

轻工行业节能减排先进适用 技术指南

（第一批）

二〇一二年九月

目 录

前 言.....	I
一、造纸行业节能减排先进适用技术指南.....	1
第一章 导言.....	2
第二章 行业资源能源消耗及产排污情况.....	4
第三章 行业技术现状.....	11
第四章 节能减排先进适用技术.....	14
第五章 工艺技术优化组合方案.....	30
第六章 节能减排新技术动态.....	34
二、皮革行业节能减排先进适用技术指南.....	36
第一章 导言.....	37
第二章 行业资源能源消耗及产排污情况.....	39
第三章 行业技术现状.....	47
第四章 节能减排先进适用技术.....	50
第五章 工艺技术优化组合方案.....	63
第六章 节能减排新技术动态.....	65
三、制糖行业节能减排先进适用技术指南.....	71
第一章 导言.....	72
第二章 行业资源能源消耗及产排污情况.....	74
第三章 行业技术现状.....	78
第四章 制糖行业节能减排先进适用技术.....	82
第五章 工艺技术优化组合方案.....	90
第六章 节能减排新技术动态.....	91
四、发酵行业节能减排先进适用技术指南.....	92
第一章 导言.....	93
第二章 发酵行业资源能源消耗及产排污情况.....	94
第三章 发酵行业技术现状.....	103
第四章 发酵行业节能减排先进适用技术.....	109
第五章 工艺技术优化组合方案.....	121
第六章 节能减排新技术动态.....	124
五、酒精行业节能减排先进适用技术指南.....	130
第一章 导言.....	131
第二章 行业资源能源消耗及产排污情况.....	133

第三章 行业技术现状.....	139
第四章 节能减排先进适用技术.....	141
第五章 工艺技术优化组合方案.....	153
第六章 节能减排新技术动态.....	156
六、啤酒行业节能减排先进适用技术指南.....	162
第一章 导言.....	163
第二章 行业资源能源消耗及产排污情况.....	165
第三章 啤酒行业技术发展现状.....	171
第四章 啤酒行业节能减排先进适用技术.....	173
第六章 节能减排新技术.....	186
七、电池行业节能减排先进适用技术指南.....	188
第一章 导言.....	189
第二章 电池行业资源能源消耗及产排污情况.....	193
第三章 电池行业技术现状.....	199
第四章 电池行业节能减排先进适用技术.....	202
第五章 工艺技术优化组合方案.....	215
第六章 节能减排新技术动态.....	218
八、制盐行业节能减排先进适用技术指南.....	227
第一章 导言.....	228
第二章 制盐行业资源能源消耗及产排污情况.....	230
第三章 行业技术现状.....	236
第四章 节能减排先进适用技术.....	239
第五章 工艺技术优化组合方案.....	246
第六章 节能减排新技术动态.....	250

前 言

轻工业承担着繁荣市场、增加出口、扩大就业、服务“三农”的重要任务，在国民经济和社会发展中具有举足轻重的作用。2010 年，轻工行业规模以上企业工业总产值 138660 亿元、利税 11180 亿元、出口 3555 亿美元，分别比“十五”末期增长 190%、210%、83%。轻工业 100 多种产品产量居世界第一，五年间，轻工业贸易顺差每年都占全国贸易顺差的 76%以上。全行业吸纳就业人数达到 5500 万人以上，已成为吸纳城乡劳动就业的重要产业；轻工业 70%的行业、50%的产值涉及农副产品加工业，使 2 亿多农民直接受益，对解决“三农”问题发挥了不可替代的作用。

轻工业在快速发展的同时，长期积累的矛盾和问题也逐步显现，如行业门槛低，节能减排压力大等，单位产值和单位产品水耗、能耗、主要设备能耗指标、污染物排放指标等方面与国际水平相比差距较大，轻工业耗能约占工业能耗的 6.1%，工业废水排出量约占全国工业的 28%，COD 排放量约占全国工业的 50%。

《国务院关于印发节能减排综合性工作方案的通知》（国发[2007]15 号）和《轻工业调整和振兴规划》等均对轻工重点行业的节能减排工作提出了具体要求，对行业产业结构调整和转型升级有着积极的推动作用，对完成轻工业“十一五”节能减排任务起到了重要指导作用。

中小企业多（占 99.5%）、行业分散是轻工业的主要特点，轻工行业的节能减排工作需要抓住重点行业，树立典型、总结经验、提高认识，食品、造纸、皮革、电池等行业是轻工业污染物排放的主要行业，也是清洁生产任务较重的行业。而先进适用的节能减排技术的应用和推广是实施节能减排工作的关键，也是重要途径。

为实现“十二五”轻工业节能减排目标，加大节能减排关键技术对产业升级和工业技术改造的科技支撑力度，实现企业经济增长方式的改变，针对产业关联度高、吸纳就业能力强、结构调整带动作用大、节能减排效果较显著的的行业，以造纸、发酵、皮革、酿酒、制糖、电池、制盐等七行业为重点，每个重点行业选择两个典型产品为研究对象。基于生产过程的节能减排关键工序中的不同类别技术，建立由表示污染防治技术与装备水平、资源能源利用水平、污染物产生水平、

废物回收利用指标和环境管理水平的共性指标和特征指标组成的节能减排评价指标体系，通过企业调研等多渠道广泛收集数据，经多轮行业和环保专家的评估和筛选及重点示范企业验证，最终确定了七行业将需要重点推广应用的节能减排先进适用技术 46 项，编制形成《轻工行业节能减排先进适用技术目录》（以下简称“技术目录”）。其中：生产过程节能减排技术 31 项，资源能源回收利用技术 8 项，污染物治理技术 6 项，节能减排产品技术 1 项。

本《轻工行业节能减排技术指南》（以下简称“技术指南”）是配合《技术目录》而编制的，该指南详细介绍了轻工重点行业节能减排现状，技术结构和发展水平，重点介绍《技术目录》中的先进适用技术的技术原理、应用范围、设计和应用的主要环节、操作参数等，是企业选择、使用、培训节能减排技术的依据，是行业中介机构推广节能减排技术的指南，是行业协会配合政府开展节能减排技术应用的导则。

本《技术指南》主要包括：

（1）制浆造纸行业以节能减排为重点的典型工艺有麦草化学制浆和废纸脱墨制浆为研究对象，其中麦草化学制浆污染物和能耗主要发生在备料、蒸煮、黑液提取、漂白等工段，而废纸脱墨制浆污染物和能耗主要发生在碎浆、脱墨（浮选或洗涤）、筛选和热分散等工段。麦草化学制浆黑液碱回收技术和这两种工艺过程中产生的固体废弃物的生物质能源利用技术均是能源回收和利用的典范。

（2）发酵行业以节能减排重点典型产品味精和柠檬酸为研究对象，在味精生产过程中，耗水、耗能和污染物产生的重点工序和关键节点为原料预处理阶段以及采用等电离交或浓缩等电工艺的分离提取过程；柠檬酸生产过程中，耗水、耗能和污染物产生的重点工序和关键节点在原料预处理阶段以及分离提取、浓缩结晶过程。

（3）皮革行业以节能减排重点典型大宗产品皮革和毛皮为研究对象，污染物主要集中在准备工段和鞣制工段，这两个工段污染物产生量和污水产生量占整个制革和毛皮加工过程的 70%以上。本指南主要通过技术筛选和评估得出对皮革加工准备工段脱毛、浸灰、脱灰、软化工序，皮革和毛皮鞣制工段浸酸和鞣制工序等关键节点的最佳节能减排技术、制革和毛皮加工的中水回用技术、固体废弃物资源化利用技术以及制革毛皮末端废水中污泥的处理技术。

(4) 酿酒行业以节能减排重点典型大宗产品酒精和啤酒为研究对象，酒精生产过程中耗水的重点工序和关键点有：拌料用水、循环冷却水，主要耗能的工序是蒸煮和蒸馏，污染物产生的重点工序是蒸馏工序。在废弃物利用及末端治理的相关技术方面，主要介绍薯类原料采用全糟液厌氧发酵产沼气和好氧曝气末端处理工艺，回收沼气所产生的经济效益显著，可以使末端处理费自给有余。啤酒生产过程中耗水的重点工序和关键点有：洗瓶用水、麦汁煮沸用水、循环冷却水；主要耗能的工序是麦汁煮沸，污染物产生的重点工序是洗瓶、麦汁煮沸和过滤阶段；在废弃物利用及末端治理的相关技术，主要是废水处理产生沼气和再生水的综合利用，麦糟、废酵母、废硅藻土的综合利用以及无土过滤等。

(5) 制糖行业以节能减排重点典型产品甘蔗糖和甜菜糖为研究对象，节能重点工序为加热蒸发、结晶煮糖以及锅炉动力等工序，节能重点技术为全自动连续煮糖技术、制糖过程集成控制系统和烟道气余热利用技术。制糖行业污染物减排重点工序为提汁、清净、蒸发和结晶等工序，污染物减排重点技术为甜菜干法输送技术、低碳低硫制糖新工艺、糖厂用水深度处理与循环利用技术等。

(6) 电池行业以节能减排重点典型产品铅蓄电池和镉镍电池作为研究对象。铅蓄电池污染物（铅烟、铅尘、含铅废水）产生的重点工序为铅粉制造、母合金配制、板栅合金配制、板栅浇铸及极板化成。其中，浇铸板栅生产关键节点为熔化铅，减少铅渣的产生量，同时降低铅的损耗量和能量消耗。镉镍电池生产过程中重点工序为干法工艺，生产过程中产生大量的含镉污染物，逐步被限制。

(7) 制盐行业以节能减排重点典型产品井矿盐为研究对象，采用能量平衡和物料平衡的分析方法，分别识别能量消耗和污染物排放的关键节点。节能重点工序为卤水净化工序和制盐预热蒸发工序，其中卤水净化关键节点为苛化反应的控制，预热防结垢关键节点为防止加热管内壁结垢。

另外，各行业还包括末端废水治理及回用技术等。

十二五期间，全面推广应用节能减排先进适用技术，将大大提高造纸、发酵、酿酒、制糖、皮革、电池和制盐等行业的节能减排水平，促进能源节约、提高资源利用效率，利于污染物减排。同时将为企业产生的废弃物提供良好的资源化处理途径，产生巨大的环境、经济和社会效益。

一、造纸行业节能减排先进适用技术指南

第一章 导言

1.1 编制目的

为麦草烧碱漂白化学法制浆及废纸脱墨制浆生产企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考；为造纸行业节能减排技术推广应用政策提供配套和索引。

1.2 适用范围

适用于麦草烧碱法化学制浆及废纸脱墨制浆生产企业技术领域的节能减排工作包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造等。

1.3 编制依据

本指南是根据下列有关造纸行业生产和环境保护的法律、法规、技术政策标准等制订的。

- (1) 中华人民共和国环境保护法（1989）；
- (2) 中华人民共和国环境影响评价法（2002）；
- (3) 中华人民共和国大气污染防治法（2000）；
- (4) 中华人民共和国水污染防治法（2008 年修订）；
- (5) 中华人民共和国固体废物污染环境防治法（2004 年修订）；
- (6) 中华人民共和国清洁生产促进法（2002）；
- (7) 中华人民共和国节约能源法（2007 年修订）；
- (8) 全国生态环境保护纲要（国发[2000] 38 号）；
- (9) 国务院转批国家经贸委等部门关于进一步开展资源综合利用的通知（国发[1996] 36 号）；
- (10) 国家发改委发布的《造纸产业发展政策》（2007 年 10 月）；
- (11) 国务院《关于加快发展循环经济的若干意见》（国发[2005] 22 号）；
- (12) 国务院《关于节能减排综合性工作方案的通知》（2007 年 6 月）；
- (13) 《造纸工业清洁生产标准（漂白化学烧碱法麦草浆生产工艺）》（HJ/T339-2007）；
- (14) 《造纸工业清洁生产标准（废纸制浆）》（HJ 468-2009）；

1.4 本指南所引用的术语及定义

麦草烧碱法未漂化学浆：指以烧碱为蒸煮化学品来处理麦草，生产出的未经

漂白的纸浆。

麦草烧碱法漂白化学浆：指以烧碱为蒸煮化学品来处理麦草生产纸浆，并经后续漂白工艺得到的纸浆。

脱墨浆：使用机械和化学相结合的处理方法将废纸上的油墨除去而得到的纸浆。

绝干原料：是指含水率为 0% 的纤维原料。

风干浆：指含水率为 10% 的纸浆。

第二章 行业资源能源消耗及产排污情况

造纸工业是国民经济的重要基础原材料工业，是资金密集型、技术密集型产业，是耗能、耗水大户，也是节能减排、污染治理的重点行业。

近年来，中国已成为世界造纸工业的生产、消费和贸易大国，造纸产量以每年10%以上的速度递增。据统计，2010年中国纸及纸板生产量和消费量分别达到9270万吨和9173万吨，均居世界第一。同时，全国纸浆消费量也增加到8461万吨。预计到2012年中国造纸产量和消费量将达到1亿吨以上。

制浆造纸工业对自然环境尤其是对水环境所造成的污染比较严重，一直是工业污染防治的难点。国家环保部2009年数据显示，造纸工业废水排放量39.26亿吨，占全国工业废水总排放量209.03亿吨的18.78%，排放废水中化学需氧量（COD）为109.7万吨，占全国工业COD总排放量379.2万吨的28.93%。

据统计，2007年造纸工业能耗占整个工业能耗的2%左右，吨纸和纸板的综合能耗为0.46吨标煤/吨产品。能耗问题虽然没有水污染严重，但是也需要给予足够的关注。近年来，制浆造纸工业单位产品能耗有了明显的降低，同时也在逐步解决能源自给的问题。

2.1 行业类型划分

制浆造纸工业主要分为制浆和造纸两大部分，其中制浆部分产生的污染占到整个造纸工业的90%。我国造纸行业所消耗的纸浆主要有原生浆及废纸制浆，原生浆又包括木材制浆和非木材制浆，其中全部非木浆均系国产。2010年国内非木浆的产量占原生浆的比例为64.7%（如表2.1所示），而非木浆中产量最大的是麦草烧碱法漂白化学浆，占到了非木浆产量的70%以上。所以麦草浆生产不论从产量还是单位产品污染物产生量来说都占到了造纸工业的大部分。麦草作为现阶段非木材造纸纤维的重要原料构成，在相当长时期内必须通过实施清洁生产技术来实现污染物的减排。

造纸工业的减排过程一般均会伴随着能耗的降低。采用先进技术和装备包括干湿法备料和连续蒸煮、多段逆流洗涤、全封闭热筛选、氧脱木素、高效提取及中高浓等技术后，一些工厂的取水量及排水量可降低到100立方米以下，同时部分工段节能效果显著，结合碱回收技术可以回收大量的热能和化学品，因此可大幅度降低污染负荷和实现节能减排。

2010年废纸浆占纸浆消耗总量的比例已高达63%（如表2.1所示），其污染主要来源于废纸回用中的脱墨过程。由于企业规模、原料结构、技术装备等问题，

废纸脱墨浆生产过程在整个造纸行业中的产污比重居高不下。如果采用先进的高浓连续碎浆和浮选脱墨技术,较间歇碎浆和洗涤法脱墨技术在用水量和排污方面降低明显。

表 2.1 2004~2010 年我国各类纸浆消费和原生纸浆生产情况

年 份	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
总消费量/万 t	4455	5200	5992	6769	7360	7980	8461
木浆消费量/万 t	970	1130	1322	1450	1624	1808	1859
木浆占总消费量比例/%	22	22	22	22	22	22	22
非木浆消费量/万 t	1180	1260	1290	1302	1297	1175	1297
非木浆占总消费量比例/%	26	24	22	19	18	15	15
废纸浆消费量/万 t	2305	2810	3380	4017	4439	4997	5305
废纸浆占总消费量比例/%	52	54	56	59	60	63	63
原生浆产量/万 t	1406	1631	1816	1907	1969	1726	2005
非木浆占原生浆产量比例/%	83.9	77.3	71.0	68.3	51.8	68.1	64.7

针对节能减排技术筛选与评估项目的宗旨,兼顾主要污染物排放及具有显著节能减排潜力的特点,基于麦草烧碱法化学浆及废纸脱墨浆在制浆造纸行业原料结构中所处的重要地位,决定对产污及排污量较大的麦草烧碱法化学制浆,产能比重高、技术装备和工艺水平差异较大的废纸脱墨法制浆两种工艺技术,从备料、制浆、洗涤及筛选等各个工段所采用的工艺技术进行调研或测试,并配以物料衡算,对各项技术进行节能减排技术筛选。

2.2 能源消耗情况

2.2.1 能源消耗特点

麦草烧碱法化学制浆生产过程耗能主要在备料、蒸煮、洗涤、筛选、黑液蒸发和苛化工段等。麦草烧碱法化学制浆生产线大部分较为陈旧,相关的计量设施不完善,加之碱回收热电联产基本能够满足生产用电、用汽,缺乏对各工段具体能耗的有效统计。

废纸脱墨浆生产过程中耗能主要在碎浆、高浓净化、粗筛、精筛选、低浓净化、浮选、浓缩/洗浆和热分散等工段,具体各工段能耗对比见图 2.1。其中通过选择合适的碎浆理念、设备选型、筛筐和旋翼线速度的最佳配合、浮选槽的选择

及热分散齿型的优化等都能提高生产过程的能效。

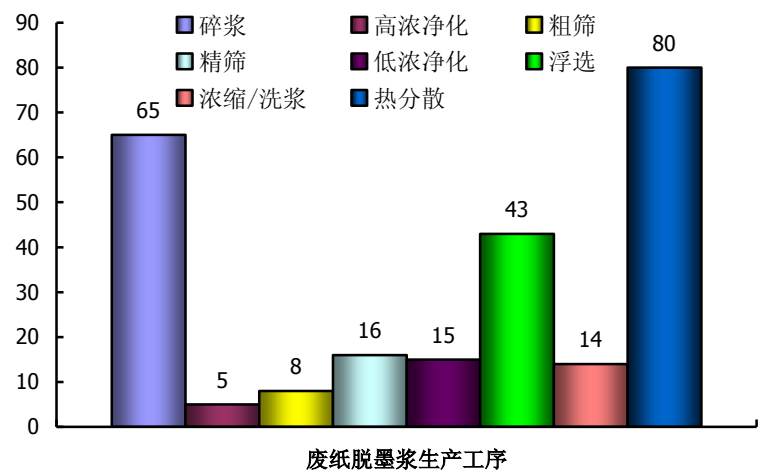


图 2.1 废纸脱墨各工序能耗对比（千瓦时/吨）

2.2.2 能源消耗水平

麦草烧碱法漂白化学浆及脱墨浆生产过程中的能源消耗水平见表 2.2 和表 2.3。

表 2.2 造纸工业（麦草烧碱法漂白化学浆）能源消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进 ¹
综合能耗	千克(标煤)/风干吨	≤1150	900～1000	850～900	850～950

注 1：考虑到麦草制浆主要集中在我国，在中国的先进水平基本能代表国际先进水平，故国际先进水平选用了《造纸工业清洁生产标准（漂白化学烧碱法麦草浆生产工艺）》（HJ/J 吨 339-2007）中规定的国内先进水平。

表 2.3 造纸工业（废纸脱墨制浆）能源消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进 ¹
综合能耗	千克(标煤)/风干吨	≤390	320～355	250～320	250～310

注 1：国内新投产的大型废纸脱墨生产线均采用国际上最先进的工艺技术及装备，能源消耗水平相应的也代表着国际先进水平，故国际先进水平参考选用《造纸工业清洁生产标准（废纸制浆）》（HJ 468-2009）中规定的国内先进水平。

2.3 资源消耗情况

2.3.1 资源消耗特点

麦草烧碱法漂白化学浆生产过程是耗水较大的一种工艺，具体包括备料、蒸煮、洗涤、筛选及漂白等工序，以湿法备料、真空洗浆技术、开式筛选等技术为例，因各工厂管理水平不同，消耗水平差异也较大，各环节耗水比例大致如图 2.2 所示。

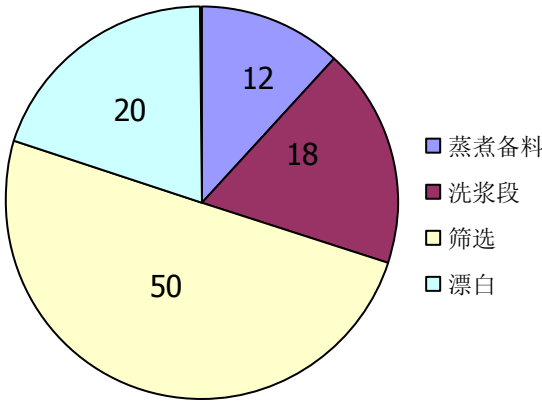


图 2.2 麦草烧碱法漂白化学浆各工序水资源用量比例

废纸脱墨浆生产过程中水资源消耗节点主要有碎浆、筛选、脱墨等工段，因洗涤各工厂管理水平不同，消耗水平差异也较大，各环节耗水比例大致如图 2.3 所示。

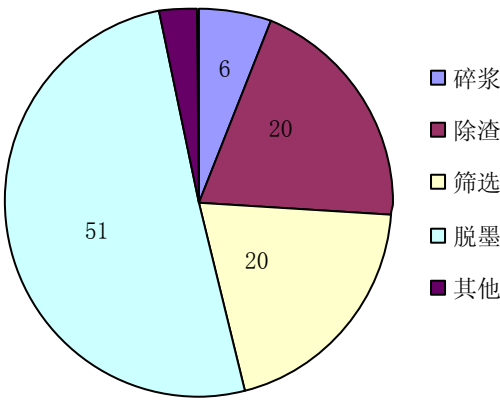


图 2.3 废纸脱墨浆生产过程中水资源用量比例

2.3.2 资源消耗水平

麦草烧碱法漂白化学浆及废纸脱墨浆生产过程中的资源消耗情况见表 2.4 和表 2.5。

表 2.4 造纸工业（麦草烧碱法漂白化学浆）资源消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进 ¹
绝干纤维原料消耗	吨/风干吨	≤3.2	2.6~2.9	≤2.6	≤2.4
新鲜水	立方米/风干吨	≤130	100~110	≤100	≤100

注 1：考虑到麦草制浆主要集中在我国，在中国的先进水平基本能代表国际先进水平，故国际先进水平选用了《造纸工业清洁生产标准（漂白化学烧碱法麦草浆生产工艺）》（HJ/T339-2007）中规定的国内先进水平。

表 2.5 造纸工业（废纸脱墨制浆）资源消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进 ¹
绝干纤维原料消耗	吨/风干吨	≤1.50	1.33~1.42	≤1.36	≤1.33
新鲜水	立方米/风干吨	≤22	13~18	≤13	≤13

注 1：国内新投产的大型废纸脱墨生产线均采用国际上最先进的工艺技术及装备，能源消耗水平相应的也代表着国际先进水平，故国际先进水平参考选用《造纸工业清洁生产标准（废纸制浆）》（HJ 468-2009）中规定的国内先进水平。

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

麦草烧碱法化学制浆及废纸脱墨制浆生产工艺过程和污染物排放节点见图 2.4 和图 2.5。

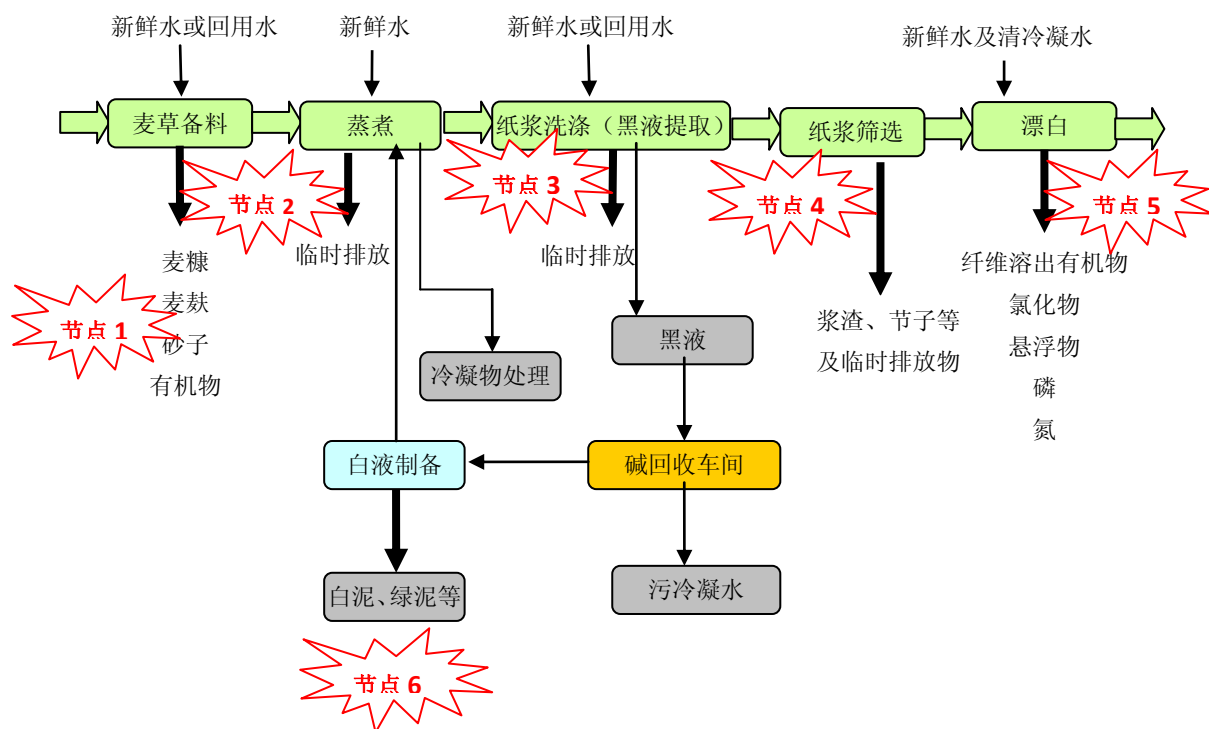


图 2.4 麦草烧碱法化学制浆工艺过程产污节点示意图

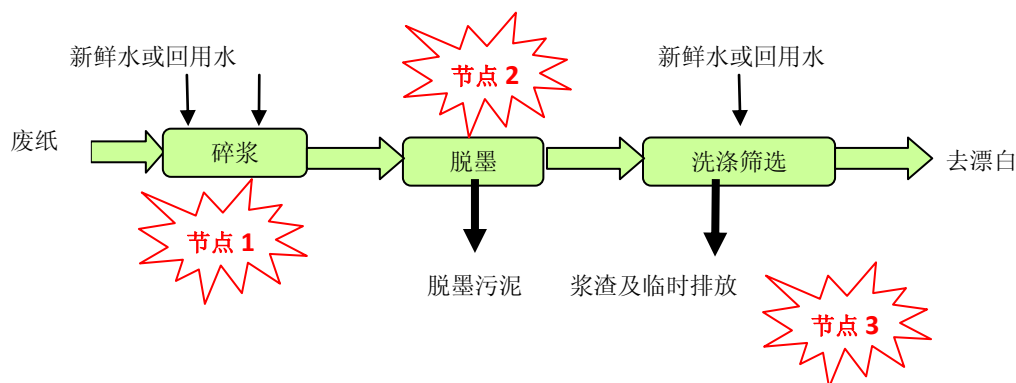


图 2.5 废纸脱墨制浆工艺过程产污节点示意图

2.4.2 污染物排放水平

麦草烧碱法漂白化学浆及废纸脱墨浆生产过程中的水污染物排放水平见表 2.6 和表 2.7。

表 2.6 造纸工业（麦草烧碱法漂白化学浆）水污染物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平		
		国内一般	国内先进	国际先进 ¹
废水排放总量	立方米/风干吨	60~80	40~60	30~50
COD _{Cr}	千克/风干吨	13~20	5~7	8~23
BOD ₅	千克/风干吨	3~5	1.1~1.5	0.3~1.5
SS	千克/风干吨	3~6	1.5~3	0.6~1.5
氨氮	千克/风干吨	1~1.2	0.5~0.7	/
总氮	千克/风干吨	1~1.5	0.5~0.75	0.1~0.25
总磷	千克/风干吨	0.05~0.08	0.02~0.04	0.01~0.03
AOX	千克/风干吨	1.0~1.2	0.25~0.72	≤0.25

注 1：来源于欧盟《制浆造纸 BAT 导则》中漂白硫酸盐木浆最佳可行技术。国外漂白化学烧碱法麦草制浆很少，故该列数据引用木浆作为参考。

表 2.7 造纸工业（废纸脱墨制浆）水污染物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平		
		国内一般	国内先进	国际先进 ¹
废水排放总量	立方米/风干吨	15~20	10~15	8~15
COD _{Cr}	千克/风干吨	1.8~2.4	1.5~1.8	2~4
BOD ₅	千克/风干吨	0.4~0.6	0.2~0.4	0.05~0.2
SS	千克/风干吨	0.6~1	0.3~0.6	0.1~0.3
氨氮	千克/风干吨	0.16~0.2	0.1~0.16	/
总氮	千克/风干吨	0.24~0.3	0.1~0.24	0.05~0.1
总磷	千克/风干吨	0.016~0.02	0.01~0.016	0.005~0.01
AOX	千克/风干吨	0.15~0.3	0.01~0.15	≤0.005

注 1：来源于欧盟《制浆造纸 BAT 导则》中废纸再生处理的可行技术。

第三章 行业技术现状

3.1 行业技术结构

造纸行业麦草烧碱法漂白化学制浆技术结构见图 3.1，造纸行业废纸脱墨制浆技术结构见图 3.2。

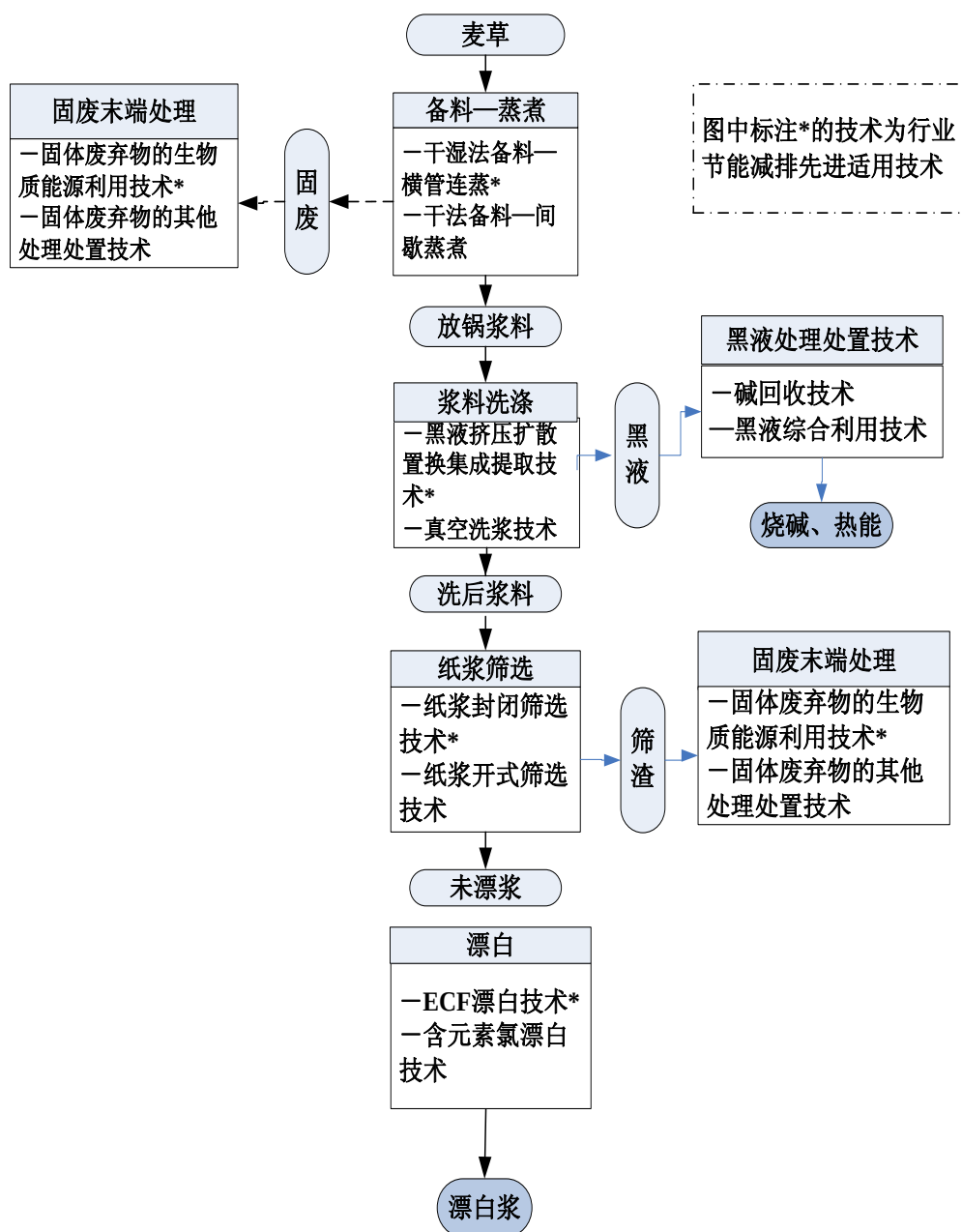


图 3.1 造纸行业麦草烧碱法漂白化学制浆技术结构图

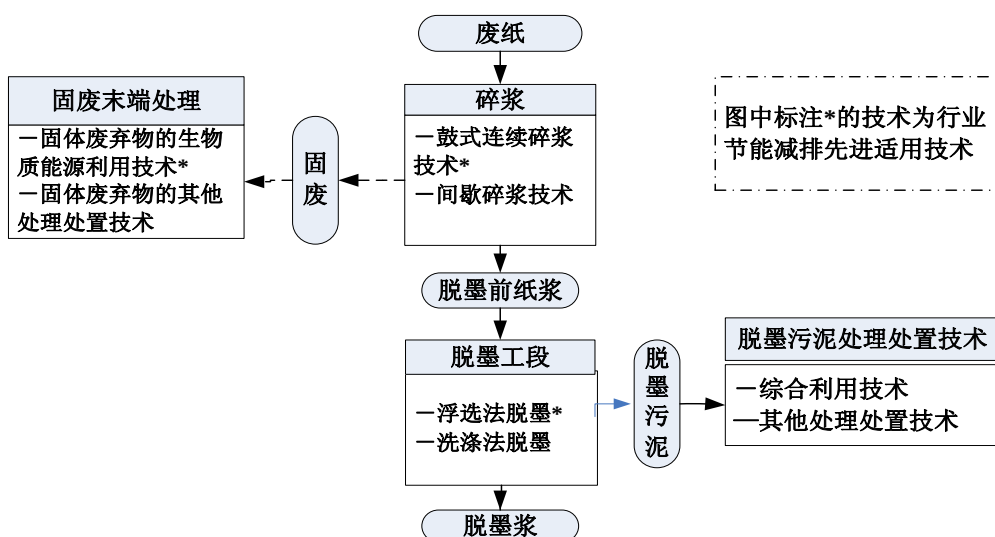


图 3.2 造纸行业废纸脱墨制浆技术结构图

3.2 行业技术水平

麦草烧碱法漂白化学浆生产线主要为老旧企业，生产技术经过技改后得到一定的改善，但总体技术水平总体上还较低。近年来，迫于环保压力，企业将更多的物力、财力投入到污染治理中，其中以碱回收技术为代表的回收利用技术得到广泛的应用，其比例相对较高。故一般技术及先进适用技术在现有市场中所占的份额（技术普及率）大致如图 3.3 所示。

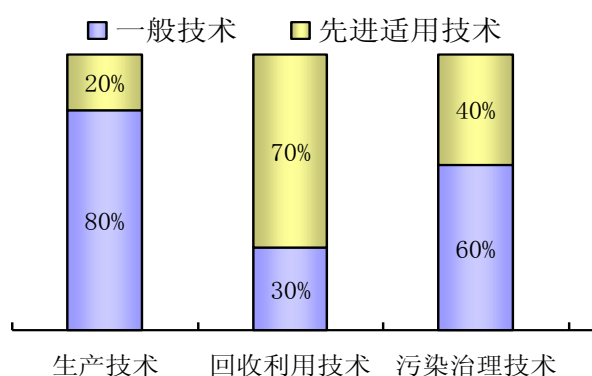


图 3.3 麦草烧碱法漂白化学制浆节能减排技术现状

由于废纸脱墨浆生产技术门槛低，大量企业拥有脱墨浆生产线，而先进技术主要集中在大型企业。尽管大型企业占少数，但产能占绝对优势，故先进适用的生产技术普及比例较高。近年来迫于环保压力，污染治理技术的投入也相当大，先进污染治理技术的普及率较高，但回收利用技术方面还存在一定的技术壁垒，先进成熟的回收利用技术较少，还相对滞后。故一般技术及先进适用技术在现有

市场中所占的份额（技术普及率）大致如图 3.4 所示。

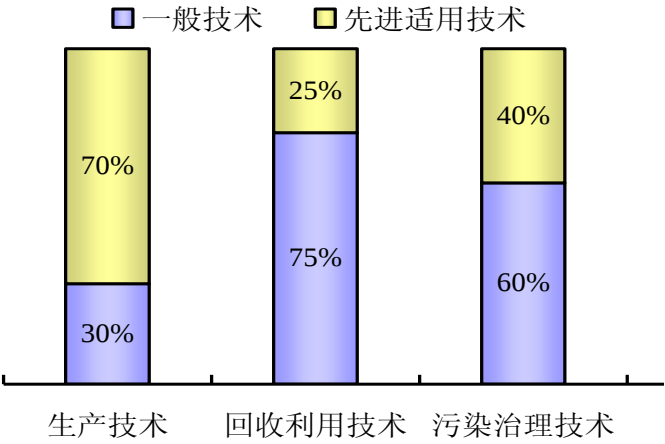


图 3.4 废纸脱墨制浆节能减排技术现状

第四章 节能减排先进适用技术

4.1 生产过程节能减排技术

4.1.1 干湿法备料——横管连蒸技术

技术介绍：

我国许多中小麦草烧碱法漂白化学制浆厂通常采用传统的干法备料—蒸球蒸煮技术，即麦草原料先经过切草机切断，经过除尘机除尘之后，直接由皮带输送机送至蒸球进行蒸煮。干法备料技术流程简单，投资成本和运行费用相对较低，但是劳动强度较大，除杂率低，且产生的粉尘污染较为严重，工作环境恶劣，而且这种备料方式仅适合于蒸球蒸煮等间歇蒸煮技术。

与干法备料配套的蒸球等蒸煮设备具有结构简单，体积小，投资和运行成本较低的特点。但由于是间歇操作，生产能力较小，适合于中小型制浆厂。该技术对麦草质量的要求较高，蒸煮液比小，药液浓度较高，但这种直接通汽的方式将导致药液浓度变化大，纸浆质量不稳定。

干湿法备料则显示出较多的优点，尤其用于原料质量差、雨水多的南方。在具有一定规模的大中型制浆厂，更能发挥湿法备料的优点。湿法备料不仅能除去大量的泥沙和尘土，减少硅干扰，还可以除去草叶、穗、鞘和霉烂草等杂物，能有效提高备料的质量，改善劳动条件。因备料后草片质量和含水率稳定，可以消除生产中的不稳定因素。可降低后续蒸煮中的用碱量，有利于实现生产连续化和自动化，能显著提高成浆得率和纸浆的质量。

干湿法备料技术，特点是在干法备料基础上进行洗草作业，即除尘的干草片经过皮带输送机送至水力破碎机进行破碎、洗涤，其中大部分砂石、尘土等从排渣口排出。合格的草片通过草片泵经螺旋脱水机和斜盘压榨机脱水至 30% 左右干度，最后用皮带输送机送蒸煮工段。为了区分传统的干法备料，通常称之为湿法备料或干湿法备料。

图 4.1 示出了干法备料和湿法备料的一般流程。

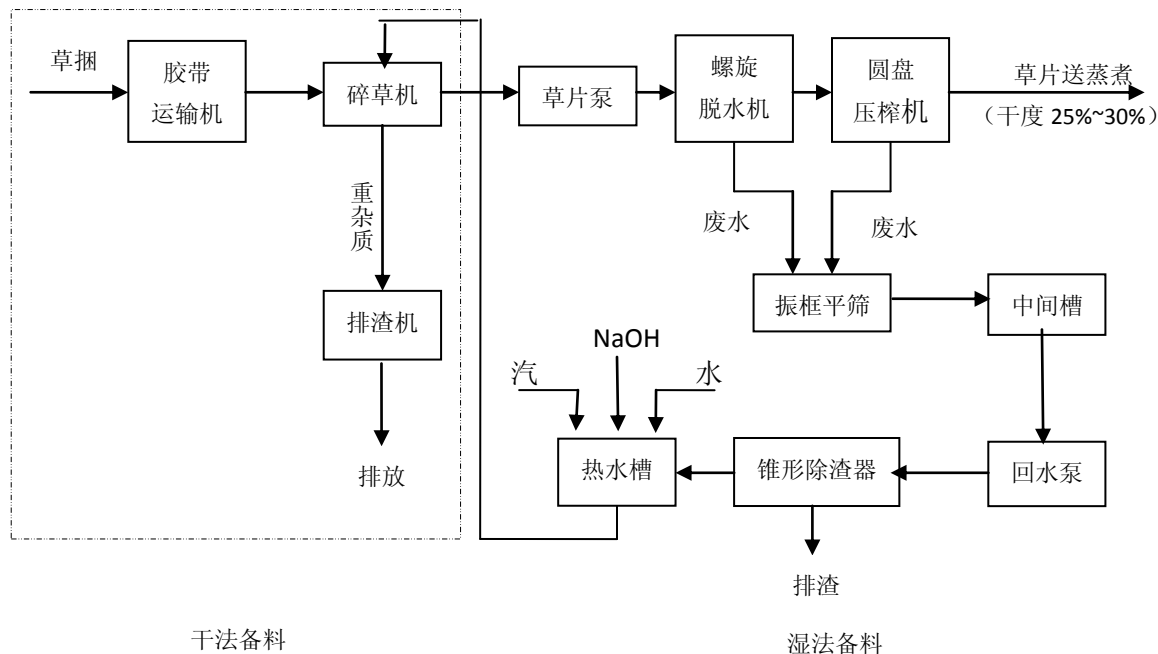


图 4.1 干法备料和湿法备料的流程示意图

与干湿法备料配套的横管连蒸技术是指连续进料和连续出浆的生产过程，通常采用横管连续蒸煮器。该设备属于高温快速的连续蒸煮设备，即原料与蒸煮药液混合进入密封的蒸煮设备后，用直接蒸汽迅速加热至较高的温度(175~190℃)，在较短的时间（约为 10~50min）内完成蒸煮。因此，该技术与湿法备料结合具有原料水分可控，蒸煮均匀，纸浆质量稳定和自动化程度较高等优点。该设备与蒸球相比，投资和运行成本较高，适合大中型企业。

横管连蒸技术流程如下：经干湿法备料的草片由输送机送入到双螺旋预浸器与蒸煮药液混合预浸，后由预压螺旋和螺旋进料器对其进行挤压在料塞管内形成密封料塞，以密封蒸煮空间的蒸煮压力。料塞经扩散落入蒸煮管中就开始恢复到正常密度，同时由直接蒸汽加热升温。成浆由最后一根管落入翼式出料器，经可调节的喷放阀喷放到喷放锅。横管连蒸流程见图 4.2 所示。

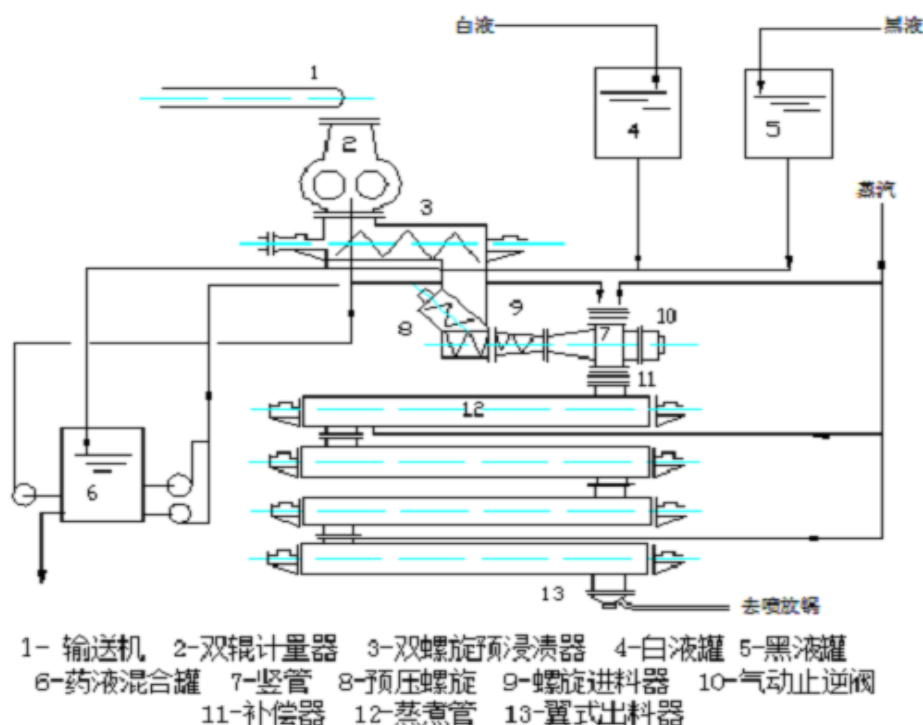


图 4.2 横管连续蒸煮器示意图

技术适用条件:

该技术适用于 100 吨/天以上产能麦草及其他非木材烧碱法化学制浆生产线的备料与蒸煮工段。

节能减排效果:

干湿法备料——横管连蒸技术的干切、除尘、湿法净化过程虽较干法备料增加了设备投资，操作时动力消耗较大，且有部分废水产生，但成浆质量较高，化学药品消耗较少，有利于黑液提取和碱回收系统的稳定运行。同时该技术自动化程度高，人工劳动强度低，运行费用较低，工作环境好。

该技术物耗能耗指标为：原料消耗 2.5~2.8 绝干吨/ 风干吨未漂浆，取水量 1~15 吨/ 风干吨未漂浆（其他大部分用水取自回用的中段水和碱回收污冷凝水等处），NaOH 320~350 千克/ 风干吨未漂浆，助剂（AQ 等）0~1.2 千克/ 风干吨未漂浆；蒸汽消耗 1.5~2.5 吨/风干吨未漂浆，电耗 150~250 千瓦时/风干吨未漂浆。该技术备料段废水产生量 1~12 立方米/风干吨未漂浆，相应的废水 COD 浓度 1500~3500 毫克/升。

而传统技术（干法备料——蒸球蒸煮技术）的物耗能耗指标为：原料消耗 2.8~2.9 风干吨/风干吨未漂浆，取水量 3~7 吨/风干吨未漂浆，NaOH 350~390 千克/风干吨未漂浆，助剂（AQ 等）0~1 千克/风干吨未漂浆；蒸汽消耗 5~7 吨/风干吨未漂浆，电耗 120~160 千瓦时/风干吨未漂浆。

通过计算可知，干湿法备料——横管连蒸技术与传统的干法备料——蒸球蒸煮技术相比，相对节约蒸汽消耗 50~75%。该技术虽然不节约电耗，同时有一定备料废水排放量，但能提升产品质量，且对后续黑液提取和碱回收系统的增效以及漂白等工段的节能减排相当有益，总体来说利大于弊。

成本效益分析：

干湿法备料——横管连蒸技术的主要设备投资约为 1000~1600 万元/(产能按 3.4 万风干吨/年计)。

该技术的运行成本为：原料、辅料成本 1600~2000 元/风干吨未漂浆，能源成本 250~450 元/风干吨未漂浆（工业用水价格按 3 元/立方米、用电价格按 1 元/千瓦时、蒸汽价格按 80 元/吨计），其他运行维护成本 15~60 元/风干吨未漂浆。

使用该技术后，本工段利润按照 200~300 元/风干吨漂白浆计算，则 3.4 万吨/年产能麦草烧碱法漂白化学浆生产线干湿法备料——横管连蒸工段投资回收期约为 2~3 年。

技术应用情况：

目前全国麦草烧碱法漂白化学浆总产能为 450 万吨左右，现应用干湿法备料——横管连蒸技术的产能约为 180 万吨，即该技术普及率为 40%左右。主要集中在部分大型草浆生产企业，如河南驻马店白云纸业、山东华金纸业等。按照 4% 的年增长率计算，“十二五”末麦草烧碱法漂白化学浆总产能预计增加到 540 万吨左右，而应用该技术的产能预计推广到 400 万吨以上（包括新建和改造），推广比例约为 75%左右。

技术知识产权情况：

潘迪亚（Pandia）连续蒸煮器是美国布莱克—克劳逊公司潘迪亚分公司（Black-Clawson Co., Pandia Division）于 1948 年研制成功，取名为潘迪亚连续蒸煮器。到上世纪 70 年代末，世界各地已有数百台投入生产。国内第一台 10 吨/天横管式连续蒸煮器和引进的第一台 50 吨/天横管式连续蒸煮器自 70 年代初投产以来，目前 150 吨/天横管连续蒸煮设备也已实现国产化，250~300 吨/天的蒸煮设备正在开发中。我国天津轻工机械厂和张家港华机集团等企业拥有生产制造能力，并按行业标准 QB/T1757-93《横管连续蒸煮器》进行生产。

4.1.2 黑液挤压——扩散置换集成提取技术

技术介绍：

黑液挤压——扩散置换技术的主体设备是挤浆机和鼓式真空洗浆机，其中挤浆机有双链网挤浆机、双螺旋挤浆机、单螺旋挤浆机、转鼓高浓挤浆机等多种形式。该技术是根据麦草浆特性和两种洗涤设备的特点，在洗浆机组前添置一个挤

压段，先把蒸煮放锅浆料中 50%以上的黑液挤出后，再用低浓扩散置换洗涤设备进行串联逆流洗涤。浆与洗涤液接触，纤维间浓度较高的黑液逐渐被浓度较低的洗涤液置换出来。而存在于细胞腔内及细胞壁中的不流动黑液，要依靠洗涤水和废液间的浓度差逐渐迁移到洗涤水中而被提取出来。该技术充分发挥挤压提取设备和低浓扩散置换洗涤设备各自的性能优势，大大提高洗浆系统的生产能力和洗涤效果。图 4.3 是该技术的工艺流程图。

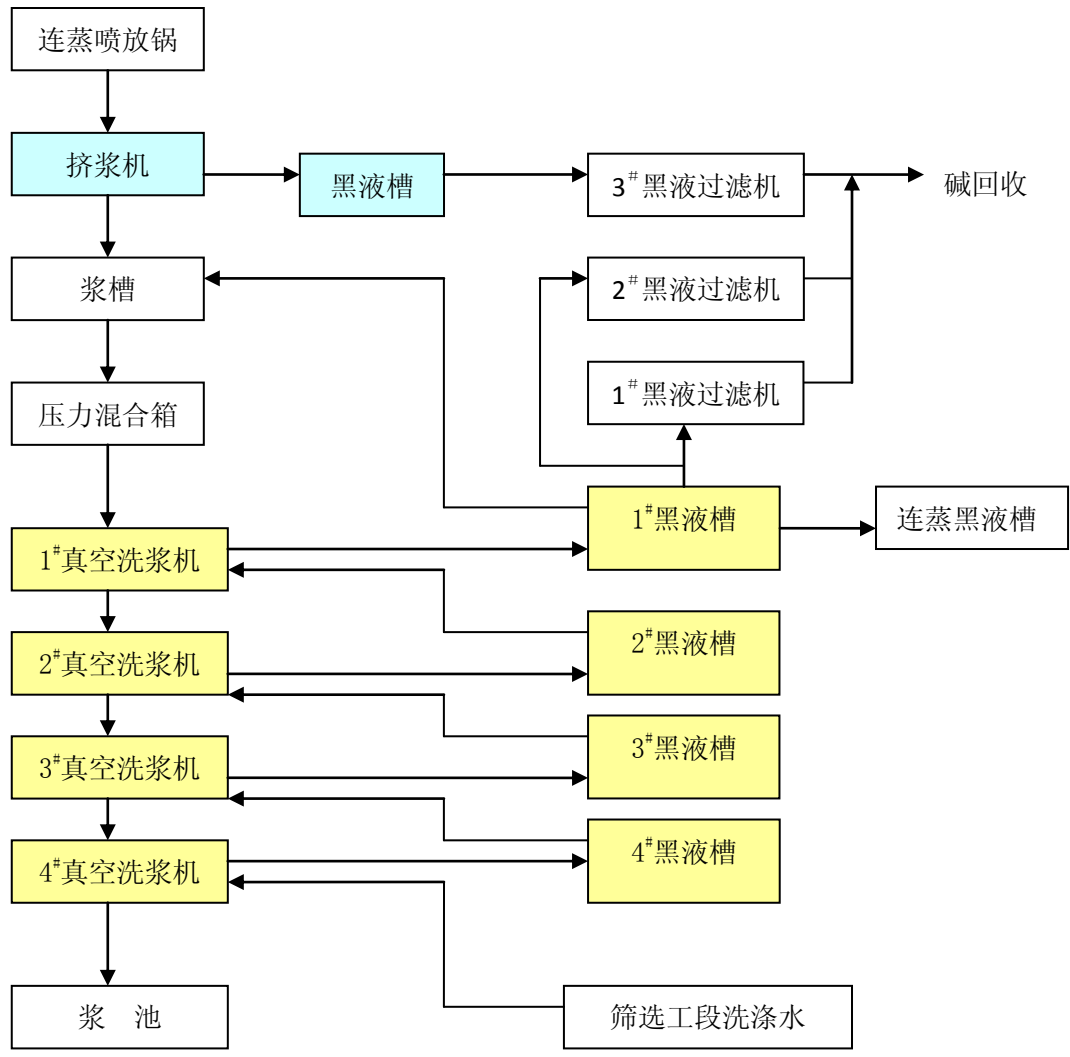


图 4.3 黑液挤压—扩散置换集成提取工艺流程图

传统的挤压或扩散、置换洗涤设备，均不利于改善逆流洗涤液对黑液的置换、扩散作用效果，对纸浆的洗涤作用也较差，难以使黑液提取率达到 85%以上或更高。如用挤浆机洗涤时，挤压后出浆与较低浓度的逆流洗涤液（或热水）混合效果差、黑液扩散作用小、洗涤效果差，这种挤浆系统单台提取率为 50%~60%，两台串联提取率约为 75%，3 台串联仅达到 80%；若用鼓式机或带式机洗涤，其中鼓式真空洗浆机每段出浆都需要在中间槽用较低浓度的逆流洗涤液混合稀释

后，再进入下一段进行过滤置换洗涤，该机扩散洗涤作用较好，但鼓面浆层的喷淋置换洗涤效果较差。而带式洗浆机虽置换洗涤效果尚好，但段与段之间没有浆料混合洗涤槽，导致其扩散洗涤作用小，此外还存在“黑边”现象，造成黑液滴漏较多。以上两种洗浆设备的四段逆流置换洗涤的黑液提取率均低于 85%。此外，单独使用洗浆生产能力不易提高。

表 4.1 示出了挤浆机、鼓式或带式真空洗浆机两者单独或串联使用及与黑液挤压—扩散置换集成提取技术相组合的运行效果。

从表 4.1 第（二）②、③项可以看出，采用黑液挤压—扩散置换集成提取及封闭筛选组合的系统，用高浓高压挤浆机将粗浆中所含黑液的 50%~60%挤出，然后再经鼓式或带式机进行四段逆流扩散置换洗涤，这样可以使黑液提取率达到 88%~90%，黑液提取率最高。

表 4.1 麦草浆黑液不同提取工艺及设备运行效果对比

黑液提取（及筛选）方式			提取设备黑液固形物提取率（%）		
（一） 单独 使用	①挤压	一般类型挤浆机—开式筛选	一段挤	二段挤	三段挤
			50~60	75	80~85
	②扩散置换	鼓式机—开式筛选	三段洗	四段洗	五段洗
			70	84	86~88
		带式机—开式筛选	四段洗≤80		
（二） 组合 使用	①一段挤压过滤—四段鼓式（或带式）机—开式筛选		约≤88		
	②双网挤浆机—三（2+1）段鼓式机—封闭筛选—双辊挤浆机		≤89		
	③双网挤浆机—四（3+1）段鼓式机—封闭筛选		≤90		

技术适用条件：

该技术适用于所有麦草烧碱法化学制浆生产线的黑液提取工段。操作条件为挤压段进浆浓度 6%~12%，进浆压力一般为 0.2~0.3 兆帕；出浆浓度为 27%~33%，真空洗浆系统进浆浓度为 2%~3%，出浆浓度在 10%左右。一段挤浆机+四段逆流真空洗浆机组合的系统，黑液提取率可达到 90%以上。

节能减排效果：

该技术的节能减排效果主要表现在黑液提取率高，化学品和蒸汽回收率相应提高，同时大大减少了污染物的排放，降低了末端治理的负荷和运行费用。

该技术主要物耗能耗指标为：取水量 10~15 吨/风干吨未漂浆，蒸汽消耗 1~1.5 吨/风干吨未漂浆，电耗 80~100 千瓦时/风干吨未漂浆；资源能源回收指标为黑液

提取率 85~90%；主要资源能源产生情况为蒸汽产量 5.5~6 吨/风干吨未漂浆，碱回收量 220~250 吨/风干吨未漂浆。产污情况为由洗涤筛选段进入中段水的 COD 量为 140~220 千克/风干吨未漂浆。

同类传统技术（真空洗浆技术）的物耗能耗指标为：取水量 15~20 吨/风干吨未漂浆，蒸汽消耗 1.0~1.5 吨/风干吨未漂浆，电耗 50~80 千瓦时/风干吨未漂浆。资源能源回收指标为：黑液提取率 75%~82%；主要资源能源产生情况为：蒸汽产量 4.8~5.3 吨/风干吨未漂浆，碱回收量 200~220 吨/风干吨未漂浆。产污情况为：由洗涤筛选段进入中段水的 COD 量为 260~360 千克/风干吨未漂浆。

相比较可知，黑液挤压——扩散置换技术比真空洗浆技术，取水量降低了 10%~50%，黑液提取率提高了 8%左右，回收碱和蒸汽产量均提高 8%左右，中段废水 COD 产生量降低 40%左右。

成本效益分析：

黑液挤压——扩散置换技术设备与基建成本 400~700 万元/(3.4 万吨/年)，若单将真空洗浆技术改造为黑液挤压——扩散置换集成提取技术所需的挤压设备投资为 80~200 万元/(3.4 万吨/年)。该技术的能源成本为 80~120 元/风干吨未漂浆；其他运行成本 10~15 元/风干吨未漂浆。

以某 100 吨浆/天（即 3.4 万吨浆/年）规模的麦草烧碱法漂白化学制浆厂为例，采取本技术后，按照黑液提取率平均由 82%提高到 90%，即提高 8 个百分点计，获得如下的经济效益：碱回收率提高约 8%，碱回收炉产汽量增加约 8%，即碱回收炉年多回收碱 640 吨，相应增加效益 60 万元/年；碱回收炉年多产蒸汽 1.03 万吨/年，相应增加效益 62 万元/年。另外考虑到洗筛全年用水量减少 170 万立方米，节约 85 万元/年；中段废水处理运行费用减少约 $((0.8 \sim 0.58) \times 250 \times 34000 =)$ 187 万元/年。由此可见，一个年产 3.4 万吨规模的麦草浆碱回收系统，每年获经济效益约为：①碱回收多产碱效益+②多产蒸汽效益+③洗筛减少用水量效益+④减少中段废水处理运行费用=60+62+85+187=394（万元）。

从投资看，中段废水处理工程投资由 2950 万元降低至 1920 万元；在原有鼓式或带式洗浆机的基础上，增加配套的挤浆机约需增加投资 250 万元；废水处理工程（碱回收和中段废水处理）总投资减少：中段废水处理工程造价减少费用减去一段挤浆机增加费用（1030 万元—250 万元=）780 万元。

若只考虑增加挤压设备，则投资回收期为 1~2 年（包括设备安装调试）。

应用情况：

目前应用挤压——扩散置换黑液提取技术的产能约为 130 万吨，普及率为 30%左右（现有麦草烧碱法制浆生产线产能按 450 万吨计），国内部分规模以上麦草碱法制浆生产企业进行了技术改造，如河南新乡新亚纸业、山东华金纸业、

山东华泰纸业等。“十二五”末期该技术产能预计增加到 400 万吨以上，占总产能的 75%左右（“十二五”末期总产能按 540 万吨计）。

技术知识产权情况：

国内相关单位及生产企业拥有该技术的相关专利，在设计、制造、应用方面全部实现国产化。如中国制浆造纸研究院于“九五”期间所做的《麦草浆黑液挤压扩散置换提取技术》获得国家认可，并在企业得到推广应用；山西运城市朱乐娃申请的发明专利《纸浆黑液挤压机》（授权号 CN2279373Y）介绍了一种螺旋式挤压机和链条式挤压机联合作用的技术。

4.1.3 废纸鼓式连续碎浆技术

技术介绍：

废纸碎解是在适当的化学和温度条件下，通过机械作用，将原先交织成纸页的纤维最大程度地离解成单根纤维且最大限度地保持纤维的原有形态和强度，并使夹杂其中的轻质、重质杂质与纤维分离。废纸碎解的设备主要有立式间歇碎浆机和鼓式碎浆机，在操作方式上分别代表间歇式和连续式，从碎浆浓度上则分为低浓和高浓。图 4.4 和图 4.5 分别为立式间歇碎浆机和连续转鼓碎浆机的结构示意图。

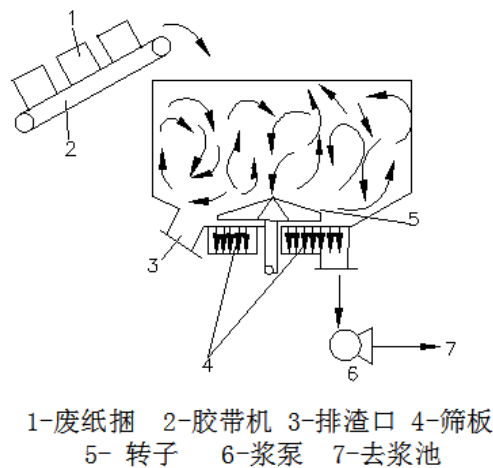


图 4.4 立式间歇碎浆机示意图

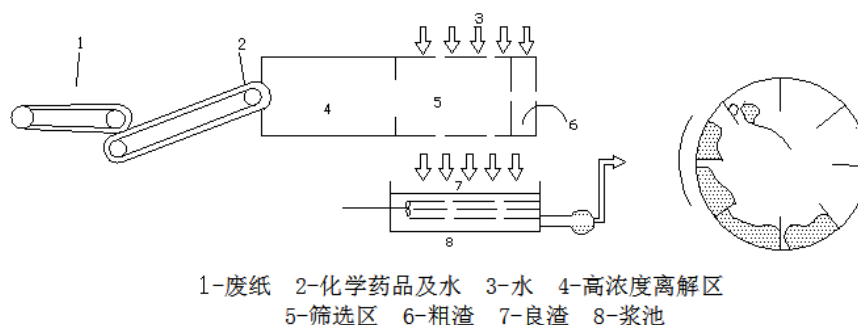


图 4.5 鼓式连续碎浆机示意图

鼓式连续碎浆技术主要工作原理：废纸由输送机送入转鼓式碎浆机，同时加入稀释水和化学药品，以 15~20% 的浓度和 45~50℃ 的温度下将废纸碎解。由于圆筒内壁装有轴向隔板，圆筒转动时，内壁上的隔板重复地把废纸带起并跌落在圆筒底部硬表面上，产生温和的剪切力和摩擦力，使废纸纤维化而不会切断纤维和破坏杂质。当圆筒的转动作用于浆团时，摩擦作用增加，使废纸中油墨、胶料和热熔型胶黏剂等物质从与纤维有效分离。然后，离解的浆料逐步由碎浆区进入筛选区，筛选区一般分为两段或三段，筛孔直径分别为 8mm 和 7mm 或 6mm，浆料在筛选区被稀释至 3.0%~4.5% 的浓度。经筛选后废纸浆中的砂、石、金属等重杂质及绳索、破布条、塑料等体积大的杂质与纤维有效分离，良浆进入碎浆机底部浆槽，粗渣从圆筒尾端排出。

该设备既没有复杂的设备组合也没有反锁的控制程序，一台设备即可完成分离纤维、排渣等过程，且不易出现生产故障。该设备具有良好的除杂能力，对杂质含量也没有特殊要求，废纸可不经分选即可直接使用，可节省大量分选费用。与立式间歇碎浆机相比，动力消耗节省 50% 以上，化学药品可减少 10% 以上，蒸汽节省 60%。由于采用连续运转，生产能力大，单位产能的设备投资费用较低，易维修保养。

技术适用条件：

适用于 200 风干吨脱墨浆/天以上生产能力脱墨浆生产线的碎浆段。

节能减排效果：

鼓式连续碎浆技术物耗能耗指标为：原料消耗 1.2~1.3 吨/风干吨脱墨浆，取水量 1~5 吨/风干吨脱墨浆，NaOH 5~30 千克 /风干吨脱墨浆， Na_2SiO_3 15~35 千克 /风干吨脱墨浆， H_2O_2 15~80 千克 /风干吨脱墨浆，脱墨剂 0.5~5.0 千克/风干吨脱墨浆；电耗 20~30 千瓦时/风干吨脱墨浆。此工段没有废水排出。

同类技术（废纸间歇碎浆技术）的物耗能耗指标为：原料消耗 1.2~1.35 吨/风干吨脱墨浆，取水量 5~25 吨/风干吨脱墨浆，NaOH 5~40 千克 /风干吨脱墨浆， Na_2SiO_3 15~35 千克 /风干吨脱墨浆， H_2O_2 10~80 千克 /风干吨脱墨浆，脱墨剂

1~20 千克/风干吨脱墨浆；电耗 40~80 千瓦时/风干吨脱墨浆。同样，该工段也没有废水排出。

废纸鼓式连续碎浆技术与废纸间歇碎浆技术相比，原料消耗大致相同，但是很好的节水和节电的作用，相对节约取水量 20%~95%，相对节约电耗 25%~75%。

成本效益分析：

鼓式连续碎浆技术与基建成本 600~1200 万元左右/(10 万吨/年)。

该技术的运行成本为：原料、辅料成本 1800~2800 元/风干吨脱墨浆，能源成本 15~40 元/风干吨脱墨浆（工业用水价格按 3 元/立方米、用电价格按 1 元/千瓦时计），其他运行维护成本在 10 元左右/风干吨脱墨浆。

按某厂吨浆节约取水量 10 吨左右，节约用电 35 千瓦时左右计算，（工业用水价格按 3 元/立方米、用电价格按 1 元/千瓦时计），则直接能源成本效益约在 65 元/吨风干吨脱墨浆左右。另外，减少分选人员的人工成本及运行稳定减少停机检修带来的效益也相当可观。使用该技术本工段投资回收期约为 2~3 年。

技术应用情况：

目前全国废纸脱墨浆总产能为 700 万吨左右，现应用鼓式连续碎浆技术的产能约为 250 万吨，即该技术普及率为 36%左右。主要集中在部分大型脱墨浆生产企业，如 APP、山东华泰集团、福建南纸等。若按 5%的年增长率计算，“十二五”末废纸脱墨浆总产能预计增加到 900 万吨左右，而应用该技术的产能预计推广到 630 万吨（包括新建和改造），推广比例约为 70%左右。

技术知识产权情况：

目前，国内大型的脱墨浆生产线所采用的鼓式连续碎浆系统均为国外引进技术。转鼓式碎浆机最早由 Andritz 公司根据转筒洗衣机的原理研制开发的，命名为 Fibere Flow 圆筒式连续碎浆机。近年来，Voith 公司也推出了一种新型的更紧凑、更节能的 TwinDrum 双鼓式碎浆机，Metso 公司也推出了从圆筒剥皮机结构衍生出的 Optislush 鼓式碎浆机。国内许多企业或个人也拥有相关的知识产权，如济宁华一轻工机械有限公司的发明专利“鼓式碎浆机”（授权专利号 CN2659931 Y），张吉祥发明的“鼓式高浓纤维疏解机”（授权专利号 CN2725344 Y），孙树广发明的“复合碎浆筛选双层转鼓式碎浆机”（授权专利号 CN201288272 Y），诸城市金日东造纸机械有限公司发明的“转鼓式碎浆机筛选除杂机”（授权专利号 CN20147625 U）等。现在国内不少生产企业也已具有设计生产鼓式连续碎浆机的能力。

4.1.4 浮选法脱墨技术

技术介绍：

废纸脱墨技术主要是通过某种有效方式将油墨从纸浆纤维中分离出去，从而达到净化纸浆的目的。洗涤法是最早使用的传统方法，其脱墨原理是基于水力分离的过程，要去油墨粒子要小（1~10 μm ），分散性和亲水性好。典型的洗涤设备一次可除去 85%的油墨。从理论上讲，经过反复洗涤，可除去 99%的油墨。洗涤过程除了去除油墨外，还除去浆中的填料、涂布颜料和细小纤维。但在生产实际中，较大的油墨粒子（>40 μm ）就被纤维层阻留在纸浆中，降低脱墨效果。洗涤法脱墨较干净，所得纸浆白度较高，灰分含量较低，脱墨操作方便，流程简单，工艺稳定，电耗较低，设备费用较低，建厂快。其缺点是用水量大，纤维流失大。该工艺适合小型浆厂或要求浆料灰分含量较低的废纸脱墨。

浮选法是一项具有较好节能减排效果的技术，它利用纤维、填料和油墨等颗粒组分具有的不同表面能来达到分离的一种方法。憎水性颗粒或用表面活性剂使其由亲水性转变为憎水性的颗粒吸附在纸浆悬浮液上的空气泡上，借助浮力与亲水性的纸浆纤维分离。通常油墨粒子在 10~100 μm 时，浮选法脱墨的效果最好。其优点是纤维流失少，得率高，化学药品和用水量较少，污染轻。虽纸浆白度较洗涤法低 3%~4%ISO，设备投资成本较高，工艺要求较严格，动力消耗较大。但综合效果比洗涤法好，省时、省水、省汽、省化学药品，脱墨浆的得率高，是废纸脱墨的发展方向。一般新建厂大多采用浮选法。表 4.2 表示的是浮选和洗涤两种脱墨方法的综合比较结果。图 4.6 和图 4.7 分别为两种脱墨设备的工作原理示意图。图 4.8 为典型浮选槽系统示意图。

表 4.2 浮选法和洗涤法的比较

脱墨方法	浮选法	洗涤法
得率损失%	5~10	15~20
填料和细小纤维	保留	除去
除去的油墨	浓缩的泥浆	很稀
水耗	较低	较高
化学药品成本	稍低	稍高
投资	较高	较低
脱墨浆白度	较低	较高
游离度	较低	较高
强度	较低	较高
不透明度	较高	较低

注：詹怀宇主编，《制浆原理与工程》（第三版）中国轻工业出版社，2009 年，P224

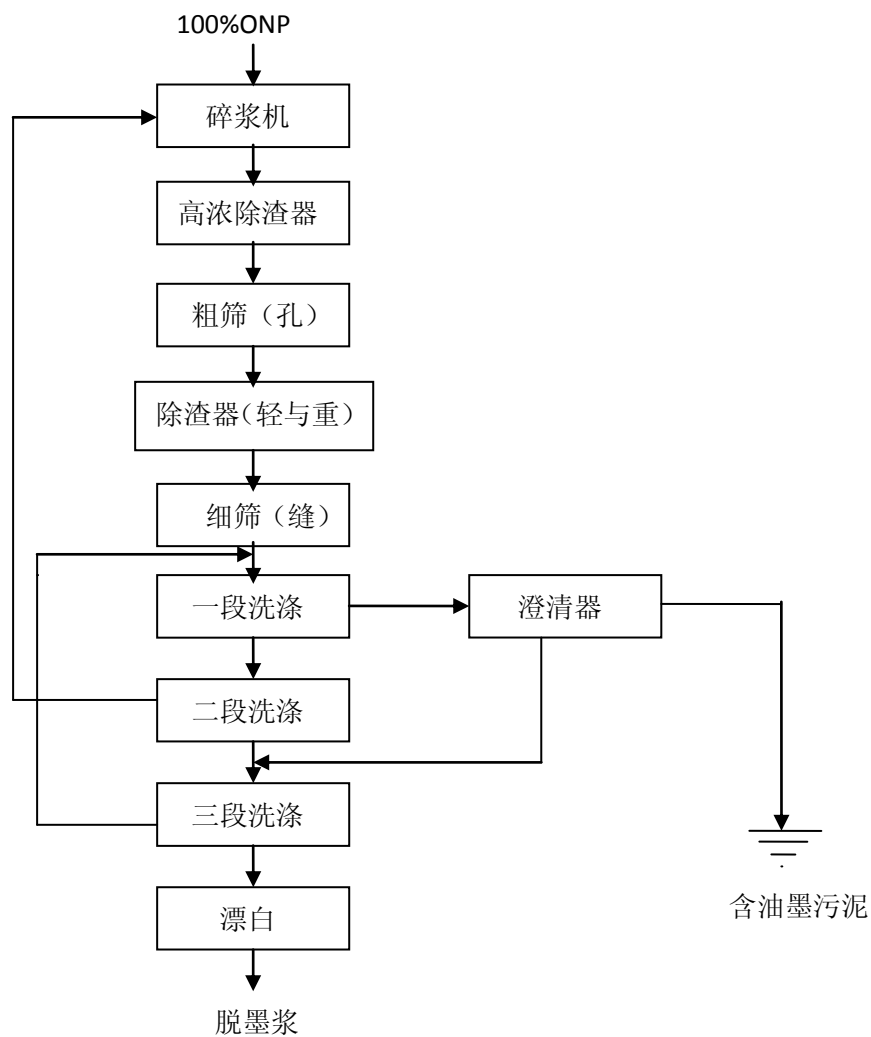


图 4.6 单回路洗涤法脱墨工艺流程图

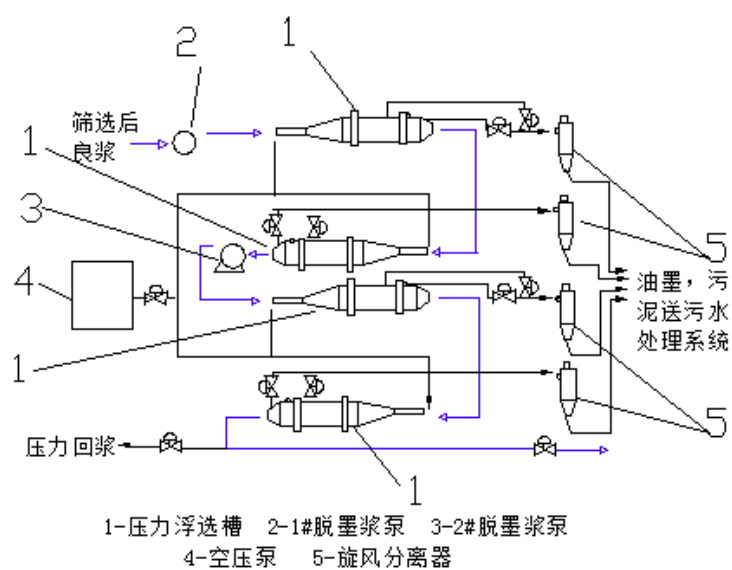


图 4.7 浮选法脱墨工艺流程图

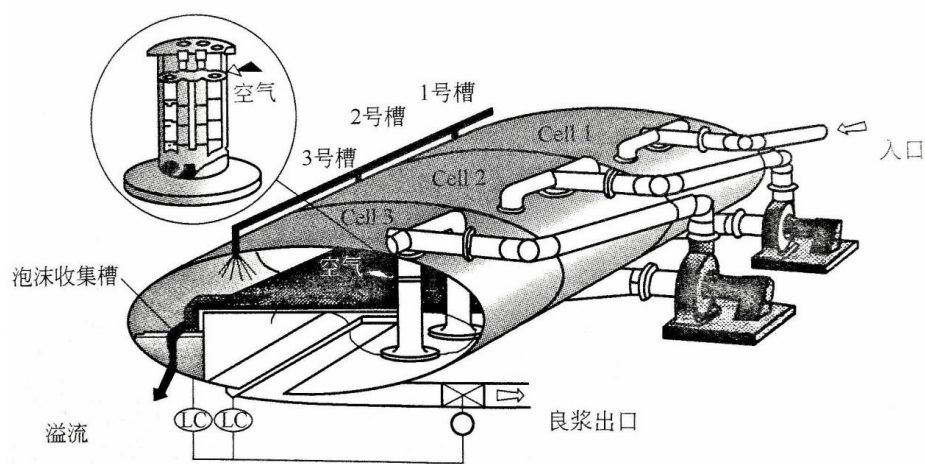


图 4.8 EcoCell 浮选槽系统示意图

技术适用条件:

浮选法脱墨技术适用于所有废纸脱墨浆生产线。

节能减排效果:

浮选法脱墨技术物耗能耗指标为:取水量 1~10 吨/风干吨脱墨浆,电耗 25~50 千瓦时/风干吨脱墨浆。污染物产排指标为:废水排放量 1~10 立方米/风干吨脱墨浆,废水 COD 浓度 3000~4000 毫克/升。

同类传统技术(洗涤法脱墨技术)的物耗能耗指标为:取水量 50~70 吨/风干吨脱墨浆,电耗 8~15 千瓦时/风干吨脱墨浆。污染物产排指标为:废水排放量 40~65 立方米/风干吨脱墨浆,废水 COD 浓度 2500~4000 毫克/升。

浮选法脱墨技术与洗涤法相比,电耗虽有所增加,但是相对节约取水量达到 80~98%,相对废水减排量 75%~98%。

成本效益分析:

该技术设备成本 200~300 万元左右/(10 万吨/年产能生产线),能源成本 20~50 元/风干吨脱墨浆,其他运行成本 10 元左右/风干吨脱墨浆。

以某厂吨浆水耗节省 50 吨/风干吨脱墨浆以上,废水减排 50 吨/风干吨脱墨浆以上计,吨浆成本约降低 150 元以上,水处理费用约降低 90 元以上,该项成本效益约在 240 元/风干吨脱墨浆以上。该设备投资回收期约为 2 年左右。

技术应用情况:

国内目前应用浮选法脱墨技术的生产线产能约为 280 万吨左右,普及率为 40%左右(现有废纸脱墨制浆生产线产能按 700 万吨计),国内规模以上废纸脱墨浆生产企业采用该技术,如 APP、山东华泰集团、福建南纸等。“十二五”末期该技术产能预计增加到 750 万吨以上,占总产能的 83%左右(“十二五”末期总

产能按 900 万吨计)。

技术知识产权情况:

国内大型的脱墨浆生产线所采用的浮选设备主要为引进技术。国外生产的浮选设备主要有: 上世纪 70 年代开发的 Swemac 立式圆柱形浮选机, Lamort 对流式浮选机, EscherWyss 阶梯扩散式浮选机, Voith 椭圆形卧式浮选机 (EcoCell 浮选槽), Beloit 压力浮选槽, 卡米尔旋风分离式浮选脱墨机。国内相关企业或个人拥有相关知识产权, 如江门市大中科技发展有限公司发明的“一种废纸脱墨浮选装置”(授权专利号 CN2441844 Y), 王育民发明的“废纸脱墨浮选机”(授权专利号 CN2346507 Y), 日本王子制纸株式会社发明的“浮选机及废纸脱墨处理方法”(授权专利号 CN101105013 A) 等。同时国内相关企业也具备了设计和生产能力, 国内生产的浮选脱墨机主要有: Fx 型, ZCF1 型(阶梯式)和 ZCF11~15 型(对流式)浮选脱墨槽等。

4.2 资源能源回收利用技术

(无)

4.3 污染物治理技术

4.3.1 固体废弃物的生物质能源利用技术

技术介绍:

麦草化学制浆生产线在备料和筛浆过程中产生较多的草渣和浆渣等固体废弃物。将这些有机固体废弃物集中, 经一定脱水处理后送焚烧锅炉进行热能利用, 并实现有机固体废弃物的消减。该技术对锅炉有特殊要求, 由于草渣轻、易漂浮, 极易飞入对流管束通道, 为此, 需提高烟气的出口高度, 减少烟气在通道中的燃烧现象。另外, 为了有效防止对流管束通道内烟气温度超过浮尘的熔点, 造成熔融物粘结在对流管束壁上, 产生堵塞烟气通道现象, 需要增大燃烧室、水冷壁面积及旋风口前挡渣管数量, 最大限度地降低进入对流管束后的烟气温度。另外需要根据草渣的特点采用专用的送渣设备保证抛料均匀。图 4.9 示出了备料固体废弃物生物质能源利用流程图。

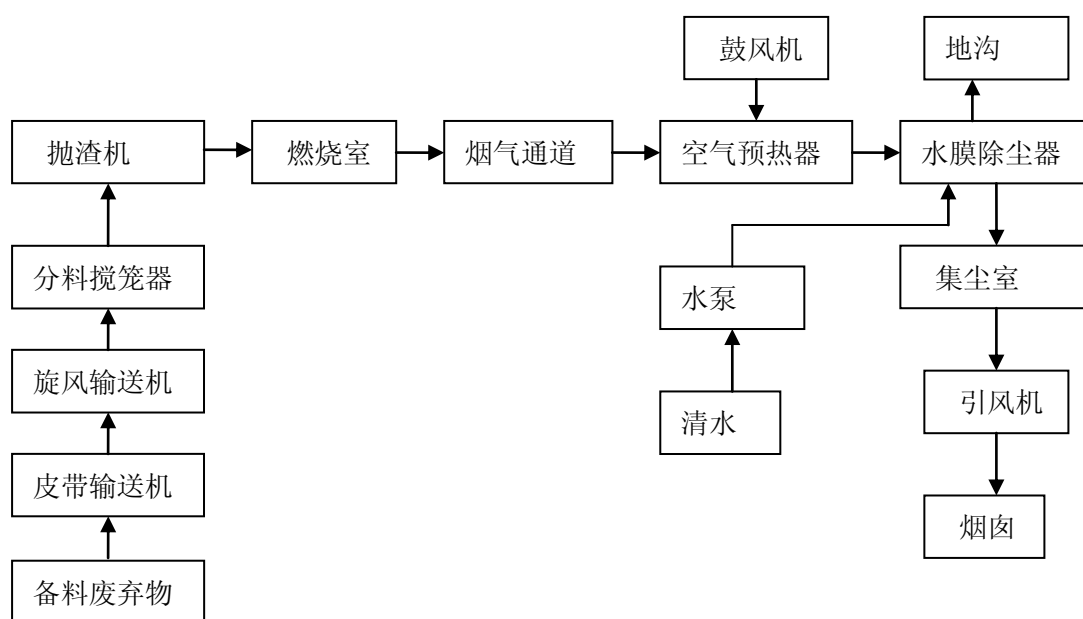


图 4.9 备料固体废弃物生物质能源利用流程图

与将草末等备料废渣废弃或填埋处理相比，该技术将备料废弃物作为能源利用，既消除了麦草备料固体废弃物对环境的污染，同时还能为企业创造良好的经济效益。

技术适用条件：

适用于规模以上麦草烧碱法化学制浆企业。

草渣等有机固体废弃物的焚烧消减及生物质利用，以 300 吨/天麦草制浆厂固废锅炉为例，其主要参数为锅炉实际蒸发量 9~11 吨/小时；锅炉蒸发压力 0.9~1.1 兆帕，热效率大于 80%；本体受热面积 275.4 平方米；空气预热器面积 385 平方米；蒸汽主管公称直径 200 毫米；锅炉选分分离口温度小于 650℃。

节能减排效果：

一般麦草碱法化学浆厂固体废弃物产生量为 0.23~0.30 吨/风干吨漂白浆，相比于传统的直接遗弃或填埋法处理，采用该技术后，固体废弃物减排量约 0.22~0.28 吨/风干吨漂白浆，固体废弃物去除率达 95%以上。同时能够产生能量，较好的实现了节能减排效果。

成本效益分析：

该技术设备投资成本 1000~1500 万元/（10 万吨/年）；单位运行费用 15~20 元/风干吨漂白浆；

净效益 450~480 万元/年（年产 10 万吨烧碱法麦草化学浆生产线，年产蒸汽 79200 吨，成本约 20 元/吨蒸汽，地方用汽价格按 80 元/吨蒸汽计）；故该技术投资回收期约为 3~4 年（包括安装调试期）。

技术推广应用情况：

目前应用固体废弃物的生物质能源利用技术的烧碱法麦草浆产能约为 90 万吨，普及率为 20%左右（现有麦草烧碱法制浆生产线产能按 450 万吨计），国内部分麦草碱法制浆生产企业采用了该技术，如山东华远造纸集团、驻马店白云纸业等。“十二五”末期该技术产能预计增加到 350 万吨以上，占总产能的 65%左右（“十二五”末期总产能按 540 万吨计）。

技术知识产权情况：

该技术知识产权属于国内特种锅炉生产设计单位。

第五章 工艺技术优化组合方案

经考察调研及专家评审，针对漂白麦草化学浆及废纸脱墨浆生产工艺，分别提出一组节能减排技术组合方案，为新建企业技术路线选择或现有企业技术改造提供参考。

5.1 麦草烧碱法漂白化学制浆生产工艺技术组合

工艺技术组合方案：

该组合方案中，备料段采用干湿法备料，蒸煮段采用横管连蒸，在浆料洗涤工段采用黑液挤压—扩散置换集成提取技术，在纸浆筛选工段采用封闭筛选，备料的固体废弃物和筛选出来的浆渣采用生物质能源利用技术进行处理。该组合技术适用于 3.4 万吨/年以上麦草烧碱法化学制浆生产线。

组合技术介绍如下：麦草原料经切草机切断、除尘机除尘之后，送至水力碎解机进行碎解、洗涤处理。合格的草片送入横管连续蒸煮器，在蒸汽和化学药品的作用下完成蒸煮过程。利用挤浆机将喷放出的浆料中 50% 以上的黑液挤出后，再用五段鼓式真空洗浆机进行串联逆流洗涤，同时经过三级封闭筛选得到干净的纸浆。最后将生产过程中产生的备料废弃物及渣浆等有机固体废弃物送生物质焚烧锅炉进行热能利用。具体见图 5.1。

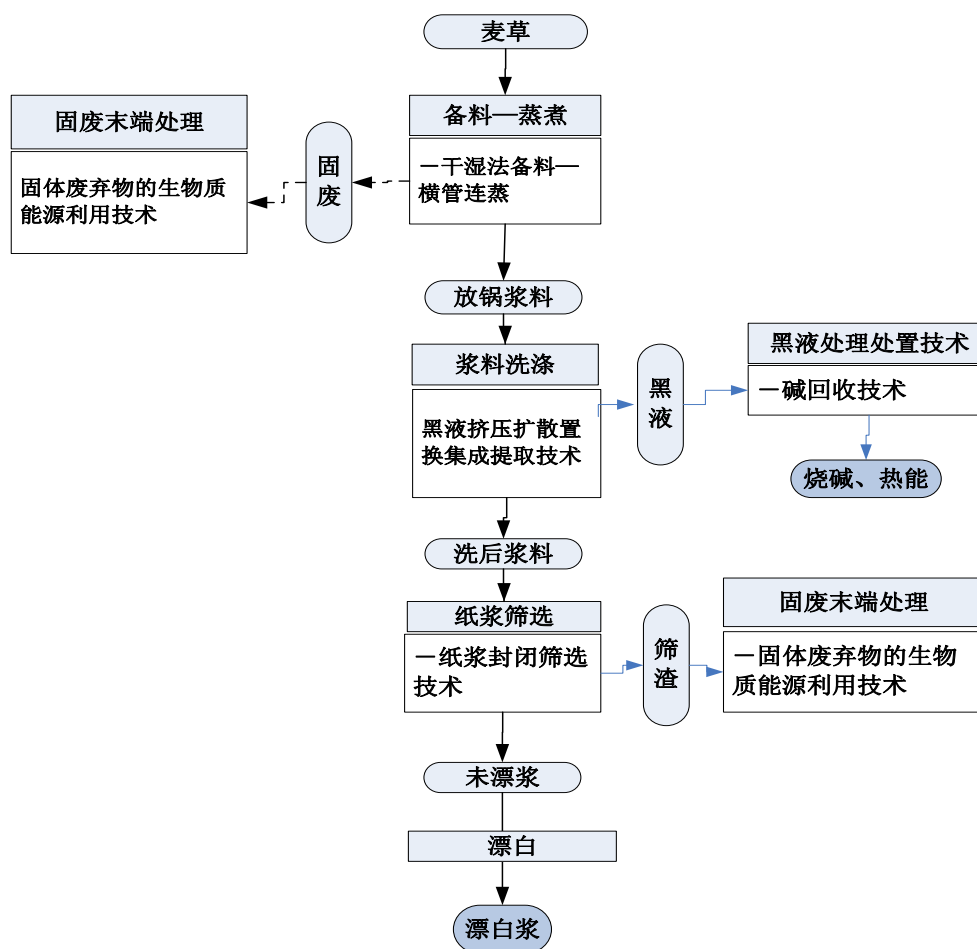


图 5.1 麦草烧碱法漂白制浆先进技术组合示意图

可实现的节能减排水平包括物耗、能耗：原料消耗 2.5~2.8 绝干吨/风干吨未漂浆，取水量 11~30 吨/风干吨未漂浆，蒸汽消耗 2.5~4.0 吨/风干吨未漂浆，电耗 250~450 千瓦时/风干吨未漂浆；

相对节能量：相对节约蒸汽消耗 45%~75%；

产污情况：备料废水排放量 1~12 立方米/风干吨未漂浆，备料废水 COD 浓度 1500~3500 毫克/升，由洗筛段进入中段水的 COD 量为 140~220 千克/风干吨未漂浆；

相对减排量：中段水 COD 减排量提高 20%~40%，固体废弃物减排量 0.22~0.28 绝干吨/风干吨未漂浆，固体废弃物减排量 95%以上；

资源能源回收率：黑液提取率 85~90%，黑液提取率比传统技术提高 8%左右；

副产品产量：蒸汽产量 5.5~6.0 吨/风干吨未漂浆，碱回收量 220~250 吨/风干吨未漂浆，回收蒸汽及化学品产量比传统技术提高 8%左右。

应用该组合技术产生的技术经济效益如下：

设备成本为 2000~4000 万元/(3.4 万吨/年)，原料、辅料成本为 1600~2000 元/风干吨未漂浆，能源成本为 450~800 元/风干吨未漂浆，其他运行维护成本为 60~120 元/风干吨未漂浆。

应用该技术后，投资回收期约为 2~4 年。

工程实例：

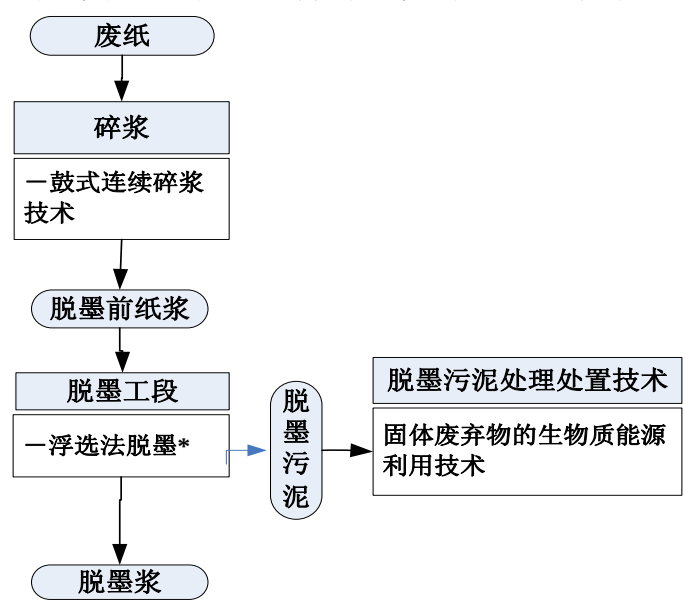
河南驻马店白云纸业有限公司对原有 3.4 万吨/年麦草浆生产线进行技改，采用该工艺技术组合方案的实际应用，已稳定运行 3 年以上，取得了良好的节能减排效果及经济效益。

5.2 废纸脱墨制浆生产工艺技术组合

工艺技术组合方案：

该组合方案中，在废纸碎浆段采用鼓式连续碎浆技术，脱墨段采用浮选法脱墨技术。改组合技术适用于 200 吨/天及以上生产能力的废纸脱墨浆生产线。

组合技术介绍：废纸由喂料运输机送入转鼓式连续碎浆机，加入稀释水和化学品在一定温度和浓度下于碎浆机内碎浆，随着转鼓转动，废纸浆料逐步由碎浆区进入筛选区，筛选出砂石等重杂质及体积大的轻杂质后，良浆进入碎浆机底部浆槽。之后浆料进入前浮选系统进行脱墨处理，再经过精筛选进行进一步筛选和浓缩机脱除水分，最后浆料经过后浮选得到良浆。如图 5.2 所示。



注：*“浮选法脱墨”通常为浮选法与洗涤法结合使用。

图 5.2 废纸脱墨制浆先进技术组合示意图

可实现的节能减排水平包括物耗、能耗：原料消耗 1.2~1.3 绝干吨/风干吨脱墨浆，取水量 1~15 吨/风干吨脱墨浆，NaOH 5~30 千克/风干吨脱墨浆，Na₂SiO₃

15~35 千克/风干吨脱墨浆, H_2O_2 15~80 千克/风干吨脱墨浆, 脱墨剂 0.5~5 千克/风干吨脱墨浆, 电耗 45~80 千瓦时/风干吨脱墨浆;

相对节能量: 相对节约电耗 25~75%, 相对节约取水量 80~98%;

产污情况: 废水排放量 1~10 立方米/风干吨脱墨浆, 废水 COD 浓度 3000~4000 毫克/升;

相对减排量: 废水相对减排量 75~98%。

技术经济分析:

设备成本为 800~1500 万元/(10 万吨/风干吨脱墨浆), 原辅料成本为 1800~2800 元/风干吨脱墨浆, 能源成本为 40~90 元/风干吨脱墨浆, 其他运行维护成本为 20 元/风干吨脱墨浆。

应用该组合技术后, 投资回收期约为 2~3 年。

工程实例:

福建省南纸股份有限公司 20 万吨/年的废纸脱墨浆生产线, 采用该技术组合, 已稳定运行 9 年, 废纸原料消耗 1.2~1.3 绝干吨/风干吨脱墨浆, 新鲜水耗 2~15 吨/风干吨脱墨浆, 电耗 160~230 千瓦时/风干吨脱墨浆, 废水排放量 10~15 立方米/风干吨脱墨浆, 废水 COD_{Cr} 浓度 3000~4000 毫克/升。

第六章 节能减排新技术动态

本章介绍了两个国内外在节能减排方面的新技术,包括处于研发阶段或刚刚在进行生产实践的技术。

6.1 麦草无元素氯漂白技术

技术介绍:

ECF 即无元素氯(氯气及次氯酸盐)的漂白工艺。通常是以 ClO_2 取代氯气及次氯酸盐进行漂白,二氧化氯是通过游离基放出原子氧对木素发色基团进行氧化来实现漂白,它能低成本,高效率地将纸浆漂至高白度,并且白度稳定。同时还能维持纸浆的高强度,可大大降低纸浆和漂白废水中可吸附有机卤化物

(AOX)的含量,降低中段废水的色度和 COD,在第一个漂白阶段,元素氯可替换成 ClO_2 , ClO_2 中的氯较 Cl_2 中的氯具有五倍强的氧化能力,且具有相同的脱木素选择性。用氧气或过氧化氢强化的碱抽提段,可增强氧化漂白效应,从而在最终 ClO_2 漂白段之前降低纸浆中的残留木素含量。

技术试验示范效果:

该技术可有效降低 AOX 的发生量,当 ClO_2 取代度达到 50%时, AOX 的排放量可降低 50%以上,二噁英可降低到检测不出的水平。

技术投资及效益分析:

该工艺可应用于所有漂白烧碱法麦草浆厂。现有采用含氯漂白工艺的制浆厂改造为 ECF 工艺时,应升级二氧化氯发生器,以满足二氧化氯用量增大的需求。采用甲醇还原法制备 ClO_2 系统,综合成本 1.10 万元/吨,改用 ECF 漂白技术投资估算,采用国产设备,对于纸浆产量为 5 万吨/年,二氧化氯制备投资 1000 万元,漂白工段设备投资 1200 万元。

技术应用前景分析:

该技术是产业政策鼓励发展的技术,新建项目禁止采用元素氯(氯气)漂白工艺,现有企业的含氯漂白工艺应逐步淘汰,预计在未来的技改项目中无元素氯漂白将逐步推广应用,成为漂白的主流技术。

6.2 碱回收白泥精制填料碳酸钙技术

技术介绍:

目前麦草碱法化学浆厂的碱回收系统基本上解决了大部分废液处理的问题,

但碱回收过程产生的白泥带来的第二次污染问题成为工厂治理的难题。很多企业通过填埋等手段处理，既污染环境也浪费资源。生产 1 吨碱将产生 1.3~1.4 吨的白泥，其最大干度为 60%左右。传统碱回收白泥处理方法有以下几种：石灰回收法投资成本高，工艺复杂，生产的石灰质量很难保证，运行成本高，同时只适应木材制浆碱回收白泥的处理；对于非木材原料制浆碱回收白泥，石灰再烧技术无法满足；直接填埋法占用耕地、产生运输费用、带来环境污染。

白泥回收精制碳酸钙生产工艺包括对传统苛化的工艺流程的优化改造和白泥精制碳酸钙工艺过程两部分：苛化的工艺流程的优化改造包括在原有的工艺基础上增设石灰分级、绿液提纯、绿泥处理、绿液过滤、过量灰的去除等部分和苛化工艺条件的优化；白泥精制碳酸钙精制工艺包括脱碱、除渣、洗涤与调浓、pH 值调节与稳定、防菌处理、匀整等部分。

技术试验示范效果：

一般麦草碱法化学浆厂白泥产生量 0.38~0.45 吨/风干吨浆，采用该技术后，白泥去除效率为 100%，即白泥减排量可达 0.38~0.45 吨/吨产品。

技术投资及效益分析：

适用于规模以上麦草碱法化学浆企业。

单位投资成本 500~600 元/吨碳酸钙；单位运行费用 200~250 元/吨碳酸钙（取水量 $\leq$ 20 吨/吨碳酸钙，电耗 $\leq$ 150 千瓦时/吨碳酸钙，工业用水价格按 3 元用电价格按/吨，0.8 元/千瓦时计）；

净效益 300~400 万元/年（按 2 万吨碳酸钙/年规模计）；

投资回收期 4 年左右。

技术应用前景分析：

目前该技术普及率为 10%左右，“十二五”预计推广比例为 40%左右；国内只有少量规模以上企业采用该技术，如河南驻马店白云纸业、山东银河纸业等。

二、皮革行业节能减排先进适用技术指南

第一章 导言

1.1 编制目的

为制革及毛皮加工企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考；
为皮革行业节能减排技术推广配套政策提供依据。

1.2 适用范围

适用于制革及毛皮加工企业技术领域的节能减排工作，包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造等。

1.3 编制依据

GB8978 污水综合排放标准
GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准
GB 9078 工业窑炉大气污染物排放标准
GB 13271 锅炉大气污染物排放标准
GB14554 恶臭污染物排放标准
GB18597 危险废物贮存污染控制标准
GB 18599 《一般工业固体废物处理标准》
GB/T 2589 综合能耗计算通则
GBZ 1 工业企业设计卫生标准
GBZ 2 工作场所有害因素职业接触限值
HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）
HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）
HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）
《制革、毛皮工业污染防治技术政策》（环发[2006]第 38 号）
QB_T_2262 皮革工业术语

1.4 本指南所引用的术语及定义

1.4.1 原料皮

制革的基本原料取自各种动物（主要是家畜）的皮，包括制革加工前未经或已经防腐处理的皮。

1.4.2 盐湿皮

用大量盐腌透的湿皮，保存期较长。

1.4.3 灰皮

处于浸灰工序及浸灰完成的皮，皮已膨胀，毛已除去。

1.4.4 鞣制

胶原蛋白与鞣质相结合，性质发生根本改变的过程，即由皮变成革。

1.4.5 涂饰

用涂饰剂在皮革表面进行掩饰性修饰的统称。

1.4.6 鞣剂

能进到皮组织中去，而且能改变皮的性质，使皮变成具有柔软性、弹性、强度好、耐水、耐热、耐腐蚀、有化学稳定性的革的物质。

1.4.7 无铬皮废物

制革生产过程中产生的各种不含铬的皮类固体废物，如原料皮废料、去肉肉渣、毛、裸皮废料等。

1.4.8 含铬皮废物

制革生产过程中产生的各种含铬的皮类固体废物，如铬鞣后的削匀皮屑、修边的边角余料、磨革粉尘等。

1.4.9 粒面革、二层革

在皮革加工过程中，较厚的动物皮（如牛皮、猪皮、马皮等）需经过剖成几层，以获得厚薄一致的皮革并可获得更多数量的皮革。动物皮本来生长毛的一面为头层皮，用头层皮做成的保留并使用动物皮本来表面的皮革叫粒面革。头层皮下面一层为二层皮，用二层皮做的皮革即为二层革。

第二章 行业资源能源消耗及产排污情况

结合国内外企业调研与比较,将皮革行业的资源能源消耗与污染排放水平划分为四个等级:国内平均、国内一般、国内先进、国际先进,为企业判定自身节能减排水平提供参考依据。

2.1 行业类型划分

为了使耗能排污水平能详细、全面反映实际,同时兼顾行业节能减排技术的适用性,并考虑与相关标准的对接性,对皮革行业划分为猪皮、牛皮、羊皮、毛皮四类企业。

2.2 能源消耗情况

2.2.1 能源消耗特点

皮革企业使用较多大型机械化设备,耗能量较大,这一点在大型企业中更为明显。电气设备数量多、小功率设备多,一般磨革机、削匀机、转鼓、空压机、曝气机、水泵等是皮革企业的主要耗电设备。

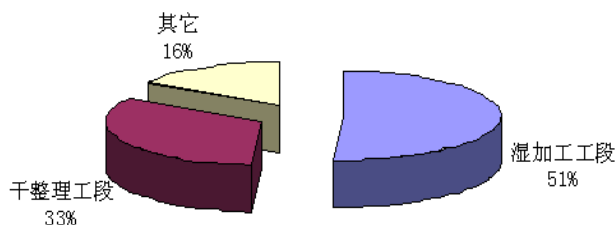


图 2.1 制革企业各工段一般能耗对比

2.2.2 能源消耗水平

表 2.1 能源消耗国内平均水平

能源消耗指标	类型	单位	国内平均水平
综合能耗指标	猪皮	千克标准煤/吨原料皮	650
	牛皮	千克标准煤/平方米成品革	≤2.9
	羊皮	千克标准煤/平方米成品革	≤3.6

注:依据和数据来源于项目调研,此数据代表 2010 年不同规模企业的调研数据平均水平。

表 2.2 能源消耗清洁生产水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平		
			国内清洁生产一般水平	国内清洁生产先进水平	国际清洁生产先进水平
清洁生产标准综合能耗指标	猪皮	千克标准煤/吨原料皮	540	480	440
	牛皮	千克标准煤/平方米成品革	≤2.4	≤2.2	≤2.0
	羊皮	千克标准煤/平方米成品革	≤3.0	≤2.4	≤1.8

注：依据和数据来源于 HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）；HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）；HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）和项目调研。

表 2.3 能源消耗总量

	2008	2009
能源消耗总量（106 吨标准煤）	2.22	2.15

注：依据和数据来源于项目调研。

2.3 资源消耗情况

2.3.1 资源消耗特点

表 2.4 典型制革生产工序废水排放量

单位:吨/吨原皮

原皮种类	浸水	脱脂	浸灰/脱毛	脱灰/软化	浸酸鞣铬	复鞣加脂	整饰	其他 ¹
牛皮	8-14	0-4	6-11	9-13	3-6	14-19	4-6	1-2
猪皮	8-18	4-6	7-16	8-20	4-8	10-24	3-6	1-2
羊皮	7-10	2-4	6-9	9-12	3-4	10-15	2-4	1-2

注 1：其他废水包括车间冲洗、配套系统排水和生活污水等。皮革行业耗水较大的环节主要集中在湿场操作工段。采用小液比、改流水洗为闷水洗，加大废液循环利用率等将降低新鲜水的消耗。

2.3.2 资源消耗水平

表 2.5 资源消耗国内平均水平

资源消耗指标	类型	单位	国内平均水平
得革率指标	猪皮	粒面革	平方米成品革/平方米原料皮
		二层革	平方米成品革/平方米原料皮
			0.88
			0.47

		其他革	平方米成品革/平方米原料皮	0.18
	牛皮	粒面革	平方米成品革/平方米原料皮	≥0.80
		二层革	平方米成品革/平方米原料皮	≥0.50
	羊皮		平方米成品革/平方米原料皮	≥0.80
取水量指标	猪皮		吨/吨原料皮	75
	牛皮		吨/平方米成品革	≤0.48
	羊皮		吨/平方米成品革	≤0.36

注：依据和数据来源于项目调研，此数据代表 2010 年不同规模企业的调研数据平均水平。

表 2.6 资源消耗清洁生产水平

资源消耗指标	类型		单位	消耗水平		
				国内清洁生产一般水平	国内清洁生产先进水平	国际清洁生产先进水平
清洁生产标准得革率指标	猪皮	粒面革	平方米成品革/平方米原料皮	0.9	0.9	0.95
		二层革	平方米成品革/平方米原料皮	0.5	0.55	0.6
		其他革	平方米成品革/平方米原料皮	0.2	0.35	0.45
	牛皮	粒面革	平方米成品革/平方米原料皮	≥0.85	≥0.90	≥0.92
		二层革	平方米成品革/平方米原料皮	≥0.56	≥0.60	≥0.63
	羊皮		平方米成品革/平方米原料皮	≥0.85	≥0.95	≥0.99
清洁生产标准取水量指标	猪皮		吨/吨原料皮	62	52	47
	牛皮		吨/平方米成品革	≤0.40	≤0.36	≤0.32
	羊皮		吨/平方米成品革	≤0.3	≤0.27	≤0.15

注：依据和数据来源：HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）；HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）；HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）和项目调研。

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

废水：

皮革的生产要经过浸水、浸灰脱毛、脱灰、浸酸、鞣制、中和、加脂、染色等多种复杂的物理化学过程，使用了大量的化工材料，如酸、碱、盐、硫化钠、石灰、表面活性剂、铬鞣剂、加脂剂、染料、有机助剂等，除一部分被吸收外，很大一部分进入废水中造成污染。因此制革废水组分复杂，浓度高，色度大，有一定的毒性，属于污染严重且较难处理的工业废水。制革废水主要来自于生皮预处理和鞣制过程，这两股水量分别占废水总量的 48%和 28%。浸灰脱毛废水是污染物负荷最大的一股废水，水量占生产废水总量的 20%以上，含有大量的石灰、硫化物、色素、可溶性蛋白、脂肪、毛发以及有机物。除此之外还有中和加脂废水，染色废水等。由于制革工艺过程的特殊性，污染物负荷相差较大的各股废水呈间歇性排放，综合废水在一天中不同时段水量水质波动很大，最大瞬时水量是平均水量的 2~3 倍。

另外，生产过程中产生的废水还包括地面冲洗水、少量转鼓清洗水等。皮革生产属湿态作业，车间中的地面冲洗水中污染物成分和工艺废水基本相同。

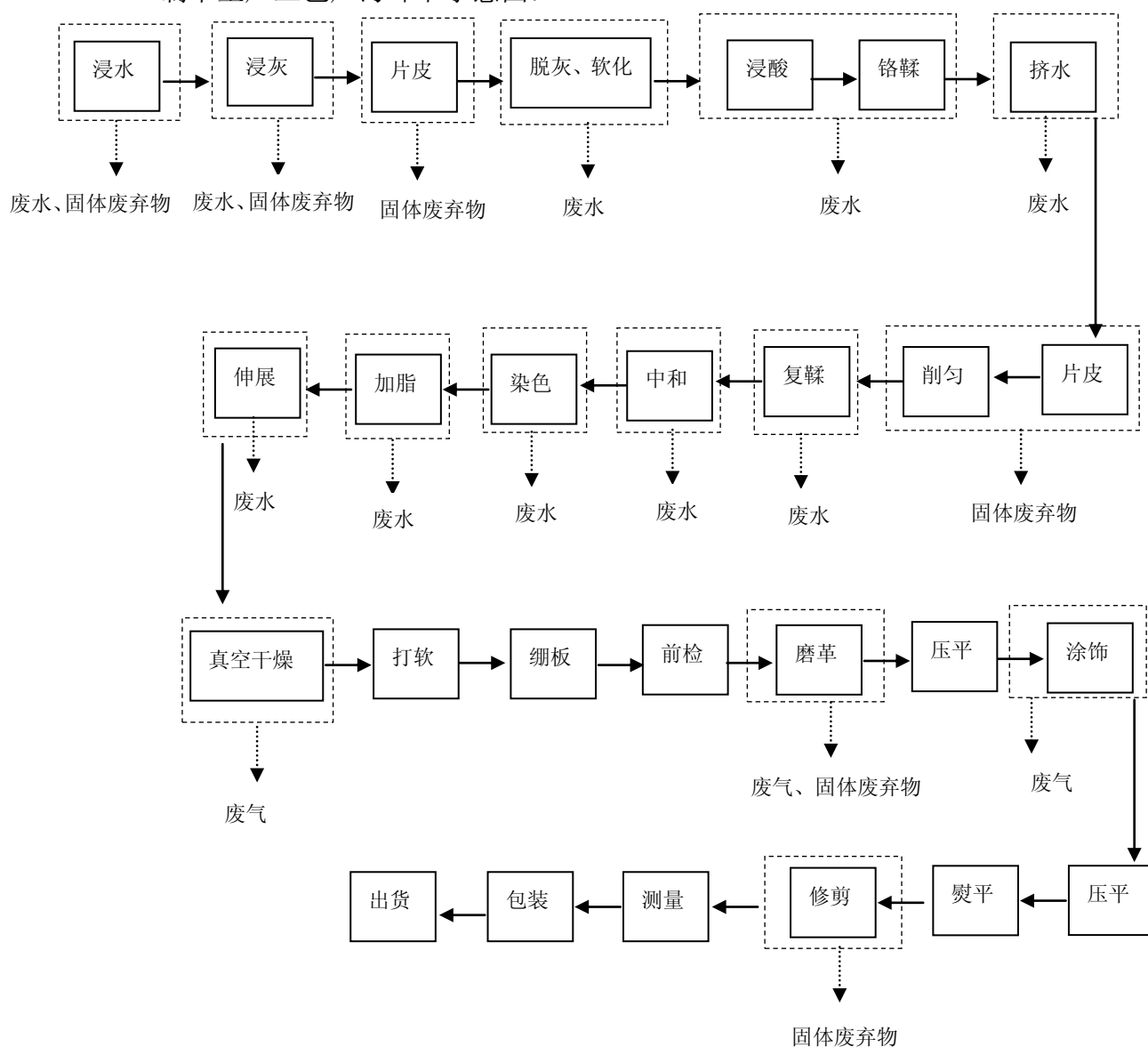
废气：

部分生产工序由于要添加铵类化合物，因此车间内有少量氨气释放。

固废：

皮革下脚料是皮革企业产生的主要固体废弃物。皮革下脚料来源于制革工艺过程中的修边、去肉、削匀、后整理等工序中。

制革生产工艺产污环节示意图：



2.4.2 污染物排放水平

表 2.7 水污染物排放国内平均水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平
			国内平均水平
废水产生量指标	猪皮	吨/吨盐湿皮	72
	牛皮	吨/平方米成品革	≤0.43
	羊皮	吨/平方米成品革	≤0.33
COD 指标	猪皮	千克/吨盐湿皮	170
	牛皮	克/平方米成品革	≤1020

	羊皮	克/平方米成品革	≤480
氨氮指标	猪皮	克/平方米成品革	≤84
	牛皮	克/平方米成品革	≤87
	羊皮	克/平方米成品革	≤72
总铬指标	猪皮	克/平方米成品革	≤7.2
	牛皮	克/平方米成品革	≤8.7
	羊皮	克/平方米成品革	≤0.8

注：依据和数据来源于项目调研，此数据代表 2010 年不同规模企业的调研数据平均水平。

表 2.8 水污染物排放清洁生产水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平		
			国内清洁生产一般水平	国内清洁生产先进水平	国际清洁生产先进水平
清洁生产标准 废水产生量指标	猪皮	吨/吨盐湿皮	60	50	45
	牛皮	吨/平方米成品革	≤0.36	≤0.32	≤0.28
	羊皮	吨/平方米成品革	≤0.27	≤0.20	≤0.12
清洁生产标准 COD 指标	猪皮	千克/吨盐湿皮	140	100	60
	牛皮	克/平方米成品革	≤850	≤740	≤630

续表 2.8 水污染物排放清洁生产水平

	羊皮	克/平方米成品革	≤400	≤300	≤150
清洁生产标准 氨氮指标	猪皮	克/平方米成品革	≤70	≤60	≤60
	牛皮	克/平方米成品革	≤72	≤58	≤45
	羊皮	克/平方米成品革	≤60	≤40	≤30
清洁生产标准 总铬指标	猪皮	克/平方米成品革	≤6.0	≤5.3	≤5.3
	牛皮	克/平方米成品革	≤7.2	≤4.8	≤3.5
	羊皮	克/平方米成品革	≤0.6	≤0.5	≤0.3

注：依据和数据来源：HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）；HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）；HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）和项目调研。

表 2.9 皮类固体废物排放国内平均水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平
			国内平均水平
皮类固体废物产生量指标	猪皮	千克/平方米成品革	≤0.84
	牛皮	千克/平方米成品革	≤0.9
	羊皮	千克/平方米成品革	≤1.0

注：依据和数据来源于项目调研，此数据代表 2010 年不同规模企业的调研数据平均水平。

表 2.10 皮类固体废物排放清洁生产水平

能源消耗指标	类型	单位	消耗水平		
			国内清洁生产一般水平	国内清洁生产先进水平	国际清洁生产先进水平
清洁生产标准 皮类固体废物产生量指标	猪皮	千克/平方米成品革	≤0.7	≤0.58	≤0.58
	牛皮	千克/平方米成品革	≤0.7	≤0.6	≤0.5
	羊皮	千克/平方米成品革	≤0.8	≤0.6	≤0.4

注：依据和数据来源于 HJ/T 127 清洁生产标准 制革行业（猪轻革）；HJ 448 清洁生产标准 制革工业（牛轻革）；HJ 560 清洁生产标准 制革工业（羊革）和项目调研。

表 2.11 行业污染物排放情况

污染物排放量	2008 年	2009 年
废水（亿吨/年）	1.4	1.4
COD（万吨/年）	3.6	3.5
氨氮（吨/年）	7700	7500

注：依据和数据来源于项目调研

第三章 行业技术现状

皮革是人类的第一件衣裳。在远古时期人们以狩猎为生，打到野兽，肉吃掉，用皮张围在身上取暖遮羞。到 20 世纪，皮革生产已经成为一项现代化工业。随着社会的发展和科技的进步，皮革产业在世界经济、文化、就业等方面的地位越来越不可忽视，皮革产业成为一个常青的产业。

目前，中国皮革全行业年产鞋近 100 亿双，占世界总产量的 50%以上；年产轻革 6.4 亿平方米，占世界总产量的 20%以上；皮革服装、毛皮服装、箱包等均列世界产量榜首。皮革工业的出口创汇在轻工行业中多年位居第一位。上世纪末，中国已成为世界公认的皮革生产大国。2009 年我国规模以上皮革、毛皮及制品行业工业总产值 6033 亿元，同比增长 11.8%。

皮革自诞生那一刻起，就具备了循环经济的要素。皮革行业利用畜牧业的副产品加工成五光十色的皮革与毛皮制品供人类享用，还促进了家畜皮张的销售，提高了养殖的经济效益，拉动了畜牧业的发展。没有皮革的后加工，家畜养殖的效益至少要降低 15%，畜牧行业的增值和发展就会受到严重的影响。因此，作为畜牧业的下游产业，皮革工业与畜牧业形成了互相依赖、相辅相成共同发展的关系。皮革加工过程中也产生了一些废弃物，这些废弃物经过技术处理还可以变废为宝，比如废弃的皮屑可以制胶，等等。当然，生产过程中也产生废水的污染，但皮革行业污水的处理在技术上已经能够解决，关键是要坚持治理、强化监管。因此，皮革产业是可持续发展的产业。

目前，我国皮革行业整体技术水平有待进一步提高，科学技术对皮革工业经济增长的贡献率仅在 35%左右，企业的技术水平与产品发展的要求有较大差距，行业研究开发经费的投入比例一直较低，尤其是忽视基础研究，使行业的技术发展后劲不足，科研院所大专院校等研发的技术工程化比例很低等等。

随着皮革行业的发展和环境保护意识的增强，皮革工业中的清洁生产技术的应用将对世界皮革及皮革制品贸易产生越来越重要的影响。世界皮革业将在以下几个方面加强研究和投资力度：

- (1) 大幅减少皮革生产用水；
- (2) 加强生产过程控制，提高化学材料的利用率，选用环保化学材料；
- (3) 加强动物蛋白资源的高值转化及综合利用。

我国是一个人口众多、人均资源和水资源贫乏的国家，对此必须充分借鉴国外发达国家几十年工业发展的经验，结合我国国情推动皮革行业节能减排工作的开展。只有尽可能避免或减少制革生产过程中可能产生的污染物，并充分地制

革固体废弃物加以资源化利用，才能实现制革工业的可持续发展。

3.1 行业技术结构

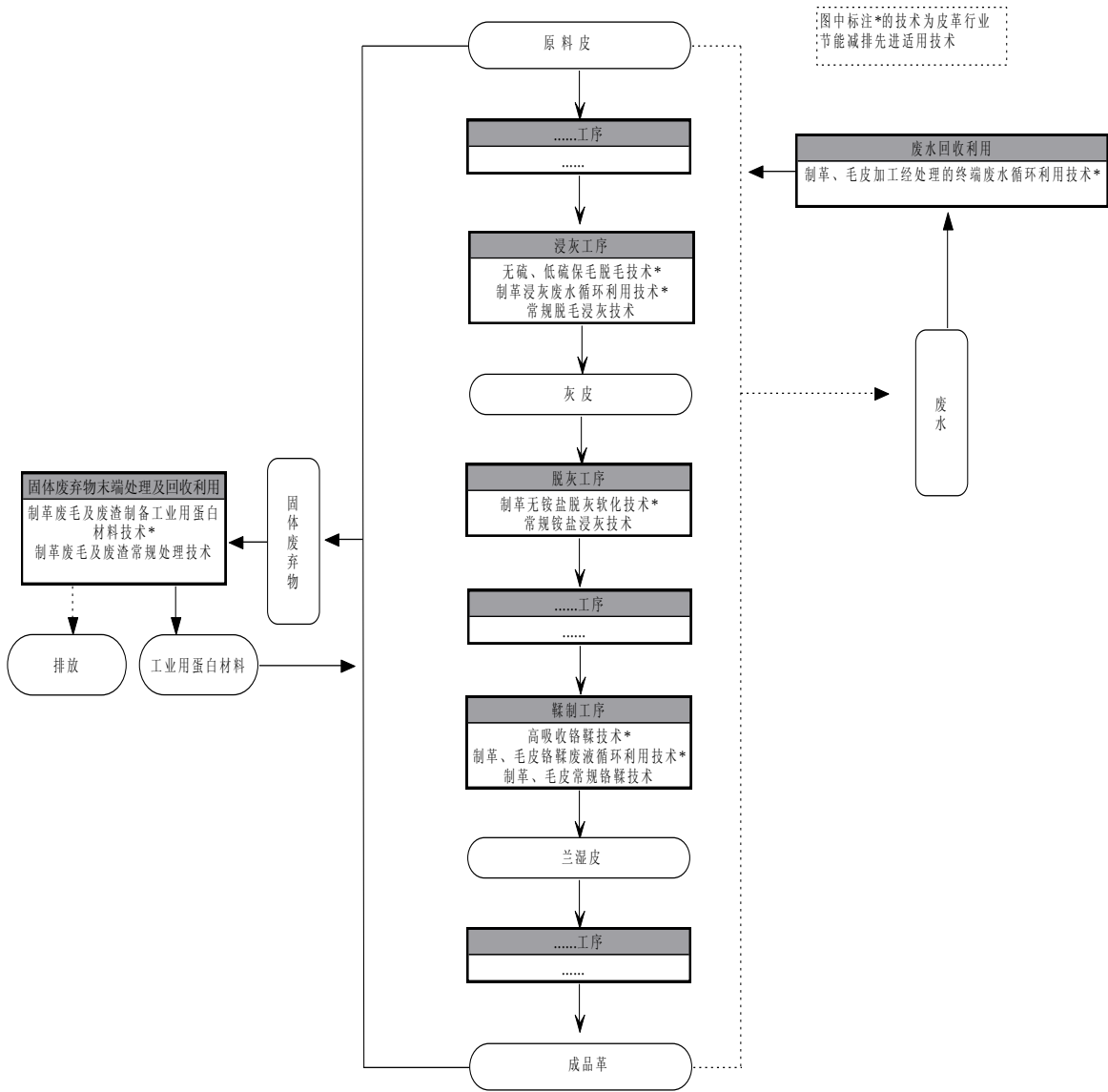


图 3.1 皮革行业技术结构图

从皮革行业生产全过程考虑，根据产排污的情况，确定浸灰工序、脱灰工序、鞣制工序三个工序为重点节点工序。其中，浸灰工序、脱灰工序为皮革行业氨氮、COD 的主要来源工序，鞣制工序为皮革行业总铬的主要来源工序。浸灰工序传统的技术是毁毛脱毛浸灰技术，即采用化学品将皮张上的毛完全溶解而去除，这样浸灰废水中含有大量的有机物，COD、BOD 含量很高，还含有大量的硫化物。在浸灰工序，可采用的先进适用技术为无硫、低硫保毛脱毛技术、制革浸灰废水循环利用技术。采用无硫、低硫保毛脱毛技术，不再将皮张上的毛溶解，而是将其毛根与皮张分离，毛的整体基本保持完好，再将毛分离过滤出来，这就大大降

低了浸灰废水中有机物、COD、BOD、硫化物的含量。使用制革浸灰废水循环利用技术，将大大降低浸灰废水的排放，也将节省新鲜水的取用。鞣制工序传统的技术常规铬鞣，铬鞣剂的利用程度较低，鞣制废水中含铬量较高。鞣制工序可采用的先进适用技术为高吸收铬鞣技术、制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术。高吸收铬鞣技术可以使铬的利用率达到 95%以上，可以节约铬粉用量 24%~42%，并能大大降低废液中的铬含量。采用制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术，将铬鞣废液进行一定处理后用于循环再利用，可减少废水的排放，减少铬的排放，并能节省铬鞣剂用量。另外，生产过程产生的综合废水经过处理，可以回用于生产，采用的先进适用技术为制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术，可减少生产用水的消耗，而传统技术是将处理后的废水进行排放，一定程度上浪费了水资源。生产过程产生的各种固体废弃物，如皮渣、皮屑、毛等，传统生产一般就是直接扔弃或填埋，造成污染。可以采用制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术，将这些固体废弃物进行回收利用，开发各种工业用的蛋白材料，在减少固体废弃物排放的同时还能产生一定的经济效益。

3.2 行业技术水平

皮革行业先进适用技术在现有市场中所占的份额（技术普及率）见下表。

表 3.1 皮革行业节能减排技术水平现状

先进适用技术名称	所属种类	该先进适用技术占现有市场份额	其他一般技术占现有市场份额
无硫、低硫保毛脱毛技术	生产过程节能减排技术	10%	90%
制革浸灰废水循环利用技术	生产过程节能减排技术	3%	97%
制革无铵盐脱灰软化技术	生产过程节能减排技术	10%	90%
高吸收铬鞣技术	生产过程节能减排技术	10%	90%
制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术	生产过程节能减排技术	10%	90%
制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术	资源能源回收利用技术	3%	97%
制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术	资源能源回收利用技术	8%	92%

行业整体技术水平不是很高，先进技术所占比例较小，发展潜力较大。未来在国家相关环保及产业政策、标准的推动下，先进适用技术在皮革行业内将具有更大的推广空间，其所占比例将稳步增长。

第四章 节能减排先进适用技术

4.1 生产过程节能减排技术——脱毛浸灰工序

脱毛浸灰工序是制革准备工段的一个重要工序，该工序的目的是用脱毛剂从生皮上脱掉毛和表皮组织，得到粒面光洁的裸皮，同时适度松散生皮的胶原纤维，打开胶原分子结构，释放出一定数量的极性基，有利于鞣剂渗透入胶原分子内部，与极性基结合。

制革常用的脱毛浸灰的方法很多，如灰碱法、盐碱法、浸灰二甲胺法等。目前应用最为广泛的是灰碱法中的毁毛脱毛浸灰工艺。该工艺使用石灰和硫化钠进行脱毛浸灰，硫化钠在水中水解生成的硫氢化钠具有还原作用，可使毛中角蛋白的双硫键被破坏，并阻止它再生成新的交联键，达到毁毛脱毛的目的；石灰可以使生皮膨胀，松散生皮的胶原纤维。

毁毛脱毛浸灰工艺的优点是化工原料来源方便，成本低廉，操作简便，工艺条件容易控制，产品质量稳定，适合于加工各种类型的原料皮，但是该工艺会导致废水中有有机物和 COD、BOD 等的含量很高，同时脱毛剂硫化钠对环境 and 人有严重的污染和危害。毁毛脱毛浸灰工艺的操作废液中含有大量的硫化物，国家规定的工业废水排放标准中，硫化物的允许排放最高浓度为 1 毫克（S²⁻）/L。实际上采用毁毛脱毛浸灰工艺的制革厂，排放污水中的硫化物含量远远超过国家标准，一般都要超过国家标准的几十甚至几千倍。

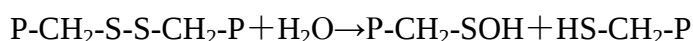
4.1.1 无硫、低硫保毛脱毛技术

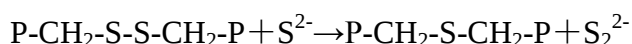
技术介绍：

传统的制革毁毛脱毛工艺会导致污水中有有机物和 COD、BOD 等的含量很高，同时废水处理又将产生大量的污泥，因此保毛脱毛工艺越来越受到重视，在国内 外得到了不断地推广应用。

保毛脱毛法主要是通过控制碱和还原剂对毛的作用条件，使脱毛只作用于毛根而留下完整的毛，再使用循环系统将毛回收利用，而不是随废水排放。因此，可以有效地减少废水中的悬浮物和有机物，降低 COD 和 BOD 的含量，此外，还可以减少硫化物的用量。

其基本原理是毛干中的硬角蛋白的双硫键在碱或还原剂的作用下被打断，并重新形成了更多稳定的新共价键，使其耐化学降解能力得到进一步加强，这种作用被称为护毛作用。其典型的反应方程式如下：





由于毛球、毛根鞘和表皮中的软角蛋白未得到保护，因此通过化学试剂或生物试剂（酶）破坏毛球、毛根鞘和表皮，即可使毛脱落，而毛干基本不受影响。目前国内外制革企业采用的“保毛脱毛法”其主要工艺流程为：

浸水去肉后的生皮→排液、水洗→加 Ca(OH)_2 护毛→ Na_2S 或 NaHS 破坏毛囊，转鼓脱毛→复灰→排液、水洗→脱灰、软化→浸酸→鞣制

技术适用条件：

该方法适用于各类原料皮的脱毛，使用该方法需增加相应的滤毛设备，将毛进行回收。

节能减排效果：

废水产生量：1.5 吨废水/吨盐湿皮；COD：比毁毛脱毛减排 50%以上；硫化物：比毁毛脱毛减排 30%

例如：某制革企业采用低硫保毛脱毛技术后，废水产生量为 1.5 吨废水/吨盐湿皮，而常规传统技术的废水产生量大约为 2 吨废水/吨盐湿皮；COD 为 45 千克/吨原料皮，而传统技术 COD 为 100~120 千克/吨原料皮，比传统毁毛脱毛技术减排 50%以上；硫化物产生量为 7.95 千克/吨原料皮，比传统毁毛脱毛技术减排 30%以上。

成本效益分析：

滤毛设备 5~10 万元/台，另需配套装备相应管道等设施；化工材料成本 0.35 元/千克灰皮。

例如：某制革企业采用低硫保毛脱毛技术后，年减少 COD 产生量 0.15~0.2 万吨，年减少硫化物产生量 0.0108 万吨，年有利用价值副产物产生量 0.9 万吨，经济效益 3870 万元。

技术应用情况：

根据 2009 年国家统计局公布的数据，我国皮革行业规模以上企业为 816 家，经过调查，目前使用无硫、低硫保毛脱毛技术的企业为 80 家，普及率为 10%左右，预计“十二五”期间，无硫、低硫保毛脱毛技术在制革厂中具有的推广空间为 30%。

工程实例：

目前在国外采用的“低硫保毛脱毛”技术即可以配合硫化钠使用，也可以不使用硫化钠，其工艺分为浸水、浸渍、护毛、激活、脱毛、复灰等阶段。

我国晋江某企业在制革生产中使用的低硫保毛脱毛技术其工艺流程为：

组批、称重→预浸水→浸水→护毛→脱毛→……

该技术应用效益明显，年减少 COD 的产生 0.15-0.2 万吨，减少硫化物 0.0108

万吨。

该技术国内、国外都有相关的专利，下表列出了部分相关专利。

序号	技术名称	申请号	公开（公告）号	申请（专利权）人	申请日期
1	有机硅和酶保毛脱毛剂组合物及其对动物皮保毛脱毛处理的方法	200610021814.9	CN1928123	阳庆文	2006-09-11
2	一种保毛脱毛的制革方法	201010114475.5	CN101798604 A	广东省石油化工研究院	2010-02-10
3	一种牛皮制革的护毛脱毛浸灰方法	200910095996.8	CN101497929	温州大学	2009-02-26
4	A LIME-SULPHIDE FREE DEHAIRING AND FIBRE OPENING PROCESS	PCT/IB2003/005210	WO/2005/049871	COUNCIL OF SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH	2003-11-18

4.1.2 制革浸灰废水循环利用技术

技术介绍：

目前，我国绝大多数制革厂采用灰碱毁毛脱毛浸灰工艺，所排放的废液一般含硫化钠 3-6 克/升，而且脱毛浸灰过程中所产生的毛的溶解产物、硫化钠的氧化产物、氯化物、油脂等导致脱毛浸灰废液中各项污染指标剧增。

在浸灰脱毛废液中往往还含有较多的没被利用的硫化物和石灰，因此将这部分废水循环利用，则既可减少毁毛废水的排放量，降低制革废水中的 BOD、COD 和硫化物的浓度，又充分利用了硫化物和石灰，节约了化工材料。而且此项技术的实施费用较低，仅需添置水泵、调节池等设施，同时，采用这项技术后，原有污水治理设备的压力大大降低，可延长污水治理设备的使用寿命，降低治理成本，是一种有实用价值的清洁生产技术。该技术大致工艺路线如下：

废灰液→格栅→过滤器→调节池→（分析化验→补充化料）→循环利用。

由于在废灰液中硫化钠已被水解成硫氢化钠和碱，因此直接利用循环废液除了节省材料、减少污染外，还具有脱毛快、膨胀温和、成革松面率低等优点。

技术适用条件：

该技术适用于牛皮革的生产，而且需建设配套的循环系统，在实际的生产中，为了正常、有效地进行废灰液的循环利用，必须认真分析检验操作液的浓度变化，准确查明排放和重新引进废液的体积（及相应的比例），严格进行系统管理，以保证产品质量的稳定。

节能减排效果：

废水循环利用率：≥50%；硫化物节省率：≥30%；石灰节省率：≥50%。

某制革企业应用制革浸灰废水循环利用技术后，实现废水循环利用率≥50%，大大降低了新鲜水的取用量，并减少了废水的排放。只需新加入硫化物 0.02 千克/千克原料皮，硫化物节省率≥30%，只需新加入石灰 0.035 千克/千克原料皮，石灰节省率≥50%。废水产生量在 30~65 千克/千克原料皮，COD 产生量为 200~250 千克/吨原料皮，硫化物产生量为 2.7 千克/吨原料皮。采用此技术后，年减排 COD11.76 万吨；年减排硫化物 236.5 吨；年节水 11.76 万吨；年节约石灰 840 吨；年节约硫化物 235.2 吨。

成本效益分析：

该技术投资较小，只需添置一个相应的收集池、一个过滤器、一个泵和从收集池到转鼓的管道。

设备成本：30~50 万元/10 万标张 年；

化料成本 0.0135~0.018 元/千克原料皮

某制革企业应用制革浸灰废水循环利用技术后，年减排 COD11.76 万吨，节省污染治理费用 7.66 万元；年减排硫化物 236.5 吨；年节水 11.76 万吨，经济效益 4.7 万元；年节约石灰 840 吨，经济效益 23.5 万；年节约硫化物 235.2 吨，经济效益 54.1 万。

技术应用情况：

根据 2009 年国家统计局公布的数据，我国皮革行业规模以上企业为 816 家，经过调查，目前使用制革浸灰废水循环利用技术的企业为 24 家，普及率为 3% 左右，预计“十二五”期间，制革浸灰废水循环利用技术在制革厂中具有推广空间为 20%。

工程实例：

河南某制革厂在对盐湿皮进行浸灰处理时，采用废液循环利用技术，加入处理剂“治污宝”，每次分析已用过的上一次浸灰液中石灰和硫化钠的含量，再按照原工艺要求的硫化物-石灰液的组成对其进行调节，补充物料，再循环使用，如此进行多次循环。据统计，平均节约材料：硫化钠 65%、石灰 33%、水 80%。对每一批浸灰脱毛裸皮继续进行鞣制、复鞣干燥和涂饰直至成品，所得到的成革的物理和化学性能及其柔软度、丰满度都令人满意，并且具有很好的抗张强度。

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利。

序号	技术名称	申请号	公开(公告)号	申请(专利权)人	申请日期
1	制革废灰液循环利用工艺	01107321.7	CN1377975	中国科学院成都有机化学研究所	2001-04-05

4.2 生产过程节能减排技术---脱灰软化工序

脱灰和软化是制革准备工段的两个工序，脱灰的目的是全部或部分去除浸灰后裸皮中的石灰和碱，消除灰裸皮的膨胀状态。软化的作用是消除皮垢，消解部分皮蛋白质，使成品革柔软。

脱灰和软化可以同浴进行，也可以分别进行。传统的脱灰方法是使用硫酸铵或氯化铵脱灰，这两种铵盐可与石灰反应并形成具有缓冲作用的体系。但是，脱灰废液中含有大量的铵盐，使综合污水中的氨氮含量增加，使污水的生化处理难度增加，污水处理成本明显增高，废水中的氨氮污染物采用一般的好氧生化处理法很难实现达标排放，环境污染严重。软化通常使用酶制剂进行软化，一般的酶制剂中都添加有大量的铵盐作为酶的激活剂，因此尽管软化时不使用铵盐，软化废液中的氨氮含量也很高，对环境造成严重污染。

4.2.1 制革无铵盐脱灰软化技术

制革工业传统的脱灰软化工序是采用硫酸铵和氯化铵作为脱灰剂，采用含有铵盐的酶作为软化剂，它们在脱灰软化过程中会产生大量刺激性的、有害健康的氨气，使废水氨氮浓度升高，对大气和水质造成污染。

为了减少和消除脱灰软化工序的污染，可以采用不含铵盐的化工材料进行脱灰软化操作，如采用有机酸及有机酸酯代替铵盐。目前，很多化工生产企业均研发出无铵脱灰软化材料，这些化工材料可以单独使用，达到脱灰软化的目的。

技术适用条件：

该技术适用于各类原料皮的脱灰软化工序，在使用时须注意避免硫化氢的产生，另外裸皮在偏碱性条件下对热敏感，应选择合适的操作温度，防止在一些操作中出现化学品的溶解或化学反应放热，使脱灰软化液温度大幅度升高，造成裸皮收缩。

在调研中发现，如果全部采用无铵脱灰剂，需要进行工艺前后调整，会带来一定的质量风险。

节能减排效果：

废水产生量达到 1 吨废水/吨灰皮；氨氮产生量 ≤ 1.2 千克/吨灰皮，与传统脱灰技术相比减少 90%。

某制革企业应用制革无铵盐脱灰软化技术后，废水中氨氮含量 ≤ 30 毫克/升，而传统技术废水中氨氮含量在 2000 毫克/升左右，企业年减少氨氮排放 26.6~53.2 吨。

成本效益分析：

使用无铵脱灰软化材料进行脱灰软化操作会使成本增加。

化工材料成本（包括酶）：0.5 元/千克灰皮

技术应用情况：

根据 2009 年国家统计局公布的数据，我国皮革行业规模以上企业为 816 家，经过调查，目前使用制革无铵盐脱灰软化技术的企业为 80 家，普及率为 10%左右，预计“十二五”期间，制革无铵盐脱灰软化技术在制革厂中具有推广空间为 30%。

工程应用实例：

晋江某皮革有限公司采用了制革无氨脱灰技术，脱灰废水氨氮含量由常规的 2000 毫克/升减少为 27 毫克/升，减少率达到 95%以上，年减产生氨氮 7.2-10.8 吨。另一家公司使用的制革无氨脱灰技术，处理后废水的氨氮含量≤30 毫克/升，去除率为 98%。

技术知识产权情况：

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利。

序号	技术名称	申请号	公开（公告）号	申请（专利权）人	申请日期
1	牛皮清洁化处理工艺	200810138572.0	CN101319254	淄博大桓九宝恩皮革集团有限公司	2008-07-22
2	一种无机酸脱灰的循环装置及其脱灰方法	200910095995.3	CN101486507	温州大学	2009-02-26

4.3 生产过程节能减排技术---鞣制工序

鞣制是制革生产中的关键工序，经过鞣制工序的作用，生皮蛋白质被交联而发生变性，获得耐湿热稳定性能和耐微生物作用等性能，生皮结构发生质的变化，成为具有使用价值的皮革。鞣剂是完成这种质变的皮革化工材料，在人类所开发的所有鞣剂中，铬鞣剂以优越的鞣革性能，在其问世后的一百多年来一直占据着统治地位，成为现代制革生产中必不可少的鞣制材料。铬鞣法是目前制革工业中最成熟、应用最普遍、产品质量最可靠、成本最低的鞣制方法。

随着铬鞣法和铬鞣剂被普遍使用，人们也日渐清楚地认识到铬盐对环境的污染和对人类的危害。特别是随着“绿色革命”在全球的兴起，铬盐被认定是一种必须加以治理的严重的污染源。

4.3.1 高吸收铬鞣技术

传统铬鞣工艺中铬的吸收率只有 60%~70%，即有大量的铬残留在废鞣液中不能被生皮吸收和固定，造成环境污染和资源浪费。因此采用高吸收铬鞣技术，

大幅提高铬的吸收率，降低废液中铬的含量，进行清洁化生产，是一条理想的途径。这主要可以通过开发新型铬鞣助剂、改进鞣制工艺等方面来实现。

使用铬鞣助剂来促进铬的吸收是减少铬污染的有效技术手段。如：脂肪族二羧酸盐（如乙二酸盐）、芳香族二羧酸盐类（如苯二甲酸盐）具有一定交联剂的作用，即通过其盐中的两个羧基与皮纤维呈单点结合的铬配合物连接起来，形成多点结合的交联键，增强铬的结合牢度，提高了铬的吸收量（但其粒面稍粗）。醛酸类（如乙醛酸）材料具有醛和酸的性质，既有一定的鞣制效应，又可在胶原侧链引入更多羧基，增加铬的结合点，作为铬鞣助剂能有效促进铬的吸收和交联，赋予皮革优良的性能。此外还有噁唑烷酸、高分子铬鞣助剂等。

改进鞣制工艺条件可以改善皮对铬的吸收情况，如鞣剂浓度、鞣制温度、鞣制时间、PH 值等工艺参数的改变都会改善铬的吸收状况。

技术适用条件：

该技术适用于各类原料皮的铬鞣。

节能减排效果：

废水产生量达到 1.2 吨废水/吨灰皮；废水含总铬量达到 0.5~0.8 克/升；铬的利用率≥90%。

某制革企业应用高吸收铬鞣技术后，铬鞣剂用量为 3.5%~3.8%，而传统技术铬鞣使用的铬鞣剂用量为 5%~6%，采用此技术后减少铬粉用量 25%~33%。采用此技术后的铬鞣废液中 Cr_2O_3 浓度为 600 毫克/升，而传统技术的铬鞣废液中 Cr_2O_3 浓度为 2000 毫克/升，采用此技术后减少 Cr_2O_3 排放 70%。

成本效益分析：

该技术可以减少铬粉用量 25%~33%，因此可以降低生产成本。

例如：某制革企业应用高吸收铬鞣技术后，年节省铬鞣剂用量 12~24 吨，经济效益 10~17 万元。

技术应用情况：

根据 2009 年国家统计局公布的数据，我国皮革行业规模以上企业为 816 家，经过调查，目前使用高吸收铬鞣技术的企业为 80 家，普及率为 10%左右，预计“十二五”期间，高吸收铬鞣技术在制革厂中具有的推广空间为 30%。

工程应用实例：

浙江某企业采用高吸收铬鞣技术，铬的利用率在 95%以上，节约铬粉用量 24%~42%，废水 Cr_2O_3 减排率达 70%，大大降低了废液中的铬含量。

技术知识产权情况：

该技术国内、国外都有相关的专利，下表列出了部分相关专利。

序号	技术名称	申请号	公开(公告)号	申请(专利权)人	申请日期
1	一种清洁化的高吸收铬鞣方法	200510021659.6	CN1740343	四川大学	2005-09-13
2	作为高吸收铬鞣助剂的端羧基超支化聚合物及合成方法	200710018023.5	CN101086026	陕西科技大学	2007-06-08
3	PROCESS FOR TANNING AND TANNING AGENT	PCT/EP2003/050917	WO/2004/053170	TFL LEDERTECHNIK GMBH; KETTERMANN, João Augusto; CHRISTENER, Jürgen	2003-01-12

4.3.2 制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术

将制革、毛皮铬鞣废液经过收集、过滤、沉降、调节等一系列过程以后，循环用于鞣制、浸酸、复鞣等工序中，从而实现减少铬的排放及水的消耗的目的。常规铬鞣的铬利用率仅为 60%~70%，含有大量未被吸收的铬的铬鞣废液若不加以单独治理，并入综合废水进行污水处理，在处理过程中必然导致重金属离子进入生物处理系统，引起微生物急性或慢性中毒，造成对环境的污染和资源浪费。

目前，在我国较普遍采用的废铬液循环利用主要有两种工艺方案，一是铬鞣废液经处理后，回用于浸酸工序；另一种是将铬鞣废液处理后，继续用于鞣制或复鞣工序。这两个工艺方案实施的前题是，首先必须认真做好废铬液的收集，一方面要保证将废液完全或几乎完全地回收，做到充分利用并尽可能地减少排放。另一方面要保证废液的清洁，不能与生产工程中其他废液相混，特别是碱液，否则将改变废液中铬配合物的性质，产生氢氧化铬沉淀，无法进行再利用。具体操作参考图 4.1。

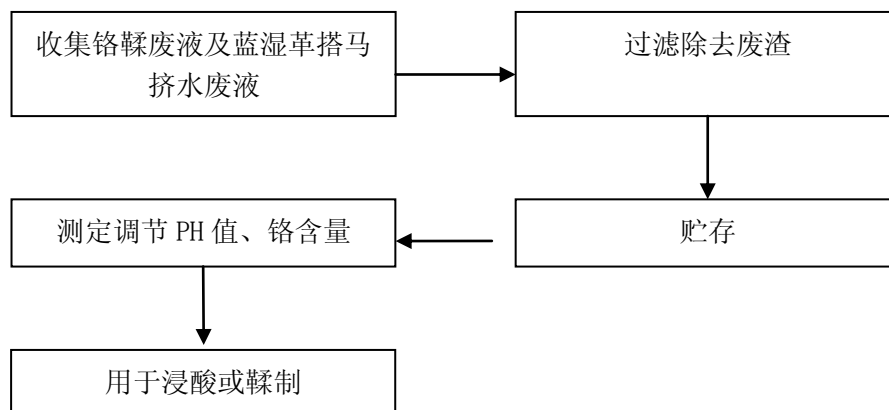


图 4.1 铬液循环使用参考流程图

用铬鞣废液代替浸酸液循环利用是铬鞣清洁生产工艺的一种经济适用方法。这种方法的优点是工艺比较成熟，操作简便，运行成本较低，节约食盐和铬鞣剂，减少氯离子和铬离子对环境的污染。

采用铬鞣废液代替浸酸液循环利用清洁生产工艺，与传统浸酸铬鞣工艺相比，食盐用量可由 6% 下降到 4.5%，铬粉用量由 8% 下降到 6%，节约食盐 25%，铬鞣剂 20%。

为防止在制革铬鞣废液的循环利用过程中，蓝湿革表面出现“色花”等缺陷，铬配合物充分地酸解是非常必要的。根据经验，一般的制革厂应设置两个铬鞣废液回收和处理池，其酸解的条件是 pH1.3~1.5，时间至少为 24 小时，冬天则应更长些。为防止成革出现“铬皂”应注意加强裸皮的脱脂。同时，在铬鞣废液的浸酸/鞣制循环利用时，应先将酸和中性盐等加入废液，静置一段时间后与软化裸皮一同加入转鼓，以防止出现裸皮“酸膨胀”。总之，在进行铬鞣废液的循环利用时，必须严格操作规程。不论从经济效益还是从社会环境效益分析，废铬液循环利用技术均具有很好的推广应用价值。

技术适用条件：

该技术适用于各类原料皮的铬鞣，使用该技术须建设封闭的循环系统，有完善的排液和收液装置及地面排液收集设施，铬液有单独的收集池、贮存装置及运送管道等。此外该技术可能不适合加工高质量的皮革和毛皮。

节能减排效果：

废水产生量达到 0.4 吨废水/吨灰皮；废水含总铬量 ≤ 2 克/升；铬鞣废液的循环利用率为 60%；铬鞣剂节省率为 35%~45%；减少铬排放 60%。

某制革企业应用制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术后，铬循环利用率大于 60%，只需新加铬鞣剂 0.03 千克/千克原料皮，企业年减少铬排放 90 吨；年节水 2400 吨；年节省铬鞣剂 90 吨。

设备成本：30~50 万元/10 万标张 年

某制革企业应用制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术后，企业年减少铬排放 90 吨，节省污染治理费用 87.3 万元；年节水 2400 吨，经济效益 0.168 万元；年节省铬鞣剂 90 吨，经济效益 87.3 万元。

技术应用情况：

根据 2009 年国家统计局公布的数据，我国皮革行业规模以上企业为 816 家，经过调查，目前使用制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术的企业为 80 家，普及率为 10% 左右，预计“十二五”期间，制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术在制革厂中具有的推广空间为 30%~40%。

工程应用实例：

河北某制革厂在生产中采用的铬鞣废液循环利用的工艺方案如下：

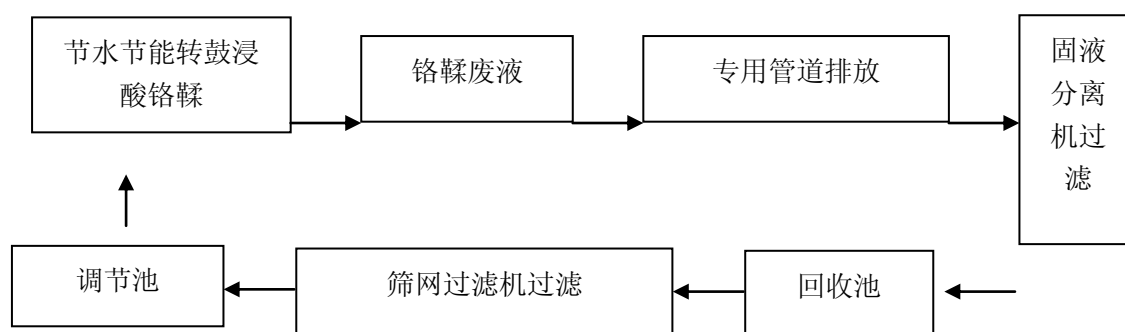


图 4.2 铬鞣废液循环利用示意图

该企业自行设计和建成的铬鞣废液循环利用工程，通过逐步过滤和调节更新，净化铬鞣废液直接循环利用。采用铬鞣废液代替浸酸液循环利用清洁生产工艺，与传统浸酸铬鞣工艺相比，食盐用量由 6%下降到 4.5%，铬鞣液用量由 13%下降到 9%，节约食盐 25%，铬鞣液 30.8%，年节约食盐 176 吨，铬鞣液 471 吨，效果明显。

河南某皮革公司在鞣制过程中通过添加铬粉和其它化学品使铬鞣工艺水循环利用，当工艺水循环利用一定次数后，工艺水中的蛋白、油脂及其他杂志将对产品质量产生影响，不适合再循环利用，此时将工艺水通过管道送到废铬液收集池单独处理。在处理过程中，投加氢氧化钠、氧化镁把铬泥沉淀出来，然后通过硫酸氧化和硫化还原，把铬重新提炼出来，然后回用到生产车间，达到铬的充分利用。铬循环利用率达 87%，铬鞣剂减少 28.6%，年节铬鞣剂 14 吨,节水 6.6 万吨，节省污染治理费用 15 万元。

技术知识产权情况：

该技术国内、国外都有相关的专利，下表列出了部分相关专利：

序号	技术名称	申请号	公开（公告）号	申请（专利权）人	申请日期
1	制革铬鞣废液的高效再利用方法	200710064822.6	CN101041500	中国皮革和制鞋工业研究院	2007-03-28
2	一种铬鞣废液循环回用于复鞣的工艺技术	200810121858.8	CN101423875	温州大学	2008-10-21
3	USE OF CHROMIFEROUS TANNING WASTE FOR OBTAINING A CHROMIUM-OXIDE BASED PRODUCT, MAINLY DIRECTED TO THE CERAMIC INDUSTRY	PCT/IT2006/000204	WO/2006/103713	REGOLI, Leonardo; LEMMI, Luca	2006-03-30

4.4 资源能源回收利用技术

4.4.1 制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术

为了提高资源利用率，配合国家节能减排目标，实现对资源的最大化合理利用，实现制革行业的可持续健康发展，采用制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术非常必要。

将制革毛皮加工排放的达标废水进行进一步的深度处理，如采用物化法、过滤法及双膜法等方法，使达标的废水的水质进一步得到了净化，达到各工序生产用水的要求，回用于生产，从而减少了排放，并降低了生产用水的新鲜水消耗量，从而达到节能减排的效果。

技术适用条件：

本技术适用于各类原料皮的生产，但可能投资较大。

节能减排效果：

节约用水量为 10~30%；制革加工水回用率为 $\geq 30\%$ ；毛皮加工水回用率为 $\geq 40\%$ 。

例如：某制革企业应用制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术后，循环利用废水 120 万吨/年，循环利用率 35%，处理后废水 COD90 毫克/升，氨氮 8 毫克/升。企业采用此技术后，年节水 120 万吨，年减排 COD 420 吨。

成本效益分析：

设备投资为 1 万元/吨水；运行成本为 800 万/年（1 万吨/天，回用 35%）。

某制革企业应用制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术后，年节水 120 万吨，年减排 COD 420 吨，经济效益 78 万元。

技术应用情况：

根据 2009 年国家统计局公布的数据，我国皮革行业规模以上企业为 816 家，经过调查，目前使用制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术的企业为 24 家，普及率为 3%左右，预计“十二五”期间，制革、毛皮加工经处理的终端废水循环利用技术在制革厂中具有推广空间为 15%。

工程应用实例：

河南某毛皮加工企业将经过生化处理后的废水采用物化+过滤的方法进行深度处理，采用高效浅层气浮设备，把废水中的有机物、胶体、悬浮物进行聚合反应，然后去除，使废水达到生产工序用水的回用条件，年回用终端废水 120 万吨。

技术知识产权情况：

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了部分相关专利。

序号	技术名称	申请号	公开(公告)号	申请(专利权)人	申请日期
1	皮革湿整饰工段废水处理及中水回用工艺	200910095997.2	CN101486514	温州大学	2009-02-26
2	制革废水的回用处理方法	200810059651.2	CN101239769	浙江大学	2008-2-01

4.4.2 制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术

在制革加工生产过程中,盐湿牛皮只有约 20%~30%的重量转变成皮革,盐湿绵羊皮和山羊皮只有约 15%~20%的重量转变成皮革,而其余大部分的物料被作为废料废弃,这不仅是浪费了资源,而且造成了对环境的污染。因此对生产过程中产生的皮革边角废料等的利用也是行业必须要考虑和解决的问题。

制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术采用保毛脱毛工序产生的废毛、鞣制前产生的灰皮废渣以及鞣制后产生的废铬皮渣等,运用生物技术和化学方法相结合的方法高效提取废毛及废渣中的蛋白,制备各种工业用蛋白材料,实现制革固体废弃物(废毛和废渣)的减排。

该技术减少了制革固体废弃物的排放,实现了良好的环境效益,同时利用废毛废渣制备各种工业用蛋白材料,又实现了良好的经济效益。

技术适用条件:

本技术适用于各类原料皮;采用废毛制备工业用蛋白材料技术的企业,在脱毛工序应采用保毛脱毛法以回收毛;采用制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术的企业需建立各种固废分类收集制度,需配备制取蛋白材料的设备。

节能减排效果:

废毛废渣的回收利用率达到 95%。

例如:某制革企业采用制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术后,年处理废毛废渣 630 吨,年减排废毛废渣 630 吨,年生产蛋白填料 175 吨。

成本效益分析:

初始投资为 1000 万元;运行成本为 300 万/年(均按废毛废渣处理量 600 吨/年计算)。

蛋白材料售价: 10000-20000 元/吨

某制革企业采用制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术后,年处理废毛废渣 630 吨,年减排废毛废渣 630 吨,年生产蛋白填料 175 吨,经济效益 192.5 万元。

技术应用情况:

根据 2009 年国家统计局公布的数据,我国皮革行业规模以上企业为 816 家,

经过调查，目前使用制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术的企业为 65 家，普及率为 8%左右，预计“十二五”期间，制革废毛及废渣制备工业用蛋白材料技术在制革厂中具有推广空间为 20%。

工程应用实例：

广东某制革公司与高校合作研制开发出用废牛毛及皮革边角料水解成蛋白液制备制革用蛋白填料技术。该技术采用保毛脱毛工序产生的废毛、鞣制前产生的灰皮废渣以及鞣制后产生的废铬皮渣，运用生物技术和化学方法相结合的方法高效提取废毛及废渣中的胶原蛋白，制备制革用复鞣填充剂，实现制革固体废弃物(废毛和废渣)的减排。

该技术回收废毛废渣，减少了制革固体废弃物的排放，降低了制革废液中的 COD、氨氮浓度，减轻末端治理压力，节省了治污成本，实现良好的环境效益。同时利用废毛废渣制备蛋白质复鞣填充剂，替代昂贵的进口填料，又实现了良好的经济效益。

该技术可减少约 10%的 COD 产生量，减少约 10%的硫化物产生量以及约 20%的总氮产生量，同时减少约 30%污泥产生量。

技术知识产权情况：

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

序号	技术名称	申请号	公开（公告）号	申请（专利权）人	申请日期
1	一种以动物毛为原料制备制革用蛋白填料的方法	200810044317.X	CN101260140	四川大学; 佛山市南海兆福皮革制品有限公司	2008-04-29

第五章 工艺技术优化组合方案

本章结合第三章、第四章的工艺和技术分析，从生产全流程优化角度，综合考虑生产技术间的配套关系，将无硫、低硫保毛脱毛技术、制革浸灰废水循环利用技术、制革无铵盐脱灰软化技术、高吸收铬鞣技术、制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术等先进适用技术进行组合，提出如下代表未来行业节能减排技术进步方向的先进工艺技术组合方案，可为新建企业技术路线选择或现有企业技术改造提供指导。

5.1 工艺技术组合

工艺技术组合方案如下：

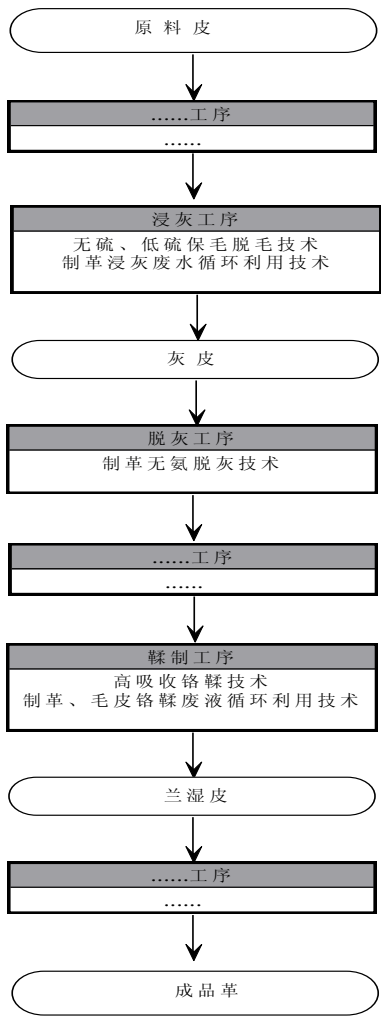


图 5.1 皮革行业先进技术组合示意图

可实现的节能减排水平：

无硫、低硫保毛脱毛技术，废水产生量达到 1.5 吨废水/吨盐湿皮；COD 比传统毁毛脱毛技术减排 50%以上；硫化物比传统毁毛脱毛技术减排 30%以上。

制革浸灰废水循环利用技术，废水循环利用率达到 $\geq 50\%$ ；硫化物节省 $\geq 30\%$ ；石灰节省 $\geq 50\%$ 。

制革无铵盐脱灰软化技术，废水产生量达到 1 吨废水/吨灰皮；氨氮为 ≤ 1.2 千克/吨灰皮，与传统脱灰技术相比减少 90%。

高吸收铬鞣技术，废水产生量达到 1.2 吨废水/吨灰皮；废水含总铬量为 0.5~0.8 克/升；铬的利用率 $\geq 90\%$ 。

制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术，废水产生量达到 0.4 吨废水/吨灰皮；废水含总铬量 ≤ 2 克/升；铬鞣废液的循环利用率为 60%；铬鞣剂节省 35%~45%，减少铬排放 60%。

技术经济分析：

无硫、低硫保毛脱毛技术，滤毛设备：5~10 万元/台，另需配套装备相应管道等设施，化工材料成本 0.35 元/千克灰皮。

制革浸灰废水循环利用技术，设备成本为 30~50 万元/10 万标张 年；化料成本为 0.0135~0.018 元/千克原料皮。

制革无铵盐脱灰软化技术，化工材料成本（包括酶）为 0.5 元/千克灰皮。

高吸收铬鞣技术，减少铬粉用量 25%~33%。

制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术，设备成本为 30~50 万元/10 万标张 年。

工程实例：

福建某企业将无硫、低硫保毛脱毛技术、制革浸灰废水循环利用技术、制革无铵盐脱灰软化技术、高吸收铬鞣技术、制革、毛皮铬鞣废液循环利用技术集成应用与牛皮革的生产，节能减排效果显著，相关清洁生产指标达到国家清洁生产标准国内先进水平，部分指标达到国际先进水平。

第六章 节能减排新技术动态

6.1 无鼓铬鞣技术及设备的研究与应用

技术介绍：铬鞣法是目前制革工业中最成熟、应用最普遍、产品质量最可靠、成本最低的鞣制方法。当前皮革工业中用于铬鞣工序的鞣制机械和设备主要是转鼓，但是使用转鼓鞣制皮张存在皮张面积缩小、废液的循环利用效果差、能耗高等缺点。本技术设计了皮革鞣制机，利用该皮革鞣制机进行了无鼓铬鞣技术的研究，可以代替转鼓及常规铬鞣技术应用于皮革的生产，可以简单地实现铬鞣废液的循环利用，实现铬鞣工序铬的零排放，大大减轻了铬鞣工序废铬液对环境的污染；还可以降低铬鞣工序的能耗；还可以增大皮革的面积得率，并改变皮革粒面的天然花纹，美化皮革粒面。

技术试验示范效果：无鼓铬鞣技术与常规铬鞣技术相比，可以简单地实现铬鞣废液的循环利用；铬鞣工序的能耗可以降低 40%；可以增大皮革面积得率 10% 以上；可以改变皮革粒面的天然花纹，美化皮革粒面。

技术投资及效益分析：具有良好的经济效益。

技术应用前景分析：研究开发皮革鞣制机及无鼓铬鞣技术，代替转鼓及常规铬鞣技术应用于皮革的生产，增加皮革的面积得率；实现鞣制的废液循环利用；美化皮革的粒面，掩蔽皮革表面伤残，提高皮革的商业价值；同时可以节省电能和降低噪音。

技术知识产权情况：该技术已由中国皮革和制鞋工业研究院申请了专利。

6.2 超微皮革粉体填料在合成革湿法移膜层中的应用技术

技术介绍：皮革生产过程中产生的皮革废弃物同样具有天然皮革的独特性能，此技术将皮革废弃物经过适当处理后制备超微皮革粉体填料，代替木粉用于合成革的湿法移膜生产中，可以有效提高现有聚氨酯合成革的吸湿、透湿性能，并改善合成革的手感，使其具有天然皮革自然舒适的手感，提高合成革产品的档次。并且可以为每年大量产生的皮革废弃物找到一种可行的利用途径，避免对环境的污染。

技术试验示范效果：皮革废弃物的利用率达到 95% 以上，制备的超微皮革粉体在 N,N-二甲基甲酰胺中可以稳定分散，与高分子聚合物可以稳定共混，提高合成革的吸湿透湿性能 15% 以上，合成革表面手感自然舒适，具有类似于天然皮革的手感。

技术投资及效益分析：在生产上进行应用后，可以提高企业产品的附加值，根据现有的实验结果估计可以提高销售价格 0.2~0.3 元/米以上。

技术应用前景分析：将在皮革固体废弃物利用方面提供新的选择，预计将成为未来皮革固体废弃物处置的主要手段之一。

技术知识产权情况：该技术已由中国皮革和制鞋工业研究院申请了专利。

6.3 捕集法处理铬鞣废水与再利用技术

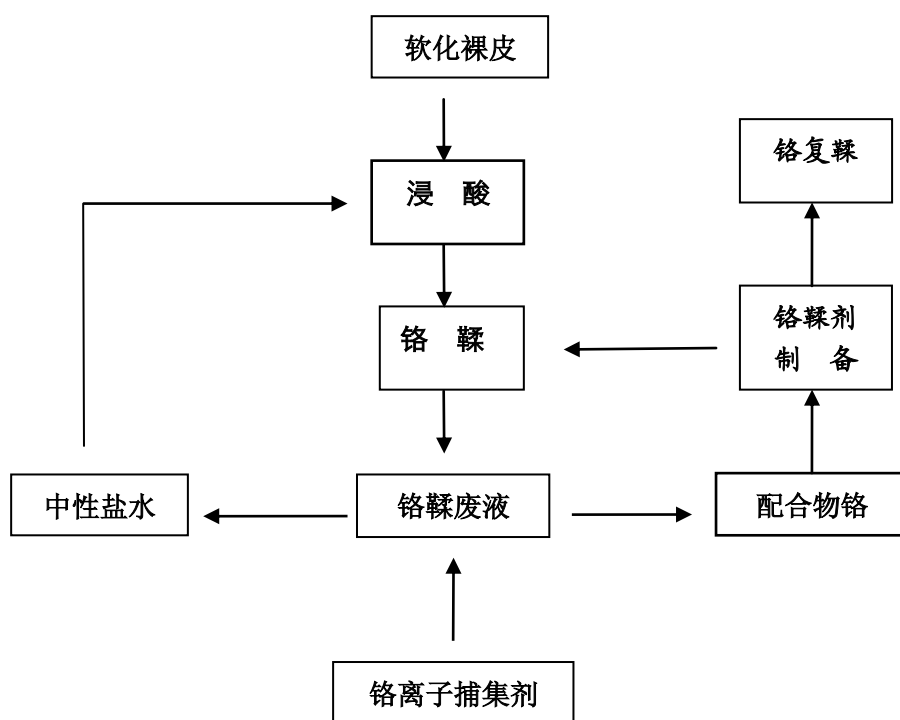
技术介绍：铬鞣是皮革加工过程中的关键工序，同时铬鞣废水也是制革工业污染环境最为严重的环节之一，引起全社会的普遍关注。

目前处理铬鞣废水最为普遍采用的方法仍是碱沉淀法，多年来的应用实践证明，该方法存在有许多难以克服的缺陷：一是对 pH 值的要求比较严格；二是回收的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 再利用效果差，只能在低档产品生产的部分使用，给生产管理带来诸多不便。因此，目前多数企业将 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 作为危险废物交给具有专业资质的危险品处理机构做专门处理，这样不仅大大增加了环境成本，还容易产生二次污染。而近年来企业开始采用的铬鞣废液直接循环利用法，由于废水中含有大量的铬离子和可溶性蛋白，使铬鞣过程变的更为复杂，增加了许多不可控制的因素。

基于制革工业中普遍采用常规铬鞣法制革的现实，针对现行铬鞣废水处理与再利用方法存在的严重缺陷，本技术科学地运用配位化学原理，采用一种专门的铬离子捕集剂，将铬离子从鞣制废水中提取出来，废水经处理后成为只含中性盐的中性水，可将这种中性盐水用于常规铬鞣前的浸酸。由于铬在整个处理过程中始终保持其原有的配合物结构，也就保证了再利用过程中的鞣革性能。本方法的另一特点就是原铬鞣废水中所含的可溶性蛋白和有机物，大部分与铬离子产生配位作用而随铬离子被捕集，增加了铬的蒙固性，改善了鞣制性能，成为性能优良的铬复鞣剂。

综上所述，本技术既可同时解决铬与中性盐的污染，又保持了常规铬鞣法的科学性和系统性，便于企业在现有条件下的应用，可用于各种规模的制革企业。

本技术可用下图示意：



技术试验示范效果：

本技术已于 2009 年列为国家发改委“国家重大产业技术开发项目计划”，根据大生产规模性的应用试验结果来看，经过提取铬离子后的废水可完全用于铬鞣前的浸酸，食盐的用量可节省 85%以上，废水可无限次地循环；提取的配合铬离子用于常规铬鞣法，其蓝湿革的色泽、收缩温度等主要技术指标与普通铬鞣剂持平，观感与手感略显优势，而用于铬复鞣，其性能优势更加明显。

本技术可在现有的铬鞣设备和碱沉淀铬回收系统实施，不需增加设备投资。

经济效益分析：

铬鞣废水中的含量以 Cr_2O_3 1.0 克/升计，每立方米铬鞣废水中回收 Cr_2O_3 1.0 千克，再利用价值为 30 元（铬鞣剂的参照价格为 7500 元/吨）；而用碱回收处理方法，铬作为危险品处置的费用为 32 元（铬泥中 Cr_2O_3 的含量为 7%、单位处置费用为 2000 元/吨）；含有食盐约 40 千克，价值 20 元；以上三项合计为 82 元，而捕集剂等处理费用不超过其 60%，而且不产生铬的二次污染。

本技术将产生显著的经济效益和社会效益。

技术知识产权情况：该技术已由天津科技大学申请了专利。

6.4 生物制剂前处理制革工艺

技术介绍：利用酶制剂的专一性，采用优选的酶制剂分别用于制革加工的浸水、浸灰和软化工序，可完全不用石灰、不用浸水助剂、不用浸灰助剂，完全不

用有机溶剂脱脂，使用少量的表面活性剂；并有效的减少加工时间，不用存放酸皮（因此减少盐和酸的用量）；能有效的减少水的用量；达到同样的收缩温度可减少铬粉用量。

技术试验示范效果：

目前已经有皮革化工厂在这方面做了很多工作。已在不同地区较大规模行业知名的羊皮制革厂进行了推广实验，获得了同样的蓝湿皮均匀、方正，油脂含量低，强度提高的特点；具有很高的重复性。本技术也有很高的适用性，在制革厂的实验过程中，根据厂家的不同要求，分别做过从盐湿毛皮开始 36 小时出蓝湿皮的调整，也做过为了适应大生产安排从盐湿毛皮到蓝湿皮 5 天的实验，所获得的蓝湿皮及继续加工成的染色坯皮都呈现出了同样的特点：均匀，方正，油脂含量低，强度提高。目前已有 5 家厂完成了第二轮实验，已准备进入扩大规模实验。

技术投资及效益分析：

本技术是基于制革厂家现有工艺流程和制革设备基础上开发的，制革厂家无需改变工艺流程和增加设备，只需按本技术在蓝皮加工过程中将浸水助剂、浸灰助剂，石灰用酶制剂取代，使用少量的表面活性剂即可获得较好的效果。

由于加工出来的皮革均匀、方正，强度好，因而提高了得革率和出裁率。并由于皮革加工过程中不用石灰和使用少量的表面活性剂，减少了固体废弃物的产生，并大量减少了水洗，从而用水量减少。

可从盐湿毛皮直接加工到蓝湿皮，无需存放酸皮（为了获得较好的脱脂效果），并且可大量缩短加工时间，因此可减少制革厂家在制品数量，提高资金利用效率。

由于使用酶制剂替代传统的石油化工产品，生产酶制剂排放出来的 CO_2 要比生产石油化工产品排放出来的 CO_2 少的多，因此也是低碳皮革加工技术。

采用本技术，制革厂家可获得很好的环保和经济效益。

技术应用前景分析：

由于目前的环保要求和可持续发展的要求，作为低碳和低污染的具有可持续发展特点的本技术应该具有很广阔的前景。加之不改变制革厂家工艺流程和设备（无需额外投资），减少水用量，提高资金使用效率，厂家接受容易；本工艺还能提高产品的均匀性和皮型方正，强度好等质量优点，必将在较短的时间内被多数厂家接受和使用。

技术知识产权情况：四川达威科技股份有限公司正在申请专利。

6.5 制革废弃胶原蛋白制备甲醛捕获剂

技术介绍：以废弃的皮革边角料为原料，从中提取胶原蛋白。由于胶原蛋白

是典型的两性聚电解质，具有氨基端、羧基端和侧链酸性基团以及碱性基团，经水解作用可生成多肽，产生大量的亲水基团和活性基团（-COOH，-NH₂，-OH等），所以蛋白类甲醛捕获剂的机理就是使胶原水解产物上的氨基与甲醛发生反应以达到捕获甲醛的效果。为了提高胶原蛋白的甲醛去除效果，对胶原蛋白进行氨基化改性，并与其它物质进行复配，从而制得蛋白类甲醛捕获剂。本项目采取目前常用的、效果较好的胶原蛋白提取技术、水解技术和改性技术。所得到的胶原蛋白水解产物，即多肽或氨基酸相对分子质量较小，暴露出的氨基更多，增强其除醛效果，而且胶原蛋白对人体无毒、相容性好，不会对环境造成二次污染。

技术试验示范效果：

将制备的甲醛捕获剂用于皮革加工过程中，可明显降低皮革中的甲醛含量，甲醛去除率可达 60%左右，除醛效果显著，并且对皮革具有一定的填充作用。

技术投资及效益分析：

本项目中所用的原材料为制革过程中产生的边角料和常用的一些化学制剂，价格低廉、易得。而且甲醛对人体的危害越来越受到人们的重视，不同的甲醛捕获剂也应运而生，而胶原蛋白类甲醛捕获剂不会对人体造成危害，还可以去除甲醛的污染，具有很好的应用前景。综上所述，项目的技术投资风险性较小。

皮革工业在我国经济中占有重要地位。但是皮革行业在创造显著经济效益的同时，也产生了相应的污染物。要实现皮革行业的可持续发展就必须解决制革中的污染问题。皮革边角料是制革生产过程中的废弃物，同时也是一种富含蛋白质的廉价的工业原料。为该废弃物寻找适宜有效的应用途径，研制开发高附加值的产品，既能够充分利用资源，同时也是环境保护之必须。因此，环保型蛋白类除醛剂的制备和应用，不仅可以解决皮革工业中的一大污染，同时还可以减少甲醛的释放，达到双赢的效果，所以此类甲醛捕获剂具有良好的应用推广前景和社会经济效益。

技术应用前景分析：

随着人们生活水平的不断提高，对影响身体健康的各项指标以及生活环境更为关注，特别是衣、食、住方面的安全卫生问题。因此，此类环保型胶原蛋白类甲醛捕获剂具有良好的应用前景。此外，制备过程中采用的是便于工业化生产的胶原蛋白提取技术、水解技术和改性技术，因此，技术的可行性较强。

技术知识产权情况：

该技术已由陕西科技大学申请并获了授权发明专利。

6.6 以制革污泥和粉煤灰为原料制备建筑用陶粒

技术介绍：陶粒是新型的建材,是代替红砖的节能新型建筑材料,它是石化系

统所用轻质耐火,烧注料的骨料,是冶炼钢铁的保温填充料工业过滤,无土栽培,屋顶保温隔热,屋面隔音,绝缘材料。

本技术以粉煤灰和制革污泥为主要原料,添加合适的粘结剂和助剂生产建筑用陶粒,通过控制脱碳和烧成温度及时间,制成符合要求的陶粒。该项目可有效固定重金属铬,解决电力业产生的粉煤灰污染和制革污泥污染,消除铬及其他物质产生的二次污染,做到完全无害化处理,对制革业、电力业及建材行业的可持续发展起到促进作用,具有广阔的发展前景。

技术试验示范效果: 目前还没有。

技术投资及效益分析:

技术投资 300 万元,产品成本 140 元/平方米,售价 200 元/平方米,利税 60 元/平方米。按照年生产 10 万平方米计,可实现年经济效益 600 万元。

技术应用前景分析:

我国每年约产生 3.75 万吨制革污泥,另外电力工业的迅速发展带来了粉煤灰排放量的急剧增加,2000 年粉煤灰排放量约为 1.5 亿吨,到 2010 年将达到 3 亿吨,给我国的国民经济建设及生态环境造成巨大的压力。将制革污泥和粉煤灰进行合理有效的资源化利用,不仅可以促进皮革、电力行业的可持续发展,用于制陶粒还可补充市场对该产品的需求。据统计,陶粒是近几年我国发展最快的新型建筑材料之一,产量年增长率 20%,预计 2010 年有望突破 1000 万平方米,2020 年达 5000 万平方米,我国已经成为世界上最大的陶粒生产国。传统陶粒以粘土和页岩烧结而成,需要大量开采优质粘土和页岩矿山,大大加重了环境负担,违背可持续发展的原则。固体废弃物陶粒是新一代生态环保产品,它代表了陶粒的发展方向。据专家预测,未来的陶粒 95%以上都将是固体废弃物生产。用固体废弃物取代粘土和页岩生产陶粒,可大大降低环境负担,消除环境污染。因此该技术不仅可以为每年产生的大量粉煤灰和制革污泥找到处理出路,解决我国电力生产环境污染、资源缺乏之间矛盾和制革工业发展的环境瓶颈,对相应的建材行业的可持续发展也具有一种推动作用,产生较大的经济效益。具有很大的市场需求和产业化前景。

技术知识产权情况: 该技术已由山东轻工业学院申请了国家发明专利。

三、制糖行业节能减排先进适用技术指南

第一章 导言

1.1 编制目的

为制糖企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考；
为制糖行业节能减排技术推广应用政策提供配套和索引。

1.2 适用范围

适用于甘蔗和甜菜制糖生产企业（不包括酒精、造纸及其它副产品综合利用生产和生活消耗等）的节能减排工作，包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造等。

1.3 编制依据

《清洁生产标准 甘蔗制糖业》（HJ/T 186-2006）
《制糖工业水污染物排放标准》（GB21909-2008）
《锅炉大气污染物排放标准》（GB 13271-2001）
《甘蔗制糖工业企业综合能耗标准和计算方法》（QB/T 1310-1991）

1.4 本指南所引用的术语及定义

1.4.1 甘蔗制糖

指以甘蔗的蔗茎为原料，通过物理和化学的方法，去除杂质、提取出含高纯度蔗糖的食糖成品的过程。

1.4.2 甜菜制糖

指以甜菜的块根为原料，通过物理和化学的方法，去除杂质、提取出含高纯度蔗糖的食糖成品的过程。

1.4.3 蔗渣

指甘蔗经压榨或渗出提汁后残余的物料。

1.4.4 滤泥

指泥汁或其它含有沉淀物的糖汁经过过滤后，从过滤机卸出的泥渣。

1.4.5 综合能源消耗

在生产统计期内，生产吨糖产品在各生产系统内实际消耗的各种能源实物量折算为标准煤的总和。标准煤热值以 2.93×10^4 千焦(70 00 千卡)/千克计算。

1.4.6 吨糖取水量

在生产统计期内，生产吨糖产品所取用的新鲜水量。

1.4.7 水重复利用率

指水重复利用量对总用水量的百分率。

1.4.8 吨糖废水排放量

在生产统计期内，生产吨糖产品排放的废水量。

第二章 行业资源能源消耗及产排污情况

在充分梳理现有的制糖行业清洁生产标准、污染排放标准等标准政策的基础上，考虑到国内制糖企业规模、设备状况、技术水平差别较大，清洁生产水平也存在较大差异，结合国内外企业调研情况，将制糖行业的资源能源消耗与污染排放水平划分为三个等级：国内一般、国内先进、国际先进，为制糖企业判定自身节能减排水平提供参考依据。

2.1 行业类型划分

制糖行业根据原料不同，分为甘蔗制糖和甜菜制糖两种行业类型。根据制糖工艺不同，有碳酸法和亚硫酸法两种制糖工艺，其中甜菜糖厂全部采用碳酸法制糖工艺，而甘蔗糖厂除广西 5 家、广东云南各 1 家采用碳酸法制糖工艺，其余 97% 以上的甘蔗糖厂均采用亚硫酸法制糖工艺。考虑到制糖行业主要污染物排放及节能减排潜力与糖料品种密切相关，经充分考虑和专家论证，本技术指南按照甘蔗制糖和甜菜制糖两种行业类型来进行阐述。

2.2 能源消耗情况

2.2.1 能源消耗特点

我国糖厂的节能工作近年有较大进步，但比欧美等国的先进水平还有相当大的差距，目前国内多数大中型糖厂的技术与装备，基本上处于中等水平，节能的潜力很大。由于绝大多数制糖企业为上世纪八十年代建设的旧生产线，使用甘蔗压榨副产物蔗渣作为能源，热电联产基本能满足生产过程用汽、用电，都采用“标煤耗对糖料比”的全厂能耗计量方法，缺乏对各工段具体能耗的有效统计。目前比较普遍存在的问题：

(1) 蒸发糖浆浓度偏低，国外先进糖厂的糖浆浓度超过 70 Bx，国内大部分糖厂糖浆浓度只有 60~65 Bx，大幅度增加煮糖用汽量。

(2) 蒸发汁汽利用不好，国内大中型糖厂煮糖多数用二效汁汽，极个别用三效汁汽，而国外先进糖厂采用连续立式 VKT 结晶罐，可利用五效汁汽煮糖。

(4) 末效蒸发罐进入冷凝器的汁汽量大（国外先进糖厂接近零），这将大幅度增加冷凝器用水量。

(5) 大多数甘蔗糖厂采用亚硫酸法制糖工艺，设备积垢严重，传热效率低，降低了设备性能和蒸汽利用率，难以实施较好的热力方案。

(6) 烟道气直接排放，而国外先进糖厂烟道气余热用于加热糖液、蔗渣或甜菜粕。

在制糖企业的提汁、清净、加热蒸发、结晶（煮糖）、分蜜、干燥等工序中，加热蒸发与结晶为主要的耗能节点，锅炉烟道气为主要的余热回收利用热源。

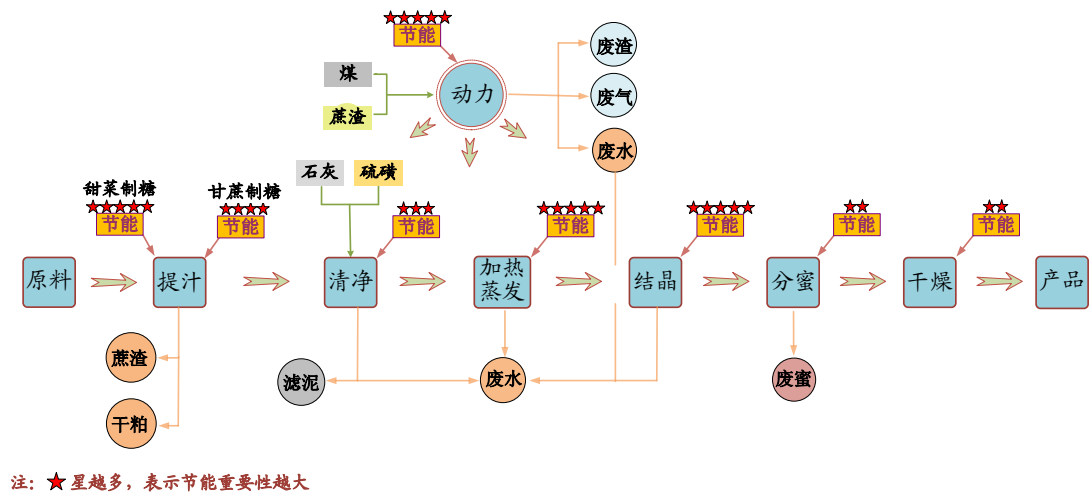


图 2.1 耗能节点及节能重要性示意图

2.2.2 能源消耗水平

甘蔗制糖和甜菜制糖生产过程的能源消耗水平见表 2.1。由于国内糖厂大部分建于上世纪八十年代，都采用中低压锅炉、列管式加热器、列管式蒸发器、间歇结晶罐等落后设备，烟道气直接排放，余热没有充分利用，导致我国糖厂能源消耗水平与国际先进水平相比，存在较大差距，如国内甘蔗糖厂先进水平能耗比国际先进水平高 19%以上，甜菜糖厂先进水平能耗比国际先进水平高 43%以上。

表 2.1 制糖综合能源消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平		
		国内一般	国内先进	国际先进
甘蔗制糖	千克标煤/吨糖	688	463	388
甜菜制糖	千克标煤/吨糖	813	625	438

2.3 资源消耗情况

2.3.1 资源消耗特点

制糖行业消耗的最主要资源是糖料，其成本占到了整个生产成本的 80%以上。由于受各地土壤、气候、虫害等的影响，糖料的单产及含糖分都有较大差异，

如：广西每吨糖消耗 8 吨左右的甘蔗，而广东由于甘蔗含糖低，每吨糖需消耗近 10 吨甘蔗。而在甜菜产区，单产的差异更加明显，黑龙江甜菜亩产 2~3 吨，只有新疆亩产 4~5 吨的占 50%~60%。

在水资源消耗方面，制糖工艺过程的清净、结晶工序以及甜菜制糖的湿法输送和洗涤为主要的耗水节点。蒸发、结晶冷凝冷却水具有较大的资源回收利用空间。由于制糖企业一直沿用“新鲜水耗对糖料比”的全厂水资源消耗计量方法，同时由于采用大量节水和水资源循环利用技术，工艺用水的流向非常复杂，缺乏对各工段具体水资源消耗的有效统计。在甘蔗制糖行业，特别是占全国产糖量 60% 的主产区—广西，2008 年开始实行环保准入政策，几乎所有糖厂都达到《清洁生产标准 甘蔗制糖业》（HJ/T 186-2006）一级清洁生产标准（国际先进水平）的要求，部分大型糖厂实现正常生产过程零取水，取水量整体从 36 吨/吨糖降至 4 吨/吨糖以下，下降了 89%；在甜菜制糖行业，某些企业采用干法输送技术等节水降耗技术，取水量从 28 吨/吨糖降至 12 吨/吨糖以下，降低了 57%。

2.3.2 资源消耗水平

甘蔗制糖和甜菜制糖生产过程的资源消耗水平见表 2.2 和表 2.3(调研数据)。

表 2.2 甘蔗制糖资源消耗水平

资源消耗指标	单位	消耗水平		
		国内一般	国内先进	国际先进
甘蔗	吨/吨糖	8.5	7.0	6.8
新鲜水	吨/吨糖	≤16	≤4	≤0.1
水重复利用率	%	≥70.0	≥90	≥99

表 2.3 甜菜制糖资源消耗水平

资源消耗指标	单位	消耗水平		
		国内一般	国内先进	国际先进
甜菜	吨/吨糖	8.0	7.0	6.5
新鲜水	吨/吨糖	≤28	≤12	≤0.1
水重复利用率	%	≥70.0	≥85	≥99

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

制糖行业排放的污染物主要为工艺废水、锅炉烟道气、锅炉灰渣及清净过程产生的滤泥，制糖行业工艺过程和污染物排放节点见图 2.2。

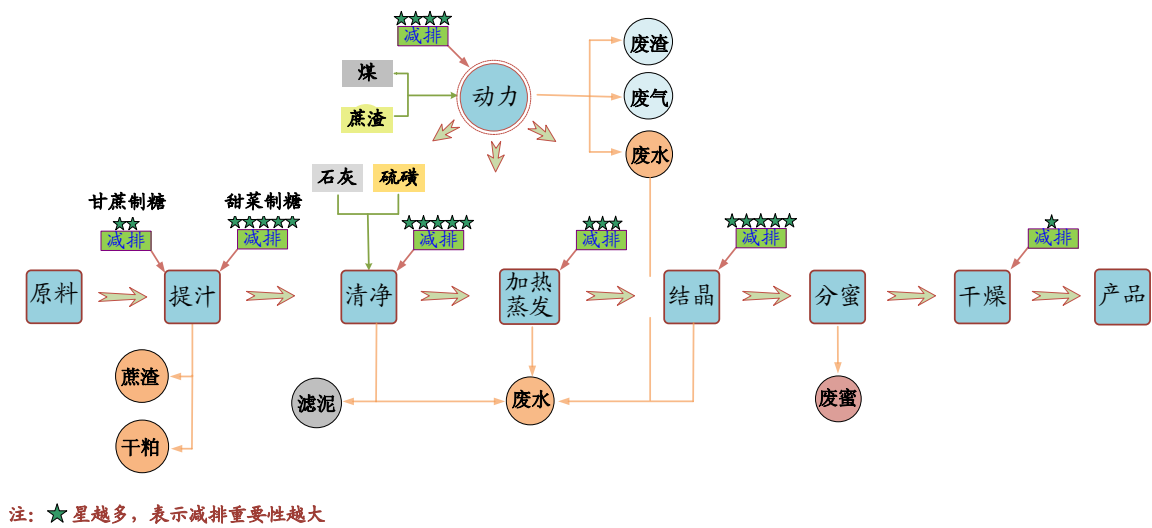


图 2.2 排污节点及减排重要性示意图

2.4.2 污染物排放水平

甘蔗制糖和甜菜制糖生产过程的水污染物排放水平见表 2.4 和表 2.5。

表 2.4 甘蔗制糖污染物排放水平*

污染物排放指标	单位	消耗水平		
		国内一般	国内先进	国际先进
废水排放总量	立方米/吨糖	≤20	≤8	≤7
COD	千克/吨糖	≤3.5	≤0.6	≤0.6

表 2.5 甜菜制糖污染物排放水平*

污染物排放指标	单位	消耗水平		
		国内一般	国内先进	国际先进
废水排放总量	立方米/吨糖	≤32	≤16	≤4
COD	千克/吨糖	≤5.8	≤1.6	≤0.4

注：表中数据均来源于行业调研。

第三章 行业技术现状

3.1 行业技术结构

甘蔗制糖行业技术结构见图 3.1，甜菜制糖行业技术结构见图 3.2。

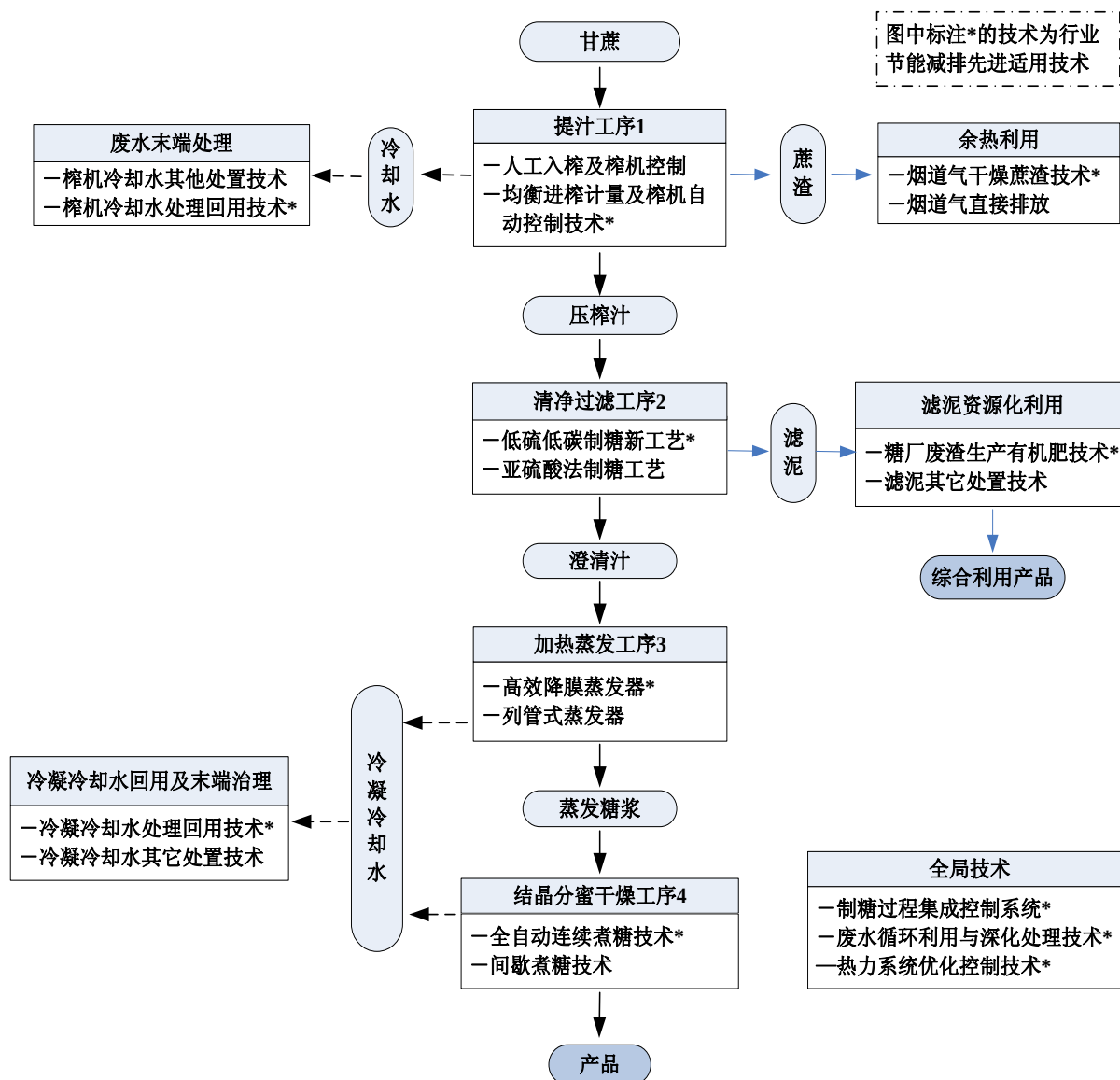


图 3.1 甘蔗制糖行业技术结构图

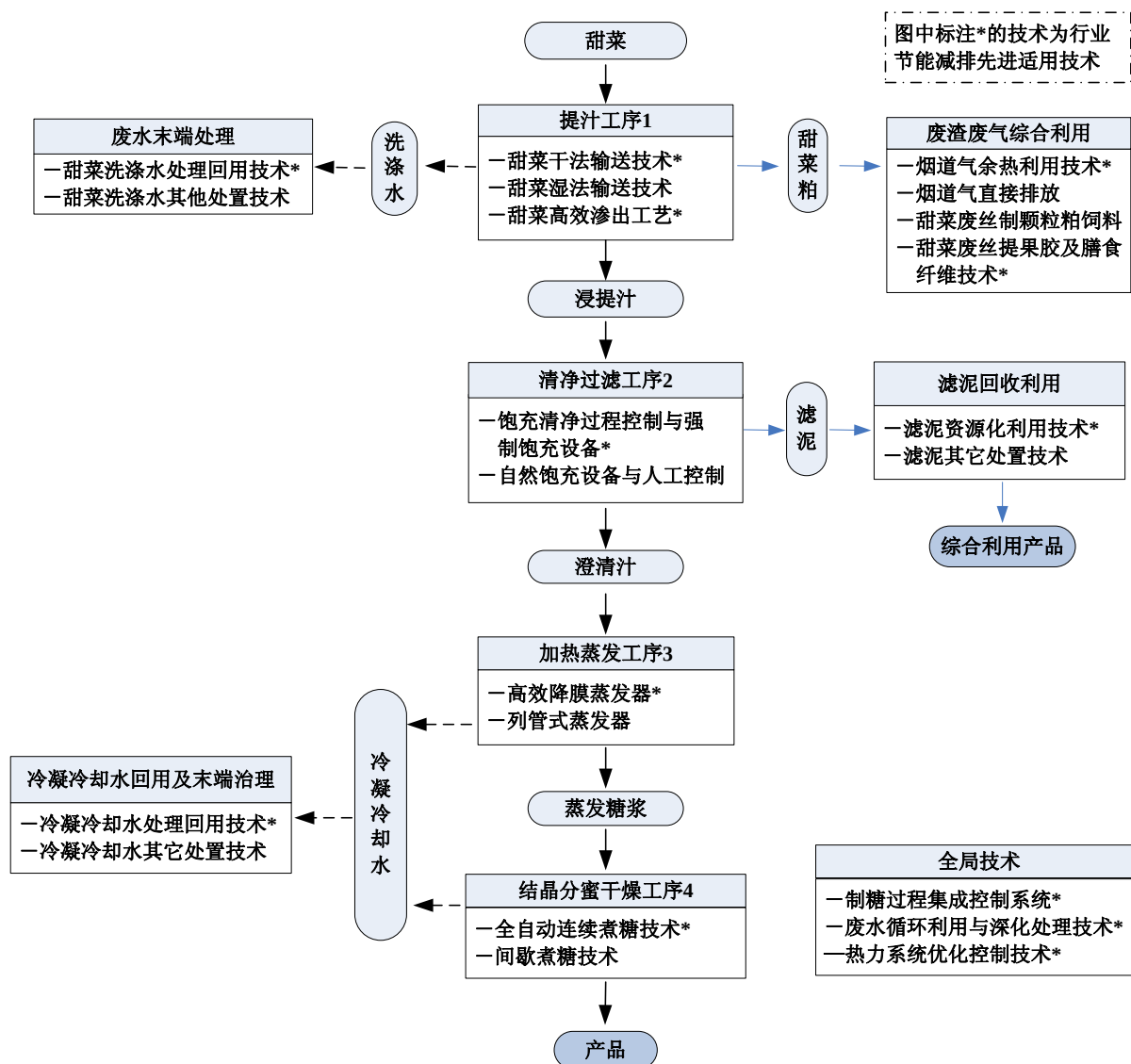


图 3.2 甜菜制糖行业技术结构图

3.2 行业技术水平

我国制糖企业大多建厂于上世纪八十年代，设备陈旧，技术落后，整体技术水平与国外发达国家相比，存在不小的差距。主要表现在以下几个方面：

3.2.1 工艺落后

我国制糖业一直沿用传统的亚法或者碳法工艺，工艺流程基本无太大变化，食糖品质低，色值和二氧化硫含量较高。而国外主要采用两步法生产精糖，食糖品质较好。

3.2.2 技术装备水平低

我国糖厂设备较落后，容量小，自动化程度低，能耗高，糖分回收率低。压榨能耗是国际先进制糖企业的 2~4 倍。

3.2.3 自动化程度低

国内多采用传统煮糖罐、间歇助晶机，靠人工经验煮糖。国际先进制糖企业多采用连续煮糖罐、机械搅拌、立式连续助晶机等设备；浓缩采用板式或管式降膜式蒸发罐，从而大大降低了能耗；我国制糖企业采用的分蜜机耗电高、用水量大，国外多采用高效节能分蜜机和流化床干燥设备，能耗低。我国人均年产糖 30~40 吨，仅为国外的 10%~20%。

3.2.4 资源化利用水平低

我国对制糖生产过程中产生的蔗渣、废糖蜜、滤泥、废粕的综合利用程度还较低，国际上制糖的综合利用水平已经朝着多层次高值化开发、兴建大型的综合利用工厂、开辟生物能源与纤维工业资源，以及三废治理与生态良性循环相结合的方向发展。

近年，为实现国家“十一五”发展规划“单位 GDP 能耗降低 20%、主要污染物总量降低 10%”的目标，各地都加大了环保执法的力度，部分地区如广西还制定了环保准入政策，迫于环保压力，制糖企业将更多的财力、物力投入到节能减排以及清洁生产。

在甘蔗制糖行业，压榨自动控制系统、锅炉冲灰水回用技术、工艺废水生化处理技术等一批先进实用技术得到广泛应用，半碳法制糖工艺、卧式连续结晶罐、烟道气干燥蔗渣技术也进行了小范围产业化示范。一般技术及先进实用技术所占的比例大致如图 3.3 所示。

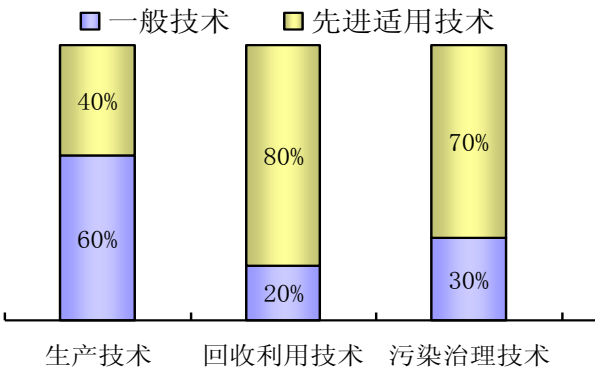


图 3.3 甘蔗制糖行业节能减排技术现状

在甜菜制糖行业，随着干法输送技术、全自动连续煮糖技术、废水生化处理

技术等的应用，先进适用节能减排技术的应用比例逐年提高。一般技术及先进实用技术所占的比例大致如图 3.4 所示。

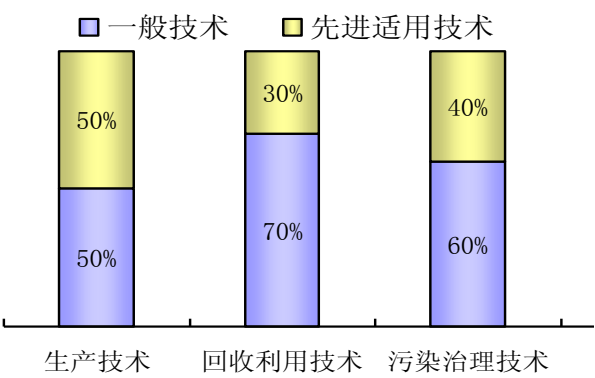


图 3.4 甜菜制糖行业节能减排技术现状

第四章 制糖行业节能减排先进适用技术

4.1 生产过程节能减排技术

4.1.1 技术 1——低碳低硫制糖新工艺

技术介绍：目前我国 97%以上的甘蔗糖厂采用亚硫酸法制糖工艺，在蔗汁或糖浆澄清过程中要用到大量的硫磺和磷酸，所生产的一级白砂糖质量等级低于碳酸法工艺生产的白砂糖，含硫量高达 20 毫克/千克以上，不耐储存，容易变质。

制糖行业每年排放到大气中的烟气量超过 1000 亿标准立方，其中二氧化碳含量高达 2000 万吨。为减少温室气体的排放、节约资源，先进国家糖厂都用烟道气中的二氧化碳与石灰反应生成碳酸钙沉淀吸附糖液中的非糖份，来澄清精炼糖厂的糖浆，因烟道气中二氧化碳含量偏低，目前仅用在加灰量小的原糖加工过程，尚未用来生产加灰量大的耕地白糖。

低硫低碳制糖工艺将糖厂锅炉烟道气中含有的二氧化碳应用于亚硫酸法制糖工艺生产耕地白糖，替代部分硫磺、磷酸对蔗汁或糖浆进行澄清，既能减少二氧化碳的排放量，又能很好地提高白砂糖的品质，达到出口国际 A 级白糖标准。

低碳低硫制糖新工艺的流程示意图如图 4.1 所示：

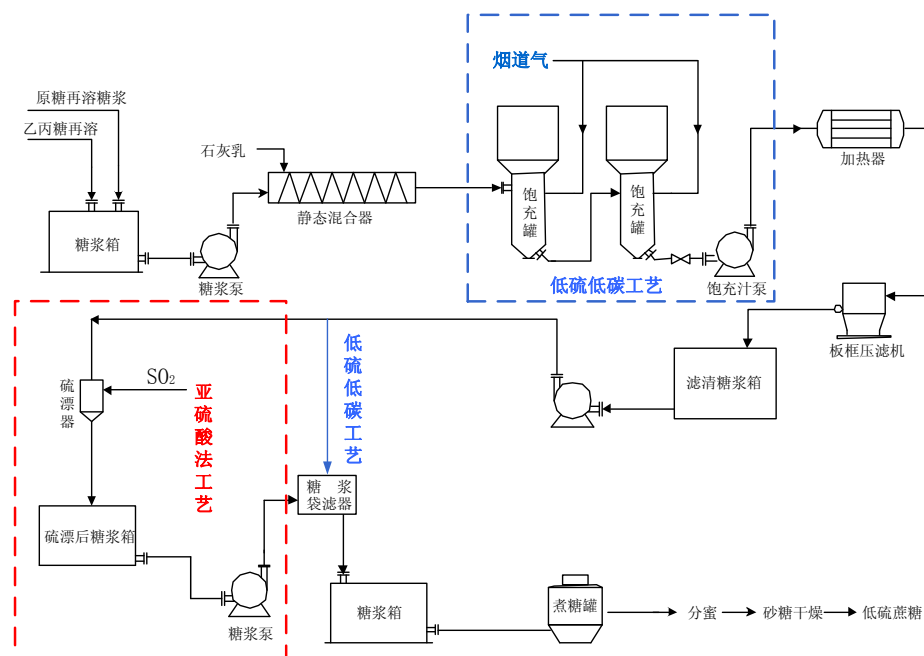


图 4.1 低碳低硫制糖工艺流程示意图

技术适用条件：本技术适用于亚硫酸法甘蔗糖厂，稳定运行要求二氧化碳含量达到 15%左右。大部分糖厂需对烟道气进行纯化，也有糖厂直接使用酒精生产

过程中产生的二氧化碳或酒精二氧化碳与烟道气混合用于替代传统亚硫酸法过程中使用的部分二氧化硫用于制糖澄清过程,由于其二氧化碳纯度较高不需再提纯。

节能减排效果:实施低碳低硫制糖新工艺,不仅能解决亚硫酸法糖厂白糖品质不高、不稳定的问题,而且成品糖二氧化硫含量由 20 毫克/千克左右降低到 10 毫克/千克以下,使沿用百年的亚硫酸法制糖工艺得以彻底改良。同时硫磺用量小于 60 千克/吨糖,降低 30%以上,吨糖减排二氧化碳量大于 14 千克,环保与经济效益兼备。此外,由于低碳低硫制糖新工艺生成碳酸钙沉淀的溶解度不到亚硫酸法制糖工艺亚硫酸钙的 1%,可大幅度减少加热、蒸发等工序的积垢,降低能源消耗,同时可采用更节能的降膜式蒸发设备取代传统的列管式蒸发器。

成本效益分析:年产 12.5 万吨糖甘蔗糖厂,投资成本 2000 万元,运行成本 200 万元/年,效益 800 万元/年(12.5 万吨糖中 40%为低硫糖即 5 万吨低硫糖,每吨售价增加 200 元,合计增收 1000 万元,扣除运行费用 200 万元,年经济效益 800 万元),投资回收期 2~3 年。

技术应用情况:目前技术普及率为 5%(5~7 家糖厂,日榨能力约 5 万吨),通过技术实施企业的示范带动作用,技术和设备的进一步完善、推广,以及国家的政策引导和资金扶持,十二五预计推广比例为 40%。目前工程应用实例有广西大新县雷平永鑫糖业有限公司和文山县克林糖业有限责任公司等。

技术知识产权情况:技术来源为国内技术。

4.1.2 技术 2——全自动连续煮糖技术

技术介绍:目前国内糖厂普遍采用传统的间歇式结晶(煮糖)技术,主要由间歇式结晶罐来完成,这种工艺的特点是分罐次操作,每一罐糖煮制完成后,糖膏从结晶罐内排出,对结晶罐进行清洗后,再重复进行下一个罐次的操作。间歇式煮糖工艺对操作者的要求较高,整个过程都需要人工,工人的劳动强度大,同时煮制过程中人为因素较多,产品质量不稳定;在煮制的不同阶段耗用蒸汽压力不同,耗汽波动大,锅炉热效率低。目前,糖厂其他工段已经实现了连续化生产和自动化控制,唯有煮糖工段还停留在间歇作业水平。全自动连续煮糖技术具有能耗低、生产效率高等优点,是国际上先进的煮糖技术,该技术的核心是连续煮糖罐,它有立式和卧式之分,立式连续煮糖罐由于不需较高的蒸汽压力、各个结晶室过饱和度控制稳定、可实现长时间不停机清洗、晶体质量均匀、占地面积少等优点而得到了更广泛地应用。

图 4.2 为 VKT 立式煮糖罐的结构示意图。VKT 立式连续煮糖罐由自上而下垂直放置的四个结晶罐组成,结晶罐之间通过管道相互连接,每个罐均装有机

搅拌器，以增强糖膏的循环；糖膏在重力的作用下自顶层向下顺次通过各个罐室，每个罐室安装有锤度计，通过控制各罐的锤度来控制各罐的过饱和系数实现蔗糖的结晶，糖浆连续加入各罐室，达到要求的糖膏从底部连续排出，实现连续结晶。各罐都装有旁路系统，当其中某一罐需要清洗时，接通其相关旁路，其它各罐便可正常工作。

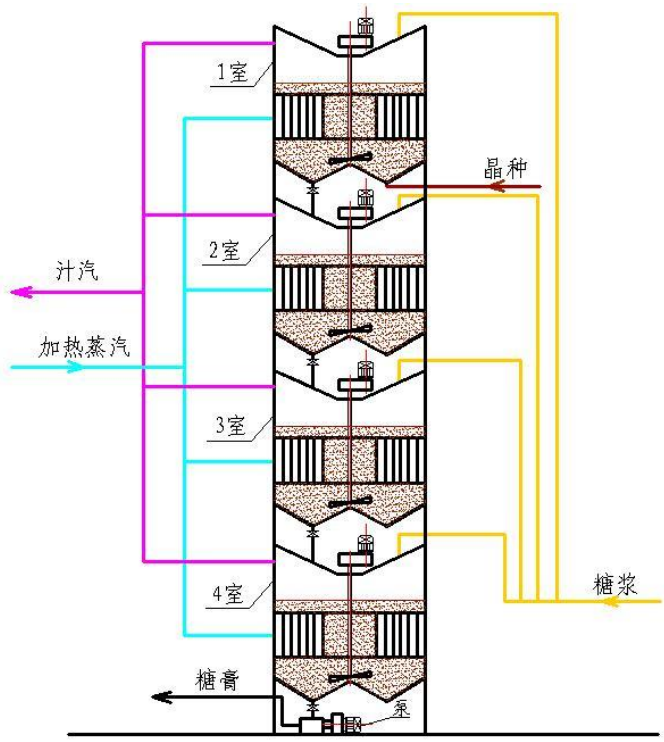


图 4.2 VKT 立式连续煮糖罐结构示意图

技术适用条件：本技术适用于甘蔗糖厂和甜菜糖厂。

节能减排效果：

① 糖膏循环良好，可提高煮糖浓度。间歇结晶罐的煮糖末期，液位较高，一般在 1600 毫米左右，糖膏循环缓慢，传热效能大大降低。而连续煮糖罐内的糖膏液面仅高出汽鼓上管板 300~400 毫米，远比间歇式煮糖罐内的低，加上强制机械搅拌，糖膏对流循环良好，十分有效地强化了物料蒸发结晶效能，从而提高了结晶速率，使煮糖时间有所缩短，煮糖过程糖分损失小，提高了产糖率。

② 提高了热能利用效率。糖膏液面低，静压损失小，糖膏的平均沸点有所降低，故可用低品质蒸汽三、四效蒸发汁汽作热源，煮糖汽耗降低 10% 以上。

③ 生产稳定性好。由于连续煮糖罐的加热面积与糖膏体积比在整个过程中都保持不变，使蔗糖晶体可以在最大的生长速度条件下成长；且物料在连续煮糖罐中连续流动，糖膏的过饱和度稳定均匀，用汽均衡，故生产稳定性好。

④ 设备利用率高。间歇式煮糖罐为单罐煮制，每罐放糖洗罐辅助时间在 40~50 分钟左右，而连续煮糖罐为连续入料连续放糖，无间歇煮糖卸料、洗罐

辅助时间，提高了设备利用率。

⑤ 实现了煮糖过程的自动化，降低了结晶工序的操作难度，减轻了劳动强度和煮糖工人数，减少了人为因素的影响，保证了产品质量的稳定。

采用全自动连续煮糖技术，甘蔗糖厂节约标煤 30 千克/吨糖以上，甜菜糖厂节约标煤 35 千克/吨糖以上，煮糖工序每班只需 1 名操作工，工人数减少 60%以上。

成本效益分析：年产 12.5 万吨糖甘蔗糖厂，投资 1700 万元，年运行费用 100 万元，节能 30 千克标煤/吨糖，节约 3750 吨标煤，折节约蔗渣 12500 吨，每吨蔗渣 640 元，合计 800 万元，扣除运行成本 100 万元，年经济效益 700 万元，投资回收期 2~3 年。

年产 6 万吨糖甜菜糖厂，投资 1600 万元，年运行费用 100 万元，经济效益 510 万元，投资回收期 3~4 年（年产 6 万吨甜菜糖厂，节能 35 千克标煤/吨糖，合计 2100 吨标煤，吨标煤按 1000 元计算，合计 210 万元，用于煮甲糖，可多回收糖分 1.05%，多回收 630 吨糖，按每吨 6300 元计算，计 397 万元，合 607 万元约 610 万元，扣除运行费 100 万元，年经济效益 510 万元）。

技术应用情况：目前技术普及率为 2%（2 家糖厂，日榨能力约 2 万吨），通过技术实施企业的示范带动作用、国外设备的引进以及国产设备的研发推广和国家政策引导和资金扶持，十二五预计推广比例为 40%，目前工程应用实例有新疆绿原糖业有限公司和广西崇左东亚糖业有限公司等。

技术知识产权情况：技术来源为国内技术。

4.1.3 技术 3——甜菜干法输送技术

技术介绍：现在我国甜菜预处理工序大多数采用水流送甜菜的湿法输送工艺流程，湿法输送是甜菜先卸入湿法甜菜窖（整条式），用 4~6 千克/平方厘米压力的水通过水力冲卸器将甜菜冲卸到流送沟，在沟内菜和水靠沟的坡降自流进入除草除石间，然后由甜菜泵提升到车间内的洗菜机。湿法输送的优点是对冻甜菜有一定的缓冻作用，但缺点是耗水量大，废水泥砂含量大、化学需氧量浓度高，甜菜破损率大，电能消耗大。而甜菜干法输送技术采用皮带输送机械将甜菜输送进入加工车间；采用特殊的甜菜储斗防止甜菜架桥及破损；采用异形滚轮式除土机减少洗菜水泥砂含量和流洗水用量，提高流洗水的循环利用率；采用格栅式或特殊螺带式出料装置将甜菜送至皮带输送机，解决出料堵塞和甜菜破损问题，同时采用一整套自动控制装置，对各甜菜储斗的料位、出料速度进行监控并根据生产要求适时调整，避免断料或超负荷。

技术适用条件：本技术适用于甜菜糖厂。

节能减排效果：取水量 ≤ 15 吨/吨糖，比行业平均水平降低 9 吨/吨糖以上；废水排放 ≤ 20 吨/吨糖，比行业平均水平降低 8 吨/吨糖以上；吨糖糖分回收增加 0.7%以上。

成本效益分析：年产 6 万吨糖甜菜糖厂，投资 600 万元，年运行费用 60 万元，年经济效益 430 万元，投资回收期 1~2 年（年产 6 万吨甜菜糖厂，吨糖节水 9 吨，减少废水排放 8 吨，年节水 54 万吨，减排废水 48 万吨，增加糖分回收 0.7%，合 420 吨糖。北方资源费 1.06 元/吨水，达标的废水排污费 0.8 元/吨，不达标的废水 COD 浓度 300~500 毫克/升，排污费按 3.5 元/吨计，节约水资源费 57 万元，节约排污费 168 万元，糖价按每吨 6300 元计算，多回收糖收益 265 万元，合计 490 万元，扣除运行费 60 万元，年经济效益 430 万元）。

技术应用情况：目前技术普及率为 5%，2 家糖厂，日榨能力约 0.6 万吨，通过技术实施企业的示范带动作用、行业的大力推广、国家的政策引导和资金扶持、企业节能减排降耗意识的不断增强，十二五预计推广比例为 40%，目前工程应用实例有博天糖业股份有限公司乌兰察布市察哈尔右翼前旗分公司和博天糖业股份有限公司依安分公司等。

技术知识产权情况：技术来源为国内技术。

4.1.4 技术 4——制糖过程集成控制系统

技术介绍：我国糖厂大部分建于上世纪八十年代，设备陈旧，基本采用手动操作，导致产糖率低、产品品质提高波动大、能耗物耗居高不下。为解决上述问题，近年制糖企业开始了制糖生产过程的自动化改造，压榨控制系统、澄清过程控制系统得到广泛应用，蒸发控制系统、连续煮糖控制系统等也开始产业化应用，生产自动化程度大幅度提高，但绝大部分厂家还停留在局部控制阶段，没有实现制糖过程的整体集成控制，导致节能降耗效益不明显。制糖过程集成控制系统旨在利用信息化技术改造提升传统的制糖产业，使企业的经营管理、生产控制得到最大限度的优化，其内容包括原料进厂检验、生产全程自动控制、产品在线检测以及管理过程信息化等，实现制糖全过程自动控制，提高生产稳定性，大幅度降低用工数和能耗。

技术适用条件：本技术适用于甘蔗糖厂和甜菜糖厂。

节能减排效果：采用制糖过程集成控制系统，可大幅度提高生产稳定性，压榨蔗量波动控制在 $\pm 2\%$ ，蒸发糖浆锤度波动稳定控制在 $\pm 2^\circ\text{Bx}$ ；由于实现全过程自动控制，用工数减少 30%，产糖率提高 0.1%~0.3%对糖料，能耗降低 10~15%。

成本效益分析：年产 12.5 万吨糖的甘蔗糖厂，需投资 2500 万元，年运行费用 150 万元。年产 12.5 万吨甘蔗糖厂年经济效益 970 万元，投资回收期 2~3 年

(产糖率提高 0.1%对甘蔗, 多产糖 1000 吨, 糖价按每吨 6100 元计算, 合 610 万元; 按节能 10%计即 41 千克标煤/吨糖, 年节约 5125 吨标煤, 每吨标煤 1000 元, 折约 510 万元, 合计 1120 万元, 扣除运行成本 150 万元, 年经济效益 970 万元)。

年产 6 万吨甜菜糖厂, 需投资 2000 万元, 年运行费用 150 万元, 年经济效益 540 万元, 投资回收期 3~4 年(产糖率提高 0.1%对甜菜, 多产糖 480 吨, 甜菜糖价按每吨 6300 元计算, 合 302 万元; 按节能 10%计即 64 千克标煤/吨糖, 年节约 3840 吨标煤, 每吨标煤 1000 元, 折约 384 万元, 合计 686 万元, 约 690 万元, 扣除运行成本 150 万元, 年经济效益 540 万元)。

技术应用情况: 目前技术普及率为 1%, 部分糖厂已经不同程度应用, 比较典型的有 2 家, 日榨能力约 1 万吨, 十二五预计推广比例为 30%, 目前工程应用实例有广西都安永鑫糖业有限公司和广西贵糖(集团)股份有限公司等。

技术知识产权情况: 技术来源为国内技术。

4.2 资源能源回收利用技术

技术 5——烟道气余热利用技术

技术介绍: 锅炉烟道气的温度在 160℃左右, 原来糖厂一般将锅炉烟道气经水膜除尘后直接排放到大气中, 烟道气余热没有得到利用。锅炉烟道气余热利用技术将锅炉烟道气余热作为热源干燥蔗渣, 降低蔗渣水分, 提高蔗渣热值, 此技术可使干燥后的蔗渣进入锅炉燃烧时放出更多的热量, 从而达到节能降耗的目的。

烟道气余热利用技术的技术关键是蔗渣分级干燥技术, 图 4.3 为蔗渣分级干燥技术路线图。由于蔗渣中含有 30%左右的蔗髓薄壁细胞和蔗渣磨碎时产生的质轻、粒小、类似木粉的蔗糖, 蔗渣各组分粗细差别很大, 流动性差从而导致蔗渣干燥器经常堵塞影响正常运转。蔗渣分级干燥技术通过对除髓机进行改造, 除髓率由 25%左右提高至 45%以上, 对蔗渣进行分级处理, 细的蔗髓(糠)分离单独干燥, 大幅度减少干燥器堵塞现象, 且可显著减轻造纸除髓压力或省去造纸除髓工序。

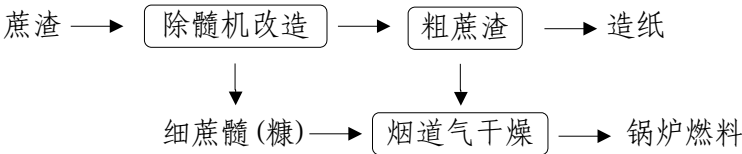


图 4.3 蔗渣分级干燥技术路线图

技术适用条件：适用于甘蔗糖厂。

节能减排效果：蔗渣水分由 48%左右降低到 40%以下，节约蔗渣 ≥ 75 千克/吨糖（折标煤 ≥ 20.7 千克/吨糖）。

成本效益分析：年产 12.5 万吨糖甘蔗糖厂，投资 1500 万元，年运行费用 200 万元，年经济效益 600 万元，投资回收期 2~3 年（年产 12.5 万吨甘蔗糖厂，按节约蔗渣 100 千克/吨糖计，年节约 12500 吨蔗渣，每吨蔗渣 640 元，折 800 万元，扣除运行成本 200 万元，年经济效益 600 万元）。

技术推广应用情况：目前技术普及率为 1%（3~4 家，日榨能力约 1 万吨），十二五预计推广比例为 50%，目前工程应用实例有广西大新县雷平永鑫糖业有限公司和文山县克林糖业有限责任公司等。

技术知识产权情况：技术来源为国内技术。

4.3 污染物治理技术

技术 6——糖厂废水深度处理与循环利用技术

技术介绍：制糖行业是生产粗放型传统产业，也是我国废弃物排放量最大的食品行业，平均耗水量 6 吨/吨甘蔗以上，是发达国家的 5~10 倍。2007 年，制糖行业排放废水约 9.7 亿吨，在环境部 2007 年公布的 1811 家重点污染源企业中，糖厂占 142 家；COD 排放量 32.8 万吨，约占我国工业总排放量的 6.4%，与造纸、发酵、纺织同为我国 COD 排放最大的四大行业之一。

在水的循环利用方面，国外制糖技术发达国家如丹麦、法国、波兰等早在上个世纪八十年代就已经实现制糖生产过程全闭合循环用水系统，制糖原料本身带入 75%~78%的水，在生产过程中，反复循环使用，无需补充新鲜水，也即实现了零取水。国内有些糖厂已开始将冷凝水循环使用，但由于降温效果不好，影响冷凝效果，导致生产能力和回收率降低；并且在锅炉冲灰水和洗滤布水的处理回用方面也取得了一定的效果。目前国内甘蔗糖厂吨蔗平均取水量 6 吨左右，与国际先进水平尚有很大差距。

糖厂用水深度处理与循环利用技术通过开发全闭合循环用水系统节水技术和中水深度处理及末端废水治理技术，实现制糖生产用水的循环利用，减少取水量，降低废水及化学需氧量的排放。

技术适用条件：本技术适用于甘蔗糖厂和甜菜糖厂。

节能减排效果：甘蔗糖厂采用糖厂用水深度处理与循环利用技术，取水量小于 6 吨/吨糖，废水排放量小于 10 吨/吨糖，水循环利用率达到 95%以上，吨糖 COD 排放小于 1 千克/吨糖。甜菜糖厂采用糖厂用水深度处理与循环利用技术，取水量小于 9 吨/吨糖，废水排放量小于 13 吨/吨糖，水循环利用率达到 80~85%，

吨糖 COD 排放小于 1.1 千克/吨糖。

成本效益分析：

年产 12.5 万吨糖甘蔗糖厂，投资 1800 万元，年运行成本 100 万元，年经济效益 880 万元，投资回收期 2~3 年（年产 12.5 万吨糖甘蔗糖厂，处理前取水量 36 吨/吨糖，废水排放量 40 吨/吨糖，处理后取水量 6 吨/吨糖，废水排放量 10 吨/吨糖，年节约用水 375 万吨，减排废水 375 万吨。南方水资源费 0.2 元/吨，COD 浓度 100 毫克/升以下时，污水排放费 0.6 元/吨，无生化处理，COD 浓度约 400 毫克/升，COD 浓度 100 毫克/升一个等级，排污费合计 975 万元，扣除运行费用 100 万元，年经济效益 875 万元）。

年产 6 万吨糖甜菜糖厂，投资 3700 万元，年运行成本 350 万元，年经济效益 580 万元，投资回收期 6~7 年（年产 6 万吨糖甜菜糖厂，处理前取水量 46 吨/吨糖，排放废水 50 吨/吨糖，处理后取水量 12 吨/吨糖，排放废水 16 吨/吨糖，年节约用水 204 万吨，减排废水 204 万吨，水资源费 1.06 元/吨，污水排放费 3.5 元，合 930 万元，扣除运行费用 350 万元，年经济效益约 580 万元）。

技术推广应用情况：目前技术普及率为 2%（日榨能力约 2 万吨），通过技术实施企业的示范带动作用、行业的大力推广、企业环境保护意识的不断提高以及国家的政策引导和资金扶持，十二五预计推广比例为 20%，目前工程应用实例有广西都安永鑫糖业有限公司和广东华海糖业发展有限公司华丰分公司等。

技术知识产权情况：技术来源为国内技术。

第五章 工艺技术优化组合方案

5.1 低碳低硫制糖新工艺与烟道气余热利用技术组合方案

技术介绍：由于烟道气中 CO_2 含量在 8%~12%，远低于碳酸法石灰窑气的 30%~35%。为确保低碳低硫制糖工艺的顺利进行，需对烟道气进行纯化处理，提高二氧化碳浓度到 15% 左右。组合方案先采用烟道气干燥蔗渣，蔗渣含水量降低 10% 左右。同时采用蔗渣分级干燥技术，对蔗渣进行粉碎分级，蔗渣的燃烧性能得到提高，锅炉的过剩空气系数可由目前的 1.8~2.0 降低到 1.5 以下，在节约能源的同时，提高了烟气中二氧化碳的含量。采用烟道气余热利用技术，可提高烟道气二氧化碳含量 5% 左右，确保低碳低硫制糖工艺的稳定运行。

图 5.1 为低碳低硫制糖新工艺与烟道气余热利用技术组合方案的流程示意图。

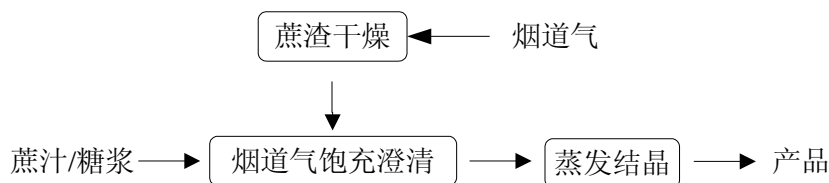


图 5.1 低碳低硫制糖新工艺与烟道气余热利用技术组合方案流程示意图

节能减排效果：成品糖二氧化硫含量由 20 毫克/千克左右降低到 10 毫克/千克以下，硫磺用量小于 60 千克/吨糖，降低 30% 以上，减排二氧化碳大于 14 千克/吨糖；蔗渣水分由 48% 左右降低到 40% 以下，节约蔗渣 ≥ 75 千克/吨糖（折标煤 ≥ 20.7 千克/吨糖）。

成本效益分析：年产 12.5 万吨糖甘蔗糖厂，投资 3500 万元，年运行费用 400 万元，年经济效益 600 万元，投资回收期 2~3 年（年产 12.5 万吨糖厂，按节约蔗渣 100 千克/吨糖计，年节约 12500 吨蔗渣，每吨蔗渣 640 元，折 800 万元；40% 为低硫糖即 5 万吨低硫糖，每吨售价增加 200 元，合计增收 1000 万元；合计增收 1800 万元，扣除运行成本 400 万元，年经济效益 1400 万元）。

第六章 节能减排新技术动态

6.1 高参数大容量发电机组和热电联产技术

技术介绍：现国内糖厂多采用 2.45~3.82Mpa 的中低压锅炉和小容量（1.5~6MW）汽轮发电机组为糖厂生产提供蒸汽和电能，其热效率低，能耗大。

通过采用 6.4Mpa、甚至 9.8Mpa 的高压锅炉以及大容量发电机组，锅炉相对热效率可提高 10~15%，同时电耗汽比由原来的 10~15 kg/Kw.h 降低到 6~8 kg/Kw.h。

技术试验示范效果：采用高参数大容量发电机组替代原有低参数小容量热力机组，并采用高效节能设备和先进的热力方案可以提高蒸汽动力循环热效率，对于节约能源有极其重要的意义。

技术投资及效益分析：年产 12.5 万吨糖的甘蔗糖厂，需投资 16000 万元左右，吨糖节标煤 0.126 吨。

技术应用前景分析：国外已经较普遍使用，节能效果显著，国内在食糖主产区——广西推广刚刚起步，应用推广前景空间较大。

6.2 近红外在线检测技术

技术介绍：世界产糖大国实施甘蔗收购按糖分计价的“按质论价”系统已有 80 多年的历史，我国至今仍基本采用按重量计价的方法收购甘蔗。近红外光谱分析方法是一种先进的非接触光谱分析技术，可实现一份样品多项成分的快速分析，分析过程只需 1~2 分钟，具有不需任何化学药剂、不破坏样品、无环境污染等独特的优点，有利于实现生产在线实时控制和优化生产。近红外包括甘蔗进厂快速分析系统、制糖生产过程中间制品快速分析系统、白砂糖产品在线分析系统三个子系统。

技术试验示范效果：糖料入厂检验以及甘蔗按质论价，有利于甘蔗糖分的提高，中间制品快速分析可比传统方法分析时间缩短 6 倍以上，用工人数量减少 2/3，而且准确度、重现性大大提高。糖产品快速分析也以快速便捷、较准确的特点，可及时反馈产品状况，提高生产效率和质量。

技术投资及效益分析：整套系统需投资 900 万元，经济效益为 280 万元/年。

技术应用前景分析：近红外系统的推广对于确保进厂糖料、出厂产品的质量与安全有重要意义，有利于提高甘蔗质量、降低生产成本以及蔗农和企业的增收增效，应用前景广阔。

四、发酵行业节能减排先进适用技术指南

发酵工业是一种以高科技含量为特征的新型工业，它是以含淀粉（或糖类）的农副产品为原料，利用现代生物技术对农产品进行深加工，生产高附加值产品的产业，主要包括氨基酸（味精为主）、有机酸（柠檬酸为主）、酶制剂、酵母、淀粉糖、多元醇以及特种功能发酵制品等七大行业。受行业特点影响，发酵产品在生产过程中需要消耗比较多的水、电、汽等。发酵工业的废水、废渣槽中含有丰富的蛋白质、氨基酸、糖类和多种微量元素，具有较高的 COD 值。其中味精和柠檬酸行业是发酵工业中能耗较高，排污较大的两个行业，实现味精和柠檬酸行业的节能减排是确保发酵行业健康可持续发展的重中之重。

第一章 导言

1.1 编制目的

为企业开展节能减排对标工作提供技术上的支持；为企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考；为行业节能减排技术推广应用政策提供配套和索引。

1.2 适用范围

适用于味精和柠檬酸生产企业技术领域的节能减排工作，包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造及优化等。

1.3 编制依据

根据《产业结构调整指导目录（2011 年本）》、《轻工业调整和振兴规划》、《关于促进玉米深加工健康发展的指导意见》、《发酵行业清洁生产技术推广方案》、《味精行业清洁生产标准》、《味精工业污染物排放标准》（GB19431-2004），《柠檬酸工业污染物排放标准》（GB19430-2004）等照国家相关法规和各种技术政策，按照科学性与实用性相结合、重点突出技术指导作用的原则制订本技术指南。该技术指南将随社会经济的发展和技术水平的进步适时修订。

第二章 发酵行业资源能源消耗及产排污情况

本章在充分梳理现有的行业清洁生产标准、污染排放标准、单位产品能耗限额、工艺消耗定额、行业准入条件等标准政策的基础上，结合国内外企业调研与比较，将行业的资源能源消耗与污染排放水平划分为四个等级：国内准入、国内一般、国内先进、国际先进，为企业判定自身节能减排水平提供参考依据。

2.1 行业类型划分

2.1.1 味精行业

以淀粉质、糖质为原料，经微生物（谷氨酸棒杆菌等）发酵，提取、中和、结晶精制而成的谷氨酸钠产品的行业。

2.1.2 柠檬酸行业

指以薯干（淀粉）、玉米（淀粉）等为主要原料，通过液化、发酵、提取和精制等过程生产柠檬酸产品的行业。

2.2 能源消耗情况

2.2.1 能源消耗特点

味精和柠檬酸等发酵制品是采用现代生物工程技术，在发酵罐内，以淀粉质或糖质为原料，利用不同微生物的发酵特性，经原料预处理、发酵、分离、提纯而成，部分生产企业包括了淀粉的制备。发酵行业综合能耗包括一次能源（如煤、石油、天然气等）、二次能源（如蒸汽、电力等）和直接用于生产的能耗工质（如冷却水、压缩空气等）。

2.2.1.1 味精能源消耗特点

现有发酵能力的生产企业约有 20 余家，主要集中在山东、内蒙古、河南、宁夏，这四省份的发酵能力占到总发酵能力的 80%。我国的味精生产工艺多以玉米、小麦、大米等为原料，经糖化、发酵、提取、精制而成。“十一五”期间，尤其是 2008 年以来，国家加大淘汰落后产能的力度，味精生产企业纷纷加大环保治理力度、开展节能减排工作，通过提高生产技术和加强企业内部各项管理工作，味精产品综合能耗逐年下降，与国外先进水平差距有所缩小。按照味精生

产工艺，味精生产主要分为发酵、提取和精制三个能耗工序。在总能量消耗中，电耗占 30%左右，蒸汽消耗占 70%左右。在总的电耗中，发酵阶段电耗占整个电耗的 50%~60%，在总的蒸汽消耗中，分离提取工序蒸汽消耗约占 40%，精制工序蒸汽消耗约占 60%，行业能耗对比见图 2.1。因此，发酵阶段是耗电的主要工序，提取和精致阶段是消耗蒸汽的主要工序。2009 年我国味精行业吨产品平均能耗为折标煤 1.83 吨，较“十五”末行业平均能耗下降 16.8%。

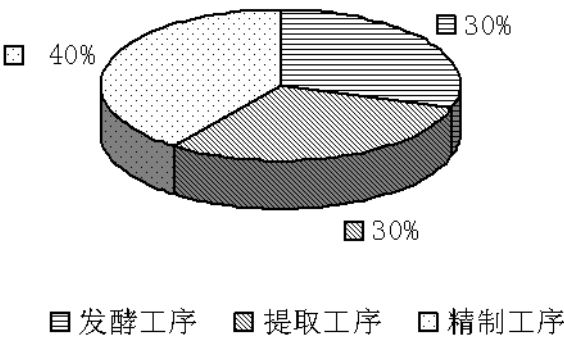


图 2.1 味精行业各工序能耗对比

2.2.1.2 柠檬酸能源消耗特点

我国柠檬酸生产企业主要集中在山东、安徽和江苏等省份，产量占到全国总产量的 70%以上。目前，各大柠檬酸生产企业主要采用黑曲霉液体深层发酵与钙盐法提取的生产工艺。按照现有柠檬酸生产工艺和设备把柠檬酸生产分成发酵、前提取、后提取三个能耗单位。在总能量中蒸汽消耗占 80%~85%，电耗只占 15%~20%。在总的蒸汽消耗中，后提取蒸汽消耗占去 55%左右。在总的电消耗中，发酵耗电占去 80%左右，行业各工序能耗对比情况见图 2.2。因此，提取工序是主要蒸汽消耗工序，发酵工序是主要的电耗工序。近几年虽然我国柠檬酸行业从改进设备，淘汰落后工艺等方面做了大量工作，整个行业能源消耗也取得了一定进步，但是与美国、德国等发达国家相比，我国现今采用的工艺流程和设备还比较落后，在节能方面还有很长的路要走。2009 年柠檬酸行业平均汽耗为 5.37 吨/吨柠檬酸，较 2008 年降低 12.25%，平均电耗 996.7 千瓦时/吨，较 2008 年节电 7.21%。

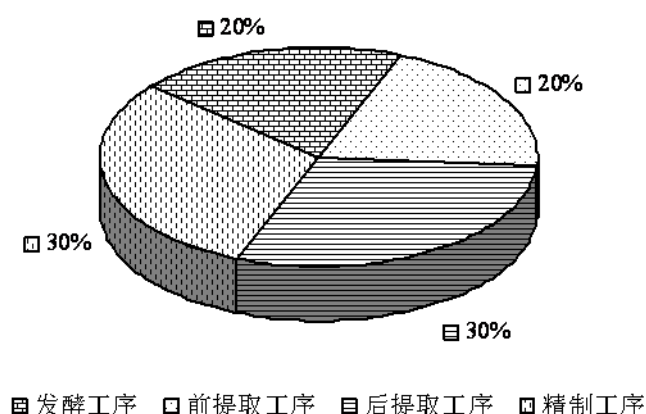


图 2.2 柠檬酸行业各工序能耗对比

2.2.2 能源消耗水平

我国发酵行业在国家政策支持下，国家项目研发的带动下，企业自主研发，产学研联合攻关，技术进步较快，已经研发出一系列具有先进节能水平的新技术、新设备，如：管束干燥机废气综合利用技术，高浓度糖醇沼气发电技术，新型高效蒸发设备等等，行业的技术水平不断提高，技术装备日益先进。但是与国外先进生产工艺相比较，自动化程度较低，能耗较高。目前我国味精和柠檬酸行业能源消耗水平见表 2.1。

表 2.1 味精和柠檬酸行业能源消耗水平

能源消耗指标	单位	产品	消耗水平			
			国内准入 ¹	国内一般 ²	国内先进 ²	国际先进 ²
电耗	千瓦时/吨	味精	—	1100	700	600
		柠檬酸	—	1100	950	-
汽耗	吨/吨	味精	—	9	7	6
		柠檬酸	—	5.37	4.30	-
综合能耗	吨标煤/吨	味精	2.8	1.9	1.7	1.5
		柠檬酸	2.5	1.82	1.72	-

数据来源：1:关于促进玉米深加工工业健康发展的指导意见。

2:行业调研数据。此数据为 2010 年 80%以上规模企业生产达到的水平。

“-”与国外采用的原料不同，不可比较。

2.3 资源消耗情况

2.3.1 资源消耗特点

2.3.1.1 原料消耗特点

发酵工业是农产品深加工产业，也是农业产业化的延伸。味精和柠檬酸所用的原料主要包括玉米、大米、小麦、薯类、糖蜜等含淀粉类物质，其中 80%以上是玉米。味精和柠檬酸只能利用玉米中 70%左右的淀粉，另外还有 30%左右的非淀粉副产物不能被直接利用，其中有浸泡水 7%，玉米皮 9%，玉米胚芽 7%，玉米蛋白粉 7%。“十一五”期间，发酵企业积极开展资源综合利用，利用高新技术和传统工艺相结合，将各种组分充分回收和利用，提高原料转化率和副产品综合利用率。在提高附加值的同时，减轻和消除对环境的污染，降低能源资源的消耗。目前行业利用分离提取技术提取玉米皮水解液有效物，生产高附加值产品，提取后的玉米皮水解液与玉米浸泡水混合发酵生产饲料酵母，制备蛋白饲料，行业原料利用率已经显著提高，达到 97%以上。近些年随着产能的不断扩大，原料供需矛盾逐步显示，加之世界粮食安全紧张形势，以及国家相应调整玉米深加工产业政策，更加剧了这一矛盾。原料单一问题已成为制约行业发展的主要问题，因此调整原料结构，增加非粮原料的比重已成为行业发展的必然趋势。目前已有以糖蜜为原料的味精生产企业和以木薯为原料的柠檬酸生产企业，以非粮原料代替粮食原料是今后发展的一个方向。

2.3.1.1 水资源消耗特点

企业为了实现节约用水，应将温度较低的新鲜水用于结晶等工序的降温，温度较高的降温水供给其他生产环节，通过提高过程水温度，降低能耗。按照味精和柠檬酸的生产工艺，将其分为制糖，发酵、提取和精制四个用水工序。在制糖工序，回收制糖蒸汽冷凝水用于洗板框布或是回用到生产系统中，制糖车间已经实现了废水“零排放”。提取工段产生的蒸汽冷凝水采取分段收集后再利用，精制车间结晶蒸发水用于冲碳柱，既减少新鲜水用量，又减少废水产生量。分析行业用水情况，其中制糖工序占 20%，发酵工序占 50%，提取工序占 20%，精制工序占 10%，其中，发酵和提取工序是耗水的主要工序，见图 2.3。提高过程中冷却水、冷凝水等二次水的回收利用率是行业节水重点所在。

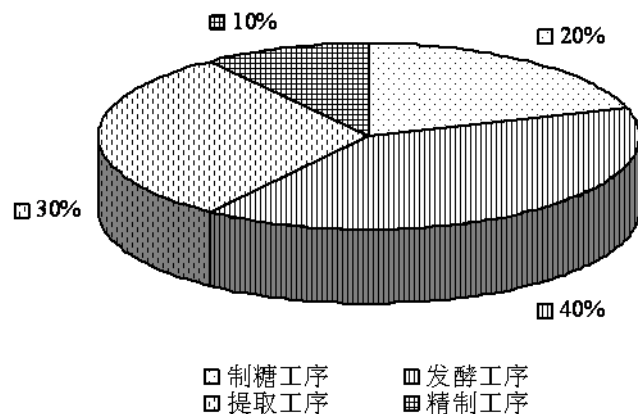


图 2.3 味精、柠檬酸生产各工序水资源用量比例

2.3.2 资源消耗水平

在国家大力发展循环经济和节能减排政策的引导下，发酵行业积极开展资源综合利用，利用高新技术和传统工艺相结合，将各种组分充分回收和利用，在提高附加值的同时，减轻和消除对环境的污染。同时，投入大量的资金，通过设备和工艺改造，对发酵生产过程中产生废水进行治理和回收利用，以降低水资源消耗，现已取得了显著的成绩，大大缩小了与国际先进水平的差距。味精和柠檬酸行业资源消耗水平见表 2.2。

表 2.2 味精和柠檬酸行业资源消耗水平

能源消耗指标	单位	产品	消耗水平			
			国内准入 ¹	国内一般 ²	国内先进 ²	国际先进 ²
主原料（玉米）	吨/吨产品	味精	2.5	2.2	1.9	1.7
		柠檬酸	1.9	1.8	1.75	-
取水量	吨/吨产品	味精	100	85	60	55
		柠檬酸	40	35	30	-

数据来源：1:关于促进玉米深加工工业健康发展的指导意见。

2:本项目调研数据。。此数据为 2010 年 80%以上规模企业生产达到的水平。

“-”与国外采用的原料不同，不可比较。

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

2.4.1.1 味精污染排放特点

味精的生产工艺过程主要包括原料处理、液化、糖化、发酵、分离与提取等

过程。味精生产是一个十分复杂的生理生化反应，涉及的工序较多。因此对各个环节的管理和控制，尤其是对发酵过程的控制，可避免环境污染，降低产品单耗，提高生产效率。味精生产工艺及主要产污节点如图 2.4 所示：如图 2.4 所示味精行业废水来自发酵液主要为取谷氨酸后废母液或离交尾液、生产过程中各种设备(调浆罐、液化罐、糖化罐、发酵罐、提取罐、中和脱色罐等)洗涤水、离子交换树脂洗涤与再生废水、各种冷却水、冷凝水等。味精生产过程中所产生的高浓度废水中 COD 高达 30000~70000 毫克/升，SS 浓度达 12000~20000 毫克/升，NH₃-N 浓度达 5000~8000 毫克/升，此外，味精生产过程中洗涤水、冷凝水等中浓度废水的 COD 达 1000~2000 毫克/升，SS 浓度达 150~250 毫克/升，从而造成高浓度有机废水污染严重、治理难度较大等行业突出问题。

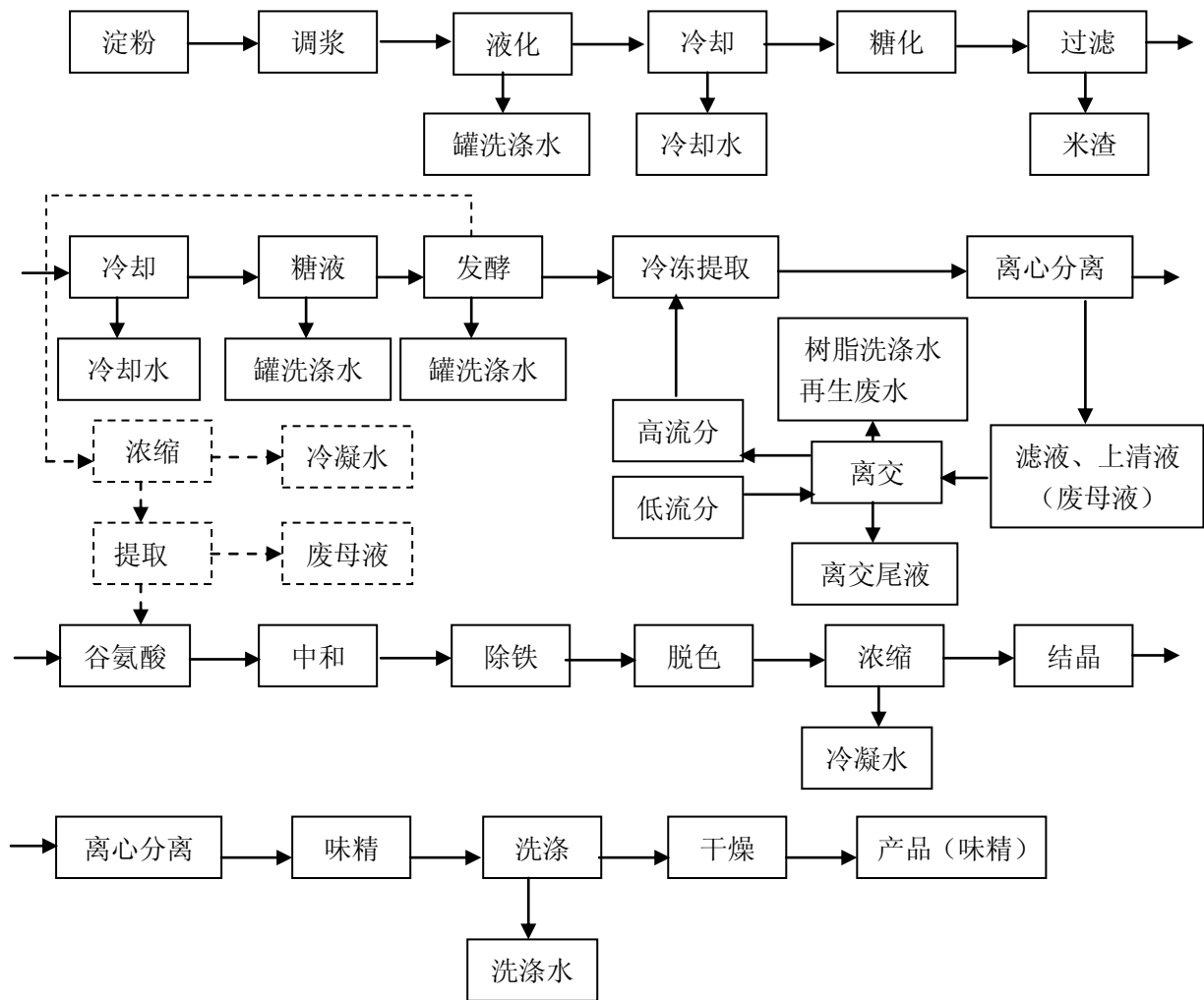


图 2.4 味精生产工艺及主要污染物排放节点

注：虚线为浓缩等电工艺及主要污染物排放节点

味精生产企业除少数由热电站供给蒸汽外，多数企业自备锅炉。其烟尘排放

基本上可以达标，主要通过加高烟囱高度和采用旋风除尘器等干式机械除尘和麻石水膜除尘器等湿式除尘的办法来解决。

味精生产企业的废渣主要包括锅炉炉灰渣和回收的粉煤灰，除随产随运出厂外，其炉渣和煤灰可用于铺路和作建筑保温材料，有些厂的大米渣、糖渣作为饲料售出，炭渣可回收利用。

2.4.1.2 柠檬酸污染排放特点

我国是世界上最大的柠檬酸生产和出口国，目前，我国的柠檬酸生产主要以玉米、薯干为原料，依次经原料处理、发酵、提取、精制等工序制得产品。不同原料和工艺所产生的废水水质略有不同，但浓度差别较大，以玉米为原料的柠檬酸废水的污染物浓度最低，以薯干为原料的柠檬酸废水的污染物浓度最高，以木薯为原料的柠檬酸废水的污染物浓度居中。柠檬酸生产工艺及产污环节见图 2.5。

柠檬酸废水的主要来源为：柠檬酸废水主要来自提取车间的浓糖水和洗糖水，其浓度高、排放量大；发酵车间的刷罐水虽然浓度高，但水量很少，有机负荷较少；其他各点排放的废水浓度较低，水量也不大。柠檬酸废水中含有大量的有机物（有机酸、糖、蛋白质、脂肪、淀粉、纤维素等）及 N、P、S 等物质，生产中未糖化的淀粉质、未发酵的残糖、未能提取的柠檬酸等都进入废水中，形成高浓度的有机污染物。

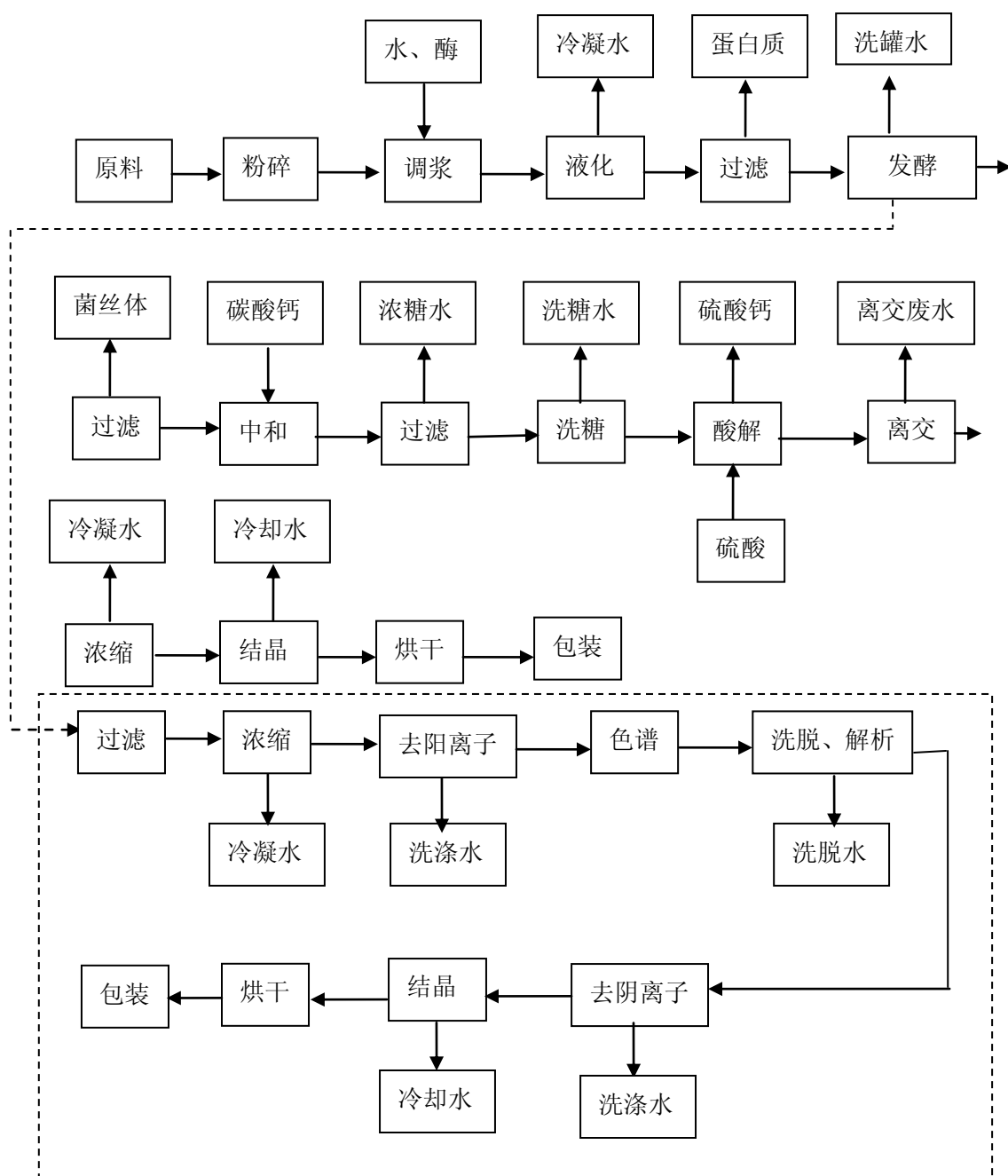


图 2.5 柠檬酸生产工艺及主要污染物排放节点

注：虚线框内为色谱法提取工艺及主要污染物排放节点

柠檬酸生产废气主要包括锅炉排出的烟尘气及生产过程产生的微量有害气体，如 CO_2 、 SO_2 、 HCl 等，经除尘净化、水槽吸收等措施处理后直接排至大气中，对环境不构成危害。

柠檬酸生产废渣主要由菌体滤渣和硫酸钙渣等。目前利用柠檬酸生产废渣主要用来生产饲料、食用棕色素、石膏系列产品，制取活性炭，栽培食用菌。综合

利用生产废渣，不但能减轻或消除环境污染，而且还可获得相当高的经济效益。

2.4.2 污染物排放水平

在国家产业政策正确领导下，企业越来越认识到发展循环经济、节能减排工作的重要性，通过改革相关生产工艺，引进先进技术，对生产过程中产生的废水、废渣和废气进行综合利用与末端治理，在节能环保方面取得了显著成效。目前味精和柠檬酸行业废水排放情况见表 2.3。

表 2.3 味精、柠檬酸水污染物排放水平

污染物排放指标	单位	产品	排放水平			
			国内准入 ¹	国内一般 ²	国内先进 ²	国际先进 ²
废水排放总量	立方米/吨产品	味精	150	55	25	20
		柠檬酸	80	40	25	-
COD	毫克/升	味精	200	100	60	50
		柠檬酸	150	100	90	-
氨氮	毫克/升	味精	50	30	25	20
		柠檬酸	15	12	10	-
悬浮物	毫克/升	味精	100	50	30	25
		柠檬酸	80	50	40	-

数据来源：1: 污染排放标准。

2: 行业调研数据。此数据为 2010 年 80% 以上规模企业生产达到的水平。

“-”与国外采用的原料不同，不可比较。

第三章 发酵行业技术现状

3.1 行业技术结构

3.1.1 味精行业技术结构

我国味精行业是以大米、淀粉、糖蜜为主要原料的加工工业，其中玉米原料占到 80%。味精生产工艺流程及技术结构见图 3.1。

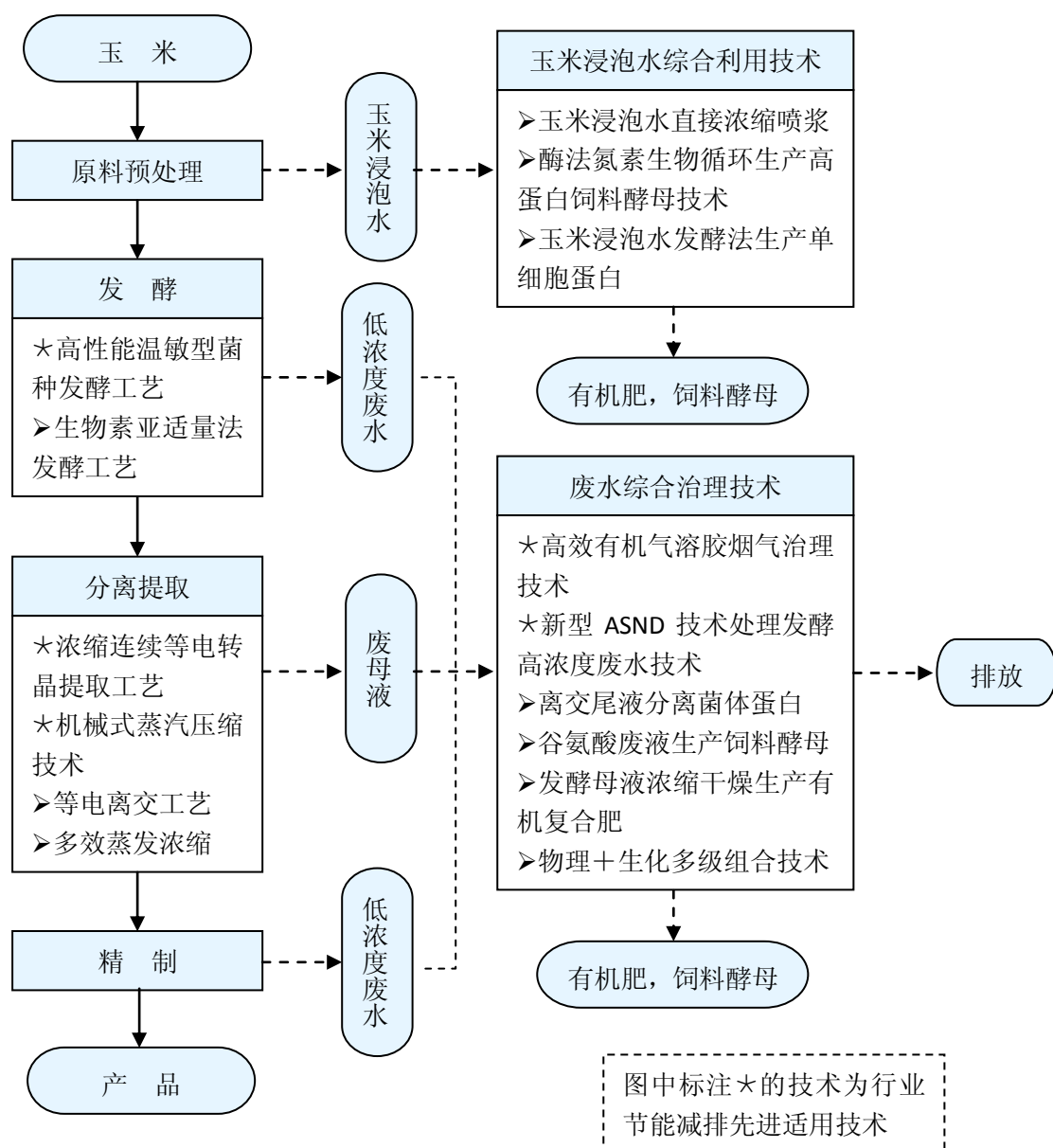


图 3.1 味精生产工艺流程及技术结构

3.1.1.1 原料预处理综合利用技术

淀粉生产的主要污染源是玉米浸泡水，为解决高浓度废水难以处理的问题，首先采用先进的多效蒸发器，将浸泡水浓缩成玉米浆，低浓度废水送到污水处理厂进行生化处理；利用高效混合器，玉米浆经过高效混合器与玉米纤维、胚芽粕生产高蛋白饲料，实现废水综合利用。

3.1.1.2 发酵技术

目前国内大部分生产厂家采用生物素亚适量发酵工艺。使用生物素缺陷型菌株进行谷氨酸发酵，通过限制发酵培养基中生物素的浓度控制脂肪酸的生物合成，进而影响磷脂的合成，当磷脂合成减少到正常量的一半左右时，细胞变性谷氨酸向膜外渗出，积累于发酵液中。该技术发酵周期短，但其产率较低，也有部分企业采用温敏型菌种发酵工艺，该菌株能够利用粗制原料（粗玉米糖、糖蜜等）发酵生产谷氨酸，发酵过程表现出高产酸水平、高转化率等特性。

3.1.1.3 提取技术

目前味精生产主要采用等电离交和浓缩等电这两种分离提取工艺，对发酵液采用浓缩等电提取谷氨酸工艺取代离交提取工艺，会大大降低液氨和硫酸用量，并从根本上消除了离子交换过程产生的水污染。该工艺已在 2003 年 2 月国家经济贸易委员会和原国家环境保护总局发布的《国家重点行业清洁生产技术导向目录》（第一批）中列出。但由于等电离交工艺的谷氨酸得率较高，且其他氨基酸产品仍主要采用等电离交进行分离提取，因此该工艺仍被味精及其他氨基酸产品生产企业大量采用。

3.1.1.4 蒸发浓缩技术

发酵行业的等电浓缩、废母液和离交尾液浓缩以及结晶是蒸汽消耗的主要环节，占总汽耗的 60%以上。提高蒸汽利用效率，对节能减排和环境保护都有重要意义。目前，我国发酵行业蒸发浓缩设备主要采用多效降膜蒸发器，一般为三或四效降膜蒸发器，与其相比，采用 MVR 蒸发器替代多效降膜蒸发器，蒸发每吨水蒸汽消耗小于 0.03 吨，与多效降膜蒸发器相比，蒸发吨水蒸汽消耗减少 0.27 吨（折标煤约 34.8 千克）以上，节约蒸汽消耗 90%以上。

3.1.1.5 废水综合治理技术

味精企业的废水分为高低两种浓度有机废水，其中谷氨酸离交尾液属于高浓度有机废水，是主要污染源。刷罐水、生活污水、蒸发冷凝水是低浓度有机废水，

不同浓度废水性质差别较大。味精行业污水治理遵循源头控制，清污分流及浓淡分离的原则，以最大限度降低废水处理量。离交尾液经过提取菌体蛋白后，采用多效蒸发器浓缩，再经雾化后送入喷浆造粒机内造粒烘干，制成有机复合肥，实现离交尾液零排放。再浓缩蒸发过程中产生的冷凝水，需与低浓度废水混合进入后续好氧处理，直至达标排放。废水预处理过程可采用絮凝法提取高附加值的菌体蛋白，做到废水资源化利用。另外，在喷浆造粒过程中产生的“烟气”二次污染问题，通过静电除尘技术可以消除气体污染。

3.1.2 柠檬酸行业技术结构

我国柠檬酸的生产主要以玉米、薯干等为原料。生产工艺主要包括原料预处理、发酵、提取和精制等工序。其生产工艺流程及技术结构见图 3.2。

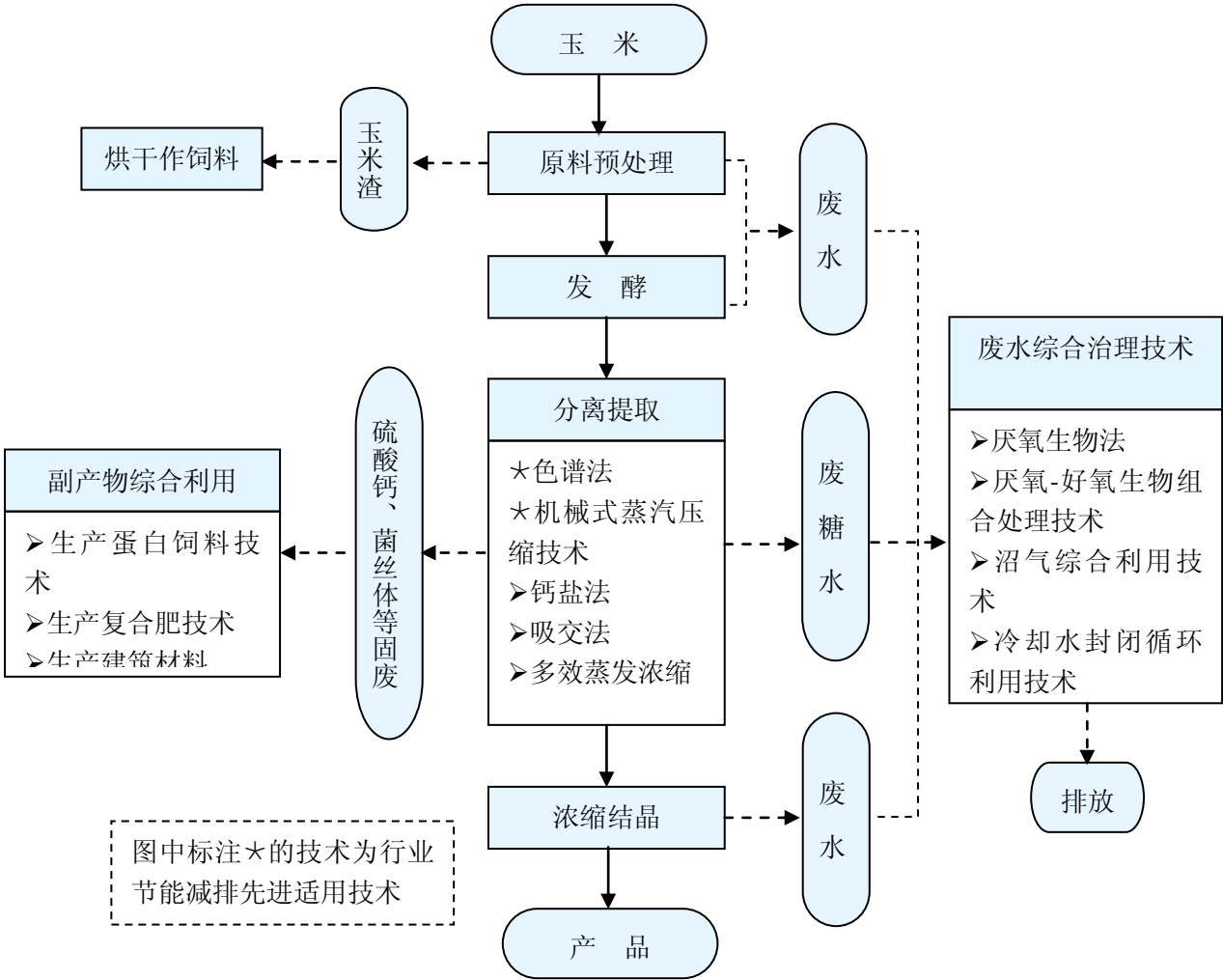


图 3.2 柠檬酸生产工艺流程及技术结构

3.1.2.1 原料预处理综合利用技术

由于薯干粉中淀粉含量相对较少，杂质较多，发酵产率较低，会产生大量的发酵残留物，造成环境污染。同时，经薯干粉发酵后的发酵液中含有大量的花色素，加重后续脱色工段，消耗大量活性炭，增大产品成本。与此相比，采用玉米等粮食为原料生产柠檬酸，其产品质量好，废水产生量少，因此以玉米为原料的生产工艺是少废的清洁工艺。

3.1.2.2 分离提取技术

现阶段柠檬酸企业采用的提取技术大部分是钙盐沉淀法，此法的优点是操作简便，易于掌握，产品安全，费用较低等。但是提取每吨柠檬酸要消耗大量硫酸和碳酸钙，且产生大量的废气、废水、废渣。针对钙盐法造成的严重污染，目前行业也有企业采用新型色谱分离技术分离提取柠檬酸，采用该技术不仅可使产品收率提高到 97% 以上，同时解决了传统钙盐沉淀法产生大量硫酸钙和 CO_2 问题，生产过程基本不产生硫酸钙和 CO_2 ，降低了化学品消耗和能耗，减少了废水的产生和排放，提高了柠檬酸生产水平，大幅度降低了生产成本。

3.1.2.3 副产物综合利用技术

柠檬酸生产过程的副产物主要是有废糖水，硫酸钙，同时还有一些炉渣、厌氧污泥、好氧污泥、菌丝体、白渣等固体废弃物。废糖水中含有相当多的残糖、有机酸、钙沉淀物等。废糖水可用于培养酵母或浓缩后作为饲料，可以获得很大经济效益并避免环境污染。现阶段柠檬酸生产企业将生产过程中的炉渣和硫酸钙作为建材使用，基本上解决了硫酸钙的污染问题。柠檬酸厌氧污泥产生量多且颗粒大，适合给其他污水处理作为菌种，同时也可作为一种商品进行出售。好氧活性污泥作为肥料供给农民使用。蛋白渣、菌丝体经过混合、干燥后制成蛋白含量 $\geq 25\%$ 的蛋白饲料。

3.1.2.4 废水综合治理技术

柠檬酸生产废水属于高浓度有机废水，可生化性好，因此，常用的废水处理方法为生化法。根据作用微生物的不同，生物处理方法可分为好氧处理和厌氧处理两大类型。单独采用厌氧生物法或好氧生物法处理高浓度柠檬酸废水，往往不能达到国家排放标准，需组合其他处理技术或将两种生物法组合起来对柠檬酸废水进行处理。针对柠檬酸废水，先采用 UASB 或 IC 反应器在活性厌氧颗粒污泥作用下，对高浓度 COD 废水进行处理，处理后的废水与低浓度废水混合，再进入生物接触氧化池，最后再由生化处理把关，尽可能降低水中污染物浓度和水的色度，使出水达标排放。柠檬酸高浓度废水在厌氧处理过程中产生沼气，企业可将此部分沼气用来发电，沼气经过生物脱硫后供燃气机组发电、尾气排经余热锅

炉产生蒸汽，再将蒸汽用于双效溴化锂空调机组，综合利用沼气的能量，做到热、电、冷三联供。

3.1.2.5 冷却水封闭循环利用技术

针对生产过程中的冷凝水、冷却水封闭回收，通过对生产过程中的冷凝水、冷却水封闭循环利用，不仅减少新鲜水的用量，降低柠檬酸单位产品的用水量，还能够降低污水的排放量。同时，通过对热能的吸收再利用，可降低生产中的能耗，达到节能的目的。

3.2 行业技术水平

3.2.1 味精行业技术水平

我国味精生产已有八十多年的历史，随着科学技术的不断进步，味精生产技术也在不断变革、进步，各项技术指标取得很大进步，具体情况见表 3.1。无论是生产技术水平还是节能减排技术都取得了一定成绩。同时在国家产业政策和科技项目的扶持下，行业生产的工艺参数和消耗指标都得到优化，缩小了与国际先进水平差距，然而行业资源综合利用程度、副产品精深加工程度以及节能减排工作尚需进一步提高。我国味精行业节能减排技术应用情况见图 3.4。基于我国味精生产工艺技术及技术水平对照国外先进水平，未来应从设备产能、发酵工艺、提取技术，废水治理等方面加快发展，使我国味精生产水平再上新台阶。采用高生物素发酵、浓缩连续等电及废水制造肥料技术、连续结晶以及生产设备大型化、自动化、节能化是味精行业生产技术发展的必然趋势。

表 3.1 味精行业技术指标

指标	淀粉单耗	产酸率	糖酸转化率	发酵周期	提取收率
数值	1.4 吨/吨	12%	60%	32 小时	95%

3.2.2 柠檬酸行业技术水平

我国柠檬酸产量占世界总产量的 60%~70%，生产企业的数量从过去的 100 多家减少到目前的 9 家，我国已经成为柠檬酸生产大国。目前，我国柠檬酸生产企业主要采用黑曲霉进行深层液体发酵，此发酵技术已成为世界柠檬酸发酵领先技术，吸交法、色谱法等新的提取工艺已在实现产业化，产品品质已有较大的进展，柠檬酸行业节能减排技术应用情况见图 3.4。随着行业企业大型化与集约化程度的提高，行业的技术水平和消耗指标都取得巨大进步，部分生产技术指标已经达到世界先进水平，具体技术指标见表 3.2。柠檬酸行业已经完全改变了高粮

耗，高能耗，高污染的面貌。尽管如此，我国柠檬酸行业节能减排形式依然很严峻，加大柠檬酸新型高效生产菌株的选育和驯化，提高原料综合利用率，积极开发非粮原料，提高柠檬酸提取收率，加大新型高效发酵设备和蒸发设备的行业普及率是柠檬酸行业发展的必然趋势。

表 3.2 柠檬酸行业技术指标

指标	粮耗	产酸率	发酵周期	总收率
数值	1.89 吨/吨	13.8 %	60 小时	89 %

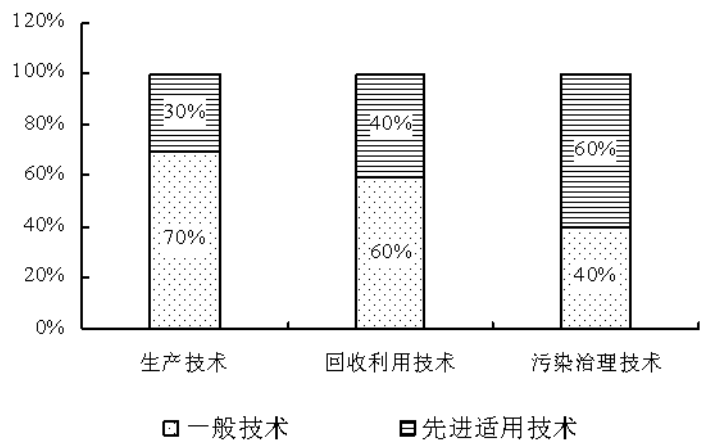


图 3.3 味精行业节能减排技术水平现状

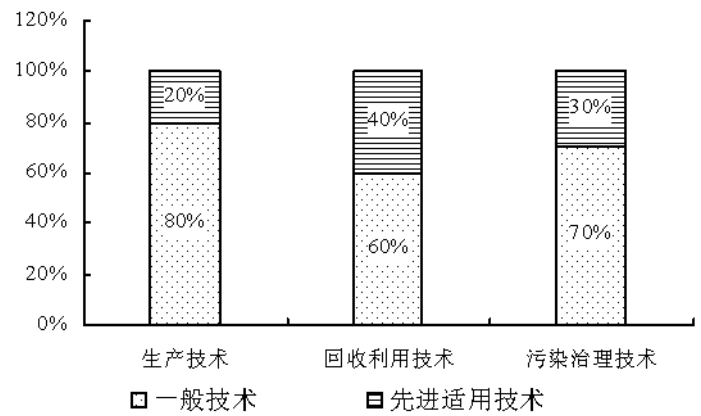


图 3.4 柠檬酸行业节能减排技术水平现状

第四章 发酵行业节能减排先进适用技术

4.1 生产过程节能减排技术

4.1.1 高性能温敏型菌种发酵生产谷氨酸技术

4.1.1.1 技术介绍

在正常的情况下谷氨酸产生菌的细胞膜不允许谷氨酸从细胞内渗透到细胞外，在发酵过程中一般是通过控制生物素亚适量、添加吐温-60 霍青霉素等手段来调节细胞膜的渗透性，以使谷氨酸产生菌细胞膜允许谷氨酸从细胞内渗透到细胞外。采用谷氨酸温度敏感菌种进行发酵，是目前国际谷氨酸发酵的主流。谷氨酸温度敏感突变株的突变位置是在决定与谷氨酸分泌与密切关系的细胞膜结构基因上，发生碱基的转换或颠换，一个碱基为另一个碱基所置换，这样为该基因所指导的酶在高温下失活，导致细胞膜某些结构的改变。当控制培养温度为最适温度时，菌体正常生长；当温度提高到一定程度时，菌体停止生长而大量产酸。因此其发酵控制方式与现行的采用生物素亚适量的控制方式完全不同，不需要控制生物素亚适量，仅通过物理方式（转换培养温度）就可以完成谷氨酸生产菌由生长型细胞向产酸型细胞的转变，避免因原料影响造成产酸不稳定的现象，且发酵性能稳定，发酵周期短，设备利用率高，另外生物素可以过量，从而强化二氧化碳固定反应，提高糖酸转化率。谷氨酸温度敏感菌种是目前谷氨酸发酵工业较为优良的菌株，而且该菌株能够利用粗制原料（粗玉米糖、糖蜜等）发酵生产谷氨酸，发酵过程表现出高产酸水平、高转化率等特性。该技术不仅可降低味精生产过程中粮耗和能耗，并可通过提高菌种产酸率和糖酸转化率达到降低水耗、减少 COD 产生的目的，其吨产品玉米消耗可降低 19%以上，能耗可降低 10%，COD 产生量减少 10%。

温度敏感型菌株用于谷氨酸发酵具有以下特性：①具有耐生物素、温度敏感特点，要在较高温度下才能正常发酵产酸；②温度转换是影响产酸的关键，温度转换后，必须进行适度剩余生长，完成谷氨酸非积累型向及类型细胞的转变，以保证在富含生物素的培养基中高产谷氨酸；③生产原料易得，不仅可以利用生物素含量较高的原料如糖蜜、薯干等直接发酵，而且可以利用淀粉质原料。④发酵工艺简单，易于控制，发酵周期短。

4.1.1.2 技术适用条件

适用于以淀粉、糖蜜为原料的谷氨酸生产。

4.1.1.3 节能减排效果

可解决味精企业生产中菌种产酸率和糖酸转化率较低的问题，其技术指标为产酸率可达到 17%~18%，糖酸转化率可达到 65%~68%，发酵周期为 32h。

同类技术—生物素亚适量法发酵生产谷氨酸技术，其相关指标为产酸率 12%左右，糖酸转化率可达到 60%左右，发酵周期为 34 小时。

温敏型菌种发酵与生物素亚适量菌种发酵相比，产酸率提高 5%~6%；糖酸转化率提高 5%~8%；发酵周期缩短 2h，能够通过提高产酸率、糖酸转化率，缩短发酵时间，降低能耗和污染物排放。

4.1.1.4 成本效益分析

与传统生物素亚适量菌种相比，产酸率和糖酸转化率均有所提高，能够间接降低生产成本。对于 5 万吨/年规模的企业采用该技术对传统技术进行改造，该技术投资成本约为 2000~4000 万元/5 万吨谷氨酸，运行成本约为 0.6~0.7 万元/吨谷氨酸，其中原料、辅料成本 0.5~0.6 元/吨谷氨酸，能源成本 0.07~0.075 万元/吨谷氨酸，其他运行维护成本 0.025~0.03 元/吨谷氨酸。

4.1.1.5 技术应用情况

目前，全国味精行业生产总量约为 216 万吨，现应用温敏型菌种进行谷氨酸发酵技术，产量约为 20 万吨，该技术普及率为 10%左右；主要集中在大型味精生产企业，如菱花集团有限公司和宁夏伊品生物工程股份有限公司推广应用，平均谷氨酸产酸率达 16%以上，糖酸转化率达 67%左右，运行成本约 6700 元/吨谷氨酸，且发酵稳定，周期短，设备利用率高。预计“十二五”末，味精行业总产能达到 270 万吨，通过先进节能减排技术的应用和推广实现在行业推广比例达到 70%以上。

4.1.1.6 技术知识产权情况

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	申请（专利权）人	备注
利用甜菜碱提高谷氨酸温度敏感突变株发酵产酸率	天津科技大学	申请号 200910228945.8
一种提高谷氨酸温度敏感突变株发酵产酸率的方法	天津科技大学	申请号 200910228946.2

4.1.2 色谱分离提取柠檬酸技术

4.1.2.1 技术介绍

新型色谱分离提取技术利用色谱分离的原理，根据进料各个成分对固定相具有不同亲和力及料液中各组分通过树脂床的速度不同进行提取分离，达到分离纯化目的。本技术是将柠檬酸发酵醪液经除菌、除杂后得到清液，利用色谱分离原理，利用新型交换吸附能力强、抗污染能力强的特种连续固定相材料、连续色谱分离提取工艺及自控系统等集成技术，提取分离柠檬酸发酵液中的柠檬酸，从而达到与发酵液中的其他杂质分离的目的，提取后的柠檬酸液再经除杂、浓缩、结晶后得到柠檬酸晶体，提取率可大于 92%，且无固体废弃物与二氧化碳的产生排放。此技术与传统的钙盐法相比，不仅提高了产品收率，而且大大减少了辅助原料的品种和用量，减少了废糖水的产生量，从源头上实现柠檬酸清洁生产。其技术流程见图 4.1。

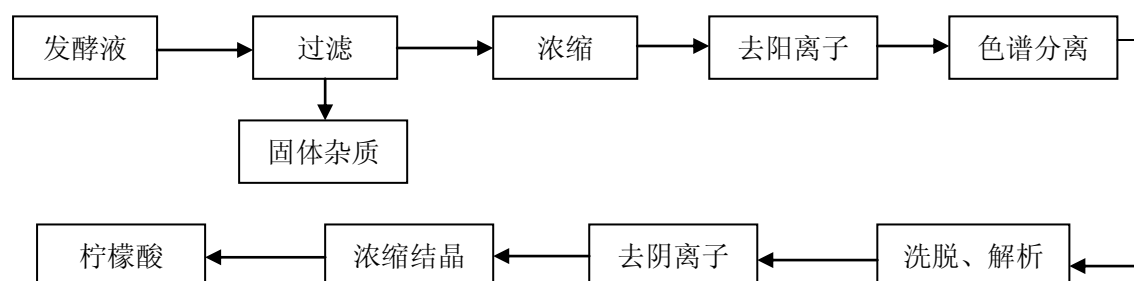


图 4.1 色谱法提取柠檬酸工艺流程

4.1.2.2 技术适用条件

所有淀粉质原料生产柠檬酸均可应用此项技术。

4.1.2.3 节能减排效果

采用新型色谱分离提取柠檬酸技术，节能减排指标为，吨柠檬酸原料消耗（淀粉）1.15 吨，取水量 25 吨，蒸汽消耗 4 吨，电耗 450 千瓦时，废糖水产生量 20 吨，柠檬酸提取收率达到 92% 以上，不产生 CO_2 。

同类技术—传统钙盐法提取柠檬酸技术，节能减排指标为，吨柠檬酸原料消耗（淀粉）1.2 吨，取水量 25 吨，蒸汽消耗 4.5 吨，电耗 400 千瓦时，废糖水产生量 25 吨，柠檬酸提取收率达到 90% 以上， CO_2 排放量 0.4 吨。

色谱法与钙盐法相比较，原料消耗（淀粉）减少 4%，取水量减少 16%，综合能耗降低 10% 以上，废糖水产生量降低 20%，柠檬酸提取收率提高两个百分点，不消耗碳酸钙和硫酸，不产生硫酸钙和 CO_2 。

4.1.2.4 成本效益分析

该技术可缩短生产流程，提高产品收率，削减三废排放，大幅降低生产成本，

包括节省的硫酸、石粉等物料运输费用和三废处理费用。但设备一次投资费用高，若设备国产化后，色谱工序投资成本为 1600~2000 万元/万吨柠檬酸。运行成本 700-900 元/吨柠檬酸，经济效益提高 250 元左右。

4.1.2.5 技术应用情况

目前，全国柠檬酸行业生产总量约为 98 万吨，现应用色谱分离提取柠檬酸技术的产能约为 12 万吨，该技术普及率为 10%左右；其应用主要集中在安徽丰原生物化学股份有限公司和江苏宜兴协联生物化学有限公司等行业骨干企业，应用比例为 12%。预计“十二五”末，柠檬酸行业产能达到 120 万吨，通过产业结构调整、淘汰落后产能等方式实现在行业推广比例达到 70%。

4.1.2.6 技术知识产权情况

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	申请（专利权）人	备注
一种柠檬酸发酵液中提取柠檬酸的清洁生产工艺	江南大学	申请号 01138018.7
分离提纯柠檬酸工艺	天津科技大学	申请号 96109807.4

4.1.3 高性能温敏型菌种/连续浓缩等电转晶工艺技术

4.1.3.1 技术介绍

该技术是采用温敏型菌种发酵，浓缩等电转晶技术提取以及末端多级生化组合污水处理技术。温敏型菌种发酵技术已经介绍，在此就不赘述。

谷氨酸是以糖类物质为碳源经过微生物发酵提取的产品，在传统工艺中，谷氨酸发酵完成后，发酵液用硫酸调整 pH 到 3.2 等电点结晶，同时降低温度到零度继续结晶，最后分离提取谷氨酸。提取谷氨酸后的母液经过离子交换、用氨水洗脱，洗脱液用硫酸调 pH 值，再等电提取生产谷氨酸。在谷氨酸的等电过程中，要用硫酸调整 PH 值，消耗大量硫酸，但由于离交工艺本身的特性，决定生产工序要先把酸性等电母液用液氨调整 pH 进行树脂吸附，再碱性洗脱，洗脱后的洗脱液，再用硫酸调 PH 值到 3.2，这样反复调整 PH 值，不仅要消耗大量的液氨、硫酸等辅料，而且反复洗脱使有机废水的排放量增加一倍以上。

浓缩等电转晶法提取谷氨酸工艺对发酵产酸率较高的企业比较适用。目前国内已有部分企业采用该工艺，国外许多工厂使用糖蜜原料也多采用该工艺。使用该工艺提取的谷氨酸产品纯度较高，有利于精制，但提取收率相对较低。但该技术

术能节省浓硫酸 40%~50%，液氨减少 30%左右。在该技术的应用过程中，发酵液浓缩温度控制在 85℃以下，防止过多焦谷氨酸产生，浓缩液谷氨酸含量达到 25%~30%，含量太低影响收率，太高浓缩液质量下降。等电罐内通过流加速度控制 pH 稳定在 3.0~3.2，且温度稳定，使发酵液进入等电罐直接达到谷氨酸的等电点，越过蛋白质等电点，减少细晶、β 型谷氨酸析出，保持晶体均匀。该工艺流程见图 4.2。浓缩等电工艺与等电离交工艺的最大差别是：先浓缩发酵液，连续等电提取谷氨酸；该工艺取消了离交工序，减少废水产生，取水量降低 45%以上，节约酸碱，降低能源消耗。

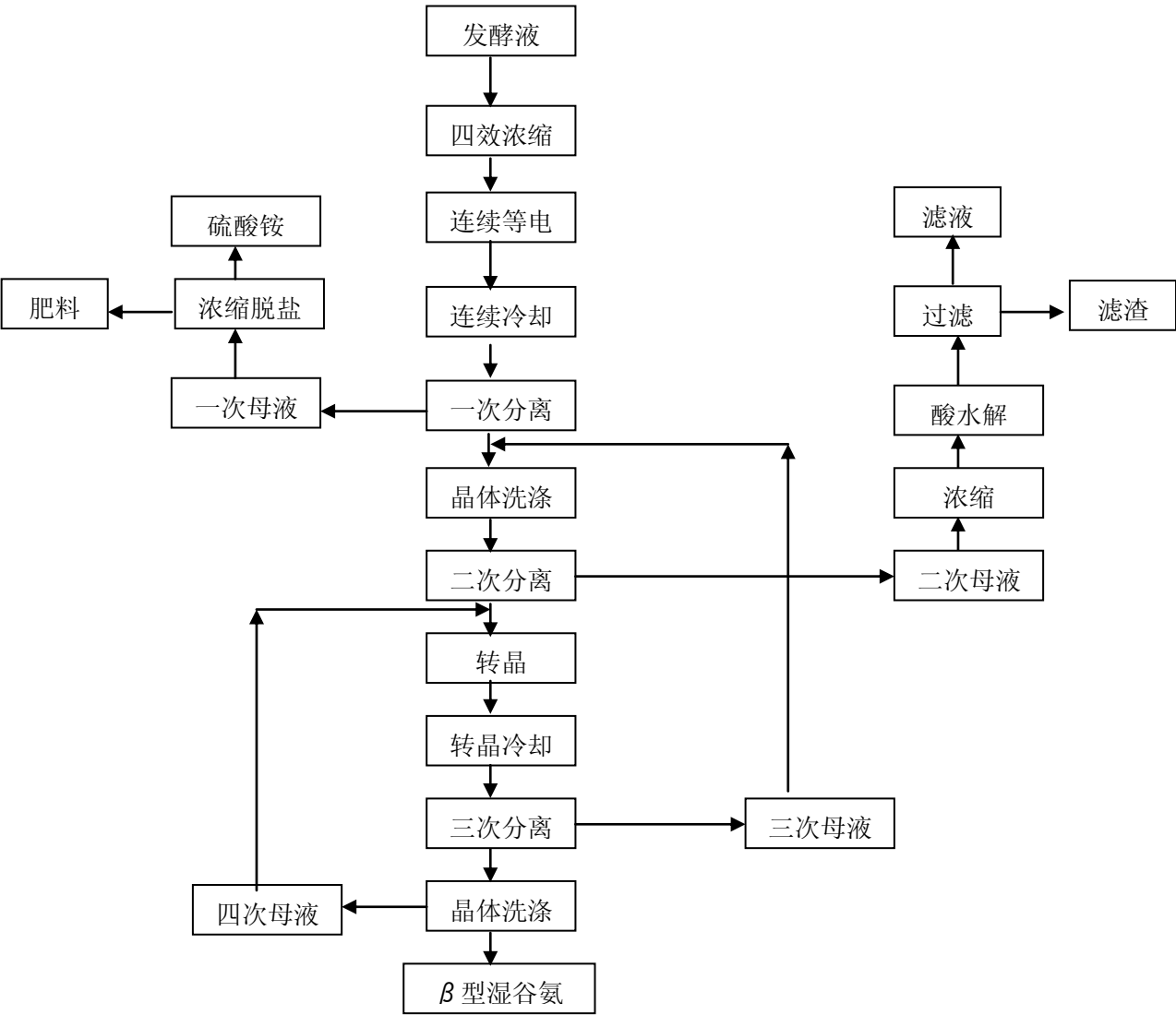


图 4.2 谷氨酸浓缩等电转晶工艺流程

4.1.3.2 技术适用条件

适用于谷氨酸生产企业。

4.1.3.3 节能减排效果

味精吨产品减少了 50%硫酸和 30%液氨消耗，吨产品耗水量可降低 20%以上；综合能耗可降低 10%以上；减少发酵尾液量 50%，吨产品 COD 产生量可降低 70%；各项清洁生产技术指标接近或达到国际先进水平。

4.1.3.4 成本效益分析

该技术降低辅料消耗成本，提高了提取收率，降低投资成本和运行费用；该技术去除离交工序，大大降低液氨用量，解决离交尾液的难处理的环保问题，同时减少了废水排放量，COD 产生量可降低 70%，具有巨大的社会效益。

该技术的投资成本为 5000~8000 万元/5 万吨谷氨酸，运行成本为 0.8~1 万元/谷氨酸，其中：原辅料成本 0.7~0.8 万元/吨味精，能源成本 0.08~0.1 万元/吨味精，其他运行维护成本 80~100 元/吨味精。

4.1.3.5 技术应用情况

以 2010 年全国味精总产量 216 万吨计算，应用该技术生产的产品约为 33 万吨/年，应用比例约为 15%。目前该技术在梅花生物科技集团股份有限公司和菱花集团有限公司等企业均有应用，取得了良好的经济效益和社会效益。预计“十二五”末，味精产能达到 270 万吨，应用该技术的产能预计推广到 210 万吨以上，可实现在行业推广比例达到 80%。

4.2 资源能源回收利用技术

资源能源回收利用技术是指将企业生产过程中产生的余热、余压、废料、废水等经回收、加工、转化或提取，从而生成新的可被利用的资源、能源或副产品的这样一类技术。具体包括余热余压回收利用技术，高浓度废液处理回用技术、固体废弃物资源化技术等类型。

4.2.1 机械蒸汽再压缩技术（以 50 吨/小时的 MVR 为例）

4.2.1.1 技术介绍

目前，发酵液的浓缩工艺主要采用的是多效蒸发器。多效蒸发器的经济性在于节省加热蒸汽，但是有限度的。当增添一效蒸发器的费用不能与所节省加热蒸汽的收益相抵时，即达到效数的限度。但应着重指出的是，多效蒸发浓缩工艺为了浓缩料液，最后排出的二次蒸汽仍有较高的温度，并含有大量的热量，二次

蒸汽尚需用大量冷却水，才能被冷凝与冷却成水。而具有一定温度的冷却水又需经冷却工艺处理重复利用，这部分被冷却的热量没有发挥作用。根据节能减排要求，为更好地利用二次蒸汽的高、中温度范围热量，使其成为有用的热能，在生产上可采用蒸汽压缩机。利用高效蒸汽压缩机压缩蒸发系统产生的二次蒸汽，提高二次蒸汽的焓，提高热焓的二次蒸汽进入蒸发系统作为热源循环使用，替代绝大部分生蒸汽，生蒸汽仅用于补充热损失和补充进出料温差所需热焓，从而大幅度降低蒸发器的生蒸汽消耗，达到节能目的。除在运行开始需热源(锅炉房提供蒸汽)外，平常运行无需热源，只需提供电源，保证其运行，也无需二次蒸汽的冷却系统。同时，占地面积小。其原理和工艺分别见图 4.3 和 4.4。目前，国外(德国、法国)已有标准系列产品，而国内也有产品，并应用于化工企业，当然，国外的价格较国内要贵。

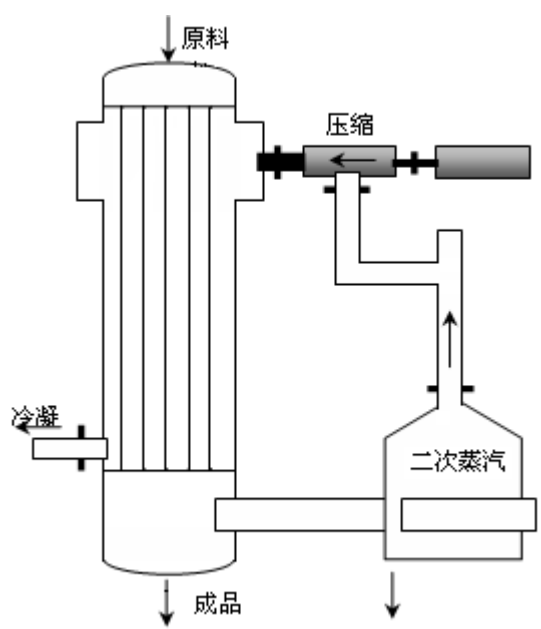


图 4.3 机械式蒸汽再压缩技术原理图

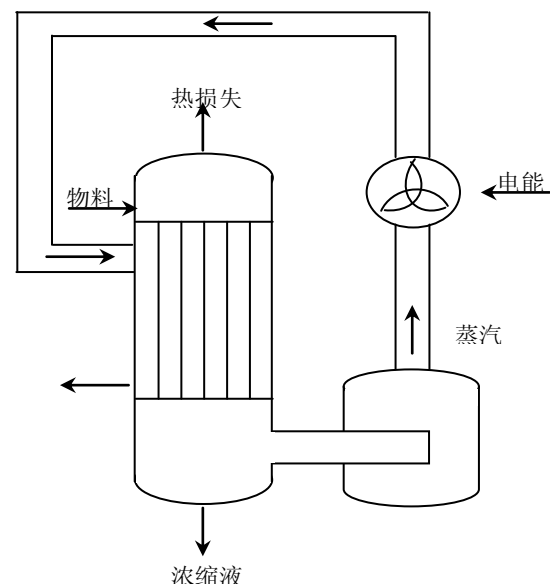


图 4.4 机械式蒸汽再压缩技术工艺流程图

4.2.1.2 技术适用条件

适用于发酵、化工等行业料液和废水的浓缩。

4.2.1.3 节能减排效果：

目前，发酵行业蒸发浓缩主要采用多效降膜蒸发器，蒸发吨水蒸汽消耗约 0.3 吨，采用 MVR 蒸发器替代多效降膜蒸发器，蒸发每吨水蒸汽消耗小于 0.03 吨，电耗 26 千瓦时。与三效蒸发器相比（蒸发吨水汽耗 0.3 吨）；蒸汽回收率大

于 90%；节约标煤 85%以上。

4.2.1.4 成本效益分析

该技术的投资成本主要就是设备和基建。与普通四效降膜蒸发器相比，MVR 蒸发器蒸发每吨水多耗电 12 度，少耗蒸汽 0.2 吨。在电价低于 0.7 元/度，蒸汽价格高于 100 元/吨的地区，蒸发每吨水的运行成本节约 11.6 元。

4.2.1.5 技术推广应用情况

目前该技术在味精和柠檬酸行业蒸发浓缩工序均有应用，应用比例约为 10%。如在菱花集团有限公司味精发酵液的浓缩工序和安徽丰原生物化学股份有限公司已有应用。预计十二五期间在行业推广比例达到 70%。

4.2.3.6 技术知识产权情况

目前该技术国际国内均有相关专利，德国琵勒和芬兰富瑞德公司掌握 MVR 风机技术的研发和制造。目前国内也有少数几个掌握全套 MVR 设计和制造技术的公司，如江苏乐科热工程设备有限公司。该技术在食品、化工等领域已有广泛应用，但在发酵行业应用较少。

4.3 污染物治理技术

污染物治理技术是指通过化学、物理或生物等方法将企业中已经产生的污染物进行削减或消除，从而使企业的污染排放达到环境标准或相关要求的这类技术。具体包括水污染控制技术、大气污染控制技术、固体废物末端处置技术等。

4.3.1 新型 ASND 法处理高浓度氨氮废水技术

4.3.1.1 技术介绍

生物脱氮其主要原理是经硝化/反硝化处理，把污水中的氮变成无害的 N_2 从水体中排除。首先污水中的有机氮在生化处理过程中被异养型微生物氧化，转化为氨氮；然后在硝化过程由自养型硝化细菌将其转化为 NO_2^- 和 NO_3^- 的过程；传统反硝化是由反硝化细菌经厌氧呼吸再将 NO_2^- 和 NO_3^- 还原转化为气体 N_2 ，达到脱氮的目的。

废水中高游离氨氮浓度对废水中的大多数微生物有一定的毒性，即使是去除氨氮的硝化菌也会受抑制。另硝化菌是一种好氧菌，需要氧量较高，理论上氧化一公斤氨氮要 4.57 公斤氧要远远高于公斤 BOD 氧化所需的氧量；又硝化菌是一种自养菌，生长速度极慢，需要足够长的停留时间和必要的反应温度才能满足一

定的硝化率。

传统反硝化过程是异养的兼性菌，只有在缺氧状态下提供碳氮比 >4 的条件下才能进行反硝化，因此传统脱氮工艺总是采用生化、硝化、反硝化分级式处理，从废水的流向看反硝化必须在硝化之后进行（即后置反硝化），因此反硝化段普遍存在碳源补充问题（如补甲醇）。

以上这些问题在处理含有高氨氮的味精废水时（TN 高达 350~500 毫克/升），会更突出的表现出来，任何外加补充有机质作碳源的方式都会使经济不堪重负。目前，国内味精行业废水主要采用前置反硝化（A/O 法）或者多级 A/O 法生物脱氮处理，但是这两种工艺在处理味精高浓度氨氮废水时，脱氮效果并不理想。主要原因是 A/O 法或者多级 A/O 法要达到反硝化必须采用混合液大回流比回流操作（400%回流比，理论脱氮率 $<80\%$ ），投资和运行成本大，几乎是原来生化过程的翻倍。

新型 ASND 工艺的出现给予解决本工程难题的可行方案。新型 ASND 工艺包含了两类新型的菌株，一类是好氧反硝化菌，能在有氧条件下将 NO_3^- 和 NO_2^- 还原为 N_2 ；一类既是异养硝化菌本身并是好氧反硝化菌，能在有氧环境下直接将氨氮氧化为 N_2 （ $\text{NH}_3\text{-N} \rightarrow \text{羟胺} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$ ），达到脱氮的目的。因此其实质是生化、硝化、反硝化同时进行。工艺上虽然可能采取兼性/好氧反应池，但这儿的兼性/好氧反应池和传统的 A/O 法完全不同，A/O 法脱氮必须混合液大回流比操作，而我们的兼性/好氧反应池不需要混合液回流比，兼性段只是为了符合生化节能的需要。

好氧同步生化/硝化/反硝化工艺（ASND）有以下优点：

（1）添加了新型菌株后，由于好氧曝气池内硝化的同时处处伴随反硝化，硝化产物直接进行反硝化，硝酸盐和亚硝酸盐在系统不会积累，推动硝化反应的持续进行，才能保证获得 97% 以上的氨氮去除率。

（2）硝化同时反硝化，硝化过程所需要的碱度将由反硝化过程补充大约 1/2，缓解高浓度氨氮废水在独立硝化段剧烈的 pH 下降（往往由于 pH 剧烈造成的调节困难，独立硝化段操作中很难达到 97% 的氨氮去除），也节省酸碱药品的投入。

（3）进水有机物在曝气池中可直接作为反硝化碳源，只要原水 C/N 比例满足需要就不需要外加碳源。由于进水中有机物主要作为反硝化碳源使用而非主要进行生化降解，所以 ASND 技术有更低的污泥产量。

（4）由于曝气池同时进行生化/硝化/反硝化作用，因此可以承受更高的进水有机负荷和氨氮负荷，实现高效脱氮。

（5）由于部分氨氮会在氧化过程中就被脱除，将节省部分反应时间、能耗和碳源消耗。

(6) 工艺流程十分简单, 采用多点进水推流式曝气池或 SBR 均可实现。

4.3.1.2 技术适用条件

该技术能适应 C/N 比变化很大的进水负荷, 同时能适应很高的有机进水负荷和氨氮负荷。适用于解决发酵行业中高浓度废水的 COD 和氨氮问题, 废水浓度范围为 COD (1000~2500 毫克/升)、氨氮 (100~350 毫克/升) 和总氮 (100~500 毫克/升)。

4.3.1.3 节能减排效果

本技术污染物削减: COD (90%~95%)、氨氮 (93%~97%) 和总氮 (80%~94%), 应用于味精工业废水处理时, 其废水处理后达到 COD100 毫克/升, 氨氮 20 毫克/升, 总氮 40 毫克/升以下。

4.3.1.4 成本效益分析

本技术基于传统的好氧生物处理工程, 设备投入较少, 主要为基建投入。相比于传统生化→硝化→反硝化技术 (即使是改进型 A/O 法), 其脱氮效率更高, 尤其适用与可生化性较好的食品发酵高氨氮废水。

建设日处理 8000 立方米/天规模 (或者日产谷氨酸 300 吨) ASND 工程, 投资约 1800~2000 万元, 吨废水处理费用 1.2~1.4 元。相比于传统脱氮处理工程, 日处理 8000 立方米/天规模投资将需要超过 3000 万元, 吨废水处理费用 2.0~2.5 元。

4.3.1.5 技术推广应用情况

目前, 全国味精行业生产总量约为 216 万吨, 现应用新型 ASND 法处理高浓度氨氮废水技术的产量约为 32 万吨, 该技术普及率为 15%左右; 主要集中在大型味精生产企业, 如河南莲花味精股份有限公司和内蒙古阜丰生物科技有限公司。河南莲花味精厂日处理废水 7000 立方米, ASND 工程已连续稳定运行三年以上, 进水中氨氮、COD 和 TN 浓度值分别为 110~130、1100~1300 和 150~200 毫克/升, 出水中氨氮、COD 和 TN 浓度值分别为 1.0~5.0、80~100 和 15~20 毫克/升, 去除率分别达到 98%~99%, 90%~92%和 90%。吨废水处理费用 1.11 元, 处理费用核算包括电耗、药剂、人工费和设备维修费等。预计“十二五”末, 味精行业总产能达到 270 万吨, 该项技术在行业推广比例达到 70%。

4.3.1.6 技术知识产权情况

该技术国内拥有相关的专利, 下表列出了检索到的相关专利:

专利名称	申请（专利权）人	备注
一种好氧生物脱氮过程	北京工商大学	授权号 ZL200310121374.0
具有好氧反硝化性能的戴尔福特菌及其处理废水的方法	北京工商大学	授权号 ZL200610140872.3
具有异养硝化-好氧反硝化性能的蜡状芽孢杆菌及其 N ₂ O 生物控逸方法	北京工商大学	申请号 200910092605.7

4.3.2 高效有机气溶胶烟气治理技术

4.3.2.1 技术介绍

富含有机物的发酵废液以喷浆造粒生产有机无机肥料的方法实现了污染物的资源化。然而在喷浆造粒高温（500~600℃）的条件下，料浆中的水份和有机物一同挥发出去形成喷浆造粒气溶胶烟气，造成了大气环境的严重污染。企业一般采用传统的多级洗涤方法，处理效率小于 40%。开发技术采用气溶胶静电分离与多级洗涤相结合，实现了喷浆造粒烟气有机物去除率 95%以上，达到了清洁排放。技术工艺路径：烟气→文丘里洗涤→喷淋塔洗涤→气溶胶静电分离器→清洁排放，工艺流程见图 4.5。通过文丘里管变径方式改变气体流速达到去除气体中的污染物，目的在于一是除去工业气溶胶烟气中的燃煤颗粒，二是降低工业气溶胶烟气温度。经过文丘里洗涤后，进入喷淋塔洗涤，工业气溶胶烟气在喷淋塔中的流速明显小于文丘里洗涤的气体流速。目的在于一是洗去残留的燃煤颗粒和较大颗粒的气溶胶物质，二是继续降低工业气溶胶烟气温度。将洗涤后的烟气通入蜂窝型阳极管高压电场，在高压电场内，复合气溶胶颗粒物、没有被洗涤掉的小颗粒粉尘以及形成的雾滴在电离气体的作用下被带上电荷，向异极板运动、聚集形成大的颗粒，在重力的作用下，流向下部的排水口排出，将气溶胶烟气有效分离。

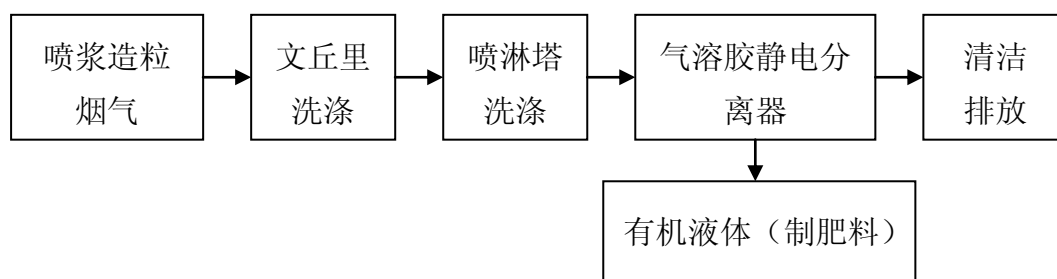


图 4.5 喷浆造粒烟气处理工艺

4.3.2.2 技术适用条件

适用于富含高浓度有机物在高温条件下喷浆造粒过程中形成的有机气溶胶颗粒污染物的去除。

4.3.2.3 节能减排效果

发酵企业一般采用传统的多级洗涤技术或生物滤床技术处理喷浆造粒形成的烟气，处理效率小于 40%，对大气环境造成了较大的污染，特别是烟气的异味影响到周边群众的生活，企业因此而停产或限产，给企业造成了较大的损失。

采用该技术，解决了味精发酵尾液喷浆造粒过程中产生的烟气，挥发性/半挥发性有机物（VOCs/SVOCs）去除效率 95%以上，并且去除烟气造成的烟带。

4.3.2.4 成本效益分析

该技术主要消耗为电能，无其他消耗。以味精行业一台 10 万立方米烟气流/小时风量造粒机计算：分别需要一台文丘里、喷淋洗涤塔和气溶胶静电分离器，成套处理设备投资成本 300-350 万元。

该技术主要消耗为电能，无其他消耗。以味精行业一台 10 万立方米烟气流/小时风量造粒机计算：①投资成本：分别需要一台文丘里、喷淋洗涤塔和气溶胶静电分离器，成套喷浆造粒烟气处理设备投资成本 300~350 万元。②运行成本：配套的处理设备功率为 130 千瓦时/套，每天电耗 3120 度，运行费用每天 1872 元左右，年运行费用 62 万元左右（以 330 天计算）。

4.3.2.5 技术推广应用情况

目前谷氨酸发酵产量已达到 200 万吨以上，在发酵废液喷浆造粒烟气处理方面，采用高效有机气溶胶烟气静电分离技术的产量约为 60 万吨，即该技术普及率为 30%。主要集中在部分大型发酵企业，如内蒙古通辽梅花生物科技有限公司、山东信乐味精有限公司和山东雪花生物化工股份有限公司等，“十二五”末谷氨酸发酵产能预计达到 270 万吨左右，应用该技术的产能预计推广到 270 万吨左右，推广比例达到 90%以上。

4.3.2.6 技术知识产权情况

该技术国内拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	申请（专利权）人	备注
一种喷浆造粒气溶胶静电处理器	山东轻工业学院	授权号 ZL200920027225.0
一种味精工业气溶胶处理技术	山东轻工业学院	申请号 200910018578.9
一种静电处理器用非金属导电材料的制作	山东轻工业学院	申请号 200910184956.0

第五章 工艺技术优化组合方案

结合第三章、第四章的工艺和技术分析，从生产全流程优化角度，综合考虑生产技术、资源能源综合利用技术和末端治理技术间的配套关系，提出味精行业节能减排技术进步方向的先进工艺技术组合方案，为新建企业技术路线选择或现有企业技术改造提供指导。

5.1 味精行业工艺技术组合

结合味精行业生产工艺和技术分析，从生产流程优化角度，综合考虑生产技术、资源能源综合利用技术和末端治理技术之间的相互关系，提出味精行业节能减排技术进步方向的技术组合方案（见图 5.1）。

温度敏感型菌种是发酵生产谷氨酸较为先进的菌种，其特点是发酵周期稳定产酸率和糖酸转化率高，单位产品玉米消耗少，能耗低，COD 产生量少。浓缩连续等电转晶提取谷氨酸技术对发酵产酸率高、生物素适量发酵法生产的企业比较适用。该技术提取的谷氨酸产品纯度较高，有利于精制，但是提取收率相对较低，约为 85%-90%。但是此法可比等电离子节省硫酸 45%，液氨减少 35%。采用温度敏感菌种发酵工艺、浓缩连续等电转晶技术分离提取谷氨酸。高浓度废水经过提取菌体蛋白后，采用多效蒸发器浓缩，再经雾化后送入喷浆造粒机内造粒烘干，制成有机复合肥，产生的烟气采用有机气溶胶烟气治理技术，经过多级喷淋洗涤、静电分离后实现达标排放。生产过程中产生的中低浓度废水经过厌氧好氧组合处理后达标排放。

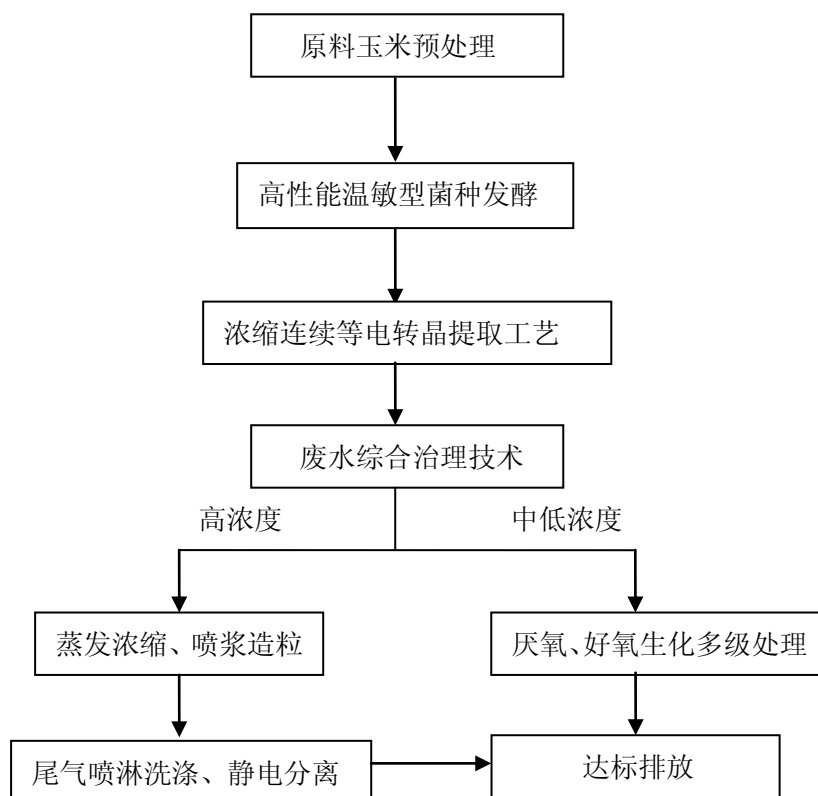


图 5.1 味精行业先进技术组合示意图

5.2 可实现的节能减排水平

采用高性能温敏型菌种+浓缩等电转晶工艺+末端综合治理技术能够达到吨谷氨酸原料消耗（淀粉）1.56 吨，硫酸消耗 0.5 吨，液氨消耗 0.3 吨，取水量 30 吨，耗电 1000 千瓦时，耗汽 6 吨，吨谷氨酸产生 COD 0.5 吨，产生氨氮 0.1 吨，产生废水 65 吨，排放 COD 2.5×10^{-3} 吨，排放氨氮 6.2×10^{-4} 吨，排放废水 25 吨。与传统工艺相比，原料消耗减少 25%，硫酸消耗减少 45%，液氨消耗减少 35%，取水量降低 30%以上，综合能耗降低 10%以上，COD 产生量降低 15%以上，氨氮产生量降低 50%以上，排放量降低 40%以上。

5.3 技术经济分析

某味精发酵生产企业推广使用该技术后，达到一下技术指标：①浓缩发酵液谷氨酸含量 30 克/100 毫升以上；②连续等电温度为 45℃；③提取分离温度为 10℃；④吨谷氨酸 H_2SO_4 消耗 0.48 吨；⑤提取总收率为 90%；⑥谷氨酸纯度>98%，味精纯度>99%；⑦废水排放达到 COD<100 毫克/升，BOD<20 毫克/升， $\text{NH}_3\text{-N}$ <15 毫克/升。该公司生产水平和主要经济技术指标达到或接近世界先进水平，每年

节约 1.4 亿元的辅料费用，节约制冷费用 750 万元，减少生产用水消耗 110 万吨，减少高浓度废水排放 110 万吨，极大的减轻了企业废水处理负荷，排放废水 COD 氨氮等远低于国家标准；谷氨酸纯度提高到 98%，比国内同行业高出 3%，生产的味精纯度 99%以上，更加有利于参与国际竞争，而且对于推动我国味精工业的发展具有重要意义。

第六章 节能减排新技术动态

本章介绍味精行业在节能减排方面的新技术动态，包括处于研发阶段、尚未进行生产实践的技术。为行业节能减排技术进步方向提供导向。

6.1 强化 CO₂ 固定反应的高效谷氨酸生产菌株定向选育及工艺

6.1.1 技术介绍

谷氨酸发酵是微生物利用碳源、氮源和无机盐等物质合成谷氨酸产品的过程。发酵理论糖酸转化率为 81.7%，扣除菌体合成和副产物生成等转化率又降低 5% 左右，但目前国内谷氨酸发酵的平均糖酸转化率仅 60% 左右。研究表明，发酵过程中过多的菌体呼吸作用产生大量的 CO₂ 排放是造成碳架损失的主要原因。经估算，发酵过程生成吨谷氨酸的 CO₂ 排放约为 0.964 吨，其中约 25% 的 CO₂ 是因为菌体无效循环而产生的。因此，需要通过谷氨酸代谢网络优化和发酵过程优化来有效地减少过量的 CO₂ 生成和排放。

催化 CO₂ 固定反应的酶有丙酮酸羧化酶、苹果酸酶和磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶。实验表明：磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶和丙酮酸羧化酶的高活力可以促使氨基酸合成前体物草酰乙酸大量合成，有利于将中心代谢途径的代谢流更多地导入相应氨基酸合成途径。因此，由羧化酶催化的 CO₂ 固定反应增强一方面可以减少碳架损失，提高糖酸转化率，另一方面也直接减少了 CO₂ 的生成和排放，符合氨基酸发酵低碳化的发展方向。

6.1.2 技术试验示范效果

减少碳架损失，提高谷氨酸产酸率和糖酸转化率，减少 CO₂ 的生成和排放。据测算，氨基酸生产菌的 CO₂ 固定反应增强 50%，主要氨基酸产量提高 10% 以上，糖酸转化率提高 2% 以上，发酵过程直接排放的 CO₂ 总量减少 10%。

6.1.3 技术投资及效益分析

该技术与传统型菌种相比，产酸率和糖酸转化率提高，能够间接降低生产成本。

6.1.4 技术应用前景分析

目前国内已工业化的氨基酸品种，不论是谷氨酸族氨基酸（谷氨酸、谷氨酰

胺、脯氨酸和精氨酸)，天冬氨酸族氨基酸（天冬氨酸、赖氨酸、苏氨酸和异亮氨酸），还是丙氨酸族氨基酸（缬氨酸和亮氨酸），强化 CO_2 固定反应都可以显著提高氨基酸产酸率及糖酸转化率。

开展强化 CO_2 固定反应的高效谷氨酸生产菌株定向选育及工艺推广，可以提高现有谷氨酸产生菌的产酸率和糖酸转化率，减少 CO_2 的生成和排放。另外，强化谷氨酸生产菌的 CO_2 固定反应，提高目的氨基酸产量，将间接减少发酵液中副产氨基酸和有机酸含量，显著减轻产品后提取压力。谷氨酸提取过程的酸碱使用对后期污染物和废水处理带来严重问题。提高发酵液谷氨酸含量，将大幅度减少酸碱用量，减轻末端治理压力，间接减少 CO_2 排放。

6.1.5 技术知识产权情况

该技术知识产权归天津科技大学拥有。

6.2 基于在线检测和实时代谢流分析的发酵过程自动控制

6.2.1 技术介绍

随着生物技术和信息技术的不断发展和应用，生产过程的定量化、模型化和最优化已成为国内外生物发酵研究和产业发展的重要方向。虽然随着计算机技术的迅速发展，通过在线检测和控制可对包括 pH、DO 等部分数据进行反馈控制。但由于在生物反应器中细胞生理代谢数据采集和处理的困难，且由于适用的传感器、特别是生化传感器及一些在线检测工具的缺乏，很多最直接的生物（生化）量变化信息仍依靠手动测定完成。所以，我国工业上真正实现生物过程最优化自动控制的实例不多，仍以人工控制和半自动控制为主。发酵过程优化研究中的另一个重要研究方法就是开展深入细胞内部的实时代谢流分析，国外已开始这方面的研究。一方面可尝试动态标记技术，在同位素动态过渡过程中多次取样，直接分析胞内代谢物的标记信息，并扩展相关数据处理算法计算胞内代谢流。另一方面设计传感反应器系统和多参数并行控制方法，将大型反应器内的生物反应过程映射到小型传感反应器中进行标记实验。

目前谷氨酸发酵过程控制的研究趋势是：通过技术集成，实现发酵过程工艺参数多点多面采集，通过反应器层面的宏观细胞实时代谢流相关参数分析实现跨尺度观察。同时建立多信息处理和高精度的反馈控制系统，实现发酵工艺参数的设定与更改，发酵控制过程控制参数的动态改变，发酵结果预测与工艺优化，发酵过程在线故障诊断和预警，最终实现发酵过程的智能优化与自动控制。

6.2.2 技术投资及效益分析

该技术的投资成本主要多参数检测的生物反应器及其相关计算机软、硬件技术成本。发酵过程的智能优化与自动控制能显著提升发酵过程控制技术水平,实现发酵高产量、高产率和高生产强度的目的,提高、稳定产品质量,降低原料消耗,降低生产成本。

6.2.3 技术应用前景分析

现代化的发酵生产离不开对生物反应过程的精密控制,而实现对生物反应过程的控制更离不开高效传感器和高精度反馈控制系统。由于在生物反应器中细胞生理代谢数据采集和处理的困难,且生物反应过程生命体所处的环境条件是不不断变化的,由单一生理调控机制出发做出的解释往往缺乏全局性的概念,难于对整个过程控制和优化起决定性作用。因此,发酵过程的优化研究应从菌种特性、细胞代谢特性和反应器特性等多尺度观点入手,通过反应器层面的宏观细胞实时代谢流相关参数分析实现多点、多面、多尺度观察。在此基础上,构建基于过程控制技术、智能工程技术、代谢工程技术、动态优化技术和发酵工程技术的集约型发酵过程控制系统,解决发酵过程存在的如高度非线性、强烈时变性、控制响应滞后性等难题,实现高收率、高产出,提高设备利用率,有效较低能耗。我国是轻工发酵工业大国,但此行业的控制技术普遍比较落后,生产中仍以人工控制为主,自动化程度较低,提高发酵行业的智能优化与自动控制水平势在必行,技术应用前景广阔。

6.3 基于膜分离和工业色谱应用的氨基酸产品分离精制技术

6.3.1 技术介绍

我国氨基酸发酵产品的提取收率普遍偏低,生产过程造成的环境污染也较严重。其原因之一是缺乏应用大规模的新型分离纯化技术,如双水相萃取、新型电泳分离、大规模制备色谱、膜分离(微滤、超滤、反渗透等)、气体超临界萃取、分子蒸馏等。目前国外在氨基酸提取工艺上已大规模应用的新型分离纯化技术,包括膜分离(微滤、超滤、纳滤等)、工业色谱和连续结晶技术等。近年来国内一些单位也曾开展膜技术分离提取氨基酸产品,但缺乏系统性,特别是在利用国外膜技术的最新成果,如通过过程控制和工艺参数优化来充分发挥膜技术的特点和优势、提高生产效率等方面的研究更是少见。究其原因,一方面是我国膜技术基础研究和应用相对落后,起步晚;另一方面则是由于我国过程控制水平相对较低,对特定应用体系的膜过程缺乏深入而细致的研究,工艺过程优化及自动控制欠缺,影响了膜技术的实际应用效果。

另外,对许多氨基酸产品而言,由于存在菌种产酸过低,副产氨基酸偏高的

问题，单纯采用膜分离技术难以达到理想的效果，仍然需要采用离子交换工艺，这就不可避免消耗大量酸碱，产生大量的废水和污染物。工业色谱技术是一种完全革新的分离工艺技术，不同于传统的固定床、脉冲床、模拟移动床等工艺。它是在传统的固定床树脂吸附和离子交换工艺的基础上结合连续逆流系统技术优势开发而成。但是，具有自主知识产权的工业色谱分离制备技术在我国几乎处于空白。目前，支撑我国该产业领域的主要是一些国外公司，其产品经加工后返销国外或在我国高价销售。因此，研究开发基于膜分离和工业色谱应用的氨基酸产品分离精制技术极其重要。

6.3.2 技术试验示范效果

减少运行成本和设备投资，提高产品收率 5%~10%，亦提高产品浓度与纯度；树脂用量、化学药品和洗脱剂的消耗大幅减少 30%~50%；洗涤水用量和废水排放量最高可减少 50%~70%；占地少，操作和控制简便。

6.3.3 技术投资及效益分析

该技术的投资成本主要为配套膜设备和工业色谱及其相关产品分离工艺开发。与传统提取工艺相比，这些新型技术的开发与应用，将简单工艺，节能降耗，提高产品收率，大大降低生产成本，减少环境污染。

6.3.4 技术应用前景分析

氨基酸产品分离纯化是极其重要而又十分关键的工序，其成本通常可占总成本的 50%以上。传统的分离方法（结晶、沉淀、离子交换等）虽然简便，但捉襟见肘、技术含量低、精度差，难以实现大部分高端氨基酸产品的提取精制。相关的国外技术资料多处于保密状态。我国自主知识产权的工业色谱完全是空白，引进国外设备常常不配套，关键设备或价格高或受国外高技术政策限制，因此，在开发高端氨基酸产品时，常常严重受限：设计水平高、产业化实现能力低。膜分离和工业色谱消耗小、可循环、环境友好，且适用于医药、食品以及化工等广泛领域，市场需求极大。加快发展膜分离和工业色谱技术平台，开发高端氨基酸产品的分离技术，将满足相关产业的迫切要求。同时，可扶持一批相关企业群，在获取可观的经济效益的同时，创造极大的社会效益。

6.4 提升柠檬酸发酵生产的循环经济效益工艺

6.4.1 技术介绍

柠檬酸发酵是通过黑曲霉利用碳源、氮源和无机盐等物质生物合成生产柠檬

酸产品的过程。目前，柠檬酸生产过程中产生大量的有机浓糖废水，其废糖水中含有大量的有机质和其盐类，如：柠檬酸、乌头酸、草酸、丙酮酸、苹果酸、乳酸和乙酸等杂酸，约含 0.3%，柠檬酸盐类、淀粉质、蛋白质、生产菌体所分泌的酶、发酵残留物、葡萄糖、氨氮和脂肪等有机物及 N, P, S 等无机物，而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 等离子也相当的丰富。如果直接排放进行环保处理，势必会增加环保处理的压力，同时，处理后排放也相应的增加环境 COD，使环境有机质富集。研究表明：这些有机物质的可生化性好，利于微生物的利用。金属离子的含量在微生物可耐受范围内，也利于微生物酶促作用。因此，通过发酵过程的优化来有效的减少水资源的排放和避免有机物质的浪费，提升柠檬酸发酵生产的循环经济效益。

柠檬酸发酵是以酶解玉米淀粉水解液为培养基的。试验表明：利用有机废水循环调浆玉米淀粉，其发酵产酸结果不比使用原水的效果差，在一定程度上还优于原水发酵工艺。这是因为在微生物代谢过程中减少葡萄糖合成乌头酸、草酸、丙酮酸、苹果酸等中间产物过程，进一步增加柠檬酸的积累。因而，废水回用可以减少原水的使用量，减少废水排放量，减少废水处理费用，降低柠檬酸生产成本，增加经济效益。

6.4.2 技术试验示范效果

减少有机资源的浪费，相应的提升柠檬酸产酸率和转化率，减少原水的使用量和废水排放量。通过计算，可以减少 70% 的玉米调浆原水用量和 25% 的废水排放量；柠檬酸发酵产酸提升了 0.3 个点。

6.4.3 技术投资及效益分析

该技术与传统技术相比，产酸率和糖酸转化率都有所提高，能够直接降低生产成本。

6.4.4 技术应用前景分析

目前，国内也在一定领域内利用废水，且废水回用项目已经涉及到了人们的日常生活中，解决了水资源短缺问题，对促进农业、工业生产和国民经济的可持续发展意义重大，大大缓解了水资源不足。同时，废水回用又是抑制污水排放的有效途径，减轻了自然水体的污染程度与污染范围，降低了治理环境污染的投资，发挥了一定的社会效益。废水回用比开发利用其它水资源具有经济上的优势。

进行柠檬酸废水回用工艺的研究和应用，可以提升柠檬酸生产的产酸率和糖酸转化率，减少污水排放，减轻末端环保处理压力，减低柠檬酸生产成本和增加收益。

6.4.5 技术知识产权情况

该技术知识产权归安徽省丰原生物化学股份有限公司所有, 目前已经提交申报专利两篇。

五、酒精行业节能减排先进适用技术指南

酒精制造工业是一种以高科技含量为特征的新型工业，它是以含淀粉（或糖类）的农副产品为原料，利用现代生物技术对农产品进行深加工，生产高附加值产品的产业。目前，我国生产酒精的原料以玉米、木薯或薯干等淀粉质原料和废糖蜜原料为主，其中，玉米原料占 60%以上，薯类原料不到 30%，废糖蜜原料少于 10%。由于原料品质及影响到资源回收方法不同等因素影响，行业内部的资源能源消耗和产排污水平可能有很大的差别，后续的资源能耗消耗与污染排放水平将针对不同类型分别予以介绍。

第一章 导言

1.1 编制目的

为企业开展节能减排对标工作提供标杆和技术上的支持；为企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考；为行业节能减排技术推广应用政策提供配套和索引。

1.2 适用范围

适用于发酵法制备酒精生产企业技术领域的节能减排工作，包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造及优化等。

1.3 编制依据

根据《轻工业调整和振兴规划》、《关于促进玉米深加工健康发展的指导意见》、《国务院进一步加强淘汰落后产能工作的通知》(国发[2010]7 号)、《国务院关于进一步加大工作力度确保实现"十一五"节能减排目标的通知》(国发[2010]12 号)、《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准（报批稿）》(GB-200)、《清洁生产标准 酒精制造业》(HJ581-2010)、《清洁生产审查指南 酒精制造业》、《GB/T 18916.7-2004 取水定额 第 7 部分：酒精制造》等国家相关法规和各种技术政策，按照科学性与实用性相结合、重点突出技术指导作用的原则制订本技术指南。该技术指南将随社会经济的发展和技术水平的进步适时修订。

1.4 本指南所引用的术语及定义

1.4.1 发酵酒精工业

指以淀粉质、糖蜜或其它生物质等为原料，经发酵、蒸馏而制成食用酒精、

工业酒精、变性燃料乙醇等酒精产品的工业。

1.4.2 单位产品基准排水量

指用于生产千升酒精（按 96 度折算）计，密度：每千升酒精 0.807 吨。

第二章 行业资源能源消耗及产排污情况

乙醇俗称酒精。酒精是食品和化学工业不可缺少的基础性原料。我国酒精产品大体分为三大类，即食用酒精、工业酒精和燃料乙醇。食用酒精主要用作白酒、露酒等的生产原料；工业酒精主要用于医药、化工和化工中间体等；燃料乙醇作为替代能源的重点，以一定比例渗入到汽油中，正受到广泛的应用和推广。我国发酵酒精生产能力约 1000 万吨。现有发酵酒精生产企业 400 余家，规模以上的发酵酒精生产企业 200 多家。生产企业遍布全国，其中以吉林、山东、黑龙江、河南、安徽等省较多，而以吉林省产量最大。

现酒精行业企业结构主要以民营为主，据统计 234 家规模以上酒精企业中民营企业有 220 个，占企业总数的 94%，国有企业 11 个，占 5%，外资企业 3 个，占 1%。从规模上看，小型居多。10 万吨及以上企业超过 20 家，大多数为 3~5 万吨左右生产能力。

2.1 行业类型划分

淀粉质原料发酵法是我国生产酒精的主要方法。该法是以玉米、薯干、木薯等含有淀粉的农副产品为主要原料，其可发酵性物质是淀粉。淀粉质原料要经过粉碎，以破坏植物细胞组织，便于淀粉的游离。经蒸煮处理，使淀粉糊化、液化，并破坏细胞，形成均一的发酵液，使其更好地接受酶的作用并转化为可发酵性糖后才能发酵。其生产工艺流程见图 2.1，节能减排的关键节点以虚线框表示。

糖蜜原料发酵法是以制糖（甜菜、甘蔗）生产工艺排出的废糖蜜为原料，经稀释并添加营养盐，再进一步发酵生产酒精。其生产工艺包括稀糖蜜制备、酒母培养、发酵、蒸馏等。糖蜜原料生产酒精工艺流程见图 2.2，节能减排的关键节点以虚线框表示。

发酵酒精工业的污染以水的污染最为严重。生产过程的废水主要来自蒸馏发酵成熟醪后排出的酒精糟，生产设备的洗涤水、冲洗水，以及蒸煮、糖化、发酵、蒸馏工艺的冷却水。

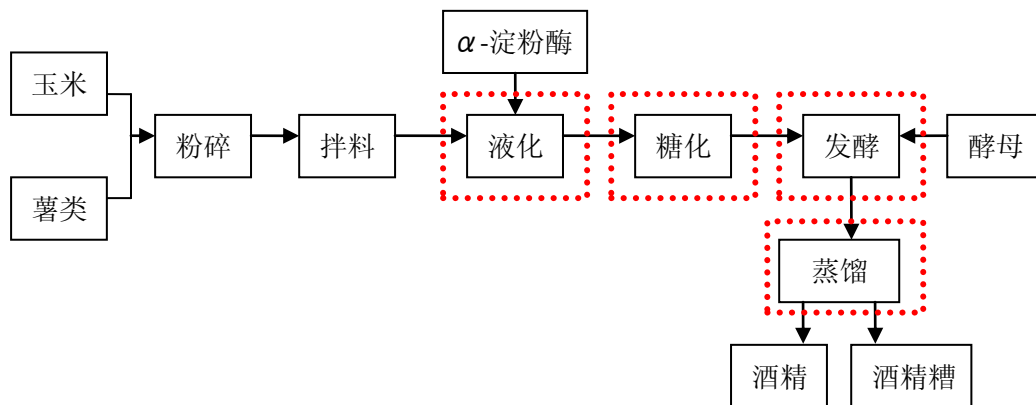


图 2.1 淀粉质原料发酵生产酒精的工艺流程

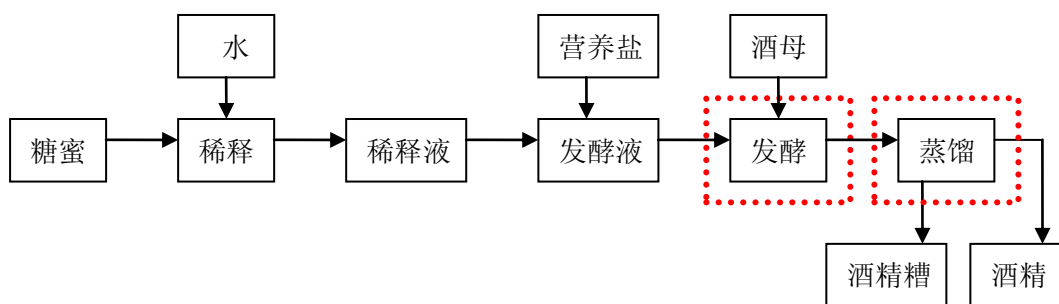


图 2.2 糖蜜原料发酵法生产酒精的工艺流程

2.2 能源消耗情况

2.2.1 能源消耗特点

2008 年全国发酵酒精产量 681 万千升（550 万吨，以年销售收入 500 万元以上的企业计，不包括小企业和自产自用的酒精量），2009 年酒精产量为 732 万千升（591 万吨）。目前，我国酒精行业吨酒精取水量平均为 50 吨，综合能耗约 700 公斤标煤。吨酒精耗玉米约 3 吨，薯类约 2.8 吨。吨酒精废水产生量约为 50 吨，排放量约 40 吨。吨酒精产污约为（COD）800 千克、排污（COD）20 千克。依此计算，2008 年我国酒精行业年取水量为 2.75 亿吨，消耗 385 万吨标煤，年产污 440 万吨 COD，排污 11 万吨 COD，年废水排放总量达 2.2 亿吨。

酒精企业生产过程中能源消耗主要分布于原料预处理、液化发酵、蒸馏和废液处理四个工序，蒸馏工序为主要的耗能节点，具有较大的节能改造和余热回收

利用空间等，四个工序具体能耗分布：原料预处理 20%、液化发酵 20%、蒸馏 45%和废液处理理 15%。如图 2.3 所示。

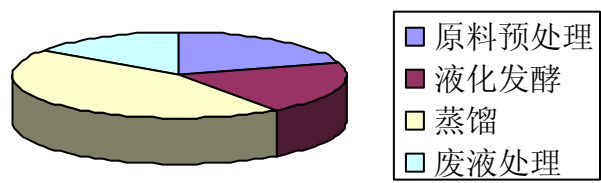


图 2.3 酒精行业各工序能耗对比

2.2.2 能源消耗水平

我国千升酒精标煤耗量一般在 565 公斤左右，这也是《关于促进玉米深加工工业健康发展的指导意见》中设定的能耗要求，其中能耗水平好的 484 公斤左右，最低的 340 公斤，最高 1050 公斤。根据 2.1 所划分的具体企业原料类型，分别介绍其能源消耗水平，见表 2.1 所示。

表 2.1 能源消耗水平

能源消耗指标		单位	消耗水平		
			国内一般 ¹	国内先进 ¹	国际先进 ¹
电耗	谷类	千瓦时/千升	≤380	≤260	≤140
	薯类	千瓦时/千升	≤170	≤150	≤120
	糖蜜	千瓦时/千升	≤50	≤40	≤20
煤耗	谷类	综合能耗 ² 千克/ 千升	≤800	≤600	≤550
	薯类	综合能耗 ² 千克/ 千升	≤650	≤550	≤500
	糖蜜	综合能耗 ² 千克/ 千升	≤550	≤450	≤350
注：1 数据来自多年来企业调查的统计值，以下同。					
2 综合能耗折合标煤					

2.3 资源消耗情况

2.3.1 水资源消耗水平

酒精企业生产过程中需要新鲜水消耗的可归纳为以下几个过程，其各需要水量的比例为：拌料水 50%，循环补水 30%，洗涤水 10%，锅炉补水 10%。

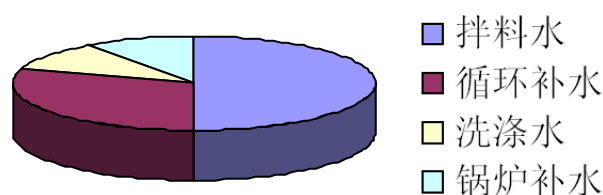


图 2.4 各工序水资源用量比例

2.3.2 原料消耗水平

目前我国淀粉生产酒精的出酒率一般在 52%左右，较好的为 53%~54%，最高可达 56%，而差的只有 50%左右。淀粉质原料出酒率一般在 32%左右，好的 33%~34%，最高可达 35%。根据 2.1 所划分的企业原料类型，分别介绍其原料消耗水平，见表 2.2。

表 2.2 原料消耗水平

能源消耗指标		单位	消耗水平			
			国内准入 ²	国内一般 ³	国内先进 ³	国际先进 ³
淀粉出酒率 ¹	谷类	%	-	≥52	≥53	≥55
	薯类	%	-	≥53	≥55	≥56
新鲜水	谷类	立方米/千升	32.3	≤30	≤20	≤10
	薯类	立方米/千升	32.3	≤30	≤20	≤10
	糖蜜	立方米/千升	32.3	≤50	≤40	≤10

注：1. 以淀粉出酒率代表淀粉原料的消耗指标。

2. 数据来自《GB/T 18916.7-2004 取水定额 第 7 部分：酒精制造》；

3. 数据来自多年来企业调查的统计值。

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

酒精工业的污染主要为水污染。生产过程的废水主要来自蒸馏发酵成熟醪后粗馏塔底部排放的蒸馏残留物—酒精糟（即高浓度有机废水）、生产设备的洗涤水、冲洗水（中浓度有机废水），以及蒸煮、糖化、发酵、蒸馏工艺的冷却水等。每生产 1 吨酒精约排放 13~16 吨酒精糟。酒精糟呈酸性，COD_{Cr} 高达 (5~7) × 10⁴

毫克/升,是酒精行业最主要的污染源。

酒精糟主要特征如下：

高温蒸馏釜底排出的废液温度可达 100℃；

高浓度：COD_{Cr}50 克/升，包括部分悬浮固体（SS），溶解性 COD_{Cr} 和胶体，有机物占 93%~94%。有机物主要是碳水化合物及含氮化合物、生物菌体及微量醇等，另外还有约 500 毫克/升的有机酸。无机物 6%~7%，为原料和水中的杂质、灰尘。

高悬浮固体（SS）：悬浮固体约占 60%~80%，浓度 30~50 克/升。

发酵酒精生产排放的废气、废渣主要来自锅炉房。酒精糟、生产过程中的洗涤水和冷却水排放点，以及其他气体、固体排放点如图 2.5 所示。未经处理的酒精糟、洗涤水、冷却水的水质和吨产品排水量如表 2.3 所示。

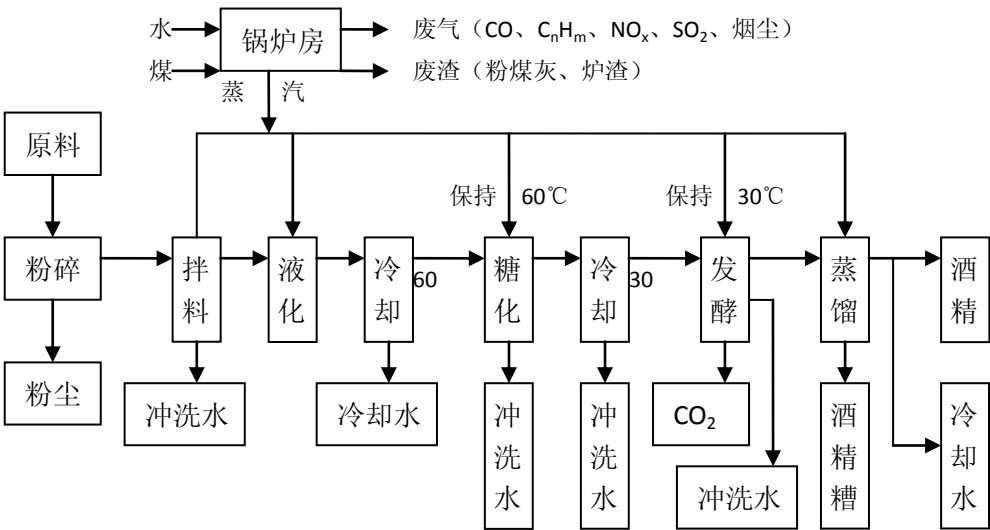


图 2.5 工艺流程及排污节点示意图

表 2.3 主要排放废水水质与排水量

废水名称与来源	排水量 (吨/吨)	pH 值	COD _{Cr} (毫克/升)	BOD ₅ (毫克/升)	SS (毫克/升)
谷、薯酒精糟	13~16	4.0~4.5	(5~7) ×10 ⁴	(2~4) ×10 ⁴	(1~4) ×10 ⁴
糖蜜酒精糟	14~16	4.0~4.5	(8~11) ×10 ⁴	(4~7) ×10 ⁴	(8~10) ×10 ⁴
精馏塔底残留水	3~4	5.0	1000	600	-
冲洗水、洗涤水	2~4	7.0	600~2000	500~1000	-
冷却水	50~100	7.0	<100	-	-

2.4.2 污染物排放水平

根据 2.1 所划分的以玉米、木薯或薯干等淀粉质原料和废糖蜜原料类型，其水污染排放水平参考如下：

表 2.4 水污染物排放（产生）水平

污染物排放（产生）指标		单位	排放水平 ¹	产生水平 ²		
			国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
废水排放总量	谷类	立方米/k升	40 立方米/吨	≤20	≤15	≤10
	薯类	立方米/千升	40 立方米/吨	≤20	≤15	≤10
	糖蜜	立方米/千升	40 立方米/吨	≤30	≤20	≤10
COD	谷类	千克/千升	150 毫克/L	≤350	≤300	≤250
	薯类	千克/千升	150 毫克/升	≤350	≤300	≤250
	糖蜜	千克/千升	150 毫克/升	≤1200	≤1000	≤800
氨氮		-	15 毫克/升	-	-	-
1. 数据来自《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准（报批稿）》； 2. 数据来自多年来企业调查的统计值。						

第三章 行业技术现状

3.1 行业技术结构

通过搜集、整理生产流程中各个工艺单位内的技术清单，构建行业技术体系。其中，每个工艺单位下的技术既包括经评估筛选出来的节能减排先进适用技术（用*号予以注明），也包括现阶段行业内采用的一般技术。

根据各类技术在生产过程中的功能，可细分为生产过程技术、污染治理技术和回收利用技术三大类。各类技术的逻辑关系可用工艺流程框图的形式表示，参考如下：

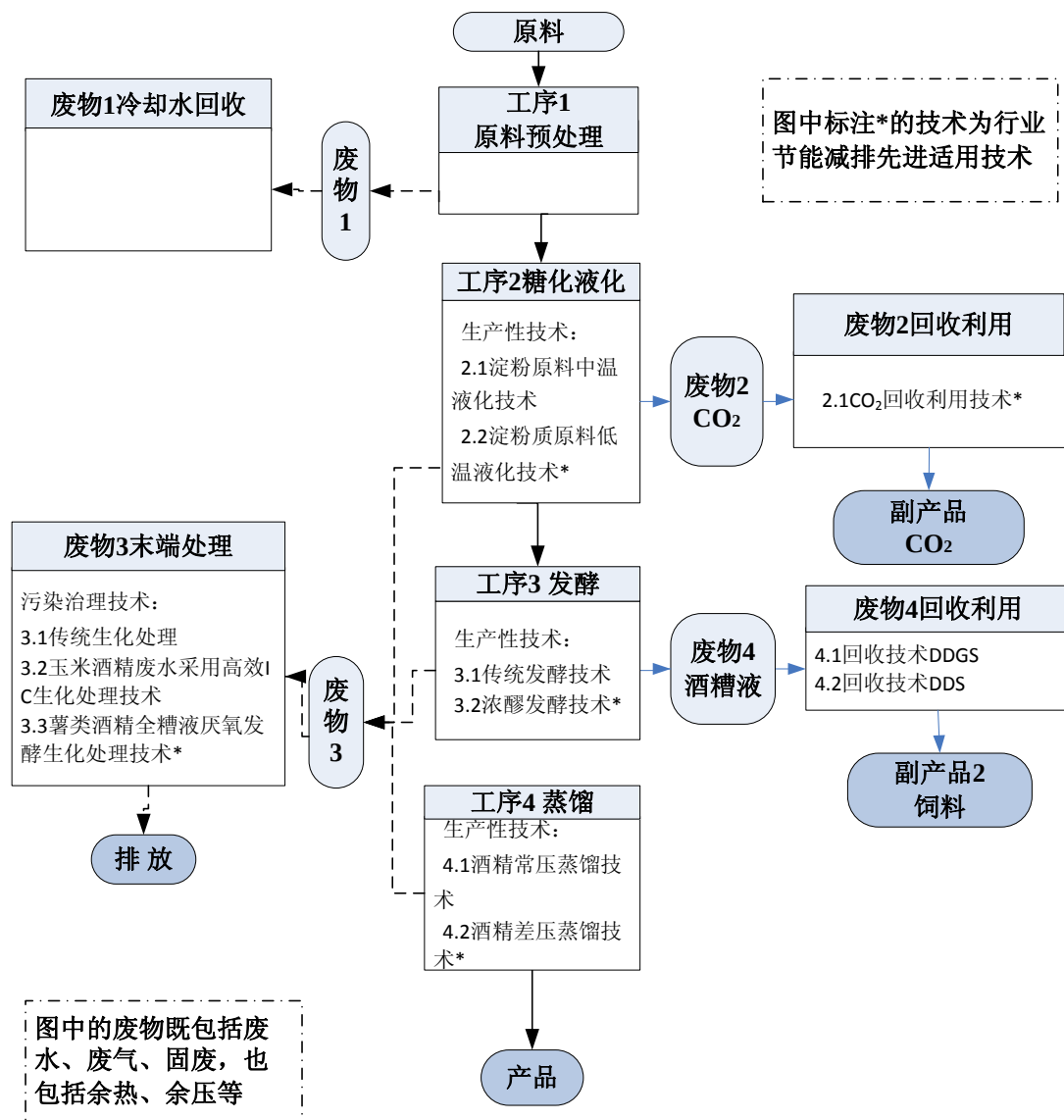


图 3.1 酒精行业技术结构图

3.2 行业技术水平

调查先进适用技术在现有市场中所占的份额（技术普及率），有些已经达到100%的普及率，如玉米酒精的糟液采用 DDGS 或者 DDS 回收技术，已达到100%的普及率，虽然是先进适用技术，但并没有列入目录。其他各项技术的现状普及率和十二五期间普及率预测如表 3.1 所示，可以作为行业整体技术水平和未来的发展趋势分析时参考。

表 3.1 行业节能减排技术水平现状

技术类型	技术名称	现状普及率	十二五期间普及率
生产型技术	低温液化技术	5%	30%
	浓醪发酵技术	5%	60%
	差压蒸馏技术	45%	90%
回收技术	玉米酒精糟液回收	100%	-
	CO ₂ 回收	5%	20%
末端处理技术	薯类全糟液厌氧发酵生化处理技术	50%	80%
	玉米废水 IC 生化处理技术	10%	60%

第四章 节能减排先进适用技术

本章涉及的节能减排先进适用技术均为经科学的评估筛选和工程实例验证的具有良好的节能减排效果和经济适用性的技术,并有一定深度和可操作性,《酒精行业节能减排先进适用技术目录》是本部分内容的简缩版。

根据技术的功能,可划分为生产过程节能减排技术、资源能源综合利用技术和污染治理技术三大类。

4.1 生产过程节能减排技术

生产过程节能减排技术指产品生产过程中降低物耗、能耗、减少污染物产生量的源头削减技术,具体包括低能耗、低污染的新工艺、新技术;原料替代或预处理;过程优化等类型。

4.1.1 淀粉质原料低温液化工艺技术

技术介绍:酒精发酵工艺的糖化过程所使用的葡萄糖淀粉酶属于外酶,水解作用从底物分子的非还原端进行。为了增加糖化酶作用的机会,加快糖化反应速度,必须用 α -淀粉酶将大分子的淀粉水解成糊精和低聚糖,也就是液化过程。但是淀粉颗粒的结晶性结构对酶的作用有强抵抗力,使淀粉颗粒水解的速度非常慢, α -淀粉酶水解淀粉颗粒和水解糊化淀粉的速度比约为1:2万。因此液化过程需要加热淀粉乳使淀粉颗粒吸水膨胀、糊化,破坏其结晶结构。

相对于传统液化工艺采取温度95~100℃,低温液化温度采用85℃左右完成酶解液化,原料出酒率不低于原有工艺的生产水平,发酵醪酒精含量不低于原来浓度。由于本工艺在液化酶最适温度下液化,提高液化效率,而且有利于后期糖化(糖化温度60℃);温度低,热损失少,节约蒸汽用量20%~30%,是可广泛推广的适用技术。

技术适用条件:适用于以淀粉质为原料的发酵酒精行业。要求原料粉粒度均匀,因液化温度低,醪液粘度急剧升高,易形成糊粉团,要求设备搅拌配备适宜。

节能减排效果:使用该技术每生产1千升的酒精需要消耗薯类(淀粉含量按68%计)2.20~2.24吨,玉米(淀粉含量按64%计)2.36~2.40吨,消耗蒸汽0.56吨,相对传统工艺(液化工艺温度95~100℃)节约蒸汽用量20%~30%。

成本效益分析:该技术生产5万千升酒精规模的设备成本为120~200万元,每生产1千升酒精的运行费用是70~98元,则每年运行费应为350~490万元。以节蒸汽25%计,即每千升酒精节蒸汽0.19吨,若以200元/吨蒸汽计,节蒸汽

可回收资金 190 万元，约 1 年回收投资。

技术应用情况：该技术的技术普及率为 50%、十二五预计推广比例为 30%；目前使用该技术的公司有江苏省徐州香醪酒业有限公司、安徽省碧绿春酿酒有限公司、西安商惠酒精有限公司、吉林省新天龙酒业有限公司和中粮生化能源（肇东）有限公司等。

技术知识产权情况：该技术国内外拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	专利号
甘薯原料低温蒸煮一罐法酒精发酵工艺	授权号：86104924
低温蒸煮技术在酒精生产中的应用	申请号：200810013232.5
淀粉原料低温蒸煮浓醪发酵制备乙醇的方法	申请号：201010209826.0

4.1.2 浓醪发酵技术

技术介绍：酒精浓醪发酵简单的说，就是发酵过程中的高浓度发酵，具体表现在生产工艺上有高酒份、高渗透压和高酵母数特点。浓醪发酵技术在酒精企业获得普遍的成功和不断的认可，它可以使企业获得最大的产率，提高企业生产能力，同时还可以降低生产成本。就酒精生产而言，不同原料、不同时期浓醪发酵的界限存在着明显的差别；目前，国内大、中型酒精厂的酒份一般都在 13%(v/v) 左右，个别企业最高酒份已做到 16% (v/v) 左右，美国最高有做到 20% (v/v) 左右的，所以现在酒精浓醪发酵的定义为：

木薯原料，成熟醪的酒精浓度 > 13% (v/v)；

玉米原料，成熟醪的酒精浓度 > 14% (v/v)；

糖蜜原料，成熟醪的酒精浓度在 10~12%(v/v) 。

酒精浓醪发酵意义：1) 提高单位体积和时间内发酵浓度，提高生产能力，增加发酵强度，另一方面也提高了设备利用率，从而达到了提高酒精厂生产能力的目的。2) 降低能耗。除粮食消耗以外，能耗是酒精厂主要的支出之一，具体表现在煤和电的消耗上，经验证明，浓醪酒份提高，工艺用水减少，可以降低酒精蒸馏以及 DDGS 生产蒸气的用量，从而降低了煤或电的消耗。3) 节约工艺用水，减少损失。目前一般酒精厂的料水比为 1:2.5 左右，而采用浓醪工艺将为 1:1.8~1:2.0，吨酒精用水节约 2 吨以上；同时可减少蒸馏损失，由于乙醇与水互溶，通过蒸馏方法提取，乙醇在糟液中必然有一定的残留，乙醇浓度越高，最终相对损失就越少。4) 实现节能减排和清洁生产。目前酒精企业污水处理能力成为限制企业发展的瓶颈，实现浓醪发酵可以减少企业污水处理负担，减少生产环

节中污染的机会，同时提高了 DDGS 生产得率。

实施具体方法与措施：

（1）发酵设备的改造。改造主要目的为增强发酵罐的混合效果、提高三传（质量、热量、动量）性能和强度。改进措施为在罐内增加机械搅拌装置，以提高三传性能；增加通风设备，适量供氧，维持酵母细胞活力；适当增加罐内冷却盘管，采用换热器罐外循环冷却系统，使用冰机。

（2）液、糖化工艺条件控制。1）适宜的粉碎粒度、液化效果、物料输送：对于大多数酒精厂来说，浓醪最容易出现的就是醪液浓度提高造成物料输送不畅以及发酵终了残糖太高。合适的粉碎粒度是酒精发酵的前提。大多数酒精企业的粉碎粒度在 1.6~1.8mm，粒度过大会导致液糖化不完全，造成粮耗增加；另一方面，粒度粉碎过细也会增加预处理的能耗。现在有部分企业采用湿法粉碎，也取得了不错效果。液化效果：随着酶制剂和液化设备的不断发展，耐高温 α -淀粉酶和喷射液化技术在酒精企业的应用也越来越广泛，大大降低了成熟醪中残余淀粉的含量。生产实践证明，根据原料以及醪液浓度的不同，最适液化酶添加量不一样，同时添加液化酶的方式也不尽相同，二次添加的方式越来越多的应用于酒精企业。液化状态为 DE 值 12~14，液化碘试无蓝色，淀粉充分水解但不过液化；液化醪 DE 值过高（过液化状态），会使液化醪中的二糖和三糖含量过高，而且主要是以酵母无法利用的异麦芽糖和潘糖为主。2）无糖化或低糖化率，克服底物抑制。某些微生物如酵母，当营养物（底物）浓度达一定值时，细胞的生长和代谢受到抑制，使发酵速度下降，这种现象叫做底物抑制；对于浓醪发酵可以通过工艺减少发酵过程中的底物抑制。比如降低糖化率或者采用无糖化工艺，使酵母和糖化酶的协同作用发挥的更加充分，降低糖效应；另一方面，也减少了糖化过程中染菌的机会，以达到良好的浓醪发酵效果。

（3）选用高性能的酵母菌种及正确的使用方法。酵母菌种应具有很强的产乙醇能力、耐受乙醇能力、耐高渗透压能力；采用较高的酵母浓度：与一般发酵相比，浓醪发酵的接种量要提高 1~2 倍，接种后酵母细胞浓度应达 0.3 亿/毫升左右，主发酵期间，酵母浓度应达 3~4 亿/毫升。

（4）发酵过程控制。采用较低的发醇温度，温度作为发酵环境中一个抑制酵母的因素，在不同的阶段，表现对酵母的抑制能力也不同。当酒精浓度不高的时候，温度对于酵母的抑制作用不明显；当发酵酒份超过 13% 的时候，主发酵温度宜控制在 33~34 °C，在此范围内，酵母具有较强的发酵能力，而当发酵温度超过 36 度时，发酵效率会明显下降。

（5）有计划的染菌控制以及合理的清洗系统。杂菌对于酒精发酵具有很大的危害性，尤其是对于连续发酵，因此采用合理的抑菌剂和清洗灭菌方式决定了

连续发酵的周期。要确保所有的管道、泵、罐都被碱水清洗干净（CIP），并用清水冲洗干净后再投料生产。细菌生长的速度比酵母要快，消耗糖和养分，并降低 pH 值；细菌和酵母竞争糖和养分，同时会产生乳酸和乙酸，通过 HPLC 检测能确定染菌情况。

（6）适宜的清液回配量。清液中存在大量的有害物质，包括酵母自身分解后产生的毒素，如果长时间在一个相对封闭的环境中积累，就会导致发酵醪液有害物质浓度过高，从而抑制酵母活力，影响发酵效果，因此，如有清液回配，一定要适量，一般控制在 30%~40% 以下。

技术适用条件：本技术适用于以玉米为原料的发酵酒精行业，适用于间歇发酵。发酵酒分可实现 15%（v/v），浓醪发酵符合清洁生产要求。可采用同步糖化发酵工艺；因浓醪发酵主发酵期产生热量较快，需要适当配备换热设备。

节能减排效果：该技术每生产一千升酒精时工艺取水量为 4 吨，节水 1.6~2.0 吨，整个生产过程的取水量为 13.7~16.0 吨/千升酒精；其蒸汽消耗量是 2.4~2.5 吨/千升酒精（包括低温液化、浓醪发酵、差压蒸馏三部分）。每生产 1 千升酒精所产生的废醪为 6.5~7.3 吨，相对减少值为 1.8~2.0 吨以上；生产每千升酒精相对节约蒸汽 350~450 千克，节电 30 度。

成本效益分析：该技术若在原来发酵系统进行改造，规模为年产 5 万千升酒精，设备改造成本约为 700 万元，运行成本与原低浓度发酵相当。效益计算包括三部分：1）节水。以每吨工业用新鲜水价 1.0~1.2 元，每千升酒精节水 1.6~2.0 吨计，则每年生产 5 万千升酒精节水费用 8 万~12 万元；2）节蒸汽。以每吨蒸汽 200 元，每千升酒精节蒸汽 0.4 吨计，则每年生产 5 万千升酒精节蒸汽费用 400 万元；3）节电。以每度工业用电价格 0.6~1.0 元，每千升酒精节电 30 度计，则每年生产 5 万千升酒精节电费用 120 万元。总收益超过 530 万元。

技术应用情况：技术普及率约为 5%、十二五预计推广比例为 60%。目前有江苏省徐州香醪酒业有限公司、安徽省碧绿春酿酒有限公司、西安商惠酒精有限公司及中粮生化能源（肇东）有限公司在用该技术。中粮生化能源（肇东）有限公司引进美国 delta-t 公司、chemtex 公司工艺技术和设备，采用诺维信酶制剂、安琪超级酿酒酵母，实现了浓醪发酵，酒份达到 15%。

技术知识产权情况：该技术国内外拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	专利号
提高淀粉质原料酒精浓醪发酵酒精度的方法	申请号：200410094105.4
一种适合于酒精浓醪发酵的复合酵母	申请号：200510085110.3

提高酿酒酵母酒精耐性的方法	申请号：200610016277 9
高耐性酿酒酵母工程菌及其构建方法	申请号：200810153108 9
一种利用木薯渣和鲜木薯浓醪酒精发酵的方法	申请号：201010226255.1

4.1.3 酒精差压蒸馏技术

技术介绍：发酵法生产酒精，对相同的原料，产品质量的高低，主要由乙醇分离技术（蒸馏）决定，酒精差压蒸馏是一种连续法酒精蒸馏、精馏工艺。传统上我国酒精蒸馏都采用常压蒸馏方式，其热能使用都是一次性的，近十几年来，我国消化吸收法国和德国差压蒸馏工艺技术，并结合我国国情设计出了适合各种酒精品质要求的两塔、三塔、四塔、五塔、六塔、八塔差压蒸馏新工艺。其中以五塔差压蒸馏装置是最通用的。

五塔差压蒸馏设置了粗馏塔、水洗塔、精馏塔、脱甲醇塔和杂质塔。其中粗馏塔和脱甲醇塔采用真空蒸馏，精馏塔采用加压蒸馏，水洗塔和杂质塔采用常压蒸馏。利用精馏塔馏出高压酒精蒸汽加热粗馏塔再沸器，利用水洗塔馏出常压酒精蒸汽加热脱甲醇塔再沸器，杂质塔采用精馏塔余馏水闪蒸的二次蒸汽加热。五塔系统仅有水洗塔和精馏塔需要锅炉供给的水蒸汽加热。精馏塔采用再沸器间接加热，回收蒸汽冷凝水回锅炉给水。

和常压蒸馏的比较，差压蒸馏有以下优点：

（1）减少蒸汽消耗。差压蒸馏使热能在蒸馏过程中多次耦合，节约蒸汽消耗，达到节能降耗的目的。理论上采用五塔系差压蒸馏技术的酒精生产每千升消耗蒸汽仅 2.3 吨，而传统的常压蒸馏技术每千升消耗蒸汽量为 4.0 吨，节能 40%。

（2）节约冷却水用量。差压蒸馏由于采用了物料间的相互换热，不需要全部靠冷却水冷凝。

（3）五塔以上的差压蒸馏可以生产更高质量的酒精（新国标

《GB10343-2002》对食用酒精指标中的要求比《GB10343-89》显著提高）。差压蒸馏之所以能够生产出高质量的酒精，关键在于水洗塔能高效、彻底地分离头、中、尾级杂质（甲醇除外）。粗酒精在水洗塔经水洗降度后，塔顶馏出酒汽浓度约 30%~35%（v），除甲醇之外的杂质组分的挥发系数都是随着乙醇浓度的降低而增大，因此，杂质组分往水洗塔顶浓聚，再从塔顶馏出物中提取部分酒头去杂质塔排除。水洗塔的设置，彻底的解决了这一关键问题。这些是在两塔和三塔系统中无法解决的问题。甲醇组分的除净主要靠在精馏塔和甲醇塔提取酒头去杂质塔提取工业酒精。只要把包括杂醇油在内的杂质组分都从系统中抽出，就能保证成品酒精的高质量。

技术适用条件：本技术适用于发酵酒精企业。

节能减排效果：该技术每千升酒精蒸馏消耗蒸汽 1.94 吨~2.0 吨，耗电约 56.5~64.6 千瓦时；每千升酒精生产消耗蒸汽 2.25~2.35 吨左右（含液化及其他单元），传统常压蒸馏技术为 4.0 吨左右，差压蒸馏节能 40%。

成本效益分析：该技术生产 5 万千升酒精的设备成本为 1700~1850 万元；每生产 1 千升酒精的运行成本是 320~330 元。效益计算：以每吨蒸汽 200 元，每千升酒精节蒸汽 1.7 吨计，则每年生产 5 万千升酒精节蒸汽费用 1700 万元。

技术推广应用情况：技术普及率约为 45%、十二五预计推广比例为 90%。目前有安徽省碧绿春酿酒有限公司、吉林省新天龙酒业有限公司、中粮生化能源（肇东）有限公司在用该技术。

技术知识产权情况：该技术国内外拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	专利号
优级食用酒精五塔二级差压蒸馏装置及其工艺	申请号：200710030550.8
酒精五塔差压蒸馏装置及其工艺	授权号：200510035598.9
一种特级食用酒精六塔差压蒸馏装置及工艺	申请号：200910194089.9
一种五塔三级差压蒸馏生产食用乙醇的节能方法和节能系统	申请号：201010181600.4
酒精三效差压蒸馏装置	授权号：200820070747.4
多塔节能酒精蒸馏装置	授权号：200820203349.5

4.2 资源能源回收利用技术

资源能源回收利用技术是指将企业生产过程中产生的余热、余压、废料、废水等经回收、加工、转化或提取，从而生成新的可被利用的资源、能源或副产品的这样一类技术。具体包括余热余压回收利用技术，高浓度废液处理回用技术、固体废弃物资源化技术等类型。

4.2.1 发酵 CO₂ 回收、净化、利用技术

技术介绍：在酒精发酵过程中，有大量的二氧化碳产生，二氧化碳是温室气体，是重要碳排放物质。理论上利用淀粉质或糖质原料发酵生成 1 吨乙醇可放出 0.956 吨二氧化碳气体。液态二氧化碳和固体干冰是一种重要的工业原料，广泛用于饮料行业、气体保护焊接、烟丝膨化及超临界萃取等国民经济的多个领域。常用的回收液化的 CO₂ 工艺有两种：低温低压（或中压）液化和常温高压液化

工艺。

两种液化工艺原理的比较：高压法虽具有工艺简单且不需低温制冷设备等优点，但由于采用高压钢瓶灌装，显然其缺点更加突出，不仅需购置大量高压钢瓶，占用大量资金，而且维修和运输的费用大幅度提高，同时高压状态下对净化系统的设备及管道阀门等要求较高。目前，低温低压液化二氧化碳工艺比较成熟，已被普遍采用，是主要推荐工艺。其优点在低温条件下，采用比较低的液化压力，降低了设备的耐压要求和投资费用，生产能力大幅度提高。同时，可将低压液化二氧化碳通过增压泵升压进行钢瓶灌装，生产不同规格的二氧化碳产品，满足市场需求。

低温低压液化的基本原理：

将低压低温的制冷剂经压缩升压，其冷凝温度就相应升高。这样制冷剂因冷凝放出汽化潜热传给要冷凝的“高温气体”，“高温气体”的冷凝热和潜热传给制冷剂，使气体达到低温液化的目的。

低温低压 CO₂ 液化工艺流程：

由发酵罐酒精发酵产生的二氧化碳气体，经初级净化系统除去气体中的醇醛酸等主要成分后，进入二级压缩机压缩。每级压缩后经冷却和水气分离后，气体压力分别为 1.6MPa 和 2.5MPa，再进入二级净化系统，除去气体中残留的微量醇、醛、脂等杂质成分和水分，使气体成分达到质量要求，进入冷凝液化器，制冷机输入的制冷剂使二氧化碳液化进入贮罐贮藏，即得到液化产品。然后根据用户要求，进行不同方式贮运或增压灌入高压钢瓶，即可作为商品销售。

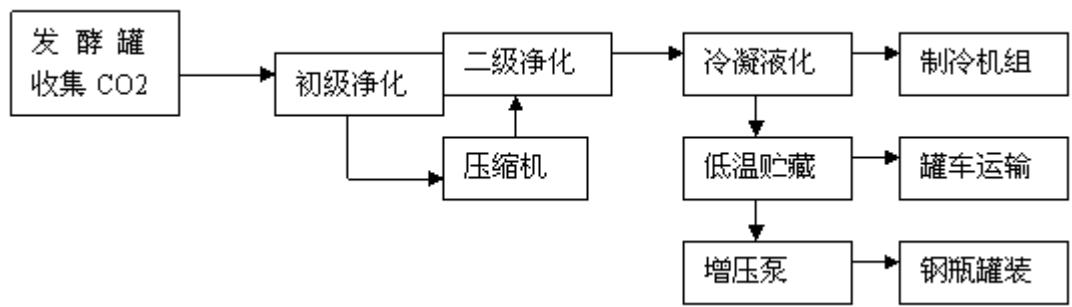


图 4.1 为二氧化碳低温低压液化工艺流程示意图

低温液化主要设备：

(1) 冷凝压缩机：根据经二级净化后二氧化碳的压力、温度，计算出相应的二氧化碳冷凝热和潜热，确定冷凝压缩机的制冷负荷，从而选购满足生产要求的冷凝压缩机(制冷机)。目前螺杆式冷凝压缩机在二氧化碳生产企业应用较多，具有制冷系数高和制冷效果好的优点，蒸发温度可达 -45℃，是理想的制冷设备。

(2) 冷凝液化器：冷凝液化器又称制冷机的蒸发器，板翅式蒸发器与列管式热交换器相比具有传热系数大、运行效果好等优点，而且单位体积的传热面积显著增大。但该蒸发器加工质量要求和制造成本较高，同时由于承压较列管低，对二氧化碳的纯度要求高，否则可能发生微量水结冰膨胀使蒸发器胀裂影响生产。

(3) 低温液体二氧化碳贮罐：经冷凝液化后的低温液体二氧化碳流入贮罐贮放。它由耐低温容器钢制成，按压力容器规范设计制作，一般工作压力为 1.6~2.5MPa。工作温度为-26℃，罐内设有自动控制的小型供冷系统装置，使罐内液体二氧化碳不因环境温度传导而升温，避免罐内压力升高造成超压危险。此罐也可制成真空夹套保温结构。罐体装有低温液位显示装置、高位报警超压安全阀。由于液体二氧化碳经喷射降压会发生相变产生干冰。而干冰的温度为-78.9℃会使罐体温度骤然下降影响钢材强度，在罐体使用过程中严禁上述现象发生，确保安全运行。

CO₂ 净化流程分为两步，初级净化和二级净化过程，流程分别介绍如下：

(1) 初级净化流程。由发酵罐逸出的二氧化碳气体中含有较高的液相成分，而二氧化碳在水中的溶解度很小。根据这一特性，采用水溶液和高锰酸钾溶液对逸出的二氧化碳气体进行吸收和氧化，然后再经水气分离装置，分离出液相水分以及其他溶于水的杂质成分，二氧化碳进入压缩机，经二级压缩后进入二级净化流程。一级净化系统中各类吸收装置和洗涤装置均采用填料塔，并选择高效填料，以提高吸收效率，满足二氧化碳回收净化要求。气液分离采用不锈钢丝网分离器，可提高分离效率。

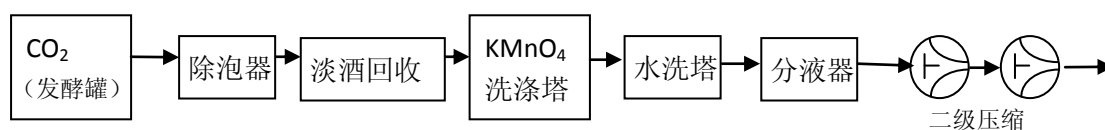


图 4.2 初级净化工艺流程

(2) 二级净化工艺流程。经初级净化的二氧化碳气体，需进行二级净化才能使二氧化碳纯度达到质量要求。经压缩机压缩的低压二氧化碳经活性炭吸附和分子筛干燥后，再经过滤器，其纯度可达 99.9% 以上，二氧化碳露点温度为-50℃，达到高纯度级，可满足各种用户需要。活性炭吸附的优点是比表面积大、吸附能力强。不仅对气体中的醇类杂质有很强的吸附力，而且改善了发泡饮料的气味。

分子筛是人工合成的具有稳定骨架结构的多水合硅铝酸盐晶体，具有较强的吸水能力。在吸附过程中放热，而饱和后脱附吸热，因此低温有利于吸附过程。由于活性炭和分子筛均具有饱和性，需定期进行再生、活化处理，因此各装置都必须有两台交替使用。

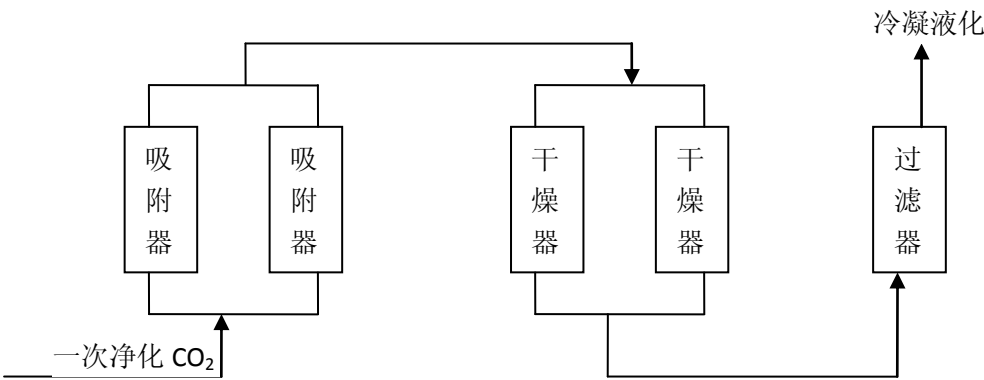


图 4.3 为二氧化碳二级净化工艺流程

技术适用条件：该技术适用于发酵酒精产生的二氧化碳气体回收，主要用于三万吨以上的淀粉质原料酒精企业。

节能减排效果：该技术成熟，减排效果也是显著的，每回收 1 吨 CO₂ 就减排 1 吨 CO₂。目前企业一般产能都小于发酵 CO₂ 产生量，产能又大于销售量。因此推广和普及率主要受使用途径、销售成本等所限，并几乎不能回收投资。

成本效益分析：该技术回收 1 万吨 CO₂ 的设备成本约 1000~1500 万元，每回收 1 吨 CO₂ 消耗新鲜水 0.5 吨，耗电 180 千瓦时，运行成本为 300~400 元/吨食品级 CO₂。

技术推广应用情况：该技术普及率为 5%，十二五预计推广比例约 20%。目前使用该技术的企业有中粮生化能源（肇东）有限公司，江苏省徐州香醅酒业有限公司，吉林省新天龙酒业有限公司等。

技术知识产权情况：该技术国内外拥有相关的专利，下表列出了检索到的相关专利：

专利名称	专利号
CO ₂ 分离-液化-提纯系统与方法	申请号：201010191601.7
高压下二氧化碳的回收	授权号：01143354.X 申请人：美国康涅狄格州普莱克斯

	技术有限公司
中压吸附深度液化液体二氧化碳回收工艺方法	申请号：200710158253.1
二氧化碳回收及燃烧装置	申请号：200580051295.4 申请人：日本岩手县阿部俊广
二氧化碳的液化方法及二氧化碳回收装置	申请号：200580048799.0 申请人：日本岩手县阿部俊广
二氧化碳回收装置	授权号：200720034221.6 申请人：江苏扬州刘金治
智能型二氧化碳回收系统	授权号：200920224510.1 申请人：山东省淄博市杜晓铭
二氧化碳回收器	授权号:201020203141.0 申请人：吉林省吉林市王国辉

4.3 污染物治理技术

污染物治理技术是指通过化学、物理或生物等方法将企业中已经产生的污染物进行削减或消除，从而使企业的污染排放达到环境标准或相关要求的这类技术。具体包括水污染控制技术、大气污染控制技术、固体废物末端处置技术等。

4.3.1 废水生化处理技术（薯类全糟液厌氧发酵生化处理技术）

技术介绍：薯类是我国酒精生产的主要原料之一。薯干酒精糟主要来自于粗馏塔，其密度（25℃）为 1.0227 毫克/升，pH 值为 3~5，酸度为 63.4 摩尔/升；其他主要成分：COD 约 5 万毫克/升，总固体含量约 5 万毫克/升，总悬浮物含量约 3.5 万毫克/升。

早期的薯类酒精糟回收、处理工艺，采用固液分离-部分滤液回用于配料-部分滤液去厌氧/好氧生化处理-滤渣直接做饲料。由于薯干酒精糟蛋白质含量较玉米酒精糟低得多，做饲料价值不大；又薯类酒精糟粘度大，固液分离困难，且滤液配料实际用量很少，多了将导致发酵过程一系列问题，因而给实际实施资源综合利用和末端处理带来很大困难。

薯类全糟液厌氧发酵生化处理技术采用的是糟液不经过固液分离，直接去末端处理，由于糟液中含有淀粉、多羟基糖和多元醇类，易于生物降解，可生化性好，含糟渣的废液厌氧发酵产更多沼气，实现环境、经济效益双赢。本推荐技术具体为糟液不经固液分离，全糟进行高温（55~58℃）厌氧发酵，可利用原液温度进行高温发酵（厌氧发酵每增加 10℃，速度提高一倍），大幅度提高沼气产量，降低后续处理负荷。

```

graph TD
    A[酒糟废液] --> B[储存池]
    B --> C[螺旋板冷却器]
    C --> D[隔栅]
    D --> E[厌氧发酵罐]
    E -- 沼气 --> F[气液分离]
    E --> G[固液分离]
    F --> H[气柜]
    H --> I[锅炉]
    G -- 药剂 --> J[浓缩池]
    G -- 滤液 --> K[离心机]
    K -- 外运 --> L[外运]
    K -- 污泥 --> M[污泥脱水机]
    M -- 外运 --> N[外运]
    M -- 滤液 --> O[清水池]
    E -- 沼气 --> P[二级厌氧 UASB 或 IC]
    P -- 污泥 --> Q[浓缩池]
    Q -- 污泥 --> M
    Q -- 精馏塔余馏水 --> R[废水调配池]
    R --> S[好氧处理 SBR 或接触氧化池]
    S --> O
    O --> T[出水]
  
```

各过程去除效率与达标排放处理:

(2) 废水出发酵罐后,经固液分离后再进入二级厌氧,去除率约 80% 的 COD 和 93% 的 SS,可使 COD 和 SS 的浓度降到 3000 毫克/升和 1000 毫克/升左右。

151

和 SS 总的去除效率分别达到 99.8%以上、99%~99.5%和 99.5%~99.8%。

(4) 对于某些排放要求更高的地区 (COD<100 毫克/升以下), 可再增加一级好氧处理或排入市政处理设施。

技术适用条件: 适用于薯类淀粉质原料生产酒精产生的废水处理。

节能减排效果: 和原工艺比较, 全糟液厌氧发酵为后继处理减少 COD 排放量约为 40%。每生产 1 千升酒精排放的废水量为 9.5~12.5 吨, 废水 COD 浓度 200~300 毫克/升, 全处理过程 BOD、COD 和 SS 去除效率分别达到 99.8%以上、99%~99.5%和 99.5%~99.8%。若以年处理废水 66 万吨 (和年产 5 万千升酒精配套), 可削减 COD 约 35 万吨。

成本效益分析: 该技术的设备成本为 3500~4500 万元/5 万千升酒精, 运行成本约 6.5~7.5 元/吨废水 (或 48~62.5 元/千升酒精,); 每生产 1 千升酒精沼气产量为 220~250 Nm³ (含 56%甲烷), 年产 5 万千升酒精废水每日产沼气 3.3~3.75 万 Nm³/天, 折合原煤(5000 大卡/千克)33~37.5 吨/天, 按原煤价 800 元/吨计, 则经济效益为 2.63~3.0 万元/天。扣除废水处理费用, 污水处理站每日盈利 12000~15600 元, 年增效益约为 396~514 万元, 投资回收期约 8~9 年。

技术推广应用情况: 该技术普及率为 50% (占木薯酒精产量), 十二五预计推广比例为 80% (占木薯酒精产量)。目前使用该技术的企业有江苏花厅酒业有限公司、浙江宁波万隆食用酒精有限公司、安徽省碧绿春酿酒有限公司等。

技术知识产权情况: 该技术国内外拥有相关的专利, 下表列出了检索到的相关专利。

专利名称	专利号
絮凝汽浮处理酒精糟液的方法	申请号: 96119655 申请人: 湖北武汉市张自强
酒精糟液厌氧发酵的方法及其装置	申请号: 200810027504.7 申请人: 广东省罗定市周兴国
木薯淀粉生产废水生物处理组合工艺	申请号: 200510113154 申请人: 桂林工学院
薯类酒精废水处理过程好氧污泥零排放工艺	申请号: 201010162364 申请人: 天津大学

第五章 工艺技术优化组合方案

本章结合第三章、第四章的工艺和技术分析，从生产全流程优化角度，综合考虑生产技术、资源能源综合利用技术和末端治理技术间的配套关系，提出代表行业节能减排技术进步方向的先进工艺技术组合方案，为新建企业技术路线选择或现有企业技术改造提供指导。

5.1 工艺技术组合 1

工艺技术组合方案：淀粉质原料低温蒸煮、浓醪发酵和酒精差压蒸馏的组合技术，适用于年产三万吨以上的淀粉质原料酒精企业。

淀粉质原料低温蒸煮工艺技术：淀粉质原料在 85℃ 左右完成酶解液化，相对于淀粉传统液化（95~100℃）是低温工艺。本工艺在液化酶最适温度下液化，提高液化效率，而且有利于后期糖化（糖化温度 60℃）；温度低，时间短，热损失少，节约蒸汽用量 20%~30%。是有条件广泛推广的适用技术。

浓醪发酵技术：采用高浓度醪液（即提高料水比）进行发酵，同步糖化发酵，提高发酵强度，成熟醪的酒精浓度（木薯 > 13.0%v/v，玉米 > 14%v/v），提高了设备利用率，降低了能耗，节约了工艺用水，减少了废水产生量。液化后采取边糖化边发酵的工序，以解决高糖度对酵母的抑制作用。提高设备利用率，降低能耗，节约工艺用水（一般酒精厂的料水比为 1:2.5，采用浓醪工艺 1:1.8~1:2.0，1 吨酒精用水节约 2 吨以上），降低废水产生量和后续饲料（DDGS）等的生产成本。酒度提高 1 度，综合能耗降低 8%，设备利用率提高 30% 左右。

酒精差压蒸馏技术：对比传统的常压蒸馏，其热能仅为一次性的。差压蒸馏将两个或以上的塔系统有机地结合在一起，利用各塔不同压力产生的压力差来进行物料的传递和热能交换，达到能耗合理化分配的酒精蒸馏技术。

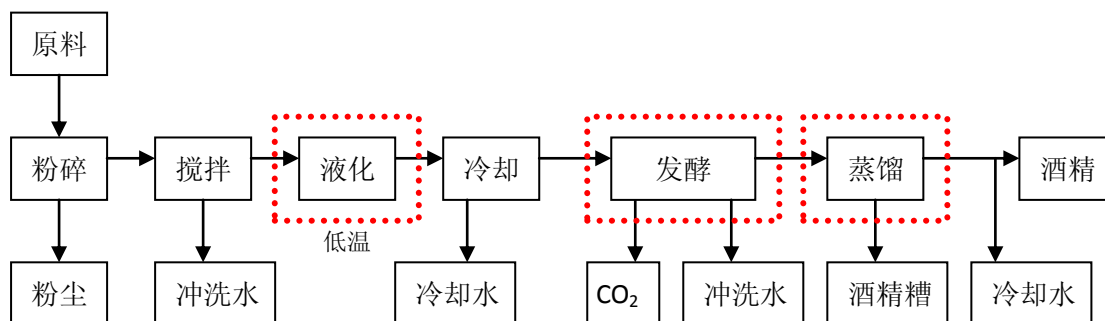


图 5.1 先进技术组合示意图

可实现的节能减排水平：配套产能 15 万吨酒精生产线装置，年节煤量可达 6.5 万吨，年节水量 120 万吨。

技术经济分析：技术成熟度高，引进美国技术并消化吸收。配套产能 15 万吨酒精生产线装置，整个生产线设备总成本 13420 万元，基建 3182 万元。千升产品酒精原料消耗：2.36~2.40 吨玉米/千升，蒸汽消耗 2.25~2.35 吨/千升（成熟醪酒分：木薯>13%v/v、玉米>14%v/v），取水量（整个生产过程）：13.7~16 吨/千升酒精；酒精全过程运行成本：能源成本：223~230 元/千升产品，原料、辅料成本：2800~2810 元/千升酒精；其他运行维护成本：114~120 元/千升酒精。

工程实例：举例介绍该工艺技术组合方案的实际应用情况

企业概况

某能源有限公司位于玉米主产区，年生产各种酒精 40 万吨（包括燃料乙醇，实际产量 09 年 39.15 万吨，08 年 36.72 万吨）、DDGS 高蛋白饲料 33 万吨、玉米油 2.9 万吨、食品级液体二氧化碳 1.5 万吨。

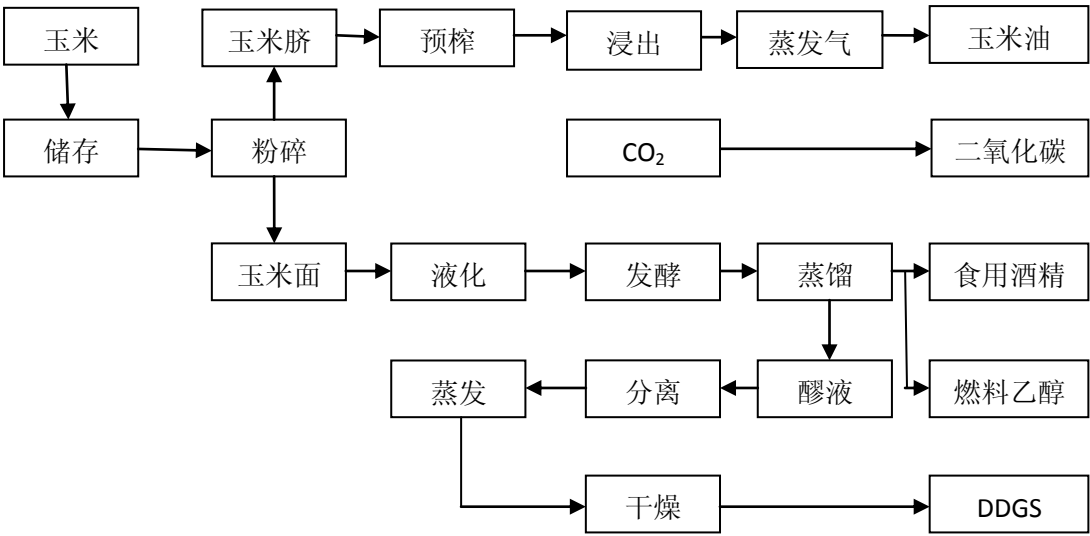


图 5.2 酒精生产流程

组合技术案例与技术经济指标介绍

淀粉质原料低温蒸煮工艺技术应用案例介绍：本技术要求原料粉粒度均匀，因直接低温液化，醪液粘度急剧升高，易形成糊粉团，要求设备搅拌配备适宜。本技术适用于以玉米为原料的发酵酒精行业。

浓醪发酵技术应用案例介绍：采用高浓度醪液（即提高料水比）进行发酵，提高发酵强度，最终使成熟醪的酒精浓度提高，提高了设备利用率，有效降低了能耗，节约了工艺用水，减少了废水产生量。该公司引进美国技术，其发酵特点：1) 液化后取消糖化罐设置，采用边糖化边发酵工艺，以解决高糖度对酵母的抑制作用。2) 发酵酒份实现 15%（v）浓醪发酵，主发酵期产生热量较快，需要换

热设备配备适宜。

酒精差压蒸馏技术应用案例介绍：该技术可以显著降低综合能耗，产品质量好（三塔蒸馏可达食用级，五塔蒸馏可达食用优级），但是投资较大。以五塔系差压蒸馏技术，包括粗馏塔（真空）、水洗塔（常压）、精馏塔（加压）、脱甲醇塔（真空）和杂质塔（常压）为例，每吨优级酒精蒸馏消耗蒸汽 2.85 吨左右，而传统的常压蒸馏技术则为 4.9 吨左右，差压蒸馏节能 40%。

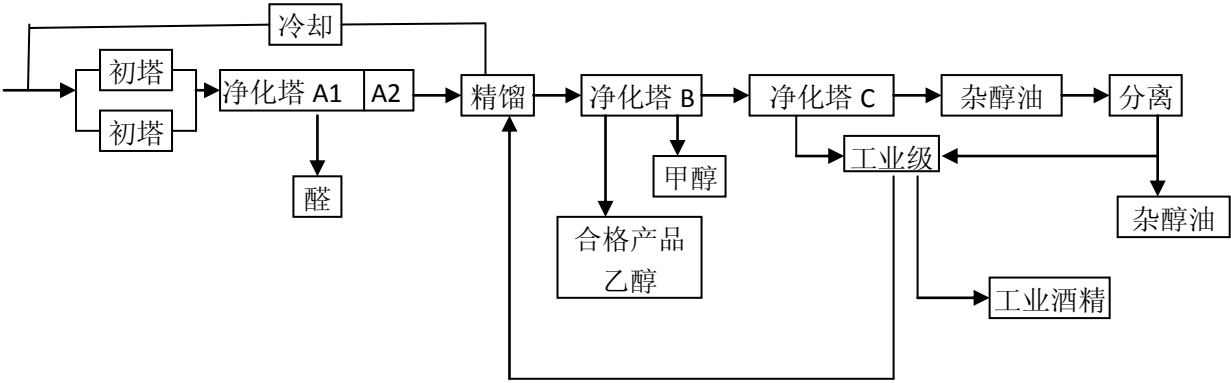


图 5.3 酒精差压蒸馏技术

该公司引进美国 Delta-T 公司的七塔差压蒸馏（由于其中有一组两塔并联，有一组两塔上下串联，流程上和五塔差压相当），包括初馏塔（真空）、水洗塔（常压）、精馏塔（加压）、脱甲醇塔（真空）和杂质塔（真空），生产的酒精质量可达到优级食品级酒精。成本核算如下：每千升优级酒精蒸馏消耗蒸汽 2.02 吨左右；消耗 2.415 吨玉米/千升酒精，取水量为 1.476 吨/千升，蒸汽消耗 2.412 吨/千升；酒精全过程运行成本包括能源成本为 223.35 元/千升产品，原料、辅料成本为 2805.59 元/千升酒精；其他运行维护成本为 114.03 元/吨酒精。

效益计算：与二期酒份 12.5~13.0%的工艺比较（也是边糖化边发酵工艺）的吨产品单耗相比后，再折算成三期年产 15 万吨的节约量，年节煤量可达 6.5 万吨，年节水量 120 万吨。以煤价格 800 元/吨、水价 1.0 元/吨计算，总收益 5300 万元，该企业约两年回收成本。

第六章 节能减排新技术动态

本章介绍国内外在节能减排方面的新技术动态,包括处于研发阶段、尚未进行生产实践的技术。

6.1 生料发酵技术

技术介绍:

生料发酵就是指原料不用蒸煮、糊化直接将生料淀粉进行糖化和发酵,生成酒精。生料糖化原理——淀粉分子具有一定的吸附能力,当水分子渗透到淀粉颗粒内部,淀粉粒子间隙逐渐扩大,体积膨胀,淀粉分子卷曲的螺旋结构开始呈伸展状态,羟基暴露在外面,该羟基能与酶以氢键连接,吸附糖化酶。生淀粉的羟基和糖化酶的活性位置相结合,从淀粉的非还原性末端水解 α -1,4 糖苷键(也能缓慢水解 α -1,6 糖苷键)转化为葡萄糖,水解速率与它能否被生淀粉分子吸附和吸附强度有关。

在淀粉原料生产酒精的传统工艺中,蒸煮工段所消耗的蒸汽量占整个生产过程(不计废液浓缩)总能耗的 30%~40%,为了节能和降低成本,无蒸煮发酵(生料发酵)酒精技术成了国内外研究的热点,虽然在这方面的研究取得了一些可喜的成果,但到目前为止,国内外真正在工业生产上采用这种技术的主要还是白酒行业。

与传统工艺比较,生料发酵工艺的优势:

(1) 生料发酵无需蒸煮,减少蒸煮对可发酵性糖的破坏,提高淀粉出酒率。根据酒精生产测定,温度 130℃,原料颗粒直径 1.5 毫米,蒸煮时间在 30 分钟条件下,总糖损失为 3.8%~5.4%,可发酵性物质损失可达 2.5~3.5%。生料发酵没有这部分损失。因此淀粉出酒率能到 54%以上。

(2) 生料发酵由于醪液未经蒸煮,淀粉分子不呈熔胀舒张状态,醪液粘度不大,渗透压不高,有利于浓醪发酵。发酵酒分高的优点请参考 4.1.2。

(3) 无须蒸煮,节约能源,经测试,原料蒸煮所消耗的蒸汽量占总能耗的 35%,可降低煤耗 30%~35%左右,由于不需要蒸煮工段冷却水,节约水耗 5%。因此节能效果十分显著。

(4) 生料发酵不需要蒸煮锅、糖化锅、蒸煮糖化冷却系统及其他辅助设备,减少了设备投资 30%以上。

(5) 成品酒精的甲醇含量比较低,成品质量比较稳定。(在蒸煮过程中果胶质强烈分解,析出 CH_3O^- 基团,进而生成甲醇)。

但也存在一些缺点，酶的使用量比较大；发酵容易感染杂菌；生料发酵要求粉碎细度比较小，粉碎设备损耗比较大，能耗也较大。

技术试验示范效果：

某年产 50 万吨酒精的玉米生料发酵工艺：采用间歇发酵工艺，发酵罐采用斜底式露天安装，每个发酵罐的容积 3000 立方米，共 26 个发酵罐。冷却系统采用罐外螺旋板式换热器冷却。生料发酵生产工艺：1) 原料出杂，浸泡，粉碎，调浆；2) 酵母菌种活化；3) 将醪浆泵入发酵罐中，加入糖化酶，营养盐及活化好的菌种，搅拌均匀，必要时加入杀菌剂；4) 发酵温度控制，前期控制在 28~32℃，后期温度可以稍高，最好不要超过 35℃；5) 发酵前期进行通风，待酵母发起后，无须再通风；6) 本工艺采取了边糖化边发酵工艺，发酵时间比较长，大约需要 3~5 天。随着发酵过程的进展，醪液中还原糖迅速下降，待残糖降至 0.2% 以下，酒份稳定在较高水平，说明发酵已完成；7) 将成熟醪泵到蒸馏塔蒸馏成品酒精。工艺流程如下：

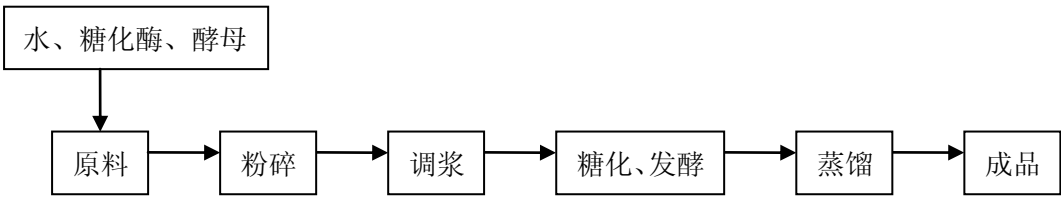


图 6.1 生料发酵工艺流程图

技术、经济效益分析：

1) 技术指标：发酵罐容积为 3000 立方米；克菌灵使用量为 6%；总糖含量为 19.5%~20.5%；pH 为 3.8；酒份为 10%~11%(v/v)；挥发酸为 0.015 以下；发酵周期为 72 小时；淀粉出酒率为 54%。

2) 生产能耗：用汽量：3 吨蒸汽/吨酒精；用水量：25 吨水/吨酒精（其中冷却用水有 85% 可以回收利用）；用电量：190 度左右。

技术应用前景分析：

生料发酵生产酒精工艺最大的特点是节能、节粮、降低生产成本和建设投资、提高综合经济效益。利用生料发酵技术可以增强企业的竞争力和生命力，增加农产品的附加值，值得进行进一步开发研究。但生料发酵要达到工业化大生产应用，仍有许多需要完善和提高的地方：1) 玉米粉碎方式，采用哪种粉碎方式尚需进一步研究；2) 高活力分解酶菌种的选育，是现阶段生料发酵技术研究的重点和关键点；3) 控制生料发酵染菌的技术是工业化生产的关键技术。随着科学技术的发展，上述问题研究解决进行工程示范后推广和应用。

技术知识产权情况：

国内外专利都有。

6.2 利用 CO₂ 生产不饱和脂肪酸、生物柴油、可降解塑料等

技术介绍：

微藻是一类在水中生长的种类繁多且分布极其广泛的低等植物，微藻油脂含量高，生长速率快，可利用零成本的太阳光和 CO₂ 合成有机质，生产不饱和脂肪酸以及生物柴油等高附加值的产物。此外也可以利用 CO₂ 在催化条件下合成可降解塑料，其原理是采用 CO₂ 和环氧丙烷在纳米负载化剂的作用下进行共聚，每吨塑料中 CO₂ 含量约达到 42%。

以下以 CO₂ 生产不饱和脂肪酸（PUFA）为例。PUFA 由于在营养、保健和医学上的重要作用，已引起人们广泛的兴趣。特别是亚油酸和亚麻酸。亚油酸是组织细胞的组成成分，磷脂合成、人体新生组织的生长、受损组织的修复等都必需有亚油酸的存在，同时亚油酸能够抑制血栓性疾病，预防心肌梗塞和脑梗塞。亚麻酸是人体合成前列腺素和前列腺环素的前体，前列腺素能抑制血管紧张素的合成，扩张血管，降低血管张力，对高血压病人的收缩压和舒张压都有降低作用。

微藻作为水体中的初级生产力，吸收空气中大量的 CO₂，并生成含脂肪的小球状颗粒，通过收集加工可从中提取亚油酸和亚麻酸等不饱和脂肪酸。大量实验证实藻体内 PUFA 的相对含量远远高于鱼油中的含量，从藻细胞中提取的多不饱和脂肪酸产品没有腥臭味，不含胆固醇成分，避免了服用鱼油胶囊时摄入大量胆固醇的缺点。因此，利用微藻生产亚油酸和亚麻酸被认为是很有前途的研究方向。

微藻开发的技术流程如下：

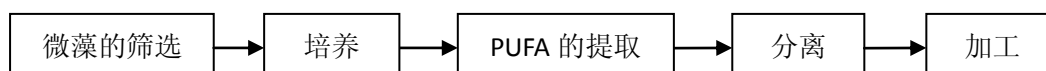


图 6.2 微藻转化 CO₂ 开发生产 PUFA 流程

技术试验示范效果：

以 CO₂ 生产不饱和脂肪酸为例。北京工商大学研究人员选用 *Chlorella vulgaris* 1068（普通小球藻 1068）、*Chlorella pyrenoidosa* 40（蛋白核小球藻 40）、*Chlorella ellipsoidea* 270（椭圆小球藻 270）等多株小球藻，通过对小球藻的培养条件和不饱和脂肪酸提取条件进行优化试验，显示培养优化条件为：pH=7，温度为 25℃，光照强度为 8800lx，氮和磷之比（N/P）=30；提取条件优化条件为：乙醚/石油醚（体积比=1）萃取，室温震荡 2 分钟。

最后获得产率为：(1)蛋白核小球藻 40: 每克干藻粉中含亚油酸 5.17 毫克, 亚麻酸 3.69 毫克；(2)椭圆小球藻 270:每克干藻粉中含亚油酸 4.57 毫克, 亚麻酸 4.76 毫克；(3)普通小球藻 1068:每克干藻粉中含亚油酸 2.42 毫克, 亚麻酸 2.31 毫克。

技术投资及效益分析：

目前，市售亚油酸价格为 3000 元/千克，亚麻酸为 450 元/千克，PUFA 主要从鱼油中提取，工艺复杂，价格昂贵。微藻中含有丰富的多不饱和脂肪酸，利用微藻生产多不饱和脂肪酸具有广阔的前景。

从微藻中生产生物柴油与石油的经济比较分析：目前微藻生产成本约为 3000 美元/ton(不包括微藻蛋白等其他产物的利用)。含油量 55% 的微藻生产需要低于 340 美元/ton 的生产成本才能与 100 美元/桶的石油经济效益相当。因此，降低生产成本是目前微藻生物柴油开发的基本要求。若与大豆、棕榈等油料作物生产生物柴油相比：大豆、棕榈等油料作物的含油量不足其全部生物量的 5%，以产率最高的作物油棕榈计算每公顷产油仅 5950 升，但是美国一年就要消耗油近 5.3 亿立方米。假如全部由棕榈提供，那么至少需要 1.11 亿公顷土地，即占将近全美所有耕地的 61%。微藻含油率最高可达干重的 80%以上，一般也有 20%~50%。若以干重含油率为 30% 的微藻计算，每公顷可产油 123 立方米，除去维护时间，平均产油 98.4 立方米，仅需要占地 5400 万公顷便可满足美国年消耗量，相当于全美耕地的 3%。因此即使微藻干重含油率为 15%，也仍然具有可行性。

技术应用前景分析：

以不饱和脂肪酸为例，目前 PUFA 主要从鱼油中提取，工艺复杂，价格昂贵。利用藻类生物合成 PUFA，可克服鱼油资源有限，保持含量和产量的稳定，不含胆固醇，产品没有腥臭味，有些藻类可以直接使用，避免了提纯过程中的氧化分解。由于许多藻可进行大规模人工培养，产量高、周期短，利用微藻作为鱼油的替代资源具有深远意义，因此利用微藻生产多不饱和脂肪酸具有广阔的前景。

技术知识产权情况：

国内外都有。

6.3 食用酒精热耦合与反应精馏集成技术

技术介绍：

目前酒精生产工艺，酒精精馏精制过程所消耗的蒸汽在总消耗量中的 70%，生产普通的食用酒精吨酒精产品所消耗的蒸汽量 2.5 吨以上。

食用酒精热耦合精馏技术为多效精馏技术，将燃料乙醇精馏过程醪塔及精馏塔等关键精馏装置合理拆分并有效组合，通过多效热耦合精馏工艺，实现过程强

化及降低能量消耗的目标。

食用酒精反应精馏技术，借助精馏与反应的耦合来强化反应与分离，该技术首先对燃料乙醇产品进行全分析，找出对产品质量影响较大的微量组分进行定量定性分析，采用复杂流程的计算机模拟技术，确定相关组分在精馏塔操作过程中的浓度分布，确定富集位置，以适当形式多位置点装填表面附着催化剂的规整填料，使食用酒精产品中微量难分离杂质通过反应改性，降低精馏分离难度。

食用酒精热耦合与反应精馏集成技术将食用酒精热耦合精馏技术与反应精馏技术集成，采用反应精馏技术低能耗实现食用酒精产品质量的微量组分的脱除，降低精馏难度，在通过热耦合精馏技术应用进一步降低能耗。目前该技术已完成流程模拟、实验研究以及工程化设计，并达成了采用该技术建设年产 10 万吨酒精精馏生产装置的合作意向。

技术实验示范效果：

根据目前已完成的技术软件包，采用该技术生产吨食用酒精精馏生产单元的能耗为 1.4 吨蒸汽（0.6MPa 饱和蒸汽），如果全国食用酒精的生产装置 50%采用该技术，每年节约蒸汽至少 250 万吨，折合标煤约 27 万吨。

技术投资及效益分析：

建设年产 10 万吨酒精生产精馏装置约增加技术投资 500 万元，节约蒸汽约 10 万吨，年经济效益约 1500 万元（吨蒸汽按 150 元计）。

技术应用前景：

如果全国食用酒精的生产装置 50%采用该技术，每年节约蒸汽至少 250 万吨，折合标煤约 27 万吨，年经济效益约 2.7 亿元，同时可以大幅度降低酒精生产企业 CO₂ 的排放量。

知识产权状况：

目前已申请国家发明专利包括 1）燃料乙醇与食用酒精复合工艺（申请号 200910306761.9）；2）燃料乙醇与食用酒精联合生产方法（申请号 200910306762.3）；3）生物乙醇节能生产方法（申请号 200910244935.3）。

6.4 木薯酒精全糟厌氧污泥及好氧污泥零排放技术

技术介绍：

木薯发酵制燃料乙醇产生的大量废醪液是具有酸性的高浓度有机废水，生化处理后污泥的清洁处理，一直是木薯酒精生产企业面临的难题。木薯酒精全糟厌氧污泥及好氧污泥零排放技术，通过好氧污泥高温厌氧改性等关键技术的突破，使木薯酒精全糟厌氧工艺得到的渣泥得以作为燃料利用。

好氧污泥高温厌氧改性技术工艺：将好氧沉淀池中好氧污泥返回全糟厌氧

罐，利用高温兼性厌氧菌群的优势作用，将未降解的半纤维素、残留菌体等可降解的污泥在高温厌氧反应器中起到培养基和载体的双重作用，进行消化改性，未消化的改性后的好氧污泥随木薯酒糟厌氧污泥排出，经离心后得到水含量 65% 的湿渣，湿渣干燥后作为燃料送入锅炉。该工艺目前已完成工业实验。

技术实验示范结果：

工业实验结果为木薯酒精全糟厌氧污泥及好氧污泥实现零排放，沼气量增加，采用改进后的木薯酒精全糟厌氧工艺，生产吨酒精产品耗煤量仅为 50 公斤。

技术投资及效益分析：

建设与年产 10 万吨酒精生产装置配套的污水处理装置的技术投资 200 万元，木薯酒精全糟厌氧污泥及好氧污泥实现零排放，沼气量增加。

技术应用前景分析：

目前，我国每年生产木薯燃料乙醇约 140 万吨，具有广阔的技术应用前景。

知识产权状况：

目前已申请国家发明专利包括 1) 薯类酒精废水处理过程好氧污泥零排放工艺（申请号 201010162364.1）；2) 提高酒精废水全糟厌氧消化过程活性污泥浓度的方法（申请号 201010167513.3）；3) 薯类乙醇废水高效处理方法（申请号 201010229088.6）。

六、啤酒行业节能减排先进适用技术指南

啤酒是以大麦芽、酒花、水为主要原料，经酵母发酵作用酿制而成的饱含CO₂的低酒精度酒，它是世界上最古老、销量最大的酒精饮料。啤酒工业属于工业化程度非常高的现代农产品加工制造业，由于其加工过程涉及原料粉碎、糖化、煮沸、发酵、过滤、灭菌、灌装等工艺，所以能源、资源消耗较大。虽然生产过程排出的废水、废弃麦糟、废酵母等较多，但这些废弃物都无毒，有机成分含量较高，可以实现资源的再利用。

我国啤酒工业发展迅速，2002年至今产销量已稳居世界第一，2009年产量已达到4200万千升，但在能耗和排污方面和世界先进水平尚有较大差距。为实现啤酒行业增产不增污，最大限度地减少废弃物产生和末端处理量，建立资源节约型和环境友好型企业，啤酒企业在生产过程中积极推广切实可行的节能减排技术，使企业资源消耗和污染排放最小化，废物资源化和无害化，以最小的成本获得最大的经济效益和环境效益。

第一章 导言

1.1 编制目的

为企业开展节能减排工作提供技术支持；为企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考；为行业节能减排技术推广应用政策提供配套和索引。

1.2 适用范围

适用于啤酒生产企业技术领域的节能减排工作，包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造及优化等。

1.3 编制依据

根据《轻工业调整和振兴规划》、《关于开展资源综合利用若干问题的暂行规定》、《清洁生产标准 啤酒制造业》(HJ/T183-2006)、《国务院关于进一步加大工作力度确保实现“十一五”节能减排目标的通知》(国发[2010]12号)、《啤酒工业污染物排放标准》(GB19821-2005)、《GB/T 18916.6-2006 取水定额 第6部分：啤酒制造》等国家相关法规和各种技术政策，按照科学性与实用性相结合、重点突出技术指导作用的原则制订本技术指南。该技术指南将随社会经济的发展和技术水平的进步适时修订。

1.4 本指南所引用的术语及定义

啤酒制造：以麦芽为主要原料，淀粉质谷物和酒花为辅助原料，经过粉碎、糖化、发酵、过滤、包装生产出啤酒的全过程，不包括麦芽生产过程。

单位产品取水量：啤酒制造厂生产千升啤酒需要从各种水源取用的水量。

单位产品用水量：啤酒制造厂生产千升啤酒需要的总用水量，其总用水量为取水量和重复利用水量之和。

啤酒生产总综合能耗：啤酒产品从原料进厂至啤酒成品入库的生产全过程中，所消耗的综合能耗。包括直接生产系统（工序）与间接生产系统（辅助、附属、损失）综合能耗之和。

啤酒单位产量综合能耗：企业生产啤酒的总综合能耗与同期内产出的啤酒合格品总量的比值。

第二章 行业资源能源消耗及产排污情况

从 1900 年俄国人在哈尔滨市首先建立了乌卢布列希夫斯基啤酒厂起至今，中国啤酒工业发生了翻天覆地的变化。1949 年以前，中国啤酒工业发展缓慢，生产技术掌握在外国人手中，生产原料麦芽和酒花都依靠进口。全国啤酒厂不到十家，总产量不足万吨。1949 年后，中国啤酒工业发展较快，并逐步摆脱了原料依赖进口的落后状态。特别是改革开放后，啤酒产能从 1979 年产量达到 51 万千升至 1986 年产量达到 400 万千升，每年以近 40% 的速度增长。2002 年我国啤酒产量达到 2386 万千升，首次超过美国成为世界第一啤酒生产大国。之后的 8 年，我国一直保持啤酒产量世界第一的地位。2009 年我国啤酒产量超过 4200 万千升。啤酒生产技术水平、装备能力和管理水平迅速提高。近五年我国啤酒产量及增长率如图 2.1。

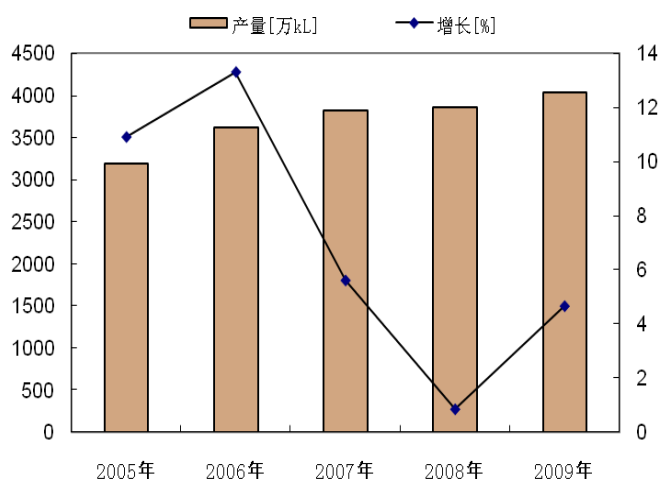


图 2.1 近五年我国啤酒产量及增长率

由于我国啤酒工业行业管理体系完善，对外信息交流渠道多、内容广泛，加之啤酒企业工业化程度高，吸收先进技术快，所以全行业在技术改造、降低资源消耗方面成绩显著。表 2.1 是 2001-2009 年四项能耗指标的行业平均完成情况统计。由此可以看出各项指标逐年下降，啤酒取水量、耗电、耗标煤、综合能耗分别总降 45%、25%、35%、60%。先进企业在生产技术水平和资源消耗方面已步入国际先进水平。

表 2.1 2001-2009 年四项能耗指标的行业平均完成情况统计

各项指标	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
啤酒取水量 立方米/千升	10.32	9.79	8.79	7.89	7.25	6.30	6.20	6.05	5.65
啤酒耗电 千瓦时/千升	95.69	94.59	93.88	87.51	84.05	78.95	79.79	75.13	72.03
啤酒耗标煤 千克/千升	98.74	99.25	92.24	90.26	84.46	74.47	78.65	72.08	64.18
综合能耗 千克/千升	135.86	134.78	126.57	124.63	112.81	96.06	84.73	82.43	79

目前啤酒企业逐渐向规模化方向发展，全国企业数 211 个，生产啤酒的工厂数为 479 个。平均企业年产量为 19 万千升，20 万千升以上企业 28 家，华润、青岛、燕京三大集团的产量占全国总量的 47%，总体企业产能规模在扩大、企业数在缩小。企业之间综合能耗的差距在缩小。

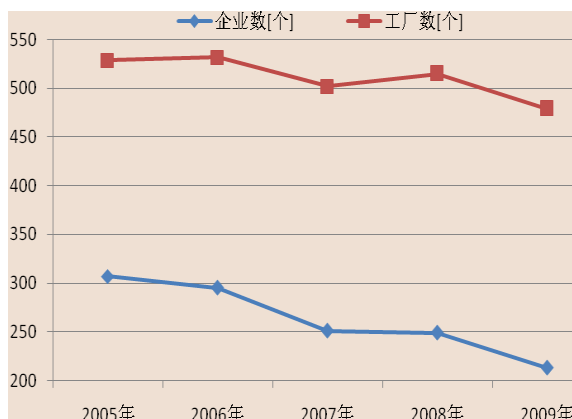


图 2.2 近五年我国啤酒业规模化趋势

2.1 啤酒行业能源消耗情况

2.1.1 能源消耗特点

2009 年啤酒产量为 4200 万千升。目前，我国啤酒行业千升啤酒耗麦芽量 134.3 千克，取水量平均为 8 立方米/千升，酒花 2.28 千克，热麦汁量 113.8L，冷麦汁量 105.3 升，标煤耗量一般在 140 千克/千升左右。啤酒废水产生量约为 6-7 立方米/千升，排放量约 5-6 立方米/千升。排污（COD）0.6 千克/千升。依此计

算，2009 年我国啤酒行业年取水量为 3.36 亿吨，消耗 588 万吨标煤，排污 2.5 万吨 COD，年废水排放总量达 2.52 亿吨。分别占全国工业燃煤、工业废水 COD 和工业废水总量的 0.29%、0.55%、10.42%。

啤酒企业生产过程中能源消耗主要分布在糖化、发酵和灌装处理三个工段，各工段能耗百分比分别为：糖化 40%，发酵 25%，灌装 35%（能耗分布如图 2.3 所示）。糖化工段为主要的耗能节点，约占总耗能的 50%左右，具有较大的节能改造和余热回收利用潜力。

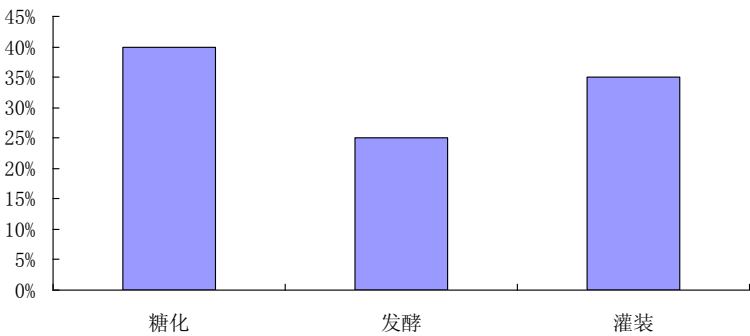


图 2.3 啤酒企业主要能耗分布

2.1.2 能源消耗水平

我国千升啤酒标煤耗量一般在 140 千克左右，其能源消耗水平，见表 2.2 所示。

表 2.2 能源消耗水平

能源消耗指标 ¹	单位	消耗水平 ²			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
电耗	千瓦时/千升	115	88	70	70
煤耗	千克/千升	130	87	60	55
综合能耗	千克/千升	170	110	70	65
注：数据来源于行业调研。					

2.2 资源消耗情况

2.2.1 资源消耗特点

啤酒企业生产过程需消耗大量水，取水量约 8 立方米/千升。各工序水资源用量比例分别为：糖化 35%，发酵 20%，灌装 45%。见图 2.4：

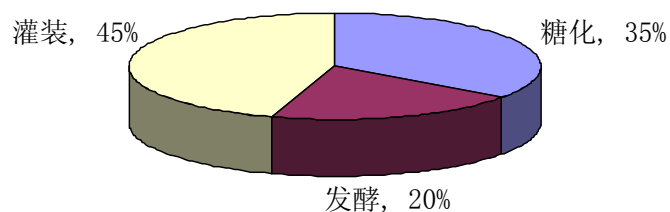


图 2.4 啤酒行业各工段水资源用量比例

2.2.2 原料消耗水平

目前，我国啤酒行业先进企业千升啤酒耗麦芽量 134.3 千克，酒花 2.28 千克，取水量 6-10 立方米/千升，行业标准原料要求见表 2.3。

表 2.3 原料消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
主原料	千克/千升	≤165	≤158	≤145	≤140
新鲜水	立方米/千升	≤9.5	≤7.0	≤6.0	≤5.0

注：数据来源于行业调研。

2.3 啤酒行业污染物排放情况

2.3.1 污染物排放特点

啤酒生产过程排放的污染物来源主要包括两方面：一方面是工艺过程物料转化产生。主要污染物包括糖化、发酵、包装过程中残留的麦汁、酒花、废酵母、以及设备管道冲洗残水等。这类污染物以水污染为主，主要含糖类，醇类、蛋白质等有机物，浓度较高，虽然无毒，但易于腐败，排入水体要消耗大量的溶解氧。目前，啤酒企业水处理效果显著，再生水水质优良，但由于不能重回用于工艺过程中，只能部分用于各车间非生产用水，存在啤酒企业自身无法消纳再生水的问题。另一方面污染物是锅炉燃烧产生。污染物因燃料各异，主要包括燃煤渣、烟气、灰尘、CO₂、SO₂、NO_x 等。污染物排放按锅炉燃烧排放标准统一执行。

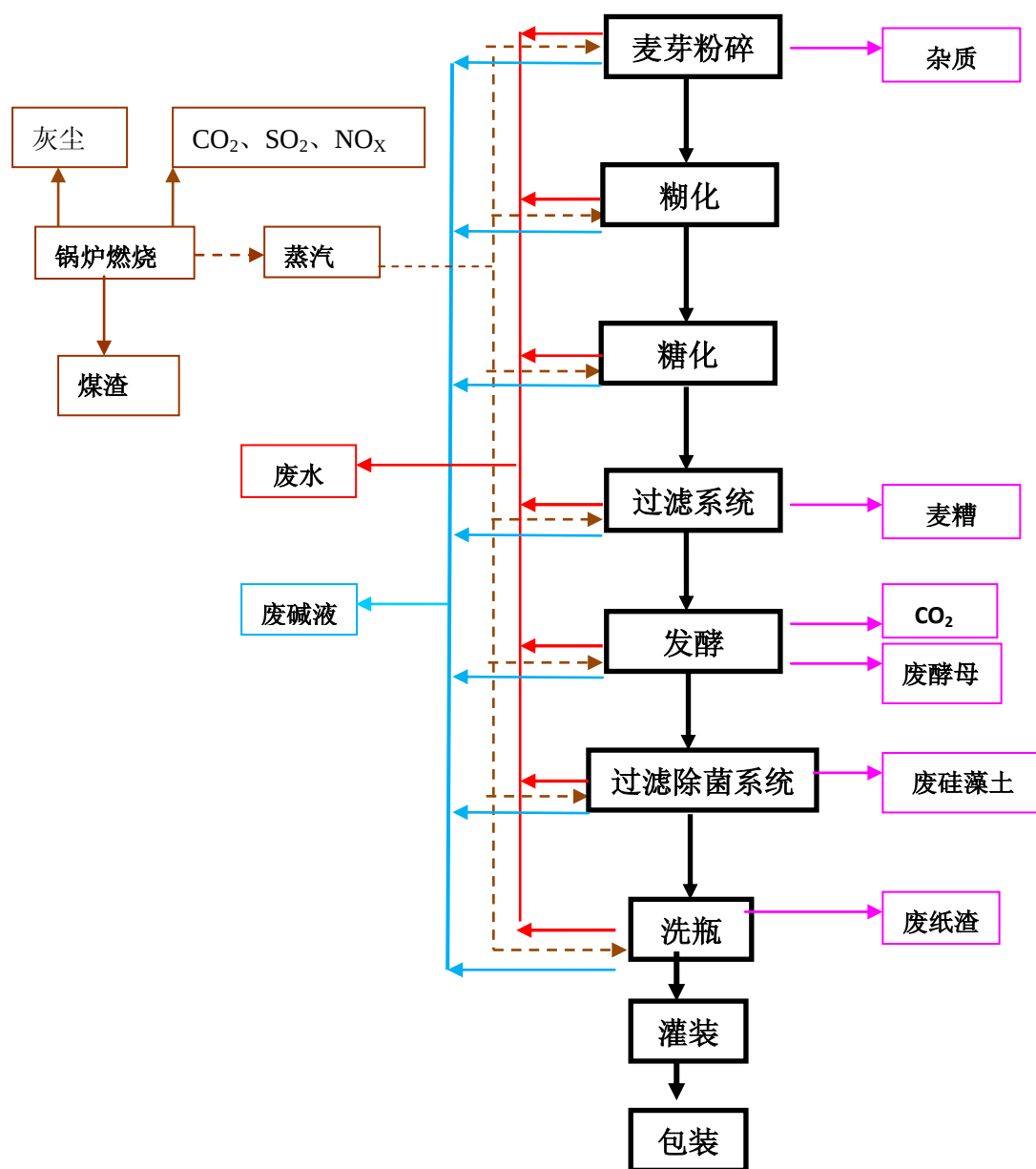


图 2.5 啤酒生产废弃物产生示意图

2.3.2 污染物排放水平

啤酒生产过程中，工艺物料转化过程主要产生废水，行业水污染物排放水平见 2.4。

表 2.4 啤酒行业水污染物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
废水排放总量	立方米/千升	≤8.5	≤6.0	≤5.0	≤4.0
COD	千克/千升	≤0.6	≤0.56	≤0.54	≤0.52

啤酒生产过程中，大气污染物主要为锅炉燃煤废气。工业锅炉每燃烧一吨标准煤，就产生 CO₂ 2620 公斤，SO₂ 8.5 公斤，NO_x 7.4 公斤。因此燃煤锅炉排放废气成为大气的主要污染源之一。

目前，千升啤酒标煤耗量一般在 140 千克左右，大气污染物排放按标准锅炉燃气排放水平见表 2.5。

表 2.5 大气污染物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
SO ₂	千克/千升	1105	739	510	468
NO _x	千克/千升	962	644	444	407

啤酒生产过程中，固体废弃物除煤渣外就是硅藻土了。排放水平见表 2.6。

表 2.6 固体废弃物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
硅藻土	千克/千升	≤2.0	≤1.5	≤1.3	≤1.1

啤酒生产过程排放的温室气体主要是 CO₂，其来源有两个方面：一方面是燃煤燃烧产生，工业锅炉每燃烧一吨标准煤，就产生 2620 公斤 CO₂。另一方面是酵母发酵时呼吸代谢产生，每千升啤酒产 20~22 千克 CO₂。

表 2.7 温室气体排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
CO ₂	千克/千升	360.6	248	177	164

第三章 啤酒行业技术发展现状

3.1 行业技术结构

啤酒生产工艺中节能减排技术框架见图 3.1。

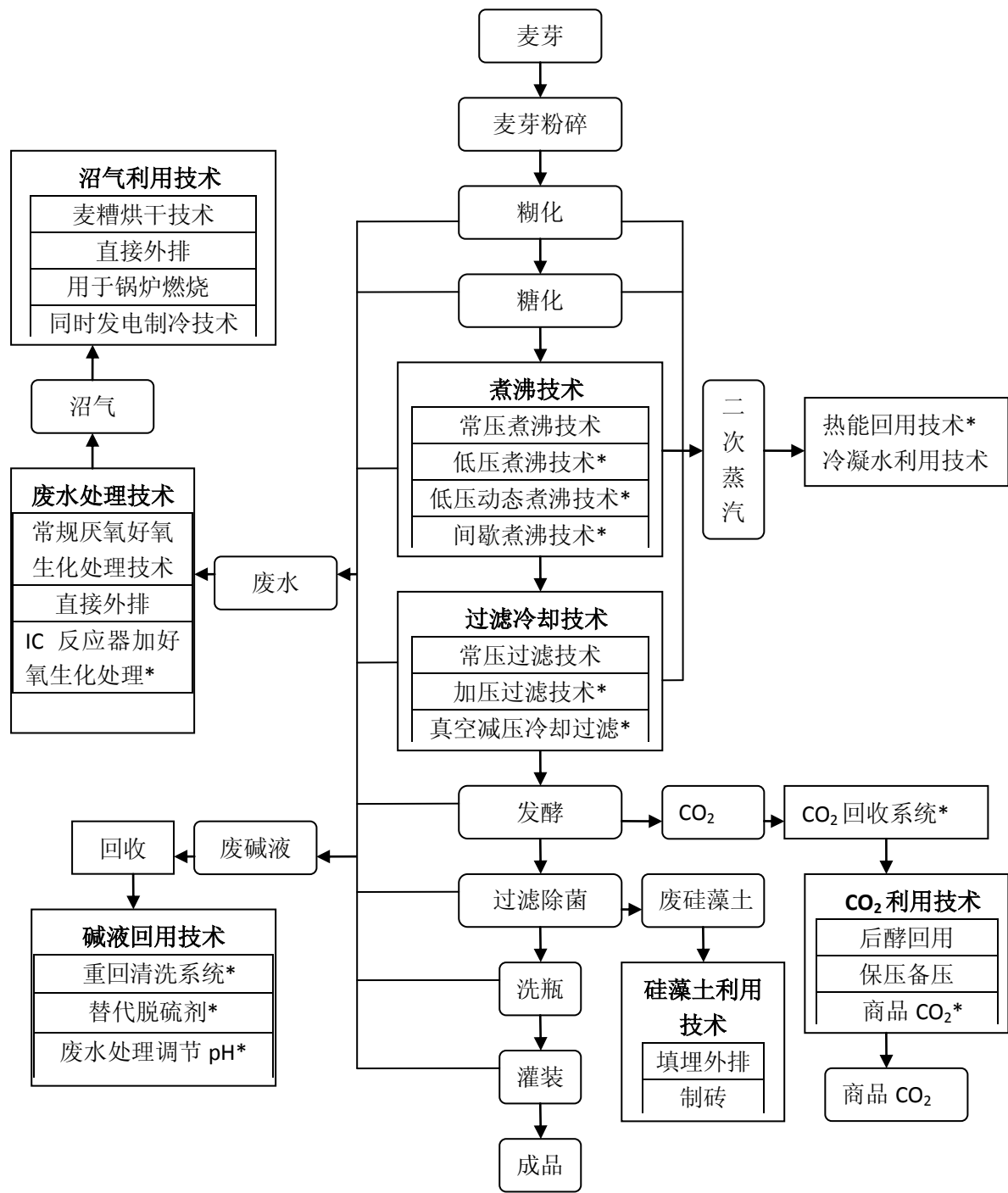


图 3.1 啤酒生产工艺中节能减排技术结构框架

3.2 行业技术水平

啤酒行业生产技术成熟,节能减排各项技术的现状普及率和十二五期间普及率预测如表 3.1 所示,可以作为行业整体技术水平和未来的发展趋势分析时参考。

表 3.1 行业节能减排技术水平现状

技术类型	技术名称	现状普及率	十二五期间普及率
生产过程节能减排技术	煮沸新技术一：低压动态煮沸和煮沸锅二次蒸汽回收技术	45%	85%
	煮沸新技术二：间歇煮沸和蒸发回收二次蒸汽	20%	60%
	麦汁冷却过程真空蒸发回收二次蒸汽	45%	85%
资源能源综合利用技术	清洗剂（碱液）回收循环利用技术	30%	80%
	提高 CO ₂ 回收利用率技术	5%	40%
污染治理技术	沼气双重发电制冷技术	0.2%	5%

第四章 啤酒行业节能减排先进适用技术

通过对啤酒行业企业节能减排技术现状调研、专家科学论证、行业评估认可本章所拟定节能减排先进适用技术均为经科学评估筛选和工程实例验证的具有良好节能减排效果和经济适用性的技术，并有一定深度和可操作性，《啤酒行业节能减排先进适用技术目录》是本部分内容的简缩版。

根据技术的功能，可划分为生产过程节能减排技术、资源能源综合利用技术和污染治理技术三大类。

4.1 生产过程节能减排技术

啤酒生产过程主要分为糖化、发酵和灌装三个阶段。糖化阶段包括糖化过滤、麦汁煮沸和冷却沉淀等工艺，是热能消耗最多的工段，一般占全厂总热能消耗的50%以上，而其中煮沸工艺温度高、时间长、热能消耗最大。生产过程节能减排技术主要考虑在糖化阶段节能。

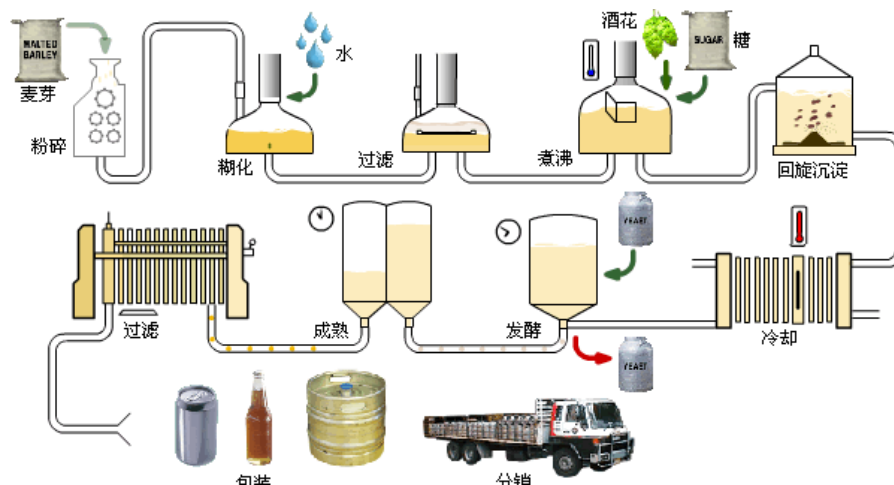


图 4.1 啤酒生产工艺流程图

4.1.1 低压动态煮沸和煮沸锅二次蒸汽回收技术

传统的糖化煮沸采用常压煮沸工艺，煮沸产生的二次蒸汽直接排放到大气中，煮沸时间 90~120 分钟，煮沸强度在 8%~10%，总蒸发量为 12%~15%。传统常压煮沸工艺存在以下缺点：麦汁的热负荷大；加热过程中，麦汁有局部过热现象；为驱除不利气味物质，要求高蒸发率，而强烈煮沸又造成二甲基硫产生多；加热过程中的波动和不均匀，易破坏对泡沫有利的物质；蒸发量大且清洗频

繁，增加了生产成本和环境负担；煮沸锅内，麦汁均匀性较差、能耗高等缺点。因此，对煮沸工艺加以改进的措施是在保证麦汁煮沸强度的前提下，尽量减少蒸汽用量、缩短煮沸时间。为此开发设计出低压动态煮沸和煮沸锅二次蒸汽回收技术。

技术介绍：

依据液体压力升高，沸点升高的原理。煮沸锅在一定动态压力下煮沸麦芽汁，通过系统自动控制，产生多批次的升压——降压，使煮沸锅内的麦汁出现多次爆沸，能在较短时间、较低的蒸发量的情况下达到较好的煮沸效果。通过麦汁的强烈运动，不仅达到煮沸强度，有利于热凝固物的形成和不利风味物质的挥发，减少二甲基硫的含量。煮沸温度为 101~106℃，总煮沸时间短。与传统煮沸量相比，总蒸发量由的 12%（10%~15%）变为 5%~7%，每 100 升定型麦汁煮沸耗能由 14 千瓦时变为 9 千瓦时，煮沸时间由 90 分钟缩短至 50~60 分钟，可节约能源。

煮沸锅煮沸时产生大量的二次蒸汽，不使其排入大气，而是通过热能回收系统回收热能储罐，可以利用其对麦汁进行加热。既节约成本又有利于环保。

本方案中设备包括低压煮沸锅和二次蒸汽热能回收系统。低压动态麦汁煮沸，在保证煮沸质量的情况下，可节约蒸汽和煮沸时间。各工段二次蒸汽回收的热能又可以用于麦汁预热，再进一步减少煮沸蒸汽用量。低压动态煮沸和煮沸锅二次蒸汽回收技术流程示意简图见图 4.2。

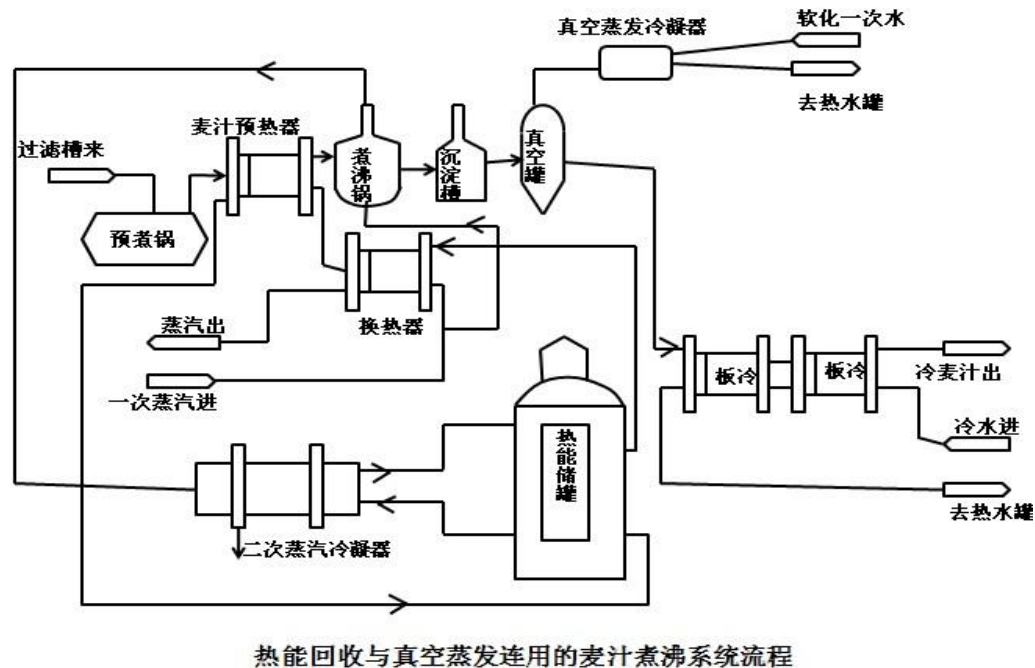


图 4.2 低压动态煮沸和煮沸锅二次蒸汽回收技术流程示意简图

表 4.1 低压动态煮沸和煮沸锅二次蒸汽回收技术应用前后资源消耗和排污比较

物耗能耗	应用技术前	应用技术后	单位（50 千升麦汁/锅）
蒸汽消耗量	8	5	吨/锅
煤消耗量	1.032	0.645	吨/锅
DMS 去除率	-	40	%
污染物排放	应用技术前	应用技术后	单位（50 千升麦汁/锅）
SO ₂	8.772	5.482	千克/锅
CO ₂	2.703	1.690	吨/锅

技术适用条件：本技术适用于啤酒生产过程中的糖化煮沸阶段。

节能减排效果：主要应用在热能消耗最多的糖化车间，适用于局部技术改造，投资少，节能收效快。可节约糖化煮沸蒸汽消耗大于 30%，节煤： 5~10 千克/千升。按某企业年产量 105 千升啤酒计算：

节标煤 7.6 千克/千升；

减排 CO₂ 20 千克/千升；

减排 SO₂ 0.065 千克/千升。

成本效益分析：项目投资约 100~200 万元，年可节约费用 75 万元左右（以标煤价格 1000 元/吨计），投资回收周期 2~3 年。

技术应用情况：总煮沸时间短，能耗低；产品 DMS 含量低及蛋白质凝固效果好；避免麦汁过度加热；大清洗间隔周期延长，加热器的连续工作时间长，提高糖化产能，技术普及率较高（45%），十二五预计推广比例约为 85%。

技术知识产权情况：引进消化吸收的技术，有国内专利。

4.1.2 间歇煮沸和蒸发回收二次蒸汽

技术介绍：在煮沸过程中根据需要调整蒸汽用量，整个煮沸过程分三个阶段进行，第一阶段约 0~15 分钟，蒸汽阀全开强烈煮沸；第二阶段约 15-45 分钟，蒸汽阀 30%~33%开，温和煮沸；第三阶段约 45~60 分钟，蒸汽阀 70%-85%开，较强烈煮沸。总煮沸时间短，约 60 分钟，煮沸强度 4.5%~6.0%，煮沸用蒸汽少，设备利用率高。煮沸过程产生的二次蒸汽经蒸汽回收管路通过薄板换热器制作蓄热水和洗净温水，蓄热水通过麦汁预热器用于下一批麦汁的预热。设备包括蒸汽冷凝器、水封罐、麦汁暂储罐、麦汁预热器等。

技术适用条件：本技术适用于啤酒生产过程中的糖化煮沸阶段。可利用原有设备改造。

节能减排效果：按麦汁预热温度每锅提升 22℃，每吨麦汁节约蒸汽 0.031-0.04

吨蒸汽用量，如 14 万吨麦汁可节约蒸汽 4340 吨。

成本效益分析：项目投资 200-300 万元，以标煤价格 1000 元/吨计，每年节约成本约 50-70 万元，投资回收周期 3-5 年。

技术推广应用情况：该技术利用热能贮罐对麦汁进行预加热，可提高能源的综合利用率，保护环境，节约能源；且工艺简单，可操作性强，辅助设备少，运行方便。现技术普及率约为 20%、十二五预计推广比例约为 60%。

技术知识产权情况：技术拥有方为啤酒企业。

4.1.3 麦汁冷却过程真空蒸发回收二次蒸汽

技术介绍：真空蒸发原理是利用“溶液沸点随着压力降低而下降的机理，真空蒸发时麦汁通过抽真空减压后从切线方向进入真空罐，工作压力由约一个大气压降为 0.6 个大气压，压力突然降低导致麦汁沸点降低，麦汁中可挥发性成分和不良风味物质快速挥发，并形成二次蒸汽。这些蒸汽可被冷凝器回收，用于麦汁预热。由于真空蒸发同时形成 2% 的蒸发量，所以前期煮沸时间可以缩短，在进一步降低能耗的同时啤酒色度下降、口味更加柔和。二次蒸汽冷凝器用冷水作冷媒，省去液氨蒸发冷却酒精水；冷水经过换热后全部转化为升温后的糖化用水，不仅水用量降低 40%，还节省蒸汽用量，麦汁热回收率提高；

设备包括蒸汽冷凝器、真空蒸发罐、真空泵、麦汁泵、麦汁冷却器等。

技术适用条件：本技术适用于啤酒生产过程中的煮沸麦汁冷却阶段。

节能减排效果：按每吨蒸汽耗煤 131.51 千克、每千瓦时电耗煤 1 千克计算，年减排烟尘 3.2 吨。节标煤 6~10 千克/千升啤酒；减排 CO₂ 22.6 千克/千升啤酒；减排 SO₂ 0.0358 千克/千升啤酒。

成本效益分析：真空蒸发和二次蒸汽利用项目总投资 800~1000 多万元，年节约成本约 1140 万元（以标煤 1000 元/吨计）。投资回收周期 2 年左右。

技术推广应用情况：技术普及率高（45%），十二五预计推广比例约为 85%。

技术知识产权情况：技术拥有方为企业。

4.2 资源能源回收利用技术

啤酒生产过程清洗设备管道、清洗玻璃瓶等需要大量清洗液，目前使用较多的清洗剂是碱液，使用后的废碱液直接排放将加大污水处理负荷，而且污水处理需投加酸进行中和。回收利用这部分碱液，不仅减少污染负荷，同时减少酸碱用量，节约成本。啤酒生产过程中，每吨啤酒在发酵过程中可产生约 20~22 千克 CO₂，CO₂ 的排放不仅会产生温室气体效应，而且也是资源的极大浪费。这部分 CO₂ 可以回收后用于啤酒的生产过程或商用外卖。

4.2.1 清洗剂（碱液）回收循环利用技术

技术介绍：采用物理过滤，将清洗用碱液中的细纤维、铝盐和胶类形成的粘性物过滤掉，使碱液恢复活性，延长碱液使用寿命，理论上可以延长碱液使用时间达到未安装前的 1 倍。各工段的废碱液可用于锅炉烟气脱硫与污水处理调节 pH 值，同时减少烟气脱硫剂的使用量和污水处理过程中调节 pH 值的酸碱用量，以废治废。回收设备主要包括：过滤装置、碱液储罐、回收管道（阀门、碱泵）、控制系统等。

技术适用条件：适用于普通啤酒企业清洗系统的碱液回收。

节能减排效果以及成本效益分析：项目总投资 30~80 万元。年节约碱液 1.2×10^3 吨，年节约 100 万元。年回收 2%左右的废碱液 10^4 吨，年减少购买 30% 碱液 700 吨，年节约 60 万元。年节约调节污水 pH 值酸用量 200 吨，年节约费用 180 万元。年节省锅炉脱硫石灰用量 900 吨，年节约费用 40 万元。节约费用合计 380 万元。投资回收周期不到 1 年。

技术推广应用情况：减少烟气脱硫剂使用量，减少排碱期间调节 pH 的酸用量和调节酸性污水的碱用量，节省石灰用量。达到了以废治废的目的，减少了对环境的污染。技术普及率较高（30%），十二五预计推广比例约为 80%。

技术知识产权情况：技术拥有方为企业等。

技术应用流程图：

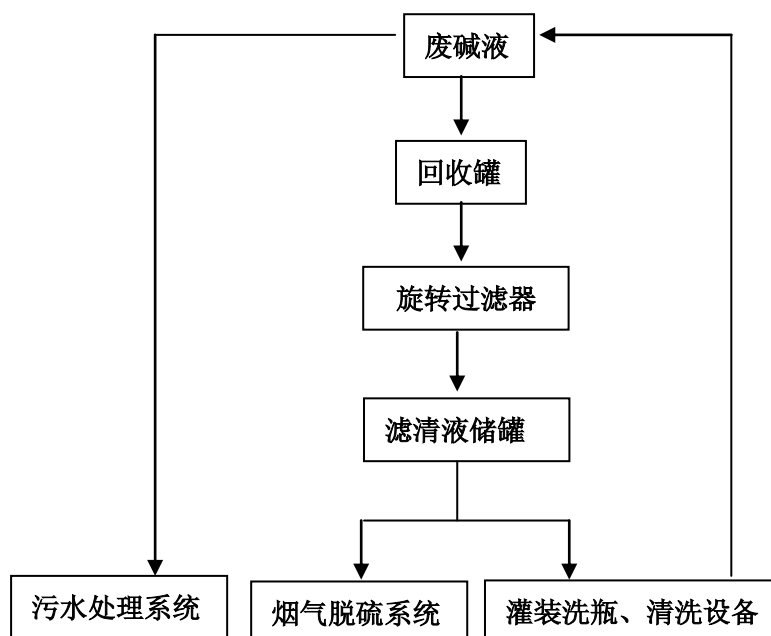


图 4.3 碱液回收利用流程简图

4.2.2 提高 CO₂ 回收利用率技术

技术介绍：酵母发酵产生的 CO₂ 安全可靠，可回收利用。回收的 CO₂ 经过

水洗涤，除去水溶性杂质后被压缩机压缩变为高温高压气体，再经过冷却、过滤除臭、干燥等步骤，最后经液化器变为液态，储存在 CO₂ 储罐内。经洗涤干燥后的 CO₂ 可用于备压、稳压等工艺和成品啤酒灌装中。

技术适用条件：适用于发酵啤酒过程中的 CO₂ 气体回收再利用。

节能减排效果以及成本效益分析：

全套国外进口设备，投资为 2000~3000 万元（1000 千克/小时规模的 CO₂ 回收设备）。CO₂ 回收率可从 16 千克/千升提高到 21 千克/千升；减排 CO₂ 5 千克/千升。投资回收周期约 1 年。

技术推广应用情况：

CO₂ 的回收，可提高能源的综合利用率，节约生产成本，减少温室气体的排放，从而降低了温室效应的产生，对生态环境有着深远的影响，经济效益和社会效益巨大。技术普及率约 5%、十二五预计推广比例约为 40%。

技术知识产权情况：技术拥有方为企业。

技术应用流程图：

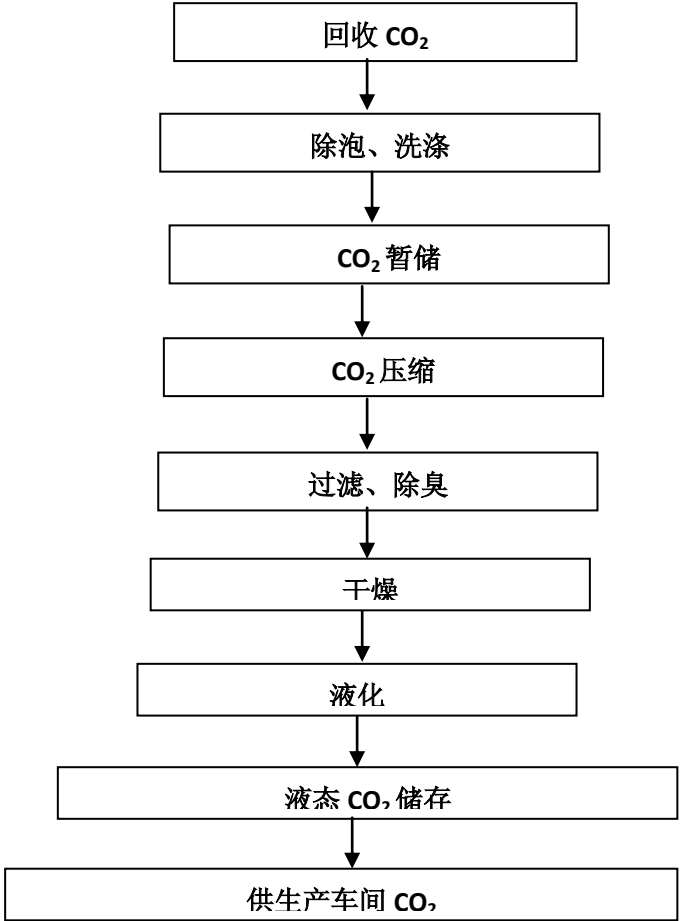


图 4.4 CO₂ 回收工艺流程简图

4.3 污染物治理技术

啤酒生产产生的高浓度有机废弃物和废水经厌氧处理后产生沼气。沼气合理利用是优良的能源物质，若不利用而外排，则是温室气体，不仅造成资源浪费，同时造成大气环境污染。目前，啤酒企业燃烧沼气用于麦糟干燥、锅炉助燃等较普遍，但是，充分利用其能源价值的方案还较少。沼气同时发电制冷技术值得推广。

4.3.1 沼气同时发电制冷技术

技术介绍：啤酒生产产生的综合废水进入厌氧消化罐产生的沼气经过脱硫处理后进入燃气轮机燃烧室燃烧，产生高温高压烟气推动燃气内燃机发电机组发电，燃气机内燃机排出的烟气和发电机的水套循环水直接进入烟气热水补燃型溴化锂吸收式冷水机组，驱动机组进行制冷运行，对外提供空调冷水。由脱硫设备、发电机组和溴化锂吸收式冷水机组组成。

技术适用条件：本技术适用于大规模啤酒发酵企业。

节能减排效果：总投资约 3000 万元。单位节约标煤：10~20 千克/千升 。以标煤价格 1000 元/吨计，2 年左右将收回项目总投资。

技术应用情况：

减少了温室气体的排放，最大限度的利用了沼气的热能，运行操作简单，自控设备不多，是清洁能源，可以产生很好的经济效益。实现能源的阶梯利用，提高能源的综合利用，保护环境，节约能源。但沼气经过脱硫等处理后送至沼气内燃发电机发电，而无论将沼气直接引入锅炉燃烧还是采用加热热风方式燃烧，都存在安全问题，在生产中要避免事故发生。

技术知识产权情况：技术拥有方为企业。

技术应用流程图：

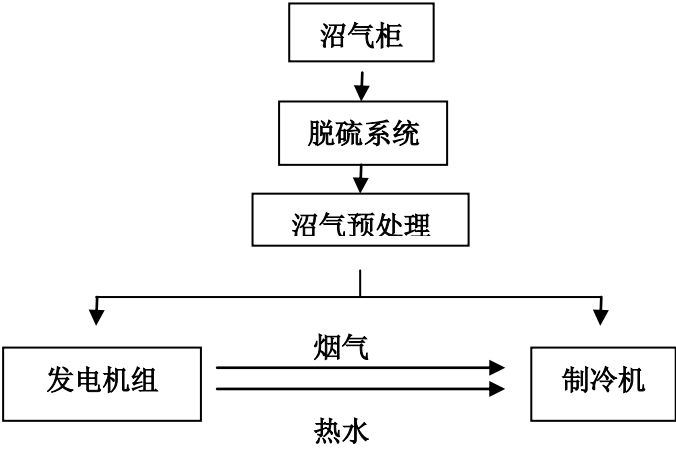


图 4.5 同时发电制冷工艺流程简图

第五章 啤酒行业工艺技术优化组合方案

啤酒生产工艺技术和成套设备完善,综合考虑生产技术、资源能源综合利用技术和末端治理技术间的相关性,啤酒生产企业全流程节能减排技术优化原则为:二次蒸汽回收梯级利用,酿造分质用水、冷凝水阶梯回用和非酿造用水循环使用,CO₂回收,沼气同时发电制冷,各部分可组合联用。根据国内节能减排优秀啤酒企业的实际经验,以下全流程先进节能减排工艺技术组合方案,可为新建企业技术路线选择或现有企业技术改造提供指导。

节能减排技术优化组合方案是啤酒生产从糖化开始到灌装结束全过程的节能减排应用组合技术,包括低压煮沸、低压动态煮沸技术、煮沸锅二次蒸汽回收技术、麦汁冷却过程真空蒸发回收二次蒸汽技术、提高 CO₂回收利用率技术、碱液回收循环利用技术、水资源回收利用技术、沼气同时发电制冷技术等协同作用,从而达到良好的节能减排效益(某企业综合利用所达收效见表 5.1)。各技术原理如下:

低压煮沸、低压动态煮沸技术原理:依据液体压力升高,沸点升高的原理。在一定压力下煮沸麦芽汁,通过系统的自动控制,产生多频次的升压—降压,使煮沸锅内的麦汁出现多次的爆沸(闪蒸)。爆沸状态一直持续到温度与压力平衡为止。通过麦汁的强烈运动,从而促进了麦汁的对流和气味物质的挥发。

动态低压煮沸工艺不仅可进一步缩短煮沸时间,而且有效地降低了麦汁中不良的挥发性物质的含量,在提升麦汁质量的同时节约了蒸汽消耗。

煮沸锅二次蒸汽回收原理:煮沸锅的二次蒸汽可通过热能回收系统回收至热能储罐,并利用其对麦汁进行预加热。煮沸过程产生的二次蒸汽经蒸汽回收管路通过薄板换热器制作蓄热水和洗净温水,蓄热水通过麦汁预热器用于下一批麦汁的预热,洗净温水可用于设备洗涤,节约用水。

麦汁冷却过程真空蒸发回收二次蒸汽技术:真空蒸发原理是利用“溶液沸点随着压力降低而下降的机理,真空蒸发时麦汁通过抽真空减压后从切线方向进入真空罐,工作压力由约一个大气压降为 0.6 个大气压,压力突然降低导致麦汁沸点降低,麦汁中可挥发性成分和不良风味物质快速挥发,并形成二次蒸汽。这些蒸汽可被冷凝器回收,用于麦汁预热。

提高 CO₂回收利用率技术:发酵产生的 CO₂可以通过 CO₂回收回收系统回收利用。CO₂经过水洗涤除去水溶性杂质后被压缩机压缩后变为高温高压气体,再经过水冷却、过滤除臭、干燥等步骤,最后经液化器变为液态,储存在 CO₂储罐内。经洗涤干燥后的 CO₂可重新用于备压、保压和成品啤酒灌装中。

碱液回收循环利用技术:采用物理过滤,将清洗用碱液中的细纤维、铝盐和胶类形成的粘性物过滤掉,使碱液恢复活性,延长碱液使用寿命,理论上可以延

长碱液使用时间达到未安装前的 1 倍。各工段的废碱液可用于锅炉烟气脱硫与污水处理产调节 pH 值，同时减少烟气脱硫剂的使用量和污水处理过程中调节 pH 值的酸碱用量，以废治废。

水资源回收利用：啤酒生产过程中的水资源回收利用包括两个方面，一是冷凝水的回收利用。它利用设备本身的凝结水泵输水时提供的动能，通过引射装置抽吸闪蒸罐内的二次蒸汽，从而确保回水器内压力永远低于设备凝结水排出口的压力，使凝结水能顺畅的流回凝结水回水器，同时提高了设备的蒸汽利用效率。但是，这部分水量较少。第二部分是污水厌氧好氧生化处理后再生水的非工艺回用。目前啤酒企业污水处理技术完善，再生水水质优良，少部分再生水用于企业景观、清洁和燃煤冲灰等非工艺过程。存在的问题是大量再生水外排浪费可惜而企业内部又无法消纳利用问题。

沼气同时发电制冷技术：啤酒生产工艺废弃物进入厌氧消化罐产生的沼气经过脱硫处理后进入燃气轮机燃烧室燃烧，产生高温高压烟气推动燃气内燃机发电机组发电，燃气机内燃机排出的烟气和发电机的水套循环水直接进入烟气热水补燃型溴化锂吸收式冷水机组，驱动机组进行制冷运行，对外提供空调冷水。节能减排技术优化组合方案流程可见图 5.1

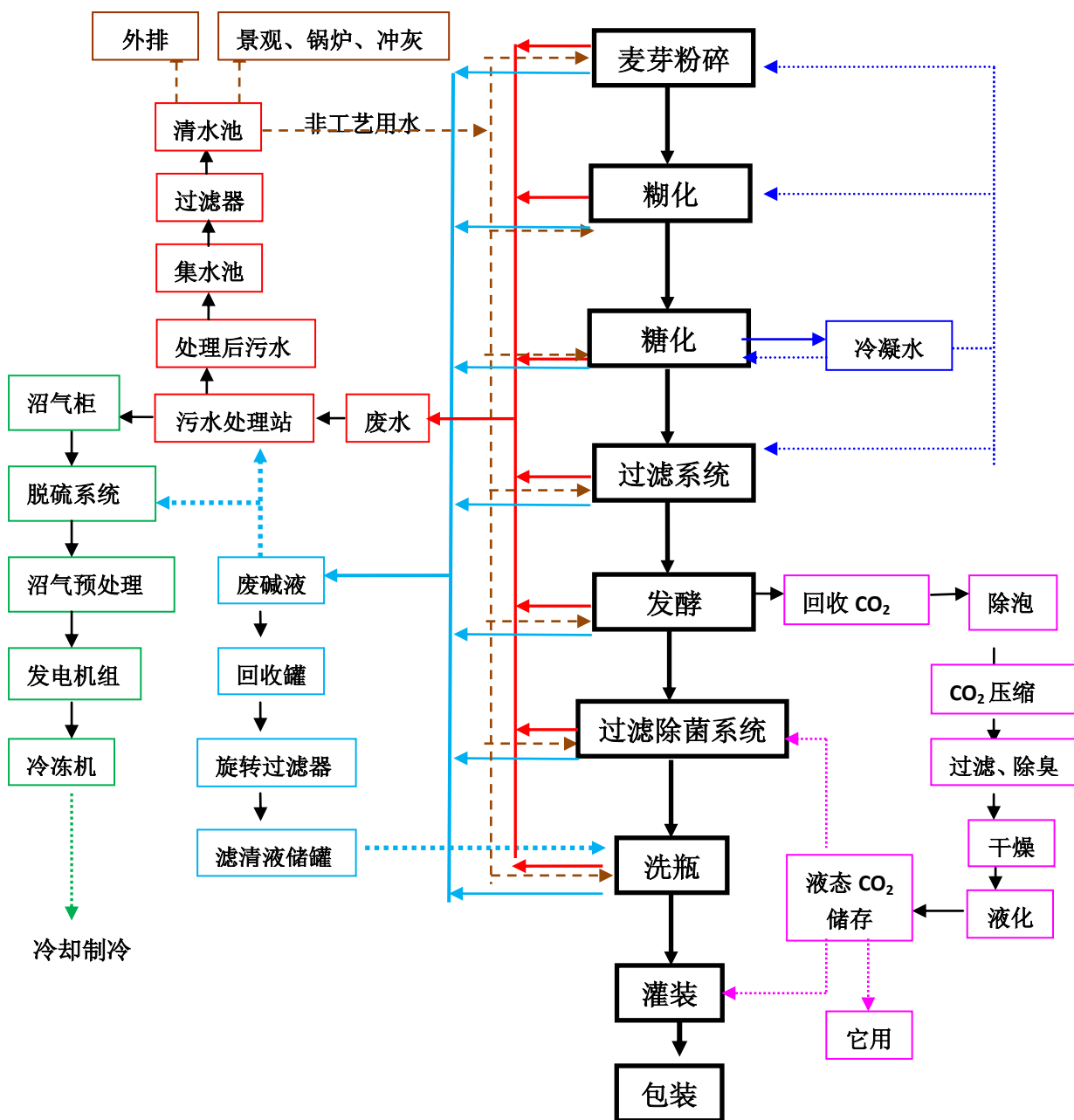


图 5.1 节能减排技术优化组合方案示意图

表 5.1 节能减排技术优化组合方案实现的节能减排效果

物耗能耗	数量 应用技术前	数量 应用技术后	单位
耗水量	6.94	5.24	立方米/ 千升
耗电量	84.16	68.24	千瓦时/ 千升
耗标煤量	80.37	57.49	千克/千升
综合能耗	112.36	66.58	千克/ 千升
污染物排放	数量 应用技术前	数量 应用技术后	单位（吨/年、千克 / 千升）
废水	--	444	万立方米/年
COD	720	600	吨/年
	0.6	0.5	千克/ 千升
BOD	--	1.44	吨/年
	--	0.02	千克/ 千升
氨氮	15.49	1.20	吨/年
	0.009	0.1	千克/ 千升
CO ₂	25.27	18.08	万吨/年
	210.57	150.63	千克/ 千升
SO ₂	828	588	吨/年
	0.69	0.49	千克/ 千升
烟尘	72	48	吨/年
	0.06	0.04	千克/ 千升
固体废物产生量	--	202848.96	吨/年
	--	112.70	千克/ 千升

技术经济分析如下：

某企业该工艺技术组合方案的实际应用情况。

- 1、麦汁冷却过程真空蒸发和回收二次蒸汽技术共投资 2000 多万；
- 2、提高 CO₂ 回收利用率利用投资 2850 万；
- 3、碱液回收循环利用技术投资 76 万元；
- 4、沼气双重发电和制冷技术 3000 多万元。

共计 7926 万元。

收益情况。

- 1、麦汁冷却过程真空蒸发回收二次蒸汽技术。

从麦汁冷却过程真空蒸发回收的二次蒸汽通过热能回收系统回收到热能储

罐，可以利用其对麦汁进行预加热。以水为载冷剂，先将常温的自来水冷却至 3-4℃，然后与热麦汁进行热交换，一次将麦汁冷却至工艺要求的温度 7-8℃。减少了蒸汽、冷却冰水、循环用水等用量，节电、节汽和节水。

公司 2007 年吨蒸汽耗煤 131.51 公斤、每千瓦时电耗煤 1 公斤计算，该项目节约蒸汽 69167 吨、节电 664.45 万千瓦时，相当于减少燃煤 15988.96 吨，吨酒节煤 11.932 千克/千升。以吨煤烟尘、SO₂ 排放量分别为 0.0002 吨、0.0030 吨计，该项目可减少烟尘与 SO₂ 排放量分别为 3.2 吨/年、47.97 吨/年。以标煤价格 800 元/吨计，年节约资金约 1279 万元。2000 万元的项目投入，20 个月能回收。

2、提高 CO₂ 回收利用率技术。

该企业使用的 CO₂ 回收设备为丹麦尤宁公司的产品，配套压缩机组为德国诺尔曼公司产品。项目累计总投资为 2850 万元，累计回收 CO₂ 12.2 万吨，价值 1.35 亿元。在取得良好经济效益的同时，也减少温室气体的排放量。2007 年回收 CO₂ 2.52 万吨，价值 3000 多万元。

一年能收回设备投入。

3、碱液回收循环利用技术。

根据目前情况，该企业安装在线过滤后碱液使用时间有一定的延长，每年可节省碱液用量 1214.96 吨，每年可节约费用 100 多万元。每年回收利用 2% 左右的废碱液约 10000 多吨，可以减少购买 30% 液碱约 700 吨，全年可节约近 60 万元，同时节约用于调节污水 pH 值酸用量约 200 多吨，节约金额 180 万元，合计可节约费用 200 多万元。将废碱液回收后，用于锅炉烟气脱硫使用，减少了石灰投加量。2005 年以来，共回收了 19642 吨废碱液用于脱硫使用，按废碱液浓度为 2% 计，共节省石灰用量 900 多吨，价值 40 万元；废碱液可消减的 SO₂ 排放量为 390 多吨。经济效益和环境效益都比较可观。不到 1 年即可收回 76 万元的投入资金。

4、水资源回收利用。

水是啤酒生产的主要原料，啤酒生产企业是一个耗水大户。目前我国啤酒企业生产 1 千升啤酒平均耗水约为 8~10 立方米，因此啤酒生产企业节水的意义非常深远。多年来，该企业通过多种途径节水，实现了分质用水、阶梯用水和循环用水。

它利用设备本身的凝结水泵输水时提供的动能，通过引射装置来吸走闪蒸罐内的二次蒸汽，从而确保回水器内压力永远低于设备凝结水排出口的压力，使凝结水能顺畅的流回凝结水回水器，同时提高了设备的蒸汽利用效率。

2007 年该企业啤酒产量是 2000 年的 2.09 倍，但总用水量仅上升了 6.2%，啤酒耗水从 8.1 吨下降到 4.74 吨，处于国内同行领先水平。

5、沼气双重发电和制冷技术。

啤酒生产企业污水处理站每天产生的大量沼气一般都没有利用。该企业每天大约产生 10000~12000 立方米沼气，此前没有加以利用。目前全国大部分啤酒厂污水处理站的沼气只是简单地用于锅炉的补充燃料和酵母烘干。该企业对沼气进行回收、脱硫处理后用于发电、溴化锂制冷。该项目的实施，填补了国内这方面的空白，为推动整个行业在合理利用沼气资源、减少温室气体排放方面做出了表率。

项目于 2007 年 6 月完工并开始调试与试运行，总投资 3000 多万元，项目的实施使该公司沼气回收利用率达到 98%以上，每年产生的环保电和制冷所节约的电力约 700 万千瓦时。节标煤：14 千克/千升，共计约 1.9 万吨。以标煤价格 800 元/吨计，年节约资金约 1520 万元，两年将收回项目总投资。

第六章 节能减排新技术

虽然啤酒生产技术先进成熟，其中节能减排技术也日趋完善，但是随着技术进步和资源竞争加剧，国内外都在积极开展节能减排应用新技术研究，其中无土过滤技术无疑是最值得关注的。

6.1 无土过滤技术

6.1.1 技术介绍：

目前，几乎全世界的啤酒，一直都采用硅藻土过滤，其耗量为 1.3-1.4 千克/千升啤酒。并产生大量废土有待处理。随着世界啤酒产量日益增长，硅藻土资源日益枯竭，啤酒酿造界不得不考虑另寻其他辅助剂或不使用助滤剂的滤酒方法。错流过滤就是在这种背景下，于 80 年代末开始进行研制和开发的。目前此项技术主要还是用于酵母啤酒的回收，啤酒过滤已进行到中型规模试验。

6.1.2 基本原理

无土过滤技术即错流微过滤技术或称错流技术或微过滤技术，简称 CMF。

过滤是一个流体分离的过程。当流体通过不同孔径的筛板时，固体物质被截留在筛板上，而被分离的产品则流进预先准备好的容器中。传统的过滤技术是静态的，在过滤过程中，由于滤液中的固形物不断沉积，滤层厚度越来越厚，过滤压差越来越大，以致最后压差增大至无法过滤。错流过滤是动态的，滤液以切线方向流经滤膜，未滤液和已滤液的流向是垂直的。由于未滤液高流速形成湍流的摩擦力，可以将附在滤膜上少量沉积物带走，不致堵塞滤孔，未滤液中的固形物则不断增长。此未滤液经过不断回流，固形物浓度不断增长，最后达到固液分离。由于靠近器壁流体的拖拉作用，流速减慢，在实践中仍会有薄的沉积物形成在滤膜的表面上，此与过滤物质的粘度和错流速度有关，利用定时逆流，就可以解决此问题而不致堵塞滤孔。

6.2 无土过滤系统常用膜

6.2.1 无土过滤膜所用材料

膜材料一般选用塑料、聚丙烯、聚砜、聚醚砜或陶瓷膜。通常所用的是聚合膜和陶瓷膜。

6.2.2 滤膜的种类

滤膜根据孔径不同，可分为微孔过滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜等。

滤膜根据形状不同，可分为中空纤维膜或毛细管膜、管状膜、螺旋卷式膜等

6.3 无土过滤技术的优缺点

优点：

无土（错流）过滤技术无论清洗或过滤都处于密闭状态，可实现自动进行、连续生产，极大地提高生产效率。

对环境无污染、无废料排放，啤酒损失小，可实现“清洁化”生产。

可代替硅藻土和精滤机的二级过滤，大大降低生产成本。

可以使用该技术进行纯生啤酒的生产。

自动化程度高，维修方便，无需使用助滤剂。

适合过滤不同种类的啤酒。

缺点：

容易产生积垢，堵塞薄膜滤孔，生产费用昂贵。

6.4 无土过滤技术在啤酒生产中的应用

错流过滤技术的成功将使啤酒过滤不再依靠助滤剂，可以使整个啤酒一次过滤完成，不必再从废酵母中回收啤酒，而且可以通过过滤保持无菌状态，不需要巴氏灭菌。错流微过滤技术对解决硅藻土资源紧缺、节约过滤过程耗能、减少环境污染都有非常重要的意义。此项技术的应用范围也将扩展到麦汁过滤和从回旋沉淀槽回收麦汁等方面的开发。

该技术的应用，不仅具有改善啤酒过滤质量、减少啤酒损失和减少环境污染的巨大潜力，而且还是促进啤酒生产连续化的一个重要组成部分。

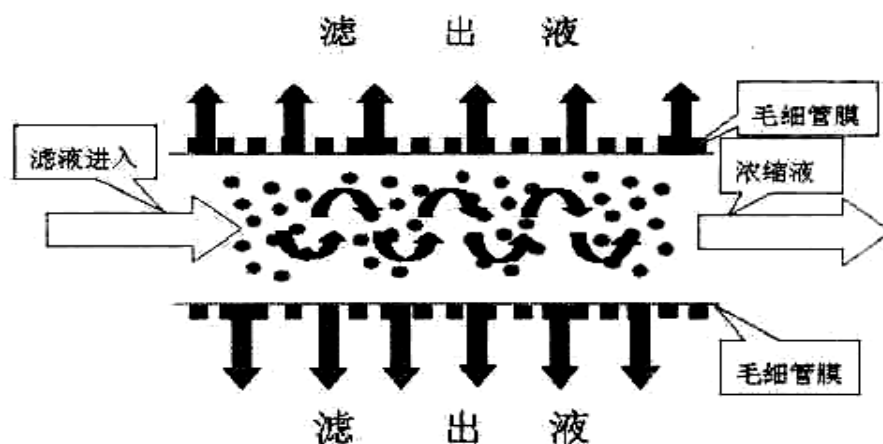


图 6.1 错流过滤示意图

七、电池行业节能减排先进适用技术指南

第一章 导言

我国电池工业是具有综合优势的传统产业，但随着新材料、新工艺、新技术的发展，正日益成为新兴的高科技产业。由于世界产业结构的调整，近年来，我国已经逐渐发展成为世界电池生产、加工和贸易中心，是全球最大的电池生产国。

据初步统计，我国为电池生产大国，2009 年电池总产量约 400 亿只（其中镉镍电池约 4 亿只、铅蓄电池产量约 12000 万千伏安时），约占全世界电池总产量 50%。

铅蓄电池在生产过程中主要产生的污染物有铅尘、铅烟、含铅含酸废水、酸雾等，并且消耗大量的能源。2009 年铅蓄电池在生产过程中含铅污染物的排放情况表 1.1 所示。

表 1.1 2009 年铅蓄电池在生产过程中含铅污染物的排放情况表

项 目	单 位	排放量
工业废水量	万吨	1028.867
废水中含铅	吨	2.38
危险废物（含铅污泥）	吨	29373.49
危险废物（废电池）	吨	15744.51
危险废物（含铅尘渣）	吨	173144.6

由表 1.1 可知，铅蓄电池生产过程中产生大量的含铅污染物，严重污染环境，为实现我国电池行业节能减排计划目标，须从生产源头抓起，改变应用传统的易产生污染物及耗能的生产工艺的现状，推进电池行业节能减排技术的应用，提高电池行业的清洁生产水平。因此，制定《电池行业节能减排先进适用技术目录》，提供电池行业（铅蓄电池和镉镍电池）的节能减排技术及产品，配合《先进适用技术目录》的推广制定本技术指南。

1.1 编制目的

为使《电池行业节能减排先进适用技术目录（铅蓄电池和镉镍电池部分）》中的相关技术得到更好地推广、应用，为企业展开节能减排对标工作提供标杆，特制定本《电池行业节能减排技术指南》（以下简称《指南》）。

本《指南》主要为企业提供相关技术和参考信息，以帮助企业顺利完成节能减排技术选择、改造以及解决在技术转让、应用过程中的问题等工作。同时，给

出电池行业节能减排技术应用政策的配套内容和索引,确保我行业节能减排任务顺利进行。

1.2 适用范围

本指南适用于相关企业在技术领域方面的节能减排工作,具体包括新建项目的技术选择、已建项目的技术改造以及其他涉及《电池行业节能减排先进适用技术目录》中技术应用、升级改造的相关项目。

1.3 编制依据

(1) 行业清洁生产标准

① 《中华人民共和国循环经济促进法》(2008年8月29日第十一届全国人民代表大会常务委员会第四次会议通过)

② 《中华人民共和国环境保护法》(2002年8月29日第九届全国人民代表大会常务委员会第二十九次会议通过)

③ 《中华人民共和国清洁生产促进法》(2002年6月29日第九届全国人民代表大会常务委员会第二十八次会议通过)

④ 《电池行业清洁生产评价指标体系(试行)》

⑤ HJ512-2009 《清洁生产标准 粗铅冶炼业》

⑥ HJ513-2009 《清洁生产标准 铅电解业》

⑦ HJ447-2008 《清洁生产标准 铅蓄电池工业》

⑧ HJ510-2009 《清洁生产标准 废铅蓄电池铅回收业》

⑨ HJ519-2009 《废铅酸电池处理污染控制技术规范》

⑩ GB 11659-89 《铅蓄电池厂卫生防护距离标准》

(2) 污染排放标准

① 《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》

② 《废电池污染防治技术政策》(环发[2003]163号)

③ GB25466-2010 《铅、锌工业污染物排放标准》

④ GB 5749-2006 《生活饮用水卫生标准》

⑤ GB 3838-2002 《地表水环境质量标准》

⑥ GB 8978-1996 《污水综合排放标准》

⑦ GB 16297-1996 《大气污染物综合排放标准》

⑧ GB 15618-1995 《土壤环境质量标准》

⑨ GB 18484-2001 《危险废物焚烧污染控制标准》

⑩ GB 18597-2001 《危险废物贮存污染控制标准》

⑪ GBZ 2.1-2007 《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》

(3) 单位产品能耗限额

DB12/046.60-2008 《铅蓄电池单位产量综合能耗计算方法及限额》

(4) 工艺消耗定额

JB/T 50177-1999 《铅蓄电池化成工序电耗分等》

(5) 行业准入条件

① 《铅锌行业准入条件》

② 《铅蓄电池行业准入条件》(征求意见稿)

③ 《电池行业清洁生产综合方案》(征求意见稿)

(6) 其他政策法规

《轻工业调整和振兴规划》

1.4 本指南所引用的术语及定义

(1) 铅蓄电池

电极主要由铅制成，电解液是硫酸溶液的一种蓄电池。一般由正极板、负极板、隔板、电池槽、电解液（胶体电解质）和接线端子、外壳等部分组成。

(2) 镉镍电池

镉镍电池 (nickel-cadmium battery) 是指采用金属镉作负极活性物质，氢氧化镍作正极活性物质的碱性蓄电池。正、负极材料分别填充在穿孔的附镍钢带(或镍带)中，经拉浆、滚压、烧结、化成或涂膏、烘干、压片等方法制成极板；用聚酰胺非织布等材料作隔离层；用氢氧化钾水溶液作电解质溶液；电极经卷绕或叠合组装在塑料或镀镍钢壳内。

(3) 锂离子电池

锂离子电池由正、负极及电解质组成，锂离子电池工作原理示意图见图 1.1。其中正、负极材料是提供锂离子嵌逸的活性材料；电解质材料在正、负极材料之间起着输送和传输离子的作用，是连接正、负极的桥梁。

(4) 铅粉制造

将电解铅用专用设备铅粉机通过氧化筛选制成符合要求的铅粉。

(5) 板栅铸造

将铅锑合金、铅钙合金或其他合金铅通常用重力铸造的方式铸造成符合要求的不同类型各种板板栅。

(6) 极板制造

用铅粉和稀硫酸及添加剂混合后涂抹于板栅表面再进行干燥固化即是生极板。

(7) 极板化成

正、负极板在直流电的作用下与稀硫酸的通过氧化还原反应生产氧化铅，再通过清洗、干燥即是可用于电池装配所用正负极板。

第二章 电池行业资源能源消耗及产排污情况

本指南以电池行业现有的清洁生产标准、污染排放标准、单位产品能耗限额、工艺消耗定额及其行业准入条件等政策法规为基础，并结合国内外企业节能减排情况调研结果，将铅蓄电池和镉镍电池行业的资源能源消耗与污染排放水平划分为四个等级：国内准入、国内一般、国内先进、国际先进，来判定国内铅蓄电池和镉镍电池企业的节能减排水平。

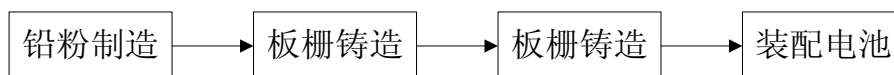
2.1 电池行业类型划分

电池工业是具有综合优势的传统产业，是我国新型能源产业的重要组成部分。我国为电池生产大国，主要的电池产品包括铅蓄电池、镉镍电池、锌锰电池、镍氢电池、锂离子电池及太阳能电池。2009 年我国电池产量 400 多亿只，占全世界 50% 以上，其中出口量约 300 亿只，出口比例为 70%。其中铅蓄电池产量约 12000 万千伏安时、镉镍电池约 4 亿只。另外，国内现有电池生产企业约 4000 家，其中铅蓄电池 2000 家，镉镍电池 80 家，约占全行业的 50%。因此，本指南主要介绍铅蓄电池和镉镍电池在生产、资源回收利用环节中的节能减排技术或者其节能减排替代产品。

铅蓄电池按照产品用途可进行如下划分：

- ① 起动型铅蓄电池：指用于启动活塞发动机的汽车用铅蓄电池和摩托车用铅蓄电池等。
- ② 动力型铅蓄电池：指电动自行车和其他电动车用铅蓄电池、牵引铅蓄电池和电动工具用铅蓄电池等。
- ③ 工业型铅蓄电池：指铁路客车用铅蓄电池、航标用铅蓄电池及备用电源用铅蓄电池等其他用途的各种铅蓄电池等。

铅蓄电池主要的工艺流程如下：



但是各个单位环节的工艺技术不同，造成资源能源、消耗和产排污水平具有较大的差异，根据单位环节的工艺原理对工艺节点进行划分（先进技术用“*”标出）：

- ① 铅合金配制，常规无添加减渣剂板栅浇铸技术、添加减渣剂降铅耗板栅浇铸技术*；

② 板栅铸造，重力浇铸板栅工艺技术、拉网式板栅工艺技术*、卷绕式铅蓄电池工艺技术、极板连铸连轧/冲网工艺技术*；

③ 极板化成，极板外化成（槽外化成）技术、电池化成（内化成）技术；

④ 电池放电能量回收再利用技术，电池化成放电能量无回收技术、电池化成放电能量回收技术*；

⑤ 废旧铅蓄电池回收处理再利用技术，火法冶炼、湿法冶炼；

⑥ 含铅废水循环回收处理利用，含铅含酸废水化学中和沉淀法、树脂吸附重金属离子技术。

镉镍电池中含有的重金属镉，并且废弃的镉镍电池通常与生活垃圾一并处理，给环境带来严重的安全隐患。另外，欧盟等国家都已经出台相关限制镉镍电池在电动车领域使用的政策，同时我国主要采取用锂离子电池或者镍氢电池取代镉镍电池，逐步淘汰镉镍电池在交通领域的使用。因此，在本技术指南中，配合国家的相关政策法规，减轻电池行业对环境造成的压力，实现镉镍电池行业的节能减排，选用节能减排产品锂离子电池替代镉镍电池在轨道交通和电动工具方面的应用。

2.2 电池行业能源消耗情况

2.2.1 电池行业能源消耗特点

在铅蓄电池的生产过程中，耗能较大的工艺环节包括：熔炼铅进行合金铅的制造、板栅铸造、生极板的固化和干燥、极板化成及电池化成等。其中极板化成的耗电量最大。铅蓄电池生产环节耗能详细情况见图 2.1：

图 2.1 铅蓄电池生产过程中的耗能节点

不同工艺条件下的生产技术耗能不同，对于板栅浇铸环节来说，拉网式板栅技术和极板连铸连轧/冲网工艺技术比重力浇铸板栅技术节能约 30~50%，并且拉网式板栅技术与连铸连轧/冲网工艺技术制造的板栅在质量和性能方面要远远优越于重力浇铸板栅技术制造的板栅。

对于极板化成环节而言，极板外化成与电池化成两种工艺技术的耗电量相差不大，大致相同。

对于废旧铅蓄电池回收再利用环节而言，消耗约为原生铅的三分之一，且铅回收率高，大幅度减少了原生铅火法冶炼工艺中产生的铅尘、铅烟、铅渣等污染物对环境造成的影响。

2.2.2 电池行业能源消耗水平

根据铅蓄电池单位生产环节中的节能减排技术的原理及其特点，并参考企业各项生产技术能耗水平的调查结果，结合国家政策法规，如清洁生产标准等，分别介绍铅蓄电池节能减排技术和在轨道交通方面用锂离子电池替代镉镍电池的节能减排产品的能源消耗水平见表 2.1：

表 2.1 铅蓄电池生产工艺技术能源消耗水平

工艺技术	消耗水平（千瓦时/千伏安时）			
	国际先进	国内准入	国内先进	国内一般
拉网式板栅工艺技术	≤ 0.20	≤ 0.48	≤ 0.26	≤ 0.35
极板连铸连轧/冲网工艺技术	≤ 0.15	≤ 0.45	≤ 0.20	≤ 0.33
锂离子电池用于轨道交通技术	≤ 0.12	≤ 0.27	≤ 0.15	≤ 0.22

2.3 电池行业资源消耗情况

2.3.1 电池行业资源消耗特点

铅蓄电池的生产过程中主要的原材料包括铅粉的制造及硫酸，同时消耗大量的新鲜水。其中主要涉及到原材料与新鲜水消耗的生产环节包括铅粉制造、极板化成等，具体的消耗环节见图 2.2。

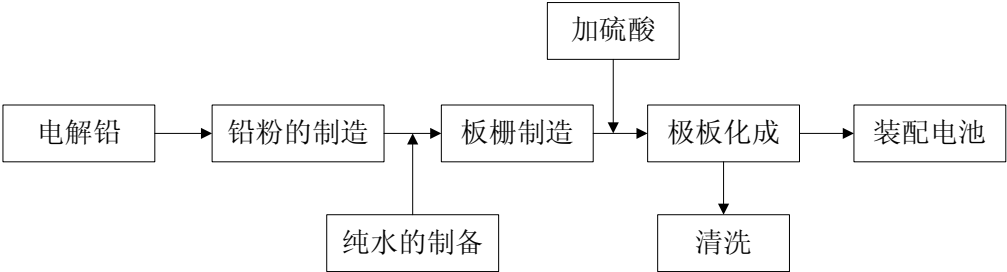


图 2.2 铅蓄电池生产过程中原材料和水资源消耗

2.3.2 电池行业资源消耗水平

按照电池行业的生产特点，不同类型的铅蓄电池在生产过程中原材料和水资源的消耗量不同，故将铅蓄电池原材料和水资源的消耗水平按照产品的用途进行划分，见表 2.2：

表 2.2 铅蓄电池原材料和水资源消耗水平

能源消耗指标		单位		消耗水平（千伏安时耗铅量）			
				国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
主原料	电解铅	铅蓄电池		≤ 25.3	≤ 22.0	≤ 14.2	≤ 13.4
	硫酸			≤ 5.0	≤ 4.6	≤ 3.0	≤ 2.8
取水量		起动型铅蓄电池	电池外化成	≤ 0.11	≤ 0.09	≤ 0.08	≤ 0.07
		起动型铅蓄电池	电池内化成	≤ 0.07	≤ 0.06	≤ 0.05	≤ 0.04
		动力用铅蓄电池		≤ 0.13	≤ 0.11	≤ 0.09	≤ 0.08
		工业用铅蓄电池		≤ 0.18	≤ 0.15	≤ 0.13	≤ 0.12

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

铅蓄电池企业为涉重金属行业。我国铅蓄电池企业众多，但大多数都为小型企业，这些企业规模小、环保设施不完备、污染严重。如图 2.3 所示为铅蓄电池企业典型的产污分析图。由图 2.3 可知，铸板、化成和组装工序都将产生铅烟污染物；制粉、涂板、固化、干燥和化成工序将产生大量的铅尘；铅粉制造、纯水制备、和膏、生极板固化和干燥、极板漂洗与干燥、化成、充电沐浴、制水配酸等工序主要产生含铅酸废水。此外，在化成工序还将产生硫酸雾污染物。

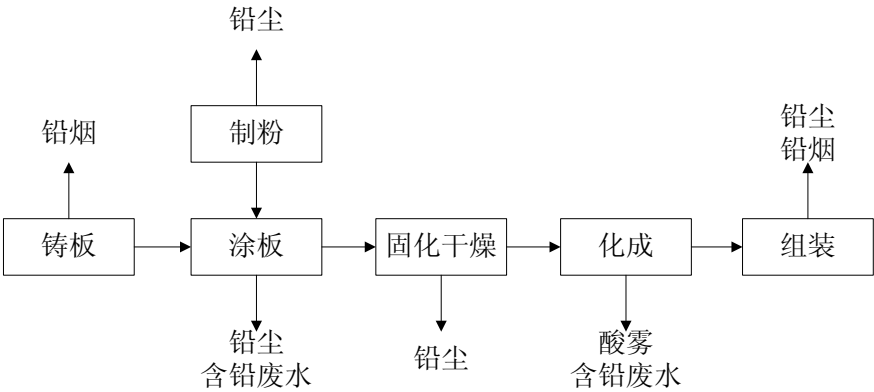


图 2.3 铅酸电池制造工艺流程及排污节点示意图

除了上述主要污染物外，在生产过程中还将产生的固体污染物包括浮渣、废极板、废电池、废塑料材料、废封口材料、污泥。浮渣是铅熔融过程产生的氧化杂质；废电池和废极板是电池和极板制造过程中的不合格品；工业废水处理产生的污泥。不合格的产品外壳和端盖是主要的废塑料来源。

2.4.2 污染物排放水平

铅蓄电池在整个生产过程中主要的污染物为含铅污染物（铅尘、铅烟）和硫酸；在废旧铅蓄电池回收环节中主要污染物仍是含铅污染物（铅尘、铅烟、含铅废渣等）及在电解硫酸环节中产生的二氧化硫等有毒气体，各类污染物的排放水平见表 2.3。

表 2.3 含铅污染物及其二氧化硫排放水平

污染物排放指标		排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
废水排放总量 (吨/千伏安时)	启动型铅蓄电池	≤ 0.10	≤ 0.08	≤ 0.07	≤ 0.06
	动力型铅蓄电池	≤ 0.12	≤ 0.10	≤ 0.08	≤ 0.07
	工业性铅蓄电池	≤ 0.16	≤ 0.14	≤ 0.12	≤ 0.11
COD (克/千伏安时)	铅蓄电池	≤ 15	≤ 11	≤ 5	≤ 4
含铅污泥等总铅 (克/千伏安时)	铅蓄电池	≤ 0.07	≤ 0.06	≤ 0.05	≤ 0.04

第三章 电池行业技术现状

3.1 电池行业技术结构

对于铅蓄电池而言，铅蓄电池的生产过程主要包括：铅粉制造、板栅铸造、极板化成及装配电池四个过程。针对每个生产环节的技术类型及其生产环节中产生的污染治理技术构建了铅蓄电池生产及其回收再利用的技术体系。其中既包括节能减排先进适用技术(用*号予以注明)，也包括现阶段行业内普遍采用技术。

对于镉镍电池而言，逐步用锂离子电池替代镉镍电池作为节能减排产品，淘汰镉镍电池在轨道交通领域的应用。

根据铅蓄电池生产环节中技术的功能不同，将其分为生产性技术、资源节约与综合利用技术和污染治理技术三大类。如图 3.1 所示为铅蓄电池生产、资源回收及污染治理的技术网络图。由图 3.1 可知，现阶段铅蓄电池每个生产环节都有可能实现清洁生产，达到节能减排，但是这些节能减排技术在铅蓄电池生产企业并未普遍推广，主要原因是国内技术成熟度不高，缺乏先进的设备支持。

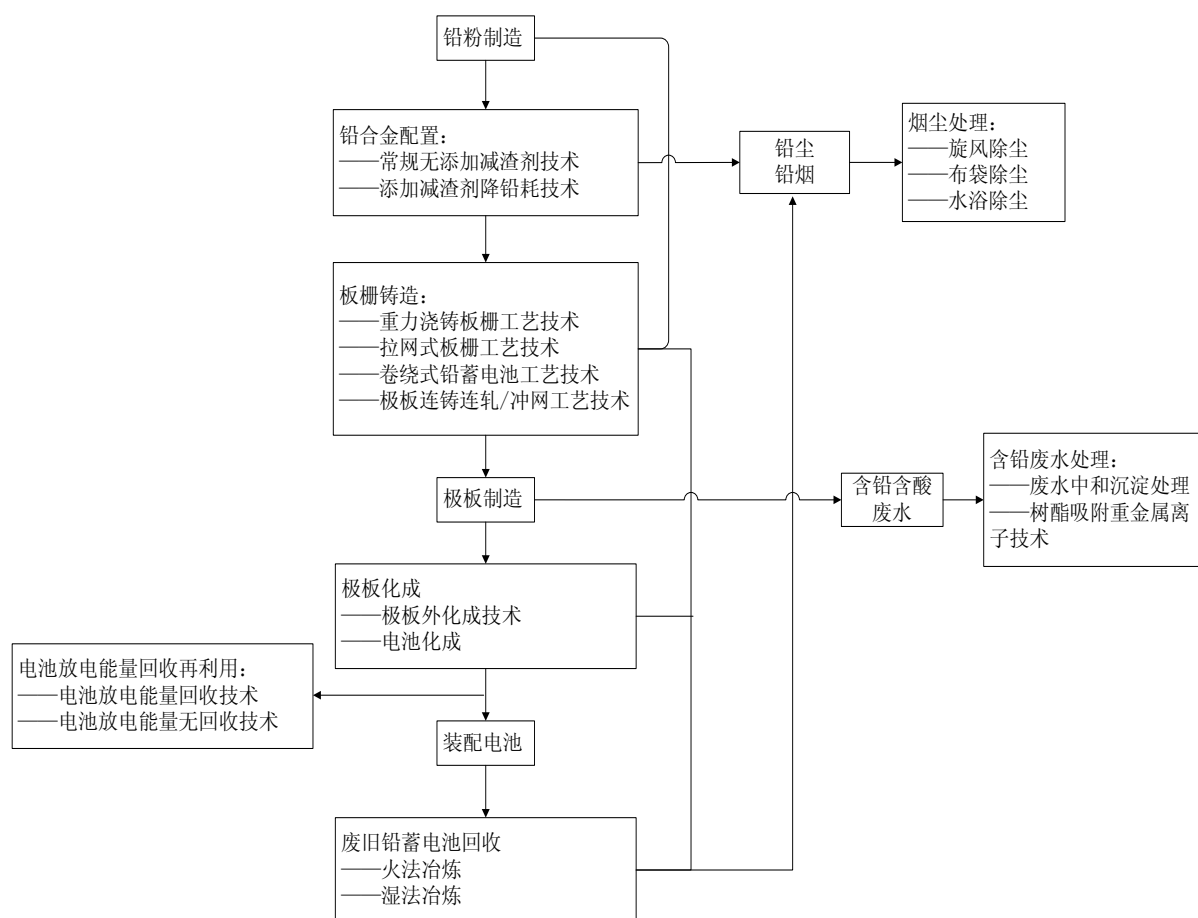


图 3.1 铅蓄电池生产技术网络

3.2 电池行业技术水平

我国铅蓄电池生产节能减排技术主要在铅合金的配制、板栅制造、极板化成、废旧电池的回收再利用及含铅含酸废水处理等生产环节。（先进技术“*”标注）

在铅合金配制环节主要技术是常规无添加减渣剂技术和添加减渣剂降铅耗技术*。常规无添加减渣剂技术在生产过程中排放大量的铅尘，产生大量的废铅渣，增加了废铅渣的再生能耗；而添加减渣剂降铅耗技术明显减少了废铅渣的排放，缩短铅锅的加热时间，达到节能效果。目前我国减渣剂技术已经非常成熟，已有 200 多家铅蓄电池生产厂家和再生铅冶炼厂在铅合金配制过程中使用减渣剂。

在板栅制造环节技术有板栅重力浇铸工艺技术、铅蓄电池拉网式板栅工艺技术*、铅蓄电池极板连铸连轧/冲网工艺技术*、卷绕结构铅蓄电池极板工艺技术。

板栅重力浇铸工艺是在重力作用下将加热溶化的铅合金灌入板栅模具中，然后冷却成型，再经过后续加工应用于铅蓄电池电极板。该工艺制造的板栅电池腐蚀性底、功率大、比能量高，循环寿命长，但是其生产效率低、自动化水平低、生产成本低且不符合清洁生产和节能减排政策。目前，国内 85% 以上的企业均采用该项技术。

拉网式极板工艺技术采用冷挤压成型，可使板栅金属结构致密，耐腐蚀性明显提高，且板栅较其他工艺薄，减少铅耗用量，铅烟和铅渣排放量小，但是该技术在国内外研发不够成熟，没有先进的设备支持。目前，国内只有 10% 左右的铅蓄电池企业通过引进国外先进设备进行生产。

连铸连轧/冲网工艺技术采用特定的连铸连轧技术和设备制造出连续铅带，然后将连续铅带通过不同切/拉（模具）设备将铅带扩张制备成有特点网孔结构的连续网栅。该工艺可设计任何厚度的板栅，机械强度较高，板栅耐穿透腐蚀，循环寿命延长，但是工艺复杂，相对于拉网式极板国内现有普及率不到行业比例的 5%。

卷绕式结构铅蓄电池极板工艺采用延压铅板栅、卷绕式电极结构，提升了大电流放电性能和高低温性能，提高了铅蓄电池功率密度，但是该技术仍然存在一定的技术难题，还未广泛推广使用。

对于极板化成环节工艺主要有极板外化成和电池内化成工艺技术*。极板外化成工艺易产生严重酸雾，排放大量的含铅含酸废水，严重污染环境，国内大部分企业均是使用外化成技术；而电池内化成工艺技术，可节省能源、减少污染物的排放，改善生产环境等。电池化成工艺应用于阀控式密封铅蓄电池（VRLA 蓄电池）中可改善电池的一致性，降低电池内阻，国内已经有多家大型企业在不同程度上采用了从工艺技术，此技术是 VRLA 蓄电池生产的工艺方向。

对于电池放电回收环节主要是无放电能量回收和放电能量回收技术*。顾名思义，铅蓄电池放电能量回收，可将回收电能用于电池充电或者接入电网进行充电，节约能耗，使得电能重复利用，该技术国内已有企业对放电能源进行回收用于电池充电。

对于废旧铅酸电池回收再利用环节主要技术有火法冶炼和湿法冶炼*。火法冶炼在冶炼过程中产生大量的铅尘，严重污染环境；而湿法冶炼生产效率高，铅回收率高，降低铅尘与铅烟的产生，改善环境质量，但是湿法冶炼技术仍存在技术难题，还未得到推广使用。

据调查，我国铅蓄电池先进适用技术的技术普及率如图 3.2 所示。由图 3.2 可知，在铅蓄电池生产和资源利用环节基本使用传统技术，节能减排技术的普及率并不高，只占行业比例的 20%左右。



图 3.2 电池行业节能减排技术水平现状

现阶段，我国对于镉镍电池在轨道交通领域使用锂离子电池替代的普及率大约为 5%左右，为推行镉镍电池行业节能减排，在“十二五”期间预计将其推广，约占行业比例的 30%左右，逐步淘汰镉镍电池。

第四章 电池行业节能减排先进适用技术

经科学的评估筛选和工程实例验证,本章重点介绍电池行业(铅蓄电池和镉镍电池部分)节能减排先进适用技术的节能减排效果、经济适用性,为铅蓄电池和镉镍电池行业的发展和技术进步提供指导意义。

结合铅蓄电池和镉镍电池的行业特点,根据铅蓄电池的生产及回收利用环节将电铅蓄电池行业的节能减排先进适用技术分为生产性技术、资源节约与综合利用技术和污染治理技术三大类,并重点阐述了这些技术的技术特点、技术适用性及分析其经济性。而锂离子电池替代镉镍电池作为节能减排产品,分析锂离子电池的特点及其优越性。

铅蓄电池生产过程中主要的生产性节能减排技术包括铅合金配置环节的板栅浇铸减渣剂降铅耗技术和板栅制造环节的拉网式板栅工艺技术、连铸连轧/冲网工艺技术。

4.1 板栅浇铸减渣剂降铅耗技术

目前,我国 2009 年铅蓄电池产量约为 12000 千伏安时,耗用金属铅约 235 万吨,部分铅蓄电池耗用金属镉约为 1800 吨,铅蓄电池铅、镉耗用量分别占耗用总量的 70%、17%。

在板栅铅钙合金的配置过程中铅损耗约为 15%,主要包括两方面,一方面是在板栅铅钙合金的配置过程中因熔炼配置造成的氧化铅渣占合金总量的 10%,另一方面是铅钙合金在铸造板栅的过程中因熔炉表面铅渣捞出而损耗约 5%。这些废铅渣主要都是通过小型冶炼厂回收,利用传统的工艺进行冶炼,排放大量的二氧化硫等废气和粉尘,严重污染环境。因此,铅减渣剂的使用备受铅蓄电池行业关注。

4.1.1 技术介绍

铅减渣剂可应用于铅冶炼厂、铅合金厂、铅回收厂、铅蓄电池厂,主要适合冶炼铅或配制铅合金时铸炼前捞渣、铸板栅和铸铅零件时捞渣、冶炼铅或配制铅合金时打渣、铅回收再生时打渣等场合使用。

该减渣剂由复合无机盐组成,不会残留任何有害成份于熔融铅液或铅合金中;使用时烟尘少,无刺激性气味,不产生有毒有害气体和腐蚀性气体;减少合金元素(如铅、锡、铝、钙、锑等)的损耗;铅与渣分离效果非常好,合金元素尽量回流,提高铅及合金利用率;减渣剂在铅液中产生大量的气泡,搅拌并将铅液

中的杂质和余渣带出，消除铅及铅合金中的有害夹杂成份，提高铸造的性能和板栅质量；不腐蚀铅锅；减渣剂起助燃反应，产生大量热量，缩短熔铅炉升温的时间，使铅渣温度升高便于铅渣中的合金元素回流入铅炉中。

4.1.2 技术适用条件

减渣剂可加入到配置铅钙母合金的铅锅中，可放入到铸造铅钙合金板栅的铅熔炉、铸焊机的熔炉中。

如何确定减渣剂的含量主要根据铸板栅合金产生粘稠状渣珠的多少，将粘稠状浮渣变成松散的粉状浮渣来确定，如果全部粘稠状浮渣变成松散的粉状浮渣，则加入减渣剂含量足够；如果部分粘稠状浮渣还没有变成松散的粉状浮渣，则继续加入，直到全部变为粉状浮渣为止。

4.1.3 节能减排效果

在铅冶炼厂、铅合金厂和铅蓄电池厂使用铅减渣剂既可以减少铅渣量的产生，从而减少铅渣再生造成的铅尘、铅烟等的污染和铅渣再生过程中能源的浪费，消除二氧化硫气体的排放，提高板栅铸造性能与质量，从而实现了清洁生产和节能减排的目标。

与常规无减渣剂的重力浇铸板栅工艺技术相比，加入减渣剂后减渣剂损耗约为 0.1 千克/千伏安时，铅消耗量约为 14.5 千克/千伏安时，节省铅约 3%左右；产生的含铅废渣为 6 毫克/千伏安时，降低约 37%；排放的二氧化硫和二氧化碳气体密度约为 5 毫克/千伏安时，减少约 25%，达到良好的节能减排效果。

4.1.4 成本效益分析

加入减渣剂降铅耗技术主要设备购买投入为 10 万元左右，设定企业产能规模为 10 万千伏安时。

该技术的运行成本约为 0.01 元/千伏安时，其中包括原材料消耗、公用动力消耗等（工业用水价格按 3 元/立方米、用电价格按 1 元/千瓦时）。随着，设备运行年限的增长，设备维护费用成本也随之增加，平均每年用于设备维护费用约为 2 万元左右。

使用该技术后，按照企业产能 10 万千伏安时/年，该设备运行年限约为 10 年，加上设备每年的折旧费用及其运行成本，铅蓄电池按 35 元/千伏安时计算，该技术的投资回收期约为 3 年。另外，企业在生产过程中，受到废品率的影响需要投入运行成本。

4.1.5 技术推广应用情况

我国已经有 200 余家铅合金厂和铅蓄电池生产企业在板栅合金浇铸过程中使用减渣剂，如湖北骆驼、江苏双登等，起到了明显的节能减排效果。按照铅蓄电池产能推算，我国 2009 年铅酸蓄电池企业产能约为 12000 万千伏安时，而使用减渣剂的铅蓄电池产能约为 1800 万千伏安时，则铅蓄电池使用减渣剂降铅耗技术普及率约为 15%。根据国家对铅蓄电池清洁生产的要求及减少铅的耗用量，在“十二 五”期间使用减渣剂降低铅耗技术的推广率为 60%~70%，减少含铅污染物的排放量，提升环境友好水平。

4.1.6 技术知识产权情况

我国湖南湘乡友好冶金材料有限公司已经成功研制生产一种新型的铅减渣剂，正被铅蓄电池生产企业广泛使用。另外，国内已有多家大型铅蓄电池生产企业结合自身企业特点自主研发符合生产工艺的降铅耗减渣剂。

4.2 铅蓄电池板栅拉网式工艺技术

铅蓄电池板栅制造工艺环节的生产工艺包括重力浇铸板栅工艺、拉网式极板工艺及连铸连轧/冲网板栅工艺技术，其中重力浇铸板栅工艺技术属于传统工艺，不满足电池行业节能减排的要求。为提高铅蓄电池行业的清洁生产水平，符合清洁生产标准，达到节能减排的要求，铅蓄电池拉网式极板工艺技术越来越受到企业的关注，虽然此项技术在国内并不成熟主要是依靠从国外引进，但是国内已有将近 10%的铅蓄电池生产企业已经从国外引进生产线进行铅蓄电池生产。

4.2.1 技术介绍

拉网板栅技术是采用冷挤压成型，在压延的铅带上连轧切口，左右拉伸成网状的过程。利用该技术生产的板栅性能良好，可生产出轻型板栅，但是利用此方法设计的板栅结构受到限制，对板栅合金的要求也较高并且活性物质的附着能力不佳。铅蓄电池拉网式极板工艺技术的工艺流程如图 4.1 所示。由图 4.1 可知，拉网式极板工艺与重力浇铸工艺流程相比较，拉网式极板工艺技术较为复杂，技术难度较高，操作复杂。

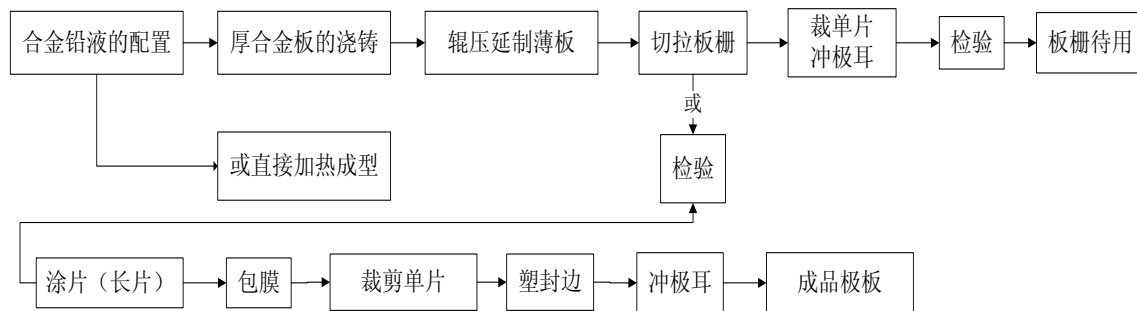


图 4.1 铅蓄电池拉网式极板工艺技术方案

4.2.2 技术适用条件

适合于品种少、批量大的蓄电池生产。拉网式板栅工艺技术生产正极板栅时，破坏了铅合金的金相组织，增加了正极板栅合金的应力，容易出现活性物质脱落、膨胀的现象，使得正极板栅易被腐蚀，缩短铅蓄电池的循环使用寿命。但是，该技术适合用于生产负极板栅，生产的负极板栅不会出现上述问题。

4.2.3 技术特点

该技术生产效率高，自动化水平高，生产成本低。并且该技术生产的铅蓄电池功率与比能量非常高、价格低，在环保和节约型生产方面有很大意义，生产的板栅较连铸连轧/冲网工艺生产的板栅软、强度弱，需要紧密装配但是电池的腐蚀性高、循环寿命短。利用拉网式工艺制造的板栅外观如图 4.2 所示。

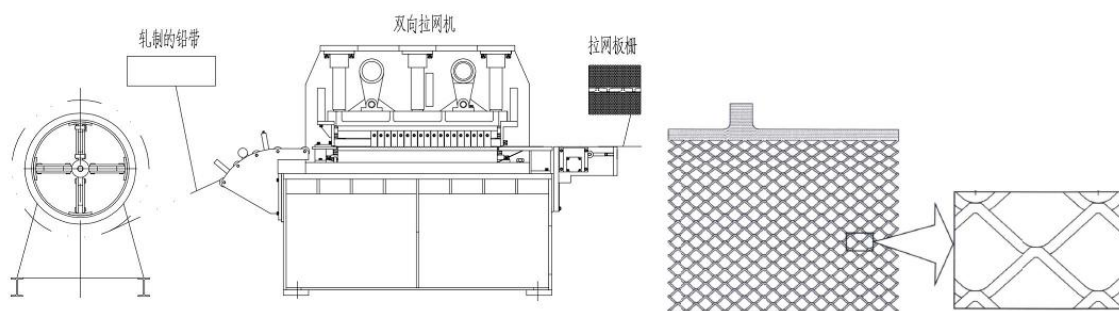


图 4.2 拉网式板栅外观图

与重力浇铸板栅工艺技术相比，拉网式极板工艺具有以下优点：1）保持板栅厚度的一致性和涂膏量的一致性；2）可用于制造非常薄的极板而不会出现形变问题；3）制造过程中极板的保费率非常低；4）生产方式集约，生产效率高、废品率非常低。

4.2.4 节能减排效果

重力浇铸板栅工艺生产耗铅量在 14~22 千克/千伏安时, 耗能 2.0~2.4 千瓦时/千伏安时拉网式极板工艺技术与重力浇铸板栅技术相比, 采用拉网板栅生产工艺技术具有以下特点:

① 生产效率高、成品率高, 该技术每分钟生产的板栅数量是重力浇铸板栅的 10 倍左右;

② 节约能源, 原材料利用率高, 拉网浇铸板栅技术无二次熔合金铅锭的过程, 减少能耗, 每单位千伏安时产量耗能约 1.20 千瓦时/千伏安时, 节约能耗约 40%左右;

③ 拉网板栅体积小、重量轻, 与同型号、同容量的铅蓄电池浇铸板栅相比, 体积减少了 1/3 左右, 重量减轻了 60%左右, 大量节省了铅资源, 耗铅量约 13 ± 0.5 千克/千伏安时;

④ 消除了重力浇铸板栅生产过程中产生的铅尘和铅渣, 减少三废的处理, 铅蓄电池单位产量生成含铅污泥等铅量减少 37.5%左右, 铅烟排放量减少约 70%, 废水 COD 浓度减半, 减轻对环境的污染。

4.2.5 成本效益分析

某铅蓄电池生产企业生产能力约为 50 万千伏安时, 企业购买国内拉网设备需花费 500 万元左右, 若是购买国外设备则需要花费 1000 万左右。企业在生产过程中, 包括企业的公共管理费用、人工费用及设备耗能费用约为 3.3 元/千伏安时。另外, 设备随着使用年限的增加, 产生设备的折旧费及维修费用逐年增加, 平均每年设备维护费用在 15 万左右。按照企业购买国内设备计算, 该技术的投资回收期 3~6 年左右。该技术综合设备成本、运行成本及维护成本均高于重力浇铸板栅工艺技术, 但是该技术生产的单位产品能耗降低, 污染物排放水平降低, 符合电池行业节能减排的要求, 对电池行业的清洁生产具有促进作用。

4.2.6 技术应用及知识产权情况

20 世纪 80 年代起, 日本、德国、美国的铅蓄电池的生产均采用拉网板栅的方法, 目前, 国内对拉网式板栅设备尚未研究成熟, 国内大型铅蓄电池生产企业, 如河北风帆和湖北骆驼, 均是从国外引进先进技术和设备。

4.3 铅蓄电池极板连铸连轧/冲网工艺技术

4.3.1 技术介绍

铅蓄电池板栅连铸连轧/冲网工艺技术主要包括两个部分, 一部分是通过连续浇铸经过多次轧制制备出连续的铅带; 另一部分是将经过多次轧制的连续铅带

通过冲压设备，将铅带制备成有特定结构的具有完整边框连续板栅。

采用特定的连铸连轧技术和设备制造出连续铅带，然后将连续铅带通过不同冲网设备将铅带扩张制备成有特点网孔结构的连续网栅。采用特定的连铸连轧技术和设备制造出连续铅带，然后将连续铅带通过特定的冲压设备（冲压线），将铅带制备成有特定结构的具有完整边框连续板栅。既提高了板栅的强度又不会刺破隔板。

由于连续铅带是采用特定的多次连轧工艺制备，可产生细致高密度金属晶粒结构，与传统浇铸板栅相比具有优良的机械性能和超强的抗腐蚀性能，因此可以采用更薄的板栅取代传统的浇铸板栅，冲压板栅生产线可以制备厚度为 0.6 毫米的薄板栅，可以同时用于正、负极板。

铅酸蓄电池极板连铸连轧/冲网工艺技术的工艺流程图如图 4.3 所示。由图 4.3 可知，该自动化、机械化程度高，但是工艺较复杂。

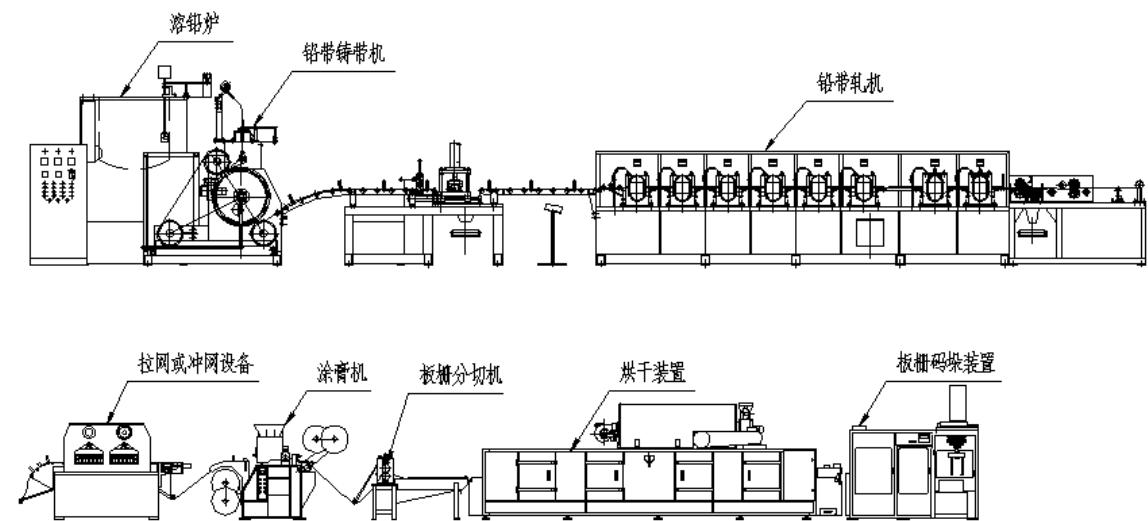


图 4.3 铅蓄电池连铸连轧/冲网板栅工艺技术流程图

4.3.2 技术适用条件

可用于市场上各种类型的铅蓄电池，包括：汽车用电池、小型发动机电池、阀控和摩托车电池、启动电源用电池、卷绕(螺线)电池、工业用电池。

4.3.3 技术特点

铅蓄电池极板连铸连轧/冲网工艺技术制造板栅外观如图 4.4 所示。由图 4.4 可知，该技术可设计任何厚度的板栅，与拉网式工艺比较最大的优势带有四个边框，可以制造优化结构的板栅。同时制造的板栅孔比较均匀细密，板栅较薄，耗铅量降低，减少铅尘、铅烟等含铅污染物的排放，达到节能减排的效果。

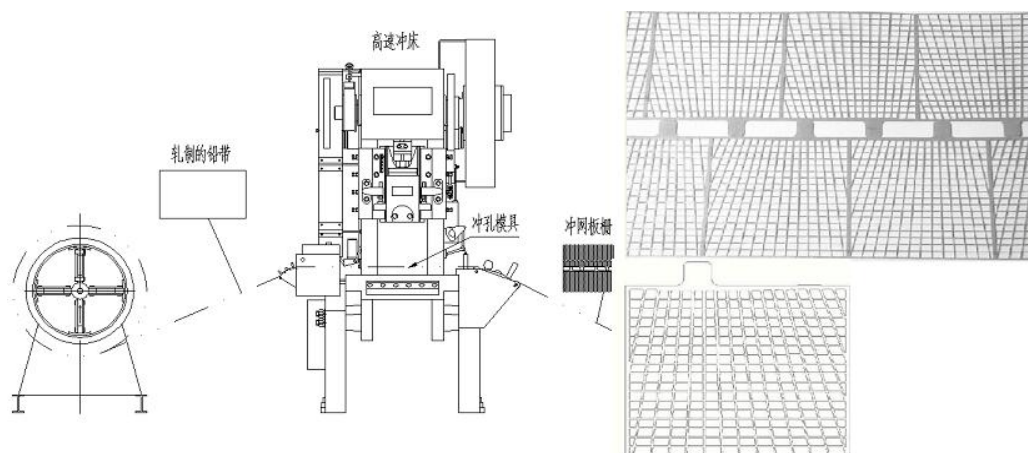


图 4.4 铅蓄电池连铸连轧/冲网工艺板栅外观图

4.3.4 节能减排效果

与重力浇铸板栅工艺技术相比较，重力浇铸板栅不可能设计成 1.0 毫米以下的薄形化结构，但是连铸连轧/冲网工艺技术可以达到这一要求，因此，该技术制造的板栅较重力浇铸板栅减轻约 30%，板栅质量约减少 1/3，单位铅蓄电池产量耗铅 13 ± 0.5 千克/千伏安时。

另外，连铸连轧/冲网工艺技术生产效率高，生产板栅约 250 片/分钟，耗能约 1.50 千瓦时/千伏安时，与重力浇铸板栅工艺比，节约能耗约 30%。连铸连轧/冲网工艺技术可减少设备操作人员的数量，这样既降低了人员成本，又能减少对员工身体健康的损害，减轻对环境的污染程度，与重力浇铸板栅工艺比，单位铅蓄电池产量生成含铅污泥等含铅量约较少 30%，铅烟排放量减少 70% 左右。

某企业在设备数量、操作人员及其生产的板栅质量等方面将连续冲孔设备和传统的铸板设备相比较，比较结果见表 4.1。

表 4.1 采用连铸冲孔工艺与传统铸板工艺制备极板效果比较

对比内容	传统铸板机	连铸连轧机板栅系统	结果比较
需机器数量（台）	24	2	
需操作人员（个）	72	12	节省人工 60 人
总装机功率（千瓦）	1020	528	节省能耗 31%
最薄板栅厚度（毫米）	>1.0	0.6	可节省板栅合金用量 20%

4.3.5 成本效益分析

某铅蓄电池生产企业生产能力约为 50 万千伏安时，企业设备初期投资在 1200 万元左右。企业在生产过程中，设备随着使用年限的增加，产生设备的折旧费及维修费用逐年增加，平均每年设备维护费用加上企业的原料消耗、公共能源消耗等运行成本约为 18 万左右。综合计算，该工艺技术的投资回收期约为该技术的设备成本、运行成本及维护成本均高于重力浇铸板栅工艺技术，但是该技术生产的单位产品能耗降低，污染物排放水平降低，符合电池行业节能减排的要求，对电池行业的清洁生产具有促进作用。

该技术与铅蓄电池极板拉网式工艺技术相比较，在设备投资成本、企业运行成本和设备维护成本等方面相差不大，且都具有良好的节能减排效果。

4.3.6 技术应用情况

该技术在国内尚未研究成熟，只有少数大型企业如湖北骆驼、保定风帆、浙江南都、巨江、深圳雄韬等通过从国外引进连续板栅生产设备，由于生产设备的价格昂贵，并且设备的后期维护和零部件更换的高费用问题，使得国内绝大多数企业都望而却步。

4.3.7 技术知识产权情况

在 80 年代中期，美国 Delphi 公司自行设计、制造了拉网板栅设备并投入到 Delphi 电池的生产中使用。过去的十几年里，全球最大的汽车电池生产商，美国江森自控（JCI），已经将其所有的汽车电池（浇铸板栅生产线）改变为连续铸带/辊压/扩展网板栅。近年来，又在此基础上逐步把“拉板栅”向“冲孔网板栅”过渡。据统计，欧洲在今后 3 年内，在整个电池产品中的 50% 的板栅将采用冲孔网，40% 的板栅将采用拉网，传统的浇铸（铸板机）板栅所占比例将下降到 10%。

在亚洲，日本松下电池（Matsushita Battery Ind Co）也早在 80 年代中、后期即开发出拉网板栅应用于汽车启动（VRLA）电池，并已经将连续板栅技术用到其它领域的 VRLA 电池中。目前韩国和日本的铅酸电池生产企业都已经普遍采用了些类似的技术和设备。

国内自湖北骆驼电池公司 2000 年初首次引进意大利索维玛（SOVEMA）拉网生产线之后，有保定风帆，浙江南都，深圳雄韬等几家电池企业也陆续或正在准备引进国外的连续板栅生产设备。但是由于国内企业对国外设备的具体使用情况还缺乏详细地了解，尤其是进口生产线的价格极为昂贵，而引进生产线后期的维护及零部件替换的高额费用等又是不可避免，使大多数铅酸电池企业望而却步。

但是，国内有一家专门从事铅酸电池新工艺、新设备的高科技研发和制造公司通过自主设计研发，生产出连续冲孔工艺技术设备。并在 2005 年首台套已经

被国内的铅酸蓄电池生产企业引进，并投入生产线使用。

综上所述，拉网式及连铸式板栅制造工艺技术在板栅的设计和制造方面都比重力浇铸板栅工艺技术优越，主要表现见表 4.2。

表 4.2 板栅制造工艺特点比较

项目		重力浇铸	拉网式	连铸连轧/冲网式
设计方面	板栅设计灵活性	大	小	大
	竖边框板栅	可	不可	可
制造方面	薄形板栅	难	容易	容易
	是否需要铅带	不要	要	不要
	极板生产性能	低	高	高
	成本	高	高	低
	板栅碎屑	有	有	无
	返回到料斗的铅膏	有	无	无
	板栅与活性物质的附着性	良好	一般	一般

铅蓄电池为了适应节能减排的要求，实现铅蓄电池的轻量化，提高电池产品的性能，因此，政府部门应该积极推广拉网式、连铸连轧/冲网式工艺技术的应用，加大新技术的研发力度，提供适当的资金和人才支持。

4.4 电池化成放电能量回收技术

4.4.1 技术介绍

电池放电能源回收技术主要是开关式恒流源技术，将电池能的电源进行回收再利用。开关式恒流源工作原理说明：

- (1) 功率管工作在开关状态，因此称为开关电源。开关式恒流源是近二十年发展起来的新技术，已应用到电视机、DVD、手机、航空航天、工业控制等各领域。
- (2) 其工作原理是全新的概念，已不是简单电流调整的思想，而是控制能量传输的大小和方向概念。
- (3) 全部电路没有耗能元件，都是存储、传输、转换能量的元件，本身不耗能，因此不发热，效率高。
- (4) 能量可双向传输，是电池放电能量回收利用的理论基础。

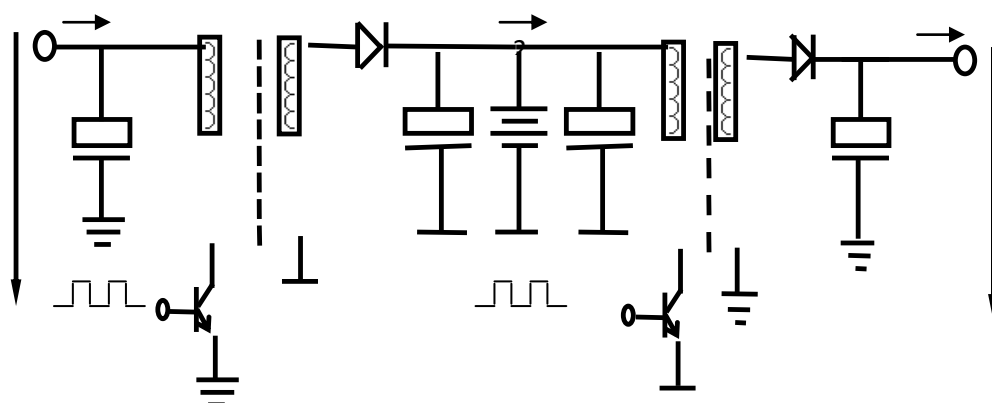


图 4.5 电池化成放电能量回收（开关式恒流源）工作原理

该技术作为蓄电池的放电负载，把蓄电池恒流放电时能量回馈到电网，或是作为蓄电池的充电电源，实现对蓄电池恒流充电，实现能量的再生。并且在蓄电池的充放电过程中，电路实现转换过程中，内阻小，消耗能源低，实现节能效果。

4.4.2 技术适用条件

该技术不仅适用于各类铅蓄电池还适用于碱性蓄电池、锂离子电池的化成充电放电，电池检测等。

4.4.3 节能减排效果

该技术主要用于电池充放电过程，效率达 90%以上；电池回收的能量可用于电池充电或给其他电器供电。在正常生产过程中，按实际化成工艺运行，完成同样的工作情况下，当电流为 1000 毫安时，节能为 61.7%，当电流为 1800 毫安时，节能为 62.2%；在充放电理想条件节能在 75%左右。

如果将该技术在可充电电池行业推广应用，年可节省 2-3 亿度，同时减少 1000 万-2000 万千卡的热量排放到大气中，可以起到节能减排保护环境的作用。

4.4.4 成本效益分析

某企业生产规模为 50 万千伏安时，需要投入设备成本约为 150 万元，在实现电池化成放电能量回收的过程中，不需要任何的原料投入，只需放电回收设备本身的电能消耗及设备折旧、维护费用，大约每年需要花费约 3.80 元/千伏安时。该技术投资回收期预计约 5 年左右。

4.4.5 技术推广应用情况

该项目在国家 863 、 973 计划的支持下，经过几年的科研攻关和产业化研究

已经完成 700 台-800 台的生产，在深圳豪鹏、力可兴等电池公司使用节能减排效果显著。国内多家大型铅蓄电池生产企业均实现电池化成放电能量的回收，主要有风帆、双登、骆驼等。

4.5 锂离子电池用于轨道交通技术

随着新能源电动汽车产业的飞速发展，新能源电动汽车最主要的部件是动力电池、电动机和能量转换控制系统，而动力电池要实现快速充电、安全等高性能，是技术门槛最高、也是利润最集中的部分。

新能源汽车对电池要求很高，必须具有高比能量、高比功率、快速充电和深度放电的性能，而且要求成本尽量低、使用寿尽量长。传统的铅酸电池、镉镍电池和镍氢电池本身技术比较成熟，但它们用在汽车上作为动力电池则存在较大的问题。目前，锂离子电池作为新能源汽车的动力电池备受汽车厂家关注。

4.5.1 技术介绍

锂离子电池由正、负极及电解质组成，其中正极材料是锂离子电池的核心，提供锂离子嵌逸的活性材料，目前以钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰锂和磷酸铁锂为主（这几类正极材料的性能比较见表 4.3。）；负极材料也是提供锂离子嵌逸的活性材料，主要以石墨、固体碳粒为主；电解质材料在正、负极材料之间起着输送和传输离子的作用，是连接正、负极的桥梁。

表 4.3 不同锂离子电池正极材料性能对比

锂离子正极材料	钴酸锂	锰酸锂	磷酸铁锂
晶型	层状结构	尖晶石	橄榄石
实际比容量/毫安时/克	145	110~120	130~140
工作电压(伏)	5.6~5.7	5.6~5.7	5.2~5.5
生产合成	容易	比较容易	难，但近年有突破
环保	含钴，微毒	无毒	无毒
充放电循环寿命/次	500~1000	300~500	>2000
高温稳定性/度	差 0~45	较好 0~55	非常好>75
安全性	差	好	非常好

锂离子电池具有体积小、质量轻、工作电压高、比容量大、能量密度高、循环寿命长等优点，与镍氢电池相比，锂离子电池轻 30%~40%，能量比却高出 60%；与镉镍电池相比，工作电压是镉镍电池的 3 倍。锂离子电池正逐渐取代镍氢电池与镉镍电池作为汽车动力电源的主导地位。另外，锂离子电池几乎没有“记

忆效应”以及不含有毒物质等优点也是它广泛应用的重要原因。

4.5.2 技术适用条件

锂离子电池各项性能与镉镍电池相比都处于优势，所以锂离子电池可适用于各型铁路客车车辆。但是，阻碍动力锂离子电池发展的瓶颈主要是锂离子电池的安全性和汽车动力电池的管理系统。

4.5.3 节能减排效果

镉镍电池生产耗能和排放耗能是锂离子电池三倍左右，所以锂离子电池替代镉镍电池既是一个节能项目，也是一个减排项目。

镉镍电池排放情况根据第一次全国污染源普查，工业污染源产排污系数核算项目 3940 电池制造业产排污系数使用手册中，查出烧结式镉镍电池的排污系数为工业废水量 13.4 万吨/万只电池，镉量为 4.2 克/万只电池，化学需氧量为 321.7 克/万只电池，危险废物（含镉镍污泥）为 10.2 千克/万只电池，危险废物（废电池）3.69 千克/万只电池，危险废物（含镉镍粉尘渣）4.51 千克/万只电池。以上是镉镍电池在制造过程中的排污情况，另外在使用维护，产品回收过程也会对人体有害的镉排放污染环境，损害人体健康。

锂离子电池属于新型绿色环保电池，所用原材料在制造过程，使用维护，产品回收均无对人体有害的固体，液体和气体也无对环境造成污染的物质。据调查，生产制造 1 瓦时锂离子电池耗电约 0.147 度；生产制造 1 瓦时镉镍电池耗电约 0.327 度（不包括排污耗能的情况）。

4.5.4 成本效益分析

锂离子电池的成本较高于镍氢电池和镉镍电池，主要原因在于其正极材料使用的是以贵金属钴为原料的钴酸锂，而锰酸锂和磷酸铁锂由于成本优势更加明显。某锂离子电池生产规模约为 10 万千瓦时，设备成本投入约为 12000 万元。另外，企业在运行过程中，加上原材料的消耗，公共能源消耗等，运行成本约为 3.3 元/瓦时。

4.5.5 技术推广应用情况

未来新能源汽车替代传统汽车趋势将成为必然，动力锂离子电池作为新能源汽车的“心脏”，目前国内已有多家企业掌握锂离子电池的核心技术，开发动力锂离子电池满足新能源汽车的性能要求和安全性。国内生产动力锂离子电池的企业及其产品见表 4.4。

表 4.4 国内动力锂离子电池生产企业及其产品性能

公司名称	电池类型	能量密度（瓦时/千克）	功率密度（瓦/千克）
比亚迪	磷酸铁锂	144	98
天津力神	磷酸铁锂/锂聚合物	117/128	91/92
比克	磷酸铁锂	123	100
中信国安盟固利	锰酸锂/磷酸铁锂	92/120	151/134
深圳雷天	磷酸铁锂	90	-
咸阳威力克	磷酸铁锂	110	180
苏州星恒	锰酸锂/磷酸铁锂	68/100	200
万向	磷酸铁锂/锂聚合物	120	-
东莞新能源 （ATL）	锂聚合物	150	-

第五章 工艺技术优化组合方案

结合本指南第四章对铅蓄电池生产、废旧铅蓄电池回收处理过程中不同工艺流程的各类技术的工作原理、技术特点及其成本效益分析，从环境保护、资源能源综合利用和便于末端治理的角度出发，根据各种技术的适用条件，将铅蓄电池行业的各个生产环节的节能减排技术进行组合，优化产业结构，提高铅蓄电池行业的节能减排水平。现将先进节能减排技术进行如下组合，并分析组合技术方案的节能减排水平、经济成本，介绍组合技术方案的实际工程案例，为现有改造企业和新建企业提供一定的技术指导。

从铅蓄电池的生产工艺流程来看，主要包括铅粉的制造、板栅铸造、极板画成及装配电池。目前，我国 75% 铅蓄电池企业采用的工艺包括无添加减渣剂配置铅合金，利用重力浇铸制造板栅，对电池进行槽外化成，产生大量的铅尘、铅烟、含铅废水及酸雾，消耗大量的能量，严重污染环境。

5.1 工艺技术组合一

5.1.1 工艺技术组合方案

综合第四章的节能减排先进适用技术的适用条件及其特征，按照铅蓄电池的生产流程将生产性技术进行组合，如图 5.1 所示。由图 5.1 可知，在铅合金配置环节选择添加减渣剂降低该环节铅的使用量，利用拉网式浇铸板栅工艺技术制造质量高、性能良好的板栅；同时采用电池内化成进行充电，减少酸雾的产生和能量的消耗；最后将电池放电的能量进行回收，接入电网重复利用，达到节能减排的效果。

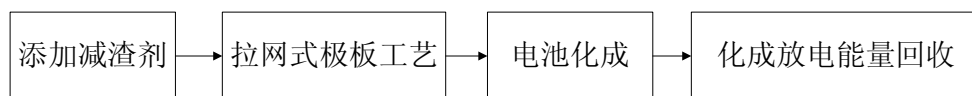


图 5.1 铅蓄电池生产组合技术方案一

5.1.2 可实现的节能减排水平

利用传统工艺进行铅酸蓄电池生产时，电解铅消耗约 24.8 千克/千伏安时，硫酸损耗约 4.5 千克/千伏安时，能量消耗约 0.22 千瓦时/千伏安时。该工艺产生含铅废水约 35 千克/千伏安时，排放含铅污泥约 8 克/千伏安时。

在使用组合技术方案一进行铅蓄电池生产后，电解铅消耗约 19.7 千克/千伏安时，降低约 20% 左右；硫酸消耗约 3.2 千克/千伏安时，降低约 30%；能量消耗约 0.17 千瓦时/千伏安时，降低约 22.3%；含铅污泥产生量相比较传统工艺降

低约 25%，气体排放降低约 50%。若在采用末端处理水循环使用工艺时，生产取水量降低 60%以上，废水排放量显著减少。

5.1.3 技术经济分析

某铅蓄电池生产企业生产规模为 50 万千伏安时，采用该项组合技术，需要投入的设备成本约 1500 万元（拉网式工艺购买国外进口设备），企业运行维护费用包括企业运营的动力费、设备维修及折旧费及企业的管理费用每年约 0.15 元/千伏安时。根据铅蓄电池的纯利润为 3.5 元/千伏安时计算，该工艺的投资回收期约为 8 年左右。

5.1.4 工程实例

某股份制企业主要生产启动型和固定型铅蓄电池，2009 年设计产能 600 万千伏安时，实际产量为 583 万千伏安时，年产值为 21 亿元。2009 年生产耗铅量为 92272 吨，其中再生铅 31500 吨。企业拉网设备投入为 1000 万元，设计使用年限为 15 年。

该企业 2009 年采用拉网板栅技术生产产量为 459532 千伏安时，工艺节点年耗铅量 36470 吨，铅损耗当量约为 12.6 千克/千伏安时，拉网板栅生产过程耗能当量约 215 千瓦时/天，运行维护成本 15 万元/年。

计算可知，此企业采用拉网板栅生产年耗电量约 7.8 万千瓦时，全年拉网板栅生产及维护的费用约为 79.8 万元。加上设备年投资成本，可知此股份制企业的拉网板栅工艺年成本约 146.5 万元。

5.2 工艺技术组合二

5.2.1 工艺技术组合方案

在本指南第四章关于铅蓄电池板栅铸造环节中主要介绍了两种先进节能减排技术，分别是拉网式极板工艺和连铸连轧/冲网工艺。因此在铅蓄电池生产的组合方案中选择连铸连轧/冲网工艺进行板栅制造，如图 5.2。由图可知，该工艺将连铸连轧/冲网工艺替代了组合技术一中的拉网式极板工艺。该替代并不影响铅蓄电池生产的节能减排，既能降低能耗，又能减少污染物的排放，缓解环境压力。

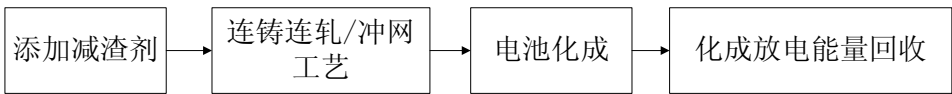


图 5.2 铅蓄电池生产组合技术方案二

5.2.2 技术经济分析

某铅蓄电池生产企业生产规模为 50 万千伏安时，采用该项组合技术，需要投入的设备成本约 1800 万元（注明：连铸连轧/冲网设备购买国外进口设备），企业运行维护费用包括企业运营的动力费、设备维修及折旧费及企业的管理费用每年约 0.25 元/千伏安时。根据铅蓄电池的纯利润为 3.5 元/千伏安时计算，该工艺的投资回收期约为 10 年左右。

5.2.3 工程实例：

某股份制企业主要生产启动型铅蓄电池，2009 年设计产能 600 万千伏安时，实际产量为 583 万千伏安时，年产值为 21 亿元。2009 年生产耗铅量为 92272 吨，其中再生铅 31500 吨。企业连铸连轧/冲网工艺设备需要投入为 1200 万元，设备使用年限 10 年。

该企业 2009 年采用连铸连轧/冲孔板栅工艺生产产量约为 7373 千伏安时，工艺节点年耗铅量约 9224 吨，铅损耗当量约为 12.51 千克/千伏安时，连铸连轧/冲孔板栅生产过程耗能当量约 200 千瓦时/天，运行维护成本约 15 万元/年。

计算可知，此企业采用连铸连轧/冲孔板栅生产年耗电量约 7.3 万千瓦时，全年连铸连轧/冲孔板栅生产及维护的费用约为 81 万元。

第六章 节能减排新技术动态

在本指南的第二章中可以看到，现阶段铅蓄电池生产、资源回收利用生产环节中仍有部分技术已经达到节能减排的要求，但是因为技术问题还未得到广泛的应用。本章主要介绍国内外铅蓄电池行业在节能减排方面的新技术动态，包括处于研发阶段、尚未进行生产实践的技术。

在铅蓄电池极板制造工艺环节先进的节能减排技术有卷绕式铅蓄电池极板工艺技术，该技术仍然存在一定的技术难题，还未推广应用；在化成充电环节具有良好的节能减排效果的先进工艺有酸循环电池化成技术，该技术仍处于研发阶段，但有一定的应用前景；在电池回收过程中，目前主要的回收工艺是火法冶炼，但是火法冶炼存在环境污染比较严重，望克服废旧铅蓄电池湿法冶炼技术的技术难题，替代火法冶炼，回收废旧铅蓄电池中的铅。

6.1 卷绕结构铅蓄电池极板工艺技术

卷绕式铅蓄电池是近年来正在开发的新产品，改变了传统铅蓄电池体积大、质量大、比能量小和充电时间长等缺点。卷绕式铅蓄电池可以提高活性物质的利用率，延长蓄电池的使用寿命，增加蓄电池中铅的使用时间，降低铅的使用频率，减少铅的污染，因而对环境有利。

6.1.1 技术介绍

卷绕结构铅蓄电池采用拉网式板栅技术制造单元电池，根据卷绕的曲率半径不同，极耳在板栅上呈非等距分布，正负极用玻璃棉隔板隔开，在一定组装压力下紧密卷绕在一起。卷绕式结构铅蓄电池区别于普通铅蓄电池，它是螺旋型结构，而普通电池一般是平板叠片结构；采用的板栅材料为纯铅或铅锡合金，较柔软，利于卷绕，而普通铅酸电池一般采用 Pb-合金或 Pb-Ca 合金，材质较硬；卷绕电池都是密封阀控式的，而普通电池有开口式也有封闭式。卷绕结构铅蓄电池结构见图 6.1：

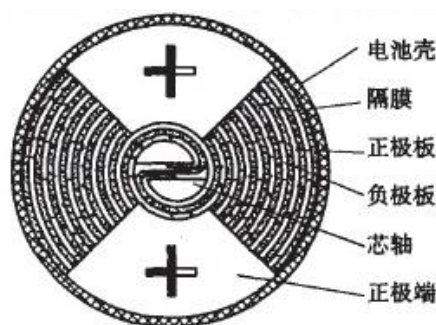


图 6.1 卷绕结构铅蓄电池结构

卷绕式结构铅蓄电池主要是密封阀控式，广泛应用于仪器仪表、电动工具、健身器材、医疗器械、太阳能灯具、输送电设备、各种备用电源、混合电动车及汽车起动等领域。

6.1.2 技术试验示范效果

卷绕式铅蓄电池与重力浇铸板栅的普通铅蓄电池相比较，具有如下优点：

① 高低温性能好，在较宽的温度范围表现出优异的性能；卷绕式结构铅蓄电池根据美国 SAE 检测标准可在 $-55\sim 75^{\circ}\text{C}$ 范围内安全快速启动和牵引汽车，普通铅酸电池的工作范围在 $-5\sim 40^{\circ}\text{C}$ ，由此可见，该电池较普通的铅蓄电池更加安全可靠。

② 安全系数极高，卷绕式结构铅蓄电池采用贫液设计，电解液全部吸附在 AGM 隔板上，成为“固体电池”，因而在充放电、储存过程中可以任意方向放置，不用担心漏液问题。

③ 可进行快速充电，使用寿命长；根据美国 SAE 标准，在 J240 测试中，卷绕电池启动次数在 15000 次以上，相比普通电池的 2000~4000 次，卷绕电池更显劲量十足的王者风范。

④ 抗震性能强；根据美国 SAE 标准，卷绕电池能耐 4 克震动 12 小时以及 6 克震动 4 小时后一点也不损伤。另外采用了独特的“螺旋卷绕”技术来固定蓄电池内的组件，这是卷绕电池抗震抗摔性能比传统蓄电池高 15 倍的关键。

⑤ 卷绕式铅蓄电池采用纯铅薄极板技术 (TPPL)，大大降低了铅耗量，为 2.5 千克/千伏安时，是重力浇铸铅耗量的 20% 左右。

⑥ 卷绕式结构铅蓄电池可以大大减少对环境的污染和能源的消耗，单位电池产量含铅废气气体排放浓度相重力浇铸工艺减少约 20%，单位电池产量生成含铅污泥等铅量减少约为 40%，且单位电池产品对应的能耗约是重力浇铸工艺技术的 75%。

6.1.3 技术投资及效益分析

卷绕式结构铅蓄电池极板生产单台设备投入 45 万左右，是重力浇铸设备的 4.5 倍，使用年限约为 15 年，较重力浇铸设备多 1/3，设备维护费用是重力浇铸工艺技术的 1.5 倍，单位产品对应设备维护费用约为 0.015 元/千伏安时。

6.1.4 应用前景分析

目前，国内卷绕式结构铅蓄电池工艺技术处于发展初级阶段，还没有大规模批量生产。国内涉足卷绕式铅蓄电池的生产企业仅有中亿科技、江苏双登、陕西多伦、深圳宝力晟等 5 家。其中，中亿科技有限公司成功开发了 2 伏 50 安时、6 伏 50 安时、12 伏 50 安时三种型号卷绕式铅蓄电池，已经实现小批量生产；江苏双登集团 2006 年研制成功研制出 6 伏 2.5 安时以及 2 伏 8 安时卷绕式铅蓄电池，实现小批量生产；陕西多伦成功研制出“多伦铁马”牌大型卷绕式铅蓄电池产品，计划利用该项技术投资 30 亿元启动动力汽车项目；宝力晟批量自动化生产 2.5 安时-50 安时系列卷绕式电池，大部分产品出口到欧洲市场，其中 40% 用于军方，20% 用于船舶和工程机械，其余用于其他领域。

但由于卷绕式铅蓄电池存在一定的技术壁垒，同时关注的企业不多，国内市场也尚未启动，在近两三年内市场竞争格局不会有大的变化。

6.2 酸循环电池化成技术

铅蓄电池极板化成方式主要包括极板外化成和电池化成，从提高生产效率和清洁生产、节能减排的角度考虑，电池化成技术逐步取代极板外化成技术，目前，国内 50% 企业均采用电池化成技术，淘汰极板外化成技术。但是电池化成仍然有如下几点缺点：

① 由于电池槽的容量有限，电池化成如果采用低密度的电解液，不能满足化成过程中对酸的需求；如果采用该密度的硫酸，化成效果欠佳，影响电池的性能。

② 在电池化成过程中，电池温度升高，需要将电池放入降温水槽中进行降温，但是电池降温速度缓慢，化成时间较长，化成时间一般约为 4-5 天。

③ 化成结束后需要对电解液的密度进行重新调整，操作工工作量大。

为了克服电池化成的缺点，国内自主研发了酸循环电池化成技术。

6.2.1 技术介绍

该技术在电池化成过程中，电解液为低密度酸液，利用电解液体外循环的方式解决化成电解液酸量不足、化成温度升高和化成时间较长的问题。图 6.2 为酸循环电池化成的原理图。

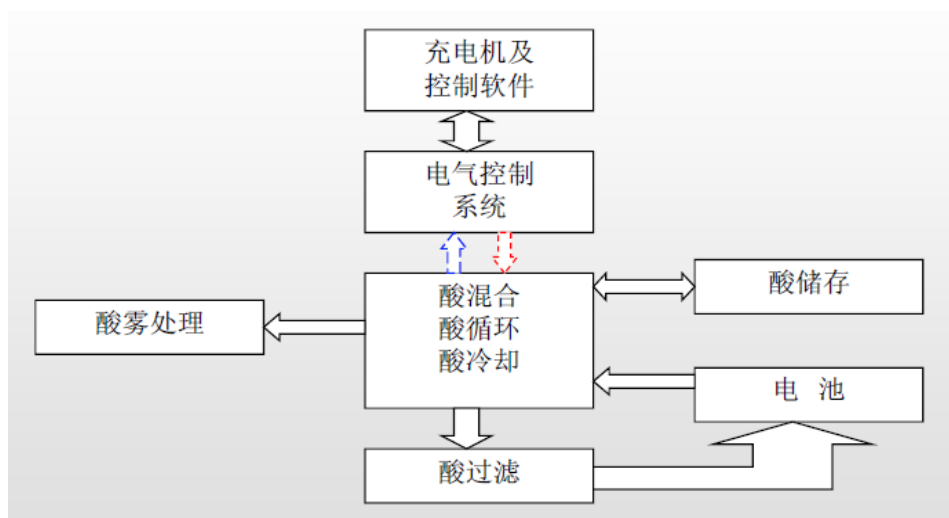
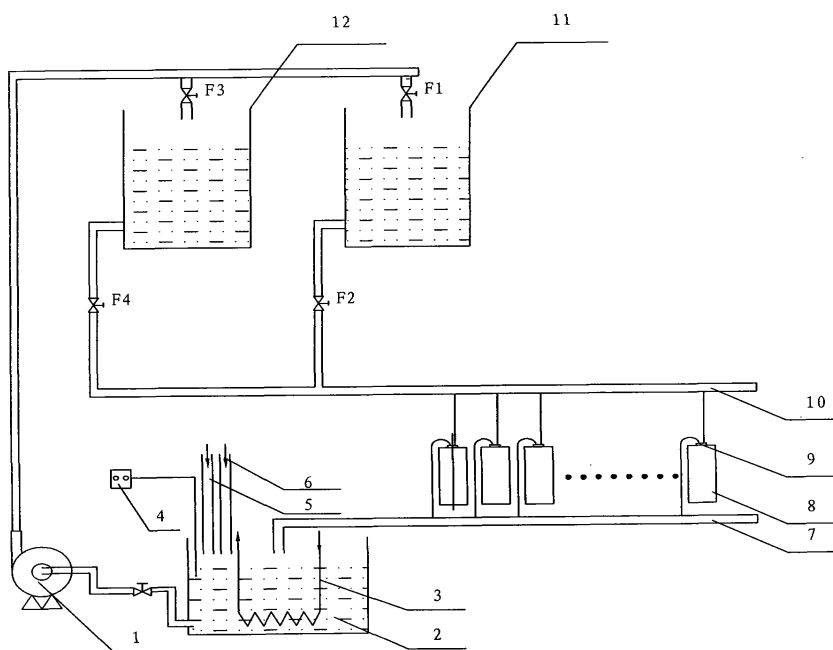


图 6.2 铅蓄电池电池化成酸循环系统原理图

该技术主要是将电池进行电气连接，在电池注液孔上连接电池连接器，电池连接器的进酸口连接酸液分配器，酸液分配器分别连接高位低密度储酸灌和高位高密度的储酸灌，设置阀门，将电池连接器的出酸口连接酸液回收器，酸液回收器连接低位储酸槽，低位储酸槽设置冷却装置，低位储酸槽通过酸泵分别与低密度储酸灌和高密度储酸灌连接，形成了酸循环系统。酸循环系统示意图如图 6.3 所示。



注：1-酸泵，2-低温储酸器，3-冷却装置，4-密度检测装置，5-浓酸加酸系统，6-纯水加水系统，7-酸液回收器，8-电池，9-电池连接器，10-酸液分配器，11-高位低密度储酸灌，12-高位高密度储酸灌，13-密封盖，14-密封圈，15-进酸口，16-出酸口，F1、F2、F3、F4-阀门。

图 6.3 铅蓄电池电池化成酸循环系统

该技术主要改变了电解液的灌入方式，实现电池外酸循环的过程。同时，根据铅酸蓄电池化成传统工艺流程图（图 6.4）与新工艺的流程图（图 6.5）对比可知，新工艺简化了铅蓄电池复杂的制造过程，不需要初加酸设备、倒酸设备、终加酸设备、液面测试机等；不需要额外的冷却设备、混（配）酸设备；不需要附加的酸雾处理器、废水处理设备等环境维护设备。同时，该工艺极大优化了铅蓄电池的质量，电池的一致性优越，化成时间比传统化成工艺至少缩短 2/3，提高化成效率，提高电池制造的整体效率；大量减少了配套设备，节约电能、降低消耗、节省了人工和设备的维护成本；该工艺彻底根除了化成过程中铅酸废水及酸雾的污染问题，降低环境的噪声污染，解决了铅蓄电池的清洁生产问题。图 6.6 为某企业已经研制出电池化成酸循环系统设备。

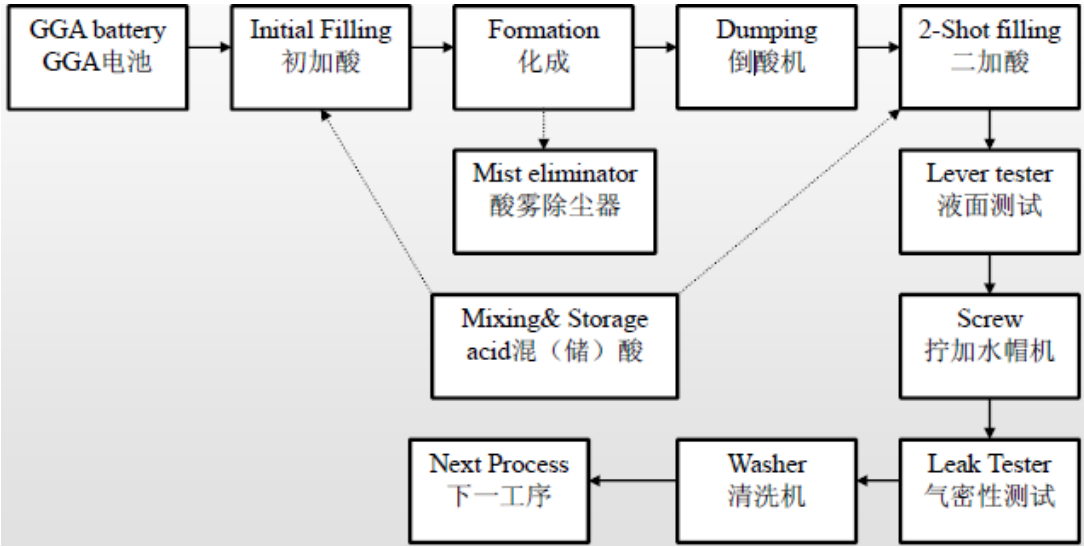


图 6.4 铅蓄电池电池化成传统工艺流程图

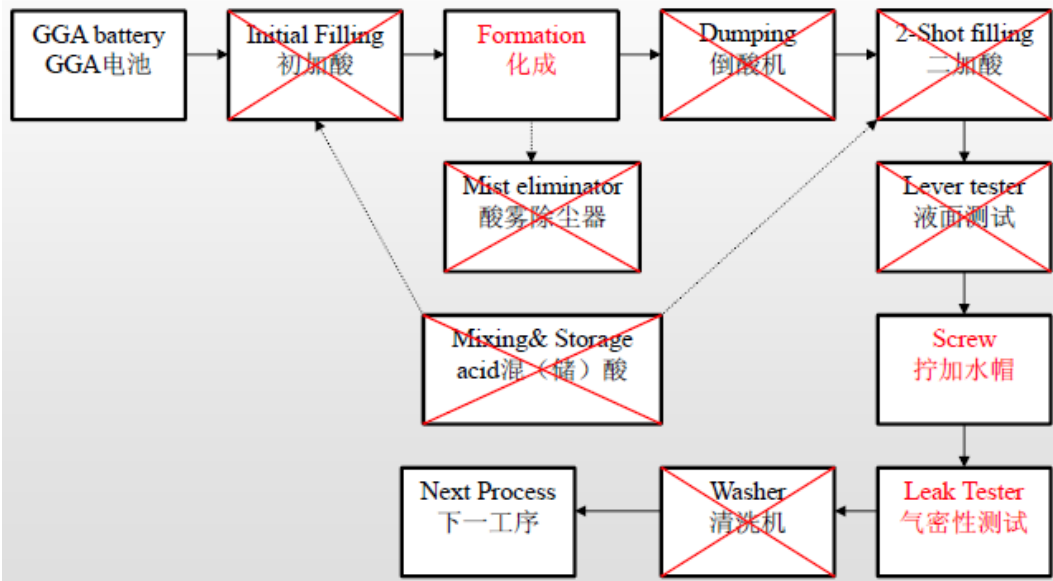


图 6.5 铅蓄电池电池化成新工艺流程图



图 6.6 酸电解液循环电池化成系统

6.2.2 技术试验示范效果

该技术具有以下几点优点：

- ① 化成时采用低密度电解液，利用体外酸循环化的方式，在化成中提供充足的酸液；
- ② 化成过程中产生的热量通过酸循环的方式从电池内部带出，对电池起到降温的作用，缩短了化的时间，化成时间约为 1-3 天，同时解决了能源消耗的问题；
- ③ 通过化成过程中的电解液循环，将电池内部的沉淀物循环到电池的外部，起到清洁电池的作用；
- ④ 酸循环同时也带走析出的气体，有效解决了酸雾析出后的环保问题；
- ⑤ 酸循环过程中酸温一致，电池充电接受能力相同，电池均一性明显改善。

6.2.3 技术投资及效益分析

该技术设定企业规模产能约为 50 万千伏安时，若企业购买国外进口的酸循环电池化成设备，设备投资大约 400 万元；若购买国内设备，设备投资约 200 万元。设备使用年限为 10 年，每年在设备维护、人员成本及其他运行成本约 10 万元，若按照铅蓄电池利润为 3.5 元/千伏安时计算，企业的投资回收期约为 3 年左右。

6.2.4 技术应用前景分析

目前，该技术解决了电池化成电解液酸量不足、化成温度升高和化成时间较长等难题，具有良好的技术优势。国内已有企业通过引进德国酸循环化成设备投

入生产高效能阀控蓄电池，但还未进行投入生产。但是该技术国内已有专家申请相关专利（专利号：200710014974.5），解决了该技术存在的难点。国内已有设备生产企业对酸循环电池化成设备研制成功，但未得到广泛的推广。不过，国家正在逐步推进铅蓄电池先进节能减排技术的应用。

6.3 废旧铅蓄电池湿法回收处理再生利用技术

从狭义上讲，电池行业资源回收利用技术主要包括废旧铅蓄电池的回收再利用、电池放电能量回收利用两方面。废旧铅蓄电池的回收再利用工艺技术主要是火法冶炼和湿法冶炼，其中火法冶炼作为废旧铅蓄电池回收铅的传统工艺，耗能大，产生大量的铅尘、铅烟、铅渣等污染物，严重污染环境，损害人体健康，不符合节能减排的要求；湿法冶炼工艺仍然存在一定技术问题，有待进一步探索与克服。

6.3.1 技术介绍

废铅蓄电池首先经过拆解预处理得到由金属铅、铅的氧化物、铅盐及其他金属如铜、银、锑、砷等组成电池碎片；然后利用湿法冶炼工艺有选择地把电池碎片中铅化合物全部还原成金属铅。

目前，湿法冶炼的工作原理是在溶液中加入还原剂，使 Pb 、 PbO ：还原转化成低价态的二价铅化合物，以便电解回收金属铅。它一般包括两种工艺方法，一种是预脱硫-电解沉积工艺，另一种是固相电还原铅工艺。其中预脱硫-电解沉积工艺浸出前应采用 $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ 或碱金属碳酸盐等脱硫剂，把铅膏中的硫酸铅脱硫和二氧化铅还原，转化为易溶于 H_2SiF_6 或 HBF_4 的铅化合物；脱硫料可采用硅氟酸或硼氟酸电解液浸出得到电解液，电解液应进行电解沉积进而得到产品电铅，贫电解液返回浸出，然后将脱硫液蒸发回收副产品；固相电解还原铅工艺可采用 NaOH 作为电解液，采用不锈钢板作为阴、阳电解板，但阴极板两面附设不锈钢隔板。经过 NaOH 浆化的铅膏填装于阴极板两面的框架中，电解时铅膏中的固相铅化合物从阴极表面获得电子而直接还原为金属铅。

湿法冶炼技术工艺流程图见图 6.7：

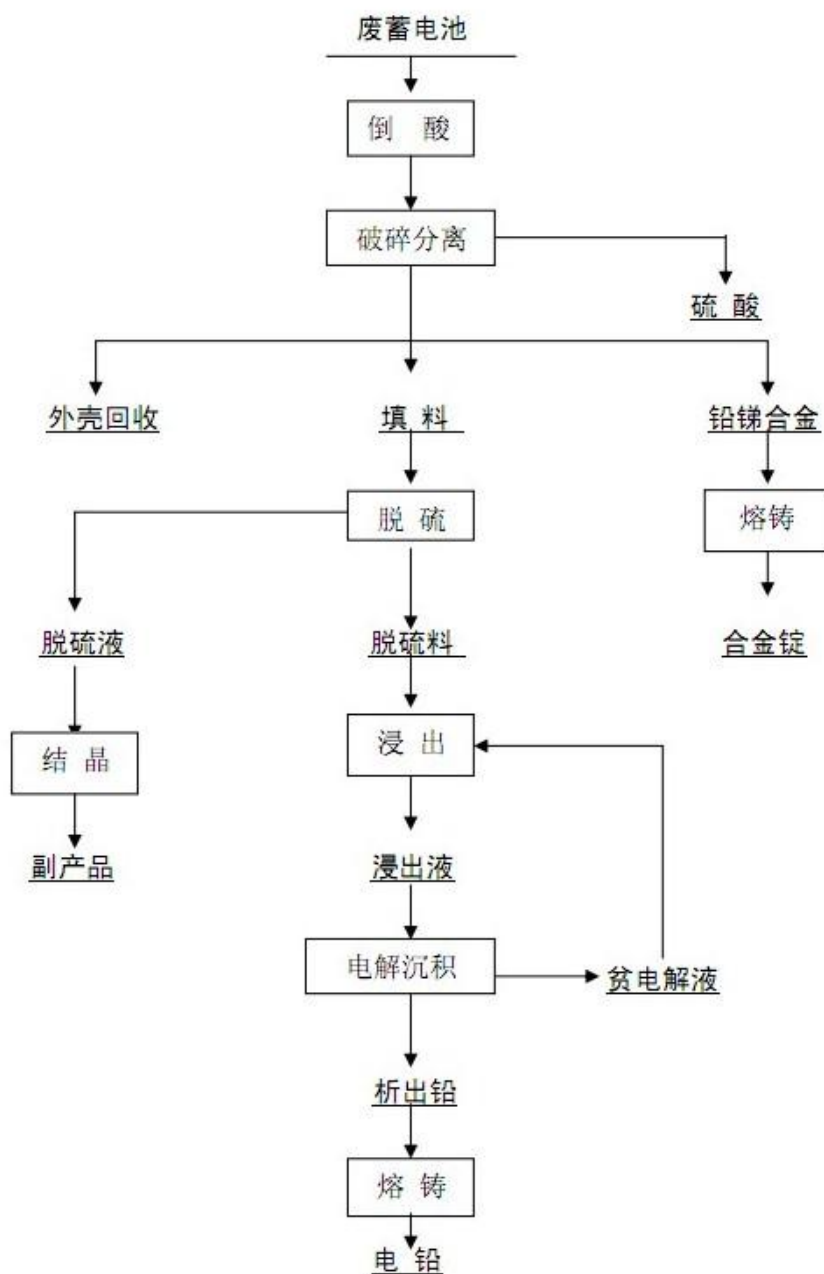


图 6.7 湿法冶炼技术工艺流程图

铅回收企业设施应包括预处理系统，铅冶炼系统，环境保护设施以及相应配套工程和生产管理等设施。铅回收企业采用湿法冶金工艺设备，需在并在负压条件下生产，防治废气逸出，还需有完整的废水、废气净化设施，确保污染物排放达标。

6.3.2 技术试验示范效果

湿法冶炼工艺包括两种。一种是预脱硫-电解沉积工艺技术，该技术对铅泥预先脱硫处理，脱硫液再生；然后多脱硫料酸性浸出，用富铅电解液进行电沉积，

得到析出铅，最终熔化的电铅锭。另一种固相电解技术，该技术先将废旧铅蓄电池用分离机分成塑料、隔板、板栅和铅泥四个部分。塑料可以直接出售或重新加工利用；隔板可以进行无害化焚烧处理；板栅进行低温融化并调配其成分，制成六元铅合金锭，直接用于生产新的铅蓄电池板栅；铅泥经过处理后涂在阴极板上进行电解，从 PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO 等还原出铅，再经熔化、铸锭供铅蓄电池生产企业使用。

总的来说，废旧铅蓄电池湿法冶炼回收工艺相对于火法冶炼工艺而言，湿法冶炼工艺具有在冶炼过程中节约能耗约 50%，铅回收率可达 95%-97%，产生的废水 COD 浓度降低约 83%，铅渣等铅量降低约 89%，含铅粉尘浓度降低约 80%。

6.3.3 技术投资及效益分析

废旧铅蓄电池湿法冶炼设备投资在 800 万左右，设备适用年限 10 年，维护费用每年 20 万左右，投资回收期 15~18 年。

6.3.4 技术应用前景分析

目前，由于湿法冶炼技术设备投资成本和日常维护费用较高，国内只有少数大型企业通过引进湿法冶炼工艺技术，相对于火法冶炼工艺企业竞争力不够强。国家有关部门正在积极推广湿法冶炼回收废旧铅蓄电池工艺技术。

另外，国内湿法冶炼工艺在国内较为成熟，已由国内相关科学院所自主研发成功，其中预脱硫-电解沉积是由沈阳环境科学院自主研究开发的；固相电解技术是由中国科学院化工冶金研究所研制的。

八、制盐行业节能减排先进适用技术指南

第一章 导言

1.1 编制目的

为制盐企业开展节能减排对标工作提供标杆。

为制盐企业的技术选择、改造以及技术转让提供信息参考。

为行业节能减排技术推广应用政策提供配套和索引。

1.2 适用范围

适用于制盐行业中井矿盐生产企业技术领域的节能减排工作，包括新建项目的工艺技术方案选择、已建项目的技术改造等。

1.3 编制依据

能源是国民经济的物质基础之一，节约能源是我国的一项基本国策，本指南根据国家能源管理和节能的有关技术标准、法规和规定编制，主要依据为：

《地表水环境质量标准》（GHZB1-99）

《污水综合排放标准》（GB8978-96）

《综合能耗计算通则》（GB/T 2589-2008）

《中华人民共和国节约能源法》（国家主席令第 90 号）

《工业企业能源管理导则》（GB/T15587-1995）

《中华人民共和国环境保护法》（1989）；

《中华人民共和国环境影响评价法》（2002）；

《中华人民共和国大气污染防治法》（2000）；

《中华人民共和国水污染防治法》（2008 年修订）；

《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》（2004 年修订）；

《中华人民共和国清洁生产促进法》（2002）；

《全国生态环境保护纲要》（国发[2000]38 号）；

《国务院转批国家经贸委等部门关于进一步开展资源综合利用的通知》（国发[1996]36 号）；

国务院《关于加快发展循环经济的若干意见》（国发[2005]22 号）；

国务院《关于节能减排综合性工作方案的通知》（2007 年 6 月）；

1.4 本指南所引用的术语及定义

硫酸钠型卤水：按化学成分划分， Na_2SO_4 — NaCl 型岩盐卤水（ Na_2SO_4 含

量 15~55 克/升) 通常称为硫酸钠型卤水。

硫酸钙型卤水: 按化学成分划分, $\text{CaSO}_4\text{—NaCl}$ 型岩盐卤水(CaSO_4 含量 4~6 克/升) 通常称为硫酸钙型卤水。

机械热压缩蒸发工艺: 借助压缩机或蒸汽喷射器的压缩作用, 以提高二次蒸汽压力, 再作为本效的加热蒸汽的蒸发方式。

热法蒸发析硝盐硝联产 (简称: 盐硝联产): 硫酸钠型卤水的制盐母液经蒸发高温析硝, 低温析盐, 制取盐和无水硝的工艺方法。

分效预热技术: 在真空蒸发制盐生产过程中, 蒸发效设置一个预热器组, 用该效二次蒸汽预热进入本效蒸发罐的卤水, 使热量通过卤水吸收得到重复利用, 增加了蒸汽的利用次数, 热能得到多次循环利用, 降低了生蒸汽消耗量, 从而达到节能的目的。

三相流分效预热防结垢技术: 气相、液相和固相三种状态同时存在换热器中, 且防止换热器壁结垢的技术。换热器中的固体颗粒在流体的推动下, 并不是作直线运动而是不停地随机跳动, 固体颗粒之间将发生摩擦、碰撞, 固体与管壁之间也将发生摩擦、碰撞等现象, 防止换热器壁结垢。

第二章 制盐行业资源能源消耗及产排污情况

2.1 行业类型划分

中国盐业资源十分丰富，根据其资源不同将其分为海盐、井矿盐、湖盐三个盐种。以海水为原料，利用太阳能和风能经过日晒得到的盐为“海盐”。开采现代盐湖矿或盐湖卤水，利用太阳能和风能或直接开采加工生产的盐为“湖盐”。运用凿井法汲取地表浅部或地下天然卤水利用热能再蒸发加工生产的盐为“井盐”；开采古代岩盐矿床加工生产的盐叫作“矿盐”。由于岩盐矿床有时与天然卤水盐矿共存，加之开采岩盐矿床多采用钻井水溶法，故又将“井盐”和“矿盐”的合称为“井矿盐”。井矿盐卤水通常被分为人工卤水和天然卤水两类，若按照化学成分可将卤水分为三类：碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型。在我国，一般根据卤水化学成分不同，将井矿盐区卤水分为硫酸钠型卤水和硫酸钙型卤水两大类。制盐企业根据自身企业卤水类型采用不同的生产工艺。

2.2 能源消耗情况

2.2.1 能源消耗特点

海盐都是露天生产的，依靠太阳的辐射热，使海水在大面积的盐田内，通过自然蒸发，逐步浓缩析盐。按产品计算，每生产 1 吨盐需要蒸发水量 100 立方米以上，占进滩海水体积的 90%以上；海盐生产中的蒸发面积，一般占盐田总面积的 92%~95%。影响海盐生产的气象因素有蒸发、降雨、气温、湿度，以及风速及风向等。

湖盐开采形式有三种：一是露天开采，直接采出固相石盐矿石；二是充水溶解石盐矿石成卤水，然后抽取人工卤水和盐湖天然卤水开滩利用太阳能蒸发晒盐；三是在石盐矿采出后晶间卤水继续自然蒸发得到再生盐。总之，湖盐矿床都是露天开采。开采方法按照机械化水平和劳动强度可分为机械开采和人工开采，其中机械开采又细分为联合采盐机开采、采盐船开采、控制挖掘机开采等。

国内井矿盐生产大部分采用钻井水溶法开采方式，即将淡水通过钻孔注入矿层，把矿石溶化，形成饱和卤水，然后用泵或其他设备抽取到地面，再采用多效蒸发真空制盐技术或其他生产工艺，制成成品盐。

根据资源成因和卤水类型不同，制盐行业采取的生产工艺也不同，海盐、湖盐是绿色环保、节能产品，在生产过程中几乎不耗能或耗能很少，通常吨盐最大耗能为 12 千克标煤，而井矿盐则主要是利用能源生产的产品，通常耗能在

120~200 千克标煤。因此，本指南仅把井矿盐生产技术中节能减排作为重要工作。

井矿盐制盐生产主要能源以煤炭为主，煤炭消耗占总消耗的 80%以上，其他能源为电、淡水和蒸汽等。

井矿盐生产工序主要包括：矿山采卤、输送卤水、卤水净化、蒸发制盐、干燥包装等工序。若包括卤水净化工序，则各工序能源消耗见表 2.1。

表 2.1 井矿盐各工序能耗情况（折合千克标煤）

序号	工序名称	能耗（千克标煤）
1	矿山采卤	1.21
2	输送卤水	2.02
3	卤水净化	1.21
4	蒸发制盐	125.5
5	干燥包装	19.15
6	合计	149.09

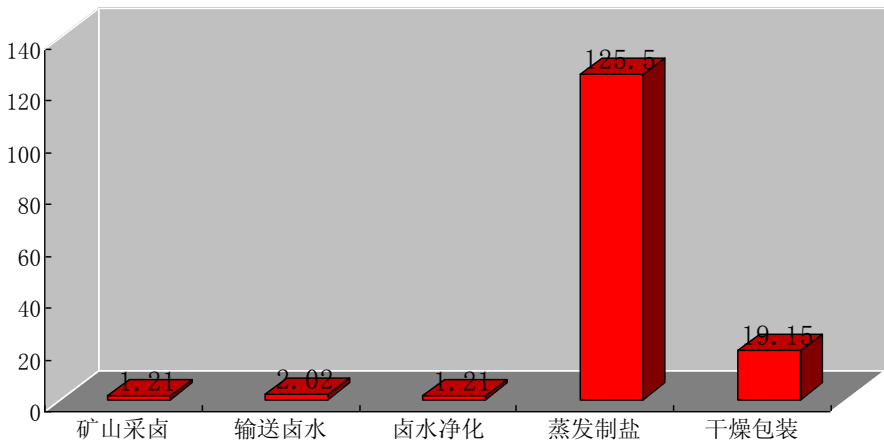


图 2.1 井矿盐行业各工序能耗对比（有卤水净化工序）

若井矿盐生产中没有卤水净化工序，则各工序能耗见表 2.1。

表 2.2 井矿盐各工序能耗情况（折合千克标煤）

序号	工序名称	能耗（千克标煤）
1	矿山采卤	1.21
2	输送卤水	2.02
3	蒸发制盐	164.0
4	干燥包装	19.15
5	合计	186.38

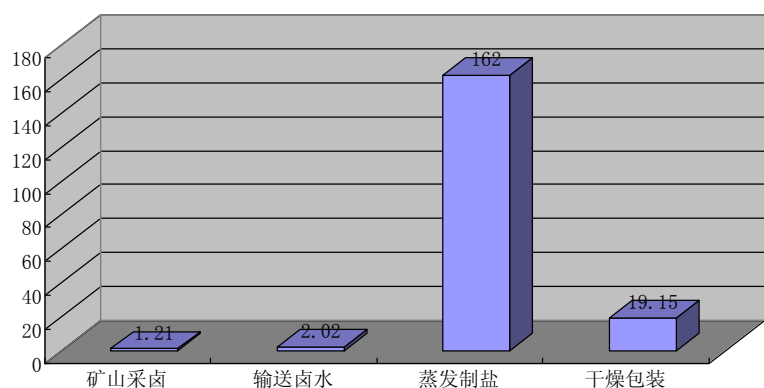


图 2.2 井矿盐行业各工序能耗对比 (无卤水净化工序)

由图 2.1、图 2.2 可知，井矿盐生产过程中能源消耗主要在蒸发制盐工序，占总耗能的 80%以上，且有无卤水净化工序，对后续制盐蒸发过程的能源消耗影响较大，因此，井矿盐制盐卤水净化工序、蒸发制盐工序是主要耗能节点和重大节能改造工序。

2.2.2 能源消耗水平

井矿盐制盐根据其卤水类型不同，其生产工艺不同，能源消耗不同，根据调研情况，其能耗水平如下：

表 2.3 能源消耗水平 (硫酸钠型卤水)

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
电耗	千瓦时/吨盐硝	58	55	40	33
煤耗	千克标煤/吨盐硝	140	135	120	98
综合能耗	千克标煤/吨盐硝	163.5	157.3	136.2	111.4
注：本表仅指盐硝联产多效真空蒸发制盐生产。目前制盐行业无准入能耗指标参考。					

表 2.4 能源消耗水平 (硫酸钙型卤水)

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
电耗	千瓦时/吨盐硝	58	50	42	38
煤耗	千克标煤/吨盐	140	162	135	110
综合能耗	千克标煤/吨盐	163.5	182.23	152.0	125.4
注：本表仅指硫酸钙型卤水多效真空蒸发制盐生产能耗。目前制盐行业无准入能耗指标参考。					

说明：目前国际上先进的制盐工艺采用机械热压缩制盐技术，目前，国内仅有一家采用此种工艺技术，国际先进水平综合能耗为 80~100 千克标煤/吨盐，但由于我国未采取电煤联动的计价方式，依据各地的煤炭来源不同和其他能源来源不同，采用不同的生产工艺方式，因此，单就机械热压缩制盐技术来讲，不能用综合能耗标煤来衡量其经济效益。

2.3 资源消耗情况

2.3.1 资源消耗特点

井矿盐制盐生产主要资源消耗是盐矿资源、水资源。由于盐矿资源大都是地下资源，而国内盐矿资源及其丰富，主要分布在中西部和东部 11 个省市，仅分布在河南省内地质储量就达 3500 亿吨，因此，井矿盐生产企业一般不对盐矿资源消耗进行计量统计。

井矿盐生产的另一个主要资源消耗为水资源，主要是在矿山采卤过程中将淡水注入到地下盐矿中将盐溶化为卤水，再用泵将卤水吸取上来进入蒸发制盐工序，在蒸发制盐工序中如果采用多效真空蒸发装置，则需要用循环冷却水装置。

表 2.5 井矿盐各工序用水情况 单位：立方米/吨盐

序号	工序名称	用水量
1	矿山采卤	0.85
2	输送卤水	0
3	卤水净化	0.018
4	蒸发制盐	65.0（循环水）
5	干燥包装	0.02

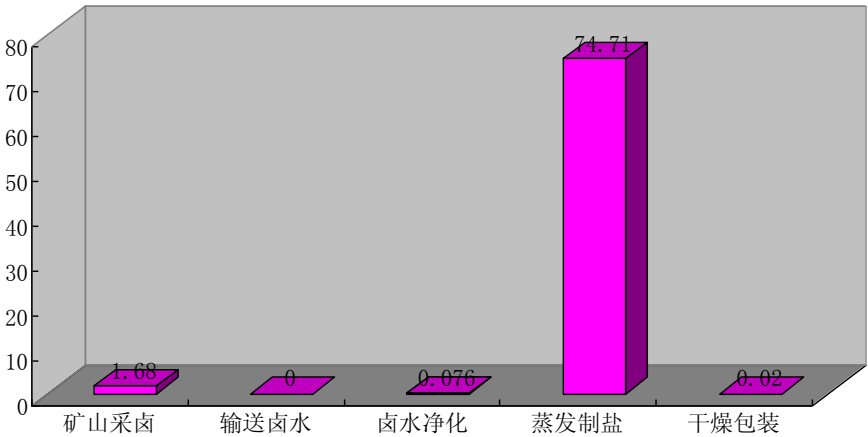


图 2.3 井矿盐生产各工序用水量表

根据表 2.5 和图 2.3 知，井矿盐生产中主要耗水工序为蒸发制盐过程中需要的循环冷却水，如果将此循环冷却水多次利用，可以减少冷却水用水量。再有，卤水净化和干燥过程中产生的废水是废盐水，制盐蒸发工序中产生的废水可以全部返回到矿井中，可以节约大量水。

2.3.2 资源消耗水平

井矿盐制盐企业生产过程中一般以标方计量卤水用量，对于硫酸钠型和硫酸钙型卤水生产企业，主要根据其资源消耗指标区别不大，见表 2.6。

表 2.6 井矿盐制盐资源消耗水平

能源消耗指标	单位	消耗水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
主原料卤水	立方米标方/吨盐	11.0	11.0	10.3	10.3
新鲜水	立方米/吨盐	3	1.63	0.6	0.6

2.4 污染物排放情况

2.4.1 污染物排放特点

井矿盐制盐生产中各工序产生的主要污染物排放如下：

在矿山采卤工序中由于矿山场地设污水池，钻井过程中产生的含盐泥屑用淡水冲洗。含盐废水注井下；无盐残渣堆积于适当位置；修井产生的卤水由污水池收集后注井下；卤井在开采过程中不污染地下水。矿卤开采初期建槽淡卤循环使用，形成闭路循环，不向外排放。

输送卤水工序中卤水管道沿途低洼处设事故池，收集修管时的外排卤水，外泄卤水用移动式排卤泵送回采卤分厂淡卤地。

卤水净化工序主要产生含盐废水和泥浆，及设备冷却废水，这些废水通常排放生产厂区排水沟内，集中到厂区的废水池内，返回到矿井用作注井水，泥浆沉降到盐穴底部。

蒸发制盐工序中产生的废水是蒸汽冷凝水，设备冷却水及含盐、硝母液。蒸汽冷凝水一部分返回到锅炉，大部分返回到矿井中或经过处理进入厂区自来水系统。设备冷却水去循环水系统，做为循环水系统的补充水，多余的水由循环水系统溢流至废水池后返回矿区采卤，不对环境造成污染。含盐、硝母液返回到卤水净化工序中，回收利用。

干燥工序中产生的含盐、硝粉尘废气，经过干、湿两级除尘器除尘，达标排

放。具体见流程图 2.4。

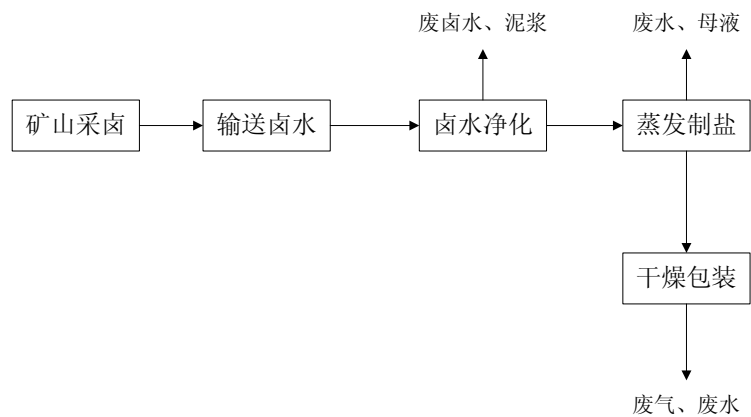


图 2.4 井矿盐制盐工艺流程及排污节点示意图

2.4.2 污染物排放水平

井矿盐企业在生产过程中基本无废水排放，排放的废水仅是生活废水，自备热电站企业有废气和温室气体排放，热源外购企业无废气和温室气体排放，工业粉尘仅是在干燥过程中产生的盐尘和硝尘，若生产工业散湿盐，盐产品不干燥，不产生盐粉尘。

表 2.7 井矿盐制盐企业水污染物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
COD	毫克/升	150	100	21	/
氨氮	毫克/升	25	5	5	/

表 2.8 井矿盐制盐企业大气污染物排放水平

污染物排放指标	单位	排放水平			
		国内准入	国内一般	国内先进	国际先进
工业粉尘	毫克/立方米	120	90	20	/

第三章 行业技术现状

3.1 行业技术结构

通过调研国内 50 家井矿盐制盐企业采用的生产工艺，归纳整理了井矿盐制盐行业技术体系。井矿盐制盐企业普遍采用多效真空蒸发制盐工艺，由于各个企业卤水成分不同，在操作工序上稍有差别。40%的硫酸钠型卤水生产企业，采用四效真空蒸发盐硝联产操作工艺；70%的硫酸钙型卤水生产企业，采用石膏晶种防结垢四效真空蒸发操作工艺。全部企业对生产过程中产生的废卤水和废水进行了回收利用。井矿盐制盐行业技术结构图见图 5。

3.2 行业技术水平

井矿盐企业在“十一五”期间，采用大型化生产设备和先进效蒸发工艺，提升了技术装备水平，降低了能源消耗，吨盐综合能耗从 2005 年的 181.67 千克标煤降到 2009 年的 137.62 千克标煤，年均降低 9.3%。

井矿盐制盐行业由于其原料卤水成分不同，采用的工艺不同。从总体生产工艺上来讲，硫酸钠型卤水生产企业，按其产量分析，40%的企业采用了热法蒸发析硝盐硝联产先进技术，3.3%的企业采用了机械热压缩（MVR）制盐先进技术；硫酸钙型卤水生产企业，按其产量分析，70%以上的企业采用了石膏晶种防垢先进技术，6%的企业采用了五效真空蒸发制盐先进技术。

从各生产工序上来讲，井矿盐各制盐企业矿山采卤工序、输送卤水工序工艺相同，其盐矿埋深不同采用的设备选型不同；30%以上的企业选用了卤水净化工序，70%的企业无卤水净化工序。蒸发制盐工序的技术选择由卤水成分决定，蒸发制盐工序是整个井矿盐生产工艺的核心部分，因此，蒸发制盐工序是井矿盐行业技术水平的体现。

《盐行业“十二五”发展规划》已明确指出，井矿盐企业在“十二五”末，节能减排指标：吨盐综合能耗平均降到 125 千克标煤以下；现有产能 60 万吨/年的装置吨盐综合能耗控制在 120 千克标煤以下；新建装置吨盐综合能耗控制在 110 千克标煤以下。技术进步目标：注重机械热压缩制盐技术、五效蒸发技术、液体盐综合利用技术的研究和推广，使劳动生产率达到 3000 吨/人年。50%以上企业通过 ISO14000 认证，并达到清洁生产标准。依据《盐行业“十二五”发展规划》确定的节能减排指标和技术进步指标，井矿盐企业面临的任务重大，针对企业各自的实际情况，采用卤水净化工艺、五效真空蒸发工艺、盐硝联产工艺、机械热压

缩制盐工艺、三相流防结垢技术等措施，积极采用先进技术装备，应用新的可研成果，改造完善传统的制盐工艺系统，达到节能减排和技术进步指标。因此，井矿盐行业推广应用新技术、新工艺有较好的发展前景。

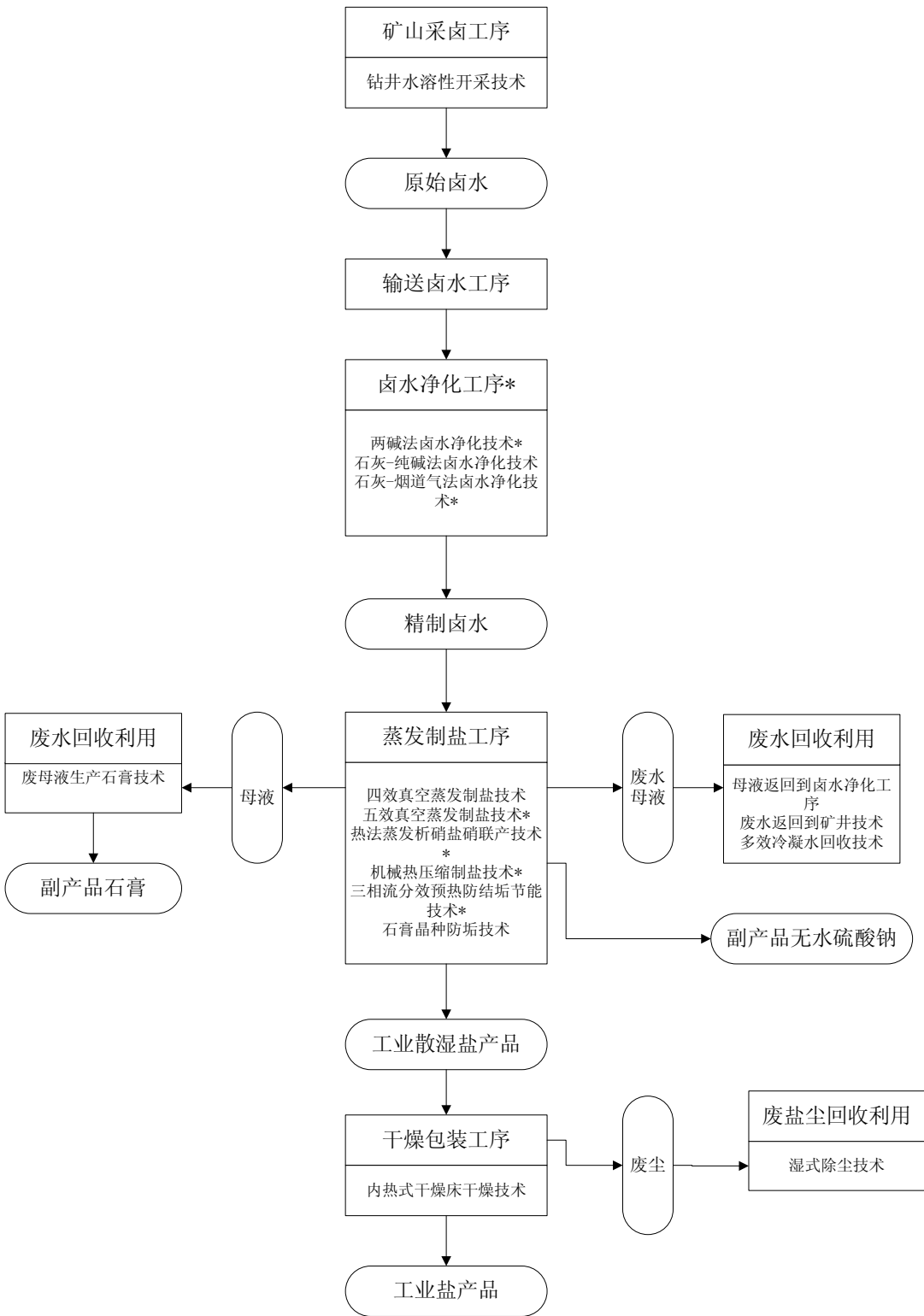


图 3.1 井矿盐行业技术结构图

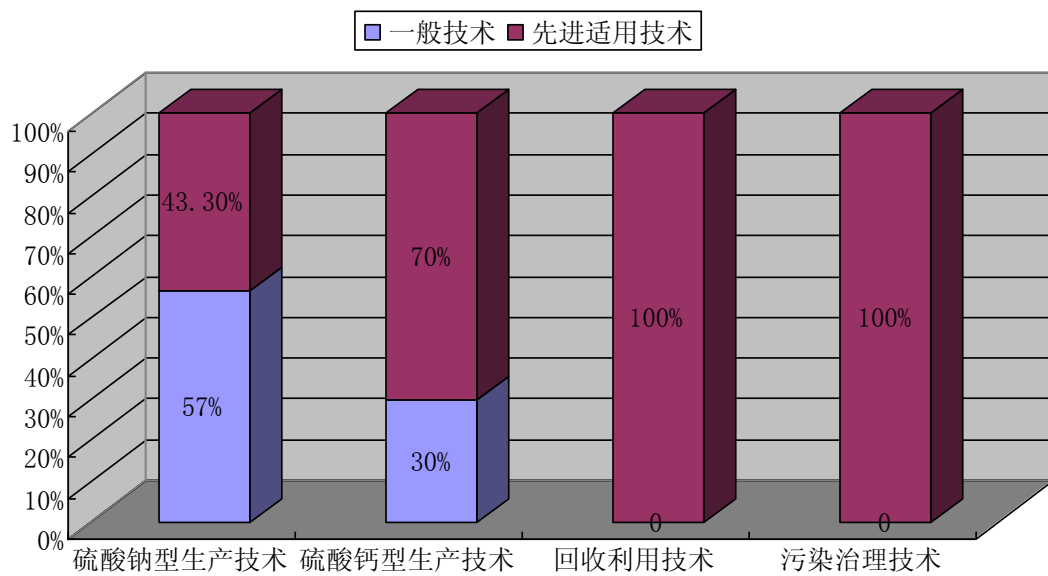


图 3.2 井矿盐节能减排技术水平现状

第四章 节能减排先进适用技术

井矿盐企业在生产过程中基本无废水排放，排放的生产废水返回到矿山用于化盐水，仅有少量生活废水。自备热电站企业有废气和温室气体排放，热源外购企业无废气和温室气体排放，工业粉尘仅是在干燥过程中产生的盐尘和硝尘，若生产工业散湿盐，盐产品不干燥，不产生盐粉尘。因此，制盐行业节能减排先进适用技术主要是生产过程节能减排技术。

4.1 生产过程节能减排技术

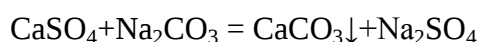
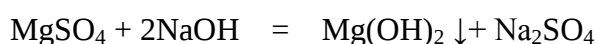
制盐行业生产过程节能减排技术是指制盐过程中降低物耗、能耗、减少污染物产生量的源头削减技术，具体包括低能耗、低污染的新工艺、新技术；卤水预处理技术和工艺过程优化技术等。

4.1.1 两碱法卤水净化技术

技术介绍：两碱法卤水净化技术属于制盐生产过程中原料预处理技术。在蒸发制盐过程中，卤水中含有的晶体微粒较小的物质如 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等会随着卤水温度的提高，逐渐析出，且粘度大的物质 MgCl_2 、 CaCl_2 浓度的增加，使料液粘度增加，析出的物质在卤水输送、预热、蒸发过程中结垢。若结垢部位在换热管上，那么垢层将增大传热阻力，降低传热速率，从而降低了蒸发强度和设备生产能力，因为除垢导致有效生产时间缩短。同时，卤水中这些杂质存在，使卤水的沸点升高，降低了热的利用率，增加能耗，还会加剧设备腐蚀，缩短设备的使用寿命。对卤水实施净化处理，减少卤水中杂质离子的含量，可以降低加热系统中垢层厚度，提高热效率。

两碱法卤水净化技术采用化学沉淀法，利用烧碱（ NaOH ）和纯碱（ Na_2CO_3 ）将卤水中含有的少量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 除去，使得到的卤水中含有的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量低于 10 毫克/升。

两碱法处理原理：



技术适用条件：两碱法卤水净化技术适用于硫酸钠型卤水的净化处理工艺。

节能减排效果：根据国内井矿盐行业的原料卤水成分不同，消耗的原料烧碱、纯碱量不同。采用两碱法卤水净化工艺后，能够缓解加热室结垢，提高加热室换

热效率，提高蒸发强度，延长蒸发系统清洗周期，降低清洗费用，能够节约能耗 20%，减少母液排放 10%。

一般情况下，消耗指标为：烧碱 0.40 千克/标方卤水，纯碱 0.90 千克/标方卤水，新鲜水 18.5 千克/标方卤水，电 3.00 千瓦时/标方卤水。

采用此两碱法卤水净化技术比未采用净化工序精制盐产品综合能耗相对节约 40 千克标煤/吨盐。

成本效益分析：以年产 60 万吨精制盐为例，两碱法卤水净化工序设备投资 1800~2100 万元，基建投资 1000~1100 万元，总投资 2800~3200 万元。

运行成本：2.00~2.50 元/标方卤水。

使用两碱法卤水净化工艺后，防止蒸发系统加热室结垢，减少加热室清洗次数，年节约清洗费用 50 万元，节约能源成本 1200 万元，投资回收期 3~4 年。

技术应用情况：两碱法卤水净化技术已在中盐金坛盐化股份有限公司、中盐东兴盐化股份有限公司和其他企业运行，目前在国内的技术普及率为 5%（以井矿盐产量为基数），预计“十二五”期间推广比例达到 10%。

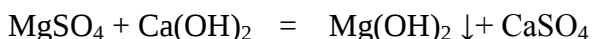
技术知识产权情况：技术不涉及知识产权和技术转让费用，在设计、制造、应用方面全部实现国产化。

4.1.2 石灰-烟道气法卤水净化技术

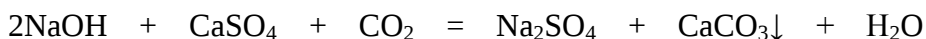
技术介绍：石灰-烟道气法卤水净化技术属于制盐生产过程中原料预处理技术，防止卤水在加热过程中结垢，堵塞管路，提高热效率。通过卤水净化，还可以提高盐产品的质量，卤水净化的过程彻底打破了卤水原有的胶状状态，使卤水里面溶有的粉尘、微生物等彻底沉降除去，使卤水从有色变为无色，从胶体状溶液变为澄清溶液，盐中氯化钠含量可以提高 0.1% 以上，可溶性杂质含量降低；通过卤水净化，延长设备刷罐周期，有效生产时间能够提高 10% 左右，相对地节约了能耗；通过卤水净化，减少设备清洗费用和空耗费用，降低了煤耗、蒸汽和电力的消耗，能够降低生产成本。

石灰-烟道气法卤水净化工艺原理为：第一步反应—苛化反应，石灰水与卤水中的 Mg^{2+} 反应生成氢氧化镁沉淀，同时石灰乳液（ $Ca(OH)_2$ ）与制盐过程中产生的母液中的硫酸钠（ Na_2SO_4 ）反应生成硫酸钙（ $CaSO_4$ ），沉淀部分石灰乳液添加到卤水中的钙离子，同时生成氢氧化钠（ $NaOH$ ）；第二步反应—碳化反应，利用锅炉排出的烟道气与第一步反应完成后的卤水继续反应，生成碳酸钙沉淀，以除去卤水中的钙离子。烟道气中含有的 CO_2 与卤水中的 Ca^{2+} 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，达到除去卤水中含有的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的目的， SO_4^{2-} 在盐硝联产生产工艺中以芒硝形式分离。

苛化反应:



碳化反应:



本工艺首先对烟道气进行除尘,烟道气除尘是较为成熟的工艺,可直接采用水膜式除尘器或静电除尘器,一般制盐企业锅炉采用循环硫化床锅炉,并配备静电除尘器。而后,烟道气在进一步经过洗气塔以除去少量灰尘和 SO_2 , 经过压缩机压缩后,进入卤水中。采用反应沉降器除去沉淀泥浆,使卤水的质量达到工艺指标;泥浆返回到制盐企业的废矿井中。

技术适用条件:石灰-烟道气法卤水净化技术适用于硫酸钠型卤水、硫酸钙型卤水净化处理工艺,特别适用于硫酸钠型卤水。

节能减排效果:

根据国内井矿盐行业的原料卤水成分不同,及可利用的制盐母液排放量不同,消耗的氧化钙和纯碱量不同。采用石灰-烟道气法卤水净化技术在精制工业盐生产中,能够节约能耗 20%,减少制盐母液排放 100%,即制盐母液全部回收利用,降低生产成本 10%。

一般情况下,消耗指标为:氧化钙 5.00 千克/标方卤水,纯碱 0.30 千克/标方卤水,电 4.00 千瓦时/标方卤水。

相对节能量:采用此石灰—烟道气法卤水净化技术相对未采用卤水净化工序精制盐产品综合能耗节约 40 千克标煤,同时回收利用全部制盐母液,减少 CO_2 排放量为 0.07 吨/吨盐。

成本效益分析:

以年产 60 万吨精制盐为例,两碱法卤水净化工序设备投资 2900~3100 万元,基建投资 900~1000 万元,总投资 3800~4100 万元。采用此技术后,能耗成本节约近 1400 万元,回收母液近 60 万立方米/年,同时降低操作工劳动强度。投资回收期 2~2.5 年。

运行成本: 1.8~2.00 元/标方卤水。

技术应用情况:石灰—烟道气法卤水净化技术已在中盐东兴盐化股份有限公司、湖南湘衡盐矿,目前在国内的技术普及率为 3% (以井矿盐产量为基数),预计“十二五”期间推广比例达到 50%。

技术知识产权情况:中国盐业总公司拥有此项技术,技术转让费用为 100 万元,在设计、制造、应用方面全部实现国产化。

4.1.3 机械热压缩（MVR）制盐技术

技术介绍：机械热压缩制盐的基本理论基础为卡诺循环,在真空制盐生产中,采用机械热压缩式热泵将二次蒸汽由低温低压压缩至高温高压状态,再返回到蒸发罐加热系统,使大量低能级二次蒸汽变成高能级的加热蒸汽加以利用,使二次蒸汽不被冷凝而把热量带走,重新返回到蒸发罐中加热系统,使二次蒸汽循环重复利用。机械热压缩制盐工艺只有一个蒸发罐,可以配置一个加热室或两个加热室,并且在正压操作条件下运行。卤水进入蒸发罐前利用加热室排出的冷凝水作热源,对卤水进行充分预热,使进罐卤水温度达到或接近罐内料液的沸点温度,卤水进罐后通过加热再进入蒸发室很快达到沸点蒸发,产生的二次蒸汽通过捕沫、气液分离和洗涤,再经离心式压缩机压缩,压缩后的蒸汽经消除过热度后,变为饱和蒸汽返回加热室,二次蒸汽得到重复利用。机械热压缩制盐技术因其具有工艺流程短,没有多效蒸发制盐工艺的多个蒸发罐及真空系统、循环冷却水系统、转排盐系统等,占地面积相对较小;节能、节水效果明显;无废气、废渣、废水排放等优势。

技术适用条件：适用于井矿盐卤水、海水卤水生产精制盐。

节能减排效果：根据目前井矿盐生产情况,原料消耗为原卤 10.5 标方/吨盐硝,新鲜水 0.33 吨/吨盐硝,蒸汽 0.30 吨/吨盐硝,电 130 千瓦时/吨盐硝。采用此技术与传统的四效蒸发制盐工艺吨盐综合能耗相对节能量 40 千克标煤/吨盐。

成本效益分析：以年产 100 万吨精制盐为例,设备投资 21000 万元,基建投资 6000~8500 万元,总投资 27000~29500 万元,运行成本 139~150 元/吨盐硝。

技术应用情况：机械热压缩（MVR）制盐技术已由中盐金坛盐化股份有限公司率先引进,运行效果较好。在国内的技术普及率为 3%（以井矿盐产量为基数）,预计“十二五”期间推广比例达到 20%。

技术知识产权情况：该技术需要从国外引进,且关键设备二次蒸汽压缩机目前我国尚不能生产,需从国外采购,备品备件费用较高。引进技术转让费用为 1000 万元。

4.1.4 五效真空蒸发制盐技术

技术介绍：五效真空蒸发制盐技术是制盐生产工艺关键技术选择方案。制盐生产装置利用五套蒸发罐进行降压蒸发,首效蒸发罐加热热源利用生蒸汽,压力高于大气压,其他各效利用上一效产生的二次蒸汽来加热本效加热室内的卤水,在末效收集二次蒸汽经大气式混合冷凝器冷却形成真空,在各效蒸发罐内产生阶梯压差和温度差。饱和卤水在一、二、三、四效蒸发罐加热室内循环加热蒸发浓

缩析盐，当盐浆达到一定体积浓度时，从一效蒸发罐盐脚顺流排入二、三、四、五效蒸发罐下循环管，在五效蒸发罐中盐浆达到排盐的体积浓度时，从盐脚自流排到排盐缓冲桶内。

相比现在制盐企业采用的四效真空蒸发制盐技术，在工艺设备上多了一套蒸发罐，增加了二次蒸汽利用次数，即多利用一次热能，吨盐产品节约蒸汽近 150 千克，提高热效率较明显。

技术适用条件：适用于井矿盐卤水、海水卤水生产精制盐。

节能减排效果：根据目前中盐皓龙盐化有限责任公司，四川久大制盐有限责任公司两个公司运行效果，五效真空蒸发制盐技术消耗指标为：原卤 11.0 标方/吨盐，新鲜水 1.0 吨/吨盐，蒸汽 1.1 吨/吨盐，电 45 千瓦时/吨盐。采用此技术与传统的四效蒸发制盐工艺吨盐综合能耗相对节能量 20 千克标煤。

成本效益分析：以年产 60 万吨精制盐为例，设备投资 13000~15000 万元，基建成本 6000~7000 万元，总投资 19000~22000 万元，运行成本 210~220 元/吨盐。

技术推广应用情况：五效真空蒸发制盐技术已在中盐皓龙盐化有限责任公司，四川久大制盐有限责任公司两个公司运行实施，节能减排效果较好。技术普及率达到 6%，预计“十二五”期间推广比例达到 10%。

技术知识产权情况：技术不涉及知识产权和技术转让费用。

4.1.5 热泵蒸发析硝盐硝联产技术

技术介绍：此项技术用于井矿盐精制盐生产。在生产制盐过程中，由于卤水中含有少量的硫酸钠成分，硫酸钠含量在卤水蒸发浓稠过程中越来越高，当卤水沸点升高和蒸发速度，排出大量制盐母液，后时制盐母液带走一部分热量，为了能够回收制盐母液和热量，采用在高温下继续蒸发制盐母液。制盐母液在高温蒸发下，析出无硫硫酸钠，硝后的母液返回到制盐蒸发罐内继续蒸发制盐。此工艺中同时生产氯化钠和硫酸钠两种产品，节约能耗，提高了经济效益。工艺流程简图如下：

技术介绍：此项技术用于井矿盐精制盐生产。在生产制盐过程中，由于卤水中含有少量的硫酸钠成分，硫酸钠含量在卤水蒸发浓稠过程中越来越高，当卤水沸点升高和蒸发速度，排出大量制盐母液，后时制盐母液带走一部分热量，为了能够回收制盐母液和热量，采用在高温下继续蒸发制盐母液。制盐母液在高温蒸发下，析出无硫硫酸钠，硝后的母液返回到制盐蒸发罐内继续蒸发制盐。此工艺中同时生产氯化钠和硫酸钠两种产品，节约能耗，提高了经济效益。工艺流程简图如下：

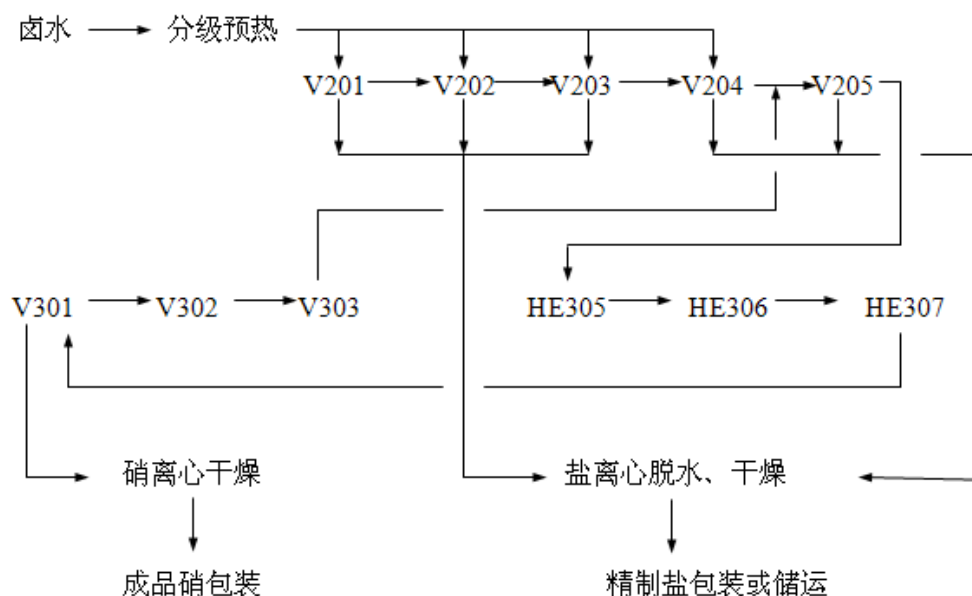


图 4.1 热法蒸发析硝盐硝联产技术工艺流程示意图

技术适用条件：适用于硫酸钠型井矿盐卤水生产精制盐和无水硫酸钠。

节能减排效果：热法蒸发析硝盐硝联产技术节能减排效果明显，根据国内统计，其消耗指标为：原卤 10.5 标方/吨盐硝，新鲜水 1.0 吨/吨盐硝，蒸汽 1.0 吨/吨盐硝，电 35 千瓦时/吨盐硝，与传统制盐工艺比较，减少制盐母液排放量 0.3 立方米/吨盐硝。

成本效益分析：以年产 60 万吨为例，设备投资 28000~30000 万元，基建投资 6000~10000 万元，总投资 34000~40000 万元，运行成本 190~200 元/吨盐硝。

技术推广应用情况：热法蒸发析硝盐硝联产技术已在中盐金坛盐化有限责任公司，中盐东兴盐化股份有限公司、湖南省湘衡盐矿等制盐企业运行实施，节能减排效果较好。技术普及率已达到 40%，预计“十二五”期间推广比例达到 80%。

技术知识产权情况：技术不涉及知识产权和技术转让费用。

4.1.6 三相流分效预热防结垢节能技术

技术介绍：三相流分效预热防结垢节能技术用于卤水预热系统。在预热过程中预热器加热管内表面容易形成严重的垢层。结垢原因是卤水中除含有主成分氯化钠外，还含有大量的钙、镁和硫酸根等杂质离子，当卤水被加热时，这些杂质将在预热系统中产生结晶析出，并附着在预热器传热表面，形成垢层，影响传热，使生产无法连续进行。若进行卤水净化，将增加生产成本，对盐这种基础化工原料，经济效益影响较大。换热器加热管内的固体颗粒与管壁的摩擦、碰撞，对换热管内壁表面具有清洁作用，具有除垢作用；固体颗粒在换热管壁面附近跳动，

加大了对流动边界层的扰动，能防止或减缓污垢成分在壁面上的吸附沉积，具有防垢作用；固体颗粒与换热管内壁的摩擦、碰撞等，将破坏流体流动的边界层，降低对流传热的热阻，增大对流传热系数，从而强化对流传热，提高了热效率；对于沸腾状态下的换热，固体颗粒与管壁的接触及颗粒与颗粒之间的接触将形成更多的汽化核心，并且固体颗粒对流体的扰动将促使气泡从加热壁面上跃离，这些都有利于沸腾传热的进行。因此，在卤水预热系统，采用三相流分效预热防结垢节能技术，可以提高卤水预热温度，提高蒸发强度和换热效率，节约能源。

技术适用条件：适用于精制盐生产过程中卤水预热系统。

节能减排效果：运用三相流分效预热防结垢节能技术生产精制盐，各种消耗指标为：原卤 11.0 标方/吨盐，新鲜水 0.7 吨/吨盐，蒸汽 1.0 吨/吨盐，电 45 千瓦时/吨盐。吨盐综合能耗节约 10 千克标煤。

成本效益分析：三相流分效预热防结垢节能技术能够消除预热器换热管的结垢现象，减少了预热器维护清洗的次数，延长预热器的有效使用时间，提高产量 8%，每年预计可节约预热器的维护与维修等费用 750 万元。

以与 60 万吨真空制盐配套工序为例，设备投资 1750~1900 万元，基建投资 350~450 万元，总投资 2100~2350 万元，吨盐运行成本 7.5~8.0 元。

技术推广应用情况：三相流分效预热防结垢节能技术已在中盐皓龙盐化股份有限公司 30 万吨/年、60 万吨/年两条精制盐生产线上应用，基本消除了预热器换热管的结垢现象，减少了预热器维护清洗的次数，延长了预热器的有效使用时间，增加精制盐产量 8%。目前国内该项技术普及率为 7%，十二五预计推广比例达到 30%。

4.2 资源能源回收利用技术

井矿盐制盐企业在生产过程中，全部回收了冷凝水及冷凝水热量，即通过对蒸发罐排出的一效冷凝水进行除沫脱盐处理后，冷凝水热量用于预热卤水，同时回收供锅炉给水，提高锅炉热效率，降低煤耗。二效、三效和其它效冷凝水经过处理后，用于预热卤水，返回到矿山做化盐水，不仅可大量节约用水、减少污水排放，还可回收利用冷凝水热量，从而达到节能减排的目的。现在该项技术已在井矿盐制盐行业普遍应用。

4.3 污染物治理技术

井矿盐制盐过程中产生的生产废水全部返回到矿山用做化盐水；产生的盐尘和硝尘经过湿式除尘器等除尘措施，达到排放标准；除尘后产生的废水含有少量的盐和硝，返回到矿山用做化盐水。这些技术已在井矿盐制盐企业普遍应用。

第五章 工艺技术优化组合方案

5.1 石灰—烟道气法卤水净化技术、机械热压缩（MVR）制盐技术与热法蒸发析硝盐硝联产技术组合方案

技术介绍：来自矿山的卤水首先经过石灰—烟道气法卤水净化技术，将卤水中所含有的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 除去，得到精制卤水。精制卤水经过卤水预热系统预热后，进入机械热压缩（MVR）制盐系统，制盐系统排出的含有高浓度硫酸钠的卤水（制盐母液）进入到盐硝联产系统内的硝蒸发系统中蒸发析出硝，制硝母液返回到制盐系统内继续析盐，盐、硝再经过脱水干燥系统得到成品。组合技术方案示意图见图 8。

适用条件：适用于硫酸钠型井矿盐卤水生产精制盐和无水硫酸钠。

可实现的节能减排水平：石灰—烟道气法卤水净化技术、机械热压缩（MVR）制盐技术、与热法蒸发析硝盐硝联产技术组合技术节能减排效果明显，根据国内统计，其消耗为原卤 10.5 标方/吨盐硝，新鲜水 0.8 吨/吨盐硝，蒸汽 0.4 吨/吨盐硝，电 150 千瓦时/吨盐硝，与传统制盐工艺比较，全部回收制盐母液，减少 CO_2 排放量为 0.07 吨/吨产品。

技术经济分析：以年产 60 万吨为例，设备投资 27800 万元，基建投资 5000 万元，运行成本 190 元/吨盐硝。

工程实例：该工艺技术组合方案已在中盐金坛盐化有限公司生产线上实际应用，应用效果良好，减排 CO_2 排放 7 万吨，减少 SO_2 排放 40 吨，回收制盐母液 150 万立方米。

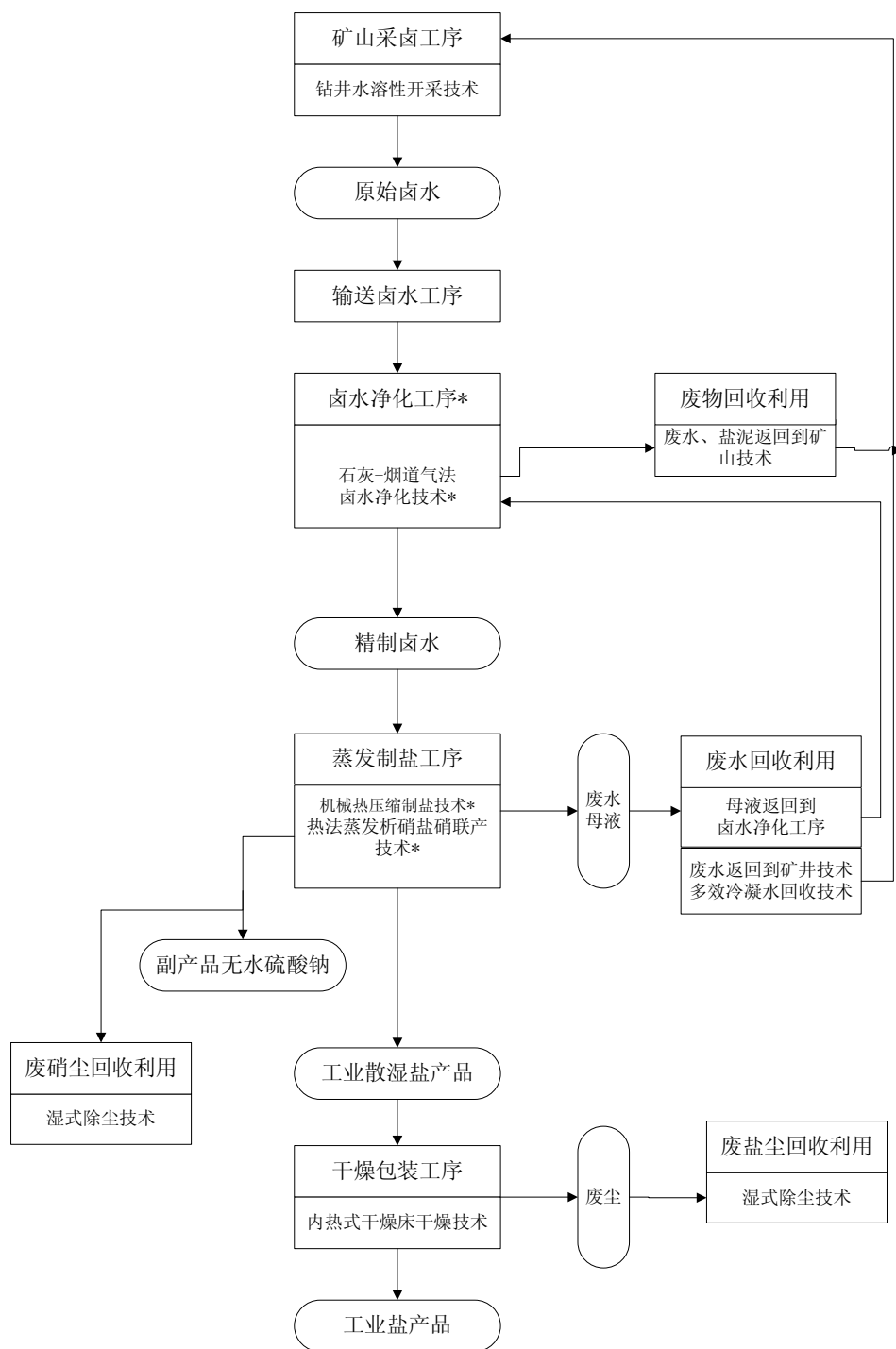


图 5.1 石灰—烟道气法卤水净化技术、机械热压缩（MVR）制盐技术与热法蒸发析硝盐硝联产技术组合方案示意图

5.2 石灰—烟道气法卤水净化技术与机械热压缩（MVR）制盐技术组合方案

技术介绍：来自矿山的卤水首先经过石灰—烟道气法卤水净化技术，将卤水中所含有的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 除去，得到精制卤水。精制卤水经过预热后进入到制盐蒸发罐内，在此制盐蒸发系统中，由蒸发排出的二次蒸汽经过压缩机压缩提高温度和压力后，再进入此蒸发罐内蒸发浓缩卤水，析出的盐浆经过蒸发罐盐腿淘洗后排出，而后离心、干燥得到成品盐。组合技术方案示意图见图 5.2。

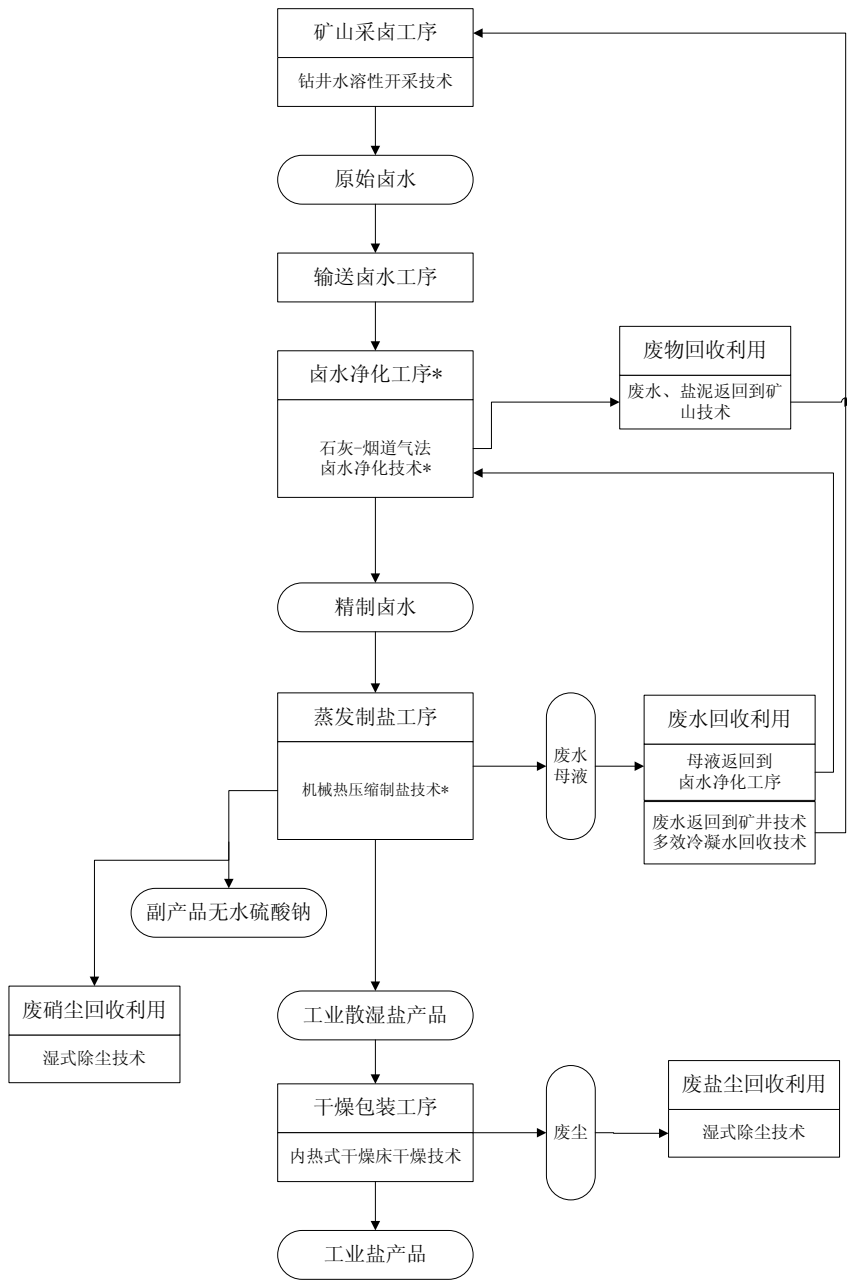


图 5.2 石灰—烟道气法卤水净化技术与机械热压缩（MVR）制盐技术组合方案示意图

技术适用条件：适用于井矿盐卤水、海水卤水生产精制盐。

可实现的节能减排水平：原料能源消耗为原卤消耗 10.5 标方/吨盐硝，新鲜水耗 0.33 吨/吨盐硝，蒸汽消耗 0.30 吨/吨盐硝，电耗 130 千瓦时/吨盐硝，全部回收制盐母液，减少 CO₂ 排放量为 0.07 吨/吨产品。

技术经济分析：以年产 100 万吨精制盐为例，设备投资 25000 万元，基建投资 10000 万元，运行成本 150 元/吨盐硝。

工程实例：该工艺组合技术已在中盐金坛盐化股份有限公司实际应用，运行效果较好，产品成本较低，全部回收制盐母液，减少了 CO₂ 排放量 7 万吨，提高了企业经济效益，保护了环境。

第六章 节能减排新技术动态

6.1 海水机械热压缩（MVR）制盐技术

技术介绍：主要将运用于井矿盐卤水的机械热压缩（MVR）制盐技术应用用于含有多种成分的海水饱和卤水制盐工艺。高钙镁含量、高沸点升的海水饱和卤具有较高含量的钙、镁、硫酸根等离子，饱和时沸点较高，在制盐过程中需将各种化学成分有效分离。因此，不能照搬井矿盐卤水生产工艺，需依据其原料成分不同，确定机械式蒸汽再压缩机系统、卤水蒸发结晶系统、二次蒸汽洗涤系统、盐浆洗涤系统、卤水预热系统、石膏分离系统、冷凝水回收系统等工序的关键技术与控制参数；确定设备选型及材质。工艺流程示意图如下，技术处于产业化阶段。

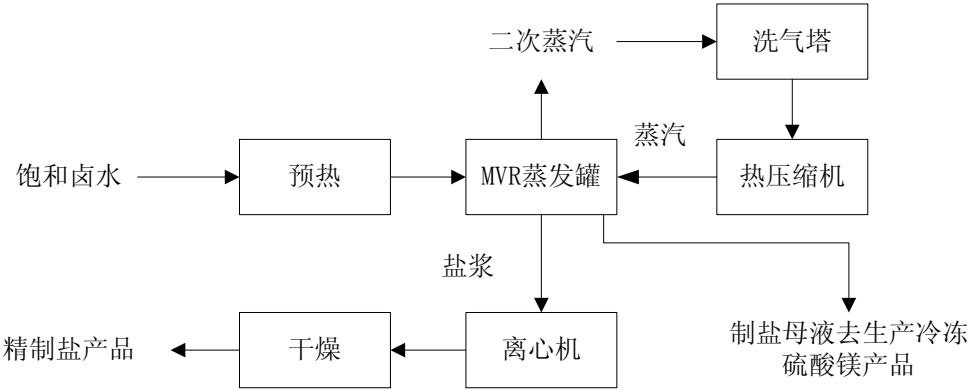


图 6.1 海水机械热压缩（MVR）制盐技术工艺流程示意图

技术试验示范效果：该项技术在天津长芦汉沽盐场有限责任公司实施，正建设年产 30 万吨真空精制盐生产线。吨盐产品蒸汽消耗指标低于 0.2 吨，耗电 150 千瓦时（含干燥能耗）。

技术投资及效益分析：该项技术研发经费 2700 万元。项目建成后节约土地 3500 亩。

技术应用前景分析：项目完成后，可在沿海地区制盐企业推广。

技术知识产权情况：项目将形成的专有技术和专利由中盐制盐工程技术研究院和天津长芦汉沽盐场有限责任公司共同享有。