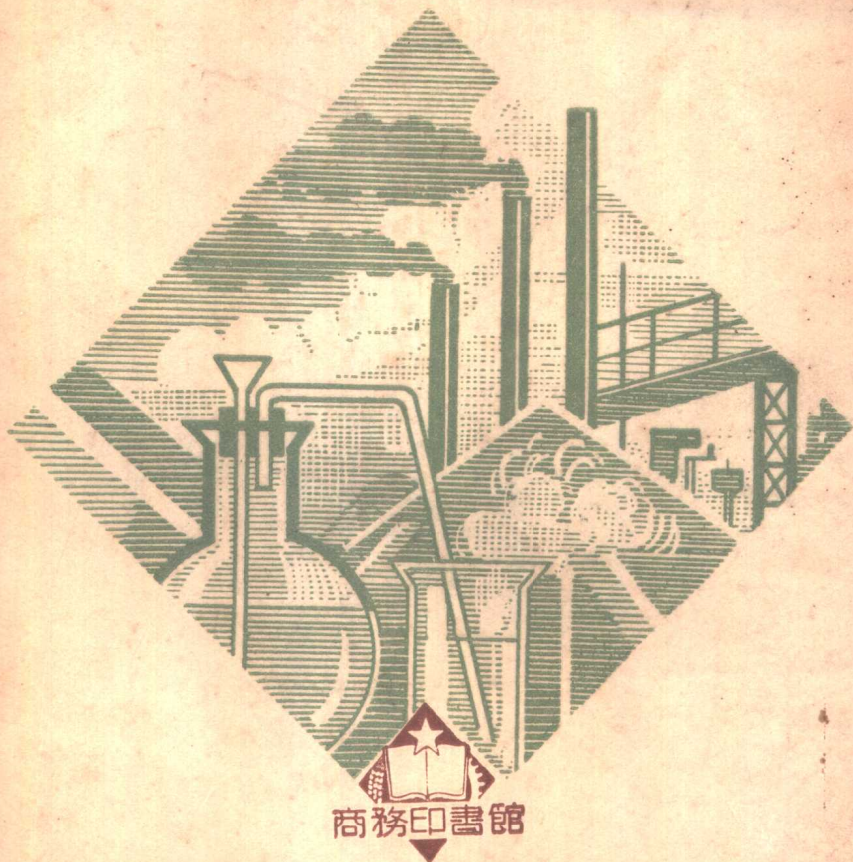


工業化學

第二冊

張克忠編



工 業 化 學

第 二 冊

張 克 忠 編

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

商 務 印 書 館 出 版

◆(361325 B)

工業化學

第二冊

酸 碱 食鹽

★版權所有★

編 者 張 克 忠

出版者 商務印書館

上海河南中路二一號

發行者 中國圖書發行公司

三聯中環商務印書館聯合經理

北京城隍廟四十六號

印刷者 商務印書館印刷廠

1952年7月初版 定價¥15,000

(滬)1-4,000

序 言

本冊包括酸鹼，食鹽等工業。根據本書既定方針，注重各工業在化學上及工程上之原理原則，而以工業上業經應用之方法為實例。在選擇實例時，儘可能採取具有典型之程序與設計。

本冊共分七章。第一章為硫酸，第二章為硝酸，第三章為鹽酸。磷酸，近來亦漸佔重要地位，列為第四章。在硝酸章中，僅限於以硝為原料之舊法。至於用固定氮氣法製硝酸，則併入第三冊。其他次要之有機酸類，亦留待他處陳述。

鹼，在化學工業中，與酸同為基本工業。純鹼與燒鹼之用途，往往相類似，而且二者極易互相製造。在本冊中，直接製造純鹼及其有關工業，合併成第五章。電解食鹽等工業，為第六章。在純鹼章中，如拉布朗法，魏魯丹法，迪庚法等，雖已陳舊，然因其在化學工業史上之地位，及與現代化學工業之關係，不失為適當之實例，故仍保留。在該章之末，附有用相律說明 NaCl 與 NH_4HCO_3 之平衡關係，使學者得以澈底明瞭蘇爾維法之核心。

食鹽，一方面供給食用，一方面為重要酸鹼工業之注重原料，列為第七章。海草工業，則附於第七章中食鹽副產品之後。

本冊內有插圖五十七幅，承華克剛先生描繪，特此誌謝。

張克忠 一九五一年十月 天津

第二冊目錄

序 言

第一章 硫酸	1
製造原理	6
二氧化硫之製造	15
接觸法	45
轉化器及換熱器	49
三氧化硫之吸收	57
鉑與鈳接觸劑比較	60
簡化接觸硫酸法手續	61
第二章 硝酸	66
製造程序	67
第三章 鹽酸	73
綜合法	79
自氯化鎂製鹽酸及氯	80
氯化氫之吸收	80
鹽酸之精提	86
第四章 磷酸	87
第五章 碱	91
天然碱湖	93
碱之製造	94
由氯化氫製氯	99
蘇爾維法	102
蘇爾維法之實施	109

石灰之煅燒.....	125
蘇爾維法之補充方法.....	129
潔碱.....	130
塊碱.....	131
硫化碱.....	132
泡花碱.....	133
氫氧化鈉.....	134
原理.....	134
附錄.....	140

第六章 電解食鹽水 148

電解食鹽水之原理.....	148
鹽水之提淨.....	155
電解池之種類.....	155
電解液之蒸濃.....	169
燒碱之提純.....	169
液體氯.....	170
漂白粉.....	171
漂粉精.....	173
亞氯酸鈉.....	174
電解漂白液.....	175
過氧化物漂白劑.....	176
氯酸鉀與氯酸鈉.....	177

第七章 食鹽(附海草工業) 179

製鹽.....	181
鹽之再製.....	183
苦滷之利用.....	189
自海草提取鉀, 碘.....	192
洋菜.....	194

工業化學

第二冊

酸, 碱, 食鹽

第一章 硫酸

酸鹼同為化學工業之基礎。酸類之中, 尤以硫酸為最重要, 因其價值較廉, 性質穩定, 易溶於水, 酸性極強, 不易揮發, 且可用以製造他種酸類; 工業上使用之處多不勝舉, 如人造肥料, 石油精製, 煤膏提煉, 火藥及染料之製造, 人造絲及軟膠片, 染整, 冶金及鋼鐵工業等, 無不大量需用硫酸, 又如製革, 電鍍, 電池, 甘油, 動植物油之精煉, 油漆及塗料, 其他酸類及硫酸鹽類, 一般化學藥品及製藥等, 亦均必需硫酸。以上所舉, 蓋其荦荦大者。實則一切工業莫不與硫酸直接或間接有關; 用硫酸工業之產品, 多為工業原料, 不與吾人日常生活直接發生連繫, 故不大為人注意。有謂一國工業發展之程度, 以其硫酸產量之多寡為準繩。硫酸之重要可想見矣。

據 1929 年估計, 世界硫酸總產量 (折合成 50°Bé 酸) 為 2360 萬噸 (每噸 2000 磅) 其分佈如下:

表 一

歐洲總產量	12,900,000 噸
法國產量	2,300,000 噸
德國產量	3,060,000 噸
英國產量	1,740,000 噸
美國產量	8,338,000 噸
世界總產量	23,600,000 噸

市場上硫酸之分類。商業上硫酸之成分，以比重為準，通常以波美 (Baumé) 比重計^①之度數表示之（其記號爲°Bé）英國用士 (Twaddle) 氏^②比重計。在市場上之硫酸分下列數種：

表 二

名 稱	比重	波美度 (°Bé)	H ₂ SO ₄ 成分	SO ₂ 成分
電池酸	1.250	29.0	33.4	—
鉛室酸	1.528	50	62.18	—
塔酸	1.706	60	77.67	—
濃酸	1.835	66	93.19	—
98° 酸	1.841	66.2	98.0	—
乾酸	1.835	65.98	100.0	—
20% 發煙酸	1.927		104.49	20
40% 發煙酸	1.965		109.0	40
60% 發煙酸	1.990		114.6	60

電池酸用於蓄電池中，必須純潔，以免在電池中有局部作用。^③茲錄美國海軍部所定之規格如下，以作參考：

表 三

雜 質	最高限度(%)	雜 質	最高限度(%)
銻 Sb	0.001	有機物	0.001
砷 As	0.001	鉑 Pt	無
氯 Cl	0.031	硒 Se	0.002
銅 Cu	0.005	二氧化硫 SO ₂	0.001
鐵 Fe	0.010	鋅 Zn	0.010
錳 Mn	0.001	其他金屬	0.001
氧化氮	0.001		

① 以水爲 0°Bé，10% 鹽水爲 10°Bé，其中分十等份，每份爲 1°Bé。

② $(\text{比重} - 1) \times 200 = 1^\circ \text{ 士氏度}$ 。

製造硫酸之原料。硫酸之主要原料爲硫，或單獨存在，或成爲化合物。在硫酸工業中佔重要地位者，有下列數種：

1. 硫磺 硫磺產於火山區域或地下石膏層中。意大利之西西里 (Sicily), 美國之路易之耶那 (Louisiana) 等處。西西里 礦含硫 8—30%，經堆集煅燒，一部硫磺融化，冷後成爲含雜質 2—5% 之硫磺塊。經以提淨手續，僅能收回硫磺 50%。美國 用夫拉失 (Frasch) 法開採。先鑿一井，送入 6 吋，3 吋，1 吋三層套管於井中。在每方吋 250 磅壓力下，送入 175°C. 熱水於 6 吋管中，融化礦內之硫磺。然後自 1 吋管中壓入每方吋 500 磅之壓縮空氣，擠液體硫磺經由 3 吋管流出。成分在 99.2—99.9% 以上。最近化建法 (Chemico Process of Chemical Construction Corp.)，可自次等硫磺礦提取硫磺，純度達 99—100%。其程序如下：(1) 礦石經過顎式壓碎機，中級壓碎機 (secondary crusher) 及石英裏之球磨，溼磨成細粉。再經顫動篩，穿過 28 篩孔。(2) 加水至含固體 15—50%。(3) 借過熱蒸汽送礦漿 (slurry) 入螺旋管，在 50—75 磅壓力下，熱至 250—275°F.，以融化硫磺。其表面張力阻止硫磺附着於礦渣表面。且因在管中有渦旋流動，硫磺細點聚集成小珠。(4) 礦漿由管口即入冷水中冷卻至 140—195°F.，硫磺珠變成條狀。再經 20 篩眼之顫動篩，硫磺約有三分之一不能穿過，其純度有 92—95%。(5) 篩下之礦渣加水，至含固體 20—25%。在 pH 值 3.0 及 140—195°F. 時，通過兩個泡沫選礦機 (froth flotation)。第一次所出之礦末 (tailing) 拋棄，第二次之礦末送回第一次機中，再行分離。所得粗硫磺有純度 80—95%。通過離心機脫水。(6) 融化粗硫磺，並加入石灰以中和酸。(7) 借蒸汽加熱之壓濾機過濾，得 99.5% 硫磺。濾餅則送回礦漿中，再行處理。日本 亦產硫磺甚多，我國則尚無大礦發見。

2. 黃鐵礦 純黃鐵礦含硫 53%，工業上用者通常在 42—48% 之

間。含硫在 35% 以下之黃鐵礦在舊式爐中燃燒，其所生之熱，不能維持其所需之溫度。近來因燃礦方法進步，含硫在 30% 之礦，亦能單獨維持燃燒。然如礦中有大量雜質，對於硫酸廠之經濟，有不良影響，故硫酸廠儘量採用高成分之礦石。

黃鐵礦中有些雜質使礦中硫磺不能燒淨，如鋅，鉛，銅，鈣，鎂等在燃燒爐中，與氧及硫化合成硫酸鹽，剩留灰燼中。就是燒比較純淨礦石，亦必須技術精良者，方能燒淨灰中之硫至 2% 以下。普通好礦燒後之灰，含硫約 3%，雜質較多之礦，其灰中之硫當然更高。其他雜質，如砷，氯，氟等均銹蝕鉛室，且亦均為鉑接觸劑之毒劑；銻，碲(tellurium)亦皆能使鉑中毒。硒使製成之硫酸有紅色。

世界產黃鐵礦之地甚多，以西班牙南部之 Rio Tinto 為最著名，礦中常含有銅，高者達 5% 以上。其含銅在 1.5% 者，先經三年之風化，然後用水浸提(leaching)，經過提取後，礦中銅含量可減至 0.3%，稱為洗礦。

在各產礦地區之居民，皆用土法提硫。其法均大同小異；先將礦石打碎成核桃大小，裝入罐（瓦製或生鐵製）中，上蓋瓦片。然後倒置於另一罐（瓦製，稱為底罐）之上成為一套。底罐有若干個成為一行，排列於溝內，溝內加水，使底罐下部沒入水中，作為冷凝器。上罐放妥後，用泥將兩罐間之空隙封嚴，不使漏氣。最後溝之上部加煤點火使黃鐵礦分解。約十二至二十四小時，即可完成。每用百斤礦石，底罐中可得硫磺六斤至十二斤不等。

在挪威，用奧克拉(Orkla)法自黃鐵礦中提取硫磺。蓄入黃鐵礦，石英，石灰石於鼓風爐中，並加入大量焦炭，儘量少用空氣。自鼓風爐上口流出之氣體含有硫氣、二氧化硫及二硫化碳等，再於 350—400°C. 時通過接觸劑（據云為氧化鐵與氧化鋁），再使含硫氣體互相化合，成硫磺

及二氧化碳： $\text{SO}_2 + 2 \text{COS} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{S}$ 。產率爲 85—90%。礦中之銅，亦可收回。

3. 銅礦 硫化銅礦於開採後，先經選礦手續(flotation)。所得較純之礦石中常含硫 30—35%。煉銅之第一步爲煅燒硫化銅成氧化銅。爲便於隨後之冶煉手續起見，硫礦不完全燒淨，尙保留 8% 於礦石中。煅燒之氣體含有二氧化硫，自可用爲製硫酸之原料。我國銅礦以四川彭縣，雲南東川爲最著。惜兩地交通均不甚便，工業亦不發達。尙無利用煅燒氣以製硫酸者。

4. 鋅鉛礦 閃鋅礦之主要成分爲硫化鋅。其他如硫化鉛(方鉛礦)硫化銻等，均爲硫化金屬礦。湖南所產，久負盛名。冶煉程序，爲選礦，煅燒(成氧化物)及還原(用碳還原成金屬)。在煅燒步驟，放出大量二氧化硫氣。若散布於空氣中，不但硫無形損失，且妨害附近農田。合理之辦法，莫若收集之以製硫酸。

5. 煤礦中之“硫磺蛋” 煤礦中常摻雜有黃鐵礦，多作圓形，俗稱“硫磺蛋”。其大塊者，由煤中選出。外皮包有煤質，故硫磺含量多在 25% 以下。經錘擊或在大桶中轉動，可以除去外皮煤層之一部。設先經風化數月，然後壓散、過篩，亦可分出相當純之黃鐵礦，含硫磺高者達 45%。煤礦附近居民，用以提硫。自亦可作爲硫酸之原料。國內某硫酸廠即用此項原料。

6. 硫磺其他來源 煤氣廠中，用氧化鐵及鋸末以截留煤氣中之硫化氫。用過多次後，此項“廢氧化鐵”中含硫達 40—50%。煤煉油及綜合鉅廠中所需之水煤氣中，或氫化重油後之氣體中，均含有硫化氫，可用碳酸鈉(Seaboard process)、或石炭酸鈉、或二氨基乙醇(ethanolamines)(Girbotol process)、或硫代砷酸鈉(Thylox process)吸收，然後加熱驅出硫化氫氣作爲硫磺或硫酸之原料。或吹入空氣以收回硫磺(Thylox

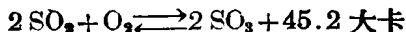
process)。舊拉布朗法製碱所出之硫化鈣早即用以提硫。甚至石膏與炭及土攪合，共燒，一方面出水泥，一方面出二氧化硫。此項二氧化硫氣比較稀薄，須用亞硫酸鈉溶液吸收，然後煮沸以逐出濃二氧化硫氣，借氯化鋁等以調節亞硫酸鈉溶液在冷時與熱時之酸度。另法不用亞硫酸鈉而用二甲苯胺(xylidine)或甲苯胺(toluidine)，亦有在冷時吸收，熱時放出二氧化硫之作用。因而可自淡氣中收回濃二氧化硫氣。所得之二氧化硫或直接用以製酸，或採用奧克拉法為碳還原成硫。此外我國之浙江平陽、安徽廬江等處，礬石礦特多，含硫礦平均有5%左右。當地人用以製造明礬。若一旦用為製鋁之原料，其硫礦部分亦一有價值之副產物。

製造原理

在工業上製造硫酸，不外燃燒硫磺或硫化金屬成二氧化硫，再氧化成三氧化硫。最後與水化合成硫酸。

二氧化硫之生成 硫磺在空氣中熱至300°C.，即能燃燒： $S + O_2 \rightarrow SO_2 + 69.3$ 大卡。所生之熱，足夠維持繼續燃燒之溫度。多數硫化金屬，如黃鐵礦等，亦自能繼續燃燒，無須另外補充燃料： $2 FeS_2 + \frac{11}{2} O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4 SO_2 + 419.8$ 大卡。故二氧化硫之生成，除在工業操作上，因規模大而發生一些技術問題外，在化學作用上毫無困難。

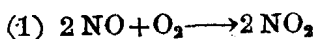
二氧化硫之氧化 氧化二氧化硫成三氧化硫之化學變化，為：



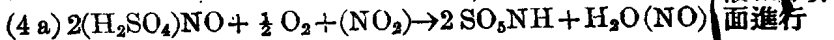
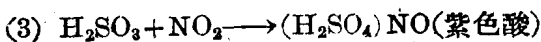
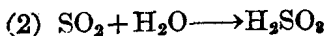
以上反應，在400°C.以下，幾乎完全成為 SO_3 。溫度增高， SO_3 之分解量亦隨之增多。惜此一反應在低溫度時，速率太小。在室溫時， SO_3 在空氣中，無顯著變化可言。故化學平衡與化合速率，對於 SO_3 之氧化，處於互相抵觸地位。其他控制平衡之方法為壓力。增加壓力，對於上述

反應，確有幫助。但用較高壓力，增加設備漏氣之困難。且實際上，另有有效辦法。即借接觸劑之作用，雖在較低壓力時，仍可提高化合速率。因此在工業上，尚未考慮採用高壓。若以氧化氮為接觸劑，溫度祇須在四五十度(°C.)左右，即能發生作用。於鉛室中舉行，工業上稱為鉛室法。若以鉑或氧化鈳為接觸劑，溫度須升至四百度以上，稱為接觸法。氧化鐵在600°C.以上，亦能起接觸作用，惟因平衡點之限制，二氧化硫之氧化率僅能達60—70%。必須與其他接觸劑連合使用。否則二氧化硫之損失太大。

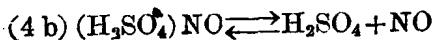
鉛室法中之化學反應步驟 用鉛室法製酸，其化學變化極為複雜。自1885及1888年龍(Lunge)氏以中間產物解釋後，多數人共認鉛室硫酸之製造，第一步化學變化為硝化硫酸(nitrosylsulphuric acid)， $\text{SO}_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{ONO}$ 之生成。在鉛室中溫度較低，水分缺乏時，可以發見“鉛室結晶”。此結晶遇水分解成硫酸，並放出三氧化氮 $\text{NO} + \text{NO}_2 (\text{N}_2\text{O}_3)$ 。其後屢經修正。最近之解釋為1935柏(Berl)氏所發表。包括下列一串化學反應。



在氣相進行



在氣相與
液相分界
面進行



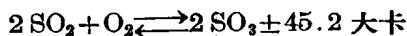
在液相進行

照公式 (1), 氧氣迅速氧化 NO (無色氣體) 成 NO_2 (實際為紅色氣體 N_2O_4)。有少量 SO_2 存在時, 如在鉛室之出口, 此氧化作用, 至一半停止, 可視為產生 N_2O_3 。

公式 (2), (3), (4 a), (5 a), 解說在溼表面上, H_2SO_4 之生成, 經過紫色酸及硝化硫酸。

在液體中, 硫酸之生成, 經過公式 (2), (3), (4 b), (5 b), (5 c)。在 50% 以下之酸中, 紫色酸完全分解, 但在 80% 以上之酸中, 紫色酸極為穩定。

接觸法所需之條件 在接觸法中之化學變化, 極為簡單, 即:



其平衡恆數為

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{(\text{三氧化硫之濃度})^2}{(\text{二氧化硫之濃度})^2(\text{氧氣之濃度})}$$

溫度對於平衡之關係, 照蔡(Zeisberg) 氏綜合簿(Bodemstein) 氏試驗結果, 得下列公式:

$$\log k = \frac{4760}{T} - 4.447,$$

其中 T 為絕對溫度 $k = \sqrt{K}$

麥(Miles) 氏則得下列公式:

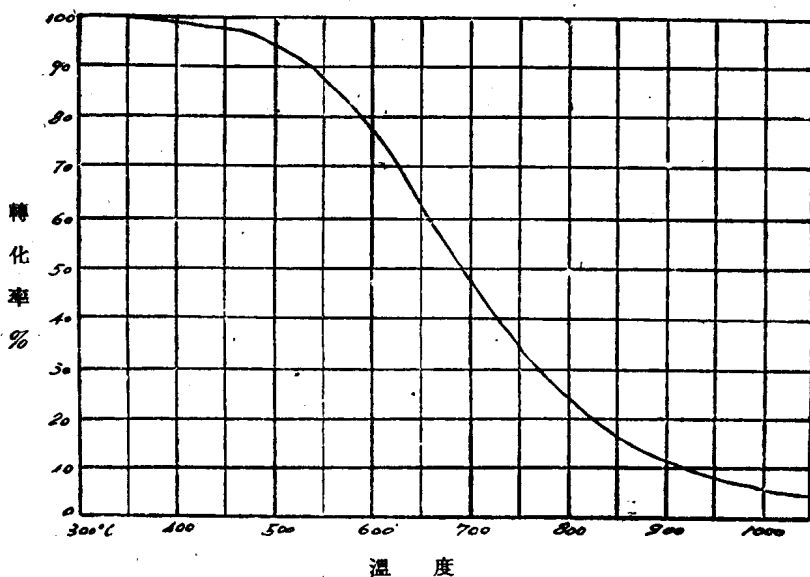
$$\log_{10} k = \frac{5186.5}{T} + 0.611 \log T - 6.7497,$$

由上列任何一公式, 可以計算在某一溫度時理論上最高之轉化率, 即 $[\text{SO}_3]$ 與 $[\text{SO}_2 + \text{SO}_3]$ 之比。如葛(Grosvenor) 費(Phillips) 兩氏燃燒

表四 k 與溫度之關係

溫度 (°C.)	200	300	400	450	500	600	700	800	1000
k	701,600	9652	482	148	52.9	9.71	2.54	0.861	0.166

硫磺得 7% 二氧化硫氣體，用麥氏公式計算轉化率。所得之結果，見圖一。

圖一 含 7% SO_2 之硫磺燃燒爐氣之平衡轉化率與溫度之關係

根據分子濃度定律 (law of mass action)，欲上項反應之轉化率高，須增加 SO_2 或 O_2 之濃度。但此反應之目的為儘可能氧化所有之 SO_2 成 SO_3 ，增加 SO_2 之濃度正與目的相反。因此祇有增加 O_2 之濃度。

下表示 SO_2 及 O_2 之濃度在不同溫度，對於轉化率之影響。圖二示幾種不同氣體成分在不同溫度之轉化率。

表 五

	氣體成分			在不同溫度下之轉化率					
	SO ₂	O ₂	N ₂	400	500	600	700	800	900
SO ₂ 及 O ₂ 之比值 為 2:1, 變化 N ₂ 之量	67.7	33.0	0	98.1	91.3	76.5	51.5	30.1	16.0
	14.0	7.0	79.0	98.3	84.7	62.2	35.2	18.8	8.4
	7.0	3.5	89.5	95.2	81.2	55.5	28.5	12.9	6.0
	8.0	1.0	97.0	92.7	73.2	42.0	18.4	7.5	3.3
純 SO ₂ +O ₂	67.7	33.3	0	98.1	91.2	76.3	51.5	30.1	16.0
	33.3	67.7	0	99.7	97.3	88.5	66.8	40.4	22.0
	14.0	83.0	0	99.8	97.9	90.3	69.3	43.9	24.4
	7.0	93.0	0	99.8	98.1	90.5	70.7	44.9	25.3
	2.0	98.0	0	99.8	93.2	60.8	71.2	45.5	25.6
爐中氣體變化多餘 空氣之量	10.10	5.05	84.85	96.2	83.2	59.1	31.9	15.0	7.0
	7.0	10.0	83.0	99.2	93.4	73.3	42.5	20.5	9.8
	4.0	14.6	81.4	99.4	94.0	73.3	48.1	24.2	11.7
	2.0	18.0	80.0	99.5	95.6	80.5	51.9	26.3	12.9

在工業上所用氧氣（空氣）之濃度，亦有其限制，因氧氣（空氣）濃度提高，無異 SO₂ 之濃度降低，在每一單位時間內，SO₂ 之產量，隨之減小。轉化效率與實際產量，互相抵觸。須在二者之間折中，選擇最經濟之氧氣（空氣）濃度。在工業上為分析方便起見，以 SO₂ 之濃度表示之。通常用鉑為接觸劑時，SO₂ 之濃度為 9% 左右（再高則轉化器散熱發生困難，此乃限制 SO₂ 濃度原因之一）。用鈦接觸劑時，SO₂ 之濃度以 7—8% 為最方便。

在接觸法中，化合速率為另一重要因素。概括說來，一化學反應，溫度愈高，速率愈大。在另一方面，因平衡關係，接觸法所採用之溫度不能距離 400°C. 太遠。在 400°C. 時，雖有接觸劑幫助，反應猶嫌太慢，以至

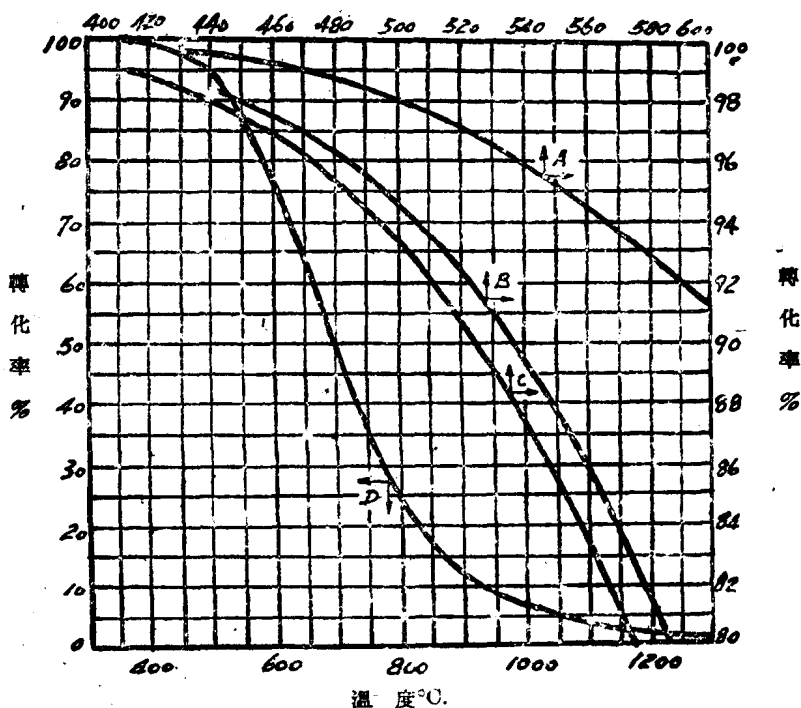


圖 二

A: 7% SO₂ + 93% O₂ B: 7% SO₂ + 13.9% O₂
 C: 7% SO₂ + 10.4% O₂ D: 7% SO₂ + 5.9% O₂

影響產量。在 500°C. 時，化合率較在 400°C. 時快約二十倍，產量固可提高，而抵達平衡點時之轉化率則降低。故在產量（即反應速率）與轉化率之間折中，截長補短，工業上採用之溫度，常在 425—450°C. 左右。亦有將 SO₂ 之氧化分兩段進行（見後），前段用較高溫度，利用其反應快，後段用較低溫度，利用其轉化率高。

關於接觸劑之理論，各方面之解說，頗不一致，但參加化合之氣體，必須與接觸劑之表面相遇，方能促進化合率，乃一確定之事實。而固體接觸劑之周圍，為一層比較固定之吸着氣體分子薄膜罩滿（見本書第