

紡織工業增產節約經驗

第 二 輯

染 化 料 部 分

紡織工業部華東供銷分局編

紡 織 工 業 出 版 社

紡織工業增产節約經驗

(第二輯)

染化料部分

紡織工業部华东供銷分局編

目 录

一、节约部分

国产保险粉工業的建拓.....(3)

松香裂化松香油作軟麻油应用.....(24)

溶鹽提高染料色效.....(41)

二、代用部分

蒟蒻(磨芋)代龙膠与小粉.....(53)

木醋漿代印染膠.....(68)

甲壳質上漿剂.....(74)

海藻(牛毛菜)作漿料.....(83)

凡拉明藍代用品——硫化宝藍与硫化新藍.....(105)

軟石蠟作鋼領油代用品.....(115)

媒介染料印花——媒介綠和媒介黃.....(122)

牛皮鞣代用品——聚氯乙烯塑膠皮鞣.....(125)

土耳其紅油代用品——磺化松香油.....(132)

三、廢品回收部分

報廢溶鹼素(溶性还原染料)的处理.....(135)

報廢快色素的再生.....(137)

糖精厂下脚对甲苯磺酰氯的利用.....(139)

廢“酸脚”提煉乳化剂.....(147)

廢皮屑制合成洗滌剂——拉馬胖.....(149)

四、分析部分

助剂的系統定性分析.....(151)

固色剂的分析.....(163)

纖維素平均聚合度的快速測定法(K. Edelman 法).....(166)

毛细管效应的測定法.....(169)

附录 离子交換树脂軟水法.....(171)

一、節約部分

国产保險粉工業的建拓

(一) 制造情况

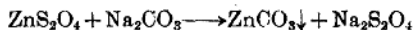
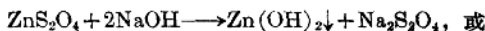
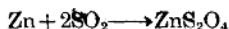
保險粉(低亞硫酸鈉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 是印染厂大量需用的重要工業原料,过去向賴国外进口,每年耗費外匯極多。数年来国内进行保險粉的研究和試制者不乏其人,所耗人力、物力、時間等价值何止数十百万元。其迄未成功的关键,由于保險粉性質極不穩定:短時間暴露空气中即易氧化破坏;整个制造操作过程中如因滲漏而混入空气或脫水不淨,制出的成品即含有結晶水;制成的初期即使暫有高度品質、合乎規格,但儲存时一不小心,即全部變質報廢。制造工程所用器材每个阶段的要求不同,須严格考慮材料的抗蝕性能,不然折旧率很大。用鋅粉法制造时,原料的回收是否完全,在成本上占有極大的比重。余如工作时劳动保护、防火、防炸等問題,如不考虑周詳,常易造成失敗的后果。此亦說明国产保險粉工業迄 1954 年为止尙迟迟不能建立的原因。

1954 年春,我局会同有关方面組織了对保險粉制造問題的研究,并布置了少数印染厂試用于生产上,經過一年多的努力,終获成功。从此,我国的印染工業將逐步摆脫对国外进口原料的依賴性。在自給自足的方向下,稳步前进地將由保險粉工業再發展到彫白粉(甲醛合次硫酸氫鈉 $\text{HCHO} \cdot \text{NaHSO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)以及羊毛漂白劑 Blankit 等助染剂工業,使节省下来的大量外匯資金能用到国家更需要

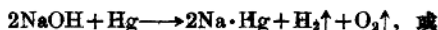
的地方去。

保險粉的制法 保險粉的制法在工業上有化學還原法及電化學法兩種。電化學法又分鈉汞齊法及直接的電還原法兩種，反應如下：

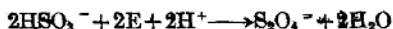
1. 鋅粉法(化學還原法)：



2. 鈉汞齊法：



3. 直接的電還原法：



以上三法各有其優缺點，列表比較如下：

保險粉制法	鋅粉法	鈉汞齊法	直接的電還原法
參 考 文 獻	B. I. O. S. 422	U. S. P. 2193323	B. I. O. S. 1373
得 量	72%	50~70%	75~90%
設 備	比較簡單	最複雜	比較複雜
資 金	須另加還原鋅粉 的設備資金	須加水銀的資金	廉
生 產 率	最大	差	差
管 理	較易	難	難
產 品 質 量	佳	佳	較差
成 本	大	小	小
下 腳	副產品 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 尚無相應 大量用途	水銀易發黑	無

目前系採用鋅粉法，製造程序如下：

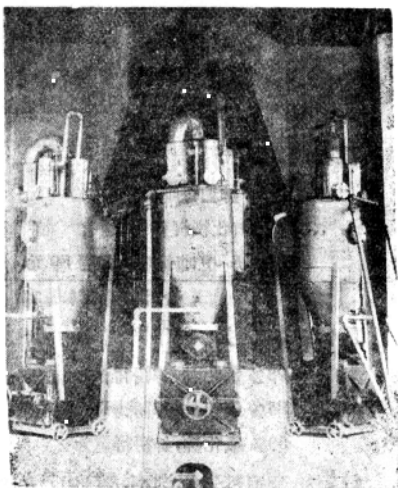
1. 制造鋅粉 [反应]

鋅粉过去上海無生产，亦均賴进口，价甚昂，每公斤在 10 元以上，故須自行制造。鋅粉的制法有兩種：一为以金屬鋅气化鋅粉的方法(參閱圖 1)；一为以鋅氧粉加炭还原为金屬鋅气化方法(參閱圖 2)。

反应：
$$\text{ZnO} + \text{C} \longrightarrow \text{Zn}\uparrow + \text{CO}\uparrow$$

用金屬鋅气化的方法

用石墨坩堝蒸餾，温度加热至 1000°C ，以鋅塊(99%)熔融后澆鑄成条狀，然后連續投入蒸餾坩堝，以空气冷凝，抽出鋅的蒸汽。此法的优点为产量大、生产快、品質佳；缺点为成本高，又如坩堝破裂时，鋅液飞溅，有燃燒危險；且目前以鋅代銅的运动正在展开，故此法不宜考虑。



用鋅氧粉加炭还原为金屬鋅后气化的方法 加

圖 1 金屬鋅气化制造鋅粉的作用器

热温度至 1200°C ，鋅氧粉純度不得低于 85%，鋅氧粉与焦炭按 1:1 比例混匀后投入坩堝，一次加入鋅氧粉和焦炭粉的混合物 30 公斤，每四小时进料一次，当炭渣取出后再加入原料。此法优点为較安全，惟生产不能連續，进料、出料頻繁，劳动力消耗大，但因价廉，仍宜考虑采用。



圖 2 鋅氧粉加炭還原製造鋅粉的燃燒爐

原料成本 氣化鋅粉法：

99% 鋅塊每噸價	2150	元
1% 氣化損耗價	21.5	元
焦炭 8~9 噸每噸運費 80 元	720	元
合計原料成本每噸		2891.50 元 每公斤 2.89 元

氧化鋅還原法 以不同純度的氧化鋅進行試驗：

98% 氧化鋅, 鋅粉得量為	60%
85% 氧化鋅, 鋅粉得量為	40~45%
50% 氧化鋅, 鋅粉得量為	24.5%

鋅氧粉來源可採用湖南水口山產的 85% 氧化鋅, 或電綫廠熔銅爐的廢料白鉛灰, 每噸價約 500 元。每噸鋅氧粉拌和焦炭粉一噸, 另加燃料 5 噸, 故每噸鋅粉成本為

$500 \div 45\% + 6 \times 80 = 1580$ 元, 每公斤鋅粉原料成本為 1.58 元。

成品品質 兩法制成的鋅粉, 細度均甚好; 純度以用氣化鋅粉法的為高, 用氧化鋅還原法的以還原力計算其純度為 85%, 品質亦可。但夾雜有極微細的炭粒(約 5%), 在使用上大體無影響。

劳动保护問題 蒸餾鋅粉的裝置應設在空氣流通處，四面脫空，爐灶內部全用耐火磚砌成，冷凝器及貯槽附有水位標誌，如坩堝已破，則水位不動，煙囪出白煙。灶內裝有坩堝六具，分列二排，交換使用。封口處用鉄夾夾牢，外塗石膏，滲漏性可能極少。一星期檢修一次，操作時工人一律帶防塵口罩，以策安全。

此項裝置每天最高產量為鋅粉 200 公斤左右。

製造保險粉所得副產品——鋅氧粉或碳酸鋅——的品質目前尚不能符合橡膠廠需要，因此仍由此法重行加工回收鋅粉應用。

2. 二氧化硫發生裝置 [反應]

二氧化硫的制法有二：一為以硫磺燃燒發生二氧化硫的方法，一為以硫酸加木炭還原的方法。前者因地區限制不能使用，故按後法製造，反應如下：



所用硫酸濃度如高則體積小，二氧化硫氣流的濃度高、發生快、產量大。同時發生的二氧化碳又可用来隔絕與空氣接觸，故以用濃硫酸為宜。反之，如用淡硫酸，成本固可用廢酸加工較為便宜，但品質差、產量小，同時因發生的是一氧化碳，有毒性，故不能考慮，反應如下：



目前採用上海制酸廠 65~66°Bé 的濃硫酸 (H_2SO_4 含量 92%)。木炭磨好後(60 眼)吸飽濃硫酸，再裝入生鉄制氣體發生爐(參閱圖 3)，在 300°C 時發生二氧化硫及二氧化碳氣體。二氧化硫的導管(參閱圖 4)是用錫鉛鉄管制成，發生的氣體先在空氣中冷卻，然後用水洗滌，利用余熱蒸發二氧化硫，復經 92% 濃硫酸脫水(洗滌器用耐酸陶器，出來的導管用生鉄管)，不經壓縮，直接通入反應槽使用，余剩的二氧化碳則經過流後進入貯槽。

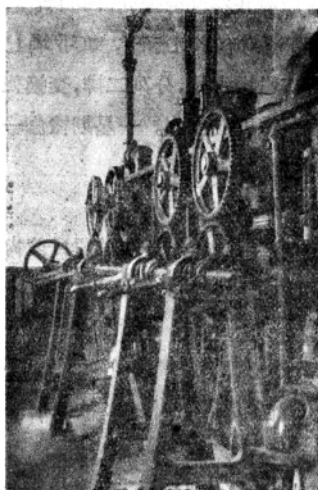


圖3 二氧化硫發生器

二氧化硫發生爐，每 24 小时
进料一次，每次加入濃硫酸 120
公斤(以后不加木炭)。

原料成本 上海制酸厂 92%
硫酸每公斤成本連運費为 0.45
元，木炭每公斤 0.16 元。每 100
公斤 92% 硫酸可發生二氧化硫
40~42 公斤。

每公斤二氧化硫原料成本为
 $(0.45 \div 45\%) \div 0.16 +$
 $+ 0.24(\text{燃料}) = 1.40 \text{ 元}。$

劳动保护問題 二氧化硫与
二氧化碳發生爐的要点在于不
能有滲漏，除在發生爐洗滌器旁



圖4 輸送二氧化硫的搬鉛導管

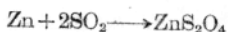
裝置水位表外，导管上裝流量計，各接头处貼附標示紙，用標示液或氨水不時檢查空气中二氧化硫含量。

本裝置最高產量一天可用去 66°Bé 濃硫酸 720 公斤，折合二氧化硫 300 公斤。

二氧化硫價格的商榷 如以硫磺燃燒二氧化硫和洗滌脫水壓縮成為液體，其價格遠較硫酸木炭法為低，經接洽上海新業硫酸廠計算價格，每公斤僅 0.80 元左右，惟二氧化碳的發生仍須自行製備較為合宜（目前此保險粉廠已與新業廠合併，用硫磺為原料）。

3. 保險粉的製造

先將鋅粉與二氧化硫作用，製成低亞硫酸鋅



反應系在鐵壳青鉛罐里的反應槽內進行。反應槽上附有木製攪拌裝置，外包青鉛（參閱圖 5），因製成的鋅粉極為微細，因此鋅粉漿極易攪拌，不會沉底而將攪拌器咬住。

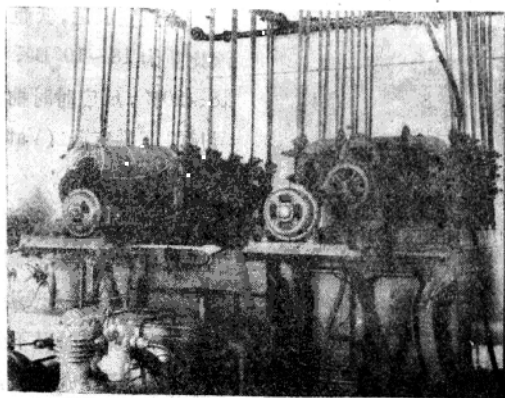


圖 5 附有攪拌器裝置的保險粉反應器

每只反应槽加鋅粉 4 公斤、水 30 公斤，通入二氧化硫約 $2\frac{1}{2}$ ~3 小时，共吸收二氧化硫 6 公斤。槽內空气用冷气机冷却（參閱圖 6），使反应物温度保持在 30°C 以下。將二氧化硫通入反应时，色澤即

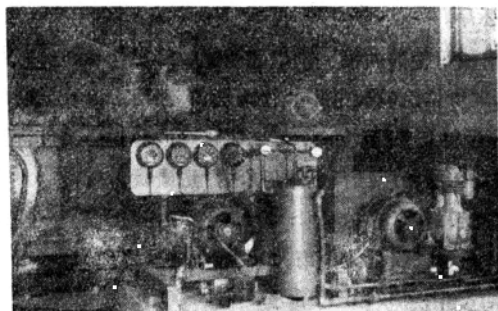


圖 6 制造保險粉的冷却设备

自深灰色轉至灰白色，最后呈濃白乳狀液；如呈黃白色，則說明二氧化硫用量已过剩。

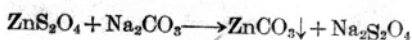


圖 7 中和器

反应完成后，低亞硫酸鋅液比重为 $18\sim 19^{\circ}\text{Bé}$ ，含量为 $18\sim 20\%$ ，反应时时抽样化驗，并用快速測定器（Vatometer）測定产品含量 %。

低亞硫酸鋅的溶液用真空机吸入中和器（參閱圖 7），中和有兩法，一为純碱法。純碱除价廉外，加入时又不会發热，不必冷却，所生成碳酸鋅沉淀容易，唯加入时要当心，慎防發

生二氧化碳氣流沖激過甚而造成損失。純鹼系製成飽和溶液後加入，用量為 $\text{ZnS}_2\text{O}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 1.3$ ，加入時使用嵌髮絲橡皮管，反應為



中和槽容量為 400 余公升，一次可中和低亞硫酸鋅溶液 300 公升，中和時以酚酞為指示劑，加入過量，則以低亞硫酸鋅調整。

以二氧化碳氣體將內容物壓入壓濾機過濾，濾液中再加過量硫化鹼飽和溶液以除去重金屬如鐵等雜質。用量每缸約為 100 公撮，視鋅粉品質而定，再用二氧化碳壓入過濾，濾液入鹽析槽（參閱圖 8）。

鹽析用食鹽，每百分 20% 保險粉溶液加鹽 30 分（過量）。

加鹽鹽析時，用二道凡而密閉加鹽，不斷攪拌，

即得保險粉二水鹽的砂粒狀結晶（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），用二氧化碳壓入真空吸濾器（參閱圖 9、圖 10）。

真空吸濾器是用鉄壳不銹鋼襯裏製成，濾去鹽水後，在同一容器中加入酒精脫水，酒精使用量為濾餅容積的 3 倍，加熱至 $50^\circ \sim 70^\circ \text{C}$ ，再過濾，在真空低溫下蒸干回收酒精，成品入包裝間。

回收的濾渣碳酸鋅在未能設法符合橡膠廠標準前，入鋅粉還原

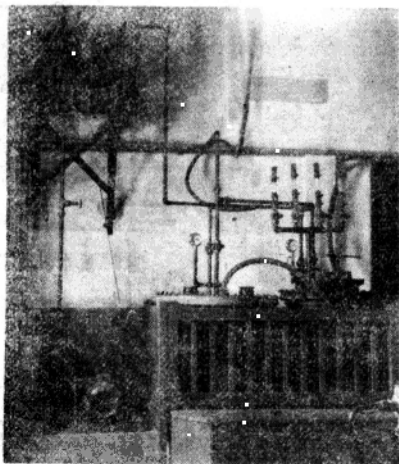


圖 8 鹽析槽

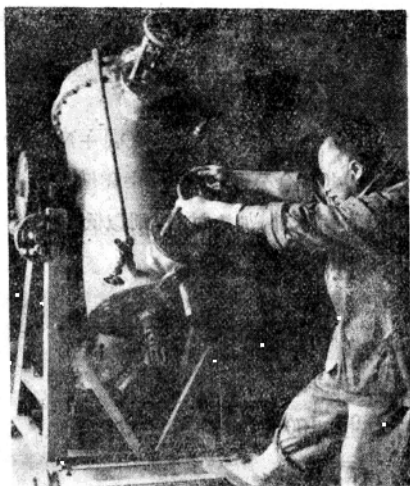


圖9 真空吸濾器

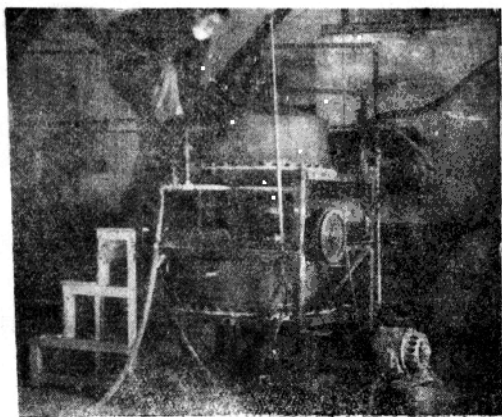


圖10

爐再回收鋅粉，每次折耗率為 20%（根據補給 85% 湖南鋅氧粉計算）。

製造每百公斤 85~90% 保險粉的原料用量：

鋅粉	@1.58/公斤	52.3 公斤
二氧化硫	@1.40/公斤	94.5 公斤
食鹽		132.5 公斤
燒碱(或純碱)		78.0 公斤(或 101.4 公斤)
酒精		6.7 公斤

每公斤國產保險粉如每月生產量以 5 噸計，原料成本為 5 元；每月生產量以 10 噸計，原料成本為 4 元；每月生產量以 30 噸計，原料成本為 3.5 元。

(二) 技術關鍵

在製造保險粉的操作過程中，必須掌握和嚴守各個技術關鍵。茲先將鋅粉法全部過程的製造程序圖繪述如后（見第 14 頁后的插頁）。●●●●

鋅粉與二氧化硫作用的技术關鍵

低亞硫酸鋅得量不僅受到鋅粉與二氧化硫反應的平衡關係的影響，亦受到反應中生成物分解作用的影響，諸如二氧化硫氣流速度、反應物溫度、鋅粉懸浮液濃度、鋅粉細度、生成低亞硫酸鋅速度等等，均有研究討論的必要。

實驗部分

用料：二氧化硫是冷藏用的壓縮液體二氧化硫。

鋅粉純度為 94.78%，顆粒細度能通過 300 篩孔者不少於 91.1%。

反应器：以容量为 2.5 公升的玻璃为反应器，附有玻璃冷却管、玻璃气体分散器及搅拌棒，二氧化硫由流量计导入反应瓶内，用 pH 测定仪陆续测定反应溶液中的 pH 值。

第一号试验是用 90 公分/公升的锌粉悬浮液，温度 30°C ，应用不同的二氧化硫气流速度作用，随时测定反应中的 pH 值及生成的低亚硫酸锌的浓度。

第二、三、四号试验用 45、90、180 公分/公升的锌粉悬浮液，温度 $15^{\circ}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，二氧化硫起初导入较速，然后逐步减低其速度，反应完毕的溶液呈乳白色，pH 值约 8.0 左右。

再改用细度为 20、30、200、250 筛孔的锌粉试验，用量为 90 公分/公升的悬浮液，温度 30°C 。如用 360 公分/公升的锌粉悬浮液，在 50°C 时可制得饱和的低亚硫酸锌溶液，用盧秦氏 (Rosin) 化验法分析含量^②。

实验结果和讨论

1. 低亚硫酸锌的得量

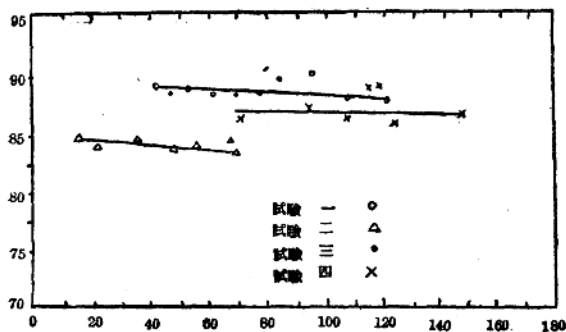


图 1 反应时间和低亚硫酸锌得量关系(以 100% 金属锌计算)

根據圖 1 第一號試驗結果，低亞硫酸鋅得量經常保持在 89~90% 左右，pH 值的變化與反應時間無關係。本試驗中 pH 值一般均在 4.3~4.8 左右，全部反應時間僅 45~90 分鐘，由於酸性而起的分解作用對於得量並無顯著影響。溫度與得量的關係如圖 2 所示：

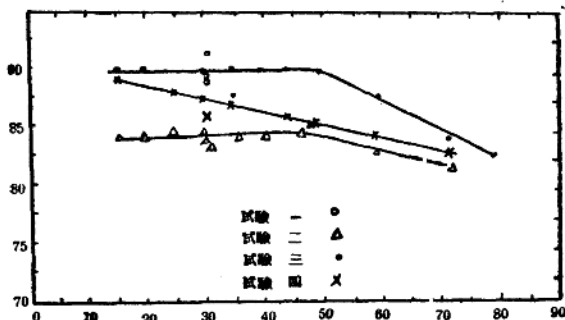


圖 2 反應溫度對於低亞硫酸鋅得量的影響(根據 100% 金屬鋅計算)

試驗中溫度愈高，由分解生成的白色沉淀物亦愈多；應用 90 公分/公升的鋅粉懸浮液時得量最高。當鋅粉的用量達 180 公分/公升時，低亞硫酸鋅的得量較低，此系由於反應將近終了時，溶液中尚存有未作用之鋅粉的緣故。

細度為 20~30 篩孔鋅粉，不能使用。

2. 鋅粉懸浮液的最高濃度 25°C 時，低亞硫酸鋅的溶解度為 40% 左右。因工業上建議製成 36、35% 的低亞硫酸鋅溶液，故鋅粉用量為 210 公分/公升左右。

[注]製造保險粉時，保險粉溶液愈濃愈佳。濃液對於鹽析作用有種種方便，損失亦較小，當用鹼液分解低亞硫酸鋅時，以較稀淡者為妥。因須防止熱分解。

3. 反应的机理 二氧化硫气体与鋅粒按下列步骤进行反应:

(1) 二氧化硫为水所吸收, 生成亞硫酸; (2) 生成的亞硫酸作用于鋅粒的表面; (3) 鋅粉与亞硫酸起作用; (4) 由鋅粒表面生成的低亞硫酸鋅轉入溶液。圖 1 說明低亞硫酸鋅的生成率几乎与二氧化硫气流的导入速度成比例, 因此, 在二氧化硫气体完全吸收及除去反应热的前提下, 应尽速导入 SO_2 气流, 如是收率最高。

当設計反应器时, 应配置一分布較匀和的气体流入管以增加其接触面积, 并配置有力的攪拌设备来增加二氧化硫吸收的扩散系数, 而用有效的冷却面积除去反应热的问题, 亦屬必要条件。

純碱或燒碱轉化低亞硫酸鋅的技术关键

用純碱或燒碱作轉化剂, 究以何者为优, 已在上文中有所提及。用燒碱的缺点为: 生成的氫氧化鋅是膠体狀極微細的粒子, 不仅過濾甚为困难, 且濾渣上吸附有大量保險粉液, 一时洗滌不淨, 既影响得量, 并有碍鋅氧粉的品質。用純碱則在沉淀鹽基性碳酸鋅时有大量二氧化碳气体發生, 易因泡沫溢出而招致损失。

在此項工程中, 应注意点为决定沉淀时的終点、沉淀的方法、過濾时操作要点等等。

实验部分 低亞硫酸鋅的溶液系自 800 公分/1.6 公升的鋅粉悬浮液与二氧化硫在 $25^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 下作用而得。

溶液過濾后置氮氣中貯存。其濃度約为 32%。低亞硫酸鋅溶液轉化时使用純碱或燒碱的濃度, 是決定于制得一接近飽和的保險粉液 (15~18%)。因此 32% 的低亞硫酸鋅液应使用 25% 的液碱或純碱的飽和溶液 (23%), 沉淀时其 pH 值的变化系在氮氣中測定。

实验結果及討論 当加入燒碱于低亞硫酸鋅溶液时, 氫氧化鋅