

無機工業化學

張克忠 編
蘇元復

商務印書館發行

無機工業化學

張克忠 編
蘇元復

商務印書館發行

序 言

歐美各國爲科學先進，幾百年來，竭智者之心力，積技術人員之經驗，今已蔚爲大觀；且猶猛進不怠。返觀我國千百年僅留零落之科學常識，漫無系統。迨東西文化接觸以來，國人見物質科學之優越，始知科學之重要，於是變所素仰，力踵歐美。夫純粹科學本無國界區域之別，自可悉遵他人成法施教，但應用科學則不然；必須因地制宜，以求達其應用之目的。蓋事業之適於彼者，未必適於此；利於此者，未必利於彼。今以化學工業而言，若國情之不同，原料之分佈，人工之貴賤，動力之供給，市場之遠近，地位之適否，在在均能直接影響事業之成敗，而設計者，尤宜引爲先決條件，而後始能籌劃一切。如製造同一物品，在某地宜用此法，在他處則須施用別法；在某地須多用機械，而在他處則可斟酌利用人工。諸如此類，不勝枚

舉。故工業化學施教之方法及材料，亦不能盡以歐美成法爲準繩。是以本書之所取材，偏重於原理原則之討論，而以現代之製造方法及機械運用爲闡明原理之實例，俾學者能了解製造及工作原委，不致膠柱刻舟，徒知墨守歐美成法，而不能通權達變。編者之主旨如此，惟意切文拙，恐有不逮，明達之士，幸垂教焉。

一九三五年二月 張克忠序於天津南開大學

目 錄

序言

編輯凡例

第一章	熱之發生	1
第二章	人工冷却	46
第三章	工業用水	58
第四章	硫酸	76
第五章	硝酸	126
第六章	鹽酸及芒硝	138
第七章	食鹽	155
第八章	鹼	160
第九章	電解燒鹼及氯氣	196
第十章	固定氮氣法	223
第十一章	肥料	248
第十二章	水泥,石灰,石膏	261
第十三章	玻璃	288

無機工業化學

第一章 熱之發生

宇宙間千幻萬態，無非爲物質及能力之變化，化學工廠之製造，自不能摒諸例外；物質由原料化爲成品，或改造其性質，或轉變其形式，或提煉其精純，其間經過之各種處理，無非加或減能力於原料而已。故能力爲工業靈魂一語，良非過當。

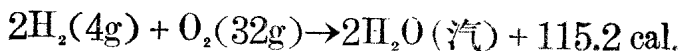
能力之來源或取之日光，或風力，或水力，然直接利用日光，尙未成功，利用風力，僅限於帆船，風車之類，大規模利用水力，亦僅限於挪威，尼古拉等處。

凡此三者，一則人力不易控制，二則能力散漫，三則限於地勢；故不得謂工業上主要之能源。至於產量豐富，易於取用者，厥惟發生熱能之燃料。世界各國，無處不產燃料，亦無處不能利用燃料爲能源。故熱能爲現代工業之主要原動力，誰曰不宜。

熱之單位及熱學原理

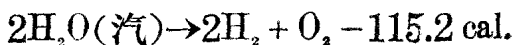
任何能力之大小，視其多寡及強弱而定。如電能之多寡為電荷，其強度為電勢；熱之多寡為熱量，強度為溫度。熱量之單位，在萬國度量衡制為卡(calorie)或大卡(large calorie or kilogram calorie)其記號為 cal. 或 Cal., 即一克或尅之水自攝氏 14.5 度熱至 15.5 度所需之熱量。英制之熱量單位為英熱單位 (British thermal unit), 其記號為 B. t. u. 即一磅之水 (在最大密度時) 升高華氏一度所需之熱量。^①

來氏 (Lavoisier 及 Laplace) 之定律 凡二元素化合時所放出之熱量，即等於其化合物分解時所吸收之熱量。例如二分子量之氫氣與一分子量之氧氣燃燒時發生 115.2 大卡之熱：

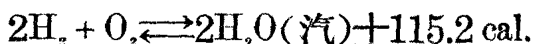


當二分子量水蒸汽，分解為氫氧二氣時，亦必吸收 115.2 cal. 之熱：

① 1大卡 = 1000卡 = 3.97英熱單位

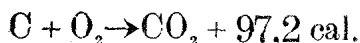


如以可逆反應式書之：

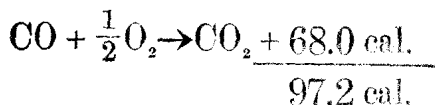
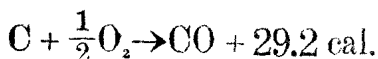


熱量總和不變定律 任何化學變化，不論其一次完成，抑經數次階段而始完成，其熱能發生之總和相同，如碳之燃燒（以一克分子量為單位）：

(1) 當其直接燃燒為二氧化碳時，則發生 97.2 cal. 之熱：



(2) 先燒成一氧化碳，再行燃燒為二氧化碳：



由(1)(2)所得熱之總量，適相吻合。又如無定形碳 (Amorphous carbon) 之燃燒熱為 8.08 cal. 石墨之燃燒熱為 7.85 cal. 故理論上自一克之無定形碳化成石墨時，必放出 0.23 cal. 之熱。

燃燒熱

單位重量之物質於完全燃燒時，所放出之熱量曰燃燒熱 (Heat of combustion)，或曰熱價 (Heating value)，在萬國制中爲一克之燃料能發生之卡數，故又名卡值 (Calorific value) 在英美制爲一磅燃料能生之熱量 (以英熱單位表示之)，記號爲 B. t. u./lb. 氣體之燃燒熱，通常以一單位體積所生之熱量計算。在萬國制爲一立方公尺之氣體能生之大卡數 Cal./cu. m.,^① 英制爲一立方呎所生之英熱單位數，B. t. u./cu ft.

燃燒熱即該物質於燃燒時所能供給之能力，直接表示燃料之價值，故於實際使用，至爲重要。測定燃燒熱之方法有二，一爲直接測定法，係將燃料置於熱量計中，使其完全燃燒而量其所生之熱；一爲公式推算法，從燃料之已知成分算得其熱價；茲分述如次：

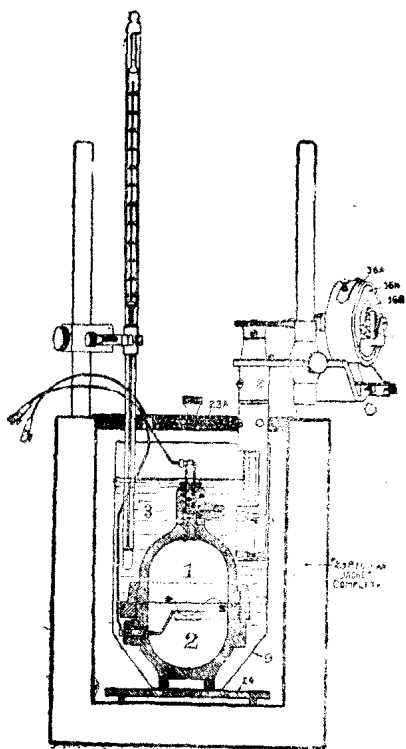
① 1 cal./gm. = 1.8 B. t. u./lb.

1 cal./cu. m. = 0.1124 B. t. u./cu ft.

燃燒熱之直接測定法

測定燃燒熱之器具，種類甚多，茲舉一最準確之一種爲例：

彈式熱量計爲測定固體及液體燃料之最通用者，如圖一，中間爲一鋼製之盒，爲兩半球湊合而成，(1)；內有鎳盤，(2)；上置已稱就之煤末，盒中通入壓縮空氣（約300磅），然後由二金屬絲導入電流，發火燃燒，所生之熱經鋼壁傳至水中(3)，由水温之升高度數及水之重量，鋼盒及金屬外套等之水當量；煤之燃燒熱即可求得。

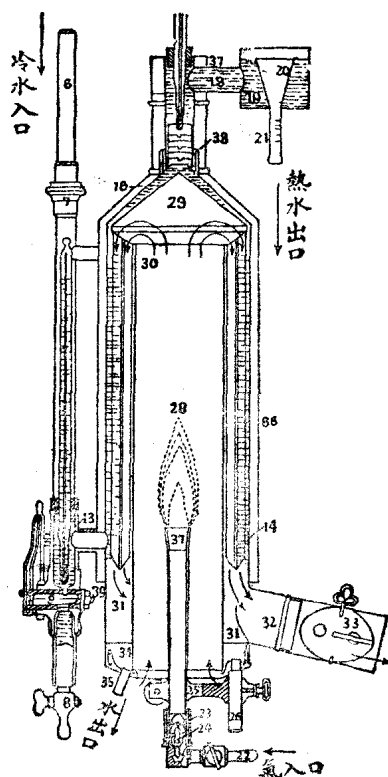


圖一

榮氏熱量計(Junker's calorimeter)適用於氣體燃料，如圖二，氣體經一氣流計，而至圖中燈內，在中空之圓筒內燃燒，熱氣即升至頂上，經銅管向下由32而出（如箭頭所示），銅管外層有水自下向上經14自21而出，水流適與氣流相反，故其燃燒後，所生之熱，悉傳至水中（水流速度必須調節，使入口及出口之溫度不變）；由氣體之體積，水之溫差，及水之重量，即可求得此氣體之

燃燒熱。

從熱量計測得之熱價，稱為高熱價，或總熱價 (High or gross heating value)，因燃燒所生之水份，在熱量計中凝結，放出其凝熱，故測得之熱為煤本身所發生及水汽凝結熱之和，較通常燃燒時水汽並不凝結者為高，故稱高熱價。至於煤本身燃燒時發生之熱量，稱為低熱價，或淨熱價 (Low or Net Heating value)，與高熱價之差，即為水汽凝結之熱。



榮氏熱量計

圖二

燃燒熱之公式測定法 煤之燃燒熱通常可由寶氏之公式 (Dulong's formula) 算得，其算得之值與實際測得者，相差在百分之三以下 (惟此公式不適用於含氧太多之煤)：

$$H = 81.0 C + 287 \left(H - \frac{1}{8} O \right) + 22.2 S - 6 W$$

H 為燃燒熱，C, H, O, S, 及 W 為碳，氫，氧，硫，及水份之百

分率。

氣體燃料之熱價，亦可間接算得，如水煤氣每一立方公尺中含 0.5 cbm. 之氫氣及 0.5 cbm. 之一氧化碳，其燃燒熱當爲 2810 cal.

$$0.5 \text{ cbm. H}_2 = 0.5 \times 2580 = 1290 \text{ cal.}$$

$$0.5 \text{ cbm. CO} = 0.5 \times 3040 = 1520 \text{ cal.}$$

$$1.0 \text{ cbm. 水煤氣} \cdots \cdots \cdots 2810 \text{ cal.}$$

高溫及高溫測定

利用燃料之目的，即使其發生熱量及增高溫度；工業中應用最普遍之溫度，大概常在 1000°C 左右，如發生蒸汽，煉焦炭等等，然在冶金工程中，常用 2000°C 上下之溫度。

凡以定量之熱，加於不同物質，其溫度之升高，視其比熱之大小，比熱愈大，則升高之度數愈小。水之比熱爲 1，熟鐵之比熱爲 0.111，水銀之比熱爲 0.032，故一千卡之熱可使一尅之水升高一度，一尅之熟鐵升高 9°C ，一尅之水銀升高 30°C 。

一定重量氣體之體積並無一定，壓力可大可小，故必限定其壓力或體積，始可規定其比熱，通常氣體之比熱有恆壓比熱及恆

體比熱二種，其記號爲 C_p 及 C_v ，茲舉數種氣體之比熱如次：

表一

	0°		1000°		3000°	
	C_p	C_v	C_p	C_v	C_p	C_v
O_2	0.218	0.156	0.246	0.184	0.302	0.240
N_2	0.249	0.128	0.282	0.211	0.349	0.278
H_2	3.445	2.460	3.891	2.906	4.789	3.800
H_2O	0.462	0.352	0.551	0.441	1.105	0.995
CO_2	0.202	0.157	0.297	0.252	0.336	0.291

由此可知氣體之比熱與溫度相與俱增，其中尤以水汽爲最甚。

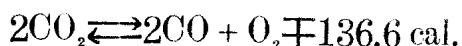
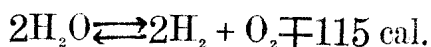
當氫氣與適量之純粹氧氣燃燒時，每尅之氫，可生28700 cal.之熱，設水汽在該溫度之比熱爲1.09，即其火焰溫度最高可達 $28700/9 \times 1.09 = 2920^\circ C$ 。如燃碳於純粹氧氣之中，一尅之碳可生 $3\frac{2}{3}$ 尅之二氧化碳，同時放出 8100 cal. 之熱，設 CO_2 之比熱爲 0.361 則溫度可達 $8100/0.361 \times 3\frac{2}{3} = 6100^\circ C$ 。如同量之碳於空氣中燃燒時，則除 $3\frac{2}{3}$ 尅之 CO_2 而外，尚有 8.82 尅之 N_2 ，設氮氣之比熱爲 0.318， CO_2 爲 0.320，

則溫度即不能超過 $8100 / (3\frac{2}{3} \times 0.320 + 8.82 \times 0.318) = 2040^\circ$ 。如有過量空氣存在時，溫度猶不及此。

實際上由燃燒所得之溫度，尚較上述所算得者為低，其原因有二，列述於次：

(一)一部之熱因傳導及輻射而消失，如在密閉器內，或器外用絕緣體包紮 (lagging)，則損失遠較在空氣中 (open air) 為低。

(二)在高溫度時，水汽及二氧化碳均有一部離解而為元素，如下列平衡式所示：



照拉氏 (Le Chatelier) 及凡氏 (Van Hoff) 之定律增高溫度或減低壓力，均使其離解程度增加。茲舉 H_2O 及 CO_2 在不同溫度及壓力下之離解百分率如次，以示一斑：

表二

	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$			$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$		
溫度 $^\circ\text{C}$	10 氣壓	1 氣壓	0.1 氣壓	10 氣壓	1 氣壓	0.1 氣壓
1500°	0.25%	0.7%	1.0%	0.1%	0.2%	0.5%
2000°	2.7 %	5.2%	9.5%	0.8%	1.7%	3.2%

故當燃料在高溫度燃燒時，可燃性氣體，如氫氣、一氧化碳等，不能完全氧化，因此燃料之熱價，亦不能完全利用以昇高溫度。

以上述二點而言，算得之溫度不能實現，至為明顯，故通常之燃燒僅能達一千度左右。如欲得較高溫度，可預熱助燃空氣以代冷風，同時須注意爐灶之結構，使減少傳導及輻射之損失。煤中所含之水份及過量空氣之多寡（見下第23頁）均與發生之溫度及燃燒之效率相關。

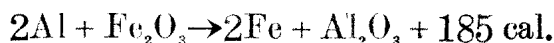
鼓風爐之溫度約在 $1600 - 2000^{\circ}$ 之間，為普通燃料所得之最高溫度，若需更高者則有下列三法。

（一）電爐 高溫電爐為石墨或其他耐火材料製成，大別為弧光爐（"Arc furnace"），阻力爐（Resistance furnace），及感應爐（Induction furnace）三種。在電爐中 CaO 及 SiO_2 等均易熔化。碳雖為最強之耐火物，然亦緩緩昇華。

（二）氧炔吹管及氬氧吹管 通用於鋼鐵之鉗合，切斷，鑽孔等。此種吹管能供給適量之二種

氣體，使其發生之火焰爲還原性，則於釐接之時，金屬不致有氧化之危險。二者之間，以氧炔吹管之溫較高。

(三) 鋁劑生熱法(Thermite method) 此法爲哥氏(Goldschmidt)所發明，氏以鋁劑(Thermite)，即鋁末及氧化鐵，爲熱源，二者所起之反應如下：



此反應在極短時間內即可完成，能發生大量之熱，且其生成物之比熱甚小，故溫度可達 3000° 。按金屬中以鋁之燃燒熱爲最多，每克生 7000 cal. 鋁劑所放出之熱雖爲鋁鐵二者之燃燒熱之差；然 54 克之鋁，尚可發生 185 cal. 之熱。

高溫測定 水銀溫度計僅適用於 400°C 以下之溫度，如注入氫氣或氮氣於水銀表時，能用至 600°C 左右。

氣體高溫計(gas pyrometer)係以一定容積之管(白金或石英)儲以氫氣或氮氣，當溫度升高時，壓力亦增，由壓力之高低，以測定溫度；然因儲氣管之熔點關係，祇可適用於 1700°C 以內。

電阻高溫計 多種金屬之電阻與溫度俱增；白金在 1000°C

時之電阻約爲其在 0°C 之四倍，由電阻之大小，即可測知溫度之高低。

電偶高溫計(Thermocouple) 如兩種不同之金屬口，各口之一端互相熔接，他二端另以導線連結之。當二絲熔接處加熱時，即有電流通導線，熔接處溫度之高低，直接影響電壓之大小，故於導線中插入一精細之測電表，即可求得其溫度。

輻射測溫計(radiation pyrometer) 全黑物體 (black body) 於一定溫度之下，依照施苞二氏定律(Stefan-Boltzmann law)輻射出定量之熱能。可由總共熱能之多寡，以定其溫度之高低。

光力高溫計(Optical pyrometer) 由熾熱物體發出輻射紅光之強度，與已知溫度之物體所發出者相比，即可測定其溫度。

測溫稜錐(Seger cones) 爲一系列小型稜錐，以黏土砂沙等混合物爲之。自第一至最末，其軟化點 (Softening point) 漸漸增高。於測定溫度時，同置連續數錐於爐中，當某一稜錐適開始軟化而下垂時，其標示之溫度，即此爐之溫度。

其他如觀察熾熱物體之顏色，亦可測得溫度之大概。若暗紅色約爲 500°C ，朱紅色約爲 800°C ，橘紅色約爲 1100°C ，白色約爲 1300°C ，閃白色約爲 1500°C 。此種以顏色配別溫度之法，固不甚正確，然以一般經驗者而言，亦至爲可靠，且又簡捷。