

土法制造 火柴工业原材料

(赤磷、氯化鉀、香膠、皮膠)

广东省石龍火柴厂編

輕工业出版社

內 容 介 紹



火柴工業原料曾有一度供應不平衡的現象，其解決的辦法，依靠各地因地制宜，自行製造。本書彙集了土法製造火柴工業原料如赤磷、氯化鉀、氯酸鉀、香膠、皮膠等技術資料五篇。這裏的几篇文章，全系廣東石龍火柴廠的實際生產經驗，在全國火柴工業會議上交流后，受到歡迎，又經輕工業部輕工業局化工處加以整理彙編出版，以便全國各地火柴廠向原料進軍的參考。

本書適合火柴廠、人民公社小型化工厂技術人員、工人的參考。

土法製造火柴工業原材料 (赤磷、氯化鉀、香膠、皮膠) 廣東省石龍火柴廠編

*

輕工業出版社出版

(北京市廣安門內白雲路)

北京市書刊出版登記證許可證出字第009號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店發行

*

787×1092公厘 1/36 · $\frac{24}{36}$ 印張 · 15,000 字

1959年7月第1版

1959年7月北京第1次印刷

印數：1—1,600 定價：(10)0.13元

統一書號：15042·735

土法制造火柴工業原材料

(赤磷、氯化鉀、香膠、皮膠)

广东省石龙火柴厂編

輕工业出版社

1959年·北京

林林風業 目 录 登備出士

土法制造赤磷.....	(3)
土法制造氯化鉀的簡單介紹.....	(12)
土法生产氯酸鉀的經驗介紹.....	(15)
猪血、香胶綜合配方的經驗介紹.....	(18)
怎样煮牛皮胶.....	(22)

林 林 風 業 工 刊

第 一 卷 第 一 期

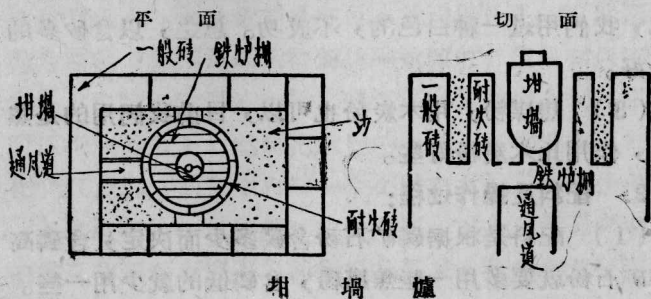
土法制造赤磷

我厂土法制造赤磷的全部生产过程分为两个步骤：第一步，由黄磷矿石粉提取黄磷；第二步，由黄磷转变赤磷。现将整个操作方法介绍如下：

由磷矿石粉提取黄磷

1. 设备：

(1) 要建一个能鼓风又保温，烧煤球或烧焦煤的坩埚炉，炉子的面积是2平方公尺（长2公尺、宽1公尺），用一般的砖做外身，烧煤的地方要用耐火砖，坩埚位于炉的中心，炉身高低视坩埚的高度而定。在耐火砖与一般砖之间，放上沙子保温，炉底用铁炉栅架住，铁炉栅底下有通风道，鼓风时，风力由铁炉栅空隙上升（鼓风机用电动、脚踏、手摇都行），这样的炉子估计温度可达摄氏2,000度左右。



(2) 坩埚用什么样的都可以，但需要能耐热到摄氏1,800度左右，我們用的坩埚是有盖的石墨坩埚。

(3) 鉄管、曲玻璃管和玻璃瓶等。鉄管可用弯曲的自来水管，主要用来由坩埚頂接到玻璃瓶，因为經常拆卸，如用玻璃管很容易坏。在弯曲的自来水管的身外可塗上石棉泥，这样才不易燒紅。曲玻璃管是用来連接装磷的瓶，口徑根据瓶的大小而定，我們用的是約一公分半至二公分。管子口徑大些可以防止淤塞。玻璃瓶用什么样的都可以，但最好不要用带色的。

(4) 封坩盖的泥，大概有下列数种：(1) 用水玻璃加白泥，加玻璃粉，分量大約各一半。(2) 燒碱半斤加礬糠灰二斤，加适量白泥和适量的水。(3) 石棉泥加适量的水。根据試制的情况，以第三种方法比較好。

2. 原料：

(1) 磷矿石粉，磷灰土，或骨粉。我們目前用的是磷矿石粉，含五氧化二磷約30%。

(2) 石英粉，是一种河底沙，把它磨成粉状，带黄白色，我們用过一种白色的，不成功。总之，以含砂多的为最好。

(3) 焦煤粉，用木炭粉也可以，目前我們用的是焦煤粉，作用比木炭粉好些。

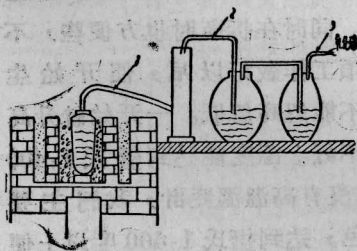
3. 配料及操作过程：

(1) 配料是根据磷矿石粉含磷多少而决定，含磷高的磷矿石粉就要多用一些焦煤粉，含磷低的就少用一些。

我們目前用的配方是3:3:4，即3斤磷矿石粉，3斤石英粉，4斤焦煤粉。总之，多放一些焦煤粉比較好些，石英粉的比例最好与磷矿石粉相接近。

(2) 在操作方法上：將上述三種原料混合，置放於坩堝內（料不要放得太滿，約為坩堝體積的三分之二）用蓋蓋上，再用石棉泥封好，絕不能漏氣。坩堝頂上彎鐵管（如圖中1）與瓶相接（注意在水蒸汽未出完時暫不與瓶相接，等到一氧化碳出來能點燃時才能接上玻璃瓶），可以連接幾個瓶（如圖中2），這些瓶主要是用來儲黃磷。在最後的一個瓶上插一曲玻璃管（如圖中3），用來跑出一氧化碳，不要完全封閉，以免坩堝因受熱氣沖擊而破裂漏氣。每個瓶中放一些水，或最後一個瓶放水也可以，以便使黃磷蒸汽冷凝，不易跑丟。同時在拆瓶時也方便些，不致使黃磷遇氧燃燒。以上各項工作做好以後，便開始生火，溫度應由低溫到高溫，不能忽高忽低。一開始就升高溫，坩堝就要破裂並且反應不好。溫度能達到攝氏1,400度至1,800度就可以了。目前沒有高溫溫度計，我們主要依靠看火色，火色最初是紅色，達到攝氏1,400度以上便轉為白色（如用焦煤很快便達到這顏色，但最初以不用為宜）。溫度上升後，一氧化碳氣便大量逸出，到可以點燃時便把瓶連接上，然後把最後的瓶子的玻璃管逸出的一氧化碳氣點燃（約在生火後一個小時左右），因為這種氣體（包括磷蒸汽）有劇毒，故要燒掉，這條火舌是跟着溫度的增高和原料反應得好而慢慢長起來，我們衡量反應好壞

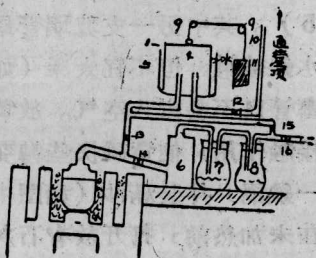
和漏气与否，主要以它为标志。反应得好，温度够，火舌便很大；温度低，或某处漏气，某处淤塞，它便慢慢减弱，甚至熄灭。一氧化碳气出来后大概1~2小时磷蒸汽便逸出。其气体呈黄色，身很重，到瓶后遇冷便渐渐下沉凝结。大概2~3个小时便反应完毕，整个过程大约需4~6小时左右。反应是否完毕主要也看最后那个瓶的玻璃管的火舌，这条火舌由红慢慢转变为蓝色，最后便渐渐短下去，直到熄灭。不过火熄后还有小部分磷蒸汽逸出，再过一些时间便没有了。黄磷出完后，要把它收集好，动作要快，不然便会燃烧。瓶壁的磷，可用水冲下去摇匀。玻璃管拆下以后，马上放在盛满清水的白瓷盆中，然后慢慢收集，把黄磷放在储有清水的瓶中。



提取黄磷操作流程图

为了保证安全生产，可加安全设备（如图）用一个形状象汽油桶的锌铁皮桶（如图中4）其体积等于三个瓶（如图中6、7、8）体积总和的3~5倍，桶口倒盖在盛有水的桶（如图中5）的上面，造成水封。锌铁皮桶可以上下移动，接连滑车（如图中9）有绳（如图中10）与一个和锌铁皮桶重量相等的物体（如图中11）相连接，以减轻锌铁皮桶对冒出来的气体的压力，使锌铁皮桶容易上下移动。移动时要设法使桶口不要脱离水面。操作开始时，第一步

先关图中14、15两个开关，开图中的开关13，至气体收集至适当程度，开图中的开关12，放出气体，鋅铁皮桶下降恢复原来位置。第二步关图中的12、13、16三个开关，开图中的(14、15)两开关，待鋅铁皮上升至桶内气体体积为三个瓶体积的3~4倍时，开图中的开关12放走桶内气体。然后关图中的开关15，开图中的开关16点火，这样做法虽有点麻烦，但全部一氧化碳气体可以走离室外，不会因点火过早而引起爆破，和因点火过迟而引起中毒。



提取黃磷安全設備圖

由黃磷轉變赤磷

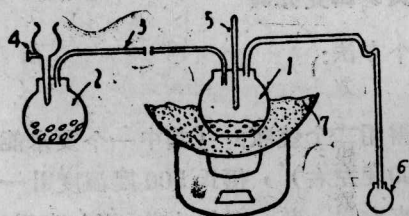
在目前來說，有两个方法：

1. 第一个方法：

(1) 在設備上，需用二个燒瓶，(其中一个要求能耐熱到攝氏500度至1,000度左右)，攝氏500度溫度計一支，玻璃曲管两支，50克水銀一瓶，碘屑少許，石灰半斤，鹽酸4兩，鐵鍋一个(鍋上放滿沙子)，普通風爐一个等便可以。

(2) 操作过程 用两个燒瓶，一个耐熱的燒瓶裝上沒有水的黃磷(如图中1)，另一个裝上石灰石或碳酸鈣(如图中2)，将两个瓶用玻璃管連接上(如图中3)。

装石灰石的瓶上插一个有开关的漏斗，并装上盐酸（如图中4）。在装黄磷的瓶上，还要插上一个温度计（如图中5）。其中另一支玻璃管尾部插入一小水银槽中，使管和水银接触，但不宜太深（如图中6），其作用是在用来堵塞管口不易窜入空气。放黄磷入瓶后，再加少许碘屑（起接触作用，使黄磷快些转变），然后把瓶口密封，瓶下放一铁锅，并装满沙（如图中7）把瓶掩盖住，下面加热。在未加热前，打开放有石灰石烧瓶上的漏斗开关，盐酸便流入与石灰石作用产生碳酸气（ CO_2 ），碳酸气把装黄磷的瓶子里面的空气赶走。空气赶走后，把通往装有石灰石的瓶子的玻璃管烧断封好，或用一开关将它关上，便开始加热至摄氏250度~280度。经过24小时便可转变为赤磷。赤磷出来以后，要用二硫化碳（液体）来洗，因为在转变过程中可能还有些黄磷



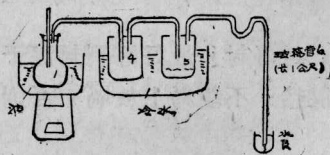
轉赤磷操作流程圖（一）

过程中可能还有些黄磷未完全转变，遇氧便会燃烧，连赤磷也烧光，但二硫化碳可以把黄磷溶解，而赤磷不溶于二硫化碳，这样赤磷便固定下来。

2. 第二个方法：

(1) 是采用水蒸汽赶走空气的办法，不再使用石灰石与盐酸作用产生碳酸气的办法来赶走空气。这个方法比较安全、节约、简单易行。

(2) 操作过程 用一个燒瓶装上黃磷(如图中1)，用少許的水盖住黃磷，小量以隔絕黃磷与空气接触为度，主要制止燃燒；然后用錫紙把磷屑包住放入瓶中，作用在使磷不馬上溶於水以致跟水蒸汽跑丢。放完料后，便把盖盖上，并插一溫度計和一支长曲玻璃管，另用一长曲玻璃管連接两个玻璃瓶(如图中4、5)再用一长曲玻璃管从最后一个瓶內插入一小水銀槽中，防止空气跑進，这个管子的长度約为3市尺，中間最好屈成N形，然后封閉盛有黃磷的瓶口，并下放至一鉄鍋中用沙把瓶盖住(也可以用油)，瓶下要用鉄絲网包住，使溫度均衡。一切工作准备好了以后，便开始生火，加热到摄氏200度至300度，經過8~24小时便成。但在水蒸汽飞跑时，会带有些黃磷飞



轉赤磷操作流程圖(二)

出玻璃管，接上两个玻璃瓶(如图中4、5)，这样便不会浪費。赤磷轉变成功以后，用液体二硫化碳洗，洗完后再用清水漂淨，以防止产生磷酸。

几点注意事項

(甲) 在制造黃磷方面应注意以下几点：

(1) 溫度要从低溫到高溫，同时要保持正常，不能一开始便过高，不然坩堝会破裂漏气，加燃料要少加勤加，不勤加溫度会降低，也影响出磷。

(2) 封坩盖的泥，一定要質量好，能耐燒不易裂，

否則有小小漏氣，便不能出磷，浪費時間和原料。

(3) 反應是否正帶，根據我們的體會，主要看一氧化碳氣旺不旺，最後那個瓶火噴得越長，反應就越好；火噴得短或熄滅，便是反應不好或有漏氣的地方。反應得好不好，主要決定於溫度和配料，其次坩堝和封泥的耐燒程度也有關係。

(4) 連接瓶的玻璃管要粗些，以防止磷的淤塞，如果磷淤塞時，可在管外用火烤，因黃磷在攝氏44.4度時便溶解，一烤就化。

(5) 雖然焦煤粉中木炭粉兩者效果差不多，但木炭粉會弄髒玻璃管。

(6) 如果瓶里放了水，玻璃管不能插到水里，最好離水面一、兩分。

(7) 坩堝下料後蓋好蓋，封好封，最好等到封泥干了以後再生火。同時，如果爐很熱，不能馬上放坩，否則坩堝會裂。

(8) 坩堝的底要用耐火磚墊上，防止鼓風時冷氣打到坩底，影響溫度。

(9) 坩堝用完后不要放在潮濕的地方，因坩堝已燒干，如再吸收水分，第二次燒時便會破裂，或者不耐用。

(乙) 在黃磷轉變赤磷方面要注意以下幾點：

(1) 利用水蒸汽趕跑空氣的方法比較容易操作，黃磷不易燃燒。

(2) 燒瓶質量要好，能耐燒，不易破，同時在瓶底

一定要放一鉄絲网包住；其次不要用冷沙来盖燒瓶，应用炒过的热沙，这样对玻璃瓶的保护能起一些作用，同时溫度也均衡。

(3) 溫度要注意平稳，从摄氏 100 度一直慢慢上升到 300 度左右；也不能由高溫急剧下降，以免空气倒流瓶內发生危險。另一方面，赤磷突然遇冷亦会轉变为黃磷，因赤磷和黃磷是同素异性体，很容易反复轉变，所以溫度一定要保持正常，最好用植物油来代替沙子，因植物油有一定的保溫能力，能保持一定溫度。

(4) 瓶口也要密封得好，不能漏气，如果稍有一些漏气就会全瓶燒光，所以要特別注意。

为了保証安全生产，要特別注意下列事項：

(1) 黃磷和一氧化碳性劇毒，不可多吸，吃 0.1 克黃磷便能致死，因而要特別注意安全，在操作过程中，工作人員要站在当风之上，避免吸其蒸汽及一氧化碳气，同时最好戴胶手套和活性炭口罩，以免发生危險。

(2) 在沒有出磷，或因坩堝破裂而影响出磷时，其最后一个瓶的玻璃管所放出的一氧化碳火苗会慢慢熄灭，或者在瓶內燃燒后熄灭，不要再点，瓶內一氧化碳还未飽和时也不要点火，否則瓶会爆破。

(3) 黃磷出来后不要随处放，随处倒，以免发生危險和火警，同时不要用手直接去拿它，否則会把手燒伤。

土法制造氯化钾的简单介绍

氯化钾 (KCl) 是一种白色或杂色的粒状或针状结晶体，它不仅用于农业方面作肥料，而且亦是制氯酸钾的主要原料。其制造方法简单，所用原料普遍，只需要碳酸钾 (K_2CO_3) 及食盐 (NaCl) 进行复分解反应，便可制得。同时，制得大量工业上需要的纯碱 (Na_2CO_3)。现简略介绍如下：

(一) 先将食盐加入水中，溶解至 25°Bé ，以下称A液；

(二) 又将碳酸钾加入水中，溶解至 46°Bé ，(如用碱精则要加水，如用碱水，则不用加水，便可以用了，但一定要有 45°Bé 浓度方为合用)，以下称B液。

(三) 上A、B液准备好以后，便可以开始制造了，制造过程如下：

(1) A液和B液的份量是 $VA25:VB18.5$ ，现在假设一例，现有VA液20,000毫升，问需要VB液多少？

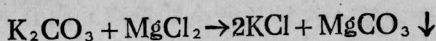
已知： $VA液25:VB液18.5$ ，现求VB液的数量是：

$$VA25:VB18.5 = VA20,000:VBX$$

$$VB = \frac{18.5 \times 20,000}{25} = 14,800 \text{ (毫升)}$$

求出VB液的数量为14,800毫升后,便可分二次混合。

(2)第一次的混合是将VB液先抽10%与VA液全部混合,一經混合后的混合液(以下称(液))則成了粥浆状,这一反应的原因是食盐內含有氯化鎂($MgCl_2$),与碳酸鉀起复分解反应,其反应方程式是:



由於反应时生成碳酸鎂粒子,悬浮於C液中生成胶体现象,因此必需經過过滤或靜置,待其沉淀,提取清液,取出清液后,便可以進行第二次混合,在第二次混合时,必需从新計算过,因为提取清液时,不能将全部的液体取清的原因。

又补一例,現取得清液18,000毫升,求VB液的需要量是多少?

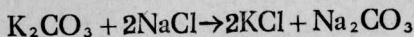
已知: VA25 : VB18.5

因VC液內已含VB液的10%。

因此VA25 : (VB18.5 - 1.85) = VC18,000 : VBx

$$VB = \frac{18,000 \times (18.5 - 1.85)}{25} = 11,988(\text{毫升})$$

已将VC液和VB液計算好后,便可以進行第二次混合,即将VC18,000毫升加入VB11,988毫升的溶液中去,倒進鍋中至沸騰时,鍋中的液体即起复分解反应,其反应方程式是



將此液體繼續濃縮，直至鍋中的液面起有一層薄膜時，便可倒入池中靜置，待其完全冷卻，這時氯化鉀便析出於池邊及池底，經過用本身的母液分次洗過，便可倒進離心機分離母液，烘乾，便可裝包出售。這次結晶，稱第一次結晶。

(3) 取完第一次結晶所餘的母液，尚有大量的氯化鉀，必須進行提取第二次結晶，其法將第一次結晶後的母液再倒進鍋中加熱至沸，繼續濃縮（因液中的碳酸鈉在常溫及加熱至 100°C 時，其溶解度變化不大，而氯化鉀在常溫和 100°C 時，其溶解度增大1.5倍以上，因而借着這兩種化合物的物理性在 100°C 時，提取碳酸鈉，冷卻時，提取氯化鉀）這時鍋中液體漸漸出現碳酸鈉析出於鍋中，一時，掌握濃縮的工人，要用鐵鏈將鍋中的碳酸鈉撈起，至適量時，便將液體盛起，待其冷卻，這時氯化鉀繼續析出於池中，如前經過洗滌，這次的結晶稱第二次結晶，但這次結晶含碳酸鈉很多，必需進行復結晶方能出售或作原料之用。

(4) 經過第二次結晶的母液內含氯化鉀很少，普通不再提取了，如有冷氣設備，則可提碳酸鈉的結晶，如沒有冷氣設備的情況下，則以水泥池貯起，待天氣冷時，使其自行結晶提取。

土法生产氯酸钾的经验介绍

氯酸钾是一种强氧化剂，是制造炸药、火柴及氧气等工业之主要原料。

土法生产氯酸钾是先制好氯酸钙，然后与氯化钾起复分解反应制得氯酸钾，其设备、操作规程介绍如下：

1. 制取氯酸钙设备（如图）

