

印染技術革新資料汇编

第 4 輯

染化料的土法制造和綜合利用



紡 織 工 業 出 版 社

印染技術革新資料彙編

第 4 輯

染化料的土法製造和綜合利用

本 社 編

紡 織 工 業 出 版 社

印染技術革新資料彙編

第4輯

染化料的土法製造和綜合利用

*

紡織工業出版社編輯、出版

(北京東長安街紡織工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第16號

京華印書局印刷·新華書店發行

*

787×1092 1/32 開本·1³⁰/32 印張·37千字

1960年6月初版

1960年6月北京第1次印刷·印數1~3000

定價(8)0.20元

編者的話

在紡織工業中，一個以機械化、半機械化、自動化、半自動化為主要內容的技術革新和技術革命運動，正在推向新的高潮。全國各地紡織企業，已經總結了許多的技術革新和技術革命經驗，使生產不斷地持續躍進，取得了輝煌的戰果。

為了推動紡織工業的技術革新和技術革命運動深入持久發展，我們決定陸續選擇各種技術革新和技術革命項目，並按行業分別出版下列幾種匯編：

棉紡織技術革新資料匯編；

毛紡織染技術革新資料匯編；

麻紡織技術革新資料匯編；

針織复制技術革新資料匯編；

印染技術革新資料匯編。

隨著運動的不斷發展，各種技術革新和技術革命內容，也將不斷地得到補充和發展。因此，我們所選編的資料，不可能十分完善。同時，各地紡織企業的具体條件也不盡相同。這些資料，僅供讀者參考。希望讀者能從這些資料中得到启发和幫助，並結合本單位的具体條件，創造出更好的經驗。

本社編輯部

目 录

芒硝制碱综合利用的研究·····	济南人民染厂(5)
废棉制造草酸·····	上海纺织工业学校(26)
土法生产氨基偶氮苯(棕色基0)·····	武汉市天一印染厂(41)
土法制造硝酸苯胺·····	武汉市天一印染厂(48)
野生植物“黄药子”根代用染料的研究——	兰州毛纺织厂(57)

芒硝制碱综合利用的研究

济南人民染厂

一、概 論

芒硝是天然产的硫酸鈉，世界上海岸綫較长，內陆湖泊較多的国家都有出产，据目前資料調查，当前世界上最大的天然硫酸鈉——芒硝——产区位于苏联里海的卡拉波加茲(хоработаз)海灣(黑嘴灣(чернаяпасть))，蘊藏量达数十亿吨。我国亦为世界上盛产芒硝的国家之一，在青海、四川、新疆、內蒙古、山西、云南、山东、辽宁等省均盛产芒硝，各地蘊藏量极为丰富。

芒硝的用途很广，除应用于輕工业方面的造纸、紡織、水泥、玻璃、制皂、医药等工业外，更为重要的是，它可以用作許多化学藥品的原料，如硫化鈉、純碱、硫酸、硫酸鈹等。

1958年春，根据生产发展需要，在厂党委的正确领导和关怀下，利用国内天然資源——芒硝来制碱，先后建立了两座反射炉及其相应的附屬設備，一年来我們用土法制出了大量純碱和燒碱，不仅解决了本厂生产上的关键問題(約占全厂总用碱量的36%)，而且向国内九省七十八个兄弟单位作了傳播介紹，推动了农村扫集芒硝的副业生产。通过一年多来的工作，我們从无到有，从小到大，从生产不稳定而逐步走向穩定，初步摸索了一些經驗，茲分述于下：

二、芒 硝

自然界中存在的硫酸鈉 Na_2SO_4 ，有无水硫酸鈉(又叫无水芒硝)，芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (又叫含水芒硝)，另外还有白鈉礬 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，鈣芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ，硫酸鉀石 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 等等。无水硫酸鈉是一同質多晶体，在 $32.4^\circ\text{C} \sim 233^\circ\text{C}$ 之間，为菱形結晶，超过 233°C 时变为单斜形結晶，低于 32.4°C 时，結晶为单斜形的加水化合物(芒硝密度为 $1.46 \sim 1.48$ 克/立方厘米)，其熔点为 888°C ，溶解于水，其溶解度与温度关系很大，詳見下表：

温 度 °C	飽和溶液的濃度以重量 %計	固 相
-0.6	1.96	冰
-1.2	3.85	冰 + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
0	4.5	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10	8.2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
15	11.7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
20	16.1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
25	21.9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
30	28.8	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
32.4	33.2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (菱形)
40	32.5	Na_2SO_4 (菱形)
50	31.9	Na_2SO_4 (菱形)
70	30.5	Na_2SO_4 (菱形)
100	29.9	Na_2SO_4 (菱形)
120	29.5	Na_2SO_4 (菱形)
140	29.6	Na_2SO_4 (菱形)
233	32.0	Na_2SO_4 (菱形) + Na_2SO_4 (单斜形)
280	25.3	Na_2SO_4 (单斜形)

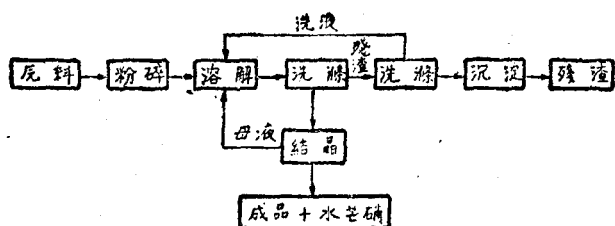
从上表可以看出芒硝在 32.4°C 时溶解度最高，通常情况下芒硝的晶体是无色透明的，在空气中风化后，外面被复一层无水硫酸钠的不透明外衣，带有苦碱味，芒硝和无水芒硝均可直接用作制碱的原料，但芒硝中含 56% 的水及 44% 的硫酸钠，为了减少运费及包装上的困难，并便于制碱时预热、煅烧的操作起见，应将芒硝经过脱水处理成无水芒硝。我国所产的芒硝有在不同地层深处的无水芒硝——芒硝及钙芒硝矿藏，有季节性从块碱地或湖泊泥沼中检出地面后的土母硝。总起来说，目前除白钠镁矾处理成硫酸钠的方法虽在苏联研究成功，但还未得到利用外，其他如钙芒硝等均可直接用之提制 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 到 98% 以上。

(一)芒硝的品位 芒硝的品位依据其中所含硫酸钠成分及其他杂质含量而定，通常可分为三级，用来作为制碱的原料时，各级品均可，但以一级品制出的纯碱成分较为纯洁，现将各级品组成要求分列如下(%)：

组	成	1 级 品	2 级 品	3 级 品
硫酸钠(Na_2SO_4)	不少于	96.5	94.0	90.0
硫酸钙(CaSO_4)	不多于	0.8	1.5	2.0
铁(Fe_2O_3)	不多于	0.01	0.03	0.05
水中不溶物	不多于	1.5	3.0	5.0
折算成氯化钠的氯化物	不多于	1.0	1.5	3.0
水份	不多于	3.0	5.0	7.0

(二)芒硝的脱水及提制

1. 钙芒硝的提制流程：见第八页图。
2. 脱水：芒硝的脱水方法很多，归纳起来不外天然脱水



和人工脫水兩種方法，茲分述如下：

(1)天然脫水法：芒硝利用天然脫水法脫水，由於其成本低，無須什麼機電設備和特殊技術，適宜於農村和分散小量的生產，其方法和技术指標如下：

將濕芒硝堆放在廣場上，高約30~40厘米，表面要堆得平坦，經1~2月後，芒硝固結成塊，完全硬化（硝堆上芒硝的單位體積重量為1.1~1.2噸/立方米，而鮮芒硝為1.0噸/立方米），固結風化後，分批用鐵鏟鏟下，一般適宜於夏季進行，所提制的成品可含無水硫酸鈉從92%到98%。

這個方法的主要缺點是占地大（每1000噸約需10000平方米的場地）、損耗多（風吹、雨淋，都會使芒硝損失，制一噸無水芒硝須用水芒硝3~4噸，而理論上只須2.27噸），含雜質多（塵埃，沙土沾染），而且時間較長（現在蘇聯卡什卡羅夫工程師提出用煤撒在芒硝堆上，可以提高脫水強度達兩倍，另外在堆放過程經常翻動，也可提高脫水效率）。

(2)人工脫水法：人工脫水法雖然方法很多，但最有價值的有熔熬結晶芒硝，熬煮芒硝溶液，不經溶化直接干燥等三種方法，其基本原理都是利用芒硝加熱到 32.4°C 以上時便溶化的特點，待芒硝加熱溶解後，無水硫酸鈉便從中析出，這時便

將沉淀物从加熱器扒出，而后繼續補充新液蒸濃結晶。這種方法的优点是脫水快、損耗小，質量比較純淨，但需要有一定設備，在進行操作中，技術條件要求較高。在蘇聯芒硝脫水已有定型設備，有用芒硝在加熱器中加熱，俟少溶化后稍加縮濃即取去脫水，將芒硝液与析出的無水芒硝分开，芒硝液中再補充新芒硝再行加熱，如此循環脫水。有用火塔將芒硝溶于水中从火塔四周流下，在流程中受熱脫去水分聚集于塔底，取出即可。在我們國內一般采用熔熬結晶芒硝法，將芒硝在平底鍋中熔熬，開始是芒硝熔化，而后便有无水芒硝檢出沉于鍋底，定时將檢出的芒硝撈出即可，但由于在鍋底会影响傳熱，甚至会使鍋底過熱受損，因之必須經常（八小時一次）將鍋底沉集的芒硝加以清掃，以保證脫水工作的正常進行。國外有些研究單位，針對芒硝檢出后沉集鍋底会影响傳熱，而研究將芒硝置于反射爐底加熱，这样可以避免以上缺點，但应用于工業生產尚有問題。

三、路布蘭法制純鹼及純鹼制成燒鹼

純鹼（又名碳酸鈉、洋鹼、碱粉）是一种基本化學原料，造紙、肥皂、玻璃、油脂、印染、食品等工業都离不开它，同時还可用来作為一些化學藥品，如硅酸鈉、硼酸、燒鹼等的原料，鋼鐵工業的脫硫更是非用純鹼不可。總之純鹼的用途很廣，為輕重工業許多部門所不可缺少的原料。當前我國的制鹼工業還不能滿足工業大躍進的要求，芒硝在我國各地蘊藏量極為丰富，利用路布蘭法以芒硝為原料制鹼，由于其生產流程簡單，操作技術易于掌握，投資少、建設快，不用電力、鋼材、水泥等

物資即可建成，因此很适应我国目前全党全民办工业的形势要求，同时用芒硝制碱后的下脚及苛化后的沉淀渣，加以研究利用后，不仅可以降低成本，而且可以生产其他化工原料，以满足生产的需要。

純碱为可溶性的碳酸盐，离子呈弱酸强碱反应，一般为白色粉状，比重在 20°C 时为 2.5325、熔点为 851°C ，有吸湿性，在空气中能逐渐吸收二氧化碳变成碳酸氢钠（小苏打），它有三种含水化合物，随着温度的变化而决定：

32°C 以下时 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$32^{\circ} \sim 35.5^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

35.5°C 以上时 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

純碱在水溶液中溶解度随着温度上升而增加，升到 32.5°C 时，溶解度最大，可达 50%，以后温度再高则水中之純碱变成带一个结晶水的碳酸钠（晶粉）（ $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），温度升高到 100°C 时，溶解度则降低为 45.5%。

（一）工艺流程 用芒硝制純碱的方法始于 18 世紀末叶，为法国医生路布兰研究成功，故取名为路布兰法。1791 年正式建厂生产，目前在苏联仍大量沿用此法生产純碱，不过所用设备及操作已全部机械化，如反应炉就不是我們所采用的反射炉而是自动的圓筒迴轉式轉炉，至于碱渣在过去較长的一个时期中都廢弃不用，直至 1880 年，才研究从中分离出硫，有用之制成硫酸，有用之制成硫磺，但都須一套較为复杂的設備，控制上也不是十分簡易，根据当前可能与需要，我們对其殘渣，則是認為用之制大苏打（硫代硫酸钠）較为合适，一方面取其設備簡單，操作容易。另一方面，硫代硫酸钠也是印染厂

在 740°C 的低熔混合物中即有 Na_2S 生成, 在 950°C 还原时熔融 Na_2SO_4 之液相逐渐减少, 高熔点 Na_2S (M. P. 1040°C) 之固相逐渐增加, 还原完全时, 液相 Na_2SO_4 可完全消失, 而使熔体硬化, 但在实际生产中, 须保留一部分液相, 使熔体具有必要的流动性, 因此, 出炉熔体中剩余 Na_2SO_4 之含量, 取决于还原温度 950°C 时 (反应开始剧烈进行) 剩余 6% 未反应的 Na_2SO_4 , 1000°C 时, 剩余 3.4% Na_2SO_4 , 至 1040°C 时, Na_2SO_4 可全部还原, 同时还还原好的 Na_2S 也在 932°C 以上时, 马上与 CaCO_3 起复分解作用而成 Na_2CO_3 , 高于 1040°C 时, 则有副作用产生, 影响纯碱的产量。

1. 芒硝: 芒硝要求脱水后硫酸钠含量在 90% 以上为宜, 如带水芒硝直接用于制碱, 不仅要延长通炉煅烧时间, 而且对成品质量, 有着直接影响, 甚至在煅烧中往往由于炉内湿度过大, 会缩短对射炉的使用时限。

2. 煤: 料煤以含灰分少 (不大于 17%) 含固定碳高 (不少于 60%) 为宜, 含硫量则愈小愈好, 而燃料煤则以含挥发物多, 长火焰的较为理想。

3. 石灰石: 含碳酸钙应不低于 95%, 至于其中所含 MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 等杂质愈少愈好, 如用苛化渣培烧粉碎后的粉状碳酸钙作为制碱原料, 到是很为理想。

以上三种原料在投入生产前必须用石碾或粉碎机先行粉碎 (如含水较多时, 应烘干后才能投入生产) 过筛, 粒度要小而匀, 由于这些原料在反应过程中先是固相, 而后逐渐熔融, 因其反应速度与接触面积成正比, 所以粒度小, 拌料匀, 对此反应有着密切关系, 从理论上讲粒度愈小愈好, 但太小会增加热

气流中帶走的数量(即造成原料风耗損失数較多),同时粒度的大小对分解有直接关系,粒度不均則作用速度不一致,也会影响到其反应效果。根据实际应用对比,一般粒度在 20~30 回即可,过大或过細均不适宜。

(三)原料配比 原料配比的好坏,不仅关系到成本的高低,而且对成品质量有着直接影响,不能完全按照理論用量配比,因粒度大小,含杂多少,反射炉結構等都有影响,按理論計算其配比如下:

项 目	Na ₂ SO ₄ 100%	C 100%	CaCO ₃ 100%
理論充分子比	5M	10M	5M
理論重量比	100	16.9	70.4
*苏联实用重量比	100	35—45	78~82
*化工部定型后的配比	100	50	110

注* 所用原料中芒硝含硫酸鈉为 98%,煤中含固定炭为 70%,石灰石中含碳酸鈣为 96%。

实际上在使用时,由于这三种材料中芒硝价格較貴,为使芒硝的轉化率提高,也就是說作用最完全起見,一般都是石灰石与煤的用量尽可能过量一点。根据原料成分,粒度及设备条件的不同,若以芒硝作 100% 时,則石灰石粉大約用量为 90%~110% 煤粉为 40~60%。正确的配方要通过实际煅燒在反复比較其結果后定出方为合理,数量过多或过粗的料煤会增加熔体的稠度,减低熔体的傳热能力,不易增至反应所需温度,而造成收干(熔体由稀轉稠),过快使芒硝变化不完全,并增加副反应,消耗鈉盐。料煤太少則硫酸鈉的反应不完全,降低其轉化率,增加了成本。石灰石过少,对硫酸鈉的能否作

用完全有着直接影响,但用量过多,則增加物料的翻稀時間,降低炉温,使熔体停留炉內的时间增长,副反应伴生的机会增多,石灰石的用量确当,一方面可以提高硫酸鈉的轉化,另一方面在黑灰中含少量石灰,溶解时增加碱液中的 OH^- ,可阻止硫化鈣的分解,保証浸出液的质量。

我厂經過多次試驗,用料按下列用量較為理想:

芒硝(含硫酸鈉 95%)	60 公斤
石灰石(含碳酸鈣 94%)	60 公斤
煤(含固定炭 58%)	30 公斤

(四)黑灰的燒成

1. 反射炉 反射炉是土法制碱的主体,炉的构造对今后成品的产量和质量都有影响,炉内壁,炉底,档火墙等均为普通耐火磚砌成,外面是普通磚,炉体共分第一予热段、第二予热段、燒成段及火墙四个部分,在第一予热段的頂部,設一下料斗,可以自由启閉,炉桥系用生鉄鑄件,反射炉的規格和构造詳見附图。

根据我們实际中的体会,建炉时应注意以下几点:

(1)炉頂的拱不宜太高,档火墙以及予热段与燒成段之間位差要适中,主要要求是使火坑中的火焰在炉中运行时起到反射作用(反射到各段炉底)不能順着炉頂跑走。

(2)砌炉底所用耐火磚的质量應該好一点,一般要将頂面及四側磨平,减小磚縫,并使炉底面光滑,便于出料及攪拌翻动。

(3)如有条件,燒成段的炉底最好用整个生鉄鑄成。

(4)炉門應該尽量减少,但以便于工人操作,能全面翻动

为宜。

(5) 燒成段炉門下部出口处要向外斜，便于出料，出料時間越短，成品的質量越有保證，同时也直接影响到反射炉的利用率。

(6) 烟囱要有足够长度，防止通风不良，影响燒成時間与燒成質量。

(7) 烟道出口处应設——风門板，加料时应适当閘住，防止原料被风带走。

(8) 炉条可用生鉄鑄成，要求能通风流暢而开炉(出炉灰)方便。

2. 拌攪和予热：芒硝、石灰石和煤粉过篩后，按規定数量配比拌料的，要求愈匀愈好，这是一个关键，拌不好常常容易造成部分过燒，而部分生燒現象，拌好后从第一予热段頂部下料斗加入(加入前要先將炉膛全部予热好，防止炉底太凉作用不完全)，用鉄鏟將料平鋪在第一予热段，开始予热半小时后，物料表面有紅星(表示有一小部分的煤粉开始着火，此时炉內溫度約在 $550^{\circ}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 之間)跳跃，就可用鉄扒將物料送到第二予热段，加热半小时后，物料全都发紅，表示予热完成即可送入燒成段。

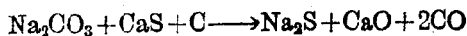
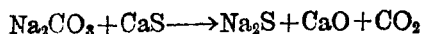
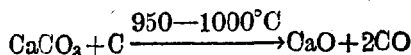
3. 燒成：这是能不能做好純碱的主要关键，芒硝、石灰石、煤粉等的化学反应全部在这一阶段完成，当物料从第二予热段內进入燒成段后，除了予热段繼續补充生料外，燒成段中物料要鋪的平匀，炉火要足，膛內溫度要在 $1000^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，反应才能順利进行。一开始上层物料开始軟化而成熔体，这时要勤翻勤扰，將靠近火坑的向后攏，后面的向前撥，以期受熱

均匀，至物料熔化后，表面开始有大气泡，表示已开始反应，时间约占五分钟左右，物料由软体变稀，表面逐渐生成小气泡（这时要加强翻动），至小气泡上端发白时，说明已作用完全，其表面大部分都是黄色火焰，物料已有收干（由稀变稠）征象，就马上出料，愈快愈好，出料装在铁桶或铁斗车中，炉底处理好后即将第二炉拨入烧成段，再补充新料，平均每炉烧成时间约为10~15分钟，烧成后物料扒入铁桶中，置于干燥处冷却，约15分钟即可倒出，烧成物呈黑灰色（瓦灰色），故名“黑灰”。

在烧成中应注意掌握以下几点：

(1)多撼少翻：接近火坑处，温度较高，而离火坑愈远，则温度愈低，多撼就能使前后物料受热均匀，反应速度基本一致，从而防止部分“过烧”、部分“生烧”现象，出料时也要先从靠火坑处先出，依次出料。

(2)必须严格根据物料烧成情况，及时出料，如时间过长或温度过高，则有可逆反应及其他副反应，减少碳酸钠的生成量。



(3)目测出料标准：

①炉内标准：

甲、熔体由稀转稠，才能取出，如未达到标准即取出，则冷后为极密之凝质，不是疏松多孔的，这样浸取困难（第二步反应未完成），造成黑灰中硫化钠很多，质量不好。