

內 容 簡 介

各印染厂正在千方百计克服化工原料供应困难，設法自制化工原料。本書是为了交流这方面的經驗，根据 1958 年 12 月全国印染針織技术革命經驗交流會議上介紹的有关土法制造化工原料的資料編輯而成。它扼要地介紹了用土接触法和塔式法制造硫酸，用路布蘭法和氨碱法生产純碱，用鋅粉和廢鉄粉制造保險粉，以及制造亞硝酸鈉、亞硫酸氫鈉和硫酸鋅等的方法与試制情况。

土法制造印染用化工原料

紡織工業出版社

目 录

土法制造硫酸.....	(8)
(一)土接触法生产硫酸	(3)
(二)塔式法生产硫酸	(5)
亞硝酸鈉制造方法.....	(7)
土法制造純碱	(12)
(一)路布蘭法.....	(12)
(二)氨碱法	(16)
土法制造保險粉.....	(25)
(一)用鋅粉制造保險粉	(25)
(二)用变鉄粉制造保險粉溶液.....	(30)
土法制造亞硫酸氫鈉.....	(40)
利用制保險粉的副产品碳酸鋅制造硫酸鋅.....	(42)

土法制造硫酸

(一)土接触法生产硫酸

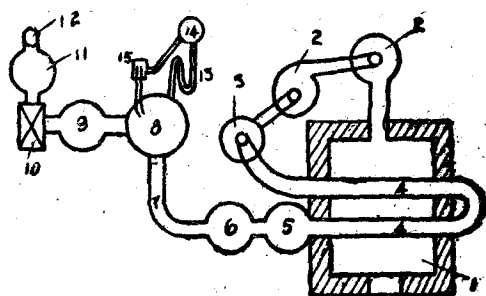
无锡丽新纺织印染厂

硫酸分子式为 H_2SO_4 ，是一种强酸，在印染生产中广泛使用于漂练方面的退浆、去碱等酸处理，印地科素染料的显色和纳夫妥防染印花等后处理。生产方法有铅式法、塔式法（都称为亚硝基法）和接触法，一般都是大型生产。我厂为了解决硫酸供应不足困难，最近采用以陶器为主利用废料做的接触法硫酸设备，已生产出 98% 的硫酸，计划日产量约 400 公斤。我们采用的生产过程如下：

1. 焚矿——普通燃煤的反射炉。
2. 除尘——二道旋风除尘（用瓦缸对合制成）。
3. 干燥——陶管填圈干燥塔。
4. 气体加热——采用报废烧毛圆筒，利用矿炉加热。
5. 转化——利用染料桶作转化器。
6. 三氧化硫冷却——旧铁管。
7. 吸收——陶管吸收塔。

流程平面图：

1. 烘爐，將除尘器上管开封，用微火烘爐約 2~3 天，使爐身干燥。
2. 用无烟煤或焦炭升温，封掉除尘器上的烟囱口，开鼓风机使转化器温度升到 $400^{\circ}C$ 以上，然后加入钒触媒約 0.2 米³，繼續升温到 $440^{\circ}C$ 。
3. 开始时投矿量每小时为 25 公斤，待转化率正常时，每



1. 矿爐 2. 施风除尘 3. 干燥塔 4. 加温管 5. 6. 轉化器 7. SO_3 冷却管 8. 吸收塔 9. 焦硫濾沫器 10. 鼓风机 11. 焦濾器(廢气处理) 12. 放空窗 13. 酸冷却 14. 貯酸缸 15. 循环泵

2 小时加入 50~70 公斤。投矿后即开酸泵使酸液循环。

正常生产操作：

1. 每 2 小时加矿一次，每次 50~70 公斤，加矿前先通爐渣，加矿后即用泥把爐門封好，动作要快，以保持爐气稳定；

2. 轉化器的温度控制在 440°C ~ 550°C 之間，勿超过 600°C 以防鉬触煤熔化，第一轉化器的温度用保温层来調节，第二轉化器用缸底空气考克調节；

3. 每小时檢查轉化率一次；

4. 經常檢查酸泵是否正常和气体及酸的冷却程度，保持进吸收塔的 SO_3 温度在 100°C 左右和循环酸温度在 40°C 下，使酸液暢流；

5. 經常檢查风泵是否正常和各道风压是否保持一定标准；

6. 酸液濃度控制在 98%，发烟时加入稀酸至剛无烟为宜，如有沫时是低于 98% 的現象，应作調正，貯缸过滿时灌瓶。

停車：

1. 停止投矿，待轉化器温度下降至 200°C 时，即將鉬触煤取

出裝桶，然後關閉酸泵和鼓風機，停止送入冷卻水；

2. 清除礦渣，清潔坊地；

3. 將酸液灌瓶加封。

幾點體驗：

1. 由於黨的正確領導和教育，使全體人員認清了形勢，明確了方向，破除了迷信，克服了物質上的困難，創造了以缸代鍋、以土上馬的方法；

2. 在設備上採用普通反射爐焚礦，證明適合燃粉礦、塊礦和低品位礦等。施風除塵的效果好，佔地小，溫度高；

3. 在控制條件方面，轉化器的溫度對 SO_2 的轉化有很大關係， SO_3 的吸收與酸的溫度和 SO_3 的溫度關係很大，因此不宜過高；

4. 在吸收塔中淋洒處的上部，必須堆 20 厘米厚的焦碳層，在鼓風機前裝焦爐器，以防酸霧由鼓風機中濺出；

5. 在鼓風機後裝一小塔，淋洒 Na_2CO_3 處理未轉化的 SO_2 ，這樣對環境有利，同時又可得到 NaHSO_3 的副產品；

6. 在操作上爐門和進風洞必須嚴密泥封，以保證礦石燃燒正常，爐氣穩定；

7. 土接硫的設備是符合投資少、操作簡、生產快、質量好的方針的。我們全部投資約 3000 多元，其中鈦觸媒 0.2 米，約佔 1000 元。一套設備約 2~3 人就能操作，產酸能達 100%。

(二) 塔式法生產硫酸

常州益丰昌染廠

1. 主要設備：貯酸缸

15 只

直徑 50 厘米的缸 8 只迭成一塔，9 塔共 72 只

直徑 5 厘米陶環

20000 只

直徑 18" 陶管

15 只

青磚

20000 块

鉄(爐排爐)

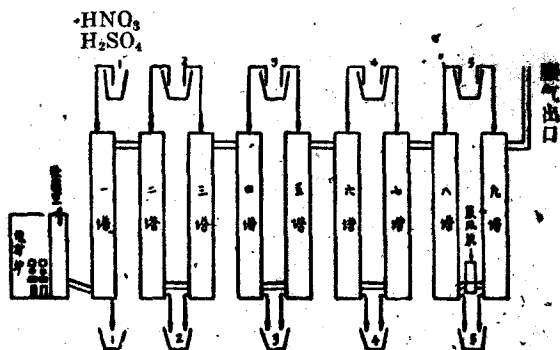
300 公斤

鼓風機

1 台

2. 生产能力每套折合 100% 硫酸 240 公斤
3. 投資: 每套設備 4000~4500 元(房屋不包括在內)
4. 劳动力: 每班需操作工 5 人
5. 基建時間: 10~12 天
6. 原材料消耗定額(按日產 100% 硫酸 240 公斤計算)
 黃鉄矿(含 S 量 30~40%) 300~350 公斤
 硝酸(98%) 8~10 公斤
7. 佔地面积: 200~300 米²
8. 生产流程图:

塔式法硫酸流程图



- (1) 外輸 一塔流出酸, 一部分为成品, 一部分加入上 5 号缸; 八、九塔流出酸加入六、七塔, 一部分本身循环; 六、七塔流出酸加入一塔
- (2) 内輸 四、五塔出酸加入二、三塔, 二、三塔出酸加入四、五塔
- (3) 一塔为成品塔, 2~4 为塔生成塔, 5~9 为吸收塔

亞硝酸鈉制造方法

上海新丰印染厂

制造亞硝酸鈉的主要原料是液氨、燒碱。液氨加热蒸发，过爐后与适量的 200°C 左右的热空气混和，再到 $750^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的触媒氧化燃烧，氧化成氧化氮。所生成的氧化氮气体，一面冷却，一面氧化至 30°C 左右进吸收塔，用燒碱来吸收三氧化二氮，即成亞硝酸鈉。

I. 全套主要生产設備有以下几个部分

1. 氧化爐：

氧化爐为全部設備重要組成之一，总高 2.27 米，上部为鋁質的气体混合器，直徑为 0.1 米；下部为不銹鋼做成的氧化室，直徑为 0.52 米。底部成漏斗形，鋁网与鉄鉻触媒位于氧化室中部。

气体混合器共采用三种混合器，以使氨与空气能充分混合均匀。最上的一个为直徑 6 毫米的鋁管，中通氨气，管外为空气，氨流出細鋁管时气体膨胀，这时与空气混合作用很大。中間的一个混合器为回旋形的叶板，固定于器壁上，已經初步混合的气流經此即成回流而起混合作用。最下一个混合器，为兩吋厚的 2 厘米瓷圈，一方面起混合作用，一方面起過濾作用，去除油类等杂质。

2. 預热器：

主要使空气預热，有利于氨氧化。預热器全長 1.96 米，直徑 0.3 米，是圓筒形的，热交換面积为 3 米^2 ，内部由 18 根爐鋼管組成，氨氧化后的高温气体，即进入預热器进行热交換。

3. 鼓风机：

鼓风机系蘆次鼓风机，要求风压在 2 米水柱以上，风量每小时 350~400 米³，风量大小，直接关系到成品产質量。

4. 廢热鍋爐：

利用氧化氮混合气体的余热燒水汀，以供給液氮蒸发用。鍋爐全長 2.8 米，直徑为 0.5 米，热交換面为 12 米²，全部材料系普通鋼板爐鋼管制成。

5. 冷却器：

快速冷却器全部系不銹鋼板卷成的直徑 5 厘米的管子組成，共計長 2.13 米×30，全部冷却面积为 10 米²，成三排排列，上面洒水，以至冷却。

6. 吸收塔：

吸收塔采用鼓泡式的，高 9.5 米，塔身直徑为 0.356 米，其中每隔 0.45 米裝塔板一块，塔板自由面积是按 10、9、8 比例分配的。吸收塔材料：塔頂和塔底系不銹鋼，中部全系 6 毫米鋼板卷成，目前上部泡沫高度可至 24~30 厘米左右。

7. 貯碱槽：

为了節約鋼材，貯碱槽采用鋼筋水泥的，槽內砌瓷磚，效果良好。

8. 触媒：

本厂采用的触媒为一張鉑网(网絲直徑 0.09 毫米，每平方厘米 1042 眼)和十厘米厚的鉄銻触媒。接触温度控制在 750~800°C，氨濃度以体积比計算为 9~9.5%。剛开爐时轉化率約在 94% 左右，經過 10 天的作用，目前轉化率在 92~93%。

鉄銻触媒系自制，采用 99.99% 的电解鉄与 99.95% 的金屬銻，用 30% 硝酸(化学純粹)溶解以后，再用 10% 氨水中和沉淀，過濾洗滌，洗清硝酸銨，將沉淀烘干磨粉，再將此物于 700°C 焙燒四小时后軋片，軋成的片子必須具有一定强度方可

使用。

9. 液泵:

碱液循环泵亦系主要附件之一，液泵揚程要高，普通液泵不宜采用。馬達轉速要在 2800 轉方可使用，否則不能將碱液送至塔頂。

設備材料選用注意点:

1. 为了保持鉑网清潔，空气管路全部采用鋁管不用鉄管；
2. 預热器材料，最好采用不銹鋼。本厂的預热器，外壳采用不銹鋼，内部小管为爐鋼管，在进氧化爐前添裝空气過濾器；
3. 廢热鍋爐全部采用普通鋼材，唯出口处气体温度須在 $160^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 左右；
4. 冷却器全部采用不銹鋼，亦可采用其他耐腐材料代替；
5. 选用“配更”要特别注意：所有供氨管路、低温空气管路全部采用橡皮配更；高温部分的配更如氧化爐，預热器部分均采用石棉紙板配更；廢气鍋爐直到进冷却器均采用經石蜡浸过的石棉紙板配更；出冷却器进吸收塔部分均采用聚氯乙稀軟板配更；吸收塔部分，全部为紅紙箔。

II. 本厂全套設備存在問題及改进

本厂全套設備，虽經各方面大力协助，經過一个多月生产，仍然有很多可以改进的地方：

1. 进空气管路全部由鋁質制成，管徑为 3 吋，气流速度太大，管子发热，可改为 4 吋管路。
2. 開車时，空气預热器为电加热器，容量虽已 12 瓩，但仍然太小，預热時間太長，可考虑改进。
3. 本厂預热器中的热交換器管子，系爐鋼管組成，很容易氧化成疏松的鉄锈，随着气流至鉑网上，在高温下与鉑网作用，使鉑网中毒。在出預热器处添裝过滤器后情况大为改善。

4. 預熱器的熱交換面積，本廠為3米²，據實際使用，面積太大，可酌情減至1.8~2米²左右即夠，全部材料可採用普通鋼板。

5. 出預熱器，測量空氣溫度，承插溫度計處恰為冷空氣支管口，地位不當，可酌情增高。

6. 廢熱鍋爐，熱交換面積為12米²，亦可減至8米²左右。

7. 快速冷卻器，全係不銹鋼板卷成。不銹鋼板不易採購，可將上部27根不銹鋼管全部採用玻璃管，彎接處用聚氯乙稀硬管代替，以資節約。

8. 塔底安裝較低，可酌情提高，以增加吸收後的鹼液下流速度，減少塔底積水。

9. 經測定在正常運轉情況下，鹼液每循環一次，濃度減低40克/升。本廠最初產品，為了保護塔板不受腐蝕，游离鹼很高，最近改裝和添裝了鹼槽循環管路，每次出料前的最後一次循環，將下流鹼液流入另一鹼槽，就在這一槽中添裝了液封管，產品游离鹼可降低到15克/升左右，大大節約了燒鹼用量。此項措施必須備有三只鹼槽，方可使用。

10. 供氮部分的貯氮箱，容量太小，氣壓常常變動，同時一旦操作不便，經常引起斷氮停車事故。

11. 快速冷卻器全係不銹鋼管，法蘭為普通鋼材，裝配時不銹鋼管要翻邊，以防法蘭腐蝕。

土法制造純碱

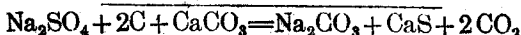
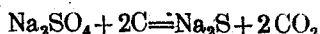
(一)路布蘭法

济南人民染織厂

純碱(碳酸鈉)不仅是印染厂的主要化学材料之一,它还用于冶金、国防、玻璃、肥皂、制革、医药等工業,又是制造燒碱(氫氧化鈉)和氯化鈉等的原料。制造純碱的原料是芒硝(硫酸鈉)、石灰石(碳酸鈣)、煤末三种。芒硝在国内大部分地区都有天然出产,石灰石及煤末几乎到处都有,这样可以就地取材,就地制造,而且設備簡單,投資少,收效快,技术条件容易掌握,不需要电力。印染厂自己制造純碱,所产的純碱水可以直接用于生产,也可用来加石灰制造燒碱,这样可以省去縮濃、煅燒兩道工序,使成本大大降低。

1. 制造原理及原料的选择

土法制造純碱,实际上就是洋法制碱的路布蘭法,它的化学反应是:



这一反应都是固体,必須在較高温度熔融的状态下才能作用完全,所生的二氧化碳从烟道跑走,爐中只有純碱与硫化鈣的混合物及殘留的石灰炭粉等。由于硫化鈣不溶于水,因此可以用水浸取,把純碱溶于水中分离出来,經過蒸发、結晶、煅燒后即可得到純碱。

由于其化学反应是固体反应,为了使其相互間作用完全,所有原料的粒度愈小愈好,尽可能不用湿料,以免影响爐内

温度。

芒硝是白色晶体，比重为 2.671，熔点为 888°C。一般从地上初扫的芒硝含水较多，必须经过曝晒或烘焙，变成无水硫酸钠后方可投入生产，其含量一般在 90% 左右。

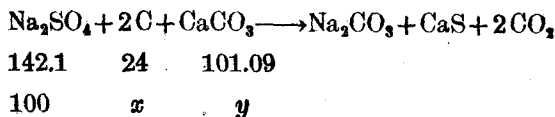
石灰石的主要成分为碳酸钙，含量 93% 左右，当加热至 825°C 时分解成氧化钙与二氧化碳。

煤末以灰分少、含硫小的无烟煤较好，有条件时采用木炭粉则更好，因木炭粉不含硫，且含固定炭较多，在粉碎时较为方便。

石灰石与炭末均用粉碎机或石碾粉碎成 100 目左右的粉末，便于起化学反应，如粒度过大，不仅浪费原料，而且作用迟缓。

II. 制造过程及操作方法

1. 配方：



从理论上讲，每百公斤无水芒硝（含 90% Na₂SO₄）在化学反应中需用：

$$\text{碳 } x = \frac{24 \times 100}{142.1} \times 0.9 = 15.3 \text{ 公斤}$$

石灰石粉(93%)

$$y = \frac{101.09 \times 100}{142.1} \times 0.9 \div 0.93 \text{ 公斤} = 76.6 \text{ 公斤,}$$

但由于所用炭末须供给炉中一部分热量，同时由于固体反应较为困难，为保证芒硝全部转变成纯碱，炭末与石灰石粉均须过量使用。根据我们试验的结果以用下列比例最为适宜。100

(芒硝):75 (石灰石粉):55 (炭末)

具体配方是: 无水芒硝(90%) 30 公斤

石灰石粉(93%) 22.5 公斤

煤 末 16.5 公斤

2. 制造过程: 大致分为拌料、熔融、黑灰的处理及浸出液的濃縮和半成品的煅燒。

(1) 拌料: 按照每爐投料数, 將芒硝、石灰石粉、煤末分层加在一起混合均匀。

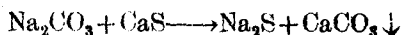
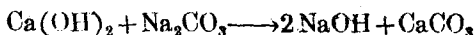
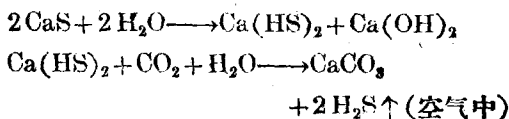
(2) 熔融: 反射爐先升火, 將爐膛燒熱, 將料投入燒成段(見 p.17 立面示意图), 同时第二批通过投料口投入預熱段, 每隔四五分鐘用長柄鉄扒均匀攪拌一次, 待爐溫升至 $800^{\circ}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 时芒硝逐漸熔融, 石灰石粉逐漸分解。由于有过量的炭存在, 石灰石粉所放出的 CO_2 被C还原而成CO, 故此时爐口发生藍色火焰, 約經30分鐘左右, 粉末逐漸軟化成稠漿狀的熔融体, 这时必須极力翻動, 再过几分鐘, 熔融体的表面发生象蜡燭一样的黃色火焰, 表示芒硝已反应完成, 用鉄扒扒出熔融物, 放入鉄鍋或鉄桶中听之自然冷却。第一批出料后即將預熱段的第二批原料扒至燒成段, 再將第三批料投入預熱段, 这样反复进行, 可以縮短每批的作用時間,

燒成时反应爐的溫度以 $900^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 最为适宜, 过低作用困难, 过高不仅浪費原料, 且因石灰石粉分解过速, 来不及与硫化鈉起作用而降低其轉化率。如在爐中作用時間过長, 黑灰中的 CO_2 完全逸出时, 黑灰不是多孔性的物質, 浸出純碱困难, 同时一部分 Na_2CO_3 变成 Na_2O , 会与CaS化合成 Na_2S 及 Na_2O_2 , 使成品受到損失。故在燒成段中如何掌握好溫度及時間, 实为一个主要關鍵。

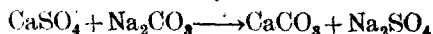
(3) 黑灰的处理: 从爐中扒出的熔融物, 冷却后成为一块

灰褐色的疏松多孔的物质，工业上称为黑灰，将黑灰击碎成大约 15~30 毫米的小块。每批可得 35~40 公斤，含 Na_2CO_3 约 36~42%（转化率可达理论量的 75% 左右）及硫化钙、石灰石和过剩的炭等。将黑灰放入柴油桶，用 50 升冷水浸泡 24 小时，并经常用木棒搅拌，静置后将上层澄清液用虹吸方法吸出；第二次第三次各加水 40 升，每次浸泡 12 小时以上，将浸液取出与第一次吸出液合并；第四次仍加水 40 升，浸泡后将浸液全部取出做为下一批第一次浸泡黑灰用（浸泡时可用木桶、水泥槽，以逆流方向浸出较好）。

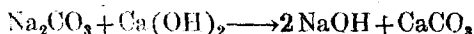
应该注意的是黑灰必须放冷后再用水浸出，否则因温度过高，在水中将发生如下的可逆反应：



且因硫化钙被空气氧化，生成硫酸钙，硫酸钙又与纯碱作用使产量减少，其反应为：



(4) 浸出液的浓缩和半制品的煅烧：将第一、二、三次浸出的澄清液合并，在浓缩前由于在浸取时黑灰中的一部分石灰与纯碱生成炭碱



故须通入二氧化碳（可从石灰窑中或烟道中引入），使之转化为纯碱，然后倒入铁制的蒸发锅中（可以安装在反射炉的烟道上用余热蒸馏），不断用铁棒搅拌均匀，浓缩后逐渐有结晶析出，把结晶放于铁丝制的滤筐中。滤筐放在蒸发锅上，使滤液仍漏

在蒸发鍋中繼續蒸发。

蒸发濃縮时，可以混合几个批号繼續蒸发，一面取出碳酸鈉結晶，一面繼續加入浸出液，但連續蒸发几个批号后，由于硫化鈉杂质逐渐增加，碳酸鈉的含量逐渐降低，因而須將全部浸出液蒸干，加入石灰石粉(用量为1:1)再行煨燒，使硫化鈉再轉变为碳酸鈉。濾管中的含水碳酸鈉放在鉄盒中，置于反射爐的燒成段，煨燒約15分鐘左右，扒出放冷，即可得到粗制純碱。如須精制时可將粗制品再溶于水中，將澄清液取出，再行蒸濃干燥后即可。每批可得含 Na_2CO_3 为68~70%的純碱18~22公斤，其中所含杂质有氫氧化鈉(約6~10%)、硫酸鈉及硫化鈉等。浸出的殘渣(硫化鈣)可以用来制造成硫磺。

III. 消耗定額 (以每吨含 Na_2CO_3 70% 的純碱計算)

无水芒硝(93%)	1.5~1.6 吨
石灰石粉(93%)	1.1~1.2 吨
煤末及燃料煤	4~5 吨

IV. 需用設備

石碾	一具	浸出槽	4 或 8 个
反射爐	一台	(水泥、鉄桶、木桶均可)	
蒸发鍋	一具	磅称	一台
長柄鉄扒	一个	浸出液貯槽	一个
篩子、鉄絲筐	各一	小平爐	一座
簡單滴定分析仪器	一套		

(二) 氨 碱 法

茂雄染織厂

純碱学名碳酸鈉，分子式为 Na_2CO_3 ，粗制的碳酸鈉为灰白色粉末，含99%的碳酸鈉，能溶于水不溶于醇。本厂用氨