

全民办化学工业参考資料

# 化 工 生 產 土 办 法

## 第 十 輯

(酸碱、炸药、肥料、无机盐等)

化学工業出版社圖書編輯部 編

化 学 工 业 出 版 社

## 介紹“化学工业”半月刊

化学工业部編輯的“化学工业”半月刊，是全国化学工业建設的指导性刊物，地方化工企业是这个刊物的主要对象之一。它的主要任务是：闡述有关化学工业方面的方針政策；介紹化工企业的技术革新情况和化工新产品；刊载化工厂尤其是专区和县級化工厂的建厂参考資料；推广各中小型企业企业的勤俭办企业的經驗；特別着重介紹全国各专区、县、社在建設化学工厂时所需的小型 and 土法經驗；介紹国外化学工业水平；报导国内的化学工业动态等。

每月6日和21日出版，全国各地邮局发行。

欢迎批評，欢迎指导，欢迎訂閱。

統一书号：15063·0383

定 价：(9)0.46元

全民办化学工业参考資料

# 化工生产土办法

第十輯

(酸碱、炸药、肥料、无机盐等)

化学工业出版社图书编辑部 編

化学工业出版社

本報为化工生产土办法的第十輯,共包括37篇資料,主要介紹无机化学方面的土法生产技术和經驗。第一部分介紹酸鹼的土法生产;第二部分介紹某些火葯的配方,用硝鈹、硝鈹作炸葯的經驗及硝化棉的土法生产;第三部分介紹若干种肥料的土法生产;第四部分介紹若干种无机盐的土法生产;第五部分介紹金屬鎢、石墨电极等的土法生产。

## 全民办化学工业参考資料

### 化工生产土办法

#### 第十輯

(酸鹼、炸葯、肥料、无机盐等)

化学工业出版社圖書編輯部 編

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版业營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

開本: 787×1092. 1/32

印張: 4  $\frac{10}{32}$

字數: 93千字

定價: (8) 0.40 元

1958年12月第1版

1958年12月第1次印刷

印數: 1—22,000

書号: 15063·0333

# 目 录

## I、 酸 硷

|                  |    |
|------------------|----|
| 土法制造硝酸.....      | 3  |
| 砂鍋制造硝酸.....      | 7  |
| 以滷块为原料土法制盐酸..... | 12 |
| 純碱土法生产.....      | 14 |
| 純碱的試制和生产.....    | 29 |

## II、 炸 藥

|                 |    |
|-----------------|----|
| 用肥田粉制炸藥之一.....  | 34 |
| 用肥田粉制炸藥之二.....  | 34 |
| 石灰硝鈉肥料代替炸藥..... | 35 |
| 人造土硝泥.....      | 36 |
| 人工培植土硝.....     | 39 |
| 熬土硝技术.....      | 40 |
| 黑火藥試制.....      | 41 |
| 风钻炸藥.....       | 43 |
| 安全炸藥.....       | 43 |
| 紅色炸藥.....       | 44 |
| 硝化棉.....        | 46 |

## III、 肥 料

|                      |    |
|----------------------|----|
| 土法石灰处理明矾石制造鉀肥.....   | 51 |
| 土法制造过磷酸鈣.....        | 66 |
| 玻璃肥料.....            | 72 |
| 土法煨烧鉀鈣混合肥料的一些經驗..... | 76 |

## IV、 无 机 盐

|             |    |
|-------------|----|
| 鉀盐生产研究..... | 80 |
|-------------|----|

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 从鉀长石試制氯化鉀及鉀长石的綜合利用   | 84  |
| 从草木灰提取鉀盐及其分离         | 91  |
| 土法生产氯酸鉀              | 94  |
| 土法制造高锰酸鉀             | 95  |
| 用孔雀石生产硫酸銅            | 107 |
| 氟化鈉生产                | 110 |
| $\text{SnS}_2$ 金粉的試制 | 112 |

## Y、其 他

|                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 紅丹(四氧化三鉛)和黃丹(一氧化鉛)                                                    | 116 |
| 礪底块(密陀僧)                                                              | 116 |
| 黃色氧化鉄( $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )的工业生产 | 117 |
| 制取二氧化碳的土办法                                                            | 119 |
| 土法制氧                                                                  | 122 |
| 石墨电极                                                                  | 123 |
| 焙烧硫鉄矿用土法生产硫磺                                                          | 125 |
| 土法炼鈉                                                                  | 131 |
| 金屬鈉土法生产                                                               | 135 |

# I、 酸 碱

## 土法制造硝酸

### 宁波硫酸厂

#### 一、 前言

1. 各地紛紛建立土法塔式硫酸工厂，在制造过程中需要硝酸，但目前市场硝酸供应很困难，而硝酸鈉与硝酸鉀直接使用时在操作上很感不方便：（一）若用硝酸鍋则发生硝酸气不均匀，在除尘室內控制也不容易又不安全；（二）若将硝酸鈉或硝酸鉀直接加入塔內，将使硝的质量受到影响，酸的比重也不能正确測定。硝脚在酸液內因冷却而有阻塞填料及管路的可能，酸式硫酸鈉（鉀）不能回收利用。

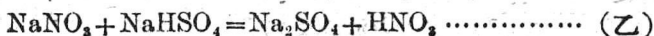
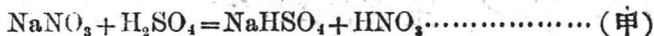
2. 土法硝酸設備简单，产量及回收率不甚低落，这套土設備在宁波硫酸厂自試制及生产共11次，生产了83%浓硝酸（平均浓度）448.2公斤。产率85.5%（塔內积酸尚不在內）。因操作上的改进使用这套設備，每日生产能力可达200公斤（浓度可按原料硫酸决定）。按照目前土法九塔式硫酸用硝情况，这种設備一套可供4~5套土法硫酸用。

3. 硝餅（酸式硫酸鈉），可混入食盐以制造芒硝及盐酸。现在宁波厂正在添置小型土法盐酸設備以符合三酸綜合性利用的意义，且可得到付产品芒硝。劳动力可同时掌握硝酸、盐酸生产。

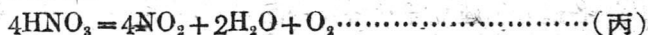
4. 化学工业应为鋼鉄工业等服务，目前开矿、公路建筑、水利工程都迫切需要炸药，土法硫酸濃縮后即可制浓硝酸，由混酸可制硝化纖維素。宁波硫酸厂已試制含氮量12.75%以上的火棉成功，并进行了小型生产。

## 二、原 理

以硫酸分解硝酸鈉(鉀)之化学反应如下:

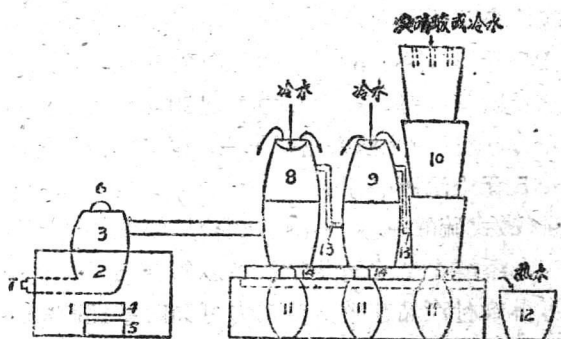


(乙)式表之反应, 需要較高的温度, 但同时并引起如次式的分解作用:



(丙)式生成之 $\text{NO}_2$ , 溶解于硝酸中, 即成为黄色的发烟硝酸, 故当制造硝酸时, 务于低温下操作, 及勿使其发生如(乙)及(丙)式所示之反应为适合。为达成此项目的起见, 硫酸用量須較理論数为多。付产品酸式硫酸鈉, 則可利用来制造盐酸及芒硝。

## 三、 制酸工艺流程



## 四、 設備一覽表

1. 炉灶: 用青砖砌成, 与普通炉灶相同;
2. 反应鍋: 鑄鉄制, 最好在鍋底上連接一鑄鉄管, 硝餅



可在此放出，操作时用大木栓塞住。鍋口直径 $\phi 740$ ，高680，厚希望14左右。

3. 鍋盖：系陶缸，口径 $\phi 740$ ，高640。此缸倒盖在鍋口，口径須与鍋相同，缸底向上。缸边打一洞，安接导气管，缸底打一圓洞，上安装一活动之小瓦盆，可进行加料。陶缸口径 $\phi 740$ ，高640。

4. 炉門：鑄鉄制。

5. 出灰門。

6. 加料口封口盖：用小瓦盆倒置。

7. 出硝脚口。

8. 第一冷却器（无填料空塔）：缸口 $\phi 640$ ，每只缸高710，共高1420。

9. 第二冷却器（无填料空塔）：缸口 $\phi 640$ ，每只缸高710，共高1420。

10. 填料吸收塔：内径 $\phi 460$ ，共高2100。

11. 成品坛。

12. 热水缸。

13. 陶器連接管，内径 $\phi 150$ 。

14. 陶器攻克。

## 五、原 料

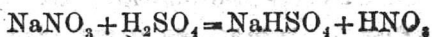
1. 硝酸鈉或硝酸鉀（即俗称土硝或火硝）都要求純度高，否則产品不純。

2. 硫酸92.5%（或65~75%），浓硫酸可制造95%的浓硝酸，稀硫酸可制得各种不同浓度的稀硝酸。

## 六、操作方法

1. 配料，因原料不同，产量及浓度各不相同。硝酸鈉及硫酸数量依照（甲）式反应来计算，例如按照宁波厂的设备，每

次投料量硝酸鈉98%的可加50~70公斤，假使加的是92.5%濃硫酸，以70公斤硝酸鈉（98%）計算，濃硫酸數量可由下式求得：



85                      98

70 × 0.98      x

$$x = \frac{98 \times 70 \times 0.98}{85}$$

$$= 79.3 \text{ 公斤 } 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

換算成92.5%濃硫酸應為85.5公斤。

2. 按配料方法計算，先將硝酸鈉從加料口倒入鍋內，再稱硫酸，也倒入鍋內立即緊蓋及用泥密封鍋蓋，不使漏氣。

3. 開始生火，把煤點燃，火不能過大，逐漸增加溫度，否則就要壓火，防止因過熱造成發生黃煙，因為硝酸溫度過高會分解成 $\text{NO}_2$ 及 $\text{O}_2$ 。

4. 第一、第二冷卻塔先後打開冷卻水管，經常用水按缸壁試測溫度情況來調節水量。

5. 經半小時可將第一、第二冷卻塔等出酸管攻克打開，必要時若填料吸收塔有酸放出及塔頂有尾氣發生時，可酌量加水分及循環稀酸濃液。

6. 3~4小時後，若手摸水缸溫度逐漸下降，同時冷卻塔流出酸量減少至極少量，且如清水，表示反應已完畢。此時可由原料使用數量來估計出酸量，看是否相接近。

7. 反應完畢後，爐灶須先進行壓火，及停止冷卻塔淋洒冷卻水。

8. 反應停止後，趁鍋中硝腳尚呈熔融狀態時，打開鍋蓋頂上的小瓦盆，用鉄瓢將硝腳提出來，倒在一張有活動鈕扣包圍成圓筒形的鉄皮中（可用柴油桶去掉頂底并剪開，加上鉄鈕扣制成），冷卻後即成為一硝餅。提取硝腳時要注意安全，面戴口

罩，手穿手套。

9. 每次操作从装料至出料時間約为 6 小时，炉灶每天 24 小时内可操作四天。

10. 即使鑄鉄鍋底有放料管，則无須用鉄瓢提取熔融状态的硝脚，这样比較安全。

11. 鑄鉄鍋制浓硝酸时不易腐蝕，寿命較长；制稀硝酸，因原料稀硫酸腐蝕鉄鍋，所以最好不要用。事前更应加强检查鉄鍋有无渗漏现象，不論浓酸、稀酸，在開車停車时都检查一次。

## 七、性能、包装及保管方法

1. 性能：无色透明或淡黄色发烟液体，有窒息性及腐蝕性，为强氧化剂，96% 浓硝酸比重 1.50，49% 稀硝酸比重 1.31 (34.03°波美)，能溶于水及醇中。

2. 包装：一般均用耐酸坛，每两坛装一木箱(用木板条釘成)。

3. 保管方法：

(一) 放置在阴凉通风处，不可迭堆，又因其易揮发且易分解(见光及空气时)故容器必須密封，其蒸气有毒，对人的眼睛极为有害。

(二) 不可与易燃物、有机物、氧化剂放置一起，以防爆炸燃烧。

(三) 工作人員須避免与皮肤、眼睛或衣着相接触。如伤及皮肤，用大量肥皂水冲洗，如誤入眼中，須用温水冲洗。

(四) 运输时不准与任何貨物混入装运。

(五) 如发生火灾，可用水扑救，但不能用高压力的水流，以防爆炸。燃烧时发生过氧化氮及氧化氮，应防止吸入中毒。

## 八、投資、劳动力及技术經濟定額

(一) 投資：不包括厂屋，全部投資約 250 元 (烟囱青磚

砌，高八公尺，可与硝餅制盐酸及芒硝的炉灶合一个，节约烟囱費用一半)。

(二) 劳动力：每班二人，連續三班制共六人，如同时利用硝餅制盐酸及芒硝，两炉灶每班三人，三班共九人。

(三) 技术經濟定額：

宁波厂土法硝酸共生产了十一鍋

|            |                |         |
|------------|----------------|---------|
| 耗用原料：      | 煤              | 450公斤   |
|            | 浓硫酸(平均折合浓度86%) | 665.5公斤 |
|            | 硝酸鈉98%         | 600公斤   |
| 成品：        | 硝酸(平均折合浓度83%)  | 448.2公斤 |
|            | 硝餅             | 767公斤   |
| 按硝酸鈉計的硝酸产率 |                | 85.5%   |

(按理論可产523公斤)

(化学工业部浙江工作組供稿)

## 砂鍋制造硝酸

在党的号召下，自生产大跃进以来，各种工业产品都供不应求，作为基本化学工业中的产品之一硫酸更显得远远不能满足国民經济各部門的需要。在塔式法硫酸制造过程中，硝酸为必須的触媒，但硝酸的供应目前极为困难，故必須解决硝酸的土法生产問題，以滿足塔式法硫酸生产的須要。

化工部湖北工作組在应城化肥厂，曾遇到了这个問題，由于市场上购买不到硝酸，因此，就采用了土法来生产硝酸。起初，用薄的鑄鉄鍋生产，一般不超过12小时的使用時間，由于硫酸硝酸对鍋有强烈的腐蝕作用，鍋底穿洞，曾經烧坏5~6口鑄鉄鍋。当时应城市场上购买不到厚些的鑄鉄鍋，硝酸的生产成了严重問題。当时，工人同志建議采用当地生产的砂鍋，

起初，大家都怀疑，砂鍋是否适用，经过試驗証明效果良好，砂鍋既适用又經濟，效率也不次于鑄鉄鍋。

现就硝酸的土法生产介紹如下：

一、原料 土硝(主要成分 $\text{KNO}_3$ )，硫酸( $75\% \text{H}_2\text{SO}_4$ )

## 二、反应机理

1. 反应方程式：反应是分两步进行的。



硝酸鉀      硫酸      硫酸氫鉀      硝酸



硝酸鉀      硫酸氫鉀      硫酸鉀      硝酸

2. 在加热的条件下，反应即开始进行，第②式反应需在较高的温度下始能进行。

3. 時間：大約 4 ~ 5 小时反应基本上結束。

## 三、生产过程及設備

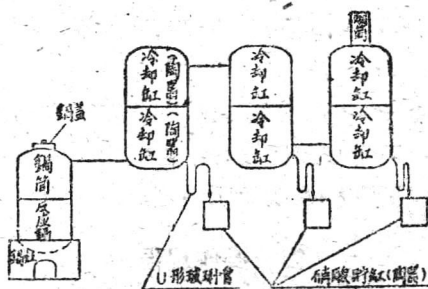


图 1

1. 生产流程：见上图，土硝和硫酸放入反应鍋內，加热生成硝酸蒸气，经过冷却缸冷却后成液体，再經 U 形玻璃管滴入硝酸貯缸內。

2. 主要設備：

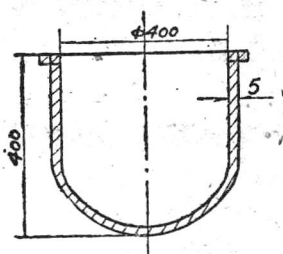


图 2

**反应锅：**即一般民间使用的砂锅，是用砂土烧成的。在选购时，应注意不要有砂眼，否则容易漏和裂。在使用前一定要预先处理：放入米汤或洗米用过的水烧开后约 4～5 小时，这样可避免渗漏作用，砂锅在选购时很难选到满意的，因此建议用米汤预先处理后，再在锅内

涂一层耐酸胶泥，这样可以堵住砂眼，又有耐酸作用，现正在试验中。另外，也可以选用硫酸罐或陶缸。不论使用以上三种那样都好，但应特别注意的是操作时，先把硫酸在另外一缸加热，然后再倒入锅内，绝不能使锅和酸的温度相差很远就投入硫酸，火亦不要过大，还要避免局部过热现象。

**锅灶：**和烧饭用的一般锅灶一样，无特殊要求。

**锅盖：**400毫米口径、300毫米高的瓦缸，缸底打洞，盖一瓦盖，缸边亦打一洞，接导气管。

**冷却缸：**400毫米口径、600毫米高的瓦缸，两瓦缸对口用耐酸胶泥封住。

**出酸管：**为一玻璃U形管或玻璃旋塞，它与冷却缸的联接处一定要严密，用耐酸胶泥胶好，否则容易漏酸，再封更难。

**硝酸贮缸：**用陶缸或玻璃瓶均可。

#### 四、操作规程

1. 称量土硝 5 公斤，硫酸(75% $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 5 公斤，置入锅内，立即封好锅盖，可用黄泥或一般泥土封严，不要漏气。

2. 开始点火，但不宜过大，且燃烧时要均匀些，维持废气烟筒不冒浓黄烟为宜。

3. 经过相当的时间会生成硝酸滴入硝酸缸内。出酸管如

果不用U形玻璃管，用玻璃旋塞时，經過一定時間要打开，使硝酸滴入貯缸內。

4. 大約4~5小时，估計流出60%的硝酸約2.5~3公斤。打开盖如果冒白烟，并用木棒搅一下，若黄烟較少即可停火。

5. 打开盖后，把鍋中的渣趁热淘出来，渣即鉀肥，磨碎即可試用(因为代有酸性，不知是否好用，尙待試驗)。

6. 开始第二次装料时，一定要先加入預热过的硫酸，后加土硝其它照常。

### 五、注意事項：

1. 安全上应注意的是黄烟大部分为二氧化氮有害气体，所以要戴口罩；浓的硝酸和热的硝渣都会灼伤皮肤的，所以操作时要戴眼鏡和橡皮手套。

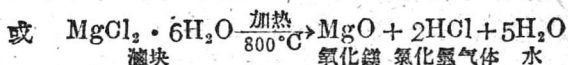
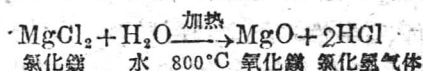
2. 操作上必須強調指出，操作的好坏决定着砂鍋寿命的长短，不論使用砂鍋或其它陶制的缸，在加入硫酸时，一定要先預热一下，使硫酸的溫度接近鍋的溫度，这样破裂的可能性就会小些，火不要过大，烧的時間亦不要太长。打开盖用木棒搅时，若无黄烟即可淘出来。時間过久或烧的太干都会結成鍋疤附在鍋上不易下来。

3. 施工安装上的注意的是，各联接处要彻底作好，尤其出酸管与缸的联接处要特別注意联接好，否則漏酸后再粘就不太容易堵住，并造成浪費。各联接处可用耐酸胶泥(95份石英或石棉，5份氟矽酸鈉，适当加些水玻璃調好)封住，待干后，用30~40% $H_2SO_4$ 酸化，干后即可使用。出鍋筒的硝酸蒸气导气管最好要平，或者靠近冷却缸的一端稍高一些，这样硝酸蒸气容易进入冷却缸內，节省燃料。

(化学工业部湖北工作組供稿)

## 以滷塊为原料土法制鹽酸

一、理論根据 鹵塊系自盐场鹵水，經提取鉀鎂肥后的块状物，內含氯化鎂40~50%，其主要成分为  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，加热分解則产生氯化氢气体，被水吸收后即成盐酸，其反应如下：



二、生产设备及操作方法 生产设备有两种，其一系用烟炉加热分解，另一种系用瓦缸加热分解。

1. 烟炉加热分解法：鹵塊先在开口鍋內熬浓至  $170 \sim 180^\circ\text{C}$ ，然后打碎投入烟炉內，将其密封进行加热分解。采用三次投料，如每昼夜处理鹵塊250公斤計第一次投料90公斤，第二次、第三次各投80公斤，烟炉温度至  $200 \sim 250^\circ\text{C}$  即开始作用。当炉温达到  $750 \sim 800^\circ\text{C}$  氯化鎂已完全分解。分解生成的盐酸气以陶管引出，冷却至  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  进入吸收塔以水或稀盐酸（处理尾气而得）噴淋吸收。如果成品酸浓度不够，可再循环吸收达到含盐酸28%（比重1.14/ $20^\circ\text{C}$ ）。

吸收装置可用两个吸收塔，均填有3000公厘高的焦炭，以增大吸收表面，塔下1000毫米系150~200毫米的大焦炭，塔上2000毫米系50~80毫米的小焦炭。

另一种吸收装置采用缸8只，缸口直径600公厘，高700毫米，缸与缸之間用直径100毫米陶瓷管串联。为吸收第8缸剩余的氯化氢气，又設了3个直径400毫米高1.5米陶瓷管以稀盐酸噴淋吸收。

2. 瓦缸加热分解法：用普通青砖或紅砖修一普通炉灶，



将直径60厘米高55厘米的泥缸安到火力最集中的地方作为分解氯化镁的容器，将卤块和氧化镁渣各50%（用缸作分解器时，不能下卤块，因温度高了以后有随管溢出到吸收缸里的现象，因此须掺一部分氯化镁渣以免溢缸；此外，掺入渣子加热也快）放满泥缸（避免反应物溢出），上口用盆密封。用一瓷管与盆边小口联接作为氯化氢气体导管，导管另端接直径30厘米、高40厘米的吸收缸2~3个，吸收氯化氢气体。

将装好的分解缸加热到 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 时，卤块失去结晶水，氯化镁开始分解，放出氯化氢气体随导管进入吸收缸。当温度达到 $800^{\circ}\text{C}$ 时，氯化镁全部分解，将渣取出，每12小时可烧好一缸，缸烧坏后可另换。

### 三、产量

1. 烟炉加热分解法每24小时处理卤块250公斤，生产28%盐酸约160公斤。

2. 瓦缸加热分解法每24小时处理卤块100公斤，生产28%盐酸约35公斤。

### 四、原材料消耗 按每吨28%盐酸约计

| 原料名称 | 规格         | 烟爐法  | 瓦缸法 |
|------|------------|------|-----|
| 卤块   | 含氯化镁40~45% | 1.6吨 | 3吨  |
| 煤    | 含氯化镁40~45% | 1.8吨 | 4吨  |

五、副产利用 卤块加热分解后尚残留有氧化镁渣，内中含2~4%氯化钾，氧化镁渣可以作为耐火材料的原料，并可进一步考虑提取粗氯化钾。

### 六、推广意见

1. 利用卤块土法制造盐酸的设备与操作均简单，适合产盐地区并与土法利用海水制钾镁肥的办法结合起来。

2. 烟炉加热分解法的设备投资（不包括厂房）约900元，需要一部分耐火砖，但原料消耗定额较低，产品成品低，烟炉炉