫物质的非催化法直接氧化制取硫磺。

受化学平衡的限制，两级催化转化的常规 Claus 工艺硫回收率为 90-95%，三级转化能达到 95-98%；超级克劳斯硫回收技术总硫回收率达 99% 以上。

### 3.1.2.2.2 生物脱硫及硫磺回收技术

生物脱硫技术是将  $\text{H}_2\text{S}$  气体和吸收塔里含硫细菌的碱性水溶液进行接触，使  $\text{H}_2\text{S}$  溶解在碱液中并随碱液进入生物反应器中。在生物反应器的充气环境下，硫化物被硫杆菌家族细菌氧化成元素硫。硫磺以料浆的形式从生物反应器中析出，可通过进一步干燥成硫磺粉末，或经熔融生成商品硫磺。

生物脱硫及硫磺回收技术工艺流程简单，占地面积少；在吸收塔中  $\text{H}_2\text{S}$  100%被吸收，工艺安全可靠；无  $\text{SO}_2$  排放；碱液内部循环，菌种自动再生，不会失活；能耗低，最少地使用化学溶剂，降低了操作成本；较少的操作人员，维修费用低；形成亲水性硫磺产品，不会在工艺设备中产生堵塞；操作弹性大。

### 3.1.2.2.3 湿法硫回收技术

酸性气体湿法生产硫酸工艺分为氧化、转化、水合冷凝三部分进行，氧化反应是酸性气经净化后与燃烧空气鼓风机提供的燃烧空气在酸性气燃烧炉中进行燃烧， $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{SO}_2$ ，然后进入  $\text{SO}_2$  转化器转化为  $\text{SO}_3$ ，生成的  $\text{SO}_3$  经酸雾控制器进入冷凝器，在冷凝器中  $\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  水合反应生成气相  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，然后气相  $\text{H}_2\text{SO}_4$  被空气降温冷凝为液体硫酸。尾气达到排放标准由烟囱排出。

该工艺的主要技术特点是：硫回收率高。硫的回收率可达 99.9%以上，适用范围广，无环境污染。该工艺除消耗催化剂外不需要任何化工产品、吸附剂或添加剂。装置配置合理，不用工艺水，不产生废料或废水，对环境没有二次污染；运行成本低。

### 3.1.2.3 合成器变换

合成器变换是指对煤气化过程中产生的粗煤气进行组分调整，粗煤气中的一氧化碳与水蒸汽反应生成氢气和二氧化碳，以满足下游装置的需要。合成器变换反应是一个强放热反应，是回收热量的一个重要环节。变换工艺和技术是随变换催化剂的进步而发展的，变换催化剂的性能确定了变换工艺的流程及其发展水平。

#### 3.1.2.3.1 中温变换

采用 Fe-Cr 系变换催化剂的变换工艺，活性组分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  经还  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后才具有活性，该法催化剂活性较高，机械强度较好，耐热性较好，使用寿命较长，成本较低。

该技术操作温度在 350~550℃，原料气经变换后仍含有 3%左右的 CO。Fe-Cr 系变换催化剂的抗硫能力差，能耐少量硫化物，适用于总硫含量低于 100ppm 的气体。

#### 3.1.2.3.2 中串低变换

中串低变换即在原来 Fe-Cr 系中温变换催化剂之后串接低温变换催化剂，可采用炉外或者炉内两种串接方式。该法的主要过程是先使中变出口的 CO 含量提高到 5%或者更高，再经过低温催化剂进行深度变换后将变换系统出口 CO 含量降至 5%以下。

采用中串低变换可以降低变换过程中蒸汽的消耗，单位产品消耗由原来的 1000kg 降低到 250kg 左右，并且可以有效降低后续净化过程的动力消耗、热耗、减少 CO 的排放，该法能够有效提高变换过程的稳定性。

### 3.1.2.3.3 全低温变换

该法是全部使用宽温区的 Co-Mo 耐硫低温变换催化剂的 CO 变换技术, Co-Mo 催化剂的活性温度低, 耐硫性强, 使用温度范围宽, 使用温度 200~500℃。

全低变换炉的操作温度远远低于传统的中温变换炉, 有利于提高 CO 的变换率, 操作温度 200~300℃。该工艺流程设计规范合理, 经变换后 CO 可降至 0.8%~1.8%左右。Co-Mo 系变换催化剂的抗硫能力极强, 对总硫含量无上限要求。

适用于中小型煤制甲醇企业。

### 3.1.2.3.4 中低低变换

中低低变换是在一段铁铬系中温变换催化剂后直接串接两段钴钼系耐硫宽温变换催化剂, 利用中温变换的高温来提高反应效率, 脱除有毒杂质, 利用两端低温变换提高变换率, 实现节能降耗。

该法能耗低、阻力小、操作方便, 与中串低变换相比, 增加了第一低变, 填补了 250~280℃这一中串低变换没有的反应温度区, 充分利用了低变催化剂在这一温度区的高活性。

### 3.1.2.4 原料气中二氧化碳的脱碳

煤制甲醇工艺气体中都含有不同数量的 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 的存在不仅消耗气体压缩功, 而且对后续工序有害, 同时 CO<sub>2</sub> 是重要的化工原料, 因此煤制甲醇过程中需要对 CO<sub>2</sub> 进行脱除净化。脱碳技术主要分为吸收法和吸附法两种。

#### 3.1.2.4.1 聚乙二醇二甲醚(NHD)技术

聚乙二醇二甲醚法采用聚乙二醇二甲醚作为物理吸收溶剂, 脱除原料中的酸性气体(H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>等)。

NHD 法不仅能脱除 H<sub>2</sub>S, 还能脱除有机硫、HCN 等杂质, 并可以溶解焦油、萘和苯等难脱除的杂质, 适于加压条件下脱硫, 热再生出酸性气为 H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>; NHD 具有良好的物理化学稳定性, 饱和蒸汽压低, 无毒无味, 对金属无腐蚀, 设备可以选用碳钢, 溶液的挥发损失较少, 不会发生降解和聚合; NHD 溶液不起泡, 无需添加消泡剂和活化剂。

NHD 法能够脱除 CO<sub>2</sub> 的同时, 脱除工艺气体中的 H<sub>2</sub>S, 适用于中小型煤制甲醇企业。

#### 3.1.2.4.2 低温甲醇洗技术

低温甲醇洗技术采用冷甲醇作为吸收剂, 利用甲醇在低温下对酸性气体溶解度大的物理特性, 脱除原料中的酸性气体(H<sub>2</sub>S、少量有机硫和 CO<sub>2</sub>)。

低温甲醇洗技术溶液循环量很小, 功耗少, 溶剂不氧化、不降解, 有很好的化学和热稳定性; 甲醇价廉易得, 消耗指标低, 运行费用较低; 甲醇对 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 溶解度小, 这样既保证了吸收效果又做到了有效气体 H<sub>2</sub> 损失小; 甲醇对 H<sub>2</sub>S 的吸收速度和吸收能力比 CO<sub>2</sub> 大得多, 利用这一特性可在同一设备中吸收 H<sub>2</sub>S 和 CO<sub>2</sub>, 而在再生时分开, 并可保证高纯度 CO<sub>2</sub> 供利用与贮存; 脱硫和脱碳的效果好, 出口 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 含量低。

NHD 法能够脱除 CO<sub>2</sub> 的同时, 脱除工艺气体中的 H<sub>2</sub>S, 适用于大型煤制甲醇企业。

#### 3.1.2.4.3 碳酸丙烯酯(PC)法

碳酸丙烯酯吸收  $\text{CO}_2$  是一个物理吸收过程，是以原料气中各组分在碳酸丙烯酯溶液中具有不同的溶解度为基础的。碳酸丙烯酯对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等酸性气体具有较大的溶解度，而对氢气、氮气、一氧化碳等气体溶解度较小。碳酸丙烯酯对  $\text{CO}_2$  的吸收遵守亨利定律，溶解度随压力的升高和温度的降低而增加。

碳酸丙烯酯法对  $\text{CO}_2$  的吸收和再生可以在常温条件下进行，不需要外加热源。该法除了可以用于  $\text{CO}_2$  的脱除净化外，还可以脱除  $\text{H}_2\text{S}$  和少量有机硫等。

#### 3.1.2.4.4 改良热钾碱法

改良热钾碱法是在高温下，在碳酸钾水溶液添加活化剂吸收原料气中的  $\text{CO}_2$ ，同时加入缓蚀剂降低溶液对设备的腐蚀。活化剂参与了化学反应，改变了碳酸钾与  $\text{CO}_2$  的反应机理，提高了反应速率。同时碳酸钾溶液可以吸收  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{RSH}$ 、 $\text{HCN}$  等。该法通常采用两段吸收、两段再生流程和苯菲尔流程。

该法适用于联醇企业  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和少量有机硫脱除。

#### 3.1.2.4.5 甲基二乙醇胺(MDEA)法

甲基二乙醇胺(MDEA)是一种叔胺，对  $\text{CO}_2$  具有较强的吸收能力，是一个典型的两段吸收过程。MDEA 法对  $\text{CO}_2$  脱除兼有物理吸收和化学吸收作用，常需要加入活化剂，以提高反应速率。

该法净化度高、热能耗低、腐蚀性小、溶液稳定、不降解、流程简单、氢气氮气溶解损失少、吸收压力范围广，适用于中小型联醇企业  $\text{CO}_2$  脱除净化。

#### 3.1.2.4.6 变压吸附(PSA)法

变压吸附法利用吸附剂对吸附质在不同分压下具有不同的吸附容量、吸附速率和吸附能力，并且在一定压力下对被分离的气体混合物的各组分有选择性吸附的特性，加压吸附去除原料气中的杂质成分，减压脱除这些杂质而使吸附剂再生。变压吸附法进行原料气的脱碳时，吸附剂对  $\text{CO}_2$  等杂质进行强烈吸收，而对氢气氮气的吸收能力较小，从而进行  $\text{CO}_2$  等杂质的脱除净化。

该法运行费用低、装置可靠性高、维修量小、操作简单，适用于各种类型的煤制甲醇企业。

#### 3.1.2.5 气体转化

焦炉气中氢气含量约 60%、甲烷含量约 25%~30%，氢碳比远高于甲醇合成所要求的理想氢碳比，因此转化工序的目的是将净化后的焦炉气中大部分甲烷转化为有效气  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ ，从而降低合成气氢碳比。焦炉气气体转化主要有蒸汽转化法、催化氧化转化法和非催化转化法等三种。

##### 3.1.2.5.1 蒸汽转化法

蒸汽催化转化采用蒸汽与甲烷反应氢气、一氧化碳等组分，该过程是吸热过程，需要消耗大量的工艺蒸汽和燃料，对转化设备材质要求较高，甲烷的转化率较低，工艺投资较大。

焦炉气中甲烷含量较低，一般不采用蒸汽催化转化法进行气体转化。

### 3.1.2.5.2 催化部分氧化法

催化部分氧化法在镍为主要活性组分的催化剂作用下,甲烷通过间接氧化或者直接氧化生成二氧化碳和氢气。

催化部分氧化设备结构简单、流程短、投资较低,适用于焦炉气制甲醇气体转化。

### 3.1.2.5.3 非催化部分氧化法

非催化部分氧化法利用氧化反应内热进行甲烷的蒸汽转化反应,不需要外加催化剂和热源,不需要进行转化前的脱硫。该法工艺流程和设备结构简单、热效率较高。

该法单位甲醇消耗原料气消耗较高,纯氧消耗较高,转化温度较高。

## 3.1.3 甲醇合成

甲醇合成是指一氧化碳与氢气在催化剂作用下反应生成甲醇。甲醇合成反应器是低压法甲醇合成技术的关键设备,反应器种类主要包括:冷激式合成塔、冷管式合成塔、水管式合成塔、固定管板列管式合成塔、绝热换热式合成塔等,各种甲醇合成反应器特性的比较见表 13。

表 13 甲醇合成技术比较

合成反应器类型	控温方式	副产蒸汽	生产能力	设备造价	
冷激式合成塔	冷激气直接带走热量	无	2300t/d	低	
冷管式合成塔	冷气管间接回收热量	0.4 MPa 的低压蒸汽	2600 t/d	低	
水管式合成塔	水管回收热量	2.5~4.0 MPa 的中压蒸汽	750t/d	低	
固定管板列管式合成塔	壳程沸腾水回收热量	3.0~4.0 MPa 的中压蒸汽	1250t/d	高	
绝热换热式合成塔	内换热式	板式或列管换热器回收热量	反应热不能全部直接副产中压蒸汽	5000t/d	低
	外换热式	外部换热,废热锅炉回收热量	副产 1~4.0 MPa 中压蒸汽	5000t/d	低

冷管式合成塔、水管式合成塔、固定管板列管式合成塔、绝热换热式合成塔等适用于新建大型煤制甲醇企业甲醇合成工序。

## 3.1.4 甲醇精馏

甲醇精馏是指甲醇合成工序所得的粗甲醇,经过精馏工序,去除二甲醚、异丁醇、甲烷及其它烃类混合物等杂质的过程。甲醇精馏技术主要有双塔精馏和三塔精馏,两者的主要区别在于主精馏塔的设置和能量综合利用的不同。

### 3.1.4.1 双塔精馏

来自合成工段含醇 90%的粗甲醇,经减压进入粗甲醇贮槽,经粗甲醇预热器加热到 45℃后进入预精馏塔。甲醇的精馏分 2 个阶段:先在预塔中脱除轻馏分,主要是二甲醚;后进入主精馏塔,进一步把高沸点的重馏分杂质脱除,主要是水、异丁基油等。从塔顶或侧线采出,经精馏甲醇冷却器冷却至常温

后，就可得到纯度在 99.9%以上精甲醇产品。

双塔精馏蒸汽消耗 1.5~2.0 t/t 甲醇；循环水 150~180 m<sup>3</sup>/t 甲醇；电耗 40 kW·h/t 甲醇。

#### 3.1.4.2 三塔精馏

三塔流程由预精馏塔、加压精馏塔、常压精馏塔组成的精馏系统。先在预塔中脱除轻馏分，主要是二甲醚，预精馏塔底部脱除轻馏分后密度保持在 0.84g/cm<sup>3</sup>~0.87g/cm<sup>3</sup> 的预后甲醇液由加压塔给料泵加压到 0.56MPa~0.60MPa，经加压塔出料换热器和加压塔再沸器冷凝水换热，将温度提高到 125℃后送入加压精馏塔中下部，加压塔塔底由 0.4MPa 蒸汽通过加压塔再沸器加热到 135℃左右，塔顶蒸出的甲醇蒸气进入加压塔冷凝器冷却，甲醇蒸气冷凝潜热作为常压精馏塔的热源，出加压塔冷凝器的甲醇液再次进入加压塔回流槽，一部分由加压塔回流泵加压后送入加压精馏塔作为回流液，其余部分经精甲醇冷却器冷却到 40℃作为合格产品。

双塔精馏蒸汽消耗 0.9~1.3 t/t 甲醇；循环水 60~80 m<sup>3</sup>/t 甲醇；电耗 30 kW·h/t 甲醇。

双塔精馏工艺适用于生产规模在 5 万 t/a 以下的甲醇企业，三塔精馏工艺适用于生产规模在 5 万 t/a 以上的甲醇企业。相同生产规模的采用三塔精馏投资比双塔精馏高 15%左右，但是三塔精馏能耗仅为双塔精馏的 60~70%，运行费用是双塔精馏的 80%左右。

### 3.2 大气污染治理技术

煤制甲醇企业的废气处理主要包括粉尘处理和二氧化硫处理。

#### 3.2.1 粉尘治理技术

##### 3.2.1.1 挡风抑尘网技术

挡风抑尘网技术是通过大幅度降低风速减少露天堆放煤炭产生的煤尘。

该技术适用于煤制甲醇煤场扬尘源头控制。

##### 3.2.1.2 旋风除尘技术

旋风除尘技术使含尘气流作旋转运动，借助于离心力将尘粒从气流中分离并捕集于器壁，再借助重力作用使尘粒落入灰斗。

该设备投资较少，适用于煤制甲醇企业原料处理系统和锅炉粉尘控制。

##### 3.2.1.3 袋式除尘技术

袋式除尘技术是利用纤维织物的过滤作用对含尘气体进行过滤，当含尘气体进入袋式除尘器后，颗粒大、比重大的粉尘，由于重力的作用沉降下来，落入灰斗，含有较细小粉尘的气体在通过滤料时，烟尘被阻留，使气体得到净化。该技术除尘效率高，适用范围广，可同时去除烟气中的颗粒物。

该设备和运行费用较小，适用于煤制甲醇企业原料处理系统和锅炉粉尘控制。

##### 3.2.1.4 静电除尘技术

含有粉尘颗粒的气体，在接有高压直流电源的阴极线(又称电晕极)和接地的阳极板之间所形成的高压电场通过时，由于阴极发生电晕放电、气体被电离，此时，带负电的气体离子，在电场力的作用下，

向阳板运动，在运动中与粉尘颗粒相碰，则使尘粒荷以负电，荷电后的尘粒在电场力的作用下，亦向阳极运动，到达阳极后，放出所带的电子，尘粒则沉积于阳极板上，而得到净化的气体排出除尘器外

该技术占地面积较大，一次性投资较大，运行成本较高，适用于煤制甲醇企业原料处理系统和锅炉粉尘控制。

### 3.2.1.5 湿式除尘技术

水湿式除尘技术的原理是尘粒与水接触时被水捕集或者在水的作用下凝聚性增加，这两种作用使粉尘从烟气中分离出来。

该法能够除去部分二氧化硫，适用于煤制甲醇企业原料处理系统和锅炉粉尘控制。

## 3.2.2 二氧化硫治理技术

### 3.2.2.1 氨法脱硫技术

氨法脱硫技术是湿法脱硫的一种，用一定浓度的氨水做吸收剂洗涤烟气中的  $\text{SO}_2$ ，形成  $(\text{NH}_4)\text{SO}_3\text{-NH}_4\text{HSO}_3\text{-H}_2\text{O}$  的吸收液体系，该溶液中的  $(\text{NH}_4)\text{SO}_3$  是具有良好的吸收能力，是氨法脱硫技术中的主要吸收剂。脱硫效率较高，可同时脱硝，生成的亚硫酸铵可进一步制成硫酸铵出售。

煤制甲醇企业锅炉烟气可选择采用氨法脱硫，需要相应的强化防腐设计。

### 3.2.2.2 石灰/石灰石法

石灰/石灰石法是采用石灰石、石灰等作为脱硫剂脱除废气中的  $\text{SO}_2$ ，副产品可以回收。主要包括直接喷射法、流化态燃烧法、石灰-石膏法、石灰-亚硫酸钙法等。

直接喷射法是将石灰石或者石灰粉料直接喷入锅炉炉膛内进行，被煅烧成氧化钙(CaO)烟气中的  $\text{SO}_2$  与 CaO 反应而被吸收，从而进行烟气脱硫。

流化态燃烧法是将石灰石或者石灰粉料加入沸腾床或者流化床锅炉中，煤在燃烧同时，产生的  $\text{SO}_2$  与石灰石或者石灰分解产生的氧化钙反应生成  $\text{CaSO}_4$ ，从而脱硫。

石灰/石膏法是用石灰石或者石灰浆吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ，生成亚硫酸钙，然后氧化亚硫酸钙生成石膏。

石灰-亚硫酸钙法是用石灰乳吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ，生成半水亚硫酸钙，同时半水亚硫酸钙可部分氧化成硫酸钙。

石灰/石灰石法工艺简单，投资较小，不仅适用于中、低硫煤企业，而且适用于高硫煤企业。

### 3.2.2.3 酸性气体湿法制硫酸

该法经过氧化、转化、水和冷凝三部将  $\text{SO}_2$  转化为硫酸，从而使烟气脱硫，并生产硫酸。该法硫回收效率较高，没有废酸及废液外排，并且能够回收一定量蒸汽，能耗较低。

该法脱硫以及硫回收效率较高，可直接处理煤制甲醇企业脱硫装置的酸性气体，制取硫酸，也可以直接处理克劳斯硫回收装置尾气。

#### 3.2.3.4 钠碱脱硫技术

钠碱法脱硫采用碳酸钠或者氢氧化钠吸收烟气中的  $\text{SO}_2$ ，该法使用固体吸收剂，碱的来源限制小，便于运输、储存；钠碱的溶解度高，吸收系统不存在结垢、堵塞问题；钠碱吸收能力大，吸收剂用量小，处理效果较好。

#### 3.2.3.4 金属氧化物吸收法

部分金属氧化物，如氧化锌、氧化镁、二氧化锰、氧化铜等对  $\text{SO}_2$  具有较好的吸收能力，可用上述金属氧化物对  $\text{SO}_2$  尾气进行处理。处理  $\text{SO}_2$  尾气时，将氧化物制成浆液洗涤气体，其吸收效率较高，吸收液易再生。

该法适用于处理低浓度  $\text{SO}_2$  废气。

### 3.3 水污染治理技术

废水处理一般遵循预处理、生化处理和深度处理等三个流程。在相应工段有对应预处理或回用措施，生化处理和深度处理一般设在煤制甲醇企业的污水处理站。

#### 3.3.1 预处理技术

##### 3.3.1.1 水煤浆加压气化渣水回用处理技术

采用水煤浆加压气化工艺生产合成气时，由气化炉激冷室、洗涤塔排出的高温黑水，经二级减压闪蒸，最终在真空闪蒸罐内降至  $70\sim 80^\circ\text{C}$  后，送入沉降槽，悬浮固渣在絮凝剂作用下得到沉降，沉降后的清液称为灰水，经脱氧、加压后送回气化工序洗涤塔中循环使用。

水煤浆加压气化渣水回用处理技术适用于有水煤浆加压煤气化工序。

##### 3.3.1.2 碎煤加压气化废水处理技术

碎煤加压气化废水含有高浓度的油、酚和氨等污染物，生化性差，采用生化法直接处理效果不佳，都必须采用预处理工序对水中的油、酚和氨等进行分离。对碎煤加压气化产生的废水，一般利用不同组分密度差，采用重力沉降法，将煤气水中的尘、焦油、轻油分离出来。

脱除 99% 以上的单元酚和 80% 以上的多元酚。

汽提脱氨采用二级汽提，几乎全部的氨和酸性气都被脱除，处理后总氨浓度低于  $10\text{ mg/L}$ ，游离氨、氰和硫化物浓度低于  $1\text{ mg/L}$ ，根据后续生化过程的需要，氨浓度一般控制在  $150\text{ mg/L}$  左右。

适用于采用碎煤加压气化的煤制甲醇装置且废水中酚浓度含量较大，适于回收利用的企业。

##### 3.3.1.3 含醇废水汽提/燃烧技术

汽提法利用甲醇与水具有沸点差的特点，将废水中的甲醇用分馏方法从废水中抽提出来回用。焚烧法则指直接将含醇废水中做为燃料回用，醇类物质经燃烧后去除。

适用于废水中甲醇浓度高的企业。

##### 3.3.1.4 甲醇残液回收技术

在甲醇处理装置前增设甲醇回收装置，将残液加热到  $80^\circ\text{C}$ ，然后经分离器分离，冷凝器冷凝，得

到含甲醇 25%~40%的冷凝液，送入到回收槽，再去精馏。

适用于甲醇蒸馏残液的处理。

### 3.3.1.5 联醇造气脱硫污水闭路循环处理技术

联醇造气脱硫污水闭路循环处理技术采用先进造气工艺；洗涤水采用平流沉淀、微涡流澄清；加入磷酸镁使之与氨进行反应生成磷酸铵镁沉淀，随污泥处理后做肥料使用；采用微电解法使氰化物、硫化物与铁屑进行电化反应，生成不溶物，沉淀除去；采用栲胶法脱硫；采用戈尔膜液体过滤器及程序控制系统，进行硫泡沫处理；采用连续熔硫技术；建立锅炉污水循环系统。

适用于以焦炉气、煤(焦炭)为原料的有合成氨及甲醇生产装置的技术改造。

### 3.3.2 生化法处理技术

#### 3.3.2.1 A/O(缺氧/好氧)法

预处理后的废水依次进入缺氧池和好氧池，利用活性污泥中的微生物降解废水中的有机污染物。在好氧池中，发生硝化反应，氨氮被氧化为亚硝酸盐氮和硝酸盐氮，污泥和部分混合液回流到缺氧池。在缺氧池中，回流硝化液中的硝态氮与原水中的有机碳发生反硝化反应，硝态氮被还原为氮气。

该技术可有效去废水中的除酚、氰，但 A/O 工艺在处理碎煤加压气化时的抗冲击负荷能力差，出水 COD 浓度偏高。该法适用于固定床/碎煤加压气化煤制甲醇企业废水生化处理，尤其是脱氮要求较高的企业。

#### 3.3.2.2 A<sup>2</sup>/O(厌氧-缺氧/好氧)法

A<sup>2</sup>/O 工艺是在 A/O 工艺中缺氧池前增加一个厌氧水解池，利用厌氧微生物先将部分大分子难降解类有机物降解为小分子，提高废水的可生物性，利于后续生化处理。

为增强处理效果，可在好氧池中投加粉末活性炭/焦、悬浮填料等，通过吸附过程以及延长污泥停留时间的方式，实现对难降解物质的强化去除。

当进水 COD<sub>Cr</sub> 低于 500mg/L、氨氮低于 50mg/L 时，COD<sub>Cr</sub> 去除率 80%~90%，氨氮去除率 80%~90%；出水 COD<sub>Cr</sub> 50~100mg/L，氨氮 5~10mg/L。

该技术可有效去除酚、氰及有机污染物；比 A/O 工艺占地面积稍大，工艺流程稍长。适用于大型煤制甲醇企业废水生化处理且后续回用要求高的企业。

#### 3.3.2.3 序批式活性污泥(SBR)法及改进型

SBR 法及其改进型 CASS 法是一种按照间歇曝气方式运行的活性污泥生物处理技术。预处理后的废水进入 SBR 池，SBR 池兼均化、沉淀、生物降解、终沉等功能于一体。该法通过自动控制完成工艺操作，可以方便灵活地进行缺氧-厌氧-好氧的交替运行，不需污泥回流系统。SBR 反应池耐冲击负荷能力较强，但处理效果一般。

SBR 法处理量较小，适用于中小型煤制甲醇企业废水生化处理。

#### 3.3.2.4 升流式厌氧污泥床(UASB)法

UASB 兼有厌氧过滤和厌氧活性污泥法的特点,由污泥反应区、气液固三相分离器和气室三部分组成。厌氧污泥位于反应区的底部,形成具有良好沉淀性和凝聚性的污泥层,污水从底部流入与污泥层充分混合接触,污泥中的微生物分解废水中的有机物,使废水得到处理。

UASB 负荷能力很大,适用于高浓度有机废水的处理。运行良好的 UASB 有很高的有机污染物去除率,不需要搅拌,能适应较大幅度的负荷冲击、温度和 pH 变化。

### 3.3.3 深度处理技术

#### 3.3.3.1 混凝沉淀法

通过向二级生物处理出水中投加混凝剂,经过充分混合、反应,使污水中呈微小悬浮颗粒和胶体颗粒互相产生凝聚作用,成为较大颗粒,而且易于沉淀的絮凝体。再经过沉淀加以去除。

混凝沉淀工艺的去对象是污水中呈胶体和微小悬浮状态的有机和无机污染物。从表观而言,就是去除水的色度和浊度。还可以去除污水中某些溶解性物质。

适用于经生化处理后水质悬浮物仍较高的煤制甲醇企业。

#### 3.3.3.2 吸附法

利用活性炭/焦炭吸附剂的吸附能力进一步显著降低水中的有机物。该法能够去除由酚和焦油引起的异味,对色度有较好的去除能力,对二级生物处理出水中难生物降解物质有较好的去除率。

适用于经生化处理,色度和 COD 仍不达标的煤制甲醇企业。

#### 3.3.3.3 生物膜

煤制甲醇废水深度处理使用的生物膜法主要有曝气生物滤池和生物接触氧化。生物膜法的原理是使细菌和菌类一类的微生物和原生动物、后生动物一类的微型动物附着在滤料或某些载体上生长繁育,并在其上形成生物膜。污水与生物膜接触,污水中的有机污染物作为营养物质为生物膜上的微生物所摄取,污水得到净化,微生物自身也得到繁衍增值。该法对二级生物出水进行深度处理,能够进一步去除有机物。

适用于二级生物处理出水 COD 和氨氮不达标的企业。

#### 3.3.3.4 膜技术

膜是具有选择性分离功能的材料。利用膜的选择性分离实现料液的不同组分的分离、纯化、浓缩的过程称作膜分离。它与传统过滤的不同在于膜可以在分子范围内进行分离,并且这过程是一种物理过程,不需发生相的变化和添加助剂。膜技术主要分为超滤膜、纳滤膜和反渗透膜。

超滤(UF)是介于微滤和纳滤之间的一种膜过程,膜孔径在  $0.05\mu\text{m}$  至  $1000\mu\text{m}$  之间。超滤是一种能够将溶液进行净化、分离、浓缩的膜分离技术,超滤过程通常可以理解成与膜孔径大小相关的筛分过程。以膜两侧的压力差为驱动力,以超滤膜为过滤介质,在一定的压力下,当水流过膜表面时,只允许水及比膜孔径小的小分子物质通过,达到溶液的净化、分离、浓缩的目的。对于超滤而言,膜的截留特性是以对标准有机物的截留分子量来表征,通常截留分子量范围在  $1000\sim 300000$ ,故超滤膜能对大

分子有机物（如蛋白质、细菌）、胶体、悬浮固体等进行分离。超滤膜具有无相变化，节能、体积小、可拆分、出水水质好等特点，投资和运行费用比传统生物处理方法高，应用于废水处理，不受废水的生物降解性影响，膜污染是运行中的主要问题。

纳滤（NF）是介于超滤与反渗透之间的一种膜分离技术，其截留分子量在 80~1000 的范围内，孔径为几纳米，因此称纳滤。对于纳滤而言，膜的截留特性是以对标准 NaCl、MgSO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub> 溶液的截留率来表征，通常截留率范围在 60~90%，相应截留分子量范围在 100~1000，故纳滤膜能对小分子有机物等与水、无机盐进行分离，实现脱盐与浓缩的同时进行。

反渗透（RO）是利用反渗透膜只能透过溶剂（通常是水）而截留离子物质或小分子物质的选择透过性，以膜两侧静压为推动力，而实现的对液体混合物分离的膜过程。反渗透的截留对象是所有的离子，仅让水透过膜，对 NaCl 的截留率在 98%以上，出水为无离子水。反渗透法能够去除可溶性的金属盐、有机物、细菌、胶体粒子、发热物质，也即能截留所有的离子。反渗透系统产生的淡水回用于生产线，浓水可经独立处理系统处理后排放，也可将浓水排入生化处理系统或混合废水调节池进一步处理。该工艺流程短，减少占地面积。全过程均属物理法，不发生相变。反渗透适用于废水深度脱盐处理，并且通常只用于废水需要回用的煤制甲醇企业。当进水 TOC 高于 3mg/L 时，反渗透工艺一般要加预处理工艺，进水 SDI 一般要求小于 5。

### 3.4 固体废物综合利用及处置技术

#### 3.4.1 废催化剂回收和再生技术

采用氯化挥发法、熔炼法和重结晶法回收废催化剂中的金属或其他微量元素，也可以对再生技术利用废催化剂重制新的催化剂。

适用于煤制甲醇企业废催化剂的处理处置。

#### 3.4.2 废渣处置技术

煤制甲醇生产过程中产生的废渣主要来自煤气化炉、热电锅炉、脱硫过程等，经过集中收集后，外销或回用配煤。

适用于煤制甲醇企业煤气化、热电锅炉、脱硫等废渣处理处置。

#### 3.4.3 粉煤灰综合利用技术

煤制甲醇企业生产过程中的粉煤灰主要来自除尘装置，经集中收集、加湿后回用。

粉煤灰综合利用技术主要包括在道路建设中作为稳定材料、在农业中作为土壤改良剂、在建材领域作为水泥生产的辅料、工程回填等。

适用于煤制甲醇企业粉煤灰处理装置。

#### 3.4.4 污泥处理处置技术

污泥的处理处置技术包括污泥浓缩、污泥调理、污泥的消化处理、污泥的脱水和干化等。

污泥浓缩指通过污泥增稠来降低含水率和减少污泥体积，主要方法有重力浓缩、离心浓缩、气浮浓缩等。

污泥调理指在污泥脱水前进行预处理，使污泥颗粒改变理化性质，破坏污泥的胶体结构，减少污泥与水的亲和力，改善其脱水性能，主要是加药调理法。

污泥的消化处理主要目的是增加污泥的稳定性，以利于污泥的后续处理，包括好氧消化和厌氧消化等。

污泥脱水指把污泥含水率降低到 80~85%，脱水装置有干化场、压滤机、离心机等，脱水后的污泥具有固体特性，成泥块状。

污泥经过一系列的处理处置后制成泥饼和灰渣，进行填埋或者焚烧干化。

### 3.5 噪声治理技术

噪声的主要有风机、压缩机等产生的空气动力学噪声，水泵等产生的机械类噪声。其中一般风机产生的噪声为 85~105dB(A)，压缩机产生的噪声为 85~105 dB(A)，泵类等产生的噪声为 85~103dB(A)。可以从噪声源、传播途径和受体三个方面进行噪声的控制。

(1)根治噪声源。在满足工艺设计的前提下，尽可能选用低噪声设备，采用发声小或基本不发声的装置。

(2)在传播途径上控制噪声，加强设备稳定性，减少设备震动等。在设计中，着重从消声、隔声、隔振、减振及吸声上进行考虑，结合合理布置厂内设施，采取绿化等措施，可降低噪声 35dB(A)左右，使噪声得到综合性治理。

(3)受体保护：主要措施有在工段中设置必要的隔声操作间、控制室等，使室内的噪声符合有关卫生标准。

### 3.6 污染防治新技术

表 14 煤制甲醇污染防治新技术

技术名称		技术描述	技术特点	应用情况	环境效益	技术经济性
大气污染控制技术	煤脱硫技术	煤原料的生物法脱硫；利用微生物选择性的氧化有机或无机硫，去除煤炭中的硫元素	既能除去煤种有机硫又能出去无机硫，且反应条件温和。从源头减少了硫的排放，尤其适合多用高硫煤的地区	仍处于试验阶段；在美国和德国已建成 2 个实验室规模的连续生化脱硫试验装置	有机硫脱出率 40%	能耗低，但微生物生长慢，培养基成本高，反应时间较长，难以保证工艺的稳定性
	烟气脱硫技术	利用硫酸盐还原菌(SRB)和好样菌将硫从系统脱除	工艺流程简单，占地面积少；碱液内部循环，菌种自动再生，不会失活	国外的 Shell-Paques 技术已应用于中小型气田、炼油厂尾气、沼气处理等工业领域，共 45 套装置（包括在我国建成首套生物烟气脱硫示范线）	脱硫效果可达 99.9% 以上，硫磺纯度可达 99.97%，无 SO <sub>2</sub> 排放	能耗低，最少的使用化学溶剂，降低了操作成本；运行维修费用低（操作人员少）；菌种驯化时间长，目前未见很成熟的工艺
	NO <sub>x</sub> 净化技术	适宜的脱氮菌在有外加碳源的情况下，利用 NO <sub>x</sub> 作为氮源，将其还原成 N <sub>2</sub>	能有效去除 NO <sub>x</sub> ，工艺简单，效率高，无二次污染，易管理。但微生物的生长速度慢，若要处理大流量烟气，还需对菌种作进一步筛选；微生物生长会造成塔内填料堵塞	目前尚处于试验阶段，无成熟工艺	有效除去烟气中的 NO <sub>x</sub>	设备简单，运行费用低，较少形成二次污染
	CO <sub>2</sub> 固定技术	依靠光能自养微生物或化能自氧微生物进行 CO <sub>2</sub> 固定；目前有工业化应用价值的固定 CO <sub>2</sub> 的微生物主要是部分微型藻类和氢细菌	生物法固定 CO <sub>2</sub> 机理复杂，	合适的，适于产业化的菌种仍在培养中	可实现温室气体减排	藻类生长周期长，大规模培养需要光照；氢细菌培养过程中需要氢气
	CO <sub>2</sub> 捕获和封存技术 (CCS)	捕获是指 CO <sub>2</sub> 和提纯过程，已实现工业化的方法包括溶剂吸收法、吸附法、膜法和低温分离法等；封存是指将 CO <sub>2</sub> 封存如地质层中	适用于大量排放 CO <sub>2</sub> 的点源，	基本处于发展和验证的阶段。目前世界上只有三个达到商业化运行的封存示范项目，分别在加拿大、挪威和阿尔及利亚	可实现温室气体减排	捕获成本较高
水体污染	综合污水生化处理 吸附强化活性污泥法	在生化进水中投加粉末活性炭/焦与回流的含炭污泥一起在曝气池内混合；发挥了活性炭优良吸附能力和生物氧化能力的协同增效作用	该法提高了 COD 去除效率，能处理生物难降解的有毒有害污染物，对煤制甲醇废水中的高浓度大分子有机物具有良好的处理效果	适用于废水中难降解有机物和氨氮浓度高的企业；适用于煤制甲醇企业水处理部分改造	比 SBR 工艺而言 COD 去除率平均高 3%	减少 24%~32% 的污泥量，在提高 COD 去除率的前提下减少了污泥处置成本；在进行原有废水工艺工艺改造时，无需新建基础设施，节

控制技术	控制技术						省了基建费用
		流动床生物膜法 (MBBR)	基于流动床生物膜反应器的技术, 将传统活性污泥法与生物膜法相结合, 并引入化工流态化技术	容积负荷率和污泥负荷率高, 反应池内生物浓度是悬浮生长活性污泥工艺的 2~4 倍, 降解效率因此提高; 同时附着生长方式利于其他特殊菌群的自然选择, 使一些特征污染物, 特别是难降解污染物被降解	可用于高浓度煤制甲醇废水的处理, 也可应用于后续的深度处理回用单元	对于高浓度 COD 处理效果较好, 达到 95%以上, 氨氮处理效果达到 90%以上, 而且出水水质稳定	投资省、占地少、处理效果较好、不需要初次沉淀池
		改进 SBR 工艺 (MSBR)	为 A <sup>2</sup> /O 工艺和 SBR 工艺的结合	结合了 A <sup>2</sup> /O 工艺和 SBR 工艺的优点, 在污染物去除, 尤其是氮、磷的同时去除上有较大优势, 出水水质优且稳定; 但相比 SBR 而言, 其工艺结构和操作管理比较复杂	目前多数研究关注第三代 MSBR 技术; 仍未达到成熟阶段	相比 A <sup>2</sup> /O 和 SBR 有更高的有机物、氮、磷去除率	集约化程度高, 出水稳定, 处理效果好, 但是工艺复杂, 运行维护要求较高
	综合污水深度处理	多效蒸发、浓缩结晶处理高含盐废水技术	将含盐量高的水进行多级蒸发, 凝液循环利用, 盐结晶浓缩	脱除水中的盐, 可以实现循环利用	适用于含盐量高的废水	与生化处理工艺联合可实现废水零排放; 但产生的盐类需进一步处置	多级蒸发需蒸汽, 投资成本高
		膜生物反应器 (MBR)	将超、微滤膜分离技术与污水处理中的生物反应器相结合而成的一种新的污水处理装置	采用膜分离技术, 不必设立沉淀池等其他固液分离设备也可达到较好的出水水质	部分煤制甲醇企业已经应用	推广应用障碍为膜污染	采用了膜组件, 占地面积小; 由于 MBR 高效的氧利用率和独特的间歇运行方式, 大大减少了曝气设备的运行时间和电耗, 因此运行成本降低

## 4.煤制甲醇行业污染防治可行技术

### 4.1 煤制甲醇行业污染防治可行技术概述

煤制甲醇行业污染防治可行技术包括工艺过程污染预防可行技术和污染治理可行技术,其中工艺过程包括煤气化、净化、合成和精馏工序,污染治理包括废气、废水、固体废物和噪声污染治理。

按整体性原则,从设计时段的源头污染预防到生产时段的污染防治,依据生产工序的产污环节和技术经济适宜性,确定可行技术组合。

煤制甲醇行业污染防治可行技术组合见下列图,图 5 为固定床煤制甲醇工艺,图 6 为气流床煤制甲醇工艺,图 7 焦炉气煤制甲醇工艺和氨醇联产工艺,联醇生产工序和污染防治技术与固定床相似,联醇污染防治可行技术可参考固定床工艺。

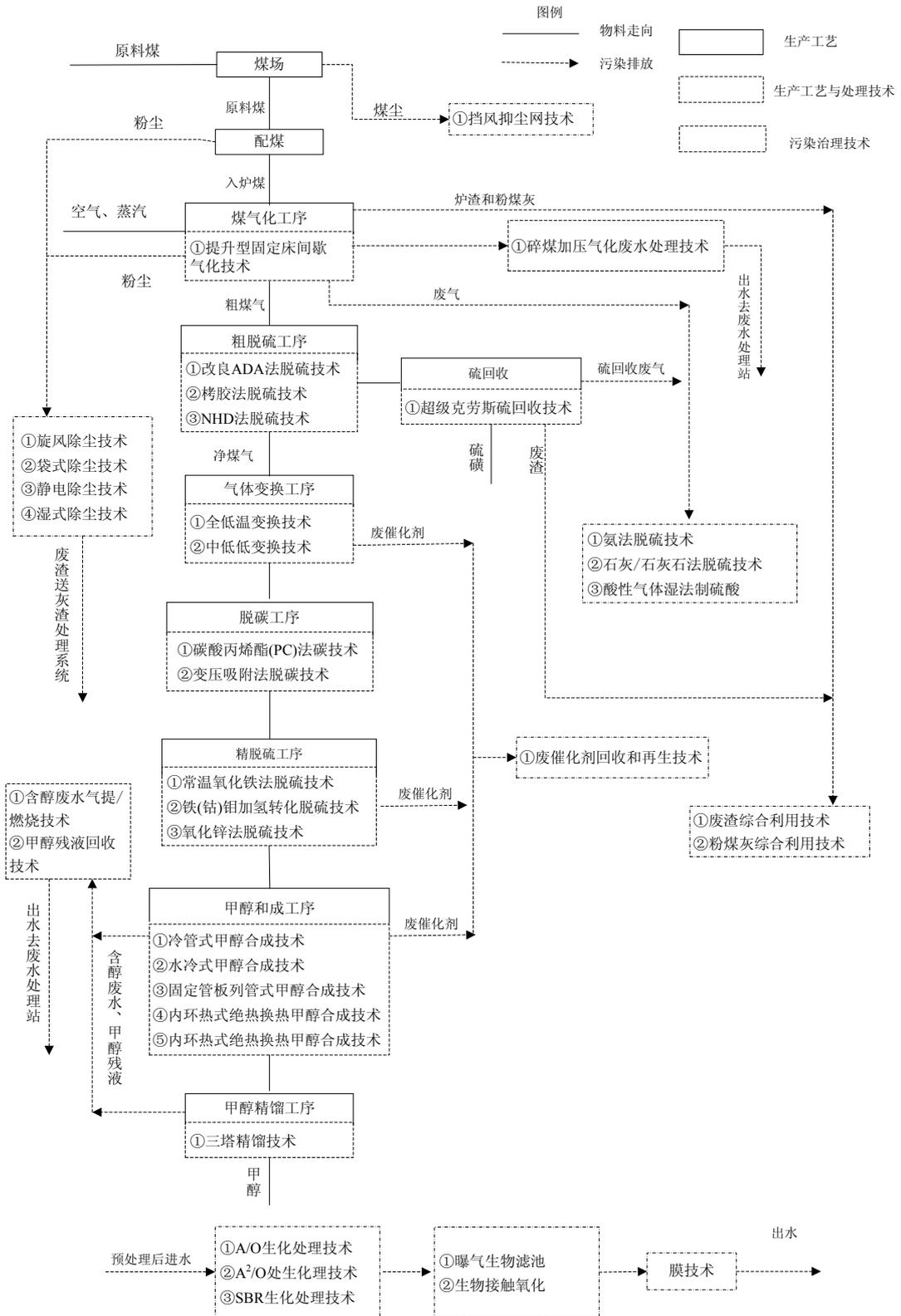


图 5 固定床煤制甲醇工艺污染防治可行技术组合

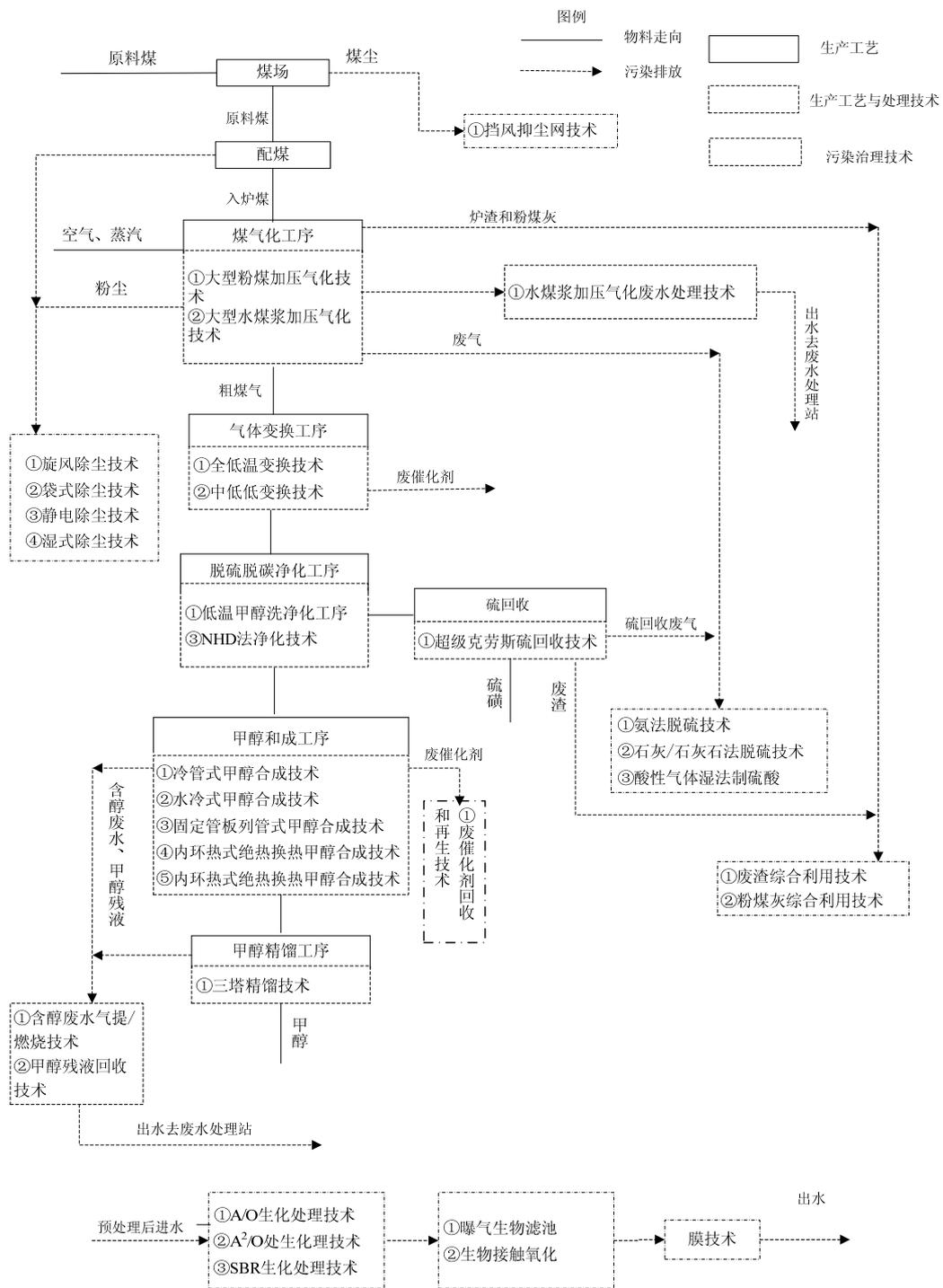


图 6 气流床煤制甲醇工艺污染防治可行技术组合

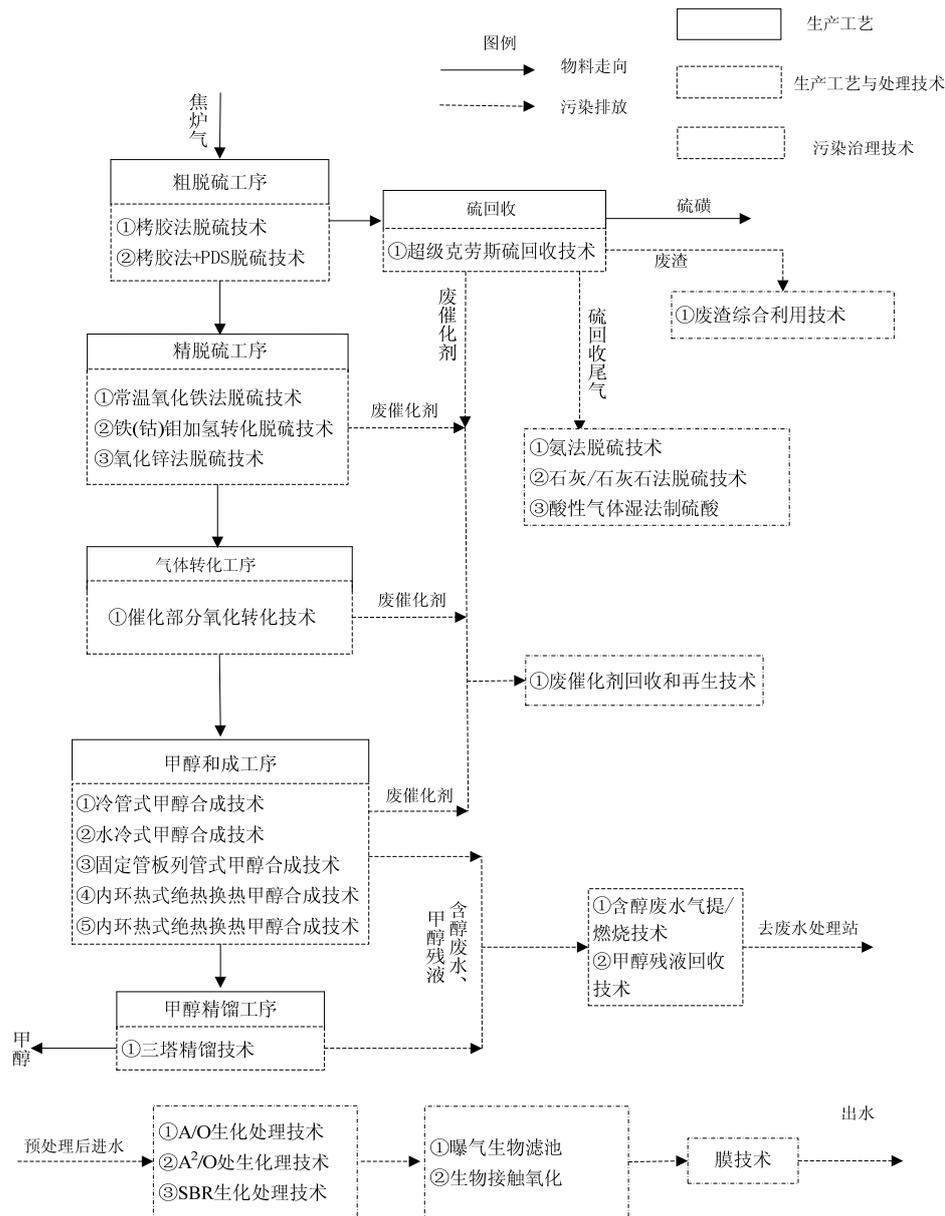


图 7 焦炉气制甲醇工艺污染防治可行技术组合

## 4.2 煤制甲醇工艺过程污染预防可行技术

### 4.2.1 煤气化

煤气化工序污染预防可行技术见表 15。

表 15 煤气化工序污染预防可行技术

技术名称	主要技术指标						环境效益	技术经济性
	原料煤适应性	操作温度 (°C)	操作压力 (MPa)	有效气成分 (%)	冷煤气效率 (%)			
大型干粉煤加压气 干煤粉加压 气化(GSP)	适应多种煤	1500~1900	1.0~4.0	90	80	产生废水	投资成本较高, 运行费用较低	

化技术	壳牌干煤粉 加压气化 (SCGP)	适应多种煤	1400~1600	2.0~4.0	90	80	氨氮 40g/t 甲醇, 炉渣少	基本同 GSP	投资成本和运行成本较高
	大型水煤 浆加压气 化技术	水煤浆气化 (Texaco)	烟煤	1400~1600	4.0~6.5	88	76	不排放重烃、焦油 等污染物, 粉尘排 放低。	投资相对较低, 运行维护成本 高
	多喷嘴对置 式水煤浆气 化	烟煤	1300~1400	3.0~6.5	83%	70	不排放重烃、焦油 等污染物, 粉尘排 放低。	投资成本较 Texaco 略高	
提升型固定床间歇气化	无烟块煤	~1000	0.03	80	90	改造后可实现污 水零排放, 大气污 染和炉渣大大减 少。	投资成本低, 通 过降低物耗能 耗降低运行成 本		

## 4.2.2 原料气净化

### 4.2.2.1 原料气脱硫和硫回收

煤制甲醇工艺都要经过脱硫过程, 使原料气中的硫降到 0.1ppm 以下, 脱硫同时需要进行单质硫回收, 这两个过程的污染预防可行技术见表 16。

表 16 脱硫和硫回收污染预防可行技术

技术名称	主要技术指标	环境效益	技术经济性	
湿法脱硫	改良 A.D.A 法	溶液组成: 碳酸钠浓度 0.1~0.4mol/L, 总碱度 0.4~1.0 mol/L, pH 值 8.5~9.1; 操作温度 15~60℃	脱硫效率在 96%以上, 脱氧效率在 96%以上, 析出的硫容易堵塞脱硫塔填料	工艺技术成熟, 过程规范化程度较高, 该法对操作条件适用范围较广且具有极高的净化效率
	栲胶法	溶液组分: pH 值 8.5~9.2, NaVO <sub>3</sub> 过量系数 1.3~1.5, 栲胶与钒的比例 1.1~1.3; 温度: 常温下进行, 一般 30℃~40℃, 不超过 45℃; 液气比 16L/m <sup>3</sup>	脱硫效率达到 97%以上, 析出的硫易浮选和分离	栲胶价格低; 硫回收率高; 无硫磺堵塞脱硫塔问题, 运行成本低
	PDS 法	pH 值 8.2~8.5, 溶液中酞菁钴四磺酸钠浓度 5~20mg/kg, 温度 30℃~50℃, 吸收过程压力 2.0MPa	PDS 通常与改良 A.D.A 法或者栲胶法配合使用, 脱硫效率在 98%以上, 脱氧效率在 96%以上	PDS 通常与改良 A.D.A 法或者栲胶法配合用于焦炉煤气湿法脱硫, 加入少量 PDS 即可, 消耗费用低
	萨尔夫班法	采用弱碱性 MEA 做吸收剂, 不需要催化剂, 脱硫液不需要演化再生	该方法脱硫脱氧效率较高, 除脱除无机硫外, 尚能脱除有机硫; 净化效率较高, 脱硫效率可达 97%, 脱氧效率 93%	该法以用于大型焦炉气制甲醇企业, 基建和日常运行费用较低。没有二次污染产生
干法脱硫	常温氧化铁法	操作温度 20~40℃; 该法是不可逆反应, 不受压力影响, 但是高压下操作, 可以提高脱硫剂的硫容; 控制脱硫剂为碱性条件	出口硫浓度可以达到 1mg/m <sup>3</sup> 以下	可用于 H <sub>2</sub> S、RSH、COS 的脱除,
	铁(钴)钼加氢转化法	操作温度 320~400℃; 操作压力常压~4.0MPa; 空速 500~1000h <sup>-1</sup>	有机硫转化率 95%以上	铁钼加氢转化适用于 CO 含量高达 8%的中小型焦炉气制甲醇企业;

	氧化锌法	操作温度 200~400℃；操作压力常压~4.0MPa；空速 1000~4000h <sup>-1</sup>	能脱除硫化氢和多种有机硫，脱硫精度可达 0.1mg/m <sup>3</sup> 以下	该法脱硫精度较高，硫容较小且价格昂贵，常放在其他脱硫装置之后，起“把关”作用
硫回收	超级克劳斯法	反应器进口温度 200~225℃酸气处理范围 5~100%。氧化用空气流量 800m <sup>3</sup> /h，产吨硫磺需要合成吹除气(做燃料用)32Nm <sup>3</sup>	超级克劳斯技术的硫回收率在 99.2%以上，SO <sub>2</sub> 尾气排放浓度 ≤0.0336%；尾气经过焚烧炉处理，将尾气中的少量 H <sub>2</sub> S 氧化成为 SO <sub>2</sub> ，再经过捕集器后放空	主要处理低温甲醇洗尾气，H <sub>2</sub> S 浓度 23%以上。适用于现代大型煤制甲醇企业的硫回收。以 60 万吨甲醇/年计，超级克劳斯技术的投资成本约为 5000 万元。超级克劳斯装置的设备可用普通碳钢制作，其公用工程和操作费用大致和传统克劳斯装置相当，能以最少的投入取得最好的效果

#### 4.2.2.2 气体变化和脱碳

单醇和联醇脱硫后的煤气都要经过 CO 变换和脱碳过程，这两个过程的污染预防可行技术见表 17。

表 17 变换和脱碳污染预防可行技术

技术名称	主要技术指标	环境效益	技术经济性	
气体变换	全低温变换	操作温度：200~300℃，催化剂使用 Co-Mn 系，出口 CO 含量：0.8%~1.8%，吨甲醇蒸汽消耗 150~200kg	使用 Co-Mo 催化剂可将含硫煤气直接进行变换，使流程简化、热回收率高，可显著地降低能耗。同时钴钼系耐硫变换催化剂可将煤气中 COS 等有机硫转化成易于脱除和回收的 H <sub>2</sub> S，提高硫回收率、减少硫化物对环境的污染	废催化剂进行回收和再生，回收废催化剂中的金属或者微量元素或重制催化剂；有很好的低温活性、耐硫性和抗毒性；强度高，可再硫化；流程合理、节能效果明显、操作弹性大等特点，已在国内外甲醇、合成氨等装置中广泛采用。以 30 万吨甲醇/年计，总投资 2000 万元
	中低低变换	系统进口压力 ≤0.85MPa，中变进口温度 300~330℃，出口 450±10℃，第一段低变进口温度 230~240℃，R 热点温度 270±5℃，第二段低变出口温度 205±5℃，热点温度 225±5℃	中低低变换出口 CO 含量可控制在 5%以下，	该法运行平稳，催化剂使用寿命长，吨甲醇蒸汽消耗 300~350kg
原料气中 CO <sub>2</sub> 的脱碳	聚乙二醇二甲醚(NHD)法	吸收压力：1.6~7.0MPa；操作温度：宜选用较低的操作温度，脱碳塔顶贫液 0℃左右；贫液贫度：0.2LCO <sub>2</sub> /L 溶液，脱碳塔底 CO <sub>2</sub> 的液饱和度：70~80%；电耗：40~55kwh/t 甲醇；溶剂消耗 0.2~0.3kg/t 甲醇废气排放总量：1400~1700Nm <sup>3</sup> /t 甲醇	可将合成气中的 CO <sub>2</sub> 脱除到 400ppm 以下，SO <sub>2</sub> 脱除到 1ppm 以下，既减轻了后续精脱硫的负荷，也有利于硫的有效回收	投资少、净化度较好、能有效脱除有机硫，运行费用及能耗较高。联醇企业以 40000 吨 NH <sub>3</sub> /年计，新建总投资（基建投资、设备投资等）400 万元，投资回收期 0.89 年，年经济效益均在 200 万元以上
	低温甲醇洗法	操作温度：-30~-70℃；电耗：25~35kwh/t 甲醇；溶剂消耗 0.16~1.75kg/t 甲醇废气排放总量：1000~1300Nm <sup>3</sup> /t 甲醇	可将合成气中的 CO <sub>2</sub> 脱除到 20ppm 以下，SO <sub>2</sub> 脱除到 0.1ppm 以下，既满足了后续甲醇合成的技术要求，也有利于硫的高效回收，降低了 SO <sub>2</sub> 的排放	溶剂吸收能力大、净化度极高，能耗及运行费用低，但一次性投资较高，以 40 万吨甲醇/年计，低温甲醇洗技术的投资成本(基建投资、设备投资)约为 1.1 亿元，占总投资的 9%左右
	碳酸丙烯酯(PC)法	操作压力 1.2~7.0MPa，操作温度 15~40℃，贫液贫度控制在 0.2LCO <sub>2</sub> (标)/La 溶液，操作气提气/液比 19~12，	原料气 CO <sub>2</sub> 为 26~28%时，使用该法净化气 CO <sub>2</sub> 可脱除到 0.2% 以下，总硫可脱除到 5×10 <sup>-6</sup> ppm 以下	PC 法溶剂价格较 NHD 法低，再生能耗低
	变压吸附法	操作压力 0.6~2.5MPa，操作温度 20~40℃，吸附剂再生真空压力 -0.07~-0.08MPa	出口净化气 CO <sub>2</sub> 含量可脱除到 0.2% 以下	装置可靠性高，运行费用低

#### 4.2.2.3 气体转化

焦炉气制甲醇气体转化污染预防可行技术见表 18。

表 18 变换和脱碳污染预防可行技术

技术名称		主要技术指标	环境效益	技术经济性
气 体 转 化	催化部分氧化法	反应温度 350~403℃，以热点温度进行温度控制； 压力：0.7~7.0MPa；空速：500~2000/h；入炉原料 气压力 2.3MPa；转化炉进气总硫≤0.13mg/m <sup>3</sup> ，蒸 汽含盐量≤3mg/m <sup>3</sup> ，转化水气比≥0.9	转化炉出口 CH <sub>4</sub> 浓度 降到 0.6%以下	结构简单、流程短、投资少，转 化催化剂对总硫有要求，入炉气 体必须进行严格的脱硫处理，废 催化剂回收利用

#### 4.2.3 甲醇合成

甲醇合成污染预防可行技术见表 19。

表 19 甲醇合成污染预防可行技术

技术名称	主要工艺参数	环境效益	经济技术性
冷管式甲醇合成塔	合成压力 5-10MPa，反应温 度 230~270	副产 0.4 MPa 的低压蒸汽	甲醇合成大型化的经济效 益明显，甲醇装置规模由 30 万 t/a 提高到 150 万 t/a 后，单位产品的投资可降 低四分之一，产品成本可 降低五分之一。新型大型 甲醇合成是煤制甲醇行业 的技术发展趋势，我国目 前的产业政策也明确规 定，新建甲醇装置规模需 在 100 万 t/a 以上。
水管式甲醇合成塔	合成压力 5~13MPa	粗甲醇生产能力为 750t/d 副 产 2.5~4.0 MPa 的中压蒸汽	
固定管板列管式合成 塔	合成压力 10MPa	设备造价较高，粗甲醇生产 能力为 1250t/d，副产 3.0~4.0 MPa 的中压蒸汽	
内换热式绝热换热合 成塔	合成压力 5~8MPa，反应温 度 225~250℃	设备造价低，粗甲醇生产能 力为 5000t/d，反应热不能全 部直接副产中压蒸汽	
外换热式绝热换热合 成塔	合成压力 7~11MPa，反应 温度 215~280℃	粗甲醇生产能力为 5000t/d	

#### 4.2.4 甲醇精馏

甲醇精馏污染预防可行技术见表 20。

表 20 甲醇精馏污染预防可行技术

技术名称		主要技术指标	环境效益	技术经济性
甲醇精 馏	三塔精馏技 术	操作压力：预精馏塔 0.05MPa，加压塔 0.57MPa， 常压塔 0.006MPa；塔顶温度：预精馏塔 73℃，加 压塔 121℃，常压塔 65℃；塔底温度：预精馏塔 81℃，加压塔 127℃，常压塔 95℃	吨精甲醇精制过程约 节约蒸汽 40%以上； 有效降低甲醇精馏系 统能耗，有效降低了 废水处理装置的负荷	三塔精馏工艺适用于生产规模 在 5 万 t/a 以上的甲醇企业。操 作费用低；有效提高产品质量

## 4.3 大气污染治理可行技术

### 4.3.1 粉尘治理

#### 4.3.1.1 挡风抑尘网技术

##### (1) 污染物削减和排放

露天料场使用多孔板波纹式组合防风网墙，风速大于 4m/s 时，可使料场内风速降低 60%以上，在周边 300~3000m 范围内抑制粉尘达 85%以上，减少了物料损失和粉尘排放。

##### (2) 技术经济适用性

以年储运 200 万 t 煤计算，每年可减少煤尘逸散 1000t 以上，减少相应的经济损失。

该技术适用于煤制甲醇露天煤场的扬尘治理，尤其适用于风速较大、空气干燥的北方地区。

#### 4.3.1.2 旋风除尘技术

##### (1) 污染物削减和排放

对于捕集粒径 5 $\mu\text{m}$  以上的粉尘，除尘效率 80~90%。

##### (2) 二次污染及防治措施

除尘器的卸灰、输灰装置根据粉尘的状态，卸灰周期、粉尘性质、排灰量选择；输灰装置可选择螺旋输送机或者埋刮板输送机；收集的粉尘回收后利用。

##### (3) 技术经济适用性

设备投资小。

#### 4.3.1.3 袋式除尘技术

##### (1) 可行工艺参数

袋式除尘器的处理风量应按照生产设备所需处理风量的 1.1 倍计算；烟气需要控制在滤料可承受的长期使用温度范围内，且高于气体露点温度 10 $^{\circ}\text{C}$  以上；反吹袋式除尘器的过滤风速宜控制在 0.6~1.0m/min，脉冲袋式除尘器的过滤风速宜控制在 1.0~1.2m/min，玻璃纤维袋式除尘器的过滤风速宜控制在 0.5~0.8m/min，当入口含尘浓度超过 500g/m<sup>3</sup> 时，净过滤风速应不超过 1.0m/min。

##### (2) 污染物削减和排放

布袋除尘技术对于粒径大于 0.1 $\mu\text{m}$  的微粒，去除效率可达 99%以上，出口粉尘浓度可控制在 30mg/m<sup>3</sup> 以下。

##### (3) 二次污染及防治措施

除尘器的卸灰、输灰装置根据粉尘的状态，卸灰周期、粉尘性质、排灰量选择；输灰装置可选择螺旋输送机或者埋刮板输送机；收集的粉尘回收后利用。

##### (4) 技术经济适用性

运行和基建费用较低。

#### 4.3.1.4 静电除尘技术

##### (1)可行工艺参数

进入电除尘器的含尘浓度控制在  $60\text{g}/\text{m}^3$  以下，电场风速，比集尘面积。

##### (2)污染物削减和排放

静电除尘技术对于粒径  $0.05\sim 50\mu\text{m}$  的粉尘，除尘效率  $90\sim 99\%$ ，净化后外排气体中烟（粉）尘浓度可控制在  $30\text{mg}/\text{m}^3$  以下。

##### (3)二次污染及防治措施

除尘器的卸灰、输灰装置根据粉尘的状态，卸灰周期、粉尘性质、排灰量选择；输灰装置可选择螺旋输送机或者埋刮板输送机；收集的粉尘回收后利用。

##### (4)技术经济适用性

运行和基建费用较高，静电除尘技术适用于捕集比电阻在在  $10^4\sim 5\times 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$  范围内的粉尘。

#### 4.3.1.5 湿式除尘技术

##### (1)工艺参数

湿式除尘在去除粉尘的同时，可以去除二氧化硫。

##### (2)污染物削减和排放

该技术对粒径在  $1\mu\text{m}$  以上的颗粒，去除效率可达  $90\sim 95\%$  左右，净化后外排气体中粉尘浓度可控制在  $20\text{mg}/\text{m}^3$  以下；脱硫效率  $10\%$  以上。

##### (3)二次污染及防治措施

除尘器的卸灰、输灰装置根据粉尘的状态，卸灰周期、粉尘性质、排灰量选择；输灰装置可选择螺旋输送机或者埋刮板输送机；收集的粉尘回收后利用。

##### (4)技术经济适用性

可以去除部分气体污染物，设备高度较大，布置较为困难。

#### 4.3.2 二氧化硫治理

##### 4.3.2.1 氨法脱硫技术

##### (1)可行工艺参数

脱硫系统阻力小于  $1600\text{Pa}$ ，运行温度  $50\sim 60^\circ\text{C}$ 。

##### (2)污染物削减和排放

该法脱硫效率  $95\%$  以上，当燃煤含硫量在  $2.0\%$  以下时， $\text{SO}_2$  排放浓度可控制在  $200\text{mg}/\text{m}^3$  以下；氮氧化物去除率  $20\sim 40\%$ 。

##### (3)二次污染及防治措施

脱硫副产品全部回收为氮肥或化工原料送至化工厂使用。脱硫系统的循环水泵、风机等设备应采用隔声处理。

##### (4)技术经济适用性

占地面积较小；脱硫效率较高，脱硫费用低，同时氨可留在产品中，以氮肥的形式提供使用。

#### 4.3.2.2 石灰/石灰石脱硫技术

##### (1)可行工艺参数

选择  $\text{CaCO}_3$  含量大于 90%且活性较好的脱硫剂；处理中低燃煤种时石灰石的细度保证 250 目 90% 过筛率，中高燃煤种时石灰石的细度保证 325 目 90%过筛率；石灰石分解温度  $765^\circ\text{C}$ ，氧化钙与二氧化硫有效反应温度为  $900\sim 1100^\circ\text{C}$ ；石灰石颗粒直径小于 2mm。

##### (2)污染物削减和排放

当钙硫摩尔比在 1.02~1.05，脱硫效率可达 95%以上， $\text{SO}_2$  排放浓度  $200\text{mg}/\text{m}^3$  以下；对除尘后烟气中颗粒物的去除率 50%。

##### (3)二次污染及防治措施

脱硫系统会产生脱硫废水、脱硫副产物石膏、风机噪声和水泵噪声。其中脱硫废水应采用石灰处理、混凝澄清和中和处理后回用；脱硫副产品石膏外运；风机和水泵等设备采用隔声处理措施。

##### (4)技术经济适用性

工艺简单，投资小，但运行成本较高，对煤种、负荷具有较强的适应性，适用于各种高浓度  $\text{SO}_2$  的烟气脱硫。

#### 4.3.2.3 酸性气体湿法制硫酸

##### (1)可行工艺参数

燃烧温度  $1050\sim 1100^\circ\text{C}$ ，出口温度高于  $100^\circ\text{C}$ 。

##### (2)污染物削减和排放

二氧化硫转化率和硫回收率均达到 99%，不需要另外增加尾气处理装置，尾气排放指标优于国家标准。

##### (3)二次污染及防治措施

无废酸及废液外排。

##### (4)技术经济适用性

浓硫酸可外售；回收蒸汽能降低能源用量，减少能源投资成本；可用于煤制甲醇企业脱硫和硫回收装置尾气处理。

#### 4.4 水污染治理可行技术

##### 4.4.1 预处理

废水预处理可行技术及主要技术指标见表 21。

表 21 废水预处理可行技术及主要技术指标

技术名称	工艺描述	污染物削减	技术经济性
水煤浆加压气化渣水回用处理技术	可据蒸汽的用途、用量确定闪蒸级数及各级闪蒸压力。沉降槽底部排出含固率约 15~20%的浓缩渣浆，可经过滤、脱水后，滤饼作为废渣排出，可用作燃料。滤液目前一般进废水处理，最优方案是作为磨煤用水循环使用	有效利用了黑水的能量，并大幅度减少了气化废水中的污染物。实现废水和废渣的循环利用	可有效回收水煤浆加压气化过程中气化黑水的能量。经黑/灰水系统处理及过滤后的灰渣，可燃物含量可以达到 30-50%，考虑用作原料或燃料
碎煤加压气化废水处理技术	由于碎煤加压气化废水含油量较大且含有较多的 SS、乳化物、皂化物，首先采用隔油沉淀去除大部分油类物质。对于乳化物和皂化物，可以采用破乳气浮的方式来去除。降低进入污水处理厂（站）的水中 COD 和氨氮浓度	COD 脱除率达到 40%~50%	产出了较高经济价值的酚类物质
含醇废水汽提/燃烧技术	汽提法主要针对工艺废水中高浓度、有回收价值的甲醇；而燃烧法主要针对水量小、含甲醇浓度很高的废水或某些工艺废水	有效降低了废水的有机物含量	汽提回收甲醇，燃烧法甲醇可作为燃料，实现综合利用和节能降耗
甲醇残液回收技术	使部分甲醇能够达到回收利用但采用改良的直接回用工艺时，增加了废气的排放。	减轻了残液处理的负担，有效减少了废水产生量，并降低了排放废水中有机物浓度	增加了甲醇产量，同时该法投资成本较小，并能很好的回收利用甲醇残液的热量，一定程度上减少了能耗
联醇造气脱硫污水闭路循环处理技术	循环套用，实现蒸发水与补充水平衡；蒸汽分解率 44%，洗涤水悬浮物 40mg/l~50mg/l，悬浮液硫含量 ≤ 5ppm	回收煤气、吹风气显热和潜热，副产蒸汽；脱硫用水循环利用，大气污染硫防治效果显著，水污染物硫和氨氮减排明显	造气脱硫污水系统的循环水经过回收油后的废水补充至锅炉污水循环系统

#### 4.4.2 生化处理

##### 4.4.2.1 缺氧/好氧(A/O)处理技术

###### (1)工艺参数

水力停留时间：好氧段不小于 5h，缺氧段 2h；好氧段污泥负荷小于 0.18 kgBOD<sub>5</sub>/(kgMLSS·d)；污泥浓度 3000~4000mg/L，泥龄不少于 30 天；缺氧段温度 20~30℃，pH 值 6.5~7.5，DO<0.2~0.5mg/L；好氧段温度分别 20~30℃，pH 值 7.0~8.0，DO>2~4mg/L；污泥回流比 50%~100%；硝化液回流比 200%~400%。

###### (2)污染物削减和排放

进口 COD 低于 3500 mg/L，氨氮浓度低于 245mg/L 时，经过 A/O 法处理，COD 去除率 90~95%，氨氮去除率 85%，挥发酚、氰去除率大于 99%。

###### (3)二次污染及防治措施

生化处理过程中产生的污泥经脱水后再进行处置。

处理出水经消毒后用于抑尘。

废水处理过程中产生少量的低浓度氨、硫化氢等恶臭气体，通过设置与办公生活区合理的距离减少

对人群的影响。

#### (4)技术经济适用性

工艺流程简单、装置少、不需要外加碳源，运行维护费用较低，适用于煤制甲醇企业废水生化处理。

### 4.4.2.2 缺氧-厌氧-好氧(A<sup>2</sup>/O)处理技术

#### (1)可行工艺参数

厌氧/缺氧/好氧水力停留时间分别为 12~24h、12~24h、20~36h；水解段温度 35~38℃，pH 6.5~7.2；好氧段温度 20~30℃，pH 6.5~8.5，DO<sub>2</sub>~4mg/L；；缺氧段温度 15~35℃，pH 7.0~8.5，DO 低于 0.5mg/L。；污泥回流比 50%~100%；硝化液回流比 200%~400%。投加活性炭时浓度控制在 200 mg/L 以下。

#### (2)污染物削减和排放

当进水 COD 低于 2000mg/L、氨氮低于 150mg/L 时，酚、氰去除率大于 99.8%，氨氮去除率大于 95%，COD 去除率大于 90%。

#### (3)二次污染及防治措施

生化处理过程中产生的污泥经脱水后再进行处置。

处理出水用于煤场洒水抑尘。

废水处理过程中产生少量的低浓度氨、硫化氢等恶臭气体，通过设置与办公生活区合理的距离减少对人群的影响。

#### (4)技术经济适用性

该技术处理效率高，耐冲击负荷能力强，适用于煤制甲醇废水生化处理。

### 4.4.2.3 序批式活性污泥(SBR)法

#### (1)可行工艺参数

停留时间 20~50h，BOD<sub>5</sub> 有机负荷率通常为 0.13~0.3 kg·BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>·d，污泥龄不少于 30d

#### (2)污染物削减和排放

氨氮处理率 93%以上，COD 处理率 90%以上。

#### (3)二次污染及防治措施

生化处理过程中产生的污泥经脱水后再进行处置。

#### (4)技术经济适用性

设备成熟，基建和运行费用较低，适用于中小型煤制甲醇企业。

## 4.4.3 深度处理

### 4.4.3.1 混凝沉淀技术

#### (1)可行工艺参数

混凝沉淀处理所需混凝剂和助凝剂的种类和数量，可通过试验确定，亦可参考类似条件的运行实例。混凝时间为 10-30min，沉淀时间不小于 2h。

#### (2)污染物削减和排放

生化出水中悬浮物的去除率约 20%，对 COD 和色度的去除率约 10%。

#### (3)二次污染及防治措施

混凝沉淀产生的化学污泥经脱水处理后再进行处置。

#### (4)技术经济适用性

技术成熟，投资较低，运行费用根据水质不同而定。

### 4.4.3.2 曝气生物滤池法

#### (1)可行工艺参数

滤料层高度 2.0m，BOD 容积负荷不高于  $1200\text{gBOD}_5/(\text{m}^3 \text{滤料}\cdot\text{d})$ ，BOD 面积负荷  $1100\sim 2000\text{gBOD}_5/(\text{m}^2 \text{滤池面积}\cdot\text{d})$ ，水力负荷率  $10\sim 30\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

#### (2)污染物削减和排放

与 A/O 工艺联合使用，COD 去除率 97%。(3) 二次污染及防治措施

该技术污泥量小，可减少污水处理厂的气味，避免臭味对环境造成二次污染

#### (4)技术经济适用性

占地少，基建投资和运行较低，可用于二级生化处理 COD 和氨氮不达标的煤制甲醇企业深度处理。

### 4.4.3.3 生物接触氧化法

#### (1)可行工艺参数

停留时间 3~4h，填料采用立体弹性材料或者组合填料，填料层高度 2.5~3.5m，有效水深 3.0~5.0m，超高不小于 0.5m，出水堰负荷  $2.0\sim 3.0\text{L/s}\cdot\text{m}$ ，池底设排泥和防控装置，水气比 15~20:1。

#### (2)污染物削减和排放

该法抗冲击负荷能力强，对生化处理出水 COD 的去除率可达 80~90%，氨氮的去除率 70~80%。

#### (3)二次污染及防治措施

化学与生物稳定性较强，经久耐用，不溶出有害物质，不导致产生二次污染。

#### (4)技术经济适用性

生物接触氧化处理系统投资成本为 2500~3500 元/吨水，运行费用 0.5~0.8 元/吨水。

### 4.4.3.4 膜技术

#### (1)可行工艺参数

超滤控制进水 pH 值在 6.5 左右，温度在  $35^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ ，进水阻垢剂保持 1.5mg/L 时，纳滤运行压力可始终稳定在  $6\text{kg}/\text{cm}^2$  左右，反渗透滤系统的水回收率均稳定控制在 75%，系统脱盐率大于 90%。

#### (2)污染物削减和排放

超滤膜对悬浮物的去除率可达 99%，胶体的去除率一般可达 99%，微生物的去除率可达 99%，出水 SDI 小于 3。反渗透能去除几乎所有溶解性盐及分子量大于 200 的有机物，但允许水透过，出水一般可达到再生水水质标准中再生水利用于工业用水控制项目和指标限值。

#### (3)二次污染及防治措施

该法产生的浓水需进一步处理脱除其中所含的多环和杂环类有机污染物。

#### (4)技术经济适用性

该法投资较大,处理量为 1m<sup>3</sup>/h 的超滤装置造价约为 20000 元,运行费用为 1.5 元/吨水。处理量为 1m<sup>3</sup>/h 的反渗透装置造价约为 10000 元,运行费用为 2.0-3.0 元/吨水。该法适用于煤制甲醇企业生化处理后深度脱盐处理。

#### 4.5 固体废物综合利用及处置可行技术

煤制甲醇企业固体废物污染防治可行技术见表 22。

表 22 固体废物污染防治可行技术

技术名称	环境效益	技术经济性
废催化剂回收和再生技术	减少危险固废的排放,实现资源的综合利用	外销获得经济效益;所有煤制甲醇产生废催化剂装置
废渣综合利用技术	实现资源综合利用	外销获得经济效益;煤制甲醇煤气化、热电锅炉、脱硫等产生废渣的过程
粉煤灰综合利用技术	粉尘灰渣的综合利用	适用于煤制甲醇除尘装置
污泥处理处置技术	不外排,掺烧锅炉,实现资源综合利用	实现污泥减量化、资源化、无害化处理,适用于煤制甲醇废水处置污泥处理处置

#### 5.技术应用中的注意事项

(1) 加强企业内阀门、管线、贮存罐、槽车、泵设备等的维护工作,对易受损部位定期检修,以防材质劳损产生泄漏等问题;定期检查供电及控制系统、测量及仪表等电器设备,以防发生设备故障,反应失控;

(2) 加强各部门人员培训、使其熟悉各自的岗位技能、岗位规程和制度,尽量避免操作失误、违章作业等情况;

(3) 建立健全的记录和档案制度,如主要设备或系统的运行和维修情况;各种污染物排放数据和连续监测数据记录、污染物处理处置情况等;

(4) 通过生产实践及技术探索将工艺调整到适合企业实际情况的状态,达到或优于设计指标,有条件的地区可采用新型节能工艺或技术等,以降低企业的原料能源消耗。

(5) 选取合适的锅炉烟气除尘器及脱硫措施实施技术,定期检查除尘器工作情况,例如袋式除尘器定期清灰,及时检查滤袋破损情况并更换滤袋,以保证烟尘经高空排放浓度达标;

(6) 对于低温甲醇洗装置,对 CO<sub>2</sub> 洗涤塔进行适当工艺调整,减少 H<sub>2</sub>S 排放量。

(7) 加强各类废水的处理与回用,根据用水水质要求实现废水梯级利用,最大限度的减少废水的外排量,提高废水的循环利用率;

(8) 在煤制甲醇生产过程中,煤气化废水与其他废水分开处理,减少废水处理难度和处理成本;

(9) 建立污泥培养池,驯化培养污染物物种,强化煤制甲醇废水的处理效果;

(10) 对废水管线和处理设施进行防渗处理,防止有害污染物进入地下水;生产区和污水处理区初期雨水进行收集并治理。

(11) 综合利用生产中产生的固体废物如造气炉渣、锅炉灰渣等,废催化、废脱硫剂等交由催化

剂厂商回收再生，不得长期堆置于渣场；

(12) 渣场要做好防渗、防二次扬尘等防护工作；

(13) 控制送配煤利用的污泥、各类化产残渣比例及其含水量，减少配煤水分波动，避免影响生产设备的正常运行和产品质量；

(14) 各类化产残渣按照危险废物管理要求运输、贮存和处置，并建立健全管理制度。

(15) 对于产生噪声的泵、压缩机和鼓风机等设备，采用低噪声设备，控制噪声源强；

(16) 加强各种噪声设备的固定，控制设备振动等，减少噪声产生；

(17) 采用隔声间、隔声罩或安装消声器、隔音装置等降低噪声。