

地方工业丛书

(化工轻工类)

年产120吨草酸车间设计

戴寿安 徐庚德 沃午山著



科技卫生出版社

內 容 提 要

本书介绍年产量为 120 吨草酸的車間設計。草酸在今日国内用以沉降稀土金属，又为金霉素の淨制剂，塑料工业及染料、紡织工业用作主要还原剂，在有机合成化学工业中为重要催化剂，在冷冻設備中又为除锈剂。随着国家建設发展的需要，国内各地将不断建厂制造，本书系最适用的参考資料。

地方工业丛书

(化工輕工业类)

年产 120 吨草酸車間設計

著 者 戴寿安 徐庚德 沃午山

*

科技卫生出版社出版

(上海南京西路 2004 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海市印刷三厂印刷 新华書店上海发行所总經售

*

开本 787×1092 毫米 1/32 · 印张 1/2 · 字数 11,000

1958 年 10 月第 1 版

1958 年 10 月第 1 次印刷 · 印数 1—4,000

統一書号：15 · 982

定 价：(6) 0.07 元

目 录

一、总論	1
二、主要生产过程	3
三、設備一覽表	9
四、工艺操作条件表	11
五、消耗定額及主要原料年需要量	12
六、車間人員表	13
七、产品成本和投資估計	14

一、总 論

随着第一个五年计划的胜利完成，化工产品有了很大的发展，但按目前化工产品市场供应情况来看，进口商品仍多于国产，且随着国家建设发展与人民生活改善和积极争取扩大花色品种，减少进口节约外汇，以满足国家建设和人民生活的需要，已成为目前的迫切任务。

目前草酸在国内还没有大规模生产而草酸的需要日益增长，如草酸用于稀土金属元素沉淀剂，金霉素净制剂，染料纺织工业还原剂，及有机合成工业中的重要催化剂，冷冻设备中除锈剂。这几方面随着国家建设发展的需要，将不断增长，如稀土金属的发展草酸需要将年以千吨计算，塑料工业的发展需要更是与日俱增。

我厂用硝酸氧化葡萄糖法制造草酸，已于1958年5月开始供应市场。该法设备简单，投资费用低，操作容易控制，相宜一般小型生产。但因原料硝酸目前国内尚未普遍生产供应，且葡萄糖需用粮食作为原料，为久远计，今后我厂将改用一氧化碳与碱液合成法制草酸。

草酸的分子式是 $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，又名蓼酸，是一种透明有毒的无色结晶。分子量126.07。比重1.653。其溶解度随温度升高而加大，列于下表：

(温度 °C)	0	20	40	60	90
溶解度(克/100克水)	3.52	9.52	21.51	61.07	120

草酸在 150° 开始昇华,在常温下基本上是稳定的。它有二分子結晶水,所以它的貯存要求,为不很透风的包装,以免风化。

本設計年产 120 吨草酸車間,主要依据下列数字:

1. 生产規模: 本車間公称生产能力为 120 吨草酸。

2. 产品規格: $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 不少于 99%。

产品为无色透明結晶, $\text{SO}_4 < 0.35\%$ 。

3. 主要生产方法: 在硫酸与硝酸的混合液中,加入葡萄糖与以氧化,以鈣酸鉍等为催化剂。

4. 操作制度: 每批作用時間較长,必須三班連續生产,年操作日为 330 天。

本設計主要包括工艺部分,其他供电、配电,排水等不包括在內。

草酸主要用于医药、紡积、冶金等工业。草酸制造时主要原料为硝酸,并有大量稀硝酸回收,故本車間最好和硝酸車間(工厂)建在一起。

在草酸生产过程中,尙应注意下面有关劳动保护事項:

- ①硝酸为強烈氧化剂,系一級危險品,所以貯存、运输、使用要特別注意安全。切勿与还原剂(葡萄糖等)相置一起。
- ②葡萄糖氧化过程中有大量热量发生,并有大量 NO_2 , NO 等气体产生,作用剧烈时会发生爆炸。
- ③硝酸腐蚀性極強,操作台等木制品,要随时檢查,防止因腐蝕发生意外。
- ④稀硝酸回收过程中有滲漏現象,一切水泥底脚等日久会化蝕。

- ⑤当設備有故障时应立刻停止生产，以免二氧化氮与人身接触。吸入大量时会发生肺水肿，难以治疗。
- ⑥操作工人必須穿戴一切防护用品，橡胶的手套，围身，套鞋綁腿等。

二、 主要生产过程

I 配料：

硫酸，波美 38 度(或母液)	580 公斤
硝酸 96 %	210 公斤
硫酸錳	0.5 公斤
硫酸亞鐵	0.5 公斤
鉞酸錳	0.09 公斤
草酸	3.5 公斤
葡萄糖(工业品还原糖 75 %)	82 公斤

催化劑(如用母液可不必另加)

II 操作順序

(一) 硫酸及催化劑的配制

先将硫酸用水稀釋到波美 38 度 (20°C)，然后把催化劑：硫酸錳 0.5 公斤，硫酸亞鐵 0.5 公斤，鉞酸錳 0.09 公斤，草酸 3.6 公斤，一次加入，务使全部溶解。为使操作便利起見，可将这些催化劑預先溶解于水，再用这些水溶液稀釋硫酸。

我們正常性的生产，并不需要每批采用新鮮硫酸及催化劑，可将草酸晶析出后的母液(波美 35~36 度)略加濃縮(用青鉛蛇管通水蒸汽加热)，使濃度調节至波美 38 度 (20°C) 即可使用。母液不足时亦可将波美 35~36 度之母液加入濃硫酸調节至波美 38 度 (20°C)。

至于催化劑的补充，可根据所补充新鮮硫酸量来决定(参照

配料)。补充的项目仅需硫酸锰与钼酸铵(硫酸亚铁与草酸可不必补充)。

(二) 反应

将上项配制好的硫酸催化剂液,小心地吸入反应缸,然后将210公斤(6坛)96%硝酸分作二次加入反应缸中。第一次105公斤,可随硫酸催化剂液吸入反应缸,吸完后盖好加料口。开动搅拌机,使充分混和。同时开放反应缸内冷却管水,使混合酸冷却(浓缩后的母液有糖类物遇硝酸即起氧化作用而发热)至 34°C 后,就可将糖分次加入。逐步把糖氧化成草酸。

将82公斤工业葡萄糖分成10~11分(每分约7~8公斤),待混合酸冷到 34°C 后,即先将葡萄糖加入二分,因为硝酸氧化葡萄糖系发热反应,反应物的温度随着糖的加入而逐步上升。最初一二次加糖温度上升较慢,但千万不要大意,以为温度不升问题不大,继续投糖,这样将造成事故。因糖与混合酸达到反应点,是要一定温度与时间的。一旦达到反应点,作用是一直线的,进行,温度亦将一直线上升,如反应缸中有大量糖时,会因作用的剧烈,引起沸溢,甚至于有爆炸现象。但不要紧,只要我们注意加糖的进度,这种意外,是可以绝对避免的。

加糖的速度要看反应物的温度上升情况来决定,上面已说过,把82公斤糖分作10~11分,把二分加入后,温度将由 34°C 逐步上升,因反应缸中有冷却水管对反应物进行冷却。当温度上升后回至 37°C 左右时可再加第三分,同样的待温度上升后回至 39°C 时再加第四分。我们的初步意见,最初四次加糖其温度可按 $34 \rightarrow 37 \rightarrow 39 \rightarrow 42^{\circ}\text{C}$ 来控制。这样不但可以保证安全生产,亦可避免硝酸的损耗。照目前的经验,每加一次约须隔1小时另10分。

待第四次糖加完后一小时，应将另三坛96%硝酸(105公斤)吸至反应缸中。硝酸的吸入又将引起温度的上升。此时須暫緩加糖，直至温度降到 $42\sim 45^{\circ}\text{C}$ 左右，可把其余6~7分糖，象上面一样分次加入，温度使其逐步上升，最高不得超过 60°C (我們要求的温度不超过 55°C 为宜，但因沒有很好冷却設備，要达到要求，在炎夏天气是有困难的。如能控制到 55°C 以下，根据小試驗可提高硝酸利用率20%，对降低成本是有直接关系的)。

糖数量加至一半后，作用漸趨平靜，就根据温度的高低把糖陸續加入，待全部糖加完后(約12~13小时)，使反应物温度保持 60°C (要求 55°C)繼續作用1个半到2小时，同时赶去其中二氧化氮，然后将反应物由反应缸底部閥門放至結晶池，令其自然冷却結晶。15小时后，池中反应物已冷透(如夏季可用鼓风冷却)，粗制草酸晶已析出。此时先将粗晶扒至池的一边，再拔去結晶池底三角形閥門塞子，任其母液流至地下缸。將所得粗晶撬入陶器缸中(底部有孔能使母液流出)，瀝干，晶体(内含母液，硫酸为主)运至不銹鋼离心机中甩干。从粗結晶中分出的母液可以熬濃或拼濃用(92.5%硫酸)到波美38度(20°C)回到反应缸中代替硫酸重复利用。

(三) 重結晶

1. 上面所得到的晶体，虽已由离心机甩离过，但仍含有少量母液和其他杂质，故必須重行結晶。重結晶可以在普通大缸中进行，將所得到的晶体，用自来水加热溶解到波美18~20度，加炭粉脫色，保温澄清。

將上面澄清液体吸到結晶缸中，过夜結晶，結晶时可勿必攪动，否則会結細晶，影响操作和外观。

2. 出品——从結晶缸中分出母液(此母液在下次重結晶时

可做溶剂之用),然后用不銹鋼棒將晶刮下,刮下之晶体經敲碎,必要时可用澄清母液淘洗晶体,然后運到陶器缸中(此陶器缸底部有孔,能使液滤出)瀝干,裝入离心机甩干。在甩干过程中用少許水洗,將干晶攤鋪竹扁中,进入烘間烘干或阴涼干。烘間温度宜在40°C以下,因草酸有二分子結晶水,过热为失水风化,并影响晶体的光澤。草酸晶体如甩得較干一点,干燥也較容易。干燥后需待晶冷却,再裝入木箱。每箱为50公斤(根据上述配料,每缸要求能得晶120公斤)。

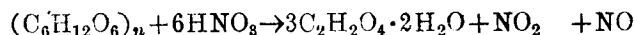
III 成品

透明无色之有毒晶体。純度99%以上。硫酸根0.35%以下。分子量126.07。比重1.653。其溶解度随温升高而加大。

温度(°C)	0	20	40	60	90
溶解度克/100克水	3.52	9.52	21.51	61.07	120

草酸在150°C开始昇华,在常温下是稳定的。

IV 反应方程式



葡萄糖

硝酸

草酸

二氧化氮 一氧化氮

V 稀硝酸回收

从反应缸中逸出的大量各种氧化氮气体,經鼓风机补充氧气,并送到一系列裝有填充圈近焦炭的吸收塔,用不銹鋼泵把水循环淋之,使回收稀硝酸作为副产品。目前規格为40%,待达到上述要求后,將稀硝酸打出,把自来水換入(詳見后图)。

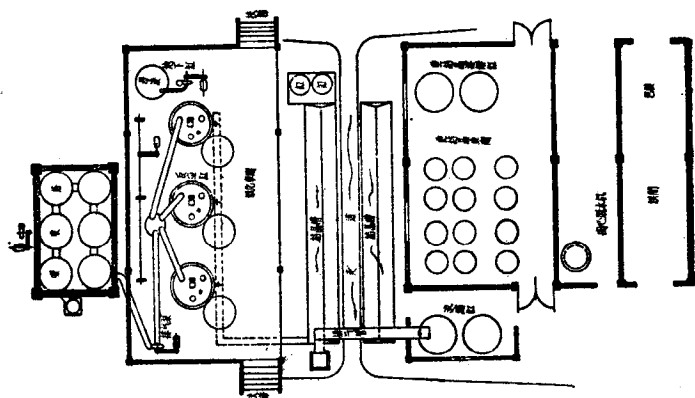


图1 草酸车间平面图

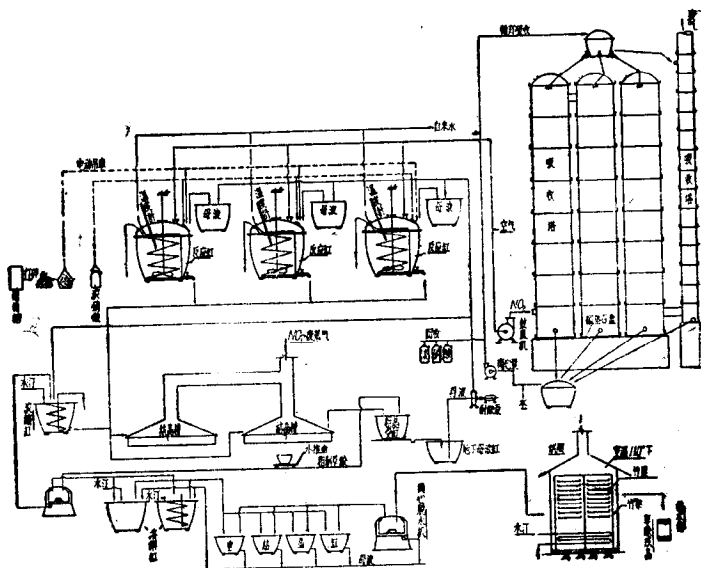


图2 硝酸氧化法制造草酸流程图

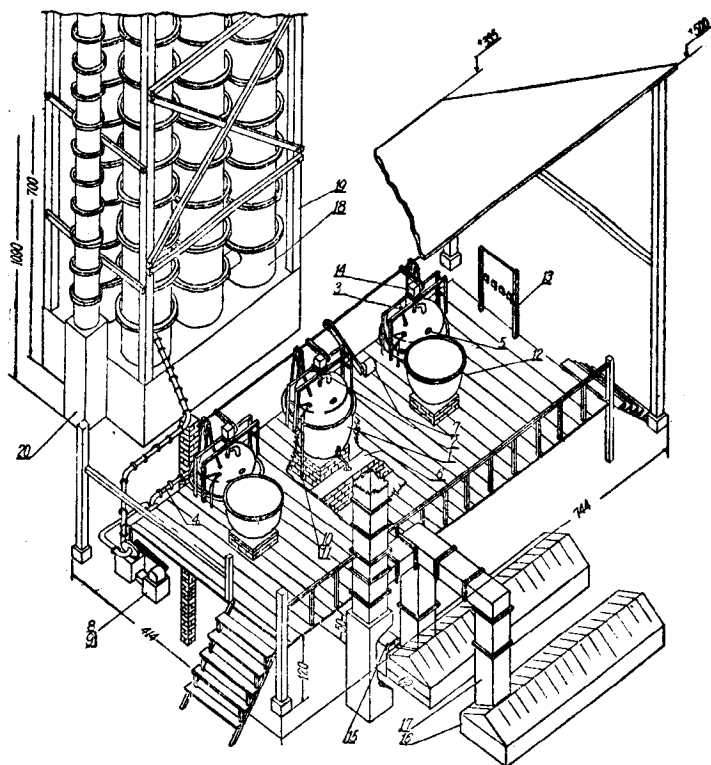


图3 硝酸氧化法制造草酸配置图

- | | |
|----------------|-------------------|
| 1. 反应缸3只(耐酸陶器) | 11. 冷却盘管3副(青铅) |
| 2. 排气弯头3只 | 12. 母液缸3只(耐酸陶器) |
| 3. 温度计3只(玻璃) | 13. 电气开关 |
| 4. 排气管道(耐酸陶器) | 14. 搅拌机3只(铸铁、不锈钢) |
| 5. 加料口 | 15. 出料沟道口 |
| 6. 出料沟道 | 16. 结晶槽2座(瓷磚) |
| 7. 搅拌马达1只 | 17. 排气罩(木材) |
| 8. 鼓风机1只 | 18. 吸收塔6座(耐酸陶器) |
| 9. 鼓风机 | 19. 木架 |
| 10. 自来水管 | 20. 排气烟囱 |

(图中尺寸以公分计算)

三、設備一覽表

序 号	設備和材料名称, 詳細規格	目 录 和 价 目 表 上 型 号, 标 号, 技 术 規 格 件 号	計 量 單 位	数 量	材 料
1	2	3	4	5	6
1	反应缸 三套 內有蛇管通水冷却搅拌机形式螺旋 桨、軸鉄包不銹鋼, 桨叶不銹鋼制, 电动机 3 馬力 轉速 60 轉/分 附不銹鋼閥門 三套		套	3	陶器反应缸 搅拌机不銹鋼
2	电动吊车 附电动机 1 馬力		台	1	
3	鼓风机 (离心式) 进风直径 127 毫米, 出风直径 101.6 毫米, 轉速 1000 轉/分 电动机 3 馬力		台	1	鋁 壳 不銹鋼翼
4	吸收塔 四支, 高 7000 毫米, 直径 790 毫米 二支, 高 3500 毫米, 直径 790 毫米 一支, 高 10000 毫米, 直径 300 毫米		支	7	陶 器
5 及 11	离心泵 附电动机 2 馬力 揚程 9000 毫米, 揚量 200 公斤/分 轉速 1800 轉/分 1450 轉/分		台	2	不 銹 鋼
6 及 12	地下母液及稀酸受缸 容量 500 升		只	3	陶 器
7	結晶槽 附木煙肉木盖 水泥衬 1.5 毫米青鉛皮 7000×2200×320 毫米 煙肉 11000 毫米, 直径 500 毫米		只	2	水 泥 衬 青 鉛
8	粗結晶滤缸 容量 200 升		只	2	陶 器
9	离心机		台	1	不 銹 鋼

序 号	设备和材料名称, 詳細規格	目录和价目表 上型号, 标号, 技术规格件号	計量 单位	数 量	材 料
1	2	3	4	5	6
	轉鼓直徑609.6毫米, 高300毫米 生产能力150公斤/小时 轉速 850 轉/分 电动机 2 馬力 轉速 1450 轉/分				
10	粗晶受缸 容量 500 升 直徑 1000 毫米, 高 900 毫米		只	2	陶 器
13	母液濃縮缸附 附青鉛蛇管通間接蒸汽 加热, 容量 500 升		只	2	陶 器
14	母液受缸 容量 360 升		只	3	陶 器
15	重結晶溶解缸 (附鉛管) 容量 500 升 直徑 1000 毫米, 高 900 毫米		只	2	陶 器
16	重結晶缸 (耐酸) 容量 160 升		只	10	陶 器
17	湿晶受缸 容量 360 升		只	3	陶 器
18	竹扁 直徑 1000 毫米		只	20	竹
19	竹扁架 2000×3000×1500毫米		只	2	竹 木
20	小推車		只	1	鋼
21	酸流管		公尺	15	塑 胶

四、 工艺操作条件表

序号	设备名称	操 作 条 件	备 注
1	反应瓦缸	硫酸濃度 46% 硝酸濃度 96% 葡萄糖中还原糖 75% 反应温度 34~60°C 反应時間約 12~13 小时 机械搅拌	
2	結 晶 槽	自然冷却 結晶時間 15 小时	
3	重結晶缸	重結晶温度 100°C 重結晶濃度波美 16~20 度 重結晶時間 20 小时	
4	濃 縮 缸	出料濃度波美 41 度 母液濃度波美 35 度	
5	离 心 机	进料水分 10~15% 出料水分 4% 每次操作時間 20 分钟 每次加料量 50 公斤	
6	干 燥	成品水分 <0.5% 干燥温度 40°C 干燥時間 (根据气候)	約 1 小时, 关水蒸汽, 任其 室溫干燥
7	稀 硝 酸 回 收	出料濃度 40% 每批吸收時間 12 小时	

五、消耗定額及主要原料年需要量

1. 消耗定額

每噸草酸成品消耗

序号	名 称 規 格	单 位	数 量	备 注
1	96%硝酸	公斤	1900	能回收 40% 稀硝酸 2250 公斤 含还原糖 70~75% (50 公斤装)
2	葡萄糖	公斤	750	
3	92.5%硫酸	公斤	50	
4	钒酸铵	公分	60	
5	蒸汽	小时	20	
6	电	千瓦时	270	
7	木桶	个	20	

2. 主要原材料年需要量

序号	名 称 規 格	单 位	年需要量	备 注
1	96%硝酸	吨	228	回收 40% 稀硝酸 270 吨 (60 公斤装)
2	葡萄糖	吨	90	
3	92.5%硫酸	吨	6	
4	钒酸铵	公斤	7.2	
5	木桶	个	2400	

六、車間人員表

序 号	操 作 崗 位	班 数	需 要 人 数					备 注
			第一 班	第二 班	第三 班	代 休	合 計	
1	反 应 操 作 工 (連出晶脫水)	3	2	2	2	1	7	輔助工人及車 間人員未包括
2	重結晶操作工 (連脫水)	1	2				2	
3	敲 葡 萄 糖	1	1				1	
4	硝 酸 回 收 工							反 应 工 兼
5	母 液 濃 縮 工							重結晶工兼
	直接生产工人总计		5	2	2	1	10	

七、产品成本和投資估計

1. 产品单位成本計算表 (单位:元/吨,規模:年产 120 吨)

項 目	单位	規 格	单价	消耗定額	金 額	百分比	备注
硝酸	吨	96%	575.00	1.9	1092.00	51.5%	
回收40%稀硝酸	吨	40%	160.00	-2.25	-360.00	-16.8%	
葡萄糖	吨	75%	900.00	0.75	675.00	31.7%	
硫酸	吨	92.5%	176.00	0.05	8.80		
钒酸鉍	公斤		140.00	0.03	8.40		
其他					100.00		
蒸汽	小时		1.00	20	20.00		
电	千瓦时		0.10	270	27.00		
木桶	个	50 公斤装	43	20	66.00		
紙袋	个	50 公斤装	0.80	20	16.00		
工资	元		0.53	200小时	106.00	5%	
工资附加費	元		0.113		22.60		
車間直接經費	元		0.70		140.00		
車間間接經費	元		0.25		50.00		
企业管理費	元		0.70		140.00		
					2131.80		

产品名称及規格: 草酸 99%, 硫酸根 < 0.35%。