

全民办化学工业参考資料

化 工 生 产 土 法 彙 編

第 一 輯

化学工业部技术司 編

化 学 工 业 出 版 社

全民办化学工业参考資料

化工生产土法彙編

第一輯

化学工业部技术司編

化学工业出版社（北京安定門外和平北路）出版

北京市書刊出版业营业許可証出字第 092 号

北京五三五工厂印刷 新华書店發行

开本：787×1092 1/32

印張：3

字数：51 千字

定价：0.30 元

1958年7月第1版

1958年7月第1次印刷

印数：1—200,000册

書号：15063·0234

第 一 部 分

一、肥料工业

1. 从硫磺脚渣中制取硫酸铵.....	5
2. 从烧烟煤的烟道废气中回收碳酸铵硫酸氢铵等混合氮肥.....	11
3. 从页岩乾燥后的废气中回收氨.....	14
4. 电弧法制造硝酸后制取混肥.....	14
5. 以碳酸铵为原料生产氨水肥料.....	15
6. 泥炭肥料.....	17
7. 鱼肥.....	18
8. 用煤炭制造碳酸氢铵的初步试验报告(石灰窑副产).....	19

二、无机盐工业

1. 从碱土中提制钾盐的方法.....	25
2. 亚硫酸钠的生产方法.....	25
3. 氢氟酸生产方法.....	26
4. 由重晶石制氯化钡.....	26
5. 渣滓制氯化钡.....	27
6. 人造大理石及镁水泥.....	28
7. 二硫化碳的制造.....	29

三、有机化学工业

1. 沼气制四氯化碳.....	30
2. 酪素塑料.....	30
3. 动物血制血蛋白塑料.....	32
4. 土酒制酒精.....	33
5. 塑料制件(包括酚醛塑料、氨基塑料).....	33
6. 皮胶.....	34
7. 骨胶.....	35
8. 鱼鳞粉.....	35
9. 酶泔法制正丁醇.....	36

10. 自土法木炭窑收集木醋液以制醋酸钙及丙酮	37
11. 油脂中甘油的回收	38
12. 煤干馏制汽油和肥料	39
13. 自农产品废物中制造糠醛	40
14. 豆饼制科学卫生酱油	41
15. 三氯乙烯水解制一氯醋酸	42
16. 木材干馏制醋酸乙酯	42
17. 由五倍子制焦性没食子酸	44
18. 从666无效成份制备六氯苯	46
19. 从白杨树叶做玉树神油	47
20. 由蓖麻油配制制革油	48
21. 木材干馏	48
22. 土耳其红油(磺化蓖麻油)	48
23. 松节油残渣液制对苯二甲酸	50
24. 南桐煤矿土法炼焦提取煤焦油等付产品的试验报告	51
25. 利用锯木屑制草酸	76
26. 草炭干馏	76
27. 小小型电解厂方案	77
28. 土法生产活性染料	81
四、橡膠工业	
1. 半实心橡膠輪胎的生产	86
五、医藥工业	
1. 怎样因陋就简、多快好省地办医藥工业	86
2. 固体发酵制柠檬酸	83
3. 用甘草渣制草酸	90
4. 从玉米的浸泡水中制取强壮剂植酸鈣鎂	91

第 二 部 分

1. 氧化鎂(或氧化鋁)法生产氫(亦称索尔柏克法)	92
2. 合成洗滌剂	93
3. 用桐油聚合制橡膠	93
4. 用燃料气或太阳能加热空气制取氮肥	94
5. 人造肉	95
6. 用渣块制鹽酸、氧化鎂、氯化鉀	96
7. 高爐法生产电石	96

前 言

为了迅速发展我国的化学工业，就必须遵照中央关于“发动全民办工业”、“使工业下乡”、“遍地开花”的指示，坚决贯彻大中小型相结合的工业建设方针。在执行这个方针中，总结并推广“土法”生产的经验有着极其重大的意义。为此我们收集了一些化学工业“土法”生产方法，供各地参考。希望大家都来兴办“土法”化学工业。应该说明的是在我们收集的方法中，第一部份虽是比较成熟的经验，但资料和数据还不十分详尽，某些甚至还需在生产实践中不断完善和补正。我们认为地方可以立即模仿、参考，先动手干起来；第二部份则还不十分成熟，甚至有些还只是一个想法，需要经过试验后才能推广，各地采用时请注意。

由于我们收集资料的时间很短，一共只有几天功夫，故可能有错误的地方，请同志们指正。今后我们将继续收集资料，组织出版，希各地随时将化学工业土法生产经验告诉我们。

化 学 工 业 部

1958年6月1日

編 者 的 話

化工生产土法彙編，曾在今年六月初化工部組織干部大下时作为內部資料小量刊印过。为了滿足全国廣大讀者的需要，我們在原書基础上作了小量加工，把它公开印行出来。限于时間紧迫，加工工作比較粗糙，不免有錯誤之处，希讀者指正，以便將來修改。

原来這本書中有“酸碱工业”一节，內中包括四种制碱的方法，后来化工部基化院对这一节作了較大补充，故我們將这部分抽了出来，把它和土法硫酸生产一起作为第二輯印出。

第一 部 分

一、肥料工业

1. 从硫磺脚渣中制取硫酸铵

一、硫酸铵是怎样从硫磺脚渣中發現的

长期以来，毛磺中的白色不溶的部份，一直被視作廢物，它既不是硫磺又要妨碍塔磺操作，人們都对它討厭。四川奉节第一磺厂早在1957年4月份就送样品去四川省工业厅化驗室化驗，沒有得出結果。为了弄清这一物質的真象，厂领导責成技術人員于1957年11月11日在化驗室作定性測定。

当考虑了煉磺高爐中所进行的各种化学反应后，可以确定在如此的高溫条件下，显然不会有复杂的有机物質存在。因此定性測定的范围，便局限于无机物質的范围之內。

被測定物質的特征是：用水处理极易溶解，水溶液呈无色，尝之其味如食鹽；濾清之溶液加氯化鋇处理，发生多量的白色沉淀；不溶于鹽酸或发生二氧化硫及二氧化碳等气体。于此，被測定物質的阴極主要是硫酸根原子团已无疑义。毛磺中亞硫酸根是很多的，但用碘液处理时，証明亞硫酸根也并不多。

被測定物質的另一特征是：强热之則熔化，冷之則呈白蜡狀，溫度繼續提高則全部变成白色烟霧而揮发，把此烟霧驟冷之則变成白色粉狀，这种揮发性是銨塩的特征，而被測定物的阳極为銨原子团，这一点最后因与强碱共煮发出多量的氨气而被完全确定了。

硫酸銨被發現后，立即在化驗室作出了一些样品。同月，奉节縣長到該厂听說这一消息后，便立即派来一个学习組，經過較長時間的学习后，才在奉节一、二磺厂推廣，进行較大規模的

生产。

二、硫磺脚渣中硫酸铵的来由

毛磺中的不溶化部份，确定是硫酸铵，其来由如下：高爐爐料中的岩煤燃燒时，其中的氮分轉变成氨气，后与爐中的二氧化硫或三氧化硫作用生成亞硫酸铵或硫酸铵。

岩煤一般含氮 0.7%，高爐每一火需用之岩煤約 800 公斤，含氮总量 5.6 公斤，当 60% 的氮轉变为氨气时，可产生硫酸铵 16.8 公斤，高爐每一火出毛磺 1000 公斤，煉成磺块时产生脚渣約 70 公斤，脚渣平均含硫酸铵 25%，即 17.5 公斤。由此可以肯定，毛磺中硫酸铵的来源正是岩煤中的氮素。为了扩大硫酸铵的生产，他們已經專門用煤炭試制成功，其詳細情况另有材料。

三、設 备

下列設備的生产能力約为每 24 小时 500 公斤硫酸铵，約需 9 人分三班操作。

(一) 浸取木桶 10 个：桶高 130 厘米，直徑 100 厘米，容积 1 立方米，浸取时能容硫磺脚渣 500 公斤及水 700 公斤。桶用 6 分厚松板或杉板制成，周圍加鉄箍三道，須保証不漏水。离桶底 10 厘米的水平上裝有假底一个，假底系用篾条編成，上鋪棕櫚一层作为濾层，濾层上堆放被浸取的硫磺脚渣，浸取所得的硫酸铵溶液，从靠近桶底的桶壁的小孔（20 毫米）放出，放出孔平时以木塞或橡皮塞塞紧。浸取木桶用磚墩垫高 50 厘米，以 4—6 个木桶为一組。

(二) 貯液木桶 4 个：貯液木桶供貯存及澄清溶液之用，其形状、大小与砌造都与浸取木桶相同，但須配有木盖而不用假底。

(三) 過濾器：用于過濾混濁溶液，以內襯細白布袋之普通大篾筐制成，濾液流集于大木盆之中。

(四) 濃縮鍋 8 个：鍋为一內塘青鉛之小鍋，安置在普通之烘磺灶中，以岩煤作燃料。为了搪鉛，先將鉄鍋（最好是鉄板制成）擦洗清洁，加塩酸处理后又复洗清之，加入錫块热至錫的熔点以上，錫即附着于鉄面，然后注入熔鉛再搪。搪在鍋上的鉛层須力求厚度均匀。由于游离酸的存在和电离的原因，硫酸銨水溶液总是酸性的，为了防止腐蝕，搪鉛鉄鍋是必要的。但在沒有鉛的条件下可以試用生鉄鍋。为此，須將新的鉄鍋裝入硫酸銨溶液經久煮沸，讓金黃色的沉淀漸漸在鍋底面構成保护层，以阻止硫酸銨溶液对鉄的繼續腐蝕。

(五) 烘房：系一普通長方形之瓦頂磚室，室高 3 米，寬 4 米，長 5 米，室底的木板离地 20 厘米；室中留出走廊，由室一端之甲門通至另一端之乙門；靠近兩側牆壁放置烘架，架高 2.5 米，分为 6 隔，最底一隔离地板 50 厘米，其余五隔上下互距 20 厘米，每隔可放置竹編的“簸箕”一个，上盛潮湿硫酸銨晶体。燃料用糠煤磚盛在火盆中燃燒，火盆則坐在木架之上，一如烤火用之炭火盆。火盆之下的地板，开徑大 15 厘米之风眼借室內外之溫度差吸入含湿度較小的空气，受热的空气依次通过硫酸銨的表面挾帶水气，經位在烘架頂上之天花板上之风眼（徑大 20 厘米）排至室外。

(六) 其它：石臼、木桶、木瓢、簸箕、橡皮管之类另是物件，另备制备氨水用的汽油桶两个。

四、制造过程

(一) 磺渣的加工：

磺渣有不同性質的三类：一种是冷却室沉积已久的渣子，含硫酸銨最多，游离酸也多；第二种是毛磺提煉块磺的渣子，含硫酸銨及游离酸較前者次之；第三种是块磺提煉純磺的渣子，比上述兩种成份更次之。因此必須分別堆放于屋內，以免雨淋。無論

那一种磺渣都必须分別經過碾磨或平碾成直徑約三毫米的顆粒，再經過分級篩，符合規格者才可以轉入浸取。

(二) 浸取：

硫酸銨的溶解度很大，100 分水在 0°C 時能溶解硫酸銨 71 分， 10°C 時 73.65 分， 20°C 時 76.30 分， 80°C 時 92.2 分， 90°C 時 94.85 分，所以浸取可以應用冷水。一般乾燥的毛磺腳渣含硫酸銨 25%，能浸出約 90%，含量最多的是冷卻室內的沉積物，往往高達 70% 以上。

為了盡多提得硫酸銨，並使浸出液相當濃，以節約濃縮所需的燃料、時間和設備，浸取操作採取多效裝置。多效浸取裝置每組包括大木桶五個，木桶有假底或卵石底，第一層石子約 4—5 厘米，第二層 2—3 厘米，第三層約 5—7 厘米。假底上鋪滿棕片或篾席，其上鋪粗顆磺腳渣，再上約為三毫米的細顆磺腳渣。這樣裝料法有利於浸出液的迅速放出。磺腳渣于木桶 1 浸取 4 小時後，將溶液移在木桶 2，再經 4 小時後，又將溶液依次移入木桶 3、4 和 5。每個磺桶所裝磺渣數量相等，裝法亦同。濃溶液最後由木桶 5 放出，移在貯液木桶內進行澄清。

加清水于木桶 1，經過一定時間後，依次通過木桶 2、3、4 和 5，即可得到比重在 1.17—1.2 之間的濃的浸取液。

經過五次浸取後，卸出木桶 1 內的渣，裝入新的浸取物料，并把木桶 1 在循環中當作最後一個浸取器，依次卸出木桶 2、3、4 和 5 的渣，裝入新的物料，並依次把它們在循環中當作最後一個浸取器。這樣，新裝入浸取物料的桶永遠是最後一個浸取器，而清水總是和浸取程度最徹底的浸取物首先接觸，換言之，浸取用水的流向老是與磺腳渣的流向相反，這就是多效浸取的原理。

(三) 澄清過濾和中和游离酸：

浸出的溶液中含有游离酸等，必須除去。為此，將煮沸的溶

液放在木桶內，緩慢地加入适量的氨水，使溶液呈微弱的氨味，用 PH 試紙測定時呈淡黃色，此時游離酸被中和生成硫酸銨。氨水則由經過發酵的尿或浸出液加石灰乳加熱、將氨氣導入水中吸取而制得。用石灰可以中和游離酸，但部分硫酸鈣進入最後的成品中會降低氮含量，故最好是用氨水（氨水的詳細製造法另有單行材料）。

經過中和的溶液，澄清約 2 小時後，再用布袋過濾 3~4 次，直到濾出的水完全清亮為止。

（四）煮沸：

溶液煮沸過程是將澄清了的溶液移入搪鉛的鐵鍋或生鐵鍋內，煮數十分鐘，此時，溶液先呈混濁，並有部分硫酸三價鐵浮于水面，應再經布袋濾除。沉淀物很容易沉積于鍋底，形成鍋巴，應在每起一次水時洗刷除去之，然後用植物油將鍋底擦淨，以免影響產品質量和鐵鍋的使用壽命。

（五）濃縮：

溶液經煮沸和充分過濾之後，復滲入鍋內濃縮，隨著水分的蒸發，硫酸銨逐漸成晶體析出，待溶液出現白色泡花、水面起波紋、濃度達到 35Be' 時，即全部掏出過濾，使結晶部分沉淀。取出晶體，除去母液，滲和生水繼續濃縮。

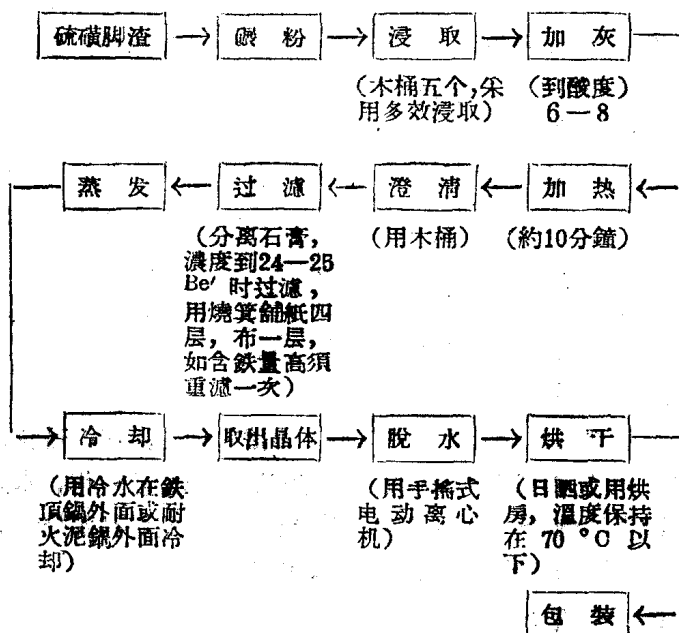
（六）烘乾：

送往烘乾的晶體必須尽可能除去母液，然後平鋪于晒盤內，稍待放干即在陽光下或烘房內進行烘烤。烘烤溫度必須由弱到強，最宜于 50~60°C，否則溫度过高即會使白色變成黃色。烘房內用煤磚加熱烘床，濕氣從此排出。烘乾速度視許多因素而變化，一般需 36~48 小時。烘乾的辦法最好利用太陽光，一則可以節省燃料，二則受熱面大，溫度均勻。

（七）包裝和貯藏：

烘干后的硫酸铵仍团成颗粒，不影响质量和用途，即可包装。硫酸铵易于结块，稍有吸潮性，如游离酸及铁质除得很净，不会变质。成品呈玉色，含氮量应在19~20.5%的范围内变动，即纯度在90~96.6%之间。为了保证质量，必须经常分批化验。

附简单流程图：



五、关于劳动组合

为组织有次序、有节奏的生产，使其转入正规，劳动组合必须合理才不致产生生产过程中的脱节现象。经过一段时期的摸索，分别组织以下几种工序：

(一) 磺渣破碎组它的任务是：将各类磺渣分别集中堆放，用增碾和平碾将磺渣破碎，筛成三毫米左右的颗粒，为浸取准备原料。

(二) 浸取輸水組它的任务是：將各类破碎完毕的礦渣分別加入浸取桶內，定时輸入生水和輸出浸取水，并保證浸取溶液的比重符合規定，同时进行浸取木桶的檢查和保护工作。

(三) 濃縮組它的任务是：將浸取溶液滲入鍋內 煮沸及濃縮，并严格過濾、澄清、中和游离酸，保證产品質量符合規格。

(四) 翻晒烘干組它的任务是：將已經結晶的硫酸銨轉入太阳光下或烘房內进行烘烤烤干，随时檢查、翻晒，直至完全烘干，送入倉庫。

(五) 杂务組它的任务是：担任水的供应及运输原料、燃料等杂务工作。

六、有关注意事項

(一) 硫酸銨的質量主要用氮含量来表示。成品含氮21.1%，农业用品含氮20%左右，低于此，則肥效減少；含游离酸不得超过0.2%，否则会伤害农作物的幼苗，故必須在澄清、過濾和濃縮过程中严格認真地將游离酸全部中和，并彻底除去一切杂质。

(二) 为了保證成品的纯度及顏色，以及延長工具使用寿命，应在操作过程中尽可能避免使用鉄器。

(三) 掌握烘爐的溫度：在溶液煮沸前火宜大，一經煮沸开始微弱結晶时，即应逐渐降低，以免影响顏色。

(四) 严格产品質量的檢查和驗收制度，不符合規格的廢品，应坚决返工，不可馬虎。

(五) 对于生产过程中必备的仪器，如比重表、溫度計、試紙等应一律备齐，并指定專人保管以防损坏。

2. 从燒烟煤的烟道废气中回收氨

酸氢銨、硫酸銨等混合氮肥

1. 原料：凡是在燒煤炭的地方，如石灰窑、磚瓦窑、陶瓷

蜜、熬糖、釀酒、甚至家庭使用的煤灶所产生烟道廢气。

2. 生产方法:

四川省三台县利用燒煤炭烟囱內的廢气制肥料的过程如下:

烟道廢气用水循环洗滌, 待洗滌水含氮肥到一定濃度后 (約 10~12 小时), 經蒸发、過濾、冷却、結晶和日晒脫水后即可获得产品。

在整个提制氮肥的过程中, 要严格防止碱性物質, 如草木灰、石灰粉末、石灰乳、燒碱、純碱等混入水溶液中, 以免造成中和反应, 減低回收率。

在燒煤炭的爐膛內生火的时候, 便开始將水洒入烟囱內, 洒水要求細密均匀, 在此基础上和不影响爐內燃燒的情况下, 力求將水量增大。操作中还应随时掌握烟囱內溫度, 在不影响爐內燃燒的情况下, 溫度愈低愈好, 以免氨被氧化, 而減少产量。

三台县的設備为:

1) 烟道: (高度、大小应根据烟囱內所需风量决定) 圓形, 高 7 米, 底部 4.66 米为石砌成, 上部 2.34 米为木制, 烟囱底直徑 1.07 米, 石烟囱口直徑 1 米, 木烟囱口直徑 0.93 米。离烟囱底 1 米高处橫架鉄制橫桥三根, 上分三段, 架設梭形填充物 (填充物用 8 厘米寬、5 厘米厚的石条或木块) 3.67 米。第一段約为 1 米高, 为了避免在高溫下引起燃燒, 可用不含石灰石或少含石灰石的石块填充, 其間隔距离約为 1 厘米。第二段約为 1.34 米高, 这里溫度稍低, 可用木块和耐酸物填充, 其間隔距离約为 6.7 厘米。第三段約为 1.35 米, 仍用木块或耐酸物填充, 其間隔距离約为 3.3 厘米。填充应底下稀, 上面密, 以避免烟囱堵塞, 又使煤烟迂迴向上, 水迂迴向下, 增大了烟与水的接触面积和接触時間, 使水吸收二氧化硫和氨更充分。烟囱底部还設有石制盤一个, 側开一小孔, 以能容水流出为宜, 不应过大, 縫隙用

3. 从頁岩乾餾后的廢气中回收氮

1. 原料：頁岩塩干餾廢气，每立方米含氮 5 ~ 8 克。
2. 生产方法：將頁岩廢气用硫酸吸收后，可得到硫酸銨，或与二氧化碳气体（如烟道气）混合用水吸收可得到碳酸銨。
3. 附註：利用烟道气中的 CO_2 与廢气混合后用水吸收取得碳酸銨的方法，須进行試驗。

4. 电弧法制造硝酸后制取混肥

1. 原料：电、水。
2. 生产方法：
 - 1) 原理：在电弧高溫之下，空气中的氮气与氧气反应生成一氧化氮，同时吸收大量的热：

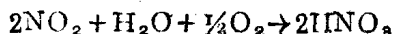


在不同电弧溫度下，空气中一氧化氮的濃度变化如下：

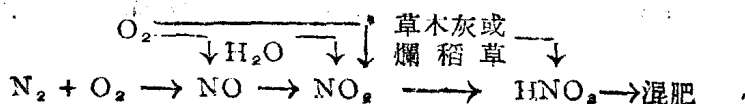
溫 度 °C	1537	1607	1727	1927	2127	2427	2727	3000
空气中 NO 体积 %	0.37	0.42	0.59	0.98	1.50	2.31	3.57	4.80

从电弧出来的反应后的气体須迅速冷却至 1000°C ，以使 NO 的分解作用完全停頓。

一氧化氮与空气中的氧气进行氧化，再用水吸收，便可制得硝酸：



3. 流程示意图：



2) 生产方法: 在夜间不用照明时, 用电弧法生产 3% HNO_3 , 然后将此稀硝酸用草木灰或烂稻草吸收, 直接用作肥料。

3) 消耗定额: 生产 1 吨固定氮约需电 60000~70000 千瓦时。

附註: 此方法耗电量多, 在农村是比较困难的。

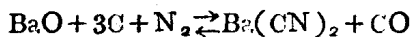
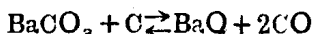
5. 以碳酸钡为原料生产氨水肥料

一、原料: 碳酸钡 (BaCO_3)、煤炭、食盐、瀝青。

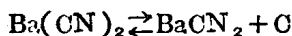
二、生产方法:

1. 生产原理:

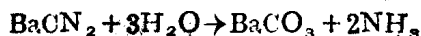
碳酸钡在温度为 1150°C 的条件下, 与炭粉及氮气反应生成氧化钡, 中间产物为氧化钡, 其反应式为:



氧化钡生成后即进行冷却, 使温度降低到 500°C 以下, 氰化钡即分解为碳氮化钡, 其反应式如下:



然后以水蒸汽通过碳氮化钡, 碳氮化钡即水解生成氨及碳酸钡, 其反应式如下:



2. 生产流程: (附流程图见 13 页)

(1) 先将一份碳酸钡、二份煤炭粉、总重量 0.2% 的食盐及 0.6% 的瀝青混合, 并加入适量的水捏合以制成直径为一厘米、长约三厘米的棒状物。将此棒状物置于炉中, 在温度约为 100°C 下进行煨烧后, 即为制氨的原料药剂。

(2) 将制成的碳酸钡药剂放入反应炉中, 其放置方法如图所示。