

高等学校試用教科书

工业化学

华东化工学院等院校編



中国工业出版社

本书系根据各高等工业院校所用“工业化学”讲义选编而成。参加选编工作的，有华东化工学院、化工部南京化学工业公司化工学院、化工部吉林化学工业公司化工学院等院校。本书可供各高等学校五年制化工工艺本科各专业使用，四年制的也可使用。

本书共分绪论、化学工业用水、石油工业、煤的加工、合成氨、硝酸、硫酸工业、肥料工业、碱工业（纯碱制造和苛化法制烧碱）、电化工业（主要介绍电解食盐制烧碱）、电热工业（概略叙述各种常用电炉，人造石墨和电极的制造，磷、碳化钙及乙炔的制备）、耐火材料、水泥工业、钢铁工业、基本有机合成、合成塑料、橡胶工业、化学纤维及农药等十九章。在这些章节中着重说明各个有关工业生产的基本化学原理、操作过程及典型的生产工艺流程等。

工 业 化 学

华东化工学院等院校编

*

化工部化工技术情报研究所图书编辑室编辑（北京安定门外和平北路四号楼）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路内10号）

（北京市书刊出版事业许可出字第110号）

中国工业出版社第二印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $15^{1/8}$ ·字数365,000

1961年8月北京第一版·1962年1月北京第二次印刷

印数7,034—14,343·定价(10-6)1.85元

*

统一书号：15165·977(化工-76)

高等学校試用教科书

工业化学

华东化工学院等院校編



中国工业出版社

目 录

第一章 緒論	5	第六章 硝酸	71
1-1 工业化学的内容及任务	5	6-1 概述	71
1-2 化学工业在国民經济中的重要意义	6	6-2 氮的催化氧化	72
1-3 化学工业的发展簡史	6	6-3 氮氧化物加工成为稀硝酸	76
1-4 我国化学工业发展概况及解放后的 偉大成就	7	6-4 稀硝酸的濃縮	81
第二章 化学工业用水	9	6-5 直接合成濃硝酸	82
2-1 概述	9	第七章 硫酸工业	85
2-2 水的来源及其杂质	9	7-1 概述	85
2-3 水的硬性	10	7-2 制造硫酸的原料	86
2-4 水的淨化方法	11	7-3 二氧化硫气体的制造	87
2-5 水垢的防止及回水利用	17	7-4 塔式法制造硫酸	90
2-6 工业廢水及其处理	18	7-5 接触法制造硫酸	93
第三章 石油工业	21	7-6 小型接触法制造硫酸	101
3-1 概述	21	第八章 肥料工业	103
3-2 石油的成因、成分、分类和我国石油工 业的概况	21	8-1 概述	103
3-3 石油加工前的准备	23	8-2 氮肥	104
3-4 石油加工产品的用途和性质	23	8-3 磷肥	109
3-5 石油加工的主要设备	27	8-4 鉀肥	113
3-6 石油加工的方法	30	8-5 顆粒肥料	116
3-7 石油产品的精制	34	8-6 玻璃肥料	116
3-8 制造动力燃料的新途徑	37	第九章 碱工业	118
第四章 煤的加工	38	9-1 概述	118
4-1 概述	38	9-2 氮碱法	119
4-2 炼焦	40	9-3 侯氏制碱法	127
4-3 煤的气化	49	9-4 碳酸鈉的苛化	129
第五章 合成氨	57	第十章 电化工业	132
5-1 概述	57	10-1 概述	132
5-2 原料气体的制备和淨化	57	10-2 电解的基本知識	132
5-3 氮合成理論	63	10-3 电解食盐水溶液的物理化学基础	134
5-4 生产流程及主要设备	69	10-4 电解氯化物盐类溶液的設備	136
		10-5 电解食盐水的生产流程	137
		10-6 氯化氢的合成	139

10-7 漂白粉的生产	142	15-2 基本有机合成工业的原料	192
第十一章 电热工业	145	15-3 原料气的分离和提浓	194
11-1 电热的应用	145	15-4 乙醇的生产	195
11-2 电热的主要原理	145	15-5 丁二烯的合成	199
11-3 电炉的种类	145	15-6 氯乙烯的合成	202
11-4 电炉的选择	147	15-7 异辛烷的合成	203
11-5 石墨的性质	148	15-8 己二酸、己二胺和己内酰胺的合成	204
11-6 人造石墨电极的制备	148	第十六章 合成塑料	207
11-7 磷的制备	150	16-1 概述	207
11-8 碳化钙的制备	152	16-2 人造树脂的分类	208
11-9 乙炔的制备	153	16-3 合成塑料的品种	209
第十二章 耐火材料	159	16-4 酚醛塑料和聚氯乙烯塑料的生产 概述	216
12-1 概述	159	第十七章 橡胶工业	219
12-2 耐火材料分类	162	17-1 概述	219
12-3 耐火材料举例	162	17-2 天然橡胶	219
第十三章 水泥	167	17-3 合成橡胶	222
13-1 概述	167	17-4 合成橡胶与天然橡胶的区别	222
13-2 硅酸盐水泥的定义和化学成份	167	第十八章 化学纤维	229
13-3 水泥与水的作用	168	18-1 概述	229
13-4 水泥的种类	169	18-2 人造纤维	229
13-5 硅酸盐水泥的制造	170	18-3 粘胶纤维	230
13-6 水泥的标号	173	18-4 醋酸纤维	233
13-7 混凝土	173	18-5 合成纤维	235
第十四章 钢铁工业	175	第十九章 农药	238
14-1 概述	175	19-1 概述	238
14-2 炼铁用的原料	175	19-2 666	238
14-3 铁矿石的预处理	177	19-3 滴滴涕	243
14-4 高炉及附属设备	178	19-4 敌百虫	247
14-5 高炉作业	180	19-5 2,4-滴	248
14-6 高炉作业的理论基础	181	19-6 α -萘乙酸	250
14-7 钢及铁的冶炼	183		
第十五章 基本有机合成	192		
15-1 概述	192		

第一章 緒 論

1-1 工业化学的内容及任务

工业化学是一门研究由各种原料(如动物、植物、矿物、水、空气以及其他天然资源),经过化学处理和物理处理,加工成为各种生产资料和生活资料的生产方法、基本原理和过程的学科。如硫酸、化学肥料、水泥、塑料、橡胶等的制造都是重要的化学工业。现代化学工业的重要特征之一,就是以工业规模来生产化学产品。

工业化学最主要的任务是:评定各种生产过程的经济性,比较它们在国民经济中的有利程度。这就必须在严格的科学理论指导下,结合当前的技术水平,选择适合于客观生产实际的操作条件。根据这些条件就可以决定和解决产品的质量及有关技术经济问题,标志生产过程技术经济效果的最主要的指标是:(1)生产消耗定额;(2)产品的产率及质量;(3)过程强度;(4)生产投资费用;(5)产品成本。

工业化学的任务,还包括决定设备和器械的构造以及建造时所采用的材料。在解决设备材料问题时,不仅要使设备具有优良的物理、机械性能,而且在化学上、腐蚀和热作用方面也应该是稳定的。

在社会主义社会的政治、经济条件下,我国广大人民的劳动热情和无穷智慧得到了充分发挥,加之地大物博,化工原料来源非常广阔,化学矿蕴藏量非常丰富,这就为迅速发展我国化学工业奠定了基础提供了条件。同时,加强企业的多种经营和原料的综合利用,对于加速发展我国化学工业具有很重要的现实意义。1958年9月毛主席在武汉巡视时曾指出:“象武汉钢铁公司这样大型企业,还可以逐步地办成为综合性的联合企业,除生产多种钢铁产品以外,还要办点机械工业、化学工业和建筑工业等。这样的大型企业,除工业外,农、商、学、兵都要有一点。”毛主席这一指示,正确地反映了社会主义生产发展的客观规律,为我国社会主义企业的建设和发展指出了明确的方向。综合利用资源对化工企业具有更重要意义,它可以通过化学处理方法,使各种物质变一用为多用、变小用为大用、变无用为有用、变有害之物为有用之物,充分利用资源,做到物尽其用,进一步加速我国化学工业的发展。

工业化学是一门基础技术课。在课程内容中广泛地运用了物理、化学、物理化学、化工过程及设备的基础知识、其它学科的知识和技术经济方面等的知识。当研究一个生产过程的时候,就应当根据党的政策、方针考虑如何使整个生产过程在最适宜的条件下进行。所谓最适宜的条件就是必须符合三个条件:一是技术上的可能性;二是经济上的合理性;三是操作上的安全性。这些条件很重要。至于操作上的安全性,它是社会主义制度与资本主义制度具有根本区别之点。在资本主义制度下,资本家为了最大限度地获得高额利润,根本无视工人的安全操作和劳动保护。社会主义社会则完全不同,必须全面地从政治、技术、经济、安全操作等各方面考虑。

工业化学除与一些基础课密切有关外,还与专业课有一定的联系。工业化学是将已学到的基础知识,如何具体运用于实际生产。它又将为学习专业课程打下一定基础。

1-2 化学工业在国民经济中的重要意义

化学工业在国民经济中占有很重要的地位。它直接与工业、农业、交通运输业和国防工业密切有关。例如：炼焦工业、耐火材料直接与钢铁工业有关；由合成法制出的氨，可以加工再制成硝酸、肥料，对国防工业及发展农业等都具有密切的联系；石油原油经加工后，制出汽油、煤油、柴油及润滑油等应用于飞机、汽车及农业机械等方面；酸、碱、盐工业是化学工业中的重工业；硅酸盐工业的水泥、玻璃、陶器、砖瓦，都广泛应用于各种工业及基本建设；橡胶、塑料、纤维、染料等，在整个国民经济中和我们的物质生活中都是不可缺少的，而且它们的精品愈来愈多的代替以天然资源为原料的产品。特别是合成橡胶、合成塑料、化学纤维等高分子化合物的发展，是极其迅速的。但是从本世纪五十年代以来，科学技术更有了飞跃的、惊人的发展，苏联首先成功地和平利用原子能。在1957年，苏联成功地发射了人类历史上第一颗人造地球卫星，1961年4月12日苏联又发射了载人的“东方号”卫星式宇宙飞船，使宇宙飞行进入了新的纪元。今天，随着我国科学技术的迅速发展，国民经济的不断高涨，工农各条战线的不断跃进，国防的不断巩固，化学工业在国民经济中的重要意义将日益显著。

我国是一个农业大国，农村人口占全国人口的80%以上。但是在解放前，我国农业基础非常薄弱，技术水平非常落后。因此，作为与发展农业有极其密切关系的化学工业，就无疑地承担着极为艰巨而光荣的任务。特别从我国社会主义革命和社会主义建设和1958年以来连续三年大跃进的具体实践证明：农业是发展国民经济的基础，在任何工作中必须坚决地贯彻这一指导思想。农业是发展国民经济的基础，而粮食又是基础的基础。农业方面的一些主要产品，如粮、棉花等的增产，很重要的一个因素是肥料。因此，化学工业的发展也必须围绕国民经济基础而发展。并且服务于国民经济基础。同时，也只有发展工业和发展农业同时并举，工业才有原料和市场。这种相互支持、相互联系、相互促进的关系是很明显的。

全国解放以来，化学工业与其他各条战线一样取得了极其辉煌的成就。为了更加迅速地发展我国化学工业，在总路线、大跃进、人民公社三面红旗的光辉照耀下，坚决地贯彻党的一整套“两条腿走路”的方针，这是反映我国社会主义建设的客观规律，也是我国社会主义革命和社会主义建设中的宝贵经验。这在我国社会主义建设事业中，特别在1958年以来的连续三年大跃进中已经显示出并将继续显示出它的巨大威力。

1-3 化学工业发展简史

(一) 天然物资的利用和加工

人类的祖先，曾经应用燧石或其他坚石制成各种器具，是天然物资为人类利用的嚆矢，后来通过劳动实践，天然物资的利用，大见进步。开始利用黄金与琥珀，继之发现自然铜，创自矿石炼铜的方法，并获得铜的各种合金，于是由石器时代进而为青铜时代，当时的炼金方法即为现代冶金技术的基础。那时人们已知道了金、银、铁、汞、铜和锡的合金——青铜。古代的生产操作，主要是以机械过程、热过程和固体溶解在水中的过程为基础的，而且都是一些零星的手工业生产。

在中世纪，人们已经着手从事实验室的化学研究，因而创造了许多实验方法，并发现了许多新的化合物。同时收集了过去累积下来的化学事实和观察结果，使之系统化和科学化。

現代化化學工業的形成，是生產實踐促使科學發展和科學影響了實踐的結果，是在十八世紀末葉和十九世紀初期開始的。研究工作主要是由量方面引到質方面，從分析方法、實驗數據開始進行理論上的研討，對經濟性也加以注意。隨著機器技術的急速發展，引起了大企業對各種原材料的大量需要，從而促進了大型化學工廠的興建，逐漸發展了天然物資的加工製造。例如用木材來造紙、制照相軟片和硝棉漆等；把木材干餾以制取醋酸、木酒精等；加工油脂以製造油墨、假漆、燭皂、甘油等；把煤加工以制取液體燃料、有機藥品、炸藥、香料等。大量天然物資的利用，為化學工業所需原料開辟廣闊來源，進一步推動了化學工業的繁榮與進步。

(二) 各種化合物的人工合成與製造

直接利用天然物資來製造化工產品，常因前者的性能或功效不能滿足國民經濟各部門的要求或其本身來源不足，必須另辟途徑，探求天然所無或蘊藏很少而實用所需的新物質、新材料、新品種，並研究最經濟的生產方法。於是引起了人工合成和製造各種化合物的技術的發展。例如合成氨、合成染料、合成燃料、合成纖維、人造纖維、合成橡膠等都是用人工合成的產品。許多人造物品，外觀及應用上雖與天然物無異，但其化學成份卻可以完全不同；合成物品，大多外觀、應用和成份，完全與天然物相等或相似。由於人工合成技術的發展，又把化學工業推進到了一個更新的階段。

(三) 化學工業的生產設備、操作和控制的發展過程

在古代人類直接取用天然物資，極少加工，當然談不上設備、操作和控制方法。其後天然物資的加工利用逐漸進步，生產技術亦隨之發展，但亦只應用零星、簡陋的工具，憑經驗來判斷過程進行的情況。及至十八世紀後期，化學工業開始配合了化學工程的專門技術，對製造過程，有了一定的單元操作理論和方法，使舊有的生產過程趨於科學化，使操作方式由間歇的進而為連續的，從而提高了生產效率，擴大了產量，降低了成本。對於過程的控制，則由用經驗判斷進而轉向使用儀器，進一步改進了生產技術，嚴格了操作條件，使生產秩序得到了穩定，控制準確可靠了。到本世紀中葉，隨著機、電工業的發展，特別是近年來原子能工業的發展，把化學工業推向了一個更高的階段。

1-4 我國化學工業發展概況及解放後的偉大成就

我們的祖國是一個世界文明發達最早的古國，也是化學工業發展最先的國家之一。遠在公元前二千多年，已有青銅鑄品，當時的冶金技術，即具有很高水平，產品精美細緻，種類繁多。具有世界意義的三大發明——造紙、瓷器和火藥，就是我們的祖先創造發明的。其他如釀酒、油漆等在中国的古代就開始發展了。所有這些，都是我國古代的勞動人民辛勤勞動的成果，是世界化學史上光輝的一頁，是值得我們自豪的。但是，由於當時的社會制度，勞動人民的血汗結晶，被封建王朝的統治階級所掠奪，所以生產力發展很慢。

以後，隨著帝國主義的入侵，舊中國的人民遭受了幾重壓迫。近百餘年來，外受帝國主義的侵略和掠奪，內受反動統治的剝削、壓榨。因此，人民貧困不堪，化學工業和其他工業一樣，長期以來得不到發展，及至全國解放前夕，除中國共產黨所領導的解放區外，其他所有各地的化學工業已被國民黨反動派摧殘殆盡，處於癱瘓狀態。

中國人民在中國共產黨的正确領導下，經過了長期的千辛萬苦的鬥爭，終於在1949年

推翻了帝国主义和国民党反动派在中国的罪恶统治,取得了人民民主革命的胜利,这就给中国工业的发展开辟了广阔的道路。经过了国民经济恢复时期、第一个五年计划的完成和第二个五年计划三年多来的执行,我国的化学工业部门和其他部门一样,取得了辉煌的成就,积累了许多宝贵的经验。化学工业在党的正确领导下,在苏联和其他社会主义国家的援助下,通过全国人民和化学工业部门的劳动者的辛勤劳动,扩建、改建了旧有的、规模不大的化学工厂,新建了一些规模宏大的、现代化的化工基地和大批的大、中、小型化学工厂,使得我国化学工业的面貌有了根本的改变。特别是1958年以来,我国的化学工业在党的鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义总路线的光辉照耀下,出现了持续大跃进的局面,成就更为突出,化工产品的产量、质量、品种显著上升,科学技术水平迅速提高,不少的生产技术指标和科学研究成果达到了世界先进水平。

在基本化学工业方面,如纯碱和硫酸产量,到1959年就比解放时(1949年)分别增加了十倍、二十五倍。许多硫酸和纯碱工厂采用了许多新的技术,创造了新的流程,为高产、优质、低耗、安全和提高劳动生产率创造了良好的条件。

在化学肥料方面,解放前只有两个规模不大的硫酸铵厂,品种仅有硫酸铵一种,没有磷肥和钾肥。但解放以后,就迅速改变了旧有的面貌。1959年我国的化肥生产量就比1949年增加了几十倍;氮肥的品种已大大增加,各种氮、磷、钾肥已达几十种,还有各种微量元素肥料。在生产技术方面,除了学习和采用了国外行之有效的新技术外,独创的、具有中国特点的新技术、新流程也在推广应用;至于强化设备生产能力的改进,更是层出不穷。在全国人民公社大办化肥的声势下出现的化肥小土群和小洋群,已开出了灿烂的花朵,正在为农业的增产发挥作用。

在化学农药、染料、制药等方面,解放前不仅产量极低、技术十分落后;而且不是小型生产就是依靠进口原料加工。现在,已经是远非昔日可比了,在这些部门中有的产品的产量和质量都已赶上了世界先进水平。如化学农药中的一个重要品种——六六六的工业产量即已跃居世界第一位。国产染料已基本满足人民生活的需要,许多高级染料也得到了一定的发展。在制药方面,一些常用的磺胺药物、抗菌素等也都有很大的发展。

还有一些部门,如无机盐工业、基本有机合成工业、高分子化学工业(包括合成橡胶、塑料、化学纤维等),在解放前根本是空白点。但到解放以后,由于党和国家的重视,现在已经是从无到有,获得了迅速发展。一些为尖端科学技术和国防工业服务的无机盐工业企业不少已经投入生产;基本有机合成厂、合成橡胶厂、合成纤维厂、人造纤维厂、塑料单体制造和加工工厂也已新建了一批。还有许多新的品种正在进行试验生产,并取得了一定的成果。

综上所述,我国化学工业高速度的发展,正在配合着国民经济各部门的发展,迅速地改变着我国“一穷二白”的面貌。我国化学工业方面高速度的发展,与其他各条战线上所取得辉煌成就一样,都是我们党的领导、党的政策方针的正确,是社会主义社会制度的胜利,也是全国劳动人民辛勤劳动的结晶。这些成就的取得,是值得我們欢欣鼓舞的。但必须指出,由于化学工业的底子太薄,而国民经济各部门对化工产品需要日益增长,尤其是在万马奔腾的大跃进形势下,各方面发展是很快的,化学工业也必须跟上去。因此,需要我們全体化学工业工作者,在党的领导下,刻苦地进行劳动,继续努力为祖国的化学工业的进一步繁荣作出更大贡献。

第二章 化学工业用水

2-1 概 述

水是各种工业所必需的物质,在化学工业生产中,不仅必需而且用量很大。在化学工业中,水有各种不同的用途。在电解水、制水煤气、有机合成等工业中用作原料。有时也用作溶剂以洗去产品中的杂质。大量的水还用来制造水蒸汽作为热源或动力之用。在冷却装置中,水也是最常用的冷却剂。因生产对象不同,对水的质量,如水中机械杂质、可溶物、微生物的含量、水温等,都有不同的要求。例如:水的酸度的变化对发酵、制造抗生素等生物化学过程有非常灵敏的影响,因此对水的 pH 值有严格的要求。造纸工业的用水中若含有铁盐,则纸张就要发生斑点;含有钙盐,还会堵塞铜网。制革工业中如含有二氧化碳,则会影响皮革不易吸收单宁质。至于锅炉用水更是大家所熟知的,水中如含有钙、镁盐类,就会结成锅垢,影响传热,重者甚至会引起爆炸。因此水的净化处理,是每一个化学工作者所不可缺少的知识。

排入河内或其他池内的一般城市污水,可能含有病菌;工业废水则往往含有毒物,使水不能饮用或伤害鱼类及植物。如果在化学工厂中排出的污水带有毒物,在污水处理消毒未解决之前,是不允许投入生产的。因此废水的消毒问题也非常重要。

2-2 水的来源及其杂质

水具有很强的溶解能力,因此依其来源不同,就会有很多不同的杂质。

降水是指雨雪等形式落于地面的水。虽然含矿物质极少,但在下降时吸收多量的尘埃,同时还溶解有二氧化碳、氧、氮等气体。特别是通过城市及工业企业上空的大气,还会夹带 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 、 NO_2 、有机物等杂质。

地下水是降水渗透土壤而形成的。它积聚于地下,如泉水、井水等。地下水的成份是极不同的,它取决于水所经过的土壤及矿层的成份。溶解于地下水内的二氧化碳和氧促使水与许多无机及有机物质发生化学作用,因此通过土壤愈多,溶解在水中的物质含量便愈大。其中很多溶解物质(如酸类)也促使矿层进一步溶解。例如钙、镁、铁等的难溶性的中性碳酸盐在与碳酸作用时即变为易溶的酸式盐 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ 。地下水也含有碱金属和碱土金属的氯化物及硫酸盐以及镁、铝、硅及其他元素的化合物;同时还有动植物腐败后的产物(甲烷、氨、硫化氢等)。如果地下水含有大量的可溶性无机盐类和气体,那么就称之为矿水;许多种矿水应用在医疗方面。

必须指出:由于土壤微粒层对通过的地下水有过滤作用,所以地下水一般含有固体悬浮粒子较少。

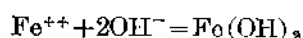
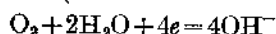
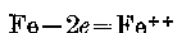
地面水,包括河、湖的淡水及海和盐湖的咸水。地面水的成份是各式各样的,因季节、土壤、气候等条件而不同。普通溶解的盐类少而悬浮物较多,尤其在春秋季节发洪期间。地面水的污染大部是由于洪水及废水而引起的。除淡水外,它的含有可溶性物质约为 1~2 克/升。

綜合上述,通常水中所含杂质可分为四类:

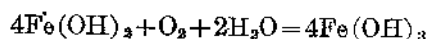
1. 悬浮物和胶态物质 悬浮物如水中夹带的泥沙;胶态物质如氧化铁、氧化硅及高分子有机化合物等。任何工业都不希望水中夹带悬浮物及胶态物质,因为它们会堵塞运输管道,降低传热效率,使锅炉水起泡沫等。作为原料用水,甚至会影响产品的质量及纯度。

2. 微生物,对于酿造工业、食品工业有很大的影响。

3. 可溶性气体,通常有 CO_2 、 N_2 、 O_2 、 H_2S 等。水中的氮在工业上没有什么影响,其他气体均能引起设备的腐蚀,以氧和二氧化碳为最。例如水中含有氧时,会引起金属的电化学性腐蚀。

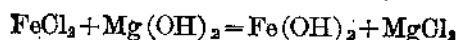
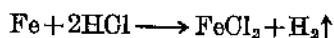
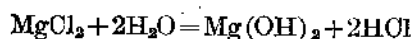


生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可继续与水中可溶解的氧作用,生成疏松多孔的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 对金属设备的内部不能起保护作用。



4. 溶解的盐类水中可溶性盐类,一般以钠盐、钙盐和镁盐较多,铁盐很少,锰盐、铝盐等则更少。此类杂质已如前述,对锅炉用水,造纸工业有很大的影响,此外在制碱工业上将会影响产品的纯度,在制糖工业上将影响结晶的成长等。

盐类中的酸根,如 SO_4^{--} 、 Cl^- 等对金属设备的腐蚀作用也是一个值得重视的问题,例如:



2-3 水的硬性

在检查水质时,一般要注意下列各项重要因素,即:色、嗅、味、透明度、悬浮物含量、酸碱性、有机物的含量、病原菌的有无、有害的微量金属的有无、二氧化碳和氧气的含量和盐类的含量等。其中盐类的含量多少是工业用水最值得注意的条件,特别是钙盐和镁盐的含量。

钙盐和镁盐是决定水的硬度的条件。表示水质软硬的程度,叫做硬度。在计算水的硬度时,各国都有自己的标准。我国和苏联,采用的标准是:用每升水中所含钙和镁的毫克当量数来表示水的硬度。也有采用德制的,即1升水中含有10毫克 CaO (或7.19毫克 MgO) 称为1度。

根据硬度的不同可将天然水分为以下数种:

Ca(或 Mg), 毫克当量/升

最软水.....0~1.5

软水.....1.5~3

中等水.....3~6

硬水.....6~10

最硬水.....大于10

水的硬度又可分为暂时的、永久的及总硬度。

暂时硬度是指水内碳酸氢钙及碳酸氢镁的含量。当水沸腾时,它们便分解生成沉淀:



所以暂时硬度也叫碳酸盐硬度。

永久硬度是指经沸腾后还剩余在水中的其它钙盐和镁盐的含量(硫酸盐、氯化物、磷酸盐、碳酸盐等)。

总硬度是暂时硬度和永久硬度之和。

但实际上暂时硬度和永久硬度之间是没有严格界限的,因为即使当水煮沸时,假设水中含有某些特殊的杂质,可能有大部分的碳酸盐还是溶解在水中,而非碳酸盐却生成了沉淀。例如,水中的碳酸镁,因其溶解度稍大。如含量高时,煮沸只能除去一部分。又如,当水中硫酸钙含量较多时,因为它在高温时溶解度减少,这时便生成了沉淀。

2-4 水的净化方法

在化学工业中净化水的主要任务为:(1)软化以消灭生成锅垢和沉渣的可能性;(2)中和并除掉气体、盐类和有机物质,以避免金属被腐蚀、水在加热时起沫以及蒸汽被污染;(3)清除那些对工艺操作过程的进行及对最后产品的质量会有不良影响的杂质。

废水的净化,要达到卫生防疫的目的,并在新鲜水不足时,能将净化过的水再返回生产中使用。

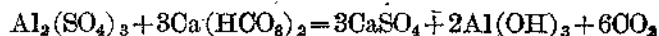
使固体杂质从水中分离出来是用沉降(倾泻)的方法或一般使水通过清洁的沙和碎石、焦炭或石渣的过滤方法。

水在经过沉降或过滤以后,采用下列化学的和物理化学的净水过程:(1)胶体杂质的凝聚;(2)消除硬度;(3)除盐;(4)赶出气体(除气);(5)除去有毒杂质和有害杂质;(6)消毒。

水的净化方法及程序由水的杂质成份、用户对水的规格要求以及经济条件与技术条件等决定。

(一)胶体的凝聚法

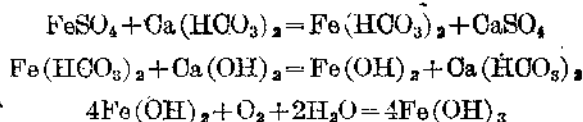
凝聚法是在水中加入多价金属的盐类,使水中胶体杂质凝聚,然后用过滤法分离。最常用的胶体凝聚剂是硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 在较少的情况下用硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸铝在水中溶解后,因水解作用生成絮状的氢氧化铝和硫酸,或与碳酸氢钙或碳酸氢镁作用,而生成絮状的氢氧化铝、硫酸钙和硫酸镁:



带正电荷的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质点把胶体杂质的负电荷中和,因而胶体杂质很快地与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的絮状物相互凝聚,而一同沉下。

在暂时硬度不大或有过量的酸度存在时,为了避免硫酸铝的水解受到影响,常先用纯碱、苛性钠或石灰先使水碱化。

硫酸亚铁与碳酸氢镁和碳酸氢钙的反应则有些不同,开始生成碳酸氢铁 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, 然后慢慢分解而析出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮状物质。为了加速这一过程的进行,水中需加入一些能与二氧化碳化合的消石灰。氢氧化亚铁受水中氧气的作用即成为胶体的氢氧化铁。这些反应按下式进行。



凝聚后胶体杂质的沉淀过程一般是在一个大型的沉淀池内进行，然后把水送入石英过滤器。在多数情况下凝集过程与水的沉降过程是同时在一个过滤器中进行的，这时把凝聚剂与待澄清的水一起送入过滤器。

(二) 消除或降低水的硬度的方法

为了减少和消除水的硬度，要把硬水变成软水或最软水，工业上采取许多措施来达到这一目的，这些操作叫做软化。软化手续较上述的凝聚法复杂而费用大，但在工业用水的净化过程中是应用最广泛而又最重要的步骤。

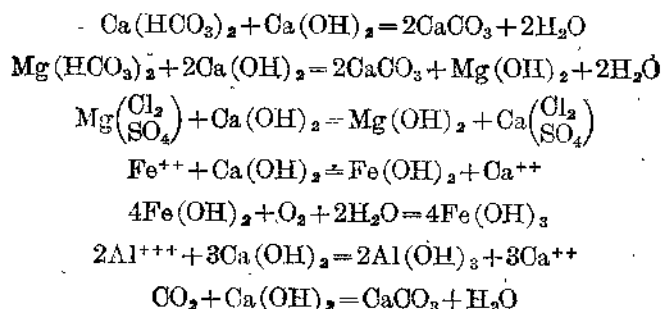
水的软化，主要是把溶解于水中的钙离子和镁离子变成沉淀物除去，现在对水进行软化的方法有下列几种：

1. 加热法 在搅拌下将水加热到 $100 \sim 105^\circ\text{C}$ 可以使水达到一定软化程度。此时 CO_2 逸出，而难于溶解的 CaCO_3 和 $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 则变为沉淀。

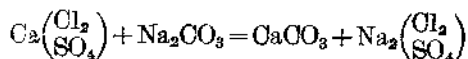
但这种热处理的过程较缓慢，且仅适用于一定的成份的水（暂时硬水），故未得到广泛的应用。

2. 化学软化法 这是最广泛采用的方法，即将钙离子和镁离子用阴离子化合，而 CO_3^{2-} 离子用阳离子化合，使成难于溶解的化合物而呈沉淀析出。为达到这个目的，所用的软化剂有： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 Na_3PO_4 、 BaCO_3 等。兹就最常用的石灰-碱法叙述如下：

所谓石灰-碱法就是把石灰（石灰乳）和纯碱的混合溶液作软化剂。当石灰乳加入水内，可除去暂时性、镁盐、铁盐、铝盐及二氧化碳，并促使有机和无机胶体物凝集而沉淀，其反应如下：

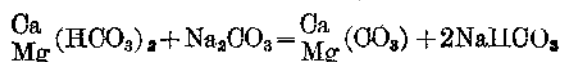


而纯碱则可消除水的永硬性：



镁的暂时性所需石灰是两倍于钙的暂时性。镁的永硬性可全部为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 除去，不过发生了相当量的钙的永硬性，还须用纯碱以消除之。是以一分子镁的永硬性要耗费一分子石灰和一分子纯碱。

水的暂时硬性与纯碱亦有反应，发生了相当量的 NaHCO_3 ，是以水的碱性并未因之减少，但钙的暂时性及一部分镁的暂时性为之消灭：



NaOH 亦可代替 Na_2CO_3 , 特别是水中碳酸氢盐很多时, 用此较为有利:



由此产生的 Na_2CO_3 , 可以除去钙的永硬性。

石灰碱法又可分为冷法和热法两种。前者是在水的原有温度下进行软化, 不另外加热。后者是将水的温度升高至沸点。这两法各有优缺点, 冷法的优点为热法的缺点, 反之热法的优点就是冷法的缺点。冷法的优点: ①不需要加热, 比较经济; ②设备较少。热法的优点: ①绝大部分可溶性气体可以除去; ②反应很快的完成, 沉淀迅速下降, 能比较完全地消除水的硬性; ③经此处理过的水差不多不含有 OH^- , 仅有很少的 CO_3^{2-} ; ④可减少石灰的消耗量, 因为有一部分碳酸氢盐经热分解了; ⑤热法不但可除掉水的硬性, 还能减少水内溶解的 SiO_2 , 因为石灰内有 MgO , 与水化合后生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 后者有吸附 SiO_2 的能力。

石灰碱法的主要优点为水内如有悬浮杂质及铁盐时, 不须事先处理, 可直接软化。其缺点为①用 Na_2CO_3 以消灭永硬性, 费用较大; ②即使用热法处理, 水的硬性亦不能全部消灭, 这是因为有少许 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解在水里, 兼之这两种物质又有可能变成胶体物质, 暂时不能析出。由于这两个原因, 有人在水经过处理后, 导入一点 CO_2 , 以防止 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 事后沉淀, 阻塞管道, 使它们恢复原来的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; ③处理后之水有钠盐留存下来, 在蒸汽锅内往往引起泡沫; ④用 Na_2CO_3 不可太过量, 只能有 1~2%, 因为在蒸汽锅内要变成 NaOH, 使锅壁、焊缝以及配件发生腐蚀。

图 2-1 为高尔栋式软化装置。它的主要组成为配水器、饱和器、配药器、混合器及沉降槽。待软化的水通过配水器 1 和 2 有一部分水经过漏斗流到饱和器 8 内, 沿着空心轴直到器的底部。水在这里与石灰乳混合在一起, 经过隔板, 向上流动, 又与一些新鲜石灰乳相遇, 并被搅拌器 10 充分搅拌。水继续向上流动, 通过过滤器 9, 进入混合器 4 内。 Na_2CO_3 由药剂器内为水力轮 3 取出, 轮上具有若干小杵子, 把药剂送进混合器 4 内, 其下为锥形管 7, 放在沉降槽 5 中, 水通过锥形管而至沉降槽, 继续向上流动, 经过过滤器 6, 进入环形槽 11, 由此即可取出软化水。

3. 离子交换净水法 离子交换净水法是基于某些难溶的固体物质能够自水中吸收阳离子或阴离子, 而本身同时放出其他离子以代替它所吸收的离子。这些固体物质称为离子交换剂; 它们是一些人造物质(人造沸石就是人造的铝代硅酸盐)以及天然沸石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、海绿石[(K, Na) $_2\text{O} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$]等。也有有机物质(人造树脂, 例如苯酚树脂、间苯二酚树脂等及其他含有磺酸根的树脂。磺化煤, 系以发烟硫酸或浓硫酸处理煤而得), 后者的吸附能力特强。

离子交换剂能自水内盐中, 交换阳离子的称为阳离子交换剂, 交换阴离子的称为阴离子交换剂。

(1) 阳离子交换法 假使用“R”表示离子交换剂中除了碱金属离子(Na^+ , K^+)或氢离子以外的成份, 则在硬水中的离子交换反应可由下列诸式表示:

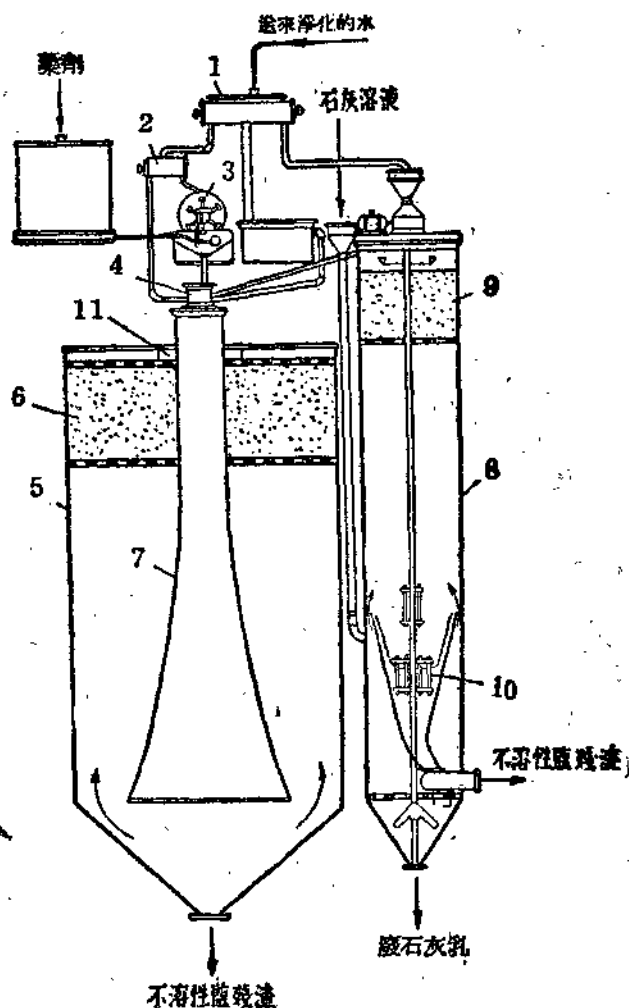
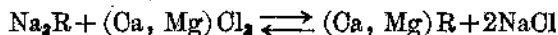
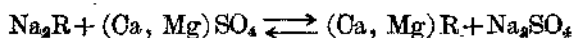
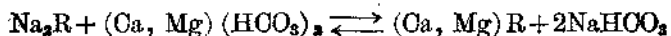
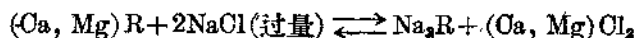


图 2-1 高尔栋式软化装置

1, 2—配水器; 3—配药器的水力轴; 4—混合器; 5—沉降槽; 6, 9—过滤器;
7—锥形管; 8—饱和器; 10—搅拌器; 11—环形槽



要清淨的水通过一层固体的离子交换剂的颗粒, 离子交换剂吸收了杂质的离子, 而将当量的其他离子放入水中。随着水的软化的进行, Na_2R 逐渐变成 $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{R}$, 软化效率减低, 就須再生。再生的方法, 一般都用 5~10% 的 NaCl 溶液来处理, 然后再洗去所产生的 Ca^{++} 和 Mg^{++} 。使离子交换剂再生的反应可以下式表示:



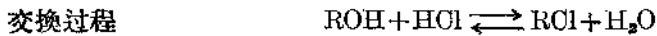
再生时, 将离子交换剂吹松(以返回洗水冲洗), 以防止它們結块和变紧, 由于上面两种原因而引起液体在滤器断面上的不均匀分配, 会使离子交换剂的吸附容量大大降低。

利用此种方法淨水时, 由于水中有了碱金属离子和水中原有的 HCO_3^- 而使水成为碱性,

这是此法的缺点。因为碱性会引起锅炉设备腐蚀作用。这可在事先用石灰处理硬水除掉酸性碳酸盐或以硫酸中和消除这一缺点,或使用氢离子交换剂(HR)。

离子交换剂可用来净化硬度较小的水,也可用来除去水中所含其他少量的杂质,例如除去食盐水(电解食盐水制 Cl_2 , H_2 与 NaOH 用)中的钙、镁杂质,也可用离子交换剂。另外还用离子交换剂从溶液中提出络离子,例如从铜氨法人造丝工厂的废水中回收铜氨离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+}]$ 。

(2) 阴离子交换法 阴离子交换剂用来消除水中的酸根,含有游离酸的溶液经 OH^- 型离子交换剂作用,阴离子就被吸附而 OH^- 离子转入溶液与 H^+ 离子化合生成水。这种阴离子交换就可用来进行所谓 OH^- 离子化过程,阴离子的吸附反应与阴离子交换剂的再生反应(用 NaOH 稀溶液)可用下式表示:



当要除去水中阳离子与阴离子时,则连续以阳离子交换剂及阴离子交换剂来处理水,使水中矿物质全部除去,可与蒸馏水媲美。而且费用比蒸馏水法为低。

某些天然的碱性铝代硅酸盐、铁代硅酸盐和铬代硅酸盐,在经过不太复杂的加工后(煅烧等)就成为具有很大的吸附容量的阳离子交换剂。作为阴离子交换剂的有尿素、三聚氰胺、胍、苯胺、间苯二胺等的合成树脂。

图 2-2 是软化水用的阳离子交换过滤器。当用树脂交换剂时,首先将交换剂粉碎(颗粒大小约 0.5~1.5 微毫米),然后把它倒在石英砂或砾石的滤器上,将待净化的水通过此离子交换剂和砂层。

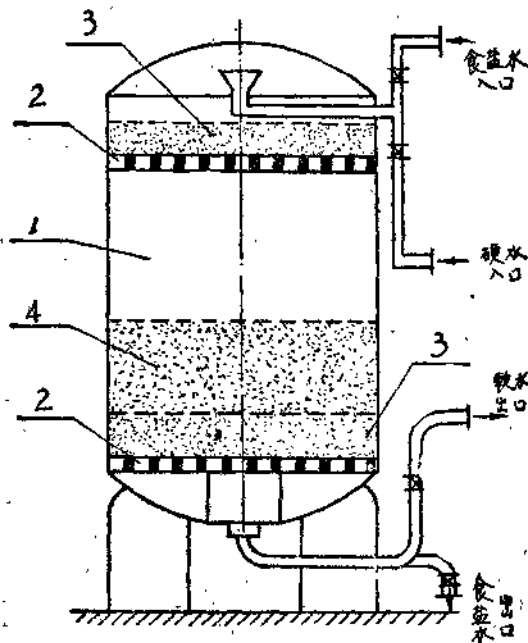


图 2-2 阳离子交换过滤器

1—过滤桶; 2—盖; 3—砂层; 4—沸石层