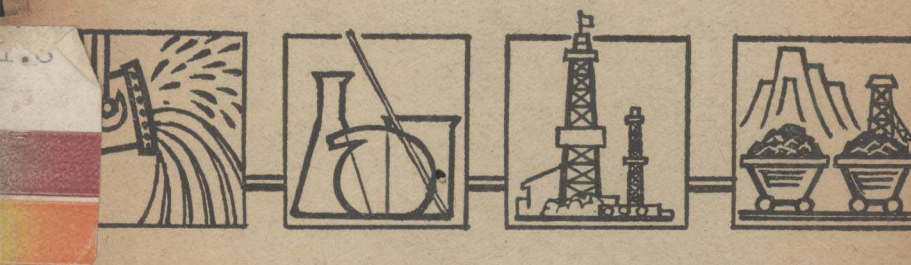


工业技术资料

（“三废”综合利用专辑）



1972年第2号

广东人民出版社

工业技术资料(“三废”综合利用专辑)
1972年第2号

广东省科学技术情报研究所编

广东人民出版社出版

广东省新华书店发行

广东新华印刷厂印刷

1972年6月第1版

1972年6月第1次印刷

书号 16111·02

定价 0.05 元

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

工业学大庆

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。

目 录

前言.....	1
广州化学试剂厂综合利用情况.....	2
含氟废气生产冰晶石.....	4
磷矿粉碎尾气的回收.....	9
反击式破碎机的防尘措施.....	10
排渣水封的改进.....	11
污水灌溉农田试验小结.....	12

前 言

随着我国社会主义建设事业的飞跃发展，对工厂企业在生产过程中排出的“三废”（即废渣、废水、废气），如何进一步综合利用，成了一个越来越突出的课题。

毛主席教导我们：“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。”全国各地广大革命群众遵照毛主席的教导，向生产的深度和广度进军，大搞“三废”综合利用，变废物为宝物，化有害为有利。结果不仅尽量减少了环境污染，而且，还从废料中提取了许多宝贵的物资，为国家增加了财富。

广东省也和全国一样，在“三废”综合利用方面作了努力，取得一些成效。全省化工、冶金、造纸、制糖等行业普遍开展了“三废”的综合利用。广州市化工局实现了六十项“三废”综合利用项目，已回收了一百多种产品。全省利用硫酸渣炼铁也得到了进一步推广，在三十七间有硫酸渣的企业中，有二十七间建了炼铁小高炉，去年已从废渣中炼出生铁二万多吨。石油化工“三废”的综合利用也在发展，茂名化工二厂利用炼油过程中的废气，生产出乙二酸、丙烯腈及人造羊毛。广东省各地的大、中、小糖厂也都开展了综合利用，逐步实现一物多用，一机多用。

这里，选编了本省一些单位回收利用“三废”的经验，供研究参考。

广州化学试剂厂综合利用情况

广州化学试剂厂，过去由于受到叛徒、内奸、工贼刘少奇一类骗子的反革命修正主义路线的影响，对试剂生产后的废水、废气、废渣长期没有回收利用，造成积压和浪费。通过深入开展路线教育以后，工人们以大庆为榜样，以革命大批判开路，狠批刘修的反革命修正主义路线，大打“三废”综合利用的人民战争。一九七一年共回收利用废液二十三吨，生产试剂品种三十二种（十六吨），为国家创造财富四十万元。

通过对“三废”的综合利用，有效地做到防止剧毒物品（如汞盐、铬盐、铅盐、锌盐等）对河水的污染，毒气（溴化氢等）对周围环境和农作物的影响，防止了工人中毒等问题，并为国家节约大批贵重金属原料（如铜、铅、锌、铬等），有力地支援军工、电子工业、稀有元素生产提纯和化学试剂的急需，支援了社会主义建设。

一、溴化氢废气制特纯氢溴酸

在制备高纯硼的过程中，消耗大量溴素作中间体，制成溴化硼，通氢还原中生成大量的溴化氢，以吸收装置吸收溴化氢生成氢溴酸，再经蒸馏提纯，把废气变成特纯产品，部分解决了市场缺乏特纯氢溴酸的困难，同时，解决了毒气对周围环境及农作物的影响，防止了人体的中毒问题。

二、利用硝酸汞母液制成碘化汞

在生产试剂硝酸汞中，剩下的母液较多，过去没有很好利

用，广大革命职工在战“三废”的群众运动中，利用硝酸汞母液制成碘化汞，全年回收硝酸汞母液一百公斤，生产出二百零八公斤的碘化汞和三十五公斤的硝酸钾。

工艺流程：

硝酸汞母液
碘化钾 $\rightarrow$ 溶解过滤 $\rightarrow$ 合成 $\rightarrow$ 漂洗 $\rightarrow$ 离心 $\rightarrow$ 烘干 $\rightarrow$ 成品

三、氯化铵母液生产氨三乙酸和氯化铵

过去认为氯化铵母液没有回收价值，广大革命职工通过学大庆，坚持勤俭节约的原则，学习毛主席的哲学思想，指导生产实践，开展科学研究，对母液进行回收，生产氨三乙酸和试剂氯化铵。

1. 生产氨三乙酸的工艺流程：

一氯乙酸 $\xrightarrow[\text{中和至 } \text{PH} = 7.0]{\text{碳酸钠母液}}$ 一氯乙酸钠 $\xrightarrow{\text{氯化铵母液}}$
 $\rightarrow \xrightarrow[\text{PH} = 11.0]{\text{液磷(工业)}}$ $\rightarrow$ 过滤 $\rightarrow$ 用盐酸析晶 $\rightarrow$ 氨三乙酸 $\xrightarrow{\text{水洗}}$
 $\rightarrow$ 离心 $\rightarrow$ 干燥 $\rightarrow$ 成品

2. 试剂氯化铵试制经过：将母液用纯水溶解，加活性炭过滤浓缩、结晶、离心、甩干、干燥 $\rightarrow$ 成品。

四、利用氯化铵母液制成氟化氢铵

全部利用了氟化铵的母液，使氟化氢铵生产的原料节约了百分之五十以上，该项产品是电子工业、稀有元素生产提纯及化学试剂的急需品，有力地支援了国家的社会主义建设。

工艺流程：

氟化铵母液→过滤→低温浓缩→结晶→合成

↑
氢氟酸

→过滤→冷却结晶→离心→干燥→成品

此外还利用硫酸铜母液制成氯化亚铜，重铬酸母液制铬酸钡，回收低度酒精代替工业酒精，制造试纸和碳酸氢钠母液大量生产氟硅酸钾等多项的综合利用。

含氟废气生产冰晶石

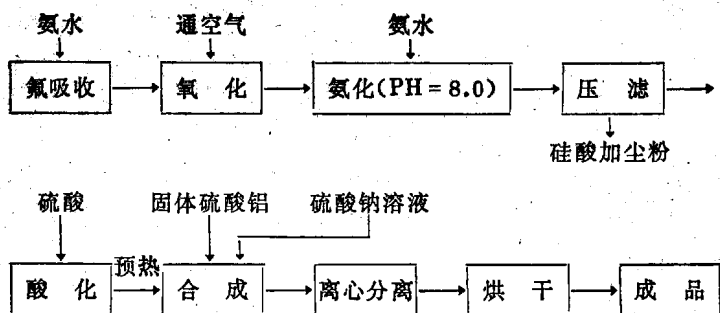
磷肥生产中的含氟废气，过去一般是直接放空，损害工人和工厂附近居民的身体健康，毒死附近庄稼、树木，毒死耕牛，影响工农关系，阻碍磷肥生产的发展。经过无产阶级文化大革命，各地的磷肥厂先后开始对废气进行处理回收，制取冰晶石，化害为利，变废为宝。

从废气中吸收氟气有多种吸收剂，如水、碱和氨以及石灰水等。在这里分别介绍氨法和水法的简单工艺流程。

一、氨吸收制冰晶石

氨吸收制取冰晶石的特点是：在制取冰晶石后氨以铵盐形态残留在母液中，可回收循环使用或直接作硫酸液体肥料。在整个过程中氨的损失不大。近氮肥厂的磷肥厂适用；用氨吸收氟，吸收液中氟可高达100克/升左右，则可大大减少回收液的处理量。

如下是采用氨法吸收制冰晶石的示意图：



分两工序进行叙述:

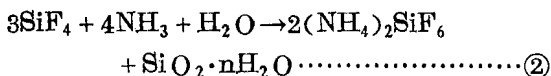
(一) 氟吸收部分

磷肥生产的废气含氟浓度一般在 $1 \sim 2$ 克/米³, 也有高达 8 克/米³, 但也有低达 0.5 克/米³, 其高低随着使用磷矿品位和配料决定, 一般随着磷矿品位的提高而含氟浓度升高, 炉气中主要成分是大量的氮气, 百分之十至十三的一氧化碳, 百分之一左右的氧气, 百分之三至四的二氧化碳, 少量 SO_2 和 H_2S (0.22~0.4 克/米³), 除此之外, 夹带着大量灰尘 (10~15 克/米³)。因此, 当炉气进入吸收系统之前必须经过除尘, 经过除尘器以后的炉气尚含尘 0.8~1.5 克/米³, 而带入氟吸收系统中去, 除尘器以干法为宜, 目的是防止氟的损失和减少不必要的含氟污水的排放。

氟气吸收设备可采用二个湿式旋风洗涤器所串连的逆流洗涤法, 这种逆流洗涤的目的既可保证得到较浓的氟吸收液, 又可保证尾气中氟的含量尽量降低, 使达到排放要求, 同时可减少氨的损失。在整个吸收循环液中加氨水量是以控制 $\text{PH} = 5 \sim 6$ 之间为宜。吸收液 PH 值控制在 5~6 之间的目的, 是为了减少设备的腐蚀, 同时降低氨的挥发损失量。。

尾气中的氟气是以 HF 和 SiF_4 形态存在, 其量约各一半,

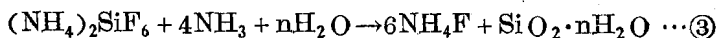
用氨吸收后，分别生成 NH_4F 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ，如下列反应式：



因此在达到浓度的氟吸收液中除含有小部分细灰尘以外，还夹带一部分受分解而析出的硅胶，连同吸收液应送往后一步回收加工前的氨化过滤手续（若氨化硅胶需要利用时，应在氨化前增加一步过滤），氟吸收液中除主要是氟盐成分以外，还含有一定量 SO_4 （从亚硫酸盐氧化而来）和少量 SO_2 、 H_2S 、 Fe^{++} 、 P_2O_5 。其中亚铁很不稳定，为了使后一步氨化中提高净化杂质程度起见，故需要预先通空气使其充分氧化，将亚铁氧化成高铁。

（二）制取冰晶石部分

经过通空气氧化后的氟吸收液用泵送入氨化槽，加氨水提高其 $\text{PH} = 8.0$ 左右，此时，原吸收液中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 即全部分解成 NH_4F ，并同时析出硅胶。反应式：



与此同时，由于溶液 PH 值提高，溶液当中的杂质也大部分可沉降下来，如 Fe 是以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 FePO_4 形式沉降， P_2O_5 可成磷酸盐形式除去，故氨化脱硅过程也是杂质净化过程。

氨化后的溶液是浆糊状，需要通过压滤机压滤，分离出硅胶等杂质，并加水洗，回收其残留氟和氨，这里所过滤出的硅胶，若经过适当处理（酸洗）等，则可制取符合作橡胶和塑料工业用的硅胶填料，甚至加工成更高经济价值的白炭黑。压滤后所得滤液，基本上属于较纯的 NH_4F 溶液，再加入硫酸预酸化至 $\text{PH} = 6.5$ 左右，送往氟化铵热槽，加热到摄氏九十至九十五度再送往合成槽，在那里继续加入硫酸，使酸化至 $\text{PH} = 5 \sim 5.5$ ，然后按分析计算量加入固体硫酸铝，接着定量加入预

先在硫酸钠溶解预热槽中预热至摄氏九十至九十五度的硫酸钠溶液，然后再继续搅拌四十五至六十分钟，通过离心分离机过滤，并适量水洗，再经过干燥和包装，即得成品冰晶石。

在合成过程中，添加沉淀剂的顺序是应首先加入硫酸铝，其次硫酸钠。若反之，则大大不利于合成反应的进行，这一点是通过实验室试验得到的结果。在合成槽中，合成反应是按下列反应式分二步进行：

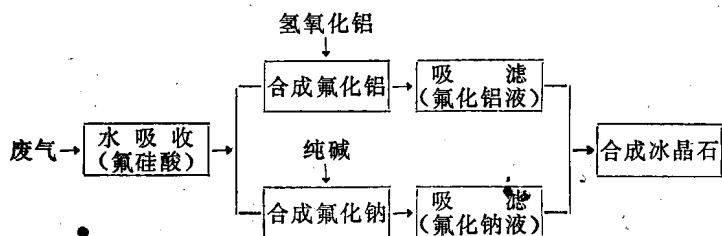


上述反应中所表示的冰晶石分子式，是通常所用的表示式，实际上在合成反应中不可制成恰好符合这种分子式的冰晶石。往往配料 Na/Al 比不同，可以得到不同 Na/Al 比的成品。究竟不同 Na/Al 比冰晶石都是成复合物形式存在，还是部分是游离 NaF 或 AlF_3 的结晶存在，这尚有待进一步科学实践加以证明。

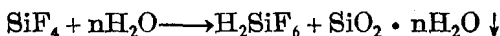
二、水吸收法制取冰晶石

含氟废气用水吸收成氟硅酸再制取冰晶石，生产流程简单，不需要氨，因此易于推广；本流程既可以生产冰晶石、氟化铝，又可以生产氟硅酸钠，原生产氟硅酸钠设备可改为生产冰晶石。

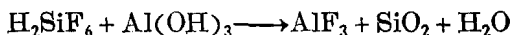
采用水吸收制取冰晶石的示意图如下：



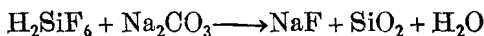
含氟废气经过拨水轮式吸收室，氟化硅与水作用生成氟硅酸及二氧化硅。前者浓度达百分之十至十六时便放料。



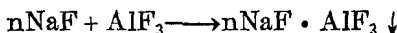
过滤后，若取滤液与氢氧化铝作用，便生成氟化铝。反应温度为摄氏九十五度， $\text{PH} = 1.5 \sim 1.8$ 。



过滤后，若取滤液与纯碱作用，便生成氟化钠，反应温度为摄氏一百零五度， $\text{PH} = 7.8$ 。



除去上述二反应物的硅胶后，将二种溶液按所需之 Na/Al 分子配合进行混合反应，生成不同钠铝分子比的冰晶石，一般是 $\text{Na}/\text{Al} = 1.7$ 。反应式如下：



在冰晶石合成中，用氟化钠与氟化铝两溶液主要是为了获得粗大的结晶与降低产品中 SiO_2 等杂质含量，以便于过滤洗涤，减少干燥时产品的损失，保证产品质量，有利于生产使用。

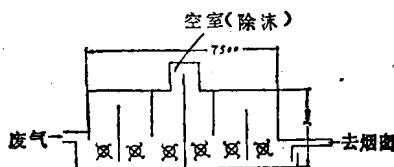
要获得粗大的冰晶石晶粒，控制氟化铝溶液的一定酸度是个极为重要的条件。当然，操作过程也起着很大的影响。

试验证明，合成温度低于摄氏九十度时，冰晶石结晶细小，滤饼发粘，不易过滤；温度为摄氏九十五度左右时，结晶在合成槽中沉降快而且完全，容易过滤，半成品含吸附水也低。

实践证明，将氟化钠溶液加入氟化铝溶液中的加料方式较好，能得到结晶好的冰晶石。因为这种加料方式，可使合成介质的酸度保持最大，使晶核数不致骤然增加。

反应时间，一般是在加料完毕后继续搅拌五至十分钟便行。

水吸收工艺中，茂名市化肥厂所采用的拨水轮式吸收室，具有节省钢材的优点，并且维修方便，吸收率高，有一定的推广意义。吸收室图示如图 1。



(图 1)

拨水轮式吸收室

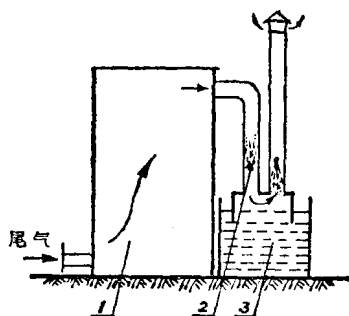
另外，本省的磷肥厂大部分均已对氟进行处理，生产冰晶石，但由于辅助原料硫酸铝或氢氧化铝不易得到，海口市磷肥厂、开平磷肥厂正用铝矾土代硫酸铝或氢氧化铝进行研究试验。看来是个可行的好方法，试验成功后不但解决了原材料问题，而且将大幅度地降低成本。

磷矿粉碎尾气的回收

台山磷肥厂用雷蒙磨粉碎磷矿，尾气排出有大量细小的磷矿粉尘，对厂房、办公室及周围大气污染很严重，多年来一直没有解决。无产阶级文化大革命的伟大胜利，激发了工人群众的冲天干劲，他们本着勤俭节约的精神，利用旧设备、旧材料，建成了磷矿粉碎尾气回收的两级净化装置，变“废”为宝，

化害为利。每年可为国家回收磷矿粉六十多吨，基本消除了磷矿粉碎尾气对大气污染的危害。

两级净化由沉降室和水浴喷洒组成（图2）。雷蒙磨粉碎磷矿的尾气进入沉降室后，由于截面突然扩大，气流速度减慢，气流中含有大量的磷矿粉尘借重力的作用沉降在底部。较细小的矿尘继续经两次用水逆向喷雾淋洒，使其湿润流入沉淀池，净化后的气流排至屋顶上空，被沉积的矿尘可定期回收利用。



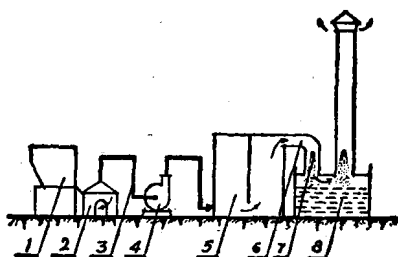
（图2）

1——沉降室；2——洒水喷头；
3——沉淀池。

反击式破碎机的防尘措施

开平县磷肥厂使用反击式破碎机破碎硫铁矿，产生大量粉尘。去年，工人同志遵照伟大领袖毛主席有关安全生产和综合利用的教导，自行设计安装了一套通风除尘系统，并反复改进，逐步完善，基本消除了矿尘的危害。每年还为国家回收硫铁矿粉一百二十多吨，其工艺流程见图3。

反击式破碎机的出料口加一密闭吸风罩，留操作孔。矿尘经吸风罩从风机送至沉降室，分离较粗颗粒的矿尘，再用水进行喷雾淋洒，回收微细的矿尘。经二级净化后，放空的尾气已很干净。



(图 3)

1——反击式破碎机；2——密闭吸风罩，宽 800 毫米×800 毫米，高 600 毫米，留操作孔 400 毫米×400 毫米；3——抽风管；4——自制通风机，4.5KW；5——沉降室；6——风管；7——喷雾淋洒；8——沉淀池。

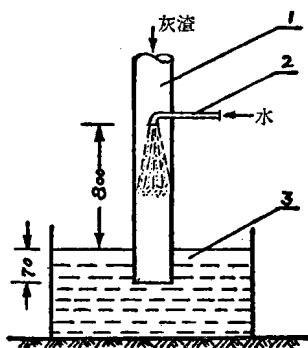
排渣水封的改进

茂名市化肥厂生产硫酸过程中，每年要排放几千吨酸渣。过去是干排，灰尘很大，既污染环境，又危害工人的身体健康。后改用水排，排渣口设水封装置，基本消除了灰尘危害，但排渣管下端往往堵塞，约半小时要敲打一次，时而灰尘、水花四溅，产生“放炮”现象。为了解决此问题，职工们在积极开展“三废”综合利用的群众运动中，大搞技术革新，经过不断的

实践，改进了水封装置，解决了堵塞和“放炮”问题。消除了灰尘危害，保证了安全生产。

改进的原理是抓住逐步堵塞的主要矛盾，在排渣管中加装一喷水管（图4）。借喷水流的冲力消除堵塞，使灰渣排出畅通无阻。

喷水管采用一寸半至二寸的普通弯管，管口离水封面八百毫米，用水量 $5\text{米}^3/\text{小时}$ ，排渣管入水深度七十毫米。



（图4）

1——排灰渣管；2——喷水管；3——水封槽。

污水灌溉农田试验小结

遵照伟大领袖毛主席关于“无论何人要认识什么事物，除了同那个事物接触，即生活于（实践于）那个事物的环境中，是没有法子解决的”教导，为进一步摸清利用城市污水灌溉农田的规律，一九七一年五月初我们选定了新潞公社联星大队泉二生产队一块水稻田进行试验。污水来源是市内东濠、西濠、荔湾涌、司马涌四大渠混合污水，每天有 $\times\times$ 万吨污水排放，污水含氮肥（以硫酸铵计算）有 $\times\times$ 吨，磷肥 $\times$ 吨，钾肥 $\times$ 吨。这块田最近已收割完毕，最高亩产四百五十五点六市斤，取得了初步经验。现总结如下：

一、试验田概况

试验田面积共三点七五亩，土质是较瘦瘠的沙质壤土。试验前生产队已插下秧苗，品种是珍珠矮(秧期三十至三十五天)，引入污水后，除原有基肥外没有施加其他肥料。

二、污水量、水质和配合比例

第一次灌溉采用清水稀释办法，共分四个配合比例，污水、清水1:1、1:2配合，当地的生活污水，和清水对照等四种处理，按三个重复共分十二个小区。小区面积由零点一八八至零点二六亩。五月十五日至五月二十六日共灌溉污水三次。水质及水量情况如下表：

灌水日期	次数	1:1 配水区			1:2 配水区			清水对照			生活污水		
		灌入污水量	总氮	磷酸盐	灌入污水量	总氮	磷酸盐	灌入污水量	总氮	磷酸盐	灌入污水量	总氮	磷酸盐
5月15日	1	7吨	11.47	3.7	4.8吨	9.27	3.9	—	4.19	1.8	14吨	28.48	14.0
5月21日	2	16吨	10.5	3.7	11吨	9.27	2.7	—	4.82	0.9	32吨	23.16	9.0
5月26日	3	16吨	9.03	2.5	11吨	9.3	5.85	—	4.9	1.2	32吨	39.61	17.5

总氮和磷酸盐单位是毫克/升。

三、禾苗生长及收获情况

经试验证明，污水灌田是有利于水稻生长发育的，一般表现叶色绿，分蘖多，穗长粒多饱满，颗粒重增加，从试验田的比较看来，纯生活污水区含氮量较高，前期生势旺盛，分蘖多，穗长粒多，但后期由于叶色浓绿，茎秆软，成为病虫害发病中心，三化螟虫和纹枯病为害严重，影响结实不饱满，结果