

全民办化学工业参考资料

化工生产土办法

第十六辑

(基本化学工业与有机化学工业)

化学工业出版社图书编辑部 编

化学工业出版社

目 录

I. 基本化学工业

- 土法制硝酸的介绍 上海化工研究院(2)
用土碱生产液体火碱 康平县商业局(8)
土法制造氧化铝 大连化工建材厂(9)
土法制金属钠 公私合营上海碳酸钙厂(15)
碳酸氢铵和食盐制造纯碱和氯化铵的试验报告
..... 湖南省化工局工业试验所(19)
锰酸钠及高锰酸钠的生产 公私合营泰山有机化工厂(27)

II. 有机化学工业

- 二氯二胺的制造 上海新亚药厂(33)
土法制硫脲 沈阳药学院(35)
一氯醋酸的生产 上海九福药厂(39)
土法焦油分馏 化工部化工设计院华中设计研究分院(41)
土法生产丙酮、丁醇 上海溶剂厂(44)
年产24吨及100吨从植物油泥制石油产品的建厂设计
..... 郑州化工厂 田绍文(55)

工. 基本化学工业

土法制硝酸的介紹

上海化工研究院

一、緒 言

通过总路綫的学习，在党的领导下，我院工人同志們干勁冲天，技术人員解放了思想，加上兄弟单位——上海鎗黃厂密切的合作，經過22天的苦战，終于建成了一座用土法設備的小型硝酸工厂投入生产。

二、設計的根据

我院土法制硝酸的設計能力为每天燃氮量500公斤，折合日产43%稀硝酸3000公斤，当时設計的依据是按照土法炼焦炉年产300吨氨、以其中150吨作为硝酸生产的情况下提出来的，由于原料氨的来源不同，各地可因地制宜适当考慮。

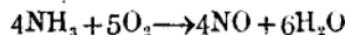
三、流程說明

本院土法制硝酸的特点为：

- (1) 氮氧化炉用耐火砖砌成代替高鎗鋼材料。
- (2) 使用鐵-鉻触媒代替价值昂贵的鉑铑合金网触媒。
- (3) 全部管路除气体从氯化炉出口有一段使用黑鐵管外，其他全部使用陶器。
- (4) 以木質离心泵（涂以过氯乙烯清漆）代替不銹鋼离心泵。
- (5) 吸收塔为五缸迭合，以陶罐、玻璃圈及焦炭为填料。

制造硝酸的原理是采用目前世界上应用最广泛的方法——氮氧化

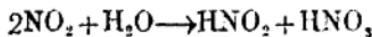
化法。利用氮和空气通过触媒生成一氧化氮，一氧化氮再氧化为二氧化氮，二氧化氮被水吸收即为硝酸。它們的主要反应是：



 氢 氧 一氧化氮 水



 一氧化氮 氧 二氧化氮

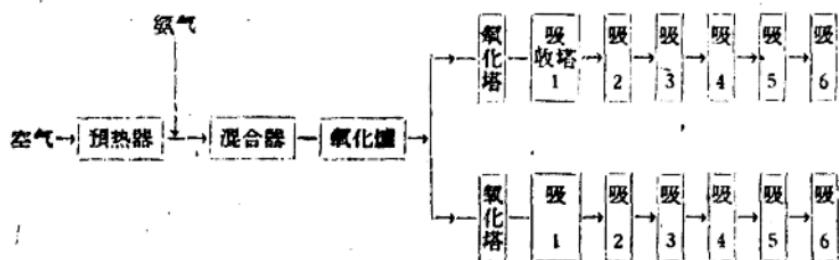


 二氧化氮 水 亚硝酸 硝酸



 亚硝酸 硝酸 水 一氧化氮

因之整个生产过程是：



空气借罗茨鼓风机抽送与来自生产系統中的氮气經分別計量后会同通过档板式混合器混合，混合后的氮——空气混合气进入氨氧化炉，炉中放置鐵-鉻触媒12公升，混合气在炉中自上而下通过触媒层后即起氧化反应，反应温度为600~650°C，氮浓度为8~9%（容积），經氧化后的一氧化氮气体温度为650°C左右，出氧化炉以后流經約7米长的黑鐵管，使其自然冷却，然后分成二路，每路有75毫米陶器管11米，分別进入二只氧化塔，出氧化塔以后經過每路串联的六只吸收塔。补給水从最后一个塔的塔頂加入，循环吸收酸依靠水位不同逐級向前溢流。塔內循环酸液用木制离心泵使之循环，成品酸在第一只吸收塔底部取出。

四、設備說明

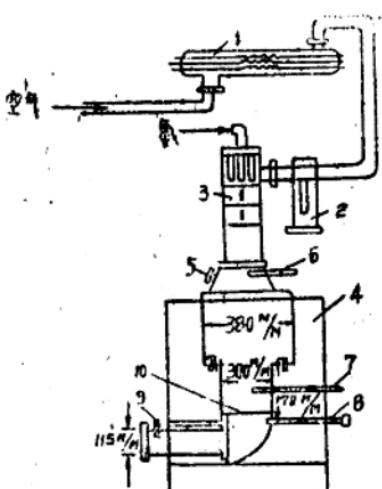
1. 档板式混合器：

混合器为木制呈方形，全长 825 毫米，内装档板，档板间距为 100 毫米倾斜角为 30°。

2. 氧化炉：

氧化炉之設計可以二用即可以全部放置非鉑触媒也同时可以放一张鉑网与非鉑触媒結合应用；非鉑触媒层容积为12公升，直径为300毫米，内部结构为一层火砖、二层青砖；炉頂为鉛制，便于拆装以及按放触媒非鉑触媒层；上层之直径为380毫米，便于在有条件时

可以安装一张鉑网以提高氧化效率；触媒层之支架为孔眼1毫米的鑄网，下面为十字鋼架，鑄网及支架全部砌在炉灶中；气体从炉頂而入，气管之直径为75毫米，出氧化炉之直径为115毫米，炉頂及出气管上皆有1毫米之取样管；視孔为椭圆形，可以兼作点火孔；触媒层下有蒸汽喷射器，目的使点火时造成负压，不致有大量气氮逸出而造成点火困难。



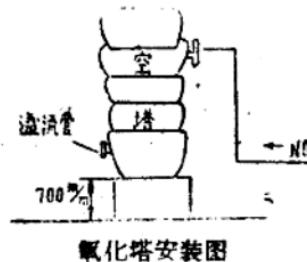
氧化爐簡圖

1—电加热器；2—旋风分离器；3—混合器；4—氧化爐；5—視孔；6—进气取样管；7—热电偶；8—短管（连接蒸汽喷射器或水喷射器）；9—出气取样管；10—爐蓋（鑄網）。

3. 氧化塔为五只缸迭合而成，缸为七石缸，直径为900毫米，高度为900毫米，中间三只缸将缸底截穿迭成空塔，上面第二只缸旁邊截孔可以通50毫

米陶器管，陶器管及孔隙間先用浸漬水玻璃的石棉嵌紧，然后用耐酸水泥和水玻璃調和密封、缸与缸之間也用同样方法密封，整个塔

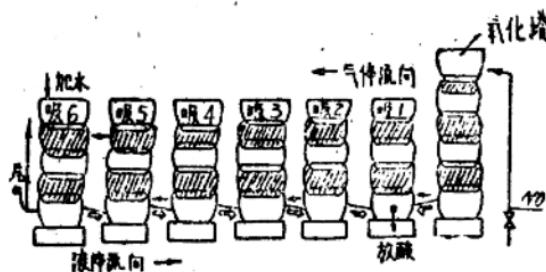
比第一只吸收塔間提高 100 毫米，底层有溢流管使氯化塔之冷凝液能够流入第一只吸收塔，氯化炉及氯化塔間之陶器管应略有傾斜，在最低处装有陶器旋塞。使一部分在管道中的冷凝酸能够随时放出，在进氯化塔之前管道中安装閥及压力表使予調整系統阻力。



氯化塔安装图

五、吸收系統

吸收系統为二組六个吸收塔串联，每只塔为五缸迭合，塔身高3米，每只塔內有二层焦炭填料层缸底截有20毫米孔洞共22~24孔作为气体及液体的通道，空缸則将缸底截穿，第一只吸收塔最低，每只塔比前一只塔提高 100 毫米，每只塔液位高300毫米(从缸底計算)，而从另外一塔溢流过来之受液管則离缸底150毫米；气管位于离缸底600毫米处，整个流程如下图所示：



吸收系統圖

六、結論

由于經驗不够、时间短促，土法制硝酸的生产过程还存在着很多問題，有待进一步改进，使之更符合予多快好省的原則，使硝酸生产更能遍地开花。

我院所設計之土法硝酸尚存在一定缺点，茲提出改进意见以供大家参考：

1. 在设备方面我們还未完全摆脱洋法束缚，进原料气所用罗茨鼓风机以及带动木制泵所用的电动机在今后全面推广的情况下可能有困难，因此作为进气及扬酸的设备有改进的必要。

用木制鼓风机代替罗茨鼓风机輸送原料气是完全可以实现的，上海鎔黃顏料厂在这方面工作已获成功。

利用手动泵(扬程一般在3米左右)通过一連串的联鎖装置，可以省却每塔必須用一只电动机的弊病。

2. 在目前大力支援鋼鐵元帅的情况下，烧窑厂以生产耐火砖为主，应用七石缸作为吸收塔是存在很多問題的，首先是供应困难，其次是安装密封都还存在很多問題，因此我們介紹应用木制吸收塔进行硝酸生产，塔內涂以过氯乙烯清漆，然后再用聚氯乙烯塑料布衬里，这样設備简单、安装方便，密封問題也就容易解决。

3. 应用最新化工技术淋降吸收代替填充吸收方式，淋降塔可用木制或陶器制成，其优点为設備简单，大大地减少占地面积。唯一困难之点是必須安装高压鼓风机(风压在1.5~2米以上)。

4. 氧化炉中触媒支架可以使用耐火材料多孔板，孔眼为2.6毫米，各孔間隔5毫米；使用生铁擋架，耐火孔板下有电加热器，以便触媒升温之用。

5. 根据本院士法氧化炉初步試驗結果，炉子结构与气密問題尚算滿意，通入氮氧化炉的氮空气混合器的混合与預热对于氨的轉化率十分重要，应用人字档板混合器阻力較大，因此采用管內充满垫圈作为混合器較前者更为理想，預热方面应用外加热或利用反应热作为混合气之預热皆可。

6. 本院炉頂喇叭口头頸太低，气体有分布不均匀现象，因之喇叭口的头頸应較长。

七、土法制硝酸设备材料一览表

1. 罗茨鼓风机 风量500米³/小时 风压1500毫米水柱
 馬达 7- $\frac{1}{2}$ 匹
2. φ75毫米 鋁管 4米
3. φ75毫米鑄鐵閘門閥 1只
4. φ75毫米球形閥 1只
5. 氧化炉，炉膛有效直径300毫米 1台
6. φ115毫米 黑鐵管 7米
7. φ75毫米 陶器管 22米
8. 陶缸(φ900毫米、高900毫米) 70只
9. 木质离心泵 6台
10. 三四马力封闭式三相感应电动机 6台
11. φ50毫米陶器管 60米
12. φ38毫米陶器管 18米
13. φ38毫米陶器三路通 6只
14. 耐酸水泥(每箱50公斤) 4箱
15. 水玻璃 100公斤
16. 水泥 30包
17. 黃沙 6公方
18. 石子 4公方
19. 砖头 6000块
20. 耐火砖 200块
21. 过氯乙烯清漆 5公斤
22. 二甲苯 500 C.C. 1瓶

用土碱生产液体火碱

康平县商业局

一、原料和设备

1. 工具：大鍋六口，缸六个，提水工具，水池子，过滤用篩子等。
2. 原料：土碱、石灰、水、木柴。
3. 配料：水500斤、土碱175斤、生石灰150斤、木柴150~200斤。

二、生产过程和操作方法

生产过程可分：苛化、澄清、洗泥和蒸发四个阶段。

1. 先把清水500斤放在鍋里，加温到50度后，再将压碎的土碱175斤放入鍋内，等其溶化。溶化后浓度达到11~13波美度（如不到可适当加碱爭取达到）。2. 繼續加热到80度上下，将150斤石灰徐徐加入，并时时搅拌进行苛化，温度上升并保持100度左右繼續搅拌，从下灰起随着温度上升经历一小时即行苛化完毕。3. 接着将此配料淘在另一大鍋进行淨止、澄清，历时30到50分钟，当泥层沉淀完毕后，将上清液抽出放入原蒸发鍋。沉淀物应洗泥三次，第一次洗泥水也和上清液放在蒸发鍋內，进行蒸发熬浓。4. 清液放完后直接加热（这时火力越强越好）熬浓直到31~32波美度，約經四小時計算成功，然后用勺将浓液移入浓液冷却缸中进行冷却，冷却后浓度可达35波美，此液体即为液体火碱。

三、成本

土碱175斤計10.50元，生石灰150斤4.50元，木柴200斤4元，人工（半个工）0.80元，共計19元8角。火碱每鍋出100斤，每斤合0.198元。

四、計 划

今年下半年計劃生產50萬斤，值為30萬元，59年計劃生產200萬斤值為120萬元，9月份以後計劃日產3千斤。

原料土碱、石灰、木柴等貨源均有保証。

土法制造氧化鋁

大連化工建材廠

一、土法制造氧化鋁的特点

拜耳法制造氧化鋁，虽然是最先进 的方法，用拜耳法生产出来的氧化鋁不仅质量好，而其成本也較低，但是拜耳法的最大缺点是，只能从含有低硅矾土頁岩和含有高鋁矾土頁岩才能生产出氧化鋁，同时氧化鋁与氧化硅二者的含量比是氧化鋁应大于氧化硅的2.5倍。从文献中記載矾土頁岩含硅量低于7%以下者在整个大地上的埋藏量不多，就我国情况也系如此，如果矾土頁岩含硅量低于7%以下者而含氧化鋁就应高于50%以上，这样的矾土頁岩在我国除了华北唐山、古冶一带埋藏量較多外，其他地方为数不多，这种方法給全民炼鋁势必带来很大的困难。土法——燒結法就不受此限制，凡含有 Al_2O_3 的粘土都可炼鋁，如炉灰、紅土、黃土、高岭土等皆可作为炼鋁的原料，这对遍地开花全民炼鋁提供了有利的原料基础，当然这些粘土中也应采取氧化鋁含量較高的和氧化硅含量較低的，这对提高 Al_2O_3 回收率和降低成本方面是有好处的。

二、原料处理及配料比例

(一) 我們這次試制氧化鋁原料是利用金县大魏家乡前石灰窑村矾土矿的矾土頁岩。

石灰窑村矾土页岩化学成分

项 目	百 分 率 %
Al ₂ O ₃	50.80
SiO ₂	34.81
Fe ₂ O ₃	2.5

(二) 制铝使用的原料

1. 粘土页岩
2. 石灰(CaO)
3. 纯碱(苏打, Na₂CO₃)

(三) 配 料

为了使矾土页岩、石灰(CaO)、纯碱(Na₂CO₃)充分烧结达到全部反应起见，在配料时应将每一分子SiO₂配成2分子CaO，每一分子Al₂O₃配成一分子Na₂O，每一分子Fe₂O₃配成一分子Na₂O，应按下列公式计算：

$$\frac{\text{Na}_2\text{O} \text{分子数}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{分子数} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{分子数}} = 1.05 \text{ 及}$$

$$\frac{\text{CaO} \text{分子数}}{\text{SiO}_2 \text{分子数}} = 2$$

具体计算方法——以1000克矾土页岩为计算单位

1. 求纯碱(Na₂CO₃)加入量

$$\text{公式: } \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.05$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{分子数} = \frac{508}{102} = .5$$

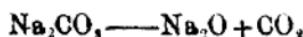
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{分子数} = \frac{25}{160} = 0.15$$

$$\text{Na}_2\text{O} \text{ 分子数} = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{5+0.15} \times 0.15 = 5.4$$

$$62 \times 5.4 = 334.8 \text{ 克} = 335 \text{ 克}$$

(注)62是 Na_2O 的分子量。

公式内规定是 Na_2O , 实际配料利用的是 Na_2CO_3 , 因此应换算成 Na_2CO_3 加入量。



$$106 \quad 62$$

$$62 : 106 = 335 : X$$

$$X = \frac{106 \times 335}{62} = 571 \text{ 克} (\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 数})$$

(注) 砂土页岩含铝量是 50.8%, 根据每一分子的 Al_2O_3 配成一分子 Na_2O 的规定, 应该是加入的 Na_2CO_3 数为 508 克, 因砂土页岩内尚含有其他杂质, 多加入一些 Na_2CO_3 是正确的。上述 571 克 Na_2CO_3 正是 1000 克砂土页岩内应加的 Na_2CO_3 数。

2. 求石灰(CaO)加入量

$$\text{公式} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2$$

$$\text{分子数} = \frac{348}{60} = 5.8$$

$$\text{石灰}(\text{CaO}) = 5.8 \times 2 = 11.6$$

$$56 \times 11.6 = 735.6 \text{ 克} \times \frac{18}{100} = 1325 \text{ 克}.$$

(注) $\frac{18}{100}$ 是由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 换算成 CaO , 1325 克是加入的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 数, 因此 1000 克砂土页岩配料时应加 Na_2CO_3 571 克, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 应加 1325 克。

简单配料计算方法:

Al_2O_3 作为 1

则 CaO (对 SiO_2) = 1 : 1.5

Na_2CO_3 (对 Al_2O_3) = 1 : 1.5 或 1 : 1.2

例如矾土頁岩含 Al_2O_3 50.8%， SiO_2 34.81%，并以 1000 克
矾土頁岩为計算单位

則 Al_2O_3 对 Na_2CO_3 为

$$50.8 \times 1.5 = 762 \text{ 克} (\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 应加入量})$$

SiO_2 对 CaO 为

$$34.81 \times 1.5 = 522 \text{ 克} (\text{CaO} \text{ 应加入量})$$

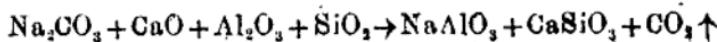
$$\text{CaO} \text{ 换算成 } \text{Ca(OH)}_2 = 522 \times \frac{18}{100} = 939.6 \text{ 克}$$

4. 将上述配好的原料，加水前应充分加以搅拌，然后加水调合好，做成 30~60 毫米的小球状后晒干（或烤干）。

三、煅烧

燃料最好利用焦炭，生料（小球状）与焦炭比例为 1:0.4（焦炭块度 20~40 毫米）。

将干燥好的小球状放在竖窑内煅烧，首先将竖窑点着火加上焦炭待底火燃旺时，在上边加一层耐火砖块（块度 40~60 毫米）层厚 50~60 毫米，目的是防止底火过大，窑底生料造成过烧，形成玻璃质，在耐火砖块上面稍微加一薄层焦炭，以帮助底火燃烧，然后逐层加生料与焦炭一直装到窑顶，以自然通风进行燃烧，煅烧温度 1000~1200°C 之间，过低和过高都不利，低则分解不良，高则形成过烧，待窑上顶焦炭全部燃尽即可投窑，烧好后的熟料比重一般的应保持在 1~1.5 克/立方厘米，熟料破碎后，断面呈现蜂窝眼者最好呈现蜂窝眼状态为最好的原因是使 Al_2O_3 与 Na_2CO_3 之间、 CaO 与 SiO_2 之间可达到充分的反应，在烧结过程中 Al_2O_3 与 Na_2CO_3 之间相互作用大约在 700°C 时开始，起初这一反应进行得非常慢，当温度升高时则加速，在 1150°C 时这一反应即可作用完全，在烧结过程中 Al_2O_3 与 Na_2CO_3 之间的交互作用是按下列反应进行。



四、浸出

将熟料破碎到通过120目筛，每公斤熟料粉加入5公斤水放入加热锅内溶解，加热温度为80°C左右，加热时间1小时左右，在加热过程中应充分搅拌，加热时间较长水溶液必然减少，应另加入80°C水或洗涤水溶液，保持原有水溶液数量，加热后沉淀，然后进行过滤，除去CaSiO₃；滤布应该是致密的，过滤时并应充分加以洗涤，尽量减少NaAlO₂沉淀物混入残渣内。

过滤后NaAlO₂溶液是规定在一定范围以内，Al₂O₃浓度从60到250克/升，碱浓度从100到300克/升。

NaAlO₂溶液的最重要特性是他的苛性比值，溶液中所含的苛性碱与所含的

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{分子比即} \frac{\text{Na}_2\text{O} \text{分子数}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{分子数}} = a$$

例如，如果溶液中的Na₂O浓度200克/升Al₂O₃浓度是180克/升，则这种溶液的苛性比值将是 $a = \frac{200 \times 102}{108 \times 62} = 1.83$

式中62和102分别是Na₂O和Al₂O₃的分子量。

工业上的NaAlO₂溶液比值范围应保持在1.25~4.5之间，所以要使苛性比值保持在1.25~4.5之间的目的是防止NaAlO₂水溶液内的Al₂O₃水合物从溶液中沉淀出去。衡量比值的方法是把NaAlO₂水溶液送入化验室，化验其中Na₂O与Al₂O₃分别含量若干，根据二者数值多少来相应地增减二者的数量。

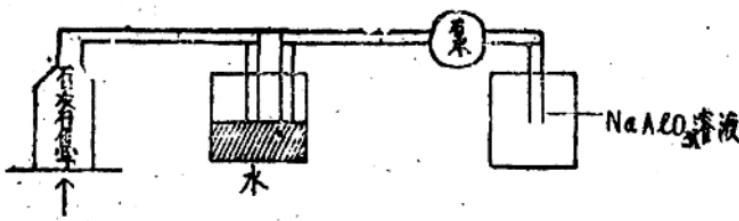
五、脱 硅

为了进一步除掉NaAlO₂溶液中的SiO₂杂质，应将NaAlO₂溶液放入高压釜内除硅，温度160~170°C左右，并保持6~7个大气压，高压除硅时为2小时，高压除硅后进行过滤，其残渣——白泥仍含有

一部分 Al_2O_3 、 Na_2O 等白泥仍可收回，再行利用配料使用，否则当水泥原料使用亦可。当前高压釜设备不易买到，应以长时间煮沸代替，长时间煮沸的方法是把 NaAlO_2 水溶液放在锅内加热，并同时在每公升内加入0.017公斤 CaO 使其尽量与 SiO_2 反应完全，煮沸7~8小时，冷却后过滤，滤液再加热到35°C，每立升加入13克 Al(OH)_3 ，搅拌溶解之，后再行过滤。

六、碳 酸 化

NaAlO_2 (脱硅后)溶液放在大桶内通上 CO_2 气体，通 CO_2 时间一般在2~3小时，温度70~80°C，变色后即分离出 Al(OH)_3 ，沉淀后过滤，并应充分加以洗涤，以酚酞作指示剂，干燥后即得所制的 Al(OH)_3 粉，加热到1200°C即得 Al_2O_3 粉。



七、 Al(OH)_3 粉国家规定质量指标

Al(OH)_3 大于70%

SiO_2 小于0.2%

Fe_2O_3 小于0.04%

土法制金属钠

公私合营上海玻璃厂一厂

在党的多快好省建設社会主义总路綫的照耀下，我厂同志們發揮了革命干劲，也在9月30日晚用土法制出金属钠，并投入生产。设备系利用旧青砖做炼钠炉，旧黑铁管做反应器，全部投資約100~200元。

以往我国都用熔融烧碱电解耗电大，产量少，很不經濟，用土法生产具有很大的优越性：

1. 基建投資少，材料簡單利用青砖、火砖、石灰砌成加热炉，不需要发电机和馬达，初步估計比电解法投資少8/10以上。
2. 不要电力，可节约大量用电，将其用于发展其他工业。
3. 可遍地开花、大量生产。
4. 成本低、周转快，符合多快好省的原则。

一、设备简介

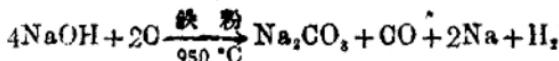
我厂制金属钠时所用的设备如下：

1. 加热炉：用青砖内衬耐火砖砌成，利用烟道气在反应器四周加热（如图1）。
2. 反应器：用钢管加盖而成，直径200毫米、深1000毫米。上部开一出口，用直径25毫米的钢管焊接，作为出钠和出气口；下部开一出口，用直径50毫米钢管焊接，作为碳酸钠及渣的出口（如图2）。
3. 熔融器：铁制，其容量与每日生产量相适应。
4. 热电偶：规格为1200°C。
5. 玻璃瓶：5000 C. C. 容量瓶3只。
6. 送风机：1/2马力的一台。
7. 其它：直径为10毫米的玻璃管和橡皮管、橡皮塞等。

二、操作方法

所用原料为固体烧碱和焦炭，原料在使用前須經充分脫水。将NaOH加热至320~400°C，保持1~2小时，NaOH即可熔融脫水。

焦炭粉在120~200°C之間脫水1小时。NaOH的純度應不低於95%。NaOH与焦炭在高温下发生如下式所示的反应：



配料比例：NaOH : C = 5 : 1

具体操作步驟：

(1) 暖炉和反应器：

将新砌的炉子和反应器加热，烘烤2~4小时使充分脫水，防止生产过程 中发生爆炸事故。

(2) 将熔融的NaOH 和一定比例的焦炭粉配好，加入熔融器加热1小时，然后加入少量鐵屑，并使混料均匀。

(3) 在干燥而密閉的反应器中加入相当混合料重量1/3的焦炭，加热到300~400°C时，将混合料从进料口中加入。

(4) 待温度升至500°C后严格控制温度，使其每小时上升50°C，如温度突然上升，则反应过于剧烈，会发生爆炸。

(5) 待温度逐步上升880~950°C时，反应加速。經1~2小时，金属鈉从出鈉口流入事先装有煤油的贮鈉器中。

(6) 反应温度經常保持在880~950°C之間，切勿超过950°C。

(7) 为了避免金属鈉氧化，应将金属鈉貯存在脱水煤油中。

(8) 将金属鈉的半成品傾入已用金属鈉残渣处理过的煤油中加热，温度保持在120°C，使其熔融，并除去杂质，将熔融的鈉倒入模型中定型，然后进行包装(金属鈉应置于煤油中貯存)。

(9) 当玻璃瓶中氢气和一氧化碳流量逐步降低时，証明反应将完毕，应加第二批料。