

高等学校教学用书

# 无机盐工艺学

下 册

M. E. 波 任 著

高等教育出版社

高等学校教学用书



# 无机盐工艺学

高等教育出版社



本書系根據蘇聯國立化學科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1949年出版的 М. Е. 波任(М. Е. Позин)著“無機鹽工藝學”(Технология минеральных солей)一書譯出。原書經蘇聯高等教育部批准為高等工業學校教科書,適用於化工學院,並可供化學工業中的技術人員參考。

本書講述各種無機鹽以及無機肥料製造工藝的原理,並在敘述生產過程的同時,作了這些過程的物理-化學分析。

本書中譯本分上下二冊出版,由中華人民共和國重工業部化工局胡先庚同志翻譯。在下冊的譯校過程中,並得到大連工學院化工系薛士棟同志不少的幫助。

## 無 機 鹽 工 藝 學 下 冊

М. Е. 波 任 著

胡 先 庚 譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 622(譯 321) 開本 860×1168 1/32 印張 12 字數 286,000

一九五六年五月上海第一版

一九五六年五月上海第一次印刷

印數 1—4,500

定價(10) 洋 1.80

# 下 册 目 錄

|                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------|-----|
| 第十四章 硫化鈉、硫氫化鈉和多硫化物 .....                                     | 317 |
| 硫化鈉 .....                                                    | 318 |
| 制造硫化鈉的物理-化學原理 .....                                          | 318 |
| 硫化鈉熔体之制取 .....                                               | 324 |
| 熔体的加工成为硫化鈉 .....                                             | 328 |
| 制造硫化鈉的其他方法 .....                                             | 335 |
| 硫氫化鈉 .....                                                   | 338 |
| 多硫化物 .....                                                   | 339 |
| 参考書刊 .....                                                   | 339 |
| 第十五章 亞硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、二硫五氧酸鈉(焦亞硫酸鈉)、<br>二硫四氧酸鈉及二硫三氧酸鈉(硫代硫酸鈉) ..... | 341 |
| 亞硫酸鈉及亞硫酸氫鈉 .....                                             | 348 |
| 用二氧化硫和碱制造亞硫酸鈉及亞硫酸氫鈉 .....                                    | 348 |
| 硫酸鈉-石灰法制造亞硫酸鈉及亞硫酸氫鈉 .....                                    | 348 |
| 用食鹽、二氧化硫和氨制造亞硫酸鈉 .....                                       | 351 |
| 亞硫酸鹽的可氧化性 .....                                              | 353 |
| 二硫五氧酸鈉 .....                                                 | 354 |
| 二硫四氧酸鈉 .....                                                 | 359 |
| 二硫三氧酸鈉 .....                                                 | 365 |
| 参考書刊 .....                                                   | 375 |
| 第十六章 鉻鹽 .....                                                | 377 |
| 重鉻酸鈉 .....                                                   | 381 |
| 鉻鈦礦氧化煅燒的物理-化學原理 .....                                        | 381 |
| 鉻酸鹽變為重鉻酸鹽之物理-化學原理 .....                                      | 392 |
| 重鉻酸鈉的生產 .....                                                | 398 |
| 重鉻酸鉀 .....                                                   | 406 |
| 鉻綠 .....                                                     | 408 |

|                                      |            |
|--------------------------------------|------------|
| 氧化鉻.....                             | 409        |
| 鉻酸鉀.....                             | 410        |
| 參考書刊.....                            | 411        |
| <b>第十七章 硫酸鋁、硫酸銅、硫酸鐵、硫酸鋅和硫酸鎳.....</b> | <b>413</b> |
| 硫酸鋁和明礬.....                          | 413        |
| 精制硫酸礬土之生產.....                       | 415        |
| 粗制硫酸鋁和凝聚劑之生產.....                    | 423        |
| 明礬之生產.....                           | 425        |
| 霞石凝聚劑之製造.....                        | 428        |
| 硫酸銅.....                             | 429        |
| 由廢銅製造銅礬.....                         | 430        |
| 由白冰銅製造銅礬.....                        | 433        |
| 由高析礬製造銅礬.....                        | 435        |
| 由電解煉銅廠的電解液制取銅礬.....                  | 435        |
| 電解法製造銅礬.....                         | 437        |
| 由氧化銅及二氧化碲製造銅礬.....                   | 437        |
| 硫酸鐵.....                             | 440        |
| 硫酸鋅.....                             | 442        |
| 硫酸鎳.....                             | 444        |
| 參考書刊.....                            | 446        |
| <b>第十八章 錳的化合物.....</b>               | <b>447</b> |
| 人造二氧化錳.....                          | 450        |
| 電化法制二氧化錳.....                        | 450        |
| 活性軟錳礦(TAI)之生產.....                   | 452        |
| 硫酸錳.....                             | 453        |
| 從水溶液中結晶硫酸錳.....                      | 453        |
| 用硫酸鹽析硫酸錳.....                        | 455        |
| 高錳酸鉀.....                            | 455        |
| 嗎日夫鹽.....                            | 459        |
| 參考書刊.....                            | 461        |
| <b>第十九章 磷的化合物.....</b>               | <b>463</b> |
| 磷礦粉.....                             | 474        |
| 磷及磷酸.....                            | 474        |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| 从磷灰石中昇華磷的物理-化學基礎 ..... | 476        |
| 磷的电昇華 .....            | 478        |
| 黃磷之制取 .....            | 481        |
| 紅磷之制取 .....            | 483        |
| 熱法磷酸之製造 .....          | 484        |
| 高鹽法昇華磷以製造熱法磷酸 .....    | 487        |
| 浸取磷酸之制取 .....          | 487        |
| 磷酸之蒸發 .....            | 497        |
| 磷礦之硝酸分解 .....          | 499        |
| 過磷酸鈣 .....             | 502        |
| 製造過磷酸鈣的物理-化學基礎 .....   | 502        |
| 過磷酸鈣之生產 .....          | 508        |
| 粒狀過磷酸鈣 .....           | 518        |
| 雙料過磷酸鈣 .....           | 520        |
| 沉淀磷肥 .....             | 521        |
| 熱法磷肥 .....             | 528        |
| 磷酸鈉與磷酸鉀 .....          | 529        |
| 磷酸氫鈉和磷酸三鈉 .....        | 529        |
| 六聚偏磷酸鈉 .....           | 531        |
| 磷酸鉀 .....              | 532        |
| 參考書刊 .....             | 534        |
| <b>第二十章 氮化合物</b> ..... | <b>535</b> |
| 氮的制取 .....             | 538        |
| 氮化氫與氫氰酸 .....          | 539        |
| 冰晶石、氟化鋁和氟化鈉 .....      | 548        |
| 用鹼法製造氟化鈉和冰晶石 .....     | 552        |
| 从過磷酸鈣廠的廢氣中制取氟矽酸鈉 ..... | 554        |
| 氮法制氮鹽 .....            | 559        |
| 參考書刊 .....             | 562        |
| <b>第二十一章 銨鹽</b> .....  | <b>563</b> |
| 硫酸銨 .....              | 568        |
| 製造硫酸銨的物理-化學原理 .....    | 569        |
| 用濕法从合成氨製造硫酸銨 .....     | 571        |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 由魚爐煤氣中的氮製造硫酸銨        | 573 |
| 干法製造硫酸銨              | 574 |
| 由石膏製造硫酸銨             | 576 |
| 从芒硝製造純鹼和硫酸銨          | 577 |
| 硝酸銨                  | 578 |
| 不利用反應熱的硝酸銨製造法        | 580 |
| 利用反應熱的硝酸銨製造法         | 582 |
| 硝酸銨的吸濕性和結塊性          | 587 |
| 以硝酸銨為基礎的混合肥料和複雜肥料    | 589 |
| 肥料的混合                | 592 |
| 磷酸銨                  | 595 |
| 磷酸銨肥料(安福粉)           | 595 |
| 磷酸二氫銨和磷酸氫銨           | 598 |
| 硫酸-磷酸銨               | 600 |
| 氯化銨                  | 601 |
| 从濾液中分離氯化銨            | 601 |
| 由氯化氫和氨製造氯化銨          | 603 |
| 氯化物和銨鹽複分解以制氯化銨       | 604 |
| 參考書刊                 | 604 |
| 第二十二章 硝酸鹽            | 606 |
| 硝酸鈉                  | 608 |
| 天然硝酸鈉                | 608 |
| 用鹼液吸收氮的氧化物以制硝酸鈉      | 609 |
| 用鹽類複分解(置換)法製造硝酸鈉     | 614 |
| 硝酸鉀                  | 614 |
| 用硝酸或氮的氧化物來將鹼中和以製造硝酸鉀 | 614 |
| 鹽類複分解法製造硝酸鉀          | 615 |
| 从氯化鉀和硝酸或氮的氧化物製造硝酸鉀   | 620 |
| 硝酸鈣                  | 626 |
| 用中和硝酸的方法製造硝酸鈣        | 626 |
| 从含硝尾氣製造硝酸鈣           | 629 |
| 參考書刊                 | 630 |
| 第二十三章 砷鹽             | 631 |
| 亞砷酸鈣                 | 633 |

|                      |            |
|----------------------|------------|
| 亞砷酸鈉                 | 635        |
| 巴黎綠和潘爾可夫綠            | 635        |
| 砷酸鈣                  | 637        |
| 用空氣將亞砷酸鹽溶液催化氧化的方法    | 637        |
| 硝酸法                  | 640        |
| 用氯氣氧化亞砷酸鹽            | 642        |
| 直接從砷礦製造砷酸鈣           | 642        |
| 熱法                   | 643        |
| 參考書刊                 | 644        |
| <b>第二十四章 氯的含氧酸鹽類</b> | <b>645</b> |
| 漂白粉                  | 645        |
| 製造漂白粉的物理-化學基礎及漂白粉的組成 | 645        |
| 漂白粉的製造               | 651        |
| 次氯酸鈉                 | 655        |
| 次氯酸鈣                 | 656        |
| 氯酸鉀和氯酸鈉              | 658        |
| 石灰法製造氯酸鉀             | 659        |
| 氯化鈣                  | 667        |
| 製造氯酸鉀的其他方法           | 668        |
| 氯酸鈉                  | 669        |
| 製造氯酸鹽的電化方法           | 669        |
| 參考書刊                 | 670        |
| <b>第二十五章 氰化物</b>     | <b>672</b> |
| 自氰氨基化鈣制取氰化物          | 674        |
| 氰氨基化鈣                | 674        |
| 氰化物熔體                | 675        |
| 氰氫酸、氰化鈉和氯化鉀          | 676        |
| 固定氮法製造氰化物            | 677        |
| 用純碱及炭的混合物來固定氮        | 677        |
| 自氮製造氰化物              | 679        |
| 自氮和金屬鈉制取氰化鈉          | 679        |
| 自氮和碳酸鹽制取氰化物          | 680        |
| 由氮和一氧化碳制取氰化氫         | 680        |
| 其他制取氰化物的方法           | 681        |

---

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 酒糟之干餾.....            | 681 |
| 从煉焦煤气工業的廢料中提取氰化物..... | 682 |
| 亞鉄氰化物及鉄氰化物的制造.....    | 682 |
| 亞鉄氰化物.....            | 682 |
| 鉄氰化物.....             | 685 |
| 參考書刊.....             | 685 |

俄中名詞对照表

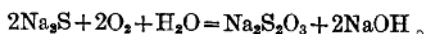
俄中人名对照表

## 第十四章 硫化鈉、硫氫化鈉和多硫化物

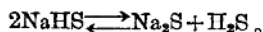
物理-化學性質 無水硫化鈉在  $1040^{\circ}$  時熔化。其飽和水溶液在  $18^{\circ}$  時含  $15.3\%$   $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $90^{\circ}$  時則含  $36.4\%$   $\text{Na}_2\text{S}$ 。溫度在  $48^{\circ}$  以下時, 從水溶液中結晶出  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 高於  $48^{\circ}$  時結晶出  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及其他結晶。硫化鈉水溶液因水解而具有強烈之鹼性反應, 水解按下式進行:



溶液中之硫化鈉, 因受空氣中氧之緩慢氧化而成硫代硫酸鈉:



硫氫化鈉  $\text{NaHS}$  僅於溶液中才穩定。當溶液受熱時,  $\text{NaHS}$  即轉變為  $\text{Na}_2\text{S}$ , 且放出硫化氫:



多硫化鈉與多硫化鉀 是通式為  $\text{Me}_2\text{S}_n$  的化合物。鈉的多硫化物已知有下列幾種:  $\text{Na}_2\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Na}_2\text{S}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。鉀的多硫化物已知有  $n \leq 6$  的。鈣的多硫化物  $\text{CaS}_n$  僅在溶液中才穩定。

用途 硫化鈉是製造硫化染料之原料, 制革工業中用以除去皮革上的毛。硫化鈉用於紡織工業、塗料製造業、礦石浮選及在化學工業中用以製造硫代硫酸鈉等。

硫氫化鈉主要用於人造絲生產中, 亦用於制革工業。

多硫化物用作植物的殺蟲劑, 亦用於制革工業及礦石的浮選。

工業硫化鈉, 因其吸濕性很強, 於空氣中會潮解, 故製成熔融體狀態裝在鐵桶中。按 ГОСТ 596-41 之規定, 工業熔融硫化鈉應

含(以%計):

|                                       | I 級品 | II 級品 |
|---------------------------------------|------|-------|
| 硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S}$ )不少於 ..... | 63.5 | 62.5  |
| 水中不溶物不多於 .....                        | 1.0  | 2.0   |
| 鉄( $\text{Fe}$ )不多於 .....             | 0.25 | 未規定   |

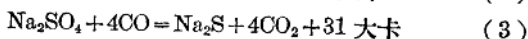
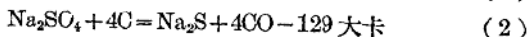
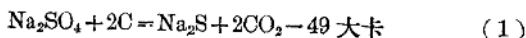
硫化鈉系制成含  $\text{NaHS}$  不少於 22% 和含  $\text{Na}_2\text{S}$  不多於 3% 的溶液 (按 TY HKXII 1244-45 之規定), 以鉄槽車、大桶及其他容器裝運之。

## 硫化鈉

### 制造硫化鈉的物理·化學原理

硫化鈉主要是用还原硫酸鈉的方法制得的, 採用的还原剂是煤。

於  $850-1000^\circ$  時硫酸鈉進行強烈之还原反应, 当於人工反射爐(見后)中, 以煙道气加熱硫酸鈉与煤之混合物的情況下, 會發生下列反应:



顯然大部分硫酸鈉是按(1)式还原的。通常以出爐气体中無一氧化碳为此种說法的根据。然而, 煙道气之所以沒有一氧化碳, 主要是因为大量空气經過磚縫与反射爐操作孔而進入了反应室中的緣故。

空气中之氧燃去爐料中一部分还原用的煤並生成  $\text{CO}$ 。因为当温度高於  $800^\circ$  時, 在煤層上面混合气体中  $\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$  的平衡是傾向於生成  $\text{CO}$  (參閱上册 289 頁)。因为这个原故, 由反应(1)生成的一部分  $\text{CO}_2$  也轉變成  $\text{CO}$ 。有一部分硫酸鈉按反应(3)被

一氧化碳还原,而生成之二氧化碳与煤作用后又重新變成一氧化碳;總的結果使反应过程局部地按(2)式進行。出爐气体中不含一氧化碳,是因为進入爐內的空气中之氧將 CO 進一步燃燒而變为了  $\text{CO}_2$ 。

这样,还原反应不僅按(1)式,同時也按(2)式与(3)式進行,並且还伴随有煤的單純燃燒反应進行。在工厂的情況下,还原用煤的消耗量大大超过按(1)式反应所需之煤量就証明了这种情况的存在。按(1)式,1噸 100% 的硫酸鈉,理論上只需 100% 的煤 0.17 噸。实际上煤之用量比理論數字大一兩倍,为硫酸鈉重量之 30—50%,而在反应爐情况不好時則用煤量更大。

在保証無大量空气透入爐中時,硫酸鈉之还原主要按(1)式進行,煤的消耗不大。此時出爐气中含有 13—14%  $\text{CO}_2$  与約 5% 的 CO。

硫酸鈉之还原是在溫度低於其熔點 ( $888^\circ$ ) 時開始的,但在生產中当採用較大之煤粒作为还原劑時,只有在出現了液相,使煤粒表面潤濕之后,还原过程才強烈地進行。反之,以气体作还原劑時,爐料的熔融反而使还原过程減慢,因为液相的存在使气体在反应物中的通过發生困难——气体只有在溶解於液相里並徐徐擴散時,方可透過液相。

圖 148 系表示在  $900^\circ$  時用煤还原的过程中,熔体内  $\text{Na}_2\text{S}$  百分數的增長曲線。全部过程可分为三个阶段,即相當於曲線中的 I、II、III 三个部分。爐料加入高

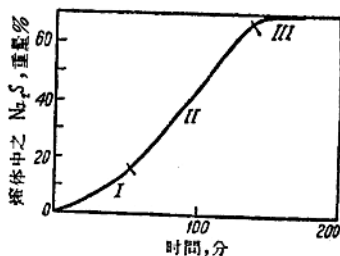


圖 148. 熔体中  $\text{Na}_2\text{S}$  含量增長曲線。  
I 階段。此階段的特點为硫酸鈉的熔化和反应(1)的速度的徐徐

增大。第 II 階段也就是全部过程的主要階段，其特點為熔體的“沸騰”。沸騰現象系因按反應(1)急劇析出  $\text{CO}_2$  所造成的。當熔體仍處於液態時，這一階段的反應速度為最大。第 III 階段出現於过程接近終點的時候，稱為熔體的“成熟”期，它的特點是熔體稠固， $\text{Na}_2\text{S}$  百分率之增長速度降低。在此階段由於液相中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的濃度下降與氧氣不足，反應在頗大的程度上按(2)式進行，生成  $\text{CO}$ 。析出  $\text{CO}$  之特徵為熔體表面出現因  $\text{CO}$  燃燒為  $\text{CO}_2$  所生之“燭火”——黃色火舌(鈉離子使火焰發黃)。

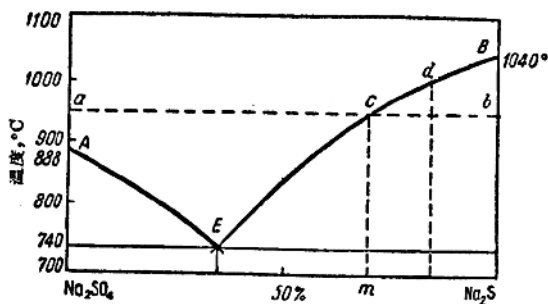


圖 149.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{Na}_2\text{S}$  系統之熔度圖。

圖 149 表示  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{Na}_2\text{S}$  系統之熔度圖。熔點為  $740^\circ$  之低熔混合物中含有 65.2%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  與 34.8%  $\text{Na}_2\text{S}$  (E 點)。試觀在  $950^\circ$  等溫情況下之還原过程之路徑。液相之組成將沿着虛線  $ac$  不斷的變化，而一直達到與熔融曲線  $EB$  之交點  $c$ 。從  $c$  點起硫化鈉開始成為固相析出，亦即熔體開始變稠。以後，液相組成將保持不變——70%  $\text{Na}_2\text{S}$  與 30%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $m$  點)。此種組成之液相之數量將不斷減少，而固相的數量則不斷增大。還原完全時，全部硫酸鈉消失，與此同時液相也全部消失——熔體硬化。

於實際生產中，還原过程不進行到熔體硬化的階段，而是保留一部分液相(不少於 17%)，殘留的液相使熔體具有必要之流動性，

以便將其自爐中扒出(粥狀的漿液)。例如:出爐熔體內含 20% 液相時,其中(在  $950^{\circ}$  還原時)尚余  $20 \times 0.3 = 6\%$  未反應的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。熔體中剩余硫酸鈉之含量取決於還原溫度:  $1000^{\circ}$  時應余 3.4%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 高於  $1040^{\circ}$  ( $\text{Na}_2\text{S}$  之熔點)時,硫酸鈉可以完全被還原。

爐中熔體通常都略為過熱。因為爐氣的溫度很高,當  $\text{Na}_2\text{S}$  逐漸變成固相析出時,熔體溫度不是保持不變,而是不斷上昇。液相的溫度沿熔融曲線  $EB$  而改變。如熔體於  $1000^{\circ}$  時扒出,則液相之溫度將沿  $cd$  線段變更至  $d$  點。

熔體中除含硫酸鈉與硫化鈉外,尚有碳酸鈉及偏矽酸鈉(參閱下面),後二物於  $950^{\circ}$  時亦呈液相。出爐熔體中之碳酸鈉與偏矽酸鈉愈多,則硫酸鈉含量可以愈少,因碳酸鈉與偏矽酸鈉代替液相體中之一部分硫酸鈉而保證熔體之流動性。熔體中易熔雜質(碳酸鈉等)含量多於 17% 時,硫酸鈉可以完全被還原。

爐料中過剩的煤使熔體的稠度大為增加,並使熔體的傳熱能力大為降低。硫酸鈉之還原反應進行得很快,為時幾分鐘甚至不到一分鐘即可完成。但整個生產過程所需之時間,則以小時計,並決定於爐料之加熱時間。在其他條件相同之情況下,爐料之加熱時間,又與其中含煤量之多寡有關。爐料中含煤量愈多,則加熱愈慢,熔體停留於爐中之時間愈久,且爐之生產能力愈低。

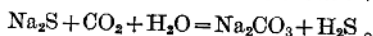
如同還原硫酸鋁一樣,欲降低爐料中煤與硫酸鈉之重量比,最好使用含揮發物少之煤。當爐料受熱時,在還原反應開始前揮發物即被趕出,因而在這種情況下揮發物成為用處不大的惰性物了。

在蘇聯,И. И. 布德尼科夫、С. К. 契爾科夫、В. И. 伊利因斯基與 А. А. 波列特等人研究了硫酸鈉還原過程之動力學。木炭是最好的還原劑,然而實際生產中却使用價格較廉之硬煤。當爐料中比例  $\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{C}$  為 3:1 和在  $850^{\circ}$  時,在實驗室條件下,  $\text{Na}_2\text{S}$  之產率於 2—3 分鐘內即達 95%, 而且其中一部分的時間尚用於加熱

反应物使達反应溫度；在  $1100^{\circ}$  時，在 40 秒鐘內產率就達到 88.6%。在实际的生產情況下，由於必須加熱大量爐料而使過程時間過長，使得結果惡化，因為有副反應發生，而消耗已生成之硫化鈉。

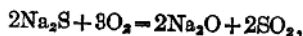
在工厂生產條件下，还原過程經歷的時間不僅與硫酸鈉及煤之質量、爐料之配合比有關，且與爐料攪拌強度、加熱氣之溫度等有關。生產過程所需之時間介於 1 至 2.5 小時之間。此時，在工厂的反应爐中硫酸鈉的还原率為 80—85%。用大粒煤時，所得之熔體含  $\text{Na}_2\text{S}$  較少而含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  甚多。煤粒愈小，則反应表面愈大，反应進行愈快，亦愈完全。

除却生成  $\text{Na}_2\text{S}$  之主要反应外，尚有副反应發生，其結果在熔體中出現一些  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  及其他雜質。 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  之出現系由於硫酸鈉之还原不完全； $\text{Na}_2\text{CO}_3$  則系因  $\text{Na}_2\text{S}$  與  $\text{CO}_2$  及由煤帶入爐料中的水分相互作用的結果，其反应如下：

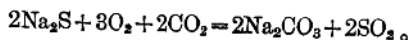


此反应生成  $\text{H}_2\text{S}$  氣體而使硫遭受損失，一部分  $\text{H}_2\text{S}$  燃燒成  $\text{SO}_2$ 。 $\text{H}_2\text{S}$  與  $\text{SO}_2$  相互作用后，生成單體硫，它在反应末期被燃燒而生成  $\text{SO}_2$ 。於氣體中也發現少量  $\text{COS}$ 。

在还原過程中，从熔體內部劇烈地逸出的氣體，使熔體和爐氣隔離而不能直接接觸。於熔體成熟期中，當氣體停止自其中強烈地逸出時，經爐縫和爐操作孔滲入爐內之空氣中的氧，及向燃燒室中通入過量空氣時隨爐氣進入之氧會引起熔體中部分硫之燃燒，其反应如下：

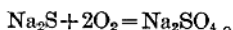


也可能按下列反应進行：



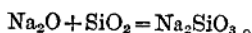
熔體出爐后，當其尚未冷卻到接近  $400^{\circ}$  時，这些反应仍同樣繼續

進行。低於  $400^{\circ}$  時，熔體按下列反應進行氧化：



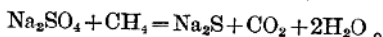
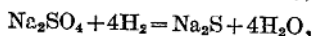
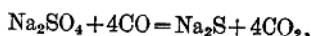
當熔體在爐中停留過久時，由於硫變成氣體化合物而造成硫的損失遂導致了熔體中  $\text{Na}_2\text{S}$  含量的降低。

熔體中的偏矽酸鈉，係由  $\text{Na}_2\text{O}$  或碳酸鈉與反應煤中的灰分里的二氧化矽化合而成的：



除因副反應而生成之雜質外，熔體中尚含有未作用完的殘煤、煤中的礦物質（灰分）以及硫酸鈉中含有的雜質。熔體中通常含有：60—76%  $\text{Na}_2\text{S}$ ，3—5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ，0.5—2.5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ，1—3%  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，5—13%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，15% 以下的不溶的礦物質，及 8% 以下的碳（未燒掉的煤）。反應煤中灰分愈少，所得之熔體成分愈高。熔體系呈黑色。

為了製造純潔的硫化鈉，必須用水將硫化鈉由熔體中浸取出來，而使硫化鈉與不溶物及殘余之煤分離。不用固體煤還原硫酸鈉，而用氣體（發生爐煤氣、半水煤氣、天然煤氣及其他氣體）還原時，其反應如下：



如是，既可立即制得純潔產品，並能免除加工熔體所必須之一系列之笨重操作——熔體之打碎、浸取、殘渣之分離、溶液之蒸發。此外，與固體燃料相比，這些氣體為較低廉之還原劑。但是，由於尚未設計出一種爐子，使氣體在其中能充分地將液相反應物（熔融的硫酸鹽）還原，因此到目前為止，工業上還不能採用此種方法。目前工廠中則僅用煤來還原硫酸鈉。

在加有少量催化劑（0.1—0.2% 鐵、銅等的化合物）時，以氫

还原硫酸鈉为硫化鈉之溫度可大大低於硫酸鈉之熔點。还原作用於  $500^{\circ}$  時開始，在  $600^{\circ}$  時其反应速度，已能滿足工業上的要求。制得之無水產品中，含  $\text{Na}_2\text{S}$  在 95% 以上。

於相同溫度下，用一氧化碳还原時，其反应速度較用氫氣緩慢得多。

### 硫化鈉熔體之制取

到目前為止，用煤还原硫酸鈉的生產过程在大多數工厂中都在人工操作的反射爐中進行，爐內有一个或兩個爐床，有三个爐床的爐子較少。圖 150 所示的為有二個爐床的爐子之簡圖。a 爐中二爐床位於同一水平上。中間用隔牆分開。b 爐中之后一爐床（距燃燒室較遠者）稍高於前一爐床。

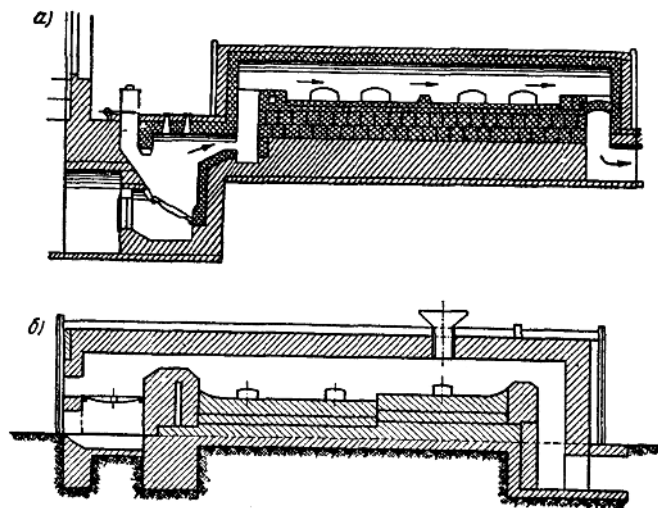


圖 150. 制造硫化鈉熔體之反射爐：  
a—二爐床位於同一水平； b—后爐床高於前爐床。