

金属与  
无机废物  
回收百科  
全书

无机废物分册

冶金工业出版社

# 金属与无机废物 回收百科全书

(无机废物分册)

[美] M. 西丁 著

李怀先 译

刘泽芬 纪晨风 校

冶金工业出版社

# 金属与无机废物回收百科全书

(无机废物分册)

(美) M. 西丁 著

李怀先 译

刘泽芬 纪晨风 校

责任编辑 刁传仁

\*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 8 1/2 字数 223 千字

1989年9月第一版 1989年9月第一次印刷

印数00,001~2,400册

ISBN 7-5024-0384-1

---

X·17 定价 5.75元

## 代 译 序

无机化合物是指除碳以外的各种元素的化合物，简称无机物。绝大多数无机化合物都可归入氧化物、酸、碱、盐等四大类。人们经常接触到的水、食盐、化肥、水泥、玻璃、石灰、石棉、砖石及工业上常用的硫酸、盐酸、硝酸、纯碱、火碱等化合物都属无机物的范畴。到目前为止，已发现的无机物有几万种。

无机物是国民经济建设中最基本的原材料，用途最广，用量最大。但是长期以来，人们只重视无机物的生产和利用，不大注意从各种废物中回收和再生无机物。

近年来，随着我国经济建设的飞速发展，各工业部门产生的废弃物及城市垃圾明显增多。这些废弃物主要由各种无机物组成，它们严重地污染环境，已造成公害。

目前，人类越来越重视环境保护，采取了各种措施和手段来消除或减少废弃物造成的污染。而最积极、最稳妥的措施和手段，就是回收、再生和重新利用被废弃的无机物，变废为宝，化害为益。这样做还能节约能源、节约矿源、节约投资等，有十分明显的经济效益和社会效益。例如，在生产氧化铝过程中要产生大量赤泥，既污染环境，又占用大量耕地。现在人们已开始用赤泥制造水泥，其能耗大大低于用矿石生产水泥的能耗。这样，就达到了除弊兴利的目的。

我国无机物废料的回收再生工作同工业发达国家比较差距很大，有待我们倍加努力赶超。充分开发和利用第二资源这个巨大的宝库，造福人类，将是具有战略意义的工作。

为此，李怀先等同志翻译了美国出版的《金属与无机废物回收百科全书》一书，内容丰富，再生工艺先进。该书的出版将有助于从事废旧物资回收再生工作的同志借鉴和参考，也必定会进一步促进我国废旧物资回收利用工作的发展，有利于我国的“四

化”建设。

国家物资局金属回收局

一九八六年七月

## 译者的话

《金属与无机废物回收百科全书》(Metal and Inorganic Waste Reclaiming Encyclopedia)系美国马歇尔·西丁(Marshall Sitting)搜集、整理与编辑,由美国诺伊斯资料公司(Noyes Data Corporation)出版的有关废物回收再生丛书之一,其姊妹篇为《有机物与聚合物废物回收百科全书》(Organic and Polymer Waste Reclaiming Encyclopedia)。为了方便读者使用,分金属分册和无机废物分册出版,本书为无机废物分册。

原书共收录了300多项专利和美国有关部门的一些科技报告,并附有17种参考文献目录,说明了各种废料的来源和引起的问题,阐述了328种用之有效的处理与回收方法的方案及实例,用179幅流程图、配置图、设备图与大量具体数字及文字阐明了从矿山、冶炼、化工、军工、纺织、铸造、机械加工、电器与彩电生产、电镀、仪表、燃料与核燃料制备、酸洗、洗相、复印、炸药与焰火制造、造纸、制革、水泥生产与混凝土预制、玻璃制造等行业的废品、废料、废渣、废水、废气中以及城市垃圾中回收黑色金属、有色金属、放射性元素、稀土元素、化学肥料、催化剂、土壤改良剂、酸类、石棉、纸浆、磨料、玻璃、建材等的工艺过程。书中提到的专利与回收方法大都分别在美国、英国、西德、法国、日本、意大利、奥地利、澳大利亚、比利时、荷兰、瑞典、瑞士、匈牙利、波兰、加拿大、芬兰、挪威、圭亚那等国实际运用,并已获得良好的经济效益,在这些国家处理废物,变废为宝,充分利用有限的自然资源,防止污染,保护环境等方面起了巨大作用。

原书篇幅达600页,涉及专业数十种,显然单凭译校者的能力是难以圆满完成翻译任务的,工作中幸得国家物资局李荣、

程荷珍、陈艳琴和张希忠、冶金工业部王从康与王冠宝、中国有色金属工业总公司刘绍卿和北京有色冶金设计研究总院李兴汉等同志的热忱支持与帮助，国家物资局金属回收局还特地为本书写了代译序，我们特在此表示深切谢意。当然，即便如此，译文中也难免出现差错与失误，恳请读者批评指正。

为了便于阅读，译校时对原著进行了以下变动：

1. 译作未按原书顺序编排，而是分为金属废料回收分册和无机废物回收分册，以利查阅使用；

2. 译文中仅列出了专利号，而专利发明人、转让单位、公布日期等均以原文脚注形式保留，以便读者检索；

3. 为简便起见，图中已略去专利的转让单位，亦即附图所示方法的实际使用单位；

4. 译文未收入原序，序中附图也随之取消。

# 目 录

## (无机废物分册)

从钢坯烧剥器喷溅物中回收磨料.....	1
从废催化剂中回收磨料.....	2
从还原铝厂废料中回收氟化铝.....	3
从用氨生产苏打的工厂排泄物中回收氨.....	6
从氨的氧化过程废物中回收氨.....	9
从织物处理的废液中回收氨.....	9
从尿素厂的废水中回收氨.....	16
从纸浆废液中回收氨基纸浆液.....	19
从核燃料加工的废料中回收硝酸铵.....	24
从火箭固体燃料废物中回收高氯酸铵.....	25
从丙烯腈工艺排泄液中回收硫酸铵.....	26
从己内酰胺制造过程中回收硫酸铵.....	27
从蓄电池板洗涤水中回收硫酸铵.....	28
从铜冶炼炉的烟道粉尘中回收砷.....	32
从石棉废浆液中回收石棉.....	34
从钻泥中回收重晶石.....	35
从废洗相液中回收漂白-定影液.....	35
从漂白车间的污水中回收漂液.....	38
从环己烷氧化废物中回收硼酸.....	40
用拜耳法炼铝的赤泥制造建筑砖.....	42
从磷酸池的废水中回收氟化钙.....	43
从二氧化铀生产工艺废水中回收氟化钙.....	48
从苛性渣中回收腐蚀剂.....	49
从水泥窑粉尘中回收水泥.....	49
从预制混凝土的残料中回收水泥.....	50



从废催化剂中回收氯化铝催化剂	54
从氯化铝电解液中回收氯	55
从钛铁矿氯化炉粉尘中回收氯	57
从废水中回收氯	58
从废腐蚀液中回收铬酸	58
从废铬酸溶液中回收铬酸	60
从废催化剂中回收氟化亚铬催化剂	62
从混杂废玻璃中回收有色玻璃	62
从废玻璃器皿中回收玻璃	64
从层压玻璃废品中回收玻璃	70
从城市废物中回收玻璃	73
从废旧汽车上回收玻璃	83
从电视显像管中回收玻璃	83
从废玻璃纤维织物中回收玻璃纤维	84
从聚丙烯纤维纺丝溶液中回收硝酸	86
从纤维素沉降槽中回收四氧化氮	86
从废酸洗液中回收硫酸亚铁	87
从制造己二酸的废料中回收铜催化剂	87
从还原槽生产线的再生粒料中回收冰晶石	87
从磷酸池水中回收磷酸二钙	91
从己二酸生产过程的废气中回收一氧化二氮	91
从废浸渍液中回收氯化铁	92
用可燃气体涂气器的淤渣生产化肥	95
从城市的废物中回收化肥	98
从废硫酸中回收化肥	104
从拜耳法炼铝作业的赤泥中回收絮凝剂	106
从废催化剂中回收氟磺酸	108
从磷酸厂的排泄物中回收氟硅酸	111
从造型用旧砂中回收型砂	114
从乙酰化过程的废物中回收碘	128

从脱氢过程的废料中回收碘	129
从废酸洗液中回收氢氟酸	132
从有机物氯化过程中回收氯化氢	132
从稀释的盐酸溶液中回收氯化氢	138
从煅烧气体中回收氯化氢	139
从氯氧化反应过程的排气中回收氯化氢	144
从废酸洗液中回收氯化氢	148
从烷化过程中回收氟化氢	149
从电解槽的衬料中回收氟化氢	158
从污水泥渣煅烧残余物中回收石灰	162
从橄榄加工废料中回收橄榄加工液	165
从铝精炼作业中回收盐饼	166
从飞灰和水处理泥渣中回收铺路料	170
从飞灰中回收多孔陶瓷料	171
用煤灰渣制造波特兰水泥	172
用氧气转炉渣生产波特兰水泥	175
用飞灰生产硅酸盐水泥	176
从铜精炼厂的阳极泥中回收硒	180
从尿烷反应产品中回收硒	186
从硒复印设备的废物中回收硒	188
从卤化锡电镀渣中回收亚铁氰化钠	194
从纸浆废液中回收氢氧化钠	194
从热处理作业中回收硝酸钠	200
从吸收剂液体中回收亚硝酸钠	205
从纸浆废液中回收亚硫酸钠	206
从梯恩梯炸药生产的废料中回收亚硫酸钠	214
从丙烯酸纤维纺织废液中回收硫氰酸钠	215
从二氧化钛生产过程的废料中回收土壤改良剂	217
从铝光亮浸渍废液中回收磷酸三钠	217
从曳光弹中回收硝酸锶	222

从纸浆废液中回收表面冷却液.....	222
从氢化裂解过程的废水中回收硫.....	227
从废硫酸中回收二氧化硫.....	227
从废酸洗液中回收硫酸.....	230
从废硫酸中回收硫酸.....	237
从二氧化钛生产过程的废料中回收硫酸.....	240
从废催化剂中回收五氯化铌.....	243
从脱硝废催化剂中回收钒钛催化剂.....	244
从己二酸工艺过程的废料中回收钒催化剂.....	245
从废裂化催化剂中回收水处理剂.....	248
从废冲洗液中回收羊毛冲洗液.....	249
从彩色电视机制造厂的废料中回收硫氧化钇.....	250
从废催化剂中回收氯化锌.....	254
从丙烯纤维纺丝废液中回收氯化锌.....	257
废料来源.....	257
参考文献.....	261

## 从钢坯烧剥器喷溅物中回收磨料

钢坯烧剥器喷溅物是轧钢厂在轧制作业前或轧制过程中为清除烧剥钢坯、钢锭、钢板、钢条和钢棒的表面缺陷时产生的废物。烧剥就是利用一个或多个喷灯将含氧燃料喷到钢坯表面，使表层钢迅速脱落。氧可使一部分钢氧化、放热和升温，变成熔融状。局部氧化的球状产物一般称为烧剥器喷溅物。

此种喷溅物冷却后，由高压水从钢坯等的表面剥离下来，聚集在水槽中。喷溅物粒度从小于0.149mm到大于50.8mm，其表面为氧化铁外壳，内部的金属核心化学成分与钢坯相同。

烧剥器喷溅物无特殊用途。近年来轧钢厂致力于将其收集起来回收其中所含的铁。部分喷溅物同轧屑、钢屑等混合后，可作为部分烧结料，用以回收铁。但因只有大粒度喷溅物才能用这种方法回收，所以绝大部分的喷溅物必须运出轧钢厂堆存。由于近年来对钢表面的要求越来越高，因而采用自动烧剥器烧剥钢坯表面的做法多了起来，轧钢厂产生的烧剥喷溅物的数量也随之增多，运输这些喷溅物的时间随之增长，贮存空间随之增大。

美国专利4190422号<sup>①</sup>提出了一种烧剥喷溅物的回收方法，可将含有金属内核和脆性氧化铁外壳的烧剥喷溅物，在机械或人力喷吹清理设备中用于清理金属和非金属表面。作业过程中能得到一种(冷轧)硬度约为RC20~35和具有条状马氏体的产品，可用作粒度分级的金属磨料，这种磨料同工业上使用的按粒度分级的钢丸和钢砂磨料相比，具有韧性好、使用寿命长、清理效果更佳等优点。

经过筛分，废料与其它杂质分离，得到+6.35mm与

---

<sup>①</sup> H. W. Hitzrot, Jr.; U.S. Patent 4, 190, 422; February 26, 1980; assigned to Bethlehem Steel Corporation.

—6.35mm两种粒级的筛分物,粗粒级筛分物在轧钢厂重复利用,细粒级筛分物送入装有适当研磨介质的磨机中研磨,直到其外壳碎成小块,从内核表面脱离为止。然后再经筛分,将壳屑和金属核分开,金属核筛分成多种粒级,壳屑则在厂中重复利用。

金属核具有未回火的条状马氏体显微结构,实际上不存在晶界和晶内裂隙,其(冷轧)硬度约为RC20~35,晶粒粒径约为3~4mm。金属核的特点是冲击韧性好,使用寿命长。

## 从废催化剂中回收磨料

近几十年来,多相催化反应方法的应用急剧增多。原油及其蒸馏产品的用途不断扩大。但为了保护环境,这些东西必须先行脱硫,这就造成催化反应中催化剂的用量大幅度上升。为此,广泛采用的一种催化脱硫工艺,是使烃类原料同氧化铝( $Al_2O_3$ )载体上的MoCo催化剂接触,再排除产生的硫化物。在有些情况下,也采用MoNi和WNi一类催化剂或其它金属催化剂的混合剂。

在催化反应过程中,催化剂从反应物内吸收或吸附各种化学元素或组分,逐渐钝化。虽然催化剂可以再生,但总要逐渐废弃,最终必须更换。如果能部分地利用这类催化剂废料,就有重大的经济意义。

人们曾经推荐各种方法来制取上述各类加氢脱硫催化剂。其中一种方法是将煅烧后的催化物用氯化钠烧结,然后萃取钒、钼、氧化铝、镍和(或)钴,再经过若干段作业,可以得到钼和钒的铵盐类以及氢氧化铝。萃取渣中的钴和镍,如需回收要进一步萃取。

另一种回收工艺是用碳酸钠代替氯化钠。已有的全部回收工艺都是复杂的化学反应,技术费用昂贵,因而在工业上没有竞争力,而且要分离钼同钒、钴同镍也是十分困难的。

下述工艺方法的主要目的，是利用上述各类催化废料制备磨料。原料中氧化铝载体磨料、金属催化剂是钢铁与合金工业可以直接利用或在精炼后利用的贵重合金，这类合金在从载体上剥离后也可用化学方法分解成多种化学元素。

美国专利4142871号<sup>●</sup>提出的回收磨料的方法，是将由氧化铝载体上的金属催化剂废料组成的原料伴同还原剂一起熔化，使熔融体中的氧化铝覆盖在合金渣上冷却熔融体，冷却速度应正好保证磨料达到所需的结晶粒度，冷却固化前或固化后，再用化学方法从合金渣中分离出熔体组分，分离出的熔体组分就成为磨料。

工艺过程中得到的氧化铝结晶体磨料的粒度受熔体冷却速度的影响很大，而粒度的大小决定了它的不同的用途。熔融体在模中缓慢冷却进行固化并将其浇注在钢球上快速冷却，就能获得多种结晶粒，从而使磨料具有不同用途。氧化铝结晶体的最终粒度随冷却方法不同为1~0.001mm。

固体刚玉产品经碎磨和分级成各种粒级后，不论是否进行热处理，都是极好的磨料。根据类型、添加物数量以及结晶粒度的不同，这些磨料可用于钢铁抛光、极轻压力精密抛光或木材抛光。

呈合金状聚集在熔炉底部的催化剂组分，既可用于铸造，又可同氧化铝熔融体一起排出，还可用模固化。根据催化剂的类型，合金可以主要由MoCo、WNi、MoCoVNi和各种杂质（诸如硫、碳、硅、铁、钛和铬等）组成。在用机械方法分离合金与磨料组分后，可直接用于钢铁或合金工业。如果合金含有的硅、硫或碳之类杂质超出规定量，可以用任一常规方法予以精炼。

## 从还原铝厂废料中回收氟化铝

制取氟化铝的工艺是从回收氟化氢的各种工艺中（参看从电

---

● H. Zeiringer; U. S. Patent 4, 142, 871; March 6, 1979; assigned to Treibacher Chemische Werke AG, Austria.



如图1所示，将还原槽废内衬放入水解反应器，鼓入氧气（至少含90%氧气）和空气，使含碳的组分燃烧，当反应温度超过900℃（通常为900~1300℃）时，产出含废气的氟化氢。为了转化废气中挥发的钠化合物，较细的 $Al_2O_3$ 应通入流态床层或延伸反应区，或同时通入两者中。

废衬燃烧和水解产生的废气，除含氟化氢外，还含有空气与二氧化碳及带入的固体物。由于利用氧气燃烧，氮的稀释作用被限制到最小限度，废气中的氟化氢含量约6~12%（按体积计）。除去夹带的固体物后，冷却废气。从反应器中排离的热气，可用含氟化氢的冷气流直接冷却（见图1中虚线所示）。由于这是再循环气流，而且从系统中没有排出热量，所以用于冷却气体的数量影响氟化氢的中间浓度，但对最终气体中的氟化氢浓度无影响。随后采用高浓度的氟化氢气流，例如一种从尾气涤气器中回收的气流，在接触冷却器中直接冷却（见图1），气体浓度可提高约13~16%（按体积计）。然后将冷却的含氟化氢气体引入涤气装置，用水作涤气介质洗涤。从涤气器排出的气流不含氟化氢，主要是水蒸气和二氧化碳。从涤气器回收的含水氟化氢气流中氟化氢约25%（按重量计）。涤气器排气中的一部分，可以再循环至水解设备（见图1）。

从涤气器回收的含水氟化氢可制成无水氟化氢，并可用来直接冷却排出的含氟化氢的气体（见图1）。高于一般含量的含水氟化氢气流，可用常规方法转变成无水氟化氢。当含水气流主要用于直接冷却排出的热气时，就能得到氟化氢含量较高（例如按体积计约占13~16%）的气体产物。

这种约含13~16%氟化氢的气流，可用于生产氟化铝。从前的工艺一般都避免用三氧化铝制造氟化铝，而本法却采用此种原料制造氟化铝。在从前的工艺过程中，水合物含的水容易引起一些麻烦，因为氟化氢含量低的气流产生的反应热，不足以使三水合物中的水蒸发，不能保持气态和固态反应剂所需的温度。

而在本法中，生产氟化铝的副产蒸汽也可以利用。从氟



化铝流态化反应器中排出的气流是水解反应需要的汽量的主要部分，因而能保证反应所需的热量和能量，超过了原有工艺系统的热效率。用氟化铝流化反应器的排气作水解反应器的蒸汽源，可以使未反应的微量氟化氢再循环，这就提高了氟化氢的总回收率，排除了可能出现的环境污染的弊病。此外，铝的水合物原料比焙烧的氧化铝便宜，而且此种氟化铝产品由于含氟化铝高（按重量计一般超过85%），比从前的氟化铝产品（含氟化铝仅约15%）有更大的经济价值。

从该系统可以看到，利用最低含氧量约90%的气体流态化和助燃，就能在技术上和经济上保证整个内衬回收工艺更加有效。

## 从用氨生产苏打的工厂排泄物中回收氨

众所周知，在用氨生产苏打的方法中，含氨的氯化钠溶液要用二氧化碳处理，以生成碳酸氢钠沉淀，再进行过滤分离，然后焙烧得到碳酸钠。碳酸氢钠结晶产生的母液经处理，以回收再生氨。此种母液主要由含氯化铵的水溶液组成，但由于氯化钠转变不完全，母液也含有较多的氯化钠，还含有游离氨。也就是说，母液含有氨本身和挥发性氨的化合物（如碳酸氢铵和碳酸铵）以及给入流程的卤水中的杂质。

回收氨的蒸馏作业在蒸馏塔中进行。塔的上部为加热器，下部为蒸馏室，中间为一有搅拌器的槽子，称为碳混合器，以使液体在上下两部分循环，槽中添加石灰或石灰乳碱性介质。将蒸汽通入蒸馏室底部加热并清除介质。在蒸馏塔加热器中，含氨的挥发性化合物分解。分解产品（氨和二氧化碳）以及游离氨被上升的蒸汽流吸走。

氯化铵在搅拌槽中被碱性介质溶解，释放出氨和碱性金属氯化物（如用石灰，则释放出氯化钙）。所以蒸馏室的作用就是完成氯化铵溶解，并使蒸汽夹带氯化铵的溶解状气态组分。