

(864022H)

增訂化學工業大全

(8)

電池及電化學工業

★版權所有★

原主編者	周	昌	壽
增訂主編者	鄒	尙	熙
原著者	龜	山	人
原譯者	朱	季	煒
補訂者	呂	克	明
出版者	商	印	館
	上	南	書
	三	中	一
發行者	聯	明	號
	國	發	公
	北	行	司
	中	六	號
發行所	三	中	局
	聯	華	書
	商	明	店
	務	各	分
印刷者	商	館	店
	務	印	廠
	印	書	

1951年12月第1版 定價人民幣23,000元

(滬)1-5000

錫

目次

第一篇 總論	1
第一節 緒言	1
第二節 電化學工業之勃興	3
第三節 各國之電化學工業	4
1. 電力類之工業及搬運類之工業	4
2. 電化學工業之中心地方	6
3. 需要之廣狹及資源之一般性	6
4. 各國之電化學製品產額	7
5. 電化學工業所使用之世界總電力量	10
第二篇 水溶液電解總論	13
第一章 水溶液之導電性及其電離	13
第一節 溶液中之離子	13
第二節 法拉第定律	15
第三節 導電係數及遷移數	17
1. 導電係數	17
2. 分子導電係數及當量導電係數	18
3. 遷移數	20
4. 離子遷移率及斯托克氏定律	23
第四節 電離度及離子活動量	25
1. 弱電解質之電離度，強電解質之異常	25
2. 分子自由能及活動量	26
3. 溶液之濃度與離子活動量係數之關係	29
4. 得拜·休刻爾氏理論	33
第二章 水溶液之電解	36
第一節 電極之電位	36
1. 電路開放時之電極電位	36
2. 高低之比較及標準電位之序列	37

3. 電解中之電極、電位及極化	40
第二節 電解之基礎的各現象	42
1. 電流效率	42
2. 電浴電壓、分解電壓及餘留電流	43
3. 對於氫之過電壓	44
4. 對於氧之過電壓	46
5. 陽極金屬之不活動狀態	46
第三章 電解設備之概要	48
第一節 電極	48
1. 電極之材料性質	48
2. 電極之形狀及配置	50
第二節 電解池之構造及配置	53
第三節 電流之供給	55
第三篇 鹼鹽水溶液之電解	57
第一章 水之電解	57
第一節 總說	57
第二節 常壓之水電解池	60
第三節 高壓之水電解池	63
第二章 苛性鈉及氯之電解製造法	66
第一節 此種工業之重要性	66
第二節 電解之方式	67
1. 用汞法	68
2. 密隔膜法	69
3. 成層法	69
4. 濾過性隔膜法	70
第三節 用汞法	71
1. 方法之要點	71
2. 各種電解池	71
3. 用汞法之特長及其缺點	74
第四節 水平濾過性隔膜法	74
1. 水平濾過性隔膜法之原理	76
第五節 直立濾過性隔膜法	77
1. 方形直立濾過性隔膜電解池	78

2. 圓形直立濾過性隔膜電池	81
3. 氣泡流液式電池	81
4. 濾過性隔膜式諸電池之要項	82
5. 直立濾過性隔膜法之電流效率	83
第六節 鹼鹽水溶液之電解結論	84
1. 原料鹽	84
2. 電解生成物之處理	84
3. 各種電解方式之比較	85
(附錄)電解其他鈉鹽之苛性鈉製造法	85
第三章 電解漂白液	87
第四章 氯酸鹽	90
1. 氯酸鹽之用途	90
2. 中性或鹼性液法	90
3. 微酸性液法之概要	91
4. 電解池之構造	92
5. 收得率	93
第五章 過氯酸鹽	94
第四篇 電解氧化及還原	95
第一章 電解氧化之理論	95
第二章 由電解氧化製造無機氧化劑之方法	98
第一節 赤血鹽	98
第二節 高錳酸鹽	99
第三節 鉻酸鹽	100
第四節 高酸、高硫酸及過氧化氫	100
第五節 電解臭氧	104
第三章 電解還原	105
第四章 有機化合物之電解氧化及還原	107
第五篇 關於重金屬之電解	109
第一章 金屬之陽極處理	109
第一節 難溶性鹽之電解的製法	109
第二節 金屬表面上之皮膜形成法	111

1. 金屬着色	111
2. 鐵面之防銹	112
3. 鉛面之氧化	113
第三節 陽極處理之製版法	114
第二章 金屬之電解的溶解及其析離	116
第一節 金屬之電解的溶解	116
第二節 陰極上之金屬析離	118
1. 析離之可能性	118
2. 兩金屬之同時析離	119
3. 陰極析離之結晶性	120
第三章 金屬之電解精煉法	122
第一節 總說	122
第二節 銅	123
第三節 銀	129
第四節 金及鉑族元素	131
第五節 鉛及其他賤金屬	132
1. 鉛	132
2. 鋅	133
3. 錫	133
4. 銻	134
5. 鎳	134
6. 鐵	134
第四章 金屬之提製電解	135
第一節 鋅	135
1. 電解法之特長	135
2. 礦石之提製	135
3. 電解液精製之必要	137
4. 電解	138
5. 泰因通法	139
第二節 鎢	139
第三節 銅	140
第四節 其他金屬	143
第五章 電鍍及電鍍	144
第一節 電鍍之主要條件	144

第二節 電鍍手續及電鍍液	146
第三節 電鍍	149
第六篇 界面電解法	151
第一節 界面電解之現象	151
第二節 各種應用	152
第七篇 熔融鹽之電解	159
第一章 總說	159
第二章 鈉之製造	163
1. 由苛性鈉製鈉法	163
2. 由食鹽製鈉法	164
3. 道恩電解池	165
第三章 鋁之製造	166
1. 電解浴之成分及性質	169
2. 原料之氧化鋁	171
第四章 鎂之製造	173
第五章 其他金屬之熔鹽電解製造法	176
第六章 金屬之熔鹽電解精煉法及電鍍法	177
第八篇 電熱化學製品	181
第一章 電爐	181
第一節 電爐之特長與其所得達到之高溫	181
1. 電爐之特長	181
2. 燃燒爐能達到之最高溫度	181
3. 電爐之溫度極限	182
第二節 電爐之構造	182
1. 爐材	182
2. 電極熱之損失	182
3. 因電極而損失之能	183
4. 電極	183
5. 電流與電力	184
第三節 電爐之種類	184
1. 電阻爐	185

2. 電弧爐.....	185
3. 感應爐.....	186
第二章 碳化物及碳.....	188
第一節 金屬碳化物之種類.....	188
第二節 碳化鈣.....	189
1. 原料.....	189
2. 反應之平衡.....	190
3. 電爐.....	191
4. 作業之成績.....	193
第三節 氮化石灰.....	194
1. 氮化石灰之形成反應.....	194
2. 氮化爐.....	196
3. 氮化石灰之用途.....	197
第四節 碳化矽.....	197
第五節 人造石墨.....	201
第六節 碳電極.....	203
第三章 難熔物質之熔融.....	205
第一節 氧化鋁之熔融及其結晶.....	205
1. 剛鋁石.....	205
2. 製鋁用之純氧化鋁之製法.....	206
第二節 電熱窯業.....	208
1. 石英玻璃.....	208
2. 鋁氧水泥.....	208
3. 護來石磚.....	209
4. 玄武岩玻璃.....	209
5. 玻璃.....	209
6. 其他.....	209
第四章 還原蒸餾及還原熔融.....	210
第一節 磷、磷酸及二硫化碳.....	210
1. 磷.....	210
2. 磷酸.....	211
3. 二硫化碳.....	211
第二節 還原熔融.....	212
第九篇 氣體之電化學工業.....	213

電化學工業

第一篇 總論

第一節 緒言

電化學工業者，乃利用電流之化學效應，或利用由電流而生之高溫之化學工業也。

電流之化學效應中，其最重要者為電解。此外尚有與電解稍異之電滲透 (electro-osmosis) 等諸法。電解熔融之鹽類可製成鋁、鎂及鈉等輕金屬。而近年來，則金屬之鈹 (Be) 亦經現於市場。電解重金屬之水溶液，則可精製金、銀、銅、鉛、鋅、錫、鉍等金屬，或則將此等金屬由其原礦而提取之，並可行電鍍及電鑄，又或由金屬之陽極處理方法而製顏料，或則製成防腐、防蝕或電絕緣性之皮膜等於金屬表面。自昔電化學之利用於印刷術者，祇限於由其電解附着於陰極之製版方法一途而已，然現今則由陽極處理之腐蝕方法，亦已見諸實用。對於鹼鹽類之電解，自古已製得氯、苛性鹼、氯酸鹽及過氯酸鹽等。至近年來，則隨氨合成法之發達，其有水力發電設備之各國，皆大規模施行水之電解。

利用電解之氧化及還原，其用途甚廣。各種工業藥品及顏料等，多依此法而製造之。至若善用電滲透法時，則各種物質之乾燥、沈澱、浸透、精製等工程，皆容易為之。

至於利用電流所生高溫之法，則有一種特長，即用燃料而加熱之方

法所不能達到之高溫，或則縱可達到而於工業上感覺非常困難，或則非常不利之高溫，若用電爐，則容易得之是也。碳化鈣、氮化石灰、人造石墨、氧化鋁及磷等，皆依此法而製得之，此外金剛砂(carborundum)、剛石(alundum)及謨來石(mullite)等高級耐火物，亦皆依此法而製之。

電化學工業對於吾人平常之生活及國防，極關重要。

吾人日常生活與電化學工業之有密切關係，苟稍事觀察，立可明白。世界所用銅之大部，多依電解精製而得者，故所有銅幣、電燈電車之銅線與黃銅所含之銅等，大抵皆可認為由電解而來之物。金、銀、鉻等之電鍍物品，鋁製之日用品，含磷及氯酸鉀之火柴頭及其箱面所塗之藥料，印刷之電解製版等，在在皆足使吾人思及電化學。其次，不甚彰著者，則製造紙、肥皂、人造絲等所用之苛性鈉，亦為電解製品。於糧食上極關重要之氮質肥料，其硫酸銨亦多為由電解所得之氫而製成。

電化學製品之中，對於日常生活，雖無直接關係，然其為他種工業之原料或補助材料者，亦復不少。例如鋁為各種輕合金之材料，合成有機化合物如染料時，使用鈉、氯、苛性鈉、鉻酸等，製造氮及硬化油時，使用氫等之例，皆為電化學製品之成為他種工業原料者也。又鐵工所必需之研磨材料，如金剛砂、剛石及熔接熔斷時所用由碳化鈣而生之乙炔(電石氣)等，是乃屬於補助材料之例。

電化學對於國防上之貢獻，尤其重要。戰爭中所用化學兵器之毒氣，其製造之不涉及氯與苛性鈉者，幾屬無之。飛機之用鋁，潛艇之用蓄電池，通信機關之用電池與蓄電池，爆炸藥之用氯酸鹽及過氯酸鹽等，皆足明示電化學在國防上之重要地位。

其次，電化學工業又為電力之極良用途。此種工業之電力負擔率極高。即其平均消費電力，對最大消費電力之比甚高，尤以電解工業之時，常可達 90~95%。

第二節 電化學工業之勃興

電化學之學術自古有之。Davy (1778~1829 年), Faraday 氏等學者研究電化學之時,爲 18 世紀末以至 19 世紀之初。其當時,因無法取得廉價之大量電力,故未興工業。然電池所能爲之小規模的金、銀等電鍍業,則於 1850 年間即經實行。又於 1869 年時,依電鑄術而製作鐵質印刷面之法,亦達於實用。

未幾,發電機發明 (1870~1880 年),由是遂能供給大量而廉價之電力,1870~1880 年間,德、英、美等國利用發電機而行銅之電解精製,得良好之成績。於是電化學乃若決江河,而入實用時代。主要之電化學工業,實起於 1890 年前後數年之間耳。茲列表示之如次。

		發 明 者	實施地方
銅之電解精製	1880 年間		德、英、美
氮 酸 鉀	1886~1891	Gall 及 Montlaur	瑞士
鋁	1887~1888	Hérault	瑞士
	1890	Hall	美
鈉	1888	Castner	英
磷	1889	Readmann	
碳 化 鈣	1890	Moissan (法), Wilson (美)	
電 解 鹼 類	1890	Griesheim-Elektron 工廠	德
金 剛 砂	1891	Acheson	美
人 造 石 墨	1893	Castner	英
人 造 石 墨	1896	Acheson	美

自此時代以後,乃不復見劃時代的顯著之飛躍,各工業漸次發展,應用之範圍亦漸擴大,水力電發達之後,尤形興盛。

第三節 各國之電化學工業

吾人當檢查各國電化學工業之分布以前，有考慮其分布原因之必要。一面，則關於各種電化學工業皆各有其特性，一面，則關於各國之工業狀態，亦各有其特點；兩者一致之時，其工業即盛興於其地。

各種電化學工業之諸特點中，其重要之點為：

- (1) 電力費之多少，電力費在全生產費中所佔之位置如何。
- (2) 其原料為何，所需若干，其原料為各國皆有出產者抑為特產者。
- (3) 其製品為國際的有大需要者抑為其需要祇限於某國者。

其次，所謂各國之工業特質，則指其國家之資源狀況，及其國內工業之發達程度，與鄰近各國工業之發達程度等而言。

1. 電力類之工業及搬運類之工業 凡電化學工業，無論何種，皆需電力，其所異者，乃需要之程度及形式之不同而已。今試思欲合理的決定工廠之位置時，電力方面果應佔何位置？

假如工廠之位置在於甲地，則經營工業，其各種原料、燃料及補助材料等，皆須由其產地而運至甲地，而製品及其副產品則必須由甲地而運至其需要地。此等所需運費，依甲地之位置而異。其次，則工資及電力費亦因甲地之位置而異。欲決定其工廠之合理的位置時，須求生產費總額最小之甲地。至於具體之問題，雖屬複雜，然工業特質之最簡單考察，固明明在考察運費及電力費而已。今假如對於製品一噸所需之電力總額為 $WK.W.H.$ ，對於搬運製品一噸所需之運輸總量（製品一噸＋副產品＋燃料＋各種原料及補助材料）為 T 噸，則 T/W 與使用單位電能時所應運輸之量相當，此稱之為搬運率（ P ）。

搬運率大者，其工業稱為搬運類工業，其工廠設於運輸便利之地，較勝於電費低廉之地。搬運率小者，其工業稱為電力類工業，其工廠之

位置與前者適相反。茲舉數例如次。

製 品	所 需 材 料	T (搬運總量 包含製品)	W (電力) (K.W.H.)	P t/1000 K.W.H.
鋁	鐵 鋁 氧 石 5t 煤 10 電 極 及 其 他 2	18 t	30,000	0.6
苛性鈉及漂 白粉	食 鹽 2 煤 2 石 灰 0.8 (製品之漂白粉) 2.3	8	3,500	2.3
合成硫酸銨, 電解法	硫 磺 石 0.5 其 他 0.1	1.6	4,000	0.4
碳化鈣	石 灰 石 1.75 煤 及 其 他 1.0	3.8	4,000	1.0
電解精銅	粗 銅 1.0 煤 等 0.2	2.2	400	5.5
電解精鉛	原 料 鉛 1.0	2.0	200	10
電解鋅	礦 石、硫 等 4.0	5.0	4,000	1.3

由此觀之，則在電解精銅等工業，其搬運量 T 雖小，然因其 P 大之故，其工廠應設於運輸便利之處，或則設於礦場提煉廠之鄰近，或需要地之鄰近等之理由，可以明矣。精鉛工業亦然，至於電解鋅工業，則其搬運量雖巨，然以電費低廉之處為便。電力類工業之極端者，首推氮之合成工業及鋁工業，此等工業專以電力低廉之處為有利。尤其於鋁工業，若製成氧化鋁之工程在煤價低廉處行之，則 P 愈小，因之雖在遠方，仍以運氧化鋁往電力低廉之處，而行還原為有利。此種關係，不論其為於一國之中或於國際間，皆屬同樣。碳化鈣及苛性鈉工業，其 P 位於中間，然前者似宜稱之為電力類工業，後者則似宜稱之為搬運類工業。

2. 電化學工業之中心地方 如上所述， P 之小者宜聚集於電力低廉之處。如是則電力低廉之處，形成一工業之中心地帶，此種情形於一國中或國際間皆可見之。聚集於大中心地之工業，為電力類工業且有巨大需要者。電力巨大而低廉之處，多為水力豐富之地方。故美國之 Niagara 瀑布，歐洲之阿爾卑斯 (Alps) 山之四周 (法、意、德、瑞士等)，法國之 Pyrenees 山地，挪威多峽江之海岸地方，瑞典諸湖之湖畔等，皆成為此種工業之中心地帶；故鋁、合成氨、碳化鈣、氮化鈣等工業極盛。惟有德國，則因其地產廉價之褐煤，故用火力發電而製鋁等，足為特異而堪注目者。

3. 需要之廣狹及資源之一般性 碳化鈣、氮化石灰等工業，於各地易得其原料，且其需要亦廣，故於各國電力低廉之地製造之。然至於碳化矽、人造石墨、熔融結晶氧化鋁、磷、鎂、鈉等，則其工業雖屬電力類，惟其需要較為有限，故工廠之數少，而於一般工業發達之德、美等國行之。就輕金屬而觀，則鋁，因其需要多而廣，在第一流之工業國，固不待言，即如加拿大、匈牙利、挪威、瑞典等國，亦皆行之。至於鎂，則僅限於少數之第一流工業國而已。

又如電解苛性鈉及氯 (或漂白粉)，因需要廣而技術不難，凡文明國家，普通至少有此等工廠二三所，故其分布非常普遍，尤以化學工業發達而食鹽價廉之德、美兩國為盛。惟因氯之需要較苛性鈉為少，因此而受限制。就全世界言之，大體全苛性鈉產額之 $\frac{1}{3}$ 用電解法， $\frac{2}{3}$ 用碳酸鈉苛性化法。與電解苛性鈉工業之普遍存在相比，氯酸鹽、過氯酸鹽、過氧化氫、電解氧化等，則僅限於化學工業發達之國有之。至如電鍍、電鑄等，因需要廣而可以小規模實施，故非常普遍。

某數種之電化學工業，因原料之產地關係，分布頗受限制。例如銅，其由氧化礦以硫酸提製粗銅，再電解之而得電解銅之法，僅行於出產適

於此法之礦石之智利國、比利時屬之卡坦加（在非洲）及美國之阿利索那州等地，又鎳之電解僅行於加拿大等是。然電解鋅之方法，因係用於普通之硫化礦，故如下表所示，行於世界各地，全鋅產額之約 $\frac{1}{3}$ 為電解鋅。

各 大 陸	歐 洲	亞 洲	非 洲	美 洲	澳 洲	合 計
鋅全產額(1937年,單位 10^3 t)	777	87	14	685	71	1635
內 電 解 鋅(同上)	163	37	14	250	71	536
比 率 %	21.0	42.5	100	36.5	100	32.8

至如銅之電解精製，則廣行於乾式之製銅廠中或市場之附近，銅之全部，幾皆經電解之處理者。

4. 各國之電化學製品產額 各國之主要電化學工業製品，如次表所示。此表為加藤二郎氏就化學工業年鑑所發表者，稍加修正而成。近年不發表此種數字之國家頗多，故次表所載，年度頗不一致，且亦難期其正確。又意義不明確之數字亦有之。例如碳化鈣之量，除其以原狀直接銷售者外，是否包括直接轉化為氮化石灰及醋酸等者在內，不能確定。就電解銅而言，世界產額 $2.2 \cdot 10^6$ t 中，不僅為粗銅之電解精製，亦包括由礦石提製之銅無疑，然如智利、羅狄栖亞（Loodicea）等之產銅量若干，則不得而知。又電解苛性鈉之世界產額 $2.4 \cdot 10^6$ t（1940年）之數，雖見於外國雜誌，然此數似屬過大。苛性鈉之全量，無疑達此數額，然必包括由碳酸鈉苛性化者在內，若僅電解法所產，則大概為 $1.6 \cdot 10^6$ t 耳。

又為供參考起見，並對主要之電化學製品，估計其電力量，列於表中。全體電化學製品之電力量，當較此估計稍大若干，但可認為無顯著之差異，觀次段所記，可以明之。

各 國 主 要 電 化 學

製 品	鋁	鎂	電 解 銅	電 解 鋅	電 解 苛 性 鈉
單 位	10 ³ t	10 ³ t	10 ³ t	10 ³ t	10 ³ t
年 次	1940 年			1938 年	
日 本	—	—	—	13.5(37)	142(38)
美洲					
美 國	170	11 (41)	742 (39)	127 (39)	595(40)
加 拿 大	85	—	455 (38)	172	—
歐洲					
德 國	240	21 (40)	144 (37)	44.5(37)	180(35) } 氯 150(39) }
法 國	50	2.5(39)	18 (38)	31.7	150~115(37)
意 國	33	1.0(38)	2.5(39)	30.4	165(39)
英 國	28	5.0(39)	12.6(35)	(塔斯馬尼亞78.2) (羅狄納亞 11.4)	40(36)
瑞 士	31	0.7(39)	—	—	—
瑞 典	2(39)	—	3.9(36)	—	5(38)
挪 威	25	—	8.7(38)	51.3	—
西班牙	1	—	10.8(35)	—	35(35)
比利時	—	—	96 (37)	9.0	—
蘇 聯	65	0.4(37)	97.8(38)	11.3(36)	112(35)
其 他	—	—	智利, 羅狄 納亞等	波蘭 72.1	—
世界合計	760	50 (40)	2200 (39) ①	600 (39)	1600 ②

備考: ①包括電解精製及礦石提製之銅。 ②雖有總產額 2.4×10^6 t 之數值發表, 但之差額是否包括轉化為氮化石灰等者在內, 不明之點甚多, 惟德國之數字則可認
③氮化石灰之電力量作為已計入於碳化鈣中。④ 銅作為非洲之電解銅而計算

註: (a) 未記數字者情況不明; (b) 數字數例如(39)為 1939 年。

工業製品之產額

碳化鈣③	氮化石灰	電 鋼	對於以上諸項估計之總電力量⑤	各國總發電力量
10 ³ t	10 ³ t	10 ³ t	10 ⁹ K.W.H.	10 ⁹ K.W.H.
		1937 年		
417(38)	190(40)	210	—	30(37)
168(39)	能力 114(35) 355(40)	846	7.9	145(40)
200(36)	127(37)	56	3.6	30(40)
1000(38)	700(39)	700	10.5	63(38)
125(39)	65(38)	216	2.3	19(38)
133(38)	150(38)	610	2.1	19(38)
100(36)	—	215	1.3	34(38)
35(36)	14(35)	—	0.9	7(38)
37(38)	30(37)	254	0.3	9(39)
66(39)	40(38)	—	1.0	10(38)
25(35)	—	—	0.2	3(36)
40(39)	40(39)	3	0.5⑥	6(37)
65(36)	—	860	2.6	44(39)
—	—	—	—	—
2600(39) ④	1340(36)	4000	僅就以上合計 33.2	430(38)

此相當於苛性鈉全產額，似屬過大，故推定為與上揭數值之總和相近之值。④碳化鈣為包括在內。⑤ 3.5×10^8 t 之數值似過大，他方面則推定為 $2.6 \cdot 10^6$ t，故採此值者。