

全民办化学工业参考資料

化 工 生 產 土 办 法

第 九 輯

(基本化学、有机化学、农药等)

化学工业出版社圖書編輯部 編

化 学 工 业 出 版 社

目 录

基本和无机化学工业

火硝的土法生产	3-12
由磷灰石制取磷酸三钠和磷酸氢二钠	4
副产品二氧化锰制高锰酸钠	7
硼砂和硼酸	8
从锌渣制造氯化锌	10
含铜废料下脚制造硫酸铜	15
醋酸铅	16
亚硫酸氢钠	18
三氯化磷的简单生产方法	19

有机化学和医药工业

石炭酸的土法生产	21
一氯甲烷的生产方法	28
由酒精制取三氯乙醛	30
葡萄糖制草酸	32
从锯末制造草酸的报告	35
木屑制工业脱色活性炭	42
松木屑制白酒	47
松节油的精炼	48
松毛的综合利用	49
土法合成洗滌剂的試驗及設計	51
土法制造畜用土霉素	60

化学农药

石灰硫黄合剂	67
硫黄制剂	76
波尔多液、波尔多粉和王铜的制法	77
从萤石制造氟硅酸钠和氟化钠	80
从萤石制造氟化钠、氟硅酸钠和氟铝酸钠	89
利用毒砂与雄黄制造的几种农药	93

基本和無机化学工业

火硝的土法生产

化學工業部宁夏工作組

宁夏銀川市火硝厂純系土法生产的厂子。全厂厂房只有4~5間、草棚2~3間，主要产品却有火硝（硝酸鉀）、硝酸、黄色炸藥、黑色炸藥、雷管、雷汞等；其副产品还有硫酸鉀、土盐、卤水；另外正在試制氰酸鉀。主要設備均系因陋就簡的鍋、土坯砌成的炉灶、石碾子、瓦盆、瓦缸等等。每月产值可达2000~3000元。

根据化工部工作組参观了 这个火硝厂以后整理出来的材料，现介紹如下：

一、原料 就是地面的土，一般墙角、厕所附近都有含硝的土。人們将一根玉米杆点着，把土放在燃着的火上，如有火星发现，即証明此种土里含有硝，将此土刮取表层一分厚，就是制火硝的原料。

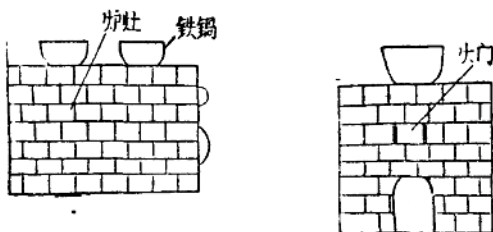
二、主要設備 有化土池和加热炉。

1. 化土池：这个池是用来使原料土中含硝的成分和各种盐类溶解出来。池的构造为一长方形的，底部架几根树杆成为篦子。上面鋪一层芦苇帘子，然后将原料土倒在上面。池的一旁放一小瓦缸。以盛滤水之用。池的构造如图一。



图一

2. 加热炉：即用土坯砌成的普通炉灶，其构造如图二。



图二

3. 铁锅、瓦盆、瓦缸等等。

三、生产过程

1. 取原料土(见第一部分)。

2. 溶解：将含硝土倒入化土池内，上面加水，使土中的盐类溶解，流于池旁的小瓦缸内，即称之为硝水。土中的盐类溶解完后，约放一天时间，再将池中的土除掉。

3. 熬硝：在熬硝的锅上放一竹筐，将硝水经过竹筐流入锅内(主要是滤去硝水中的杂质)，进行熬煮。到一定时间食盐即先析出来，此时加入少许冷水，使停止沸腾，再将盐捞出。然后，又熬煮约12小时，锅内硝水达到饱和程度，就将其倒入缸内，硝酸钾便自行结晶出来。

4. 洗涤：用水洗涤结晶物，直至呈白色为止，然后将洗涤好的结晶物放进小瓦盆内，将盆竖起来(如图三)，让水流出。再将整块结晶从盆内取出来，放在沙上(如图四)，以便吸去结晶物中剩留的少量水分，即成为白色结晶的硝酸钾成品。



图三



图四

5. 熬出盐及火硝后的卤水，应再进行三次熬煮，才能認為卤水中已不含硝了。

四、火硝产量 每800斤土可制得100斤硝酸鉀。每天即可制出500~600市斤。

五、副产品 有土盐和卤水。銀川市火硝厂将副产品土盐与硫酸作用，又制出盐酸来；而将卤水卖给农民作肥料用。

由磷灰石制取磷酸三鈉和磷酸氫二鈉

上海化工原料採購供應站

本文介紹的是六康化工厂的生产方法。

一、需用原料 磷灰石粉(通过 100 目篩)，硫酸(93%)，純碱(制二鈉)，液体烧碱(制三鈉)。

二、主要設備 大木桶(內壁涂生漆，一般可使用一年)，直径2.5米，高2.5米，可容水7吨。

攪拌器(木制)，三匹馬达可拖两只。

真空泵，抽滤缸(耐酸陶器)。

普通大木桶(加碱时用)，耐酸缸(結晶时用)。

压榨机(土法榨酱油的压榨机亦可用)。

离心机，結晶器(船形，容量一吨，鋼板或鉄板制)。

三、操作順序

1. 磷灰石反应 攪拌大木桶中放入水約 1 米深(計2000公斤)，通水蒸汽加热至 60 度，开动攪拌后陸續加入磷矿粉 1 吨，再加渣脚一大簍，通水蒸汽加热半小时，緩慢加入浓硫酸 16 罐(720公斤)，在 1 小时內加完。再通水蒸汽加热 2 小时后，加水0.5米深(計1000公斤)，繼續通水蒸汽 30 分钟后放入缸中沉淀(計半吨缸七缸，当时温度約 104°C)。

2. 抽滤稀磷酸 沉淀缸中静置12小时后，吸取上层清液（約三分之一）。其余在抽滤缸中抽滤，每缸分二次抽滤，并加热水分三次洗涤，每次用热水2鉛桶（約25公斤），滤脚弃去（每次滤后抽滤器要放淨，以避酸水抽至真空泵內）。

3. 中和加碱 滤液放入大木桶，用水蒸汽加热至50度后，加純碱中和，充分搅拌，用酚酞作指示剂，直至现微紅色为止。

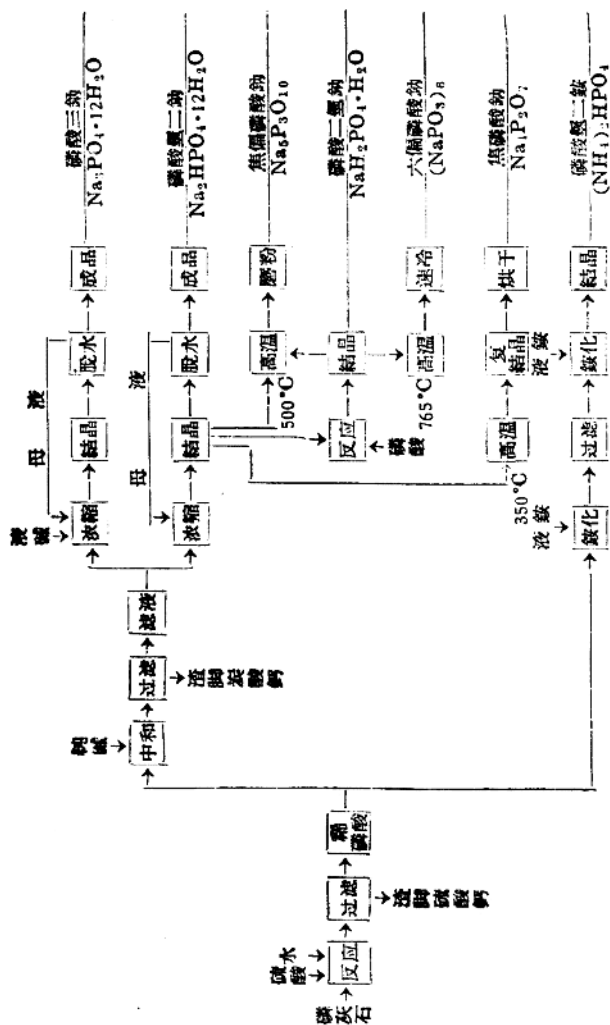
4. 中和液压榨 加碱中和后，立即压榨，其榨脚倒入缸內。每榨三次所得的榨脚加水200公斤，用水蒸汽冲开，再行压榨。合并榨液浓缩之。用土法榨酱油法亦可，目的在去除碳酸鈣。

5. 浓缩蒸发 二鈉盐浓缩至22°波美（視气候随时更正，冬22°波美，夏28°波美）即停火，在压滤机中过滤。三鈉盐则浓缩至15°波美（亦視气候更正，冬15°波美，夏18°波美）。加液碱，用酚酞及甲基橙作指示剂。吸取样液3毫升，加蒸馏水10毫升，加酚酞一滴，用标准酸滴至紅色将近退尽（呈粉紅色时止），记录用去标准酸毫升数为“甲”。再加甲基橙一滴，亦用标准酸滴至由黃色轉橙色，记录用去标准酸毫升数为“乙”。“甲”毫升数应多于“乙”1.0毫升。浓缩至24°波美（冬24°波美，夏30°波美）停火，立即在压滤机中过滤。每鍋应加三分之一母液与榨液一并浓缩。

6. 压滤机过滤 滤布（16磅粗布）洗淨，平正放入压滤机。如二鈉盐及三鈉盐浓缩液体中渣脚甚少，可以連續压滤三、四吨。如压滤渣脚量多的二鈉盐水，要注意压力表不得超过60磅应即停車拆洗。

7. 滤液結晶 滤液放入結晶器，二鈉盐放冷水四小时即可，三鈉盐則先搅拌一小时后再放水四小时即可，最好在温度与自来水温度相近时放出。

8. 結晶脫水（即甩水）包装 結晶器放出后，应立即将母液抽干，将結晶放在籬內，立即甩水，并作化驗，如合格即行包装。



六康化工厂磷酸盐生产流程图

副产品二氧化锰制高锰酸钠

化学工业部上海工作组

高锰酸钾或高锰酸钠是有机化学工业中常用的氧化剂。信谊药厂生产异菸肼的原料时，以高锰酸钾氧化甲基吡啶得到异菸酸，同时副产二氧化锰，每天有 400 多公斤的产量。今年三月，该厂考虑以它重制高锰酸钠。经过小试验和扩大试验，所得成品与市上购得的高锰酸钾结晶品相比，除含盐量较高外，其氧化效果相同，但价格却便宜得多。高锰酸钾市价每公斤 7 元，而用二氧化锰自制高锰酸钠的成本每公斤仅 3.4 元。同时，以副产品二氧化锰制高锰酸钠的操作和设备很简易，凡以锰酸钾代高锰酸钠作氧化剂副产二氧化锰的企业，都可以考虑重制高锰酸钠。以下为信谊药厂重制高锰酸钠的具体生产情况。

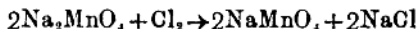
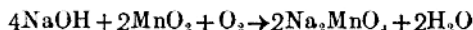
一、原料 二氧化锰(副产品)、液氯、烧碱(29%)。

二、主要设备

1. 反应缸 1 只——氧化及去盐用，系陶瓷制的，容积为 600 升，内有蛇形蒸气管(铸铁或钢制)。并附有电动搅拌器一只。

2. 蒸发器 1 只——系铸铁制，容积为 200 升，以夹层水蒸汽蒸发(可改成陶瓷缸，内安蒸汽管，或用砂浴加热)。

三、生产方法 通氯气首先是氧化，以后是脱氯化钠。反应如下：



先将二氧化锰洗净。反应缸中的投料量为：47% 二氧化锰 70 公斤，29% 烧碱 250 公斤，1% 硫酸铜(含 5 分子结晶水)。加水 200 升后，进行蒸汽加热，搅拌，至温度升至 100°C 时通入氯气。氯气来自液氯贮瓶，在通入反应缸前经过两个安全玻

璃瓶。在温度 110°C 时反应半小时，即有呈綠色的錳酸鈉出現。繼續通氣，反应液呈微碱性时即停止通氣。靜置，待未作用的二氧化錳沉淀后，再将上部溶液用泵打入蒸发器。此时，所得高錳酸鈉溶液含量为10%。在蒸发时有氯化鈉析出，可随时除去，最后蒸至含量为40%即可使用。

四、消耗定額 每公斤高錳酸鈉（以100%計）約需：烧碱（29%）12.5公斤，液氯2.5公斤，二氧化錳（47%）3.5公斤。

五、檢驗方法 样品10毫升，加草酸50cc还原，加浓硫酸2cc，加热至 80°C 。用已知浓度的高錳酸鉀滴定未消耗的草酸，即可計算高錳酸鈉的含量。

六、操作注意事項

（1）反应时加热，温度要逐漸上升，否則陶瓷缸易于破裂。

（2）应經常检查蛇形管有无裂孔。

（3）注意通氣管有无阻塞情况。

（原载“化学工业”1958年第12期）

硼砂和硼酸

上海化工原料采購供應站

本文介紹的是大新化工厂的生产方法。

甲、硼砂

一、需用原料 硼矿石、烧碱、焦炭、石灰。

二、主要設備 碱溶鍋、水泵、离心机、二氧化碳发生炉、碳酸化器、气体洗滌器、鍋炉、蒸发鍋、烘房、沉淀池、結晶器。

三、操作順序

1. 煅烧 在石灰窑中将矿石与煤間层煅烧，煤和石灰約

为 1:8, 煅烧温度近 1000°C (勿超过 1000°C)。

2. 磨粉 将煅烧后的矿石在磨粉机内磨成 200 目的细粉 (以上工序另委托其他工厂加工)。

3. 碱溶 在大铁锅中加入矿粉和浓度为 35% 的烧碱 (烧碱用量系以矿粉 B_2O_3 含量根据理论计算, 再多加 50%), 在 $130\sim 135^{\circ}\text{C}$ 搅拌四小时。

4. 偏硼酸钠结晶 将碱溶物放入大池内用水稀释, 使氢氧化镁等沉淀, 并弃除之。将溶液在蒸发锅中浓缩至 $40\sim 42^{\circ}$ 波美, 冷却、结晶, 分离出偏硼酸钠。

5. 碳酸化 将偏硼酸钠加水溶解成饱和溶液, 而后通入洗净之二氧化碳, 反应温度不超过 60°C 。转化为硼砂及纯碱, 冷却结晶后甩干, 烘干即为成品。

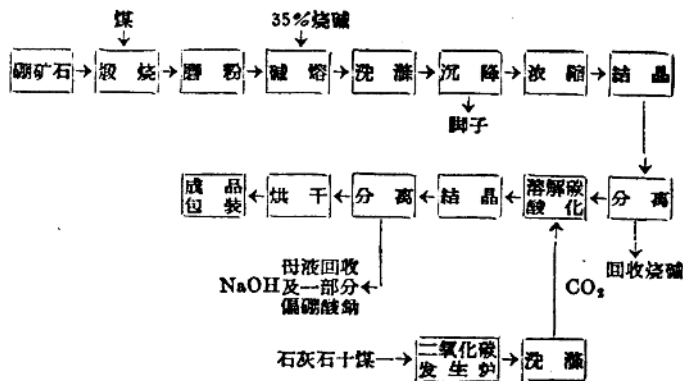
四、用料估计

生产每吨硼砂所需主要原料如下:

矿石 2.7~2.8 吨

烧碱 (以 100% 计) 0.40~0.45 吨

五、流程图



硼砂生产流程图

乙、硼 酸

一、需用原料 硼砂、硫酸。

二、主要設備 反应鍋、結晶池、离心机、烘房。

三、操作順序

1. 化合 在反应鍋內將硼砂 800 公斤加水溶解，然后徐徐加入硫酸約 225 公斤，并加水使浓度約为 30°波美。反应鍋温度保持在 107°C，最后調整酸度为 pH 3 ~ 4。

2. 結晶 將反应物放入結晶池冷却至 33°C（此温度須严格控制，以免硫酸鈉同时析出），用离心机甩干，經烘干即成成品。在含硫酸鈉之母液中分层結晶，回收一部分硼酸。

四、用料估計 1.8 吨硼砂及 92.5% 浓硫酸 520 公斤，生产硼酸一吨。

五、流程图



从鋅渣制造氯化鋅

上海化工原料採購供應站

本文所介紹的是大丰化工厂的生产方法。

一、原料

(1) 鋅渣 氯化鋅，含 ZnO 50~60%，水份 30~40%，尚含鉛、銅、錳、砷等杂质，为上海冶炼厂炼銅副产品。

(2) 盐酸 含氯化氢 27.5%，硫酸根 1% 以下，鉄微量，是氯化氢气体的水溶液，为微黄色液体，有刺激臭，触及皮肤有腐蝕性，尚有制葯厂副产品盐酸，含硫酸根在 2% 以下。

(3) 高錳酸鉀 含量95%，有金屬光彩深紫色結晶，為氧化劑，露于空氣中不變色，與有機物或還原劑接觸極易引起爆炸。

(4) 氯化鋇 含量98%，白色有毒之片狀結晶，能溶于水。

(5) 鋅粉 含量94%，灰色金屬粉末，主要的雜質是氯化鋅，不應有其他金屬，易結塊變質，須密閉貯藏；為強力的還原劑，不能與氧化劑如高錳酸鉀、雙氧水、鉻酸等放在一起，否則為引起猛烈化學作用，以致于爆炸。

(6) 氯酸鈉 無臭之白色結晶，為氧化劑，不可與酸相混合，否則有爆炸危險，不可與可燃性物質、還原劑及有機物質混置一起。

(7) 干酵母 為一般藥廠出品，是幫助消化的內服藥，這裡作破泡沫用。

二、主要設備

打水泵3只，用青鉛材為主，各用1½匹馬力，每分鐘轉速為1440轉。化缸及其降溫設備(十四馬力帶動，不能連續使用十小時以上)。熬灶降溫鼓風設備50匹馬力每分鐘2000轉速度。熬灶本身鼓風設備2匹馬力轉速每分鐘為1320轉。

三、操作順序

(1) 鋅渣和鹽酸化合成粗製品氯化鋅液體。

先把鹽酸8~10罐(有淡酸水用8~10罐沒有淡酸水可用18罐)倒水缸中，用鏟慢慢把鋅渣鏟入缸中起化合作用，一面加鋅渣一面不斷攪拌，不使鋅渣結于缸底，直至溶液近中性，然後加入處理下腳得到的酸水，再通水蒸汽打滾(取試管，放入氯化鋅濾清的液體1份，加水1½~2份，有半透明糊狀氫氧化鋅沉淀為標準)。如化得不够中性，則液中含多量銅鐵錳影響下步操作和高錳酸鉀及鋅粉的用量，化好的氯化鋅液為

30°波美左右，在这时候液体如化得中性，有綠色的銅盐漸漸析出液呈微黃色，假如化得不够中性液体呈綠色，須再加少許鋅渣化足之，但要注意如化得太中性，則液体內杂质不易澄清，往往浮脚有半缸之多，我們可以加少許盐酸，以达到我們所要求的粗制氯化鋅液的标准，化好的氯化鋅液用泵連水帶浮脚打入空缸任其澄清。在化缸中的渣滓，可繼續加盐酸鋅渣来化，將澄清缸中的清液打入沉淀部分，澄清缸下的糊脚瀝袋上榨，榨得的液体一并移運沉淀部門去处理，但其上榨的渣脚含鋅尚多，約20%，可单独用盐酸处理之，但必須有过量的盐酸与充分的搅拌，才能保證作用的完全（一般約半缸糊脚用8噸盐酸化之），如此不致有大量鋅渣損失，所得的液，我們称为酸水，將上項酸水可回至化缸中，作为稀盐酸与原料盐酸合用来化鋅渣，至于酸水下面的脚，約有7%氯化鋅，其他系氯化鉛等這項渣脚，不再作处理，可出售。

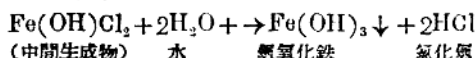
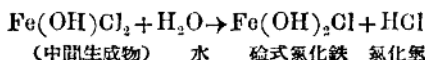
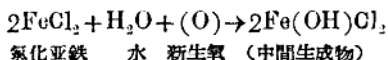
因鋅渣中含有砷等有毒物质，故在鋅渣与盐酸化合过程中不能有金属鋅等还原性物质存在，不然会有剧毒气体氢化砷生成，將形成急性砷中毒事故。

（2）沉淀部分

由化缸中移送来的氯化鋅清液（注意切勿吸混），先加入半公斤鋅粉使下沉部分金属，同时用氯化鋇飽和溶液漸漸加入并搅拌均匀，以沉去盐酸中所带来的硫酸根 $\text{ZnSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{ZnCl}_2$ 所用的量因盐酸种类不同，含硫酸量亦有多少，一般每缸加5公斤氯化鋇液，靜待2~3小时后溶液已澄清，將青液打入装有青鉛盘管的熬缸中，开启水蒸汽將氯化鋅液体熬至50°波美左右时，在熬缸中陸續加入2~3公斤鋅角（含量99%）以沉去部分鉛銅等重金属。

$\text{CuCl}_2 + \text{PbCl}_2 + 2\text{Zn} \rightarrow 2\text{ZnCl}_2 + \text{Cu} \downarrow + \text{Pb} \downarrow$ 直至濃縮
 氯化銅 氯化鉛 鋅 氯化鋅 銅 鉛
 至53°波美即可關閉水蒸汽活門。澄清片刻后将热液吸下如有

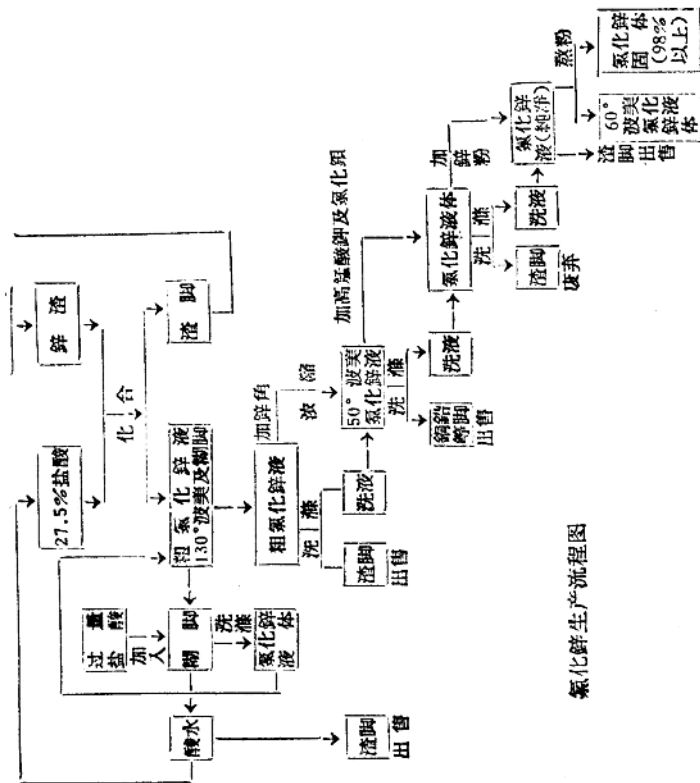
混浊可待澄清后翻缸，其渣脚过滤洗淡弃去，累积起来出售，在这热溶液中，加高锰酸钾液，及氯化钡液，进一步沉净铁锰硫酸根。



高锰酸钾液可加至溶液呈极淡红色，经定性检验，认为合格后任其澄清，在这清液中，尚含有若干重金属，须用泵吸至另一缸，在清液中加入预先用水调湿的锌粉以沉净铅铜等重金属(约需锌粉2~3公斤)经全面检定后认为合格，即可过滤备用，将渣脚进一步洗净弃去(累积起来出售)沉淀工作至此即可告一段落。

(3) 浓缩成锌氯粉

经沉淀完全后的清液经泵打入大缸每缸约加10~20公斤合成盐酸，主要看熬粉时的情况及拌粉时困难程度来决定盐酸用量，然后将调节酸度合格后的锌氯水，放入大搪瓷面盆，在熬灶上用直接火浓缩，在浓缩过程中有起高泡沫浦溢现象，可以加酵母液(1%)少许用以破除泡沫，但亦不能多用，因酵母本身不纯，又因氯化锌液中含有若干有机物。在浓缩过程中有发黑现象，须随时加少许氯酸钠作为漂白剂氯酸钠液宜少量慢慢滴入，每次约可加20°波美氯酸钠液1~2毫升，太多致使氯气逸出，影响环境卫生，及操作者身体健康，熬到将成粉时，可以看到盆中飞溅情形已减轻，液面层结鳞状，面盆边缘有熔融现象，此时可以离火倒入另一空盆中，用玻璃棒不断搅拌至调成细粉，放冷至近温热，即可装听，须避免受潮，并要注意如太热装入听内要结块，并影响成分，及使用便利，在炉子中熬



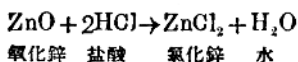
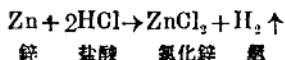
液时，不要熬得太滿，液体重量最好不超过20公斤，往往因放得太滿，耗力太大，容易发生烫伤事故。拌粉面盆如搪瓷有剝落情形，則面盆中鉄質会滲入鋅氯粉，要影响成品质量，須注意掉換面盆，或事先把面盆用淡酸化清洗后再用。

副产物处理：每吨鋅氯粉得化缸中鋅渣下脚約 219 公斤內含氯化鉛等以每吨 300 元出售于炼鉛商。鉄脚及硫酸鋁为操作方便起见，二相混淆不會分开，故只得作为下脚废料弃去。

四、用料估計（以每吨产品計算）

58%鋅渣1117公斤 鋅粉 5 公斤
27.5%盐酸2050公斤 鋅角15公斤
高錳酸鉀 10公斤 氯化鋁80公斤

五、反应方程式



六、生产流程(图见14頁)

含銅廢料下脚制造硫酸銅

上海化工原料采購供應站

本文介紹的是孚中化工厂的生产方法。

一、需用原料 含銅矿石及废料下脚，目前所用为紫銅灰，盐基青蓮下脚；其他矿石如孔雀石及含銅在 1 % 以上的废料均可設法利用。

二、主要设备 煨烧炉、浓缩鍋、大缸。

三、操作順序

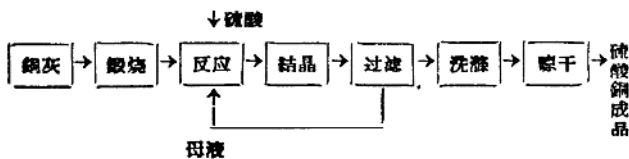
1. 銅灰及盐基青下脚为原料 将原料放入煨烧炉內煨烧，使銅灰轉为氯化銅，下脚中之有机物烧尽。取出冷却后投

入缸內，加硫酸及硫酸銅之母液，並通入蒸汽，至溶液濃度到36°波美為止。將液體移至結晶缸中冷卻一、二日，取出硫酸銅結晶，並以母液洗滌，在竹筐中瀝干。

2. 孔雀石為原料 先將孔雀石磨粉，以濃度12%的硫酸浸提（用量須視礦石含銅量而定），不斷攪拌。反應完畢後靜置澄清，將清液在蒸發鍋中濃縮至36°波美，放入結晶缸。有時因反應後溶液中含鐵或其他雜質較多，則加入鐵片或刨花鐵使銅灰析出，經清水洗滌後煅燒，按銅灰進行操作。

四、反應方程式 $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$

五、流程圖 $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



醋酸鉛

上海化工原料採購供應站

本文介紹的是提籃化工廠的生產方法，月產20噸。

一、原料 青鉛、冰醋酸。

二、主要設備 (1)熔鉛鍋，(2)反應缸，(3)過濾缸，(4)不銹鋼加熱鍋，(5)結晶盆，(6)离心机，(7)抽水機，(8)烘房。

三、操作順序

1. 將青鉛在熔鉛鍋內熔融，熔融之鉛液急劇投入冷水中使成多孔狀之鉛花。

2. 每只反應缸內盛鉛花500公斤，反應缸為普通大缸，四只缸為一組，按梯級依次排列。缸底邊緣有放水孔，可以開