

全民办化学工業参考資料

化 工 生 产 土 法 彙 編

第 二 輯

化学工業部基本化学工業設計院
化 学 工 業 部 計 划 司 合編

化 学 工 業 出 版 社

第一部分 土法生产硫酸

硫酸这一产品，我們对它是不生疏的，因为它几乎与每一个工業部門及農業部門直接或間接地發生着联系。例如要生产肥料硫銨（硫酸銨）、过磷酸鈣都需要大量的硫酸；要利用野生植物制人造棉也要用硫酸；很多种塑料、合成纖維（如卡普隆）、染料也需要硫酸才能生产；冶金工業、石油工業、机械加工工業都离不开硫酸。例子很多，举不胜举。甚至有些工業生产离开了硫酸就不能开工。由此可見，工農業的大躍进，必然会給我們提出更多增产硫酸的要求。

如何才能使硫酸的生产迅速加多起来，从而及时支援工農業大躍进，使需用硫酸的部門不致因缺少硫酸而減产或停产，这些問題在現在看来是應該及时加以研究的。

过去我們解决增产硫酸的办法主要依靠新建或扩建大的硫酸厂，这样的做法在解决集中的大量用戶，当时間不太紧迫的情况下是可以的。但这必然是技术复杂，投資多，見效慢，生产集中，需要很多的鋼材、鉛材、电动设备，同时也要求有充分的水、电、蒸汽的供应。这种做法，也就很难在全国每一个县、乡普遍开花，滿足分散的、量小而总量又很大的需求。

为了解决以上的这些問題，中央正确地給我們提出了大、中、小型相結合，以中、小型为主，而中、小型中又以小型为主的工業建設方針；化工部領導又給我們指出土法洋法并举。因此，我們与过去在老解放区搞过大缸生产硫酸的同志討論了当时的生产方法及設備情况，在他們的帮助下，化工部基本化学工業設計院硫酸科的同志經過几天的苦干，在原有的基础上結合目前的情况进行修改，并已作出了初步的設計圖紙。

我們先后一共收集到四种硫酸生产土法，其中兩種基本上

屬於鉛室的大缸法生產（不用鉛），一種是鉛室法的，一種是塔式法的。這些生產方法對我們破除迷信、打破化學工業的神秘觀點有很大的啓發，特別使我們看到在老解放區從事化學工業的前輩們，為了有力的支援各時期的革命戰爭任務，創造性地結合了當時當地的具體情況，克服了種種困難，生產出了硫酸。我們認為這些方法經過整理、適當修改後，一定能在社會主義的建設事業中再一次發揮它的作用。目前化工部與北京市正聯合興建一個以老區硫酸生產方法為基礎的試驗田，預計在7月就可更多地總結出這套生產流程的經驗。為了及時推廣土法生產，我們暫且把已收集到的資料加以整理介紹給大家。

在介紹土法生產硫酸以前，有必要簡單談談硫酸的性質、化學反應、及目前一般工業生產硫酸的方法等情況。

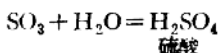
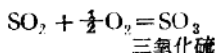
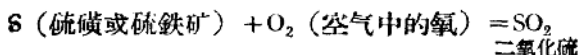
硫酸的性質

硫酸的化學分子式是 H_2SO_4 。其中有兩原子的氫，一原子的硫和四原子的氧。分子量是 98。無水硫酸的沸點是 304.3°C ，結晶溫度為 10.45°C 。

工業上使用的硫酸，濃度不一。工廠生產出來的硫酸，它的濃度取決於生產方法。如鉛室法酸中含硫酸 65%；塔式法酸含 76%；接觸法酸含 98%。用接觸法也可以生產發煙硫酸，濃度由 106%~118% 不等，甚至可做到 160%。

由於硫酸的腐蝕性很大，稀酸比濃酸更厲害，故包裝材料應加以選擇。如果運輸距離近，量小的可用玻璃瓶，或陶瓷罐子。大量的長距離運輸，如果是 78% 以上的酸，可用鐵制容器，而 76%（或更）稀的酸，則不能用鐵容器，需用鉛的或鉛襯里的容器。

制造硫酸的化学反应



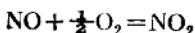
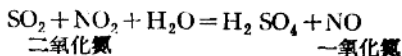
由于二氧化硫(SO_2)不能直接与氧反应得到三氧化硫,在工业上为达到这一目的,采取了各种不同的方法,大体上可分为两类:亚硝基法,其中又分为塔式法及铅室法;第二种方法是接触法。

生产硫酸的原料

生产硫酸的主要原料除水外，就是硫磺或某些含硫矿石，如硫铁矿、有色金属选矿后的含硫尾砂，另外亦有用有色金属冶炼企业中产生的二氧化硫废气做原料的。在目前我国基本上不用硫磺，而以硫铁矿及有色金属尾砂为主要原料，后者在使用量的比重上，又将随着有色金属工业的发展逐日增加。因为这综合利用我国的资源有极大的意义。但在我们收集到的过去老对解放区生产硫酸的资料中，原料都是用硫磺，这大概是因为受当时条件限制所致。

工業生產硫酸的方法簡述

1. 亚硝基法: 这种方法的主要特点是二氧化硫与氧反应生成三氧化硫的时候, 必需要有氮的氧化物 (NO_2 、 N_2O_3) 做接触剂。如果用简单的化学反应方程式来表示就是:



在工業生产中，为完成这个化学反应，有的在鉛室中进行，叫做鉛室法，在塔中进行的就叫塔式法。

鉛室法制硫酸的簡單流程如下（圖1）。

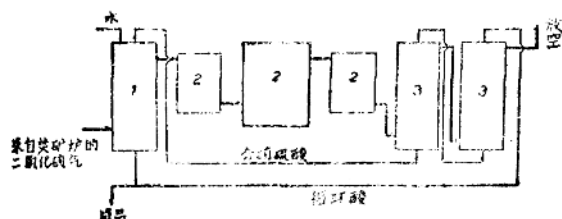


圖 1 鉛室法制造硫酸的簡略流程

1—脫硝塔；2—鉛室；3—吸收塔

来自焚硫爐的原料气，一般含二氧化硫(SO_2) 7~9%，进入脫硝塔后与吸收塔送来的含硝硫酸(其中含有氮氧化物的硫酸)相遇。在这一塔中，由于气体温度較高，含硝硫酸中的氮氧化物遇水稀釋后，很快就分解出来。这时二氧化硫遇到氮氧化物，一部份变为三氧化硫，生成硫酸。其余部分进入鉛室，繼續反应，使絕大部份的二氧化硫轉化为三氧化硫。以后，气体送去吸收塔經過兩次吸收，將气体中的三氧化硫及氮氧化物全部吸收，余下的气体放空。吸收塔中淋洒用的酸就是脫硝塔中生产的成品酸的一部份，这种可以保証氮氧化物的充分吸收和循环使用。

塔式法制硫酸的簡單流程 塔式法的种类有几种，但原理都是一种。主要因塔的个数多少，流程亦略有不同。我們这里簡單

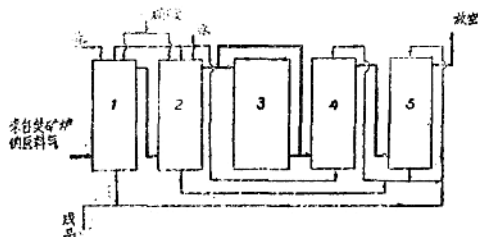


圖 2 五塔式法制硫酸的簡略生产流程

1、2—生成塔；3—氧化塔；4、5—吸收塔

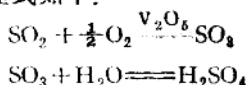
介紹五塔式的方法（圖 2）。

原料气經過第一、二个塔后，二氧化硫气与含硝酸硫酸接触反应，部份变成三氧化硫。第一塔同样起脫硝作用而产生成品酸。在第一、二塔中加入水及补充硝酸。第三塔是完全空的，使气体中的一氧化氮氧化成二氧化氮。在第四、五塔的作用是回收二氧化氮使之循环使用。

由鉛室法出来的酸濃度一般是 65%，塔式法出来的酸濃度为 76%。

2. 接触法：接触法制硫酸与上述亞硝基法不同之点在于二氧化硫反应成三氧化硫时，用五氧化二鉬做接触剂，不用氮氧化物参与反应。

反应方程式如下：



簡單的生产流程如圖 3 所示。

来自焚矿爐的气体，經過洗滌塔用水淋洗，除去气体中的灰塵，再經過电除塵器除去气体中余留的塵粒及一些酸霧。气体經過干燥塔后用濃硫酸吸收气体中的水分（由空气及洗滌塔

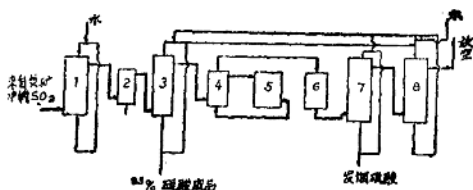


圖 3 接触法制硫酸的簡略生产流程

- 1—洗滌塔；2—电除塵器；3—干燥塔；
4—热交换器；5—接触器；6—冷却器；
7、8—吸收塔

中帶來)。在这一塔中同时出 98% 的成品硫酸。气体在进入接触器（其中放置五氧化二鉬接触剂）前，需提高温度，用接触器出来的气体进行热交换。然后进入冷却器。以后，气体进入第一个吸收塔（7），于此用第二个吸收塔出来的硫酸进行吸

收，生成106~118%的發烟硫酸。剩余气体进入第二吸收塔(8)，加入水以全部吸收其中的三氧化硫。廢气放空或回收其中殘存的 SO_3 以制硫酸銨。

接触法生产98%的硫酸濃度及106~118%的發烟硫酸。

3. 土法

目前我們正在建設的土法硫酸試驗田和打算推广的土法制造硫酸流程，在原理上还是塔式法的，但都是用大缸做的塔，并考虑到在各地建設时購買材料方便起見，尽量采用各地都能买到的材料。气体及液体的輸送亦用人工，不用动力設備。流程圖如下(圖4)所示。

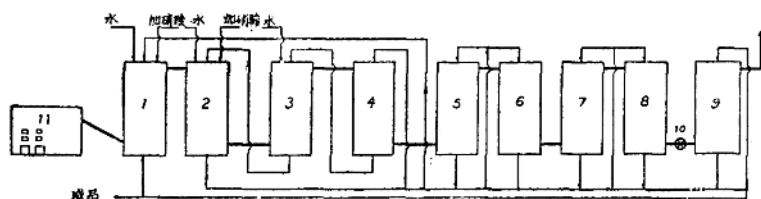


圖4 土法制造硫酸的流程
1至9—九个塔；10—鼓風机；11—焚矿爐。

硫鉄矿用人工投入焚矿爐內。燃燒成二氧化硫 SO_2 ，气体經過与焚矿爐連在一起的除塵室后，进入第一塔，在第一塔內有20%的二氧化硫轉化成三氧化硫 SO_3 ，遇水而成硫酸。其余部份的二氧化硫气体，經過第二、三、四塔就全部轉化成硫酸；而第五、六、七、八、九塔，一方面使被还原的一氧化氮气体再氧化成二氧化氮及三氧化二氮(NO_2 、 N_2O_3)，另一方面用循环酸把氧化氮气体吸收后循环使用。

新鮮水分別加入第一、二、三塔，硝酸或土硝溶液从第一、二塔中加入。

第一塔的塔頂用第九塔的含硝硫酸淋洒，同时加入水及补

充硝酸或土硝溶液在該塔中由于温度較高，使酸中的含硝成份很快分解，生成76%的成品酸，同时把此塔流出的酸分撥出一部份作为第九塔的淋洒用酸，以吸收氮氧化物。第二、三、四塔单独成为一个循环系統：第二塔生成的酸作为第四塔淋洒用，第三塔生成的酸作为第二塔淋洒用，第四塔生成的酸作为第三塔循环用。而第二塔生成的酸，除了供第四塔淋洒用外，多余部份与第五塔生成的酸混合后送往第一塔去淋洒。

第九塔出来的酸与第七、八塔的酸混合后作为第七、八塔循环用；第七塔生成的酸，一部份与第五、六塔酸混合后作为第五、六塔淋洒用。

液体的輸送依靠人工，气体的輸送則利用手搖鼓風机。

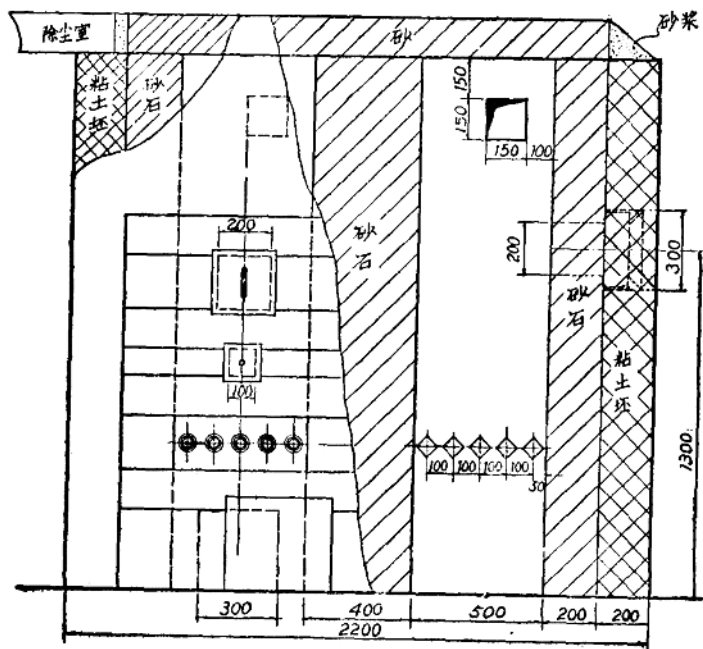


圖 5 塊矿爐正面圖

此外我們也还考虑了另一流程，即使气体仍旧由一塔逐渐流过九个塔，而液体循环与气体逆向而过，水加入第九塔，第九塔生成的液体送至第八塔淋洒用，第八塔的酸送至第七塔淋洒用，以此类推，第一塔出成品。这一流程过去在老解放区曾使用过，它的优点是流程簡單，但吸硝不完全，氧化氮损失大一些，尚待进一步試驗。

建設材料及建設方法 我們选择建設材料及方法时，一方面考虑北京市現有的条件，同时也考虑目前我国其他地区的条件，希望使用最易購到的材料及最簡便的方法来进行。但由于有些建筑材料在其他地方可能是最便宜，而在北京却不易买到；也有些我們用的材料，在北京是廢材或最便宜的东西，而

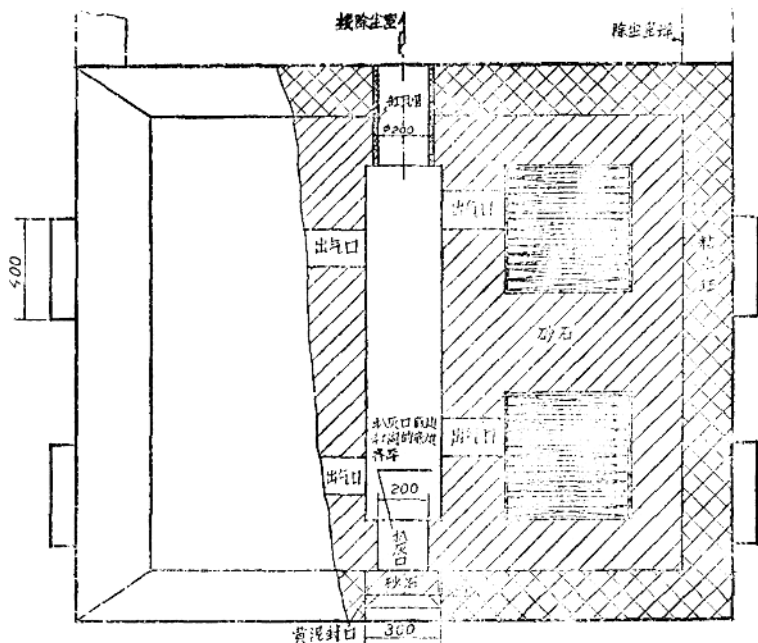


圖 6 塊磚爐上視圖

在其他地方可能是很貴的。因此我們在这里尽可能地多介紹几种材料以供参考。总之，各地在建設时应本着多、快、好、省的原则，結合各地的情况，因地制宜選擇建筑材料。

(1) 焚矿爐 我們建筑的焚矿爐如圖 5, 6, 7 所示。

焚矿爐材料的選擇

爐外壁可用普通青磚或紅磚砌；爐內壁可用砂石、密目磚、或青灰，亦可用耐 800°C 的石头。我們建造試驗田时用了一部份旧爐子的耐火磚，一部份新耐火磚；爐條（爐柵）可用鑄鐵，亦可采用鋼鐵條；除塵室爐內壁可用青灰來砌、外壁用青磚就可以。

另外我們亦考慮用大缸做焚矿爐，这种爐子我們虽沒有試用過，但根据机械出版社出版的“土法做煤氣”中的發生爐，就是用大缸的。

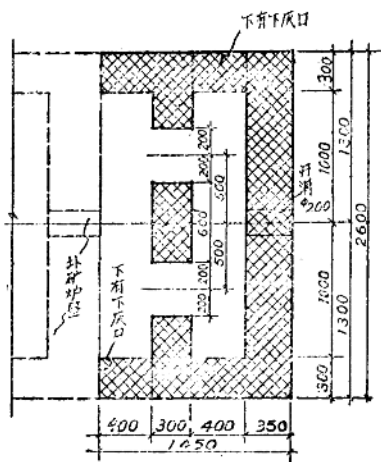


圖 7 除塵室平面圖

我們認為这种形式同样适合于焚燒硫鉄矿，准备要試驗。这种爐子需另建除塵室，其簡圖如下（圖 8, 9）。

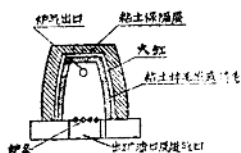


圖 8 除塵室剖視圖



圖 9 除塵室正面圖

(2) 吸收塔 我們

建筑的九个塔，除了第一塔我們买了陶瓷的下水管沒有用大缸外，其他八个都用的是大缸。

如果有的地方在建設时能买到上釉的下水管当然最好，这在建筑时会省很多人力。如果沒有管子用大缸亦可。第一塔的直徑为 400 毫米，其他各塔都是 500 毫米的。我們举一个塔的建筑方法为例說明。

首先是大缸的選擇，在購買時只要選購缸子裏面塗釉較厚的就可以，但缸口要圓。

每一個塔有4米高，大約需要6~7個缸。除了最下一個及最上一個缸外，其餘的都將缸底打掉，做成大缸圈（圖10），而最下的一個缸的側面，要打成一個直徑約170毫米的大圓洞，以便與焚礦爐連接，而在相隔90度的另一側面，再打一小孔（10毫米左右）以便出酸（如圖11）。其他



圖 10 打掉缸底的缸圈



圖 11 打成連接孔和出酸孔的最下一缸

各塔都要打洞，以便塔與塔相連接。最頂上的一個缸，由於要按裝淋酸盆，我們認為有以下三種按裝方法：

第一種方法：不打掉缸底，只在側面打一個150~170毫米的大圓洞，用以按連接管。另外在缸底上打一個150~200毫米的圓洞，以便將打好小眼的砂鍋（普通家庭中燒菜用的）放上，同時在缸圈上打磨成凸形的邊，如圖12所示。由於最頂

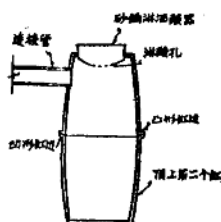


圖 12 吸收裝置的第一種配合法



凸形缸底



凹形缸底

上的缸圈是倒扣的，為了防止滑動，因此打成凸字形，相應的第二個缸就要打成凹字形，這樣就能很穩的扣在上面。

第二種方法：缸的裝法與第一種相同，但把底打掉，淋酸器就用打下的缸底做，如圖13所示。

第三種方法：與以上兩種缸的按裝方法不同，最頂上的缸與其他缸一樣按法，但淋酸器要另買大盆打好小眼後放上，如圖14的情況。

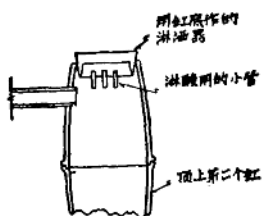


圖 13 吸收裝置的第二種配合法

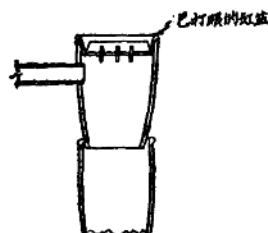


圖 14 吸收裝置的第三種配合法

关于淋酸盆的制法，上述第一种方法中是用砂鍋，在底上打上七个小孔，因砂鍋已有盖子，不需另加盖子。第二种及第三种方法是在盆底上打小眼，眼中都插上玻璃管，两头都露出一段，而在盆內的一端，每一根玻璃管都要一样高低。这样一方面可使淋洒均匀，另一方面在上面复盖

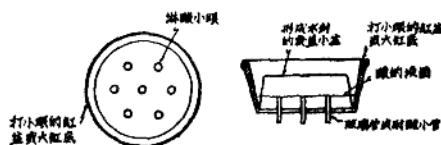


圖 15 淋洒盆上視圖和剖面圖

一个盆后就能形成水封，使气体不致外溢（圖 15）。

玻璃管的固定办法，可考虑用水玻璃及石英粉的混合物封堵，复盖小盆不需固定。

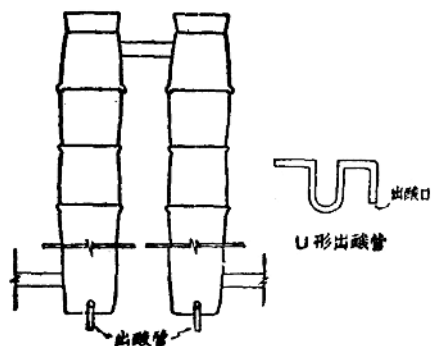


圖 16 由大缸疊成的塔

將大缸疊成塔后的形狀如圖16。塔下方的出酸管是為了防止空氣進入塔內或塔內氣體外溢，應彎成U形，使其形成水封。

(3)手搖鼓風機 (或腳踏鼓風機) 全部用木材做成，為防止氣

体对木材的腐蝕，鼓風內壁塗敷層中國漆。帶動鼓風机的动力，可以手搖亦可用脚踏（我們采用的是脚踏）。如果有电力资源的地方，亦可考虑用馬达帶動，鼓風机形狀如圖17、18、19所示。

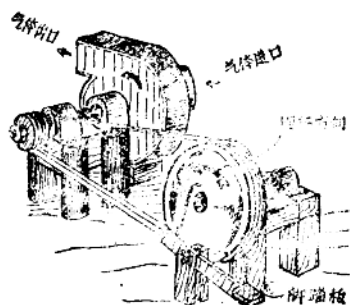


圖 17 鼓風机透視圖

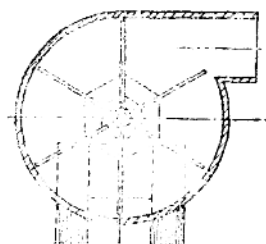


圖 18 鼓風机剖面圖

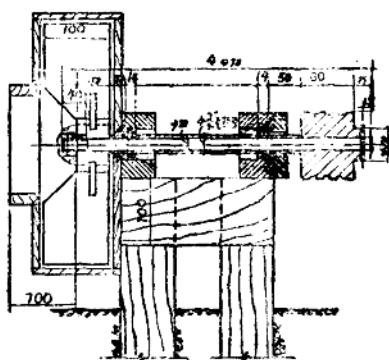


圖 19 鼓風机簡單構造圖

(4) 塔与塔之間及塔与焚矿爐之間的連接管綫都用 150 毫米內徑的陶瓷管；管与缸及缸与缸的封口，用耐酸水泥，或水玻璃与石英粉混合后封堵。

(5) 塔內填充物可用硅石、瓷环、焦炭、破陶瓷缸塊等等。但塔的下層，应放大塊，上層放置小塊。

(6) 为了防止缸口压碎，特别是下層的缸，必須在每一个缸口上都用鉄圈箍上。最底下的两个，除鉄圈外，还用粗鉄絲繞上几圈。这一問題应經常注意，因为一个缸破裂后，整个塔

都要停工，而且会影响其他塔的生产。

(7)在装塔以前，甚至在打缸底前，就应将每一个塔所用的缸都预先试叠一下，并编好号。这样在正式叠缸时将能节省很多时间，并避免浪费。在塔堆起后，一定要设法固定，防止一旦倒塌造成严重后果。

(8)在开工生产时特别要注意爐子及塔的温度，不要急速上升，以防止爐子及塔破裂。

以上主要是簡單介紹一下土法制硫酸的生产过程及建築材料的選擇問題，同时將我們在建造过程中已發現的一些应注意的問題簡單說明一下，但由于尚未生产，因此在开工生产后一定会發生很多其他問題，现在还难預測，待以后总结后再作报导。

另外，在这里介紹的很多圖样及流程都是按化工部基本化学工業設計院已作的施工圖画的，各地如果要建設可向化工出版社訂購設計院的圖紙。

第二部份 土法制碱

用草木灰中的碳酸鉀苛化制苛性鉀

一、緒 論

从前，苛性鉀（又称氫氧化鉀）大多用碳酸鉀加石灰乳苛化而成。后来，由于从海水与矿石中能提出大量氯化鉀，同时随着氫气工業的發展与苛性鉀需用量的增加，开始由氯化鉀电解制造苛性鉀。

在工業上，苛性鉀虽不如价廉而产量又多的苛性鈉的用途广，但有些工業却非用它不可，如制造鉀玻璃、鉀肥皂、分析試剂、染料工業等等。因此，發展苛性鉀工業在国民經济中具有重大的意义，必須給予足够的重視。

目前，我国經济还处于比較落后的状态。为此，全力貫徹党中央提出的大、中、小相結合，尤以發展中、小型企業为主的办工業的方針，土法与洋法并举的方針具有头等重要的意义。这里所介紹的就是土法生产苛性鉀。

土法生产具有下列优点：

（1）原料普遍 如苛化法制苛性鉀，可从草木灰中提出碳酸鉀作原料，而我国地大物博，草木灰到处皆是，故原料是取之不尽，用之不竭的。

（2）操作及流程簡單，技术力量容易培养。

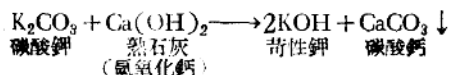
（3）投資少，收效大 如年产 100 吨的苛化法苛性鉀厂，投資約 2700 元，1 个月左右可建成。一月盈利即可收回全部投資。

下面对三种生产規模的苛性鉀生产作一介紹：

- (1) 年产 100 吨苛性鉀 (折成 100% 苛性鉀計)。
- (2) 年产 50 吨苛性鉀 (折成 100% 苛性鉀計)。
- (3) 年产 25 吨苛性鉀 (折成 100% 苛性鉀計)。

二、生产原理、流程及操作叙述

原理 用碳酸鉀苛化制苛性鉀的反应如下式所示:



反应在水溶液中进行。由于碳酸鈣的溶解度很小，它不断地从溶液中沉淀出来，因此反应向右进行，苛性鉀的濃度逐漸增加。开始时，反应进行得較快，后来漸漸变慢。这是因为苛性鉀濃度增高后，氫氧化鈣不再溶解，致使最后达到平衡。若开始时，碳酸鉀溶液的濃度較小，轉变成苛性鉀的百分数虽然增大，但因原料少，所生成苛性鉀的濃度也稀，故熬濃时就要多費燃料。

溶液濃度大时，碳酸鈣就不会很快沉淀，故所需澄清時間較長，且泥中夾帶的碱液也較多，損失較大。

加热能加快反应的进行，使兩者的作用完全，可多得些苛性鉀。

所以，一般工業上多把碳酸鉀配成 10~12% 的 K_2CO_3 溶液，加热煮沸，加入过量生石灰，而生成 9~10% 的 KOH 溶液。

流程 用碳酸鉀苛化制苛性鉀的生产原理与天然碱苛化制燒碱的生产原理相同。

本法系用由草木灰中制硫酸鉀和氯化鉀所殘剩的含碳酸鉀的溶液，其濃度 43 波美度。加水稀釋至 14~15 波美度。加热至 80℃ 以上时，加入过量生石灰。随时攪拌，將溫度維持在沸点附近約一小时。接着澄清，取出上清液。

洗泥 2~3 次。一次洗液送入杂水桶，备化碱之用。二、

三兩次洗液澄清后，分別送入貯缸。

所得苛性鉀溶液或直接使用，或用生鉄鍋熬濃到30%KOH，作為成品。

附註：1. 流程中的苛化桶、澄清桶、洗泥桶和蒸發鍋四個設備，必要時可用同一設備，在其中間歇交替地進行苛化、澄清、洗泥和蒸發。圖上僅示出操作工序。

2. 30%濃鹼中的雜質大部不能析出，故此鹼質較差。若繼續濃縮到42~45%，則雜質能大部析出，但對設備的腐蝕嚴重，故多半不採用這一步驟。

操作 按一般生產程序可分：苛化、澄清、洗泥和蒸發四部分。

從加料到洗泥完畢共需六小時左右。

各設備均間歇操作。

現將操作方法程序說明于下：

(1) 碳酸鉀溶液用水稀釋至14~15波美度，然後用直接火加熱煮沸片刻。

(2) 逐漸加入生石灰。生石灰應為塊灰，而不宜加入粉灰。時時攪拌，約歷時一小時許。

(3) 靜置澄清，將清液移入蒸發鍋內。

(4) 清液放完后，加入洗液洗泥。一次洗液放入雜水桶，各稀釋碳酸鉀溶液之用。

第三次洗泥用清水洗泥后得三次洗液，以洗液用來洗二次泥，所得二次洗液用來洗一次泥。洗液分別貯存。

苛化泥洗畢后即棄去。

(5) 蒸發鍋由生鉄鑄造而成，用直接火加熱熬濃至32.5~33波美度，用勺將濃液移入濃液貯缸。

(6) 濃液貯缸用來冷卻濃液，並可在此沉淀出一部分雜質。澄清的30%苛性鉀溶液即為成品。