

1959

技術革新資料

上海科学技术出版社出版

化学工业

32



節約代用、綜合利用技術經驗

上海有机化学工业公司技术科編

以水代酒精制酚醛膠合漆·····	2
以水代液碱制亞硝基酚·····	10
二酚基丙烷工序廢酸循环使用·····	14
墨水藍節約苯胺用量·····	16
氧化鉄節約代用經驗·····	19
利用天然气試制氰氢酸初步总结·····	23
利用离子交換树脂降低廢液內苯酚含量·····	32
硫化藍廢水、廢气回收制造肥田粉、大苏打和硫脲·····	35

以水代酒精制酚醛膠合漆

一、引 言

上海化工厂第一車間制造酚醛层压板，所用酚醛膠合漆，为酚类与甲醛在碱性催化剂作用下經過縮聚反应生成树脂再溶解于酒精后而成，然后在浸膠机上將布浸以酚醛膠合漆，烘干至一定流动度后，在压机上进行热压制成层压板。在整个制造过程中，酚醛树脂先要配入酒精为溶剂，而在浸膠烘干过程中却要將酒精揮发排除，这样每天消耗很多酒精，只是作为浸膠作用媒介（不参与化学作用）。同时浸膠机烘箱内大量酒精（体揮发，与空气混合。如达到空气体积为下列数量时，有发生爆炸危險。

酒精与空气 混合的温度	0	50	100	150	200
按体积分比計 算的爆炸极限	2.56 ~11.8	2.5 ~12.5	2.25 ~12.5	2.0 ~12.5	2.0 ~12.5

酒精的閃点为 12°C ，极易着火。因此用水全部或部分代替酒精作为溶剂，对节约及安全具有重大意义。

早在 1954 年苏联伊薩可夫專家向我厂建議試用酚醛部分水溶液或乳化水溶液作为层压板之膠合漆。我厂当即在試驗室及車間扩大作了些試驗，偏重在用燒碱液为接触剂，結果由于燒碱作催化剂的酚醛水膠，用布上膠后极易受潮，制成膠布不硬，压制的层压板电性能低落而暫告停頓。

1956 年伊薩可夫專家再度提出酚醛低級縮合物（酚醛水膠）作为机械用层压板之膠合漆。酚醛低級縮合物是以苯酚

甲醛在碱性催化作用下，在 50~60 °C 中溫縮聚成分子量較低的樹脂，使其在水中能夠成為一個均一的相，而不需另加溶劑。經車間實驗室多次試驗，先從機械用布質層壓板著手，在 1957 年第四季度獲得成功，正式投入生產。

層壓板的電氣性能，亦曾用酚醛水膠作擴大試驗，全部用水代替酒精的水膠，有時電氣性能比所定指標性能為低，試用數月後，質量不夠穩定。而從部分水代替酒精，所制部分的水膠卻能达到電性能指標，因此正式投入了生產。但仍存在以下缺點：

1. 縮合度比較低，游離酚大，產效比較低（比酒精膠一般低 3~7 %）。在酚醛原料供應緊張時，更應考慮平衡。

2. 低溫縮合，反應時間比較長，一般製造時間在 6~12 小時。而酒精膠則為 3~4 小時，因此設備利用率降低。

3. 粘度較稠，浸膠布膠紙含膠量控制在 50 % 以下比較困難，膠粘度大以後滲透性比較差，如再用不煮練細布作填料，所制層壓板容易脫層剝開。

4. 在天熱時儲放時間較短，在 1~2 天後，有時有水析出，增加浸膠困難。平常要求制出水膠，隨做好隨用掉，儲放不超過 10 天。

5. 腐蝕性大，因含游離酚及低揮發物質多，遇皮膚接觸要腐蝕；在浸膠烘乾時氣味比較濃。

針對以上缺點，進一步研究改進和提高，仍屬必要。

二、酚醛水膠

酚醛水膠的試制，試驗室中在三口瓶中制取小樣，尋求

合适的碱性催化剂，酚醛配比，反应温度及时间，制成水膠后先做以下檢定，来判断它的实际应用上可能性：

1. 聚合时间（130℃）：根据我厂經驗，膠液聚合时间在 20~40 分时间，浸膠应用最为合式。

2. 得率及固体含量：测得固体含量后，可自产量中計算出固体树脂得量，以所用酚重量为基数，算出得率，一般希能达到 105 % 以上。

3. 粘度：粘度大小直接影响浸膠，控制在 0.5~3 泊为恰当，粘度过大，浸膠困难。

4. 儲放情况：儲放后有否水分出，树脂有否硬結。

經過以上檢定，認為树脂稳定，得率尚高，粘度、聚合时间适合，可扩大試驗并浸膠，压制层压板檢定其性能。

1. 試驗經過：

苯酚甲醛的縮聚反应以制造机械用层压板的探索，苯酚質量稳定，并无同素异形体。我厂制机械用层压板均采取苯酚甲醛树脂的酒精溶液，制造水膠先从此着手，經過几次試驗后确定酚醛配比，按原配方不变，即分子比为 1:1.14，多加甲醛增加得率不显著，所以选择催化剂，調整其用量，及不同反应温度，选代表性的几个試驗，綜合如下：

（一）氫氧化鈉为强碱，树脂在氫氧化鈉溶液中溶解度較大，树脂不易分层，要保持树脂在水膠内的稳定性，加入少量氫氧化鈉与鈣液共用作为催化剂，試制編号 #15，操作方法为按配方在 20 分鐘內將反应物升温至沸騰，迴流 30 分鐘，冷却至 85℃真空脫水，在抽出水 5 公斤后停止。

（二）单独用鈣液作催化剂，保持反应温度在 50℃，用混

表 1 酚醛水胶配方及性能檢定表

試 制 編 号	#15	#21	#22	#23	#31	#32	#33	#34
配 方:								
苯酚	100	100	100	100	100	100	100	100
甲醛(重量比37%)	100	100	100	100	100	100	100	100
鉍液(重量比25%)	2.5	6	12	9	9	9	9	9
燒碱(重量比30%)	0.8	—	—	—	—	—	—	—
氢氧化鋁	—	—	—	—	—	—	—	—
縮聚溫度	95~100°C	50°C	50°C	50°C	50°C	50°C	60°C	60°C
反應時間	30分	約 6 小时	約 6 小时	約 6 小时	6 小时以上	6 小时	3 小时	2 小时20分
水膠性能:								
固 体 含 量	61.3%	63%	82%	72%	—	—	70%	74.1%
得 率	—	105%	106%	105.6%	97.5%	106%	104%	109%
聚合時間(130°C)	34.5分	49分	31分	27分	26分	34分	26.5分	26分
粘 度 泊 或 尼 尔 克 (秒)	0.8泊	0.7泊	—	0.9~1.2泊	3秒	11秒	6.5秒	11秒
游 離 酚	—	16.8%	19%	23%	—	—	—	—
備 注 情 况	仍為透明液体		粘 度 变 化 快		67秒	32秒	25秒	66秒
一 个 月 后 尼 尔 克 (秒)								

濁度为 60℃来测定縮聚終点，达到后，減压脫水，以树脂达到透明来控制脫水終点，即行冷却至 35℃以下。試制編号：#21，#22，#23（不同錒液用量）。

（三）以氫氧化鋇（ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）与錒液共用作为催化剂，保持反应温度在 50℃或 60℃，以混濁度 60℃测定縮聚終点，达到后，減压脫水，以树脂达到透明状态即行冷却。試制編号：#31，#32，#33，#34。

（四）浸膠与压制，与酒精为溶剂的酚醛膠合漆相同。

2. 討論：

（一）以氫氧化鈉与錒液共用作催化剂，所制得酚醛水膠，水溶性比较好，儲放時間較長。但在浸膠过程中所制得膠布极易受潮，浸膠机出来膠布发軟，切布时有困难，以压制帆布質层压板与机械用較低牌号 TT 对比，除抗弯强度不够外，冲击强度亦低，膠布受潮后压制的层压板机械性能亦有影响，試耐电压性能更显著低落。因此这项水膠未加采用。

（二）以单独錒液为催化剂，用低温縮合，反应時間很長，制成水膠得率稍低，一般在 105~109%。制造該项水膠出料温度必須控制在 35℃以下，否則放料后借本身热量会繼續作用，甚至愈来愈熱，整个硬化。水膠的粘度比较大，在尼尔克 23 秒（酒精溶液酚醛树脂尼尔克粘度不到 30 秒）。儲放中变化較快，尤其是热天最好能加 5~10% 酒精作为稳定剂。粘度太厚，浸膠时较为困难，要达到膠布含膠量 $43 \pm 3\%$ 必須將挤压輥压得很紧。此项层压板能符合电性能要求規格。

（三）以氫氧化鋇与錒液共用作催化剂，較单独用錒液者为好。配方中加入少量氫氧化鋇，能增加树脂在水中的稳定

性。此种水膠初制粘度亦比較小，尼爾克 10 秒左右，即使儲放一個月亦只 30~70 秒，上膠時与普通酒精膠無多大區別。制成層壓板性能完全符合機械用較高牌號 ПТК，我廠自 1957 年第四季度採用以來，已有一年多，產品質量極為穩定。在大量生產過程中，所使用氫氧化鋁用量及質量須加重視，因氫氧化鋁放空氣中易吸收二氧化碳而成碳酸鋁，減弱接蝕能力，在壓制成層壓板機械強度上經緯方向相差懸殊（此情況較酒精膠為嚴重）。壓制薄板撓曲度大，亦值得注意。

3. 經濟價值：

（一）樹脂得率：酚醛酒精漆 平均 112%（固體含量 62%計）

酚醛水膠 平均 107%（固體含量 70%計）

（二）酒精用量：酚醛酒精漆 平均每噸 300 公斤

酚醛水膠 平均每噸 50 公斤

（三）經濟效果：①制取一噸固體樹脂，用酚醛酒精漆制，所需酚醛酒精漆 1,615 公斤；如用酚醛水膠制，所需酚醛水膠 1,430 公斤；節約酒精 113 公斤。②從得率中看出平均酚醛水膠要比酚醛酒精漆少 5%。③以每公斤固體樹脂 4 元，每公斤酒精 1.38 元計算，制取一噸固體樹脂節約 370 元。

4. 甲酚甲醛的縮聚反應以製造電氣用層壓板的探索：

在應用苯酚甲醛縮聚反應所制層壓板的基礎上，進一步試制甲酚甲醛的縮聚反應以製造電氣用層壓板，試制所用酚與醛配方比仍為 1:1.14，所用甲酚為鞍鋼供應，催化劑用不同量的氫氧化鋁，將部分試驗列表於后。

表 2 甲酚甲醚的縮聚反應試制各種水膠配方及性能比較表

試制編號	#103	#107	#115	#125	#128	#131	#135	#137	#147	#154	#156	#160	#165
配方:													
甲酚	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115	115
甲醚(重量比37%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
氫氧化鈉	1	1	1.33	1	1	1	1	1	0.7	1	1	1	1
鈉鹽(重量比25%)	0	0	0	2	4	6	8	0	8	8	8	8	8
第一次迴流溫度°C	70	70	80	70	70	70	70	50	70	80	60	60	80
第一次迴流時間	1:50	3:30	0:50	2:30	2:30	1:40	2:0	5:00	2:00	0:45	3:00	1:50	0:35
迴流溫度°C	80	95	95	80	80	80	80	—	99	90	85	—	80
第二次迴流溫度°C	—	—	80	70	50	70	70	—	—	60	—	—	60
第二次迴流時間	—	—	1:00	0:40	1:00	1:00	1:00	—	—	2:30	—	—	3:00
制或水膠性能													
固體含量 %	70.1	71	76	70.3	74.6	75.3	76.3	77.3	73.6	78.2	71.6	76.2	70
得率 %	100	102.3	108	102	106	109	107	101	106	111.5	105	105.3	106
熱固時間	18' 40"	21'	15"	20'	25'	27' 50"	30'	39' 40"	27'	28'	30'	24'	30'
沸騰粉	33.1	32.6	25	29	29.5	39	21	37.6	29.8	27.3	33.5	25.7	25
粘度(尼爾克(秒))	12"	12"	30"	17"	22"	27"	48"	120"	20"	23"	15"	48"	15"
簡評	熱固快 得率低	得率低	熱固太 快	得率正	熱固 得率均 較合用	固 得率均 較合用	粘度較 大	粘度太 大	粘度太 大	得率正 常	得率正 常	得率正 常	得率正 常

(一)以不同用量氢氧化鋇并改变鋇液用量及操作方法进行，將甲酚、甲醛及氢氧化鋇混和后在 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 迴流，到混濁度为 $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 时，冷却到 45°C 加入鋇液在 30 分鐘内升温到 70°C ，再作第二次迴流 1 小时，到 3 小时再行抽空脫水至树脂达到透明状态即行冷却。

(二)根据以上試驗結果認為 #165 制造酚醛水膠性能比較稳定，因此在 1958 年 3 月份以后陆續进行电工用布質层压板及紙質层压板的扩大生产。为求制成水膠更形稳定起見，制造时另加入 10% 左右酒精作为稳定剂。在 400 升反应鍋中操作。

配方：甲酚 184 氢氧化鋇 ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 1.6
 甲醛 160 鋇液 12.8

操作：

(1) 生产前 1 小时，將 1.6 公斤氢氧化鋇溶解于 1.6 公斤清水中，加热至 60°C 左右，待氢氧化鋇完全溶解。

(2) 甲酚与甲醛混合液打入鍋中（不加鋇液），然后將溶解好的氢氧化鋇溶液，从取样口加入鍋中（加入时注意勿使氢氧化鋇溶液倒在鍋外）。加热升温到 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ ，保持 35 分鐘使氢氧化鋇起第一次迴流，縮合，然后冷却至 $45\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 冷却到 $45\sim 50^{\circ}\text{C}$ 后加入鋇液，加完后在 $25\sim 35$ 分鐘内升温到 $60\pm 2^{\circ}\text{C}$ 开始迴流。保持迴流 3 小时。

(4) 迴流停止后，即逐漸調节真空度，减压脫水温度，保持在 $55\sim 65^{\circ}\text{C}$ （脫水时注意勿使反应物抽出于冷凝器中）。脫水至 $80\sim 90$ 公斤即行停止。停止抽真空后，加入約 20 公斤酒精，然后攪拌冷却到 35°C 出料。

上海化工厂

以水代液碱制亞硝基酚

改革过程

亞硝基酚系我厂制造硫化藍的重要中間体之一。在原来的制造过程中是要用液碱来溶解苯酚，再溶解入亞硝酸鈉，然后与稀硫酸在低温时起亞硝化反应。液碱在这过程中，仅起着苯酚的溶解作用。此外并多消耗些硫酸。其生产方法先将苯酚（100%330公斤）以氫氧化鈉（30%234公斤）水（1.5吨）和亞硝酸鈉（100%300公斤）溶解制成苯酚鈉溶液，另外將硫酸（100%516.8公斤）配成約30%的淡酸，然后，將此二溶液以一定的比例，加入預置有1吨冰和700公斤水的亞硝化反应桶內。作用时不断投入碎冰，以維持温度不超过 1°C 。至酚液將加完时，才允許逐漸上升到 5°C 左右。全部酚液加料时间为3小时45分，淡酸加料时间为4小时45分。同时酚液加完后，再將10%亞硝酸鈉溶液300公斤緩緩加入，在 $5\sim 7^{\circ}\text{C}$ 攪拌2小时（从酚液加完算起）。然后用水過濾，以清水在甩水机上洗滌，至濾液澄清。产量約550公斤，湿漿狀物合100%計360公斤。

溶解苯酚所以要用碱水的道理，是因为苯酚在水中的溶解度很小。因而先将苯酚溶解成苯酚鈉。当它被加入于反应混合物中时，立即被硫酸中和析出，成活泼性很强的初生結

品，而达到进行亚硝化反应的目的。问题是既然苯酚在反应时总要析出，而碱水的作用只不过是在加料的过程中使苯酚成为均匀状态参加反应而已。那么是否可利用少量水溶解在大量苯酚的水——苯酚溶液进行加料呢，理論上是可以的，于是就进行試驗，采取亞硝酸鈉溶液、淡酸、水——苯酚溶液三液并加的方法，經過十几次小試驗，証明这个方法确实可行。于是投入大型生产。实践肯定了它的产率和成品質量与用液碱溶解的完全一样。

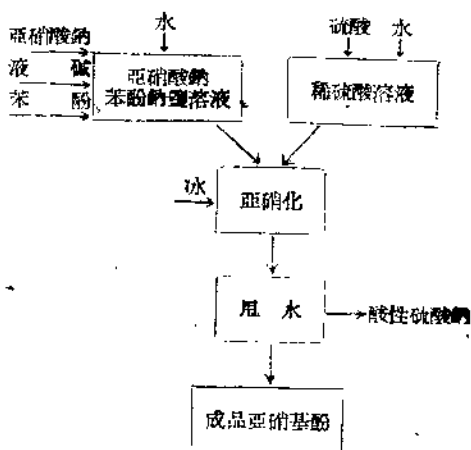
最初試驗是遇到困难的，首先是产生大批黑粒，其次是产品經不起久置而颜色发黑。但經過鑽研，发现多用一些酸，同时加酸先跑一步（即始終保持酸較多过量）以及加快搅拌和少加勤加碎冰的办法，終于克服了上述缺点。

改革后的操作法

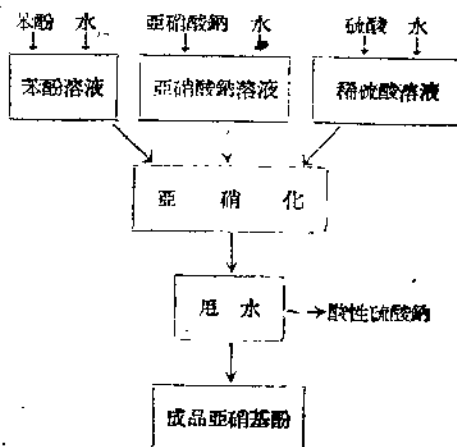
將苯酚 330 公斤(100%)加水 82 公斤配成苯酚溶液；另將亞硝酸鈉(100%) 300 公斤和水 550 公斤配成第一部分亞硝酸鈉溶液；另再用 80 公斤亞硝酸鈉加水配成第二部分亞硝酸鈉溶液；將硫酸(100%) 330 公斤配成約 40%淡酸。上述溶液配好后在亞硝化反应水桶中，先放水 1 吨，加冰到 0°C，稍加亞硝酸鈉和硫酸后，即以一定的比例將上述三种溶液加入，溫度維持 0~1°C，至加料最終时，可允許上升到 5°C。酚液加完后（加料時間 3 小时 40 分鐘），在 1 小时內將余下約等于总量十分之一的淡酸和第二部分亞硝酸鈉溶液加入，溫度允許逐漸上升到 6~7°C，搅拌 1 小时后，在 7~8°C 进行甩水分离。在甩水机上水洗至濾液澄清，产率及質量同原法。

改革前后制亚硝基酚流程的对比

改革前:



革新后:



改革前后经济效果的对比

1. 革新前的配方:

苯酚 330 公斤

亞硝酸鈉 330 公斤

液碱 30% 234 公斤

硫酸 100% 516.8 公斤

2. 革新后的配方:

苯酚 330 公斤

亞硝酸鈉 330 公斤

液碱 —

硫酸 100% 330 公斤

以水代液碱制亞硝基酚每批可节约30%液碱 234 公斤, 100%硫酸 186.8 公斤。全年以生产亞硝基酚 700 批約 252 吨計算, 可以节约液碱30%163.8吨, 硫酸100%130.76吨, 大大地減低了硫化藍的成本。

上海華元染料厂

二酚基丙烷工序廢酸循环使用

廢酸循环使用試驗及投入生产过程

二酚基丙烷生产过程中，需要大量硫酸，每生产1吨二酚基丙烷需要濃硫酸約5吨。过去大量廢酸未加利用，都作为下脚出售。1958年上半年，曾經試圖用廢酸代替濃硫酸进行生产，由于条件掌握不够，結果試驗沒有成功，于是沒有再考虑利用。

1958年第四季度，在大跃进的形势下各方面对硫酸需要量大大增加，影响到二酚基丙烷的原料供应、同时厂中的廢酸仍作下脚出售，存在着严重的浪费现象。为了解决这个问题，党组织及时地发动群众提出节约代用的口号，重新考虑廢酸使用问题。经过試驗，用廢酸制成的二酚基丙烷合成的树脂，对树脂性能沒有影响，投入了生产，不仅解决了我厂硫酸的紧张情况，使生产正常，而且节约了大量硫酸供給其他用途。

廢酸循环使用前后經濟效果对比

1. 回收廢酸数据：

(1) 按舊配方每公斤二酚基丙烷需要92%濃硫酸

3.35公斤

(2) 回收得总量的40%相当于92%濃硫酸

1.42公斤

(3) 按每吨环氧树脂消耗0.74吨二酚基丙烷计,

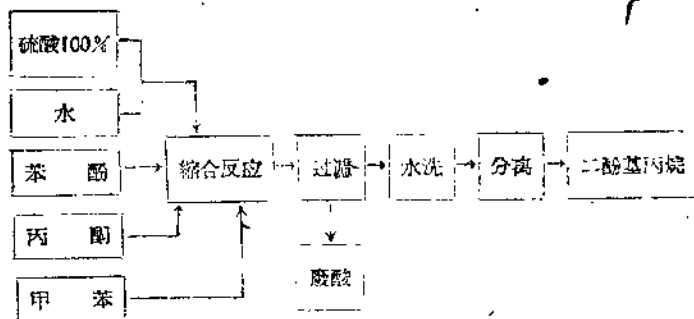
原来每吨环氧树脂需要92%硫酸 2.62吨

(4) 回收得90%硫酸 1.05吨

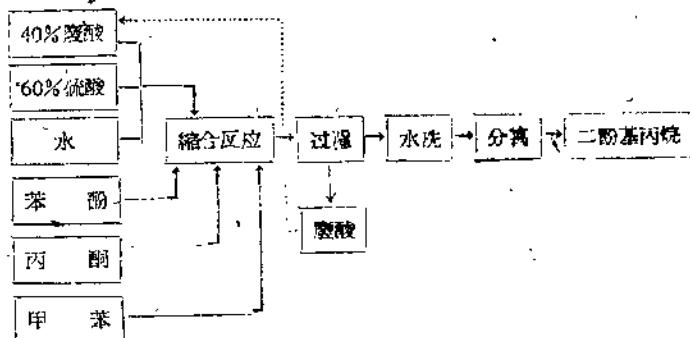
2. 经济价值:

废酸循环使用, 生产一百吨环氧树脂可节约92%硫酸105吨, 按每吨价格440元计算, 可节约46,200元。

原来工艺流程:



废酸循环使用工艺流程:



中国树脂厂

墨水藍節約苯胺用量

墨水藍，為三苯甲烷系染料之一種。由於溶解度大，而專用於藍墨水的配制。我廠製造墨水藍的主體原料“鹽基品紅”系依賴進口，由於所輸入的產品質量不一，因此對我廠墨水藍的生產，形成了很大的問題。不論在質量上、得量上、產量上都有一定的問題，甚至於影響了操作的掌握，造成生產成本高漲，每生產1噸，即要虧蝕一萬餘元，情況非常嚴重。

自制“副品紅”代替進口“鹽基品紅”

由於情況的存在，經上級公司的指示，以及廠內黨政領導的關心，結合技術人員的搜集資料與鑽研，經數月的試制，決定以自制更適合墨水藍製造的主體原料“副品紅”以代替一向依賴進口的“鹽基品紅”。在1958年投入了生產，用以製造墨水藍後，使原料消耗大大降低，得量方面提高了25~30%，其中主要原料“苯胺”每噸節約270公斤左右，並節約酸析時的鹽酸1,180公斤以上。

第一次改革配方“從色基比例9倍改為6倍”

在墨水藍製造中，除主體原料“副品紅”外，苯胺亦為主要原料，而且在配料時用量很大。苯胺在“縮合”（苯基化）工序時，配料比例為品紅的9倍，待反應完成後，加入鹽酸，

將未参与反应的苯胺，成鹽酸苯胺，同时析出醇溶藍（Spirit blue），過濾后，以消石灰中和而再行回收。苯胺多用理由是①反应时充作溶剂，使反应进行順利；②在酸析醇溶藍后，可使杂质溶解濾去，但多用苯胺則在酸析时势必多加鹽酸。同时在回收时苯胺也受一定的損失，比例大，損失亦大，因此感到是一个可以研究的问题。当时即进行减少配料比的縮合研究，經数十次的反复試制。在小样时尙无大困难，但进入工場，則在酸析时有严重結块現象，不但操作困难，而且影响了成品的質量。

在改用副品紅为原料时，經与工人共同研究，再行进入車間試制，虽然情况較好，但尙时有結粒現象，經工人同志根据操作經驗，提出①加快酸析时的攪拌速度；②放低攪拌器。同时吸收天津制造墨水藍的高温酸析經驗，实施后彻底解决了結粒現象，使配料改革得以成功。由于苯胺的减少，相应的减少了回收时的損失，同时亦节约了酸析时大量的鹽酸，每吨成品节约苯胺 360 公斤，30%鹽酸 1440 公斤。

进一步改革配方“从色基比例 6 倍改为 5 倍”

通过上述改进，認為色基比例从 9 倍减到 6 倍，那末 6 倍减为 5 倍是否也可能？当时技术人員思想有顧慮，認為再减少，在操作上恐怕有问题，不大敢尝试。后在领导的支持下打破顧慮，配合車間以 5 倍的配料进行試制，并严格控制操作，又减少苯胺的配料比。每吨成品又节约苯胺 120 公斤，鹽酸 480 公斤。

改进苯胺回收提高回收率10%以上