



11

人造液體燃料工業

附木材乾餾工業, 酸性白土及活性炭



商務印書館

目次

緒言	1
第一篇 酸性白土	3
第一章 名稱及特性	3
第二章 地質及成因	5
1. 產生狀態	5
2. 成因	8
3. 探査方針	7
4. 調査	7
第三章 酸性白土之製造法	8
1. 採掘原土	8
2. 選土	8
3. 乾燥	8
4. 製粉	9
5. 篩粉	9
6. 包裝	9
第四章 酸性白土之成分及本質	10
1. 成分	10
2. 本質	11
第五章 酸性白土之性質	14
第一節 物理的性質	14
1. 色	14
2. 臭氣	14
3. 硬度	14
4. 可塑性	14
5. 細度	14

6. 比重	15
7. 沈澱狀態	15
第二節 物理化學的性質	15
1. 電泳動	15
2. 電滲透	15
3. 蒸氣壓之測定	15
4. 凝固	15
5. 吸附現象	16
6. 超顯微鏡試驗	16
7. 對於水之吸濕熱	16
8. 對於松節油之反應熱	16
9. 用熱天平測定白土水分	16
10. X射線之研究	16
第六章 酸性白土之作用	18
第一節 吸附作用	18
1. 酸性反應	18
2. 脫色作用	20
3. 吸濕、吸氣作用	20
4. 維生素B之吸取作用	20
第二節 觸媒作用	20
1. 對於松節油之作用	20
2. 脫水作用	21
3. 乙炔之聚合作用	21
4. 分解作用	21
5. 水解作用	22
6. 中性鹽分解作用	22
7. 對於維生素A或肝油之呈色反應	22
8. 胡蘿蔔色素	22
第七章 酸性白土之用途	23
1. 石油工業上之應用	23
2. 對於頁岩油工業之應用	24
3. 對於油類工業之應用	25

4. 作乾燥劑之應用	25
5. 作醫藥之應用	25
6. 作洗淨劑之應用	25
7. 作觸媒之應用	23
8. 清除水中之雜質	26
9. 作溶液澄清劑之應用	26
10. 鑑別食品之應用	27
11. 脫脂作用	27
12. 其他用途	27
第八章 日本活性白土	28
第九章 工業的試驗法	30
1. 脫色力試驗	30
2. 活性白土之酸度測定	30
3. 吸油值	31
4. 水分	31
第十章 酸性白土與石油成因說	32
第二篇 活性炭	35
第一章 沿革、分類及名稱	35
1. 沿革	35
2. 分類	35
3. 名稱	37
第二章 活性化之理論	38
第三章 製造法	40
1. 動物性活性炭製造法	40
2. 植物性活性炭製造法	40
第四章 活性炭製造之裝置	43
1. 小型之炭化裝置	43
2. 水平式釜裝置	43
3. 垂直式釜裝置	44
4. 吹送空氣或水蒸氣之活性化釜	44

第五章 活性炭之成分及組成	47
1. 脫色用炭	47
2. 吸收氣體用炭	49
3. 藥用炭	49
第六章 活性炭之物理的性質	51
1. 顯微鏡的試驗	51
2. X射線觀察	52
3. 粒度	52
4. 硬度	53
5. 真比重	53
6. 視比重	54
7. 粗鬆度	55
8. 粒子大小	55
9. 表面積	55
10. 電的性質	56
11. 對於熱之性質	56
第七章 活性炭之作用	57
1. 吸濕熱	57
2. 吸附作用	58
3. 觸媒作用	62
第八章 活性炭之用途	64
1. 總說	64
2. 粉末活性炭之用途	64
3. 粒狀活性炭之用途	65
第九章 活性炭試驗法	68
1. 總說	68
2. 活性炭評價法	68
3. 精用炭之評價法	69
4. 防毒氣用炭之試驗法	69
5. 藥用炭試驗法	70
6. 吸附量之測定	70
第十章 參考文獻	72

酸性白土及活性炭

緒 言

二十世紀之化學所以有長足之進步者，因膠體化學之發達也。膠體物質所具之接觸作用頗為微妙。以吾人今日之智力尙未能探究及說明其深奧。接觸作用實起因於膠體物質之廣大表面所蓄積之表面能之作用。因此增加化學反應之機會，促進反應速度，可以在反應上之平衡恆數增至數百乃至數千倍。特別限於氣體反應，此現象更為明顯。一般最常用之觸媒兼吸附劑者有次舉數種。

(1) 酸性白土、漂布土 (fuller's earth)、富羅利達土 (Florida earth) 等之天然產二氧化矽化合物。

(2) 活性白土 (日本活性白土、德國活性白土、美國酸性黏土等之既活性化者)。

(3) 矽氧凝膠 (silica-gel)、礬土 (alumina)、氧化鐵等。

(4) 骨炭及活性炭。

近時在學術界尙有足令人驚歎者，即為物理學之進步。在實驗上既證明各元素之互相變換，更進一步，且欲闡明其內部之物理的及力學的結構。與物理學之進步相關聯，在化學界之吸附現象及觸媒化學之研究益見需要。此等研究，即以上述作普通觸媒或吸附劑之酸性白土、矽氧凝膠、礬土或活性炭之研究為其先驅；並且此等觸媒或吸附劑之研究，

遂作成各種合成化學之基礎。根據上述理由，今專就其中之代表者酸性白土與活性炭而論述之。

第一篇 酸性白土

第一章 名稱及特性

酸性白土 (Japanese acid clay) 產於日本新瀉縣之北蒲原郡，故日本學者名之為蒲原黏土 (Kanbarite)。經後來之調查，此種黏土在日本產地之分布甚廣，特別為日本之東北地方。此種黏土之成因、性質、用途諸點完全與普通黏土不同。原著者曾用石蕊試驗此黏土，石蕊即變為紅色。又將此黏土加入於中性鹽溶液中而攪拌之，察其濾液，亦呈酸性。故稱之為酸性白土。

原來礦物或岩石之粉末能使藍色石蕊變為紅色，在從來之學者皆未想像及之也（其不含遊離酸者）。即在鄧那 (Dana) 之礦物學書及其他文獻中，亦毫無關於此類之記載。在岩石學方面固有酸性岩、鹼性岩等之分類命名，但此乃以二氧化矽 (SiO_2) 含量之多少為原因，並非謂酸性岩石之粉末能使藍色石蕊為紅色也。原著者最初由實驗證明蒲原黏土可以變藍色石蕊為紅色之時，躊躇不敢發表，最後始確信及尊重其實驗結果而發表之，由是作更進一步之探求。在當時一般學者皆以原著者之研究報告為不值一顧，且謂蒲原黏土之所以呈此種酸性現象，乃由於其中附着有硫酸或磷酸等遊離酸，因洗滌不完全，故呈酸性反應也。其後原著者又以吸附作用解釋此種現象，並用赫謨霍爾茲氏 (Helmholtz) 之二重層理論說明之。由是始漸次獲得世人之注意。在今日雖有種種關於此黏土呈酸性反應之理論，但原著者所命名之酸性白土固與遊離酸全無關係，則可斷言。酸性白土乃因此項白土與中性鹽溶

液相作用，其在溶液中可以形成遊離酸而命名者也。在另一方面酸性白土之二氧化矽對於礬土(Al_2O_3)之比大於其他黏土或陶土類，此點希望讀者須深加注意也。

酸性白土究為何物，最初略記其性質似較便於讀者之研究。

(1) 生土之切口一般似木蠟之光滑，又用小刀削生土，如削極乾燥堅實之蠟肉。

(2) 多量存在之時，呈淡黃色。純白色者甚少。亦有呈桃紅色者。

(3) 將其乾土小塊投於盛水之玻璃盅內，立即看見其吸收水分而崩壞，又乏可塑性(plastic)。

(4) 將白土粉末置於蒸發皿中而乾燥之，因加熱之進展，其內部之水亦漸次逸散。此時之狀態有如噴火孔之噴煙也。

(5) 洗滌油垢之力極強，故適於洗手及毛髮。

(6) 作成色素之稀薄液，特別為鹼性色素之稀薄液。投白土於此液中而振盪之，然後靜置之，則色素為所吸收，化為無色之液。

(7) 生土之表面若滴以藍色之石蕊液，即在該部分變為紅色。又將乾燥白土粉末置於藍色石蕊紙上，滴下一二滴之水，則粉末與石蕊紙相接觸之部分亦變為紅色。

(8) 若加白土於氯化鉀溶液(食鹽水亦可)中而攪拌之，再加濾過，此時濾液中有鹽酸之生成，故呈酸性反應。普通之黏土或陶土則無此現象。

(9) 將乾燥白土粉末加入魚肝油之中，則白土呈美藍色而沉降，此為酸性白土之特徵。因魚肝油中含有維生素A也。

(10) 對於油及動植物油脂之色，其脫色力甚強。此可與第(6)項同時實驗。

以上僅略舉其極顯而易見之性質而已。

第二章 地質及成因

1. 產出狀態 此與普通之黏土相同，有兩種產狀，一為原生白土 (residual clay)，一為漂積白土 (transported clay)。但大多數皆作前者之產狀。作漂積白土而產出者甚罕。即酸性白土罕有成層狀者。今試就日本新潟縣北蒲原郡之地質以說明酸性白土之成因。

如第 1 圖所示，白土之礫床產出於石英粗面岩 (liparite) 與第三紀

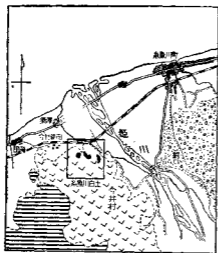


第 1 圖 日本新潟縣北蒲原郡酸性白土產地地質圖

層之接觸點附近。最可注意者即在產地附近產有無斑晶之石英粗面岩

及玄武岩也。

2. 成因 一般推定酸性白土之生成實以石英粗面岩之噴出為其根源。日本東北地方，石英粗面岩之噴出時代為第三紀之中新世(miocene)。故白土之生成當在此時代以後。酸性白土之存在地帶實與石英粗面岩之存在地帶有密切之關係。此一覽地質圖即可瞭然。岩漿貫穿第三紀層面形成石英粗面岩，同時亦得想像其有熱泉之噴發。岩漿最初受高壓作用，且保有高熱，其後漸次冷卻，壓力亦愈減小，故其應結晶者即依其成分之性質，逐次結晶而出。此時石英粗面岩之一成分礦物鈉長石



第2圖 新潟縣四頸城郡內酸性白土產地地質圖

皆可為研究酸性白土成因之參考。今試假想熱蒸氣、二氧化碳及鹽酸氣等與鈉長石相作用，則可以生成某種含水矽酸化合物與非晶質二氧化

與熱水相作用，形成一種之矽酸化合物與矽氧膠凝體之複合物，是即酸性白土之前身。總而言之，酸性白土之生成乃由於岩漿分化作用、熱氣作用、及化學的沉澱作用等相綜錯之結果。石英粗面岩之主要成分礦物為鈉長石、石英及雲母。據各處之實地調查結果，凡鈉長石之分部皆變為酸性白土。

產地內或其附近，尚產出有帶狀流紋岩、微粒硫化鐵、玉髓、蛋白石等，

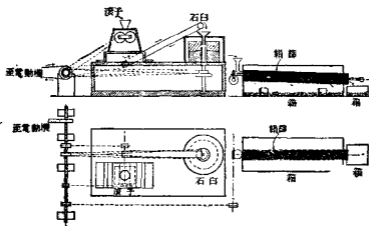
第三章 酸性白土之製造法

酸性白土之採掘及製造法極為簡單。即有(1)採掘原土，(2)選土，(3)乾燥，(4)製粉，(5)篩粉，(6)包裝等順序。

1. 採掘原土 通例用鍬或鋤除去其表土，單採集白土之部分。

2. 選土 白土通例以板塊狀而產出，有時混雜有砂質黏土及碎礫等。白土中常雜有微粒之石英。須除去此等夾雜物，單選其良質者輸送之於製粉工廠。

3. 乾燥 生土通例含有40~50%之水分，須乾燥之至10~15%之含水為適宜。乾燥用器為長方形之角鍋，由5×10尺之鐵板反折其四邊，作成3~4寸之邊壁而構成之淺鍋也。將白土粉均等薄敷於鍋內全面，立即加熱而乾燥之即可。間有工廠亦用旋轉式圓筒狀乾燥器者。又有工廠則行電熱乾燥者。



第8圖 酸性白土製粉裝置

4. 製粉 此時使用轆子與石臼。最初以鐵製轆子碾至小豆粒之大小，其次則用直徑三尺五寸或四尺之石臼研磨之成爲粉末。又有用鐵製製粉機以代石臼之用者。

5. 篩粉 此乃附屬於石臼或製粉機之用器。其後設有張嵌絹絲之圓筒篩者。篩孔與 1600 cm^2 相當。能通過此絹篩者即爲製品。

6. 包裝 通例先裝入紙袋，然後再入於大米袋之中。每大袋重 20×8.28 磅，向南洋方面輸出者爲二倍之包裝，每十三大袋半爲一噸。近來有用水泥袋者，每袋重量爲 25 kg 。第 3 圖爲製粉裝置說明圖。

第四章 酸性白土之成分及本質

1. 成分 集取產地不同之數十種酸性白土，行定量分析，結果如次表所示。但試品皆以 105°C . 之溫度，在電極溫槽中乾燥至三小時之久者也。

酸性白土之平均成分

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	灼熱減量	合計%
70.94	18.84	3.44	1.04	2.12	2.07	0.84	6.09	100.88

又市售品之定量分析結果亦略與原土在實驗室中所分析之結果一致。總而言之，酸性白土之成分大體如次。

二氧化矽 (SiO_2)	60~75%
礬土 (Al_2O_3)	12~18%
氧化鐵及其他合計	5~10%
灼熱減量	5~10%

但普通之黏土或陶土所含之二氧化矽為 55%，礬土為 80% 內外。今假定普通之黏土或陶土含有多量之矽及其他夾雜物，則其定量分析結果當與酸性白土略相同。故僅藉黏土類之定量分析結果頗難辨別其為普通黏土，抑為酸性白土，必須參考其他特性始能決定也。

據定量分析，其可以作酸性白土之特徵者：(1) 二氧化矽之含量甚多，礬土之含量甚少；(2) 灼熱減量甚大，即化合水分甚多。又其所含二氧化矽與普通之黏土或陶土所含者不同，大部分為非晶質含水二氧化矽凝膠體，因其在鹼中之可溶性甚大，故容易推知也。又灼熱減量之大必係起因於其所含矽酸鋁及二氧化矽皆含多量之化合水。

2. 本質 當說明酸性白土之本質之先，試列舉黏土類之綜合的化學成分，但此中尚有未成立黏土礦物者，表中之化學式為便宜上之化學式。通例視作矽酸鋁。但近來有一部分學者謂此等黏土類為一種之複合酸即鋁矽酸(alumino-silicic acid)也。

黏土類之化學成分

名稱	綜合化學式	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	H ₂ O%	合計
kaolinite	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	46.5	39.6	14.0	100
halloysite	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O+aq.	43.5	36.9	19.6	100
newtonite	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·5H ₂ O	38.5	32.7	28.8	100
eimolite	2Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·5H ₂ O	63.4	23.9	12.7	100
montmorillonite	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O+aq.	42.3	19.2	38.5	100
phorophyllite	Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·H ₂ O	66.7	28.3	5.0	100
allophane	Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·5H ₂ O	23.8	40.5	35.7	100
collyrite	2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·9H ₂ O	14.1	47.8	38.0	100
schröterite	8Al ₂ O ₃ ·3SiO ₂ ·3H ₂ O	11.7	53.1	35.2	100
酸性白土	Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·3H ₂ O	72.4	20.4	7.2	100

原著者推定白土之綜合化學式為 Al₂O₃·6SiO₂·3H₂O，但非一化合物，乃 Al₂O₃·4SiO₂·H₂O 之矽酸鹽與 2(SiO₂·H₂O) 之非品質二氧化矽之特殊吸附物質，或複合物質。兩者皆為凝膠體，及作一種特殊之結合狀態兩點，似即為白土所以特有多數作用之原因。即推定酸性白土乃含水矽酸鋁(非品質)與含水二氧化矽(非品質)之一種特別狀態而結合之複合物質也。但今日既判明上記之含水矽酸鋁實為結晶物質。

日本磯部甫渡邊得之助兩氏以 X 射線檢查蒲原黏土由週折線示明其為結晶質，因斷定酸性白土乃由單一物質而成立之黏土礦物(結晶物質)。但兩氏僅就一種試品加以試驗，且唯藉 X 射線之觀察結果為論斷。至一般白土是否皆屬結晶質，則尚屬疑問也。

又龜山直人與岡俊平兩氏採取產地不同之三種白土，用X射線檢查之，亦表示其為結晶質物質，因斷定此現象並非起因於酸性白土中之夾雜物，乃起因於構成酸性白土質量之大部分之本質；結果(A)假定其本質為一種矽酸鋁之微結晶粒，且更進一步假定此矽酸鋁之示性式為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以說明白土之既知諸性質。酸性白土之化學成分可視為以 H_2O 代替鈉長石 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 中之 Na_2O 而形成之礦物也。

最近山本研一氏從多方面努力於闡明酸性白土之本質，利用白土在鹼中之可溶性，既確實證明白土中有非晶質二氧化矽之存在。既除去此非晶質二氧化矽之矽酸鋁化學成分，大體為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。又說明由X射線所判明為結晶之物質，實起因於上舉之 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。至酸性白土之綜合化學式則為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。並說明其本質如次。

酸性白土乃含水矽酸鋁(晶質)與含水二氧化矽(非晶質)，以一種特別狀態而結合之複合物也。

山本研一氏之說似最可信。原著者以白土之綜合化學式為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，而山本氏則訂正為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。又原著者以矽酸鋁為非晶質，而山本氏則由X射線之檢驗判定其為結晶質。在黏土中分布甚廣之微晶高嶺石(montmorillonite)，其化學成分為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ，亦與白土相近似。

山本氏曾取數十種之黏土類檢驗其X射線之週折線，今試揭其重要者以供參考。

今試述原著者之考察，白土乃由含水矽酸鋁與含水二氧化矽所構成。此兩者有如成因項中所述，直接由斜長石變化而成。又後者亦由矽酸鈉受酸之作用而形成者。

有一部分之學者謂含水矽酸鋁實為一種之複合酸，其表示式如次。

含水矽酸鋁	化學式	從來之綜合式
kaolinite	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
phorophyrite	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
halloysité	$\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

今若以酸性白土中之主成分含水矽酸鋁之示性式為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，則作複合酸之式應為 $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 。又其示性式若為 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，則複合酸之式應為 $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \rangle \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。原著者在數年前曾推定白土成分中有 $(\text{OH})_2$ 之存在，因提出推定結構式，此由於白土與二氧化矽凝膠體或礬土凝膠體略有同樣之作用。將白土熱之至 500°C ，其所失去之水分似即為 $(\text{OH})_2$ 之水分，而在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 所放散之水分則似屬含水二氧化矽之水也。

第五章 酸性白土之性質

第一節 物理的性質

1. 色 今日在各工場所採掘製造之原料白土之大多數為淡黃色，但同屬淡黃色亦有種種之色彩。若係熟練之技工則由色相可以鑑別其產地。又有桃紅、藍、綠等色澤者。若生土乾燥之後，則表面變為白色，與普通之陶土無異。

2. 臭氣 將白土投於沸騰之水中，即發出特殊之臭氣。灼熱之，則白土無此種臭氣。因其賦有此種臭氣，故多不用之於食用油脂之脫色精製。此時若加灼熱，則可去其臭氣，然後用之。

3. 硬度 生土一般為軟質，外觀似木蠟，以小刀削之其剖面光滑，且有光澤。在生土內部夾有點點之微晶質之砂者，不適於用作原料，故須選擇與肥皂同樣有均一成分之白土為原料。

4. 可塑性 白土與黏性土不同，缺乏可塑性。若投既乾燥之原土一小塊於水中，立即崩壞。此因其毛細管引力及吸收力極強之故也。但投之於石油中則不崩壞。

5. 細度 白土由微細均一之粒子而成立。此由簡單之篩粉試驗即

酸性白土細度表

商品	1000~4900 孔/cm. ²	4900~8400 孔/cm. ²	8400~10000 孔/cm. ²	10000 孔以上/cm. ²	計
A	10.9%	8.6%	12.7%	58.8%	100
B	10.9	7.9	11.8	69.4	100
C	9.1	5.8	6.9	78.2	100
D	22.9	7.4	8.9	60.8	100

可以測知之。又在超顯微鏡(*ultra microscope*)下檢查之，知其粒子之半徑大體屬於 $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ cm. 之範圍。又市售之白土細度其70%以上皆屬10000孔/cm.²以下之範圍也。

6. 比重 原著者及其他研究者測知白土之比重為2.7~2.9。據最近山本研一氏之測定，則為2.4~2.6。

7. 沈澱狀態 石油類之脫色及精製，多使用酸性白土。此時必須檢查其沈澱狀態。若為優良之白土，此時之狀態恰與鉛鹽或鐵鹽溶液中滴有氨液時之氫氧化鉛或氫氧化鐵作絮狀而沈澱之狀態相同。其沈降速度較之其他黏土類為速。上部之液則立即澄清。此點亦與普通之黏土有別也。

第二節 物理化學的性質

1. 電泳動 當白土粉末浮游於水中之時，若置之於電場中，則粉末在水中泳動，向陽極方向移動，即白土屬於陰性之溶膠體(sol)也。此點適與活性炭正相反對。

2. 電滲透 使用內滲透力測定器以實驗各種黏土類及白土類，測知酸性白土類較之其他黏土滲透度為最大。

3. 蒸氣壓之測定 用測壓計在低溫度測定其氣壓時，白土之蒸氣壓一般較之普通黏土者為高。

4. 凝固 使白土保持其懸濁狀態，加以電解質時，可以促進白土之沈澱。此當係起因於白土之電荷為陰性。故白土吸收陽離子而變化其電荷之結果。原來白土與其他黏土類不同，在水中容易沈降。此因白土本身含有多少電解物質(例如 NaCl)也。

5. 吸附現象 對於鹼性色素溶液、硫酸金雞納溶液、氯化鋇溶液等而檢查其吸附現象，皆與佛羅英都律希之吸附平衡式 (Freundlich's formula of adsorption) 相吻合。故知白土亦呈吸附現象。石油類、動植物油類之精製，即脫色及脫水作用等，亦完全起因於此種吸附現象也。

6. 超顯微鏡試驗 白土屬皆由極細之微粒子而成立，其小粒子之半徑大體屬於 $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ cm. 之範圍。煅燒至 300°C ., 其組織尚無大變化。煅燒至 500°C ., 則組織一變而失卻其粉雪狀構造，變為塊狀透明質。關於此項，山本研一氏既有詳細之研究報告。

7. 對於水之吸濕熱 酸性白土之吸濕熱一般甚高，在 100 cal./g. 以上，陶土及其他黏土則僅當此數之半。此適合於吸濕熱與表面積成正比之學說。

8. 對於松節油之反應熱 酸性白土屬較之陶土、脫色炭、二氧化矽凝膠體等其反應熱極高。此反應熱是否與白土之酸性度相比例，頗有趣之問題也。唯未見着手試驗耳。

9. 用熱天平測定白土水分 白土屬之加熱曲線與矽氧凝膠體或矽酸鋁凝膠體極相類似。其與陶土之加熱曲線則完全不同。總之，當提出白土之成因說時，此結果既足以證明白土為凝膠體物質也。

10. X射線之研究 關於此項，山本研一氏有詳細之研究報告。原著者以白土為非晶質。但自有X射線之研究，始知其為晶質物。山本氏謂此晶質實由於構成白土之一成分含水矽酸鋁 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 之存在。若謂白土全部皆為晶質則誤矣。故推定白土乃由晶質之矽酸鋁與非晶質之二氧化矽凝膠體所構成。又由X射線之研究，測定酸性白土實與英國之漂布土及與德國活性白土之原土完全為同物也。



(1) 日本系魚川白土(粉末)
約300倍



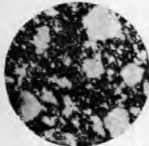
(2) 日本系魚川白土(斷面)
約300倍



(3) 今坂白土(斷面)
約300倍



(4) Tonsil(粉末)
(德國活性土)
約300倍



(5) Frankonit S. (粉末)
(德國活性土原料土)
約300倍



(6) Ciarn(粉末)
(德國活性土)
約300倍

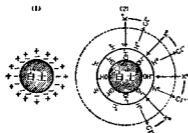
第4圖 酸性白土顯微鏡照片

第六章 酸性白土之作用

第一節 吸附作用

1. 酸性反應 用石蕊紙試驗酸性白土，測定其呈酸性反應，既如前述。又將白土粉末投入於藍色石蕊液中，白色粉末即變為紅色。又將白土粉末投於鹼性色素溶液中，亦與染羊毛及絹絲之時相同，白土被染色而染液漸次變化為酸性。原著者主張絹絲或羊毛纖維之易染鹼性色素之理論與白土在同液中之染色理論，完全屬於同一作用。又將酸性白土添加於氯化鉀一類之中性鹽溶液中，測知其濾液亦呈酸性反應。此等現象當歸之於酸性白土之吸附力甚強之原因，故主張白土呈酸性反應之主因完全為吸附作用之學說。如前所述，藉物理化學的研究，推定白土為一種之酸性凝膠體。今白土若浮游於水溶液中，則白土具有(-)電荷，水則具有(+)電荷。鹼性色素或中性鹽可以視作 $R-Cl$ 。白土則為吸附物質。此時可作下述之說明。即在吸附媒之表面，成立赫謨霍爾茲氏(Helmholtz)之二重層。在此層上，水分離為 H 離子與 OH 離子而

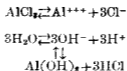
存在。今示 KCl 溶液之例，則如第 5 圖所示。



第 5 圖

一般言之， R 吸附於白土表面成為 ROH 。 H 則與 Cl 相化合，變為 HCl 。此 HCl 與白土相作用，白土中之 Al 與 Cl 相化合，而生成 $AlCl_3$ 。此 $AlCl_3$ 又因水解而形成 $Al(OH)_3$ ，與 HCl 。即濾液之所以

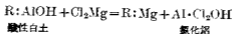
呈酸性反應者，以由 $AlCl_3$ 之水解所生成之 HCl 為原因也。其化學式如次。



加白土於鹼性色素溶液中，濾液漸次化為酸性，亦可以上述理由說明之。

據龜山直人氏之說，則假定酸性白土為矽酸鋁，加入 KCl 之時，先吸取 K ，因吸取 K 較之吸取 Cl 可以在其表面形成更高度之不溶解性物質也。

關於呈酸性反應之理論尚有磯部甫氏等之自己酸性說。即酸性白土之所以呈酸性反應之原因，乃因白土本身有極強之吸附力，吸取有微量之酸及酸性鹽故也。此外又有岡澤鶴治氏之鹼交換說，即添加白土於 $NaCl$ 、 KCl 、 $MgCl_2$ 等中性鹽類之溶液中時，其溶液呈酸性反應。此現象乃起因於次舉之交換反應。



此時所生成之氯化鋁若起水解，即生成鹽酸。故濾液呈酸性。總之，呈酸性反應之理論大體為(1)吸附說，(2)鹼交換說，(3)自己酸性說之三者。據田中芳雄、桑田勉兩氏之研究，白土對於鹼性及陰性原子表示極強之吸附力，即對於水或醇之 OH 起選擇吸附作用。

土壤有呈酸性者。所謂瘠土不適於種植，特稱之為酸性土壤。關於土壤呈酸性之理論，亦與白土同樣，計有三種之說，成為研究者間議論之焦點。原著者謂：酸性土壤與酸性白土之分布有地方的關係，其理論可以應用白土之理論為說明。酸性白土、酸性土壤及絹絲羊毛等之纖維

三者，對於色素或中性鹽溶液皆呈同一之現象。其吸附力雖有強弱之差，但其理由則同一也。

2. 脫色作用 白土從色素溶液吸取色素之力甚強。又有除去油脂及石油類等色素之作用。此種脫色作用實與木炭、骨炭、活性炭、二氧化矽凝膠體等之脫色作用相同。其主要原因仍為吸附作用。

3. 吸濕、吸氣作用 白土從空氣吸取濕氣之力甚強。又適用於吸收天然煤氣中所含之汽油。此外亦可以吸取空氣中之黴菌類。此等皆起因於吸附作用也。此項作用亦與活性炭及矽氧凝膠體之作用完全相同。

4. 維生素B之吸取作用 白土吸取維生素B之力亦甚強。日本衣笠豐氏用酸性白土從米糠之浸出液，吸取其中所含之有效成分，然後再從白土析出此等成分，既見成功。此時之白土作用完全與礬土相同。又大嶽了氏應用酸性白土既決定維生素B之結構式。

第二節 觸媒作用

1. 對於松節油之作用 原著者曾加酸性白土於松節油中而乾餾之，得石油煙類。當添加之際，發生極高之熱。此由於聚合作用而發生者也。松節油最初起聚合作用，變為倍半萜類 (sesqui terpenes, $C_{15}H_{24}$) 及多萜類 ($C_{10}H_{16}$)₂ 等。此等萜類分解之後，遂形成石油煙類。松脂及硬脂酸亦同樣可以變為石油煙類。含有多量樹脂及油母 (kerogen) 之褐煤，若添加白土行低溫乾餾，則在低溫度此等物質可以形成石油煙類。此時白土具有觸媒之作用。田中芳雄與桑田勉兩氏使鹽酸氣通過松節油中以製造氫氯化蒎 (pinene hydrochloride) 時，若添加少許之白土則可以激增其收量。此時白土表示純粹之觸媒作用，與矽氧凝膠體之作用完全相同。最近據桑田勉氏之報告，藉白土之觸媒作用可以促成蒎 (camphane) 之聚合機構。蒎在其雙鍵結合之部分為白土所吸收，因在

兩者間起類似加成化合物之結合作用，故促進聚合。

2. 脫水作用 在反應管中充填粒狀酸性白土，且加熱至適當之溫度，然後使酒精蒸氣通過此反應管。當其蒸氣凝縮時，遂生成醚。此即表示白土之接觸脫水作用也。若增加其加熱度，則酒精蒸氣全部變化為乙烯氣體。又醋酸蒸氣與戊醇蒸氣相混合，使用與上述同樣之裝置，並適當加熱，遂生成醋酸戊酯 (amyl acetate)。其次將氨氣與醋酸蒸氣相混，施以同上之試驗，則生成醋酸腈 (nitrile acetate)。此亦由於觸媒脫水作用也。此時白土之作用完全與礬土及矽氧凝膠體之作用相同。

3. 乙炔之聚合作用 將乙炔加熱至適當溫度，使通過充填有酸性白土之反應管，此時乙炔起聚合作用而生成苯。若混合適量之乙炔與氫而使用之，則可以構成石油烴類。此時之白土作用亦完全等於礬土及矽氧凝膠體之作用也。

4. 分解作用 (cracking) 混合當量以上之白土於油脂類中而乾縮之，亦可以作成石油烴類。即人造石油之一製法也。將樹脂加以同樣之處理，亦可製得石油。此等現象與在加壓之下蒸餾油脂或樹脂之例相同。將重質油或石蠟加以同樣之處理，即分解而生成輕質汽油。總而言之，當考察此等例時，可以知添加白土之常壓乾縮，實與加壓蒸餾有同樣之結果。添加 5~10% 之 Al_2Cl_3 於油脂或重油中，可以使之分解，是為麥克愛氏之方法。在此一點白土與 Al_2Cl_3 有同一作用。唯兩者之間有強弱之差而已。

據田中芳雄與小林良之助兩氏之研究報告，在高溫度(200°C.)，行油脂類之高壓加氫時，在反應媒質中與加氫之觸媒同時添加酸性白土，可以促進油脂之加氫及其分解。白土一類之吸附性物質能均等吸附魚油之主成分不飽和甘油酯(glyceride)而減小其雙鍵結合力，並使活性化氫容易添加，同時亦減小甘油基與脂肪酸基之結合力，而促進水解云。

5. 水解作用 添加少量之白土於油脂中並加熱，可引起水解作用而增加多少之酸值。蛋白質亦同。此外兼具澱粉糖化作用及蔗糖轉化作用等。此等作用雖有強弱之差，但與稀薄酸及糖化酵素之作用相類似。

6. 中性鹽分解作用 混和食鹽與白土而加熱，即發生氯化氫氣，凝縮之後成為鹽酸。此時若使水蒸氣通過其中，則分解更速，似呈一種觸媒的作用。此時白土之作用與強硫酸相似也。

7. 對於維生素 A 或肝油之呈色反應 將乾燥白土添加於維生素 A 或肝油中，則白土呈美藍色。此時之作用似為縮合或脫水作用。此反應則與強硫酸、無水氯化鋅等相同。故原著者曾提倡以酸性白土為鑑別維生素 A 含量之藥品。

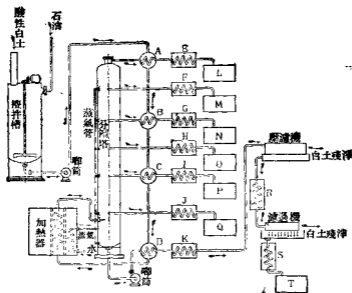
8. 胡蘿蘆色素 由胡蘿蘆製取其色素 (carotin) 溶液，而加乾燥白土於其中，則白土呈美青色。此種反應似暗示胡蘿蘆色素與維生素 A 有某種之關係。此時之白土作用似為聚合作用。以白土試驗棕櫚油亦呈同樣之色澤，當係含有同樣之色素也。

第七章 酸性白土之用途

酸性白土之用途至爲廣泛。但其應用最多之方面仍爲化學工業。此外在製藥工業及農藥工業亦多應用之。

1. 石油工業上之應用 現今酸性白土生產量之90%皆耗費於石油工業方面。其主要之應用：(a)汽油、燈油、輕油、潤滑油、石蠟及礦脂等之脫硫脫色及精製。(b)藥用石油脂(petrolatum)之製造。(c)潤滑油、變壓器油之收回。(d)重質油之分解。(e)人造石油之製造。(f)由天然煤氣採收汽油等。此中(d)與(e)在今日工業上尙未見實行。關於(a)、(b)、(c)等之脫色精製等工業利用酸性白土之法有二：(1)爲濾過法(filtration process)，(2)爲混合攪拌法，一名接觸法(contact process)。前者通常在直立之圓筒內充填粒狀白土而再三流通濾過其原料。石蠟機械油等多採用此方法。後者則使用粉末之酸性白土添加於油中而攪勻之，靜置相當時間後，排去其沈降白土，收取其上面之清油，或濾過之而收取其濾油。

近來在英美諸國亦已完成其利用白土以精製油之裝置，故白土之應用日見盛行。今日漸次傾向於接觸法之採用矣。又從來之方法爲間歇的，至今日則爲連續的方法。即添加白土粉末於油中而混和攪勻之，再使用強力之唧筒使壓濾機濾過之。最近在美國發表有一種應用裝置，其大要如第6圖所示。最初混合石油與白土入於管鑪器中而加熱，遂發生油蒸氣，使在分餾塔中分餾後，各通過白土層，遂成爲精製品。(d)酸性白土有分解重質油之能力。添加二三倍之白土於重質油中而乾餾之，遂生成輕質汽油分。(f)若添加二倍之白土於魚油、其他動物油脂、松節油、樹脂、化石樹脂(copal)等之中而乾餾之，可得人造石油。(e)由天



第6圖 酸性白土混合石油精製裝置

A;B,C,D 換熱器。E,F,G,H,I,J,K,R,S 冷卻器。L,M,N,O,P,Q 受器。T 圓筒狀貯槽。

然煤氣可用白土吸取以製取汽油。

若以除去汽油中及其他所含硫分爲目的，則使此等油蒸氣通過充填有粒狀酸性白土之塔內即可。又從既使用之廢棄白土收回其中所含油類之方法，亦既見有多數之專利法，茲從省略。

2. 對於頁岩油工業之應用 各地所產之頁岩油多具有一種激烈之臭氣。因含有多量之不飽和烴及硫，且含有酸性油及鹼性油。據原著者之研究，先除去其中之酸性油及鹼性油，然後添加白土而乾餾之，可以得良質之石油。又田中芳雄氏謂當蒸餾頁岩油之際，若加適量之白土則可以除去妨害頁岩油中石蠟結晶之物質，而獲得甚優之結果。由頁岩重油製取石蠟，須使用多量之粒狀酸性白土。在將來必多藉接觸法而採用粉末白土或活性白土也。

3. 對於油脂工業之應用 在植物油方面有佳油、亞麻仁油、桐油、大豆油、醬油之油、棉子油、胡麻油、菜油、花生油、椿油、茶油、蓖麻子油等。在動物油方面有魚油、鯨油、鰵油、牛奶油、羊毛脂、脂肪酸等。酸性白土對於此等油類之脫色作用頗有效果。經多人之實驗，既告成功也。現今酸性白土在硬化油工業上實為不可缺少之必需品，因可以預先除去觸媒毒素等。大豆油之精製，從前曾使用酸性白土，惟今日則已不見採用。應用酸性白土之方法以前述之連續式接觸法為宜。最近在市場上因有活性白土之出現，漸次取酸性白土之地位而代之矣。

4. 作乾燥劑之應用 日本理化研究所之吸附劑 Adsol 乃以酸性白土為原料之製品，一種吸濕乾燥劑也。其用途甚廣。例如在紡績工廠、照相軟片工廠、養蠶室、電話交換室、演劇場、交易所、及其他工廠皆使用之。又一般常應用之於食料品、醫藥品、皮裘類等之防濕劑。日本某公司所製造之乾燥劑 Adoline，則似為酸性白土與氯化鈣之混合物。

5. 作醫藥之應用 日本所製之 Adosorpin 乃一種精製之酸性白土，為胃酸過多症之藥品，有吸收治療之作用。又有一種稱為 Orizantin 者，其製造時，亦使用酸性白土。更有一種稱為 Abery 者，乃用酸性白土吸取米糖中之有效成分，然後分離之而製成之藥品也。又在學術之研究上應用酸性白土為吸附劑之方法甚為重要。日本大嶽了氏亦利用酸性白土以吸取維生素 B 而精製之，獲得其結晶，因決定其結構及分子式。

白土吸取生物鹼 (alkaloid) 之力甚強，故可利用之為一種解毒劑。日本東京衛生試驗所曾應用酸性白土以吸回鹽酸嗎啡，又利用之為炎症治療藥。

6. 作洗淨劑之應用 因酸性白土之吸收力甚強，故適於除却油垢。某種肥皂粉乃在肥皂粉末中混和有酸性白土。當白土與肥皂相調合

之時，有一種中和遊離鹼之特徵。但肥皂表面不甚美觀。在歐、美有所謂漂布土肥皂，乃混有半數量之漂布土之製品也。又有在白土中添加芳香材料而即作為洗粉，出售於市場者。洗滌食器，亦有用酸性白土者。由廢脂肪油收回脂肪油時，亦用白土。此外酸性白土與長石粉相混合，可以製造一種摩擦玻璃之材料。

7. 作觸媒之應用 從乙炔合成苯，或由萘除去微量之硫等，須用酸性白土為觸媒。白土對於松節油之觸媒作用，在學術上為極有興趣之問題，學者之研究報告頗多。當吹送乾燥之氯化氫氣於松節油，製取氫氯化蒽時，若加以少量之白土，可以增加氫氯化蒽之收量，則既如前述。但在實際工業上，多用矽氧凝膠體而不用白土，因白土作觸媒之力過強也。又近時由田中芳雄等所發表加氫於潤滑油之精製法，乃在油中加氧化鎳或氧化銅為觸媒之外，再加少量之酸性白土以促進其反應，且在 300°C . 以下之溫度添加高壓氫也。

由酒精製造醚或乙烯，乃將酒精蒸氣加熱至適當之溫度，使通過充填有酸性白土之反應管即可。此製法亦極有趣，可注意也。

同樣處理戊醇蒸氣與醋酸蒸氣，可以簡單製造醋酸戊酯。又同樣處理氨氣與醋酸蒸氣，則可以製醋酸脲。即如前述皆由於酸性白土之觸媒脫水作用也。

8. 清除水中之雜質 濾水劑 Clarite 為日本理化研究所之製品，乃將高錳酸鉀定著於酸性白土表面之藥品。酸性白土吸取氮氣之力甚強，故適於吸取及除去水中之有機物。

9. 作溶液澄清劑之應用 當製造醋酸鈉、醋酸鉛等之無機鹽類結晶或製造解熱劑 Antifebrin 等有機藥品結晶時，常加白土於其母液中，使之脫色；且同時使其浮渣帶同沈澱而結晶，可以獲得良好之結果。又從不純之食鹽水製取結晶時，亦以同樣方法處理之即可。此外有使用

矽藻土爲糖液之澄清劑者。又有用骨炭或活性炭爲脫色劑者。若以酸性白土代替此等物質，似不適當。但又有人謂蜂蜜之精製有使用白土之可能。日本其他從甘蔗製造飴糖，亦用酸性白土爲脫色劑及澄清劑。在釀造方面亦已有應用酸性白土之實驗。此外醬油及種種酒類之脫色，及在染色工廠，釀造工廠中除去污水，亦有應用酸性白土之可能。唯現在尙未見實施耳。

10. 鑑別食品之應用 含有維生素A之油若與乾燥之酸性白土相作用，則白土呈美藍色，故可以白土鑑別肝油。又市售食品之維生素A含有量大體可適用白土以判定之。又胡蘿蔔或棕櫚油之色素 carotene 略與維生素A呈同樣之色澤反應。故原著者斷定胡蘿蔔色素與維生素A有密切之關係。在學術上頗有興趣之問題也。

11. 脫脂作用 日本有一種常食品名鯉節，乃用鯉魚肉製成極乾硬之食品也。製造鯉節之原料若脂肪過多，則不能製成優良之製品，唯無良法可以減除原料中之脂肪。其後應用酸性白土之吸收作用，加以實驗，成績甚佳，可以減少脂肪分至45~50%。至實行法乃在乾燥工程中塗布白土粉於該物體之上者數次，以脫除其中所浸潤之脂肪。據實驗結果，原具有28%之脂肪者，在處理後低減爲15%矣。

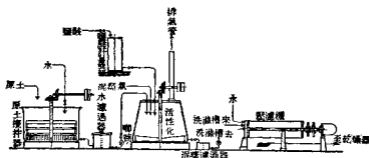
12. 其他用途 酸性白土除上述諸用途外，尙有製絨用，人造色素及墨水之脫色用，滑石代用粉，充填材料，研磨材料，泥白粉（化粧用），牙粉，糠漬添加劑等。

第八章 日本活性白土

用化學的方法，例如以酸或其他藥品處理白土，或用物理的方法，例如以電處理白土，皆可以增進白土之脫色力、吸收力。此等方法謂之活性化法 (activation)。由此方法所製成之白土，特稱之為活性白土 (activated clay)。今僅就日本酸性白土之活性化法略述之。

先將白土或與之相類似之黏土類 (或用原土，或製成乾燥粉末) 在常壓或高壓之下熱之至 90°C 。以上，其次混以 $0.5\sim 5$ 規定濃度之稀鹽酸，或加有少量硝酸之稀薄酸，在數小時之內，加熱攪勻之，然後以鹼溶液中和其殘餘之酸。又或不加中和，即濾過洗滌之。最後熱之至 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。俟其完全乾燥之後，篩取其粉末即可。

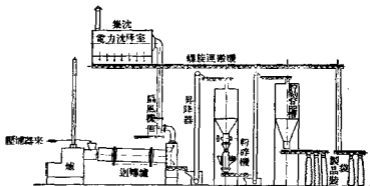
活性化製造裝置之說明如第 7 圖及第 8 圖所示。第 7 圖為活性化裝置，第 8 圖則為乾燥製粉裝置也。



第 7 圖 活性白土製造裝置(活性化)

關於活性化之理論，必須先明瞭上述白土之本質。若為簡單的說明，即不破壞本體而以酸除去其本體以外之夾雜物 (例如礬土、氧化鐵等) 之方法，故必須使用適當濃度之酸，以適當之溫度加熱至適當時間

之久也。



第8圖 活性土製造裝置(乾燥製粉)

從來以酸性白土為原料所製造之活性白土，其脫色力較之原白土為2~3倍。據原著者之研究，若選定適宜之酸性白土(因礬土之含量較多，不能製成良品質者)為原料，所製活性白土較之市售品效力大至五倍以上。

最近在德國製造有種種之活性白土，唯脫色力較之日本之活性白土稍遜，此並非製造方法不及日本，實因原料較劣也。檢驗其X射線透折線，幾完全與日本之酸性白土相同(參看第4圖)。

使用活性白土可以減小石油或脂油之損失量。又在工廠中有時苦於無法處置多量之廢棄白土，若用活性白土，則可以減小白土之廢棄量。假定活性白土之效力三倍於酸性白土，則運輸及包裝之費用至少可以減省一半。又可減小貯藏容積，甚為便利。將來活性白土之價格若日見低廉，則在脂油及其他物品之脫色工業上，活性白土之採用必盛也。

第九章 工業的試驗法

酸性白土或活性白土之工業的試驗法，一般選定次舉之諸方法：

1. 脫色力試驗 使用白土之石油或油脂工廠，須分別試驗兩種白土，而選擇其適宜者使用之。白土試品須加熱至同一之溫度而乾燥之。試油則取 15 c.c.，封入於容積 30 c.c.，徑約一厘米之試驗管中。此試驗管須備 10~20 個。白土試品則須分別稱量為 0.10 g.，0.25 g.，0.50 g.，0.75 g.，1.00 g.……等；投入前記試驗管中，用振盪機械正確振盪之至三十分鐘之久，然後靜置之，以比較其澄清之色，或用丟波斯克氏比色計 (Duboscq's colorimeter) 而讀取其色相即可。又甲、乙、丙……等數種之白土皆可用同方法比較其優劣。欲決定白土對於各種試油之實際的價值，此方法最為適當。但不能普遍的判斷白土之優劣耳。

原著者所選定之脫色試驗法，乃先調製試驗脫色用油，將 10 g. 之土灘青溶解於 31 g. 市售之 chester 燈油中而濾過之，即可。每個容積 30 c.c. 之試驗管中，裝入此種試油 15 c.c.，再加入 0.5~1.0 g. 之白土而密閉之，次用振盪機攪勻振盪之，至三十分鐘之久，然後以丟波斯克比色計測定其上部液之澄清度。以原液之濃度為單位，比較其脫色後之濃度可以算出對每一克白土之吸收量。吸收量之數字可視作脫色度而以之為比較值。

2. 活性白土之酸度測定 酸性白土通例不含有遊離酸，故無測定酸度之必要。但活性白土乃既經加酸處理者，若清洗法不完全，則將殘留酸於其中。因使用目的不同，有時須測定此殘酸之必要。今取試驗用之活性白土 100 g. 與蒸餾水 1000 g. 相混合而攪拌之，再加濾過，然後以 $N/100$ 規定 NaOH 溶液滴定其濾液，對於 100 g. 之白土，換算為

N/10 之規定 HCl, 若含有 10 c.c. 以上之酸, 則不適當。即以 HCl 表現酸含量, 規定以 0.036% 為限度。

3. 吸油值 原著者嘗提倡將塗料工業上之喀德那氏方法適用之於白土, 測定其吸油值, 以作參考。法將白土 5 克之粉末置於小型圓底之玻璃盅, 再用滴定管(burette)將試驗用之石油或油脂滴下於玻璃盅內, 每滴下一滴, 即振盪其玻璃盅。白土粉末遂與油相混變為湯餅之狀態。此湯餅狀物逐漸增大其形體, 白土粉末全部附着其上, 俟其表面因最後之一滴而達至發汗點(sweating point)時, 可判讀其既滴下之油量對於 100 g. 白土之此種滴下量, 是為吸油值, 可作種種之參考。

4. 水分 按照常法取白土 1~2 g. 入於恆溫槽中, 以 105°C. 之溫度乾燥之至二小時之久, 即以其減量為水分。

此外, 細度、沈澱狀態等亦有參考之必要, 茲從略焉。

第十章 酸性白土與石油成因說

添加酸性白土於魚油中而乾餾之，此時即在低溫度亦可以收得與天然石油同樣之烴類。又油田與白土產地有相當之關係。據此兩點，故有主張第三紀之石油生因當與酸性白土有關係。今先就地質學上之事實說明之如次。(1)油脈大體為與該地方海岸線平行之淺海相。(2)石油與鹽水常共同存在。(3)石油之生成期在第三紀之中新世(miocene)或鮮新世(pliocene)，當時之火山噴發極盛。(4)酸性白土之生成即在火山噴發之前後。(5)酸性白土產地附近發見有陶土、玉髓、蛋白石、火山碎屑岩、石英粗面岩、及玄武岩等。(6)油田地層序下部之黑色頁岩層為石油之胚胎基礎。(7)黑色頁岩層之下部為變岩，再下部為古生層及花崗岩。又在化學上則有次述之事實。即：(1)混加白土於魚油中，加熱蒸餾之，即得石油。(2)在鯨油之一種中含有稱為角鯨油素(squalene, $C_{30}H_{50}$)之烴類。(3)日本之石油含有高級脂肪酸。(4)酸性白土與黑色頁岩之X射線迴折線相類似，皆含有多量可溶解於鹼之二氧化矽。

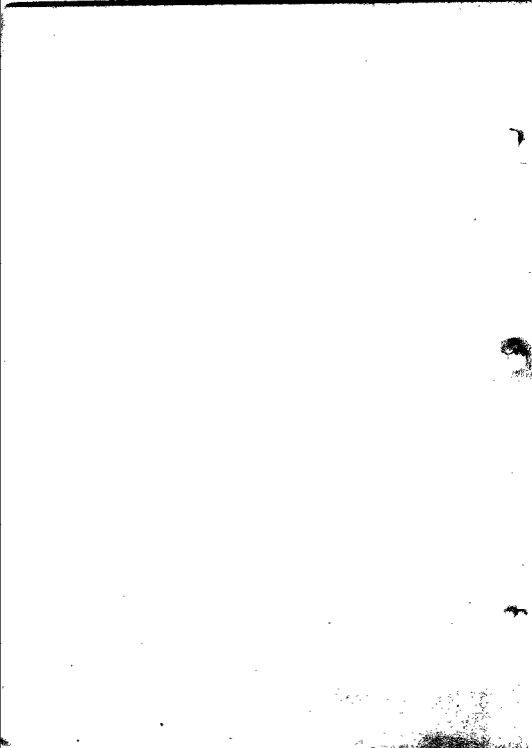
此外，原著者提倡浮油根原成因說，其大意如次。

魚類之集羣或自然死亡，或因海底火山之噴發而偶然死亡。但魚油既不腐敗，又不起分解作用，唯漂浮於海洋及海岸各處，而當時之地質時代正係火山噴發最盛之時期。其降灰或直接沈於海洋底，或沿汀線漸次堆積於海底。其中皆含有酸性白土。在沿岸地域因波浪而起一種淘汰作用。白土遂吸收魚油而堆積為地層。砂及凝灰質粗粒則堆積於距海岸較遠之處。且當時之地層逐漸沈降。即汀線由一時代之成層逐次退至其次段之成層。黑色頁岩之成層極厚，約3000~5000尺，其間須經過數千

萬年。每成立一汀線，其中白土即吸收魚油。故合計其量，為數甚巨。此等含有魚油之地層，受地壓地熱之作用後，容易分解而生成石油。此等石油沿成層之裂隙或斷層，達至適當之岩層下，在此岩層之下當為砂岩，因適於貯存石油也。此含油層即為今日之油座。

原來提倡魚油根源說之化學者頗不乏人。但地質學者多不承認此說。其所持反對理由有二：一為量的關係，一為在油田地層中甚缺乏魚類之化石。若依原著者之解說，則地質學者所抱疑點當可解決矣。

附記 以上僅就酸性白土而略記述其大要而已。此外尚有多數之問題，例如：(1)外國之酸性白土；(2)酸性白土與酸性土壤；(3)添加白土以行煤低溫乾餾法等之研究，各國學者之報告文獻極多，其詳細可參考原著者之專著『酸性白土』也。



第二篇 活性炭

第一章 沿革、分類及名稱

活性炭乃具有特殊之組織與性質之無定形碳物質也。由將有機物碳化而製造之，吸附力極強，且有觸媒作用。

1. 沿革 在十五世紀時代既知木炭具有吸附性，用以脫除污水之臭味及作澄清劑。1800年前後，在製糖工業上應用木炭，亦見成功。至1911年，菲格那氏(Figner)發見使用骨炭為糖液脫色劑，遠勝於水炭。木炭之脫色作用之研究一時遂陷於休止之狀態。後因第一次世界大戰勃發，為防備毒氣戰爭而製造防毒面具，一時需要大多量之吸附性木炭；於是木炭之研究再盛極一時。其研究結果之著名製品為植物性活性炭。即在製糖工業上在近年亦漸次以植物性脫色炭代替骨炭矣。因前者較之後者有數倍之脫色力，且容易收回之也。

在第一次世界大戰中，德國常撒布毒氣，故協約國方面極力講求所以防備毒氣之方法。研究結果，以椰殼(cocoa nut)所製之活性炭為最有效，因其吸收力甚大。自是以後，活性炭之研究完全注意於軍事上防毒面具之製造，而成為重要之毒氣吸收劑矣。

2. 分類 活性炭之主要者為動物性活性炭與植物性活性炭。活性炭又因原料或製造法不同而品質有大差別。動物性活性炭以牛骨、血或肉等為原料。植物性活性炭則以木材、食糖、澱粉、有機酸、纖維素等為原料。又海藻、木材紙漿(pulp)、泥煤、褐煤、煤、鋸屑及椰殼等皆可為原料以製造活性炭。日本之岡澤鶴治氏謂桐末實為優良之原料。山口榮一

氏則以米糠為原料，曾加試驗。若以原料之種別區別活性炭，計有三種。

- (1) 以動物性物質為原料之活性炭。
- (2) 以植物性物質為原料之活性炭。
- (3) 特殊之活性炭。

(1) 以動物性物質為原料之活性炭有骨炭、血炭、肉炭、獸炭及魚炭等。(2) 以植物性物質為原料之活性炭屬於下記名稱之部，計有數十種。原來活性炭 (activated carbon, activated char, activated charcoal, Die active Kohle) 乃吸附作用極強之木炭名稱也。今日一言及活性炭，皆以其為屬植物性物質所製之木炭矣。藥用炭亦屬此類。(3) 屬於特殊活性炭者為無機物與碳之混合物質。例如在油脂之脫色精製上所使用之廢棄酸性白土，可再加熱，使之碳化，是為特殊活性炭。或特別混和油脂與黏土而加熱，在碳化之後，附着於無機物之表面，此碳亦為特殊活性炭。此外或將燒成之炭更加以酸之處理，使之活性化，或將活性炭煉製，俟其凝固之後，以高壓力壓榨之，然後碎之至適當之粒度；或在活性炭之上更固定某種之金屬氧化物，凡此種種皆屬於特殊活性炭之部類。

若按用途為分類，則有次舉之數種：

- (1) 氣體吸附炭 (gas adsorbent charcoal)。
- (2) 植物性脫色炭 (vegetable decolorizing carbon)。
- (3) 金屬吸附炭 (metal adsorbent char)。
- (4) 藥用炭 (pharmaceutical charcoal, medical charcoal)。

(1)、(2)、(4) 三種無需說明。(3) 乃以脫色炭加鹼共同燻燒至約 850°C ., 故又稱為鹼活性炭 (alkaline activated char), 一種粉末炭，原無脫色力，以酸洗滌之，則變為脫色炭，投入於水中，呈懸濁狀。若加重金屬之鹽類溶液，則單選擇金屬離子而吸收之。被吸附之金屬離子失

其電荷，而變為單體。故在冶金術上利用之以除去或收回溶液中之金、銀、鉑等貴金屬類。

3. 名稱 若從廣義的解釋，則亦包括動物性活性炭，計有骨炭、血炭、肉炭及獸炭等。屬於植物性活性炭者有各種之 norit、carboraffin、carborax、eponit、darco、purit、merk 炭末、carbum 炭末及 king 活性炭等。在日本製造者有：carborite、土炭素、adose、菱炭素、carbonin、下里炭素、丸新炭素、balcon 等名稱。在各國對於防毒氣之活性炭亦皆附以特殊之名稱。

第二章 活性化之理論

活性炭較之普通木炭等另具有特殊之活性。至於炭如何而活性化，則為頗有趣味之研究問題也。活性炭中所含有之雜質，其不具活性則甚明也。其賦有活性者，乃作其主要成分之純粹碳質。至此碳之形態如何，關於此問題，學說頗多，不能一一舉之，今唯以詹尼氏 (N. K. Chaney) 之學說為基本，而說明之。據詹尼氏之學說，植物質乾餾炭有 α 型碳與 β 型碳兩種。 α 型碳有活性，而 β 型碳則為不活性炭。將 α 型碳加熱，則變為準石墨。但 β 型碳受熱可以成為石墨。通例在 600°C 以下分離而出之碳以 α 型為主成分。在 600°C 以上分離而出者則以 β 型為主成分。在約 300°C 附近分解乙炔，可以生成 α 型碳。但甲烷、乙炔及苯等之分解溫度甚高，故不能生成 α 型碳。若以氧化鐵為觸媒，在 300°C 附近之低溫度分解一氧化碳，則可得 α 型碳。總之， α 型碳乃優良之活性炭也。欲得此 α 型碳，在低溫度燒有機物質，使之碳化即可。但當碳化之際可以生成種種之煙類，此等煙類遂完全為 α 型碳所吸收，而所生成碳之活性常為此等煙類所阻害。故當製取活性炭之時，須盡全力於預防此等煙類之生成及其吸附作用，俾能完全收得其 α 型碳。次章所述之活性炭各種製造法，盡皆力求所以實現此種理想者也。以 α 型碳為主成分者氣孔極多，表面積亦甚大，藉 X 射線之觀察，可以認出此等之推移。日本龜山直人氏 以鹽酸及氟化氫處理氮化石灰 (lime nitrogen) 中之碳而析取其純分，並測定其比重、燃燒熱、導電係數等；在化學上亦證明其有石墨酸之形成，且製取其 X 射線迴折線照片。糖炭及煤炭表示無外環。無定形人造石墨及由氮化石灰製取之純碳則有二環。天然產石墨及由生鐵分離而出之碳則呈三環。環之直徑皆相等。故其結論謂：氮化石

灰中之碳爲石墨質，至其原因則可解釋爲因受高熱而變爲結晶質也。嗣後在學術界常用X射線迴折圖以研究碳之品型與非晶型矣。又淺原源七氏研究由鐵之作用而起之CO之接觸分解，在450°C.附近還原之碳，具有相當之吸附力，碳粒之大小在0.001 mm.以下，其X射線迴折線表示結晶，可視爲石墨之一種云。氏等又將鐵、鎳、鈷等加熱至600~850°C.，使CO或含有CO之氣體通過其上，因生成細粒狀之石墨。此方法既獲得專利權。此種化學變化當係碳遇高熱而變爲石墨結構也。氏又稱吸附力之強弱與無定形或結晶形無關係，而與原子之排列狀況有關係。大島義清氏則用X射線以觀察各種之焦煤、人造石墨、木炭、活性炭等；因測知焦煤及木炭乃石墨結晶與高級烴類之堅固黏結塊。煨燒之溫度愈高，則石墨之量愈增加，高級烴類之量愈減少。又以不同之溫度熱種種之焦煤及木炭等，使之氣化爲CO₂，以試驗其活性度；結果測知木炭面積較大，且毛管孔壁表面多具不安定碳，故其活性度大於焦煤。柏加氏(M. F. Barker)乾餾植物質，因生成比重1.45之炭，其X射線迴折圖表示不定形。若使之活性化則比重增加至2.15，其X射線迴折圖表示與石墨相類似之結晶。因比重之增加，碳粒子遂構成多數之氣孔(參看第13、14兩圖)。

總而言之，欲得優良之活性炭，須選取適當之植物質，使在比較的低溫度起熱分解。此時須驅逐其所形成且爲所吸收之烴類，或處理其第一次炭以除去其中阻害活性之烴類。第13圖爲活性炭在顯微鏡下之圖。第14圖則爲X射線迴折圖。

第三章 製造法

骨炭、血炭雖屬於活性炭類，但現時所稱活性炭多指植物性活性炭而言也。故以下對於骨炭等僅簡略述之。

1. 動物性活性炭製造法

(a) 骨炭 牛骨中之肩胛骨、腰骨及腓骨為最優之原料。最初用春臼粉碎之，然後加以篩濾至適當之粒度為止。其次則乾燥之，並用苯以析去其中之油脂，最後始將此項脫脂原料入乾縮釜中使之碳化。乾縮釜有水平式與直立式兩種。其水平式則如第9圖所示，此與製造煤氣之乾縮釜相類似，其操作法亦約略相同。第10圖則大體做奧杜拉夫氏之設計而繪成之直立式乾縮釜圖形。圖中(B)為鑄鐵管，其下部(C)露出於磚爐(F)之外，此部分為冷卻機關，最下端有骨炭排出口，(E)為火床，(D)為水壓管。氣體由水壓管至凝縮裝置，再入於洗滌器中。不凝縮氣體則在(E)火床上燃燒。其操作法無須再加說明，當可明瞭也。其製品中在每寬一英寸間有20~30孔數等之數種。由100 kg.之牛骨可製約60 kg.之骨炭，8.2 kg.之氨水(10%)，1.5~2.0 kg.之煤渣，8.8 m.³之煤氣。

(b) 血炭 血塊與碳酸鉀之比為80:1，兩者相混合先行蒸發，再加乾縮，即可生成碳化物。將此項碳化物製成粉末，按水及稀薄酸之順序洗滌之，可以完全除去其可溶性成分。最後以熱水數次洗滌之，所得炭量約當乾燥血塊之10%。

2. 植物性活性炭製造法 此項製造法實有數十種。(a)為單獨碳化法。(b)為在碳化後用藥品處理之方法。(c)為使用溶劑法。(d)為添加藥品之碳化法。(e)為限制氧化之碳化法等。

(a) 單獨碳化法 由此方法生成之煙類固着於炭之表面。若因為除去此種煙類而加熱至高溫度，反在炭之表面堆積多量之不活性碳。除在低溫度能分解之特殊有機物質為原料之外，此方法實不適用。

(b) 碳化後用藥品處理之方法 以糟粕、稻殼、花生殼等為原料，所得炭粉與鹼液共同煮沸之，使矽酸質成為可溶性而除去。其次用酸浸出其中之氧化鋁及氧化鐵等，然後用沸水數次洗滌之，最後加以乾燥即可。

(c) 使用溶劑法 阻害活性炭之脫色力等之唯一原因，乃由於碳化之際所形成之煙類固着於炭之表面也，故須用溶劑以除去之。一般多用氯化亞硒酸(selenium oxychloride, SeOCl_2)為溶劑。

(d) 添加藥品碳化法 此方法為實際工業上所用之方法，以木材、鋸屑、海藻等為原料。其主要是在滲透金屬鹽類於原料中而碳化之。因此可以減少煙類之生成。縱令有煙類之生成，亦容易除去。又在碳化後，以鹽酸等處理之，除去金屬氧化物，遂形成無數之孔竅，故可以製成優良之活性炭。一般使用最廣者為氯化鋅(ZnCl_2)。德國之防毒面具之吸附炭即以此種方法而製造者。先碎木材為一定之粒狀，浸漬於氯化鋅之溶液中，約三十分鐘之久，始取出之而裝入於焙爐(muffle furnace)中加熱至6~8小時以上，達至淡赤色為止。放冷後，以鹽酸洗滌之，除去炭中之鋅分。其分量須在0.01%以下，再用水洗，以除去鹽酸。最後在真空中以70~80°C. 乾燥之。carboraffin 即以此方法而製成者。此法之缺點為：乾餾釜之壽命過短，及在碳化中常發生二氧化碳，須用多量之鹽酸以除去之兩點。若列舉其藥品，(1)有氯化鋅、氯化錫、氯化鋁、氯化鎂等脫水劑；(2)生石灰、熟石灰、磷酸鈣、亞硫酸鈣、醋酸鈣等鹼土金屬之氧化物及其鹽類；(3)硼酸、磷酸等之弱酸類。

(e) 限制氧化之碳化法 例如 norit 活性炭即以此方法而製成。

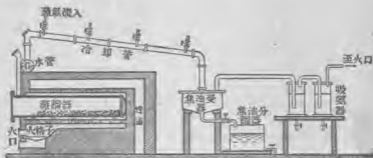
此方法之主旨是在以空氣、水蒸氣、二氧化碳等氧化木炭中之煙類或不活性碳，至於相當程度。在第一次世界大戰當時，使用空氣，即以定量之空氣通過第一次炭（原料炭），在 400°C . 內外之低溫度加熱即可。其後，知使用水蒸氣之方法為較優。此法先在比較的低溫度，以通常之方法碳化植物性原料，遂得第一次炭。若以過高溫度碳化之，則將生成 β 型碳。故須極注意於行低溫碳化。其次將第一次炭入於活性化爐中，輸送水蒸氣而加熱，即可。總之，此法乃藉限制氧化以除去煙類也。

第四章 活性炭製造之裝置

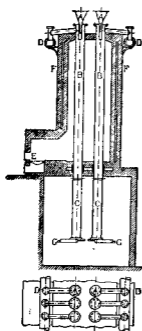
若為蒸餾，其內容液漸次流動循環，故不發生部分的過熱。至於乾餾，則其內容物常固定於一定之部分，故內容物有過熱之部分。欲建築能均等加熱之爐之構造，頗為困難。在研究室內雖可得優良之活性炭，但在工業上則不能獲品質優良之製品，因熱之傳導不能均等普及也。故當設計時必須注意之點計有：(1)乾餾釜須完全嚴密，絕對不許其通氣，(2)爐之構造須使釜之各部能均等受熱，且容易調節溫度，(3)一般活性炭原料之比重甚大，故須注意於其裝入量之計算，(4)在添加藥品之乾餾釜須選取不受該藥品侵犯或作用之釜材及爐材，(5)希望有能行連續之操作之乾餾釜。

1. 小型之碳化裝置 大多數為鑄鐵製之淺釜，通過釜之中央有豎軸，並附屬有攪拌裝置。製造藥用炭時常使用此種裝置。若為添加藥品乾餾，則此式之裝置須使用陶器管。

2. 水平式釜裝置 如第9圖所示，乃做效製造煤氣工廠之乾餾釜而設計者。



第9圖 水平式竹炭燒製爐

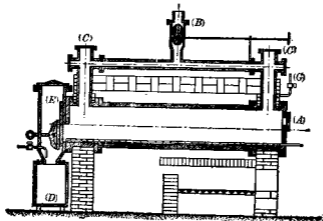


第 10 圖 直立式活性炭製煉爐

3. 直立式釜裝置 如第 10 圖所示，與製造煤氣工廠之直立式有相似之設計。水平式、直立式俱備有採集副產物之裝置。

4. 吹送空氣或水蒸氣之活性化釜 第一工程乃在 600°C . 以下之低溫度，將原料碳化以製造第一次炭。第二工程則輸送空氣或水蒸氣以限制氧化，而增高活性化。第 11 圖乃由 Osterjko 氏所設計，專為單獨碳化法或添加藥品法之裝置。燒製管為耐火材料所製。今就其特殊部分說明之如下。

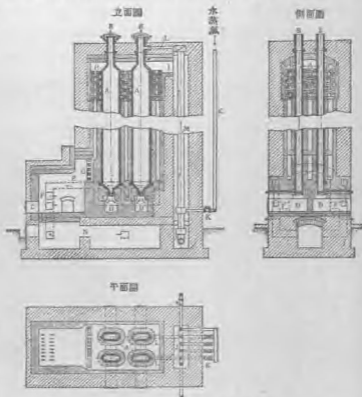
(A) 為孔口，時時可以插入攪拌棒以攪拌及調勻其中之炭。(B) 為風



第 11 圖 Osterjko 氏活性炭爐(水平式)

擋(damper)，當攪拌之際可以閉塞之，以增高釜內之氣壓，且防止外氣由(A)口之流入。(C)等爲上昇管，設有兩個，有濾取塵埃之作用。又在取出製成炭之前，必須以由(F)管入來之水蒸氣替換(D)受器及(E)漏斗內之空氣，此時密閉(B)。至(G)則爲氣體試驗材採取口。

第 12 圖亦爲同氏之直立式釜。此釜之特長乃在吹送過熱蒸氣而使



第 12 圖 Ostojko 氏活性炭爐(直立式)

(A)蒸釜 (B)原料裝入口 (C)濾口 (D)碳化物取出口 (E)水煤氣濾路
 (F)水蒸氣管口 (G)耐火磚成 (H)煤氣煙道 (I)加熱煤氣出口 (J)至
 煙囪之煙道 (K)蒸氣管 (L)過熱蒸氣管入口 (M)蒸氣加熱管 (N)內漆

之碳化。此過熱蒸氣則利用煙道之熱所蒸發者，輸送過熱蒸氣於赤熱炭。此時所生成之水煤氣($H_2 + CO$)則導之至爐床中為燃料，以有利於熱經濟。既燒製之炭則由釜中取出，再入於高熱加熱爐中，以完成其燒製之操作。

Sauer 氏之直立式釜乃將三個乾餾釜縱向相連結者。最上段之釜中加入原料，燒製至 $600^{\circ}C$. 附近，然後移至中段之釜中，並輸送過熱蒸氣，加熱至約 $1200^{\circ}C$.，最後轉移至下段之釜中，加熱至約 $1500^{\circ}C$. 即可。

第五章 活性炭之成分及組成

活性炭從其用途為分類：(1)脫色用炭，(2)吸收氣體用炭(以防毒面具為主要用途)，(3)藥用炭。此等之成分組成各不相同。

1. 脫色用炭 通例為微粉末，容比甚大，主成分為碳，所含灰分則極微量。若以稻殼、糟粕等為原料者，則灰分中多含二氧化矽。骨炭之主成分為石灰，完全為特殊之物。

現今市售之活性炭，據霍尼希氏 (P. Honig) 之報告，則如次表所示。表中之 C、H、S 及 N 乃以鹽酸及鹼處理活性炭，使化為無灰分，且加乾燥之後所得之成分百分率也。

骨炭之組成

			(A)品	(B)品
	碳		9.9%	9.4%
水	分		5.3	5.1
灰	分		80.3	81.2
揮	發		1.6	1.3
發	分		痕 跡	痕 跡
硫	酸		—	—
炭	酸		—	—
	矽		0.2	9.2

植物性脫色炭之組成

			(A)品	(B)品	(C)品
	碳		75.1%	83.0%	92.6%
水	分		17.4	15.1	5.6
灰	分		7.2	1.8	1.7
揮	發		0.3	—	0.1
發	分		痕 跡	0.2	0.1
硫	酸		0.2	0.1	0.1
炭	酸		0.2	—	—
	矽		0.1	—	—

活性炭分析表

	C	灰分	水分	H	S	N
carborox	91.7%	3.2%	1.5%	1.7%	0.07%	0.88%
suchar(?)	95.3	1.2	1.2	0.6	0.62	0.54
eponit	96.1	0.8	1.6	1.2	0.05	0.29
purit	96.2	0.7	1.7	1.1	0.15	0.23
norit	96.9	1.9	1.25	0.9	0.17	0.24
同 supra X	98.2	1.45	-	0.8	0.08	0.20
darco	94.1	11.6	1.0	0.8	0.17	0.35
carboraffin	87.5	2.0	15.4	2.2	0.16	0.36

若能定量活性炭之灰分，則便於推定其原料為何物。某種 norit 之組成爲 C=81.87%、水分=12.10%、灰分=6.08%；而其灰分中含有 CaO、Fe₂O₃、MgO、SiO₂、P₂O₅、CO₂ 等。又 darco 之組成爲 C=94.1%、水分=1.0%、灰分=11.6%，即灰分特別多量。在灰分之成分中，SiO₂ 佔 61.8%、Al₂O₃ 佔 27.62%、Fe₂O₃ 佔 4.7%、CaO 佔 4.24%。由此結果推之 darco 之原料當爲一種褐煤云。又 carboraffin 之灰分佔 2% 內外，且可以發見氧化鋅之存在。故知此活性炭乃由添加藥品之炭化法製造而成。一般脫色用炭爲粉末狀或粒狀。

脫色效力之大者，一般其吸濕力甚強，然兩者之關係不明也。又比容愈大，粉末愈微細，則脫色效力愈強。若從色澤上言之，則以純黑色者品質最佳。又糖汁之脫色劑，一般皆信植物性炭實勝於骨炭，因使用植物性炭可以減少糖汁之損失量，可以適宜調節脫色之程度，且裝置簡單，收回容易；有此種種利點，故罕有再使用骨炭者矣。唯其價格不廉，且當脫色之際，炭粉浮游於水面，致處理困難，是其缺點。脫色炭若久置於空氣之中，必吸收種種氣體而減少其活性，故活性炭必須密閉貯藏之也。

2. 吸收氣體用之炭 此須採用粒狀炭，故或製煉粉末炭使成爲一定之粒狀，或從最初起即將粒狀之硬木片施以碳化作用，其成分及組成大體與上述活性炭相同。今試就防毒氣用之活性炭略述之。1917年製出之活性炭以椰子殼爲原料而活性化者也。1918年十一月所製者，則就椰子殼炭藉水蒸氣作用而活性化者。在英國，1917~1918年所製造者乃在長時間中乾縮木炭、桃核炭等而成。法國製品亦約略相同。至德國製活性炭則皆用藥品及水蒸氣，使木炭活性化者也。

3. 藥用炭 此有粉末與錠劑兩種。德國之 Merck 製藥公司，從前曾製售藥用炭。當第一次世界大戰期中，德、奧諸國因缺乏醫藥品，對於胃腸病、赤痢、霍亂、傷寒等之傳染病，皆用活性炭爲治療藥品，其後亦既證明其效驗。

活性炭之含水量多者多有優良品。又灰分量小者，大體均屬佳品，唯間有例外。縱令爲同一製品，或同名稱之製品，亦因其逐漸改良，其中所含水分，灰分量並無一定。灰分之組成如次表所示。

活性炭之灰分成分

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ZnO
carboraffin	44.26%	17.98%	17.18%	15.87%	3.10%
carbaum 炭末	64.35	10.02	16.25	7.13	—
darco	58.76	28.26	5.80	5.42	—

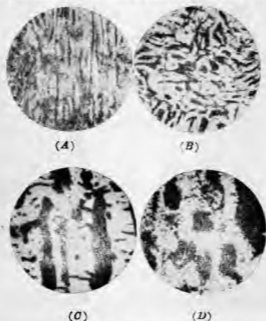
總而言之，脫色炭及藥用炭富於吸濕性，故含水量甚大。稍帶褐色之深黑色者大體爲優良品。

根據通常之方法分析活性炭之元素，先測定C及H，然後就N、S及O行定量分析。有時就可溶性成分、氧之含量及灰分等，亦須定量。上述元素分析及不純物之定量結果，雖可以供參考之資料，但不能以之判斷其活性吸收之效果。具有酸之活性炭，可以使糖轉化，故不適於作糖

汁之脫色劑，亦不適於甘油及其他藥品之脫色劑。若用作藥用炭，則其含酸量有加定量之必要，此等測定法，茲從省略。

第六章 活性炭之物理的性質

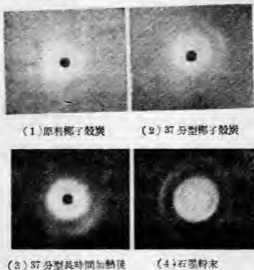
1. 顯微鏡的試驗 第13圖為粒狀活性炭之照片。(A)乃將原料椰子殼沿與殼之長軸成直角而切斷之斷面圖，由是知其為緻密纖維之集合。(B)乃此原料碳化後之切面，用垂直照明法而攝影者。其凹部及空隙等皆表示黑色。木炭質則表示白色。若僅係碳化之炭，則殼質大體仍保存其構造，無甚變化。(C)為(A)之擴大圖。(D)為活性化後之殼炭斷面圖。由是可知係由微粒子之集合而成。若以之與第5圖酸性白土之顯微鏡照片相對照，在學術上頗有趣味。因有此微粒子，故質粗鬆，吸



第13圖 活性炭之顯微攝影

收作用亦益見增大。

2. X射線觀察 第14圖乃活性炭及石墨之X射線迴折圖。由此圖可以看出其傾向活性炭之變化。若表示與石墨同樣之結晶時，則其活性消滅。



(1) 原料椰子殼炭

(2) 37分型椰子殼炭

(3) 37分型長時間加熱後

(4) 石墨粉末

第14圖 活性炭及石墨之X射線攝影

(據 M. E. Barker)

3. 粒度 脫色用炭大體為粉末，但供濾過用者則為粒狀炭。普通粒度為20~30篩孔(mesh)。防毒氣用之活性炭亦為粒狀炭。其篩粒成積如次表所示。大體為16~30篩孔之程度。

mesh (孔/cm. ²)	(A)	(B)	mesh (孔/cm. ²)	(A)	(B)
16 以上	10.5%	0.8%	30~35	14.7%	19.3%
16~24	30.6	28.5	35~50	0.9	1.5
24~30	42.9	49.4	50 以上	0.3	0.3

4. 硬度 防毒氣用活性炭必須保有適當之硬度，否則在運搬中容易破碎為粉末。對於磨滅之抵抗力大小，即表示其硬度也。

在便利上以減少數 (shrinkage number) 與棄卻數 (discard number) 兩者表示硬度，若前者為 12~13，後者為 2~2.5，則為優良之活性炭。

5. 真比重 普通木炭之真比重為 1.32~1.52。但一般活性炭之真比重為 1.82~2.02。當測定真比重時所使用之液體種類不同，則結果亦異。

據詹尼氏(Chaney)就活性炭每一立方厘米所測定之真比重，如次表所示。

炭	種	比	重
superfield	char	1.522	
norit		1.865	
carborox		1.796	
darco		1.732	
防毒氣用	炭	1.829~1.843	

活性炭之真比重

炭	種	測定時所用液體種類			
		水	醚	苯	汽油
松	樹炭	1.436	1.478	1.450	1.510
血	炭	1.652	1.864	1.857	1.874
carborafin		1.601	1.790	1.844	1.882
norit		1.712	1.862	1.882	1.873
supra-norit		1.762	2.109	2.012	2.138

防毒氣面具所用活性炭之比重為 2 內外。詹尼氏謂活性炭之比重與活性力之間有關係。即每 1 cm.³ 之活性炭所吸取之三氣硝基甲烷

(chloropierin, CCl_3NO_2)之量與真比重之關係如次表所示。

比重與吸收量

活性炭種類	真比重	被吸收之三氯硝基甲烷(g.)
A	1.98	0.1565
B	1.90	0.1905
C	2.09	0.2240
D	2.02	0.2555
E	2.11	0.2855
F	2.14	0.3207

真比重因粒子大小而不同。又製法不同之活性炭，其真比重亦異。故詹尼氏之考察未能視為一般之現象也。

6. 觀比重 試取試驗灰品之每 100 c.c. 或一升而測定其觀比重 (apparent specific gravity)。哈格氏(S. M. Hauge)將活性炭之觀比重與灰分揭示於一表中，示明觀比重愈大，則灰分亦愈多。

活性炭之觀比重

活性炭種類	空氣中之觀比重	甲苯中之觀比重	灰分
蘋果樹炭	0.372	1.896	23.09%
鹿炭	0.804	1.888	19.96
骨炭	1.017	2.632	83.47
糖炭	0.670	1.584	0.22
carborox	0.333	1.796	10.84
darco	0.510	1.732	22.08
norit	0.806	1.865	2.25
super-field char	0.384	1.522	3.47

此外 carboraffin 為 0.31、standard norit 為 0.295、supra-norit 為 0.230、poly-carbon standard 為 0.220、同 supra 為 0.150。

防毒氣用之活性炭 (1.25~1.75 mm. 粒), 其每 1 cm.³ 之重量為 0.33 g.。詹尼氏就 8~14 篩孔之防毒氣活性炭之視比重, 有所報告, 其內容如次表所示。

種 類	視 比 重	種 類	視 比 重
活 性 炭 CA	0.465	活 性 炭 D	0.560
活 性 炭 B	0.500	矽 氧 凝 膠 體 A	0.720
活 性 炭 C	0.542	矽 氧 凝 膠 體 B	0.700

7. 粗 鬆 度 據哈卜斯特(H. Herbst)之報告, 則如次表所示。

粗 鬆 度

炭 種 類	真 比 重	視 比 重	粗 鬆 度
椰 殼 炭	1.5627	1.8260	15.1
胡 桃 炭	1.0435	1.0280	37.5
炭	1.4517	0.6717	53.7
使用 ZnCl ₂ 之 活 性 炭	1.6090	0.5174	77.3
eponit	1.8760	0.4037	78.7

8. 粒 子 大 小 據蘭布氏(A. B. Lamb)之報告, 活性木炭之粒子大小為 5×10^{-6} mm.。又據羅里氏(H. H. Lowry)之報告為 9.2×10^{-6} mm.

9. 表 面 積 綜括各研究者之報告結果, 如次表所示。

活 性 炭 之 表 面 積

種 類	每 一 克 之 表 面 積	報 告 者
防 毒 氣 用 活 性 炭	1000 m. ²	N. K. Chaney
椰 子 殼 炭	131 m. ²	A. M. Williams
木 炭	110~436 m. ²	H. H. Lowry

關於此項測定法, 尚有丘德氏(H. E. Cude)之報告, 甚有趣味。

(J. Am. Chem. Soc., 24, p. 1393, 1920)

10. 電的性質 藉氫離子濃度之測定，等電位點 (Isoelektrischen Punkte) 之測定，及導電係數之測定等，可以檢驗活性炭之電的性質。關於此項報告，茲從省略。至電荷一項，則詳述於本大全之『應用膠體化學』篇中。

11. 對於熱之性質 關於活性炭之燃燒點亦有一二之報告。

活性炭之燃燒點

種 別	燃 燒 點 (°C.)
在 450°C. 活性化之 norit	160°C.
norit	218°C.
在 600°C. 活性化之褐炭	338°C.
在 800~900°C. 活性化之褐炭	392°C.
在 1000°C. 活性化之褐炭	457°C.

一般謂燃燒點與活性之間毫無關係，但此亦尚有待研究之必要也。

第七章 活性炭之作用

活性炭由微細之粒子相聚合而構成之，其表面積甚大，故表示特殊之作用。

1. 吸濕熱 用液體潤濕表面積甚大之物體時，由固體界面之吸濕而生熱，是謂之吸濕熱。據柏爾氏 (E. Berl) 等之報告，此時之活性炭含水量與上昇溫度有重大關係。即活性炭及苯之間之上昇溫度與活性炭含水量百分率之關係如次表所示。又據霍尼希氏 (Honig) 之報告，對於每克之活性炭之吸濕熱(cal.)則如下表所示。

活性炭含水量與上昇溫度

含水量 %	上昇溫度
5.0%	7.1°C.
7.0	6.7°C.
8.7	6.4°C.
25.0	4.5°C.
58.0	2.9°C.

活性炭吸濕熱(cal.)

炭種	水	石油醚	苯	醚
norit	7.6	21.2	22.3	15.9
supra-norit	25.3	41.0	39.2	27.9
carboraffin	22.5	36.4	34.2	28.4
松炭	4.5	1.4	2.0	9.2
血炭	9.3	30.5	30.7	25.8

又關於活性炭各一克與各油 250 c.c. 之間之吸濕熱，則有洛特氏

(W. A. Roth)之研究報告。

油類上昇溫度

	上	昇	溫	度
蓖麻子油				0.09°C.
亞麻仁油				0.09°C.
櫻桃油				0.10°C.

哈卜斯特氏亦曾論述活性炭與吸濕熱間有密切的關係。柏爾氏 (Berl) 謂在工業上可以吸收氣體或蒸氣之活性炭。若比較其吸收力即可以測定吸濕熱。

2. 吸附作用 吸附作用乃起因於物質間表面之濃度變化之現象也。由吸附及被吸附之狀態不同，亦有數種之異例。但在脫色炭之例，吸附質為固體，而被吸附質則可為氣體、液體及固體。

活性炭之廣大用途為油脂、藥品之脫色，生物鹼之吸收，及作淨水劑等。又能從色素溶液奪取色素，亦有一部分之化學者以化學反應為此種吸色作用之原因。此在某一部分之例，固亦同時起化學反應者，但其主要原因仍為吸附現象，則為殆已確定之事實。至欲明其是否為吸附現象，則須檢查其實驗結果能否與富羅英都律希氏或西美雅氏之吸附公式相符合也。吸附效果常因各種條件不同而受影響，此須注意也。因吸附物質種類不同，而有差異，固無論矣。今試舉其一例，色素溶液之色若不同，則其吸附現象亦異。故溶媒之差異、溶液之濃度、反應溫度、反應時間等若不同，則其結果自異。即如吸附物質之電荷、溶液之 pH 值、或灰分之含有量等等細素因，亦能影響於其效果。因有此等之關係，故對於酸性白土及活性炭，欲決定其一般的評價法，至為困難。關於活性炭吸附各種氣體及溶液之分量，在膠體化學上之研究報告甚多，須參看膠體化學專書也。關於評價法有次甲基藍 (methylene blue)、藍醌

(indigo)、俾士麥褐 (Bismarck brown)、及晶紫 (crystal violet) 等色素溶液之脫色能率之研究。又在化學藥品中，關於三碘甲烷、昇汞 (HgCl_2) 溶液、石炭酸及安息香酸等之吸附能率，亦有研究報告也。

測定此等脫色能率，與吸附能率，大體有直接法與間接法兩種。直接法乃繼續添加活性炭於一定容量之色素液中，至全色素脫色為止，此時計算其所消費之活性炭量；或取一定量之活性炭，繼續添加色素液於其上，每添加一次，則按一定時間振盪之，最後檢查其不能再脫色之點而讀取其容量即可。間接法則將定量之活性炭添加於規定之一定容積之色素溶液中，每次亦按一定時間振盪之，然後濾過，並以適當之方法定量其色素溶液中所殘留之色素，而算出其吸收色素量。其吸收三碘甲烷、昇汞等之例，原理完全相同。今試示其一二例如次。布洛克氏 (B. Block) 直接法之結果如次表所示。此法乃使用一克之次甲基藍，溶解於一升之蒸餾水中之試液，又取 0.1 克之乾燥活性炭，同置於玻璃盅中，每隔一定時間振盪之，至五分鐘之久。霍尼希氏 (Honig) 間接法之測定結果，則如另一表所示。

吸附量 (Block 氏)

		被吸收之次甲基藍
poly carbon		35 c.c.
K	炭	25 c.c.
N	炭	21 c.c.

吸附量 (Honig 氏)

		被吸收之次甲基藍
supra-norit		297 mg.
血	炭	291 mg.
carboraffin		258 mg.
norit		150 mg.

大衛氏 (Davis) 使用碘三氯甲烷、碘化鉀、碘化甲苯等溶液以測定 I 之吸附量。結果如次表所示。

吸附量(Davis 氏)

藥用炭之吸附

	被 吸 收 之 量 (g.)		藥 用 炭	被吸收之 $\frac{N}{10}$ I 溶液
	30 分鐘	第六日		
黑 煙 末	0.3909	0.3922	carbovegetabilis	11.25 c.c.
血 炭	0.4516	0.5017	carbocent	11.10
動 物 炭	0.3845	0.3945	carboanimalis	10.53
備 炭	0.3703	0.3991	norit	6.55
椰 殼 炭	0.0598	0.1504	Linder Kohle	4.85

使用昇汞之方法，多應用於藥用炭。將 0.5g. 之乾燥藥用炭加入於濃度各不相同之昇汞溶液 100 c.c. 之中，振盪之至三十分鐘之後，再加濾過而測定其溶液中所殘留之昇汞，以測定其吸附量。昇汞液通例使用 0.01 N、0.05 N、0.10 N 等之規定液，雖有使用石炭酸之例，但 100g. 之木炭僅吸收 12g.，而糖炭可以吸收 30g.。關於水分之吸附能率，則詳第九章中。

小栗捨三氏將孟宗竹及數種之木材燒製成炭而實驗其吸收草酸、碘及醋酸等之能力，結果草酸之吸收量最多，醋酸之吸收最少，醋酸之吸收曲線實驗式較之蘭美雅氏與佛羅英都律希氏而稍優。

其次略述活性炭吸收氣體之概況。

因原料之樹種不同而吸收量大有差異。據漢塔氏 (Hunter) 之實驗，結果在 0°C. 一氣壓之下，每一容積之木炭所吸收氣體之容積數如次表所示。

氣體吸收量比較表

原 料	氮	二氧化碳	氧
椰 殼 炭	178	71	114
蘇 枋 炭	111	55	87
梢 炭	107	47	90
黃 檀 炭	90	58	—
山 毛 櫸 炭	58	—	—

椰子殼炭吸收氣體之力最強，但炭類有吸收甲種氣體之力甚強，而吸收其他種氣體之力則甚弱者。椰子殼炭有半金屬光澤性，其質緻密而脆弱，雖不見其有多孔性，但用於吸收氣體甚有效力也。

日本山本研一、大坪義雄兩氏曾就酸性白土、活性白土、矽氧凝膠體及 norit 等試驗其吸收種種氣體之能力。在 0°C. 一氣壓之下，此等試藥每一克所吸收之各種氣體量 (c.c.) 如下表所示。試驗用之氣體計有氮、二氧化碳、一氧化碳、空氣、乙炔、甲烷等。

各種吸附劑之吸收氣體量比較表

種 別	氮	二氧化碳	一氧化碳	空 氣	乙 炔	甲 烷
酸 性 白 土	91.01 c.c.	2.50 c.c.	0.72 c.c.	0.39 c.c.	4.25 c.c.	1.53 c.c.
活 性 白 土	102.68	6.04	1.22	0.88	8.72	2.17
franeonit	106.11	7.81	0.71	0.58	9.61	1.89
二氧化矽凝膠體	27.19	2.29	0.56	0.09	0.28	0.24
norit	117.68	53.39	9.15	6.48	43.40	19.97

酸性白土之吸收量小於 norit。白土與活性炭皆分二段而吸收。即第一段之吸收速度極大，第二段之吸收速度則轉變為緩慢。氣體及蒸氣為活性炭所吸收之現象，並非真正之吸附，而實為收集。關於此點，鮫島實三郎氏有詳細之實驗報告。氣體被吸附於固體表面，其一部分溶解或分散於固體內之現象謂之收集 (sorption)。

今井美村氏就濾紙製炭之氧化與其吸附能力有所研究，確定碳因其中所含煙類之氧化可以完全活性化。又田丸節郎與上池修兩氏於椰子殼炭，熱至 $200 \sim 900^{\circ}\text{C}$. 之間，在 CO_2 氣流中活性化之活性炭，試驗其對於 H_2O 、 C_6H_6 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 SiCl_4 、 S_2Cl_2 等之吸收曲線。結果測知其吸收重量雖有差異，但吸收容量則無變化。故推定吸附現象為活性炭表面之毛細管凝縮，其吸附式與蘭美雅較相一致，而未能與佛羅英都律希氏式完全相吻合。總之，活性炭之吸收氣體及蒸氣之現象確如鮫島氏之報告，為一種收集作用也。

3. 觸媒作用 在固體表面起吸附作用，在該部分即增加其濃度，由是化學反應之速度亦愈大。例如活性炭一類吸附性甚強之物質，雖作觸媒，亦表示特殊之性質。又活性炭除可利用為觸媒之外，亦為其他觸媒之載劑，今試舉其主要者如次。

(a) 重油類及石蠟之分解 加木炭或活性炭於重油或石蠟之中而乾縮之，即分解為輕質油，與酸性白土之作用相同，唯效果稍遜耳。可參看原著者之「石油及其工業」。

(b) 乙炔之聚合 澤林斯基氏 (Zelinsky) 將充填有木炭之反應管加熱至 $600 \sim 650^{\circ}\text{C}$.，使乙炔通過其中，遂得苯。此作用亦與使用酸性白土、陶土片、及礬土之時相同。據日本德山海軍燃料廠之試驗，則稱陶土片之成績最佳。

(c) 他種觸媒之載劑 當製造硬化油之時，常使用粒狀活性炭為釀觸媒之載劑 (carrier)。此外亦用作鉑黑、鈀黑等觸媒之載劑。但現今之製硬化油，已完全不採用觸媒之載劑矣。

(d) 芳香族煙之磺化等 芳香族煙胺 (naphthyl amine)、芳香族胺等之磺化，若以粉末動物性炭為觸媒，則可以在比較低溫度起磺化作用。關於松節油則有桑田勉氏等之研究。

(e) 脫氫反應及除醚型氧反應 試舉其一例，加 7 g. 之活性炭於 15 g. 之內醚醇 (cineol) 中，附以還流冷卻器，在油浴中熱之至 $150 \sim 170^{\circ}\text{C}$., 約三小時，使其沸騰，然後加以水蒸氣蒸餾而收集其油分，再精餾之以收取其 $170 \sim 177^{\circ}\text{C}$. 之部分，以製 paracimol。

(f) 醋酐之製造 此方法之一，乃加氧化鎢或氧化磷，或此等氧化物之鹽類於活性炭上，作為觸媒在 $550 \sim 650^{\circ}\text{C}$., 以醋酸蒸氣通過其上即可。

(g) 酒精之分解及氧化 反應溫度約為 350°C ., 使酒精蒸氣通過活性炭之上，即起分解氧化作用，而生成醋酐。若反應溫度在 380°C . 內外，則生成乙烯等氣體。在法國，有在赤熱狀態之碳觸媒上，通過甲醇與空氣之混合物以製造甲醛之方法。

(h) 硫化氫之除去 硫化氫與氧之混合氣體通過活性炭層，硫遂分離而出，此方法可應用於氣體之精製。

(i) 預防毒氣 活性炭在防毒面具方面之用途不僅在其吸附力，且因其有觸媒作用。例如光氣之一部分，因活性炭而分解為 Cl 與 CO_2 ，但對於三氯硝基甲烷則僅有吸附作用。故欲試驗吸附能力，可用三氯硝基甲烷。

(j) 氯化作用 以活性炭為觸媒，可以使 (1) H_2 與 Cl 及 (2) H_2O 與 Cl 相反應。(3) 製造光氣、亞硝酰氯 (nitrosyl chloride)、硫酰氯 (sulphuryl chloride)、四氯甲烷等。(4) 甲烷之氯化等。此項研究既見有多數之報告文獻。

(k) 過氧化氫之分解 華斯氏 (J. B. Firth) 謂以 25 c.c. 之過氧化氫，用滴定管向各種每一克之活性炭滴下，測定其所發生之氧量，可以檢定其活性度之強弱。因其觸媒作用與氧發生量成正比也。

第八章 活性炭之用途

1. 總說 活性炭與酸性白土同樣，吸附力極強，且呈觸媒作用，故兩者之用途略相類似。一般在石油工業與油脂工業上多利用白土，但在糖業方面則多用活性炭粉末。在防毒面具方面，則以粒狀活性炭為有效。至作吸附劑，則通用白土與活性炭兩者。據山本研一氏之研究，活性炭吸收氣體之容量遠超出於白土之上（以重量為單位而計算者）。

2. 粉末活性炭之用途

(a) 糖業 用骨炭可以使糖液脫色及精製。此從古來即見使用之方法也。據實驗，活性炭之脫色力更勝於骨炭，故今日在糖上多使用 norit 及其他活性炭矣。又精製糖膠，蜂蜜及其脫色劑亦有使用活性炭者。

(b) 有機酸及無機酸類之精製 乳酸、檸檬酸、醋酸、酒石酸、磷酸、沒食子酸、蘋果酸、草酸及其他無機酸之精製，亦可用活性炭。

(c) 有機物之精製 酒精、丙酮、蔗糖、麥芽糖、葡萄糖、甘油、乙二醇(glycol)等之精製亦可使用活性炭。對於由真空蒸餾製成之甘油，若使用微量之活性炭，亦極有效。

(d) 蠟類、動物膠、膠質等之脫色 動物膠，膠類製品之脫色雖極困難，但在製造工程上若為稀薄溶液，則採用活性炭脫色之方法。

(e) 食用油脂之污臭及色素之除去 普通油脂方面之除污、除色，皆使用酸性白土，但若併用脫色炭與白土，可以製取優良之製品。最先充分乾燥兩者，其次先加白土，後加脫色炭而攪拌之即可。

(f) 石油類之脫色精製 用以乾洗衣類或溶除膩污後之汽油或苯及其他不純之石油類之脫色精製，亦用活性炭。

(g) 濾過材料 活性炭亦可以除去水中之色素及細菌。

(h) 冶金 若溶液中散布有微量之金、銀、鉑等貴金屬，可用吸鹼活性炭以收回之。

(i) 生物鹼之精製及收回 例如金雞納及古柯鹼 (cocaine) 等生物鹼類之收回及精製。

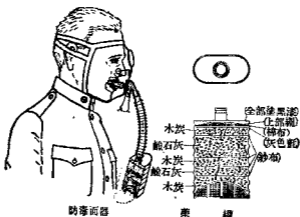
(j) 醫藥用 例如前章所舉種種藥用炭之製造。

(k) 飲料及酒類之製造 酒精、酒類及食用醋等之脫色劑及清澄劑亦用之。

(l) 染料中間生成物之精製 鹽酸苯胺 (aniline hydrochloride) 及其他之精製亦用活性炭。

3. 粒狀活性炭之用途 粒狀活性炭之優良品為椰子殼炭。菲德氏 (F. Fischer) 謂以褐煤為原料，亦可製得其優良品。

(a) 防毒氣用 防毒面具所用物質通例為鹼石灰 (soda lime) 與活性炭之交互層，充填於呼吸器 (respirator) 內。第 15 圖即示第一次世



第 15 圖 防毒面具略圖及吸收罐內部構造

界大戰中，所用之防毒氣面具及吸收罐之構造。

(b)由天然煤氣收回汽油 此乃利用吸附法以收回汽油也(參考原著者之『石油及其工業』下卷 p. 117~119)。此項用途中之吸附劑有矽氧凝膠等種種。據山本研一氏之研究，謂吸收乙烯氣之力以活性炭為最強。

(c)溶劑之捕集 大豆油、無煙火藥、賽璐珞、飛機翼塗料、橡膠布等之製造，皆須使用溶劑。此種溶劑計有汽油、苯、酒精、丙酮、丁醇等。捕集直接放散之溶劑有種種之裝置，但皆應用活性炭。又多數之溶劑為低沸點，頗不易凝縮，此時須用吸附劑，即在凝縮器之次，附設有捕集作用之吸附管。其中充填粒狀活性炭。

(d)捕集煤氣中之苯 現時皆以輕油吸收法以捕集苯。但若併用活性炭之吸收裝置，則更為有效。菲雷氏由褐煤製造活性炭，即以此目的為主要用途也。

(e)各種氣體之精製 氫中之砷，煤氣中之硫，二氧化碳中之砷及硫，氮氣中之不純物，乙炔中之高級烴類、砷、硫等皆須除去。此時亦使用活性炭。又在天然煤氣中含有氮，其液化點甚低，而活性炭吸取氮之力又極弱，故利用此性質，可使最後殘留之氣體為氮。一旦供此等目的使用後之活性炭，可以適當之方法收回之。即或吹送蒸氣、過熱蒸氣、直接蒸氣、或在 CO_2 氣流中冷卻之，可以收回活性炭。

(f)除去工廠或潛水艦內等之臭氣 用唧筒吸取惡臭之空氣，通過充填活性炭之吸收塔而排去之。

(g)氣體之蓄積 在唧筒中充填多量之活性炭可以貯藏多量之氣體。此因氣體藉吸附作用而液化也。例如在三十三氣壓下之氮唧筒中，若充填椰子殼炭，則貯藏容量增加至 66%。

(h)真空度之增進 利用椰子殼炭可以作成真空。此種方法既見

學術研究上之應用。又可適用於真空之調節。

(i) 觸媒作用之應用 關於此項，既見於第七章中，茲從省略。因使用目的不同，或採用粉末，或選取粒狀而適宜應用之即可。

第九章 活性炭試驗法

1. 總說 活性炭之用途如前章所述，有種種之方面。此等之評價法各不相同，今唯就其主要者脫色用炭而略記之。在酸性白土，亦不能以次甲基藍之脫色成績而即加以評價；同樣，活性炭亦然。一般謂次甲基藍之脫色成績與糖蜜之脫色結果不能一致。今試舉 Merck 公司之 *carbo animalis* 之吸附力試驗方法以說明評價法之概念。

2. 活性炭評價法 評價法計有 (a) 吸附力，(b) 可溶解於鹽酸之不純物量，(c) 可溶解於苛性鈉之不純物量，(d) 可溶解於水之不純物量，(e) 氯化物，(f) 灰分之定量等。今試舉此等對於活性炭之一種規格如次。

(a) 吸附力 取以 120°C . 而乾燥之試料 0.10 g.，脫色用液則為 Merck 公司所製次甲基藍之氫水化物 (0.15%) 溶液。在 20 c.c. 之脫色溶液中，加 0.1g. 之炭，共密閉於玻璃瓶中而振盪之，至一分鐘之久，須上部清溶液完全脫色。

(b) 可溶解於鹽酸之不純量 以 15 c.c. 之 2 規定鹽酸煮沸 5 g. 之試料，至 5~10 分鐘之久，冷卻之後，添加蒸餾水達至 200 c.c. 為止，濾過後，再蒸發此濾液，乾燥於 110°C . 時，其殘渣必須在 0.05 g. 以下，將 0.5 g. 之試料入於 20 c.c. 之水與 5 c.c. 之鹽酸 (1.124) 之混合液中煮沸之，至 2~3 分鐘。此時所發散之氣體必須不將醋酸鉛紙着色。其次加以濾過，其濾液亦必須以無色為條件。若以氫中和之，亦不可起多量之浮游物。又再濾過之，若加草酸銨於濾液中，亦不宜發生乳濁以上之着色。

(c) 可溶解於苛性鈉之不純物量 取 0.25 g. 之試料以苛性鈉液

D. A. 5. 10 c.c. 煮沸之，冷卻之後，即加濾過。此濾液須不着色。

(d) 可溶解於水之不純物 取 3g. 之試料加水煮沸之，然後濾過。加硝酸銀及硝酸鉍於濾液中時，必須僅發生微量之乳濁程度乃可。又取濾液之一部靜緩注入於二苯胺 (diphenyl amine) 溶液之上，此時其接觸部若呈藍色，則為不適宜。又將濾液 20 c.c. 蒸發乾涸之，其殘渣須在 0.005 g. 以下。

(e) 氰化合物 合取 5g. 之試料、50 c.c. 之蒸餾水、2g. 之酒石酸於玻璃瓶中而蒸餾之，在蒸餾口備有可容 2.5 c.c. 之 *N* 苛性鈉溶液與 5 c.c. 之水之玻璃瓶。既蒸發其大部分，即停止蒸餾，加水使蒸餾液達至 50 c.c.。取其 25 c.c.，加入 3 c.c. 之硫酸亞鐵溶液 (0.2g. 之硫酸亞鐵添加 10 c.c. 之水者)，然後靜緩加熱而煮沸之，再添加兩滴之稀薄氯化鐵溶液 (10 c.c. 三氯化鐵 D. A. 5 之溶液，以 100 c.c. 之水稀釋之，以比重 1.124 之鹽酸使化為酸性者)，此時須不起藍色反應。

(f) 灰分 取 0.5g. 之試料以定量灰分。此時必須不含有 0.02g. 以上。

3. 糖用炭之評價法 脫色標準焦糖液 (caramel solution) 乃將結晶粗白糖加熱至 $175 \sim 180^{\circ}\text{C}$., 約減去 12% 時，加水以溶解之，用孟波斯克氏比色計與標準褐色玻璃透過光相比較，達至與 35 mm. 之厚相當之溶液也。評價法乃用此種焦糖液 1000 c.c.，而加以 1、2、3、4、5 g. 各種重量之脫色炭，而以色調計檢查其脫色效力曲線。又一般選用 norit 為標準脫色炭。液溫為 $73 \sim 77^{\circ}\text{C}$. 施以同樣之濾過法，使液與炭相接觸至 20 分鐘之久。此外尚有測定比容，吸濕量、色澤、灰分等之試驗法。

4. 防毒氣用炭之試驗法 吸附力測定法尚有三氯硝基甲烷法。此法乃在一定層中充填吸附劑 (活性炭)，在另一方面則使三氯硝基甲烷

以一定速度通過活性炭層。在其他一端測定氣體流出之時間。至水分之測定則取 5 g. 之試料置於恆溫箱中，以 150°C. 乾燥之至二小時之久，冷卻後稱其重量，其損失量即水分也。粉末之細度則用狄拉氏之標準篩以篩別之。硬度之測定則以試料入於香臼之內，旋轉至一定時間之後，篩取其粉末而稱其重量即可。吸收能率之測定則以吸附劑試料充填管中，使標準濃度之氣體以一定速度通過其中，在他端則測定其開始流出以前之時間；又氣體流出之後，按每一一定時間採取之，以檢查其濃度。結果如次式所表示。

$$\text{吸收\%能率} = \frac{(A-B) \times 100}{A}$$

A、*B* 各為通過前後之氣體濃度。

5. 藥用炭試驗法 藥用炭有 *Carbo medicinalis* (Merck)、*Kohle Granulat* (Merck)、*Kohle-Compretten* (M. B. K.) 等亦有規定試驗法。但大體與前記之一般試驗法相同。關於此項可參考勝田岡部兩氏之『活性炭效力檢定法報告』（見後章之參考文獻）。

6. 吸附量之測定 次甲基藍吸收量之測定法有數種。羅生堡氏 (E. Rosenberg) 之研究報告，取一克之試料，乾燥之至 100°C.，加水 50 c.c.，繼續滴下 1% 之次甲基藍溶液，若稍呈着色，即停止滴下。此時計算其既滴下之次甲基藍分量即可。此外亦有以藍錠、俾斯麥褐、晶紫等為吸附液者，其原理與上述者相同，茲從省略。

昇汞吸收量之測定法，先取乾燥於 120°C. 之試料 0.2 g. 裝入於 300 c.c. 容積之玻璃瓶中，注入 200 c.c. 之 *N/10* 昇汞水而振盪之至五分鐘之久，然後以乾燥濾紙濾過之，棄其最初之濾液 25 c.c.，取其次之濾液 100 c.c.，測定其分量，先加一克之 *KI* 及 15 c.c. 之 *KOH* (15%) 於此液中間振盪之，至能完全生成 HgI_2 為止。其次加市售之甲藍液

4 c.c., 振盪至二分鐘之後, 再加 12 c.c. 之冰醋酸。此時生成汞。其次再加 $N/10$ 之碘溶液 40 c.c., 以溶解汞, 俟汞完全溶解後, 則以 $N/10$ 之硫代硫酸鈉 (sodium thiosulphate) 滴定其過剩之碘溶液。由是可以算出活性炭所吸收之昇汞量。又或用另一方法, 即如前所述, 以酚酞 (phenolphthalein) 爲指示藥而以 $N/10$ 之 KCN 滴定其末爲活性炭所吸收之殘留液 (濾過後之液)。由此方法亦可以測定昇汞之吸收量。

碘之吸收量亦有數種方法可以測定之。通常之方法乃取一克之乾燥活性炭入於 50 c.c. 之 KI 溶液中, 振盪之至三十分鐘之後, 即加濾過, 而用滴定法測定濾液中之碘量。此碘吸收量與氣體及蒸氣之吸收量成正比例。故此法甚爲便利。

此外尚有測定石炭酸及安息香酸之吸收量之方法, 茲從省略。關於活性炭吸收水分量之測定, 有小川氏之方法, 係將一定量之乾燥試料 (以 $120^{\circ}C.$ 之溫度乾燥者) 入於乾燥器內 (desiccator), 再入蒸餾水於乾燥器中, 常常取出試料, 加以秤量, 而以達至恆量之點表示水分之吸收量。

第十章 參考文獻

單行本之參考書，較新者計有：

- (1) O. Kausche: Die Aktive Kohle (1928).
- (2) Franz Krezil: Untersuchung und Bewertung Technischer Adsorptionstoffe (1931).
- (3) 荒木鶴雄：活性炭素(1932)

在 1919 年前後，關於防毒面具所有活性炭之研究報告，不勝枚舉，至近年關於一般活性炭之理論化學的研究，亦日見發達。例如在 Ind. Eng. Chem. 及 J. A. Chem. Soc. 兩雜誌中，多載此項之研究論文。就中可取作參考者，計有：A. B. Lamb, R. E. Wilson, N. K. Chaney 等之 “Gas-mask absorbents” (Ind. Eng. Chem., Vol. 11, p. 519; 1919) 及 Chaney A. B. Ray and St. John 等之 “The Properties of Active Carbon which Determine its Industrial Applications” (Ind. Eng. Chem., Vol. 15, p. 1244; 1924)。

又 M. E. Borker: “The Mechanism of Charcoal Activation” (Ind. Eng. Chem., Vol. 22, p. 926, 1930) 論文後部附錄有活性炭之歷史、吸附理論、第一次炭之製法、活性化法之理論及方法，並列舉多數類別之文獻，甚可貴之參考也。

1929 年以後，日本人之研究活性炭者亦漸多，先後發表之著作不少。