

青岛市“三废”综合利用 资料选编

内部资料 注意保存



青岛市革命委员会生产指挥部科技组



毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

备战、备荒、为人民。

综合利用大有文章可做。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，
解放思想。

综合利用很重要，要注意。

团结起来，争取更大的胜利。

前 言

工业“三废”（废水、废气、废渣）损害人民健康，危害工农业生产，破坏水产资源，在资本主义国家（特别是美国和日本）已形成公害。在这些国家的大城市和工业集中地区，天空毒雾弥漫，地上垃圾成灾，河流近海全遭污染，肥沃的土地因腐蚀而贫瘠，给劳动人民带来深重灾难，成为无法克服的社会危机之一。要消除资本主义国家的“三废”公害，正如恩格斯指出的“只有消灭工业资本主义性质才有可能。”

我国是“一切从人民利益出发”的社会主义国家，决不允许工业“三废”危害人民，破坏生产。毛主席教导我们：“思想上政治上的路线正确与否是决定一切的”，社会主义制度为我们治理“三废”、除害兴利提供了良好的条件。但是，能否搞好治理“三废”，关键在于执行什么路线。过去，由于叛徒、内奸、工贼刘少奇一类骗子的干扰和破坏，推行“放任自流、消极处理”、“生产不用领导”的反动方针，使我市的“三废”危害在有些地区和单位比较严重。例如一些地下水源、近岸海水、滩涂被污染，部分房屋地基、地下管道设施被腐蚀，胶州湾水产品不断下降，一些工厂烟尘污染周围空气，不仅造成附近农作物减产，而且严重地影响到人民群众的身体健康。

在党的“九大”团结、胜利路线和毛主席“备战、备荒、为人民”伟大战略方针指引下，经过无产阶级文化大革命锻炼的我市工人阶级，狠批了刘少奇一类骗子的反革命修正主义路线，批判了搞综合利用“不务正业”、“得不偿失”和“无能为力”等错误思想，遵照毛主席关于“综合利用大有文章可做”的教导，自己动手，土法上马，积极开展综合利用，认真治理“三废”，在短期内取得了一定的成果，摸索到一些治理“三废”行之有效的办法。实践证明：治理“三废”，既能消除公害，又能增产节约原材料，是多、快、好、省地发展生产，保障人民身体健康的重要措施，对于加强工农联盟、巩固无产阶级专政有很重要的意义。

但是，从我市目前情况来看，这项工作还处于开始阶段。必须引起我们的重视。为了总结交流经验，“互通情报”，巩固与扩大现有成果，进一步推动开展综合利用、治理“三废”群众运动，我们搜集了本市综合利用、治理工业“三废”的部分成果资料，编印成《青岛市“三废”综合利用资料选编》（第一辑），供同志们参考。由于我们水平有限，如有错误之处，欢迎批评指正。

目 录

利用电解食盐副产氢气生产多晶硅	
——青岛化工厂.....	(1)
从卤水中提炼金属镁	
——青岛盐化厂.....	(5)
硫化氢回收硫磺	
——青岛红星化工厂.....	(13)
酸性芒硝代替浓硫酸制取盐基性硫酸铬	
——青岛红星化工厂.....	(18)
从中性染料废液中回收水杨酸	
——青岛染料厂.....	(24)
从促进剂M废渣中回收制硫磺	
——青岛染料厂.....	(25)
从品紫废渣中回收硫酸铜	
——青岛染料厂.....	(26)
从品紫废液中回收石炭酸	
——青岛染料厂.....	(27)
从硫化青废气中回收硫铵	
——青岛染料厂.....	(28)
苯甲酸钠生产的废气回收二氧化碳	
——青岛红旗化工厂.....	(29)
从残留的盐泥中回收碳酸钙	
——青岛化肥厂.....	(30)
从废液中提取氯化钙	
——青岛化肥厂.....	(31)
氨苯磺胺的综合利用	
——青岛制药厂.....	(32)
苯酚残渣提取重要化工原料苯基苯酚	
——青岛油漆厂.....	(34)

从“三废”中回收多种化工产品	
——青島廢旧物資公司利廢化工厂.....	(37)
从煤炭中拣出的硫化铁石生产硫磺粉	
——青島石家硫磺厂.....	(50)
从染料厂硫化蓝废液中提取大苏打	
——青島第三十中学五七工厂.....	(50)
从磷肥厂镍钴渣中提取硫酸镍	
——青島第二中学.....	(52)
利用石灰窑废气生产碳酸钙	
——青島石灰厂.....	(53)
从啤酒酵母中制取5'-单核苷酸	
——青島啤酒厂、青島市輕工研究所.....	(55)
利用玉米浸泡水生产肌醇片	
——青島粮食局淀粉厂.....	(63)
海带卤水提碘	
——山东海洋学院海水养殖实验場.....	(68)
利用豆油下脚生产动脉硬化防治药	
——青島植物油厂.....	(74)
从海藻利用的下脚料中提取药用氯化钾、氯化钠	
——青島第一海水养殖場.....	(81)
利用麸皮生产药用淀粉酶	
——青島面粉二厂.....	(82)
从谷糠中提取谷糠油配制成功治疗皮肤病新药—糠溜油膏	
——青島米面加工厂.....	(83)
从米糠油中制取谷维素	
——青島米面加工厂.....	(84)
猪血纤维生产水解蛋白注射液	
——青島肉类加工厂.....	(86)
细胞色素丙注射液	
——青島肉类加工厂.....	(91)
利用猪骨等生产蛋白胨	
——青島肉类加工厂.....	(95)

溶脂素注射液(猪动脉浸液)

——青島肉类加工厂.....(96)

利用酒精发酵废气生产碳酸氢钠

——青島酒精厂.....(98)

利用制浆造纸废液生产二甲基亚砷

——青島造纸二厂.....(98)

利用粉渣制白酒

——青島蔬菜公司 粉絲厂.....(103)

利用皂角粉,代替进口龙胶粉

——青島浮山化工厂.....(105)

关于热压胶合木的技术工艺

——青島紅卫 染織厂.....(105)

从染色污水中回收染料

——青島国棉九厂印染車間染料 回收小組.....(106)

马尾藻——海蒿子制胶工艺

——山东海洋学院.....(107)

利用虾壳蟹壳制造可溶性甲壳质

——青島水产供銷公司水产 加工厂.....(109)

黄磷废渣生产建筑用砖

——青島紅旗 化工厂.....(116)

利用工业废渣生产无熟料水泥瓦

——青島建筑材料工业公司研究所、青島第四磚瓦厂.....(117)

利用粉煤灰生产蒸养粉灰混凝土砌块

——青島建筑材料工业公司 砌块厂.....(120)

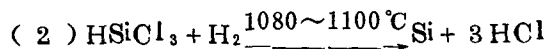
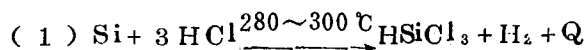
利用铬渣制砖

——青島紅星化工厂、青島市建筑材料研究所.....(121)

从钙镁磷肥矿渣提取金属钴

——青島磷肥厂、山东化工学院.....(132)

2、主要化学反应式：



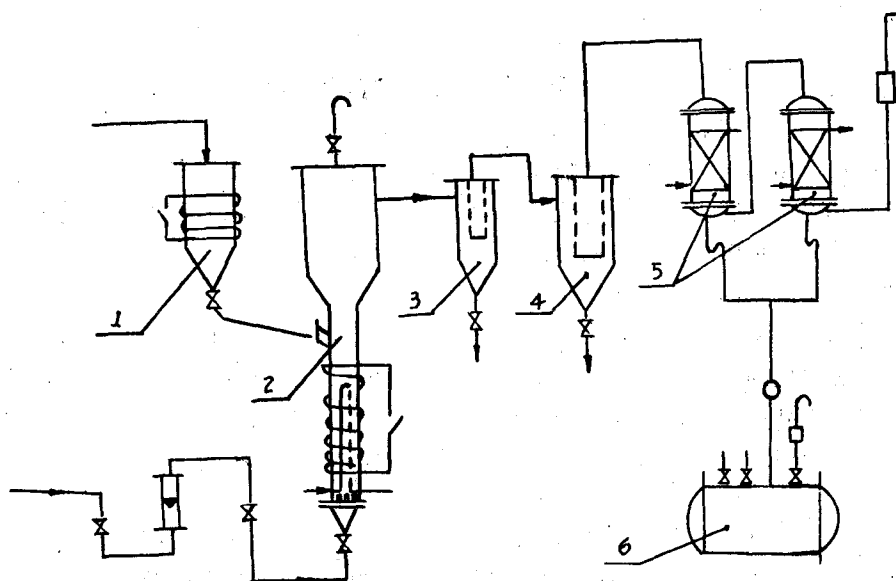
四、生产工艺流程示意及其说明：

多晶硅的生产，按处理过程分三部分即 HSiCl_3 的制取，物理提纯和氢还原三部分，按流程分述如下：

(一) 三氯硅烷（三氯氢硅）的制备。

1、流程示意

(图 -)



(一) 三氯硅烷制备流程

1—硅粉干燥器

2—三氯氢硅合成炉

3—分离器

4—除尘器

5—冷凝器

6—贮槽

2、制备流程说明：

先将硅粉，用真空泵抽到干燥器①中用电外加热到 300°C 除去硅粉中所含水份，然后将硅粉放入合成炉②中，合成炉用电加热，保持硅粉温度 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ ，此时从炉底部通过转子流量计送入氯化氢气于是有下列主要反应产生即：



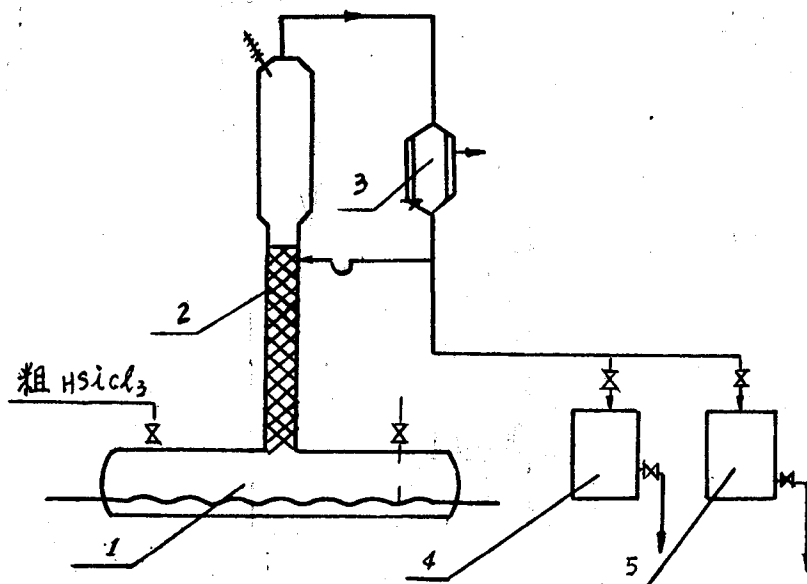
此反应是放热反应，反应正常以后，不需外部供给热量，反而因放热过多需要用蒸汽通过炉内蛇形管降温，保持反应在 $280 \sim 300^\circ\text{C}$ 下进行。生成的 HSiCl_3 和过剩 HCl 及 H_2 从塔顶部进入分离器、除尘器，去掉气体携带的固体杂质，然后进冷凝器⑤冷凝器

用 -30°C 盐水冷却将 HSiCl_3 气体变成液体，流入贮槽⑥中贮存待提纯使用，这时得到的 HSiCl_3 纯度 $70\sim 80\%$ 。

(二) HSiCl_3 的提纯。

1、流程示意：

(图二)



(二) 三氯硅烷提纯

1—塔釜 2—塔柱 3—冷凝器 4—低沸点物贮槽 5—成品贮槽

2、流程说明：

将粗三氯氢硅放入提纯塔釜①中，塔釜底部用电加热进行蒸馏提纯，纯 HSiCl_3 的沸点为 31.5°C 蒸馏中小于 31.5°C 的产品作为低沸点物放入贮槽④中弃之不用，取 31.5°C 产品作为成品，放入贮槽⑤中为了保证产品的纯度蒸馏中，根据生产实践截去一定量的低、高沸物，并将第一次蒸馏所得到的成品进行二次再蒸馏（其过程同第一次蒸馏）。二次蒸馏的产品供还原使用。其纯度达到 5 个九以上。

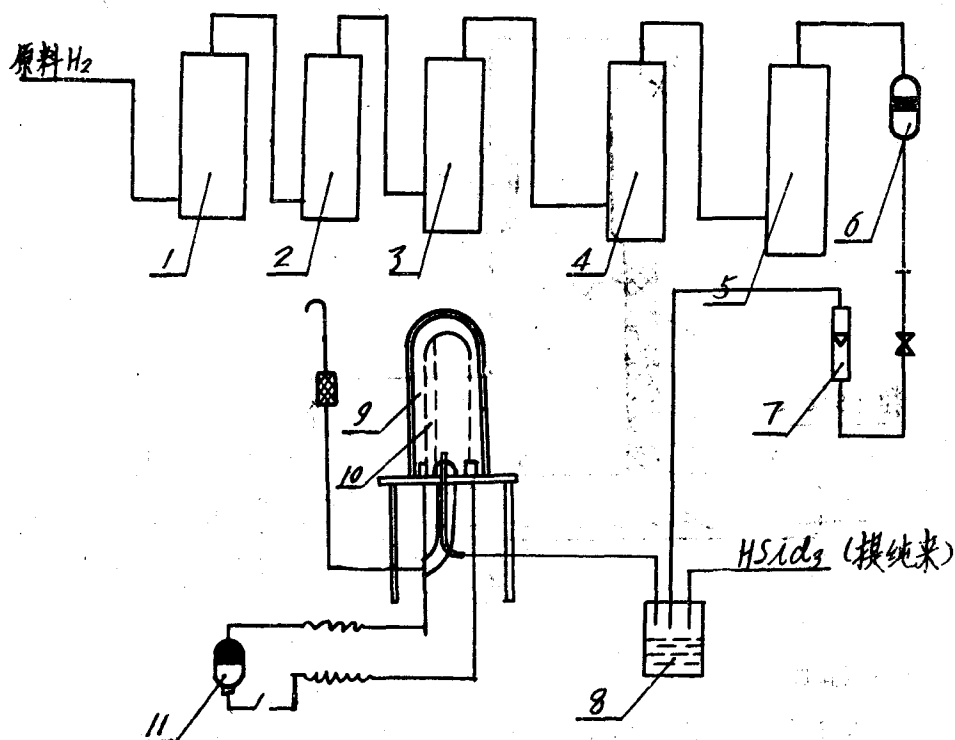
(三) 氢还原流程说明：

1、流程示意：

1—固碱桶	2—硅胶桶	3—5 A 桶	4—105 催化剂桶
5—5 A 桶	6—过滤器	7—转子流量计	8—混合瓶
9—还原炉	10—反应发热体	11—调压器	

(图三)

(三) 氢还原流程

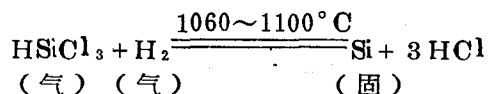


2、流程说明:

① H_2 气提纯处理: 将电解食盐所得的氢气依次通过固碱去水, 去游离氯, 通过硅胶, 5 A 分子筛去水再通过 105 催化剂去氧后再通过 5 A 分子筛去水, 使之达到含水量露点法分析负 $40^\circ C$ 不见水雾, 含氧量在 10 PPM 以下。

② 氢还原制多晶硅:

将已经处理好的氢气和由提纯工序送来的精制 $HSiCl_3$ 在混合器⑧内混合, 以鼓泡法使过量 H_2 气携带三氯氢硅气进入还原炉⑨中, 还原炉⑨在接受混合气体之前, 先用电加热使载体⑩达到反应温度在反应温度下有下列化学反应产生:



反应所产生的固体硅 (Si) 沉积在载体上, 过量的氢气和反应产生的氯化氢气由尾气管导出, 通过阻火器放空。反应整个过程中需随时保持载体温度待载体表面上沉积的硅达到一定粗度 (50~60%) 的要求时, 即可停止反应, 取出硅棒, 供拉单晶使用。

五、主要控制条件：

- 1、HCl纯度90%以上含水量0.3%以下。
- 2、硅粉纯度95%以上粒度60~120目。
- 3、合成三氯氢硅反应温度 $280^{\circ}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。
- 4、提纯三氯氢硅温度 31.5°C 。
- 5、经两次蒸馏分别除低沸物5%，高沸物15%。
- 6、氢气处理后的要求：含水量露点法分析露点在 -40°C 以下，含氧量在10PPm以下。
- 7、还原反应中 $\text{HSiCl}_3 : \text{H}_2 = 1 : 15\sim 20$ （克分子比）
- 8、还原反应温度以 $1000\sim 1100^{\circ}\text{C}$

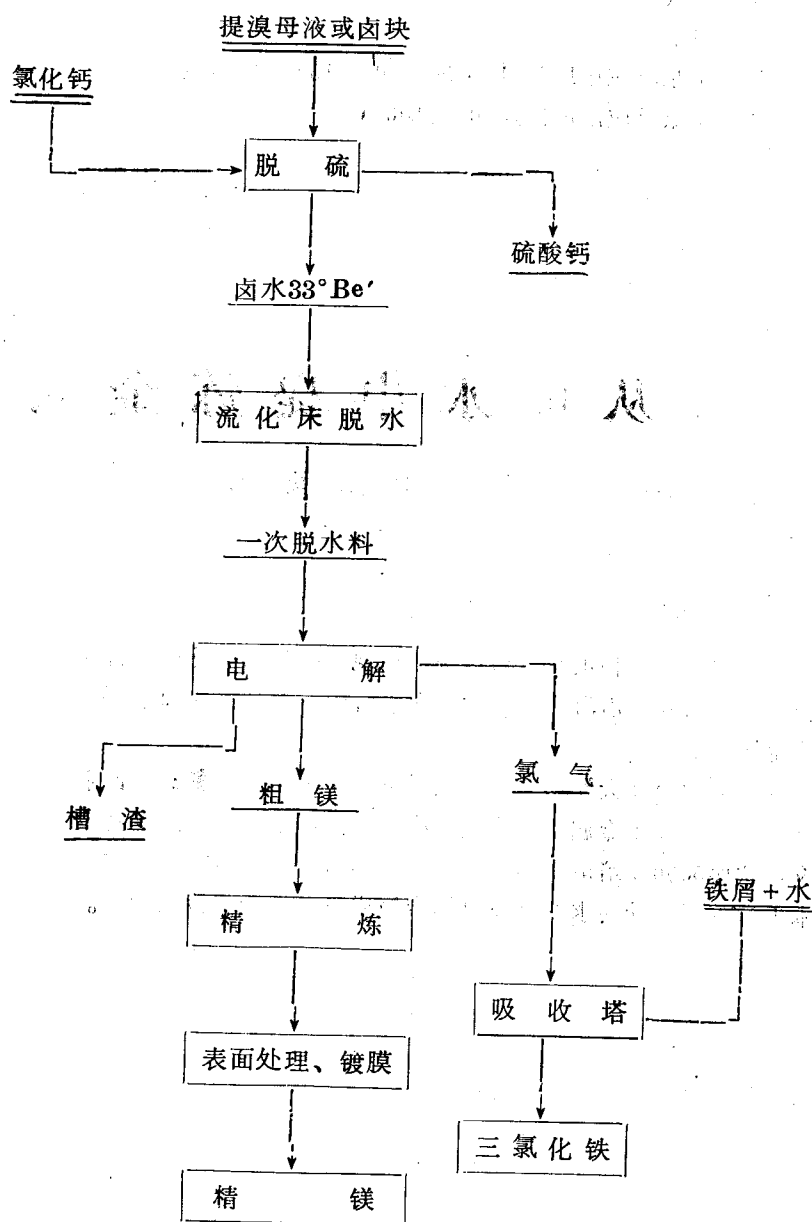
从 卤 水 中 提 炼 金 属 镁

青 岛 盐 化 厂

金属镁是一种重要战略物资，在现代国防工业及现代科学技术的许多部门都有着广泛的应用。我国沿海有着丰富的卤水资源，若把这些卤水利用起来，每年可生产几十万吨金属镁。

在党的“九大”精神光辉照耀下，在毛主席“**备战、备荒、为人民**”伟大指示指引下，我厂建成了金属镁生产从一次脱水到电解、精炼的全套设备，在国庆二十一周年前夕，这座5000安培电解槽正式投入了运行。二年多来，基本情况良好，各项技术指标基本上达到了设计要求，目前电解金属镁仍在继续试验生产中。

一、工艺流程



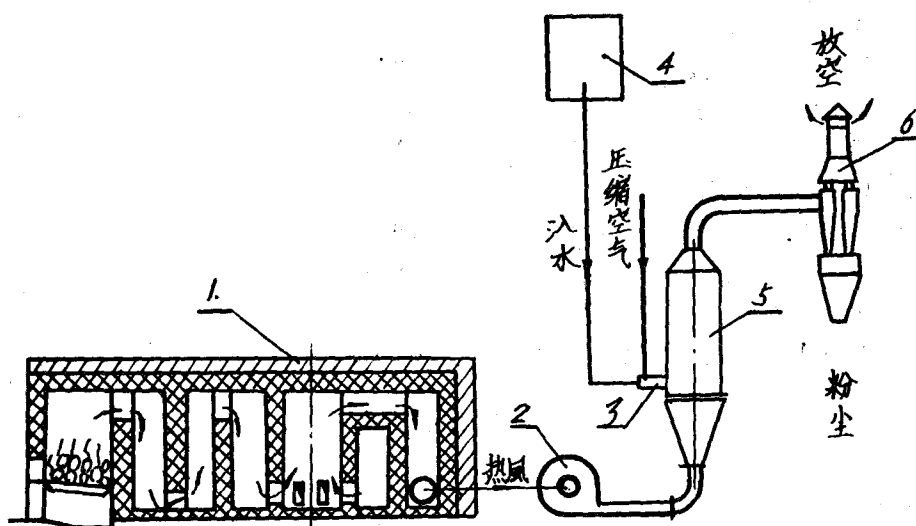
二、设备及技术条件

(1) 脱水方面

我厂六水氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 脱水是采用流化床流程, 脱水后直接加入电解槽进行电解, 其成份如下:

MgCl_2 70~75% MgO 5%以下 H_2O 20%左右

脱水设备及流程如图:



1. 燃烧炉

2. 离心式鼓风机

风温 250°C

风压 350 毫米水柱

风量 5000 立方米/小时

3. 喷枪 (共3个)

4. 高位槽

5. 流化床

直径0.8米高2.2米

孔板开 ϕ 2毫米孔8950个

开孔率56%

6. 旋风式除尘器

7. 空气压缩机 112A-15/8 型

原料用青岛制氯化钾及提溴后卤块, 其成分如下:

MgCl_2	NaCl	MgSO_4	SO_4^{--}	Mg^{++}
44.37	1.48	1.39	1.106	11.61

用 CaCl_2 处理后 SO_4^{--} 在 0.05 以下

自1971年10月份以后, 由于大家提高对氯化镁脱水重要性的认识, 经过研究反复试验, 改进了操作方法: 原来是筛板上温度 180°C 才开始喷卤, 停喷后沸腾5分钟出料, 现改为筛板上温度 140°C 就喷卤, 停喷后15~20分钟出料, 看来效果较好: MgCl_2 达80%左右, MgO 在5~6%之间, 最高时 MgCl_2 达86%, MgO 为6~8%, 这样一次脱水料中只有0.5~1个结晶水, 对电解来说更为有利。

(2) 电解方面:

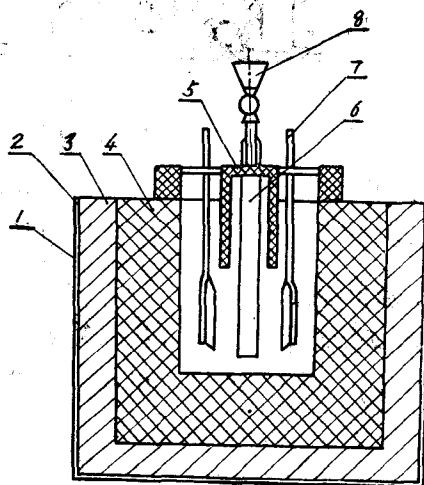
硅整流器5000A/0~18V 1台

电解槽二个 其中一个槽衬为耐火砖砌, 在使用中另一个槽衬为耐火混凝土, 备用

电解槽运行技术条件:

极距	13~15cm
槽温	$700\sim 720^{\circ}\text{C}$
电流强度(平均)	4200A
槽电压	9V
阴极电流密度	$0.68\text{A}/\text{cm}^2$
阳极电流密度	$0.6\text{A}/\text{cm}^2$
电解质在隔板上	20cm
槽底离电极	10~12cm
MgCl_2 在电解液中变化范围	8~14%

电解槽结构槽如图



- 1.槽壳 2.石棉保温层 3.硅藻土砖 4.耐火砖 5.阳极盖和隔板
6.阳极板 7.阴极板 8.星形加料器

(3) 精炼及镀膜方面:

精炼坩埚用不锈钢板焊成，直径500mm，高760mm，每次能炼粗镁150Kg。

精炼炉为电阻式，容电25KW，二相380V，电流65A，每熔炼一炉通电时间为5~6小时。

精炼剂成份：光卤石（KCl55%，MgCl₂45%）60%

BaCl₂ NaCl CaCl₂ NaF 各为10%

粗镁融化后边搅拌边撒入精炼剂，按镁总量5%加入，当坩埚升温至740~750℃时，停电并进行搅拌一次，到温度降到700℃时再搅拌一次，静止降温到660~680℃浇模成型。

我厂自1971年5月3日至5月23日止，共炼了粗镁7357Kg，炼出精镁6334Kg，镁实收率为86%，每炼一吨精镁耗电1180度。

精镁平均质量：

Mg	Cl	Fe	Si	Ni	Al	Cu	杂质总量
99.94	0.0268	0.016	0.006	0.0064	0.0075	0.0073	0.059

精镁的表面处理是先将镁锭表面的熔剂杂质用钢刷刷去，在20~30克/升的HNO₃溶液中浸泡以溶解表面上的盐类杂质，用自来水洗净后，再在镀液中浸泡20秒钟。

镀液配方为：

硝酸	20~30克/升	氯化铵	0.75~1.25克/升
重铬酸钾	20±5克/升	温度	60±5℃

镀膜后再在表面涂上石蜡，方法是将30%凡士林和70%石蜡在铁槽中加热融化，将镁锭在融化的石蜡中浸数秒钟取出。

（4）氯气回收方面：

阳极气体中含有大量氯气及HCl气体，采用制三氯化铁方法回收，经过一段时间的试验，采取下述流程：

阳极气体用引风机引出，先在盐酸吸收塔中用水淋洗以吸收盐酸，经反复淋洗，盐酸溶液浓度达到20%时，打入反应罐中与铁屑作用生成FeCl₂溶液，当盐酸全部反应完时，将FeCl₂溶液打入氯气吸收塔中淋洗剩余的阳极气体，吸收氯气生成FeCl₃溶液，并加入铁屑，铁屑与氯气反复反应，一直到FeCl₃浓度达到45%为止，即是液体FeCl₃成品，现正在继续试验中。

三、电解槽运行情况

(1) 电解槽出镁、出渣、加料情况:

单位: 公斤

日期	出粗镁		出渣			加料										光卤石	
						一次脱水料		CaCl ₂		NaF		KCl		BaCl ₂		NaCl	
	总量	平均日产量	总量	镁渣比	渣量	总用量	单耗	总用量	单耗	总用量	单耗	总用量	单耗	总用量	单耗	总用量	单耗
70.9.29 ~10.31	1047.4	33.7	1559.5	1.48		6093	5.81			179	0.17	642	0.612	191.5	0.182	245	0.233
11月	1080.2	36	2475	2.29		5660	5.62			127	0.117	775	0.717	218	0.201	405	0.374
12月	1118.4	36	1390.5	1.24		4818	5.4	533	0.476	132	0.118			60	0.054	381	0.341
71年1月	845.5	27.2	1060.5	1.25		4912	5.97	210	0.26	130	0.153	199	0.236	86	0.117	25	0.03
2月	889	31.7	738	0.83		5010	5.64	91	0.102	92	0.103	364	0.41	85	0.096	109	0.122
3月	971	31.3	632	0.65		4815	4.96	89	0.092	19	0.02	226	0.232	78	0.08	163	0.167
4月	958.6	31.9	646	0.673		5180	5.4	145	0.151	41	0.043	293	0.305	57	0.059	70	0.073
5月	1082.5	33.2	1022.5	0.962		4620	4.35	195	0.184	16	0.015	184	0.173			75	0.071
6月	918.1	30.6	775	0.844		5036	5.48	195	0.212	23	0.025	73	0.08			40	0.044
7月	901.1	29.06	663	0.669		4868	5.4	125	0.139	3	0.003	55	0.061	10	0.009	35	0.039
8月	683	22.03	510	0.747		3901	3.9			4	0.006	199	0.29	78	0.114	70	0.102
9月	769	25.63	580	0.754		4022	5.23	40	0.052	6	0.008	228	0.296	94	0.122	147	0.191
10月	861.6	27.79	964	1.118		4470	5.19			29	0.034	358	0.416	90	0.104	245	0.284
11月	819	27.3	534	0.652		4095	5			82	0.1	169	0.206	97	0.118	135	0.165
12月	813.2	26.2	809	0.994		5055	6.22			23	0.028	365	0.448	8	0.01	73	0.09
总计	13,737.2	29.92	14,359	1.04		72,554	5.29	1623	0.126	906	0.066	4130	0.305	1152.5	0.084	2218	0.162

(2) 电解槽石墨更换使用情况:

起 止 日 期	使 用 天 数		换(落)石墨时间	备 注
	换石墨	落石墨		
70.9.29~11.25	58		8:20~9:20	{ 共79天
71.1.14	50	50	9:30~11:00	
2.12	29	29	9:30~12:15	
3.9	24		9:00~11:40	
5.3	55		8:00~12:00	
6.15		42	9:42~11:00	{ 共59天
7.2	17		8:00~9:00	
8.5		33	8:45~10:05	{ 共48天
8.21	15		15:35~19:15	
10.2	42		2:45~3:55	
11.3	33		9:00~10:30	

(3) 电解槽电解质各个配方及出镁出渣情况

配方号	电解质成份%	运行时间	出 镁 情 况	槽 渣 成 份 %
第一配方	KCl 57 NaCl 21 BaCl ₂ 8 MgCl ₂ 14 NaF 1	70年9月底 至70年11月 中旬 共50天左右	40Kg以上10次 30Kg以上27次	KCl 38.06 NaCl 22.54 MgCl ₂ 8.19 BaCl ₂ 7.83 CaCl ₂ 1.16 MgO 16.43 水不溶物 22.58 酸不溶物 6.16
第二配方	KCl 20~25 NaCl 50~55 MgCl ₂ 8~14 BaCl ₂ 10~12 NaF 1	70年11月下旬 至12月上旬 约20余天	40Kg以上 8次 30Kg以上20次	KCl 30.13 NaCl 36.66 MgCl ₂ 4.65 BaCl ₂ 2.11 CaCl ₂ 0.71 MgO 22.47 水不溶物 25.63 酸不溶物 3.16
第三配方	KCl 20~25 NaCl 30~35 MgCl ₂ 8~12 BaCl ₂ 30~35 CaCl ₂ 30~35 NaF 1~1.5	70,12,13~ 71,2,3 共50天	30公斤以上14次 20公斤以上 4次	KCl 13.79 NaCl 26.79 MgCl ₂ 8.81 BaCl ₂ 4.81 CaCl ₂ 18.32 MgO 20.86 水不溶物 27.35 酸不溶物 6.67