

土法制造印染用化工原料

紡織工業出版社

資源
知識
PDG

目 录

土法制造硫酸.....	(3)
(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的困难，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：

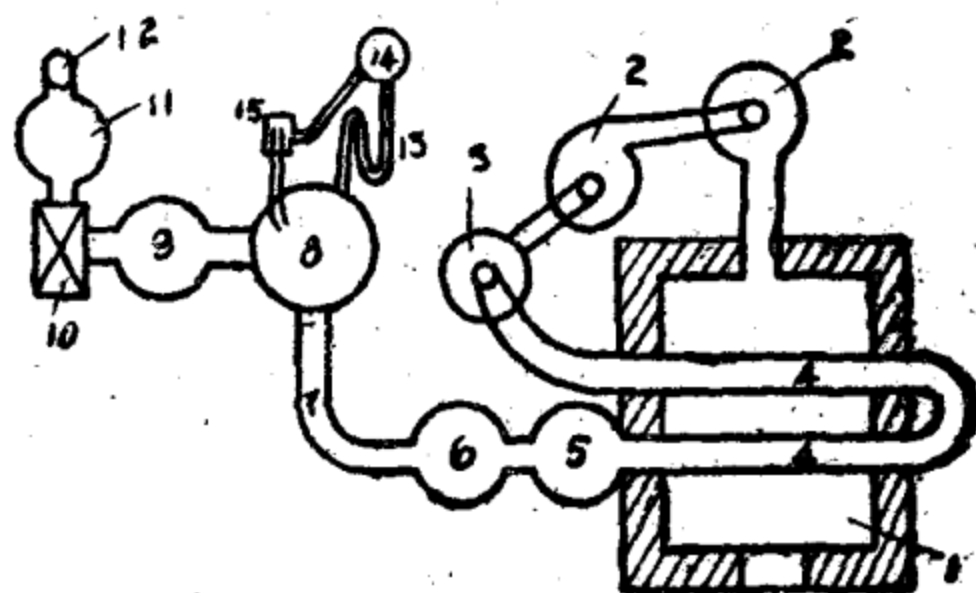
1. 焚矿——普通燃煤的反射炉。
2. 除尘——二道旋风除尘（用瓦缸对合制成）。
3. 干燥——陶管填圈干燥塔。
4. 气体加热——采用报废烧毛圆筒，利用矿炉加热。
5. 转化——利用染料桶作转化器。
6. 三氧化硫冷却——旧铁管。
7. 吸收——陶管吸收塔。

流程平面图：

1. 烘炉，将除尘器上管开封，用微火烘炉约 2~3 天，使炉身干燥。

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，然后加入钒触媒约 0.2 米³，继续升温到 $440^{\circ}C$ 。

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. 加热管 5、6. 轉化器 7. SO_3 冷却管 8. 吸收塔 9. 焦碳濾沫器 10. 鼓风机 11. 焦濾器(廢气处理) 12. 放空閥 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 $440^{\circ}\sim 550^{\circ}\text{C}$ 之間，勿超过 600°C 以防鉬触媒熔化，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，即將鉬触媒取

出裝桶，然后关闭酸泵和鼓风机，停止送入冷却水；

2. 清除矿渣，清潔坊地；

3. 將酸液灌瓶加封。

几点体驗：

1. 由于党的正确領導和教育，使全体人員認清了形势，明确了方向，破除了迷信，克服了物質上的困难，創造了以缸代鋼、以土上馬的方法；

2. 在設備上采用普通反射爐焚矿，証明适合燃粉矿、块矿和低品位矿等。施风除尘的效果好，佔地小，温度高；

3. 在控制条件方面，轉化器的温度对 SO_2 的轉化有很大关系， SO_3 的吸收与酸的温度和 SO_3 的温度关系很大，因此不宜过高；

4. 在吸收塔中淋洒处的上面，必須堆 20 厘米厚的焦碳层，在鼓风机前装焦濾器，以防酸霧由鼓风机中濺出；

5. 在鼓风机后装一小塔，淋洒 Na_2CO_3 处理未轉化的 SO_2 ，这样对环境有利，同时又可得到 NaHSO_3 的副产品；

6. 在操作上爐門和进风洞必須严密泥封，以保証矿石燃燒正常，爐气稳定；

7. 土接硫的設備是符合投資少、操作簡、生产快、質量好的方針的。我們全部投資約 3000 多元，其中釩触媒 0.2 米，約佔 1000 元。一套設備約 2~3 人就能操作，产酸能达 100%。

(二) 塔式法生产硫酸

常州益丰昌染厂

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 厘米陶环 20000 只

直徑 18" 陶管

15 只

青磚

20000 块

鉄(爐排爐)

300 公斤

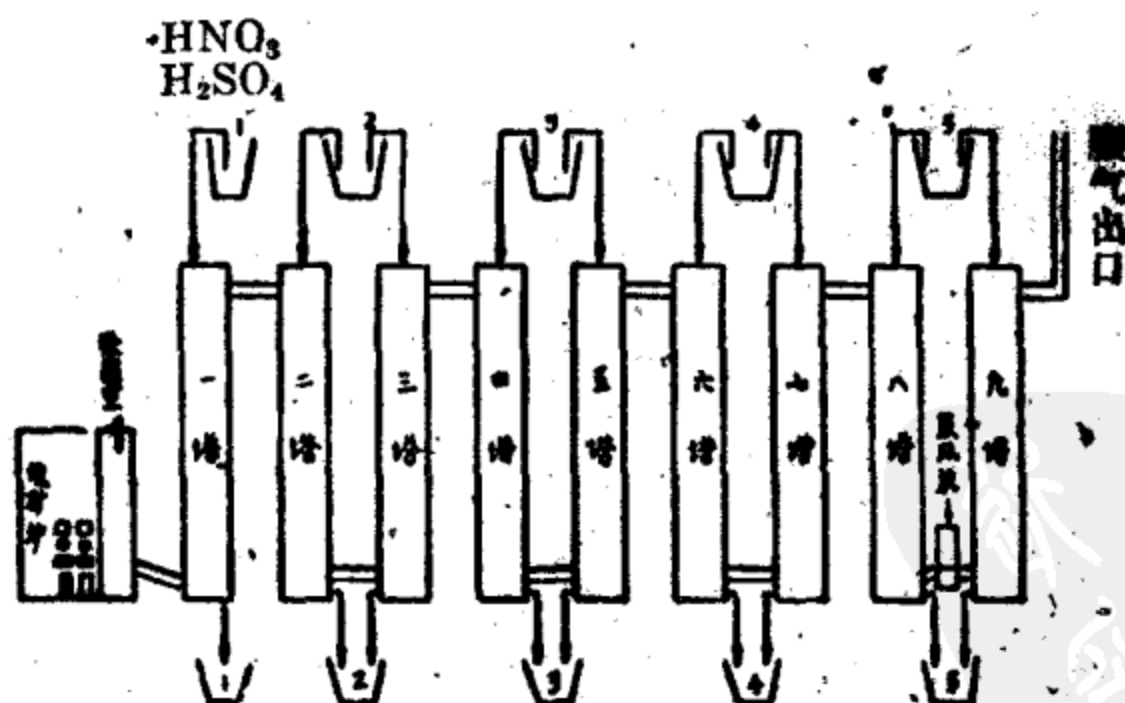
鼓風機

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(按日产 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) 內輸 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

亞硝酸鈉製造方法

上海新丰印染厂

製造亞硝酸鈉的主要原料是液氨、燒碱。液氨加熱蒸發，過爐後與適量的 200°C 左右的热空氣混和，再到 $750^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的触媒氧化燃燒，氧化成氧化氮。所生成的氧化氮氣體，一面冷卻，一面氧化至 30°C 左右進吸收塔，用燒碱來吸收三氧化二氮，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：

氧化爐為全部設備重要組成之一，總高 2.27 米，上部為鋁質的氣體混合器，直徑為 0.1 米；下部為不銹鋼做成的氧化室，直徑為 0.52 米。底部成漏斗形，鉑網與鉄鉍触媒位於氧化室中部。

氣體混合器共採用三種混合器，以使氨與空氣能充分混合均勻。最上的一個為直徑 6 毫米的鋁管，中通氨氣，管外為空氣，氨流出細鋁管時氣體膨脹，這時與空氣混合作用很大。中間的一個混合器為回旋形的葉板，固定於器壁上，已經初步混合的氣流經此即成回流而起混合作用。最下一個混合器，為兩吋厚的 2 厘米瓷圈，一方面起混合作用，一方面起過濾作用，去除油类等雜質。

2. 預熱器：

主要使空氣預熱，有利於氨氧化。預熱器全長 1.96 米，直徑 0.3 米，是圓筒形的，熱交換面積為 3 米^2 ，內部由 18 根爐鋼管組成，氨氧化後的高溫氣體，即進入預熱器進行熱交換。

3. 鼓風機：

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)和十厘米厚的鉄鉍触媒。接触溫度控制在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%。

鉄鉍触媒系自制，采用99.99%的电解鉄与99.95%的金屬鉍，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，洗清硝酸鉍，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。馬达轉速要在 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”要特別注意：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烯軟板配更；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换器管子，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。在出預热器处添裝過濾器后情况大为改善。

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。

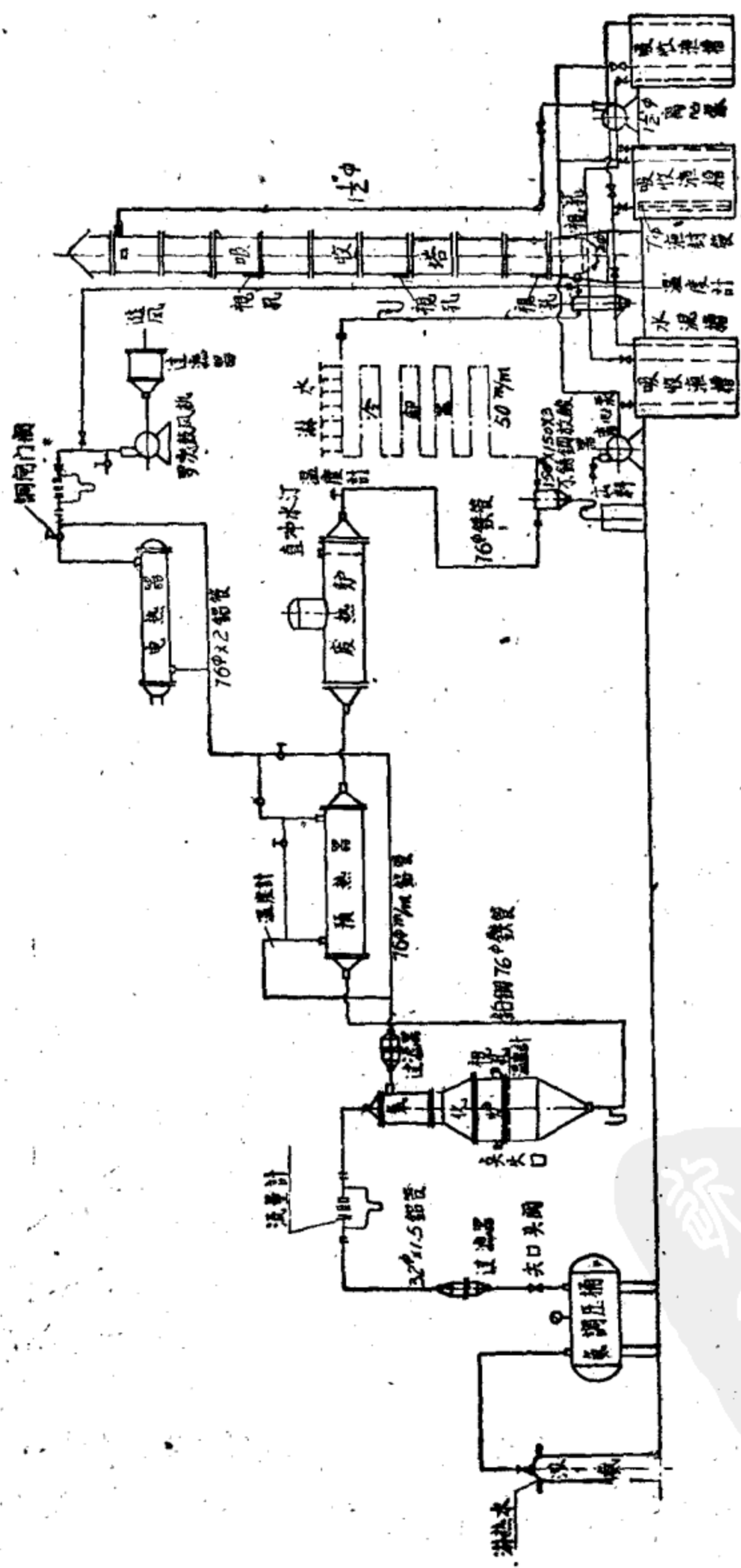
7. 快速冷卻器，全係不銹鋼板卷成。不銹鋼板不易採購，可將上部27根不銹鋼管全部採用玻璃管，彎接處用聚氯乙炔硬管代替，以資節約。

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. 供氨部分的貯氨箱，容量太小，氣壓常常變動，同時一旦操作不便，經常引起斷氨停車事故。

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。



亞硝酸鈉流程图

土法制造純碱

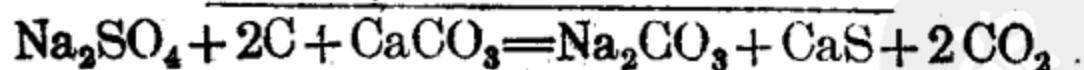
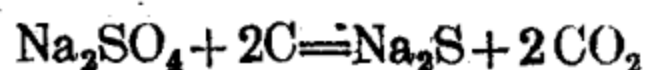
(一)路布蘭法

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)和氟化鈉等的原料。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,以免影响爐內

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。

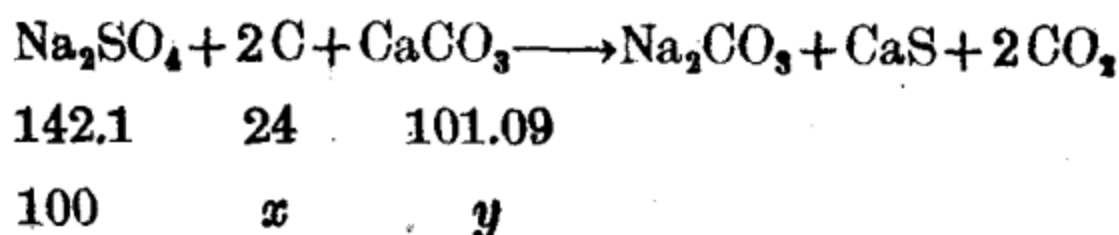
石灰石的主要成分为碳酸钙，含量 93% 左右，当加热至 825°C 时分解成氧化钙与二氧化碳。

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% Na_2SO_4 ）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浓缩和半成品的煅烧。

(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。

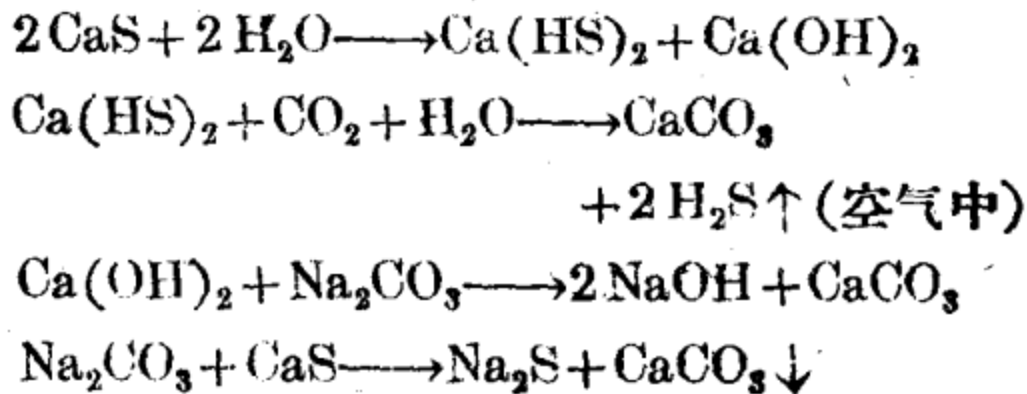
(2) 熔融: 反射爐先升火, 將爐膛烧热, 將料投入燒成段 (見 p.17 立面示意图), 同时第二批通过投料口投入預热段, 每隔四五分鐘用長柄鉄扒均匀攪拌一次, 待爐温升至 $800^{\circ}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 时芒硝逐漸熔融, 石灰石粉逐漸分解。由于有过量的炭存在, 石灰石粉所放出的 CO_2 被 C 还原而成 CO, 故此时爐口发生藍色火焰, 約經 30 分鐘左右, 粉末逐漸軟化成稠漿狀的熔融体, 这时必須极力翻动, 再过几分鐘, 熔融体的表面发生象蜡燭一样的黃色火焰, 表示芒硝已反应完成, 用鉄扒扒出熔融物, 放入鉄鍋或鉄桶中听之自然冷却。第一批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

燒成时反应爐的温度以 $900^{\circ}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 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温度及時間, 实为一个主要關鍵。

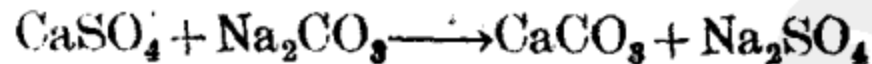
(3) 黑灰的处理: 从爐中扒出的熔融物, 冷却后成为一块

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）。

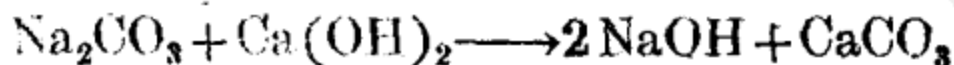
应该注意的是黑灰必须放冷后再用水浸出，否则因温度过高，在水中将发生如下的可逆反应：



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烧碱



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浓），不断用铁铤搅拌均匀，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。濾筐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

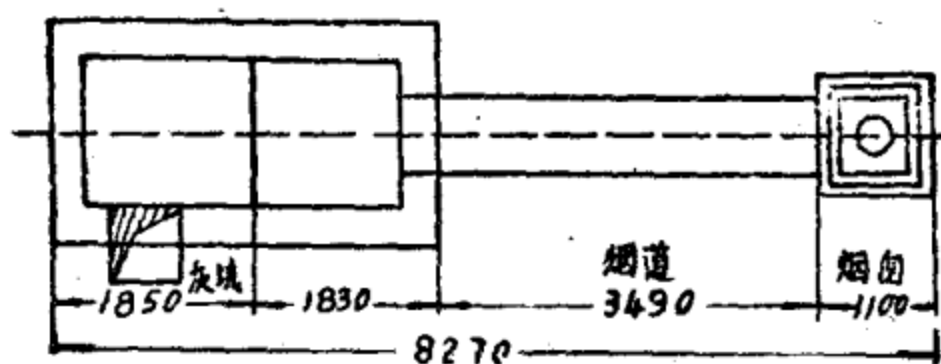
IV. 需用設備

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		

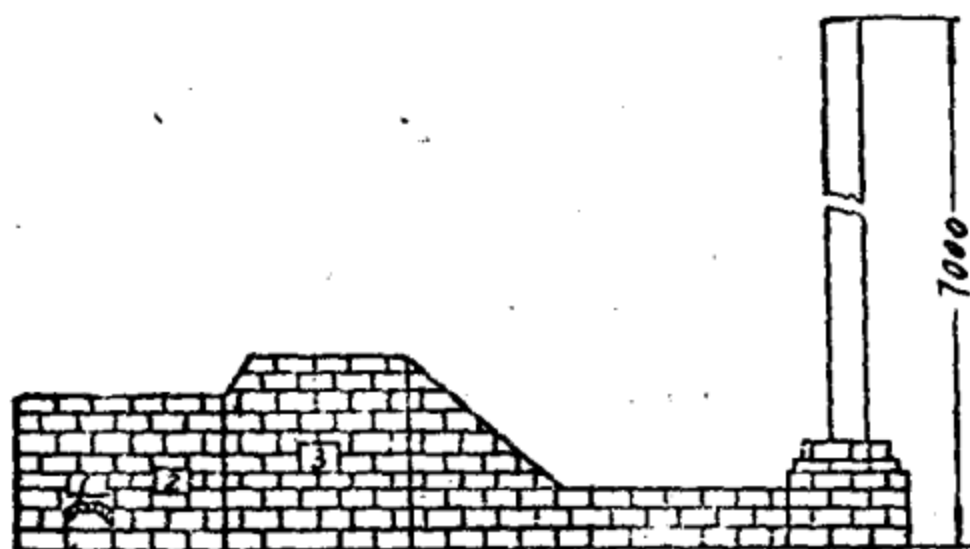
(二) 氨 碱 法

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

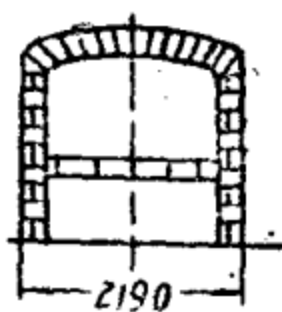


平面示意图



立面示意图

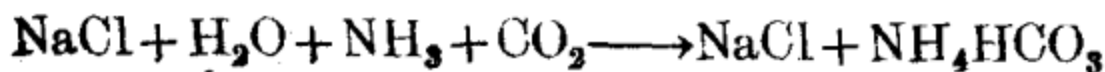
1. 爐門 2. 燒成段 3. 預熱段

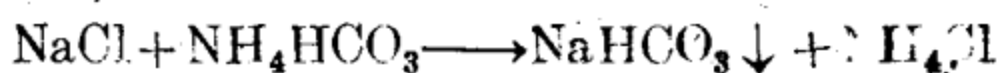


剖面示意图

碱法制造純碱，所用原料为原鹽(80~90% NaCl)、石灰石(85~95% CaCO₃)、焦炭或白煤以及液氨或氨水(液氨 99% NH₃，氨水 25% NH₃)。制得的純碱含有 NaCl、Na₂SO₄、CaCO₃ 和 MgCO₃ 等杂质。

氨碱法生产純碱的化学反应方程式：

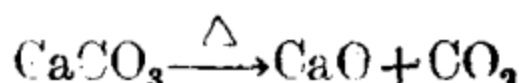




I. 生产工序

1. 二氧化碳的制造:

石灰石煅烧



一般石灰爐发生的气体应含 CO_2 30~40%。但 CO_2 产量多少除操作技术外，主要决定于石灰石的成分，好的可达 90% 以上，如苏州产的石灰石。只含 CaCO_3 50~60% 的石灰石不能使用。

一般石灰石中除含有： CaCO_3 90% 以上外，尚含有 MgCO_3 3% 左右， CaSO_4 0.5% 左右， SiO_2 2~3%，其他 2~3%（如氧化铁、氧化铝等）

但工艺上要求石灰石中没有 SiO_2 ，因为它会使石灰石表面固结，妨碍 CaCO_3 分解。结晶以细微为佳，粗糙者煅烧后爆裂成碎片，即成粉末，不但石灰产量降低，同时影响空气流通。

石灰石和煤的比例：

1 吨 CaCO_3 需要 55 公斤煤，加上爐面的散热和 CO_2 帶去的热量，一般 1 吨石灰石需用 100 公斤的煤。我們曾以石灰石：白煤 = 7:1 进行燃烧。但因燃烧不透，造成許多石灰燒不透的現象。目前使用的比例是：

石灰石：白煤 = 6:1，情况較好。

如用含 95% 的 CaCO_3 的石灰石，則 1 公斤石灰石可产生二氧化碳 2.4 米³。

CO_2 的洗滌：

因石灰窑的 CO_2 温度高，含灰分較多，因此用洗滌塔兩座

及气水分离器一座来去淨灰分，降低温度。 CO_2 先通过洗滌塔，再由气水分离器去除水分而入空气压缩机，再压入存气桶，以备炭化工段之用。

2. 鹽水处理:

鹽中含 NaCl 93%，此外尚含有 Ca 、 Mg 、 Fe 、 SO_3 等杂质。为了去除杂质，使用下列方法:

根据 Mg 的含量加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

据根 Ca 的含量通 CO_2 。

先用温水溶化食鹽(温水来自炭化塔的冷却器)，化成比重为 1.2 度的飽和溶液。溶化时水从溶化池底层徐徐通入鹽层，鹽层高度 1.5 米即可。鹽水濃度为 300~310 公斤/吨。

去鎂: 系用 $5^\circ\text{Be}'$ 石灰乳，但不宜过濃，否則沉淀时分子細，降沉慢，过淡鹽水濃度太低。我們开始用燒碱去鎂，情况比用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 好。每吨鹽水用 $36^\circ\text{Be}'$ 碱液 25 公斤(以 1% 鎂含量計)。沉淀時間一般以 6~12 小时即可。第一次沉淀厚度达 10% 左右。

去鈣: 系用炭化塔廢气，一般用燒碱去鎂，只要通 CO_2 一小时即可。如用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 去鎂， CO_2 須通 2 小时。这主要視 CO_2 的含量而定。沉淀時間一般以 4~10 小时即可。第一次沉淀物厚度达 5% 左右。

鎂离子存在的測定。

去鎂后取样用手搖离心机使之沉淀，取清液再加 1N NaOH ，若无白色沉淀，即表示鎂已去淨。

去鈣后取样用手搖离心机使之沉淀，取清液再通 CO_2 ，若无白色沉淀，即表示鈣已去淨。

去鎂去鈣后即成清鹽水，可送往吸氨工段使用。

3. 氨鹽水制造:

將 NH_3 通入鹽水，或在鹽水中加入氨水。如加入氨水，即將鹽水濃度降低，必須補加精鹽；如通入 NH_3 ，要求預行干燥，溫度以 $65^\circ \sim 75^\circ\text{C}$ 為佳。溫度在 75°C 以上時水分較多， 65°C 以下時，管路容易為 NH_4HCO_3 所閉塞。

鹽水根據其濃度成反比例吸收氨。我們根據侯氏制鹼法資料，在化驗室進行了實驗，得出下列資料：

NH_3 (克/升)	NaCl (克/升)
85 克	263 克
82 克	265 克
79 克	266 克
24 克	269 克

因此我們在吸氨過程中，隨時抽樣滴定 NaCl 及 NH_3 的含量，要求 NaCl 為 265 克/升， NH_3 為 82~85 克/升。

我廠的吸氨設備是逐步加濃的，以期最後達到 100 滴定度左右，以備炭化使用。

4. 炭化工程：

我廠的炭化塔是利用原有的 $2\frac{1}{2}$ 噸煮布鍋，高 10 英尺，直徑 8 英尺，容量 14 噸。打入 10 噸氨鹽水。在通入 CO_2 時，開始時凡而開小一點，以便減少 NH_3 的逃逸。當溫度上升到 40°C 時即慢慢地開放冷卻水，使溫度逐步下降到 32°C 左右。目前我們在生產中不開冷卻水。當 CO_2 直通至 NH_3 的含量達 18~20 滴定度，而 CO_2 的含量為 50 毫升/100 毫升時，表示炭化完成，即可進行過濾。

炭化塔是串連的，一只炭化塔進行生產，一只進行廢氣利用。為防止 NH_4HCO_3 在廢氣管結晶起見，我們用橡皮管作串連管以備於疏通。

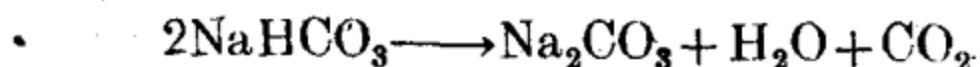
5. 過濾工程:

利用絲光机的真空泵作過濾池抽气用, 同时用离心泵抽去母液, 過濾后將 NaHCO_3 移入甩水机, 甩水后用水冲洗。水洗时要注意用水量, 过多浪费水, 过少会影响质量。根据初步試驗, 1 吨水可洗 0.8~1 吨純碱。

NaHCO_3 經甩水机干燥后送到煅燒爐。母液則送到氨回收工段准备回收。

6. 煅燒工程:

干燥的 NaHCO_3 在煅燒爐中以 $250^\circ\sim 270^\circ\text{C}$ 煅烘半小时, 使之轉化成 Na_2CO_3 。煅燒爐是根据化学工程原理自行設計的, 煤气是在煤气公司的帮助下安裝的。



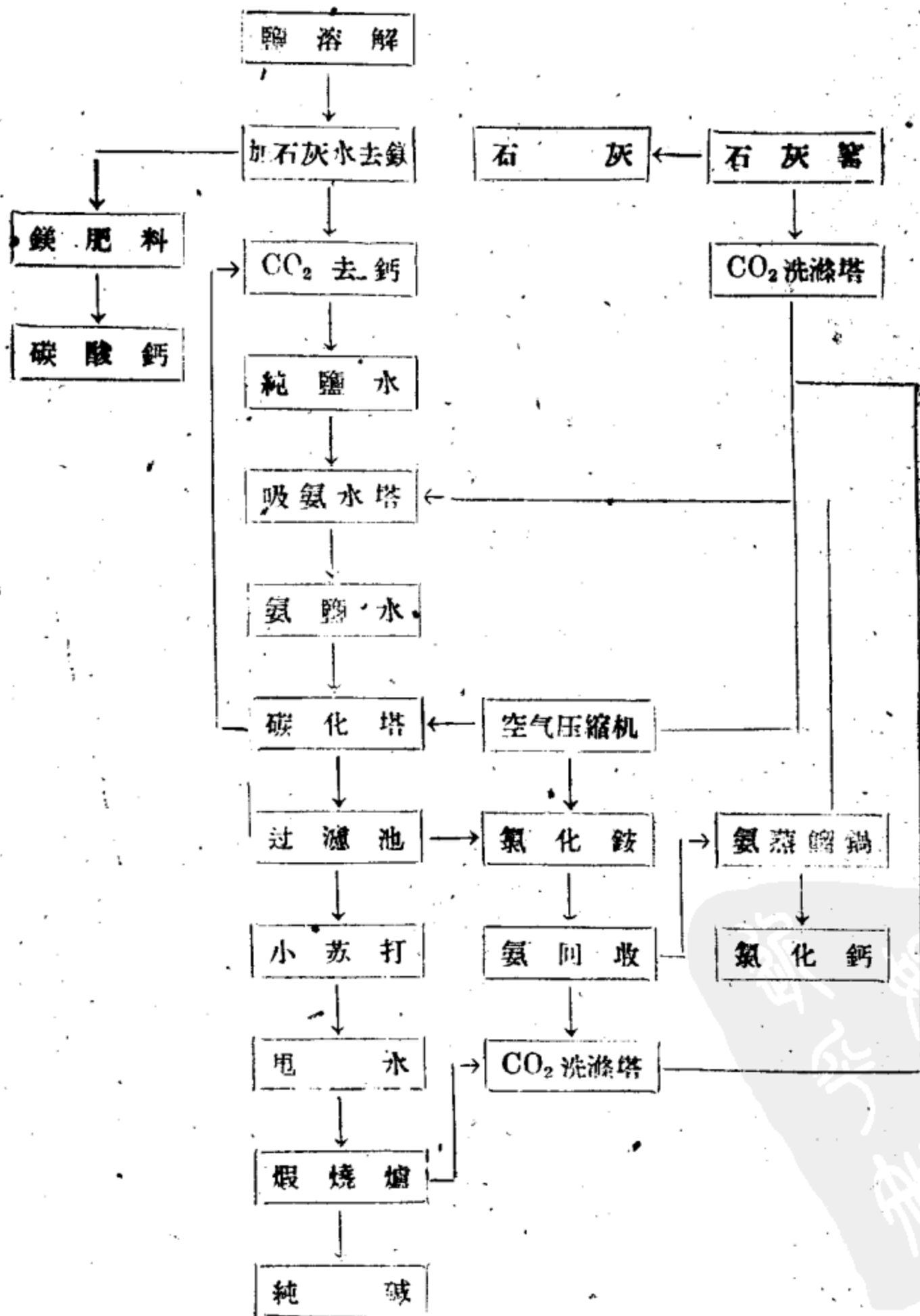
每 100 公斤的粗 NaHCO_3 大致可制得 50 公斤 Na_2CO_3 。

在煅燒中产生的 CO_2 , 用空气压缩机送入 CO_2 洗滌塔。二氧化碳中含有一部分 NH_3 , 我們目前还没有利用。

7. 氨回收工程(蒸餾工程):

采用先生产氨水然后蒸餾氨水取得 NH_3 的回收工程, 可以取得較濃的 NH_3 。蒸餾时加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、石灰乳。直接蒸餾餾加热到 $100^\circ\sim 105^\circ\text{C}$ 。母液含氨量 5~15 滴度。石灰加入量根据 NH_4Cl 的含量, 目前試車每吨母液用石灰 100 公斤。

制造纯碱生产流程



II. 設備

茲將制造純碱的設備及其容積和數量列表如下：

項 目	容 積	數 量
化鹽池	3 吨	1 只
去鎂池	7 吨	1 只
去鎂池	3 吨	1 只
去鈣池	7 吨	1 只
去鈣池	3 吨	1 只
清鹽水池	15 吨	1 只
吸氨塔	Ø53 厘米, 高 700 厘米	2 座
氨鹽水池	6 吨	2 只
氨鹽水池	17 吨	2 只
蒸氨桶	12 吨	1 只
蒸氨桶	16 吨	1 只
冷却水桶	2 吨	1 只
氨水桶	2 吨	1 只
2 号臥式空气壓縮器	25 馬力	2 只
2 号臥式空气壓縮器	15 馬力	2 只
CO ₂ 洗滌器	Ø105 厘米, 高 220 厘米	2 只
气水分离器	Ø105 厘米, 高 220 厘米	1 只
存气桶	60 磅/平方吋	1 只
冷却器	(原煮布鍋汽达)	2 只
碳化器	厚 2 1/2 吨煮布鍋	4 只
過濾池		1 只
母液貯池	5 吨	1 只
石灰窖	Ø1.8 米×7.5 米	1 座
煨燒爐		1 座
36' 甩水机		1 台

III. 試車后問題分析

名 称	要 求	实 际 情 况
第1次鹽水濃度	全氯 107 滴度	111 滴度
去鎂去鈣后濃度	全氯 105 滴度	110 滴度
氨鹽水	全氯 88~90 滴度 FNH_3 102 滴度	全氯 88 滴度 FNH_3 98 滴度
碳化时 CO_2 濃度	36 毫升/100 毫升	20~26 毫升/100 毫升
碳化时压力	1—1.5	1.5
取出液溫度	$32^\circ \sim 35^\circ \text{C}$	24°C
取出液沉時間	120~200 秒	180 秒
取出液沉降量	30~25% (体积%)	32%
母液成度中总氯	TCI 85~95 滴度	91.7 滴度
母液固定氨	CNH_3 70~65 滴度	62.4 滴度
母液游离氨	FNH_3 25~30 滴度	21.6 滴度
碳化廢气成分	4~10%	20%

IV. 今后打算

1. 目前的設備主要是根据大連化工研究院設計加以部分改动的, 前后工段尚不平衡, 待摸索一段時間以后先加以平衡, 使有节奏地进行生产;

2. 回收方面在保証正常生产以后拟回收的有下列几項:

CaCl_2 回收

鎂肥回收

建立小型水泥窑。

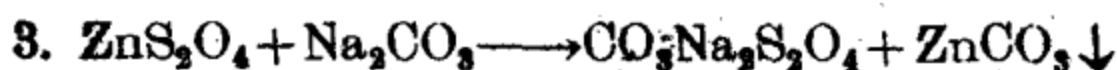
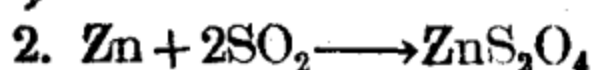
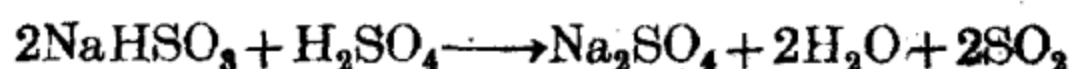
土法制造保險粉

(一)用鋅粉制造保險粉

无錫維新染料厂

保險粉学名低亞硫酸鈉，分子式为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，是一种强烈的还原剂，它是染还原色布中的一种主要原料。我厂生产品种主要是士林色布，佔全月整个品种的 50% 以上。保險粉的需
很多，但由于原料缺乏，給提高产量、增加产值带来了困难，我們研究自制保險粉，通过小样試驗、中型生产，用土法生产出濃度在 16% 以上的液体保險粉，并且初
其含量在 77.8% 的粉狀保險粉，經過車間使用，鑑定，基本上解决了生产上原料不足的困难。現將我厂試
些体会和遇到的問題小結于后。

立机理：

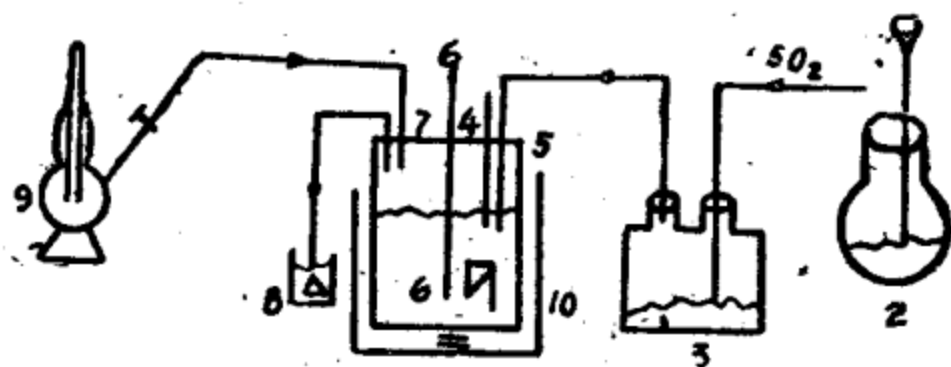


为便于研究起見，先將首批的小样試制情况敘述如下。

用料	鋅粉	32.5 克
	NaHSO_3	170 克
	H_2SO_4 98%	200 毫升
	Na_2CO_3	80 克

試驗时，將硫酸通过漏斗逐渐加入亞硫酸氫鈉飽和溶液中，产生二氧化硫气体通过緩冲瓶。瓶中加入少量的水，使二氧化硫气体从水中經過，以检查气流速度，然后通入反应器中。反应器用广口瓶做成，瓶口中間安插攪拌器，四周分別插

入二氧化硫气管、廢气管、溫度計和防止空气存在造成氧化而通入的二氧化碳气管。其設備情况如下：



1. 加酸漏斗 2. 二氧化硫发生瓶 3. 缓冲瓶 4. 溫度計 5. 反应瓶 6. 攪拌器 7. 二氧化碳通入管 8. 廢气排泄器 9. 二氧化碳发生器 10. 冷却桶

开始操作时，先將鋅粉与水混和，攪拌 5 分鐘。之比为 1:6，然后通入二氧化硫。开始时气体速度較瓶中利用外力冷却，保持溫度在 35°C 以下作用 1 小液呈乳白色，停止通入二氧化硫。当时測得溶液 pH，即刻加入純碱，使 pH 值提高到 8.5 左右（因小样試驗是 pH 試紙，色澤变化較难区别，加上保險粉溶液有强还原作用，試紙所变色澤立刻还原成无色，以至难以判断 PH 值的正确性），以后，在尽可能快的条件下进行過濾。濾液濃度測得含 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 为 151.3 克/升。同时我們又試制了粉狀保險粉，方法是將濾液加入 30% NaCl 进行鹽析。鹽析物經測定成分为 40%，含有兩分子結晶水的保險粉晶体，但当进一步脫水烘燥时，所制成的成品只含 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 15.3%。从整个小样試制情况来看，我們得知制备液体保險粉較制固体容易， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的利用率亦大（因制成粉狀在鹽析烘干时，濃度有很大的損失）。因此我們考虑大洋生产时只生产液体保險粉，同时我們对液体保險粉的穩定度也进行了試驗，結果如下：

月	日	pH 6.62	pH 7	pH 9	pH 11.37
10	4	151.3	克/升	149.3	克/升
	5	149	克/升	137	克/升
	6	114	克/升	128	克/升
	7	77.9	克/升	123	克/升
	8	37.7	克/升	106	克/升
	9	26	克/升	65.5	克/升
	12	171.7	克/升		168.9 克/升
	14	31.8	克/升		160.8 克/升

从上面测定的资料中可以看出，在碱性溶液中保险粉的稳定度较酸性中性为佳，同时碱度高，稳定度亦好。如果随做随用，生产液体保险粉是有条件的。

我们在小样试制的基础上进行大样生产的准备工作。由于目前材料供应困难，我们依照先土后洋、先小后大的基建方针，利用本厂化验室的蒸馏水瓶和染料桶以及旧料制成的搅拌器，并向兄弟厂借了一只真空泵和过滤缸，组成了一组生产设备进行了试制，其材料如下：

容量 50 升的染料桶 1 只(反应器)，容量 100 升的染料桶 1 只(冷却器)，容量 50 升的水缸 2 只(存放硫酸和纯碱)，容量 25 升的蒸馏水瓶 4 只(缓冲器及二氧化硫发生器)， $\frac{1}{2}$ 马力的马达 1 只(搅拌器及真空泵替换用)，搅拌器一套， $\frac{1}{2}$ 马力的真空泵 1 只，过滤缸 1 只，橡皮塞和橡皮管若干。

用料	锌粉	3.25 公斤
	NaHSO ₃	14.5 公斤
	H ₂ SO ₄ (66°Be')	13 公斤
	Na ₂ CO ₃	8.75 公斤

大样操作过程基本上与小样相仿，就是不再通入二氧化碳

气体。整个反应桶的密闭要求并不严格，由于在小样试制中温度升高不甚激烈，因此在大样试制中我们也就忽略了这一点，加上我们把平面温度计的测温铜头沉放在冷却桶底，而冷凝水又未循环，结果因大量二氧化硫通入反应桶，温度骤升至 50°C 以上。这次反应在 $3\frac{1}{2}$ 小时内完成，反应结束前 10 分钟，测得 pH 值为 4.6，7 分钟时为 3.6，结束时为 3.2。加纯碱中和时，由于我们没有经验，事前将纯碱溶好，结果使用时，部分纯碱已凝结成块状，无法放入，后再用粉状纯碱补入纠正。同时在开始加入时，由于倾入速度过快，以致产生大量的 CO_2 气泡溢出反应器，造成部分损失。这次制成的溶液浓度为 168.9 克/升，超过小样试验成绩。

第二次试制大样时，我们将反应桶放大一倍。同时加倍通入二氧化碳气体，以缩短反应时间。这次反应在 3 小时内完成。但在反应结束时，由于 pH 值机的突然损坏，影响检查工作，以致 SO_2 通入过量，pH 值降至 2.2，溶液呈黄色，致使生成的 ZnS_2O_4 急剧分解，制成的成品共 116 克/升。缩短中和时间，加入部分烧碱，又生成大量 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，影响过滤速度。

目前生产除 NaHSO_3 已降低至 24 公斤外，采取一次加料亦能降低硫酸的消耗量。

根据生产试制情况，我们针对下列问题，采取了措施：

1. SO_2 发生器，因蒸馏水瓶底面积较小，加上 NaHSO_3 是过饱和溶液，当酸加入产生硫酸钠后，成结晶状复盖在 NaHSO_3 上，阻碍了酸的充分畅流，同时瓶也较小，气流较慢时，须经常调换内中的原料。换瓶时就有残存的 SO_2 溢出和 NaHSO_3 利用率不高，因此我们采取横放旧染料桶的办法来增加底的面积，这样一次加料，即可作用到底，不再取换。此外， SO_2 产生吸热作用，在桶外添设一热水槽加温，可提高速度促进硫酸

鈉結晶的溶解度，充分利用 NaHSO_3 。在劳动保护方面，亦得到改善。但是这样做由于反应完毕后殘液中含有較多的酸，加热后促使染料桶很快腐蝕，因此現又改为陶瓷容器。

2. ZnS_2O_4 反应將近終点时，每隔三分鐘檢查一次。

3. 過濾时，將濾餅加少量水冲洗，回收殘存保險粉。

4. 制成的溶液加入适量的燒碱，以減少保險粉濃度降低。

通过以上措施，目前利用土法生产保險粉液体是稳定的。

通过这次試驗，我們得到以下几点体会：

1. 制液体保險粉較制固体容易掌握，損失亦較小，在随做随用的条件下，对生产及質量无多大困难；

2. 反应时开始 SO_2 通入速度可快些，將近終点时应緩慢些，这样可以縮短反应時間。在大量通入 SO_2 时，应防止溫度急驟升高，一般反应溫度应保持在 35°C 以下；

3. 提高液体保險粉出率的关键是正确掌握終点 pH 值，如用目光辨别，必須掌握至乳白色，决不能过低及黃色。为了安全起見，pH 值宁可較高些；

4. 中和时开始純碱应緩緩加入，約 5 分鐘后才大量加入，否則易产生大量汽泡溢出和作用時間过慢，中和后 pH 值应保持在 8~9 之間，中和剂絕不能采用燒碱；

5. 制成的液体保險粉中应加入少量燒碱，提高 pH 值以防止分解；

6. 生产时， SO_2 发生部分应充分密封，防止溢漏，否則長期吸入 SO_2 会損害身体。

(二)用廢鉄粉制造保險粉溶液

北京機織印染廠

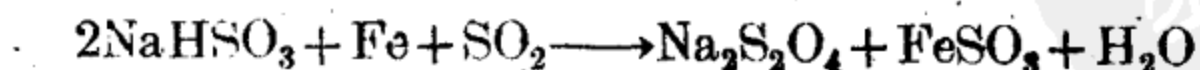
I. 試制經過

我廠于58年11月中旬開始考慮自制保險粉。但經了解，其主要原料鋅粉供應困難，且價格很貴，自制鋅粉困難也很大。于是我們決定採用蘇聯書籍上提到的用鉄粉還原法，進行試驗，經過一番摸索，制出了100克/升左右的溶液，但制取很細的鉄粉，也是個難關。我們曾試用氫氣還原法和電解沉澱法進行試制，看來電解法比較容易。後來用修理車間砂輪下的鉄粉進行試驗，也能產生保險粉，而且經過多次比較，作用相差不大。因此決定用砂輪下的廢鉄粉大量制造保險粉溶液。通過一個多月小樣和大樣試驗，現已初步投入生產。對於保險粉溶液不穩定的問題，經試用煤油封閉液面，也大大提高了穩定性。

現將這一不成熟的經驗介紹如下：

II. 鉄法還原的原理和條件

在M. E. 波任的“無機鹽工藝學”一書中，提到用電解鉄或海綿狀鉄在25% NaHSO₃中通SO₂，溫度維持在15°C，pH等於2.4~2.5時，可得到15~17%的保險粉溶液。其反應式如下：



小樣試驗時對溫度未注意控制，pH則參照Zn粉法控制偏高，特別是時間拖的很長，因此濃度總不能達到100克/升以上。經過多次試驗，抓住了這三個關鍵問題，反應也就比較易于控制了。

現將反應過程幾個主要條件分述如下：

1. 時間的影响

因反应是在低 pH 下进行的,所以 SO_2 通入要快,因此反应进行也很快,則時間应尽量縮短。如果時間过長,則在 pH 很低的情况下,已生产的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 又会很快分解。我們曾以 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液在 pH 等于 3.1 时放置,10 分鐘后損失 30%,20 分鐘后已全部損失。故反应時間应尽可能縮短,小样 10~20 分鐘即可,大样控制在 30 分鐘左右。

2. 温度的影响

反应为放热反应;如不注意冷却,温度可高达 $30^\circ\sim 40^\circ\text{C}$ 。我們經多次試驗,发现温度超过 26°C ,則所得含量較低,因此不宜高过 25°C 。因为温度高时会加速 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 在低 pH 下的分解作用。大样生产时,可在反应液中先加一部分碎冰,同时有循环水冷却,但仍难控制在 15°C 以下。

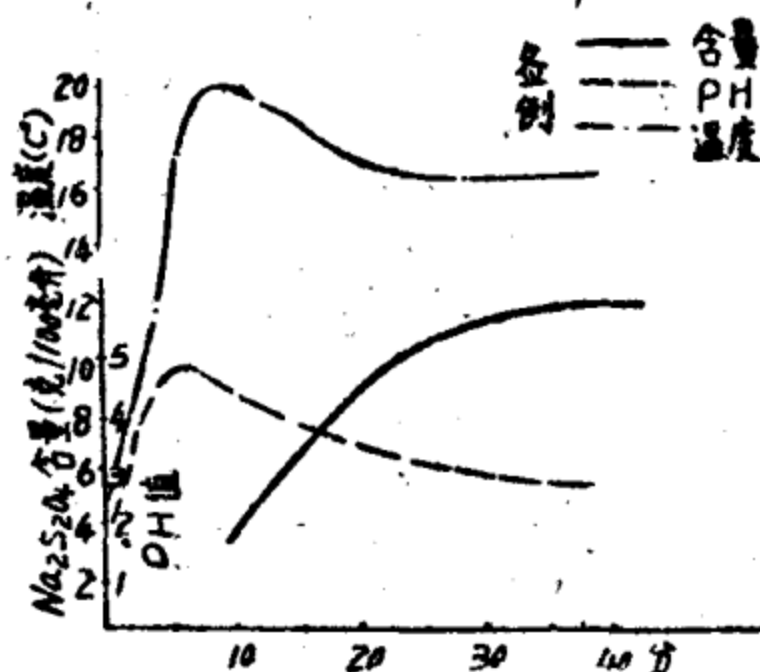
3. pH 的影响

通 SO_2 的最后終点控制在 2—3 之間,我們同时用測含量的办法配合控制終点。pH 大于 3 时仍有提高含量的可能;小于 2.5 左右时則分解太甚,含量有减低趋势。为了保証時間短、pH 低,事先用 SO_2 饱和 NaHSO_3 溶液是很重要的。 NaHSO_3 溶液的 pH 只有 4.5 左右,且常含有一部分 Na_2SO_3 。大样生产时,如不事先饱和,反应会拖長一小时以上,時間長分解損失很大。我們把 pH 控制到 2 时才加入鉄粉开始反应。

4. NaHSO_3 濃度

NaHSO_3 濃度高,制得保險粉的濃度也較高,但是每次比較的結果,并不是成正比例增加,問題是增加很少。例如用濃度为 25% 的 NaHSO_3 溶液,制得的保險粉液中含 Na_2SO_4 150 克/升;用 15% 的溶液,也可得 100 克/升左右。比較起来前者 NaHSO_3 利用率低,未作用部分最后中和时生成 Na_2SO_3 ,

現在仍未能收回而損失，同時使溶液中其他鹽類含量過大，溶液比重達 25°Bo 以上，也不利於使用。目前我們暫以 15% 的濃度生產。



反應時含量、溫度、pH 值的正常變化情況
(H_2O 30 升, NaHSO_3 5 公斤, Fe 4 公斤)

5. 鐵粉的品種與用量

在多次試驗中，由於條件所限，未發現用廢鐵粉比化學純的還原鐵能力相差多少，即如果按不純程度適當地增加鐵粉用量時，產量並不低，而鐵粉是廢物利用，用量可以盡量增加。我們目前的生產完全是用廢鐵粉，其用量相當於 NaHSO_3 的 80~100%。

III. 設備操作

1. SO_2 的發生與控制

我們現在用 $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 發生 SO_2 ，反應器用兩個酸壘以互相補充和防止不足。壘內各先加 H_2SO_4 (76%) 5 升，用橡皮塞塞緊，用法蘭盤卡好。發生 SO_2 時，向壘內加入 30% 的 NaHSO_3 液（溶液可適當加熱），用調節溶液加入速度的辦法控制 SO_2 的發生量。當 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 反應器每次加 NaHSO_3 5 公斤

时，发生 SO_2 約用 NaHSO_3 3~3.5 公斤，这时每个发生器可使用兩次，反应后期虽有过剩的 Na_2SO_4 和 NaHSO_3 ，发生 SO_2 亦很慢，可把酸壘放入热水中加热。最后，溶液中仍常有 5~10% 的 SO_2 ，可通入蒸汽直接加热，引出 SO_2 ，供饱和 NaHSO_3 液用(現用生产过程簡图如图 1)。

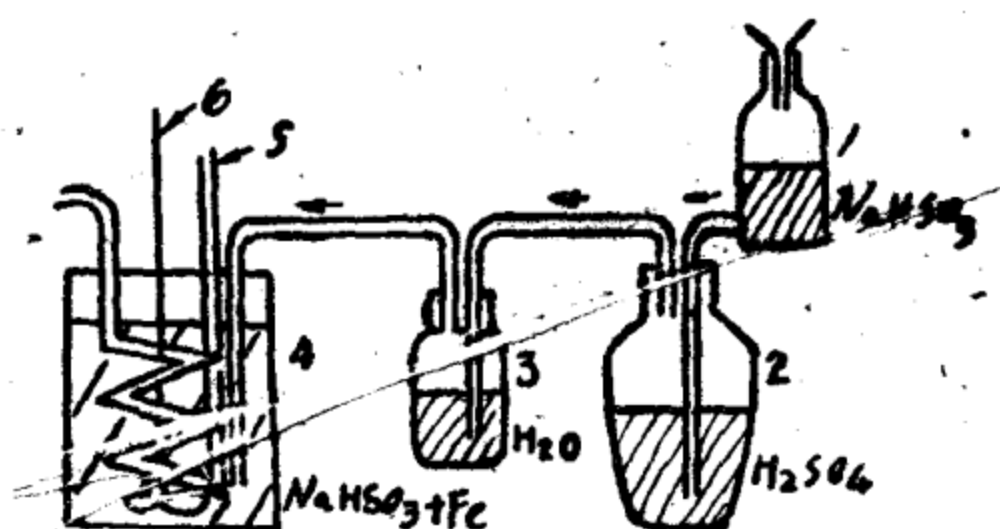


图 1

1. 加料瓶 2. 二氧化硫发生器(酸壘) 3. 汽流
检查器 4. 反应桶 5. 冷凝管 6. 攪拌器

SO_2 通入缓冲器的水面下，以观察其发生速度，并防止有酸液帶入反应器中，这样发生的 SO_2 成本較高，我們正准备用我厂制 H_2SO_4 设备过程中的 SO_2 ，精制后加以利用(制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 必須用較純的 SO_2 ，如含有 O_2 則不能应用)。精制方法是將含量約为 5~10% 的 SO_2 通入鹽基性硫酸鋁中，于是 SO_2 被吸收。溶液飽和后加热至 $60^\circ\sim 80^\circ\text{C}$ ，再放出 SO_2 ，經過 3~5 个酸壘。壘內加入 20% 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 20 升，在該溶液中加入 NaOH ，使一部分 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 变为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，佔 50% 左右，則溶液可吸收和放出 10~20% 的 SO_2 。焚矿爐发生的 SO_2 气体經除尘、冷却，用气泵打入壘內。吸收后期进行飽和时可串联起来。发生 SO_2 时，壘外用热水間接加热，壘內由原通入 SO_2 的管道通入蒸汽。通过控制蒸汽量控制温度而調整 SO_2 的发生

量，由原來的排廢空氣管引出 SO_2 ，通過冷卻，分離出水分後即可應用。

2. 反應

反應器是用小染料桶改裝成的、其容積共 40 升，加 30 升水（內包括有 2~3 公斤冰）、 NaHSO_3 （含量 95%）5 公斤攪拌溶解。通入 SO_2 後 5 分鐘左右，pH 即可由 4~5 降低到 2，這時加入鐵粉 4~5 公斤，同時開馬達攪拌，通入冷凝器（由 $1/2$ " 白鐵管繞成）冷卻，維持溫度不超過 20°C 。溫度升高現象，在 Fe 粉開始加入後 10 分鐘內最激烈，應特別注意。

SO_2 由桶的兩側通入，開始時應儘量快，以縮短反應時間。pH 達到 3 後可慢一些，以便控制終點和防止 pH 突然過低。

反應 15 分鐘以後，開始測定保險粉的含量，同時注意 pH，約 30 分鐘後，pH 達 3 以下，接着測定其含量，至無升高趨勢時停止通入 SO_2 ，立即中和。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 用 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 氧化法測定，即吸 80 克/升的赤血鹽溶液 100 毫升，以刻度管吸離心分離後的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 液滴定。所含 Fe^{++} 正好作為滴定時的指示劑（ $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 消失為終點）。反應終點也可通過觀察溶液顏色來判斷，由加入鐵粉起，混濁液的顏色變化是：灰黑——灰——灰白——略帶黃色，即達終點。黃色說明終點已過，如 pH 低於 2.5，應加入少量鐵粉，中和掉過剩的 SO_2 ，此時測定含量為 100~120 克/升左右。如反應達到終點而含量不足 100 克/升時，可加入 0.5~1.0 公斤鐵粉連續反應，含量仍能提高。在反應過程中掌握 SO_2 發生速度是很重要的，它決定反應時間長短及 pH 的變化，如 SO_2 發生速度過慢，則會拖長反應時間。大量生產時我們計劃的流程布置如下：

利用反應終止後能發生的 SO_2 在飽和桶中事先飽和

NaHSO_3 溶液，然后加入反应器中，加 Fe 粉进行反应。反应器有二个，可交叉进行，容量仍计划为 30~40 升(过大则反应中和过滤的时间长，分解损失大)。反应中和后利用位置高低依次流入第一、二两个过滤器进行中和过滤，然后储存起来(见图 2)。

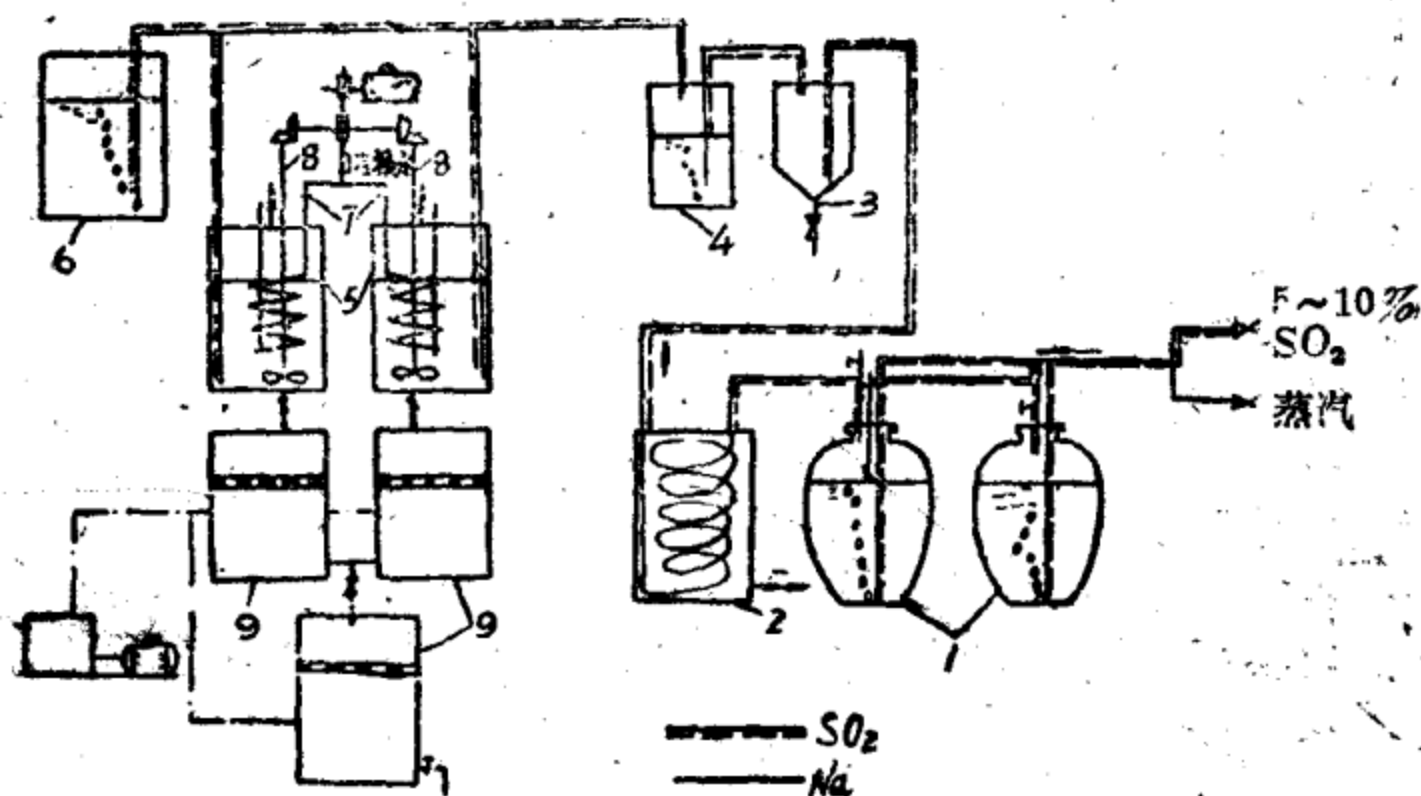


图 2 用铁粉制保险粉流程示意图

1. 酸坛 2. 冷却器 3. 水汽分离器 4. 缓冲器 5. 反应器
6. 饱和桶 7. 冷却管 8. 搅拌棒 9. 过滤器

3. 中和

用铁粉还原法生产保险粉时，中和过滤和除净 Fe^{++} 等困难较大；完全用 NaOH 中和，则由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的胶状沉淀而成为糊状物。35 升溶液经 0.5~1 小时的真空过滤，只能得到 15 升左右的溶液，且中和时发热，温度升高。用纯碱中和则由于开始时溶液酸性太强，产生大量 CO_2 ，常使溶液溢出，且最后需大量过剩的 Na_2CO_3 ，才能使 pH 略有提高。后来采用以 NaOH 先中和反应液中的游离 H_2SO_3 ，用 Na_2CO_3 沉淀 Fe^{++} (生成 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、碱性碳酸铁)，最后再用 NaOH

調整 pH，效果較好。但后加的 NaOH 又使沉淀轉為膠狀的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。現在是分兩次過濾：中和時先用 $40^\circ\text{Be}'\text{NaOH}$ 約 500 毫升，中和掉游离的 H_2SO_3 ，并使部分 NaHSO_3 變成 Na_2CO_3 。此時 $\text{pH}=5\sim6$ ，超過 6 時即生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，然后加 Na_2CO_3 2 公斤（直接加粉狀物），pH 達 $8\sim9$ ，中和時間約 5 分鐘。中和也在同一反應器中進行。過濾缸是用直徑 40 厘米、高 60 厘米的缸改裝成的。缸底上部容積為 30 升，下部容積為 40 升，用一層布套過濾。過濾前往缸中加 $40^\circ\text{Be}'\text{NaOH}$ 200 毫升，開始維持真空 20 厘米水銀柱，逐漸升高至 40 厘米，20 分鐘即可濾淨，沉淀可用 $3\sim4$ 升溫水沖洗，得濾液約 30 升。由于沖洗和加入中和用碱及部分分解損失，濃度下降 10% 左右，濾渣仍可沖洗過濾，得到 Na_2SO_3 及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ，供溶解 NaHSO_3 用。

最后加 NaOH 可以進一步沉淀 Fe^{++} 和提高 pH，碱以酚酞測定其終點，含量相當于 $10\sim20$ 克/升 NaOH，pH 為 11 左右為宜。为了更好的除去 Fe^{++} ，可在碱液中增加 Na_2S 飽和液 200 毫升。

最后溶液中的沉淀顆粒細，不易過濾清，放置兩晝夜后可沉淀清，同時也可防止過濾時的分解損失，如放置澄清時可不加 Na_2S ，因在其碱性下可慢慢分解出 Na_2S 。

4. 关于鉄粉

我們現在用的鉄粉是机械厂鑄工車間磨光鑄造零件時產生的鉄粉，為了防止鉄粉傷害工人的呼吸器管，車間里都設有排風機將磨下的鉄粉抽出，因此在其室外的旋風分离器下可以收集到很細的鉄粉（比机械篩分還細的多），這種鉄粉的細度是能滿足要求的。但含塵土較多，金屬鉄含量只有 $50\sim60\%$ （另有成氧化鉄的鉄約 5% 左右及一部分不溶解的其他鉄化合物，測定鉄用發生 H_2 體積計算的方法）。一般砂輪下的鉄粉也以磨生、熟鉄零件者較好（磨工具鋼等鉄粉用同樣方法測定只有

30~40% 的金屬鐵), 这种鉄粉顆粒較大, 160 篩孔以下的只能篩出 20~30% (我們用这种鉄粉生产和前述情况相同), 其含鉄量較空气分离出的較高, 达 60~70% (均用发生 H_2 体积測定)。收集的这些鉄粉根据在常温时加酸后发生 H_2 的速度观察, 其活性和还原 Fe 粉相差較大。但正如前面所述, 使用还是无問題的。由于这些 Fe 粉是能够在一些工厂中收集到的廢物, 除運費外不需要其他費用, 因此在土法生产的情况下, 不需用其他方法制造 Fe 粉。

5. 关于保險粉溶液的稳定性

保險粉在中性和酸性下都很快地自行分解, 在碱性下也慢慢分解, 有 O_2 存在时分解更快。因此我們选择在适当的碱性下作隔絕空气与不隔絕空气的放置試驗(試驗时每天打开瓶盖取样測含量, 并取出部分溶液測 pH, 然后再倒入瓶內, 因此与空气接触的机会較多), 下面是实試結果:

保 护 液 面			不 保 护 液 面	
日期	含量(克/升)	pH	含量(克/升)	pH
11.30	166.32	11.45	166.32	11.45
11.1	166.32	11.45	163.1	11.4
12.3	166.32	11.45	157.1	11.40
12.4	166.32	11.45	155.3	11.35
12.6	160	11.4	151.5	11.0
12.8	157.1	11.3	141.4	7.1
12.11	154.0	9.4	77.0	6.0

由上可知, 用輕質矿物油层隔絕空气以防止空气氧化, 对稳定性有很大的好处, 十余天中損失不到 10%, 不隔絕的則損失一半以上。同时分解时产生 $NaHSO_3$ 等酸性鹽, 致使 pH 下降, 下降后又促进了 $Na_2S_2O_4$ 的分解現象。因此如能

pH 不低于 11, 在隔絕空气的情况下, 保存兩周以上, 損失也不会超过 10% (但生产的保險粉溶液, 由于鹽类濃度很大, 虽含有一定碱量, pH 并不見高, 因之不易測出, 此时約含 NaOH 10~20 克/升即可)。

如果在較密閉的容器中, 溶液較滿时(即空气較少)則不加煤油問題也不大; 如果溶液佔容器的 $\frac{2}{3}$ 以下, 不加煤油, 則損失較显著。在反应后的中和過濾中, 也可用煤油隔絕空气以減少制造过程中的損失。

目前溶液用洗淨的酸壩儲运, 大量生产可以用 200 升左右的大缸儲存, 并兼有沉淀作用。用时自缸中以虹吸法吸出, 液面加 2 毫米左右煤油保护。

6. 使用情况

目前我們用 15~20% 的 NaHSO_3 溶液, 反应后生成濃度一般为 100~150 克/升, 中和過濾后, 一般为 100~120 克/升。但溶液中尚有很多的 Na_2SO_3 及少量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2S 、 Na_2SO_4 等(NaHSO_3 用量超过 150 克/升时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及部分 Na_2SO_3 可結晶出)及 NaOH、 Na_2CO_3 共 30~50 克/升, 有时尚有未除尽的 FeS 沉淀。这些杂质一般看来虽对染色影响不大, 但如估計不足, 仍会影响色类光澤, 甚至染花。

我們初試染 #60 士林藍时, 由于对含碱量估計不足, 常使色光发綠(生产的溶液最初含碱量也不稳定, 有时 10~20 克/升, 有时高达 40 克/升, 因用試紙控制不易看出), 因此生产时含碱量要維持一定量, 应用时也要注意分析, 处方中应將这部分碱加以扣除。且染液中含碱量(用酚酞滴定)可較正常时偏低一些, 因自制保險粉液中純碱較多。由于含鹽量多, 有促染作用, 色头較深甚至容易染花, 处方中应适当增加牛皮膠加以緩染。

7. 小結

我們厂的土法硫酸設備开工后，用自制的 NaHSO_3 及 SO_2 再加上一切費用，成本每公斤也远在一元以下。

这些方法尚有一些缺点，如不易沉淀過濾， NaHSO_3 用量較多，溶液濃度較低。其他鹽类夾杂較多，还需要大家共同研究摸索。現將以上所述几点及存在問題总结如下：

(1) 用机械工厂的廢鉄粉(細度在 200 号篩孔以下，含鉄量〔有一定活性〕在 50% 以上的較好)在酸性下还原 NaHSO_3 ，可以得到 100 克/升以上的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液。以 NaHSO_3 15~20% (使用溶液时) 温度 20°C 以下，時間 40 分鐘以內，終点 pH 2.5 左右为佳，反应器不宜过大。

(2) 用 $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 发生 SO_2 价格較貴。以碱性硫酸鋁精制，硫鉄矿燃燒爐气制 SO_2 的方法，价格很便宜，但只作了小型試驗，也缺乏必要的参考資料，尚有待进一步摸索。

(3) 为减少溶液的損失及過濾時間，可分二次中和過濾，第一次先用 NaOH 中和，用 Na_2CO_3 沉淀 FeSO^3 ，沉淀后再加 NaOH 以提高 pH，加 Na_2S 使 Fe^{++} 完全沉淀。“无机鹽工艺学”中介紹可用消石灰中和，亞硫酸鹽可成 CaSO_3 沉淀出，这样不仅保險粉溶液較低，且可收回供发生 SO_2 用。但中和后所得为膠狀物，損失較 NaOH 中和大，且 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 濃度下降，可能是生成溶解度不大的 CaS_2O_4 (尚未查明)，故未使用。

(4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 儲存以在 pH 11.0 以上，用輕質矿物油保护液面，防止空气氧化較好，儲存時間較長时，应經常檢查 pH，低于 11 时，应补充燒碱。

(5) 如何合理地提高 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的含量及减少其他鹽类，尚待进一步摸索。

土法制造亞硫酸氫鈉

无錫維新漂染厂

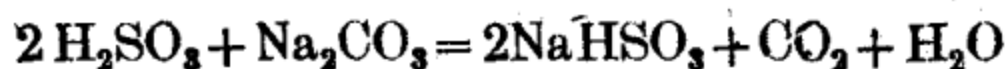
亞硫酸氫鈉是土法自制保險粉的一种原料，但其来源缺乏。我厂在繼續大胆制造保險粉后，再一次破除迷信，进一步研究自制亞硫酸氫鈉初步获得成功。

亞硫酸氫鈉(NaHSO_3)通称重亞硫酸鈉，为白色惡臭粉末，其制法以二氧化硫通入碳酸鈉飽和溶液，即得黃色亞硫酸氫鈉液体，因二氧化硫与水結合先成亞硫酸，而亞硫酸分解碳酸鈉成亞硫酸氫鈉，

硫磺燃燒 $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ 产生二氧化硫

二氧化硫与水結合成亞硫酸 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$

亞硫酸鈉分解碳酸鈉成亞硫酸氫鈉



备置工具：

压缩空气机一具 风压 0.2444 米³/分 (馬达是烘燥机帶的)

染料桶一只 (容积約 100 升，利用 AS 空桶)

陶缸一只 容积 100 升

黑鉄管二根 直徑³/₈ 7 呎

橡皮管 直徑³/₈ 10 呎 附鉛皮扁扇形噴咀一只

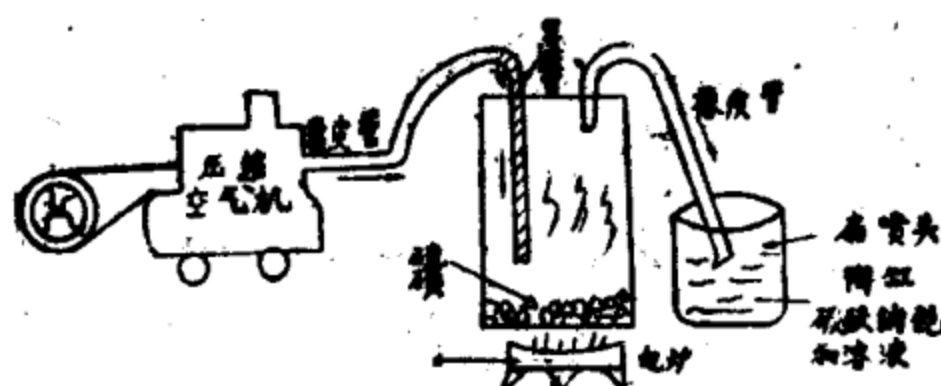
700 W 电爐一只 (或煤球爐、炭盆均可)

裝置示意图：

配料：硫磺 11 公斤，純碱 13 公斤 (1:3 之飽和水溶液)，可得亞硫酸鈉 25 公斤。

操作注意：

1. 硫磺燃燒前充分預热，然后投入引火物已燃木柴，酒精



回絲均可，使硫磺燃燒。

2. 壓縮空氣機輸入空氣，使二氧化硫輸出。
3. 二氧化硫易逸出，染料桶要密封。
4. 一次投入量作用約 7~8 小時，包括前後準備時間不超過 10 小時。
5. 最後終點作用完畢時，在陶缸中亞硫酸鈉成白色結晶，尚有部分溶液含純鹼一克。

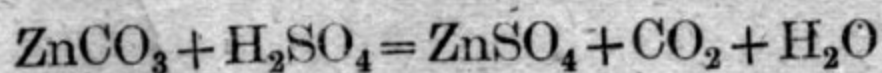
缺點：

1. 在製造時反應時間太長。
2. 二氧化硫還有逸出。
3. 燃燒終了還剩餘一公斤硫磺。
4. 硫磺燃燒爐接觸面太小(因陋就簡)，最好以扁平長方形之燃燒爐為佳。
5. 吸收器(陶缸)沒有加蓋，雖不要求密封，但至少不使 CO_2 逆出。

利用制保險粉的副产品碳酸鋅制造硫酸鋅

无錫維新漂染厂

本厂鑑于車間中生产凡拉明藍时所用的抗碱剂硫酸鋅缺乏，便利用制造保險粉产生的副产品碳酸鋅加硫酸制成硫酸鋅，以供生产应用，其反应如下：



备置用具：50 升陶缸数只（視需要量多少不等）。攪棒数根，以塑料棒为适宜。過濾缸（我們即利用做保險粉之過濾缸）。搽液用的磁杯。

配料：碳酸鋅以 1:0.6 的水調成糊狀。在 30 公斤碳酸鋅中加入硫酸 66°Be'9 公斤，可得液态硫酸鋅 28°Be'90 升，合 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 40.14 公斤。

操作：

1. 硫酸徐徐加入（要緩慢），不断攪拌，以不产生二氧化碳的汽泡为宜。
2. 終点 pH 值在 4~5 間。
3. 撇去面液，在沉淀物中加水經過濾缸，即为液态硫酸鋅。
4. 濾剩下的結晶为硫酸鈉，因碳酸鋅中还有剩余的保險粉及純碱。

5. 碳酸鋅沉淀最好先用水充分洗滌，除去殘剩的保險粉和純碱，否則加酸时会有 SO_2 气体产生及产生硫酸鈉。

缺点：

1. 由于我們是人工操作攪拌，在攪拌时可能不够充分均匀，反应不够完全，故硫酸鋅的沉淀中尚有少量碳酸鋅（質地不够純）。
2. 過濾的濾餅因溶液中不淨而成草綠色。

內 容 簡 介

各印染厂正在千方百計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，用路布蘭法和氫碱法生产純碱，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。

資料解讀
PDG