

综合利用

(化 工)

上海市城市建设局革委会三废组 编

上海科学技术情报研究所

综 合 利 用

(化 工)

上海市城市建设局革委会三废组编

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海东方红印刷厂印刷

*

1971 年 10 月出版

代号: 1634035 定价: 0.10 元

(只限国内发行)



毛主席



416038135

人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

备战、备荒、为人民。

“互通情报”。



前 言

春风杨柳万千条，六亿神州尽舜尧。上海工交战线的广大职工，遵照毛主席“人民群众有无限的创造力。他们可以组织起来，向一切可以发挥自己力量的地方和部门进军，向生产的深度和广度进军，替自己创造日益增多的福利事业”的教导，狠批叛徒、内奸、工贼刘少奇推行的“利润挂帅”、“洋奴哲学”、“爬行主义”、“三废难免”、“得不偿失”、“只管生产，不搞工业‘三废’综合利用”的反革命修正主义路线。进一步认识到搞不搞“三废”综合利用是执行什么路线的大问题。他们坚决执行伟大领袖毛主席“鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义”总路线的伟大方针，发扬“一不怕苦，二不怕死”的革命精神，大搞“三废”综合利用。几年来，为社会主义建设提供了大量物资，减轻了“三废”的危害。这是毛主席革命路线的伟大胜利。

现选择1970年在上海技术革新展览会综合利用馆展出的部分综合利用项目，汇编成化工、冶金、医药、染料、纺织等五个专辑，以便“互通情报”，进一步推动综合利用工作的开展。

因我们水平有限，错误缺点一定不少，请广大革命同志予以批评指正。

上海市城市建设局三废组

1971年11月

目 录

前言

- (1) 用烟道废气中的二氧化碳代替硫酸分解酚钠 … 1
- (2) 氢氟酸生产的“三废”综合利用 …… 9
- (3) 四氟乙烯废气制二溴四氟乙烷 ……13
- (4) 利用氯乙酸母液生产二氯醋酸甲酯 ……16
- (5) 焦炉煤气脱硫新工艺
——改良蒽醌二磺酸钠法回收硫氰化钠……24
- (6) 焦炉煤气终冷塔含氰废水生产黄血盐 ……29
- (7) 焦炉煤气砷碱脱硫废水提取硫氰化钠 ……32
- (8) 硼矿渣制取七水硫酸镁 ……37
- (9) 利用白油下脚代替菜油 ……42
- (10) 阴沟废油提取油脂 ……44

用烟道废气中的二氧化碳 代替硫酸分解酚钠

上海杨树浦煤气厂

酚类产品是炸药、医药、农药、塑料合成纤维等工业的原料。过去，从煤焦油中分馏出酚油及含酚废水均采用硫酸法分解酚钠以提取酚类产品的。此法不但需耗用大量的硫酸，而且，外排的硫酸钠废液含酚浓度达 5,000 毫克/升以上，既损失了酚，又严重地污染了黄浦江、苏州河的水质。

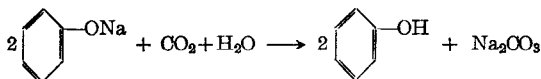
在史无前例的无产阶级文化大革命中，我厂广大革命工人为落实毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针，遵循毛主席关于“我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国”的教导，对我厂现有粗酚生产的硫酸分解酚钠流程进行大胆革新，豪迈地提出了“向废气要硫酸和烧碱”的口号，发扬一不怕苦、二不怕死的革命精神，向烟囱开刀，仅化了半个月时间，就铺设完成了直径 150~200 毫米的 300 米长管道，用我厂炭化炉燃烧室的废气中二氧化碳（浓度 15~17%）分解酚钠，并回收烧碱，于 1970 年 9 月下旬投入正常生产。

新工艺与硫酸分解法相比，不但克服了消耗硫酸，废液含酚高和设备腐蚀严重等缺点，而且具有酚的回收率高（约提高 2% 以上）、产品质量好，操作较为安全等优点，分解后还可回收烧碱，供循环提酚使用。以铁的事实打破了外国洋专家所提出的

“一定要用含二氧化碳 30% 以上的石灰窑气才能使酚钠起分解作用”的洋教条，闯出了我国酚钠分解的新道路。

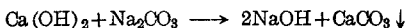
一、二氧化碳分解酚钠原理

酚钠是一种强碱弱酸所成的盐，任何一种酸性比酚强的酸都可以分解酚钠。近代生产上一般所采用的仅有硫酸分解，而用二氧化碳分解酚钠的反应如下：

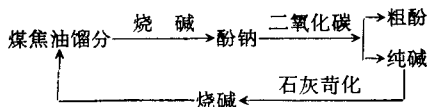


反应在水溶液内完成，生成的粗酚与碳酸钠水溶液按其比重差而自然分层。

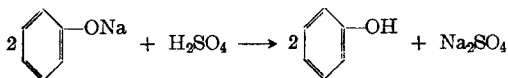
碳酸钠(纯碱)用石灰苛化后得烧碱：



苛化所得之烧碱又可重新用于煤焦油馏分的脱酚，这样烧碱便形成了闭路循环，不再有废液外排。



如用硫酸法分解酚钠，其反应如下：



二、烟道废气中二氧化碳分解酚钠流程

用炭化炉烟道废气中二氧化碳分解酚钠的流程见下图。

自炭化炉顶部废热锅炉出口管引来的 200℃ 左右的烟道气 (含二氧化碳 16%，氮 81%，氧 3%)，经除尘器后进入直接喷淋式冷却器，冷却到 40℃ 左右，由罗茨鼓风机经孔板流量分别压送至 #1 分解塔的上、下两段的底部及 #2 分解塔的底部。

酚钠贮槽内的酚钠由齿轮泵经加热套管压送到 #1 分解塔, (塔系直径 800 毫米, 高 16 米的钢板塔, 分两段填充瓷环 ($25 \times 25 \times 3$ 毫米), 上段 5.7 米高, 下段 5.6 米高, 塔的底部是直径为 1,000 毫米, 高 3 米的分离器)。酚钠加热到 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 由顶部喷淋, 与上升的烟道气逆流接触, 进行上段分解, 然后再流入下段, 再与底部进入烟道气分解。保持反应温度在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 之间。生成的粗酚初次产物在分离器内与纯碱水溶液分离, $10 \sim 15\%$ 浓度的纯碱液流入碱液槽, 粗酚进中间槽。

经过上、下两段分解得到的粗酚初次产物中, 尚有一部分高沸点的酚盐未能完全分解, 在一些国外资料中介绍用硫酸进行再分解, 而我厂仍用二氧化碳在 #2 分解塔内进行再分解, 获得了成功可彻底不用硫酸。#2 分解塔系直径 500 毫米, 高 8 米的钢板塔, 填充瓷环 ($25 \times 25 \times 3$ 毫米) 高 6 米, 塔的底部是分离器, 直径 700 毫米, 高 3 米。将中间槽内粗酚经齿轮泵送至 #2 分解塔, 顶层喷淋, 与进入塔底的烟道气逆流接触, 进行再分解反应, 反应后粗酚经酚碱分离器将碱液分去, 粗酚流入粗酚贮槽, 作为酚精馏的原料, #2 分解塔内温度仍保持在 $50 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 之间。

#1 分解塔(上、下两段)和 #2 分解塔逸出的废气经酚液捕集器后放空。

分解酚钠后所生成的纯碱液, 由泵抽送至苛化器, 在机械搅拌下, 由电动葫芦将石灰装入苛化器, 继续搅拌至纯碱中游离碱 $< 1.5\%$ 时, 静置分层, 为了增大碳酸钙颗粒, 利于沉淀分离, 苛化器内通入间接蒸汽, 加热到 95°C 左右。所得 10% 左右浓度的烧碱液放入烧碱液槽, 并由泵抽送至蒸发器进行浓缩后放入浓烧碱槽。蒸发器顶逸出之水蒸汽经冷凝器后排入下水道。(目前提酚用的烧碱浓度在 10% 左右, 不需要再进行蒸发浓缩)。

苛化器内的碳酸钙泥渣放入真空过滤机过滤，过滤时用水冲洗滤饼，所得含4~5%烧碱的滤液，经真空稳压罐放入稀碱槽送至蒸发器浓缩，过滤机中滤饼(碳酸钙和未反应的石灰)铲下外排，目前此碳酸钙渣，还没有利用，尚在研究。

三、生产操作情况

1. 新工艺自去年九月投产以来，生产很稳定，分解塔分解效率始终在99%以上，表1为其操作数据。

从表1可看出，在保证分解效率为99%的前提下，酚钠处理量可达1,650~1,749公斤/米²·时，这与苏联用含30%二氧化碳的石灰窑气相比，处理量要大2~2.5倍。

2. #2分解塔操作的效果也十分显著，(表2)。从表2中看出，虽然#2分解塔二氧化碳耗用量比#1分解塔大为减少，几个月的生产实践证明，#2分解塔的作用是不可忽视的，因从#1分解塔所得的粗酚中，含有一部分未分解的高沸点酚钠，使粗酚的粘度增高，给粗酚精馏带来了困难，经#2分解塔再进一步分解后，粗酚的粘度显著下降，而且从表3，表4看出粗酚干点有所提高，酚类产品回收率亦有增加，残渣产率下降，残渣软化点升高。

3. 新工艺投产后所得的酚类产品，色泽透明而白，不刺鼻，不含硫化物，用户反映质量比用硫酸分解(不锈钢蒸馏釜蒸馏)的产品还要好。

4. #1分解塔及#2分解塔的加热保温问题。从对#1分解塔和#2分解塔的热平衡得出，两塔均需外界补充热量。在使用大量过剩烟道气时更显得突出，尤其在#2分解塔中因粗酚粘度高，流量小，仅为齿轮泵能力的15%，用旁通回流来控制流量，很难达到均匀持续的要求，因此流量时大时小，时断时续，故而很难保持塔内反应温度在55°C左右，经对粗酚管，废气管和对塔

表 1. #1 分解塔操作数据

序号	项 目	单 位	I	II
1	进塔烟道气中二氧化碳含量	%	16.4	16.2
2	出塔上段第 I 节时二氧化碳含量	%	9.4	7.8
3	出塔上段第 II 节时二氧化碳含量	%	12.5	13.4
4	出塔下段第 I 节时二氧化碳含量	%	15.2	12.8
5	出塔下段第 II 节时二氧化碳含量	%	16.0	14.8
6	酚钠中含酚量	%	19.3	20.0
7	酚钠流量	公斤/时	829.0	880.0
8	以酚钠计塔的操作强度	公斤/米 ² ·时	1650.0	1749.0
9	分解酚量	公斤/时	154.0	170.0
10	上段塔烟道气流量	米 ³ /时	200.0	200.0
11	下段塔烟道气流量	米 ³ /时	200.0	200.0
12	上段塔耗用的二氧化碳量	米 ³ /时	14.0	16.8
13	下段塔耗用的二氧化碳量	米 ³ /时	2.4	6.8
14	理论需用的二氧化碳量	米 ³ /时	17.2	20.4
15	分解塔总耗用的二氧化碳量	米 ³ /时	16.4	23.6
16	二氧化碳总供给量	米 ³ /时	65.6	64.8
17	二氧化碳过剩使用量	%	300.0	174.6
18	碳酸钠(纯碱)比重	20°/4°	1.14	1.13
19	含碳酸钠	%	11.0	10.8
20	上段塔底的碳酸钠中含酚量	%	1.0	1.0
21	下段塔底的碳酸钠中含酚量	%	0.2	0.2
22	分解效率	%	99.0	99.0

的加热保温处理后,操作达到稳定。

5. 生产实践证明用含二氧化碳 15~17% 的烟道气分解酚钠在技术上是可靠的,经济上是合理的,符合多快好省的精神,根据上海焦化厂及镇江焦化厂的试验证明用 6~8% 的低浓度烟道气(相当于焦炉的烟道废气)分解酚钠也获得成功。

操作数据附表如下:

表 2. #2 分解塔操作数据

序号	项 目	单 位	I	II
1	进塔烟道气中二氧化碳含量	%	16.4	16.2
2	出塔烟道气中二氧化碳含量	%	14.4	15.0
3	粗酚流量	公斤/时	151.6	177.0
4	烟道气流量	米 ³ /时	90.0	90.0
5	二氧化碳耗用量	米 ³ /时	1.8	1.08
6	二氧化碳供给量	米 ³ /时	14.8	14.6
7	二氧化碳过剩使用量	%	722.0	1250.0

表 3. 酚类产品产率比较

名 称	单 位	硫 酸 分 解 法	二 氧 化 碳 分 解 法
苯 酚	%	1.47	1.34
邻 甲 酚	%	4.41	5.12
间 对 甲 酚	%	3.75	4.33
二 甲 酚	%	6.61	7.50
三 甲 酚	%	1.60	1.11
合 计	%	17.84	19.40
酚残渣软化点	°C	80~145	90~165

表 4. 粗 酚 分 析 数 据

名 称	单 位	#1 分解塔后取样	#2 分解塔后取样
比 重		1.061	1.056
水 分	%	13.0	12.0
蒸馏馏分(干基) 0~180°C	%	3.7	3.7
180~195°C	%	3.2	3.5
195~205°C	%	46.0	46.4
205~217°C	%	28.7	29.0
217~227°C	%	—	3.7
残 渣	%	18.4	13.7
合 计	%	100.0	100.0

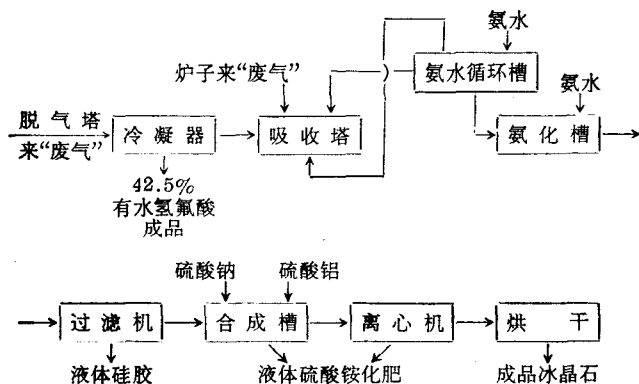
生产氢氟酸中产生的“三废” 的综合利用

上海电化厂

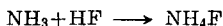
我厂在生产氢氟酸过程中有大量的“废气”、“废液”和“废渣”产生。文化大革命前,由于受到叛徒、内奸、工贼刘少奇一套“利润挂帅”、“专家治厂”、“只管生产,不管三废”的反革命修正主义企业管理路线的影响,“废气”危害着职工身体健康和农作物的生长。为了解决“废气”问题,只依靠少数“专家”权威,化了八万元的巨资,结果设备成了一堆废铁,连厂房也受了严重腐蚀而致倒塌。“废液”流入黄浦江严重地污染水质。“废渣”也堆满场地,严重地威胁着生产。经过无产阶级文化大革命的锻炼,氢氟酸工段广大工人群众和技术人员,遵照毛主席关于综合利用的教导,在厂党委和厂革委会的积极支持下,决心变“废”为宝,变“害”为利。1967年在吴淞水泥厂配合下,将“废渣”硫酸钙做成无熟料水泥,1970年将“废液”用氨水中和做成硫酸铵化肥,又将“废气”回收做冰晶石,为炼铝工业提供了主要原料。1971年工人同志又增加了冷凝器和尾气吸收塔,进一步解决了“废气”。几年来,我工段的“三废”基本上得到了综合利用。

一、“废气”综合利用制冰晶石

1. 生产流程 “废气”含氟化氢(HF)42%,二氧化硫(SO_2)13%,氟硅酸(H_2SiF_6)33%,杂质12%,经氨水吸收,再经氨水中和,加硫酸铝、硫酸钠合成为冰晶石(化学名称为氟铝酸钠 Na_3AlF_6)。流程如下:



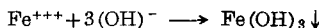
2. 化学反应 萤石粉和硫酸经转炉产生的氟化氢气体, 经粗馏塔和脱气塔出来的“废气”, 及炉子里出来的“废气”, 含氟化氢一般在 40% 左右, 经冷凝器回收有水氢氟酸后进入聚氯乙烯塑料填充吸收塔, 用 5% 氨水以 101 型塑料泵进行循环吸收。吸收液比重达到 1.07 以上, pH=6 左右时则将吸收液用塑料泵打到氨化槽。反应作用如下:



在氨化槽中加入氨水进行氨化, 达 pH=7~8 时, 硅胶(SiO_2)析出:

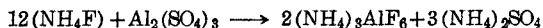


铁磷杂质也沉淀析出:

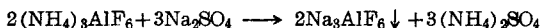


生成的氟化铵(NH_4F)用板框式过滤机进行过滤, 除去硅胶(SiO_2)。滤液用塑料泵打至合成槽, 该槽内衬橡胶, 并装有搅拌器, 滤液经分析含氟量, 用蒸汽进行加温, 合成温度为 75~85°C, 先投入固体硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 用量为滤液中含氟量的 30%, 产

生如下反应:



然后加入固体硫酸钠 (Na_2SO_4) 用量为滤液含氟量的 27% 反应式如下:



合成完毕后须进行冷却, 为了加快冷却速度, 将合成槽放满水, 搅拌 5 分钟, 沉淀 2 小时, 使其分层, 用虹吸管将其上层清液吸去, 再加清水, 反复 2~3 次, 当合成槽温度降到 30°C 时, 即可进入三足式离心机进行脱水。在进行离心机脱水操作前, 先将合成槽上部清液用虹吸管将水吸去, 以缩短过滤时间, 滤液用作硫酸铵化肥用。经离心脱水后的冰晶石 (氟铝酸钠 Na_3AlF_6) 置铝盘中烘干。然后包装入聚氯乙烯塑料袋内, 每包 40 公斤。

3. 冰晶石 (氟铝酸钠 Na_3AlF_6) 成品的用途、性质和规格。

冰晶石主要为炼铝工业的原料, 玻璃搪瓷工业原料, 也用于农业杀虫剂。分子量 210, 比重 2.9~3。

成品规格为:

氟含量 (F) > 53%	铝含量 (Al) > 13%
钠含量 (Na) < 31%	铁含量 (Fe_2O_3) < 0.1%
二氧化硅量 (SiO_2) < 0.9%	硫酸盐含量 < 1.2%
水含量 < 0.8%	

二、“废渣”的综合利用做无熟料水泥

萤石粉和硫酸除生成氟化氢外, 尚有“废渣”硫酸钙产生, 反应式如下:



生产一吨氢氟酸约有“废渣”4~4.5 吨。其成份为氟化钙 4.16%, 硫酸钙 84.81%, 硫酸 10.09%, 水 0.94%, 以前用氢氧化钠水溶液中和, 不仅浪费物资, 而且占用了一块很大的场

地。工人同志首先实现了以石灰下脚代替液碱的改革，后来又在1969年造了一座水泥高位槽，采用了干法出渣，作为水泥的原料。1971年采用了密闭化管道，用绞龙输送，加入石灰下脚，中和过量的硫酸，使气体也得到了改进，工艺更趋完善。

三、存在问题和今后改进方向

1. 粗馏塔釜的废酸，目前是送人民公社综合利用做化肥硫酸铵的，今后打算从废酸中回收氢氟酸，硫酸循环使用。

2. 冰晶石生产过程中，有大量滤渣，硅胶(SiO_2)含量约60%左右，目前尚未进行回收利用。

3. 吸收循环泵，易腐蚀，耐腐蚀材料尚须进行选择试用。