

无机物工艺学

Б.А.巴甫洛夫 A.C.索洛夫約娃 著

顧振軍 樂 蓓 合譯

化学工业出版社

无 机 物 工 艺 学

Б. А. 巴甫洛夫 А. С. 索洛美約娃 著
顧振軍 樂荔 合譯

化 学 工 業 出 版 社

本書共分五章。第一章敘述純鹼、碳酸氫鈉和燒鹼的性質、制法和用途；第二章討論氯氣產品、鹽酸和天然硫酸鈉；第三章專講硫酸及其原料和各種制法。第四章闡述固定氮工業；第五章是關於磷、磷肥和鉀鹽的敘述。上列各章中除以簡明的形式討論各種產品的製造原理外，同時還有工藝流程。

原書系作為中學教師的參考書。

譯本原序、第一章、第二章及第四章系由太原工學院謝堯所譯，第三章及第五章系由交通大學顧振軍所譯；分譯合校後由顧振軍教授擔任前後名詞的統一工作。

Б. А. ПАВЛОВ И А. С. СОЛОВЬЕВА

Технология неорганических веществ

Учпедгиз Москва 1954

無機物工藝學

顧振軍 葉菲 合譯

化學工業出版社（北京安定門外和平北路）出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第092號

新中印刷廠印刷 新華書店發行

開本：850×1168·吉

印張：6張

字數：175,000字

定價：(10)1.30元

1957年四月第一版

1957年四月第一次印刷

印數：1-5034

書號：0108

目 录

原 序	7
第一章 碱	
第一节 制碱的历史	10
碱的种类	11
第二节 純碱(碳酸鈉)	11
1. 制造純碱的古法	11
2. 路布蘭法	12
3. 氨法制純碱	14
4. 純碱的性質和用途	27
第三节 碳酸氫鈉(酸式碳酸鈉)	32
1. 碳酸氫鈉的制法	32
2. 碳酸氫鈉的应用范围	34
第四节 燒碱(氫氧化鈉)	34
1. 生产燒碱的最主要的方法	34
3. 石灰法生产燒碱	35
3. 用鉄酸鈉法生产燒碱	40
4. 燒碱的性質和用途	44
第二章 氯气和鹽酸	
第一节 鹽酸和氯气發現的历史	45
第二节 氯气	46
1. 制造氯气的化学方法	46
2. 制造氯气的电化学方法	47
3. 氯气的应用范围	57
4. 液氯的生产	59
5. 漂白粉的生产	60
第三节 鹽酸	64
1. 鹽酸和硫酸鈉的生产	64
2. 由食鹽制造氯化氫	65

3. 合成氯化氢的生产	66
4. 氯化氢的吸收	69
5. 鹽酸的用途	72
6. 天然硫酸鈉	73

第三章 硫酸

第一节 硫酸生产的历史	75
第二节 硫酸的种类	76
第三节 制造硫酸的现代方法	76
第四节 制造二氧化硫的原料和方法	78
1. 硫铁矿及其焙燒	78
2. 浮选硫铁矿	81
3. 硫铁矿矿渣的利用	85
4. 制造元素硫及將其燃燒为二氧化硫的方法	87
5. 冶金爐气体	92
6. 其他形式的原料	93
7. 气体的除塵	95
第五节 氮氧化物法	98
1. 历史	98
2. 鉛室法	99
3. 塔式法	101
4. 硫酸的濃縮	109
第六节 接触法	111
1. 历史	111
2. 二氧化硫的接触氧化、催化剂	113
3. 接触器	118
4. 三氧化硫的吸收	123
5. 廢气的利用	125
6. 用接触法生产硫酸的流程	126
第七节 硫酸的用途	129

第四章 固定氮

导 言	131
第一节 自然界中固定氮的化合物的资源.....	132
第二节 大气氮的固定.....	133
第三节 制造固定氮的化合物的历史.....	134
第四节 固定氮的氰氨法.....	136
1. 氰氨化钙.....	136
2. 碳化钙的生产.....	137
3. 氰氨化钙的生产.....	140
第五节 合成氨.....	142
1. 合成氨的历史.....	142
2. 催化剂.....	146
3. 中压系统.....	148
4. 高压系统.....	151
5. 氮气和氢气的制造.....	153
第六节 硝酸的生产.....	156
1. 生产的历史.....	156
2. 借氨的氧化制造硝酸.....	160
3. 应用加压的硝酸生产.....	167
4. 硝酸的浓缩.....	169
5. 浓硝酸的直接合成.....	173
6. 硝酸的用途.....	174
7. 硝酸铵的生产及其用途.....	180
第七节 加工氨为铵盐.....	183
1. 制造铵盐的历史.....	183
2. 硫酸铵.....	184
第五章 磷和钾	
第一节 磷肥.....	189
1. 磷肥工业的历史.....	189
2. 磷灰石和磷块岩.....	191
3. 磷块岩粉的生产.....	196

4. 过磷酸钙的生产.....	196
5. 沉淀磷酸钙和双料过磷酸钙.....	206
6. 多元肥料.....	207
第二节 元素磷.....	208
1. 历史.....	208
2. 黄磷的生产.....	209
3. 赤磷的生产.....	211
4. 磷的用途.....	212
5. 热法磷酸的生产.....	214
第三节 钾.....	216
1. 历史.....	216
2. 钾肥.....	216

原 序

約·維·斯大林在其天才的著作“苏联社会主义經濟問題”中，由社会主义过渡到共产主义的基本先决条件下定义了，并据此而論到社会文化高漲的必要性。他指出：提高人民文化水平的措施之一，就是实行普及綜合技术教育^①。

根据这一指示，苏联共产党第十九次党代表大会在关于1951~1955年苏联發展第五个五年計劃的指示中，为中等学校規定了重大的任务——实行綜合技术教育。这就是說，中等学校的学生必須熟悉机械生产与化学生产的基本知識，熟悉在农業中所实施的一切过程的基本知識，以及熟悉苏联动力部門所采取的原則。該指示中有直接的指示：“貫徹为过渡到普及的綜合技术教育所必需之一切措施”。

这些措施中之一，是修訂化学的教学大綱，教学时要貫徹以化学当作为發展現代的化学工業、冶金工業、食品工業以及其他工業部門之基础的科学的精神。在某些各别的过程上，指出各种工業部門之間的相互联系、或其“相互配合”，是完全必要的；例如，以煉銅和煉鋅为例來說明冶金工業与化学工業之間的联系，并指出在煉銅和煉鋅时，能生成可用来生产硫酸的气体。

必須指出，化学工業在农業發展方面（人造肥料和防治农作物病虫害的葯剂的制造）也具有重大的意义。所有这些知識，可帮助学生們选择其最感兴趣而又符合要求的專業。

苏联的“化学化”这一号召，就广义方面而言，也应该引起中等学校教师們的深切关怀。本書的目的，便是帮助教师們来鑽研基本化学工業的工艺。本書曾由已故的B. A. 巴甫洛夫（1892~1947）同志所写成，他同时也是一系列有关無机化学、有机化学与化学工艺学等書籍的作者。本書的宗旨也是在于以或多或少簡

^① 見斯大林：“苏联社会主义經濟問題”中譯本，人民出版社，1953年第1版第62頁。

捷明了的形式，來闡明所謂的“基本化學生產”，這些化學生產之所以稱為基本的，是因為它們非但在蘇聯的日常生活中具有重大的意義，而就蘇聯的化學化這一號召的廣義方面而言，它也是發展許多其他工業部門的基礎。

由於基本化學工業的成長，新型生產方法的付諸實踐，以及生產過程的自動化，當然都使得本書已不能再以其原有的形式出版；因此，技術科學副博士 A. C. 索洛芙約娃工程師便根據我們在最近幾個五年計劃年代內在化學工業方面所出現的新事物和新成就，來加以補充和改寫。

在本書的每一章中，都敘述有各個生產的簡史，並着重指出許多獻身於發展祖國化學工業事業中的俄國和蘇聯化學家及學者們的貢獻所起的作用和意義。

化學工業的範圍極為廣泛，基本化學工業當然也不例外。因此就使得 B. A. 巴甫洛夫不可能在一本書中包括一切的基礎化學工業生產，而僅收容了那些最主要的、能決定國民經濟這一部門之“面貌”的生產——硫酸和鹽酸、純鹼、燒鹼、氯氣及其衍生物、固定氮的化合物、磷和鉀的化合物等的生產。所有這些生產，對於合成染料的生产技術、石油的加工、煤炭化學加工產品的製造，合成橡膠、塑料、炸藥的生產，有色金屬的冶煉，肥料生產等等，都具有重大的意義。在書中也敘述有最重要的人造肥料的生產方法。

編著和改寫本書時的主要目標在於：闡明最新的現代生產方法；列舉在閱讀本文時易於領會的簡明工藝流程；敘述祖國的生產原料；個別生產與農業中的某些產品之重要意義；以及闡明基礎化學工業中所應用的基礎原理和工藝過程。

閱讀了本書，可以了解基本化學工業所屬最主要生產之要點，以及它們在我們偉大祖國的國民經濟中的意義。本書不僅可以作為中等學校化學教師的參考材料，也可以作為中等學校化學研究小組學生們的參考書。

在幾個五年計劃的年代內，蘇聯的化學工業作出了巨大的成

績。在基本化学工業方面，尤其是本書中所提到的那些最主要的生产，都获得了惊人的發展。

遵照苏联共产党第十九次党代表大会的指示，与 1950 年相較，純碱的产量應該增加 84%，燒碱增加 79%，無机肥料增加 88%。氨、硫酸和無机肥料的生产，也都規定有很大的增加；后者更能保證农作物收获量的提高。

就苏联共产党第十九次党代表大会的決議来看，本書所敘述的各項生产，对于苏联国家都有極其重要的意义。

П. М. 魯克雅諾夫教授(斯大林獎金获得者)

1953 年 5 月 28 日于莫斯科

第一章 碱

第一节 制碱的历史

純碱(Na_2CO_3)早在远古时代就为人們所知道,当时在許多方面都已用到它,主要是制造肥皂和玻璃。首先应用純碱于工業目的的国家,應該認為系埃及。后者大概就是玻璃制造業的發源地。

在紀元前 5000 年建筑的古陵墓內所發現的淡綠色玻璃珠子,是埃及玻璃制造的最古的标本。大規模的生产玻璃制品,在埃及約在紀元前 1370 年便已开始,其时是將碳酸鈉和石英、石灰石以及含銅的物質在一起熔融。这样便制成了藍色的玻璃,但是埃及人也善于制造几乎是無色的玻璃。

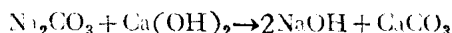
制造玻璃所需要的純碱,埃及人采自位于亞历山大港附近和该国其他地区的碱湖中。由較后的羅馬作家普里尼(Плиний)(紀元后第 1 世紀)的紀載中可看出,当时制造純碱的方法,是在淺水池中將碱湖中的水蒸發,即和現今由海水中采取食鹽的方法一样。

除碳酸鈉之外,制造肥皂和玻璃也使用了由草木灰中所取得的碳酸鉀(K_2CO_3)。

碳酸鈉和碳酸鉀都是在古代就已早称为碱的物質。当时認為碱的特性是,它能跟酸起作用而發生气泡。此外,还曉得碱能和酸作用生成鹽,而当某些植物質(例如石蕊、花椰菜汁等)的顏色由于酸的作用而發紅时,碱可以使之恢复原色。

还是在第五世紀或更早一些就已知道,碳酸鈉和碳酸鉀在用石灰处理过之后,其苛性就变得更大了。当时称碳酸鈉和碳酸鉀为溫性碱;而在用石灰处理溫性碱后所得到的,則称为苛性(起源于拉丁文 Causticus, 意为苛性)碱。其实后者是氫氧化鈉和氫氧化鉀及其碳酸鹽类的混合物。

現今我們所称为燒碱的物質，即氫氧化鈉和氫氧化鉀，是一直直到十八世紀的中叶才能借助于石灰而分离出成純态的：



当时就已經証明，純粹的苛性碱和溫性碱不同，前者并不能因酸的作用而發生气泡。

氫氧化鈉和氫氧化鉀的組成，最后到 1808 年才确定；当时發現，如果以燒至赤热的鉄浸入熔融的氫氧化鈉或氫氧化鉀中，鉄便發生氧化，并放出氫气和碱金屬的蒸气。因此知道，在苛性碱的組成中含有碱金屬、氫和氧。

碱的种类 在工業技术上称为「碱」的，有好几种不同的化学物質。其中有純碱或碳酸鈉 Na_2CO_3 ，潔碱或碳酸氫鈉 NaHCO_3 （它也称为小苏打或食用苏打），結晶碱或十水純碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 以及燒碱或苛性鈉 NaOH 。

第二节 純碱（碳酸鈉）

1. 制造純碱的古法 直到十八世紀末叶，都还全部使用得自所謂「含碱植物」和碱湖的天然碱。

最为熟知的碱湖，在美国（加利福尼亞）、埃及（納特隆旱谷）（Вади Натрун）和英屬东非洲（馬加地）（Магади）都有。在其中的某些碱湖中，純碱且由湖水中沉淀出来，形成很大厚度的碱層。在苏联，最重要的是位于庫侖达草原上隣近斯拉夫格勒的米哈伊洛夫（坦那塔尔）碱湖和彼圖霍沃碱湖，以及距离赤塔不远的多罗宁碱湖。在位于熱帶地区的碱湖中，純碱在夏天要以所謂的土碱（трона） $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 形态沉淀出来。在西伯利亞的碱湖中，它于冬季严寒之后要以十水結晶碱 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的形态沉出。由碱湖中采取純碱，現今仍不無其重要性。

「含碱植物」系其灰分中富含碳酸鈉的植物。这种植物主要是生長于海岸和咸水湖边，总的說来是在土壤中富有食鹽的地区。由植物制取純碱的过程至为簡單：把植物置于爐篦上燃燒，而收集其灰燼于灰坑中，再將結成的大塊搗碎，其中的碳酸鈉含量达

30%。

在俄国也曾有过碱土「含碱植物」，这种植物分別發現于里海附近的阿斯特拉罕，在伏尔加河下游（由薩列普塔起）的右岸，在伏尔加河左岸的咸水湖一帶，在頓河、伏尔加河和鉄列克河之間的草原上，在西瓦席附近，在土尔其斯坦地区，在烏拉尔米亞斯城一帶，在西伯利亞的多罗宁碱湖附近一帶，在南高加索以及其他地区等等。由碱土植物的灰中制取純碱，在十八世紀已經开始，但其規模都相当小。

要着重指出，在碱土土壤上生長的植物的灰分中富含碳酸鈉。然而在大多数其他植物的灰分中却都含有碳酸鉀，在許多生产中后者是可以用来替代碳酸鈉的。特別富含碳酸鉀的是向日葵灰分，其含量平均約达 20~25 %。从前为了制造碳酸鉀，曾在巨大的面积上濫肆焚毀过大量的林木。

2. 路布蘭法 到十八世紀末叶，由于紡織工業的發展，为了要滿足其對於肥皂与碱的日益增長的需求，天然碳酸鈉和天然碳酸鉀已不足够。所以便提出了要由其他的鈉鹽用人工来制造純碱的問題，首先是要由最便宜的鈉鹽——食鹽来制造。1775年法国科学院曾悬赏 2,500 里拉(12,000法郎)以求解决这一問題。獎金为法国的医生路布蘭所获得。

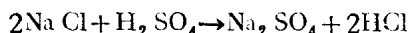
1791 年开始在聖迭尼建立碱厂；但是这一企業存在得并不長久。路布蘭本人也遭受到資本主义国家內許多偉大發明家的同样命运。这一位其姓名与基本化学工業的萌芽密切結合的卓越工艺学家，貧困达至極点，于 1806 年以自杀結束了生命。

同一时期在俄国，由于工業上所主要依賴的进口純碱价格昂貴，而感到了有必要来安排本国的純碱制造。1793年俄国的自由經濟协会發出号召，提出了由湖鹽和草原植物来制造純碱的任务，并悬赏解决这一問題。薩拉托夫的葯剂师什迪林(Штелин)因从碱土植物中制得了純碱而获奖。

俄国科学院院士拉克斯曼(Лаксман)在其 1798 年所發表的論文中，报导了他將芒硝和煤粉一起煅燒以制造純碱的方法。

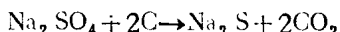
很为明显，在他所用的原料中存在有鈣鹽或鎂鹽，因而便能得以制成純碱。

按照路布蘭法来制造純碱的要点如下。借濃硫酸的作用把食鹽加工成硫酸鈉，同时也得到作为副产物的氯化氫：

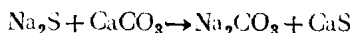


使硫酸鈉与煤炭及石灰石混和，再于高温下把混合物煨燒。

最初碳將硫酸鈉还原为硫化鈉：



硫化鈉再和石灰石起反应，得出硫化鈣和碳酸鈉：



在碱爐中加热的混合物必須加以攪拌。起先這項攪拌过程是由工人用鉄鍬来进行的，而約自 1860 年以后，就在圓筒迴轉式轉爐內来进行制造純碱的反应了。

熔体于反应完畢后卸入小車，并在車中凝成深灰色的一片团塊。然后将团塊磨碎，用水处理（浸析）之。浸析后得到碳酸鈉溶液和主要由 CaS 和 CaCO_3 組成的碱渣。將溶液濃縮，就析出了其組成主要为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的碳酸鈉晶体。再用焙燒的方式使之变为無水碳酸鈉 Na_2CO_3 ——即所謂的純碱。

長時間以来，都因碱渣沒有用处而廢棄掉。这些碱渣在水和空气的作用下能生成可溶性的化合物，因而可被雨水冲走而污染了附近的土壤和蓄水池。此外，从碱渣中还不断放出足以毒化空气的硫化氫。用路布蘭法每制造 1 吨純碱就产生 1 吨以上的碱渣。在某些碱厂的周圍，碱渣往往堆积如山。

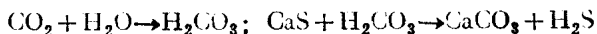
碱渣中同时并含有在制造硫酸鈉时来自硫酸的全部硫，本可作为副产物。但硫就这样地抛掉；然而另一方面为了制造硫酸鈉又需不断使用新量硫酸。

上一世紀的 80 年代研究出了由碱渣中分离硫的第一个成功的方法。这种分离硫的方法的要点，是使碱渣跟水相混和，并以二氧化碳气处理之。

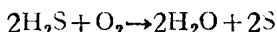
用二氧化碳气来处理化学物質，在化学工業上的应用相当广

泛。这一过程称为“碳化作用”。

二氧化碳与水生成碳酸；当碳酸作用于硫化钙时放出硫化氢：

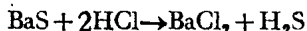
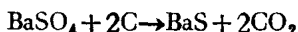


放出来的硫化氢进而被氧化为元素硫。为了要达到这一目的，可使硫化氢与适量的空气一起自上而下地通过一个设备，在其中的篦架上放置块状铁矾土作为催化剂，反应便照下式进行：



同时还有热量放出，因此硫磺局部熔融。熔融后的硫磺由装置的下部流出。其余部分的硫磺成细粉状跟排出气体一起逸出。用这种方法可以从碱渣中分离出其含硫总量的 80%。

凡是有硫化氢作为副产物的许多工厂，也都应用上述的分离硫磺的方法。例如，这种方法就被用来处理由重晶石 BaSO_4 生产氯化钡时所放出的硫化氢：



俄国第一个用路布蘭法制造纯碱的工厂，在 1864 年建立于巴勒那烏尔（托姆斯克省）。制造纯碱所采用的原料，系采自离巴尔瑙尔 200 公里的馬尔麦什湖的天然硫酸钠。这个工厂一直存在到本世纪的初年，而且曾屡次将其产品在俄国和外国的展览会上展出，因此曾获得过八次奖章和许多荣誉的评语，这说明了该厂所产的纯碱品质很为良好。

1868 年，莫斯科省的某一化学工厂开辟了一个用路布蘭法将硫酸钠加工成纯碱的车间，但是这一车间仅仅存在了两年。

1889 年在維雅特卡省邦鳩什斯基地区的烏什科夫工厂建立了用路布蘭法由人造的硫酸钠来制造纯碱的车间。这个工厂最初生产纯碱，后来改为将碱液加工以生产烧碱。这一车间共存在了 25 年，直到 1913 年才歇业。

3. 氨法制纯碱 路布蘭法在当时是一个技术上的伟大成就，它有力地推动了整个化学工业的发展。为了要制造纯碱就必需硫

酸，所以就开始了硫酸工厂的大力建设。其次，用路布蘭法生产純碱时所放出的廢氯化氢必須加以利用。这就引起了鹽酸和氯气的生产开始發展。为了要由硫化鈣中回收硫，便又發展了制造硫化氢和进而将其氧化成为元素硫及 SO_2 的过程。尽管这个方法現今已不采用。

按照路布蘭法，純碱并不是直接就从食鹽得出的，而要先使之生成硫酸鈉，然后再加工成純碱。其次，在实行路布蘭法时需要固体食鹽，这要比由地層中去采取鹽滷为昂貴得多。但是对于路布蘭法的打击更大的，是于上世紀末叶所兴起的用电化学过程来制造氯气的方法的發展。所有这些情况都迫使改用直接由食鹽溶液来制造純碱的方法。这一点終于借助氨法而实现了，索尔偉兄弟首先完成以該法生产的設備構型，于 1861 年取得了首次專利权。

关于由碳酸銨来制造純碱的办法，早在 1811 年就已有人指出。1830 年在英国頒發了用这种方法来制造純碱的第一个專利权，随后又出現了一些其他类似的專利权，甚至于还建立了几座用这个方法运轉的工厂。索尔偉的功績在于能結合氨法的优点設計出整套的設備，从而促成制碱工業迅速發展。

用氨法生产純碱的第一个工厂，在 1863 年建立于比利时。

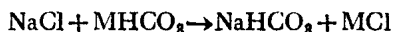
按这种方法，借助于兩種鹽在水溶液中所进行的复分解反应，得以將食鹽加工成純碱。此时生成兩種新鹽，如所週知，如果其中之一难溶于水，則这一反应就可以作为制造某一种鹽的便利方法。

純碱 Na_2CO_3 易溶于水。要想找到反应的另一生成物是不溶性鹽，也很困难。所以用直接法制造純碱是不可能的。

碳酸氢鈉或酸式碳酸鈉 NaHCO_3 則与純鹼 Na_2CO_3 不同，在水中很难溶解。它的溶解度更可因 NaCl 的存在而再行降低。所以如果使食鹽和可溶性的酸式碳酸鹽 MHCO_3 ①起作用，就可以得出碳

① M 是一价金屬或一价的根（或基）。

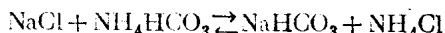
酸氫鈉:



作为酸式碳酸鹽的，为方便起見都采用酸式碳酸銨；它可不必單獨制备，而是在先用氨气 NH_3 、然后再用二氧化碳气 CO_2 来飽和食鹽溶液这一过程的本身就能得到的：



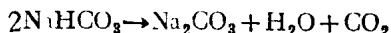
酸式碳酸銨再和食鹽起反应：



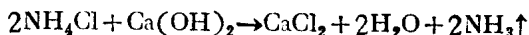
这就是按照氨法制造純碱的基本反应。由于它的結果便由食鹽和酸式碳酸銨得到了碳酸氫鈉和氯化銨。正如方程式所示，这是一个可逆反应，所以它不能进行到底，而只到达平衡为止；換句話說，食鹽不可能完全都变成碳酸氫鈉。食鹽轉化成碳酸氫鈉的百分率，取决于温度和反应物質的濃度。

在氨法制碱的理論方面首先作出貢獻的，是天才的俄国化学家П.П.費道其耶夫（1864~1934）。根据他的研究，食鹽的最大可能理論轉化百分率等于84；在工厂的条件下，食鹽的轉化百分率要低一些（70~75）。

析为沉淀的碳酸氫鈉便可进行過濾和煅燒。其間由碳酸氫鈉生成純碱、水和二氧化碳气：



由于全部这些过程的結果，共得到了純碱和两种副产品——二氧化碳气和氯化銨。二氧化碳气可重新回到生产以生成 NH_4HCO_3 ，而使氯化銨和石灰一起加热又可分出氨气：



氨气可回入生产，惟有氯化鈣才是廢物，因为至今为止它还没有获得应有的利用。仅其一小部分現应用于冷冻裝置和干燥裝置以及用来制造人造白堊。

分解氯化銨所需的石灰，就在碱厂內煅燒石灰石或白堊来制造，并使这样得出的氧化鈣和水起化合反应：

