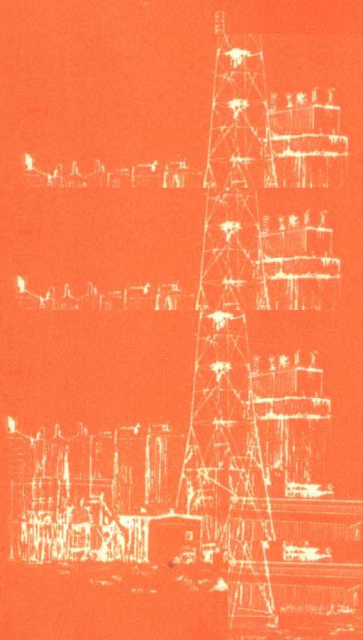


化工厂废料废热的综合利用

秦作德



科学普及出版社

化工厂廢料廢熱的綜合利用

秦 作 德

科学普及出版社

1958年·北京

本書提要

在化工厂的生产中，常常排出大量廢料和廢热。如果能利用这些廢料和廢热，就可扩大工業原料来源，改进生产过程，改善工厂附近环境衛生，达到增产节约的目的。本書結合我国化学工業的情况，概括地介紹了廢料廢热綜合利用的实际途徑，可供各化工厂技術人員和管理干部使用，也可以供領導工業建設的党政干部参考。

总号：751

化工厂廢料廢热的綜合利用

著 者：秦 作 德

出版者：科 学 普 及 出 版 社

(北京市西便門外都家灣)

北京市書刊出版登記證出字第09

發行者：新 華 書

印刷者：北 京 市 印 刷

(北京市西便門南大街21号)

开 本：787×1092 毫

1958年7月第1版

1958年7月第1次印刷

印 张：12

字 数：14,000

印 数：6,400

統一書号：15051·111

定 价：(9)1角1分

目 次

廢料和廢熱的來源	1
廢料和廢熱利用的意義	2
廢料和廢熱利用的經濟效果	4
化工廠廢料廢熱綜合利用的方向問題	5
附錄	20

廢料和廢熱的來源

在化學工廠的生產過程中，除了得到所需要的產品外，常常還排出大量的暫時無法利用的物質，這些物質叫做廢料。廢料可能是固體，也可能是液體或氣體。同時由於化學變化的發生，也產生了大量的廢能。其實，廢料與廢能都是一個歷史名詞，在社會主義條件下，隨著原材料和能的全面綜合利用，以及生產技術的不斷革新，“廢料”和“廢能”這兩個名詞將會逐漸消失。

廢料和廢能從何而來呢？例如在硫酸工廠中，每生產 1 噸硫酸就要從焙燒爐里排出 0.78 噸的礦渣，一個年產 16 萬噸的硫酸廠，五年之後就需占用 150 畝大的堆渣場；在生產硫酸的同時也從焙燒爐里排出大量的廢熱，在同樣規模的硫酸工廠里，如果將排出的廢熱用來加熱鍋爐，就可以發出 20 噸/時的高壓（40 氣壓）過熱蒸汽；如用這些廢熱來發電，可發電 2,500—3,000 瓩。又如，在生產氮肥的過程中，每生產一噸合成氨，在轉化法制氫的氣體淨制過程中，就放出 2 噸二氧化碳氣體。一個年產十萬噸的合成氨廠每年就要把 20 萬噸的二氧化碳氣白白地放入空氣中。再如以索爾維法生產純鹼的工廠里，每生產一噸純鹼大約要從蒸餾工段排出 10 立方米的蒸餾廢液，一個日產一千噸純鹼的工廠，所排出的廢液，十年內就可匯集成 15,000 畝大、3 米深的“白海”。

廢料和廢熱利用的意義

廢料和廢熱利用的意義是很大的。一方面，對一個化學工作者說，想法使地球上已知的 102 種元素●（現在工業中應用的約有 80—85 種）盡量為人類造福，是一種神聖的職責；另一方面，我國是一個人多地少的國家，為了建設社會主義社會，不依照“地盡其利、物盡其用”的原則來經營化學工廠，是不能滿足六億人民需要的。具體地說，廢料和廢熱利用的意義有以下四點：第一，擴大了工業原料的來源，使國家的資源得到充分的利用。“從廢料中可以檢出黃金”的比喻，絲毫也不是夸大的。例如在焙燒硫鐵礦製造硫酸的工廠里，以往我們一直將焙燒後的礦渣看作討厭的廢物了而拋棄，只是在最近二年，才開始注意將礦渣作為煉鐵的原料。但在國外對硫鐵礦渣的綜合利用已達到很高的水平。例如西德有一家煉銅廠，專靠收集硫鐵礦渣作為該廠的生產原料，該廠從礦渣中將微量有色金屬和貴金屬提取後，再將剩下的氧化鐵賣給煉鋼廠，該廠每年處理礦渣 200 萬噸，獲得銅 2 萬噸、鈷 1 千噸、鉛 1 千噸、鋅 3 萬噸、銀 50 噸、金 2 噸，還有其他銻、鎘等金屬。第二，可免除生產過程中額外的負擔與麻煩。例如，在內地建設索爾維純鹼廠，就常常因為大量的廢液無處排泄，而不易找到經濟合理的廠址；又如電解食鹽廠的副產品氫氣，如果不加以利用，反而需要設法把它排入空氣中，因為它的溫度高、含水量大，需要排空的設備就很多，管理也不方便。更主要的是氫氣易燃，放入空氣中非常危險，一定要和許多別的車間保持較遠的距離，雷雨季節還往往因氫氣管受雷擊而着火，引起停工事故，1957 年沈

● 第 102 號元素為新近發現之人造元素鐳 No.

陽某化工厂即曾因氯气管触雷起火，引起停工事故，造成損失。因此，采取積極方法利用廢物、馴服廢物，也是保證安全生产的有力措施。第三，可以改善工厂附近的环境衛生。例如有色金屬工厂的烟囱里，每天要冒出大量含有二氧化硫的毒烟，影响附近居民的健康，并且使附近的树木和庄稼都枯萎。以沈陽一个冶煉厂烟囱里放出的廢气来看，其中平均就含有1%的二氧化硫，如果將每日放出的有毒气体的总数量折算成100%的二氧化硫，就約計250吨，因此，無論从环境衛生着眼或从經濟观点着眼，这些二氧化硫含量很少的气体，都应该用化学的方法加以濃縮利用。再如接触法硫酸工厂經轉化吸收以后的尾气，經常还含有0.2—0.35%的二氧化硫气体，在轉化效率較低的工厂里，如果不把这些廢气回收利用而放走，就將損失相当硫酸产量的3—7%，对环境衛生也將产生不良的影响。第四，廢料及廢热的利用程度，标志着一个国家化学工業發展的技术水平。正如一个不好的縫衣匠裁同样一套衣服要多費几尺布一样，一个产生大量廢料而不能加以利用的工厂，其工艺过程怎能算作完善呢？随着工艺技术与化学生产的不断改进，綜合性的工艺过程所占据的地位將一天比一天重要，通过綜合性化学工艺过程，人們將有可能將原材料所含的各种成分，全部制成有用的产品；大家都知道民主德国是世界上化学工業最發達的国家之一，民主德国的化学工業之所以發達，并不是由于他們在化学原料方面得天独厚；相反地，它是一个工業資源相当不足的国家，唯有“褐煤”是它們化学工業与动力工業之宝，利用“褐煤”所制出的化学产品，屬於吃、穿、用方面的，就不下千余种之多。

廢料和廢熱利用的經濟效果

再从經濟效果上看，利用廢料与廢熱的意义也是很大的，
这可从下表得到說明。

来 源	廢料名称	排 出 定 額	排 出 总 数 量	可 回 收 实 物 数 量	回 收 价 值
硫酸厂	硫鉄矿渣	0.78吨/1吨酸	125,000吨/年 (16万吨硫酸厂)	可煉鉄6.5万吨	90万元/年 (以矿石价計)
	廢熱	1吨汽/1吨酸	160,000吨/年 (16万吨硫酸厂)	煤2.7万吨/年	64万元/年 (以蒸汽价計)
氮肥厂	二氧化碳气体	2吨/1吨氨	200,000吨/年 (10万吨氮肥厂)	石灰石50万吨/年	300万元/年 (以石灰石价計)
食鹽电解厂	氫气	275立方米/1吨碱	825万立方米/年 (3万吨燒碱厂)	可制氨0.4万吨/年	40万元/年 (以氫气价計)
重鈣(重过磷酸鈣)磷肥厂	含磷石膏	1.7吨/1吨重鈣	360,000吨/年 (20万吨重鈣)	26万吨干石膏/年,可制硫鉄21万吨	400万元/年 (以石膏价計)
电石厂	电石渣	4.88吨/1吨乙炔	190,000吨/年 (24万吨电石)	熟石灰19万吨/年	60—100万元/年 (以熟石灰价計)
	一氧化碳气体	230立方米/1吨电石	55,000,000立方米/年 (24万吨电石)	煤2万吨(如用它制合成氨,相当造气用焦炭2万吨)	30万元/年(以煤价計)或90万元/年(以焦炭价計)
普鈣(过磷酸鈣)磷肥厂	含氟气体	—	— (20万吨普鈣厂)	冰晶石1,100吨/年 氟化鋁800吨/年	80万元/年 (利潤)
鉀肥厂(以明礬石为原料)	殘渣	2.4吨/1吨混肥(干的)	430,000吨/年 (18万吨鉀肥厂)	鋁氧10万吨/年 (可制得純鋁5万吨)	300万元/年 (以殘渣价計)

因此，为了尽快地建成社会主义，为了在十五年或更短時間內赶上和超过英国，在化学工業的綜合利用方面，也必須貫徹鼓足干劲，力爭上游，多快好省的总路綫。

化工厂廢料廢热綜合利用的方向問題

根据党中央的指示，第二个五年計劃中化学工業的基本任务是解决六亿人民的吃飯穿衣問題；因此，今后五年中我們將建成几千万吨的化学肥料工厂和数百万吨的酸碱工厂，并建成有机合成化学工業的基础；根据全党办工業、全民办工業的方針，这些工厂不仅分布在一些大的工業基地里，而且將面向全国，在大小城乡遍地开花，促成农业化学化，因此考虑怎样在有利的条件下綜合利用化学工厂中排出的廢料及廢热是一个现实性的問題，否則將給国民經济帶來很大的損失。茲仅提出化学工厂中廢料与廢热利用的一些主要課題，与讀者討論于后。

电解食鹽工厂副产氫气的利用

在电解食鹽的过程中，每生产一吨燒碱，就要同时在陽極上放出 886 公斤氯气，和在陰極上放出 275 立方米氫气；但以往工業上所需要的常常是燒碱和氯气；貴重的氫气大部分都被当作“廢气”放入空中了。电解厂副产氫气的純度很高，一般經過冷却及洗滌后，含氫都可在 99.5% 以上，如果是按照一个年产燒碱 30,000 吨的工厂計算，每年就有 825 万立方米（或 750 吨/年）高純度的氫放掉，如不加以利用这是很可惜的。

根据目前我国的情况，氫气可有好几个利用方面：

第一，供作合成氨的廉价原料。利用电解厂高純度的氫气直接与氮气混合作为合成氨的原料，可以免除用其他繁瑣的工序来制氫气，这样所省掉的造气与精煉車間的投資一般占合成氨車間投資的 40%，因而采用电解厂副产氫气制造合成氨的單位投資（300 元/每吨氨），一般要比焦碳气化法（500 元/每吨氨）便宜 30% 以上，其生产成本（140 元/每吨氨）也比焦碳气化法（210 元/每吨氨）便宜得多。而且小型的压缩机与合成設備制造

比較簡單，供應問題容易解決。再就國外情況看，美國在 1954 年至 1955 年度生產合成氨的氫氣中就有 5.2% 來自電解廠的副產，利用副產氫氣生產氨的車間規模，大的有日產 16 噸的，小的有日產 3 噸的，成本都很便宜；加拿大也有日產量 8 噸的類似工廠。因此，利用電解廠副產氫氣製造合成氨，是一個比較現實的方向，製成的合成氨可就近供應附近工業使用，或製成化學肥料滿足農業需要。如果製成化學肥料，一個年產 30,000 噸，燒鹼的工廠所副產的氫氣，就可以製成 16,000 噸硫酸銨，用這些硫酸銨肥田，每年可增產糧食 1 億 1 千 2 百萬斤，這樣就可以解決 28 萬人一年的吃飯問題。

第二，在一定生產條件下，用來作合成纖維卡普隆。每生產一噸卡普隆除了需要 1,100 立方米的純淨氫氣外，還需要 1.25 噸苯酚、1.2 噸液氨、2.1 噸發煙硫酸、1.25 噸亞硫酸銨及 0.9 噸的液體二氧化硫。由於需要的原料很多，這種製造卡普隆的條件不是任何地方都能具備的。而且卡普隆的規模不大時（例如年產燒鹼 30,000 噸的工廠副產的氫氣只能製成 80 噸左右的卡普隆），如果還要自制苯酚，在本廠加工環己酮，那麼，就一定使工序增多，設備複雜，不僅管理不便，而且成本將大大提高；如果苯酚由外廠供應，環己酮也運到外廠加工，那麼，為了消耗一點氫氣而往返運送原料，不僅不經濟，也不是永久性的作法。因此，利用副產氫氣來生產卡普隆，必須是在有足夠氫氣和能夠從原料到成品的整體生產條件下，才是最為有利的。

第三，以氫氣代煤作為燃料。氫氣的發熱量是 28,700 大卡/公斤，一噸氫氣可以代替 4.2 噸標準煤，僅相當於 95 元，而一般氮肥廠氫氣的分離成本却要 310 元/噸，因此，這也不是最理想的方法。另一方面，氫氣燃燒所需要的設備條件比較複雜，首先，應注意安全，在設備方面氫氣必須有較高的壓力

輸送和較大的貯氣櫃，才能保證火焰不致引入電槽，而且氫氣雖易燃，但火焰短，因此，加熱爐的形式也須很好設計。至于如何保證氣體的均衡供應(時停時燃，易引起爆炸)，如何選擇適當的噴嘴以及如何防止局部燒壞爐壁的現象，都要進一步研究解決。但預計困難不大，目前化工部研究院及設計院正在解決中。關於副產氫氣用作燃料的方法，目前在蘇聯、民主德國和印度都有實例可查。

第四，作其他用途。其他比較成熟的利用氫氣的方法，是作合成鹽酸、硬化油和壓縮氫。不過這些產品都存在着原料供應、產品銷路等的限制問題，況且它們消耗的氫氣都是很少的，所以，這不能作為一個方向去考慮。

純鹼廠蒸餾廢液的解決途徑

在以索爾維法生產純鹼的工廠里，存在着兩個嚴重的缺點：(1)鹽的利用率太低，在實際生產中，食鹽的全部利用率只有28%左右，其中鈉離子利用了70%左右，氯離子則全部沒有利用，都廢棄下水里。(2)每生產一噸純鹼，約有10立方米的廢液排出，其中除含固體物15%外，尚含有大量的氯離子，廢液的成分大致如下(單位是克/升)：

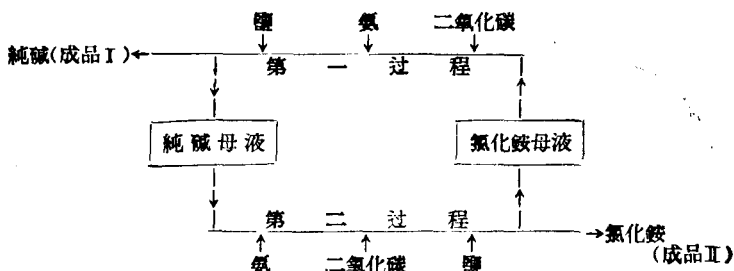
氯化鈉 (NaCl)	氯化鈣 (CaCl ₂)	二氧化矽 (SiO ₂)	碳酸鈣 (CaCO ₃)	氧化鈣 (CaO)	硫酸鈣 (CaSO ₄)	氫氧化鈉 (NaOH)	硫化鈉 (Na ₂ S)
39.9	98.25	6.93	5.36	3.36	0.652	0.0445	0.034

廢液中由於有鹽和氯根的存在，所以既不適於農田灌溉，又不宜於放入流量小的河水中(根據衛生部標準，河水含氯標準應為：氯化鈉不超過1,000毫克/升，氯根不超過2,000毫克/升，pH值在6.5與8.5之間)。因此，除非鹼廠靠近海洋或湖泊，否則廢液貯存的地方一定會變成草木不生的“白海”。由於上述兩

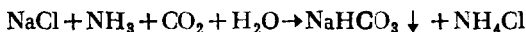
种原因，就向純碱工作者提出了这样的课题，就是如何將廢液变成有用，并如何設法提高鹽的利用率。

从根本上解决純碱生产中“廢液問題”及提高食鹽利用率的办法是采用“联合制碱”的办法，这个方法早为我国化学家侯德榜先生所提倡，并在解放后由前化工局在大連化学厂設立了中間試驗工厂，目前正在化工部的领导下，設計新的大型工厂，預計第二个五年計劃中在华北及华东地区將有数个大型的氨碱联合工厂投入生产。

联合制碱的基本道理是什么呢，就是將制碱的濾液不断地在生产过程中循环使用，在循环中还分离出另一种产品氯化铵，这样濾液就不再作为廢液排出。这个方法可用下面的簡單流程图来表示：

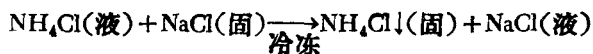


圖中第一过程是制碱过程，与索尔維制碱法基本相同，就是在适宜的条件下往氨、鹽水中，通入二氧化碳，將碳酸氫鈉沉淀出来，碳酸氫鈉經過煅燒，就得到产品純碱。它的化学反应如下：



第二过程是制铵过程，就是在濾碱液中采用加鹽和冷冻的办法（冷冻至 10°C 左右），將氯化铵结晶分离出来。其反应

过程如下:



联合制碱法有下列优点:

(1)在同一生产过程中可制得二种重要的化工产品,就是純碱和氯化銨,純碱的規格可达到含 Na_2CO_3 98%以上,含 NaCl 小于 1%,基本上与索尔維法純碱相近;氯化銨的規格可达到含 NH_4Cl 96%以上,含 NaCl 小于 2%,含氮量 25%,較硫銨为高,除对甜菜、烟草及塊根作物不适宜外(因氯化銨中的氯离子容易增加作物的水分),对其他农作物肥效均不低于硫銨。

(2)节省基本建設投資:估計建一个年产 5 万吨的氮肥厂及 16 万吨的純碱厂,如果分別建厂,基本建設总投資約需 7,800 万元,但采用联合制碱法时,由于純碱方面节省了石灰窑、蒸馏等車間,氮肥方面节省了硫酸及硫銨車間,仅需总投資約 6,000 万元,降低了总投資 20% 以上,当然建筑材料及劳动力也随之节省。

(3)降低了产品的生产費用,分別建厂时,硫銨的成本为 127 元,純碱为 120 元;联合建厂时每吨氯化銨(折成硫酸銨),成本为 90 元,純碱 78 元,后者比前者,在化学肥料(折成硫銨),每吨降低成本 37 元,純碱每吨降低 42 元,全年节约 1,400 万元,降低总成本 32%。

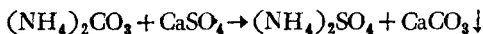
(4)节省了国家的資源:联合制碱法一方面可以將合成氨厂排出的廢二氧化碳气(每吨氨約排出 2 吨二氧化碳),加以利用,一方面可使鹽的利用率提高到 95% 以上。按上述規模計算,每年可为国家节省原鹽 5 万吨、蒸汽 16 万吨、石灰石 22.4 万吨、焦碳 1.3 万吨及硫鉄矿 15 万吨,同时避免了碱厂廢液廢渣的堆置問題。

但是目前还不能肯定地说联合制碱法就可以全部代替索尔维制碱法，因为这个方法的历史还短，还有待一定时期生产实践的証明。关于索尔维碱厂廢液的直接利用，苏联中央建筑材料研究試驗所曾研究了以 300 号波蘭特水泥作为主要材料，加入占水泥重量 10—100% 的廢液固体沉淀物，这样不仅可以节省石灰和水泥，而且因其中含有氯化鈣，还可以便利冬季施工；此外，廢渣掺和爐灰及泥土也可以制成中級或低級水泥。廢液本身經研究結果也可加于灰漿与混凝土中，以代替硬化时其中所需要的水分，这样就可以縮短建筑結構的交接期。这一方面还需要我国的有关研究部門，作相应的研究試驗。

磷肥工厂中排出的殘渣含磷石膏的利用

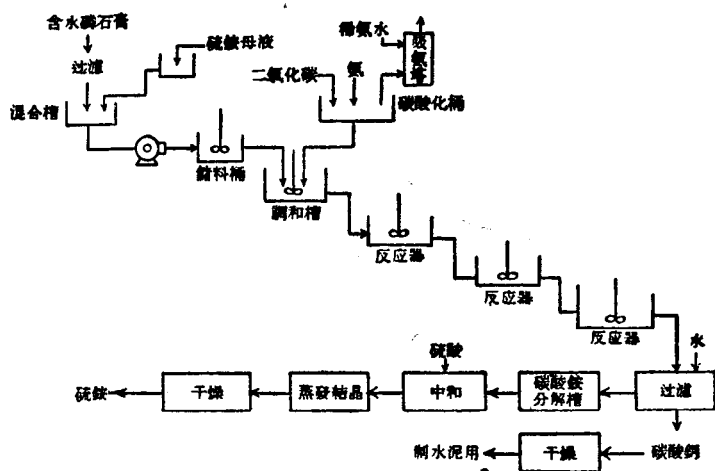
在生产重过磷酸鈣的工厂里，萃取磷酸的过程中，每生成一吨重过磷酸鈣，就要排出 1.5—1.7 吨的含磷石膏（含水分 30% 左右），这种磷石膏如不設法处理，几年之后就將堆集如山，給工厂帶來很大的麻煩。磷石膏的处理有以下几个方向：

第一，与合成氨厂联合生产硫酸銨。从萃取磷酸过程中排出的磷石膏，顆粒很細，不須粉碎加工、外运及采矿費用，因此，采用磷石膏就比采用天然石膏作硫酸銨，不論在投資上或生产費用上都要經濟些，同时，又因为这一方法所需要的二氧化碳是合成氨生产过程中排出的廢物，所以它的成本也比用硫酸法制硫酸銨便宜。利用氨、二氧化碳和磷石膏制硫酸銨的方法，是將研細后的石膏在碳酸銨的濃溶液內进行攪拌，引起下列反应：



由于生成的碳酸鈣較硫酸鈣的溶解度为小，因此能从溶液中沉淀出来。將碳酸鈣濾去后，剩下的就是含有硫酸銨的溶液。这溶液經過真空結晶器、离心机和迴轉干燥器后，就为成品。目前化工部已开始研究及設計此种氮肥及磷肥联合生产的

化学肥料工厂。每制一吨硫铵约需消耗二氧化碳气(按100%計)0.37吨、合成氨0.27吨、磷石膏(87%)1.6吨、硫酸0.05吨、电33—60度和蒸汽0.8—1.3吨。这个方法的大致流程如下:



上圖中含水磷石膏先經濾去水分，再与硫铵母液混合，用泵送至儲料桶中，然后在調和槽中与制备好的碳酸鈣溶液混合，再依次进入附有攪拌器的反应槽中，反应槽的温度維持在70°C左右，經反应2—3小时后，將硫铵母液与沉淀物碳酸鈣由过滤分离器分离开来，碳酸鈣經干燥后送去作为水泥的原料，硫铵母液則經過蒸发干燥等程序得到硫铵成品。

但是采用磷石膏制硫铵时，將排出另一种副产品碳酸鈣(每产1吨硫铵約排出1吨碳酸鈣)，当碳酸鈣中磷、錳、鈦、硫的含量小于2%时，氧化鎂的含量低于2.5%时，可以用以制造水泥。一个用石膏法年产20万吨的硫铵工厂，其副产碳酸鈣的数量可制成15万吨200标号水泥。如果，碳酸鈣的規格不

符合制造水泥的要求，則可直接將碳酸鈣与硫铵混合施于酸性土壤中，欧洲国家有这样应用的。

第二，利用磷石膏制硫酸。这种方法就是将磷石膏与焦炭、粘土、砂子等，在迴轉窑內煅燒，当温度在 $1,400-1,500^{\circ}\text{C}$ 的情况下，石膏分解成二氧化硫气体及氧化鈣，二氧化硫气体经过除塵及净化設備，送去制造硫酸；剩下的氧化鈣是副产的水泥熟料，每生产 1 吨硫酸可副产 1.2 吨水泥；在缺乏硫鉄矿的国家如英国及西欧国家，都有用天然石膏生产硫酸的工厂，其生产規模最大的有年产 20 万吨硫酸的。在一般情况下，采用石膏法生产硫酸，由于二氧化硫濃度低（7.5% 左右）及气体含灰塵多，須增加設備及投資，是不够經濟的；但在我国硫資源不够丰富的情况下，在产石膏的省分，也須要發展水泥工業时，采用石膏法制硫酸是有一定的經濟意义的。用石膏法生产硫酸与以其他原料制硫酸的比較如下（以年产 16 万吨硫酸計）：

	以硫磺 为 原 料	以尾砂(有 色金屬矿) 为 原 料	以硫鉄矿 为 原 料	以冶煉廢 气为 原 料	以石膏为原料	
					磷 石 膏	天然石膏
投 資 (萬元)	650	1,000	1,000	950	1,400	1,450 (不包括开 矿)
車間成本 (元/吨)	55—65	60—65	75—80	40—50	45—55 (扣除熟料)	55—65 (扣除熟料)

除非硫酸用作其他用途，在需要生产化学肥料的工厂里，用磷石膏制成硫酸，再与氨中和制成硫铵的方法，比用磷石膏直接与碳酸铵作用制成硫铵的方法，費用要高，二者的比較如下（按年产 20 万吨硫铵計）：

	以石膏与碳酸铵直接制成硫酸		用石膏先制成硫酸
	磷 石 膏	天 然 石 膏	再制成硫酸
投資 (萬元)	640	(不包括开矿) 740	1,550
車間成本 元/吨	109	122	106

氮肥工厂中廢二氧化碳气的利用

在以焦碳气化法制合成氨的工厂里，每生产 1 吨合成氨，就从水煤气水洗工段排出約 2 吨（折成 100%）的 85%—90% 的高濃度二氧化碳气体，按回收率 80% 計，可回收 1.5 吨（100%）左右，听任放掉，当然是很可惜的，因为在其他工厂里（例如純碱厂）还常常化費很高的代价来制取这种二氧化碳气，以满足工業需要。关于这种廢二氧化碳的利用，討論如下。

第一，制造尿素。

尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)是一种有前途的中性化学肥料，其含氮量約 46%，本身除用作肥料外，还可作塑料及动物飼料。尿素的制法系將二氧化碳气与氨在温度 $180^\circ\text{—}200^\circ\text{C}$ 及 200 左右压力下反应生成氨基甲酸铵($\text{NH}_2\text{COO NH}_4$)，再分解而成尿素与水。用半循环法制造尿素的簡單过程如下：

