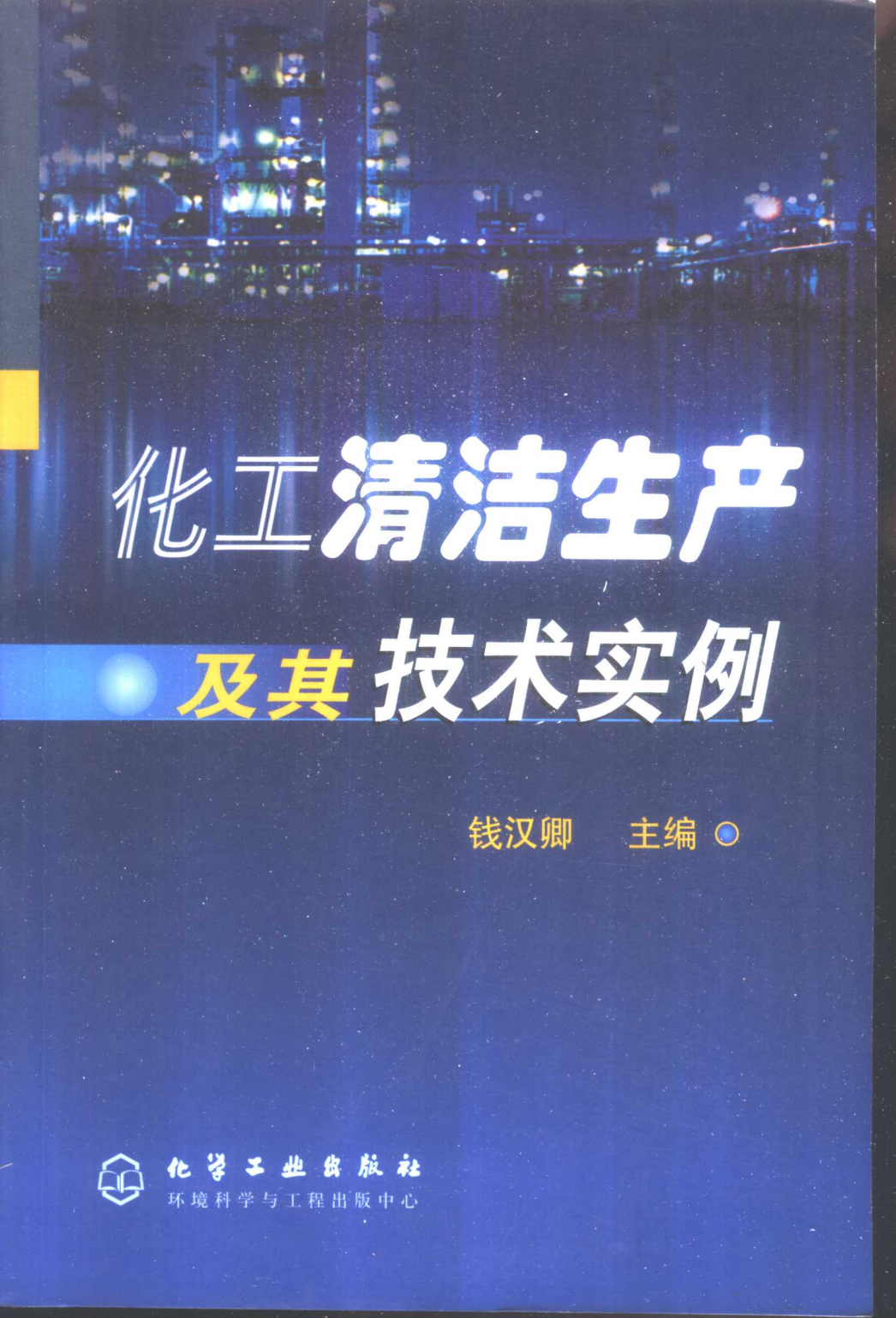




化工清洁生产 及其技术实例

钱汉卿 主编 ○



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

化工清洁生产及其技术实例

钱汉卿 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

化工清洁生产及其技术实例/钱汉卿主编. —北京:
化学工业出版社, 2002.5
ISBN 7-5025-3762-7

I. 化… II. 钱… III. 化学工业-无污染技术
IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 017422 号

化工清洁生产及其技术实例

钱汉卿 主编

责任编辑: 郎红旗

责任校对: 李 丽 崔世芳

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

http: //www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7½ 字数 194 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3762-7/X·169

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编 者 的 话

实施清洁生产是可持续发展战略引导下的一场新的工业革命；同时，清洁生产又是促使工业实现可持续发展的战略。清洁生产指导人们脱离传统的思维方式，是实现生产方式与环境管理的两个转变的最佳方式。清洁生产通过改革产品设计、生产方式和管理方式来减少资源消耗和污染排放，这对于促使人类排除当今世界资源危机和环境污染的困扰，走上可持续发展的道路是极其重要的。

为了在我国更好地推行清洁生产，我们组织编写了《化工清洁生产及其技术实例》一书。本书系统、全面地阐述了清洁生产的由来、概念、内容、方法和作用；详细地论述了国外清洁生产的进展和趋势，以及化学工业中开发研究清洁生产的动向；并结合我国推行清洁生产的情况，列举了大量的化工清洁生产应用实例，以帮助读者进一步提高对清洁生产的认识，积极投入到开发、研究清洁生产的行列中去，使企业通过示范工程和技术推广应用以取得环境效益和经济效益，为实现我国经济和环境的可持续发展作出贡献。

本书共分5章。其中第1~3章由钱汉卿编写，第4章由齐红卫、陈平编写，第5章由陈平、高凤霞、钱汉卿编写。全书由钱汉卿整理和审定。

由于编者水平有限，编写时间又很仓促，书中难免会存在不足和错误之处，热忱地希望读者批评指正。

编者

2002年2月5日

前 言

人口、资源、环境是全人类面临的共同问题，也是实现我国经济与社会 21 世纪发展目标面临的重大问题。由于我国人口众多，资源相对不足，环境污染进一步加剧了资源和生态的压力，已成为影响我国经济和社会发展的重要因素。

改革开放 20 多年来，我国的经济发展举世瞩目，综合国力显著增强。但由于长期以来一直沿用粗放型的经济增长方式，技术和管理水平落后，投入多、产出少、消耗高、浪费大，导致资源不足，环境污染严重，生态破坏加剧。如果继续沿用这种传统的发展模式，势必造成资源与环境更大的压力，阻碍经济发展，甚至危及子孙后代。因此，必须转变经济增长方式，变粗放经营为集约经营，在发展经济的同时必须重视环境保护，避免重蹈发达国家走过的“先污染，后治理”的覆辙，走可持续发展的道路。

当前，环境污染主要来源于工业生产，环境保护的重点是工业污染的防治。随着经济的高速增长，生产不断发展，人们的环保意识不断提高，末端治理为主的弊病越来越为人们所认识。必须从资源、环境、经济三方面综合平衡的角度来考虑，只有资源利用率取得较大的提高，以较低的能耗、物耗和污染物产生来取得较高的经济增长，尽可能降低污染处置费用，才能缓解经济增长和环境保护的尖锐矛盾。推行清洁生产就是从资源、环境、经济三方面综合考虑的最佳结果，也是工业污染防治的最佳模式，是转变经济增长方式、实施可持续发展战略的重要措施。

化学工业是我国重要的基础工业，与国民经济各部门及人民生活有着极为密切的关系，是国民经济发展的重要产业部门。但它又是我国工业污染大户，化学工业造成严重污染已成为制约化学工业发展的重要因素。造成化学工业严重污染状况的原因是多方面的，

主要原因是化工行业产品品种多，工艺过程复杂，排污量大，有毒有害物质多，治理难度大。因此，发展化学工业必须走与环境保护协调发展的道路。要实现化学工业污染防治，必须依靠科技进步，推行清洁生产，走可持续发展的道路。清洁生产可以促进社会经济的发展，通过节能、降耗、减污、节省防治污染的投入，从而降低生产成本，改善产品质量，促进环境、经济两个效益的统一。清洁生产可以最大限度地使能源得到充分利用，以最少的环境代价和能源、资源的消耗获取最大的经济发展效益。由于清洁生产采用污染物源头削减的措施，对生产的全过程进行控制，从而大大减少了污染物的产生和排放，使需要末端治理的工作量也相应减少，既减少了污染物治理的费用，也避免和减轻了由于末端治理不彻底而造成的二次污染。清洁生产还能有效保障生产安全和公众健康，提高劳动生产效率。

清洁生产是环境与发展协调的需要，是人类面对资源、环境、人口危机的最佳对策。它也是工业生产上的一次新的变革，代表着工业生产与消费的未来，是可持续发展的具体体现和重要的战略措施。可以预料，它必将在世界经济的发展和环境保护中起着越来越重要的作用。

推行清洁生产，首先要了解国外环保科技发展趋势和管理模式，结合国内实际情况，加快科技进步和创新，研究开发无废少废的清洁工艺；其次要引导和鼓励工业企业积极应用清洁生产工艺和技术，为解决工业污染防治，解决人类面临的全球与局部环境问题提供有力的技术支持和做出应有的贡献。

由此可见，清洁生产是环境污染防治发展过程的产物，也是工业污染控制应当遵循的客观规律，它无疑是未来正确的生产方式。尽管清洁生产的实施目前进展缓慢，在工业中的大规模应用仍需一个过程，但是作为一种全新的环境保护战略，已成为实现可持续发展的关键因素和必由之路。

目 录

1 清洁生产的基本概念	1
1.1 清洁生产的定义	1
1.2 清洁生产的理论基础	1
1.3 清洁生产的内容	2
1.3.1 清洁生产过程	2
1.3.2 清洁的产品	2
1.3.3 清洁的能源	2
1.4 清洁生产的作用	4
2 清洁生产发展趋势	6
2.1 国外发展概况	6
2.2 发达国家的清洁生产进展	8
2.2.1 美国	8
2.2.2 欧洲经济共同体国家	9
2.2.3 前苏联	13
2.2.4 日本	14
2.3 我国实施清洁生产概况	15
2.4 国内外化学工业研究开发清洁生产技术动向	18
2.4.1 清洁的原料	19
2.4.2 清洁生产工艺	20
2.4.3 采用无毒无害的催化剂和溶剂	22
2.4.4 清洁的产品	25
3 清洁生产途径	26
3.1 产品的生产规模	26
3.2 原料路线的选择	27
3.3 原料的综合利用	29
3.4 清洁生产工艺的开发	31
3.4.1 环氧丙烷	31
3.4.2 苯胺	32
3.4.3 四氯蒽醌	35

3.4.4	氢氧化钠	36
3.5	工艺过程的闭路循环	37
3.5.1	等离子体法制硝酸	37
3.5.2	联合法制纯碱	38
3.6	废物的资源化	39
3.6.1	废物综合利用	39
3.6.2	热能综合利用	42
3.6.3	废催化剂回收利用	42
3.6.4	水循环利用	43
3.7	生物技术的采用	43
3.8	产品的更新	45
3.9	加强生产管理	46
3.9.1	原材料管理	46
3.9.2	原材料制备	46
3.9.3	工艺参数控制	46
3.9.4	设备、仪表维修	46
3.9.5	开、停车和事故的管理	46
3.9.6	样品采集	47
3.9.7	设备定期检修	47
3.9.8	操作环境	47
4	清洁生产审核步骤和方法	48
4.1	企业基本情况	50
4.1.1	名称及类型	51
4.1.2	地理位置	51
4.1.3	组织机构	51
4.1.4	职工人数	51
4.1.5	产品及产值	51
4.1.6	资源、能源利用情况	51
4.1.7	企业环境保护状况	51
4.2	筹划与组织	51
4.2.1	取得企业主要领导的支持和参与	52
4.2.2	宣传、动员和培训	52
4.2.3	建立清洁生产审核队伍	54
4.2.4	制定清洁生产审核工作计划	54
4.3	预审核	55

4.3.1	企业现状调查和分析	55
4.3.2	确定清洁生产审核重点	58
4.3.3	设置清洁生产目标	62
4.3.4	提出和实施无费/低费方案	62
4.4	审核	63
4.4.1	编制清洁生产审核重点的工艺流程图	63
4.4.2	确定物料输入输出	63
4.4.3	建立物料平衡图和主要污染因子平衡图	66
4.4.4	废物产生原因分析	70
4.4.5	提出和实施无费/低费方案	72
4.5	方案的产生和筛选	72
4.5.1	清洁生产备选方案的产生	72
4.5.2	清洁生产备选方案的汇集和分类	73
4.5.3	清洁生产方案的筛选	74
4.5.4	继续提出和实施无费/低费方案	76
4.6	方案可行性分析	77
4.6.1	技术可行性分析	77
4.6.2	环境分析	77
4.6.3	经济可行性分析	78
4.6.4	方案的最终确定	79
4.7	方案的实施	80
4.7.1	制定实施计划	80
4.7.2	筹措资金	80
4.7.3	方案实施	81
4.7.4	清洁生产审核报告的编写	81
4.8	持续清洁生产	82
4.8.1	建立和完善清洁生产组织	82
4.8.2	建立和完善清洁生产管理制度	83
4.8.3	制定持续清洁生产计划	83
4.9	清洁生产审核实例	84
4.9.1	企业基本情况	84
4.9.2	筹划与组织阶段	84
4.9.3	预评估	86
4.9.4	审核阶段	89
4.9.5	备选方案的产生、筛选和可行性分析	93

4.9.6	方案实施阶段	98
4.9.7	总结及持续清洁生产	99
5	化工清洁生产技术实例	101
5.1	氮肥工业	101
5.1.1	合成氨原料气精制技术——双甲新工艺	101
5.1.2	改进碱吸收法处理硝酸尾气技术	103
5.1.3	多胺法脱除 CO_2 及硫化物新工艺	104
5.1.4	合成氨气体净化新工艺——NHD 技术	106
5.1.5	HS 脱除 CO_2 及硫化物新工艺	108
5.1.6	碱性栲胶法脱硫工艺	110
5.1.7	水煤浆加压机气化制合成气	112
5.1.8	涂层尿素新品种生产技术	115
5.2	磷肥工业	118
5.2.1	磷酸生产废水、废气综合控制工艺	118
5.2.2	磷酸废水闭路循环	120
5.2.3	二水法浓缩磷酸废气吸收技术	121
5.2.4	磷石膏制硫酸联产水泥	123
5.2.5	利用普钙含氟废气生产氟硅酸钠和硅胶	126
5.2.6	氨法回收氟硅酸制冰晶石	127
5.2.7	管道反应器制磷铵及 NPK 复合肥料	128
5.3	硫酸工业	130
5.3.1	两次转化两次吸收制硫酸	130
5.3.2	闭路循环净化工艺回收硫酸	131
5.3.3	氨-亚铵法吸收尾气 SO_2 制固体亚硫酸铵	132
5.3.4	柠檬酸钠法脱硫制液体 SO_2	134
5.3.5	从废钒催化剂中回收五氧化二钒	135
5.3.6	硫酸生产过程中的余热利用	136
5.3.7	氟化法从硫酸烧渣中提取金、银、铁	137
5.4	氯碱工业	139
5.4.1	离子膜法电解制烧碱	139
5.4.2	从聚氯乙烯浆料中汽提氯乙烯	140
5.4.3	氯乙烯生产闭路水洗回收盐酸	141
5.4.4	活性炭吸附法回收氯乙烯生产废气中的氯乙烯	142
5.4.5	溶剂法回收氯乙烯蒸馏废气中的氯乙烯	144
5.4.6	盐酸生产闭路循环新工艺	145

5.4.7	吸收法回收氯与氯化氢混合尾气联产盐酸和次氯酸钠	146
5.4.8	综合利用盐泥白脚制氧化镁	147
5.4.9	利用含氯尾气制水合肼	149
5.4.10	利用电石渣制水泥	150
5.4.11	利用电石渣生产氯酸钾	151
5.5	纯碱工业	152
5.5.1	蒸氨废液制氯化钙和氯化钠	152
5.5.2	干法蒸馏技术	153
5.5.3	纯碱厂废碱液制碳酸氢钠	155
5.5.4	利用废纯碱苛化法制烧碱	156
5.5.5	氨碱厂废泥制轻质碳酸镁	157
5.5.6	利用氨碱厂废清液兑卤晒盐	158
5.6	有机合成	159
5.6.1	液相分子筛法苯乙烯生产工艺	159
5.6.2	异丁醛加氢生产异丁醇	161
5.6.3	变压吸附法分离甲醇尾气中的氢气	162
5.6.4	高温裂解羰基合成和丁辛醇弛放气制合成氨原料气	164
5.6.5	对苯二甲酸二甲酯氧化尾气回收利用	166
5.6.6	从季戊四醇母液中生产甲酸钠和季戊四醇	167
5.6.7	利用季戊四醇母液生产二甲基甲酰胺	168
5.6.8	氯乙酸母液生产氯乙酸甲酯和二氯乙酸甲酯	170
5.6.9	聚醋酸乙烯干法醇解生产聚乙烯醇	171
5.7	农药工业	173
5.7.1	从乐果废水回收硫磷酯回用于生产	173
5.7.2	甲胺磷胺化废水中分离精胺回用于生产	174
5.7.3	三氯乙醛生产中废硫酸和氯仿的回收利用	175
5.7.4	利用氯乙酸母液生产二氯乙酸和氯仿	177
5.7.5	从甲胺磷生产废水中回收甲醇	178
5.7.6	利用三唑磷和水胺硫磷生产废液制水杨酸	179
5.7.7	利用硫化氢废气生产固体硫化碱	180
5.7.8	光气尾气回收盐酸	180
5.7.9	利用三氯乙醛尾气生产盐酸、次氯酸钠和氯乙烷	181
5.7.10	水吸收敌百虫生产废气中的氯化氢	183
5.8	染料工业	184
5.8.1	硝基苯气相催化加氢制苯胺	184

5.8.2	碳化法处理酸性染料含盐废水	185
5.8.3	利用双倍硫化青氧化滤液回收大苏打	187
5.8.4	三氧化硫代替发烟硫酸磺化苯系衍生物	188
5.8.5	从分散深蓝 HGL 偶合母液中的醋酸制醋酸钠	189
5.8.6	利用对硝基酚钠母液回收对硝基酚钠和邻硝基酚	190
5.8.7	碱性紫生产废渣中硫酸铜循环利用	191
5.8.8	从硫化黑废水中回收硫代硫酸钠	192
5.9	无机盐工业	194
5.9.1	黄磷生产废水闭路循环	194
5.9.2	黄磷生产尾气合成草酸	195
5.9.3	黄磷生产尾气制甲酸	196
5.9.4	克劳斯法从碳酸钡生产废气中的硫化氢制硫磺	197
5.9.5	从碳酸钡生产废气中的硫化氢制硫酸	198
5.9.6	冷凝-吸收法回收蒽醌法生产过氧化氢中废气	199
5.9.7	离子交换法处理含铬废水	200
5.9.8	硫脲生产综合利用	201
5.9.9	从硫酸钡生产废水中回收硫化钠	203
5.9.10	铬酐生产中含铬硫酸氢钠的回用技术	204
5.9.11	利用铬渣制玻璃着色剂	205
5.10	涂料和颜料工业	206
5.10.1	水性浸涂涂料技术	206
5.10.2	水性防腐涂料	207
5.10.3	内外墙乳胶涂料技术	211
5.10.4	环氧粉末涂料技术	214
5.10.5	耐光钼铬红生产技术	215
5.10.6	硫酸亚铁生产铁系颜料新工艺	217
5.10.7	耐光中铬黄生产技术	220
	参考文献	223

1 清洁生产的基本概念

1.1 清洁生产的定义

面对资源和环境的压力，一些国家在提出转变传统的生产发展模式和污染控制战略时，曾采用了不同的提法，如污染物减量化、无害化工艺、无废少废工艺、废物最少量化等。但是这些概念均不能包涵上述战略的多重含义，尤其不能确切表达当代环境污染防治应用于生产可持续发展的新战略。为此，联合国环境规划署工业与环境活动中心（UNEP IE/PAC）综合了各种说法，采用“清洁生产”这一术语来表征从生产工艺到产品使用全过程的广义的污染防治途径，给出了以下定义：“清洁生产是指将综合预防的环境保护策略持续应用于生产过程和产品使用过程中，以期减少对人类和环境的风险。”

清洁生产的定义包含了两个全过程控制：生产全过程和产品整个生命周期全过程。对生产过程而言，清洁生产包括节约原材料和能源，淘汰有毒有害的原材料，并在全部排放物和废物离开生产过程以前尽最大可能减少它们的排放量和毒性；对产品而言，清洁生产旨在减少产品整个生命周期，即从原料的提取到产品的最终处置过程中对人类和环境的影响。

清洁生产的策略与以前的传统思路不同之处在于：过去考虑对环境影响时，把注意力集中在污染物产生之后如何处理（即所谓“末端治理”），以减少对环境的危害，而清洁生产则是要求把污染消除在产生之前。

1.2 清洁生产的理论基础

清洁生产的理论基础的实质是最优化理论。在生产过程中，物料按平衡原理相互转换，生产过程排出的废物越多则投入的原材料消耗就越大。清洁生产实际上是满足特定条件使物料消耗最少，使

产品的收率最高。应用数学上的最优化理论，将废弃物最少量化表示为目标函数，求它在各种约束条件下的最优解。清洁生产是一相对概念，即清洁的生产过程和产品是与现有的生产过程和产品比较而言；资源与废物也是个相对概念，某生产过程的废物又可作为另一生产过程的原料（资源）。因此，废物最少量化的目标函数是动态的、相对的，故用一般的数量关系对较复杂的过程进行优化求解比较困难。目前清洁生产审计（又称“清洁生产审核”）中应用的理论主要是物料和能量平衡原理，旨在判定重点废物流，定量废物量，为相对的废物最少量化确定约束条件。在实际工作中，可把求解出的值（相对单一过程）作为判定现有废物产生量的标准，另外也可用国内外同类装置先进的废物产生量作为衡量的标准。凡达不到标准的，就要设法进行处理或削减。

1.3 清洁生产的内容

清洁生产包括 3 个方面内容。

1.3.1 清洁生产过程

尽量少用和不用有毒有害的原料；采用无毒无害的中间产品；采用少废无废的新工艺和高效设备；改进常规的产品生产工艺；注意物料的内部再循环利用，尽量减少生产过程中的各种危险因素，如高温、高压、低温、低压、易燃、易爆、强噪声、强振动等；采用可靠、简单的生产操作和控制；完善管理；对少量必须排放的污染物采取有效的设施和装置进行处理和处置等。

1.3.2 清洁的产品

在产品的设计和生产过程中，应考虑节约原材料和能源，少用昂贵和稀缺的原料；产品在使用过程中和使用后不会危害人体健康和成为破坏生态环境的因素，易于回收、复用和再生；产品的使用寿命和使用功能合理；包装适宜等。

1.3.3 清洁的能源

常规能源的清洁利用；可再生能源的利用；新能源的开发；各种节能技术的推广以提高能源的利用率等。

清洁生产是以节约能量、降低原材料消耗、减少污染物的排放量为目标，以科学管理、技术进步为手段，目的是提高污染防治效果，降低防治费用，消除或减少工业生产对人类健康和环境的影响。因此，实现无废少废的清洁工艺不是单纯从技术、经济角度出发来改造生产活动，而是从生态经济的角度出发，根据合理利用资源、保护生态环境的原则考察工业产品从研究、设计到消费的全过程，以期协调社会和自然的相互关系。它所着眼的不是消除污染引起的后果，而是消除造成污染的根源。

但也应该指出，清洁生产只是一个相对的概念，所谓的清洁工艺和清洁产品只是与现有的工艺和产品相比较而言，因此推行清洁生产是一个不断完善的过程，随着经济的发展和科学技术的进步还需要不断地提出新的目标，达到更高的水平。同时，清洁生产与末端治理两者并非互不相容，也就是说并非推行清洁生产就不需末端治理，这是由于工业生产无法完全避免污染的产生，最先进的生产工艺也不可避免地会有少量污染物产生，用过的产品也必须进行处理、处置，因此清洁生产和末端治理永远长期并存，两者的关系可以从图 1-1 显示出来。只有共同努力，实施生产过程和治污过程的双重控制，才能保证环境最终目标的实现。

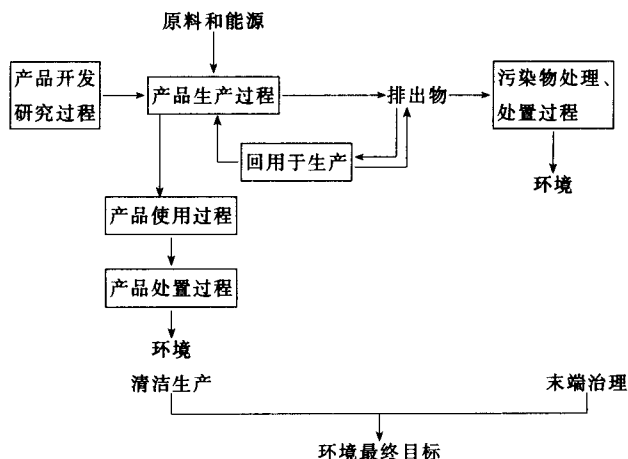


图 1-1 清洁生产与末端治理的关系

1.4 清洁生产的作用

(1) 是实现可持续发展战略的重要措施。

可持续发展的两个基本要求——资源的永续利用和环境容量的持续承受能力都可通过实施清洁生产来实现。清洁生产可以促进社会经济的发展，通过节能、降耗、减污、节省防治污染的投入降低生产成本，改善产品质量，促进环境和经济效益的统一。清洁生产可以最大限度地使能源得到充分利用，以最少的环境代价和能源、资源的消耗获得最大的经济发展效益。

(2) 是控制污染的有效途径。

清洁生产的研究和实践证明，对污染源的控制不是一个简单的设备技术更新的线性过程，它与企业内部的工艺技术、操作控制、生产管理、人员素质等有密切的关联，是一个全方位的过程控制。因此，必须从企业系统整体的角度出发，提出对生产全过程进行控制的如下要求：

① 建立最少量和不产生污染的工艺技术、装备系统。

② 最大限度地节省能量，降低资源消耗，减少废弃物的产生和排放。

③ 污染的防治不再局限于末端治理，而是贯穿于生产全过程的各个环节。

④ 污染防治不仅仅是环保工作者的职责，而且是各级管理者 and 环保工作者及全体员工的职责。

⑤ 必须把企业的发展与环保统一起来，置于可持续利用的资源、保护生态环境的基础上。

⑥ 开发和采用清洁生产技术。

⑦ 使用无害的能源、新能源。

⑧ 提供无害的产品，而且要考虑产品的更新换代。

构建这种全员、全方位、全过程的整体预防污染的格局，企业就可以切实有效地、稳定地控制住污染。

(3) 给企业带来显著的经济、社会及环境效益。

清洁生产与企业的经营方向是完全一致的，实行清洁生产可以促进企业的发展，提高企业的积极性，不仅可以使企业取得显著的环境效益，还会给企业带来诸多其他方面的效益，如：

① 促进企业整体素质的提高。全员、全方位、全过程整体预防，必然促进企业管理水平和全体职工素质的提高。

② 增加企业的经济效益。由于节能、降耗、减污，必然降低原材料、公用工程及包括废弃物处理费用在内的产品成本。

③ 提高竞争能力。质量好、成本低、服务优是产品竞争的基础。企业的环境好、无污染，就使企业具有一个良好的形象，这些都可增加消费者对企业产品的信任度，对产品占领市场无疑会起到重要的作用。清洁生产可提高企业产品的竞争能力。

④ 为企业生存、发展营造环境空间。企业的环保关系着企业的生存和发展，当它成为社会不稳定因素时企业有可能被关闭。当企业实行清洁生产，做到增产、增效、不增污时，就为企业的生存和发展营造了环境空间；同时，废弃物处理、处置设施也会取得相应的余量，从而可减少新增设施的投资和运行费用。

⑤ 避免或减少污染环境的风险。全员的预防意识、完好的预防设施、严密的制度、严格的管理，可以避免突发性重大污染事故的发生，消除或减少对末端治理的负荷冲击和二次污染。

⑥ 改善职工的生产、生活环境。可改善职工的操作和生活环境，减轻对职工身心健康的影响。

⑦ 为取得 ISO 14000 认证做好准备。清洁生产的目标是通过完善、科学的管理和推行专项技术来减少污染，改善环境，使企业成为环境友好的企业，这与环境管理体系 ISO 14000 的目的是完全一致的。因此，推行清洁生产可以为 ISO 14000 认证做好准备，使企业更接近 ISO 14000 标准的要求，使二者在内容上有很多相互通用之处。