

全國農業展覽會

農村工業館技術資料彙編

第十一集

1958



化學工業(一)

目 錄

純鹼土法生產

鹽酸的生產

砂鍋製造硝酸的經驗介紹

土法生產火硝(硝酸鉀)的經驗彙總

苯乙酸的土法生產

黑火藥試制小結

水平隔膜瓦缸電槽

徐水商莊綜合化工廠的建廠經驗

黑龍江省草炭干餾綜合利用情況

商務印書館

純碱土法生产

純碱用途極广，尤其为冶煉鋼鐵及有色金屬所不可缺少。目前純碱产量的增長远远赶不上需要量的增長，因此，土法上馬来生产純碱，以緩和純碱供应的緊張局面具有重要的意义。

宁波市工业研究所采用氨碱法生产純碱，但全部生产过程中完全不用机器和鋼材。負責設計、筹建和試驗的工作人員仅 8 人。从工作人員开始學習有关資料到工厂建成生产出第一批产品，为时仅两个半月。現在工厂生产能力为每天 3 ~ 4 吨。产品的总含碱量为 95.97%。

生产流程和主要設備

他們所采取的生产流程在原理上与“洋”法完全一样，但是他們始終堅持着一个原則：可簡則簡，可省則省，愈土愈好。生产流程見圖 1。

所用主要設備分述于后。

1. 石灰窖 石灰窖高 826 厘米，內徑 89 厘米，窖壁厚 100 厘米。每次可装石灰石及煤約 6 吨，4 ~ 6 小时可加料卸灰一次，

每晝夜可有一周循环。二氧化碳濃度經常能保持36%以上。由于大跃进中原材料供应紧张，他们用当地蕴藏丰富的耐火石代替耐火磚，用壳灰代替水泥砌磚。经过半月多来的观察，并未发现异常情况（见图2）。

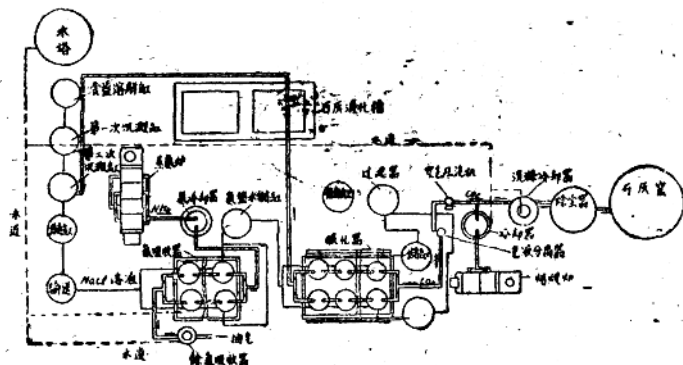


图1 生产流程图

2. 除塵器和洗滌冷却器 除塵器为一高200厘米、内徑120厘米的磚砌圓筒，中有喇叭管，筒底盛水。气体由喇叭管上口进入，由于气体流速減慢而使灰塵沈降在水中。筒下有一水封陶筒出口，可以随时取塵換水。洗滌器用两只大缸对口复盖密封而成，中填焦炭。清水由蓮蓬头淋下。冷却器既可洗滌气体，又有冷却功效（见图3、4）。

3. 焙燒和蒸氨装置（见图5、6） 焙燒和蒸氨鍋，他們曾經考慮用生鉄鑄造；后来由于生鉄的供应紧张，改用了柴油桶。焙燒用油桶横臥灶上，以烟卤气加热，設攪拌器，并开有装料口、卸料口和出气口。油桶一式两只，輪流使用，使加料卸料时爐气仍不致間断。蒸氨用油桶4只，各置攪拌器，亦用烟卤气加热。油桶位置高低不等。从上而下，1号和3号为一组，2号

和4号为另一組，使1号桶放出的液体适能自然流入3号桶再行加热，2号桶放出的液体适能流入4号桶再行加热。1号和2号交叉进料放料。这样使母液都經两度蒸煮，容易蒸透而减少氮的损失，并且使發生之氨气能保持一定濃度，以弥补一次蒸煮时初濃后淡的缺点。

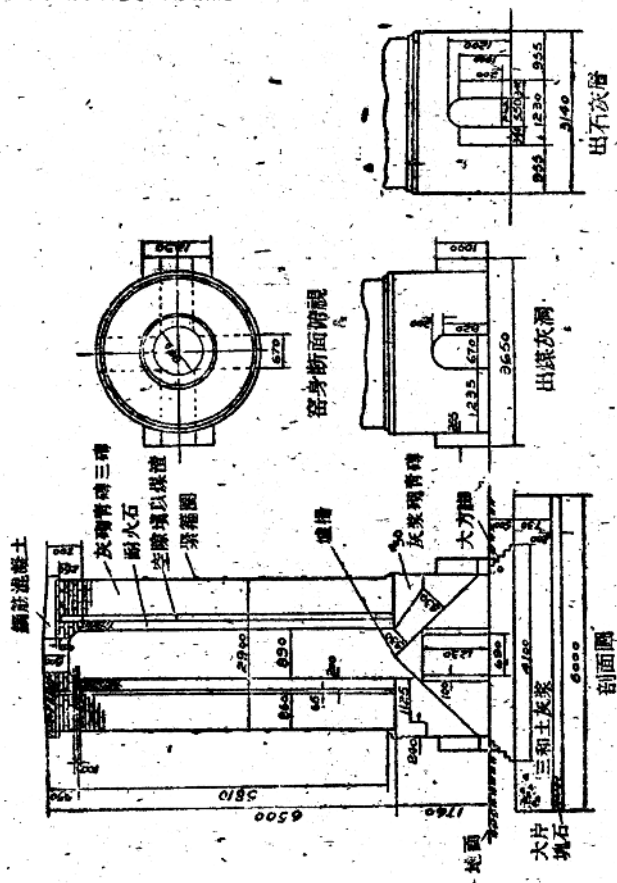


圖 2 石 灰 窑

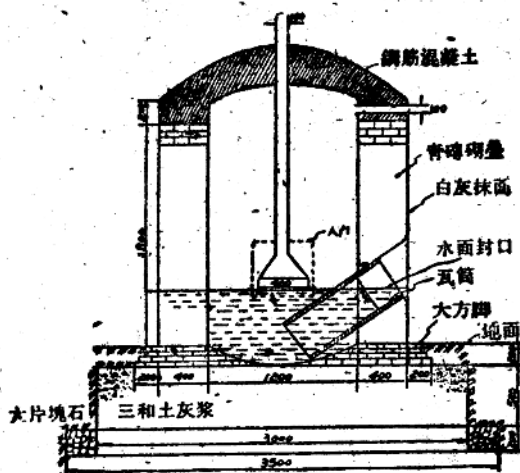


圖 3 除塵器剖面圖 (單位: 毫米)

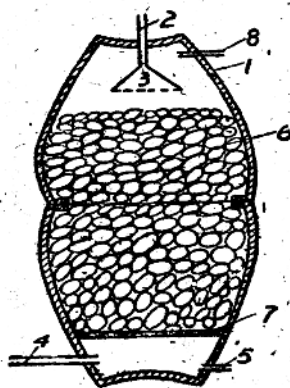


圖 4 洗滌冷却器 (断面圖)

- 1-水缸; 2-進水管; 3-蓮蓬頭; 4-CO₂進氣管;
5-出水管; 6-焦炭填充; 7-多孔板; 8-CO₂出口管。

4. 化盐和沉淀设备 化盐和沉淀都在大水缸中进行。沉淀过程中先用氢氧化钙除镁离子，继用碳化的余气除去钙离子。化盐和沉淀缸放置在不同高度上，用虹吸管流送盐水。最后把澄清液用手摇泵或水桶送至放在一定高度的大缸中，以备自由流送到氨吸收罐中去。

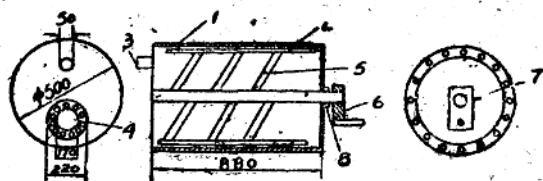


圖 5 培 燒 器

- 1—柴油抽；2—出料口；3— CO_2 进气口；4—出气口；
5—搅拌器；6—摇柄；7—蓋子；8—襯墊套（其中填充紙柏綫）。

5. 化灰设备 化灰时用磚砌大槽两只，一高一低。上槽作化灰之用，化灰后流經篩子至下槽，加适量水分配成蒸氨用之石灰乳。

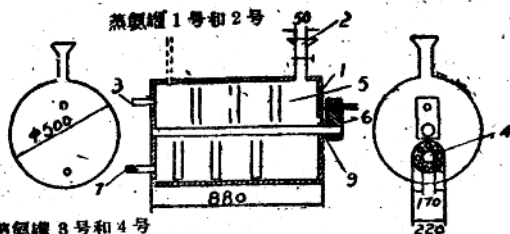


圖 6 蒸 氨 器

側 面 圖

- 1—柴油抽；2—氨水放入口（3号和4号無此口）；
3—氨气出口；4—桶內消除用手門；5—搅拌器；
6—摇柄；7—1号和3号及2号和4号氨液連接管；
8—廢液出口（1号和2号無此口）；9—襯墊套。



6. 吸氮裝置 吸氮用的特制五口陶罐（見圖 7）總容量為 0.1 立方米，其有效容積則為 0.06 立方米，分兩組并聯交替通氮或加卸料（用閥門掌握），每組 6 只串聯。氣體由上口之一用玻璃管導入食鹽水中，經發泡後由另一管導出；液體則由側口彎管進入罐底，液氣逆流（見圖 8）。這樣氮鹽水經六度吸收後，由最後一罐放出到儲存缸儲存。儲存缸為一具有進出口之大缸，有澄清氮鹽水和儲存備用的雙重作用。吸氮罐墊高 110 厘米，儲存缸墊高 30 厘米，使氮鹽水能流經儲存缸而到碳化罐。吸氮罐余氣由另一端放出，經用兩缸復蓋密封而成、內填刨花之吸收器（結構見圖 4），以減少損失。吸收器用一小抽氣機抽氣。

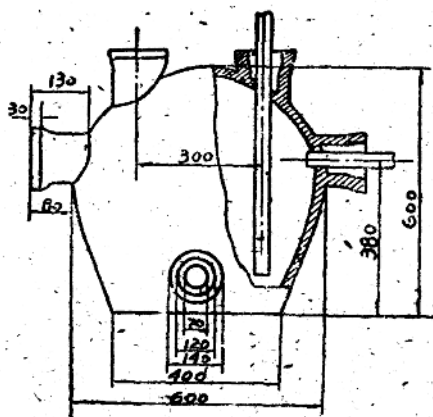


圖 7 五口陶罐

7. 冷卻和分離裝置 這裡包括氮氣的冷卻和爐氣的冷卻，它們都是大缸中置一現成的吸氮碳化用五口陶罐而成，隨時淋水冷卻以降低氮及二氧化碳的溫度，并使部分氨水及銨鹽冷凝

分离；从下口随时卸除之。又在压送机后面加一隔有擋板的小鉄桶（見圖9），以阻止从洗滌器带来之水分进入碳化罐。

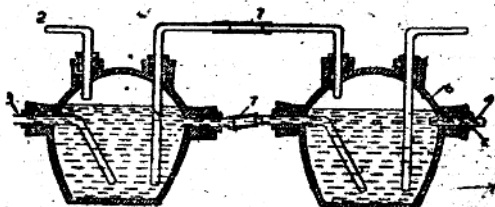


圖 8 吸氨碳化裝置剖面圖

1—進氣管； 2—出氣管； 3—進液管； 4—出液管；
5—橡皮塞和桐油石灰填充； 6—液面； 7—橡皮接管。

8. 碳化裝置 碳化仍用吸氨同样的五口陶罐（見圖7），

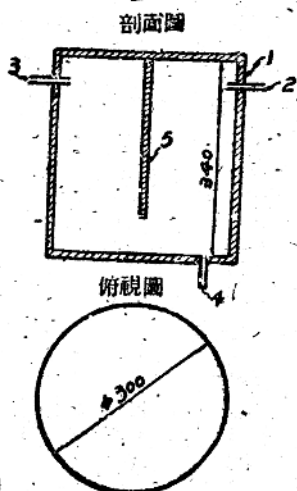


圖 9 氣液分离器

1—圓形鉄桶； 2—氣體出口；
3—氣體入口； 4—液體出口；
5—擋板。

裝置也與吸氨裝置相似（見圖8），分兩組并聯交替使用。串聯數目由六只至十余只，根據壓送機力量大小而定。液體和氣體逆流，氣體和液體進出情況與吸氨裝置相同。經預碳化後碳酸氫鈉和母液從最後一罐由管道送入大缸儲存，以備過濾。二氧化碳余氣則由另一端放出，通到食鹽水沉淀缸中以移除鈣離子。

9. 過濾器 缸上置一底部多孔之特殊木桶，桶底鋪絨布或毛氈。缸側一口抽氣，一口間歇性放液（見圖10）。

10. 木製氣體壓送機（見圖11）—氣體壓送機經過多方設

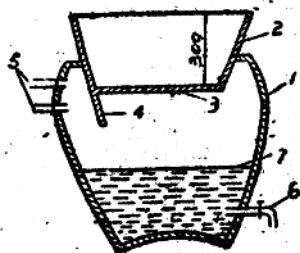


圖 10 过滤器

- 1—水缸； 2—圓形木桶；
3—木桶底部有許許多小孔；
4—擋板； 5—連接抽氣管子；
6—附有开关管子以放出母液；
7—濾出母液。

法无法解决，故改用一特制木質圓風箱代替，用人力抽送或用馬达带动均可。風箱內徑 40 厘米，冲程 86 厘米，以每分鐘抽送 16 次、效率为 50% 計，估計每天可以压送气体总量达 1000 立方米以上，足供制碱一吨之用。

生产操作

灰窖于生产前一星期点火。起火时先鋪石灰石一

層，以防燒坏爐柵。然后沿爐壁豎立干燥短木柴，当中留一大孔装刨花（最好是油紗头），上平鋪浸油木柴 300~500 市斤，再

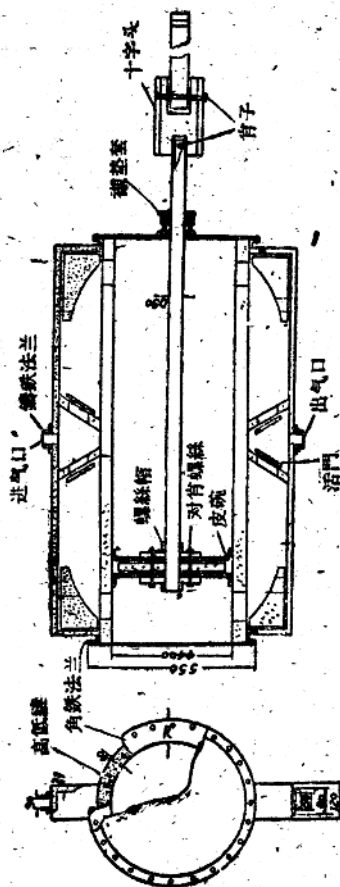


圖 11 木制气体压送机（活塞行程 86 毫米；活塞杆用水管制成，長 1500 毫米）

加煤300~500市斤。随后将石灰石和煤按100:9之比例混和后層層加入至离窑頂3米处。窑頂一直發極濃的白霧，到起火10小时后才逐漸消除。三天后，生产即可正常。煤比約为10斤左右，低至9斤，高則11斤。石块大小約6~8厘米，煤塊为2~3厘米，4~6小时装卸一次。装料量为—吨左右，高度距窑頂1米上下。經多次測定，二氧化碳濃度总在36%以上，最高达41%。

繼点窑之后，开始化盐沉淀工作。每大缸加盐約300市斤，化得之飽和食盐水比重为1.2，滴度达104。然后加适量之石灰浆沉淀以除鎂离子，再通入碳化器出来的余气以除鈣离子，經澄清后流送入吸氨罐。

4个蒸氨桶第一次加料各—水桶半，以后第1号和第2号桶交替，分別把料放入第3号和第4号桶再蒸，并加添新料。火力务須均匀，不宜过高。在第6个吸氨罐中仍有發泡声，抽气机出口处尚有微弱的氨味。第一罐經3小时达100滴度，而后达一定滴度所需時間愈来愈短。直到第6罐出料后，每隔1小时即可放出一罐。随着每一罐放料，即在另一端以同量的新盐水灌入，使溶液逐一流經側口，把罐重新全部灌滿。

把游离氨滴度达96以上的氨盐水引入碳化罐，通二氧化碳。第一罐經3小时后游离氨滴度降至25，第6罐后恒隔1小时即可放出一罐。放料后用量筒測其沉降速度等，發現粒子尙大，絕大部份能在3分鐘左右沉淀下来。沉淀所得的固体为放出总液量的80%左右。把碳化后的产品吸滤后烘干，最高含碱总量达95.97%。每罐可出碱約3公斤。

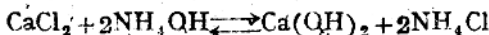
經驗教訓

1) 灰窑为純碱制造过程中的一个非常重要的設備，即产生二氧化碳以供碳化，又生产石灰用来收同氨气。灰窑煅燒一旦

間斷，生產即告停頓。窖氣的濃淡也直接影響碱的產量和質量。灰窖點火極不容易。他們建窖期間幾乎每天下雨，窖身極濕，為了及早試制，未經烘窖手續（一般點火前必須經過烘窖），且木柴欠干，煤油不夠，因而在點火之後半小時其中呼呼聲忽然停止，知火已滅。立刻一面減少通風量，一面用煤油浸木柴片及廢手套浸油後從爐柵處塞入。經3小時的緊張搶救，始轉危為安。初點窖時，加料不可過滿，否則上面壓力大，火層難以上升。待情況轉入正常後，可逐漸多加。火未燒及煤層前，通風量不宜過大。開始幾天內不僅石灰不可能燃燒透，窖氣也不能利用；約須整窖石灰裝卸三周後，始能正常（未透石灰石可把表面氧化鈣化去後，回爐再燒，每新料300斤中可摻用同料100斤）。因此，灰窖部份須在各部份開動前一星期點火。石灰石和煤塊大小均須嚴格檢查，過大過小均不适宜。出灰和窖氣溫度均以較低為宜。窖氣過熱表示反應帶過高，應多加些料，多出些灰；如卸出石灰紅熱，則表示反應帶過低，應少出些灰（但不能不出），上面壓料減少些，使壓力減少，火焰上升。又如發現二面出灰情況不同（一面透、一面生），這說明燒偏了。生的一面應多出一些灰，使物料在燒得較透的一邊較另一邊為高，火種可以逐漸倒向另一邊而使兩邊逐漸均勻。萬一因煤和石灰石中雜質關係或用煤過多等原因而生成硅酸鈣，結瘤粘住窖壁，灰不能下，可把瘤下石灰不管生熟一起通出，然後大量加料使瘤受重脫下。出灰時應在二面出口同時進行，並有人在窖頂觀察，上下配合，行動迅速，使石灰一瀉而出。二面出料應均等，如果行動遲緩，出灰零零落落，則料容易扎住。萬一遇此情形，趕快用長鐵棒在出灰口和窖頂分頭通擊，使之落下。

2) 水在制碱中占頭等重要地位，水源必須經過仔細分析，決定取舍。這次試制中，水源雖經分析硬度，但是沒有引起他們

足够的重视。由于水中有較多量的氯化鈣，他們通氨过程一連进行了两三晝夜，而氨盐水的滴度总是忽高忽低，变幻莫测。最后放出一看，氨盐水变成了像牛奶又像浆糊状的物質。通过各种实验，进行了分析研究，初步确定是井水的氯化鈣在作祟。因为它的多量存在，与通入的氨发生了下式反应：



此反应随着情况的转变而忽左忽右，使氨吸收器的操作不能正常。

(3) 分析是化学工作的眼睛。分析不但要正确，而且必須迅速，对生产操作才有指导意义。因此，他們必須及早培养分析的专业人員，購置必需的仪器設備。

4) 土法制碱过程中，漏水、漏气（尤其是漏气）是比較严重的。各种設備在开工前必須經過仔細檢查，可疑的地方都填上桐油石灰，再塗一層水玻璃。溫度不高的地方加一層瀝青，也是很有效的。水泥填料未干，决不可急于使用。他們这次試制中，由于設備匆匆不及全面檢查，以致开工之初漏气的情况極度严重，不仅耗費氨气，并影响了工人的操作，不得不停火大修。在封塞漏气过程中，他們試用了市內能够买到的桐油石灰、黄丹（氧化鉛和甘油）、火棉胶、水玻璃等等封料，結果發現，桐油石灰外面塗上水玻璃的效果还不错。蒸氨和焙燒鍋的攪拌处最易漏气，可套上自行車內胎，既不会漏气，而且仍能左右扭轉，起攪拌作用。

5) 吸氨和碳化的設備是用塔还是用罐的問題，他們在設計中也有过爭执。后来認為罐不仅在安装上比較容易，保温操作也比较易于掌握，所以决定用罐。罐子的联接方式他們也走过弯路。原考虑过串联，后来因为考虑到氨的溶解度大，一个个串联的話，进入的氨几乎全为第一罐所吸收，要等第一罐吸收飽和之

后,才有可能比較多量的进入第二罐。这样各罐濃度不一,放液就无所依据。至于碳化罐則考虑到如果串联,一一通过需要很大压力,木制压送机的能力恐怕不够,因此他們把联接方式改为并联,临时增加了較多的管道。經第一次試驗結果,發現尽管極易溶解的氨气,照样通过液面發泡而逸出,損失很大;且各罐濃淡不一,这是因为各分管与总管距离远近不同,阻力有大小不同之故。碳化的情况也是这样,尽管并联,二氧化碳首先大量地进入离总管最近的碳化罐,結果还是一罐一罐的完成碳化。所以經過討論,把它們改成兩組,采取組間并联、組內串联的形式。

6) 蒸氨和焙燒加热溫度不可过高,而且必須均匀;不然蒸汽中容易带走水分而冲稀盐水;焙燒时局部过热會發生結巴現象。

用罐吸氨和碳化,一般溫度不会过高,不必把罐浸在水中冷却,只要在水管上接一皮管,安一蓮蓬头,哪一罐發热,就在哪一罐上淋一下就可以了。

每一碳化罐均应装一出口备用。最后一罐經常出料,出口宜大些,不然碳酸氫鈉容易淤积。

过滤根据实际情况可分二次进行。第一次常压过滤,先行除去大量水分,而后再行抽气过滤。这样抽气过滤时可使用小缸,并可使用較小的抽气机。

石灰窖应有测气、測溫和測压的簡單装置;吸氨和碳化装置中必須考虑在适当的地方看液面、取样品、量溫度。

今后改进意見

(1) 石灰窖效果良好,大致不必改动。如能再加高50~100厘米,使灰窖有效高度达6米,每次下灰加料1米,則操作更易掌握,且窖气濃度还有提高可能。如分析結果發現石灰石或煤中含硫,則洗滌塔中可改填大塊石灰石。

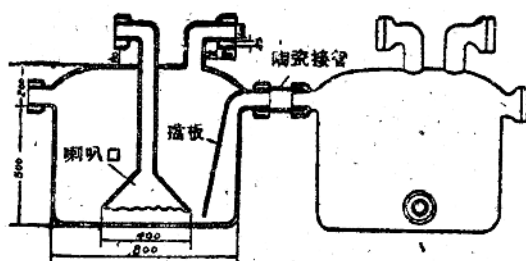


圖 12 改进后的吸氮碳化陶罐

(2) 木制气体压送机可尽量改为鉄木結合的结构。箱身木板愈狭愈好,用高低縫搭合;把活塞中所嵌之鷄毛改成皮碗;两头装法兰;拉桿用鉄管加填料套;做到电动、人力两用。这样可以减少漏气,又可提高效率。

(3) 把五口罐改变成为如图 12 的形式,进气管具有喇叭口,边缘呈锯齿形,以增加气体与液体的接触面积。罐大而低,使接触面大而气体通过时压力毋須过高。

(4) 管道除一部分气管外,尽量采用陶管代替玻璃管和自来水管,用具有元宝螺絲之特制竹筴或木筴(見圖 13)代替閥門。抽气机用風箱反接替代之,使这一土法生产更易普遍推广。

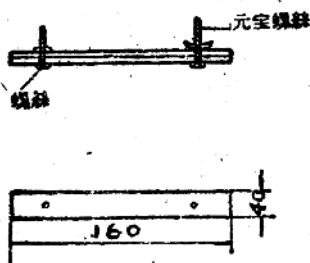


圖 13 竹 筴

(5) 蒸氨和焙燒器用直立生鉄鍋(見圖14)以代替油桶, 因油桶極容易腐蝕而損壞。焙燒設備改為直立式, 并于上面側壁并進出料口。蒸氨器仍取臥式, 放大至一式三個以上, 使母液加灰后經三次以上的蒸氨, 以減少氨的損失。放出廢液尙含一定

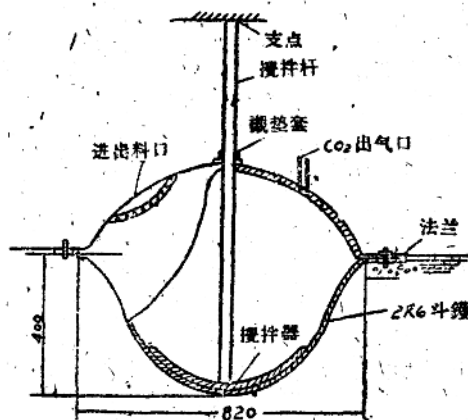


圖 14 改进后的焙燒鍋

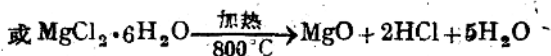
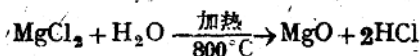
量固定氨, 難以蒸透, 如繼續再蒸餾, 則影响時間和濃度, 故建議另設一灶, 專蒸廢液, 使氨氣通入水中成為氨水供化鹽之用。焙燒爐可增多, 以便交叉使用, 使爐氣不致間斷或忽濃忽淡。焙燒后出料亦可考慮用螺旋式取料裝置。

(浙江宁波市工业研究所, 原載“化学工业”1958年第15期)

鹽 酸 的 生 产

1. 以滷塊为原料土法制鹽酸

一、理論根据：滷塊系自盐場滷水，經提取鉀鎂肥后的塊狀物，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氫气体，被水吸收后即成鹽酸，其反应如下：



二、生产設備及操作方法：生产設備有二种，其一系用烟爐加热分解，另一种系用瓦缸加热分解。

1. 烟爐加热分解法：滷塊先在开口鍋內熬濃至 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ ，然后打碎投入烟爐內，将其密封进行加热分解，采用三次投料，如以每晝夜处理滷塊 250 公斤計，第一次投料 90 公斤，第二次三次各投 80 公斤，烟爐溫度至 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 即开始作用，当爐溫达到 $750 \sim 800^\circ\text{C}$ ，氯化鎂已完全分解。分解生成的鹽酸气以陶管引出，冷却至 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 进入吸收塔，以水或稀鹽酸（处理

尾气而得)噴淋吸收。如果成品酸濃度不够,可再循环吸收达到含盐酸 28%(比重 1.14/20°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 公厘系 150~200 公厘的大焦炭,塔上 2000 公厘系 50~80 公厘的小焦炭。

另一种吸收装置采用缸 8 只,缸口直径 600 公厘,高 700 公厘,缸与缸之间用直径 100 公厘陶瓷管串联,为吸收第 8 缸剩余的氯化氢气体,又设了 3 个直径 400 公厘,高 1.5 公尺陶瓷管以稀盐酸噴淋吸收。

2. 瓦缸加热分解法:用普通青磚或紅磚修一普通爐灶,将直径 60 公分、高 55 公分的泥缸安到火力最集中的地方,作为分解氯化鎂的容器,将滴塊和氧化鎂渣各 50% 放滿泥缸(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 公分、高 40 公分的吸收缸 2~3 个,吸收氯化氢气体。

将装好的分解缸加热到 500~600°C 时,滴塊失去結晶水,氯化鎂开始分解,放出氯化氢气体随导管进入吸收缸,当温度达到 800°C 时,氯化鎂全部分解,将渣取出,每 12 小时可燒好一缸,缸燒坏后可另換。

三、产量:

1. 烟爐加热分解法,每 24 小时处理滴塊 250 公斤,生产 28% 盐酸約 160 公斤。

2. 瓦缸加热分解法,每 24 小时处理滴塊 100 公斤,生产 28% 盐酸約 35 公斤。

四、原材料消耗:按每吨 28% 盐酸約計

原料名称	規 格	烟爐法	瓦缸法
滴塊	含氯化鎂 40~45%	1.6 吨	3 吨