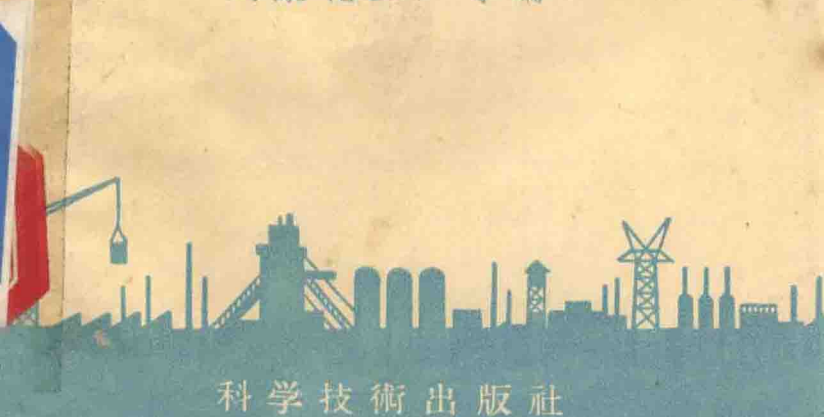


上海市工业生产比先进比多快好省展览会
化学工业技术交流参考资料

56342

化工原料生产过程中重要革新

六康化工厂等編



科学技术出版社

上海市工業生產比先進比多快好省展覽會

化學工業技術交流參考資料彙編

合成纖維·····	巫萬居等編·····	0.28 元
離子交換樹脂及環氧樹脂·····	徐家鼐等編·····	0.34 元
有機硅、聚氯乙烯及其他塑料·····	路連墀等編·····	0.38 元
油漆顏料·····	季崇訓等編·····	0.11 元
橡膠工業的技術資料·····	上海市橡膠工業公司等編·····	0.22 元
化工原料生產過程中重要革新·····	六康化工廠等編·····	0.13 元
煤的綜合利用·····	劉馥英編·····	0.10 元
活性染料·····	陸靜孫編·····	0.06 元
怎樣合理使用木材·····	婁匡人編·····	0.06 元
新亞葯廠玻璃車間先進經驗介紹	新亞化學制葯廠編·····	0.03 元

紡織工業技術交流參考資料彙編

棉紡織技術革新·····	上海國棉十五廠等編·····	0.18 元
印花法經驗介紹·····	上海大資織造廠等編·····	0.07 元
毛麻絲綢技術革新·····	上海元丰紡織廠等編·····	0.16 元
制襪·····	工足襪廠等編·····	0.06 元

輕工業技術交流參考資料彙編

電池、空氣燈·····	上海電池廠等編·····	0.12 元
電鍍、皮革及其他·····	上海市制筆公司等編·····	0.22 元
餅乾及面包改良劑·····	益民四廠編·····	0.05 元

科學技術出版社出版

各地新華書店經售

化工原料生产过程中重要革新

目 录

1. 磷酸鈉鹽制造·····六康化工厂編 1
2. 溶剂法制造硬脂酸和油酸·····虞光年編 10
3. 液体二氧化硫的制造·····錢世隆編 16
4. 虎克式电解槽·····上海天源化工厂編 28
5. 文丘里洗滌器·····孙师白編 38

磷酸鈉鹽製造

目 录

(1) 簡 史.....	2
(2) 磷酸氫二鈉製造过程.....	2
1. 第一步序——酸化.....	2
2. 第二步序——中和及濃縮.....	3
3. 第三步序——結晶、脫水、干燥、包裝.....	4
(3) 磷酸三鈉製造过程.....	5
(4) 六偏磷酸鈉製造过程.....	6
(5) 磷酸二氫鈉製造过程.....	6
(6) 焦磷酸鈉製造过程.....	7
(7) 焦偏磷酸鈉製造过程.....	7
(8) 磷酸氫二鈉製造过程.....	8

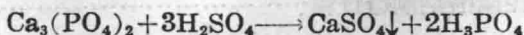
(1) 簡 史

磷酸鹽種類甚多，普通适用于工業及制藥方面的達二十餘種，就我廠目前已經生產及試制成功及正在試制的計11種。主要原料採用兩種：（一）磷灰石、（二）骨灰。我廠在1951年至1954年系用骨灰作為原料。當時有糖廠剩餘作為脫色用的顆粒骨灰，經加工磨粉後，用酸解法提取磷酸，制成磷酸氫二鈉。後以該項原料中斷，改用過磷酸鈣作原料。去年農業需要磷肥甚多，乃改用錦屏磷礦磷灰石，我們以硫酸分解制取稀磷酸，初制時由於磷礦中含雜質甚多，對於產品質量及得量均發生問題；經多次試制，逐步改進，直至目前距理論量尚遠，有待先進同業指教，俾獲得量提高而降低成本，使在充分發揮原料利用率上起絕大效能。茲將我廠產品分別介紹製造過程及性能用途于下。

(2) 磷酸氫二鈉製造過程

磷酸氫二鈉分子式 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。我們製造磷酸氫二鈉分為三個步驟。

第一步序為酸化：其反應以下式表示之。



磷礦粉加硫酸，反應生成的硫酸鈣，必須過濾及洗滌，以便充分提取稀磷酸。但是硫酸鈣結晶形式和粒子大小，與過濾速度及洗滌淨盡，為分解中主要關鍵問題。我們初制時曾

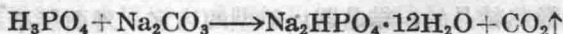
以50%以上的硫酸去分解所生成硫酸鈣，形如泥漿不易過濾，其獲得量僅及一半。後改用25%硫酸，並加上次渣腳（硫酸鈣）200公斤與磷礦粉1噸和水2噸，拌勻後以水蒸汽加熱至60°C，再加入93%濃硫酸720公斤，反應則生成硫酸鈣粒子粗，容易過濾。我們以真空過濾方式抽濾及洗滌。將渣腳化驗其含磷量 P_2O_5 一般在0.5左右。根據原料磷礦粉含量27%，我廠用的是貧礦，其分解率已達98%。

其次是過量硫酸根問題。據我廠實際操作中必須有1%過量硫酸來分解礦粉，則分解率可以達到98%。倘少於此數，其分解率可以會立刻減低至70%以內。曾經分析渣腳中含磷量 P_2O_5 達7.5%，影響很大，得量減少。

其他磷礦中雜質甚多，倘以濃硫酸分解，其所得稀磷酸，色澤帶黃（鐵質）及深紅色（錳），將會影響製成磷酸鹽色光問題，同時還要降低磷酸鹽品質。倘採用較低濃度硫酸製成磷酸鹽，則成品可以潔白如雪。

分解磷礦時設備問題：在分解時不能以鐵制設備來應用，最好以青鉛鍋分解。我們要以投資少收效大，利用大木桶，也能耐酸，而過濾則用陶器過濾缸，如此第一步序中全部避免鐵器而進入第二步序。

第二步序為中和及濃縮：將稀磷酸在木桶中加純鹼中和。隨加隨攪拌，使純鹼充分溶解。以1%酚酞指示液作指示劑，在微呈紅色為止。此時已成磷酸氫二鈉溶液，其反應如下式表示之。



在上列中和過程中是我們最困難的問題。我們要以純鹼來中和時使稀磷酸中的溶解性鈣、鎂，變成不溶性碳酸鈣和

碳酸鎂沉澱下來。最初在加鹼中和后下腳一併濃縮，是想把純鹼充分利用不使浪費，而結果生成大批白色下腳，使獲得量僅及一半。乃改變操作方式，在稀磷酸中加熱至 40°C 再加純鹼并充分攪拌，立即過濾則生成白色下腳，確可減少甚多。但經化驗被下腳中帶去的磷 (P_2O_5) 還是有 30% 左右。檢查發現系沉澱磷酸鈣及部分碳酸鈣，由于沉澱磷酸鈣的溶解度小于碳酸鈣，因此在不到磷酸氫二鈉的鹼度時，先把磷酸鈣沉出來，而造成損失。

經過實驗以上列沉澱磷酸鈣。可以用氫氧化鈉處理而制成磷酸三鈉，其收獲量可有 60%。我們用的是液體氫氧化鈉。但是要根据理論量加倍使用，損失的氫氧化鈉最后仍無法收回。

中和后的過濾問題也是很重要的關鍵。我們起初用壓榨法，效率甚低，現改用壓濾機，速度較快，但是渣腳較多。拆裝壓濾機對勞動強度和時間都有關係。還有壓濾后下腳洗滌問題也是很難處理的工序。濃縮部分我們采用直接火蒸發和水蒸汽蒸發，對于用煤方面是以直接水蒸發比較省。濃縮時間和濃度是根据天氣來確定。冷天容易結晶。在波美表 20 度可以放出結晶。熱天要在波美表 26 度。

第三步序為結晶、脫水、干燥、包裝：將濃縮好的液體磷酸氫二鈉去結晶，我們采用兩種方法：（一）靜置結晶，（二）攪拌結晶。對于產品質量以攪拌結晶為佳，生成晶体大小一律，而母液中雜質在攪拌中亦不易結出。因為磷酸氫二鈉是散熱結晶的，結晶器以船型的為宜，外面裝冷水管或隔層冷卻，一般時間在 6~10 小時，隨天氣而定。

結晶后在离心机中脫水，我們用每分鐘 950 轉的离心机，

一般在离心机脱水后，尚含有2~3%水分需要干燥。

磷酸氢二钠在 60°C 即开始溶解，所以要用通风干燥方式来除去过量的水分。但是通风过大，也要变成风化，使外层起白色粉状变成不透明晶体。所以通风干燥时要严格控制速度与时间的。

干燥后包装用袋装、箱装均无问题。惟在大热天气要防止熔炸，结成大块，对质量虽无妨碍，而用户在使用时不甚方便。

(3) 磷酸三钠制造过程

磷酸三钠分子式 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，其制造步序与磷酸氢二钠完全相同。我们在中和过滤浓缩后，一般在浓缩到波美表 16 度（锅内沸腾时）加入液体氢氧化钠 29.5% 在锅内反应，并继续浓缩到波美表 26~30 度，亦随天气冷热与浓度相结合而决定加入液体氢氧化钠的数量。我们以指示剂作为标准的。在加入氢氧化钠后，吸取液样 3 克，加入蒸馏水 7 毫升，滴入 1% 酚酞 1 滴，用 HCl 标准液滴至红色退尽。记录用去 HCl 毫升数，再加甲基橙指示剂 1 滴，再用 HCl 滴至由黄转橙色。其用去 HCl 毫升数应小于第一次用去的 HCl 的毫升数 0.5 毫升。

磷酸三钠的结晶与磷酸氢二钠不同，因磷酸三钠的溶解度小于磷酸氢二钠。它在 40°C 时即能开始结晶。要是用静置结晶它会生成针状细结晶。在离心脱水后变成细小粒子，而在搅拌结晶中可以生成短柱状较大的结晶，容易脱水而提高质量。

离心机脱水后，一般尚存留 1~2% 游离水分，也必需用

干燥机来干燥。我們現在采用滾筒干燥方式来除去游离水分，效果甚佳。但是磷酸三鈉貯存日久很容易結成大块，对質量并无妨碍而使用則不甚方便。

(4) 六偏磷酸鈉制造过程

六偏磷酸鈉分子式 $(\text{NaPO}_3)_6$ ，其制造系从磷酸氫二鈉开始。因为六偏磷酸鈉要求比較高，所用磷酸氫二鈉要比較純，先把已結晶的磷酸氫二鈉熔融，不要加水熔融，后加入工业純磷酸，一般是85%的，所加的磷酸标准用pH来測定。要求酸度在 pH 4.1~4.5。在配准酸度后，把他濃縮到將近无水时，冷却后即成块狀。我們現在用的是石墨坩堝，把块狀放入石墨坩堝中，加以高温处理。在800°C时全部熔融后，立即用不銹鋼杓子倒入鋼板上。在鋼板下面用冷水噴澆。愈速愈好，大約五分鐘即成玻璃狀的六偏磷酸鈉。

六偏磷酸鈉在空气中极易潮解，冷却結成玻璃狀后，应立即裝入密封听內，加以密封。倘封閉妥善貯藏一、二年并无妨碍。

(5) 磷酸二氫鈉制造过程

磷酸二氫鈉，分子式 NaH_2PO_4 ，亦系磷酸氫二鈉改制。把已結晶的磷酸氫二鈉溶于少量的水中，加热熔融后加入85%磷酸。反应濃度的配合，起初时在波美表35度左右，略加濃縮，至饱和溶液时靜置結晶。磷酸加入量亦以 pH 来測定。要求酸度在 pH 4.1~4.5 之間。

結晶后，用离心机脫水，再在 30°C 干燥房中，干燥六小时。

磷酸二氫鈉和六偏磷酸鈉均是酸性磷性鹽，在制造过程中最感困难的是設備問題。我們目前还是小量生产，采用扩瓷盆反应和濃縮。將來大量生产还是要改进設備的。

(6) 焦磷酸鈉制造过程

焦磷酸鈉，分子式 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ，系我厂新产品。目前小量投入生产。其生产过程，亦自磷酸氫二鈉开始。由于欲得純淨焦磷酸鈉，必需先將磷酸氫二鈉精制。我們以复結晶方式，使磷酸氫二鈉淨尽。將結晶的磷酸氫二鈉在 75°C 烘房中干燥脫水，每次約需 12 小时，使成无水磷酸氫二鈉，再將无水磷酸氫二鈉放入玻璃坩堝煨燒，控制温度在 $350\sim 380^\circ\text{C}$ ，取出冷却，再行磨成細粉。一般要求能通过 60 篩目后，对于制造合成洗滌剂肥皂粉中較为适宜。

焦磷酸鈉在国外大量采用作为洗滌剂，節約油脂，制成肥皂粉。我們目前小量生产在煨燒部分尙在使用坩堝，对于操作不甚方便。日后大量生产时必需使用高温轉爐，則产量提高，操作便利。

(7) 焦偏磷酸鈉制造过程

焦偏磷酸鈉，分子式 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，亦为我厂最近新产品。其生产过程亦自磷酸氫二鈉与磷酸二氫鈉拌和后，加高温 500°C 。反应式如下：



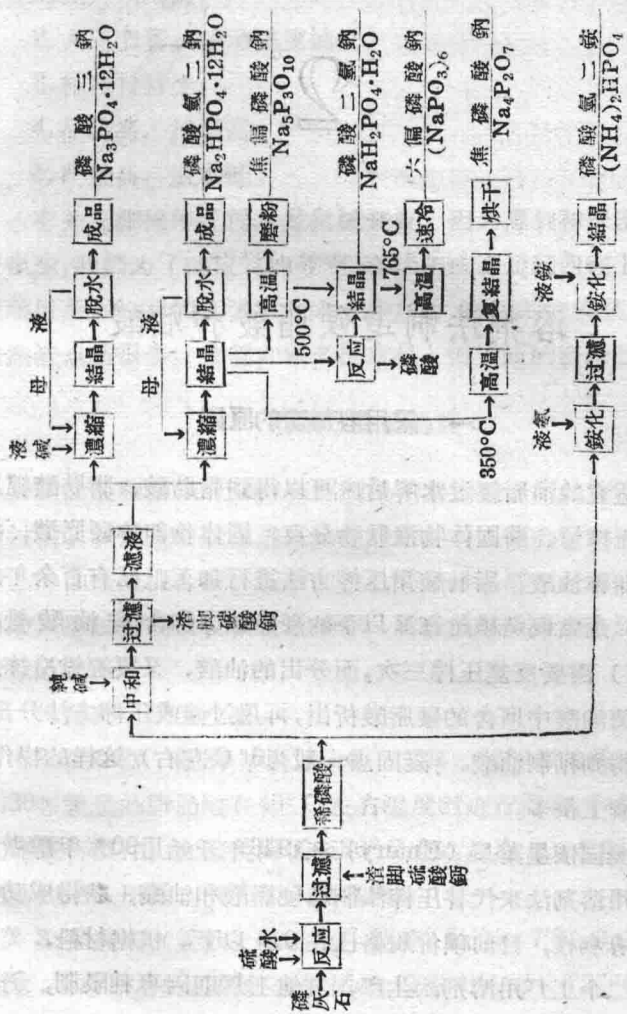
配制用料根据上式計算。惟拌和时必须均匀，最好在拌和机內充分拌和，則在高温反应后产品质量高。否則会生成部分是焦磷酸鈉多，和部分是偏磷酸鈉多，影响質量。

焦偏磷酸鈉尚有粉碎問題。在高温后結成硬块，要用万能磨粉机磨成細粉。而焦偏磷酸鈉极易潮解。在磨粉时甚感困难。我們尚在試制阶段，有待逐步改进。

(8) 磷酸氫二銨制造过程

磷酸氫二銨，分子式 $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ ，在制造过程中，分为两个步序。我們以硫酸分解磷矿粉，萃取磷酸后，含量較低，必需加以濃縮。在制造磷酸氫二銨时，磷酸的濃度最好在40%左右。当初步銨化时，液氨通入磷酸，陸續产生沉澱至完全沉出后過濾干燥，为乙級磷酸氫二銨。用于农业作为肥料。其含磷量約40%的 P_2O_5 及含氮20%的磷氮混合肥料。因其中含有沉澱磷酸鈣及磷酸鉄等杂质，对于农作物均有肥效。而其1吨含量可抵普通磷肥3吨及氮肥1吨。如以此物替代磷肥氮肥，运往农村可节省很多运费。

初步銨化過濾后的濾液，再加濃縮，并再通入液氨，冷却結晶为精制磷酸氫二銨，可用于制藥工业、印染、印刷等工业。我們在制造过程中以pH来掌握。在陸續通入液氨时，取出溶液測定碱度直至pH在7.8~8.4之間，停止液氨。放入結晶器。一般經12~18小时即能結出，以离心机脫水后，裝入木桶中加以封閉之。



公私合营六康化工厂磷酸鹽生产流程图

2

溶剂法制造硬脂酸和油酸

一 采用溶剂法的原因

适宜的油脂经过水解后，可以得到脂肪酸，脂肪酸经用机械压榨后，将固体物液状物分离，固体物即称硬脂酸，液状物即称油酸，脂肪酸用压榨方法进行加工，已有百余年的历史，通常制造碘价在 2 以下的硬脂酸（即含有油酸量约 2.2%）需要反复压榨三次，而分出的油酸，又要经过冷冻过程，使油酸中所含的硬脂酸析出，再用过滤或压榨方法分离，才能得到精制油酸。（凝固点一般为 6°C 左右）这样的操作，费时费工很多。

美国依墨莱厂（Emery）在 1946 年开始用 90% 甲醇做溶剂，用溶剂法来代替压榨法制造硬脂酸和油酸，获得成功，享有专利权，目前碘价规格已在 0.5 以下。根据材料，美国现有二个工厂用溶剂法生产，其他工厂则因专利限制，仍用压榨法，英国在 1957 年方有一个工厂和依墨莱厂合作，也开始建立了一个溶剂法生产的工厂。采用溶剂法生产，较用压

粹方法，有以下几点优点：

1. 生产週期短；
2. 人工节省，劳动强度减低；
3. 辅助材料少；
4. 品质高，得量高；
5. 产量高，成本低。

有关詳細操作过程，及机械装置，因为專利和保密，資料很少，我們为了响应党的号召，在15年或更短期内赶上英国或超过英国，我們把摸索到的一些东西，在短期内安装运转，当然缺点还很多，希望大家多提意見，使不断的获得改进。

二 溶剂法生产過程

脂肪酸和溶剂(乙醇)在鋁制混和器中按一定比例混和，通过輸送管进入管狀推进式結晶器中，再經离心分离硬脂酸和乙醇油酸的混合液，然后回收乙醇分出油酸，分离出的硬脂酸，經過溶剂回收和脫色操作，就成成品，茲將各阶段情况报道如下：

1. 溶剂 85%乙醇。

2. 混和器 鋁制 $\phi 30'' \times h 48''$ 二只，將80%重量的乙醇和20%重量的脂肪酸在 40°C 左右温度时进行混和，利用压缩空气进行攪拌，在温度降低至 30°C 左右放出(开启閘閥，并在器內通入压缩空气)流入結晶器。

3. 推进式(管狀)結晶器 鋁管 $3\frac{7}{8}'' \phi \times 7'8''$ 6根外加套管，用冷冻后的乙醇經套管循环，套管 $4\frac{1}{8}'' \phi \times 6'2''$ 6根管內裝叶狀推进片 $3/16'' \times 2'$ 每根9片共54片，轉軸用 $1'' \phi \times 8'$ 鋁元。从混和器流入的乙醇脂肪酸混合物在管內被冷冻至

-5°C，其中硬脂酸在冷冻后結晶析出，而油酸因有乙醇关系，并不結晶，为使傳冷过程順利进行，結晶器內裝有攪拌，推进叶片，每分鐘轉速6轉，冷冻后的乙醇自上部套管中流入(-10°C)至下部套管流出，回至冷冻櫃后再循环至管中，乙醇脂肪酸混合物，从下部流入管中，在上部管中流出与冷冻乙醇形成連續的逆流形式。

4. 离心分离 分离已結晶的硬脂酸和乙醇油酸混合液的方法，采用离心机分离，存留于离心机轉鼓內的是硬醇酸（和殘留硬脂酸內的乙醇，殘留量約30~60%視結晶的优劣，造成不同的比率），乙醇和油酸混合液分离出后流入儲器。硬脂酸送至溶解桶中准备經乙醇回收塔，回收乙醇。离心机03'' ϕ 二只轉速1100/分。

5. 乙醇回收塔 从乙醇和油酸的混合液收回乙醇，分出油酸，如采用直接蒸餾的方法，往往会形成乙酯，分量往往达10%左右，所以需要在特殊設計的回收塔中收回。塔用14~15块擋板組成，塔的底部为貯水部分，甲盤管加热，使水沸騰汽化，加热擋板，經預热至45~50°C的混合液，在流經擋板时，乙醇受热揮发，这样可以連續工作，也可以避免酯化，油酸流至塔底部后，再通过澄清器放出。乙醇回收后仍保持85%濃度流入儲器，以备循环使用，塔 $\phi 21\frac{1}{2}'$ 高11'，硬脂酸乙醇回收塔 $\phi 1'$ 高11'。

三 操作中的經驗

1. 加入的脂肪酸中如含有2%左右中性脂肪，能使結晶的顆粒易于過濾。

2. 乙醇殘留量和碘值的高低成直綫正比。

3.結晶管中流出物的温度高时，硬脂酸的碘价下降，反之則碘价稍高，但油酸的凝固点則相反。

4.目前乙醇的损耗为3~5%，国外材料为0.75%，今后应努力改进。

5.硬脂酸最好的碘价可达0.25，一般为：以硬化油脂油作原料时在1左右，牛油羊油作原料时在3左右，如需低碘价的規格时，可于离心分离后，重行加入混合鍋，作第二次抽出。

6.乙醇回收塔，控制温度后，可得到适当成分的乙醇。

四 与压榨法生产的比較

压榨方法

1.生产週期 脂肪酸經蒸馏后要澆在盤里，讓它慢慢冷却凝固，然后經粉碎用布包好上压榨机压榨，压过一次后重行澆盤結晶，热压时又有硬脂酸和油酸同时压出，必須將压出物撈入第一次压榨物中繼續加工，因此繁什的和循环不断的加工，使生产週期很長，一般自原料至成品需时15~20天。

2.得量 用压榨方法生产，油酸內难免要混入部分脂肪酸同时反复压榨澆盤結晶打碎，包餅等过程中，不可避免的有損耗原料（佔1.25%左右）影响得量。

3.产量 用压榨方法，因受压榨設備限制，大量生产，所耗設備資金极大，所需的人力也很多，所以不易提高产量。

4.費用 根据我厂情况，压榨硬脂酸一吨，須耗用布57.71元，竹箍35.11元，人工118.64元，合計211.46元。

5.質量 非連續生产，每次压榨的数量有限，規格不易完全一致，同时受到原料影响，碘值也会比較高。

溶剂方法

1. 生产周期 脂肪酸加入混和桶，即进入结晶器中，结晶完成后就将固体部分（硬脂酸）与液状部份（油酸）用离心机分离，再把溶剂回收，硬脂酸再经脱色工序，就完成操作，时间上要迅速得多，计算自原料至成品只要5天。

2. 得量 溶剂方法生产，油酸内很少混入其他脂肪，由于用连续方法操作，中间不再经过复杂的操作工序，就可以避免原料损耗，提高质量。

3. 产量 溶剂法设备的费用，与生产等量硬脂酸的压榨设备价值相较，远为低廉，美国依墨莱厂每天产量达70吨，所以对增产有利。

4. 费用 溶剂法生产须溶剂约97.80元，人工8.87元，合计106.60元较压榨法为低。

5. 质量 连续生产，所以规格完全一致，原料对产品碘值的影响不大，如牛羊油原料，经过二次抽出，碘价仍然可以降低。