

化學工藝學教程

第二分册

H. 奧斯特
〔德〕 B. 罗 素 合著
W. K. 施瓦尔茲

化学工业出版社



本書系根据德国莱比錫 Johann Ambrosius Barth 出版社出版的 H. 奧斯特(H. Ost)、B. 罗素(B. Rasso)和 W. K. 施瓦尔茲 (W. K. Schwarze) 合著的“化学工艺学教程”(Lehrbuch Der Chemischen Technologie) 一書 1955年第二十六版(修訂版)譯出。

本書为第二分册。內容闡述制造无机酸、碱、盐和无机肥料的工艺和化学过程。

第二分册由楊公庶、聶揚谷譯出初稿，經刘培源加以綜合整理和修改校閱。

H. Ost B. Rasso W. K. Schwarze
Lehrbuch Der Chemischen Technologie
Johann Ambrosius Barth 1955

化学工艺学教程

第二分册

楊公庶等 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路
北京市書刊出版业营业許可証出字第092号
化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850 × 1168毫米 1/32 1959年9月第1版
印张：8 $\frac{2}{32}$ 插頁：6 1959年9月第1版第1次印刷
字数：202千字 印数：1—16300
定价：(10) 1.40元 書号：15063·0494

化学工艺学教程第二分册目录

译者前言	6
------------	---

第二篇 重无机化工产品工业

第一章 硫磺及无机硫化物	8
I. 硫磺	8
A. 天然硫磺	8
B. 由煤炭中提取硫磺	10
C. 由硫化物矿石提取硫磺	11
D. 由天然气及石油精炼产生的气体中提取硫磺	11
E. 由硫酸盐类提取硫磺	12
II. 硫酸	13
A. 用途及原料	13
B. 焙烧过程	17
a) 硫磺的燃烧	17
b) 硫化金属矿石的焙烧	20
c) 由硫酸盐还原制造 SO_2	33
d) 其他原料	37
e) 100%的 SO_2	39
C. 焙烧气体的提纯	40
D. 铅室法制造硫酸	46
a) 氧化氮法的理论	46
b) 铅室法及塔式法的工艺装置	47
E. 接触法制造硫酸	53
a) 接触法的理论	54
b) 接触法的工艺	61
F. 冷却与吸收	64
G. 湿式催化	65
H. 硫酸的提纯与浓缩	65
I. 发烟硫酸及100%的 SO_3	67
J. 氧化氮法与接触法的经济比较	69
III. 硫酸钠	70
A. 由岩盐制造	71

B. 自鉀鹽加工生产硫酸鈉	73
C. 由硫化物矿焙燒灰渣中制取硫酸鈉	73
IV. 亚硫酸盐及硫代硫酸盐	75
V. 硫化鈉	76
VI. 二硫化碳	77
第二章 氯及无机氯化物	80
I. 碱金属氯化物的电解	83
A. 电解的理論	83
B. 电解碱金属氯化物的工艺	86
C. 盐溶液的提純及其循环	88
D. 隔膜电解槽	91
E. 水平式隔膜对流电解槽	95
F. 无隔膜对流电解槽	96
G. 汞阴极电解槽	97
II. 液态氯	101
III. 氯的产品	104
A. 氯化氢及盐酸	104
B. 漂白粉	110
C. 电解制成的漂白液	112
D. 鉀及鈉的氯酸盐	113
第三章 过氧化合物	117
I. 过氧化氢 H_2O_2	117
II. 过氧化鈉 Na_2O_2	118
III. 过硼酸盐	118
第四章 氟及氟化合物	120
I. 氟	120
II. 无机氟化合物	120
A. 氢氟酸的盐类	122
B. 氟硅酸及其盐类	124
III. 有机氟化合物	125
第五章 磷及磷化合物	126
I. 磷的制备	126
II. 磷酸的制造	128
第六章 食盐	132

I. 岩盐与海盐	132
II. 海滨制盐场	134
III. 食盐	134
IV. 盐水的加工	135
V. 煎熬方法	136
VI. 干燥	137
VII. 销售	138
第七章 碳酸钠(纯碱)与苛性钠	139
I. 碳酸钠	139
A. 路布兰法	141
B. 氨碱法	142
C. 氨碱法的生产过程	142
a) 饱和食盐水的制备与净化	142
b) 氨气的导入	143
c) 二氧化碳的导入或“碳酸化”	145
d) 过滤	146
e) 煅烧	147
f) 氨的回收	148
g) 废液的排除	149
h) 苛性石灰和二氧化碳的制造	149
i) 化学反应过程	149
II. 苛性钠	156
III. 金属钠	157
第八章 钾盐	160
I. 氯化钾	164
A. 氯化钾制造的物理化学原理	165
B. 溶解过程的实施	168
C. 器械装置	170
II. 钾镁盐及硫酸钾	178
III. 镁盐	179
IV. 溴	180
V. 碳酸钾	183
A. 由氯化钾制取碳酸钾	183
B. 由硫酸钾制取碳酸钾	184

C. 由石灰氮肥及硫酸鉀制备碳酸鉀	185
D. 制取重鉻酸鉀及高錳酸鉀时副产的碳酸鉀	185
E. 由木灰制取碳酸鉀	185
VI. 海藻灰、碘	186
VII. 鉻酸鈉及鉻酸鉀, 高錳酸鉀	188
VIII. 硼砂	189
IX. 鋇化合物	190
第九章 氮化合物	193
I. 銨盐	194
A. 由煤炭工业中制取銨盐	194
B. 合成氨	200
C. 硫酸銨	204
D. 氯化銨	205
E. 尿素	207
F. 碳酸銨	207
II. 硝酸与硝酸盐	208
A. 硝酸	208
a) 由氨制取硝酸	208
b) 由空气制取硝酸	215
c) 由硝酸鈉制取硝酸	217
B. 硝酸盐	220
III. 石灰氮肥	224
IV. 氰化合物	228
第十章 商品肥料	234
I. 德國农业肥料使用情况	237
II. 氮肥料	238
III. 磷酸肥料	239
IV. 鉀肥料	252
V. 混合肥料及全能肥料	253
第十一章 矾土(氧化鋁)及鋁的化合物	256
I. 鉄矾土的碱式分解法	257
A. 碳酸鈉分解法(呂·查德里法)	257
B. 苛性鈉分解法(拜尔法)	259
C. 石灰分解法(培特尔森法)	260

II. 电热熔化法	261
III. 硅酸铝的分解法	261
A. 石灰法	262
B. 酸法	262
IV. 铝盐	264
V. 铝化合物的防水作用	266
VI. 铝化合物在染料、漆料和制油工业上的应用	267
VII. 金属铝粉	267
VIII. 刚玉	267
IX. 群青	268

譯者前言

本书系根据H.奥斯特、B.罗素和W.K.施瓦耳兹三位教授合著的“化学工艺学教程”一书譯出。德文原版“化学工艺学”，自初版迄今已有六十余年的历史；其間除第二次世界大战期間及战后影响时期，即自1942年至1952年的十年間，未曾发行新版外，其余五十余年間，曾修訂新版达二十六次之多。随着化学工业的发展和工艺技术的改进，著者随时更改了本书的内容，并扩充了本书的篇幅。在过去五十余年間，几乎平均每两年更換一次内容，发行一次新版；而此书的著者，也前后連續了三輩。现在，此书的篇幅繁多、内容广泛，它已經超出了一般教科书的范围。因此，本书已不仅仅是一本专业教科书，而且是一本精博的参考书，它既可供教学参考之用，又是化学工业部門中一般工程技术人員及研究人員所必需的参考书籍。

由于全书篇幅繁多，一时不易全部譯出；同时为了准备将来德文原书改印新版而中譯本便于修改，以及为了配合基本化学工业的发展，特将本书中有关无机酸、碱、盐及无机肥料部分先行譯出，采取分册出版的方式，編为第二分册出版。

关于全书其余部分的内容，依照原书的編排次序，茲概略介紹如下：

第一部分——引言、热能的生产、燃料的加工、石油、低級鏈状化合物(烴)的利用、表面活性物質和化学活性交換吸附剂、冷冻、工业用水(水的工艺)。

第三部分(无机可塑性材料工业)——灰泥粘合剂、玻璃、陶瓷、炸藥和着火剂(始爆剂)。

第四部分(食品、营养品工业和几种消費商品——脂肪、毛細活化物質、香精油、制糖工业、淀粉、淀粉糖、轉化糖、人造蜜、人造甜性物質、果胶、生物蛋白質的制造，維生素、刺激素、发酵工业、酒、啤酒、醇和酒精、由酒精制各醋、乳酸发酵、檸檬酸、丁醇-丙酮发酵。

第五部分(高分子有机材料工艺)——纖維素、人造絲、人造

第二篇 重无机化工产品工業

第一章 硫磺及无机硫化物

Ⅰ. 硫 磺

A. 天然硫磺

硫磺是以元素状态大量儲藏于地面上的几个地区，在欧洲的西西里島上它是以一种具有含硫量20%到40%的矿石形式存在。因为当地燃料价格很高的原故，所以由矿石熔取硫磺就是利用硫磺本身的燃烧热。应用名叫作卡洛卡罗勒(Calcàrone)炉的收获率仅为60%，如采用比較稍新式一些小間炉其收获率則为75%。在第二次世界大战的时期，有人試用浮选矿石的方法，以求将收获率提高到90%。

直到前世紀的末年西西里島的硫磺供給一大部分工业国家使用；以后在美国的特克薩斯(Texas)州和路易斯安那(Louisiana)州发现了很大的硫磺矿，它們远远超过了意大利的生产。在那些地方硫磺发现在所謂盐堆矿床的頂层；大約有二百个这样的矿床，其外径由100到3000米沿墨西哥海湾的海岸断續连接。并不是所有的盐矿床上部的含硫頂层都有开采的价值，这种頂层是由1~75米厚，硫量达50%掺透了的石灰石构成的。到现在为止，在这些发现的地区中，仅有十二个被用作硫磺矿而加以开采。因为这些天然儲藏量对于一个年产六百万吨硫磺的美国生产来說，不是取之不尽的；因此在1951年对于天然硫磺的用途就加以规定，限制为1950年用量的90%。对于需要上还缺少的一部分，應該利用由迅速发展的天然气和石油精炼里边所获得的硫磺来抵补。

海湾沿岸发现的硫磺矿起先認為开采是十分困难的，因为在盐矿床上有一层100到200米厚的松粘土和流沙，这对于应用普通采矿法是不好办的。适当的开采方法是經過弗拉什氏(Fraser)的研究才

获得解决；依照他的方法是借灌进过热的水（ 165°C ， $10\sim 18$ 大气压）于地下矿层，将硫磺融化成为液体，然后应用高压空气（ 35 大气压）按馬姆（Mammut）氏泵原理将硫磺液体提升到地面，由于泵的作用，硫磺液即可注入以木板围成的大型木槽中，凝固成为硫磺块。这些木槽中的硫磺用蒸气挖泥机取出，并应用新式装卸设备在海湾港口装船。这样获得的硫磺只含有千分之几的杂质，其纯净程度对于一切用途来说差不多均为适宜。另外在苏联、波兰和日本也曾发现过一些大的硫磺矿。

结晶硫有两种晶型，就是正交晶硫和单斜晶硫。在普通温度下只有正交晶型安定，硫磺在 $112\sim 119^{\circ}\text{C}$ 之间融化形成一种容易流动的液体并具有 9 厘泊的粘度。温度达到 160°C 以上即变成暗黄色，同时其粘度也就特别提高，在 $+184^{\circ}\text{C}$ 时已经达到 16000 厘泊；在 $+200\sim 210^{\circ}\text{C}$ 之间，其粘度的最大限度达到 21500 厘泊，在 $+250^{\circ}\text{C}$ 以上粘度又为之减退。因此对于液态硫磺的应用必须注意到这种粘度的特殊升高。在 $+96^{\circ}\text{C}$ 以上只有单斜晶硫安定。按照賴斯（Rice）和斯帕罗（Sparrow）二氏的研究，普通硫磺是由 S_8 圈组成的。在 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间气压低于 1 毫米的情况下，硫磺形成 S_2 分

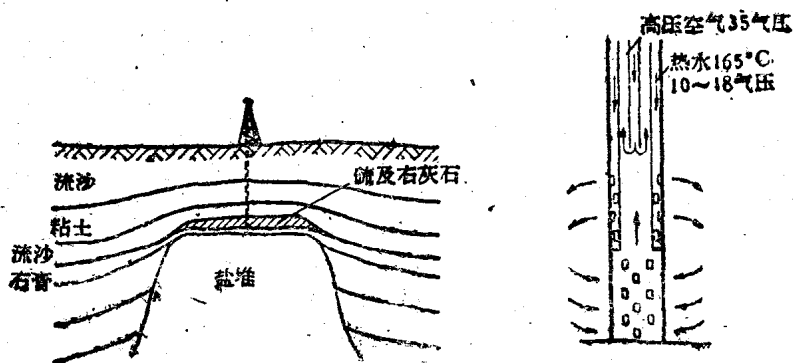


图 106 盐矿床的含硫顶层及弗拉什氏的采硫法

子^①。此外尚有在二硫化碳中不溶解的无定形硫，这是由硫代硫酸盐及多硫化物分解而生成的。在普通温度下无定形硫不安定易变成正交晶硫。

硫磺除用作制造硫酸而外(美国、意大利)，也用于制造二硫化碳、除害虫药，对于橡胶的硫化、染料的制造，特别是制硫化染料都是需要的。

B. 由煤炭中提取硫磺

煤炭所含硫量是很大的，它是以硫的有机化合物及无机化合物的形态而存在煤中。无机部分多半是硫化铁 FeS_2 ，只有小部分是以前所谓硫煤的形态加以收获的[赫姆斯特(Helmstedt)瓦德萨逊(Waldsassen)]。这个数量比起德国每年所需要的约为4.8百万吨硫磺来说却是无关重要。在制备纯净的合成气体，长途输送气体及水煤气时，由于对气体进行净硫的结果，硫磺的收获量可能达到约为300000年吨。而在1943这一年曾收获150000吨的硫磺。所以德国在第二次世界大战期间曾以这个方法弥补对元素硫的需要的一大部分。

关于意格(IG)公司的阿尔卡德(Alkazid)和士洛克斯(Thylox)两种方法的说明可在本书的较早版中找到。

应该谈到在阿抛(Oppau)和雷意拉(Lenna)地区的工厂关于大量合成气体的情况，由硫化氢经空气在活性炭的作用下氧化成为元素硫。每立方米的活性炭能吸收约0.5~0.6吨硫磺拜尔(Bayer法)。这种用硫磺饱和了的活性炭随着有计划的用多硫化物溶液提取出硫磺，活性炭经过用蒸汽吹洗以后再重新投入气体的循环操作过程中。多硫化铵碱性溶液被蒸馏分出，就有元素硫析出。



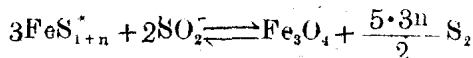
如果是在高压的条件下工作，所析出的硫磺是液体而且很纯净，此种干式的精炼法在工作过程中是很稳顺的。

^① 这种粘度在+160°C至+300°C之间的不正常变化按照吉(Gee)氏的意见认为是由于 S_8 的圈在这个温度范围内开始破裂变为长链形分子，其链长约含有10⁶硫磺原子(Reher, Ang. Ch., 66, 611(1954))。

C. 由硫化物矿石提取硫磺

挪威应用奥克拉(Orkla)法,曾年产硫磺75000吨。为生产硫磺起见,将含有2~3%铜元素的奥克拉硫化物矿石和适量的焦炭,石灰石,及花岗石一起放入高炉熔化。在炉的上半部里面,矿石的最上层部分硫原子完全因温度较高而被驱出,而在炉的下半部所生成的二氧化硫因经过灼热的焦炭被还原而变成硫磺及硫化物。出炉时一方面放出一种易于流动的渣滓而同时也放出一种含铜石。挥发的气体里面,除含有硫磺的蒸气以外,还有 SO_2 、 H_2S 、 CO 、 COS 和 CO_2 。其中的 SO_2 、 H_2S 和 COS 经引导通过一种铝土矿催化剂转化为硫磺,这种方法也曾在西班牙实践过。

依照杜伊士堡(Duisburger)炼铜厂莫拉维茨(Morawietz)氏较近的研究[Z. f. El. Ch., 57, 539—48(1953)],以硫化铁和二氧化硫经过一种化学氧化程序发生反应形成元素硫



至于其反应速度则完全以二氧化硫和硫蒸气在磁铁矿(Fe_3O_4)内的微孔中的气体扩散速度为标准。

D. 由天然气及石油精炼产生的气体中提取硫磺

近来在美国和英国由热裂石油而产生的气体里面得到大量的硫磺,这种气体含有以硫化氢形态存在的硫磺。硫化氢经过在制造过程当中循环流转的二羟基代二乙胺液体的吸收以后,加热,再由液体驱出。硫化氢可以由燃烧与铝土矿催化剂的作用,加以适量的空气在久已闻名的克劳斯(Claus)炉中变成硫蒸气,在冷凝室中成为

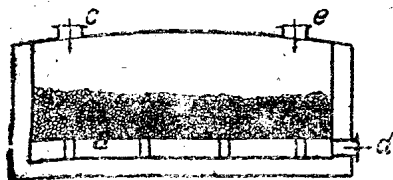


图 107 克劳斯爐

液体或以硫华的状态降落。克劳斯炉(图 107)是一种大约七十年以前为处理路布兰(Le-Blanc)氏制碱法所残余的硫化钙渣滓而产生的设备,但是以后经过巴斯弗(BASF)

工厂的改良始具有现在的形式。在制备二硫化碳工厂所产生的废气里面所含有的硫化氢，也在这种炉中可以轉化为元素硫。

E. 由硫酸盐类提取硫磺

从硫酸盐提取硫磺有时是值得注意的一件事，例如将石膏用焦炭还原，并外加使渣滓易或有流动性的物料。当第一次世界大战的时候，这个方法在納卡 (Necka) 市的巴斯弗工厂已經实验过的，不过它所以失败的地方，在于与硫磺同时生成还有大量的化合物如 H_2S 、 SO_2 和 COS 等，致失去经济价值。

比较优越些的方法是由石膏先制出約 8% 二氧化硫气体，如本书下段談到的石膏硫酸法。将二氧化硫經過新式的洗滌法（硫化物法）提高浓度达到 100% 的二氧化硫。这气体随后就按照罗吉 (Lurgi) 化学公司所研究的方法，加添以一定数量的发生炉煤气，使二氧化硫还原成为元素硫。同时必須注意务必使这种反应的进行过程当中，仅能生成极少量的 COS 和 CS_2 附产品，而这种附产品在 $600^\circ C$ 温度下通过鋁土矿催化剂的作用亦可变成元素硫和二氧化碳。这种元素硫的純度竟达到 99.9% 以上。这一类的工厂曾建設在巴塞尔 (Basel) 附近的施維尔哈罗 (Schweizerhalb) 地区和哈茲 (Harz) 山区的沃罗芬 (Wolfen) 和下薩克斯維芬 (Nieder-sachswerfen) 等地区。

II. 硫 酸

在多数化学过程当中，硫化物及硫酸是以各种形态而被运用着，因此引用这些类物质的事实时，可以回溯到上古时代。又因为硫酸是价值最便宜的酸之一，所以自近百年以来它的生产制造特别发达。这样生产的硫酸仅有一部分成为商品，大部分在制酸工厂里边随即应用为制备人造肥料、石油制品、染料和药品等。

关于硫酸的历史大致可分为四个阶段。在第一阶段的期間約当紀元八世紀至十八世紀，人們由于烧硫酸盐如矾石或硫酸鉄制备硫酸。第二阶段为时約当一千八百零年左右，制备的方法是由燃烧硫磺与加硝石，所以当十八世紀中期的时候在伯明汉 (Birmingham)

地区已經具有鉛室制取硫酸的設備，1795年克雷蒙特 (Clément) 和迪索門斯 (Desormes) 兩氏发现 导入氧气的重要性，将空气导入鉛室，这样开始了第三阶段的发展。至于給呂薩克 (Gay-Lussac) 塔和格洛維 (Glover) 塔二者的采用乃是1813年及1860年代之事，此外又应用硫化金属矿石为原料(自1859年在德国的阿克(Oker)地区)。直到1900年魯道夫·克尼施 (Rudolf Kniesch) 氏在罗德維沙芬 (Ludwigshafen) 地方开始了历史性的研究，創造以接触法制备硫酸的第四阶段的发展。

在教科书里边應該指出的是关于硫酸的制造，除去在古老的阶段中用硫酸盐采取間断式的制酸而外，早已形成为連續式的生产，制造过程已达到了优越而成熟的工艺阶段。我們还应連想到具有历史更为悠久的炼鋼工业，在那些貝塞麦 (Bessemer) 法，杜馬斯 (Thomas) 法，和西門子-馬丁 (Siemens-Martin) 法里边，还没有达到这样的成熟工艺境界，一直到现在仍以間断式的方式进行操作。一种連續式的生产方法需要在各个生产阶段上应用最适用的工具和設備，以求获得最高的經濟成果与生产安全。所以討論各种不同的硫酸制造方法，实有利于分析那些大规模化学制造方法中的工作方法上的一些原理。但是在本书范围以內仅能扼要叙述一些主要的发展經過，至于其中的詳細情况还要研究本节所引用的參考資料。

A. 用途及原料

欧洲在1880年的硫酸产量約为一百万吨，其中英国占有600000吨及德国占有112000吨。对1952年來說世界产量估計約为二千九百万吨，全部按米制吨計算且以100%的硫酸为标准。这种在产量数字上的庞大跃进明白地显示出来在近七十年中化学工业的突飞猛进。世界的硫酸产量在1913年为7.6百万吨，1938年为15.7百万吨，1947年为19.2百万吨及1950年則为24百万吨。产量自1937年以来几乎增加一倍，而硫酸工厂的总数約为800，其中有209个在美国，70个工厂在法国和60个工厂在德国。大战以后德国的产量数字并没有正式公布过，但全境的生产量可能約为2~2.5百万吨，茲将有关各項数字分別列表如下：

表 44 年产量(按一水合物計算, 以千吨为单位)

		1938	1949	1950	1952
德 国		2100	—	—	2050 ^①
法 国		1272	1150	1220	1205
英 国		900	1600	1800	1505 ^②
意 大 利		1100	1113	1300	1470
苏 联		1500	2500	2800~3000	
美 国		5800	9900	11550	12081 ^③
加 拿 大		—	705	—	
日 本		1820 (1936)	1620	2000	

① 估計

② 1880

③ 1953: 12800

制造硫酸的原料是用硫化物矿石如硫化鉄、硫化鋅；此外更大规模的特别是在美国則应用硫磺，还有利用煤气的提取物质及硫酸盐类如石膏和硫酸鎂的。近因高含硫量而易于焙烧的硫化物矿石的儲量，面临着日益增长的需要，在不久的将来会要罄尽，所以一般对于应用石膏制造硫酸的方法逐渐多加注意。

由此可见 1950 年的世界硫酸生产中，有46%是应用元素硫，42%用硫化鉄（黄鉄矿 FeS_2 ），7%用閃鋅矿，2%用煤气的提取物质，以及約3%用石膏与由精炼石油所得的废酸及其他为制造原料。美国因据有庞大天然硫磺矿，所以75~80%的硫酸是以硫磺制成。这种工厂的建造，与应用硫化鉄矿，閃鋅矿，或石膏矿为原料的工厂相比要简单得多，因为既不需要对于焙烧炉气体进行清除，也不必应用那些复杂而周全的设备。与此相反，在欧洲超过80%的硫酸皆由硫化鉄矿石制成，其余部分产量几乎一半用硫磺一

表 45 世界生产硫酸的原料需要

	1948	1950	1952(估計)
硫	3390	4060	4650
黄鉄矿	3080	3630	4690
閃鋅矿	520	660	780
煤气的提取物质	120	160	220
硫酸鈣及其他原料	220	250	280
	7330	8760	10620

半用閃鋅矿为原料，

煤焦的提煉

原料的生产量，直到最近以前还不关重要，但已在开始增长。

硫酸是属于价值最低廉的酸，几乎在一切工业过程中以各种方式被应用着，主要应用于制造磷酸盐肥料(过磷酸钙)、硫酸铵、精炼石油、制备炸药，而在欧洲则应用于制造合成纺织纤维的数量逐渐增多。在两次世界大战中关于炸药工业所需硫酸以及发烟硫酸的生产，自然形成突飞猛进。

表 46 硫酸的用途 (按1000吨100% H_2SO_4)

	德 国		法 国	英 国	美 国	世 界
	1936	1943	1950	1950	1952	1950
过磷酸钙	357	38	481	435	3660	8850
硫酸铵	484	436	206	260	1117	4340
纺织工业及合成纤维	314	456	98	229	478	1840
染料及颜料	213①	215②	25②	224②	1060	360②
冶金	98	136	73	101	758	1380
石油精炼	70	77			300	
化学药品	248	268	352	567	1085	7350
炸 药	177	868			?	
杂 项	144	188			248	

① 包括有机制品及制药

② 不包括颜料

硫酸是用容量10~60吨的罐车运输，此外对于较小的数量则以铁桶装运。一般商品有如下列的酸名：

表 47 各种硫酸的分析结果

	波 美 度	比 重	H_2SO_4 含量
铅室酸	50~52°	1.53~1.56	62~66%
格洛维酸	58~62°	1.67~1.76	75~82%
66度酸	66°	1.83~1.84	92~98%

上列前边的两种酸是用铅室法或塔式法制成的，至今世界硫酸产量的1/4系按此类方法生产。66度酸是由格洛维酸经过浓缩或者应用比较经济些的接触法制成。在商业方面一般还有更精密的阶段浓度，如有92~94%、94~96%和96~98%含量的硫酸。至于确定酸