

全民办化学工业参考資料

砷酸鈣、亞砷酸鈣、亞砷酸鈉的 生产方法及应用

湖南农药厂技术檢驗科

化学工业出版社

砷酸鈣(或俗稱砷酸鈣)、亞砷酸鈣(或俗稱亞砷酸鈣)、亞砷酸鈉(或俗稱亞砷酸鈉)是我國常用的三種無機農藥，廣泛用於防治有咀嚼口器的害蟲，毒效很好。

這三種農藥的原料資源豐富(都是以白砷為原料)，制法簡單，只要適當注意勞動保護，便可以適應公社規模小型土法生產。

本書又可作為配合年產300噸亞砷酸鈣廠、年產100噸砷酸鈣廠、年產100噸亞砷酸鈉廠三項通用設計所寫的普及讀物。

本書供從事農藥工業的人員以及城市和農村人民公社辦化學工業的人員閱讀。

全民辦化學工業參考資料
砷酸鈣、亞砷酸鈣、亞砷酸鈉的
生產方法及应用

湖南農藥廠技術檢驗科

化學工業出版社出版 北京安定門外和平街南口

北京市書刊出版業營業許可証出字第092號

化學工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行各地書店經售

開本：787×1092毫米1/32 1960年7月第1版

印張： $\frac{30}{32}$

1960年7月第1版第1次印刷

字數：18千字

印數：1—3,000

定價：(9)0.12元

書號：15063·0743

目 录

序言	3
第一章 砷酸鈣	4
(一) 性质及用途	4
(二) 防治对象及用法	5
(三) 砷酸鈣的制造原理	5
(四) 配料计算	6
(五) 工艺流程及操作	8
(六) 砷酸鈣制造的主要设备	10
第二章 亚砷酸鈣	15
(一) 性质及用途	15
(二) 亚砷酸鈣的使用对象和使用方法	16
(三) 亚砷酸鈣的制造	17
第三章 亚砷酸鈉	17
(一) 性质及用途	17
(二) 使用对象及方法	18
(三) 亚砷酸鈉的制造原理	18
(四) 配料计算	19
(五) 工艺流程及制造操作	19
(六) 生产控制及特殊情况的处理	21
(七) 主要生产设备	21
第四章 原材料性质及规格	22
(一) 工业白砷	22
(二) 石灰	22
(三) 纯碱	23
第五章 原材料及成品分析	23
(一) 石灰的简易快速分析	23
(二) 纯碱分析	24

(三) 白砷分析	25
(四) 亚砷酸钠分析	25
(五) 亚砷酸钙分析	25
(六) 砷酸钙分析	25
(七) 水溶性砷的分析	26
(八) 成品細度分析	26
第六章 安全技术与劳动保护	27
(一) 車間劳动保护	27
(二) 个人卫生	28
(三) 安全技术規程	28
(四) 砷素剂的中毒症状及急救	28

序 言

砷素剂是应用很广历史较长的一类毒物。农业上广用之为胃毒剂，毒杀一般咀嚼式口器害虫，药效很好。

我国砷矿（雄黄、雌黄、毒砂等）蕴藏丰富，产量也不少。一九五八年大跃进以来，新的矿藏更不断的有所发现，产量亦不断增加。因之以砷为原料的矿物性的农药生产，适当的发展，以满足农业害虫防治上的需要，特别是在目前，合成的有机农药，还不能充分供应的情况下，在砷矿产区，以小土方式或小洋方式，发展砷素剂农药的生产，是有其重要的意义的。

通常使用的砷素剂农药，有亚砷酸钙（或俗称亚砷酸钙）、砷酸钙（或俗称砷酸钙）、亚砷酸钠（或俗称亚砷酸钠）、砷酸铅（或俗称砷酸铅）等，其中除砷酸铅生产技术较复杂外，其他三种生产方法均较简单，只要适当的注意劳动保护，便可以适应公社规模小型的土法生产。湖南省化工石油局设计院已就我厂生产经验，编制了年产300吨砷酸钙、年产各为100吨的亚砷酸钙及亚砷酸钠等的通用设计，可供建厂时的参考或采用。兹再就上述三种产品，作一通俗介绍，希望通过此书，能使一般读者对此三种产品，获得一初步了解。

由于我厂水平有限和编写时间的仓促，文中谬误之处，在所难免。务请国内专家和读者，在发现后，及时指正，以便修正。

湖南农药厂

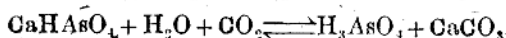
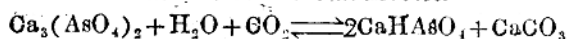
1960年2月

第一章 磷 酸 鈣

(一) 性質及用途

工业磷酸鈣为白色或灰白色粉状固体，常用农药制品則加以着色，呈微紅色粉末。是碱式磷酸三鈣、中性磷酸三鈣和石灰等的混合物 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ，主要成分是碱式磷酸三鈣。

磷酸鈣微溶于水，而能大量溶解于无机酸中。在潮湿的空气和二氧化碳的共同作用下，中性磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ 能水解，生成酸式磷酸鈣，同时释放出游离磷酸（即水溶性磷酸）



游离石灰的存在，能抑制水溶性磷酸的生成，从而降低或消除其对植物的药害。

磷酸鈣的规格随制法不同而异，我厂干法磷酸鈣与国外一般商品（湿法制造）的规格略有不同，其规格比較如下：

	干 法 磷 酸 鈣	普通（湿法）磷酸鈣
As_2O_5 含量	46±1%	40±2%
As_2O_3 含量	1%以下	1%以下
水溶性磷	0.6%以下	0.6%以下
水分含量	—	1%以下
細度（通过200目）	98%以上	96%以上

普通商品磷酸鈣的視比重（单位容积內药粉的重量）每立升重約为500克。

磷酸鈣用途很广，在一般园艺作物蔬菜和果树的害虫防治上，

防治咀嚼式口器害虫，甚为有效。干法砷酸钙是对植物极安全的一种胃毒杀虫剂，但对于抗砷酸能力较强的害虫如棉大卷叶虫、菜青虫等的毒杀效果则不显著。防治害虫普通以液剂或粉剂形式直接喷撒在被害植物上，有时亦有用之配制毒饵，以诱杀害虫，但其药效远不如亚砷酸钙或亚砷酸钠。

(二) 防治对象及用法

(I) 防治对象

蔬菜上的猿叶虫、瓜守虫、跳蛄虫、麦叶蜂及锯叶蜂的幼虫、柑桔恶叶蝉、棉花造桥虫、红铃虫、烟青虫、粘虫、蝗虫、螻蛄、地老虎、廿八星瓢虫、夜盗虫等。

(I) 使用方法

(1) 液用法：称取药粉1斤，加清水150~200斤，在木桶里，以木棒搅匀（如条件许可，以茶枯水或皂角水稀释，则效果更好），以喷雾器直接喷洒到被害植物上。

(2) 粉用法：称取药粉1斤，掺加过筛的消石灰细粉3~5斤，拌合均匀，装在喷粉器内，于早晨有露水时喷布在被害植物上。

(3) 注意事项

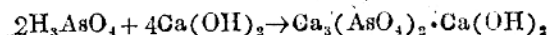
甲、本剂有毒，人畜不能入口。

乙、作物收获前的半个月以内不得使用，以免引起人畜中毒。

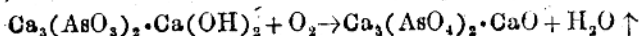
丙、本药剂不能与肥皂类乳剂混合使用。

(三) 砷酸钙的制造原理

普通（湿法）安全砷酸钙系以砷酸与石灰乳直接反应而成。

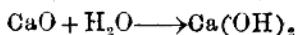


与上不同的干法砷酸钙则是在高温下氧化亚砷酸钙而得。

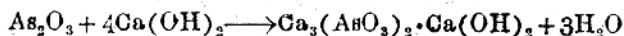


湿法磷酸钙的物理性状较好，药效高，但工艺过程中的磷酸制造，需用设备多，技术较复杂，不如干法不需特殊设备，制造技术简单，容易掌握。故此处以干法生产为重点，加以介绍。

干法磷酸钙工艺过程中的化学反应首先是生石灰加水消化。



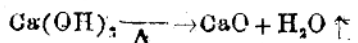
消石灰制成石灰乳与白砷反应，生成亚磷酸钙（碱式盐）。



亚磷酸钙于高温下氧化制成磷酸钙。

普通湿法制造，所得的磷酸钙（碱式磷酸钙）分子式为 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Ca(OH)}_2$ 。

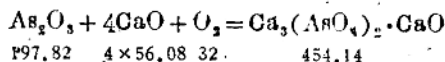
干法磷酸钙在氧化过程中，经过高温煅烧，在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 的温度下，氢氧化钙即行脱水（ Ca(OH)_2 的脱水温度是 580°C ）再转变为氧化钙。



因之干法生产的磷酸钙，采用同样的分子配料比，而分子组成则略有不同。干法磷酸钙的分子式应为 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ ，其中存在的过量石灰，亦呈氧化钙状态存在。

（四）配料计算

根据前节所述，干法磷酸钙的制造反应，可概括的以下列方程式表示：



干法碱式磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ 的理论含砷量，以 As_2O_3 计为 50.61%。实际制品规格要求为 $46 \pm 1\%$ ，配料以 46% 计算。

按照反应，每分子三氧化二砷，需要氧化钙 4 个分子。或者每份重量的纯白砷需要纯的生石灰为

$$4 \times 56.08 / 197.82 = 1.134 \text{ 份}$$

1.134份生石灰相当消石灰为

$$1.134 \times \frac{74.10}{56.08} = 1.498 \text{ 份}$$

以吨为单位，每吨砷酸钙制品，需要配入的白砷，以純的100%計算为

$$460 \times \frac{197.82}{229.82} = 395.6 \text{ 公斤}$$

实际使用的白砷并非純品，通常一級工业白砷， As_2O_3 含量保証在95%以上。設白砷中的 As_2O_3 含量为95%，則白砷的实际用量为：

$$395.6 / 0.95 = 416.4 \text{ 公斤}$$

設每吨制品中白砷用量，以 As_2O_3 計为396公斤，則需用配入的生石灰，以CaO計应为：

$$396 \times 1.134 = 449 \text{ 公斤}$$

实际配料中，生石灰用量为：

$$1000 - (417 + 64) = 519 \text{ 公斤}$$

式中三氧化二砷用量以396公斤計算，其氧化时的增重为64公斤。

設白砷规格純度不低于95%，則对生石灰的要求，最低純度应为：

$$449 / 519 = 86.5\%$$

若生石灰的氧化鈣含量为90%，配料中消石灰（同规格的生石灰消化而成）用量計算如下

$$\frac{449}{0.90} \times \frac{76.10}{56.08} + \left(519 - \frac{449}{0.9} \right) = 678.4$$

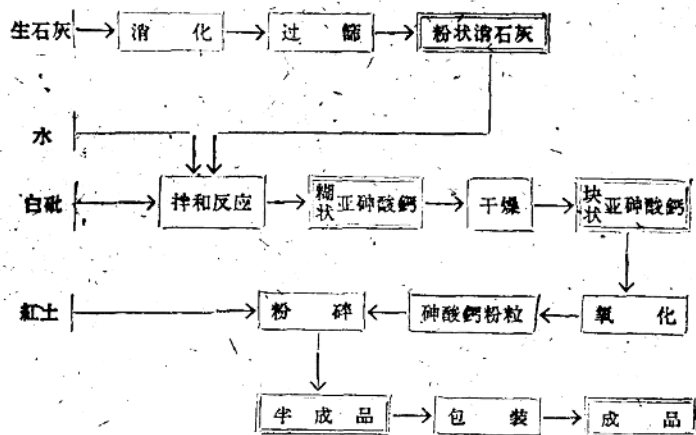
設生石灰的CaO含量低于86.5%，此时生石灰用量，最高只能达到519公斤。否則便不能保証制品中的砷含量以符合规格要求。其石灰用量計算与上式同。但括号內結果为負值，計算时两数相

減，即可求得消石灰的用量。

实际生产中，为减少計算上的麻煩，配料常采用另一經驗数字，即每吨制品配入95%的白砒420公斤、干的消石灰粉 680~700公斤，待做成磷酸鈣后，再根据分析結果和規格，进行适当而必要的調态。

(五) 工艺流程及操作

(I) 工艺流程



(I) 制造操作

(1) 生石灰的消化及过篩

块状生石灰消化时，每100斤加水20~25斤。如为陈旧石灰，已經吸潮，部分粉化，消化时加水量应适当减少，或篩除石灰粉（可直接用作配料）后，再依上法，进行消化。消化时加水，应慢慢洒入，待石灰消化成粉状后，即可进行过篩。

粉状消石灰可用每寸有4~5个孔的粗鉄絲篩篩分。篩出的生石灰块，可送回再行加水消化，直到不消化为止弃去。經過篩后的

消石灰細粉，可直接用作下一步配料。

注意：消石灰过篩时，粉尘很大，最好能在密闭的木柜内进行，万一不能，则应严格的注意个人身体防护，特别是要佩带防护眼镜和口罩。

(2) 亚砷酸鈣糊漿制造操作

根据原材料的分析結果，按成品中的 As_2O_3 含量46%为标准，进行配料（配料計算已于前述）。

先将定量的清水（每配入干料100斤，应加水約50斤）加到拌合反应容器內。然后依次加入消石灰及白砒，同时进行攪拌，物料加完后繼續攪拌2~3小时。白砒与石灰反应时，能放出热量。此热能将反应物温度提高，同时能促使反应加快和完全。

(3) 糊状亚砷酸鈣的干燥

攪拌均匀并反应完成后的亚砷酸鈣糊漿，由拌合反应容器內放出，然后送到干燥炉的平板上进行干燥，干燥时不需翻动。

(4) 亚砷酸鈣的氧化

干燥后的亚砷酸鈣，用剷子剷成5寸左右见方的大块（最好不要把物料弄碎，以免在氧化时影响通风）剷出后送入高温的反射炉內。物料入炉后，每1小时翻动一次，三小时后，每半小时翻动一次。反射炉內温度維持 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，通常氧化六小时左右，即可完成。

(5) 砷酸鈣的粉碎及包装

亚砷酸鈣在反射炉內氧化成砷酸鈣，反应完成后，自炉內耙出，待其自然冷却，再加入千分之三的紅土，送入万能机粉碎，粉碎好的制品細粉，取样送化验室檢驗制品的細度、砷含量等，經檢驗均符合标准规格后，才能进行包装。

(I) 砷酸鈣制造的消耗定額

每吨砷酸鈣制品需要耗用

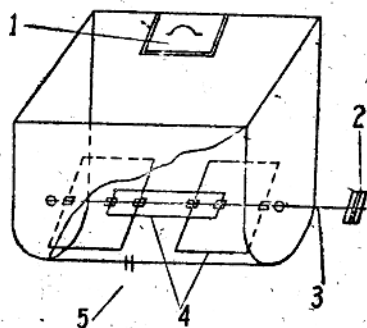
(1) 白砒 421公斤

- | | |
|---------|-------|
| (2) 生石灰 | 540公斤 |
| (3) 烟煤 | 600公斤 |
| (4) 电力 | 22瓩 |
| (5) 人工 | 54个工时 |

(六) 磷酸钙制造的主要设备

磷酸钙制造及粉碎加工的主要设备有拌合反应机、干燥炉、反射炉及万能粉碎机等、设备的性能和结构概况，兹分别介绍于后。

(I) 拌和反应器



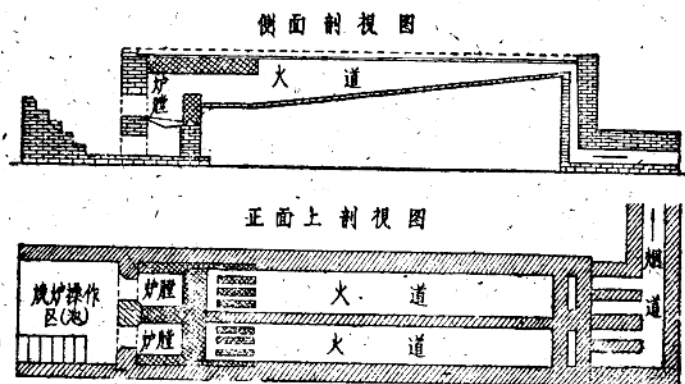
图一 拌和反应器

1—进料口盖；2—传动皮带盘；3—搅拌器主轴；
4—搅拌器桨叶；5—出料口

拌和反应器（如图一）常用的为箱式、圆底，用铁皮制成。中有搅拌桨叶、桨叶。

搅拌器转速，每分钟约为30~35转。容积2立方米的反应器，每次可拌和的物料（不包括加水量）约为600~700公斤。搅拌器的主轴上，装有三个框式搅拌桨叶，彼此互成90°角固定在主轴上，桨叶呈螺旋推进状，转动过程中，物料即被纵横往返的翻动所混合。桨叶由铁板制成，轴由元铁制成。桨叶要求坚固有力，搅拌效力良好。

(I) 平板式的干燥炉



图二 平板式干燥炉

平板式干燥炉，結構概況如图二，成对排列，以砖砌成，炉面上鋪盖生鉄板，或在火道中加間墙，以耐火砖代替生鉄板，砌成平面，作为物料干燥的加热面，周围以砖砌起，使呈池状、拌合均匀的矽砷酸鈣糊漿，平摊在干燥池內，炉內烧火（亦可通入反射炉排出的热空气加热）、物料逐渐受热，水份蒸发而干燥。

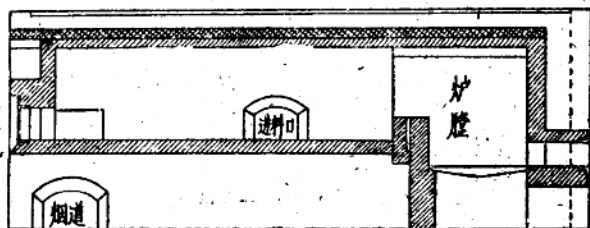
通常使用的平板式干燥炉，受热面积約为 30米^2 （长14米寬1.1米），每对干燥炉，八小时能烘烤出的干物料为 $600\sim 700$ 公斤。煤耗約为 $250\sim 270$ 公斤（若利用反射炉排出的热空气加热，則煤耗可省）。

(II) 反射炉

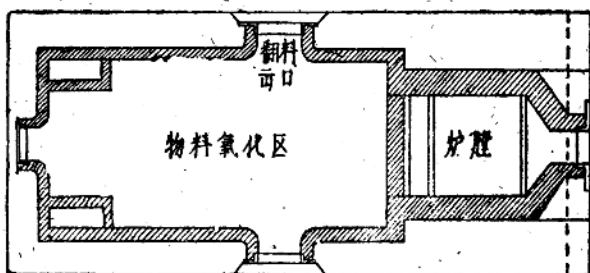
反射炉又称氧化炉，于炉膛內烧火，送入充分而过量的空气，所产生的高温火焰、直冲炉頂，再反射下来，物料被反射焰加热。在 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的温度下，进入炉內的过量空气中的氧，将亚砷酸鈣氧化；炉內排出的热空气，經炉尾通道进入利用余热的平板式干燥炉內。此处同样用于糊状亚砷酸鈣的干燥。

反射炉的构造如图三

反射炉侧视图



反射炉平面图

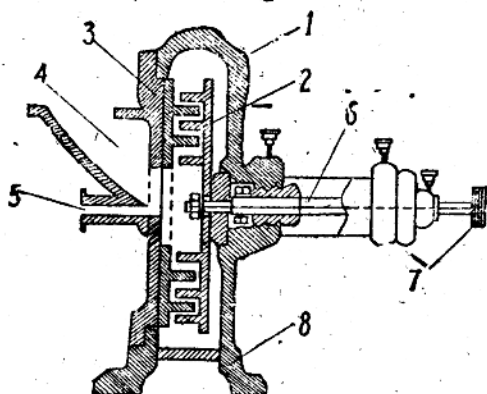


图三 反射炉的构造

反射炉的氧化能力约为每平方米每八小时氧化物料 200 公斤，耗煤为 300~350 公斤/每吨物料(余热利用未计算在内)。

(IV) 万能粉碎机及离析设备

万能粉碎机的主机粉碎部分(图四)，系由活动齿盘和固定齿盘组成。马达经过变速(加快速度)通过三角皮带等的传动，带动主轴。齿盘以高速转动(每分钟 4000~5000 转)。物料经进料斗，进入万能机中心，高速转动的齿盘即将物料抛向边沿(离心力)同时在通过齿间孔隙时而被粉碎。粉碎了的物料，经鼓风机抽出送入离析器(离析



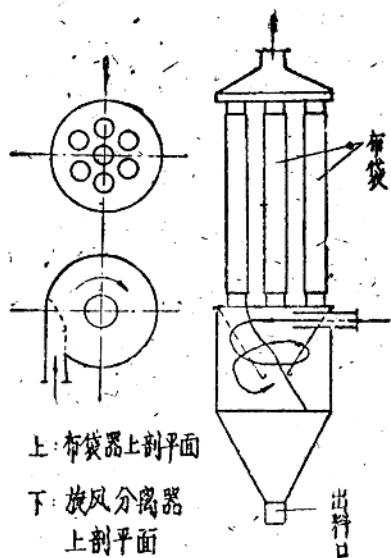
图四 万能粉碎机

1—机壳，2—活动齿盘；3—固定齿盘；4—进料斗；
5—通风管接口；6—转动主轴；7—皮带盘；8—机座

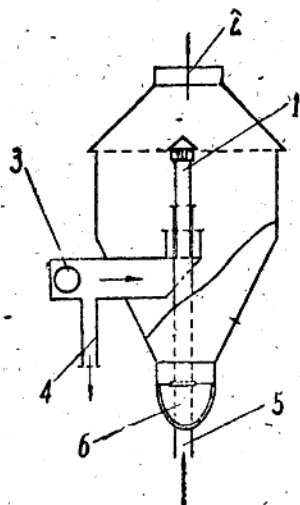
器的构造见图六)。未经磨细的粗粒、沉降下来，沿离析器的漏斗再通过进料斗回到万能机中。被磨细了的粉粒，随着强力流动的气流一起被送进布袋旋风分离器中，然后沉降下来。带有少量细尘的空气流经布袋器、通风管分别通到离析器和万能机中心，进行循环。

布袋旋风分离器的结构概况如图五。

用直径300毫米，主轴转速4200~4500转/分(以7.5瓩的马达带动)的万能机粉碎磷酸钙，其能力为每小时80~90公斤，粉粒细度可达到98%以上通过200目筛。



图五 布袋旋风分离器



图六 分离器

1—粉粒細度調節器；2—細料出口
(經鼓風機通至旋风分离器)；3—
颶風入口 (由布袋器來)；4—通至
万能机的 颶風管；5—粉碎物料的
进口；6—粗料沉降漏斗出口

第二章 亞砷酸鈣

(一) 性質及用途

亞砷酸鈣為白色或加以着色後呈微紅色的粉末。它是正亞砷酸鈣、鹼式砷酸鈣及過量石灰等的混合物，主要成分是 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ ，其次為 $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ；後者是由于乾燥時的過熱所形成。

亞砷酸鈣加熱到 200°C 以上時，即開始氧化而轉變為砷酸鈣。如有濕氣和二氧化碳同時存在時，中性鹽能水解，生成酸性鹽，溶解度增大。過量的石灰可以抑制酸性鹽的生成。製品能溶于酸，而微溶于水，但其稀溶液已足以造成植物的藥害。

亞砷酸鈣對植物容易產生藥害，因而使他的使用範圍大受限制，一般用在抗藥性較強的植物或森林的害虫防治上。此外用作調制毒餌，防治各種咀嚼式口器害虫和老鼠。近年來亞砷酸鈣更大量的用在衛生害虫——血吸虫的中間寄主——釘螺的防治上，效果亦頗顯著。因此，亞砷酸鈣為殺滅釘螺的重要藥劑。

國外商品亞砷酸鈣的一般規格為：

As_2O_3 含量	62%以上
游离 As_2O_3	0.5%以下
水溶性砷	2%以下
細度(通過200目)	97%以上

國內亞砷酸鈣的規格與上不同，主要原因，系考慮生產上的方便；其規格是參照干法砷酸鈣生產過程中的半成品亞砷酸鈣的實際情況而制定的。其暫訂規格標準為：

1. 全砷含量(以 As_2O_3 計) $40 \pm 1\%$