

除害兴利 综合利用

工业三废处理技术经验汇编

辽宁省革命委员会工交组编

辽宁人民出版社

除害兴利 综合利用

辽宁省革命委员会工交组编

*

辽宁人民出版社出版

(沈阳市南京街6段1里3号)

辽宁省新华书店发行

大连印刷一厂印刷

*

开本: 787×109 1/32 印张: 16 1/8

字数: 340,000 印数: 1—8,680

1974年6月第1版 1974年6月第1次印刷

统一书号: 15090·5 定价: 1.12 元

目 录

废 气 处 理

煤矿瓦斯制甲醛·····	抚顺矿务局西露天矿 (3)
煤烟提锗·····	抚顺矿务局老虎台矿 (12)
旋锅炉烟尘提锗·····	锦州四〇一厂 (18)
锌焙烧烟尘提镉、铅和硫酸锌·····	锦州四〇一厂 (27)
从焙烧锌精矿烟气中回收汞·····	锦州四〇一厂 (36)
回收含氟废气制冰晶石·····	黑山县磷肥厂 (50)
磷肥废气制氟硅酸钠·····	辽阳化学厂 (56)
从竖罐及焦结废气中回收氧化锌·····	锦州四〇一厂 (59)
利用电解食盐氢气制多晶硅·····	营口造纸厂 (63)
从多晶硅还原尾气中回收氢气·····	大连油脂化学厂 (67)
利用硫化氢废气合成硫脲·····	丹东制药厂 (69)
从乐果废气、废液中回收硫氢化钠与氯化铵 ·····	沈阳市新城化工厂 (72)
从二硫化碳废气中回收硫磺·····	丹东化学纤维厂 (75)
硫化黑废气制硫化碱和硫铵·····	大连染料厂 (79)
利用石灰窑废气制二氧化碳·····	沈阳重型机器厂 (81)
消除沥青烟害·····	鞍钢化工总厂 (85)
喷丸清砂·····	抚顺挖掘机制造厂 (89)
消除烟害的土煤气锅炉·····	六四一二工厂 (99)

废 液 处 理

- 氯霉素副产物邻硝基乙苯制杀草胺……东北制药总厂 (107)
- 利用磺化法苯酚残渣制取对位苯基苯酚
- 和邻位苯基苯酚钠盐……锦西化工厂 (113)
- 中温煤焦油的综合利用……沈阳薄板厂 (126)
- 煤焦油重吡啶及酚渣的综合利用……鞍钢化工总厂 (132)
- 土法生产茛馏分……鞍山市铁东区园林公社化工厂 (140)
- 用微生物法进行含酚污水处理……鞍钢化工总厂 (144)
- 从工业废水中回收粗酚……抚顺化工厂 (150)
- 从页岩干馏污水中回收酚……抚顺石油二厂 (154)
- 从废液中回收工业纯碱……抚顺石油三厂 (159)
- 含氰废水制黄血盐钾……鞍钢化工总厂 (162)
- 焦炉冷凝氨水制黄血盐钠……本钢第一钢铁厂 (165)
- 煤气终冷水制取工业萘……本钢第一钢铁厂 (168)
- 对位氯制 TSH 发泡剂……本溪市有机化学厂 (171)
- 从胺化母液中回收苯、甲醇、三甲胺盐酸盐
- ……丹东化工三厂 (174)
- 用合成脂肪酸副产品制0259增塑剂
- ……沈阳市油脂化学厂 (177)
- 利用合成脂肪酸代替动植物油……营口市润滑油脂厂 (180)
- 废碳酸钠溶液制苛性钠……鞍山市自由街火碱厂 (184)
- 从废染液中回收硫化染料……丹东印染厂 (186)
- 用四氯化硅精馏残液制正硅酸乙酯
- ……大连油脂化学厂 (188)
- 钴冶炼含铜废液制取电解铜……锦州四〇一厂 (191)
- 含铬污水处理……沈阳市新城化工厂 (196)

含碘废液提制精碘·····	东北制药总厂	(199)
氯霉素含铝废液生产药用氢氧化铝·····	东北制药总厂	(202)
回收溴化钠废液代替溴氢酸·····	丹东制药厂	(207)
葡萄酒下脚料制酒石酸钾钠·····	沈阳市果酒厂	(209)
酶法制取腺嘌呤核苷三磷酸·····	沈阳市啤酒厂	(211)
从酒花糟中提取酒花素·····	沈阳市啤酒厂	(221)
淀粉下脚酶法提取食用酵母·····	沈阳市啤酒厂	(224)
酒糟废水制白地霉·····	阜新市制酒厂	(231)
浸泡玉米水提取菲丁制肌醇·····	彰武县淀粉厂	(236)
废水、废气制碳酸氢铵·····	抚顺石油三厂	(240)
氨苯磺胺废酸生产硫酸铵·····	东北制药总厂	(245)
废酸液制化肥·····	锦州铁合金厂	(249)
废酸液制微量元素复合化肥·····	沈阳八一四工厂	(253)
制浆蒸煮废液制胡敏酸铵·····	营口造纸厂	(258)
利用废酸制过磷酸钙·····	大连染料厂	(262)
脱硫废液回收硫氰化钠 ·····	大连化工厂、辽宁师范学院	(265)
废气制取氯化铵·····	大连石油七厂	(271)

废 渣 处 理

钨酸回收·····	抚顺石油三厂	(275)
利用废渣硅胶制水玻璃·····	黑山县磷肥厂	(282)
从废磷泥中回收磷酸和磷肥·····	辽阳铁合金厂	(287)
从精镉渣中提铈·····	锦州四〇一厂	(291)
从粗铅氧化浮渣中提取铟·····	锦州四〇一厂	(297)
硫酸泥提取高纯硒·····	抚顺石油二厂	(305)
从废渣、废水中提取白银和金属镍		

-沈阳市废旧物资公司综合利用加工厂 (313)
- 从低品位冰铜中提取铜及金银.....锦州四〇一厂 (320)
- 铜灰渣提取电解铜.....鞍山市铁西区化工厂 (327)
- 利用废渣液提取电解铜、硫酸铜
-沈阳市和平区商业服务站利废综合厂 (336)
- 用废渣土法生产粗铅、电解铅
-鞍山市爱国一街冶炼厂 (341)
- 从灰渣土中回收升华镁和锌.....沈阳市东方红熔炼厂 (344)
- 从硼泥渣中提取金属镁.....辽阳冶建化工厂 (349)
- 利用废硼渣制碳酸镁和氧化镁
-丹东市卫生管理站 (352)
- 利用离心摇床从尾矿中回收铁矿粉
-本钢南芬选矿厂 (355)
- 利用有衬电渣炉回收贵重金属.....抚顺钢厂 (362)
- 炉前水力冲渣.....鞍钢炼铁厂 (369)
- 用炉渣制成炉灰保护粉代替柳毛石墨
-鞍山市和平公社胜利街工厂 (379)
- 从废砂轮中提取金刚砂
-沈阳市废旧物资公司综合利用加工厂 (381)
- 煤矸石制砖.....阜新矿务局矿山材料厂 (384)
- 湿碾煤矸石混凝土矿井支架.....锦西县缸窑岭煤矿 (392)
- 蒸压泡沫粉煤灰保温砖.....辽宁发电厂 (396)
- 电厂粉煤灰在改良土壤中的应用
-沈阳发电厂、沈阳市浑河站公社满融大队 (399)
- 利用发电灰渣制水泥.....阜新发电厂 (404)
- 高炉渣制水泥.....营口钢铁总厂 (410)
- 电炉钢渣制水泥.....抚顺钢厂 (412)

电石渣制水泥·····	锦西化工厂	(419)
利用铬冶炼渣做炉衬·····	锦州铁合金厂	(421)
高炉矿渣棉生产·····	新抚钢厂	(423)
用淀粉下脚料制取益寿宁·····	丹东酒厂	(429)
利用稻糠提取肌醇·····	沈阳市烧酒厂	(433)
利用铬酸酐废料制盐基性硫酸铬 ·····	沈阳市新城化工厂	(437)
炼油废渣制取“703”植物助长剂·····	大连石油七厂	(441)
利用碎木生产细木工板·····	沈阳市第八木制品厂	(444)
小料拼接·····	抚顺挖掘机制造厂	(448)
土法生产刨花板·····	沈阳机车车辆工厂	(454)

余 热 处 理

轧钢加热炉余热利用·····	沈阳轧钢厂	(459)
平炉余热利用·····	沈阳重型机器厂	(467)
锻件加热炉余热利用·····	沈阳机车车辆工厂	(471)
余热水采暖·····	鞍钢化工总厂、鞍山市房产局	(477)
加热炉自然循环汽化冷却蒸汽发电·····	大连钢厂	(483)
氯磺酸反应“废热”的利用·····	东北制药总厂	(492)
窑尾余热发电·····	抚顺水泥厂	(496)

废 气 处 理

煤矿瓦斯制甲醛

抚顺矿务局西露天矿

我们矿区是超级瓦斯矿，煤气储量很大，为确保矿井生产，每年都要排空大量煤气。为了变“废”为宝，化“害”为利，我们建成了年产500吨的甲醛厂。又经过艰苦奋战，用甲醛为原料，建成了年产五万块塑料闸瓦的工厂。每年不仅可为国家节省铸铁二千吨，成本降低百分之八十，而且使制动距离缩短了百分之四十八，耐磨程度为铸铁闸瓦的九至十倍。

一、工艺流程及主要设备

1. 工艺流程（见图1）

（1）主循环系统：由煤气泵来的矿井气经煤气风机升压 0.15kg/cm^2 左右，用流量计计量后进入循环管，由配气风机来的 0.15kg/cm^2 空气经流量表计量后，也进入循环管，与煤气混合，并按甲烷/空气 = $1/2$ 的体积比进行配比，经串联的循环风机，升压 0.6kg/cm^2 （参看图5）后进入气水分离器，除去油水进入预热炉1，使气体温度预热到 600°C 左右，经输气管与加入的均相催化剂氧化氮混合后，从反应速冷器的下部进入反应器。混合气在反应区域进行氧化反应生成甲醛。为了避免甲醛的分解和深度氧化，反应后的气体（温度达 680°C 左右）立即进入安装在反应器上部的速冷器，使反应气体在 0.15秒内迅速冷却到 200°C 以下，再经输气管道进

入冷却器，使其温度降至 75°C 左右，然后进入吸收塔，气体从塔下侧进入，吸收水或循环吸收液用泵从塔顶喷入，形成气液逆向接触，使反应气中的甲醛蒸汽冷凝并溶解于吸收液中变成甲醛液降于塔釜中。从吸收塔出来的气体(尾气)，5/6 经气水分离器，除水后进入循环管，与新配的混合气一起用循环风机升压后进行循环，尾气的 1/6 经气水分离器，除水后进入预热炉作燃烧之用。

(2) 一氧化氮系统：由液氨罐来的液氨经蒸发器中的螺旋管吸热蒸发成氨气(参看图 5)，直接进入氨储罐备用(压力控制在 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ 左右)。氨气流出，经转子流量计 G1 计量后进入混合器。与此同时，空气由压缩机 15 加压 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 进入储风罐，经气水分离器除去油水，再由减压阀减压至 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ 后进入转子流量计 G2 计量后进入混合器。按氨/空气 = 10% 左右进行配比并混合均匀之后进入接触器。氨、空气混合气，在 750°C (现控制 630°C) 的铂催化剂作用下，转化为一氧化氮，立即进入反应器。

2. 主要设备

(1) 预热炉：预热炉是按 80 万千瓦/时 立管式圆筒炉修改的(见图 2)。

混合气在预热炉内的流向是：101→102A→103A→104→103B→102B→105→106(以上为低温对流段，温度预热到 300°C 左右)而后进入反应速冷器。煤气(或尾气)经 109，空气经 110 进入喷嘴 111 后，在炉膛内燃烧，而后变成烟道气。烟道气经辐射锥阻隔从边缘进入对流段预热循环气之后由烟筒排出。

预 热 炉 部 件

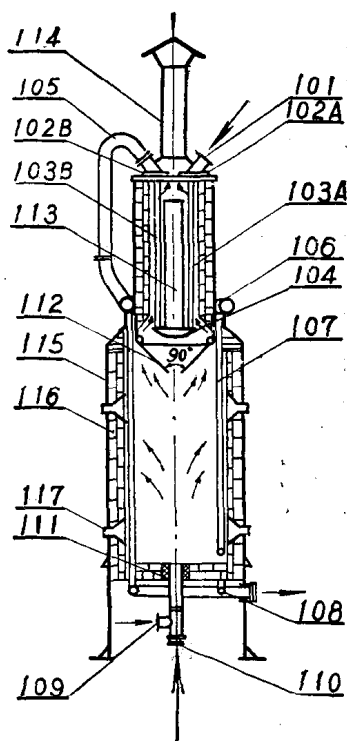
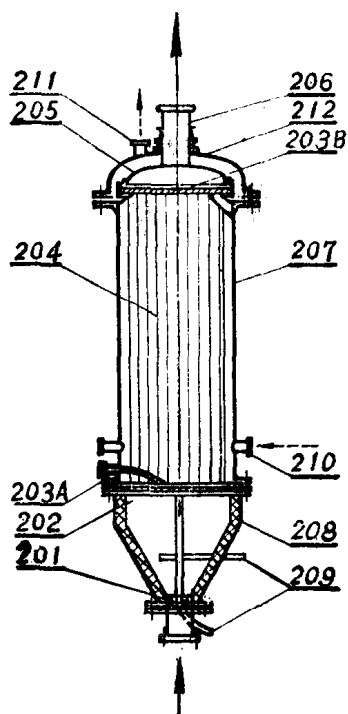


图 2 预 热 炉

件号	名 称	规 格	材 质
101	弯 头	$\phi 212 \times 10$	铸 铁
102	集 气 圈	—	不 锈 钢
103	对 流 管	$\phi 32 \times 2$	"
104	不 锈 钢 头	—	"
105	弯 管	$\phi 212 \times 10$	铸 铁
106	上 集 管	$\phi 212 \times 10$	"
107	辐 射 管	$\phi 89 \times 4.5$	不 锈 钢
108	下 集 管	$\phi 159 \times 4.5$	"
109	煤 气 管	$\phi 100 \times 4.5$	炭 钢
110	燃 空 气 管	$\phi 100 \times 4.5$	"
111	喷 嘴	—	"
112	辐 射 锥	—	不 锈 钢
113	挡 烟 管	$\phi 346 \times 4$	"
114	烟 筒	$\phi 620 \times 6$	炭 钢
115	炉 壳	$\phi 2600 \times 10$	"
116	耐 火 砖	—	—
117	视 孔	—	—



反应速冷器部件

件号	名 称	规 格	材 质
201	花 板	—	不锈钢
202	瓷环乱堆	$\phi 25 \times 25 \times 3$	—
203 A、B	上 下 管 板	$\phi 1510 \times 28$	不锈钢
204	冷 却 管	$\phi 25 \times 2$	"
205	封 头	—	"
206	出 口 管	$\phi 300 \times 3$	"
207	外 壳	$\phi 1200 \times 10$	炭 钢
208	耐 火 砖	—	—
209	热 电 偶	$6 \sim 1300^{\circ}\text{C}$	铂 铑
210	冷 水 进 口	$\phi 50 \times 2.5$	炭 钢
211	蒸 汽 出 口	$\phi 100 \times 4$	"
212	封 头	$\phi 1200 \times 10$	"

图 3 反应速冷器

(2) 反应速冷器：反应速冷器(见图3)以下管板为界分为两部分，其下为反应器，其上为速冷器。预热到 600°C 的混合气经花板进入瓷环乱堆的反应区，在催化条件下进行绝热氧化反应生成甲醛，并立即进入冷却管骤冷，使甲醛稳定下来之后从顶部出口管离开反应速冷器。速冷器的水温在 50°C 左右，而冷却管内的混合气温度高达 600°C 。因此，在速冷器内产生了大量的热蒸汽汇集于205和212两封头之间，并经211排出。

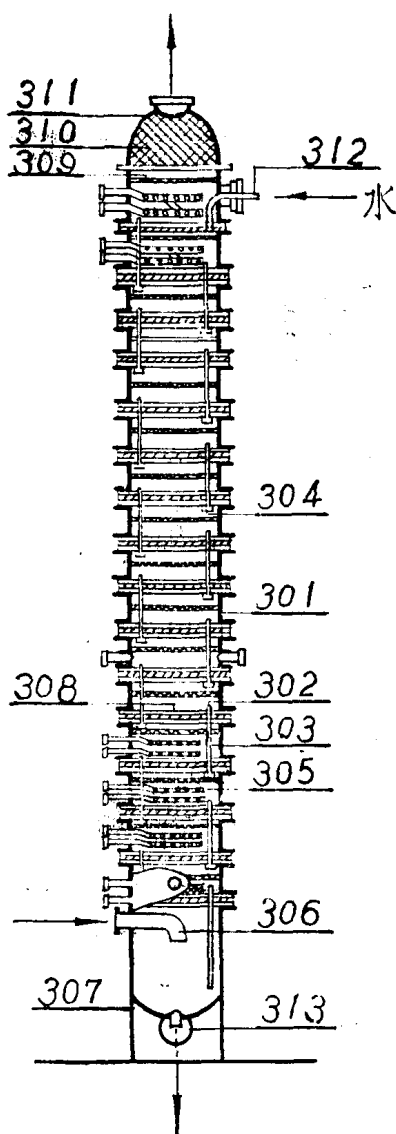


图 4 吸收塔

(3) 吸收塔：吸收塔 (见图 4) 为塔板式搪瓷塔。内分 16 层，每层设塔板 (其上布 $\phi 5$ 小孔 4000 个) 一块，下面 4 层和上面两层还安有冷却盘管，塔顶用塑料丝乱堆离水。

吸收塔部件

件号	名 称	规 格	材 质
301	塔 带	$\phi 1200 \times 10$	炭 钢
302	塔 板	$\phi 1250 \times 5$	不 锈 钢
303	溢 流 管	$\phi 25 \times 2$	"
304	接 收 管	$\phi 57 \times 2.5$	"
305	冷 却 盘 管	$\phi 25 \times 2$	"
306	弯 管	$\phi 300 \times 3$	"
307	塔 釜	$\phi 1200 \times 12$	"
308	吸 收 液	—	—
309	篦 板	—	不 锈 钢
310	塑 料 丝 乱 堆	—	—
311	封 头	$\phi 1200 \times 10$	不 锈 钢
312	进 水 管	$\phi 25 \times 2$	炭 钢
313	甲 出 口 管	$\phi 57 \times 2.5$	不 锈 钢

3. 反应原理

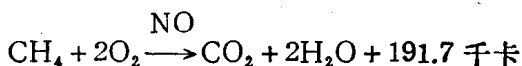
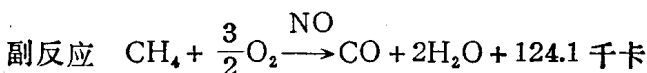
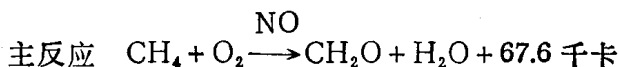
我们用的原料气为矿井煤气，其组分如表 1。

原 料 气 组 分

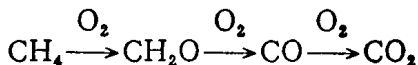
表 1

组 分	CH ₄	O ₂	CO	CO ₂	H ₂	N ₂
含 量 (%)	30.5	10.2	0	4.8	0	54.5

甲烷常压绝热氧化制甲醛的反应原理（看图 5）一般认为被预热裂化后的混合气体，在一氧化氮的催化作用下进行反应，有下列三种情况：



也可认为：



甲烷氧化的最终结果是生成二氧化碳，甲醛只是甲烷在氧化过程中的中间反应物，极不稳定，超过 0.15 秒的时间就会继续氧化生成一氧化碳或二氧化碳，因此，速冷条件的控制是极其重要的。

反应中一氧化氮的催化作用在于：

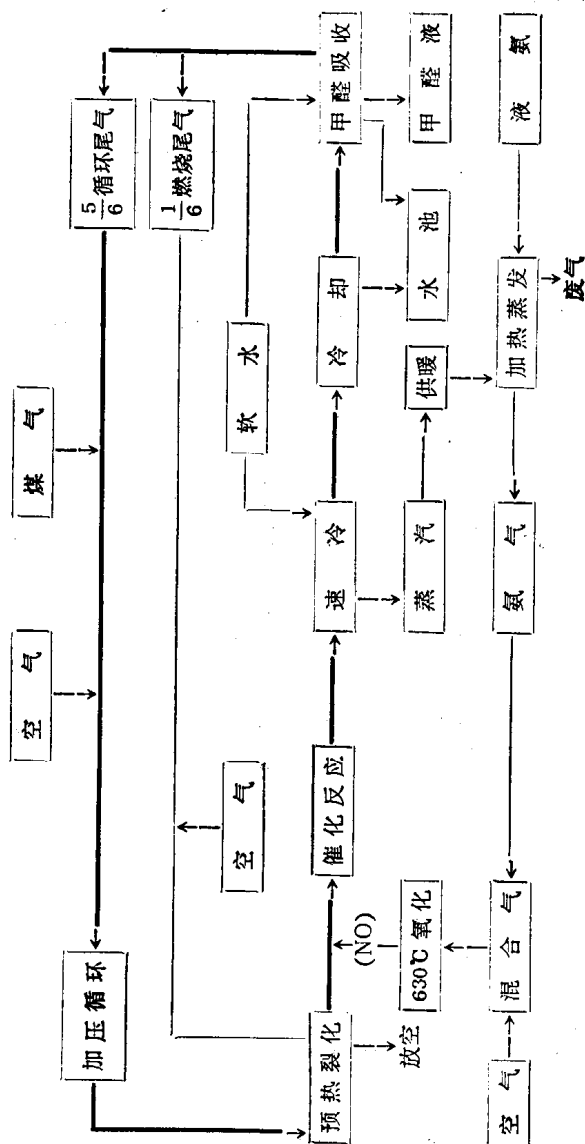
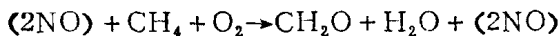
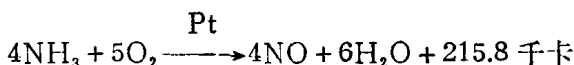


图 5 甲烷常压绝热氧化制甲醛流程图



这里，NO 是催化剂，NO₂ 是中间产物。而 NO 本身的反应原理是：



二、操 作 仪 表

我们的生产装置是按年产 500 吨，30% 甲 醛 含 量 计 算 的。

生产的控制条件为：

甲烷：空气 = 1:2

催化剂一氧化氮：新鲜原料气 = 0.625%

NO：接触反应气 = 8.03%

参加反应的混合气量为：

$$(8.16 + 0.67) \times 6 = 52.98 \text{ 米}^3/\text{分}$$

循环气量为：

$$(8.16 + 0.67) \times 5 = 44.15 \text{ 米}^3/\text{分}$$

压力和温度的控制条件如表 2。

压力、温度控制条件

表 2

指 标	部 位	预热前	预热后	反应前	反应后	冷却后 吸收前	吸 收 后
压	力	290	190	190	170	160	120
温	度 (°C)	20	600	680	180	75	15

上表是根据我们的条件采用对比分析法，经过几次试车生产摸索出来的。

操作方式为远距离集中控制(看图 1)，温度 T 通过毫伏