

化工生产闭路系统

「日」佐伯康治 编著

化学工业出版社

化工生产闭路系统

〔日〕佐伯康治 编著
于浦义 安家驹 刘人侃 译

化学工业出版社

1980

本书共分五章，内容包括：化工生产闭路系统化的基本思想；闭路系统化的化学工程方法；通过化工生产工艺的具体闭路系统化介绍负流程图与闭路系统化的思想以及工艺发展方向；闭路系统化的现实意义和经济效果。其中举了十三种化工生产的实例，具体实用。

本书前言、第一、二、三章及第四章一、二节由刘人侃译；第四章三、四、五、六、七、八节由于浦义译；第四章九、十、十一、十二、十三节和第五章由安家驹译。全书由于浦义统一整理。

本书可供从事化学工业工作的科技人员阅读，也可供有关大专院校师生参考。

佐伯康治 編著

化学プロセスのクローズドシステム

工業調査会 1979年4月20日

化工生产闭路系统

于浦义 安家驹 刘人侃 译

责任编辑：谢丰毅

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本850×1168¹/₃₂ 印张9¹/₄ 字数250千字 印数1—2,420

1987年6月北京第1版 1987年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3851 定价2.30元

序 言

化工技术的迅速进步，形成了大量生产和大量消费的产业结构，因而带来了经济的高速发展。另一方面，自许多大型而集中的化工过程中排出的废气、废水、废液及废渣所引起的环境污染，酿成严重的社会问题。

从六十年代后半期，由排废引起的环境污染开始严重起来，为使工艺废物不从系统中排出，出现了改革工艺本身的闭路系统化的思想。这种设计思想与历来认为从工艺中排出废物不可避免的工艺设计思想完全不同，认为工艺排废是工艺本身的问题，废物应在过程内部加以处理。这种新的工艺闭路系统化的设计概念，将成为今后重要的工艺设计思想。

工艺闭路系统化，重要的是确定基本思想，并应使之适应于实际的过程。但是，因为过程是各种各样的，各自又具有内在的特性，所以即使基本思想正确，闭路系统化的具体技术措施也将因工艺不同而异。同时由于装置的地区条件和对工艺的要求不同，应考虑几种方案，而不是一种方案。

自从认识到工艺闭路系统的重要性以来，很多企业都努力达到工艺闭路系统化，将逐渐迎来形成一个体系的阶段。也许这个阶段尚不完善，但本书尽量多地收集有关化学工艺闭路系统化的实例，并尝试使之系统化。

为了叙述闭路系统化的具体措施，不得不涉及有关专利的技术细节。这一点对于企业技术人员来说是非常棘手的问题，但是应聘执笔的各企业技术人员都很好地解决了这个问题。当然，也是由于上述原因，还有很多不能全部定量地加以介绍，但已经能够充分地表达了闭路系统化措施的基本思想。

本书第一章叙述工艺闭路系统的基本思想，第二章介绍作为闭路系统化基础的负流程图编制方法，第三章叙述闭路系统化的化学

工程方法，第四章就十三种化学工艺的具体闭路系统化，分别介绍历来工艺的负流程图，并由此表示闭路系统化的思想、具体的技术措施、以至今后的工艺发展方向。第五章叙述闭路系统化的现实意义和节省资源、节省能源的关系，以及关于闭路系统化经济效果的考虑。

最后，衷心感谢执笔的各企业及各位作者，并向积极协助本书出版的工业调查会的一色和明先生、栗林滋男先生及古内正行先生致谢。

1979年4月

佐伯康治

目 录

第一章 化工生产闭路系统化的设计思想	1
1. 工艺成立的要素	1
2. 工艺的闭路系统化	2
3. 闭路系统化的程序	3
4. 负流程图的确定	4
5. 单元操作的改进	6
6. 处理工艺的内包化	8
7. 工艺的转换	11
7.1 单元操作的转换	11
7.2 简化工艺	12
7.3 工艺的转换	13
第二章 负流程图的考虑方法和编制方法	15
1. 负流程图的作用	15
2. 负流程图的编制程序	16
3. 编制负流程图的例题（聚氯乙烯悬浮聚合工艺）	18
3.1 计算准备——流程图，废物产生部位，计算所必需的物 性及平衡数据	19
3.2 聚氯乙烯生产工艺的设想	21
第三章 改变单元操作以减少排废量	35
1. 治疗型或预防型措施	35
2. 用简单模型整理闭路系统化措施	36
3. 不排废的单元操作界限	38
3.1 在排出源的分离及分类	40
3.2 逆流接触、多级操作	41
3.3 循环使用	41
3.4 纯溶剂处理	42
4. 工艺的内包化和分离方法的选择	43
4.1 分离系数大的系统	43
4.2 浓缩操作的回流	45
4.3 能量的质和量	47
第四章 生产工艺的闭路系统化	52
一、石油炼制工艺	52

1. 炼油厂概况	53
2. 炼油厂的负流程图	56
3. 炼油厂各装置的污染物	60
3.1 水污染	60
3.2 大气污染	61
3.3 其他	66
4. 炼油厂的闭路系统	66
4.1 防止水污染	66
4.2 防止大气污染	75
4.3 防止其他公害	75
二、乙烯生产工艺	76
1. 乙烯生产工艺及其排废	78
2. 乙烯生产工艺的闭路系统化	82
2.1 激冷水	82
2.2 清焦洗涤废水	83
2.3 裂解炉烟道废气	83
2.4 废碱液	84
2.5 废润滑油	85
2.6 绿油、废催化剂	85
2.7 冷却废水	86
2.8 烃类蒸汽	86
2.9 火炬废气	87
3. 今后的方向	88
三、氯乙烯单体和聚氯乙烯生产工艺	90
1. 氯乙烯单体和聚氯乙烯生产工艺及排废问题	92
2. 氯乙烯单体生产工艺的负流程图	94
3. 聚氯乙烯生产工艺的负流程图	97
4. 闭路系统化措施	99
4.1 含氯化物的废液和废气的处理	99
4.2 减少含氯乙烯单体废气量的措施	102
4.3 聚氯乙烯废聚合物的处理	104
4.4 废水处理	104
5. 闭路系统化及今后的方向	105
6. 闭路系统化的经济效益	107
四、聚乙烯和聚丙烯生产工艺	110
1. 聚乙烯及聚丙烯	110

2. 聚乙烯高压聚合工艺	112
3. 聚乙烯中低压聚合工艺	115
3.1 初期的齐格勒法	115
3.2 飞利浦法	117
3.3 飞利浦PF法	118
3.4 索尔未法(浆液法)	119
3.5 斯塔米卡本法(Stamcarbon法)(溶液聚合工艺).....	121
3.6 气相聚合法	122
4. 工艺的新方向	125
五、合成橡胶——乳液聚合丁苯橡胶生产工艺	132
1. 乳液聚合丁苯橡胶生产工艺及排废	133
2. 丁苯橡胶生产工艺的负流程图	135
3. 闭路系统化措施	137
3.1 废气处理	137
3.2 废水处理及循环利用	139
3.3 废橡胶的再生处理	142
3.4 特丁基邻苯二酚脱除废液的处理	142
4. 闭路系统化及今后方向	143
5. 闭路系统的经济效益	145
六、丙烯腈生产工艺	147
1. 工艺排废的情况	148
1.1 索海欧(Sohio)法丙烯腈生产工艺概要	148
1.2 负流程图	148
2. 工艺闭路系统化的考虑方法	151
2.1 废气的闭路系统化	151
2.2 废水的闭路系统化	153
2.3 有用副产物的闭路系统化	155
2.4 废聚合物、高沸点杂质的闭路系统化	155
3. 今后的闭路系统化方向	156
3.1 改进催化剂	156
3.2 改进工艺	157
七、乙醛生产工艺	158
1. 工艺概要	164
2. 闭路系统化的基本考虑方法	165
3. 闭路系统化的现状	165
3.1 聚合物	165

3.2 催化剂再生系统	169
3.3 压缩机密封水	169
3.4 废气	170
3.5 乙醛贮罐的放空气体	170
3.6 第二蒸馏塔侧馏液	170
3.7 蒸馏系统废水处理	171
4. 今后的方向	173
4.1 回收反应热	173
4.2 回收醋酸	175
4.3 由废气中回收	175
4.4 废水的循环利用	175
4.5 低能位热的回收	176
4.6 向气相法转换	176
5. 闭路系统化的经济效益	177
八、苯乙烯单体生产工艺	178
1. 工艺排废状况	179
2. 工艺过程闭路系统化的考虑方法	179
2.1 乙苯生产工艺	179
2.2 苯乙烯单体生产工艺	183
3. 今后的方向	188
3.1 乙苯生产工艺	188
3.2 苯乙烯单体生产工艺	189
九、己内酰胺生产工艺	191
1. 工艺特点	192
2. 工艺排废	194
2.1 环己酮合成工序	197
2.2 羟胺及己内酰胺合成工序	198
3. 工艺的闭路系统化	198
3.1 环己酮合成工序	198
3.2 羟胺、己内酰胺合成工序	199
4. 闭路系统化的经济效益	204
5. 今后的方向	205
十、氯和氢氧化钠的生产工艺	206
1. 工艺排废的状况	208
2. 工艺闭路系统化的方案	210
2.1 废水处理	210

2.2 大气处理	213
2.3 产品处理	213
2.4 盐泥处理	214
2.5 排废处理	215
3. 具体的闭路系统化的方法	215
3.1 废水处理	216
3.2 大气处理	216
3.3 产品处理	219
3.4 盐泥处理	220
3.5 排废处理	220
3.6 稳定操作	221
3.7 闭路系统化的效果	221
4. 今后的方向	222
5. 闭路系统化带来的经济效益	224
十一、水泥生产工艺	225
1. 水泥生产工艺概况	226
1.1 原料工序	228
1.2 烧成工序	228
1.3 加工及产品装运	230
1.4 生产工艺	230
2. 水泥生产工艺的负流程图	231
3. 粉尘	231
3.1 粉尘发生源与闭路系统化方案	231
3.2 废气量	232
3.3 通过使用高效除尘器的闭路系统化	238
3.4 粉尘的闭路系统化	239
4. NO_x	240
4.1 NO_x 的生成	240
4.2 NO_x 的生成及降低措施	241
5. SO_x	244
5.1 SO_x 的生成及闭路系统化方案	244
5.2 SO_x 的闭路系统化	245
6. 闭路系统化的效果	247
十二、造纸和纸浆生产工艺	248
1. 纸张、纸板及纸浆	249
2. KP纸浆法的现状	251

3. KP纸浆法的半闭路系统化.....	254
4. KP法工厂的完全闭路系统化	256
5. 今后的展望	258
十三、氧化钛生产工艺	260
1. 氧化钛的生产方法	261
1.1 硫酸法生产工艺	261
1.2 氯法生产工艺	265
2. 硫酸法氧化钛生产工艺闭路系统化的方法	269
2.1 硫酸亚铁	269
2.2 废硫酸	271
第五章 闭路系统化的现实意义	276
1. 化学工业的现代课题	276
2. 闭路系统与节省资源和节省能源的关系	279
3. 闭路系统的经济性	281
4. 发展新工艺的推动力	283
5. 总体技术体系的闭路系统化	284

第一章 化工生产闭路系统化的设计思想

制造产品的生产工艺必然要排出某些废气、废水、废液和废渣。

以前认为，这些废物和产品生产工艺无关，是生产产品不可避免的排出物。但是随着工业高度而迅速地发展，产品大量生产，象石油联合企业那样，由于地区集中，生产大型化，这些废物数量也急剧增加，造成大范围的环境污染，给生物和人类带来深远的影响。因此，对工艺废物应采取与原来不同的新的考虑方法。

这种考虑方法就是把废物的排出作为工艺本身的问题，使废物不向工艺系统外排出的工艺闭路系统化的思想。

下面将讨论有关化学工艺闭路系统的思想。

1. 工艺成立的要素

某一种化学产品要在工业上立足，基本的重要条件是该产品所具有的经济性。决定经济性的是该产品的经济性（价值）和产品生产工艺的经济性。可以表示为

$$E(\text{经济性}) = F(\text{产品}) + F(\text{工艺}) \quad (1-1)$$

另外，产品的经济性 $F(\text{产品})$ 由

$$F(\text{产品}) = f(\text{原料}) + f(\text{性质}) + f(\text{商品性}) + f(\text{有害性}) + f(\text{产品废物}) \quad (1-2)$$

等要素组成。另一方面，工艺的经济性 $F(\text{工艺})$ 由

$$F(\text{工艺}) = f(\text{反应}) + f(\text{单元操作}) + f(\text{组合}) + f(\text{工艺废物}) \quad (1-3)$$

等要素组成。

(1-2) 式的 $f(\text{原料})$ 表示是否能以适当的价格、稳定地确保原料的工业需要量， $f(\text{性质})$ 是该产品性质具有什么样的特征， $f(\text{商品性})$ 是该产品的性质具有多大的商品价值。产品开发时，历来考虑到 (1-2) 式的前三项。但今后不应只考虑产品有用的一面，

而且还要考虑产品的毒性和危险性等消极的 f (有害性) 要素的一面。这一点在考虑多氯联(二)苯等产品时是很容易理解的。还应考虑产品在市场上消费以后, 成为废物时的处理问题的 f (产品废物) 要素。在回收和处理产品废物时, 其处理费用也包括在产品的经济性之内。

因此, 今后考虑产品经济性时, 也应同时考虑 (1-2) 式的第3、4项, 这是与化学产品技术评价有关的问题。

另一方面, 关于 (1-3) 式工艺的经济性, 以前的工艺设计都考虑按照什么样的反应 [f (反应)], 选择什么样的单元操作 [f (单元操作)], 如何将其组合起来 [f (组合)], 并经济地选择最佳的工艺。但是如果由于过程产生的各种废物, 造成严重的环境污染, 那么过程废物问题必将成为人们对工艺考虑的重要因素。

如果由排废引起的公害问题很突出, 而对排废的限制变得严格起来, 则一般不改变工艺本身, 而考虑在原工艺中增加对废物的无害化处理。这样, 仅增加 (1-3) 式的第4项, 工艺的经济性就会自然变差, 成为提高成本的因素, 从而, 就产生了对废物处理的消极影响。

但是废物是排放废物的工艺本身的问题, 应该考虑从整个工艺包括 (1-3) 式的第一项至第三项的反应、单元操作、工艺的组合, 来解决废物的问题, 进一步改善 (1-3) 式整体的经济性。这就是工艺闭路系统化的思想。

2. 工艺的闭路系统化

关于以前处理工艺排废的考虑方法, 如式 (1-3) 中说明的那样, 是把工艺的废物发生源及其发生机理作为“黑箱”处理, 只考虑如何处理所产生的废物。如果用模型表示, 则如图1-1(a) 所示, 这样处理废物在经济上是不利的, 而且随着环境对排放物限制的更加严格, 不得不增强和提高处理设备的功能, 结果经济性逐渐恶化。

而闭路系统化的思想是:

- 1) 尽量使工艺不产生废物。
 - 2) 即使产生废物，也应尽量循环利用，或者在其排出源进行处理，以图有效利用。
 - 3) 对于必须排出的废物，应进行无害化处理，使之不致影响环境。
- 这种思想是在整个工艺系统中不排出有害物质，而在工艺内部彻底利用废物。如用模型表示，则如图1-1 (b) 表示。

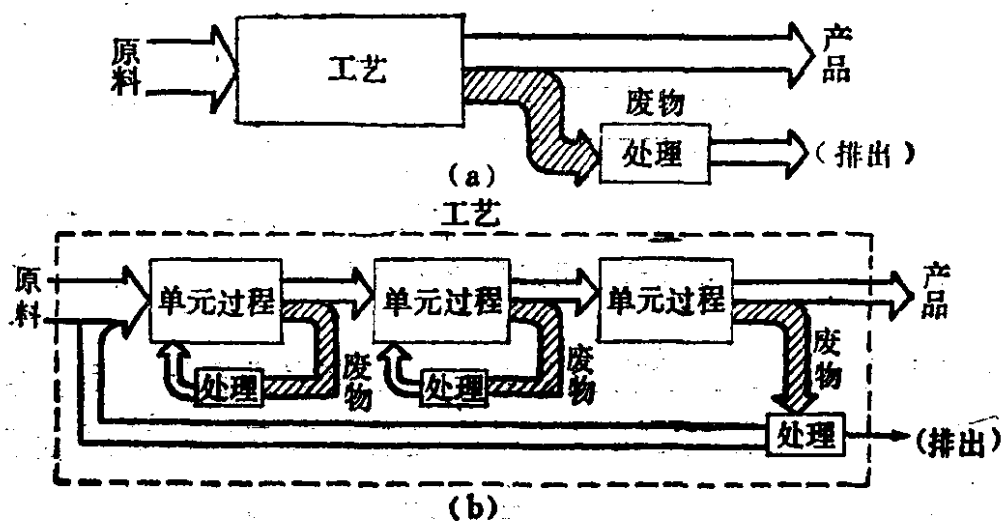


图 1-1 工艺闭路系统化的思想

工艺闭路系统化的思想必将反映在今后的技术开发过程中，这是一种新的技术概念。

3. 闭路系统化的程序

上述闭路系统化的思想反映在实际工艺中的程序如图 1-2 所示。

程序 I 要求正确地了解工艺废物的实际情况。调查排出源、排出量、废物的性质、或进行化学工程计算（参照第二章），明确废物的物料平衡，并归纳在流程图上。

如将原料生产产品所必须的物料平衡作为正的，那么历来被忽视的废物就相当于负的，因此称有排废物料平衡的流程图为负流程图。负流程图的确定是闭路系统化最重要的基础。

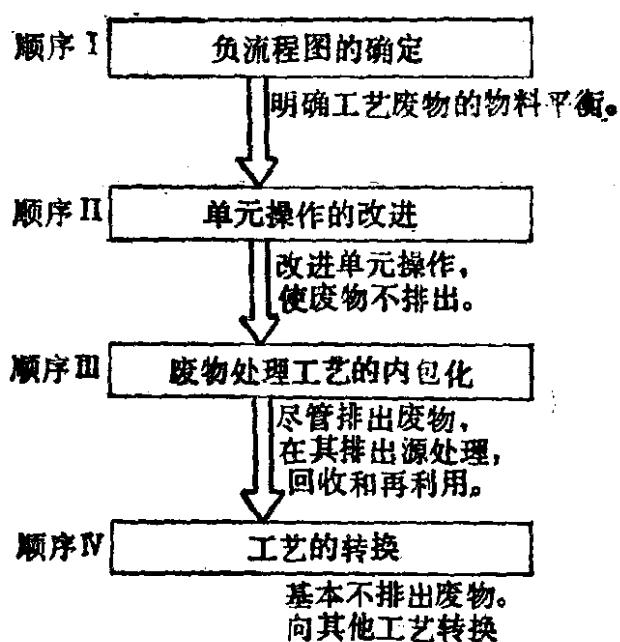


图 1-2 闭路系统化的顺序

程序 I 按负流程图检查主要排出源或有害排出源，尽量控制废物的产生，以及改进单元操作，如改变反应和原料，改进设备和操作等，使废物易于处理，减少危害性。

程序 II 尽量不使废物混合，在具有单纯组分的发生源处理排出的废物，进行再循环或有效利用。此时，将某些废物处理工序编入工艺中。另外，对无法有效利用的废物，应进行无害化处理，该处理也应作为工艺的一个组成部分考虑。象这样，将排出的废物处理作为工艺的一部分而达到内包化。

程序 IV 从原来的工艺在原理上向废物少的其他不同的单元操作转变，以及将整个工艺完全转变为其他的工艺。关于此闭路系统化的程序，将列举以下实例进行具体说明。

4. 负流程图的确定

在实际运转的过程中，从工艺上正确地了解什么样的废物在什么地方排出多少量，这是以前没有过的。但是无论如何，要实现工艺闭路系统化，确定负流程图是必要的。

制定负流程图的方法，有在实际工艺现场通过详细调查和分析

的方法，以及如第三章所述，对于工艺的详细情况有某种程度的了解，用化学工程技巧，通过计算的方法。对已在运转的工艺，按照需要同时采用两种方法是有利的。此外，设计新工艺时应通过重点实验和计算，制定负流程图。

以一般聚合物生产工艺表示工艺废物产生的例子如表1-1所示。

表 1-1 聚合物生产工艺的排废例

	原料工序	催化剂工序	聚合工序	分离工序	回收工序	后处理工序	整个工艺
废 水	·罐区雨水 ·清洗废水	·清洗废水	·清洗废水	·脱催化 剂废水 ·凝聚用 废水 ·清洗废 水	·贮槽放净 废水 ·清洗废水	·清洗废水	·冷却塔溢 流水 ·泵和压缩 机的密封 水
废 气	·贮槽类的 呼吸废气		·抽样时的 废气 ·清洗时的 废气		·放空气体	·干燥废气	·自阀、泵 等泄漏的 气体
废液和废渣	·废氢氧化 钠（除去 特丁基邻 苯二酚） ·清洗废液	·清洗废液	·抽样时的 废液 ·清洗废液 ·聚合物碎 屑	·聚合物 碎屑 ·清洗废 液 ·副产聚 合物	·高沸点废 液	·聚合物碎屑 ·包装材料碎 屑	·各种材料

给出了从过程各工序产生的各种废水、废气、废液和废渣。

将这些废物注明在流程图上，如图 1-3 和 1-4 所示。图 1-3 是一般溶液聚合工艺，图 1-4 是本体聚合工艺的例。因为由此了解了排出源及废物种类，所以后面有必要知道各自的发生量（kg/hr 或 kg/t- 产品）及其组成。但是这种定量的工作非常困难，费时费力。也有正常不产生废物，只有清洗和下雨时才产生废物，确定包括这样内容的负流程图是很重要的。

关于各种具体的化工工艺负流程图将在第四章分论中介绍。

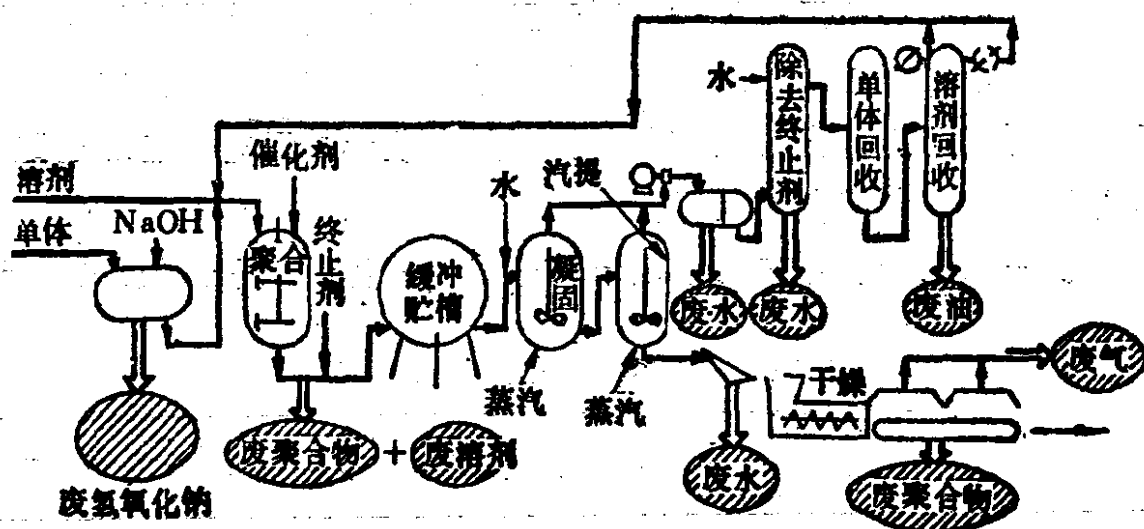


图 1-3 溶液聚合工艺的负流程图

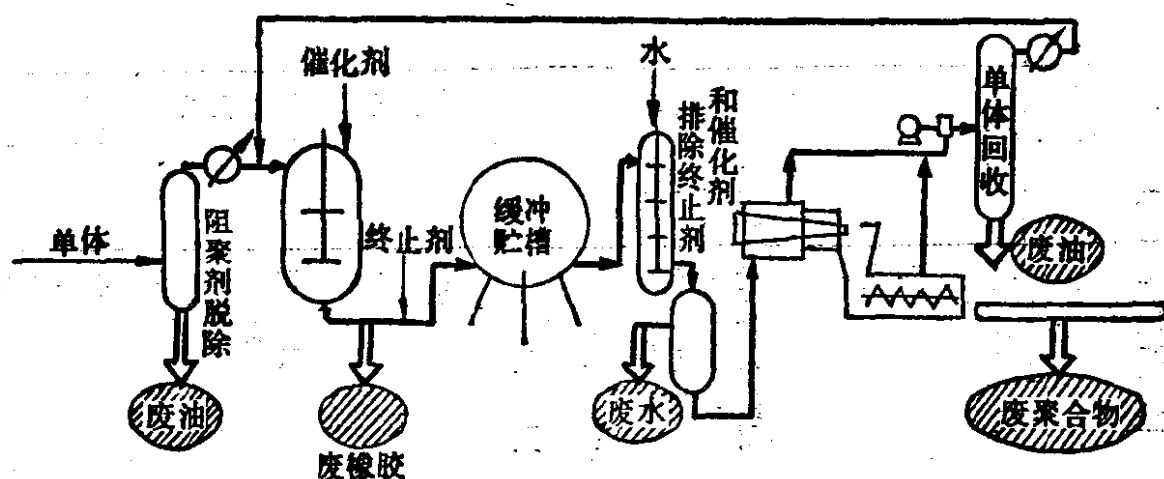


图 1-4 本体聚合工艺的负流程图

5. 单元操作的改进

根据工艺负流程图，按废物的种类和性质进行排废的分类，首先着眼于排出量大的排出源和有害废物及难于处理的废物等等。

闭路系统化的第一阶段是以

1) 如何抑制排废

2) 如何使排废易于处理或降低危害性

为目的，改进单元操作。

改进单元操作的具体方法对其工艺来说是固有的，因此现场操