

國立北平大學工學院圖書館
登記號 1410544

661.3
291

硫酸製造法

李敦化著



序

近世關於硫酸工業之著述，以斯界大家德人龍結(Lunge)氏一書爲最著，該書先後改版四次，除德文原本外，並有英法二國出版之譯本，龍氏歿後，其書經門下威撒(Waaser)氏改訂爲新版，於一九三〇年刊布行世。英文本亦經甘敏(Cumming)氏諸人，加以改訂，迄今刊行六冊。法國方面關於硫酸之著述，以奏司(Jusieu)及沛侖(Pierçon)二氏所作爲較善，日文本則推松井元太郎著書爲巨擘。以上各書所採之文獻，率皆以歐戰前後數年所彙集者爲主體，近此數載，則未見有新本出世。我國產業，凡百落後，直至最近，始感覺硫酸工業之重要，而稍有注意及之者，至關於其製造方法之著述，則尙闕然無聞。

李君敦化爲吾國研究硫酸工業之專家，嘗掌教廣大工專等校，厥後復赴桂辦理梧州硫酸廠，去歲回任本校工學院教授，學識經驗，兩俱宏富。曩著梧州硫酸廠辦理經過報告書，於斯業經營之利弊，多所指陳，極得時賢之贊許。現著硫酸製造法，全書四篇，都凡二十餘萬言，圖表二百有餘幅。除插取既往文獻之英華，而分類實諸篇幅外，更就海內外專門雜誌，而搜羅其關於硫酸工業所發表之最新方法與改良裝置，不足則再益以其個人在教學當中暨經營工廠時所彙集之圖表與紀錄。至敘事之詳確，釋理之明顯，尚爲餘事。此種著述，不惟求諸本國工程學術界，不易多觀，卽芳諸海外著述之林，當亦未遑多讓，余固深信是書之刊行，匪徒有裨於吾國硫酸工業界而已也。

中華民國二十三年十一月鄒魯序於國立中央大學校長室

MG
TQ11-16
1

序

民國九年予在廣州無烟火藥廠任職，謀軍工原料獨立，規劃廣州硫酸廠，值政變未成，李君敦化繼之，雖其事業終未成，然繼續研究不懈。李君歷年在中山大學及廣東工業專門學校教授化學，講授酸類製造，積多年研究，成硫酸製造一書，詳瞻該博，參考書報多至三十餘種。硫酸為化學工業之母，據一九一〇年調查，全世界消費量已達六百零六萬噸，中國每年消費，約一八〇〇噸 (Z. angew. Chem. 2nd July 1920 之調查，實際必不止此數)，其量雖較之他國為至少，然大概皆由日本供給，今與日本經濟絕交，已成全國民公意，則自行製造硫酸，以為爆藥肥料及其他一切工業之用，實為現今最重要問題。李君此書則從事硫酸製造者之指南針也。

民國二十一年六月一日

馮君武序於廣西大學



序

李教授敦化，研究製酸法多年，頗著成效，曾著『梧州硫酸廠辦理經過報告書』，記其始末，茲復以平日研究心得，編著硫酸製造法一書，擬付之剞劂，是書分爲四編，凡二十九章，對於硫酸原料，鉛室硫酸製造法，硫酸濃縮法，接觸式硫酸製造法，靡不紀載詳明，發揮盡致，於現代工業藥品，及化學製品，與夫軍事上，農業上，裨益不少。

我國工業衰落，有待於提倡，農村破產，有待於改良，國防上之應用，有待於設施，多數仰給硫酸，故硫酸產量，關係於國家盛衰，是書之作，闡發硫酸功用，敘述硫酸製法，以喚起國人注意，他日工業發展，國防鞏固，興邦之道，其在斯乎，因爲之序，時中華民國二十三年十二月蕭冠英序於國立中山大學教務處。

序

硫酸一物，用途最廣，其地位之重要，在現代工業藥品中，堪稱首屈一指。匪獨各項化學製品，咸以此為基本材料，即軍事上應用之爆藥及農業上必需之肥料，其製造原料亦莫不仰給於斯，故歐美列國自昔即視硫酸工業為一切化學工業之骨幹 (Back bone) 及國防產業所攸關，常不惜多方設法以使之發達而興盛。大化學家利比氏 (Liebig) 嘗謂硫酸產量，實為一國財富繁榮的正確指數 (The quantity of Sulphuric acid made in a country is a sure index to its wealth and prosperity)，卓哉斯言，誠不我欺！

自路布蘭製碱法 (Le blanc process) 衰頹以來，論者每謂硫酸工業之發展，或將因是而告一頓挫，但觀於近世人造肥料業務之方興未艾，及新興化學工業，如染料、賽璐珞方面需要酸量之與日俱增，於以知論者之言為過當矣。

著者夙以提倡酸鹼工業為職志，早歲負笈異邦，即專致力於酸鹼事業之研究，回國後與二三同志，籌設硫酸工廠於廣州，因格於世變，功敗垂成，其間經過，業見拙著硫酸工廠之設計一文中 (見「工學雜誌」第一卷第一期)。其後迭在中大、工專等校任教，講授酸鹼工業，積年累月，稿件之蒐集益夥，知友

慮其散失，有勸以彙編付梓，藉便學子之稽閱者，第余意猶未足。蓋其時國內硫酸工業，尙未萌芽，所採材料自不能不偏重於外邦文獻，其中事例非不足資吾人之借鏡，惟因境地懸殊，情況各異之故，以彼例此，終不免有隔鞋搔癢之感，以其淺率敷陳，無裨實際，曷若暫付度歲，期諸異日！

其後著者應召赴桂接辦梧州硫酸廠，中間因粵桂戰事發生，致廠務停頓兩載之久。今春政局甫定，奉令規復，著者復被命主持技術事宜，爰將既往認爲不甚妥適之設備，一一加以改良或變更，並從新計劃增築人工塊鑛爐，以輔原設機械爐之不及。開工後進行順利，出酸如額，迄今數月，未嘗稍起故障。余深幸夙願之得償，既爲文（參閱拙著「梧州硫酸廠辦理經過報告書」）以誌其顛末，復以年來國人漸知硫酸工業之重要，滬粵寧等處，先後有籌設酸廠之進行，各方對於製酸專書之出現，期待正殷，爰不自揣譎陋，將既往講稿，重加整理，更益以數年來收集之圖表，及證以實地上管理之經驗，因成是書。以著者淺學寡識，書中脫畧謬誤之處，在所不免，尙望海內大雅，勿吝教誨，俾得於再版時，次第更訂，曷勝企予盼之！

民國二十一年冬 寧江李敦化脫稿於梧州硫酸廠

硫·酸·製·造·法·目·次

第一編 原料及二氧化硫之製造

第一章	總論	頁
第一節	硫酸工業發展史	1
第二節	製法之類別	4
第二章	原料	
第一節	概論	6
第二節	硫黃	7
第三節	硫化金屬鑛	18
第四節	硫化雜鑛及鑛煙之利用	39
第五節	淨硫劑	41
第六節	補助原料	42
第三章	硫黃氧化物及其酸類之性質與試驗	
第一節	硫酸工業上應用之硫黃氧化物	47
第二節	硫酸之性質	50
第三節	硫酸試驗法	74
第四章	二氧化硫氣之製造	
第一節	概說	83
第二節	以硫黃爲原料的製法	84
第三節	以硫鐵鑛爲原料的製法	93
第四節	以硫鋅鑛爲原料的製法	123
第五節	硫化貧鑛及其他含硫原料之焙燒	128
第六節	鑛塵之清除	130

第七節	焚硫爐及焚廢爐排出氣體的成分	138
第八節	爐氣之試驗	147
第九節	燒礦試驗法	150
第二編 鉛室硫酸製造法		
第一章	總論	
第一節	名稱之由來	153
第二節	鉛室製酸法的概要	153
第二章	鉛室	
第一節	概說	158
第二節	鉛室建造用材料	158
第三節	鉛室的基礎工程與骨架	162
第四節	鍍鉛法	165
第五節	鉛室構築法	167
第六節	鉛室的形狀	170
第七節	鉛室容積	171
第八節	鉛室容積分配法	173
第九節	鉛室系連絡法	175
第十節	鉛室附屬裝置	176
第十一節	鉛室之修理與拆毀	178
第三章	解路撒塔	
第一節	氧化氮之收回	180
第二節	解路撒塔的構造	181
第三節	解路撒塔的容積	183
第四節	解路撒塔之充填	185

第五節	解路撒塔操業法	188
第六節	解路撒塔放出之廢氣	190
第四章	古老華塔	
第一節	含碯硫酸之脫碯	192
第二節	古老華塔之功用	193
第三節	構造用材料及填料	194
第四節	古老華塔的構造	197
第五節	古老華塔高度與容積	199
第六節	古老華塔操業法	200
第五章	酸循環系統	
第一節	酸槽	204
第二節	冷却器	205
第三節	送酸機	207
第四節	喉管及酸瓣	210
第五節	塔酸分配裝置	211
第六章	鉛室系通風	
第一節	自然的通風	215
第二節	機械的通風	216
第三節	通風調整器	218
第七章	鉛室系給水	
第一節	水蒸氣供給法	220
第二節	水花供給法	220
第三節	供給水花的設備	222
第四節	鉛室需要之水量	223

第五節	供給水花時應注意事項	223
第八章	鉛室給硝法	
第一節	硝石爐給硝法	225
第二節	用硝石溶液法	226
第三節	用硝酸方法	226
第四節	用混酸法	227
第五節	亞莫尼亞氧化法	227
第六節	給硝方法的比較	228
第九章	鉛室法中之各項試驗	
第一節	溫度表與高溫計	230
第二節	比重計	231
第三節	鉛室氣體試驗法	231
第四節	含氮酸類及其關聯物質之試驗	233
第五節	解路撒塔廢氣之試驗	238
第六節	通風之測驗	241
第十章	鉛室操業法	
第一節	鉛室作業之比較標準	243
第二節	鉛室作業之開始與中止	244
第三節	鉛室系通風之調整	245
第四節	鉛室給水量的加減	246
第五節	給硝數量之調整	248
第六節	鉛室之溫度	250
第七節	循環酸量及其含硝度	252
第八節	鉛室硝石循環量	252

第九節	鉛室系內氧化氮損失之原因	255
第十節	鉛室作業之總述	255
第十一章	強力式作業及塔式製酸法	
第一節	滯隅的利用	260
第二節	循環硝量增加法	261
第三節	反應塔及中間塔	262
第四節	鉛室作業法的改良	264
第五節	鉛室構造的改良	265
第六節	塔式製酸法	269
第七節	室塔混合法	273
第八節	低溫氣體的利用與捕硝裝置之擴大	273
第九節	攪拌式製酸裝置	274
第十節	時間係數	275
第十二章	鉛室法硫酸生成之理論	
第一節	初期理論	276
第二節	Lunge 氏理論	276
第三節	Raschig 理論	278
第四節	Mueller 氏新說	280
第五節	鉛室反應之變態	281
第六節	鉛室氣相反應的平衡及 SO_2 變化率	281
第七節	鉛室系熱量平衡的精算	283
	第三編 硫酸濃縮法	
第一章	總論	
第一節	製品與製法的分類	285

第二節	硫酸之蒸餾性質	286
第二章	鉛室硫酸精製法	
第一節	鉛室酸中不純物	289
第二節	硫酸之混濁	290
第三節	硫酸中之砒質	390
第四節	鉛室酸中之硒質	291
第五節	砒質清除法	292
第六節	氧化氮除去法	296
第七節	其他精製法	296
第八節	爐氣預先精製法	297
第九節	純硫酸製造法	298
第三章	60°Be硫酸製造法	
第一節	古老華塔蒸餾法	299
第二節	鉛鍋蒸餾法	299
第四章	強硫酸製造法	
第一節	玻璃蒸餾器	304
第二節	白金蒸餾器	305
第三節	鑄鐵製蒸餾鍋	307
第四節	階段式蒸餾法	307
第五節	Kessler式濃酸方法	310
第六節	Gaillard式濃酸方法	314
第七節	Gilchrist式濃酸方法	316
第八節	硫酸濃縮方法的比較	317
第五章	濃酸工廠酸霧清除法	

第一節	氣體濾過器	320
第二節	Calder-Fox式高速濾過器	321
第三節	電氣凝酸法	322
第四節	酸霧收捕方法的舉例	323
第六章	鉛室硫酸工廠之設計	
第一節	設計時應考慮事項	325
第二節	工廠佈置一般原則	326
第三節	設計的參考資料	327
第四節	鉛室工廠的配置圖例	329
	第四編 接觸式硫酸製造法	
第一章	總論	
第一節	接觸法未實行以前舊式發烟硫酸製造法	333
第二節	接觸式製法發展之經過	
第三節	接觸式製酸方法之概要	
第二章	接觸製酸法理論	
第一節	接觸氧化的一般原則	
第二節	二氧化硫變化率	
第三節	氧化鐵觸媒	
第四節	錳觸媒	
第三章	混合氣體精製法	
第一節	概說	
第二節	混合氣體中不純物及其惡影響	
第三節	氣體精製的程序	
第四節	氣體純度檢查法	

- 第五節 裝置內氣體運行與動力分配
- 第四章 三氧化硫之製造
 - 第一節 SO_2 之接觸氧化
 - 第二節 觸媒基本體(Base or Carrier)
 - 第三節 白金觸媒
 - 第四節 濃度與溫度之調整
 - 第五節 觸媒之復活(Regeneration)
 - 第六節 變化率之計算
- 第五章 三氧化硫之吸收
 - 第一節 吸收用硫酸
 - 第二節 吸收裝置
 - 第三節 吸收操作
- 第六章 各種接觸製酸方法
 - 第一節 B. A. S. F. 法
 - 第二節 Tentelw 法
 - 第三節 Grillo-Schroeder 法
 - 第四節 Mannheim 法
 - 第五節 鉍接觸法
 - 第六節 其他接觸法
- 第七章 接觸製酸法現狀及趨勢
 - 第一節 接觸方法的現狀
 - 第二節 各種接觸法比較
 - 第三節 接觸法與鉛室法的聯合操業
 - 第四節 接觸法與鉛室法經營價值的比較

硫酸工業參考書目

茲將敘述硫酸製造工業之書籍雜誌，擇要開列於次，藉便閱者之參考：

- The Raw Materials for the Manufacture of Sulphuric Acid and the Manufacture of Sulphur Dioxide, by Wilfrid Wyld. 4th Edition. 1932.
- The Manufacture of Sulphuric Acid (Chamber Process), by Wilfrid Wyld.
- The Concentration of Sulphuric Acid, by John Wilfrid Parkes. 1924.
- The Manufacture of Sulphuric Acid (Contact Process), by P. D. Miles. 1925.
- Sulphuric acid and its Manufacture, by H. A. Anden.
- Sulphuric Acid Concentration, by P. Parrish and F. C. Snelling. Vol. I. II.
- Sulphuric Acid Reaction Chambers, by P. Parrish. 1925.
- Technical Records of Explosives Supply:
- No. 3. Sulphuric Acid Concentration, 1915-1916.
- No. 5. Sulphuric Acid Contact Process 1915-1918.
- The Manufacture of Sulfuric Acid in the United States, 184. U. S. Bureau of Mines, 1920. By A. E. Wells and D. E. Fogg.
- American Sulphuric Acid Practice, by Dewolf and F. L. Larison. 1921.
- Sulphuric Acid Handbook, by Sullivan. 1918.
- Manual of Chemical Plant, by S. S. Dyson. 1916.
- Annual Report on Alkali etc. Works, London.
- Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, von Bruno Waeser, 1930. 3 Bde.
- Handbuch der Schwefelsäurefabrikation und ihrer Nebenzweige, von Dr. Lunge, 4te. Auflage, 1916. 2 Bde.
- Das Tangential Kammersystem für Schwefelsäurefabrikation, 2te

- Aufgabe, von Dr. Theodor Meyer, 1907.
- Chemische-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 7te. Auflage von Lunge und Dr. Ernst Berl. 1921.
- Taschenbuch fuer die Anorganische Chemische Grossindustrie von Lunge & Berl, 6te Auflage, 1921.
- Ullmann Enzyklopaedie der technischen Chemie, Bd. X, 1922. S 192-280; Bd. IX, 2te Aufl. 1932.
- La Fabrication de l'acide Sulfurique par le procédé de Contact, 1925, H. Braidy.
- La grande Industrie Chimique Minerale, E. Sorel.
- Evoluation de la Fabrication de l'acide Sulfurique, De Jusiau.
- Les Procédés Modernes de Fabrication de l'acide Sulfurique Chambres de Plomb, 1929, L. Pierron.
- Journal of the Society of Chemical Industry, London, Weekly.
- Chemical Trade Journal, English, Weekly.
- Industrial and Engineering Chemistry, New York, Monthly.
- Chemical and Metallurgical Engineering, New York.
- Zeitschrift fuer Angewandte Chemie, Germany, Semi-weekly.
- Chemiker-zeitung, Germany.
- Chemie et Industrie, France.
- | | | |
|--------------|-----------|------------|
| 化學工業全書 | 松井元太郎著 | 第二十册, 二十一册 |
| 化學工業大系 | ” ” | 第 二 册 |
| 硫酸硝酸製造法 | 丸澤常哉著 | 工 業 叢 書 |
| 日本曹達工業史 | 庄 司 務 著 | 曹達晒粉同業會發行 |
| 工業化學雜誌 | 東京工業化學會發行 | 月 刊 |
| 梧州硫酸廠辦理經過報告書 | 李敦化著 | 中山大學發行 |

第一編

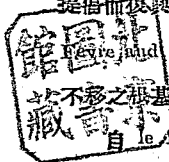
原料及二氧化硫氣之製造

第一章 總論

第一節 硫酸工業發達史

硫酸在今日，雖屬最常見的工業藥品之一，但關於其製造方法之起源，則言人人殊。Rothwell 謂硫酸之發明，遠在前代，據稱八世紀時，阿刺伯人 Geber 初由明礬製出一種液體，具有溶解性質，殆即硫酸之類。但細考 Geber 為人，頗涉怪誕，硫酸以外，尚有許多同時代的發明，皆被誤會歸功於其一人。據 Berthelot and Steinschneider 二氏之說：在西曆 975 年代；阿刺伯文著述中，仍未見有關於硫酸的記載，由斯而談，則前說之是否可信，尚屬疑問。又有謂硫酸，實乃波斯鍊金學者 Abu-Bekr-Alrhasas 氏（死於 940 年）所創製，但亦無明確之證據。其確實載諸史乘，有書可考者，當以十五世紀下半期 Basil Valentine 一人為之始。氏於其著述 „Revelation of the hidden manipulation „ 中載有綠礬和沙之乾溜法；但在 „Triumphal car of Antimony „ 一書內，則又有燃燒硫黃與硝石之方法。忒氏當時尚信前記二法所製成者，為性質不同之物質。其後 1570 年 Gerhart Donueus 發表一長篇論文，詳細記述硫酸諸性質；至 1596 年 Libavius 更証實上舉諸法製成者，皆屬同一性狀之物質，Angelus Sala (1613) 氏亦與 Libavius 抱同一的意見，並謂硫酸可在濕潤瓶中，燃燒硫黃而製之。此法自 Basil 歿後，早既棄置不用，至是因 Angelus 之提倡而復興；嗣後醫藥上需要之硫酸，均用此法製造。1666 年巴黎市民 Nicolas le Fevre and Nicolas Lemery 兄弟，創始加硝方法，至是而硫酸之製造，乃獲得確切之基礎焉。

自 le Fevre and Lemery 發明加硝法後，不久即有 Cornelius Drebbel 將其方法



()

傳至英倫。1740年英人 Ward 氏在倫敦附近 Richmond 地方，使用多數大玻璃瓶（容積66加侖），製造硫酸。其法於玻璃瓶中預盛少許之水，瓶首突出，與另一陶製小壺相連，壺中載有硫黃與硝石二者之混合物(8:1)，熱其外底，使壺中物質徐緩燃燒，並不時導入新鮮空氣，俾裝置內部之反應，得以完全進行。如此反覆施行，至瓶中酸液，達至所要濃度為止。Ward 氏當時自稱其製品為 Oil of Vitriol made by Bell，俾與從來由綠礬造出者相區別。硫酸在創製初期，概用綠礬 (Green vitriol) 乾溜法製造，故商標上至今仍沿用 Oil of Vitriol 者，即以此耳。查 Ward 法在當日頗為世人所重視，因自是以後，硫酸市價，突由每安士 2 先令 6 辨士之高值，而跌至每磅 2 先令之賤價 (1)，則其影響不可謂不鉅。在此期內，硫酸製造上最顯著之進步，當以 1746 年 Roebuck 氏創建⁶呎四方之鉛室，以代替 Ward 氏所用之玻璃一事為巨擘。1749 年復與 Garbett 氏，共同建一鉛室工廠於蘇格蘭 Prestonpans 地方，製造硫酸，專供漂練麻布業者之用，是為鉛室製酸法之嚆矢。

其在法國，則有 Hoker 氏於 1766 年在 Ronen 地方，創建鉛室。1774 年 De la Folie 氏 創始送進水汽方法。1793 年 Clement et Desorm's 二氏，發明連續的供給水汽及節約⁷方法。但英國工廠在 1807 年以前，仍罕有施行連續的作業法者，即水汽之供給，亦遲至 1837—1814 年間，始克實現。德國硫酸工業，以 Cassel 附近 Kingkuni 地方所建之鉛室為最古，其後 1720 年，復有 Richard 氏在 Dresden 附近 Putschappel，建造鉛室，從事于硫酸之製造。法人 Kistner 氏開始利用鉛室周壁凝集的硫酸，頗為時人所推許，其後卒受英國 Glasgow 地方 Tennant 工廠之招聘焉。

美人 Harrison，出其在歐陸所得的經驗，於 1793 年在 Philadelphia 地方，創立化學工廠（即今日 Du Pont 公司屬下之 Harrison Work 的身前），尤注重於硫酸一物之製造。當時規模甚小，年中產額，不過三百箱而已。1807 年氏復建一巨大鉛

室(60'×18'×18')，年產額增至三千五百箱，於時硫酸市價，每磅價值 15 cent 云。

自 1794 Leblanc 製鹼法實施以後，硫酸需要量，為之驟增，製酸工廠之規模，遂因而漸次擴張，以硫化金屬礦為原料之計劃，即於此時代，應運而興。法人 Darcignies 於 1793 年，英人 Hill 於 1818 年，先後着手試驗。迨至 1838 年，意大利政府，宣布西西利硫磺專賣後，硫價倍騰，至是而英國各廠，乃實行改用硫化鐵礦為原料，以代替高價之硫黃。法人 Perret 氏，於 1838 年在里昂，建築於礦爐。1856 年西班牙產礦，初被採用。法人 Maletia 於 1870 年在 Rouen 地方，創築處理粉礦之階段爐。德國於 1840 年，開始使用 Schoenebeck 礦。其後 Oberhasz 等處製鍊所，因烟害問題，與鄰近居民鬧發生爭執。結果各製鍊所，乃不得已忍痛設法，將硫烟收回利用，以製硫酸。此類利用礦烟以造硫酸之設備，先後在 Okerhuetten (1859) 及 Freiburg 地方實施。1885 年 Hasenclever 氏利用 Rhein 地方 Rhenania 鍊鋅所之硫烟，以造硫酸，是為硫化鋅礦充作製酸原料之先河。十九世紀下半，磷酸肥料及硫酸銨製造事業，日形發達，大規模的鉛室工廠，隨在建立。Gaylussac 氏鑒於當時製酸方法消耗硝石數量之巨大，因於 1827 年倡議在鉛室後部，加建鉛塔，備收回廢氣中所含氧化氮之用。1842 年 Chauny 地方 St. Gobain 工廠，開始實行 Gaylussac 考案，冀減少一部硝石之用量，繼起者為 Glasgow (1844) Freiburg (1897) 等處之硫酸廠。1859 年英人 John Glover 氏在 Wallsend 工廠，初建其自己考案之鉛塔（即今日稱為 Glover 塔者便是），以處理由 Gaylussac 塔出來之含硝硫酸。為提高硫酸生成率而設之 Lunge 塔，於 1891 年開始試用於 Lukawetz 廠，至 1903 年既多至 142 基云。

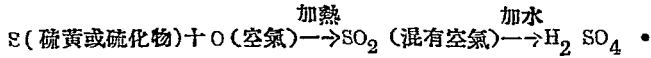
以上所述為鉛室製酸法發達之經過；至接觸製酸法之成功，則為前世紀末葉及本世紀初期之事。灼熱白金，有促進亞硫酸氣氧化之作用，早既於 1817 年，為英人 Davy 氏所認識，而尤以 1876 年 Winkler 之研究為詳盡。惟實地上之製造，因遭遇

種種困難，致久久未能實現。1893年德國馬獅子染料公司技師 Knietsch 氏研究完成，設立接觸式工廠於 Ludwigshafen 地方，製造發烟硫酸，供給染料工廠之用。同時復有 Mannheim 化學公司，亦着手建設以氧化鐵為觸媒之硫酸工廠，其後繼起請求接觸製酸法專利權者，尙大有人在。

自接觸法成功後，世人目擊其許多優越之點，因對於墨守成法之鉛室工廠，遂抱悲觀，甚者至謂將隨 Leblanc 法之覆轍，而卒歸於自然之淘汰，但微諸近勢，則殊有未盡然者。迄於今日，新式鉛室工廠，尙隨時隨地而加建，以其出品，供工業上特殊目的之用，且方法迭經改良，能率益形增進。舉其著者，厥為反應塔之採用，塔式製造法之實施，以及強力式 (Intensystem) 與液相式 (Liquid phase System) 等製酸方法之出現，乃至於濃酸製造裝置之改進，及特種機械爐等之發明，皆為鉛室製酸能力增進之主因。歐戰時代，爆藥製造上需要酸量，頓形增加，各國硫酸工廠，均從事於極度的擴張，以亞莫尼亞氧化器代替舊式給硝法之方案，即於此時實現。當時德人感於含硫原料之不足，因苦心焦思，發明以石膏為原料之製酸法，戰後接觸法益形進步，美國方面發表利用矽質為觸媒，以代替高價之白金，並經見諸實用而收效。至 Cottrel 電器收塵法之採用，亦為近代硫酸工業史上，特筆可紀的事件，而於酸霧回收及鹽塵清除上，裨益不少者也。

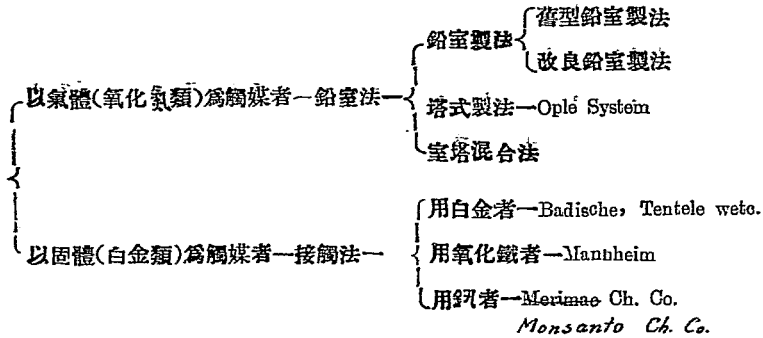
第二節 製造方法之類別

依前節所述，可知工業上製造硫酸，自昔即有二種方法之不同。其一係灼熱天產或人造硫酸鹽（以硫酸鐵一物為普通），使發生三氧化硫氣，然後吸收於水，以成硫酸。其二係焙燒硫黃或硫化金屬礦，先發生二氧化硫氣，然後導經特別裝置，使再次變化，以成硫酸。前者為十九世紀歐陸 Bohemia 一帶盛行之發烟硫酸的製法，今既完全絕跡，恕不具述。後者為現代工業上大規模的製酸方法；其製造程序，可以下記方式，簡單的表示之：



上式表示之第一段工程，手續上比較簡單，將硫黃或硫化金屬礦（以硫化鐵礦為最普通）投進赤熱爐中，導入適量的空氣，即便繼續燃燒，發出二氧化硫與空氣的混合氣體（6-8% SO₂）。至第二段變化，在通常狀況之下，進行頗不容易，必須利用特殊裝置及觸媒質（Catalyser），以誘掖促致之，始克實現，因後一段工程使用之觸媒及裝置款式之不同，現今硫酸製法，可大別為鉛室法（Chamber Process）及接觸法（Contact Process）二種：

硫酸製造法分類表



第二章 原料

第一節 通論

硫酸由硫氧氫三元素所組成；工業上製造硫酸，係以硫黃空氣及水分三者，為主要材料。水與空氣同屬天然恩惠，除特別情形以外，其供給殆無問題之可言。大凡硫酸工廠，需要水量頗鉅，各部分用水，宜按其性質，分別決定。鉛室給水，以清澄無垢，及不含其他有害雜質者為合選。至一般冷却用水，則以溫度一定之地心水 (Ground water) 為適宜。地心水之溫度，常在攝氏 15° 以下，不因氣候寒暖，而有所變遷。若用河水或淺井之水，則在夏季炎暑之時，將因冷却効力不足之故，致影響及於工廠之作業。且工廠用水為全體作業之命脈，其供給不能有須臾片刻之間斷。故關於抽水機、淨水池、蓄水塔等容量設計時，不可不預存相當之餘裕；庶免有臨時匱乏，致影響及於全體作業之虞。

製造硫酸除硫黃空氣水分三項為必需原料外，餘若氧化氮，白金，氧化鐵等，雖屬製造工程上，必不可缺之物質，但因此類物質，直接與硫酸成分無關，故只可稱為補助原料焉。

前述三項主要原料之中，須充分研究者，厥惟硫黃一項而已。此項硫黃昔時多用天產硫黃；但自1836年西西利硫黃專賣後，各國硫酸工廠，均次第改用比較廉價之硫化金屬礦矣。有等工廠，因地方特殊情形，或設備規模關係，以及製品純度之特別要求，而仍繼續採用硫黃為原料者，但居極少數耳。

合硫原料之選擇，實為製酸事業成立時先決條件。故於工廠設計開始之前，應先對於原料之供給，為充分之調查與研究，俟有相當把握後，乃可着手於工廠之規劃及設備機件等之選用焉。

硫黃與硫化鐵之採用，究竟孰得孰失，須視地方情形而判定，而未便一口武斷

焉。就一般言，硫化鐵中所含之硫黃，其價值常低於遊離硫黃，單就工場經濟着想，自以採用硫化鐵為得策。但在製造工程方面着目，則不惟燃燒硫磺，其手續比之焚硫，倍覺困難；而且焚硫爐建設費用，常較焚硫裝置為鉅大。焚硫爐發生之氣體，比較上稍為純淨，對於除塵除砒之手續與設備，均不若焚硫時之繁雜。以上所述，俱為選擇原料時應行考慮之條件。同是硫鐵礦石之中，亦有單純硫化鐵與合銅硫化鐵等之區別。前者燒剩礦灰，在鍊錫事業未甚發達之國家，每苦於廢棄無地；後者所餘之鐵渣，因可用為鍊銅原料，比較上容易售出。礦石之物理性狀，含硫度之高低，以及雜質之多少，均應於採用前研究清楚。因此等條件，對於製品純度，及製造手續上頗有關係之故。又製造方法之不同，亦為擇別原料時必需注意之事項。鉛室法使用之含硫原料，其選擇範圍較廣，條件亦不若接觸法所限制之嚴格。歐戰後美國產硫過剩，新設接觸式工廠，多採用自國出產之廉價硫黃。但此為美國特有之地方情勢，自非其他硫黃缺乏之國家，所能引以為例者也。

第二節 硫黃

1. 發 現

硫黃在自然界常為遊離狀態而產出，且容易自其化合物中製取，故發現甚早。古代中國希臘羅馬諸國，用作醫藥漂紗及燻烟等材料。中古時代鍊金學者，至視為燃燒現象上必不可缺之要素，故硫黃自昔即有Bismuth(火石)之別稱焉。自十二世紀黑色火藥發見後，硫黃用途，乃因之而頓增。往時出硫最多者，厥惟意大利西西利島；但自1936年美國實行Flash法採硫後，Louisiana州之產量日增，卒至凌駕意大利產額而上之。

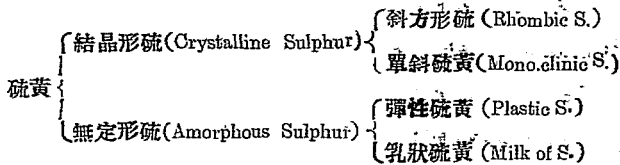
近時南歐一帶之葡萄園，常燻硫烟以殺菌，僅法蘭西一國，亦年需九萬噸之多。此外在紙朴(Pulp)，硫酸，二硫化炭，氯化硫，樹膠，火藥，烟火，赤朱，殺蟲

劑，硫化染料，毒瓦斯等製造上，其用途尚指不勝屈也。

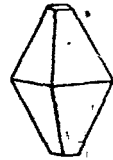
2. 性質

硫黃為黃色結晶性固體，質脆，硬度 1.5-2.5，原子量 32.06。不溶於水，略溶於酒精及以脫，惟在二硫化炭及二氯化硫中，則溶解甚易。對熱及電氣，為不良導體。

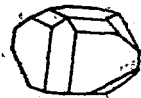
硫黃有種種同素異性體，(Allotropic modification)，但可統括為結晶形及無定形兩種：



據經驗所得，硫黃在自然界產出或自二硫化炭溶液中析出(即在常溫時結晶)者，概屬斜方形(第一圖)，其在高溫度結晶者，則屬單斜形(第二圖)。比重前者 2.06，後者 1.96。融點前者 112.8，後者 119.25。二種形態生成之溫度，有一定的界限。即在 90.5° 以下生成者，為斜方形，逾此點者為單斜形。若是之溫度，稱為轉移點 (Transition point)。在轉移點時能以兩種形態而共同存在，逾此或上或下，即漸次轉變為單一晶形。形態之轉變，常需許多時日，始克完成。彈性硫黃，可使沸騰硫液，注入冷水，急劇冷凍而得之。為褐色彈性的塊狀，不溶於二硫化炭。在常溫中放置，久之即漸次變為斜方硫。乳狀硫黃因其粒子微小，易受化學作用，故醫藥上頗多使用。初製成的硫黃華，其中有三分之一，係乳白色無定形物，不溶於二硫化炭。又以酸處理某種含硫物，則析出微細



第 1 圖

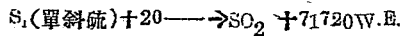
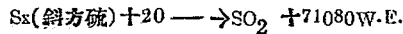


第 2 圖

硫末，浮懸液中，作乳濁狀，故有乳狀硫黃之稱。

硫黃因有數種同素體，故受熱則呈種種奇異現象。在 80° 時，為無色物體，溫度漸昇，漸顯黃色。至 116° 乃開始熔融而為黃色流動液；更熱即變為粘稠狀 (Viscous) 褐色液。至 230° 時，其粘度最高，雖傾倒之，亦不流出。由此更熱，則粘度漸減，而變為黑褐色。迨 450°，即開始沸騰而化為橙黃色蒸氣，熱至 500°，則帶赤色；溫度愈高，其色愈褪。若由此使之逐漸冷卻，則其變化情形，與前此所述者，適形一相反的程序。

各種硫黃之燃燒熱，據 Thomsen 氏之實測，如下列二式所示：



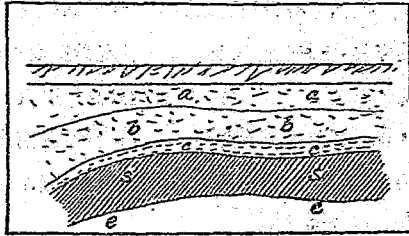
3. 硫黃之產地

硫黃在地球上之產狀有三：自遊離硫黃，硫化物及硫酸鹽是已。天然遊離硫黃之主產地，為意大利之西西利島，美國之 Louisiana 及 Texas 二州，日本之北海道等處。此外在歐洲之意大利本土，希臘，波蘭，法，德，西班牙，冰洲等，北美之 California, Utah, Wyoming 等洲，南美之 Venezuela, Chili, Peru, Argentina, 亞洲之中國，爪哇，高加索，土耳其，非洲之埃及，澳洲之紐西蘭等處，均有少量之硫黃產出焉。

西西利 (Sicily) 島硫黃產區，以 Catania, Trapani 及 Caltanissetta 三地為最著。東西闊 160-770 呎，南北長 85-90 呎，礦層深度，由 3 米以至 30 米。上礦含硫約 30.4%，間亦有多至 70.90% 者。中礦 25.30%，下礦 8.10%。平均含硫在 20-22% 左右，與石膏粘土及泥炭等，一同產出。該地硫黃，係由火山作用生成。其本體之硫化鐵，因受高熱，遂析出一部分硫黃蒸氣，遇冷乃凝成固體而存在。剩餘之硫化鐵，受雨水

的作用，次第變成硫酸鐵及硫化氫氣，後者再被氧化，而為二氧化硫及硫黃。

在美國Texas及Louisiana州西南部石油出產地，蘊藏巨量之硫黃。其生成原因與西西利島迥殊；在地質學上稱之為Torn生成，時代屬第三紀(Miocene)。離地面150-240米之深度，有厚30-40米之礦層。上層為25-60米厚之硬質巖。



硫黃含量平均為65-80%。第三圖為美

第 3 圖

人 Baldani氏Louisiana州硫黃產區地層斷面圖，圖中a為粘土，b為浮沙，c為砂巖，d為硫黃，e為石膏。在墨西哥灣沿岸之Lake Charles地方，硫黃與石膏石油等伴產。通常硫黃之下部為石膏及石灰石，其上順次為石灰石(厚1(米)砂(10-50米)及粘土質。

日本硫黃成因多屬火山的，就中尤以北海道一處為著名，含硫量以30-40%左右者為普通，但亦有多至80%者。

硫化金屬中以黃鐵礦(即硫化鐵礦 FeS_2)，黃銅礦($Fe-Cu-S_2$)，方鉛礦(PbS)及閃鋅礦(ZnS)等為較著。

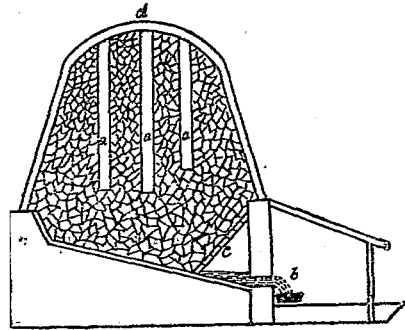
天然硫酸鹽較重要者，有石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)，重晶石($BaSO_4$)，天青石($SrSO_4$)，胆礬($CuSO_4$)，明礬礦($KAl_3(OH)_6(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$)，芒硝(Na_2SO_4)及硫酸鎂($MgSO_4$)等。

硫黃通常自硫化礦石採製外，亦可自硫酸鎂或路布蘭製碱法剩下之廢渣(Soda waste)製取之。歐戰中德人將石膏還元為硫化物，然後由此以採取硫黃焉。

4. 硫黃之提煉

(a) 西西利島採硫法，係利用一部分硫黃之燃燒熱，使大部分硫黃熔融，與土

砂等分離而出者也。其法初甚簡單，1850年使用小規模之Calocarilli時代，收率僅及33%左右。自改用大規模之 CalcarOne 後，收率較前，大有增進。右圖為 Calcarone 式採硫爐之縱剖面；圖中 a 為前壁，b 為流出口，c 為格板，d 為上面被覆，e 為空隙。爐徑約 10m，深約 2.5m。礦石堆積至約 5m 之高，外面以泥土等為被覆；中間留下數道空隙，以為点火之用。礦石着火後，因一部硫磺燃燒生成熱，大部硫黃，乃漸次熔融，由 b 口流出（日約 2—3



第 4 圖

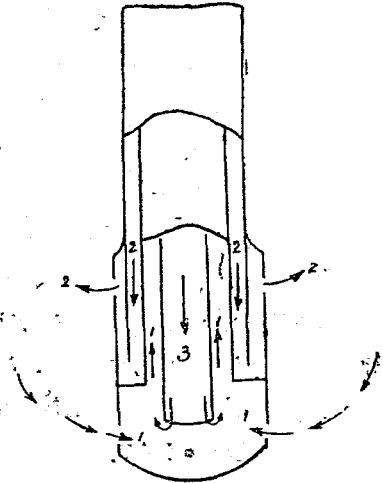
回)，在木型或鐵模中，凝成 50—60 Kg 之整塊。爐之容量 200 立方米者，採硫工作，約繼續一月之久，方能竣事；700 立方米者，則需七閱月云。原料含硫 25% 者，收率在 60—65% 左右。操業中發出之二氧化硫氣，頗有害於植物，故法律規定 8—12 月為 Calocarone 作業期。1880 年採用 Gill Kiln 以後，收率驟增至 75% 之多。此爐以 4—5 個為一團，有共通的煙通。每個可容 5—30 立方米之礦石。由第一爐出來之熱氣，順次經過煙通及第二三等爐後，卒由共通煙通放散之。迨第一爐採硫作用終結時，第二爐既被熱至適當熱度，堪以立即点火。如此輪流替換，利用餘熱，以繼續操作，結果時間縮短（每爐工作，僅需四日之久）而收率反高。且工作中硫煙較少，對於農作物無碍，可以終年作業。

本來採製硫黃，欲圖收率的增進，宜用木材或煤炭等燃料，自外部加熱，使礦中硫黃，盡量融出。但在西西利島，因缺乏燃料之故，寧犧牲一部分硫黃，充燃燒發熱之用，而不願由別處購取高價燃料，以增加採硫成本，非無故也。茲將當地各

種採硫法產量的百分率表示於次，以明其趨向焉：

年度	CalcaTone	Gill Kiln	By steam
1891	74.5	17.0	8.5
1895	56.3	31.0	12.7
1909	28.7	59.7	Ca. 10—

(b) 美國 Louisiana 及 Texas 二州的硫黃藏量甚鉅，其數量尚未確實知悉，因埋在地下 450 呎以下之深處，其上又為沙石硬質岩所在，故不能用普通方法採取。1903 年 Frasch 氏發明用熱水溶化，以抽取地中硫質之法，即今世人稱為 Frasch Process 者便是。其法先就礦區地面，開鑿深井（經 10"—12"），達及礫床，乃將三重同心鐵管（第四圖）插進。嗣以 17 氣壓之壓力迫送 170° 之過熱水（Superheated water），由二外管（其一為 8" 徑他為 6" 徑）噴入硫礦層中，使其中硫質熔融（硫黃融點 115°C），再由最內小管（經 1"），壓送 27.3 氣壓之熱氣，使熔集於管底之硫液，經由第三內管（徑 3"）湧出地面，注入木模（ $45.5 \times 75.8 \times 19.7$ ）中，凝固而成 25 mm 厚之硫餅。此法之主眼，在於熱水熱氣之巧妙的調整，俾採硫作業，能以無間斷的繼續演進。就抽出產之石油，為供給廉價動力的源泉，實為 Frasch 法成功的一大關鍵。此法探得之硫黃，其純度頗高，平均為 99.5%，間亦有高至 99.9% 者。其中並無砒銻等有害物質之存在，故為一般工業界所樂用（圖中 1 融硫，2 熱水，3 熱氣）。



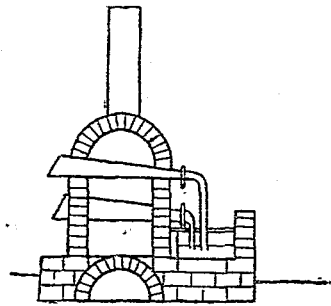
第 5 圖

(c) 日本硫黃，在北海道幌別地方，有連續的礦苗。原礦含硫約30—60%，精製為90%以上純度之商品。當地採硫業，多使用燒取法（即蒸溜法）。其法先將礦石打碎，投入鐵釜（徑3'）中，密閉後，由外部加熱（以前用直接加熱法現今多改用蒸汽），使礦中硫黃氟化而出，導入凝縮室，化成硫液後，乃流壓於木模內，凝成3'×2'×1'之硫塊。

用鐵管

(d) 由硫化金屬製取硫黃方法 本法所用之原料以天產硫化鐵礦（Pyrite）為普通、昔時黑色火藥製造上需要之硫黃，多由此法供給。現今鄂省英德、清遠、桂之羅城等處，間仍有沿用此種舊法者；但因收率低（平均對礦石為15%）而消耗大，終不敵外來硫黃之競爭。茲將清遠縣屬採硫土法，畧述如下。將礦春碎，裝進數多土埋內，以泥封口；中通小孔，倒置另一土埋之上。此種土埋，通例分列縱橫七行，排置於土造爐密之內。釜底注水，使下部埋身能半浸為度。火由上方焚起，熔融之硫，流入下方埋內，遇冷凝成整塊，是為製品。剩存於埋內之殘渣，并可製為綠礬以出售。此法收率之高下，全視工作時火度調整得法與否以為斷；普通每百斤礦石可得粗硫十五斤左右云。

第六圖為比較進步之採硫裝置。在磚造爐內，安置數多之圓錐形鐵管；左端一口，具備掩蓋，可隨時啓閉，為裝進礦石及取卸礦渣之用。鐵管右端，通聯於盛水壺中，壺上面亦以蓋掩閉。工作時先在爐底起火，待鐵管被熱至相當程度，乃自左端裝入一定量的礦石，既畢隨將掩蓋栓至密塞。嗣徐徐增加火力，俾礦中硫黃，漸次融出，經由右口，流入壺中，凝成硫塊。收成量視礦石含硫之高低而不同，平均約在15—19%（對礦石而言）云。



第六圖

5. 硫黃產額

以前西西利硫黃實執世界硫業之牛耳；居其次者，乃為日本，太平洋沿岸所需之硫黃，咸就近仰給於斯焉。迨本世紀初葉，Frash 法成功後，美國硫業，蒸蒸日上，且品質純良，為各國需硫家所賞識。至是西西利硫業，驟失去獨占壟斷之地位，乃不能不急起直追，並減低實價，以與美人相頡抗。第終以種種關係，而無由達成其目的。現今每年產額不過三十萬噸左右，以視美國年產近二百萬噸者，實覺瞠乎後矣！

茲將1916年以降主要國產硫數量(以噸為單位)，表列於次，以供查考：

	1916	1917	1918	1919	1920	1921
美國	779181	1188416	1287103	680800	1255249	1879150
意大利	269374	211847	234296	226126	—	280200
日本	109380	134565	87430	52084	39600	36593
西班牙	40923	84979	72360	89586	?	?
其他	?	?	?	?	?	?
合計	1204558	1563807	1682208	?	?	?

德國在歐戰前，年需硫黃在 4—5 萬噸之間，其中 10—12.5%，係自己國硫打殘渣及重晶石製取者云。

硫黃價格變動頗鉅，殊難得一定之數值，尤以歐戰前後為甚。Louisiana 產硫 1916年在大西洋沿岸出口貨價為每噸(二千磅) \$ 22元；若在礮山交貨則每噸值 \$ 19云。

美國硫黃近因產額過剩，乃擴其市場於遠東方面；查 1933 年在香港交貨，每噸(2240磅)值 \$ 37云。

日本硫黃市價，以1920年為最高，平均每噸值 83.84 圓，以後逐漸降落，近年

均在日金60圓前後云。

6. 硫黃之工業分析

硫酸製造上使用之硫黃礦，含硫度每因產地而不同，通常約在42—99%之間。不純物如砒，矽，灰分等，以僅含微量者為佳。

工業上分析硫黃，以測定水分，全硫黃含量，及砒分三者為重要，其他各項，則置於必要時行之而已。

(a) 水分 (Moisture) 取粗碎試料 100gr；放在 75°C 之熱水箱中，待其充分乾燥後，權取其減量，作為水分。

(b) 瀝青質 (Bituminous matter) 由煤氣廠副產之硫磺，往往混有瀝青質。測定時，取試料在 200°C 以下之溫度，長時間加熱，至揮發分驅逐淨盡為止。此際應注意溫度，慎勿增高過劇，致召焚燒之虞。冷後權其減量，並減去水分，即得瀝青質分量。

(c) 灰分 (Ash) 取試料 10gr，置磁皿中燒灼之，在 Desiccator 內放冷後，權取其減量，作為灰分。

(d) 砒 (Arsenic) 定性方法，取 1gr 試料，與 15 滴亞莫尼亞及 2cc 蒸餾水，共振盪半小時後，濾過之。濾液中加 30 滴鹽酸，及 15 滴草酸後，插進光滑之真鍮片，熱至 60—100°C。依砒質存在之多寡，真鍮片面，變作灰至黑色。

定量法，取試料 10gr，以稀亞莫尼亞水(0—90)，在 70—80°C 溫度下處理之，砒即變成溶液。加硝酸中和後，以硝酸銀規定溶液滴定之可也。

(e) 全硫磺 (Total sulphur) 定量方法有二，茲分述如下：

其一 將研末試料 50 gr，與 200gr 二硫化炭，在密閉器內振盪溶解之。測出此溶液在溫度 $t^{\circ}\text{C}$ 時之比重為 s ，則在 15°C 時之真正比重： $S = s + 0.0014$

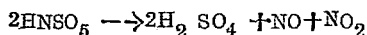
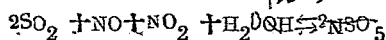
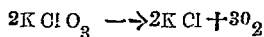
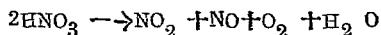
(1-15)。自下表查得與比重 S 相當數值而四倍之，即得試料中之硫磺重量。(1)

比 重	在100CS ₂ 內之硫磺	比 重	在100CS ₂ 內之硫磺	比 重	在100CS ₂ 內之硫磺
1,2708	0,0	1,3087	8,5	1,3426	17,0
1,2731	0,5	1,3108	9,0	1,3445	17,5
1,2754	1,0	1,3129	9,5	1,3464	18,0
1,2777	1,5	1,3150	10,0	1,3482	18,5
1,2800	2,0	1,3170	10,5	1,3500	19,0
1,2823	2,5	1,3190	11,0	1,3518	19,5
1,2847	3,0	1,3211	11,5	1,3536	20,0
1,2870	3,5	1,3231	12,0	1,3554	20,5
1,2894	4,0	1,3251	12,5	1,3571	21,0
1,2916	4,5	1,3271	13,0	1,3588	21,5
1,2938	5,0	1,3291	13,5	1,3605	22,0
1,2960	5,5	1,3311	14,0	1,3623	22,5
1,2982	6,0	1,3331	14,5	1,3640	23,0
1,3003	6,5	1,3350	15,0	1,3657	23,5
1,3024	7,0	1,3369	15,5	1,3674	24,0
1,3045	7,5	1,3388	16,0	1,3692	24,5
1,3066	8,0	1,3407	16,5	1,3709	25,0

其二 取試料 0.2gr 於三角玻璃中，加入 20—30cc 稀硝酸(濃硝酸一分十蒸溜水二分)，及 2gr 氯酸鉀，置沙浴上，緩緩加熱，俟全部硫磺溶解後，乃移置水浴

(1) Pfeiler, Z. anorg. Chem, 15, S 194.

上蒸發乾涸之。此際之化學變化，頗形複雜，俾本致可以次列各式表出之：



次用 10 cc 稀鹽酸 (Conc. HCl 一分十水三分)，以濕潤乾涸物，再加冷水 100 cc。然後加過量之亞莫尼亞在 60°—70° C 之溫度，放置 10—15 分鐘之久。將析出之氫氧化鐵濾過後，滙集其洗滌液，蒸發濃縮成 200 cc 左右。加入鹽酸，使成酸性，煮沸後，傾注 25CC 氯化銀熱溶液 (10%) 于其中。沈澱經靜置濾過後，以熱水洗滌之，至洗液遇硝酸銀，亦不再生沈澱為止。所得之硫酸銀沈澱，經乾燥燒灼後，若呈現灰色時，宜加入兩三滴硝酸以燒灼之，俾其中混在之硫化銀，得再次氧化，而盡成硫酸銀焉。
 $\text{Kerf+Se} = \text{KerSe} \quad \text{KerSe+HCl} = \text{Ker} + \text{HCl+HSe}$

(f) 碲 (Selenium) 定性方法，取 0.5 gr 試料，與 KCN 溶液 (0.5 gr + 5 cc 水) 共煮沸之；濾過後，加鹽酸于濾液，使成酸性。放置一時間後，不現赤色，即為碲不存在，或極微量之証。更銳敏的方法，取 1 gr 試料，與 2 gr KCN 煮沸一小時後，更加 0.5 gr KCN，再煮沸半小時，然後依上法試驗可也。

欲測知碲之分量，宜將試料，置入一米突長玻管內之小舟中，兩端均以石綿栓密。送進氧氣，并由外方加熱使之燃燒，碲即變為 SeO_2 ，而被石綿栓阻礙，遺留于管中。反覆加熱，至管中物完全變成白色為止。取出管中物及石綿栓，用水洗滌，俾氧化碲溶解。集合洗液約 100—300 cc，加入 2—10 滴醋酸 (1.19)，在水浴上加熱，通進 CO_2 氣以驅逐瓶中之空氣。俟畢，乃加入 2—5 gr 純碘化鉀于液中。冷後，再靜置一小時之久，乃以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 規定液，滴定其析出之碘質，以間接法

定硫之分量可也(其詳見下文硫化鐵礦分析欄中)。

第三節 硫化金屬礦

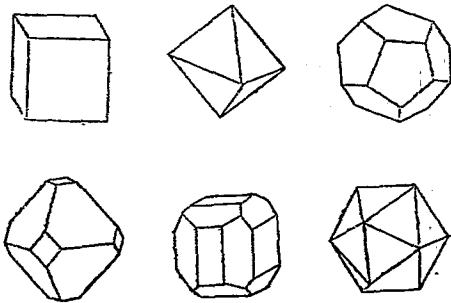
天然硫化金屬礦，為數至夥，但因種種關係，其能充作硫酸原料者，乃極有限。最普通者為硫化鐵，其次則硫化銅，硫化鋅，方鉛礦等，亦間有使用。其中惟硫化鐵一物，為最重要之製酸原料，至後三者之使用，主眼乃在於提鍊金屬，其視硫酸製造，不外係一附帶事業耳。

1. 硫化鐵礦(附硫化銅礦)

。天然廣佈於各地，且常夾雜於他種礦物，而一同產出。產出狀態有種種，最常見者為黃鐵礦，其次為白鐵礦，再次為磁硫鐵礦，茲分別說明如下：

(a) 黃鐵礦(Pyrite) 通稱硫鐵礦，常與他種硫化金屬礦，一同存在。結晶屬等軸晶系(Regular System)，其形狀有立方體(Cube)，八面體(Octahedron)及十二面體(Pentagonal dodecahedron)

之不同。通常多由上述基體，作成種種複雜之晶形(Combination)，如第7圖之所示。間亦有為不規則的塊狀者，色澤黃中帶白；條痕黑褐；粉末作綠黑色。破口為介殼狀，或作不規則形。硬度6.6.5；比重4.83-5.2。純粹者分子式 FeS_2 ；含鐵46.67%，含硫53.33%；但通常因夾雜他種



第 7 圖

硫化礦石及石英等，故硫黃含量大抵均在 50% 以下。不純物中之常見者為銅，砒，矽，鈉，鉛，鋅，等金屬，及石灰石等岩石。

硫鐵礦之由火山成因者，通例為黃色八面體的結晶，不含水分，在空氣中，頗形安定。其為水成岩者，則含水及粘土；灰色立方體的結晶；容易變為硫酸鐵。含水分者，在焙爐中每發巨響而爆裂。此項性質，亦有歸因於其合雜 Zeolite 者。

硫鐵礦之用作硫酸原料，係以 1818 年英人 Hill 氏獲得專利權為起始；但 Sorel 氏則謂法人 D'artigups 氏早既於 1793 年開始試煉硫鐵礦云。其後 Clement-Desormes 氏亦曾試用硫鐵礦為製酸原料，但仍須混和煤炭，始能燃着，故結果卒歸失敗。當時係依普通方法，由下方起燃，致未成功。1830 年 Corn Wall 工廠之工人，偶然發明自上方焚始之法；此法流傳至今不廢。實際上使用硫鐵礦為硫酸原料者，當首推 Chessey 地方之 Perret and Son 工廠；自 1833 年起既試驗成功，1855 年更確實獲得此種焚礦法之專利權。至是關於焙燒上一切困難，始告解決；惟仍限於局部地方的採用，而無取硫黃位置而代之意。但自 1838 年意大利 Neapolitan 政府允許馬賽 Taux and Co. 公司以專賣硫黃權後，硫價每噸突由 L5 高至 L14。製酸業者至是受一重大之打擊，乃不得不別開途徑，以圖補救。適其時 Perret and Son 工廠，試用硫鐵礦成功，乃羣相倣效。故自專賣法頒布後，未及一年，僅在英國，既有十五件關於焚礦法專利權之請求，以此足徵當日世人對於硫鐵礦採用之熱心。1839 年倫敦 Thomas Farmer 氏率先大規模的焚燒硫鐵礦。意大利硫黃專賣法令，旋被英國政府反對而廢止，有等工廠因鑒於硫價降落，而恢復採用硫黃者。然非硫不能製酸之觀念，至是業既打破；一方硫礦業者復竭力減低賣價，謀與西比利硫黃相頡抗。其後各國硫酸工廠採用硫鐵礦者漸多，1850 年 Lancashire 工廠既無復使用硫黃者。1859 年西班牙合眾硫鐵礦出現於市場，各方競相採用，卒成今日之盛況。

(b) 白鐵礦 (Marcasite) 成分與黃鐵礦相同分子，式亦係 FeS_2 ；惟結晶形狀屬斜方晶系 (Rhombic System)，且常作雙晶複形 (第 8 圖)，為纖維狀或球狀等而產出。比重 4.65—4.88；硬度 6—6.5；色澤較白；由灰轉黃而綠。常與煤及瀝板岩 (Bituminous Slate) 等伴產。容易風化，而成硫酸鐵。



第 8 圖

據 Plummer 氏⁽²⁾ 研究黃鐵礦及白鐵礦，對於氯化銻的性質，因闡明其構造式應為 $Fe \begin{matrix} S \\ < | \\ S \end{matrix}$ 。

白鐵礦熱至 $450^{\circ}C$ ，即變為黃鐵礦，同時發熱甚劇。但此項變化，並非可逆的，因黃鐵礦不能直接變為白鐵礦故也。

(c) 磁硫鐵礦 (Pyrrhotite) 六角扁柱狀結晶 (第 9 圖)，屬六方晶系 (Hexagonal System)；但通常為球狀或塊狀，而帶層次者居多。質比黃鐵礦為軟，且易變色；通常作淡赤或古銅色。硬度 3.5—4.5；比重 4.3—4.7。具磁性，以此易與他種礦石相區別。



第 9 圖

磁硫鐵礦並無一定之化學組成；最常見者式與 Fe_7S_8 相當；含鐵 60.5% 及硫 39.5%。此礦體時甚少用作硫酸原料；數年前美國 General Chemical Co. 所屬之 Pulaski 接觸法硫酸工廠，開始採用，乃漸為世人所注目。總合各方面報告，製酸作業，似不如用黃鐵礦時之容易。

美國東部為磁硫鐵礦之主要產地。Maine 州之 Piscataquis County 產者含硫 26.35%；磷與砷均在 0.01% 以下；在紐約市價，每單位硫黃值 13.5 Cents 云。

(2) Plummer, J, Amer. chem. Soc., 1911, P. 1847.

Pulaski 工廠採用者係 Monaret 之 Gassem 礦山所出產；含硫在30%左右。又 Tennessee 洲 Ducktown 產者，含硫25-30%，為當地鍊銅廠所採用；鑄硫爐發出氣體，含8.9% SO_2 及6.7% CO_2 云。

磁硫鐵礦因無遊離硫黃，故不能在塊鑄爐中焙燒；即在機械粉鑄爐中，亦有不
易操業之弊。起火較難，且焙燒中時處熄滅，故爐內壁須厚敷保溫劑，以免溫度下
降。鑄層須猛烈攪動；剩餘硫黃，鮮有在4% 以下者云。

1918年 Virginia Carolina Chemical Co. 在 Fogg 氏指導之下，利用 Hoffmann
式機械爐以處理磁硫鐵礦，先碎成 30mesh 粉末，并混加10%硫黃於其中，以利焙
燒。試用結果，若爐壁保溫設備完全時，則雖用普通形狀之鑄爐，作業上亦無多大
困難云⁽³⁾。

磁硫鐵礦常含鎳分，有時且多至5.6%。據美國鑛產資源局 (Mineral Resources
of United States) 報告，一般硫酸業者，均有忌用磁硫鐵礦為原料之傾向；但 Mc
Dougal 氏則謂粉碎之磁硫鐵礦，甚合於製酸之用；無論如何，就單位硫黃計算，其
市價常較硫鐵礦為低廉云。

(d) 黃銅鑄 (Chalcopyrite) 通稱硫銅鑄 (Copper-pyrite) 常伴黃鐵礦產出。純粹
者組成爲 $Cu FeS_2$ 。結晶屬正方晶系 (Tetragonal System)，但多作微小晶形。色
與黃銅相似，以此可與黃鐵礦相區別。硬度3.5-4.0，比重4.1-4.3。通常黃鐵礦中之銅分
，即係雜有此鑄之故。黃鐵礦之含硫量，雖因黃銅鑄之混在，而略有減損，但燒剩
殘渣中含有銅質，可資利用，故價值遠勝於純粹之硫鐵礦。黃鐵礦之含銅，在4%
前後者，最為硫酸業者所賞用。

(e) 含煤硫鐵礦 (Coal-Pyrite or Coal-Brasses) 煤炭中揀出之硫鐵礦，成分高者
，可用為製酸原料。美國煤坑出產之硫礦，含硫約25%左右；購入後放置數日，待
(3) Wells and Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 49-51.

其自然風化，乃打碎除淨煤屑，以其整塊者供製酸之用。貯藏中往往自然發火；且焙燒時發生多量 CO_2 ，有碍於製酸工作。含硫38-40%者，戰前每噸僅值 2.5云。在1917年硫鐵礦不敷供給時代，此項硫鐵礦乃漸被開採應用。在 Indiana, Ohio, Illinois, Pennsylvania 等地之產量，年約 150 萬噸（換算為 40 %S之礦石）。Ohio 州產 47個試料中，含硫量40%以下者，有24個之多，其在35%以下者，僅不過二個而已，最高者乃至 51.2 云。由 Missouri 煤坑產出者，36個試料中，40 以下者 8 個，35%以下者亦僅 2 個。通常用人工或機械選礦，成為含硫45%及煤 5 %之礦石以供用。由一噸原礦，可得半噸硫化鐵及 0.25噸之煤炭；1918年代之操業費，每噸原礦約需 80Cents 云。

又據 Thiele 氏報告 Tairmont Chemical Co 即採用含煤 15-20 之 Coal-pyrites 為製酸原料云。

(f) 硫鐵礦之產地 世界硫鐵礦產地以西班牙葡萄牙二國為最著。礦中含銅，尤以燃燒性質佳良，著稱於世。昔時羅馬人曾開採其富於銅分之礦石，供鍊銅之用；其後中斷。自1855年起，再恢復採掘，用為硫酸原料。礦區與 Serra 山平行，由 Seville 西境，越葡國直達大西洋岸。當地礦苗，有闊40-60 Km 及長 300-400 Km 者。礦量豐富，誠有無盡藏之感。現仍用露天採掘法，礦石多由 Huelva, Pomaran 等港口輸出；雖築有鐵路，但多數仍恃騾馬馱負。大部分礦山，均歸英法人掌握。就中以 Riotinto, Tharria, Huelva, Buitron 公司等為尤著。葡國 Sam Domingo 地方產出者，稱為 Massons ore，以礦質優良，見稱於世。西葡二國產礦有塊粉二種之別，通常含有硫黃 46.50%，銅 3.4%。燒剩礦滓，可用為鍊銅製鐵等原料，故為世人所樂用。其範圍不僅限於歐陸一隅，輸出於南北美者，亦匪少量云。

北歐之瑞典挪威二國，亦蘊藏鉅量之硫鐵礦。瑞典 Tahlun 產礦，性狀頗佳，但因交通不便，尚少輸出於英德等國。近時在 Stockware 地方，發見二千五百萬噸

之礦量，含硫在40%左右。挪威產礦，質較堅硬，無砒含銅，易於燃燒，因運輸上關係，在歐銷場，常受西班牙礦之壓迫，其發展似仍有待也。

德國 West-Phalia 洲 Meggen 礦量，估計約四百五十萬噸。礦區闊 4 Km，層深 1.5-3m，含 6% 鋅。燃燒不甚完全；含砒雖少，但其中 Thallium，常化為礦烟，而入於古老華塔。歐戰前少用，戰後因原料缺乏，遂盛行採掘。又同州 Schweln 地方，亦出硫鐵礦，但為量不多，且其中三分之二，為具爆折性之結晶質粉礦，外此如 Goslar, Merzbach 及 Rheinland 等處，亦有多少出產。

澳國 Thol 州 Panzendorf 及 Tessenberg 地方產者，含硫 40.5-43%；Steinmark 產者，含硫 48-53%；為 Hrastnigg 工廠所採用。

匈牙利 Kaschau 附近 Schmolnitz 產者，具爆發性。在北部 Oradna 及 Presburg 附近之 Pernech 產者質較純良，不含砒及硒。

英屬本島，無重要產區。愛爾蘭 Wicklow 礦，在 1862 年前，為供給同國工廠之主要地，含硫不過 30.35% 左右。Oraco 產者較富於硫分。就一般言，愛爾蘭礦，質太堅硬，非在較深礦層，及在較高溫度，不易焙燒，是其缺點。雖含少量之銅，但無提煉的價值。Wales 產礦，含有少量之砒，硫黃亦不過 30% 前後云。

法國 Rhone, Chessy 及 Saint Bel 地方產者，為黃色結晶，質頗脆，含硫 46.48%，岩石 10.12% (粘土，沙及重晶石)。南部 Gard 州及 Ardèche 產者，含硫 45.50%，砒 0.3%，并有粘土質。法國產礦，一般多含氟化鈣，在製造當中，頗有害於裝置中之玻璃器具。

意大利硫鐵，產量不多，礦區以 Bergamo (40% S)，Val d'Aosta, Bioso (50% S) 為著。西西利島產者，質分較好。

俄國以中南方及 Caucasus 地方為主產地，尤以 Ural 一處為富豐。含硫 30%，混有煤質，不能用作接觸法原料。Ural 產礦，具爆發性，發生礦塵頗劇。

美國產量頗鉅，產區以 New Hampshire, Virginia, Alabama, California, Illinois, Massachusetts, Ohio 及 Pennsylvania 等地方爲著。硫黃含量，平均37-50%，砒質甚少。

加拿大產地以 Albert Mine 及 Crow Mine 爲較著，含硫40%，含銅4%。在 New Toundland 地方，有硫銅礦之出產。

日本硫鐵礦產區⁽⁴⁾，散佈於四國伊豫地方。該處共有十五礦山，除別子銅山（月產180噸）外，每月約產七千噸。其次爲阿波國地方，礦山四五處，月出三千五百噸。此外紀伊三千五百噸，遠江四千七百五十噸。以上均爲含銅硫化鐵礦。甲斐之寶700噸，羽後花崗，美作棚原各1750噸，則爲不含銅之硫化鐵。總計全國產額年約六十萬噸；其中塊礦多於粉礦約一倍。含銅者平均含硫44%，銅分3.5%；其不含銅者，則硫分在47%左右云。

中國硫鐵礦區，分佈甚廣，惜未經確實調查，無從知其數量。山西之太原，曲陽，河南之新安，匡口，河北之宣化，遼甯之本溪湖，浙江之遂昌，廣東之英德，清遠⁽⁵⁾，廣西之羅城，皆爲有名產地，就中英德產者爲黃色之整塊；清遠產者多屬灰色之粉礦，平均含硫均在48%以上。該處產礦，曾經梧州硫酸廠採用，認爲性質優良，含硫豐富，適合於製造硫酸。惟清遠粉焙，具爆折性，礦燒時易生礦塵，爲美中不足耳。

(g) 硫鐵礦之產額 茲將1915年以降，各國硫鐵礦出產數量，表示於次，以資比較：

(4) 庄司務，日本曹達工業史，1931. p. 93. 101.

(5) 拙著 梧州硫酸廠辦理經過報告書

	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921
西班牙	2,325,228	3,089,050	—	—	—	1,509,426	—
葡萄牙							
意大利	369,320	410,290	500,783	482,060	372,474	321,589	448,600
德意志	—	—	803,700	—	381,400	436,300	—
法蘭西	—	—	—	—	118,703	132,441	—
英吉利	10,535	10,481	8,515	—	7,336	6,659	3,945
挪威	含銅 113,335	295,354	332,240	312,930	—	—	—
	無銅 462,400	257,300	269,350	275,850	267,750	—	—
瑞典	76,324	97,850	142,660	141,180	108,770	107,326	—
美利堅	394,124	423,662	462,662	464,494	420,647	310,777	151,118
加拿大	269,910	309,411	413,608	416,649	177,987	174,740	—
(7) 日本	67,516	91,040	121,398	105,783	127,030	138,441	95,011

(h) 硫化鐵礦之成分⁽⁸⁾ 茲將各國產礦，代表成分，表示如下：

國別	礦名	硫黃	鐵	銅	錳	鉛	砒	巖石	其他
西班牙	Riotinto	49.00	43.55	3.20	0.35	0.93	0.47	3.45	---
	Tharris	49.50	44.00	0.70	0.25	0.32	0.20	—	—
葡萄牙	P. maron	48.50	42.50	0.52	—	—	—	—	—
	San Domingo	49.00	44.00	3.25	○	○	0.38	0.22	—
挪威	Flodal	47.00	42.00	2.50	0.60	微少	微少	—	—
瑞典	Fahlun	41.42	39.00	0.32	4.00	0.012	1.19	10.00	—
德國	Meggen	40.50	42.00	—	7.50	0.300	0.07	6.00	Mn, Co, Ni
	Schwel'm	40.47	—	—	0.50	0.3	0.5	—	—

(7) 庄司務，日本曹達工業誌，P. 100.

(8) 松井元太郎，硫酸製造法，P. 24-32.

法國	Saint Bel	49.00	43.00	微少	微少	0.08	0.02	—	—
	Chessy	47.34	41.72	0.05	—	—	0.02	10.79	—
美國	Virginia	49.50	43.50	0.50	—	—	—	6.40	—
	New Hampshire	46.00	40.00	3.75	—	4.00	微少	6.25	—
英國	Irland	30.35	38	2.0	—	—	—	20.0	—
日本	柵原	40.3-51.2	42.00	0-1.22	—	—	0.4	2.0	—
	飯盛	37.6-49.3	35.00	1.8-4.1	—	—	0.3	4.5	—
中國	清遠 ⁽⁹⁾	49.46	45.93	—	—	—	—	—	—
	英德 ⁽¹⁰⁾	48.23	—	—	—	—	—	—	—

(i)塊礦粉礦及粉礦(Lump ore and Fines) 硫鐵礦之開採，通常係用炸藥爆破法。採出礦塊，往往過於巨大，不利焙燒；運抵工廠後，宜先以人工或機器，打碎至如雞卵大之顆粒，以便焚燒。當打碎時除塊粒外，常生成多少粉末，是謂粉礦(Fines or Powdered ore)。此種粉礦，因其焙燒手續，與塊礦不同，故宜預先篩淨，以便分別處理。照英國工廠習慣，全部礦石，以能通過75mm篩孔者為合用。取此再以6-12mm篩分別之；其大塊不能通過者，稱為塊礦，其能通過篩孔之小者，稱為粉礦。以上所謂粉礦，乃係打碎大塊時附帶生成者。但有種硫鐵礦，因受風化作用，變成粉末，與粘土沙泥等，混雜而存在。此種天然生就之粉礦，宜利用其較大之比重，以水淘淨其夾雜之泥沙，俾便集取其礦質。如斯集得之粉礦，因含水分及雜質較多之故，硫黃含量不免稍形減低，而且燃燒時，容易發生鐵塵，故採購時，宜特別注意之。

(j)硫鐵礦中之不純物就中除銅以外，皆無益而有害。因不但鐵石之含硫量，將為是而降低，且汞，氟，氯等化合物常有為害於製酸器具及觸媒質之虞。鋅鉛等之混

(9) 拙著，硫酸工廠之設計，工學雜誌第一卷第一期。

(10) 拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書

在，亦於鐵石之焙燒有碍。砒、銻等每混進硫酸，致令工作困難或製品污濁。砒與銻之含量，宜在2%以下，逾此者不宜用為接觸法原料。在供給肥料用硫酸工廠，對於鐵中不純物，並不為多大之注意。惟食品製造或化學分析上需要之硫酸，則不可含有砒分。銻之一部，隨爐氣逃入鉛室，一部仍留存於燒鐵中；爐熱愈高，則殘留量愈少。通例銻之存在，以含銅鐵石居多。瑞典之 Ahlun 產鐵，每噸約有 290.5-90.1gr. 砒質。含有 Zeolite 者，焙燒時羣起爆裂，常致惹起多大之塵。煤分每混入製品中，而令其不潔，又往往生成 CO，致有害於觸媒質。依上所述，可見不純物之存在，殊有損於鐵之價值，製造家應充分予以考慮焉。

鐵礦採出後，若任令曝露於天日之下，因受空氣陽光之作用，漸次變化，生成水溶性之硫酸鐵；其中銅分，亦變為硫酸銅而流出。如是則不獨貴重之銅硫二成分，同遭損失；而且含有硫酸鹽類之鐵石，當焙燒時，因爐中高溫作用，常分解而生三氧化硫，與二氧化硫一同進入鉛室，致有侵蝕鉛料，而令其壽命減短之虞。為預防此等弊害起見，採出鐵石，宜妥為保藏，勿使長久為雨露風日所凌糜可也。

(k) 鐵鑛撰用的標準—硫鐵鐵價值，通常係按其中所含有効硫黃 (Available Sulphur) 之多寡而判斷。此處所謂有効硫黃，乃指由全硫分，減去燒鐵中剩餘硫分所得殘值之謂耳。就製酸經濟上着想，用貧鐵不如用富鐵之得策。因 (1) 鐵石之打碎及運輸費 (就單位硫黃比較)，與鐵爐之建築修理費，貧鐵較富鐵負擔為大。(2) 硫黃利用率 (假定燒鐵中剩餘同一之硫量)，富鐵較貧鐵為高。(3) 貧鐵之焙燒，較富鐵為困難。(4) 貧鐵之含銅率，較富鐵為低。有此種種原因，故一般工廠，寧願出較高之價格，以購入含銅易燃之富鐵，而不欲以賤價買貧鐵也。

原料之去取，不能專以硫黃含量之高下為依歸。硬度之大小，鐵塊之粗幼，焙燒之難易，以及鐵塵發生多寡等，均屬必需考慮之條件。西班牙產鐵所以能風靡一世者，實因其雜質稀少，含硫豐富，燃性佳良，及打碎容易之故耳。

(11)
關於貧富鐵採用之孰得孰失，尙未有一致的意見。Keppeler氏以同式鐵爐，處理西班牙產(48.8% S)及挪威產(43.28% S)粉鐵，結果在同一鉛室中，前者日出酸28噸，而後者僅不過21.2噸云。(12)
但Nemes氏謂近代新式爐，實以採用貧鐵為合理云(13)
Ullmann氏亦謂挪威產鐵，能與西班牙鐵，發揮同等之効力；前者因不含砒質及鐵渣較少之故，反比後者為有利云。

製酸原料用之硫鐵礦，通常以含硫42%以上者為合格。歐戰中因原料缺乏之故，嘗有採用30%左右之鐵石者，但此係一時的特殊現象。在設計完全之鐵爐及雇用熟練工人為司爐時，則富鐵燒滓中殘留之硫分，可低至0.5%以下。著者使用含硫48%之英德塊鐵，平均殘餘硫分為1.3%，但一般則以2%前後為普通。原料若含銅、鋅、鉛、鈣等不純物時，則一部分硫黃，在燒鐵中變作硫酸鹽而固定，致歸損失。(15)
Falding氏計算鐵中不純物之存在，對於硫黃含量之影響，結果乃如次表：

不 純 物	Cu	Zn	Pb	CaO	Mgo
與1%硫黃結合之分量	0.50%	0.50%	0.15%	0.57%	0.80%

因鐵中不純物之存在，而固定於燒滓中之硫量，大體上可依 Falding 表算出之，但仍須視原鐵的物理性質，及焙燒操作之如何以為定。就一般言，則構造緻密之鐵石，殘渣含硫量，常被粗糙之鐵石為多也。

(e) 硫鐵礦價格計算法 商場上計算硫鐵礦價格，不出下列二法。其一先就每單位硫黃，議定價格，然後以分析所得之百分率乘之，即得一噸鐵石之價格。其二係以含硫若干之鐵石為標準，先由買賣雙方議定一價格，遇硫黃含量與此有出入時，

(11) Keppeler, Chem. Ztg. 1913, P. 1219.

(12) Nemes, Chem. Ztg. 1914, P. 2.

(13) Ullmann, Chem. Ztg. 1914, P. 597.

(14) 拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書

(15) Falding, Mineral Ind. 1898, P. 653-4.

然後按照比例，以增減其貨價可也。例如規定含硫48%之鐵石，每噸價值24元，則每單位硫黃所值為5角。如是則鐵中硫黃，每差1%，每噸價值，即應相差5角也。

硫鐵礦戰前在英國市價，每單位硫黃僅值3d，戰後竟高至6d。在美國大西洋口岸，西班牙鐵每單位硫黃值10C左右，較英國市價為更低，此因與該國硫黃發生競銷之故。日本硫鐵礦每噸(45% S)戰前值y5，戰後1925年高至y18云。清遠粉鐵在縣城附近飛水口交貨，每噸值毫洋18元；英德大鐵在抗口咀交貨，值毫洋24元；因交通不便，故成本較外國市價為高。由上述二地，自水路運到廣州，每噸各需船脚4—6元(上落伏力費用包括在內)。

含有銅質之鐵石，須按照市價，另行計值。但亦有預先約定，燒剩鐵渣，盡數退回賣主，而不另行計值者。磁滓中銀分，可依濕式法提煉，常由製酸業者副營之。

(m) 硫化鐵礦試驗法 一般工廠，對於硫化鐵礦的試驗，主眼在於決定其水分及硫黃之含量，餘若銅，砒，錳，鉛，砷，鐵等成分，則僅於必要時，施行試驗而已。

水分 取粗碎鐵石150 gr，在105 C熱氣箱中乾燥之，至減量一定為止。所需時間約3—4小時。

(17)
 硫黃 方法有乾濕兩種，通常以利用 Lunge氏濕式法為準。其法取研末試料0.5 gr於三角玻璃瓶中，逐漸加入10CC 王水(1.4比重硝酸三容十發烟鹽酸一容)。作用遲鈍後，宜置沙浴上徐徐加熱，至黑色物消失為止。如有硫黃未溶者，可加入少許結晶氯酸鉀以促進之，蒸發乾涸後，加入5CC鹽酸熱之，以驅逐硝酸成分。於此更加1CC濃鹽酸及100CC之熱水而濾過之。洗滌後，剩存於濾紙上之殘渣，為硅酸、硅酸鹽、硫酸鈣、硫酸鉛等混合物，俟乾燥燒灼後，可另行權知其總量。此種硫酸鹽

16) 梧州硫酸廠辦理經過報告書

(17) Lunge, Z. angew. Chem, 1904, p. 913, 949.

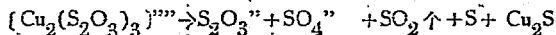
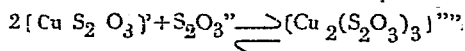
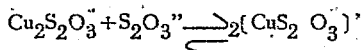
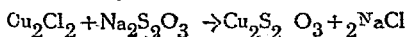
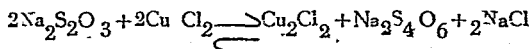
Lunge and Stierli, Z. angew. Chem, 1905, P. 1921.

內所含之硫黃，乃不能利用以製造硫酸者也。

集合同文所述之濾液及洗液，以比重0.91之亞莫尼亞水中和後，再多加5CC，嗣在60—70°C水浴中，靜置15分鐘之久，即可將析出之氫氧化鐵濾別之。充分洗滌後，集合同其濾液及洗液（約300CC），加入一滴 Methyl-orange，以鹽酸中和之後，再加入1CC濃鹽酸，煮沸後，注加20CC氯化鉍熱液（10%），靜置30分鐘後，即可用傾瀉法洗滌濾別之。洗滌乾燥後，可依常法燒灼權知硫酸銨之重量。以0.1373乘之，即為硫黃數量。

(18)

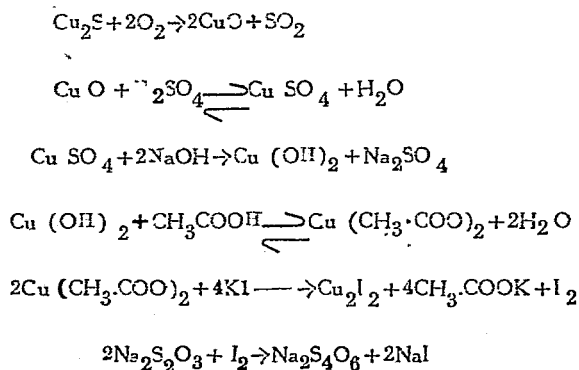
銅 Koelseh法 取乾燥試料2g入於300CC之三角玻璃瓶中，加20CC強硝酸，在沙浴上加熱分解之，并蒸發至乾涸為止。冷後加入稀鹽酸（Conc. HCl 一分十水二分）20CC以加熱溶解之。加水稀釋後，滲入於500CC之Beaker中，以熱水洗滌，至濾液共成200CC為度。在沙浴上加熱至70°以上之溫度，分次加入結晶 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3g左右，以洗滌其中之硫化銅。此際所起之化學反應如次：



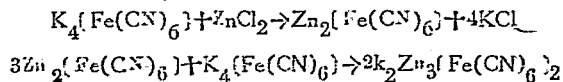
靜置片時後，乃行濾過操作，並充分以熱水洗滌之。洗滌乾燥後，置坩堝中均熱之，使變為氧化銅。冷後將其燒灼物，移入小 Beaker 中，加30滴稀硝酸（1:3）及10滴稀硫酸（1:2），在沙浴上加熱溶解蒸發乾涸之。冷後加30CC之熱水，并2—3滴苛

性鈉液，使氫氧化銅沈澱。於此加2-3滴稀醋酸，使沈澱溶解成醋酸銅而濾過之。次加20CC 碘化鉀液(10%)於濾液中，用澱粉糊液為指示藥，以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 規定液，滴定其析出之碘質，間接的決定銅之分量。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液每 1CC 與 0.006357gr 銅相當。上述操作中所起之化學反應如次：



錳 將試料1g溶解於王水，蒸去硝酸成分後，以5CC 濃硫酸溶解其殘渣。以熱水稀釋後，濾去其沈澱。通硫化氫於濾液。沈澱濾過後，取其濾液煮沸之，以驅逐其中之硫化氫，滴加少許之硝酸，冷後注加亞莫尼亞，加熱後，濾去氫氧化鐵之沈澱。取此濾液，以鹽酸使成酸性後，在50-60°C 之溫度，用標準黃血鹽液以滴定之。其終點可取溶液一滴，觸於白磁板上之醋酸鉍液，至呈現褐色時決定之。標準黃血鹽液 1CC 與 0.009807gr 錳相當。此際所起之化學變化如次：

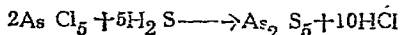
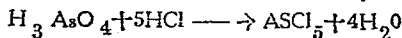
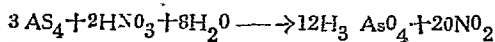


鉛 取試料 1gr 於三角瓶中，加比重 1.4 硝酸 10 CC，在沙浴上加熱溶解之。充分氧化後(需時三十分鐘)，加入 10CC 硫酸(5%)。在沙浴上繼續蒸發，至發白

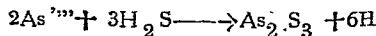
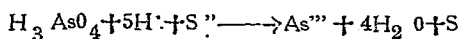
烟爲止。冷後添加 30CC 之水，在沙浴上加溫 15 分鐘，然後濾過之。嗣將洗滌液入玻璃瓶中，再用稀硫酸（ $\frac{1}{2}$ CC 濃硫酸 + 100CC 水）洗一回，蒸溜水洗二回。於此加 20CC 醋酸錳濃液（用 50% 醋酸中和普通亞莫尼亞而得者），數滴之醋酸，及 20cc 之水而煮沸之。俟洗滌中之硫酸鉛全部溶解後，在未冷凍前，濾過之，用含有少許醋酸錳之熱水洗滌三回。洗滌液（約 200cc）集合冷凍後，加入 5cc 濃硫酸而蒸發之，使其中硫酸鉛再次洗滌。放冷 1—2 小時後，濾過之，用純水洗三回，80% 酒精洗一回。乾燥後，務將其全部洗滌移置坩堝中，濾紙灰化後，亦加入焉。爲防濾紙之還元作用起見，以少許稀硝酸，濕潤坩堝內容物，在湯浴上蒸發乾涸後，加數滴濃硫酸。先用直火加熱，次輕微燒灼之，冷後，權取其生成之硫酸鉛可也。

砒 砒質之測定通常可依次列二法行之：

(i) 硫化氫法 按照鑪中砒量之多少，酌取 2—10gr 之試料，入於三角玻璃瓶中。加 20—50cc 硝酸(1:2)，及少許氯酸鉀，在湯浴上徐徐加熱溶解之，繼續蒸發至於乾涸。嗣用稀鹽酸（約 $\frac{3}{10}$ N 之濃度）溫浸之，濾過後，取其濾液，溫至 50°—60°C，通入硫化氫氣，以充充分作用之，此際所起之反應如次：

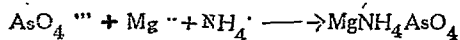
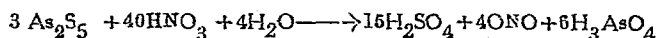


其中有一部分之 $\text{H}_3 \text{AsO}_4$ ，遇硫化氫，或起如次之作用：

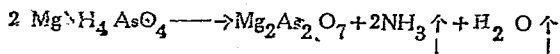


洗滌濾過後，以硫化氫水洗滌之。嗣用硫化鈉（或鉀）的熱溶液處理其洗滌，使其中硫化砒溶解。在湯浴上加熱後，更用硝酸及氯酸鉀以氧化其析出之硫黃及砒素。通硫化氫于此溶液，取其洗滌濾過後，以硝酸溶解之。加入亞莫尼亞，使成鹼性後；乃添加適當量之氯化鎂及氯化銦混合溶液（稱爲 *magresia mixture*，溶解 55g）

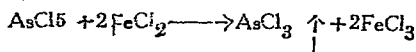
結晶氯化鎂及 70 gr 氯化銻於 650 cc 之蒸溜水，更以比重 0.96 之亞莫尼亞，稀釋為 1000 cc)；攪拌後，靜置 24 小時。



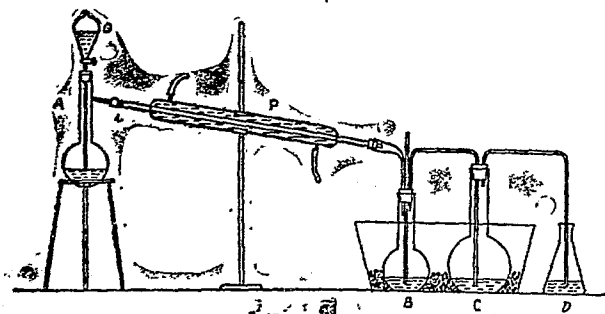
生成之砒酸鎂銻用 Gooch 坩濾過後，以亞莫尼亞水 (2.5%) 充分洗滌之，至不含氯化物為止。在 100° 乾燥後，初用暗赤熱溫度 (400°—500° C)，驅逐其中之亞莫尼亞，次在輝赤熱 (800°—900° C)，燒灼 10 鐘之久，放冷後，權取其生成之無性砒酸鎂，以 0.4827 乘之，即得砒之分量。



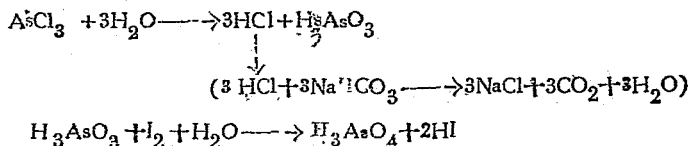
(ii) 蒸溜法 取 2—10g 之試料，依前述方法，用稀硝酸及氨酸鉀溶解蒸乾後，更以稀鹽酸浸潤之。次用稀鹽酸將其洗入玻璃瓶 A 中。(第 10 圖) C 為漏斗管，其下端浸在溶液中，側管則連結於冷凍器 P。另取 5g 氯化亞鐵，溶於 15CC 鹽酸中，加入 15CC 水後，由漏斗管 G，注入 A 瓶中。至是乃點火於煤氣燈，而開始蒸溜工作。



第
10
圖



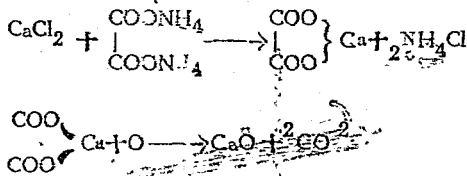
俟A瓶內溶液，溜出 $\frac{2}{3}$ 後，即可息燈，停止蒸溜。集合B,C,D溜出液，以重碳酸鈉中和後，用%碘液滴定之（以澱粉液為指示藥）。若砷之含量多時，則由G再注加50cc 沸騰鹽酸後，方可開始蒸溜操作。



%碘液每1cc與0.003748 gr 砷質相當。

硅酸 取試料 1gr，加硝酸以溶解之，蒸發乾涸後，以稀鹽酸溫浸之（參照銅之定量時手續）。此際不溶解之殘渣，概作為硅酸。可依常法洗滌乾燥煅灼後，以秤量之。

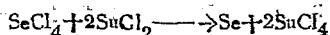
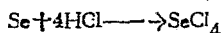
鈣 取前條濾液，加入適量氫化銻液後，乃用亞莫尼亞處理之，俾其中鐵分洗滌。取此濾液，以測定鈣之分量可也。若慮氫氧化鐵洗滌中，仍藏有多少鈣質，則宜將其用鹽酸溶解，再次以亞莫尼亞處理之。將前後所得濾液，合併一處，加熱後，注加草酸銻熱液，則即析出草酸鈣洗滌。灼熱後權取其生成之 CaO可也。



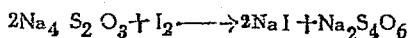
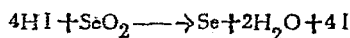
若鈣之含量多時則宜看做硫酸鈣成分。如是則全硫黃中有一部分，因結合成硫酸鈣之故，必須減去此量，方符實際上所能利用之硫分。

溶性物中之硫分 取試料 5gr，與適量之水，共振盪30分鐘後，取其濾液，用氫化鉍液，以洗滌硫酸鉍，而定量之。

硒化銨中之定量，以利用 Klason and Mellquist (19) 法爲便。取試料 20-30gr，以比重 1.19 鹽酸及氯酸鉀溶解之。稀釋後濾別其不溶物，加入鋅屑，使氯化銨還元。再加鹽酸，使成酸性後，乃以氯化亞錫處理之，使其中之質洗滌：



欲分離洗滌中之硒化合物，可用石棉濾過之。次用錫化鉀液處理其洗滌，生成溶液，更加鹽酸，使硒質洗滌。取此洗滌，置入耐溶性玻璃管中，兩端均用石棉栓密封。然後再三送入養氣以燃燒之，使完全變爲氧化硒。嗣將其移置玻璃瓶中，加水溶解後，更滴入鹽酸少許。通進碳酸氣，驅出瓶中空氣後，加入純粹碘化鉀數gram，乃將玻璃瓶密閉，在暗處放置一小時。用 $\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，以滴定其析出之碘質：



$\frac{N}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液每 1 c c 與 0.00198 硒質相當。

炭 硫鐵礦中往往含有炭素，尤以煤坑揀出之礦石(即所謂 Coal-brasses 者)爲然。其分量之多寡，可依通常元素分析法(Elementary analysis)測定之。Treadwell and Koch (20) 氏用鉻酸及強硫酸之混合物，以處理硫鐵礦發生之氣體。先通過氧化銅粒，及容有三氧化鉻液暨濃硫酸之二個 u 字管。再依次經玻璃絨及氯化鈣管後，即可以 Soda-lime 吸收其生成之 CO_2

(19) Klason and Mellquist, Z. angew. chem, 1912, P. 514

(20) Treadwell and Koch, Z. angew. Chem, 1903, P. 173.

硫鐵礦中又每有碳酸鹽類之存在，但其為量甚微，以用直接吸收測定法為確實。此際所用裝置雖有種種款式之不同，最便捷者稱為 Lunge and Marchlewski (21) 或 Lunge and Ritterer (22) 二種潤容器焉。

2. 硫化鋅礦 (Zinc blende)

通稱閃鋅礦，為鋅之主要礦物，由此鍊取鋅質，須預先經過一度焙燒手續，將其變成氧化鋅後，乃再還元為金屬鋅。焙燒時發出之二氧化硫氣，往昔毫無限制，任其放散空中，致為害於工廠附近之農作物。其後為免除工廠與民居糾紛起見，乃有設法利用以製造硫酸者。此礦含硫較少，至多亦不出30%。由此發出之氣體，其SO₂之含量，自不免較用硫鐵礦時為稍減。故單就製造硫酸立場上言，則使用硫鋅礦為原料，遠不若用硫鐵礦之得策。但因鍊鋅關係，為解除烟害起見，而附帶經營硫酸製造業者，自當別論。

純粹之硫鋅礦，結晶屬等軸晶系，乃一白色透明之礦物，成分為 ZnS；其中含 67.3% Zn，及 32.9% S。天產者因雜有他種不純物，通常為黑至褐之色澤。

硫鋅礦之重要產地，為 Silesia, Westphalia, Rheinland, Wales, 澳大利，西班牙，意大利，法美等國。據 Minor (23) 氏調查，德國萊因河地帶出產之硫化鋅礦，成分大抵如次表：

	A	B	C	D
硫 黃	32.04	27.97	22.11	21.05
鋅(硫化物)	62.73	27.14	34.36	21.16

(21) Lunge and Marchlewski, Z. angew. Chem 1891, P. 229.

(22) Lunge and Ritterer, Z. angew. chem, 1906, P. 1749

(23) Minor, Chem. Z. eitschr. 1889. P. 1602

鋅(非硫化物)	5.03	4.75	5.83	6.65
鐵	15.98	12.12	2.06	2.33
巖石類	21.02	27.02	35.54	38.84

Silesia 產礦；佳者含硫 $22-37\%$ ，劣者則僅含硫 $8-21\%$ 而已。O Rlenania 工廠用鐵，平均含硫在 $25-28\%$ 左右。不純物中鐵分多少，並無影響，惟鈣、鎂、鎳等土金屬之存在，則有奪取硫質之虞。鉛有蓄於爐底，一部則與銀結合而遺存。水銀及銅素，均氯化混入於氣體。硫鋅鐵一般均不含砒，但常有 $0.01-0.02\%$ Ca F₂之存在，多者竟至 $0.25-0.30\%$ 。此外如銻銻等化合物，亦對於製酸工作有妨礙。

用人工爐焙燒硫鋅鐵，應極力注意於其氣體成分之均勻。通常係將各盤操作時間，分配勻整，務令氣體中之 SO₂ 含量，在工作時間內，不致有高低不齊之弊。在採用新式機械爐之工廠，因焙燒操作，常自動的進行，比較上可生成成分均一之氣體。用硫鋅鐵為原料以製酸，關於各部裝置之設計，與普通用硫鐵礦者初無二致。操業費用及確量消耗，亦無特別高出之事。

Ridge⁽²⁴⁾ 氏謂美國十四家鍊鋅廠，附設接觸法製酸裝置，由此產生之硫酸(60°Be)，1911年230,643 ton；1912年297917 ton；其後逐年增加，至1915年，共出酸484,942 ton 云。

比利時每年產鋅20萬噸，其與此相當之原料，為45萬噸之硫鋅鐵。該國出產硫酸有65%以上，係用硫鋅鐵為原料製造者。因處理量如此鉅大，多數鍊鋅業者，均與硫酸工廠取通力合作之政策；自鑛山採出之原料，先交硫酸廠焙燒，俟大部分硫質去淨後，乃退還鍊鋅業者，以行冶金工作。

英國有三家鍊鋅廠，附帶經營硫酸，年產額約二萬五千噸(60°Be)；消耗之原

(24) Ridge, J. Soc. Chem. Ind. 1917, p. 676.

料，約一萬噸。德國在1912年，Upper Silesia 各鍊鋅廠附產之硫酸，統計約 2540 00噸(50 Be')。1913年消費於製酸原料之硫鋅礦，總數為 554,760 噸，其中由國外輸入143620噸云。

硫鋅礦試驗法 硫化鋅礦之工業分析，通常係就下列各項行之：

(a) 全硫黃 取細末試料 0.625 gr 及 6—8 gr 過氧化鈉於鐵製小坩堝中，混勻後，初徐熱之，次加強熱，以熔融之。冷後置入 Beaker 以水處理之，俟其反應完畢，乃移置 250 cc 容量瓶中，加水稀釋至標線。嗣將其傾注於乾燥刻度筒中，俟氧化鐵洗降後，取出其上部清澄液 200 cc。加 Methyl orange 為指示藥，以鹽酸中和後，再多加 3.2 cc 於其中。煮沸之，至發覺氯氣臭味為止。另取 15 cc 氯化鉍液(10%)，加水稀釋至 100 cc，煮沸後，全部一同注入上述溶液中，再煮沸數分鐘，然後靜置，使其洗滌降下。生成之硫酸鉍，可依常法，決定其重量。

(b) 鋅 鋅之定量，以利用 Schaffner⁽²⁵⁾ 法為便。在 100°C 乾燥後之細末試料，取其 1.25 gr，以王水溶解之。次加 5 cc 硫酸(1:1)，在湯浴上蒸發至發煙為止。於此加 10 cc 鹽酸(1.09) 及 20—30 cc 蒸溜水，煮沸後，通入硫化氫氣，使銅鉛等洗滌。放置片時後，濾別其洗滌，以含有 10% 鹽酸(1.09) 之溫水充分洗滌之。集合洗滌液，煮沸之，驅逐其過剩之硫化氫後，加入 10 cc 鹽酸(1.09) 及 5 cc 硝酸(1.41)，以氧化其中之鐵分，冷後徐徐振盪，加入 60 cc 亞莫尼亞(0.91)。若預先檢知錳存在時，則宜加 3% 過氧化氫 5—10 cc，并靜置一夜之久。將前述溶液移置 500 cc 容量瓶中，加水稀釋至標線後，乃取出其濾液 200 cc (與 0.5 gr 試料相當)，供測定鋅分之用。另取純鋅 作成與試料成分近似之溶液，依前法同樣處理，并取其 200 cc 供比照之用。將上述兩種溶液，分別盛入滴筒，注加於一定量之硫化鈉規定液中，俟反應 10 秒鐘後，乃用鉛糖紙比較其生成斑點之色相，至深淺

(25) Schaffner, Haszreidter, Z. angew. Chemie, 1892, p. 166.

一樣為止。由此二液消費容量之比，可以測定試料中之鋅量。硫化鈉規定液，其濃度以 1 cc 與 0.005gr 之鋅分相當者為適合。

(c) 鉛 硫化礦中所含之鉛質，在灼熱狀態下，則生成 $6PbO \cdot 5SO_3$ ，迨溫度昇至 $1000^\circ C$ 附近，則變為 $PbO + SO_3$ 。至於此項鉛分之定量，可取前條鋅定量時剩下之硫化金屬的洗滌，與硫化鈉液一同煮沸，稀釋後，濾過之。濾紙上餘存之殘渣，可加比重 1.2 之熱硝酸以溶解之，然後依常法變作硫酸鉛而行秤量可也。

(d) 鈣及鋇 取試料 2.5gr，以硫酸處理之，蒸發乾涸後，以稀鹽酸濕潤其殘渣，加入 1—2gr 氯化銻，以水稀釋之，則 $CaSO_4$ 入於溶液中。濾過後，其殘渣以亞莫尼亞性酒石酸銻液浸漬之，俾與 $PbSO_4$ 分離。殘渣灼熱後，混加碳酸鈣以熔融之，更以水處理之，則 $Ba(Sr)CO_3$ 分離而出。溶於少許醋酸中。溫至 $50^\circ - 60^\circ$ ，加鉻酸銻，使 $BaCrO_4$ 洗滌，放置一小時，濾過後，以冷醋酸銻液洗滌之，乾燥後，在低溫灼熱後，秤量之可也。濾液以亞莫尼亞中和後，再加碳酸銻，使 $SrCO_3$ 洗滌，在 50° 保持 10 小時之久。濾過洗滌後，以稀鹽酸溶解之。溫至 50° ，加少許稀硫酸，使 $SrSO_4$ 洗滌，然後依法測定其重量。

(e) 砷 方法與砷鐵礦試驗時相同。

(f) 矽 取試料 2.5gr，混加 3—5gr 石英末，20gr 鉻酸及 100 cc 硫酸，先通入乾燥空氣(預先經過硫酸及梳打石灰之洗滌)，徐徐加熱至 30° 。嗣昇高火力使溫度昇為 $150 - 180$ ，俾試料中之矽質全部變作氯化矽氣出集於受器之中。於此加等量之酒精，滴入少許 Phenolphthalein 為試藥後，以 $\frac{N}{2} NaOH$ 規定液滴定之。此際操作宜迅速，以最初顯現赤色時為反應之終點。

第四節 硫化雜礦及鑛煙之利用

各種硫化金屬之混合物 (Mixed ore) 及鍊銅中間物 (Matte) 等為製鍊工作便利上起見，須先經一度焙燒手續。礦中含硫較少，故焙燒時發出之硫煙，其成分自比燒硫鐵礦時為稀薄。而且鐵石自身，發生之熱量有限，常苦不足以維持其繼續之

如欲達到繼續燃燒目的，必須另用燃料，自外方加熱方可。因有此種不便，各鍊廠均不願將其硫烟製造硫酸，而寧可聽其廢棄焉。此種處置，原悖於理，實上因手續簡單，需費較省之故，反覺於工廠經濟上有利益。其後因烟害問題趨嚴重，各國政府，乃有勒令鍊廠以收用硫烟之一舉。至是各廠為收支相抵，遂不得不改變初衷，利用硫烟，以附帶經營硫酸事業焉。

單方鉛礦一項，不適於製造硫酸。純粹之方鉛礦含鉛86.6%，硫僅13.4%而已。原上天然界出產礦石，因夾雜別種成分之故，含硫度往往較此為更低。此外方鉛礦尚有不能用作製酸原料的別一原因，即當焙燒時，硫化鉛變為硫酸鉛而固定，能於極高溫度，發出一部分 SO_2 ，而生成濃度甚低之氣體耳。在 Freiburg 及 Lower Harz 二處，嘗用十二噸半之鍊爐，以處理 Leadmatte，發出之硫烟，含4—6% SO_2 ，可用以製造硫酸，但在 Upper-Harz 地方之鍊鉛廠，則從未實行此法云。

德國 Freiburg 地方之 Halsbrück 鍊廠所，自從 1870 年起，即利用由方鉛礦，並銻礦，（同時加入硫鐵礦多少）焙燒時發生之硫烟，以製造硫酸，年產額在 8000 噸以上。自是以後，該所付與附近居民之賠償費，為之減輕不少云。

* Chessy, Oker 等鍊廠所使用之硫化雜礦，為各種硫化金屬混合物，成分如次：

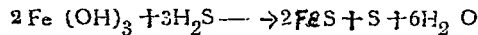
	Cu	Fe	Zn	Pb	S	
Copper ore	1	17.70	23.00	9.50	3.70	32.00
	2	9.70	30.40	5.80	2.40	36.00
	3	4.75	33.50	4.90	1.75	30.50
Mixed ore	4.60	12.40	21.50	10.05	24.00	
Pyritic lead-ore	1.05	24.50	15.50	6.75	34.00	
Copper-matte	30.47	24.40	8.75	5.80	18.70	
Lead-matte	18.20	21.70	15.00	7.10	17.00	
Regulus	64.38	893	1.34	2.95	20.70	

此類雜礦焙燒時，發出硫烟，約含4—5%SO₂。雜礦中以含硫鐵礦多者，為較合於製酸之用，其富於方鉛礦或銅分多者，均不適用。Oker 製鍊所採用之硫化鐵礦，含硫在20—40%之間，但方鉛礦中之硫分，因乏利用價值，宜全部自計算中刪除焉。硫銀礦成分在35%以下，尙無妨碍，過多則不便於焙燒，且燒時容易碎裂為粉末，致碍工作之進行，硫鋅礦之存在，其結果與硫化銅相同。雜礦之含35%硫鋅礦及25%硫鐵礦者，最合於製造硫酸之用。

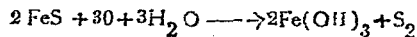
美國各鍊銅廠，近亦漸次利用硫烟，以製硫酸。銅鐵及其中間物 (Matte)，通常含有 30—35% 硫黃，但亦有多至 50% 者，例如 Mountain Copper Co. 所用之鐵石便是。南部 Tennessee Copper Co. 自 1906 年起，建造大規模的鉛室，從事於鐵烟之利用，其成效頗有可觀云。收用硫烟以造硫酸，其重要條件，唯在焙燒時調節空氣之進入分量，以便生成濃厚而適於使用之氣體；否則硝量之消耗必鉅，而酸之收成反少。

第五節 淨硫劑 (Spent oxide from Gas works)

燈用煤氣所含之硫化氫，通常係令通過氧化鐵(含水)及鏽屑二者之混合物，以吸收清除之；此際所起之化學反應如次：



閱時漸久，吸收效率漸減，乃取出置於露天之下；其中硫化鐵復被空中氧氣所作用，而變還為氫氧化鐵，同時並析出硫黃：



於此酌加鏽屑，即可裝回原處，再度使用。迨反覆施用至三四十次之後，還成爲富於硫分之物質，即可售與硫酸業者。茲將其成分揭示一例於次：

硫黃	60% . . 粘土及砂	5%
水分	15% . . 有機物(不溶於酒精)	3%

碳酸鈣，氧化鐵等 13.5% $\left(\begin{array}{l} \text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Ca}(\text{SCN})_2, \text{NH}_4\text{Cl} \\ \text{NH}_4\text{SCN}, \text{NH}_4\text{CN}, \text{炭水化合物} \end{array} \right) 1.5\%$

鐵鹽及氰化物太多者，不宜直接用作製酸原料，恐其在鉛室內，使氧化氮類還元，致多耗硝量之故。可先以水洗滌，取洗液蒸乾後，再以酒精，分別其可溶性之巽硫化物，及不溶性之亞鐵氰化鈣等貴重物質。又碳酸鈣一物，在焙燒中有奪存硫分之性質，故亦應竭力防止其混入。茲將焙燒後，剩餘殘渣之成分表出於次，俾知碳酸鈣存在的影響一斑焉：

氧化鐵	52.390	碳酸鈣	13.316
不溶物	33.386	硫黃	0.200

淨硫劑之焙燒，與普通硫化粉礦相同，惟須預先經過洗滌乾燥等手續，及於工作中間，注意於氣體成分之均勻，以免有多耗硝量之弊。淨硫劑以不含砒分，為唯一的利點，但因含有機物質之故，致製成硫酸，不若用硫鐵礦為原料時所得製品之精澄。

淨硫劑之分析 試料宜就各次來貨中，平均採集，再用四分法 (Quatering)，逐漸縮小，至成一定分量為止，試驗項目如次：

(a) 水分 取 5 gr 試料，在 100° 熱水箱中，乾燥三小時以上。

(b) 硫黃及 Tar 將前法所得乾燥試料，置 Soxhlet 器中，用 CS_2 處理 2 小時之久。旋取其抽出液蒸溜，最後吹進空氣，以驅淨 CS_2 蒸氣。殘渣在沙浴上，徐熱至硫黃將開始熔融為度。冷後再吹入乾燥空氣，既畢乃權其重量 (S+Tar)。

(c) 硫黃 注入 15cc 濃硫酸於上記混合物中，在 100° 熱 2 小時，冷後加水濾過，并洗淨酸分；其殘渣過濾紙，置 Soxhlet 器中，再次用 CS_2 處理之，以抽出并權取其析離之硫量可也。

第六節 補助原料

製造硫酸之次段反應——由二氧化硫，空氣及水三者之作用，以成硫酸——非在特殊的觸媒質存在之下，不易使之實現，業見前述(第一章第二節)。此類觸媒質，雖為製酸工程促進上，必不能缺乏要素，但其本身，或全無變化，或雖變化，亦不入於製品中，迨至作用完畢，仍可設法收回，以循環利用焉。因製造手續及裝置款式之歧異，故所需觸媒物質，亦有種種之不同。通常鉛室法使用之觸媒，為氣態之氧化氮類；而接觸法所用者，則以白金，氧化鉍及氧化鐵三者為普通。雖同以供給鉛室內需要之氧化氮為目的，但因供給方法之互異，而所需之材料亦各別。為區別上利便起見，特稱此種供給觸媒質之材料，為補助原料以便與製酸時直接消費之含硫原料有別焉。

通常供給鉛室中需要之氧化氮，其方法可分為下列之四種：

(1) 在焚硫爐或熱氣通路中，安設硝石鍋。加智利硝及硫酸於其中，受熱即發生氧化氮氣，隨爐氣而入於鉛室。

(2) 另設製造硝酸裝置，利用智利硝及硫酸二者，先製成硝酸，然後自古老華塔(Glover tower)頂注進，遇熱即發生氧化氮氣，而入於鉛室。為簡便起見，亦有直接向外購取硝酸使用者。

(3) 將智利硝配成溶液，直接由古老華塔或鉛室注進。

(4) 近年新式鉛室工廠，多採用亞莫尼亞自備給硝酸裝置；以亞莫尼亞為原料，氧化成氧化氮後，直接送入鉛室以供用。

依上所述，可見鉛室法所需之補助原料，為智利硝，硝酸及亞莫尼亞水三種。近年因空中淡氮固定業(Fixation of atmospheric nitrogen)之發達，歐洲硫酸工廠，間有採用電弧法出產之硝酸鈣，以代替智利硝者，茲分別述明如下：

1. 智利硝(Chile Salpêtre)

天然出產於南美智利國，沿太平洋海岸之Tarapaca, Taltal等地方。礦區南北長450哩，東西闊30哩；礦苗為一斷續不連之分佈。上層覆以7呎厚之粗鹽(Costra)

，係一堅硬之塊。其含硝石之主要層，稱為 Caliche，厚約5呎，中含 45—85% NaNO_3 ，20—40% NaCl ，外此則為 Na ， K ， Mg 等硝酸鹽，硫酸鹽，磷酸鹽，氯酸鹽，及岩石有機物等種種成分。Caliche 採出打碎後，移置溶解槽中，加熱水溶成飽和狀態。過靜定槽放置半小時之久，俟其中浮懸之食鹽沈降後，乃將其上部澄清液，流入結晶槽，俾其在此析出硝酸鈉之結晶。待其完畢，乃掏出結晶，平鋪於木板上，以行徐緩之乾燥。槽內剩下之母液 (mother liquor)，可再注入溶解槽中，用以溶取新鮮之 Caliche。如斯反覆操作，至母液中含有20%以上之硝鹽時，乃加入 NaHSO_3 ，以處理之，則其中硝質即析出而沈降。智利硝產量甚鉅，故年中由此副產之硝質，亦非少量。現今此項母液，既成爲世界硝質唯一重要源泉矣。

自智利國輸出之硝石，係以堅固之麻包 (Bag) 裝載，每包約重200磅。此類物品，因係引火的危險物，故當其輸送及貯藏時，均應予以特別之注意；且因潮解性大，貯藏庫宜有特別之設備。

通常硫酸工廠使用之智利硝，以品質純良，氯化物含量不多者爲合格，茲舉二例於次：

	NaNO_3 ($\text{KNO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$)	NaCl	Fe_2SO_4	水分	不溶物
(A)	96,670	0,713	0,170	1,230	0,081
(B)	96,00	0,05	0,75	2,75	

市販品除上列成分外，尚有硝酸鹽氯酸鹽等之微量。

智利硝在英國 Liverpool 市價，1920年每噸值24磅26先令。香港交貨，每噸在1933年夏季，值港幣150元。智利硝買賣上常有所謂 Refraction method 者，其法取10gr 試料，而測定其中之水分，不溶物，食鹽及硫酸鈉四者之成分，并稱其百分率之和爲 Refraction，買者方面，務撰擇 Refraction 值小者購入自不待言，硫酸及硝酸製造用者，其 Refraction 值不可超過5%，茲畧述智利硝的試驗法於次：

(a) 水分 取 5gr 試料於坩堝中，徐徐加熱，至熔融為度，冷後稱其減量。

(b) 不溶物 以蒸溜水溶解 10gr 試料，濾過後，充分以水洗滌其在濾紙上之殘渣。在 105° 乾燥冷卻後，稱取其殘渣重量。

(c) 硝酸鹽 取 0.4gr，左右之乾燥試料，於 Nitrometer 中，使與硫酸及水銀相作用，而發生 NO 氣，觀測 NO 氣在刻度管中所占之容積，并換算成標準狀態時之容積(x)，即可由下式算出試料(n)中所含 NaNO₃ 的百分率：

$$\text{NaNO}_3 (\%) = \frac{0.37913x}{n}$$

(d) 氯化物 取 10gr，試料作成溶液，以鉻酸鉀為指示藥，用 $\frac{N}{10}$ 硝酸銀規定液，以測定其中之氯分。

(e) 硫酸鹽 取 10gr 試料與蒸溜水共煮沸後，濾過之。濾液中之硫酸鹽，以通常之氯化鉍法測定之可也。

(f) 過氯酸鹽 取試料 10gr，加氧化銅 (CuO) 2gr，混和後，在鎳製坩堝中，加熱熔融之。冷後溶解於水，取濾液加入鉻酸鉀為指示藥後，以 $\frac{N}{10}$ AgNO₃ 液滴定之。由此測出之全氯量，減去 (d)(g) 兩項數值後，其差即為氯酸鹽之數值。

(g) 碘酸鹽 依前法加氧化銅熔融，取得濾液後，以醋酸使成酸性。在分液漏斗內加數 cc 之硫酸銀液及 200cc 之 齊羅芳而振盪之。由此分得之齊羅芳，經充分水洗後，以 $\frac{N}{10}$ Na₂S₂O₃ 液滴定之，至紅色消失為止。

(h) 鉀分 取 10gr 試料，加入鹽酸，反覆蒸發乾涸之，去淨硝酸後，以水抽取其溶液，再依常法測定其鉀量。

(i) 鈣及鎂 取試料 50gr，溶解於 100cc 之熱湯，等分為二份。以其一測鈣，用

草酸銣使草酸鈣沈澱。除一份加磷酸銣，使磷酸銣鎂沈澱，然後依常法定量之。

2. 硝酸鈣。此係電弧法製成之人工品，或稱為挪威硝石 (Norwegian Salpêtre)，以此項工業，最初係由該國所創始故也。市販品含 75-80% 之 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ，其中約含 13.5% N。分解熱度，比較智利硝為低，故硫酸工廠，間有利用為給硝原料者。

3. 硝酸。硫酸廠使用之硝酸，對於其濃度之高下，及不純物如亞硝酸等之有無，均不甚顧慮。故單為此項用途而設之硝酸製造裝置，無採用特別優良設備之必要。就使用利便上言，則以 40Be 左右濃度之硝酸為最合。外此如硫酸酸之混合物，及燻藥染料硝化時剩下之廢酸，亦可利用為給硝材料，但以不含鹽酸者為佳。

茲將智利硝與各種濃度之硝酸，相互換算之數值，表示於次，以備查考：

100 Teile	100% HNO ₃	98% HNO ₃	48° B HNO ₃	40° B HNO ₃	36° B HNO ₃	160% NaNO ₃	98% NaNO ₃	96% NaNO ₃
100 % HNO ₃ entspr. 100	100	102,0	107,4	161,6	189,5	134,9	137,6	140,5
98 " HNO ₃	98	100	105,2	153,3	185,6	132,1	134,9	137,6
93 " HNO ₃ (48° B)	93	94,9	100	150,2	176,1	124,5	127,0	129,6
61,9 " HNO ₃ (40° B)	61,9	63,2	66,5	100	117,2	83,5	85,2	87,0
52,8 " HNO ₃ (36° B)	52,8	53,9	56,8	85,3	100	71,2	72,6	74,2
100 " NaNO ₃	74,1	75,6	79,7	119,7	140,5	100	102,0	104,1
98 " NaNO ₃	72,6	74,1	78,1	117,4	137,5	98	100	102,0
96 " NaNO ₃	71,2	72,6	76,5	115,0	134,7	96	98	100

4. 亞莫尼亞 (Ammonia)

亞莫尼亞氧化給硝法 (Nitric Supply by oxidation of Ammonia)，所用之原料，或為 25% 液體亞莫尼亞 (Liquid ammonia)，或為煤氣洗液之亞莫尼亞液 (Gas liquor)

此外或購入硫酸銣氯化銣等商品，而以石灰乳分解之，使發生 NH_3 以供用亦無不可。在採用亞莫尼亞液時，於行分解手續之前，宜先充分除去其中所含之硫化氫

(26)

分，以免為害於氧化裝置。單就工作便利上着想，則以直接購用液體亞莫尼亞為得策。

第三章 硫黃氧化物及其酸類之性質與試驗

第一節 硫酸工業上應用之硫黃氧化物

硫黃氧化物，既知者共凡五種，茲將其名稱及分子式等，列表如次：

- (1) 二氧化硫 (Sulphur dioxide), SO_2 無色氣體。
- (2) 三氧化硫 (Sulphur trioxide), SO_3 無色液體。
- (3) 三氧化二硫 (Sulphur sesquioxide), S_2O_3 青綠色結晶。
- (4) 六氧化二硫 (Sulphur hexoxide), S_2O_6 白色固體。
- (5) 七氧化二硫 (Sulphur heptoxide), S_2O_7 粘稠狀液體。

其中最重要而又與硫酸工業，有密切關係者，厥惟二氧化硫與三氧化硫之二者，爰特分別記述如下：

1. 二氧化硫 (Sulphur dioxide)。

此物又稱為無水亞硫酸 (Sulphurous anhydride)，天然存在於火山噴出氣中，又或為溶液，而偶見於某種礦泉中。在常溫常壓時為無色氣體，具一種特殊刺激性的臭味。無助燃性，亦無自燃性，對空氣之比重為 2.222。一立之重量，在標準狀態下為 2.8608gr，分子式為 SO_2 ，其中硫黃 50.05%，氧氣 49.95%。容易液化；在常壓時冷至零下10度，或在零度加以二氣壓的壓力時，即液化而成無色透明的液體，有屈折光線之力。如無水分之存在，則雖在100°之溫度，對鐵亦無作用。通常工業上製品，不免帶有多少之水分；含 0.7% 水分者，由70°起即能侵犯鐵質；但液體二氧化硫，因含水不及1%，故在常溫，無腐蝕容器之虞。

二氧化硫頗有害於動植物。凡不習慣此氣者，呼吸於含有0.0012-0.0015% SO_2 之空氣中，即既感覺不快；至 0.003% 時，數分鐘後，則鼻粘膜即被刺激，而起咳

嗽。惟在工廠服務，習聞此氣之工人，則雖在 0.0037% 空氣中，亦不感受多大痛苦云。又據 Freytag⁽²⁷⁾ 氏在 Freiberg 製鍊所試驗的結果，凡含有 0.003% SO₂ 之空氣，即於植物有害云。人類不能在含有萬分五的二氧化硫之空氣中生存，因其劇烈作用於人體之血液，且有害呼吸官能云。

二氧化硫之發生，除在空氣存在下，焚燒硫黃或硫化金屬礦的工業方法外，尚有其他種種之製法。(1) 以無機酸處理亞硫酸鹽或次亞硫酸鹽 (Thio-sulfate)。(2) 硫黃與三氧化硫共灼熱時。(3) 以硫黃，炭素，有機物或某種金屬，作用於熱濃硫酸。(4) 灼熱三氧化硫或硫酸蒸氣時。(5) 將各種硫酸鹽強熱時，皆發生二氧化硫氣。

二氧化硫容易溶解於水，而成亞硫酸 (Sulphurous acid H₂SO₃)，及其結冰，亦不逸出；但若長時間煮沸之，即被驅逐而出。茲將 Bunsen, Harpff⁽²⁸⁾ 氏測定 SO₂ 在各種溫度時，溶解於水之分量，及與此有關之數值，表錄如次：

溫度	溶於一立水中 之 SO ₂ (l)	溶於一立水中 之 SO ₂ (gr.)	飽和液一立中 之 SO ₂ (l)	比重	水溶液中重量，
0	79.8	228.3	68.86	1.0609	18.58
5	67.5	193.1	59.82	1.0590	16.19
10	56.6	161.9	51.38	1.0547	13.93
15	47.3	135.3	43.56	1.0420	11.92
20	39.4	112.7	36.21	1.0239	10.12

二氧化硫又易溶解於酒精，甘油，及油類等有機溶劑中。在零度常壓時，酒精

(27) Freytag, Wagners Jahresber. 1873, p. 180

(28) Harpff, Chem. Ztg. 1905, p. 136.

能溶其 328 容，樟腦能溶 308 容，醋酸 318 容，氯化硫 187 容。又易為木炭所吸收，一容積之木炭，能吸藏 SO_2 至 165 容之多云。

二氧化硫經再度的氧化作用，即變為三氧化硫，遇水遂成硫酸。二氧化硫之氧化，若僅賴空氣之作用，則進行殊覺遲緩。惟在氮鉛，鉍等高級氧化物存在之下，則氧化反應，甚易進展。外此如光線，壓力，溫度等，對於反應速度，亦各有相當的影響。將二氧化硫及氧氣(空氣亦同)之混合氣體，送入藏有白金或氧化鐵等物質之加熱管中時，則化合而生三氧化硫，此即接觸式製酸法應用之原理。若將前記混合氣體，送入鉛室內，再加適量之氧化汞及水分，俾相作用時，則生硫酸，此為鉛室製酸法的主要反立。

二氧化硫之存在，雖極少量，亦能以其獨特的臭味識別之。若有他種臭味混在時，則宜吸收於碳酸鈉液以檢驗之。較銳敏的檢出方法，可以其對於碘化鉀澱粉糊紙，或醋酸鉛試驗紙(先用鉍還元為硫化氫)之作用鑒別之。定量方法，以利用 Alkalimetry 法為確定，通常工業上，則以採用 Reich 法為便利(見下文)。

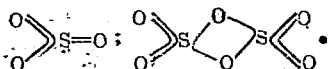
二氧化硫之用途頗廣；除供硫酸製造原料外，其他如製紙朴(Pulp)時使用之酸性亞硫酸鈣液(Calcium bisulphite Solution)，麥稿，糖液等之漂白，膠類之製造以及製冰，防腐，殺蟲等方面之應用，尚屬指不勝屈。

2. 三氧化硫 (Sulphur trioxide)

此物一名無水硫酸(Sulphuric anhydride)，分子式為 SO_3 ，係由 40.05% S 及 59.95% O 所構成。有液態及固態的兩種變形物。前者融點為 16.8°C ，熱至 46° ，即開始沸騰，而化為蒸氣。純粹者無色，通常因含有不純物之故，多作褐色。比重在 19° 時 1.964； 28° 時為 1.97，由其蒸氣壓及冰點降下測定之結果，得知其成分應為 SO_2 。液態三氧化硫，在常溫 (25°) 貯置久時，即起重合。(Polymerisation) 作用，而

成爲白色絹絲樣之細針狀的結晶，其成分爲 S_2O_6 。此種固體之融點，現今尙未精密的測定。熱至 50° ，即次第開始融熔。此物常發現於商品無水硫酸中；固態者有逐漸變爲液體之傾向，在常溫徐徐自行蒸發爲氣體。

Oddo⁽⁹⁹⁾ 氏研究三氧化硫，及其重合體性狀之結果，獲悉其構造式，應各爲



三氧化硫與水結合之作用，頗爲劇烈。在濕潤空氣中，即吸收水分，而發濃烟。加水則發出奇異之聲响，宛如投赤熱金屬於水時所發之音聲，同時並發生多量之熱。多數有機物遇之，即吸奪水分而炭化。能與氧化鋁爲直接的結合，而發出強烈的光輝。三氧化硫蒸氣，通過赤熱管中時，即分解而生二氧化硫及氧氣。如此生成之混合氣體，若於較低溫度，通過白金或其他接觸劑時，即復化合而生三氧化硫。

第二節 硫酸之性質

1. 硫酸之所在

自然界出產之硫酸鹽類，爲數頗多；款中如石膏 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)，重晶石 ($BaSO_4$)，天青石 ($SiSO_4$) 及明礬石 ($KAl_3(OH)_6(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$) 等，則其尤著者也。遊離硫酸，常發見於火山地帶及溫泉中，此外硫酸又微量存於某種軟體動物的唾液中。

2. 純硫酸 (一水化硫酸， Pure mono-hydrated Sulphuric Acid, H_2SO_4)。

此中含 81.63% SO_3 ，18.37% H_2O ，構造式爲 $SO_2 \begin{matrix} OH \\ | \\ | \\ OH \end{matrix}$ ，乃一無色透明的液體。

在零度時之比重爲 1.854；於此加水或 SO_3 ，其比重即隨之而升高，至 1.8415 (97.88

(99) Oddo, Chem. Zentrbl. 1901, P. 989.

% H_2SO_4) 爲最大。零度時爲板狀的大結晶，至 10.5° 而熔融，熱至 290° ，即開始沸騰，但其沸點卒昇至 338° 。

3. 含水硫酸 (Sulphuric Acid Containing Water) .

硫酸能與水爲任意的結合，而生成種種性質不甚固定之水化物；其中，最顯著者爲 H_2SO_4 、 H_2O 及 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ 之二種。前者可自冷卻之 $60^\circ Be'$ 硫酸中，取出其結晶，融點 28° ，熱至 $205^\circ-210^\circ$ ，即失水而成 H_2SO_4 。後者之存在，當用水稀釋強硫酸，至成爲 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (59.70% SO_3 + 40.30% H_2O) 的組成時，其容積即收縮至 92.14% 的極點一事認出之。其比重 (1.6231—1.6746) 及沸點 ($163^\circ-170^\circ$)，均因測定者而不同。熱至 $193^\circ-199^\circ$ ，即失去一分子水，而變爲 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 。

Pickering 氏⁽³¹⁾發見一種含水硫酸，其組成與 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (57.67% H_2SO_4) 相當。融點 $-25^\circ C$ 。於此加少量之水或硫酸，其融點即降低爲 $-70^\circ C$ 云。

4. 發烟硫酸 (Fuming Sulphuric Acid) .

此物通稱爲 Oleum，係三氧化硫以種種比例，溶解於濃硫酸而生成者，乃一粘稠性之液體。通常因含有有機物等雜質，而呈視褐色。在空氣中常發出 SO_3 而起白烟，故有發烟硫酸之名，對於種種物體的作用，甚爲劇烈。加水稀釋，即發生多大之熱量，而變爲通常之硫酸。其融點及比重，均因所含三氧化硫之多少而不一定。

發烟硫酸之濃度，通常以其中所含遊離 SO_3 的百分率表出之。例如，45% 發烟硫酸，係由 55% H_2SO_4 及 45% SO_3 所組成。遊離 SO_3 含量，在 35.55% 之間，或 60% 以上者，在常溫爲固體，係一無色針狀的結晶，茲將發烟硫酸的融點及

(31) Pickering, Chem. News, (60), p. 68.

融點錄下：

發烟硫酸融點

SO ₃ %	融點	SO ₃ %	融點	SO ₃ %	融點
0	+ 1.0	35	+ 26.0	70	+ 9.2
5	+ 3.5	40	+ 33.8	75	+ 17.2
10	- 4.8	45	+ 34.8	80	+ 20.0
15	- 11.2	50	+ 28.5	85	+ 33.0
20	- 11.0	55	+ 18.4	90	+ 34.0
25	- 0.6	60	+ 0.7	95	+ 36.0
30	+ 15.2	65	+ 0.8	100	+ 40.0

發烟硫酸沸點

SO ₃ 總量%	遊離 SO ₃ %	沸點(°C)	氣壓(m.m)
82.3	3.64	212	759
83.4	9.63	170	759
86.45	26.23	125	759
89.5	42.84	92	759
93.24	63.20	60	759
99.5	97.2	43	759

欲自濃度既知之發烟硫酸及通常硫酸，以製所要濃度之發烟硫酸，則宜依次記 Pralls (32) 公式行之：

(32) Pralls, Chem. Ztg. 1910, P. 264.

$$x = a \times \frac{9k + 40 \times (100 - S)}{9k + 40 \times (150 - S)}$$

$$y = a \cdot x = a \times \frac{9(k-h)}{9k + 40(100-x)}$$

式中 x 為濃度既知(其中 SO_3 % 為 k) 之發烟硫酸的用量, y 為通常硫酸(其中 H_2SO_4 % 為 S) 之用量。 h 為所要發烟硫酸中所含 SO_3 %, a 為所要發烟硫酸重量。

此際所用之硫酸, 若規定其比重為 1.840 (=95.6% H_2SO_4), 則上兩式中之 $100 - S = 4.4$ 。 今為計算上便利起見, 命 $100 - S = 45$, 則前二式變為:

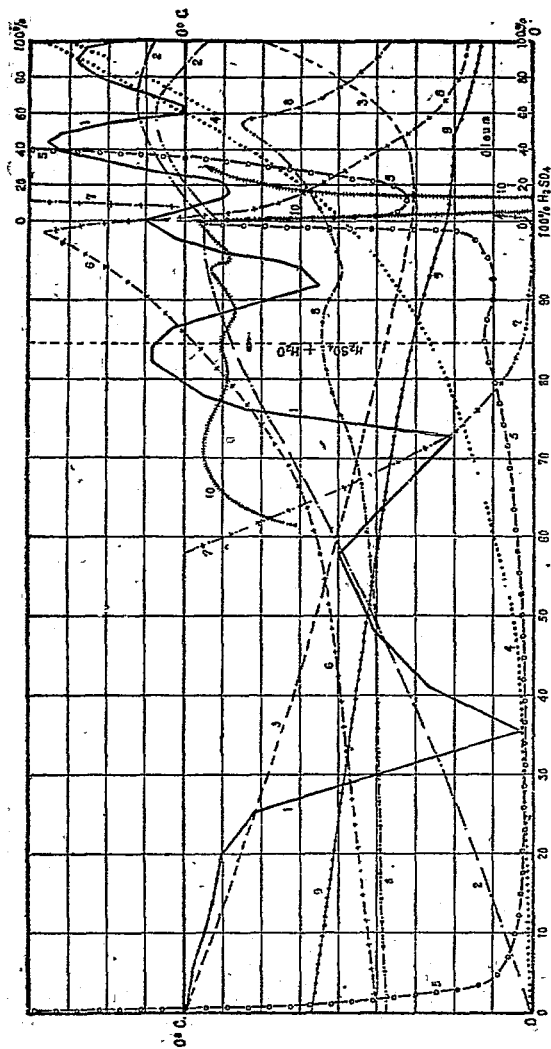
$$x = a \times \frac{k + 20}{k + 20}$$

$$y = a \times \frac{k - h}{k + 20}$$

5. 硫酸性質曲線圖

德人 Knietisch⁽³³⁾ 氏專門研究硫酸諸性質, 並將所得結果, 以曲線表出如第 11 圖閱者可由此窺知其與濃度相關狀態焉。

(33) Knietisch, Ber. 1901, P. 4089.



第 11 圖

1. 融點 • 2. 在 15° 及 35° C 時之比重

4. 溶解熱 •

3. 比熱 • 5. 在 25° C 時之電真抵抗 •

6. 沸點 •

7. 100° C 時之蒸氣壓 •

8. 粘稠度

9. 毛細管現象

10. 對於鐵的作用 •

圖中沸點之頂端為 330°C，在此點以下蒸發而出者，為水及稀硫酸，溫度逾此以上，則蒸出者為 SO₃。由此可見，不論由何方出發，其蒸溜殘渣，均為 98.3% 之強硫酸。在此點之蒸氣壓為零，比重最大，電氣抵抗自此點急劇增進，至 100% 時為最大。對於鐵的作由，則有逐漸減少之傾向。此皆 97.98% 硫酸特有之性質，而於 Knietseh 氏接觸製酸法成功上，頗有關係者也。

6. 硫酸之比重。

通常硫酸所含之不純物，為量甚微，不致影響於其比重。故單依比重之測定，即可窺知其酸度之高下。一般市場上交易，均以比重之大小，為貨價決定之標準。

硫酸比重之測定，係以一定容積之硫酸（溫度 15°C），與同容積之蒸溜水（溫度 4°C）的重量，相互比較而求其數值。學術上研究，以利用比重瓶（Pycnometer）為準確，但工業上則以用比重計為簡便。比重計亦有數種，最常用者為 Baume' 及 Twaddell 比重計。茲將此等度數，與比重間之關係，列表如次，以資比較：

名稱	符號	與比重的關係	通用地
Twaddell degree	°Tw	$d = 1 + 0.005 \times \text{°Tw}$	英國各國
Baume' degree	°Be'	$d = \frac{144.3}{144.3 - \text{°Be}'}$	歐洲各國
American Scale	°B ₃ '	$d = \frac{145}{145 - \text{°Be}'}$	合衆國

Baume' 比重計，係十八世紀末葉，法人 Baume' 氏所創始。比重計上所刻之度數，係以水之比重為零點，10% 食鹽水之比重為 10°，並將二點間之距離，平均為十等分，10° 以上，照此類推。

(1) Lungo 氏等為檢查便利起見，特製定硫酸比重與成分等互相對兩表。凡用一種比重計，測出硫酸度數後，即可自表，以查知其各種酸分的含量焉。

硫酸比重及成分對照表 (Lunge, Isler, Naef, Domke, Beiu)

比重 15°/4°	100 分中化學純硫酸含量						1 立中化學純硫酸含量(斤)			
	°Be.	°Tw.	SO ₃ %	H ₂ SO ₄	60°Be 酸%	50°Be 酸%	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Be 酸	50°Be 酸
1.000	0	0	0.07	0.09	0.12	0.14	0.001	0.001	0.001	0.001
1.005	0.7	1	0.77	0.95	1.21	1.52	0.008	0.009	0.013	0.015
1.010	1.4	2	1.28	1.57	2.01	2.51	0.019	0.016	0.020	0.025
1.015	2.1	3	1.88	2.30	2.95	3.68	0.039	0.033	0.030	0.037
1.020	2.7	4	2.47	3.03	3.88	4.85	0.056	0.031	0.040	0.050
1.025	3.4	5	3.07	3.76	4.82	6.02	0.082	0.039	0.049	0.062
1.030	4.1	6	3.67	4.49	5.78	7.18	0.098	0.046	0.059	0.074
1.035	4.7	7	4.27	5.22	6.73	8.57	0.044	0.054	0.070	0.077
1.040	5.4	8	4.87	5.96	7.64	9.54	0.061	0.062	0.079	0.099
1.045	6.0	9	5.46	6.67	8.55	10.67	0.057	0.071	0.089	0.112
1.050	6.7	10	6.02	7.37	9.44	11.79	0.063	0.077	0.099	0.124
1.055	7.4	11	6.59	8.07	10.34	12.91	0.070	0.085	0.109	0.136
1.060	8.0	12	7.16	8.77	11.24	14.03	0.076	0.093	0.119	0.149
1.065	8.7	13	7.73	9.47	12.14	15.15	0.082	0.102	0.129	0.161
1.070	9.4	14	8.32	10.19	13.05	16.30	0.089	0.109	0.140	0.174
1.075	10.0	15	8.90	10.90	13.96	17.44	0.096	0.117	0.150	0.183
1.080	10.6	16	9.47	11.60	14.87	18.66	0.103	0.125	0.161	0.201
1.085	11.2	17	10.04	12.30	15.76	19.68	0.109	0.133	0.171	0.213
1.090	11.9	18	10.60	12.99	16.65	20.78	0.116	0.142	0.181	0.227
1.095	12.4	19	11.16	13.67	17.52	21.87	0.122	0.150	0.192	0.240
1.100	13.0	20	11.71	14.35	18.39	22.96	0.129	0.158	0.202	0.253
1.105	13.6	21	12.2	15.03	19.26	24.05	0.136	0.166	0.212	0.265
1.110	14.3	22	12.82	15.71	20.13	25.14	0.143	0.175	0.223	0.279
1.115	14.9	23	13.36	16.36	20.96	26.18	0.149	0.183	0.234	0.292
1.120	15.4	24	13.89	17.01	21.80	27.22	0.156	0.191	0.245	0.305
1.125	16.0	25	14.42	17.66	22.63	28.26	0.162	0.199	0.255	0.318
1.130	16.5	26	14.95	18.31	23.47	29.30	0.169	0.207	0.265	0.331
1.135	17.1	27	15.48	18.96	24.29	30.34	0.176	0.215	0.276	0.344
1.140	17.7	28	16.01	19.61	25.13	31.38	0.183	0.223	0.287	0.358
1.145	18.3	29	16.54	20.26	25.96	32.42	0.189	0.231	0.297	0.371
1.150	18.8	30	17.07	20.91	26.79	33.46	0.196	0.239	0.308	0.385
1.155	19.3	31	17.59	21.55	27.61	34.48	0.203	0.248	0.319	0.398
1.160	19.8	32	18.11	22.19	28.43	35.50	0.210	0.257	0.330	0.412
1.165	20.3	33	19.64	22.83	29.25	36.53	0.217	0.266	0.341	0.426
1.170	20.9	34	19.16	23.47	30.07	37.55	0.224	0.275	0.352	0.439
1.175	21.4	35	19.69	24.12	30.90	38.59	0.231	0.283	0.363	0.453

硫酸製造法

比重 15° 4°	°Be.	100分中化學純硫酸含量				1立中化學純硫酸含量 (Kg)				
		°Tw	SO ₃ %	H ₂ SO ₄	60°Be 酸 %	50°Be 酸 %	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Be 酸	50°Be 酸
1.180	22.0	36	20.21	24.76	31.73	39.63	0.238	0.292	0.374	0.467
1.185	22.5	37	20.73	25.40	32.55	40.64	0.246	0.301	0.386	0.481
1.190	23.0	38	21.26	26.04	33.37	41.66	0.253	0.310	0.397	0.496
1.195	23.5	39	21.78	26.68	34.19	42.68	0.260	0.319	0.409	0.511
1.200	24.0	40	22.30	27.32	35.01	43.71	0.268	0.328	0.420	0.525
1.205	24.5	41	22.82	27.95	35.83	44.72	0.275	0.337	0.432	0.539
1.210	25.0	42	23.33	28.58	36.66	45.73	0.282	0.346	0.444	0.553
1.215	25.5	43	23.83	29.21	37.45	46.74	0.290	0.355	0.455	0.568
1.220	26.0	44	24.36	29.84	38.23	47.74	0.297	0.364	0.466	0.583
1.225	26.4	45	24.88	30.43	39.05	48.77	0.305	0.373	0.478	0.598
1.230	26.9	46	25.39	31.11	39.86	49.78	0.312	0.382	0.490	0.612
1.235	27.4	47	25.88	31.70	40.61	50.72	0.320	0.391	0.502	0.626
1.240	27.9	48	26.35	32.28	41.37	51.65	0.327	0.400	0.513	0.640
1.245	28.4	49	26.83	32.86	42.11	52.58	0.334	0.409	0.524	0.655
1.250	28.8	50	27.29	33.43	42.84	53.49	0.341	0.418	0.535	0.669
1.255	29.3	51	27.76	34.00	43.57	54.40	0.348	0.426	0.547	0.683
1.260	29.7	52	28.22	34.57	44.30	55.31	0.356	0.435	0.558	0.697
1.265	30.2	53	28.69	35.14	45.03	56.22	0.363	0.444	0.570	0.711
1.270	30.6	54	29.15	35.71	45.76	57.14	0.370	0.454	0.582	0.725
1.275	31.1	55	29.62	36.29	46.50	58.06	0.377	0.462	0.593	0.740
1.280	31.5	56	30.10	36.87	47.24	58.99	0.385	0.472	0.605	0.755
1.285	32.0	57	30.57	37.45	47.99	59.92	0.393	0.481	0.617	0.770
1.290	32.4	58	31.04	38.03	48.73	60.85	0.400	0.490	0.629	0.785
1.295	32.8	59	31.52	38.61	49.47	61.78	0.408	0.500	0.641	0.800
1.300	33.3	60	31.99	39.19	50.21	62.70	0.416	0.510	0.653	0.815
1.305	33.7	61	32.46	39.77	50.96	63.63	0.424	0.519	0.665	0.830
1.310	34.2	62	32.94	40.35	51.71	64.56	0.432	0.529	0.677	0.845
1.315	34.6	63	33.41	40.93	52.45	65.45	0.439	0.538	0.689	0.860
1.320	35.0	64	33.88	41.50	53.18	66.40	0.447	0.548	0.702	0.876
1.325	35.4	65	34.35	42.08	53.92	67.33	0.455	0.557	0.714	0.892
1.330	35.8	66	34.80	42.66	54.67	68.26	0.462	0.567	0.727	0.908
1.335	36.2	67	35.27	43.20	55.38	69.12	0.471	0.577	0.739	0.923
1.340	36.6	68	35.71	43.74	56.05	70.98	0.479	0.586	0.751	0.938
1.345	37.0	69	36.14	44.28	56.74	71.85	0.486	0.596	0.763	0.953
1.350	37.4	70	36.58	44.82	57.43	72.71	0.494	0.605	0.775	0.968
1.355	37.8	71	37.02	45.35	58.11	73.59	0.502	0.614	0.787	0.983

比重 15° /4°	°Be	°Tw	100分中化學純硫酸含量				1立中化學純硫酸含量 (Kg)			
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄	60°Be 酸%	50°Be 酸%	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Be 酸	50°Be 酸
1.360	38.2	72	37.45	45.88	58.79	43.41	0.509	0.624	0.800	0.998
1.365	38.6	73	37.89	46.41	59.48	74.26	0.517	0.633	0.812	1.014
1.370	39.0	74	38.32	46.94	60.15	75.10	0.525	0.643	0.824	1.029
1.375	39.4	75	38.75	47.47	60.83	75.95	0.533	0.653	0.836	1.044
1.380	39.8	76	39.18	48.00	61.51	76.80	0.541	0.662	0.849	1.060
1.385	40.1	77	39.62	48.53	62.19	77.65	0.549	0.672	0.861	1.075
1.390	40.5	78	40.05	49.06	62.87	78.50	0.557	0.682	0.873	1.091
1.395	40.8	79	40.48	49.59	63.55	79.34	0.564	0.692	0.886	1.107
1.400	41.2	80	40.91	50.11	64.22	80.18	0.573	0.702	0.899	1.123
1.405	41.6	81	41.33	50.63	64.88	81.01	0.581	0.711	0.912	1.138
1.410	42.0	82	41.76	51.15	65.55	81.86	0.589	0.721	0.924	1.154
1.415	42.3	83	42.17	51.66	66.21	82.66	0.597	0.730	0.937	1.170
1.420	42.7	84	42.57	52.15	66.82	83.44	0.604	0.740	0.949	1.185
1.425	43.1	85	42.96	52.63	67.44	84.21	0.612	0.750	0.961	1.200
1.430	43.4	86	43.36	53.11	68.06	84.98	0.620	0.759	0.973	1.215
1.435	43.8	87	43.75	53.59	68.68	85.74	0.628	0.769	0.986	1.230
1.440	44.1	88	44.14	54.07	69.29	86.51	0.636	0.779	0.998	1.246
1.445	44.4	89	44.53	54.55	69.90	87.28	0.643	0.789	1.010	1.261
1.450	44.8	90	44.92	55.03	70.52	88.05	0.651	0.798	1.023	1.277
1.455	45.1	91	45.31	55.50	71.12	88.80	0.659	0.808	1.035	1.292
1.460	45.4	92	45.69	55.97	71.72	89.55	0.667	0.817	1.047	1.307
1.465	45.8	93	46.07	56.43	72.31	90.29	0.675	0.827	1.059	1.323
1.470	46.1	94	46.45	56.90	72.91	91.04	0.683	0.837	1.072	1.338
1.475	46.4	95	46.83	57.37	73.51	91.79	0.691	0.846	1.084	1.354
1.480	46.8	96	47.21	57.83	74.10	92.53	0.699	0.856	1.097	1.370
1.483	47.0	97	47.55	58.13	74.49	92.96	0.704	0.862	1.105	1.380
1.485	47.1	97	47.57	58.28	74.68	93.25	0.707	0.865	1.109	1.385
1.490	47.4	98	47.95	58.74	75.27	93.98	0.715	0.876	1.122	1.400
1.491	47.5	98	48.05	58.87	75.44	94.14	0.716	0.878	1.125	1.404
1.495	47.8	99	48.31	59.22	75.88	94.75	0.723	0.885	1.134	1.417
1.499	48.0	100	48.60	59.55	76.31	95.23	0.728	0.892	1.143	1.427
1.500	48.1	100	48.73	59.70	76.50	95.52	0.731	0.896	1.147	1.433
1.505	48.4	101	49.12	60.18	77.12	96.29	0.739	0.900	1.160	1.449
1.507	48.5	102	49.25	60.34	77.32	96.50	0.742	0.909	1.165	1.454
1.510	48.7	102	49.51	60.65	77.72	97.04	0.748	0.916	1.174	1.465
1.515	49.0	103	49.89	61.12	78.32	97.79	0.756	0.926	1.187	1.481

硫酸製造法

比重 15° 4°	100分中化學純硫酸含量								1立中化學純硫酸含量 (Kg)			
	°Be	°Tw	SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Be 酸%	50°Be 酸%	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Be 酸	50°Be 酸		
1.520	41.4	114	51.28	61.59	71.93	91.54	0.764	0.936	1.199	1.498		
1.523	42.5	105	50.41	61.76	71.14	18.77	0.768	0.941	1.265	1.504		
1.525	42.7	105	50.66	62.06	70.52	99.20	0.773	0.946	1.213	1.514		
1.530	50.0	106	51.04	62.53	80.13	100.00	0.781	0.957	1.226	1.531		
1.535	50.3	107	51.43	62.00	81.73	100.60	0.789	0.967	1.239	1.547		
1.538	50.5	108	51.67	62.00	81.11	101.26	0.795	0.974	1.247	1.558		
1.540	50.6	108	51.78	62.43	81.28	101.49	0.797	0.977	1.252	1.563		
1.545	50.9	109	52.12	62.85	81.61	102.10	0.805	0.987	1.264	1.579		
1.547	51.0	109	52.23	62.59	82.00	102.38	0.808	0.990	1.269	1.584		
1.550	51.2	110	52.46	62.16	82.24	102.12	0.813	0.996	1.276	1.593		
1.555	51.5	111	52.79	62.67	82.87	103.47	0.821	1.006	1.289	1.609		
1.560	51.8	112	52.22	65.20	82.50	104.30	0.830	1.017	1.303	1.627		
1.563	52.0	113	52.46	65.79	82.92	104.71	0.836	1.024	1.312	1.638		
1.565	52.1	113	52.59	65.65	84.18	105.05	0.839	1.027	1.316	1.644		
1.570	52.4	114	52.95	66.09	84.64	105.71	0.847	1.038	1.329	1.660		
1.572	52.5	114	54.07	66.24	84.88	105.82	0.851	1.041	1.334	1.666		
1.575	52.7	115	54.32	66.53	85.21	106.42	0.856	1.048	1.343	1.677		
1.580	52.0	116	54.65	66.95	85.78	107.10	0.864	1.058	1.356	1.692		
1.585	53.3	117	55.03	67.40	86.24	107.85	0.872	1.068	1.369	1.709		
1.588	53.5	118	55.25	67.69	86.74	108.21	0.877	1.075	1.378	1.720		
1.590	53.6	118	55.37	67.13	86.98	108.52	0.880	1.078	1.382	1.726		
1.595	53.9	119	55.73	67.26	87.44	109.21	0.889	1.089	1.395	1.742		
1.598	54.9	120	55.84	68.41	87.66	109.31	0.893	1.094	1.412	1.748		
1.600	54.1	120	56.09	68.70	88.00	109.52	0.897	1.099	1.409	1.759		
1.605	54.4	121	56.44	68.13	88.55	109.61	0.906	1.110	1.422	1.775		
1.607	54.5	121	56.56	69.23	88.71	110.70	0.909	1.114	1.426	1.781		
1.610	54.7	122	56.79	68.56	89.10	111.31	0.914	1.120	1.435	1.792		
1.615	55.9	123	57.16	70.00	89.66	112.00	0.923	1.131	1.449	1.810		
1.620	55.2	124	57.49	70.42	89.20	112.66	0.931	1.141	1.462	1.825		
1.625	55.5	125	57.84	70.85	90.74	113.36	0.940	1.151	1.473	1.842		
1.630	55.8	126	58.18	71.27	91.29	114.02	0.948	1.162	1.489	1.859		
1.635	56.0	127	58.53	71.70	91.83	114.71	0.957	1.172	1.502	1.875		
1.640	56.3	128	58.88	72.12	92.38	115.41	0.966	1.182	1.516	1.892		
1.643	56.5	129	59.10	72.60	92.77	115.71	0.972	1.187	1.525	1.903		
1.645	56.6	129	59.22	72.55	92.92	116.06	0.975	1.193	1.529	1.909		
1.660	56.9	130	59.57	72.96	93.45	116.72	0.983	1.204	1.543	1.926		

比重 50° 40°	°Be.	°Tw	100分中化學純硫酸含量				1立中化學純硫酸含量 (Kg)			
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Be 酸 %	50°Be 酸 %	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Be 酸	50°Be 酸
1.653	57.0	131	59.15	73.20	97.80	117.06	0.938	1.209	1.550	1.932
1.655	57.1	131	59.92	73.40	94.02	117.44	0.992	1.215	1.557	1.944
1.660	57.4	132	60.26	73.81	94.54	118.11	1.000	1.225	1.570	1.960
2.662	57.5	132	60.38	73.97	94.78	118.29	1.003	1.227	1.575	1.966
1.665	57.7	133	60.61	74.24	95.08	118.77	1.009	1.230	1.574	1.977
1.670	57.9	134	60.95	74.63	95.62	119.36	1.017	1.246	1.578	1.995
1.672	58.0	134	61.06	74.80	95.85	116.62	1.020	1.250	1.622	2.001
1.675	58.2	135	61.29	75.08	96.16	120.11	1.027	1.259	1.611	2.012
1.680	58.4	136	61.63	75.50	96.69	120.50	1.035	1.263	1.625	2.029
1.682	58.5	136	61.73	75.62	96.90	120.93	1.038	1.271	1.629	2.035
1.685	58.7	137	61.93	75.94	97.21	121.38	1.043	1.278	1.638	2.046
1.690	58.9	138	62.29	76.38	97.77	122.08	1.053	1.289	1.652	2.054
1.692	59.0	138	62.41	76.46	97.93	122.27	1.056	1.293	1.657	2.070
1.695	59.2	139	62.64	76.76	98.32	122.77	1.062	1.301	1.667	2.082
1.700	59.5	140	63.00	77.17	98.82	123.47	1.071	1.312	1.681	2.100
1.705	59.7	141	63.35	77.60	99.41	124.16	1.080	1.323	1.676	2.117
1.710	60.0	142	63.70	78.04	100.00	124.86	1.089	1.334	1.710	2.136
1.715	60.2	143	64.07	78.48	100.56	125.57	1.099	1.346	1.725	2.151
1.720	60.4	144	64.43	78.92	101.13	126.27	1.103	1.357	1.739	2.172
1.723	60.5	145	64.61	79.05	101.42	126.58	1.113	1.363	1.746	2.182
1.725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	2.191
1.730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.753	2.209
1.733	61.0	147	60.32	80.02	102.54	127.97	1.131	1.387	1.776	2.219
1.735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	2.228
1.740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.146	1.404	1.792	2.247
1.743	61.5	149	66.04	80.90	113.66	129.38	1.149	1.408	1.803	2.256
1.745	61.6	149	66.22	81.12	103.95	129.79	1.153	1.416	1.814	2.265
1.750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	2.284
1.753	62.0	151	66.82	81.86	104.89	130.91	1.172	1.435	1.840	2.297
1.755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	2.303
1.760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.859	2.321
1.765	62.5	153	67.76	83.01	106.31	132.80	1.196	1.465	1.877	2.344
1.770	62.8	154	68.17	83.51	106.91	133.61	1.207	1.478	1.894	2.365
1.775	63.0	155	68.60	84.02	107.62	134.43	1.218	1.491	1.911	2.386
1.780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	2.407
1.785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	2.432

硫酸製造法

比重 15° 4°	100分中化學純硫酸含量					1立中化學純硫酸含量 (Kg)				
	°Be	°Tw	SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Be 酸%	50°Be 酸%	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Be 酸	50°Be 酸
1.790	63.7	158	61.96	85.70	109.82	137.14	1.252	1.534	1.965	2.455
1.795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	2.479
1.800	64.2	160	70.96	86.82	111.32	139.06	1.277	1.565	2.003	2.503
1.805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	2.530
1.807	64.5	161	71.79	89.95	112.70	140.65	1.293	1.583	2.037	2.544
1.810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.23	1.305	1.598	2.041	2.558
1.815	64.8	163	72.56	89.16	114.21	142.65	1.322	1.618	2.074	2.589
1.820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.333	1.639	2.099	2.622
1.821	73.63	90.20	115.52	144.32	1.341	1.643	2.104	2.628
1.822	65.1	73.90	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	2.635
1.823	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	2.642
1.824	65.2	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.655	2.122	2.650
1.825	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	2.657
1.825	65.3	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	2.665
1.827	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	2.675
1.828	65.4	74.86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	2.682
1.829	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	2.689
1.830	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	2.696
1.831	65.5	75.46	92.43	118.41	147.88	1.382	1.692	2.169	2.708
1.832	75.69	92.70	118.73	148.32	1.388	1.703	2.176	2.717
1.833	65.6	75.89	92.97	119.07	148.73	1.391	1.704	2.174	2.727
1.834	76.12	93.25	119.43	149.18	1.396	1.710	2.181	2.735
1.835	65.7	167	76.28	93.56	119.84	149.70	1.402	1.717	2.200	2.747
1.836	76.57	93.90	120.19	150.08	1.405	1.722	2.207	2.755
1.837	76.90	94.25	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	2.769
1.838	65.8	77.23	94.60	121.22	151.26	1.419	1.737	2.228	2.782
1.839	77.55	95.00	121.74	152.00	1.426	1.748	2.239	2.795
1.840	65.9	168	78.04	95.60	122.51	152.96	1.436	1.759	2.251	2.814
1.8405	78.33	95.95	122.96	153.52	1.441	1.765	2.262	2.825
1.8410	78.69	96.38	123.45	154.20	1.448	1.774	2.273	2.838
1.8415	79.47	97.35	124.69	155.74	1.463	1.792	2.316	2.897
1.8410	80.16	98.20	125.84	157.12	1.476	1.808	2.317	2.893
1.8405	80.43	98.52	126.18	157.62	1.481	1.814	2.325	2.903
1.8400	80.59	98.72	126.44	157.94	1.483	1.816	2.327	2.906
1.8395	80.63	98.77	126.50	158.00	1.484	1.817	2.328	2.907
1.8390	80.93	99.12	126.99	118.60	1.488	1.823	2.336	2.917
1.8385	81.08	99.31	127.35	158.90	1.490	1.826	2.339	2.921

(b) 硫酸之比重，本以 15° 時所測定者為標準，但欲正確的在 15° 之溫度，施行測定往往為事勢所不許，Lunge氏因此特製成硫酸比重，對於溫度變化應施之補正數值表。表中 a 為在溫度 t 時測得之比重 Δa 為較正為標準比重時當施的補正值。即在 15° 以下測出之比重，宜減去與溫度 t 相當之補正值；在 15° 以上測定者，則應加入與 t 相當之補正值。

硫 酸 比 重 對 溫 度 之 較 正 表

a	t 0°	t 10°	t 20°	t 30°	t 40°	t 50°	t 60°
	Δa	Δa	Δa	Δa	Δa	Δa	Δa
1.840	-0.015	-0.005	+0.005	+0.015	+0.025	+0.034	+0.044
1.820	16	5	5	16	26	37	47
1.800	17	5	5	16	27	37	47
1.780	17	5	5	16	27	37	47
1.760	16	5	5	16	26	36	47
1.740	16	5	5	15	25	35	45
1.720	15	5	5	15	25	35	44
1.700	16	5	5	14	24	33	43
1.680	16	5	5	14	24	33	42
1.660	14	5	5	14	23	32	41
1.640	14	5	4	14	23	32	40
1.620	14	4	4	14	22	31	40
1.600	14	4	4	13	22	31	39
1.580	14	4	4	13	22	30	39
1.560	13	4	4	13	21	30	38
1.540	13	4	4	13	21	30	38
1.520	13	4	4	13	21	29	37

a	t 0°	t 10°	t 20°	t 30°	t 40°	t 50°	t 60°
	Δa	Δa	Δa	Δa	Δa	Δa	Δa
1.500	-0.013	-0.004	+0.004	+0.012	+0.021	+0.029	+0.037
1.480	13	4	4	12	20	28	36
1.460	12	4	4	12	20	28	36
1.440	12	4	4	12	20	28	35
1.420	12	4	4	12	19	27	35
1.400	12	4	4	12	19	27	24
1.380	12	4	4	11	19	27	34
1.360	11	4	4	11	19	26	34
1.340	11	4	4	11	19	26	33
1.320	11	3	4	11	18	26	33
1.300	11	3	3	11	18	26	33
1.280	11	3	3	11	18	25	33
1.260	11	3	3	11	18	25	32
1.240	11	3	3	10	18	24	32
1.220	10	3	3	10	17	24	31
1.200	10	3	3	10	17	23	30
1.180	10	3	3	10	16	23	29
1.160	9	3	3	9	15	22	28
1.140	8	3	3	8	14	20	27
1.120	8	2	2	8	14	19	25
1.100	7	2	2	7	13	18	24
1.080	6	2	2	7	12	17	23
1.060	5	2	2	6	10	16	21
1.040	3	1	1	5	9	14	20
1.020	2	1	1	4	8	13	18
1.010	2	1	-1	4	7	12	17

(c) 對於 65° — 66° Be 濃硫酸，因溫度的昇降，而施之 Baumé 度的較正數值，另有 Griesheim Elektron 公司製定表，較為詳密而可靠。表中上一段，係用比重計測定之度數，然後與測定時之溫度(表之左端數值)，互相對照，以查出其在 15° 時之 Baumé 度可也。

65°—66° Be 硫酸 比重對溫度換算表

$^{\circ}$ Be $^{\circ}$ C	65.00	65.10	65.20	65.30	65.40	65.50	65.60	65.70	65.80	65.90	66.00
10°C	64.80	64.90	65.00	65.10	65.20	65.30	65.40	65.50	65.60	65.70	65.80
11	64.84	64.94	65.04	65.14	65.24	65.34	65.44	65.54	65.64	65.74	65.84
12	64.88	64.98	65.08	65.18	65.28	65.38	65.48	65.58	65.68	65.78	65.88
13	64.92	65.02	65.12	65.22	65.32	65.42	65.52	65.62	65.72	65.82	65.92
14	64.96	65.06	65.16	65.26	65.36	65.46	65.56	65.66	65.76	65.86	65.96
15	65.00	65.10	65.20	65.30	65.40	65.50	65.60	65.70	65.80	65.90	66.00
16	65.04	65.14	65.24	65.34	65.44	65.54	65.64	65.74	65.84	65.94	66.04
17	65.08	65.18	65.28	65.38	65.48	65.58	65.68	65.78	65.88	65.98	66.08
18	65.12	65.22	65.32	65.42	65.52	65.62	65.72	65.82	65.92	66.02	66.12
19	65.16	65.26	65.36	65.46	65.56	65.66	65.76	65.86	65.96	66.06	66.16
20	65.20	65.30	65.40	65.50	65.60	65.70	65.80	65.90	66.00	66.10	66.20
21	65.24	65.34	65.44	65.54	65.64	65.74	65.84	65.94	66.04	66.14	66.24
22	65.28	65.38	65.48	65.58	65.68	65.78	65.88	65.98	66.08	66.18	66.28
23	65.32	65.42	65.52	65.62	65.72	65.82	65.92	66.02	66.12	66.22	66.32
24	65.36	65.46	65.56	65.66	65.76	65.86	65.96	66.06	66.16	66.26	66.36
25	65.40	65.50	65.60	65.70	65.80	65.90	66.00	66.10	66.20	66.30	66.40
26	65.44	65.54	65.64	65.74	65.84	65.94	66.04	66.14	66.24	66.34	66.44
27	65.48	65.58	65.68	65.78	65.88	65.98	66.08	66.18	66.28	66.38	66.48
28	65.52	65.62	65.72	65.82	65.92	66.02	66.12	66.22	66.32	66.42	66.52
29	65.56	65.66	65.76	65.86	65.96	66.06	66.16	66.26	66.36	66.46	66.56
30	65.60	65.70	65.80	65.90	66.00	66.00	66.20	66.30	66.40	66.50	66.60

(d) 發烟硫酸比重表。發烟硫酸因其純度比較高，故用比重以查知其濃度，所生誤差，亦屬微小。發烟硫酸之比重，係以35°時重量，與4° 同容積蒸溜水的重量，比較所得的數值。工業上則利用比重計以測定之，但此際所用之比重計，其刻度宜極精密。欲由比重以檢出發烟硫酸之成分，可利用 Brunner 氏或Knietzsch 氏製定之對照表。前者係將含有遊離SO₃在30%以下者，每隔0.2%，而表示其比重與成分。後者之表示範圍較廣，遊離SO₃含量，由0至100%；惟其公差稍大，每隔2% SO₃，乃有一數值耳。

Brunner 發烟硫酸比重與成分對照表

比重 35°C	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%	比重 35°C	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%	比重 35°C	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%
1.8186	0.0	100.00	1.8376	4.1	100.99	1.8525	8.8	101.98
1.8196	0.2	100.04	1.8383	4.3	101.03	1.8532	9.0	102.03
1.8204	0.4	100.09	1.8389	4.6	101.08	1.8538	9.2	102.07
1.8214	0.6	100.13	1.8395	5.0	101.12	1.8545	9.4	102.11
1.8222	0.8	100.18	1.8401	5.2	101.17	1.8551	9.6	102.16
1.8230	1.0	100.22	1.8407	5.4	101.21	1.8558	9.8	102.20
1.8238	1.2	100.27	1.8413	5.6	101.26	1.8565	10.0	102.25
1.8246	1.4	100.31	1.8419	5.8	101.30	1.8571	10.2	102.29
1.8254	1.6	100.40	1.8425	6.0	101.35	1.8578	10.4	102.34
1.8262	1.8	100.42	1.8432	6.2	101.39	1.8584	10.6	102.38
1.8270	2.0	100.45	1.8439	6.4	101.44	1.8590	10.8	102.43
1.8280	2.2	100.49	1.8447	6.6	101.48	1.8596	11.0	102.48
1.8290	2.4	100.54	1.8454	6.8	101.53	1.8602	11.2	102.52
1.8300	2.6	100.58	1.8462	7.0	101.58	1.8609	11.4	102.56
1.8310	2.8	100.63	1.8469	7.2	101.62	1.8615	11.6	102.61
1.8320	3.0	100.67	1.8476	7.4	101.66	1.8621	11.8	102.65
1.8328	3.2	100.72	1.8484	7.6	101.71	1.8627	12.0	102.70
1.8336	3.4	100.76	1.8491	7.8	101.75	1.8633	12.2	102.74
1.8344	3.6	100.81	1.8498	8.0	101.80	1.8640	12.4	102.79
1.8352	3.8	100.85	1.8505	8.2	101.84	1.8646	12.6	102.83
1.8360	4.0	100.90	1.8511	8.4	101.89	1.8653	12.8	102.88
1.8368	4.2	100.94	1.8518	8.6	101.93	1.8660	13.0	102.93

比重 35°C	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%	比重 35°C	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%	比重 35°C	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%
1.8666	13.2	102.79	1.8875	19.0	104.27	1.9118	24.8	105.58
1.8673	13.4	103.02	1.8884	19.2	104.32	1.9125	25.0	105.63
1.8679	13.6	103.06	1.8893	19.4	104.36	1.9132	25.2	105.67
1.8686	13.8	103.10	1.8901	19.6	104.41	1.9139	25.4	105.71
1.8692	14.0	103.15	1.8910	19.8	104.45	1.9145	25.6	105.76
1.8698	14.2	103.19	1.8919	20.0	104.50	1.9152	25.8	105.80
1.8705	14.4	103.24	1.8929	20.2	104.54	1.9158	26.0	105.85
1.8711	14.6	103.28	1.8939	20.4	104.59	1.9165	26.2	105.89
1.8718	14.8	103.33	1.8950	20.5	104.63	1.9171	26.4	105.94
1.8724	15.0	103.38	1.8960	20.8	104.68	1.9177	26.6	105.98
1.8730	15.2	103.42	1.8970	21.0	104.72	1.9183	26.8	106.03
1.8737	15.4	103.46	1.8980	21.2	104.77	1.9189	27.0	106.08
1.8743	15.6	103.51	1.8990	21.4	104.81	1.9196	27.2	106.12
1.8750	15.8	103.55	1.9000	21.6	104.86	1.9202	27.4	106.16
1.8756	16.0	103.60	1.9010	21.8	104.90	1.9208	27.6	106.21
1.8763	16.2	103.64	1.9020	22.0	104.95	1.9214	27.8	106.25
1.8771	16.4	103.69	1.9027	22.2	104.99	1.9220	28.0	106.30
1.8779	16.6	103.73	1.9034	22.4	105.04	1.9226	28.2	106.34
1.8786	16.8	103.78	1.9042	22.6	105.08	1.9232	28.4	106.39
1.8793	17.0	103.83	1.9049	22.8	105.13	1.9238	28.6	106.43
1.8800	17.2	103.87	1.9056	23.0	105.18	1.9244	28.8	106.48
1.8808	17.4	103.91	1.9063	23.2	105.22	1.9250	29.0	106.53
1.8816	17.6	103.96	1.9070	23.4	105.26	1.9256	29.2	106.57
1.8823	17.8	104.00	1.9078	23.6	105.31	1.9262	29.4	106.61
1.8830	18.0	104.05	1.9084	23.8	105.35	1.9268	29.6	106.66
1.8839	18.2	104.09	1.9092	24.0	105.40	1.9274	29.8	106.70
1.8848	18.4	104.14	1.9098	24.2	105.44	1.9280	30.0	106.75
1.8857	18.6	104.18	1.9105	24.4	105.49			
1.8866	18.8	104.23	1.9113	24.6	105.53			

(33)

Knietsch 發烟硫酸比重及成分對照表

比重 35°C	遊離 SO ₃ %	總 SO ₃ %	比重 35°C	遊離 SO ₃ %	總 SO ₃ %	比重 35°C	遊離 SO ₃ %	總 SO ₃ %
1.8186	0	81.63	1.9405	34	87.87	1.9600	68	94.11
1.8270	2	81.99	1.9474	36	88.24	1.9564	70	94.48
1.8360	4	82.36	1.9534	38	88.60	1.9502	72	94.85
1.8425	6	82.73	1.9584	40	88.97	1.9442	74	95.21
1.8498	8	83.09	1.9612	42	89.33	1.9379	76	95.58
1.8565	10	83.46	1.9643	44	89.70	1.9315	78	95.95
1.8627	12	83.82	1.9672	46	90.07	1.9251	80	96.32
1.8692	14	84.20	1.9702	48	90.44	1.9183	82	96.69
1.8756	16	84.56	1.9733	50	90.81	1.9115	84	97.05
1.8830	18	84.92	1.9749	52	91.18	1.9046	86	97.45
1.8919	20	85.30	1.9760	54	91.55	1.8980	88	97.78
1.9020	22	85.66	1.9772	56	91.91	1.8888	90	98.16
1.9092	24	86.03	1.9754	58	92.28	1.8800	92	98.53
1.9158	26	86.40	1.9738	60	92.65	1.8712	94	98.90
1.9220	28	86.76	1.9709	62	93.02	1.8605	96	99.26
1.9280	30	87.14	1.9672	64	93.38	1.8488	98	99.63
1.9338	32	87.50	1.9636	66	93.75	1.8370	100	100.00

(e) 發烟硫酸比重對溫度之較正。對於在35°以外之溫度，測定之比重，另有溫度較正表，茲照錄於次：

發烟硫酸比重對溫度較正表

遊離 SO ₃ %	比重對於溫度昇降一度之較正值
0—10	0.0010
10—25	0.0011
25—35	0.0012

(33) Knietsch, Ber, 1901, p. 4101.

7. 硫酸之融點 (Melting-points).

硫酸的融點(或稱結冰點, freezing-point)係指硫酸被冷至一定程度,而開始結冰的溫度而言。Knietseh, Pickering 諸氏,對此曾作精密的測定。下表所記,則係 Thilo 氏測定的數值。

硫酸成分	H ₂ SO ₄ %	比 重	融 點
H ₂ SO ₄			Degrees
" + H ₂ O	100.00	1.842	+10.5
" 2H ₂ O	84.48	1.777	+ 3.5
" 4H ₂ O	73.08	1.650	- 7 0
" 6H ₂ O	57.65	1.476	- 4 0
" 8H ₂ O	47.57	1.376	- 5 0
" 10H ₂ O	40.50	1.311	- 6 5
" 11 "	35.25	1.268	- 8 8
" 12 "	33.11	1.249	- 7 5
" 13 "	31.21	1.233	- 5 5
" 14 "	29.52	1.219	- 4 5
" 15 "	28.00	1.207	- 4 0
" 16 "	26.63	1.196	- 3 4
" 18 "	25.39	1.187	- 2 6.5
" 20 "	23.22	1.170	- 1 9
" 25 "	21.40	1.157	- 1 7
" 30 "	17.88	1.129	- 8.5
" 40 "	15.36	1.109	- 6.5
" 50 "	11.98	1.084	- 4.5
" 75 "	9.82	1.067	- 3.5
" 100 "	6.77	1.045	0
" 200 "	5.16	1.032	+ 2.5
" 300 "	2.65	1.013	+ 4.0
" 1000 "	1.78	1.007	+ 4.5
	0.54	1.001	+ 0.5

8. 硫酸之沸點 (Boiling points)

硫酸的沸點，依成分高下而變化的狀態，業於前節 Knietseh 氏的曲線中表示明
 (34)
 白。至各種濃度硫酸的沸點，據 Lunge 氏測定的結果，乃如次表。

比重	溫度	換算為 15°C 比重	H ₂ SO ₄ %	沸點	氣壓 (mm.)
1.8380	17	1.8400	95.3	297	718.8
1.8325	16.5	1.8334	92.8	280	723.9
1.8240	16.5	1.8242	90.4	264	720.6
1.8130	16	1.8140	88.7	257	725.0
1.7985	15.5	1.7990	86.6	241.5	720.1
1.7800	15	1.7800	84.3	228	720.5
1.7545	16	1.7554	81.8	218	726.0
1.7400	15	1.7400	80.6	209	720.6
1.7185	17	1.7203	78.9	203.5	725.9
1.7010	18	1.7037	77.5	197	725.2
1.6750	19	1.6786	75.3	183.5	725.2
1.6590	16	1.6599	73.9	180	725.2
1.6310	17	1.6328	71.5	173	725.2
1.6055	17	1.6072	69.5	169	730.1
1.5825	15	1.5825	67.2	160	728.8
1.5600	17	1.5617	65.4	158.5	730.1
1.5420	17	1.5437	64.3	151.5	730.1
1.4935	18	1.4960	59.4	143	730.1
1.4620	17	1.4635	56.4	133	730.1
1.4000	17	1.4015	50.3	124	730.1
1.3540	17	1.3554	45.3	118.5	730.1
1.3180	17	1.3194	41.5	115	730.1
1.2620	17	1.2633	34.7	110	732.9
1.2030	17	1.2042	27.6	107	732.9
1.1120	17	1.1138	15.8	103.5	732.9
1.0575	17	1.0580	8.5	101.5	735.0

(34) Lunge, Ber. Ber. 11. P. 370.

9. 硫酸蒸氣

張力(Tension of Aqueous Vapour in Sulphuric Acid). 關於硫酸的蒸氣張力, 1845年Regnault氏曾將其於5—35°C的數值, 施行測定。其後Kniet-sch氏復將普通硫酸及發烟硫酸的蒸氣張力由各種溫度測至100°C為止。右表係Sorel氏測定數值, 其溫度範圍較廣, 對於硫酸製造業者之採用, 至為適合, 故特錄而出之。表中張力係用水銀柱的mm.數表示。

Spec. Grav. of Acid.	Approx. Temp. in deg. cent. of H ₂ SO ₄ .	Temperatures (°C.)																		
		10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	
1.342	65 $\frac{1}{2}$	4.4	6.1	8.5	11.5	15.5	20.9	28.1	37.4	48.3	61.5	76.5	96.4	127.2	172.1	232.7	312.6	418.6	556.0	722.0
1.351	72	4.0	5.5	7.7	10.5	14.5	19.7	26.3	33.6	44.4	59.6	76.5	96.4	127.2	172.1	232.7	312.6	418.6	556.0	722.0
1.380	76	3.7	5.0	7.1	9.6	13.4	18.1	23.9	30.5	40.1	53.5	69.0	86.8	107.2	132.7	172.1	232.7	312.6	418.6	556.0
1.399	80	3.3	4.5	6.5	8.8	12.0	16.4	21.4	27.4	35.9	47.4	61.3	77.0	95.6	118.1	152.0	192.6	236.7	291.5	351.5
1.418	83 $\frac{1}{2}$	3.0	4.0	5.8	7.9	10.9	14.5	18.9	24.1	31.5	41.5	54.0	67.9	84.5	104.5	131.2	166.5	207.9	251.5	301.0
1.439	88	2.6	3.6	5.0	7.0	9.5	12.5	16.5	21.3	27.8	36.2	47.2	59.9	74.8	92.6	116.1	146.8	183.5	222.0	262.0
1.459	92	2.2	3.1	4.3	6.0	8.1	11.0	14.2	18.5	24.1	31.0	41.6	51.6	65.0	80.6	100.9	128.2	160.0	195.0	232.0
1.480	96	1.9	2.6	3.5	5.1	7.2	9.1	12.0	15.8	20.4	26.1	34.5	44.0	55.4	68.4	86.2	110.6	138.5	169.5	204.0
1.502	100 $\frac{1}{2}$	1.6	2.1	3.1	4.3	6.1	7.5	10.0	13.0	16.9	21.6	28.7	36.7	46.3	56.7	72.3	94.6	118.7	146.0	176.0
1.525	105	1.4	1.8	2.6	3.6	5.0	6.5	8.1	10.5	13.9	17.7	23.9	30.0	37.7	46.2	59.7	78.2	100.7	125.0	152.0
1.547	109 $\frac{1}{2}$	1.2	1.6	2.2	3.0	4.0	5.5	6.5	8.2	10.9	14.0	18.7	23.9	30.3	37.4	48.0	63.8	83.7	105.0	128.0
1.569	114	1.1	1.4	1.8	2.5	3.5	4.5	5.4	6.5	8.9	11.5	15.2	19.1	24.2	30.3	39.0	50.5	76.0	88.0	108.0
1.592	118 $\frac{1}{2}$	0.9	1.2	1.5	2.1	3.0	3.8	4.5	5.4	7.2	9.5	12.3	15.4	19.4	24.4	31.4	42.5	56.0	72.0	88.0
1.615	123	0.8	1.0	1.3	1.8	2.5	3.3	3.8	4.4	5.9	7.5	9.5	12.1	15.5	19.8	25.5	33.9	44.4	57.0	70.0
1.638	127 $\frac{1}{2}$	0.7	0.8	1.0	1.4	2.0	2.8	3.2	3.6	4.8	6.0	7.5	9.5	12.0	15.4	20.0	26.2	33.7	43.4	51.5
1.662	132 $\frac{1}{2}$	0.5	0.6	0.6	1.2	1.7	2.1	2.6	3.1	3.9	4.9	6.0	7.5	9.5	12.1	15.4	19.5	24.5	31.5	38.5
1.687	137 $\frac{1}{2}$	0.4	0.4	0.5	1.0	1.4	1.8	2.1	2.5	3.0	4.0	4.8	5.9	7.5	9.5	11.8	15.0	18.5	22.0	26.0
1.710	142	0.3	0.3	0.4	0.8	1.1	1.4	1.7	2.1	2.4	3.0	3.5	4.0	5.7	7.0	8.5	10.5	13.0	15.8	19.0
1.733	146 $\frac{1}{2}$	0.2	0.2	0.3	0.6	0.8	1.1	1.3	1.6	1.6	2.1	2.9	3.3	4.1	5.0	6.2	7.5	9.3	11.0	13.5
1.755	151	0.1	0.1	0.2	0.4	0.5	0.5	0.9	1.1	1.4	1.7	2.0	2.3	2.7	3.2	3.9	4.7	5.6	6.8	8.2

10. 硫酸之化學的性質。

硫酸在常溫為無色無臭之液體，具強烈之酸性。稀硫酸遇熱，其中水分，即漸次蒸發，至 210° 而沸騰，發出 SO_3 。故10%硫酸，不能用蒸氣法製造，只可令濃硫酸，再吸收 SO_3 以製之。濃硫酸遇水，即發生劇熱，但若加125倍之冰於硫酸，則反現劇寒。

硫酸富於吸水性，故工業上常用為乾燥劑。硫酸作用於固態或液態之有機物，即奪取其水分，而含有有機物炭化。硫酸有害於胃之粘膜，誤服者宜用氧化鎂以解之。

硫酸蒸氣通之灼熱之陶器或白金管時，即分解而成 SO_2 及氧氣。與磷相混，即析離硫酸。通電氣於濃硫酸，即分解為硫黃及輕氧二氣體，惟稀硫酸則僅生輕氣與氧氣二者而已。硫酸在常溫，其酸性僅次於硝酸，而為諸酸之冠，但在高溫時，則反較磷酸二酸性為弱焉。

11. 硫酸對金屬的作用。

輕金屬在常溫，遇硫酸即發生氧氣，鐵與鋅遇熱硫酸，則生 SO_2 。一般重金屬與冷稀硫酸，雖無作用，但遇熱濃硫酸，則生 SO_2 。

(a) 貴金屬 黃白金、銀、鉑等對純硫酸無作用，但在高溫時，白金亦有被害之虞。Dilinc氏⁽⁵⁾謂磷酸在 130° 沸點時，每平方米表面上，每小時能溶解0.01g之白金云，若有氧化劑如亞硝酸，砷酸鈉，高錳酸，氯酸鹽等存在時，則為害更烈。反是遇砷酸銨，亞硫酸，硫黃，煤等還元劑存在時，則作用大減。含有10%Ir之白金，其被害程度，較純白金減少1%，含5%Ir者，則減少14%。黃金之耐酸力，較白金為強。H. Foucault氏用黃金皿煮沸98%濃硫酸，10日間之腐蝕度，僅為白金的二分一而已云。

(35) Delepine, Bull. Soc. Chim. (3) 35, 10.

(b) 鑄鐵 (Cast iron) 濃度在 60-100% 之間者，常溫時對於鑄鐵，作用甚微。若溫度升高，則稀薄酸之作用，頗形劇烈，濃厚者反少作用。98% 濃硫酸在鑄鐵皿內蒸煮時，殆全無作用。發烟硫酸含 SO_3 在 20% 以下者，較諸 98-100% 強硫酸較之作用為劇烈，但 SO_3 逾 20% 以上時，則全不作用於鑄鐵。普通鑄鐵器具，不適宜於發烟硫酸之裝載，蓋因 SO_3 能作用於其中之炭素，發生氣體，增加器內壓力，而令容器破裂之故也。

(c) 鍛鐵 (Wrought iron) 發烟硫酸含 SO_3 在 27% 以上者，對於鍛鐵並無作用，但在 27% 以下者，則有之，尤以含 10% SO_3 者之作用為最烈。100% 以下之濃硫酸，在高溫度時，其對鍛鐵之作用，較諸其對鑄鐵之作用為劇烈。在低溫度時，70% 以上之硫酸，作用甚微，故鍛鐵或鋼板所製之容器，可用以裝運或貯藏 70% 以上之濃硫酸。

(d) 硅素鐵 含有硅素之鐵，俗稱耐酸鐵，能抵抗沸騰之普通硫酸。現今商場上售賣之濃酸蒸煮器具，稱為 Tantiron, Ironac, Duriron 及 Ariron 者，即以此種合金為主成分而製成者。可用以濃縮 98% 濃度之硫酸，惟不克耐發烟硫酸的作用。

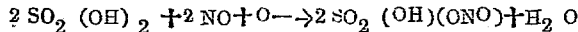
(e) 鉛 30% 以下之硫酸，雖在沸熱狀態，對鉛的作用，亦屬僅微。80.92% 硫酸，在常溫時之作用，雖不甚烈，但溫度漸高，則作用漸烈。強硫酸在溫度 250-260° 時，能溶解鉛質，至 100% 的硫酸，則對鉛之作用，更形劇烈。發烟硫酸在常溫時，亦侵蝕之。鉛中所含不純物之種類，對於鉛之耐酸力，頗有影響。由常溫至 100°，對於各種濃度之硫酸，以純鉛之抵抗力為最大。其含有鉍，錒，鋅，銅等雜質者，耐酸力較小，但在 260° 之高溫時，其對硫酸之抵抗力，則以含有 0.1-0.2% Cu 之鉛，為較有利云。

12. 硫酸對氧化氮類之作用

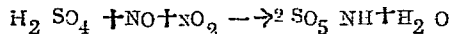
此項作用，因與鉛室製酸法各部分之化學反應，關係頗深，故特摘要敘述如次：

(a) 亞氧化氮 (N_2O , Nitrous oxide) 此物對於硫酸之溶解度，比其對水溶度為更小，且因性欠活潑，不能再事氧化，以成高級之氧化氮，故此物之生成，實為鉛室製酸法稍石損失之主因。

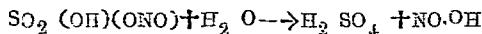
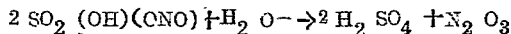
(b) 氧化氮 (NO , Nitric oxide) 幾不溶于硫酸，在 1 立濃硫酸中，僅溶解 0.0059 gr (容積 3.5 cc) 之多。但遇有養氣存在時，則變作 N_2O_3 ，而易被硫酸所吸收，同時並生成 Nitrosulphuric acid:



(c) 無水亞硝酸 (N_2O_3 , Nitrous anhydride) 其作用與 NO 及 NO_2 二者之混合物相同:



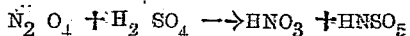
(d) 鉛室結晶 (Chamber Crystal) 此為鉛室給水缺乏時的生成物，四角柱狀，或正斜方體的結晶，其構造式為 $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ (Nitrosulphuric acid) 或 $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{ONO} \end{matrix}$ (Nitrosylsulphuric acid)。吸水性強，溶於少量之水，即發熱而放出 NO ，遇多量之水，即溶成硫酸及亞硝酸:



遇濃硫酸，則不分解而易溶。雖將其蒸餾，亦不發出亞硝酸，而反得富於亞硝酸分之殘渣。乾燥之 SO_2 ，能自硫酸中驅出亞硝酸，但在比重 1.84 之濃硫酸，則此作用不甚完全。由是可見自強硫酸中除淨亞硝酸之困難矣。

(e) 過氧化氮 (NO_2 or N_2O_4 , Nitrogen Peroxide) 不論其為液體與氣體，對於硫酸均有作用。Weber 氏就種種濃度硫酸試驗的果結，得知比重在 1.7 時，吸收

$N_2 O_4$ 而不着色，1.55 者則生黃色物，大部溶解而成硝酸，並不起分解作用；



溶於比重 1.49 硫酸，則現黃綠色，遇 1.41 硫酸，則顯濃綠色。遇 1.31 硫酸，則呈青色，而放出氧化氮，受熱盛起氣泡。但此類稀薄酸之着色，均係暫時的現象，不久即自行褪盡云。

(f) 藍色酸(Purple acid) Nitrosylsulphuric acid 遇還原劑之作用，即顯現濃藍色，此種色象，往往發見於工作失調之鉛室系。Raschig 氏⁽³⁶⁾歸因於 Nitrosulphonic acid ($O=N < \begin{matrix} OH \\ SO_2 H \end{matrix}$) 的銅或鐵鹽的生成。Manchot 氏⁽³⁷⁾則擬為硫酸與一特殊氧化氮(化合比例介在 1:1 與 1:2 的中間)的化合物，且其中 NO 與 NO_2 之比例，並不如 $N_2 O_3$ 之簡單云。

第三節 硫酸試驗法

1. 普通硫酸之試驗：

定性的試驗，以利用氯化銀法為最確實而簡便。當一種水液中，含有遊離硫酸或硫酸鹽類時，縱令為量甚少，遇氯化銀液，亦必發生硫酸銀的白色結晶性沈澱。但當硫酸含量極微時，則須靜置片刻後，方顯現白色霧狀物。加氯化銀液於濃鹽酸或濃硝酸中，雖亦生成氯化銀或硝酸銀的白色沈澱，但與結晶性的硫酸銀有別，且可以其加水稀釋後，容易消滅一點。與難溶性的硫酸銀相區別。

欲鑑定遊離硫酸存在與否，則宜加無水酒精於試料，然後以氯化銀法，試驗酒精抽出液中硫酸反應之有無可也。此法係利用硫酸鹽，對無水酒精之不溶性而或者

(36) Raschig, Z. angew. Chem. 1907, P. 178

(37) Manchot, Z. angew. Chem. 1911, P. 13 & 1912, P. 1655.

• 又或加少許沙糖於試料內，在磁錫上蒸發濃厚，看其對沙糖炭化作用之有無，為遊離硫酸存在與否之徵象。

定量的試驗，一般宜就比重，純硫酸 (H_2SO_4)，亞硫酸，鐵，鋁，錳，鉛，砒，銻，鹽酸，硝酸，及亞硝酸等含量，分別施行測定手續焉。

(a) 比重 其測定手續，及與成分對照各表，業見前文，茲不再贅。

(b) 純硫酸 (H_2SO_4) 取適量試料於內容約 10 cc 之秤量瓶中，掩蓋後，精密權取重量。次將其中硫酸，傾注於盛水 500 cc 之容量瓶，再次將秤量瓶覆秤。前後二次重量之差，即為注入容量瓶中試料之重量，於此加水稀釋至標線後，取出 10 cc，用 Methylorange 為指示藥，以 $N/2$ 苛性鈉液滴定之，並以其總酸量為硫酸。試料中若含有亞硝酸時，則色素將被分解，並使滴定終點，不甚明瞭。此際宜在中和點附近，添加指示藥，或先加過量之苛性鈉液於其中，然後用逆滴定法，以測出酸分可也。

若欲行精密的測定，則以用氯化鋇法為便。但通常工業上，則多用比重計測定其度數，然後由對照表，以查知其中所含之酸量。

(c) 亞硫酸 (H_2SO_3) 取試料 25-50 cc 於 400 cc Beaker (試料太濃厚時則宜加水稀釋之)，用澱粉溶液為指示藥，以 $N/100$ 碘液滴定之，至藍色不再消滅為止。由消費之碘液 C. C. 數，以求出亞硫酸之分量可也。

$N/100$ 碘液，每 1 C. C. 與 0.009414 gr H_2SO_3 相當。但試料中，若有硝酸存在時，則亞硫酸之為量，當極微少，殊難行定量的測定。

(d) 鐵及鋁 宜先測定鐵及鋁之含量，然後再對鐵行單獨的定量可也。

粗製普通硫酸，宜取 60 C. C. 精製 66°Be' 酸，則宜取 100 C. C. 於蒸發皿中，用直火蒸發乾涸。以鹽酸溶解後，洗入 Beaker 中，通入硫化氫氣，使鉛銅等沈澱。濾過後，添加適量硝酸於濾液中。溫熱片時後，加亞莫尼亞，使成鹼性。在沙浴上

，充分加熱後，濾取其沈澱，以加熱稀鹽酸溶解之。再次用亞莫尼亞處理之，煮沸後，濾別其沈澱。乾燥灼熱後，秤出其重量，即為氧化鐵鋁之含量。

欲單獨測定鐵之分量，可對上述再度用亞莫尼亞取得之沈澱，以稀硫酸溶解後，投入鋅屑（不含鐵質者），使其中心鐵質，概變為亞鐵鹽。於此可用 $N/100$ 過錳酸鉀液滴定之，并將其結果，換算作氧化鐵。由前得鐵鋁二者之含量，減去此數時，即為氧化鋁之含量。 $N/100$ HMnO_4 溶液，每 1 C.C. 與 0.005584 g. 鐵質相當。

(c) 硝酸 硫酸中所存微量硝酸之定性方法，以使用 Diphenylamine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) 為最靈敏，茲先將此項試藥調製法，述明於次：

取 Diphenylamine 一分，溶解於純硫酸（若無純硫酸時，則可加少許硫酸鉀於硫酸中，並煮沸之，以驅淨其中所含之硫酸，然後使用）100 分中，隨用時，再加十分之一蒸溜水稀釋之。此種試藥，以新鮮調製者為佳，久貯則感應度漸失。

試驗時，取 2 cc 試料於試管，徐徐加入 1 C.C. Diphenylamine 液，務使二液，不致遽行混淆。若試料為稀硫酸時，則先將 Diphenylamine 液，置試管中，然後緩緩注加試料可也。試料中若有微量硝酸時，則可於兩液相接之界面上，發現美麗之藍色。

試料含有硝質時，對於 Diphenylamine 溶液，亦顯藍色之反應。若有此種懷疑時，則宜更用 Biucine 溶液，以察其顯現赤色反應與否。

如欲簡便的辨別鉛室滴酸 (Drops) 之含硝分量時，則可取其 10 cc 於試管，徐徐加進硫酸亞鐵（有硫酸鐵混在時，亦無妨礙）濃溶液少許於其上，靜置片刻後，以觀察兩液境界面上，顯現之色彩。若生成黃色圓環時，即為硝量甚少之徵象。若接觸面漸次變為暗褐色時，則為含硝較多之現象。又若硫酸亞鐵液之全部變成黑色，且同時發生氣泡，而溫度昇高時，乃係酸中硝分，非常多量之明証。若預先製定含硝量既知之硫酸數種，分別在試管內，加入同量之硫酸亞鐵液，並比較其生成的色澤

可大畧窺知滴酸中含硝分量焉。

定量方法有種種，如欲單獨的測知硝酸含量，則以 Brucine 比色法為便利，但有時亦用 Nitrougler (見下文含硝硫酸分析項下)，以測定其含硝酸類的總量焉。茲先述 Brucine 比色法於次：

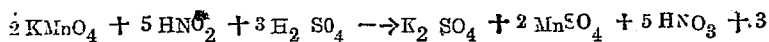
此法需用之試藥有二，(1) 為 Brucine 溶液。取 0.2 gr Brucine，溶於 100 cc 純強硫酸 (2) 為含硝硫酸的標準液。溶解純粹硝石 0.0722 gr. 於 100 cc 蒸溜水，取此液 10 cc，再用強硫酸，充滿至成 100 cc 之容積。此液之 1 c.c. 與 0.0001 gr 硝酸性的氮質相當。

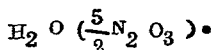
比色所用之試料，其比重宜在 1.7 以上。若其比重不及此數時，則可酌量加入純強硫酸，俾增加其比重，務達 1.7 以上。試驗時，以利用 Hehner 氏比色筒 (Colorimeter) 為便。取標準含硝硫酸液，及 Brucine 液各 1 c.c.，入於比色筒，添加純強硫酸，至成 50 cc 容積。然後移入玻瓶，加熱至 70°—80° 之溫度。迨溶液變為硫黃色後，乃取下冷凍之，并注回比色筒。嗣對於檢查之試料，亦施行同樣的操作。加減標準含硝酸之用量，至其生成色澤，與試料所顯示者相同時，即可自含硝酸之用量，計算出試料中所含硝酸分量焉。

硒之存在，不致影響於此方法。但含鐵多時，常有害於 Brucine 的銳敏度，并使其着色變化，有動搖不定的弊端。

(f) 亞硫酸 硫酸中所含之亞硝酸，其定量方法有二，茲分述之如下：

其一 過錳酸鉀液滴定法 取 5-10 cc N/100 KMnO₄ 液於 Beaker 中，在 40° 溫度下，自 Burette 滴下試料，並不絕的攪拌，至赤色消失為止：





N (100 KMnO_4 液每 1 C.C. 與 0.000235-gr HNO_3 或 0.000190 gr N_2O_3 相

當。

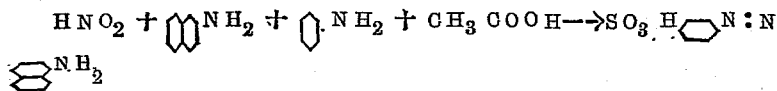
其二 比色定量法 用 Griese 試藥；行比色試驗。此項試藥調製法如次：(1) 溶解 0.1 gr. *N*-Naphthylamine ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$) 於 20 c.c. 之蒸溜水；煮沸後，取其上部清澄液，注加 150 c.c. 稀醋酸 (30%)。

(2) 溶解 0.5 gr. Sulphanilic acid ($\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$) 於 150 cc 稀醋酸中。將上述 (1) (2) 兩種溶液混和，裝入有

色瓶中，在暗處貯存。混液若帶有淡紅色時，則宜加入少許鋅粉以消除之。(3) 亞硝酸標準溶液。取 0.0493 g 純亞硝酸鈉，溶成 100 c.c. 溶液，由此分出 10 c.c.，添加濃硫酸，至成 100 cc 之容積。此液每 1 cc，與 0.00001 gr 氮質相當。

測定時取 5 cc 試料，入於比色試管中，加醋酸鈉 5 g，用蒸溜水稀釋至 30 cc，以另一比色管，盛水 25 cc，并溶解醋酸鈉 5 g 於其中，嗣各加 Griese 試藥 2-3 cc，熱至 $70^\circ-80^\circ$ ，然後自 *mess*-Pipette，滴加亞硝酸標準液於第二試管中，至其色澤與第一試管大體相同為止。此際並將兩管溶液，適當稀釋，務使兩方色彩濃淡，完全符合，以便測出試料中之亞硝酸分。

本測定所利用之着色現象，係因亞硝酸與 Sulphanilic acid 相作用，生成 Diazo-Compound；此物遇 *N*-Naphthylamine，即化合為赤色之 Azo-dye。以式示之則如次：



前述反應之完全着色，通常需 5—6 小時之久，有時竟延長至 2—3 日。故測定時，務使試驗液，與標準液之溫度，及其他條件相等，方能獲得確實的結果。至赤色之顯現，比較迅速，大約經過五分鐘後，即可着手比較。但每加一次標準液，即須等待五分鐘，俟其赤色顯現後，方可資以比照。

(g) 亞莫尼亞 以利用 Nessler 試藥，行比色測定法為便。

(h) 蒸發殘渣 取試料 30—50 CC，在白金(或石英)鍋中，用直火徐徐蒸發，乾涸之，而權取其殘渣重量。

(i) 砒 硫酸中砒之定性的試驗，可用 Bettendorf 法⁽³⁹⁾。取試料 0.5 CC，加入少量蒸溜水煮沸之，以驅逐其中之亞硫酸。嗣加濃鹽酸 1 CC，及氯化亞錫濃溶液 2—3 滴 (SnCl₂ 十同量強鹽酸)。若即時或加溫後，生成褐色濁液時，即為砒質存在之明証。褐色金屬砒的沈澱，將繼續的析出。用此法可檢出硫酸 1 CC 中 0.0000 g As₂O₃ 之含量。

硫酸中所含砒量之測定，可依硫化鐵分析項下所述之硫化氫法行之。取 50 CC 試料於 Beaker 中，加 200 CC 蒸溜水，冷後加 50 CC 稀鹽酸，熱至 50°—50°，通入硫化氣，使生沈澱，然後依法測定砒之分量可也。

(j) 鉛 取濃硫酸 25 CC (如試料為稀硫酸時則取 50 CC) 於 Beaker 中，約加同量之水及二倍量之酒精，放置一晝夜之久。將生成之白色沉澱濾過之，用酒精洗淨其酸分，乾燥燒灼後，即可依法秤出硫酸鉛之得量。

(k) 碲 加硫酸亞鐵濃溶液於試料硫酸中，若生成赤褐色的沉澱，即為碲存在之明証。此種着色現象，與由硝酸生成者不同。至碲之定量方法，可參照硫化鐵礦

(39) Bettendorf, Zts. f. anal. Chem. 9, 105.

項下所述手續行之。

(1) 鹽酸 取試料 1 CC, 加 90 CC 之水稀釋後, 加入硝酸銀溶液一滴, 若生沉澱或白濁時, 即為鹽酸存在之明証。若欲行定量的測定, 則可取 100 CC 試料於小型玻璃瓶中, 施行蒸餾手續, 並使其瀉出蒸氣, 吸收於水。瀉出液加苛性鈉中和後, 以鉻酸鉀為指示藥, 用 $N/10$ 硝酸銀液滴定之可也。

(m) 低級氧化物所消費之氧量取 5 CC $N/100$ 過錳酸鉀液於 Beaker 中, 保持在 40° 之溫度, 由 Burette 滴下試料, 至赤色消失為止。由 $2KMnO_4 \rightarrow 5O$ 一式, 計算氧量。 $N/100$ 過錳酸鉀液 1 CC, 與 0.0008 氧量相當。

2. 發烟硫酸之試驗。

濃度及純度之測定, 均與普通硫酸所用之方法, 大同小異, 茲特摘要述明如次:

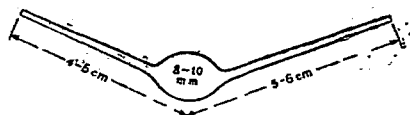
(a) 試料採集法。發烟硫酸之吸水性頗強, 往往上下層之成分各異, 尤以全部或一部曾經結晶者為然, 縱令暫時結晶消失, 內部成分, 仍難免有歧異之處。當採取試料之際, 若遇有結晶存在時, 宜預先將其徐溫, 俟全體融解, 及充分攪拌成為均一物質後, 乃用玻璃球, 自容器之中央部分, 採集所要量之試料可也。

(b) 濃度測定法 發烟硫酸濃度之測定方法有兩種, 其一係用比重計先測出比重, 然後依據對照表, 以查知其所含 SO_3 的分量。其二係就試料, 施行直接的分析手續, 以測定其成分。若試料中所含雜質不多, 且欲迅速的測知濃度時, 則以採用前法為簡便。後法所得結果, 較為準確, 在行精密的測定時宜用之。比重測定的手續, 以及成分對照表等。業見前文, 茲不再贅。

欲用分析法以測定發烟硫酸中總酸度, 宜用規定苛性鈉液滴定之。但因其中常含有少量二氧化硫, 應對此為另行之測定, 然後自總酸度中, 減去 SO_2 的相當量,

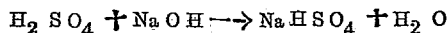
乃得真正的 SO_3 含量焉。此外酸中所含之固形雜質，亦應施行測定，庶不致於濃度計算上發生多大之誤差。

全三氧化硫 (Total SO_3) 試料稱量時，宜用如第 12 圖所示之薄玻璃球，兩端各具毛細管。先權知玻璃球的重量，然後利用抽吸器具 (Aspirator) 的作用，使試料昇入其中。既畢，乃將玻璃球封閉而稱量之。由前後兩值之差，可算出球中所貯試料之分量。次投入



第 12 圖

盛有 200 CC 蒸溜水的 Beaker 中，將玻璃球敲碎，使發烟硫酸溶解於水。靜置片時後，用 Methyl orange 為指示藥，以 $\text{N}/2$ 苛性鈉液 滴定其中假想的全 SO_3 量：



二氧化硫 (SO_2) 加重碳酸鈉於前記中和溶液，然後依據通常方法，以 $\text{N}/10$ 碘液，滴定其中二氧化硫的分量。

灼熱殘渣不純物中除亞硫酸外，能影響及於三氧化硫的百分率者，當以固形雜質為首要。測定法可取 25.00 之試料，在石英蒸發皿中，蒸發乾涸後灼熱之。在乾燥器內冷却後，即可權知其剩餘物的重量。

分析結果計算法根據上文各項分析方法所得的結果，以計算試料中所含遊離三氧化硫的百分率，其法如次：

今以 a : 由苛性鈉滴定法測定之假想全 SO_3 %

b : 依碘液滴定法測定之 SO_2 %

$s = 1.25 b$: 將 b 換算成 SO_3 %

d : 灼熱殘渣 %

$e = a - s$: 實際的全 SO_3 %

$f = 100 \cdot (a + b + d) : \text{與 } \text{SO}_3 \text{ 化合成 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 之 } \text{H}_2\text{O} \%$

$g = 4.438 f : \text{與 } \text{H}_2\text{O} \text{ 化合成 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 的 } \text{SO}_3 \%$

遊離 $\text{SO}_3 \%$ $= e - g = a - s - 4.438(100 - e - b - d) \cdot$

(c) 濃厚發烟硫酸之分析。遊離 SO_3 的含量，在 60.70% 以上時，則宜加若干分量之 100% 硫酸於其中，俟稀釋成 20% SO_3 含量後，乃依照上述方法分析之。

3. 硫酸的品位標準。

硫酸的品位，因其用途廣汎，殊難一口判斷。澱粉糖及食料品製造上使用之硫酸，宜擇充分純粹者，砒及鉛之痕跡，亦不宜有。此外染料製造用者，亦以純良硫酸為主體。至普通工業用之硫酸，則雖有多少不純物，亦無甚妨礙。人工肥料製造用之硫酸，可直接使用 $50^\circ\text{—}53^\circ\text{Be}$ 之鉛室酸。

通常稱為精製硫酸者，為無色無臭之液體， H_2SO_4 之含量，宜在 95% 以上，並不宜含有砒，鉛，鐵，鹽酸，硝酸等雜質。至粗製硫酸，或為無色，或作微黃色，不純物通常以硫酸鉛，砒化合物，鐵化合物，硝酸，及其他氮化合物等為主。粗製硫酸之品位，依其色彩及比重而判定，但因其不純物的含量較大，往往影響及於比重之測定。故最好將其所含酸分及灰分等，施行定量分析法，俾獲得確實的結果。其中硫酸含量，宜在 90% 以上。

發烟硫酸，因所含遊離三氧化硫之多少，或為固態，或為液態，其不純物之含量，宜為極微小之數值。

第四章 二氧化硫氣之製造

第一節 概說

製造硫酸，不論其係採用鉛室法，抑或接觸法，第一段工程，係先將硫黃或硫化礦石焚燒，使發生二氧化硫與空氣之混合氣體，因由硫黃製造硫酸，必須先將其氧化成 SO_2 ，然後再用適當方法，令其變成硫酸。故二氧化硫氣之製造，實為製酸工程上第一必經之階段。除銅鋅等冶金工廠，係以提鍊金屬為主要目的，而以 SO_2 為副產生成物外，在通常硫酸工廠，均特設有焙燒裝置，以便處理含硫原料，使發生二氧化硫氣，以供製酸之用。

製造二氧化硫氣時，首應注意下列二事：其一務於可及的範圍內，發生成分均一之氣體。其二務使原料中硫黃，利用淨盡。欲使上述條件，於勞資修繕費的最小限度內達到時，則必於焙燒裝置的構造，及操業的熟練上，先事講求乃為功。發出氣體之成分，須均一而整齊，斯後段製酸工程之進行，乃得安定而順利。此為硫酸製造上最重要的條件，在稍有經驗之技術家，莫不深切注意者也。自近代機械工業發達後，原料焙燒之操作，遂漸由人工的，而趨於機械化，氣體成分均一之要求，至是漸有解決的希望。此外應考慮者，則 SO_2 之含量，究以若干為適當的一問題，但對於此點，現尚無一定的結論，據經驗所得，以硫鐵礦為原料時， SO_2 含量，以 7.0—8.0% 為最合。若用硫黃為原料，則可獲得較濃厚的氣體（9% 以上），至於一般冶金工廠發出之硫烟，則成分頗低，通例均在 5—6% 之間，然亦有不及 4% 者，為使製酸工作順利進行起見，最好附設焙燒裝置，用比較富於硫分之原料，製成濃厚氣體，以便與上述稀薄硫烟，互相混和而應用。但自近代製酸技術進步之後，即單獨利用硫烟以行製造者，亦數見不鮮矣。

製造二氧化硫時所用的原料，有硫黃與硫化礦石等之區別，即同係硫化礦石之中，亦有硫鐵，硫錫及硫鋅等之分類。因彼此性質之不同，故所用之焙燒裝置，其構造與操作，亦皆各別而互異。茲特分項紀述如下。

第二節 以硫黃為原料的製法

1. 焚硫時應注意事項

焚燒硫黃使生二氧化硫氣，以供硫酸製造之用時，宜注意 SO_2 的濃度，勿令過稀薄，且須時常一樣，此為焚硫爐設計上最費苦心之點。硫黃遇高熱，即起昇華作用 (Sublimation)，此際爐內通風力太猛，則此項遇熱昇華之硫黃，於未被充分氧化之前，即被送入古老華塔或鉛室各部。如是則硫黃之損失，與製品之污濁，均屬必然之事。而尤足為害者，即微末狀硫黃，浮游被覆於鉛室硫酸的表面，致隔絕其與室中氣體接觸之機會。室內化學反應，將由是而漸趨衰弱，其弊害不勝言。關於焚硫爐之設計與作業，首應注意下列三事：(1) 投入之硫黃，是否完全燃燒，及有無硫質遺留於灰爐之內。(2) 有無昇華硫黃，夾隨氣體而出。(3) SO_2 之濃度，是否適宜，其分量能否與製酸部分之工作，互相適應。在通常操作，頗難望完全燃燒，爐之周壁，及置硫底板之熱度，往往不能充分保全之故。補救方法，宜使爐身全體，常在一定的適當熱度下，以行焙燒工作。通常於爐內底，安設一具鐵鍋，為盛載硫黃之用，如是即間有小塊之硫，不論落在鍋內任何部分，亦得完全燃燒。又焚硫爐必須數個相連建築，各爐操作，宜按序輪值，庶生成氣體，得以繼續不斷，而濃度亦復均勻而不變。爐內通風力而須調節適當，其風力務令稍強，不宜不足，庶硫黃燃燒作用，得以充分進行。但通風亦不可失之過猛，否則除惹起前述昇華現象外，有時且因冷氣之過量侵進，致令昇華硫黃，凝固聚積於烟道中，日久且起窒塞之弊害，故操業者宜於此三致意焉。

2. 硫焚爐 (Burners for Sulphur)

製造硫酸用之硫黃，有時或直接使用天然界出產之土硫。處理方法，大致與後節所述之硫鐵焙燒法相同。其作塊狀或粉狀者，宜分別在塊礦爐或機械爐中焙燒之。• 但亦有將其混入於硫鐵礦中而一同焙燒者，要視其性質如何以為定耳。

在購入美國硫黃或其他精製硫黃為原料之工廠，設謂硫塊過於鉅大，不便處置時，則宜將其粗粹至適當程度，以利燃燒。但亦不可太過粉碎，以免生成硫黃細末，致增加損失分量焉。

工業上使用之焚硫爐，種類甚多，茲僅述硫酸工廠所採用者數種於次。• 其中以萊式焚硫爐之使用為最久，而構造亦最簡單。

此種焚硫爐之能力，係對爐中載硫鍋單位面積上，每小時內所能焙燒之硫量而言。• 通常設計，以每小時每平方呎上焙燒 $1\frac{1}{3}$ lb 之硫黃為適合。Davis 氏⁽⁴⁰⁾ 謂每小時內可焚硫至 2lb 之多，但 Lunge 是則以此量為過鉅。

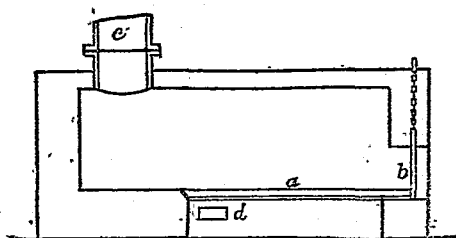
據 Miles 氏⁽⁴¹⁾ 的經驗，在設有攪拌裝置之焚硫爐，焙燒能力實遠出前記數值之上，但在一般焚硫爐，則每小時內在單位平方鍋積上處理之硫量，以不超過，2 lb 為安全云。

3. 英式焚硫爐 (English Sulphur burner)

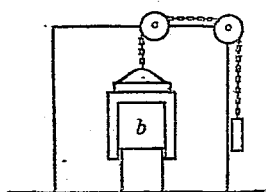
此為英國方面採用的焚硫爐。爐身用磚構築，上面用拱 (Arch) 封蓋，前面有門，依鍊索及滑車的作用，可自由啓閉至一定的程度。第 13 圖為爐之縱向剖面；第 14 圖為其正面。內底安設如第 15 圖所示之鐵鍋。a 鍋長 2.4m，闊 1.2m，左右兩方及緣，均高 65 mm，唯前緣畧低，僅 25 mm，以便清除硫灰。在 a 鍋的後面，留 $\frac{1}{3}$ 之餘地，出俾昇華硫氣，尚於此為完全之燃燒。b 為硫黃投入口，有鐵門以可啓閉。c 為二氧化硫氣出口，d 為冷空氣進口，以便 a 鍋底下，常有空氣流通，免致有過熱之弊。

(40) Davis, Chem. Eng., 2, 123 .

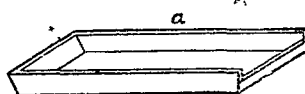
(41) Miles, Raw Materials for Sulphuric Acid.



第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖

此爐每日裝硫六次，計共焚硫250 kg。最先開始作業時，啟開 b 門，投進木片等燃料於 a 鍋，點火使之燃着，初期加熱，不可過於劇烈，因恐新築爐，尚未完全乾透，一旦急劇受熱，難免有龜裂之虞。經過若干時間徐熱後，鋁鍋及爐內部，均既充分灼熱，乃將剩餘灰燼，迅速剔出，隨即將準備完妥之硫黃，裝進 a 鍋，硫黃受熱，即次第開始燃燒，而生成二氧化硫。燃燒開始後，爐自身發生之熱量，足以維持其繼續之燃燒，而不必再行由外部加熱。迨鍋中硫黃燃畢，乃將其灰燼剔出，從新裝進原料。以後每隔若干時間，裝硫一次，焚硫工作，即可繼續進行。燃燒需要之空氣，係由 b 口送進。為保持爐氣中 SO_2 之濃度均勻起見，應充分注意 b 口啓閉之程度，務令進入空氣，適合鉛室操作業之條件，而無過剩及不足之弊。

此爐發出之氣體，其中 SO_2 的濃度，在原料裝進之前後，相差頗鉅。此點於鉛室操業上，至不相宜，最好將數爐相連建築，各爐之裝進原料，於一定時間內，按序行之。並將各爐生成之氣體，集合於一共通火道後，乃順次入於鉛室。如此可免氣體成分，有高低不勻及急劇變化之弊。

為供給鉛室內需要之氧化氮起見，常於爐內安設三腳鐵皿，並注入同量之硫酸及智利硝於其中。此物受熱，即起反應，發生氧化氮氣，混入於爐氣中，而一同導入於鉛室。

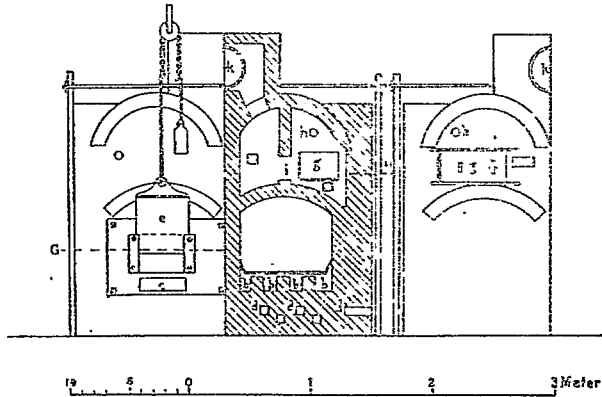
此爐構造簡單，自昔即既使用，但其缺點亦不少。當硫黃燃燒時，因發生熱量頗多，致令一部分硫黃，未燃燒而化成蒸氣，隨同瓦斯，而入於鉛室，以妨礙作業。大凡燃燒硫黃，若其火焰呈青色時，即為二氧化硫氣發生之現象。若火焰為黃色或褐色時，則即為硫黃昇華之現象。為補救此種缺點起見，常在鉄鍋 a 之下部，設冷氣道 d，使空氣在鍋底自由流通，以防鍋之過熱，並免硫之昇華。

又於爐內鉄鍋之後部，留下多少空位，俾昇華硫黃，得在此遭遇過剩之空氣，以行完全的燃燒。又有將爐壁築成雙層，使空氣環流其間，免使爐身有過熱之虞。此爐雖不免有多少缺點，但因其構造簡單，建設費較廉，故仍有使用之者。

4. Lunge 式焚硫爐

此為 Lunge 氏改良的焚硫爐，其構造較上述英式焚硫爐為複雜。第 16 圖之左方為爐的正面，右方為

爐背處情形狀，中央為橫向剖面。第 17 圖為同爐的縱斷面。第 18 圖為爐上部的水平方向之剖面圖。爐中腰以拱壁分作上下兩層，上層更築垂直間牆，將其劃成左右兩室。



第 16 圖

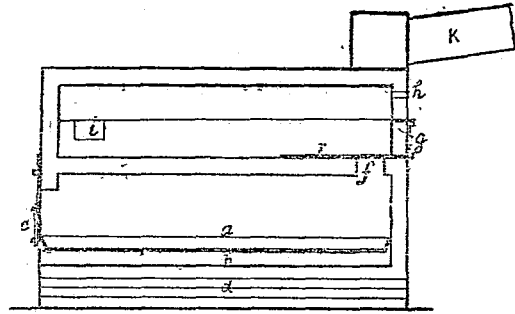
• a 為盛硫鍋，潤 686mm，長 2844 mm • 發生氣體，由拱壁後端之 f 口，入於上層右方之 A 室 • 遇

必要時，可自爐後面之小孔
 h，放進些少空氣，使昇華
 硫黃，得於此燃燒淨盡。f
 口上方，設置鐵造疏格，以
 便安放硝石鍋，為供給鉛室
 所需氧化氮之用。g為硝石
 鍋進出之戶口，平時嚴密掩
 閉，以防空氣之滲入。生成
 氣體，沿A室來至爐的前端

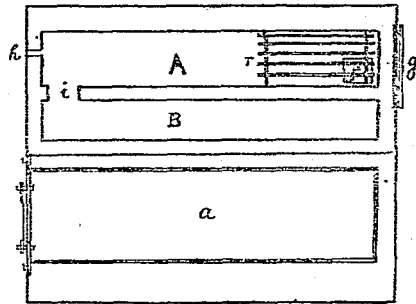
，經由i口，而入於左便的B室。
 最後由烟道K，導進於降塵室。

圖中b b等為直接冷凍鉄鍋a
 之氣道，而總開口於e。下部更設dd
 等氣道，使一方與bl等聯絡，他方
 則自爐側氣道d，與外氣滯通。即自
 d'進入之空氣，經d l等氣道而環流
 ，卒由e口而放還於空中。依e口啓
 閉的程度，可將空氣流量隨意加
 減，以達到調節a鍋熱度之目的。e為爐口，凡原料之裝進，以及灰滓之清除等，
 均於此行之。

本爐建築時，每兩個各依對稱位置而配列，聯合四爐而成一組。各爐順序，每
 隔半小時，裝硫一次，每次用25 kg，二小時後，乃周而復始。即一組四爐，每晝夜
 二十四小時內，總共焚硫黃1200 kg。此爐在構造上，雖迭經改良，但發出氣體的成



第 17 圖



第 18 圖

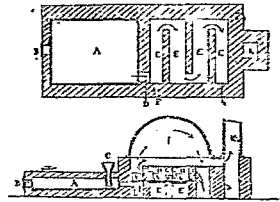
分，仍未見十分勻整，而且容量過小，不適於大規模的製造。

5. Harriron Blair 連續式焚硫爐

此爐之特點，在於原料之連續的裝進，故由此發出之氣體，其成分比較的均勻而整齊。

• 第 19 圖為爐的水平剖面，第 20 圖，為其縱向剖面。原料由 B 口或由漏斗，裝進，先在 A 室內燃燒一部分，其餘則化作蒸氣，而入於 B 室。B 室由三道間壁，區分為四個部分。F 為空氣入口，附設開閉瓣 (Damper)，可自由調節其進量，務使硫黃蒸氣，在此行完全充分之燃燒。遇必要時，再自 G 口放入空氣少許，以察其有無青色火焰之發生。氣體嗣來至上方 D 室，室中亦以通窿磚牆，間成數個部分，并於其中安設三列硝石鍋 N。自此更入於鑄鐵製之 I 室中，俾爐氣在此脫淨灰塵等夾雜物，并稍稍冷却後，卒自垂直烟道 K，導入於古老華塔。

第 19 圖



第 20 圖

A 室全用磚造，長 2.7m，闊 1.8m，高 0.9m，內底不設盛硫之鉄鍋。

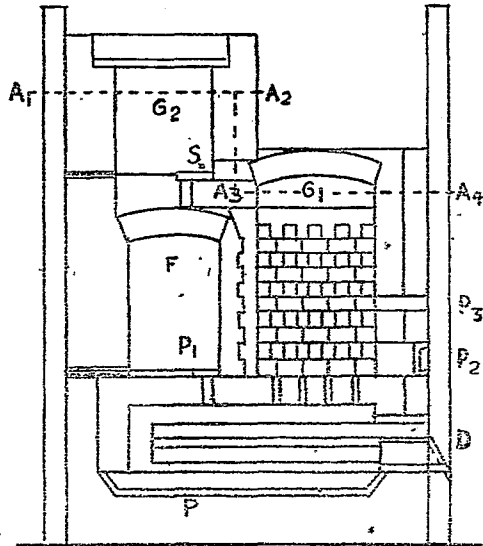
• F 室長 2.4 m，上便用粘土板與 I 室隔開。硝石鍋高 45 cm。每六小時調換一次。此爐一晝夜焚硫 3570 kg。其能力足與舊式爐十五個相匹敵云。

6. Queensferry 式焚硫爐

此為歐戰時代，英國政府在 Queensferry⁽²⁾ 地方建造之焚硫爐 (第 21 圖)。12 爐並列，共成一組。原料每小時一次，由 D 口裝進於鉄鍋 P。D 之門上設有小孔，以便通入適當量空氣，令 P 鍋中硫黃，僅至沸騰狀態為止。燃燒需要之空氣，經過 F 室預熱後，乃由 P₁ 送進，必要時可再由 P₂ P₃ 等導進空氣。硫與空氣，在耐火磚造的道中，為緊密的混和，而行充分的燃燒作用。卒由其通烟道 G₁G₂ 經過，而導

(42) Miles and Sarginson, J, Soc. Chem. Ind., 1922, P. 183.T.

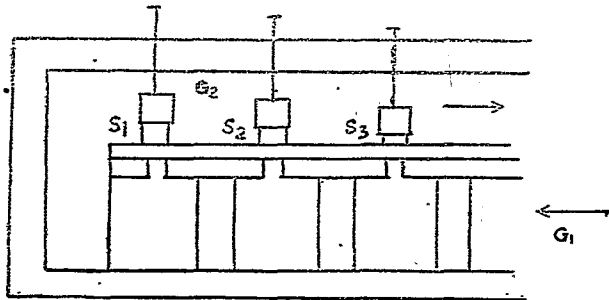
在於製酸部焉。在 G_1 G_2 之中途，設置 F_1 S_2 等滑瓣，依其開閉的作用，以調整各部之通風，使歸一律。第 22 圖為依 A_1 A_2 A_3 A_4 (第 21 圖) 線之水平剖面。通風力依箭號所指的方向，而逐漸遞加，故 S_2 等滑瓣之開口，當隨之而順次減窄。當每爐一小時內焚硫 65 磅時，D 口的吸引力(用 Manometer 測定之 Suction)，以 0.17 吋水柱為適合，各爐相差，並不可超過 0.01 吋云。



7. Tromble and Paul 迴轉式焚硫爐

第 21 圖

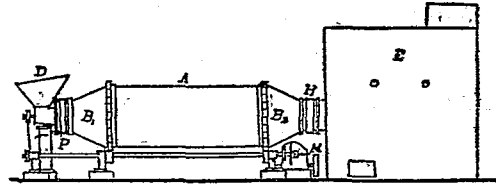
外觀如第 23 圖所示，盛行於美國，係紐約 Glens Falls 機械廠的出品。A 為鐵板構造的橫臥型圓筒，(徑 0.9m, 長 2.42m)，其兩端 B_1 B_2 作圓



第 22 圖

錐狀。依電動機 M 的作用，A 筒每 2 分鐘迴轉一次。左端設置裝硫斗 (Hopper)

(Dampier) P, 他端 E₂ 通聯於鐵製燃燒室 E。遇必要時，再由 D 通進少量空氣，俾得完全燃燒。由燃燒室出來之氣體，先經除塵室，將大部分灰塵除淨後，乃依次入於製酸裝置焉。

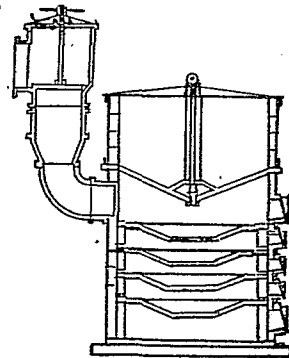


第 23 圖

本爐之利點，在於 A 內熔融硫黃，能不絕的沿周壁上昇，與空氣作充分之接觸，而行完全兼迅速的燃燒。因此之故，爐之能力，倍形增加，且生成氣體，SO₂ 含量頗高，通常約在 4—16% 之間。每爐於廿四小時內，焚硫 2700kg。若使用 Louisiana 產硫，則灰滓甚少，月中僅須清除一回。每一工人，能同時兼顧數爐的作業，故操業費甚省，在美國每焚硫一噸，僅需費用 \$0.5 云。(43)

8. Vesuvius 式直立焚硫爐 (Vertical Sulphur Burner)

此爐係美國 Wisconsin 州 Appleton 地方之 Valley 鐵工廠所製造。外部用鐵板圍裹，內部分設數段的鐵盤。工作時先裝硫黃於最上段的 Cupola，待其熔融，乃開放 Valve，使融硫順次流下次段鐵盤中，以行燃燒作用。發生氣體，由爐側導入燃燒室，隨時體察情形，由室頂導入適量空氣，俾行完全燃燒。容量 5—9 ton 的爐，每兩星期清灰一次。此爐操業成精頗佳，舉其要點，厥有下列數端：(1) 因係固定爐，故可節省運轉的動力費。(2) 爐身直立，故所



第 24 圖

(43) Wells—Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 61—62.

占地面較窄。例如日焚 9 ton 的直立爐，占地不過 6.6 平方米，但在同一能力的橫臥式 Glens Falls 迴轉爐，需地當在 27.5 平方米以上。本爐的缺點，在於 Valve 之常為灰燼所窒息，有時竟至影響工廠全體的作業，斯則美中不足耳。(44)

德國 Humboldt 鐵工所製作之焚硫爐，容量在 1—10 ton 之間，形狀與 Vesuvius 爐相似。(45)

9. 新式焚硫爐 (Sulphur burner of New Type)

除上述各款焚硫爐外，尚有許多新發明的考案，陸續被硫酸工廠所採用。美國 Merrinac 化學公司(46) 接觸法工廠建設的焚硫爐，外殼為直立型鋼製圓筒，內壁用耐火磚構築，中以拱壁分作上下兩層。原料之硫黃，預先在融熔坑 (Fusion pit) 內，用過熱蒸汽，或利用餘熱，使之變成硫液，然後以唧筒抽送至焚硫爐頂層。需要之空氣，則自頂部或中部加入，俾硫黃在爐中隨道流下時，得行完全的燃燒作用焉。

美國 ^{Chemical} Chemical Construction Co 建築之新式接觸法工廠，其焚硫爐，(47) 採用普通重油燃燒上的原則。先將硫黃融熔，用壓縮空氣送至燃燒室。空氣則用送風機 (Blower) 吹進，次第經過硫酸塔及焦炭箱，充分除淨其中所含之濕氣及塵埃後，乃入於熱交換室 (Heat Exchanger)。在此熱至適當溫度後，即導往焚硫爐。此際所行之燃燒作用，較諸通常方法為完全而迅速云。

(44) Wells—Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 62

(45) Ullmann Enzykl, X, p. 151.

(46) D. S. Dinsmoor, Chem. Met. Eng, 1931, p. 330

(47) Spangler, Ind. Eng. Chem, 1930, p. 8.

10. 焚硫爐之溫度 (Temperature of Sulphur burner)

據 Stefano Pagliani 氏⁽⁴⁸⁾ 研究，硫黃在計算量的空氣中燃燒時，理論上的溫度；常壓時為 16.16°C，常容時為 2000°C。但通常因通入過量的空氣，以致生成氣體，其 SO₂ 的含量，較計算所得者為少。今假定焚硫爐發生之氣體，以含有 10% SO₂ 為目的，而導入適當量的空氣時，則理論上的最高燃燒溫度，當為 900°C。實際上因空氣之過量，及爐壁的輻射傳導等種種原因，以致消耗不少之熱量，故焚硫爐的溫度，遠在前記最高點之下。Wyld 氏⁽⁴⁹⁾ 用高溫計測定焚硫各部分的熱度，結果硫鍋上面的溫度，在投進硫黃十分鐘後為 340°C，八十五分鐘後，則為 495°C。最高溫度為 560°C，乃在與除塵室相通之氣道口云。其後 Wyld 氏更就 Vesuvius 直立爐燃燒室，上下兩方施行數回的測定，茲將其結果照錄如次：

次數	1 st	2 nd	3 rd	4 th.	5 th.	6 th.
外部	74°	64°	61°	67°	72°	72°
內部	730°	470°	420°	440°	460°	470°
外部	62°	65°	85°	} 上方		
部內	460°	690°	685°			

第三節 以硫鐵礦為原料的製法

1. 礦石之毀碎 (Breaking the Pyrites)

硫鐵礦採出後，有先在礦區打碎至適當程度，然後售給於製酸工廠者，亦有不再加工，即行雇用舟車輸送於遠方者。在近代設備完全的工廠，均設置有碎礦機器 (Crusher)，以便將購入礦石，毀碎至所要細粒，俾利燃燒。在工價低廉的地方，則以雇

(48) Stefano Pagliani, Ann. Chim. applicata, 1915, p. 75—81.

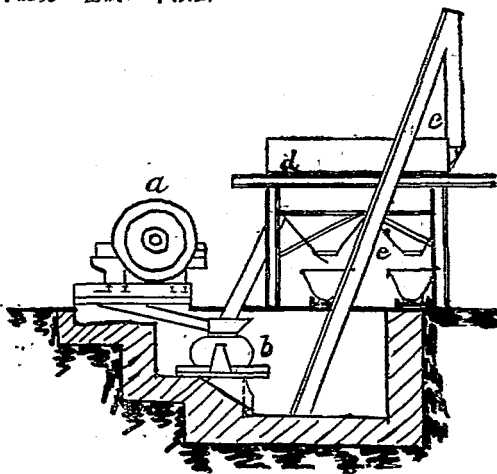
(49) Wyld, Raw Materials for Sulphuric Acid, p. 317.

用人工，用手鎚碎礦為得策。但此係對焙燒塊礦時而言，若在設置有機械爐的工廠，並專以焙燒粉礦為目的時，則不如逕行採用碎礦機之為愈。因用機器碎礦，生成粉末，常較用人工時所得者為多，故在使用塊礦爐的工廠，有時為減少粉礦生成率起見，寧願雇用較高工價之人工，以鎚打碎，免致多生粉礦，難以處置。

硫鐵礦因種類及產地，而異其硬度。挪威產者，堅硬異常，須用10 K_g鐵鎚，方能擊碎。西葡兩國之鑛石，則質較鬆軟，而易於打碎，但當毀碎時，常伴生10%左右的粉礦。硫鐵礦除成塊狀者外，尚有以粉末狀態而產出者，業見前述。此類粉礦，常混在泥土之中，掘出後，以水淘淨其泥沙，俟至充分乾燥時，即可供作機械爐的原料，而毋庸多費毀碎手續焉。

碎礦機種類甚多，通常使用者，為Blake Crusher，能將粗塊擊碎至2'— $\frac{1}{2}$ '的顆粒。春板面積30'×15'者，一小時內，可將西班牙產礦40 ton，打碎至2'以下之粗粒。其中34 ton為塊礦，餘則係能通過 $\frac{1}{2}$ '篩孔的粉末。唯對於挪威Okka產礦，則因質較堅硬之故，其毀碎能力，當為之半減云。

在焙燒粉礦的工廠，則將Roll mill 上文所述的 Blake Crusher 聯結使用。礦石經過Crusher，行粗碎工作後，更以Roll 研碎至細末，以利焙燒。此類碎礦機械，除Crusher及Roll 二項外，另附自動運輸機(Automatic Conveyor)及篩別機(Sieve)，四者合成一組，以動力運轉之其聯結情狀，如第25圖



第 25 圖

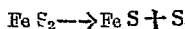
所示。圖中 a 爲 Blake Crusher, b 爲 Roll mill, c 爲運輸機, d 爲篩別機。Roll, 一對徑約 30 吋, 相向迴轉, 其間距離可以自由調整, 俾得大小適宜之粉礦。研碎礦石, 經自動運輸機, 而入於篩別機。此機普通爲銅製有孔圓筒, 迴動振盪, 以行其篩分作用。小者通過篩孔, 由漏斗。瀉放於地面, 其不能通過篩孔之大粒, 則返還至 Roll, 以行再度的研磨手續焉。

2. 硫鐵礦的燃燒熱 (Combustion heat of pyrite)

一般硫酸工廠採用之焚礦爐, 均係利用礦石自身發生的熱量, 以繼續維持其焙燒的工作。故除開工初時外, 在連續作礦期間, 無自外加熱, 或混入他種燃料, 以幫助其燃燒之必要。硫鐵礦的燃燒熱, 經 Somermeir 氏⁽⁵⁰⁾將其混加煤炭, 置密閉器 (Bomb) 中, 使生爆發反應, 以測定之。結果礦石 (58.2% S) 1 gr. 的燃燒熱爲 2636 Cal, 即對於硫黃 1 gr. 爲 49.7 Cal. 然此際生成物爲 $Fe_3O_4 + 6SO_3 \text{ aq.}$, 欲將其還元爲 $Fe_2O_3 + 4SO_2$ 的狀態時, 不可不減去 2042 Cal. 故硫鐵礦中 1 gr. S 的燃燒熱, 爲:

$$4957 - 2042 = 2915 \text{ Cal.}$$

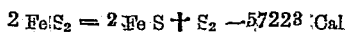
又 Richards 及 Kamura⁽⁵¹⁾二氏就種種溫度, 以測定下列一式的分解壓:



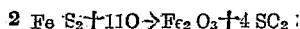
結果在 570—570°C 時:

$$\log p = -\frac{8145}{T} + 11.50$$

由是求得:

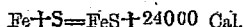
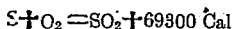


次更參合下舉各式, 以計算硫鐵礦中 1 gr. S 的燃燒熱:



(50) Somermeir, J. Am. Chem. Soc., 1904, p. 555.

(51) Richards and Kamura, Chem. Met Eng., 1921, p. 437.



即得 3013 Cal., 與前記 Suntermèir 的實測值, 可謂大致相符。

3. 焚礦爐之分類 (Classification of Pyrite Burners)

塊礦與粉礦, 因彼此的燃燒性質, 不甚相同, 故通例以分別焙燒為原則, 礦石經毀碎工作後, 若不分粗幼⁴⁵, 逕行投入一箇礦爐內, 以行焙燒時, 則塊粒間應有之空隙, 均為粉末所填塞, 結果必生多大之困難。一般焙燒塊礦之爐, 其構造宜與焙燒粉礦者有別, 自不待言, 即同屬處理粉礦之礦爐, 亦有用人力者與用機械運轉者之不同。由此可見焚礦爐的種類, 至為夥多, 殆有難於屈數之感。太致就使用原料的種類, 以行區別時, 則可分為塊礦爐 (Pyrite burners for lumps) 及粉礦爐 (Pyrite Burners for Smalls) 的二種。若對作業方法分別之, 則有人力爐 (Hand Kilns) 與機械爐 (Mechanical furnace) 之二類。就中焙燒塊礦者, 僅限于英式人力爐 (English kiln) 等數種, 至焙燒粉礦, 初時雖有採用 Maletta 的人力階段爐 (Shelf furnace) 者, 但自機械爐發達後, 業既完全絕跡矣。機械爐之構造與操作, 因考察者之意見而各別, 其款式甚多, 幾於不勝枚舉。以下試就比較通行之各種礦爐, 分別加以記述焉。

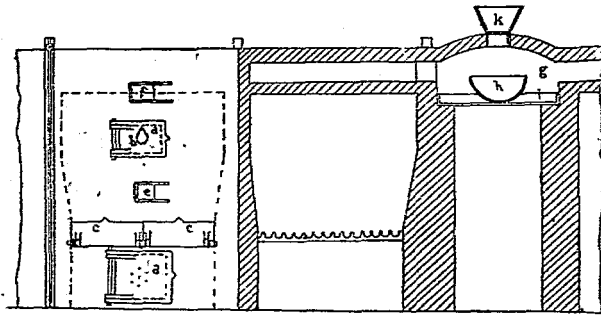
4. 塊礦爐 (Pyriteburner for lumps)

此類焙燒塊礦之礦爐, 通稱為 Kiln, 最常用者, 厥推英國式一種, 硫酸工業家, 簡稱之為英式爐 (English Kiln)。此爐自從 1860 年開始在英國建設後, 因其成績優異, 大為製酸業者所賞用。時至今日, 仍不失為塊礦爐中的一巨擘。其款式構造, 雖迭有改良, 但其主要部分, 則仍保持其本來的面目。茲將其構築與操作方法, 畧述如下。

(a) 爐之說明 英式塊礦爐，形狀因設計者之意見，而微有歧異，最常見者，如

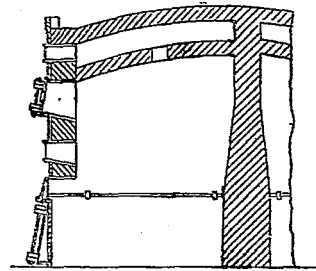
第 26, 27 圖所示

第 26 圖左方表示爐之正面，中央為爐內部的縱剖面，右端表示硝石鍋在烟道安裝的情狀。第 27 圖為與爐列長軸成直角方向之縱



第 26 圖

剖面。圖中 a 為裝礦口 (Charging door)，門上有一小孔 b，常覆掩蓋，遇必要時，可啓開以窺察爐內焙燒狀況。cc 為轉動爐鉗之門口。d 係出灰口。e 為預備硫動燒鉗用之門口，f 則為通達烟道之門口。g 為硝石鍋 h 安裝之烟道。l 為承托硝石鍋之鐵盆，k 為注加硝石及硫酸之漏斗 (Hopper)。



第 27 圖

(b) 爐之構築 爐鉗面通常潤約 1.20—1.50 m，平均為 1.55 m，前後深約 1.35—1.7 m，平均 1.75 m。內部間牆，有時全作垂直形，普通左右牆及背壁，自鉗面以上，均稍向外側傾斜，至裝礦口為止，復挺直而上。前面牆用單隅磚築造，外部以 25 mm 厚的鐵板掩護，上面鑄設種種爐口，業見前述。爐鉗下面之灰坑 (Ash pit)，其高度約 40—60 cm。由鉗面向上至裝礦口，為焙燒礦石之所在，其高度由 30 cm 至 60 cm，宜按礦石焙燒性質而決定。裝礦口高約 24—30 cm，自此距拱 (Arch) 之頂端約 20—

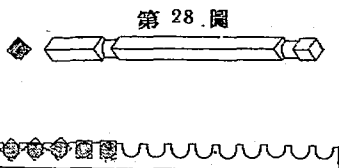
23 cm. 爐頂拱蓋，有橫跨左右兩方之間牆，各爐各首具一獨立的拱壁着，亦有與爐列長軸成直角方向，而跨築於前後兩道面牆之上者(參照第 27 圖)•英式爐以前後兩列，聯並建造為原則，如此則中央間牆，可為前後兩爐所公用，上方得設一公共烟道，為集合各爐所發出氣體之用；且對於爐熱保持上，亦至有效益也•

爐上方兩道拱牆(相距 15—30 cm)間的空隙，即為爐氣集合通過之烟道•在各爐拱牆的中央，各設一四方通氣口，以便爐氣由此通過，而入於共通烟道其潤度由 10—13 cm，隨各爐距總烟道出口的過程，而逐漸增大，以便劃一爐列全體內部的通風力•此項通氣口，向例不設開關瓣(Damper)，因易為爐熱所變形，而失去其效用故也•

爐內面凡直接與烈焰接觸之處，如鈹面上方之左右前後及拱壁，均用耐火磚(fire brick)及耐火泥砌築，至下部灰坑，及爐列兩端盡頭處之外面圍牆，則多使用普通的磚料•左右間牆及中央長間牆，下部均用雙隅磚，至拱壁則用單隅磚築造•

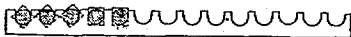
地脚(Foundation)宜築造堅實，以免日久變形，致令爐命短促；又為充分鞏固，爐列全體起見，爐之前後左右，均用工字鐵(或槽鐵)及鐵柱等束緊，以防爐壁之開裂崩壞(參觀第 26 圖)•

本爐的特點，在於爐鈹(Gratebar)之構造，鈹之形狀，除特別情形外，通例均如第 28 圖所示之四角柱形。近兩端處車作圓柱狀凹陷，以便在第 29 圖所示之鈹托(Bearer)上迴轉自如。鈹用 5 cm 四方或 5 × 7 cm. 扁



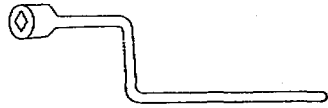
第 28 圖

狀角鐵截成，亦有用生鐵鑄造者，但不如熟鐵製者之耐久。鈹托則用鑄鐵製就，通常每爐前後各安一枝，如遇深廣之爐，鈹長逾 1.5 m 以上時，則在中腰再加一枝，以防歪曲。近爐前面之鈹端，宜作四角柱形，以便嵌入第 30 圖所示之轉柄(Spanner)頭部的孔口而迴轉之。通常每爐有鈹 14—16 枝，兩鈹間空隙，當其排成第 31 圖上方

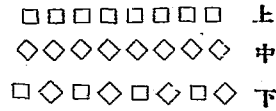


第 29 圖

狀態時，約為5cm（即等於鉈之濶度），中部排列法，其距離減至最小，在下方一種的狀態，其空隙介在上中兩排列法的中間。因各鉈能各自獨立迴轉成種種的角度，故鉈中間的空隙，可取任意的濶度，以利通風之調節。爐鉈之迴轉，尚有一特殊的使命，即能將近翻燒礦，夾逼擠碎，而推落於下部之灰坑。



第 30 圖



第 31 圖

爐口各掩蓋，宜鑄造貼切，庶免於工作

中間，侵進不必要的過量空氣。除不常啓用之 e 及 f 兩爐門，採用普通滑走式筒蓋外，其餘裝礦，轉鉈及出灰諸口的門蓋，均畧作傾斜，以便常依其自身的重量，而緊貼密閉焉。又各門蓋與爐口接合之邊緣，須刨削平滑，門較關節等，須配合適當，庶可收密實靈便之效。但建造初時，無論如何注意，迨至使用日久，終不免有變形漏洩之弊，斯際宜用泥漿塗封，以圖補救。

著者最近在梧州硫酸築造之焚礦爐，其外觀如第32圖所示。為節省材料起見，各爐前面，不用鑄鐵板掩護，僅於耐火磚牆之外，加築一道普通牆，以保護爐溫而已。縱橫兩方，均以槽鐵及鐵枝緊束，以資鞏固。各爐火床，係由1½枝2"角鐵（長1.46m），所構成，濶1.24m，深1.35m。灰坑高49cm

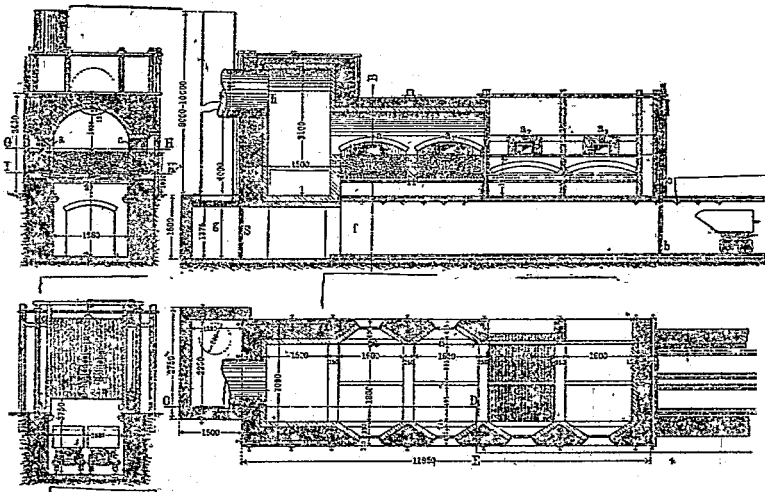


第 32 圖

，焚礦層50cm。裝礦口闊30cm，高25cm。此口上方盡處，即為第一拱的起點，更上17cm，再築第二拱。於第一拱稍偏上方之中部，安設鑄鐵製通氣口，並附掩蓋(10×15cm)，可自外以鐵棒啓閉之。美國方面採用之塊礦爐，其構築方法，詳見Wells and Fogg 二氏的著書，⁽⁵²⁾恕不再錄。

Hasenclever 氏⁽⁵³⁾設計之塊礦爐，最先在Rhenania 工廠試用，其後廣用於大陸各國。其構造如第33圖及34圖所示。此爐築造方法，與普通英國式爐，頗不相同，即各

第 33 圖



第 34 圖

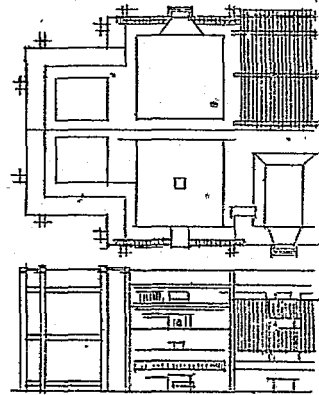
爐中間，僅下部用矮牆隔開，上部仍彼此互相聯通。質言之，不過係將整個大爐的內

(52)Wells and Fogg, Manufacture of Sulphuric Acid p. 63-65.

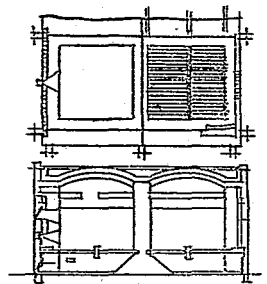
(53)Hasenclever, Chem. Ind. 1858, p. 494.

部，用間牆劃分為數個部分，以便焙燒礦石而已。本爐燒礦層較淺，一般約在45—50cm左右。Rhenania工廠所造者，下部灰坑較深，敷設鐵軌，為清除鐵灰小車往來之用。出灰前先關閉 bede 瓣，同時將 3 打開，以便溢出硫氣，自此經另一烟通宣洩，同時並可防止過量空氣之乘間侵進。本爐的操業成績，如管理得法，可與英式爐並駕齊驅。就一定火床面積比較，後者的焙礦量，反不及前者之多云。但其缺點，則在於接近出口處之通風力，較遠處為強，故非有充分熟練的職工，不易得均勻的效果云。

Fallding 氏⁽⁵⁴⁾考案的塊礦爐，如第35圖及第36圖所示。前一圖上方為爐之水平剖面下方為其正面。第36圖上方為另一高度之水平剖面，下方為與爐列長軸成直角方向之縱斷面，表示前後二爐背合建築之情狀。爐身高出地面2.44m，前牆及中央長間牆，均厚355mm，用耐火磚砌築，沿前面牆安裝數多陶器管，焙燒需要之空氣，經此流通，預熱并調節至適當量後，由爐底下面導進。牆面更用25mm厚熟鐵板掩護，全體以工字鐵及 22—38mm 徑之鐵枝緊束。爐頂拱徑1.791m，下層與火焰接觸處，為厚114mm之耐火磚，上層厚100mm，則以普通磚築造。火床在爐底 593mm 之上，闊762mm，深1245mm，係由21枝鐵釘構成，承托於三個所在。裝礦口內面闊482mm，出灰口內面闊



第 35 圖



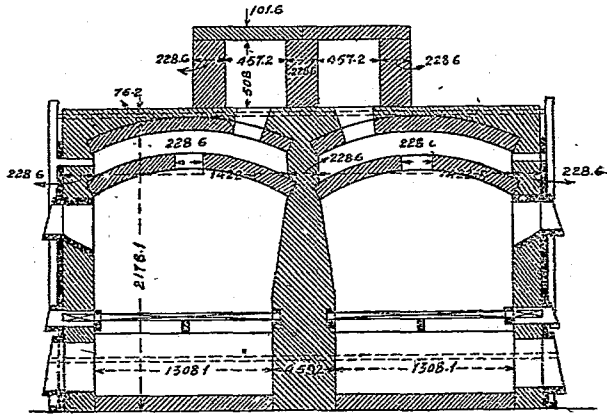
第 36 圖

(54) Fallding, mineral Ind. VII, p. 666

559mm。本爐外面，因有鐵板裝甲，故不致由罅隙侵進過量之空氣。爐肥先端，常露出前面，故不須啟蓋，即可將其轉動，較英式爐為利便云。

英式塊礦爐的構築方法，據Parrish氏⁽⁵⁵⁾報告，近年迭有改良，其目的在築造方法之簡單，及操業工作之容易。就中較為完善者，大畧如第37圖所示。圖中尺寸，均用mm表出。

(c)塊礦爐之容量一般稱為焚礦爐容量者，係指廿四小時內，每單位火床面積上所能



第 37 圖

處理之礦量而言。英國方面，則就每平方呎火床面積上焙燒礦石中之硫黃計算。對於同一火床的面積，其所焚燒之礦量，常隨礦石的種類，及氣候之寒暖而歧異。通例焙燒貧礦之數量，常比富礦為多，又冬季能力，必較夏季為大。若在一定火床面積上，焙燒逾量的礦石（即燒礦層過深）時，則往往發熱過劇，致惹起種種意外之困難。據Lunge氏多年經驗的結果，火床面積 $1.55\text{m} \times 1.72\text{m}$ 者，礦層深37cm時，一晝夜可焙燒Bo Tint礦（48% S）357kg，即1Sq.m火床面積上，可處理154kg的48%礦石。其含硫40—42%之Virginic礦，則能焙燒175kg，含硫在38—40%之Meggen礦，則可

(55) Parrish J. Soc. Chem. Ind., 1925, 丁 322—323

處理198kg之多云。又據Wyld氏報告，火床面積1.296m×1.219m之英式爐，每12小時裝礦(165kg)一次，計其容量為209kg。若用Orkla礦，則當減為195kg。又採用Mannbeir爐以焙燒Pena礦時，則其能力可增加至254kg云。據Wells—Fogg氏調查美國焚礦爐容量，最近增至207.5kg(45%S)。著者在梧州硫酸廠建設之英式爐，平均每爐(火床1.674sqm)廿四小時內，焙燒英德產礦(48%S)349kg，計其容量為208.6kg。至裝礦次數，晝夜二十四小時內，以1—3回為適當，最普通者，則為每12小時一次，即一晝夜間共裝礦二回也。

(d) 爐列之個數 英式爐以背壁相倚，前後二列，築造成對稱樣式為原則。至爐列個數之多少，則須視工廠產量之大小，及設計者之意見如何以為定。Lunge氏綜合各方面報告，以12—24爐為最普通，但Wells—Fogg二氏，則以16—32個為適合。在近代規模較大之工廠，往往有合64爐而共成一組者，逾此數目，則以分組築造，利便管理為得策。

塊礦爐因構造堅固，損壞比較的少，其壽命據Smy氏⁽⁵⁶⁾調查，通常在15—20年之間，但若建造完善，及管理得法時，則其壽命不難延長至30年以上云。

(e) 塊礦爐之起燃 建築甫竣之礦爐，內部磚泥等物料，尚未完全乾燥，不可驟加強熱，致令發生裂罅，難以修理。最先宜將爐內底及頂部烟道等處所有積垢，清除淨盡，次查察各項爐門掩蓋，是否貼切適合，及門鉸等有無阻礙窒礙。同時並檢驗各種燒礦用具，是否齊全合用。既畢乃閉塞烟道通聯製酸部之氣瓣(damper)，并就降塵室頂之天窗，或烟道中途之適當所在，設置臨時烟通一具，以便將最初生成之混雜烟氣，自爐房屋頂洩放於空中。

佈置停妥，乃將全體爐鉅抽出，并投入薪炭等燃料於各爐內底，点火緩緩燃燒。如此繼續溫暖12小時左右，爐中各部分，均既充分乾燥，乃將爐底剩餘之灰塵別出，並將爐鉅依式安回，為防止火床爐鉅受熱而歪曲起見，宜先於其上面，鋪填燒礦一層，至距裝礦口下10cm處為止。在初辦工廠，無法免取燒礦時，則可以碎磚

(56) Smy, Chem. Age, 1925, Vol, 12, p 371.

或石礫等代替，但其顆粒，以能通過爐鉗間隙者為限。先用燒鐵耙將各爐礦層上面理平，乃裝進乾燥柴薪或焦煤等於其上，點火繼續燃燒。經過 24—36 小時之後，燒礦表層及爐中各部，遂均成為赤熱的狀態。初期加熱，不可過於急劇，以防爐壁因膨脹而崩裂。裏面外牆之鐵架，亦應隨時檢視，如遇過於緊張或弛緩時，應立即予以糾正。觀察爐內熱度，既達適可狀態時，乃將未燃盡的大塊燃料剔出，并迅速將除爐表面理平。隨用鐵鏟 (Shovel) 將準備妥當之一定量的原料，裝進於灼熱灰渣上面而平鋪之，既畢乃將爐口緊閉。以上剔灰及裝礦兩操作，均宜迅速竣事，庶爐熱不致因滯滯而損失。最好臨時令各部工人，協同動作，以收敏捷進行之效。開工初時，遇爐熱不克保持，及礦石燃燒不甚完全時，可混加少量焦煤於原料中，以一同焙燒，俾加強熱度焉。

硫鐵礦裝進後，因感受下面礦層及上部爐壁剩餘的高熱，不久 (3—1h) 即自行開始燃着。如斯將一定量原料，依次裝入各爐，待至爐列全體的工作，轉入正規狀態，及生成氣體中二氧化硫的含量，達至所要標準時，即可將臨時設置之烟通閉塞，并打開與製酸部相聯絡的氣瓣，而開始製酸工作焉。

焚礦爐工作，一旦開始後，按時裝礦卸灰，即可繼續進行，甚少因修理而致停工之事。如因工廠其他各部分的特殊原因，須暫行停止焚礦操作時，則宜將各部爐口，盡行封閉，三數日內，仍得保存其充分的熱度，為繼續燒礦之用。但遇停工過久，爐熱消失大半時，則當按照上述方法，從新將爐加熱乃為功。此際因爐內部業既完全乾燥，且經受過高熱作用，故加熱時間，可以酌量縮短。

(f) 塊礦焙燒的操作 原料焙燒時，務使其中所含硫黃，充分燃淨，自不待言。於此應充分注意空氣的進入分量，勿令有過多或過少之弊。硫化鐵在焙燒當中，初變為硫酸亞鐵及硫酸鐵的中間化合物，繼復因高熱而分解，卒成為氧化鐵與二氧化硫(或三氧化硫)氣。此外在焙燒中生成之硫酸鹽，如 Cu SO_4 , Zn SO_4 及 Pb SO_4 等則，須在赤白熱的溫度，方能分解。在普通塊礦爐的操作，頗不易達到此種溫度，故上述鹽類之分解，殊難望其完全。其他鹽類，如碳酸鈣等則變為硫酸鈣而固定，

硫酸銨更難分解，其中所含硫黃，因屬不溶性物，在最初定量時，既不認為有效成分，由斯可見，原料之完全脫硫，實為一不可能之事。

焙燒工作之難易，與礦塊的大小，至有關係。顆粒宜大小一樣，且不可太粗太幼，庶礦層高度及通風狀態，得容易決定，而焙燒工作，亦得以順當進行。燒礦中殘存硫分，以3—4%為普通，有時竟高至6—8%，但亦有少至0—5%左右者。此項殘存硫分之多寡，與礦石性質，焚爐構造，通風狀況及操業巧拙等均有關係。就中尤以通風一項，影響為最鉅。進入空氣不足時，則爐中一部分的熱度驟高，遂致惹起下記硫鐵礦的分解作用：



而生成硫黃與一硫化鐵。在此高熱之下，硫黃乃昇華，而隨氣體進入於烟道或後部的製酸裝置中，致發生種種弊端（參照前節焚硫爐各項），而最為可慮者，則因生成之FeS一物，具易融性，遇高熱即融成粘性礦漿，漸次與周圍礦塊相結合，馴至變成大塊之礦餅（Slags or Scars）。至是空氣之流通，益形窒礙，焙燒工作，將隨之而愈感困難。此項礦餅，最初概在燒礦表面發生，故工作中，務留心察視，并隨時將生成物，加以擊碎，免致漸次蔓延，而難以剔除焉。若一時工作失慎，致令爐內生成巨大礦餅，並深沒於燒礦下層時，則宜使用如第38圖所示之粗大鐵棍（50cm 徑4m 長），合數人之力，將其剔出燒礦表面而



第 38 圖

破碎之，庶不致阻碍焙燒工作之進行。至通風不足，亦自有其種種原因。例如灰抗

門上之小孔，開放太少，或運氣機速度太慢，又或因烟道或氣瓣等處有礦壓積塞時，均為釀成通風不足之主因，宜注意探求其弊端之所在，而迅速予以糾正焉。

燒礦層的高度，宜視礦石種類及燃燒性質，而酌量變更。含銅之富礦，發熱多而易融，故礦層宜窄淺，俾空氣易於流通。焙燒貧礦時，礦層宜較深，以便保存其相當之熱度，而繼續燃燒。就一般言，礦層淺者（50cm 以下），礦餅之發生較少，縱令有時發生，亦為較小之塊，而容易處置。礦層太深，亦為通風窒礙之一因。例如

本以焙燒貧礦爲目的，而設置之爐身較高的礦爐，改轉爲焙燒富礦之用時，則因爐中發熱過劇，及空氣不克通暢之故，礦餅之生成，實屬意中之事。通風不足時，爐氣自各縫隙洩出，尤以自裝礦口噴溢者爲多，此於燒礦操作上，頗有窒碍，自應及早加以補救焉。

反是若通風過大時，則生成爐氣的 SO_2 含量，不免因之而降低，同時鉛室內化學反應，將漸趨衰弱，而硝石之消耗量，反次第增加。故各爐口，除於必要時，始行開啓外，其餘時間，均應嚴加封閉，以防過量空氣之侵入。當揭開裝礦口上小孔 b 時，若見爐內火焰，徐徐直向通氣口上昇，而不急遽前進；迨將裝礦口蓋全部打開，方見爐焰稍微傾向前面時，是爲通風適合之情狀。至進入空氣量之加減，可於運風機，或出灰門上小孔，又或烟道等處之氣瓣上行之，裝礦時宜將下部出灰口小孔等緊閉，免致侵入過量無謂之空氣。通常塊礦爐在後壁及近左右兩間牆處的熱度，較中央部爲畧高，因之而空氣之上昇亦較爲迅速。故近壁處礦層，宜畧爲鋪厚，且可裝進少量粉礦於其上，以資調節焉。

原料裝進初時，尙未需要多量的空氣，迨半小時後，燃燒漸趨旺盛時，即應通入較多分量之空氣，以爐中火焰能直立的向通氣口上昇爲度。及至硫黃燃燒將盡之際，火焰乃次第衰弱，即宜將氣孔密閉，以防過量空氣之侵入。在再次裝礦之前二小時，宜啓開裝礦口，用長柄鐵鉤將燒礦表層疎動 (Raking)，遇有礦餅發現，即宜擊碎之。燒礦經疎動後，如復盛發火焰，則應畧增空氣進入量，俾得盡量燃燒焉。如是經過 12 或 24 小時後，將屆再次裝礦之前半小時，乃將氣孔完全關閉，而打開轉鈹口的掩蓋，用第 30 圖所示之鐵具，嵌入鈹端，逐一加以轉動，俾下層燒剩礦渣，得以次第降落。同時自裝礦口上小孔，觀察礦層表面是否平整，及達到所要之卸灰數量與否。爐鈹之轉動，需要相當的技術；火床全面，須一樣降落，且每次降落分量宜有一定。過少固非所宜，過多亦恐有未燃盡之礦石，隨同降落，而歸於損失，其間斟酌損益，全靠經驗及熟練，以行判斷⁽⁵⁷⁾，迴轉既畢，即用鐵具，將燒礦

(57) Technical Records of Explosive Supply No. 5, 1921.

層面理平，至規定時間，乃將原料裝進，最初爐內暗淡無光，旋見有青色短焰發生；隨後逐漸增長，卒入於盛燃狀態。數小時後，火焰漸次減少，但此際爐內全體既成爲赤熱情狀，自此以後，熱度漸低，燒礦層面，火燄全消，但一經疏動，則燃燒又立即開始。有時轉圜後，因爐熱太高，不便即時裝礦，則宜畧爲延緩，待熱度稍殺後，乃着手裝礦可也。但此爲特別情形，就一般言，則各爐之工作次序，宜預先規定，不可有或先或後，及凌亂躐級之弊。茲將著者⁽⁵⁸⁾編定之礦爐作業時間表，錄出一部於次，以供參考(西便礦爐作業表從畧)：

東 便 礦 爐 作 業 時 間 表

爐之號數	裝礦時刻	轉圜時刻	疏 動 時 刻
1	12.0, 12.0	11.0, 11.0,	6.15, 10.0, 6.15, 10.0
3	1.30, 1.30	12.30, 12.30	7.45, 11.30, 7.45, 11.30
5	3.0 3.0	2.0, 2.0	9.15, 1.0; 9.15, 1.0
7	4.30, 4.30	3.30, 3.30	10.45, 2.30, 10.45, 2.30
9	6.0, 6.0	5.0, 5.0	12.15, 4.0, 12.15, 4.0
11	7.30, 7.30	6.30, 6.30	1.45, 5.30, 1.45, 5.30
13	9.0, 9.0	8.0, 8.0	3.15, 7.0, 3.15 7.0
15	10.0 10.30	9.30, 9.30	4.45, 8.30, 4.45, 8.30

據經驗所得，焙燒狀態良好時，裝礦口下約 15 cm 之爐面，熱度最高，不能用手接觸，自此以下，溫度漸低，至轉圜口附近，僅較手溫畧高而已。有時見爐下部之熱度，反比上部爲高，此爲工作失調之徵象，若不迅速糾正，難免有礦餅的發生，究厥原因，或由於通風不足，或因爐中裝礦過量，抑或因粉礦阻塞空氣之流通，結果均屬不利。補救之法，宜送入多量空氣，以降低其熱度，同時並減少裝礦分量，

(58) 拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書

及將新礦沿爐壁鋪放，而留下中央部分，不裝原料，俾熱量漸次疏散，而不致蘊藏不洩。如此經過一二日後，焙燒工作，乃得漸次回復平常正規的狀態。

有時因裝進之原料太少，或通風不足之故，以致爐熱漸次下降，及礦石難以着火時，自應立即着手改正。但若溫度愈低，爐火有息滅之虞時，則宜投入焦煤少許以補救之。此為不得已的辦法，平時則以不利用為佳。又如通風過強（即空氣進入量太多），亦可使爐身冷卻，及硝石消耗量增加。凡斯皆為吾人不可忽視之事實。對於同一礦爐，原料焙燒之數量，及處理方法，大致均屬一定。太多固恐發生礦餅，太少又慮爐溫下降，其適宜用量，全靠經驗以決定。故在可能範圍之內，以繼續採用焙燒性質既知的原料為得策。原料變更之後，須經過相當試驗時期，始可獲得充分的把握，因各種礦石，各自有其適當的處理方法故也。

最近建設之塊礦爐，大都於脫塵室之後，附設一具運氣機(Ventilator)，專司礦爐通風之調整。此種運氣機，其構造材料以能耐熱(600°C)及耐酸者為佳，如無適當材料，則用比較賤質之生鐵鑄造，亦無不可。機上宜設調整速度的機構，以便將通風力隨意加減。至通風狀況之適宜與否，雖可依上述爐焰上升的情狀，以太畧推定，但最可靠的方法，係依時(最好每小時，或每二小時一次)自烟道抽出一部分的爐氣，而檢查其中 SO_2 與 O_2 之含量，及試驗最後自烟道放出廢氣(Waste gas)中，過剩氧(Excessive oxygen)量之多寡，作為判斷的基礎(試驗方法詳見下文)。同時礦渣的物理性狀及剩餘硫黃，亦應分別加以考查及試驗，方可免判斷之錯誤。

(g)特種原料焙燒法 濕潤硫鐵礦，往往在焙燒中，發生 SO_3 ，與水汽結合，遇冷即凝成硫酸，有毀壞烟道後部各磚料及金屬裝置之虞。又遇天氣異常潮濕時，則雖焙燒乾燥的礦石，亦能發生同種現象云。有種礦石，因含水分或硅酸鹽類如Zeolite之屬，以致焙燒時發生巨大之響，宛如燃燒爆竹者然。同時礦塊碎裂為細粉，漸次阻塞空氣流動之通路，馴使爐火為之而窒息。縱令爐火不即熄滅，亦因生成多量礦塵之故，致後部脫塵工作，為之倍感困難。此類爆炸性礦石(Explosive Pyrite)，另有特殊的處理方法，在通常操業，則以拒絕採用為得策，在設置機械

焚礦爐的工廠，多以爐頂爲乾燥礦石之用，如是即可免除上述弊端的一部分，但在一般塊礦爐工廠，則甚鮮實施此種預備乾燥辦法者。

(h) 操業費 依照歐陸各廠通例，凡具 13-20 個塊礦爐，一晝夜內，焙燒 5400-8000Kg 硫鐵礦時，須用工人二名，但可同時兼理硝石爐的工作。又據 Well-Fogg 兩氏調查美國各廠塊礦爐操業費，每日焙燒 300 ton 礦石時，每噸計需操業費用 \$1.00 左右云。

(i) 燒剩礦渣 (Cinder) 燒過礦渣，通常呈氧化鐵固有的赤褐色，含銅者，則帶黑色。燃燒狀態良好時，體積脹大，兼具裂拆，而比重亦較輕。故檢取大塊者於掌中，而比較其重量，即可大畧的推知其焙燒之良否。若燒礦之質量重實，擊碎後，其中心尙剩餘原礦者，卽爲焙燒不真之徵象。普通燒礦重量，約當原礦的 70—80 % 左右。

礦渣中必剩存多少之硫黃，業見前述，至其分量之多寡，則因原料之種類及操業之巧拙而不同。德國 Rhenania 工廠，用含鉛 6.7 % 之礦石爲原料，所得礦渣，常含 2.3 % 之硫黃，甚少達至 4 % 以上者。但在附近工廠，又往往有多至 7 % 者，可見礦渣中殘存的硫量，實無一定。就一般言，用富礦剩下之殘渣，硫分常較貧礦殘渣爲少。例如在焙燒西班牙礦之工廠，礦渣含硫，當不出 2.5 % 以上，如採用 Agnas-Tenidas 最良礦爲原料，則燒礦中剩存硫分，不過 0.5 %，可直接售給煉鐵廠，用爲鑄鐵材料焉。原料中含有銅質時，則爲製鍊利便上起見，往往故意多留硫黃於礦渣(約在 4-6 % 之間)。又礦石含有鋅鉛等重金屬及其他土金屬時，則原料中一部分硫黃，有變爲硫酸鹽而固定之傾向。關於礦渣中殘存硫量，因受不純物存在之影響，可參照第二章第三節硫鐵礦撰用項下所述。若者使用含硫 48 % 的塊礦，燒過礦渣中殘存硫量，最少爲 0.8 %，最多爲 2.15 %，15 日內平均，則爲 1.3 %。

焙燒狀態之真否，雖可依礦渣外見上，推知其大畧，但仍以施行化學的試驗，測定燒礦中所含之硫，銅，鐵等成分，爲比較可靠。試料宜每隔 12 小時，就各爐卸出礦渣中檢取一次，集合研碎後，再用四分法縮小爲適當分量。通常每晝夜集取平均試

料一次，測定其中殘存硫量，為計算原料中硫實燃廢率的基礎（詳見下文）。

5. 人力粉礦爐 (Hand oven for pyrite smalts)。

上述塊礦爐所能處理之礦石，普通以12-75mm大之粗塊為限，其較此更幼之粉礦，則常以特種礦爐焙燒之。礦石毀碎時，必生成多少粉礦，其數量隨礦性之硬脆而不同。硬礦成粉較少，中堅者約生10-15%，質脆者，有時竟生成20%以上的粉礦。粉礦中之較粗小粒，可少量摻入塊礦中，一同焙燒。其分量至多不可超過10%以上，否則恐於爐之通風不利。與塊礦一同焙燒的粉礦，最好設置於左右兩方及後部爐壁的近傍，且宜比爐中央塊礦層略高，庶爐內各部空氣流通速度，較為整齊而劃一，而不致影響及於塊礦爐的一般操作。為增加塊礦爐中粉礦處理量起見，其後乃有將其與粘土或其他粘結劑混和，造成團塊而焙燒者。但其用量，仍不能超過塊礦量的 $\frac{1}{6}$ 以上，且焙燒中碎裂為粉末，常致阻礙礦爐全體的通風，故其法卒不能通行。

依上所述，可見用塊礦爐焙燒粉礦，為量至屬有限，但在用機器碎礦，或採用脆質硫鐵礦為原料的工廠，往往生成多量的粉礦，而非普通塊礦爐所能容納。且礦區地方，堆積鉅量之粉礦，因毫無需要，致日久廢置，亦未免可惜。又有種天然出產的粉礦，其數量亦非鮮少。為處理此類數量鉅大的粉礦計，自不能不另設一種裝置，以便獨立的施行焙燒工作，是為粉礦爐創建之動機。

粉礦爐創建初期，有用煤炭在爐底加熱，以助礦中粉礦之焙燒工作者，亦有就塊礦爐的上部，加設爐棚數段，以處理粉礦者，但均無良好之成績，而卒歸於廢置。

- 1864年 Gerstenhoter 氏在 Harz 建設之粉礦爐，既具備近代階段爐 (Shelf burner) 的雛形，惟仍嫌脫硫不甚完全 (剩餘硫黃8-10%) 及礦塵發生太多，故未能普遍採用。
- 其後經法人 Maletra 氏銳意改良，卒成為人力粉礦爐的中堅。

Maletr 粉礦爐 此為最先成功的粉礦爐。法人 Maletra 氏，於1867年發表其所設計的階段爐 (Shelf burner)，1873年陳列於維也納展覽會後，始漸引起世人之注意。英國於1880年開始採用為焙燒粉礦之裝置。其要點係於爐內設置數段平行棚板，由最上段投入之粉礦，順次用人工移落於下一段，以行焙燒作用，第39圖為爐之縱

向垂直剖面，第40圖為橫向垂直剖面，並表示數爐相連建築的情狀。最初開始作業

時，先由 b 口投進燃料於火床 a 之上面，並啓開上段爐門 h 後，乃將燃料點火燃燒

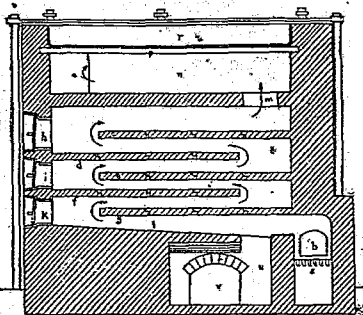
• 俟至爐內全體既成赤熱，即將 b 口，及 a 下所設之出灰口，盡行密閉。嗣由爐門 h, i, k, 裝進粉礦於 c, d, e, f, g 各段爐棚上

• 粉礦因感受爐內高熱，即行開始燃燒。需要之空氣，由 l 送進(可以自由調整)。

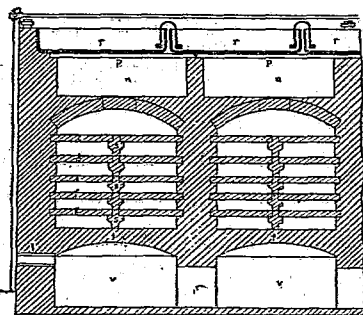
生成氣體，依次上昇，經 m 口入於 n 之脫塵室。將大部分礦塵清除後，乃由 o 導入於古老華塔，或另一脫塵室焉。n 室上方蓋以鐵板 p，其上安設鉛鍋 q，為蒸發鉛室硫酸之用。各段爐棚，係用耐火板(Schamotte)製成，濶約 1.5m，長約 2.4m，兩端插入爐壁。爐棚共有五段，中央以耐火粘土所製之支柱 s 承托之。為使礦石易於燃燒起見，故將礦石按次由上段棚板，

扒落段。每隔四小時，將下段爐門 k 打開，將 t 棚上燒剩礦渣，剔落 v 部後，乃將 g 棚上礦石，扒落於 t 棚。次更啓開 i 門，將 f 棚上礦石，扒落於 g 棚，並釐平其表面，事畢乃將 k 門關閉。如斯逐段將礦石移落於下層，至 c 棚上礦石移落 d 棚後，乃將新鮮原料裝進 c 棚。若四個爐相連建築，則各爐可依次隔一小時，裝入原料一次。此爐適於富礦之焙燒，爐棚每平方米面積上，於廿四小時內能處理 32—36kg 之礦石。據 Malétra 氏自身經驗，礦渣中剩存硫黃，不過在 0.6—0.8% 左右云。惟含硫不及 38% 的礦石，則不能用此爐焙燒。在歐陸每一工人，可管理五個爐的

第 39 圖

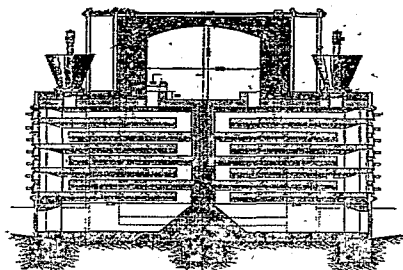


第 40 圖



工作，計可處理 1000—1200Kg 的粉礦。

Maletro 爐，其後經種種改良，益臻完善。爐內棚板，為圖耐久起見，改造成扁平的拱形，又為易以調換計，不再將其兩端插進爐壁之中，僅令支托在兩旁爐壁之突出部而已。棚板



第 41 圖

尺寸，較諸往昔為畧小，大抵在 1—1.6m 之間。Niedenfabri 氏設計之七段爐，詳載於 Lunge (59) 氏著書中，廣用於歐陸諸國。各爐背壁相倚，建築成前後二列，中央上部造一公共烟道，為爐氣集合通過之所。第 41 圖所示，為與爐身長軸成直角方向之垂直剖面，其中尺寸，均以 mm 表出。

Falding 氏 (60) 考案之八段粉礦爐，分作前後兩列，而背壁互相聯繫。燃燒需要之空氣，經過粘土管中，預熱至相當溫度後，乃自爐口導進。各爐前面，均以鐵板掩護，並用鐵枝緊束，以資鞏固。最近新建築之爐，既不復附設燃燒裝置。新爐之起燃，可待其充分乾燥後，裝入燃料於爐棚上面，順次點火使之燃燒。燃料發生之煙氣，可直接洩放於煙道。繼續加熱至二三日之久，俟內部成為赤熱狀態後，乃將殘存於棚上之燃料，扒出爐外，即行裝進粉礦於第三段棚板。礦石燃燒後，即可將生成氣體，導往於製酸裝置。當礦石次第移動，以行燃燒時，所含硫分即逐漸減少。據 Sorel, Crowde (61) 二氏分別就各爐棚檢取試料，將其施行測定，結果乃如次表：

(59) Lunge, Handbuch der Schwefelsaurefabrikation, p.504—506.

(60) Falding, Mineral Ind., Vol VII p. 666.

(61) Crowder, J Soc. Chem. Ind. 1891, p. 298.

測定者	原料硫黃	第一段	第二段	第三段	第四段	第五段	第六段	第七段
Sorel	50.0	32.0	17.0	7.0	5.0	2.0	0.75	
Crowder	50.0	32.27	21.41	12.77	6.39	4.08	2.35	2.27
	50.0	32.81	17.55	11.09	5.05	3.42	2.56	1.96

焙燒粉礦之階段爐，其後盛行於英國各廠。操作雖較塊礦爐為簡單，但需要勞工之數則反大，平均每人每日只能處理一噸左右的粉礦。階段爐無生成礦餅之事，此為其有利之點，但其缺點，除因逐段移動礦石，需要多大勞力以外，又當啟開爐門，移動礦石時，每使進過量無謂的空氣，致令生成氣體之濃度，為之而減低。故各爐門，除於必要時，始行開啓外，其餘時間，務宜嚴加密閉，以防過量空之侵入。此種爐若操作得法，則方諸成績優良之塊礦爐，當亦無多大之遜色。

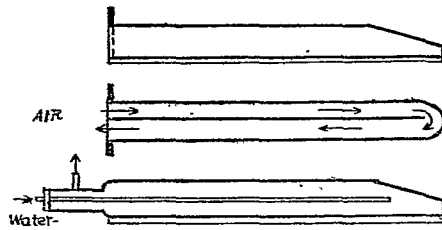
6. 機械粉礦爐 (Mechanical furnace for pyrite Smalls)

(a) 機械爐的優點 Malerra 人方階段爐，為促進礦石的焙燒作用起見，須常啓開爐門以搥動之，既如上述。此項動作，不惟手續麻煩，而且不絕使進多量的空氣，對於製酸工程上，頗感不便。為補救此類缺點計，乃有利用機械的動作，以移轉爐中粉礦的考案，斯即近代製酸工廠採用的機械爐是已。機械爐最先(1868年)係由 Mac Dougall 氏所設計，其後經 Herreshoff 諸氏，加以種種的改良，卒成為粉礦焙燒上的重要工具焉。舉其優點，乃有下列五端。即(1)機械動作，始終一樣，可免出入變化之弊。(2)可行完全而兼勻整的焙燒。(3)無過量空氣的侵進，故可得濃度一定的氣體。(4)在較小面積上，可處理較多的礦石。(5)勞力及操業費，均較節省。

(b) 機械爐的一般構造 機械爐外觀多作直立的圓筒狀，爐壁用耐火磚築造，外面用堅固鋼板圍裹，內部更以平坦拱牆，劃築成上下數層。各層拱面，即為礦石焙燒所在，順次在各拱層之內側或外側，預留缺口，以便礦石自此落下，而至第二層。爐之中央豎立鑄鐵製中空軸 (Shaft)，其上安設耙齒 (arms with rabble teeth)，能與中央主軸一同旋轉，以達其攪拌及移動礦石之目的。原料之粉礦，在爐頂焙乾

後，常自動的 (Automatically) 降落於爐中最上一層之拱面。依耙齒撥動的作用，漸移集於中心，隨由缺口，落下於次一層。此層耙齒的轉動，乃將礮石移向外方，俾得經由近爐壁處的缺口，而落於下層。如斯爐中粉礮，被各層耙齒所撥動，順次降落而焙燒，卒由最下一層之出口，瀉放於爐外。燃燒需要之空氣，由各段擋門通進，其分量宜按爐氣成分的高下而決定。含硫30%以上的粉礮，其所發生之熱量，足敷繼續焙燒的工作而有餘。但原料含硫量，若超過40%以上時，則恐發熱太高，有使礮石熔融及耙軸損壞之弊，故宜設法預防之。通常機械爐的中央主軸，及各層拱面

上的耙齒，其內部均有中空，以便空氣或水之環流，免致軸耙等因受高熱而損壞。第42圖上中兩方，為用空氣冷却之爐耙的縱剖面，下方為用水冷却之爐耙的縱剖面。冷却用空氣，由送風機 (Blower) 送進，其壓力以每平方



第 42 圖

cm 上 4.55—13.65g 為適合。用過之高熱空氣，有利用以焙乾礮石者，亦有直接導入爐中，供燃燒之用者。水之冷却効力，雖較空氣為大，但其中每含鹽類，日久淤積於軸耙內面，反致漸失効用。又最初使用時，耙齒接合處因冷却過甚，每易於表面生成硫酸鐵而膠結，致不易脫離，此於耙齒更換上，至為不便。且用空氣冷却時，縱令稍有洩漏，亦不致發生窒碍，用水冷却時則不然。根據上述種種理由，故近代成績優良之機械爐，多數改用空氣冷却矣。機械爐若設計妥當，保温得法，及送入空氣適量時，則雖用 30% S 以下之礮石，亦可得濃度一定之爐氣，以供製酸之用。美國 Pulaski 地方之 General Chemical Co，用含硫不及 30% 之磁硫鐵礮為原料，即其一例。

機械爐的建造及操業上，各種不便與困難，迭經技術家研究改良，業既日臻完善。舉其著者，如(1)主軸及各耙齒的冷却方法；(2)耙齒在作業中更換時間之縮短

及手續之簡易；(3) 因氣流速率及耙齒攪動作用，而惹起之礦塵現象的防止，(4) 建設操業及修理費用之節省等等，均有長足的進步。就一般言，一箇大型機械爐的建設費，常較能力相等之數個小型爐為省費，但為工廠產量的伸縮力起見，則以採用大小爐數箇為得策。各段耙齒，因被高熱硫氣所侵害，有漸次失去其強度之虞，故以能隨時調換者為利便。

(c) 機械爐的操業及起燃法 機械爐的操作，較為簡單。作業中宜注意於礦石裝進量之一定，及爐溫之適當的保持。由各段爐口送進之空氣，宜調整適當，軸耙等迴轉速率，亦應與送入之礦量相適應。迴轉數通例每分鐘由一回至二回。爐之焙燒容量，每隨爐中氣體流動的速度而增進，但氣流過速，往往發生多量之礦塵(Dust)，結果反為不佳。爐之能力，又因使用原料之化學成分及物理性質，而有差異。普通使用含硫 40% 以上之礦石，24 小時內，每平方米的爐積上，可處理 60—120 kg 的硫黃，燒剩礦渣的殘硫量，則當在 2—2.5% 左右云。

機械爐開始作業前，宜先自爐頂裝礦口，送進適當量的焦煤粉，並轉動軸耙，使之逐層降落，而平鋪於各段爐拱上面，成為“2—3”之焦煤層。並隔斷爐與製酸裝置之交通，而在脫塵室頂設一臨時烟通，以便宣洩烟氣於空中。既畢乃停止軸耙的運轉，而投入木柴於爐中，點火使之燃燒。初時加熱宜徐緩，迨後見爐中熱度升高，宜即運轉送風機，送入空氣，以冷卻爐中之軸耙。如斯經過二三日後，察知爐熱充足，可以焙燒礦石時，乃迅速將各段爐拱上未曾燃盡之柴薪剔出，並將各段爐門關閉。同時開動軸耙之運轉，令原料由爐頂降落爐中，以開始焙燒工作。初期礦量宜畧少，迨後乃逐漸增加，至達一定數量為止。待至爐氣成分適宜時，乃封閉脫塵室頂之烟通，而開動運氣機，使爐氣依一定的程序，進入於製酸裝置焉。

在一晝夜焙燒 8 噸礦石的七段爐，使用空氣量，就原料中 1 kg 硫黃計算，為 10 立方米時，則爐內各段溫度及礦石脫硫的情狀，乃如下表所示⁽⁶²⁾：

(62) Waeser, Handbuch der schwefelsäurefabrikation, p. 675.

爐段次序	1	2	3	4	5	6	7
燒礦中剩餘 S%	48.5	39.0	35.0	20.5	3.6	1.6	0.65
溫度(°C)	560	600	600	570	505	340	160

(d) 機械爐的種類及容量 硫酸製造用的機械爐，種類甚多，各自有其獨特之點。其中最通行者，在美國則有 Herreshoff 式及 Wedge 式二種，英國有 Harris 式爐，德國有 Kauffmann, Lurgi, Scherfenberg 諸式爐，法國有 Moritz 及 Laurent-Bracq 二式爐，瑞典有 Torba 式爐。茲將上舉各式爐焙燒粉礦的容量，列表如次，以資比較：

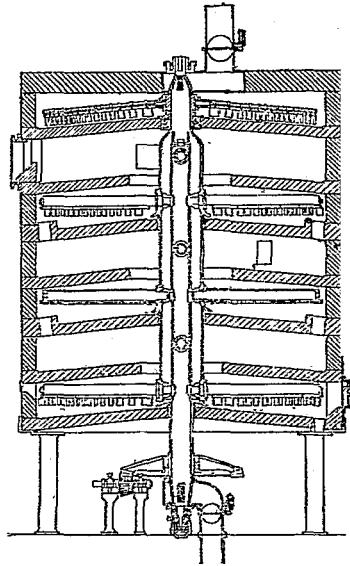
爐式	焙燒礦量 (kg)	單位爐積上礦石 (kg/m ²)	單位爐積上硫黃 (kg/m ²)
Herreshoff 3ton	2000-3250	57.1-92.9	27.4-39.0
Herreshoff 5ton	4000-5000	79.5-99.5	36.6-47.7
Herreshoff 20ton	17500	105.4	50.6
Wedge 6段	12200	103.5	43.4
Wedge 7段	16650-17500	101.0-106.0	46.4-50.1
Harris	6350	113.5	44.0
Kauffmann 3ton	2200-3000	70.5-84.3	33.9-40.7
Scherfenberg	5700-6000	84.5-89.0	40.6-42.5
Moritz 3ton	2500-2880	50.0-57.6	24.0-27.6
Moritz 5ton	4000-5000	50.0-62.5	24.0-30.0
Moritz 8ton	7660	74.5	35.7
Torba	18200	83	42.6

依上表可見容量較大之爐，其單位面積上處理之礦量亦較多，此因就有効爐積比較，大爐之表面積及冷卻面，均比小爐為少之故也。

以下試就比較重要的機械粉礦爐，而續述其構造與操業方法焉：

(e) Mc Dougall 爐 此為機械爐中最先使用者，外殼用鉄板，內裡襯 23 cm 厚之耐火磚牆。直徑 1.85 m 爐頂用以乾燥硫鉄礦。六段爐於廿四小時內，可焙燒 3.5 噸的粉礦，至八段爐則可處理 5 噸之多云。燒礦中通常剩存 1% 左右的硫黃，但投原料過多時，則此項殘硫，往往多至 3.4% 云。因軸耙之迴轉及氣流之迅速，故混入於爐氣中之礦塵頗多，舊式爐有多至 16% 者⁽⁶³⁾，改良爐則僅 4% 左右云(對於裝入原料而言)。Mc Dougall 爐因對於軸耙等冷却，未有特別設施，在作業中，時起故障，故不為世人所歡迎，而卒歸於廢置焉。

(f) Herreshoff 爐 其後 Nichols chemical Co. 技師 Herreshoff 氏，鑒於前述 Mc Dougall 爐的缺點，乃着手研究中空軸(Hollow shaft) 及中空耙齒(Hollow arm) 的構造方法，於 1896 年開始建設用空氣以冷却軸耙的機械爐。以後經數次改良，卒致成今日之盛況。此爐在歐洲由德國 Frankfurth 地方之 Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft 發賣，在美國則由紐約 General Chemical Co. 供給。其構造大致如第 43 圖所示。中央主軸及各段耙齒，均係二重構造，其內外各相連絡。冷却用



第 43 圖

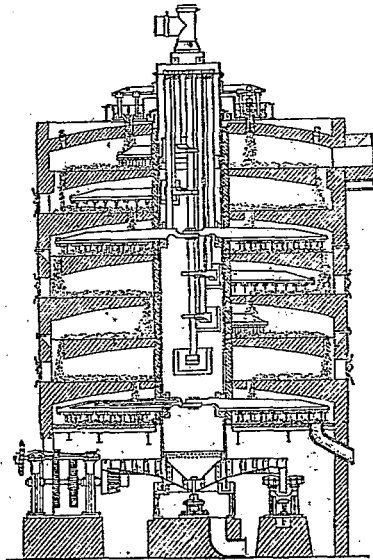
空氣，由送風機送進，經主軸內套，流佈於各耙齒的內部，由此更經耙齒之外套，而還集於主軸的外筒。此項熱氣，或直接放散於空中，又或送入爐之下部，以供燃燒

(63) Davis, Chem, Eng, II, p. 120.

注意調整空氣的進入量，可使爐身保持適宜的溫度，及礱石得到良好的焙燒。耙齒的溫度，約在 427°C 。故可免酸氣之侵蝕，及鐵具之損壞。因此之故，爐之修理較少，而礱石焙燒的操作，亦得以合理的無間斷進行焉。

新式 Herreshoff 爐，徑大分 3.52, 4.79, 6.06 及 6.5m 四種；內部分設 5-7 段的爐排。一晝夜焙燒之礱量(按 45% S 計算)，在 4550—6550 kg 之間，礱渣中剩存硫量，約 2.3% 左右。1918 年在美國方面的操業費，平均每噸需費 \$1.0 云。本爐的建設，截至 1911 年止，在美國有 512 基，德國 357 基，英 102，澳 116，比利時 21，丹麥 10，西班牙 17，巴爾幹諸國 10，法國 147，荷蘭 3，意大利 278，葡萄牙 15，俄 70，瑞典挪威 198，瑞士 2，總共 1812 基。以後逐漸增加，至 1921 年，總數既達至 2207 基之多云。

(g) Wedge 爐 本爐為 Utley wedge 的考案，在美由 Furnace plant Co. 在歐洲則由 Metallurgische Gesellschaft 製造發售，容量較大，適合於大規模的工廠。中央鋼板製主軸，為各段耙齒聯繫之所，其空洞較大(徑約 1.2—1.5m)，遇耙齒損壞時，可令工人進入空洞之內，以拆卸更換之，此為本爐特異之點。因主軸外皮接近燒礱之處，係用耐火磚料包裹，故軸內熱度，不甚劇烈；入內修理時，無停止焙礱工作之必要。至各段耙齒，因直接曝露於高熱礱層，故其內部宜以水或空氣冷卻之。礱石逐段降下之情狀，觀第 44 圖自明。主軸及運動部分，俱坐輪盤之上，盤下以 4—6 個 Roller 支撐之。耙齒冷卻用空氣，經送風機的作用，先由主軸上部導入，次由六



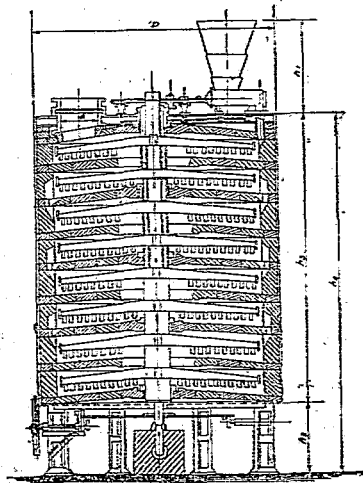
第 44 圖

個 Roller 支撐之。耙齒冷卻用空氣，經送風機的作用，先由主軸上部導入，次由六

支 10cm 管，入於上部六支耙齒中。自此更導至下部六支耙齒，卒由耙之末端，放瀉於下段各爐拱，以供焙燒礦石之用焉。爐拱段數之多少，宜按焙燒礦量，及設計方針而決定，但一般則以 5-7 段為原則。爐徑 4.35-7.58 m 之七段爐（徑 6.05 m），一晝夜可焙燒 50-60 噸的礦石。含硫 45% 之原料，燒礦中剩存硫量，不過 2.4%，生成爐氣，約含 7.5% SO_2 。日焚 15 噸礦石之 7 段爐，須準備 5HP 之動力，但在運轉中，則僅需 1.5 HP 云。

(h) Kauffmann 爐 初稱 Hamboet 爐，後改今名，由 Erzkroft Gesellschaft 發售。舊式五段爐，日可處理 2.5—3 噸的礦石。耙齒冷卻後之熱氣，由各耙端放入爐中，以促各段礦石之燃燒。同式改良 N 型爐，對於礦塵發生的防止，特別留意，除減低爐氣流動速率外，同時並使礦石沿與耙齒成直角方向之斜面，逐段降落，俾減輕被氣流煽動而生礦塵的作用。截至 1912 年，本爐在歐洲共建設 600 基之多云。

(i) Moritz-Braeq 爐 外觀與 Herreshoff 爐相同，但冷卻用空氣的循環方向，則適與之相反。空氣沿中央主軸的外筒上昇，途中散入於各段耙齒的下部，然後更經上部，而還集於主軸的內筒。由主軸內筒出來之熱氣，經過爐頂鐵製焙礦箱後，卒放還於空中。為防止礦塵發生起見，各段落礦口，均築造成傾斜狀。第 45 圖所示，為爐中央之垂直剖面。8 噸爐的運轉，僅需 $\frac{1}{4}$ HP 的動力，焙燒礦量，比較富於彈性，能加減至 40% 左右。在採用 3 噸 Herreshoff 爐，以焙燒含銅硫鐵礦時，礦渣中生成之可溶性銅，僅不過 60% 左右，但若用 8-10 噸的 Moritz 爐，則可得 85% 的可溶性銅，故此爐

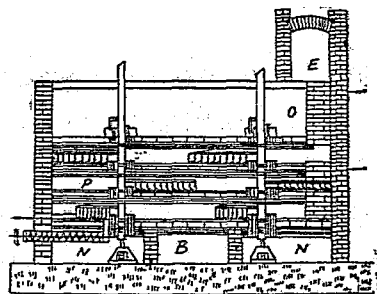


第 45 圖

特別利於焙燒合銅的原料⁽⁶⁴⁾。據 Kaltcnbach⁽⁶⁵⁾氏報告，本爐操業成績頗佳，礦塵之發生，亦比他爐為少，爐氣在 Glover 塔入口處約為 500°C 的溫度云。依著者個人的觀察，用 Moritz 爐以焙燒粉礦，非設置較有力度的脫塵裝置，不易收圓滿的效果也。茲將本爐的容量及尺寸等，列表如次：

焙礦量 (tons/24h)	圖中尺寸 (mm)						段數	動力(HP)	
	D	d	h ₁	h ₂	b ₃	h ₄		運轉	冷卻
2.5-3.0	4176	650	2000	1300	3360	4460	5	0.2	0.8
4.5-5.0	4770	650	2000	1300	3940	5240	6	0.35	1.2
8-10	4770	800	2000	1300	5100	6400	8	0.5	1.5

(j) Harris 爐 上述各款機械爐，大致均係依同一方式而設計，惟 Harris 氏方案的機械爐，特將爐身減低，內部僅分設 3-4 段。蓋如是可以節省建設修理等費用，並防止礦塵的發生也。爐中分設二具主軸，每段兩枝耙齒，各聯繫於一軸之上。依其撥動作用，由一方落下的礦石，漸次推移於他方，而落於次段。主軸及耙齒，



第 46 圖

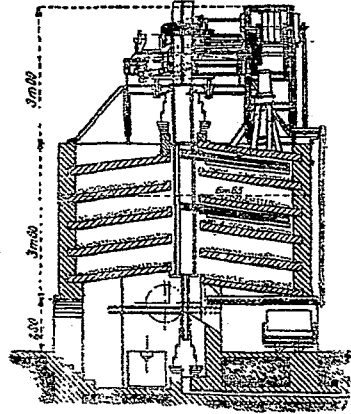
初均用水冷卻，改良後，下段耙齒，改用空氣為冷卻劑矣。第46圖表示爐之垂直側剖面，圖中 O 為原料乾燥室，P 為爐棚，N 為鑄渣排出機，B 為爐底塵室，E 為其通氣道，本爐不拘貧富礦石，均能焙燒，發生氣體，無導往爐外脫塵之必要，故能以高熱狀態，進入古老華塔焉。

(k) Laurent-Bréq 爐 此為數年前在法國方面建設之機械爐，其構造錯如47圖

(64) S. Barth, Chem. Ztg, 1916, p. 338-339.

(65) M. Kaltcnbach, Chimi et Ind, 1920, Val. 3, p. 409.

所示。本爐設計者，因鑒於機械爐礦塵的發生，實因爐中粉礦，當逐段降落之際，被上升氣流煽動之所致，故特將爐段，改築成螺旋狀的構造，並加設特別機構於軸耙。依耙齒運轉的作用，使爐頂進入之粉礦，沿螺旋段面，徐徐下移，以遂其焙燒目的。至經過一定週期 (Period) 後，爐軸復歸回原有位置，而再次開始撥移粉礦的動作。礦渣中剩存硫黃，約 0.5-2.5%，每單位平方米爐積上，24 小時內，可處理 125-130Kg 的礦石，據 Parrish (66) 經驗，用此爐製出之古老華塔酸，宛如經過電氣脫塵器者之清澈透徹云。



第 47 圖

7. 粉礦爐操業費的比較

欲比較人力爐與機械爐二者的操業費，宜就其建設費，修理費，及動力，勞工各項，互相比照乃為功。上舉各費，雖因時代而變更，但為參考便利計，仍不妨舉出一例於次：

Luty 氏 (67) 曾就 Malebra 及 Herrshoff 二種爐，比較計算其操業費用，結果工金 (每人每日) 若在 4 馬克以內時，則以採用人力爐為比較有利云。茲錄 Luty 氏的計算方法如下：

人力爐：Malebra 式 20 基，一晝夜焙燒粉礦 15000Kg，建設費計共 32000Mk.

機械爐：Herrshoff 式 5 基，礦石焙燒的容量同上，運轉需要之動力為 5 HP，建設費 (連脫塵室在內) 共 96000 Mk.

以上兩種爐，在 360 日間的操業費用，約如下表所示！

(66) P. Parrish, Chem. Age, 1924, Vol. 11, p. 650.

(67) H. Luty, Zeitsch. f. angew. Chem, 1905, p. 1253.

	Herreshoff	Maletra
動力費(0.01 Mk per HP per h)	1728.00	0
工金(3Mk; 每人每日)	4320.00(4人)	8640.00(8人)
折舊及利息(15%)	9000.00	4800.00
修理費	1250.00(最少)	1200.00(最多)
合計	16298.00 Mk.	14740.00 Mk.
合計(工金每人 4 Mk 時)	17738.00 Mk.	17520.00 Mk.
合計(工金每人 5 Mk 時)	19178.00 Mk.	20400.00 Mk.

觀此可知工金在 4 Mk. 以下時，則人力爐的操業費用，較少於機械爐，但若逾此限度以上，則機械爐反居於有利地位矣。

8. 焚礦爐採用的標準

依前法計算，Luty氏雖斷定 Maletra 爐，以工金在 4 Mk 以下時為較有利，但人力爐之中，尚有焙燒塊礦的英式爐，究竟採用何種礦爐為最得策，則須視地方狀況及原料性質以斟酌決定，自未便因一方面的主張，而遽行武斷也。在近代機械工業發達之國家，雖有漸次廢棄塊礦爐，而改用機械爐，以焙燒粉礦的趨勢。但此為工金昂貴的地方特殊情况所使然，而非一般工價低廉之地方所可援以為例。機械爐唯一的利點，在於礦石硫黃利用率之較高，及焙燒工作之較為勻整；而其缺點，則在於發生礦塵之夥多，及修理費之較大。至塊礦爐的得失，則適與之相反。故欲按照地方情況，以決定礦爐採用的方針，宜就下記各項，施行比較乃為功。(a) 爐建設費，(b) 碎礦機設備費，(c) 脫塵設備費，(d) 操業費，(e) 修理費。茲就現舉各項，而比較塊礦爐與機械爐二者之得失如下：

(a) 爐本身的建設費 建造地面，機械爐較少，故在地面昂貴之地方，以採用機械爐為有利。但建爐需用之材料及工金，則以塊礦爐為省費，尤以機械工業未發達之地方，採用塊礦爐為得策。

(b) 碎礦機設備費 在工價低廉之地方，採用英式爐以焙燒塊礦時，無特別設

置碎礦機器之必要。即在機械工業發達之國家，粉礦毀碎機之設備運轉費，通例仍較塊礦毀碎機為大也。

(c). 脫塵設備費：附屬於塊礦爐的脫塵設備，較為簡單，因由塊礦爐發出之氣體，夾雜灰塵較少，故比較上容易除淨。惟一般機械爐發出之氣體，因夾帶灰塵甚多，非普通脫塵裝置所能收效。故必需設置較複雜及較高價之機械的 (Mechanical) 或電氣的 (Electrical) 脫塵機以處理之。此為採用機械爐唯一不利之點。

(d) 操業費：工業發達及工價高貴的地方，以採用機械爐為省費，但在產業落後的國家則反是。

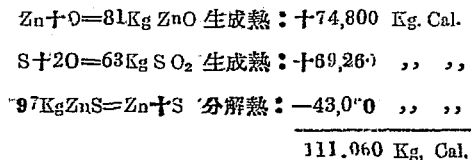
(e). 修理費：機械爐所需修理費，較人力爐為多，尤以機械工業幼稚的國家，採用機械爐時，負擔之修理費為更大。

依上所述，可見在工業發達的國家，採用機械爐，仍不免有一得一失之處，其決定全視工廠所在地方情況而轉移。至一般產業落後的國家，以採用塊礦爐為較合理而有利，自不待言。

第四節 以硫鋅礦為原料的製法

1. 硫鋅礦之焙燒

由硫鋅礦提煉鋅質，須先將其焙燒成氧化鋅，然後依種種方法，使之變為金屬鋅。此際所行之脫硫作用，比硫鐵礦及硫銅礦時為困難。焙燒 97 Kg 的純硫化鋅，理論上需要 48 Kg 的氧氣，結果乃生成 64 Kg 的二氧化硫 (在標準狀態時為 22.22 cub. m.) 及 81 Kg 氧化鋅。茲將反應發生的熱量，計算如次：



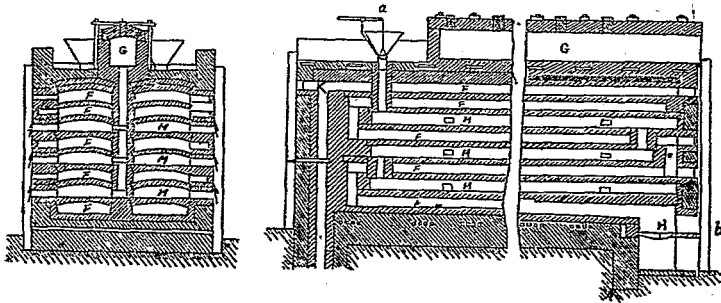
由是可知，每燃燒 97 Kg 的純 ZnS，理論上可發生 111060 Kg. Cal. 的熱量，硫

鋅礦中之硫黃，理論數雖為 32.9%，但實際含有多少之雜質，普通僅得 25.30%；次者則僅 18% 左右而已。其含硫在 25-30% 之硫鋅礦，於 700-800°C 的溫度下，通入適當量的空氣時，可行完全的焙燒。理論上燃燒發生的熱量，足以維持焙燒作用之進行，似無自外加熱之必要，且可生成 8% SO_2 的爐氣。但查實際上，尙未見有僅賴反應熱以行繼續焙燒工作之礦爐。大都使用適當量之燃料，自外部加熱，以補助爐內礦石的焙燒作用。燃料需要量，因採用爐式而不同，大抵對焙燒礦石計算為 8.35%。

2. 硫鋅礦焙燒爐

硫鋅礦因自身發生之熱量，不足以維持其繼續之焙燒，故不能用前述之硫鐵礦爐處理之。在烟害問題未發生以前，硫鋅礦之脫硫操作，多在反射爐 (Reverberatory furnace) 內行之。發出氣體，因混有多量的二氧化碳，不合於製酸之用，故常在令飛散於空氣中。1855 年德國 Stolberg 地方，Rhenania 工廠技師 Fr. Hasenclever 氏，創築長列箱爐 (Muffle furnace) 以焙燒硫鋅礦，並將生成氣體，供製造硫酸之用。當時雖能使礦中 $\frac{1}{2}$ 硫黃，變成硫酸，但需要之硝量，則頗為不費云。其後逐漸改良，作業乃益形便利，現則利用機械爐以焙燒硫鋅礦者，亦比比皆是矣。茲述硫鋅礦焙燒爐中比較重要者數種如下：

(1) Rhenania 爐 此為 Rhenania 工廠採用的鋅礦焙燒爐。係由五層火氣棚，



第 48 圖

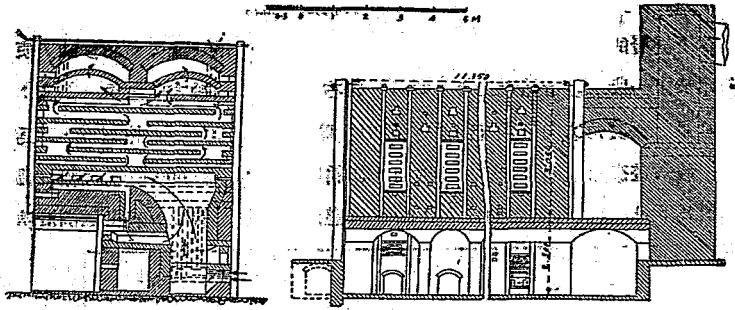
F，及其中夾在三層鞘棚 (Muffle) M 所構成。燃料焚燒之火床 (fire grate) H，設在最下一層的棚端。由爐頂 a 口裝進之原料，用人工沿長軸方向移動，使之循序降落於下一段，以行焙燒工作。第 48 圖右方，為依長軸方向之垂直剖面；左方則為與長軸成直角方向之垂直剖面。圖中 b 為燃料投入口，G 為爐氣道，K 為廢氣道。此爐一晝夜能處理 4000 Kg 的礫石，加熱用煤炭，約需 800 Kg。鞘棚之溫度，在上段為 580-690°C，其次則為 750-900°C。茲將各段脫硫狀況，表出數例於次：

	I	II	III
原料含硫(%)	19.2	26.8	26.5
第一段末(S%)	17.6	19.1-21.9	15.9-21.4
第二段	12.0	11.2-14.8	9.6-12.5
第三段	3.4	1.02-1.48	0.75-1.06
燒剩礦渣(S%)	0.6	0.85-1.02	—

此爐因爐口較高，並沿長軸方向移動礫石，故需要勞力之數頗多。且因爐口之開放時間較長，以致生成爐氣中的 SO₂ 含量，不甚勻整，此為其最大缺點。據 Ridge 氏⁽⁶⁸⁾ 調查：舊式 Rhenania 爐，19.7 平方米爐積者，每日約出 3 噸的礦渣，需要煤炭約 750 Kg，平均一工人(工作 12 小時)僅能處理 500 Kg 的礦渣。改良爐長 14.4 m，闊 5.3 m，24 小時內，可焙燒 6 噸的礫石，即平均一人處理之礦量為 1 噸云。

(b) Delplace 爐 1895 年比利時 Namur 人 Gustav Delplace 氏因鑑於 Rhenania 爐的各項缺點，特將其改建成與 Malotru 爐相似的形狀。爐棚上礫石，係沿前後的短距離內移動，故操作比較容易而迅速，且不致侵入多量無謂的空氣。礫石之加熱，僅於最下一段中施行，因此而爐身較低，對於實際作業上，裨益殊為不少也。第 49 圖右方為其正面，左方為橫向垂直剖面。

(68) H. M. Ridge, J. Soc. Chem. Ind. 1917, p. 677-688.



第 49 圖

Nemes⁽⁶⁹⁾氏謂比利時的鍊鋅廠，既全數改用 Delplace 爐。24 小時內出產礦 12-18 噸者，建設費約 50,000 Fr，加熱用煤炭 10-12%，又據 Maurice de Lummen⁽⁷⁰⁾氏調查，Delplace 爐，有 9 區，12 區及 15 區的三種，每一區可處理一噸的礦石。爐高約 2m，生成爐氣含 6.5-7%SO₂，煤之消耗量，對礦石約為 10%。并謂此爐的利點，在於(i)工作容易，結果佳良，(ii)裝爐口小而且低，能發生 7%SO₂ 濃厚爐氣，(iii)焙燒需要的空氣，預先加熱，(iv)燃料之消耗較少等各項云。

(c) Hegeler 爐 此為美國 Illinois 州鍊鋅業者廣用之機械焙燒爐。1822 年初在 Mathiesen and Hegeler Work 廠建設者。內分 7 段輪棚，下三段則用發生爐煤氣加熱。過必要時乃插進攪拌機，以便將礦石撥轉移動，及順次推落於下一段。發出氣體，約含 4.5% 的 SO₂⁽⁷¹⁾云。

(d) De Spirlet 爐 本爐各部分的鐵具，均不與熱爐相接觸，耐火性的攪拌機，亦無用空氣冷卻的必要。爐中央並無主軸，靜止及回轉之棚段，交互分設於爐之

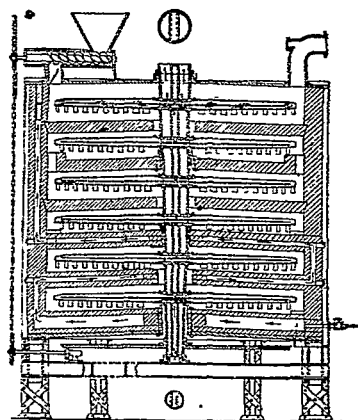
(69) Nemes, Metallurgie, 1912, P. 516

(70) Maurice de Lummen, Chem. Trade J., 1916, p. 255, 261.

(71) Wells-Fogg, The Manufacture of S. A. p. 71.

上下·回轉棚段下面附設之攪拌裝置，順序將原料撥動推落於下段。爐之加熱，僅行於最下一段的底面。因爐口不需啓閉，故能生成 6.7%SO₂ 的氣體，煤消耗率約 10%，修理費用亦不甚多云。

(c) O' Brien 爐 其構造大致與焙燒硫鐵粉礦的機械爐相同，惟最下三段的爐棚，改爲鞞棚的構造，上下周圍，均以爐外發生之火氣環繞，以便將熱度提高，俾棚上燒礦能充分達到脫硫目的焉。本爐係 American



第 50 圖

Coko and Gas Construction Co. 所建造，第 50 圖即其沿軸心的垂直剖面。

3. 硫鋅礦焙燒爐的比較

Lummen 氏⁽⁷²⁾就容量相同(每日處理 40 噸硫鋅礦)的各種礦爐，以比較計算其操業條件，結果乃如次表所示：

	Rhenania	Delplace	Hegeler	De Spirlet
每爐容量(噸)	7	14	8	5
爐 數	6	3	5	8
工 人 數	50	53	28	18
一人礦量(K ₂)	800	770	1820	2220
爐 積 (m ²)	896	400	608	324
煤消耗率(%)	22	12	30	10
動 力 (HP)	0	0	34	16
一噸操業費(S)	11.00	10.30	12.30	8.50

(72) Maurice de Lummen, Chem. Trade J., 1917, p. 261.252,

Hoffmann 氏⁽⁷³⁾謂減低焙燒爐的溫度，可使原料中鋅質 69-70% 變成為硫酸鋅，此物在 600°C 開始分解，至 850°C 而分解淨盡。若下段稍加熱過度，又或在空氣供給不足之際，而劇烈的攪拌時，往往生成不溶性的鐵酸鋅 (Zinc ferrite, $Zn_2Fe_2O_4$)，致礙於處置。

第五節 硫化貧礦及其他含硫原料之焙燒

1. 鉛礦之利用

鉛礦中所含硫黃，通常在 11-15% 左右，其脫硫操作，比諸硫鋅礦為尤困難。發出之氣體，亦因 SO_2 含量太少之故，不便直接用以製造硫酸，遂多歸廢棄焉。其後 Huntington 及 Heberlein 兩人，將鉛礦焙燒時發出之稀薄氣體，再三通過礫石層，使成濃厚。若數多之爐，聯結使用，則生成氣體的成分，不致變化頻仍，其濃度亦足供製酸之用而有餘。此法最先實行於德國 Freiburg 地方之 Mulden 製鍊所的接觸法硫酸工廠。

其後 Schlippenbach 氏將 Dwight-Lloyd 爐，施以改良，始克行連續的焙燒方法。其法係合上部生成氣體，依次經過下部礫層，迨成為含有 4-6% SO_2 後，乃通入製酸裝置。此法能使原料中所含硫黃 90% 變成硫酸，通常用 4 噸礫石，可製得 1 噸 60°Be' 硫酸云。1911 年 10 月在 Stolberg 建設之接觸法工廠，即係採用此種爐氣為原料。但因氣體中夾雜灰塵頗多，而且含有 5-6% CO_2 ，故操作上不免稍感困難。德國 Tarnowitz 附近之 Friedrich 製鍊所，附設鉛室法工廠，採用的氣體，其中含 SO_2 6-7.5% 及 CO_2 0.04-3.5%，亦為鉛礦爐所發出者⁽⁷⁴⁾。其溫度初為 290-320°C，加熱至 525°C 後，乃導進 Glover 塔云。

假令各國鉛礦，均照上述方法利用，計德國每年可製得 60°Be' 硫酸 4 萬噸，英國 6 千噸，比利時 1 萬 8 千噸，法國 1 萬 2 千噸，西班牙 7 千五百噸，其數量誠不為小也。

2. 淨硫劑之焙燒

(73) H. O. Hoffmann, Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 1904, p. 1334.

(74) Waeser, Handbuch der Schwefel- und Sulfidfabrikation, p. 765.

此項原料，雖可用普通焚硫爐焙燒之，但作用難望完全，灰燼中常剩存多量之硫黃。若用階段爐處理之，則脫硫比較完全，至好在機械爐中焙燒。前述 Harris 及 Herrshoff 諸式爐，均可適用。英國 Sheffield 地方鉛室工廠，即使用 Harris 爐，以焙燒淨硫劑，惟因原料含硫量不定，發出氣體中 SO_2 ，出入頗鉅，故作業殊覺困難。就一般言，用淨硫劑製成的氣體，其中含有碳酸氣及水分較多，是為其唯一不利之點。

據 Parrish⁽⁷⁵⁾氏調查，歐戰後，英國各廠，漸次趨用淨硫劑為製酸原料，因其不含砒質，燃燒容易，且灰燼較少，故咸樂為採用。但焙燒時發生灰塵較多，往往混入硫酸中，致令製品着色。此雖於肥料製造上無妨礙，但對一般用途，則不免畧受影響。

3. 金屬製鍊所發出之硫煙

通常鍊銅廠發出之硫煙成分甚為參差，且 SO_2 的含量不多，故以前鮮有用作製酸原料者。其後 Falding, Channing 二氏⁽⁷⁶⁾始就鍊銅廠實地試驗，於不妨礙鍊業範圍之內，將需要燃料及空氣二者的分量，予以種種的調節，務使生成氣體，適合於製酸之用。試驗結果，加入之焦煤量，應為礦中有效硫黃的 25%。通風程度，則以能達到完全氧化作用為適合，且放出廢氣中，宜含有 2.5% 的過剩氧氣。如斯注意德 調整，可獲得 5-8% SO_2 的氣體，以供製造硫酸之用云。

美國 Tennessee 鍊銅廠，自 1906 年起，利用其鍊銅爐氣，大規模的製造鉛室硫酸，每日產量，計達千噸以上。又 Duesitown Sulphur Copper and Iron Co. 使用總容積 281,000 立方呎的鉛室，日產 60°Be' 硫酸，亦有 200 噸之多云。

1919 年美國 Copper Hill 鍊銅廠，將其發出硫煙，與焙硫爐氣體混合後，供製造硫酸之用。以前礦中硫黃製酸的收成率 (yield)，不過 70% 者，現則增加至 92%，煙害問題之解決，至是實既告一告落⁽⁷⁷⁾云。

4. 石膏之利用

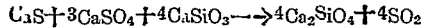
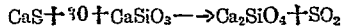
德國在歐戰時代，因含硫原料不敷供給之故，遂創始用石膏為原料，以製硫酸

(75) P. Parrish, Chem. Age, London, 1922, Vol. VIII, p. 922,

(76) Falding and Channing, Eng. Min. J., Vol. 90, p. 555-558.

的方法。石膏的分解溫度甚高，其分解壓在 1000°C 時僅 8mm ，在 1230°C 時，亦不過 93mm 而已。Bayer 公司混加炭素於石膏，於氧化鐵銲及矽砂等存在下，加熱使之還元，除發出二氧化硫氣外，並生成士敏土料 (Portland Cement Clinker)。在 Leverkusen 工廠，設置徑 2.5m ，長 50m 的回轉爐 (Rotary kiln) 二基，使用原料係由石膏 100 分，煤 18 分及焦煤屑 8 分所構成，另加熱用燃料需煤 8 分。焙燒時注意調節空氣進入量，務令生成氣體中不含 COS，及土料 (Clinker) 中不含 CaS 等成分為適合。由回轉爐發出的氣體，含 5.7% SO_2 及 21.23% CO_2 ，於此加入 45% 的空氣，變成為 $4.4.5\%$ SO_2 氣體後，供作接觸法製酸原料焉。

Diehl 氏將高爐鐵滓 (Slag，其中約含 $1.2.5\%$ S) 加熱熔融後，吹進空氣，先發出一部分 SO_2 ，於此再加石膏，即繼續生成二氧化硫。此際所起之反應，頗形複雜，然大要可以次列二式表出之：



生成氣體中，約含 6.8% SO_2 ，適合於製造硫酸。

第六節 鑛塵之清除

1. 鑛塵 (Flue dust)

焙燒粉鑛時，每發生多量的鑛塵，既如上述。即採用塊鑛爐時，亦因原料性質之不良，往往令生成氣體中，含有多少的鑛塵。其分量雖依鑛塊之大小，及鑛性之堅鬆而較異，但普通由粉鑛爐發出之氣體，其鑛塵必多於塊鑛爐的氣體。當粉鑛爐順次由上段降落下段時，遇氣體之衝擊，鑛塵即隨之而飛揚，縱令極力減小氣流的速度，但微細粉末，仍不免有隨爐氣飛出，而入於製酸裝置者。此外原料中所含揮發性金屬，如砒與銻，亦常隨爐氣而逸出，迨至冷處，大部分雖既凝結沈降，但其中極微小者，則仍伴爐氣而前進。在接觸法工廠，對於鑛塵的清除，視為極重要的操作，而不惜投下鉅大資金，設備種種裝置，務必將氣體中夾雜灰塵，清除淨盡，庶不致遺害於觸媒，而使之失效。至一般鉛室製酸工廠，則應於爐氣未入 Glover 塔之

前，將其鐵塵清除淨盡，若在此等鐵塵，沉降堆積於氣道及接續管內部，必至阻碍通風，影响作業，其甚者飛入 Glover 塔或鉛室中，結果使塔室各部之喉管隘道等，窒塞不通，并令製品污濁不潔，其弊實不勝言。

由焚硫爐出來之氣體，灰塵較少，故其附屬塵室，甚為簡單，有時且可完全省去。因熱度過高或原料不純，致發出氣體中，含有昇華硫磺及砒砷等物質時，則應分別設法除淨。至焙燒土硫所得之氣體，因夾雜灰塵較多之故，其清除方法，宜依照焚鐵爐氣體處理方法行之。

鐵塵有乾燥而輕浮者，亦有重質濕潤如酸泥者，據 Clapham 氏研究，其塵成分，如次表示：

砂	PbO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	水	合計
2.333	1.683	3.700	trace	trace	58.772	25,266	trace	8.00	99.759

Reich 氏研究 Malden 製鍊所出塵的成分，知其係由等量之亞砷酸及硫酸所組成。Smith 氏發見鐵塵中，含有 46.36% 的亞砷酸，并混有粥狀的昇華硫磺在內，此外又有矽，鉛，銻等成分云。茲將硫銻鐵生成之鐵塵成分列下，以資參考：

	ZnO		FeO	Fe ₂ O ₃	PbO	SC ₃		水	餘量(硫酸鐵)
	不溶	溶性	溶性	溶性	不溶	溶性			
I.	3.40	17.80	2.16	2.40	3.38	6.45	20.43	6.59	31.80
II.	8.20	12.00	2.52	4.20	4.26	8.04	18.83	9.00	32.42

2. 脫塵方法

除塵方法之最簡單者，厥惟擴大氣道，以減少氣體流通速度之一法。此法對於一般焙燒塊鐵的工廠，雖畧有效；但對於砒質較多之鐵石，或使用機械粉碎爐時所發生之多量鐵塵，則殊難達到充分的目的；於此非設置特別除塵裝置不為功。一般清除鐵塵的方法，不外係利用下記四原則：(1)使熱氣溫度降下；(2)將氣流速率減低；(3)利用機械的方法，在除塵室內，安設因體障礙物，使通過氣體，多與接觸，俾鐵塵易于降落；(4)採用電氣收塵方法，以高壓電極，吸集氣體中之灰塵。昔時

將氣流速率減至每秒6—9m，僅得清除礦塵之一部；現既減至每秒1—1.5m之速度，如是則以較短之氣道，亦能收同一之效果。大抵以每秒1m之速度，使通過長約30m之氣道，即可清除礦塵之大部。但在鉛室製酸工廠，不便令氣體通過太長之氣道，以免溫度過於低降，致影響Glover塔之作業。近今新建硫酸工廠，漸有採用電力除塵裝置者，其效果頗為顯著。茲將普通硫酸工廠採用的除塵裝置，記述如下：

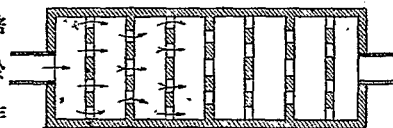
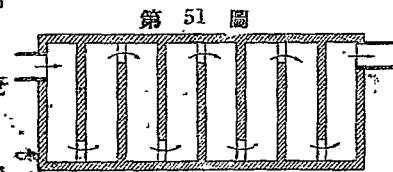
3. 除塵室 (Dust Chamber)

在焙燒塊鐵的工廠，其除塵設備，較為簡單。大抵於氣道之末，聯築一寬濶的塵室。室中空洞，不設何物，其目的在使氣體流通速度，至此稍形緩慢，以便其中礦塵，得有降落的機會而已。

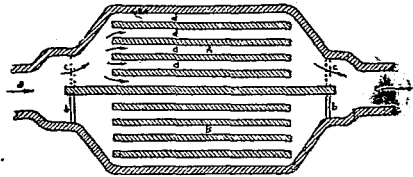
普通塵室，係用磚造，其內面與熱氣接觸之部分，則用耐火磚砌築，室頂以拱牆封蓋。室之底下，設有孔口，為卸除積灰之用，平時則須嚴密封閉。有時並於室下敷設鐵軌，安置鐵車，以利便礦塵之運搬。

4. 障壁除塵室 (Dust Chamber with baffle-walls)

此類除塵室，係於室內，設置多數間牆，依直角方向，以障得氣體前進之途徑；故使其迂迴曲折，衝擊間牆而通過，以脫落氣體中夾帶之灰塵者。第51，52兩圖，為此種障壁除塵室的水平剖面；於礦塵清除上，頗著奇效，故常利用以清除粉礦焙燒爐氣體中的礦塵。但因氣體進路，過於曲折，往往阻滯通風，致影響於製酸工作，故不如改用第53圖所示的構造。除塵效率，雖不及前記二種構造之顯著，但不致有礙於氣體的通過，故頗為硫酸工廠所樂



用 • 塵室全體，分成 AB 兩部分，各設置數多平行間壁 d 與 d'。另於氣體出入口處，附設 bc 及 b'c' 等開閘瓣 (Damper)，以便隨時轉換氣體之通路。自焚硫爐發出之氣體，來至塵室入口 a，經由 c 戶而導進 A 部，在此通過多數平行間壁 d 後，乃集合於 e 而導出。迨使用日久，A 部既積集多量硫塵時，宜即將 cc' 兩戶口關閉，而打開 bb' 兩瓣，使氣體改由 B 部通過，斯際可將 A 部硫塵掃除清潔，以便下次，再行使用焉。

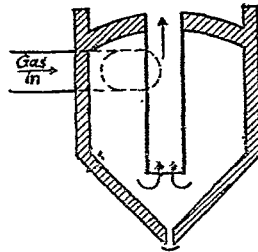


第 53 圖

5. 鐵線除塵室 (Dust Chamber with iron wires or rods)

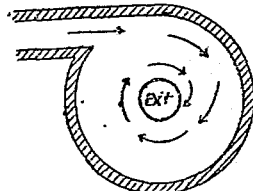
塵室內懸掛數多鐵線，於硫塵清除上，亦頗有效。氣體通過塵室的速率，宜在 1.8-2.0m/sec 左右，鐵線間的距離，則以 70-100mm 為適度，並宜以不規則的行列，垂於室中，據 Lee 氏⁽⁷⁸⁾調查，於長33m 的空洞塵室內，氣體以 1.85m/sec 的速率通過時，除塵效率，不過 62.8% 者，若在室中加懸鐵線，則效率當增加至 77% 云。

Gilehist 鐵枝集塵器 (Roll Collector) 係由 Chemical Construction Co. 所設計。其原理與前記鐵線除塵室相同，所異者，係以鐵枝代替鐵線，并可於一定時間後，自外方加以振盪作用，使附着於其上的硫塵，脫落而降下耳。



6. 遠心力除塵器 (Cyclone)

此法係 O'Brien 氏所創始，利用遠心力的作用，以清除氣體中之硫塵，其構造如第54圖所示。在上者



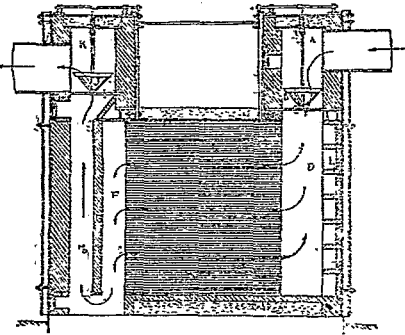
第 54 圖

(78) Geo. B. Lee, Eng. and Min. J., 1910, Sept. p. 10.

爲其垂直剖面，下爲水平剖面。直徑 2.4m. 高 3.6m，底口用 15mm 厚的鐵板製成，內面敷築耐火磚料。氣體由上方側口，循切線的方向進入，依箭頭所表的螺旋方向而漸次下降，卒由近底的中央管口導出。此器附屬於 5 基 Herreshöf 式機械爐，可清除爐氣礦塵至 75% 之多云。

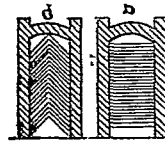
7. Howard 式除塵裝置

較近比較有勁的除塵裝置，多係利用氣體與固狀物間的抵觸作用而成者。例如令含塵氣體，緩緩通過多數平行細鐵管(25 mm 徑)中時，則其中灰塵，即附着於管之內面而脫離。Howard 氏的考案，則採用多數水平鐵板，以代替前述之細管，各板相距，亦各 25 mm 左右。



第 55 圖

第 55 圖爲沿長軸方向的垂直剖面，其橫向垂直剖面，則如第 56 圖左方 a 之所示。其後 Wedge 氏特將室內平行鐵板，改造成人字形兩方傾斜狀，以利便礦塵之脫落，其橫向垂直剖面，如第 56 圖的右方 b 之形狀。此類抵觸除塵法，經十數年來之改良，頗著成績，能清除 80-85% 的礦塵云。



第 56 圖

8. 電氣收塵法 (Electric precipitation of dust in roasting gas)

利用電氣以清除灰塵的考案，最先(1824)係由 Leipzig 人 Hohlfield 氏所倡導，其後(1884)英人 Sir Oliver Lodge，復繼續加以研究。同時有 A.O. Walker 氏，將此方法，應用於 Wales 鉛工廠，但因裝置欠妥，卒歸失敗。1906年美國 California 大學教授 Cottrell 氏，更將 Walker 法，改革完善，並試用於接觸法工廠，而獲成效。

是為電氣收塵法轉入實地應用的初期。

大凡在空間浮游的微小灰塵，當其感受交流電的作用時，乃互相擊結而沉降。但在速率較大的製鍊氣體，則此種集結沉降法，過於緩慢，故不如改用單相電流 (Uni-directional Current) 之為愈。當高壓的直流電，由針端送於平板時，則周圍的空氣，成為與針端同符號的帶電體，浮游於其中的微塵亦然，遂被吸着於反對電極的平板。此際微塵之沉積速度，隨電壓的升高而增進。通常兩極相距 75 mm 者，使用電壓以 30,000-60,000 Volt 為適度。

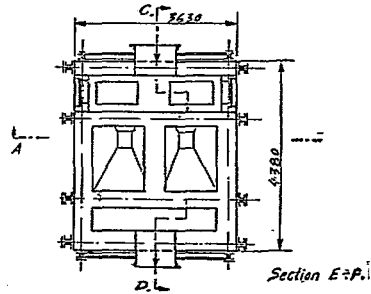
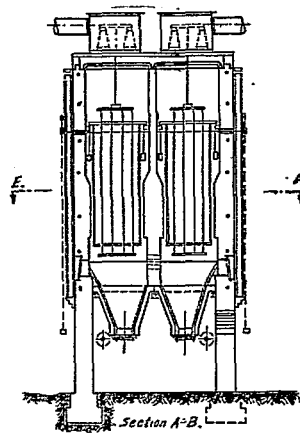
又陰電氣比較安定，容易造成高壓的電場，故一般以放電極 (Discharge electrode) 為負，及受電極 (Ground or Collected electrode) 為正焉。

電氣收塵法的利點，舉其著者，有下列各項：(a) 除塵率較高，故能製成品質優良的硫酸；(b) 硝石消耗量比較的少 (75-30% 減少)；(c) 鉛室的壽命較長；(d) Glover 塔不需時常停工清垢，故工廠產量，可望增加；(e) 收集的副產物，其價值足以補償操業諸費用。

9. 硫酸工業用的電氣收塵器 (Electric precipitator for Sulphuric acid plant)

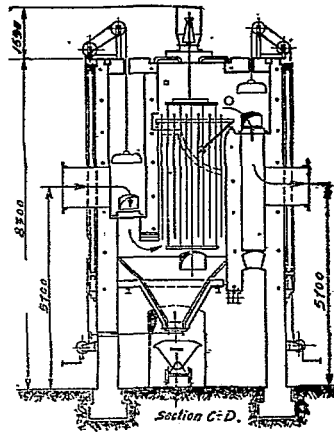
前述 Cottrell 式電氣收塵裝置，在工業上應用頗廣，其構造宜按氣體及微塵性質而變更，自不待言。通常硫酸工廠使用之電氣收塵器，其放電極為棒狀

第 57 圖



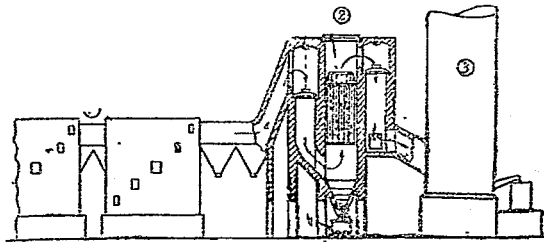
第 58 圖

或鍊狀，受電極則為板 (Plate treater) 或管 (Pipe treater)。前者將鋼板或鐵板，依垂直的方向，平行並列於除塵室內，各板中間配置放電極。此種構造，適合於高熱 (400-600°) 爐氣中礦塵之清除。茲將 Siemens-Lurgi 公司設計之板狀收塵室，圖示如上。第 58 圖為 EF 方向之水平剖面，57, 59 兩圖為 AB, CD 兩方向之垂直刻面。第 60 圖則為此項板狀除塵室 (2) 與機械爐 (1) 及 Gloves 塔 (3) 聯結的情狀。梧州硫酸廠設置之電氣收塵器，即係採用 Siemens-Lurgi 的設計，其能力可將 8 噸 Moitz 爐發出的高熱氣體



第 59 圖

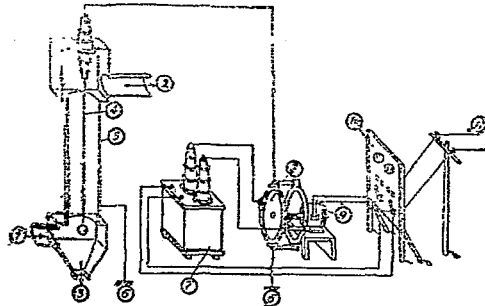
(7% SO₂, 1.39 Cub. m/sec) 中礦塵，清除至 7% 左右，連高壓電氣設備，共值美金 10,500 元 (在香港交貨，但塵室建築費及安砌費除外)。



第 60 圖

管狀收塵裝置，於直立的圓管內，配置高壓放電極，使氣體經由下旁側口進入，沿管內上昇，卒由頂旁側口導出。此種裝置，通常用以處理 100°C 左右的氣體，以清除其中所含之酸霧 (Acid mist)。例如濃酸裝置及接觸法工廠最後放出之廢氣，往往夾帶不易清除之酸霧，宜以此種管狀收塵器處理之。第 61 圖表示管狀收塵器的電氣設備，及其聯結情形。圖中 (1) 為原有氣體，(2) 為精製後的氣體，(3)

酸液流出口，(4)放電極，(5)受電極(6)接地 (earth) 1.(7)高壓變電器，(8)整流器，(9)同期電機，(10)配電盤，(11)電氣供給幹線。



第 61 圖

收塵器需要的電力，由幹線導入於配電盤，先經變壓器 (Transformer) 將其電壓升高至

所要 Volt，然後依同期機 (Synchronous motor) 及整流機 (Rectifier) 的作用，變為直流電，乃通入收塵器的電極。電極應充分的絕緣，洗積於器底之礦塵或酸液，可隨時取出。又電氣收塵器，宜設置兩具 (參觀第 57-59 圖)，以便一方清除淤積時，他方仍可繼續使用，庶不致影響製酸工作焉。

10. 電氣收塵法的實例

Fairlie 氏⁽⁷⁸⁾謂電氣收塵法使用的電壓，約在 40,000—60,000 之間，其應用於接觸製酸工廠的實例，如下表所示。使用焚礦爐六基，於廿四小時內，共焙燒硫黃(礦石中) 25,500 Kg，此際硫黃利用率為 95%，產出酸量，換算為 50° Be' 硫酸 119,000 Kg。此際銀塵的分佈如次：

	礦塵	溶解鐵	As	Pb
洗降量(Kg)	775.0	6.6	31.9	119.0
通過量(Kg)	83	1.34	99.0	26.8
洗降率(%)	98.94	83.24	24.21	81.59

觀此可知除砒一物以外，其他各物的洗降率頗高。又洗降物中 Fe_2O_3 占居 70% 之多，此外為 1.17% S, 0.85% 溶解鐵，154% 鉛，4.11% 砒，5.98% 酸類。通常爐氣中所含砒質，多作

As_2O_3 的狀態而存在，此物在高溫度的蒸氣壓頗大，故其除去不免稍感困難。茲將 As_2O_3 在高溫時的蒸氣壓表出於次，以供查考：

(78) A. M. Fairlie, Chem. Met. Eng, 1921, p. 863

溫度(°C)	100	150	180	214	262.5	370	444
蒸氣壓(mm)	1.25×10^{-5}	0.0105	0.001	1.77	4.2	34.1	222.5
Ar ₂ O ₂ (g/m ³)	0.003	0.25	2.1	18.3	50.5	401.0	2603.0

Cottrell 式電氣收塵器，對於日焚礦石 60 噸的設備，需費約 60,000 美金。進入氣體溫度 540°，每分鐘通過量 555 Cub m，消費動力 1.5 KW·h，約可清除 99% 的礦塵云。

Plass 氏⁽⁷⁹⁾謂德國 Moller 式收塵器，使用 20,000-150,000 Volt 的高壓電流，能除淨每立方米內含有 5 g 礦塵的氣體，至 98 % 之多。收塵室尺寸為 3×3×9 m，其能力實等於 10×4×9 m 的普通塵室云。

據 Waeser 氏⁽⁸⁰⁾計算，每分鐘處理 100 m³ 氣體 (5 g/m³ 的塵量) 的收塵室，欲使其能力達到 98% 時，在管狀式宜有 200 m³，板狀式宜有 320 m³ 的容積，方足敷用。需要電力為 4 KW，電流以 10000 Volt 及 25 A. 者為適合。

電氣收塵器的電極用材料，以使用炭素為得策，因(1)化學的耐久力大，(2)無軟點與融點，(3)且可製成任意的形狀故也⁽⁸¹⁾。

第六章 焚硫爐及焚礦爐發出氣體的成分

依前數節方法，於過剩空氣存在下，焙燒含硫原料，以製造二氧化硫氣體時，其濃度之高下，視所用原料的種類及操作方法的巧拙而不同。此際生成氣體，其中除二氧化硫及過剩氧氣以外，更含有聯帶混入的氣。至因原料的不純，或手續上錯誤，而生成之物質，如二氧化碳，及其他揮發性物質與鐵塵等，自當別論。茲將焚硫爐，及焚礦爐發出氣體，在理論上應有的成分，分別計算如次：

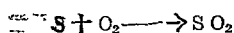
1. 焚礦爐氣體成分之計算

(79) Plass, Metall und Erz, 1921, p. 539-547.

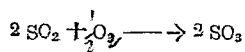
(80) Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation p. 826.

(81) Chem. Met. Eng, 1930, p. 501.

燃燒硫黃，使發生二氧化硫氣，其化學方程式為：



依上式可知一分子量之硫黃(32g)，與一分子量之養氣(32g)化合，而生一分子量之 SO_2 (64g)。若單就反應前後之氣體容積言，則由一容之養氣，生成一容之 SO_2 氣，其間並無若何之變化。但在硫酸製造工廠，其焚硫目的，不僅在於發生 SO_2 氣，仍須令生成氣體中，含有適當量的養氣，以便 SO_2 一成分，能在後段工程中，再行氧化，而成三氧化硫：



即對於每一分子量之 SO_2 ，須有半分子量之養氣(16g)，方足供此項反應之用。合前後兩段反應言之，由硫黃製造硫酸，每一分子量之硫黃(即 32g)，須用 48g 之養氣 $\left\{ \begin{array}{l} 32g + 0(32g) \\ 16g + 0(16g) \end{array} \right\}$ 而 $\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$ 。其中(即 48g 之中)三分之二，為由硫黃生成二氧化硫氣之用，其餘三分之一的養氣，則為 SO_2 再氧化而生 SO_3 時所需者也。

前記 48g 養氣，並非純粹以養氣供給，乃係由空氣中得來。查通常空氣，太畧係由 79 容之淡氣，及 21 容之養氣所組成，今假定送入 100 Cub. m. 空氣，為焚硫之用，其中可利用之養氣量，僅不過 21 Cub. m 而已。此中 $\frac{2}{3}$ (即 14 Cub. m.)，在焚硫爐內與硫黃化合，而生同容積 (即 24 Cub. m.) 之 SO_2 氣，仍剩下 7 Cub. m. 之養氣，係混入於爐氣中，預備在後部製酸裝置內，將 SO_2 氧化成硫酸。故理論上送入 100 Cub. m. 之空氣於焚硫爐中，使其中硫黃完全燃燒，則生成之爐氣成分，當如次表所示：

SO.....	14%(vol.)
O.....	7%(vol.)
N.....	79%(vol.)

假定燃燒前後，氣體之溫度與壓力，均無變化，則由焚硫爐送入 100 cub. m. 之空氣，經過製酸裝置後，硫黃與養氣，概變成硫酸而固定，其被剩下而逃出於空中

者，僅有 79 cub. m. 之淡氣而已。

前述之養氣量，乃理論上需要的數量，實際上為使 SO_2 能在製酸裝置內，行其充分的氧化作用起見，必須加入過量之養氣乃為功。關於此項過量養氣，究以若干為最適宜，尙未有一定的見解，仍任各廠，各自為謀而已。在普通操業，對於由裝置最後部放出之廢氣，宜規定其含有 5% 的剩餘養氣為適合。為供給此項過量養氣起見，於前述 100 cub. m. 外，更須多送若干量的空氣，以便最後出去廢氣中所含氧量，適符 5% 之數。設以此多加之空氣為 x cub. m.，則其中所含有之養氣為 $\frac{21}{100}x$ cub. m.，因此而隨入之淡氣為 $\frac{79}{100}x$ cub. m.，因多送入 x cub. m. 過量空氣之故，由焚硫爐中出來之氣體，其成分變為如次：

1. SO_2 14 cub. m.
 2. O (為氧化 SO_2 之用) 7 cub. m.
 3. O (過剩量) $\frac{21}{100}x$ cub. m.
 4. N $79 + \frac{79x}{100}$ cub. m.
- 合計 100 + x cub. m.

$$79 + \frac{79x}{100} + \frac{21x}{100} = 100 + x$$

其中一二兩項成分，在裝置內，互相化合，成為硫酸而固定，其由烟通放出之廢氣，乃 3,4 兩項成分之合計，即 $(79+x)$ cub. m. (此項廢氣中之養氣量為 $\frac{21}{100}x$ cub. m.)。查最初所以多加 x cub. m. 的過量空氣者，其目的在使出去廢氣中仍含有 5% 養氣耳，因成立如下之關係：

$$79 + x : \frac{21}{100}x = 100 : 5$$

由上式求得： $x = 24.68$ cub. m.

其中 $O = \frac{21}{100}x = 5.18$ cub. m.

$$N = \frac{79}{100} \times 19.50 \text{ cub. m.}$$

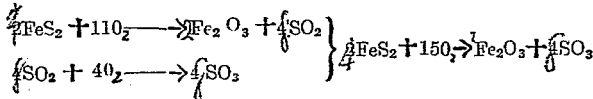
由是計算焚燒爐氣體之成分，乃如下表：

	cub. m.	%
SO ₂	14.00	11.23
O (爲氧化 SO ₂ 之用).....	7.00	5.61
O (過剩量).....	5.18	4.16
N	98.50	79.00
合計	124.68	100.00

於此可見，用硫黃爲原料，以製造硫酸時，爲供給適當量之剩餘養氣起見，爐氣含有 SO₂ 之濃度，至高不可超過 11.13 %。但實際上由焚燒爐發出之氣體，其 SO₂ 的含量，大抵均不及此數。

2. 焚燒爐氣體成分之計算

純硫化鐵礦之組成爲 FeS₂，其中含鐵 46.67%，硫黃 53.33%，假定其爲完全燃燒，則所需之空氣量，可依下式求得之：



1000 分礦石中，含有硫黃 533.3 分，所需養氣，按照上列方程式分配之，乃如次表所示：

生成 SO ₂	8 分	533.3
生成 Fe ₂ O ₃	3 分	200.0
SO ₂ → SO ₃	4 分	266.7
合計	15 分	1000.0

由是可知對於每 1000 gr. 的礦石，共需 1000 gr. 的養氣(按言之需用與鐵石同量之養氣)。但此養氣，係用空氣供給；假定送入 100 容之空氣，則其所含 21 容養氣

中 $\frac{9}{15}$ (即 4.26 容), 係為生成氧化鐵之用, 而殘留於鐵渣中 \bullet 21 容的 $\frac{8}{15}$ (即 11.2 容), 乃變為二氧化硫氣, 仍餘 $\frac{4}{15}$ (即 5.6 容) 之氧氣則混入爐氣中, 以便在後部裝置中, 生成硫酸之用,

欲燃燒礦石中 1000 gr 硫黃, 使發出氣體, 以供製造硫酸之用時, 所需養氣, 其容積可計算如次:

$$\frac{1000 \times 1000 \times 22.40}{533.3 \times 32} = 1211.4 \text{ l. (O)}$$

Handwritten calculation: $1000 \times 1000 \times \frac{22.4}{32} = 1000 \times 700 = 700000$
 $\frac{700000}{533.3} = 1312.5$

同時隨入之淡氣, 其容積則為:

$$\frac{1000 \times 1000 \times 22.40 \times 79}{533.3 \times 32 \times 21} = 4933.3 \text{ l. (N)}$$

即焙燒礦石中 1000 g 硫黃, 須供給 $1211.4 + 4933.3 = 6244.6 \text{ l.}$ 的空氣。依質量作用的定律, 除前舉方程式需要的養氣以外, 必須加入過剩量的養氣 (Excessive Oxygen), 乃能達到預期的結果。今以此過量養氣的容積為 $x \text{ l.}$ 時, 則由裝置最後部放出之廢氣, 其容積當為:

$$4933.3 + x + \frac{79}{21}x = 4923.3 + \frac{100}{21}x$$

假定此際放出廢氣中所含之氧量, 比較用硫黃為原料畧多, 即為 6.4% (vol) 時, 則

$$x = \frac{6.4}{100} \times \left(4933.3 + \frac{100}{21}x \right)$$

$$\therefore x = 454.1 \text{ l.}$$

隨 454.1 過量養氣進入之淡氣為 1708.4 l, 兩者合計等於 2162.5 l, 即為供給過量養氣所必需之空氣。

綜合上記對焙燒礦石中 1000 gr. 硫黃所必需的養氣, 及聯帶隨入之淡氣二者的容積, 結果乃如下表:

氣體	供給目的	容積(1)	小計(1)
養氣	SO ₂ 及Fe ₂ O ₃ 生成用	1311.4	1765.5
養氣	過剩	454.1	
淡氣	隨燃燒用養氣而入者	493.3	6641.7
淡氣	隨過剩養氣而入者	1708.4	
空氣	合計	8107.2	8407.2

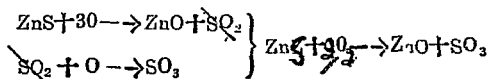
由上表所列養淡二氣的容積，以計算爐氣中各氣體的成分，即得次表。(此項計算，係對氣體的標準狀態，即 0°C 及 760 mm 時而言)。

氣體	容積(1)	爐氣成分(%)
SO ₂	699.4	8.59 ✓
養氣(SO ₂ →SO ₃)	849.6	9.87
養氣(過剩)	454.1	
淡氣(隨必需養氣進入者)	4933.3	81.54
淡氣(隨過剩養氣進入者)	1708.4	
合計	8144.9	100.00

前表所列氣體總容積 (8107.2 l) 與現表總容積 (8144.9 l)，彼此所以相差 262.3 l 者，蓋因有一部分之養氣，在焙燒中與鐵化合，生成氧化鐵(Fe₂O₃)，而固定於燒礦中。即送入 100 容積的空氣，實際上仍作氣體而存在者，僅 96.88 容積，其餘 3.12 容積，即既入於礦渣矣。由此可見，用硫鐵礦為原料，所得氣體，含有 SO₂ 成分，最高不過 8.59% (vol.)，其濃度遠不及焚硫爐發出氣體之高焉。

3. 硫鋅礦發出氣體成分之計算

純硫化鋅約含 33% 硫及 67% 鋅，燃之使發生 SO₂，以供製造硫酸之用，則其化學反應，乃如次列二式之所示：



依上式可知燃燒需要之養氣，其重量為礦中所含硫黃之二倍，即對於礦中每 1Kg 硫黃，需用 2Kg 養氣（即 $2000 \times \frac{22.4}{32} = 1398.7$ litre），其分配率如下：

生成 SO ₂ 所需之養氣	33.0	}	合計 66.0
銻氧化時所需之養氣	16.5		
SO ₂ → SO ₃ 所需之養氣	16.5		

因供給養氣，而聯帶進入之淡氣，其容積為 $1398.7 \times \frac{79}{21} = 5258$ litres，即空氣用量其為 $1398.7 + 5258 = 6656.7$ litres。今假定最後放出廢氣內，仍含有 6.4% 養氣時，則事前對此應加入之養氣，其容積(x)可由次式求得：

$$100 : 6.4 = \left(5258 + \frac{100}{21}x \right) : x,$$

$$x = \frac{6.4}{100} \left(5258 + \frac{100}{21}x \right) = 484.0 \text{ litres}.$$

故此際發生之氣體，其成分可分別計算如下：

S ₂	669.4 l		669.4 l 8.12%
O(生成 SO ₃ 之用)	349.7 l	}	833.7 l 9.69%
O(過剩)	484.0 l		
N(隨生成 SO ₂ 及 SO ₃ 之養氣而來者)	5258.0 l	}	7078.7 l 82.19%
N(隨過剩養氣而來者)	1820.7 l		
合計	8611.8 l		8611.8 l 100.00%

依上計算，可見焙燒硫銻礦時發出之氣體，其成分與焙燒硫鐵礦時所得者，並無多大之差異。但實際上焙燒銻礦時，常有一部分硫黃，變作 ZnSO₄ 而固定遺留於礦渣中。如是則不特最初視作可以利用之硫分，既見減低，而且焙燒時因需要較多空氣之故，遂致爐氣中 SO₂ 含量，常不及 6% 焉。

4. 爐氣實際成分的舉列

依上述計算方法，得知各種原料焙燒時，發出之氣體，其中 SO₂ 含量如下：

焚硫爐氣體中 SO ₂	11.23%(vol.)
硫鐵礦爐氣中 SO ₂	8.59%(vol.)

硫 鉍 礦 爐 氣 中 SO_2 8.12% (vol.)

但此為計算上所獲得的數值，實際上因焙燒反應，並不如吾人想像之簡單，且燒礦成分，亦非全屬 Fe_2O_3 或 ZnO ，有一部分常變為 $FeSCl_3$ 或 $ZnSO_4$ 等化合物，故實際焙燒時，每需要較多數量的養氣，隨之而淡氣進入量，亦比上文計算者為畧多。此外因原料性質，及焙燒工作等反常之故，致令爐氣中 SO_2 濃度，常比計算值為小，其中關係，業見前數節所述。故上記百分率，僅可視作各種爐氣中所含二氧化硫的最高濃度而已耳。

綜合實際上的紀錄，各種爐氣中 SO_2 化硫及養氣二者之含量，大畧如次表：

焙鑛裝置	SO_2 % (vol.)	養氣 % (vol.)
塊 鑛 爐	4.97-6.33	9.60-11.21
人 力 粉 礦 爐	6.03-7.02	9-10-10.00
	6.34-7.43	7.78-88.2
機 械 粉 礦 爐	4.88-7.03	8.98-10.68

Buchner 氏⁽⁸²⁾謂焙燒原料，若為瓦質的硫鉍礦時，則發出爐氣中 SO_2 含量，幾與計算值相接近，如用較次之礦，則僅得含 7-7.5% SO_2 的氣體云。

就通常操業方法言，則爐氣中 SO_2 濃度，平均宜在 7-8% 之間，最低限度，亦不可低出 6% 以下，否則難得良好的結果。至以貧鑛或雜鑛為原料者，則往往製成 5-6% SO_2 的爐氣，以供鉛室之用。但此為特別情形，非一般使用富礦，及專營硫酸事業之工廠，所能援以為例也。

依著者個人經驗，用塊礦爐焙燒含硫 48% 以上之硫鐵礦，生成氣體， SO_2 成分，常在 7% 左近，鮮有低過 6% 者。茲將梧州硫酸廠本年六月上半月礦爐作業狀況，用曲線表示於次，以供參考。第 62 圖中 (I) 為爐氣中養氣含量%，(II) 為全酸量%，(III) 為 SO_2 %，(IV) 為鑛渣中剩存硫黃的含量%。

(82) Buchner, Dinst. u. Fabrik. I. 215-257
 (83) Scheurer-Kestner, Bull. Soc. 43 p. 9, 44, p. 48

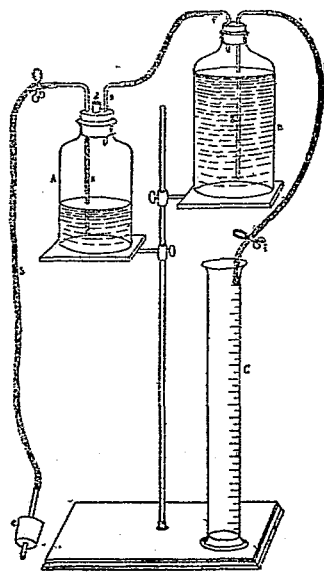
觀此可見三氧化硫的生成率，變化頗鉅，其平均值，則比較實驗所得的數值為小，又當爐氣試驗時，用苛性鈉液測定之總酸量，常大於用碘液測定的二氧化硫含量者，即因爐氣中含有少量的三氧化硫之故耳（比較前項第 62 圖 II III 兩曲線，并參照次節所述）。爐氣中之 SO_2 ，常有害於鐵造裝置，既見前述，在鉛室法工廠，當爐氣經過 Glover 塔時，其中 SO_2 ，即變為硫酸而除去。在採用接觸製酸法時，因其有變作酸霧（acid mist）化合物，而狹帶砒化之虞，故宜設法自爐氣中分離之，以免貽害於陶媒質焉。

第八節 爐氣之試驗

由於硫爐或焚礱爐發出之氣體，宜每小時，就適宜地點，測定其溫度，并採集一部分試料，施行化學的分析手續。同時並比較研究其各種成分變化上的關係，以為作業較正時的依據。試料採集的地點，雖因工廠而歧異，但普通則於建築爐房時，在熱氣通過烟道及除塵室側旁，設置數個孔口。平時用栓密閉，試驗時乃將套有膠塞之玻璃管插進，以便抽取其中之氣體，供分析之由焉。試驗項目，通常分為二氧化硫，總酸度及養氣含量之三種，茲分別述明於次：

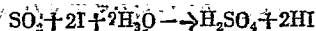
1. 二氧化硫含量之測定

此項測定，以採用 Reich 法為便，其裝置如第 63 圖所示。圖中 A 為容量 200 cc 的廣口瓶，內盛碘液及澱粉糊少許（藍色液體）。B 瓶容量宜稍大，其內盛滿 1 Liter 之水。將 c 栓聯結於氣道鐵管，依樹膠喉 h 的吸引作用，使爐氣通過 A 瓶中碘液，而入於 B 瓶，同時 B 瓶內之水即繼續經樹膠管而流集於刻度瓶 C。迨見 A 瓶內溶液藍色消失，宜即將 i Cork 緊閉，止水勿流。由流集 C 瓶中之水量，及 A 瓶中原有之碘量，即可依下式，以計算爐氣中含有



第 63 圖

SO₂ 的百分率為：



今假定 A 瓶中所盛之碘液 $\left(\frac{1}{10}N\right)$ 為 n c.c.，則與此相當之 SO₂ 為 0.0032 ngr，在 0°C. 及氣壓 760 mm. 時，其容積應為 1.114 n c.c.。如測定時之氣壓為 b mm.，水蒸氣張力為 h mm. 及溫度為 t°C 時，則 0.0032 gr SO₂ 之正確容積當為—

$$1.114n \times \frac{760}{b - \frac{h}{13.6}} (1 + 0.00365 t) \text{ c.c.}$$

今以流集於 C 瓶中之分量為 m c.c. 則由氣道取出之全部氣體，其容積為

$$m + 1.114n \times \frac{760}{b - \frac{h}{13.6}} (1 + 0.00365 t) \text{ c.c.}$$

由前兩數計算爐氣中含有 SO₂ 百分率(vol.)，乃如次：

$$\frac{1.114n \times \frac{760}{b - \frac{h}{13.6}} (1 + 0.00365 t)}{m + 1.114n \times \frac{760}{b - \frac{h}{13.6}} (1 + 0.00365 t)} \times 100 \%$$

若省去式中關於因溫度及氣壓變化而施之較準數時則成為：

$$\frac{1.114n}{m + 1.114n} \times 100 = \frac{111.4 \frac{n}{m}}{1 + 111.4 \frac{n}{m}} \%$$

普通爐氣中 SO₂ 濃度，均在 10% 以下，n 比 m 為一種小之數，上式分母中第二項 $1.114 \times \frac{n}{m}$ 幾可忽視，如是則變為： $1.114 \times \frac{n}{m} \%$ ，此即表示爐氣中所含 SO₂ 之容量百分比也。

實際試驗時，規定於 A 瓶中，每次均盛入 10 c.c. 的 $\frac{N}{10}$ (1 立中 12.7 gr. 碘) 碘液 (先溶 15-20 KI 結晶於 25 cc 水中，於此加 12.7 g 純碘，溶解後用水稀釋至 1000 cc)

• 依上述可知與此碘質相當之 SO₂，為 0.032 gr，在標準狀態時其容積 11.14 c.c.。故欲求爐氣中所含 SO₂ 之濃度，僅須將流集於 C 瓶之水的分量 m (以 c.c. 數表示者) 除

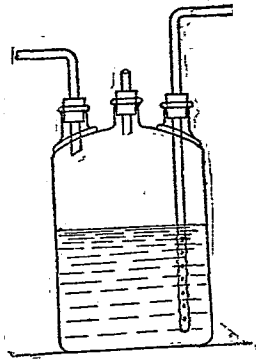
之，再以 100 乘之，便得。為避免計算手續起見，特製定下列一表，由流出水量 m，即可自表查出氣體含 SO₂ 分百的率：

(10 cc - $\frac{N}{10}$ - Iodine Solution. 0°C, 760 mm)

SO ₂ vol. %	流出水量 (cc)	SO ₂ vol. %	流出水量 (cc)	SO ₂ vol. %	流出水量 (cc)
0.1	11,173	4.1	262	8.1	127
0.2	5,581	4.2	255	8.2	125
0.3	3,717	4.3	249	8.3	124
0.4	2,785	4.4	243	8.4	122
0.5	2,226	4.5	237	8.5	120
0.6	1,853	4.6	232	8.6	119
0.7	1,587	4.7	227	8.7	117
0.8	1,387	3.8	222	8.8	116
0.9	1,231	4.9	217	8.9	114
1.0	1,107	5.0	202	9.0	113
1.1	1,006	5.1	208	9.1	112
1.2	921	5.2	204	9.2	110
1.3	849	5.3	200	9.3	109
1.4	788	5.4	196	9.4	108
1.5	734	5.5	192	9.5	107
1.6	686	5.6	189	9.6	105
1.7	647	5.7	185	9.7	104
1.8	610	5.8	182	9.8	103
1.9	577	5.9	178	9.9	102
2.0	546	6.0	175	10.0	101
2.1	521	6.1	172	10.1	99.6
2.2	497	6.2	169	10.2	98.5
2.3	475	6.3	166	10.3	97.4
2.4	455	6.4	164	10.4	96.4
2.5	436	6.5	161	10.5	96.4
2.6	419	6.6	158	10.6	94.3
2.7	403	6.7	156	10.7	93.3
2.8	388	6.8	153	10.8	92.3
2.9	374	6.9	151	10.9	91.4
3.0	362	7.0	149	11.0	90.5
3.1	250	7.1	146	11.1	89.6
3.2	338	7.2	144	11.2	88.7
3.3	328	7.3	142	11.3	87.8
3.4	318	7.4	140	11.4	86.9
3.5	308	7.5	138	11.5	86.1
3.6	293	7.6	136	11.6	85.2
3.7	291	7.7	134	11.7	84.4
3.8	283	7.8	132	11.8	83.6
3.9	276	7.9	130	11.9	82.8
4.0	268	8.0	129	12.0	82.0

2. 總酸量($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$)之測定

前述 Reich 法，僅對爐氣中 SO_2 成分，施行測定，至其中混在之 SO_3 一物，尙未顧慮及之，若欲測知氣體中的總酸量(Total acidity)，宜將前法畧為變更。此際所用之吸收瓶，宜以第 64 圖所示之三口瓶(Wolf bottle)替代。此瓶容積，約為 400 cc，於此入 $\frac{n}{10}$ 苛性鈉液 10 cc 及蒸溜水 230 cc。另滴加 Phenolphthaleine 液，使溶液呈現赤色。嗣依前述方法，與吸引瓶 B 連結，以抽吸焚燒爐氣體，使之自右側導入管之下端小孔，潛泡於試藥中，不時加以攪盪，至溶液赤色消失為止。至好在吸收瓶底，襯置白紙一枚，以便觀察液色消失之模樣。由流集於刻度筒中水所占之 cc 數，自前表查出之總酸量，為全部換算作 SO_2 之百分率焉。據實際試驗的結果，獲知用此法測出之總酸量，常大於前述用碘液所測定之 SO_2 量，即用重量分析法測定，結果亦屬相符。(參照 62 圖曲線)。此蓋因氣體中含有少量之三氧化硫，故總酸量必較單獨的 SO_2 分量為高也。



第 64 圖

3. 養氣之測定

焚燒爐或焚硫爐氣體中所含之養氣，可用 Orsat 或 Lindemann 裝置，以焦性酸食子酸的鹼性溶液(Alkaline Solution of pyrogalllic acid)或黃磷為吸收劑以測定之。裝置及手續，均見下文廢氣試驗欄中，此際恕不另述。

第九節 燒鑛試驗法

1. 燒鑛試料採集法

在焙燒塊鑛的工廠，宜按爐準備大小兩個鐵箱，並編列號數，以免混淆。小者安放在各爐頂上，於每次出灰時，採取一部分燒鑛，入於其中，既畢乃將其送往化驗室，並移貯於該爐相當之大鐵箱。俟經過一定時間(每日，或隔日又或一週)後，乃集合各大箱所貯燒鑛於一處，用四分法(Quatering)酌取其中之一部而粗碎之

，再用四分法分取其適當量，在瑪璃乳鉢中，研至極幼，作為試料可也，在採用機
 械粉礦爐時，亦應接爐，并依照一定時間，採集平均成分之燒礦，作為試料。

2. 燒礦試驗法

由焚礦爐出來之硫鐵礦渣 (Cinder)，其主要成分，為氧化鐵，此外則有硫黃，
 銅，硅酸，鈣，鐵等化合物，茲記其分析方法如下：

(a) 水分 取兩個試料，每重 250g，在 100°C 乾燥 5 小時之久。置 Desiccator
 中放冷後，權取其減量。以其平均值，為試料中之水分可也。

(b) 硫黃分 取試料 0.5 g，溶解於 30 cc 王水中，然後依硫化鐵中硫黃定量法
 行之可也。若欲迅速的決定燒礦中硫分，則以用 Lunge and Stierlin 法為簡便。法先
 取純度既知之 NaHCO_3 2g 入於銀製坩堝內，次將燒礦末 3.207 g 及氯酸鉀 2 g 混加其
 中。攪勻後，先徐熱 30 分鐘，次亦熱 30 分鐘，至內容物成為將融而未全融之狀態。
 隨即息火，將其移置磁皿中，以水洗滌後，并加入 25 cc 中性飽和食鹽水（不含氯
 化鎂）煮沸之，俾生或之氧化鐵易於濾別。濾過後，取其濾液，加數滴 Methyl
 Orange 為指示藥，用規定鹽酸（每 1 cc 與 0.0530g $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.01603$ g S 相當）滴定
 其鹽基度。今假設對於中和 2 gr NaHCO_3 所需之 N/1 HCl 的 cc 數為 A，及上述逆滴
 定時之消費數為 B cc，則燒礦中硫黃百分率，應為 $\frac{A-B}{2}$ 。若用以滴定之鹽酸，其
 濃度為 N/5 時，則硫黃百分率為 $\frac{A-B}{10}$ 。

(c) 銅 取試料 1 g，溶解於 30 cc 王水中，依照硫化鐵中銅定量法行之可也。

(d) 鐵 取試料 0.2 g，混加 5 倍量之熔融劑 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ 等量混合劑)，
 入於白金坩堝中，加熱熔融之，冷卻後，用熱水浸溶之。取其濾液，在蒸發皿中，
 加鹽酸使成酸性後，皿上覆以漏斗，蒸發乾涸之，嗣加鹽酸濕潤後，以熱水溶解之。
 濾過後，加亞莫尼亞水，使成鹼性。濾取其沈澱，充分洗滌後，以硫酸溶解之。
 用鋅末還元後，以 N/10 KMnO_4 溶液滴定之。

(e) 酸 (SiO_2) 取上述鐵定量時，用鹽酸濕潤及熱水溶浸後，剩餘之殘渣，

洗滌乾燥後，灼熱稱量之；作為 SiO_2 。

(f) 鈣 取前記經氧化鐵洗滌後之亞莫尼亞性濾液，加溫後，以草酸銨較處理之，使草酸鈣沉澱，然後依常法以測定鈣之含量可也。

第十節 硫磺燃燒率之計算

硫鐵礦經過焙燒操作後，除極少量的未燃部分外，其餘概變為氧化鐵 (Fe_2O_3)，重量約當原礦 70-80%，參見前述。因燒剩礦渣與原礦的質量各別，故礦渣的含硫率，不能直接視作原礦的含硫率。欲自原料及礦渣二者的含硫百分比，以計算硫磺燃燒率時，宜先求礦渣硫黃%，換算為在原礦時的硫黃%，然後與原料硫黃%比較而求其差數，即得燃燒硫黃對礦石的百分率焉。茲述其計算方法於次：

- 設以 a：原料中硫黃%(分析結果)
 b：礦渣中硫黃%(分析結果)
 x：礦渣硫黃對原礦的 %
 c：硫黃燃燒率(=a-x，即燃燒硫黃對原礦的%)

則 $\frac{a-x}{0.5333}$ ：燃燒礦石對原礦的百分率

$100 - \frac{a-x}{0.5333}$ ：不燃燒礦石對原礦的%

$\frac{a-x}{0.5333} \times \frac{2}{3}$ ：燒後礦石的重量% ($\because \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{FeS}_2} = \frac{2}{3}$)

因
$$\frac{x}{\left\{ \frac{a-x}{0.5333} \times \frac{2}{3} \right\} + \left\{ 100 - \frac{a-x}{0.5333} \right\}} = \frac{b}{100}$$

由是求得 $x = \frac{159.99 b - ab}{159.99 + 5b}$

$\therefore c = a - x = a - \frac{159.99 b - ab}{159.99 + 5b}$

第二編

鉛室硫酸製造法

第一章 總論

第一節 名稱之由來

鉛室製酸方法，創始於十八世紀的中葉；因其所用裝置，係以鉛室 (Lead Chamber) 為主體，故特稱為鉛室法 (Chamber process)，以便與孰近成立的接觸製酸法 (Contact process) 相區別。兩法之目的，雖均在於 SO_2 的氧化，但一則於較低溫度下，使 SO_2 ，空氣，氧化氮及水分等，在鉛室中，互相反應，以成硫酸。他則於較高溫度，藉助於特種觸媒的作用，使 SO_2 與空氣化合，成為三氧化硫，然後以 98% 硫酸吸收之，使成為濃厚硫酸者也。

鉛室法閱時既久，製造上採用裝置與手續，自不免有種種之改弦與更張，時至今日，其製酸原則——即於氧化氮存在之下，使 SO_2 與空氣及水三者起化合作用——雖仍保持不變，但設備內容，則既千差萬別。其中如塔式製酸法，及最近實行之 Raller Box 等，則竟完全廢止鉛室之採用，而以更有効力的裝置，代行其任務矣。故現今稱為鉛室法者，實有廣狹二種的涵義。後者沿用從來傳統的稱呼，專指一般以鉛室為主體的製造方法。前者所包範圍甚廣，舉凡藉助於氧化氮作用的製酸方法，靡不羅列在內，固不論其採用設備，附有鉛室與否者也。若舍棄因襲的見解，而專對製法的真義命名，則近代鉛室製酸法，實不如改稱為氧化氮法之為愈。

通常由鉛室法製成之硫酸，其濃度大抵在 $50-60^\circ\text{Be}$ 之間，接觸法酸，通例均在 98% 以上。故若專以製造 50°Be 之硫酸，以供肥料上的需要時，則以採用鉛室法為較經濟。但製造 66°Be 以上之濃厚硫酸，則以利用接觸法為便利。以上兩種製法，各自有其特殊的使命，固不能以一方面的偏見，而妄行加以軒輊者也。

第二節 鉛室製酸法的概要

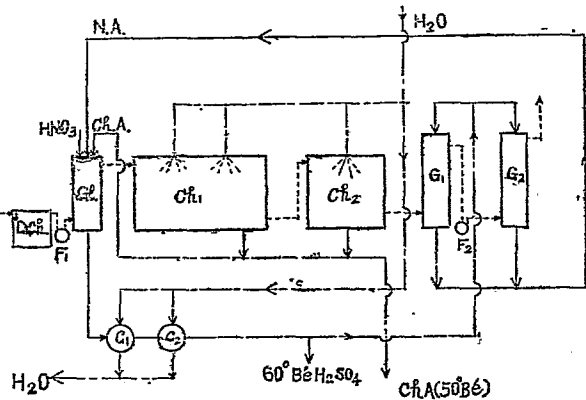
近代鉛室系 (Chamber System) 所備裝置，係由下列九個部分所組成：

1. 二氧化硫氣發生裝置——焚硫爐或焚礦爐 (Sulphur or Pyrite burners) •
2. 除塵裝置 (Dust Settling apparatus or Dust Chambers) •
3. 古老華塔 (Glover tower) 或其類似裝置 •
4. 鉛室 (Lead Chambers) 或其代替裝置 •
5. 解路撒塔 (Gay-Lussac tower) 或其類似裝置 •
6. 酸之循環裝置 (Acid Circulating apparatus) •
7. 通風裝置 (Ventilators or fans) •
8. 氧化氮補給裝置 (Apparatus for introducing the Oxides of Nitrogen) •
9. 給水裝置 (Apparatus for Supplying water) •

上舉各項，為鉛室硫酸製造上必需設置的工具，此外儲酸池，及各種附屬裝置，如加強效率用之反應塔 (Reaction tower)，與保障作業用之調整器 (Regulator) 等，則往往因設計者之意見而不同，至採用與否，亦宜按實際情形以為定。

第 65 圖表

示通常鉛室系的配置狀況。圖中 B 為焚礦爐，D. Ch 為除塵室，G₁ 為古老華塔，Ch₁ 及 Ch₂ 為兩間鉛室，G₁ 及 G₂ 為兩基解路撒塔，F₁ 及 F₂ 為前後兩具運氣機，



第 65 圖

C₁ 及 C₂ 為循環酸冷却器，又點線表示氣體的進路，實線則表示酸液及水的循環途徑。

由焚硫爐出來之氣體，通常含有 6—7% SO_2 ，9—11% 養氣，及 0.5% 以下之 SO_3 。前二者的成分，因原料的種類，及焙燒裝置的構造而不一定，參見前述。至隨氣體飛出之礦塵，宜先令通過除塵室，以脫離清除之。自塵室引出之熱氣，最初入於古老華塔，達塔口時，氣體溫度，仍在 400—500°C 左右；由塔下側管進入，經塔中填料(Packing)間隙而上昇。途中遇由塔頂流下之含硝酸（係自 Gay-Lussac 塔引來者），及鉛室酸二者的混合物，即將其中氧化氮逐出（是謂脫硝作用，Denitration），及水分蒸發。發出之氧化氮及水蒸氣等，隨熱氣由塔頂旁管導出，而入於鉛室中。混合氣體，在出離塔頂時，溫度既降至 90—100°C 附近。在塔中生成之硫酸（通稱為古老華酸），其濃度約 60°Be'，溫度 90—150°C，宜先導經冷卻器，將其溫度降低至 30°C 左右，乃流注於貯酸槽。此項硫酸，大部分用抽酸機送往解路撒塔，為吸收廢氣中氧化氮之用；其剩餘部分，即屬製品。

鉛室中需要之氧化氮，大半由前運流注於古老華塔之含硝酸供給，至其損失數量補充方法，則有種種之不同。當時多於焚硫爐及古老華塔中間，安設硝石鍋（Nitre pot），注入硫酸及智利硝於其中，當高熱爐氣經過其上時，即發生氧化氮氣而混入於古老華塔。現則多數改用硝酸為原料，自古老華塔頂注加，抑或採用亞莫尼亞氧化裝置，以補償鉛室系中氧化氮之損失。

鉛室個數，因產量之大小而不同，大抵一系鉛室，其數目少則一箇，多則有至 20 個者，但普通則以 2—6 個為最適合，自古老華塔進入鉛室之混合氣體，遇由室頂洒下之水花（Sprayer），即發生化學反應，變成酸霧，而漸次沈積於鉛室底盤（Pan）中。當氣體順次經過各個鉛室時，其中大部分 SO_2 ，既變為硫酸，迨由最後一室逸出時， SO_2 含量，乃減至 0.1% 以下。氧化氮至此，亦概變為 N_2O_5 。為使氧化氮類容易在解路撒塔內收回起見，則氣體之 SO_2 ，在鉛室系內，實有令其低出 0.1% 之必要。但仍須保持 0.02% 以上之 SO_2 於氣體中，俾減輕氧化氮類侵害鉛板之作用。供給於鉛室的水量，以能生成 50°Be' 之硫酸為適度。若生成之硫酸，較此更濃，則有吸收氧化氮，而令硝石消耗量增長之虞。硫酸之生成，係一發熱反應，其熱

量之大部分，專待鉛室周壁而放散，故鉛室宜設置於空氣流通之處，以免熱量蘊蓄而不洩。氣體在室內，溫度漸次降低，當其被導出時，較諸外界大氣溫度，不過僅高 10° — 20°C 而已耳。

由鉛室出來之氣體，大部分係由淡養二氣，及氧化氮類所構成，經過鉛製長導管，而入於解路撒塔。此塔的作用，在於收回貴重原料之氧化氮類。自塔頂淋注由古老華塔引來之 60°Be 冷硫酸，俾與前項氣體，作充分的接觸，以吸奪其中 85 — 90% 的 N_2O_5 。生成之含硝硫酸 (Nitrose or Nitrous Vitriol) 約含 1 — 2% N_2O_5 ，先入於貯槽，然後用抽酸機送至古老華塔頂，為淋注該塔之用。至氧化氮之完全收回，在事實有所難能，因如是則所需之設備費甚鉅，且恐得不償失故也。

一般工廠，均將古老華塔及解路撒塔二者，配置於同一所在，以便將流出之酸，交相流注，循環往復而不已。在規模較大之工廠，則因循環酸量（數倍於工廠產量）甚鉅之故，往往附設二基以上之 Gay-Lussac 塔，以利進行。此外附屬設備，如冷卻槽 (Cooler)，貯酸槽 (Acid tank)，抽酸機 (Acid pump) 及分配器 (Acid distributor) 等，均應依式配置，不能有一或缺者也。

解路撒塔為鉛室系的最後部分，製酸工程，至此業既告一段落，由此逸出之氣體，約含 94.96% 的淡氣，與 4 — 6% 的發氣，以及其他化合物 (SO_2 , SO_3 等) 的微量，既成為無用之廢氣 (Waste gas)。因其中酸量（全部換算為 SO_3 ，應在 5gl Cub.m. 以下）不多，不致有害於外界之動植物，故可由烟道放散於空中焉。

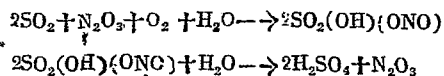
至裝置內氣體的運行，有利用烟通的作用者，亦有藉助於如第 65 圖所示之運氣機 F 者，要以能獲得順當作業為主旨。

集積於鉛室底盤的硫酸，其濃度約在 60 — 65% 之間，除直接供給肥料製造用外，亦可再行濃縮，使分別成為 78% 或 96% 的濃硫酸，以應各方面之需求。

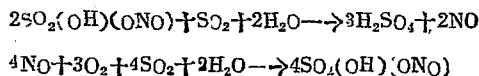
通常二氧化硫在鉛室系中變化率，約在 90% 以上，如設計妥善，管理得法，則其變化率，可望增至 95 — 98% 前後云。

鉛室內的化學作用，頗為複雜，但大致係先生成亞硝基硫酸 (Nitrosyl sulphuric

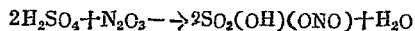
acid), 過由室頂洒下之火花, 即分解而成硫酸, 并漸次洗降於底盤:



在古老華塔及鉛室前部的溫度較高, 生成之亞硝基硫酸, 遇多量之 SO_2 及水蒸氣, 即行分解, 同時並因過剩氮氣之存在, 復與 SO_2 結合而成亞硝基硫酸, 如斯循環作用, 故反應至為旺盛:



至解路撒塔之功用, 則係於過剩氮氣存在下, 以冷濃硫酸吸收氧化氮類, 而生成含硝硫酸者也:



第二章 鉛室

第一節 概說

鉛室(Lead Chamber)為鉛室製酸方法上最重要的部分,業見前述,其位置通常介在古老華塔及解路撒塔二者之間。目的在使由古老華路引來之混合氣體(SO_2 , NO_2 , O , N 及水分等),能於此滯留 1—2 小時之久,以行其充分的化學作用。由此可見,鉛室須具備相當的容積,以便容納及處理數量龐大之氣體,而反應中生成之酸液,亦必需設法將其收貯焉。又硫酸生成時,係一發熱反應,混合氣體的溫度,宜常保持在 $100^\circ C$ 以下,俾利工作之進行。故室之構築方式,及所用材料,均應撰擇妥當,以便將室內發生之熱量,能不絕的依輻射作用(Radiation)以驅除揮散焉。

根據多年實地上的經驗,得知上記各項目的,欲使其于可能範圍內,充分達到時,則應於裝置的構造方法,建設材料,及內部容積等等,撰配適當乃為功。

鉛板具備種種優越的性質,故常用為構造鉛室法各項裝置的主要材料。在各種金屬材料中,鉛價比較的低廉,對酸的抵抗力大,且性質柔軟,而容易製作種種的形狀。各板間鐸駁,頗為容易,取口亦甚堅固而密實,故不致有洩漏氣體或液體之虞。鉛板為熱的真導體,故對於氣體反應熱的放散,亦甚適合。惟其唯一缺點,則在於比重之過大,及抗伸強(Tensile strength)之過小。因此之故,各項鉛造裝置,均須另用骨架(Frame)以支撐扶助之,方能保持其固有的形狀,而安全穩立於一定的位置焉。

第二節 鉛室建造用材料

構造鉛室的材料,除鉛板外,尚需木材,鑄鐵或鋼鐵等種種材料,茲分述之基次:

1. 鉛板(Sheet lead)

鉛室構造用鉛板,須用質分最純者(Chemical pure),否則易為硫酸所作用,而不克持久。鉛之製鍊,從來有 Pattinson 及 Parkes 二種方法之不同,就中以前一法製成之純軟鉛板的需要為最廣。因用前法,以行精練時,無使用銻之必要,製成鉛板,不致含有銻質,故為各方所樂用。就一般言,鉛質愈純,其抵抗侵蝕的力量亦愈

大。錫之存在，常促使化學作用的進行，錫則有令鉛的融點降低之虞。茲將 Pattinson 及 Parkes 兩法製成鉛質的成分，表出一例子下⁽⁸⁴⁾：

	Sb	Cu	Fe	Zn	Bi	Ag	Pb (差 數)
Pattinson 鉛	0.0050	0.0020	0.0100	0	0.0005	0.0008	99.9×17
Parkes 鉛	0.0005	0.0008	0.0020	0.0010	0.0150	0.0007	99.9×00

錫與銅均使鉛質增硬，致不適於鉛室的構造，鉛之抗伸強，鮮有超過 1ton/Sq. inch 以止者，實為構築化學工廠所用材料中之最小者。但鉛之用途，並不因是而減少，因凡受力之處，均可另用特別方法以支撐之。

近來鉛質，有用電解法以精鍊者，其成分自較普通鉛質為更純粹。茲將普通市場上出售之澳洲鉛(I)，加拿大鉛(II)及加州鉛(III)等平均成分，表示如次：

	Pb	Ag	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Bi	Cd
I. B.H.A.S.	99.9697	0.0011	0.0022	0.0052	trace	0.0130	trace	0.0026	0.0056
II. Tadanac	99.9940	0.0005	0.0019	0.0017	0.0008	0.0007	0.0004	0.0012	—
III. Selby	99.9655	0.0013	0.0014	0.0042	trace	0.0140	trace	0.0077	0.0056

工業上使用鉛板，其厚薄通常係依照英國習慣，以每平方呎所有的重量(磅數)表出之。例如謂 5 lb 鉛板，係指 1 Sq ft 面積上，有 5lb 的重量之鉛板，即厚 2.435 mm 的鉛板而言。茲將硫酸工廠用鉛板的厚薄與重量上的關係，舉示於次：

重 量		厚 薄 (mm)	重 量		厚 薄 (mm)
lb/ft ²	kg/m ²		lb/ft ²	kg/m ²	
5	24.35	2.435	10	48.7	4.26
6	29.22	2.922	12	58.5	5.13
7	34.00	3.400	16	78.0	6.84
8	39.00	3.900	24	117.0	10.50
9	43.80	4.380	36	175.0	15.40

(84) Parrish, Sulphuric Acid Reaction Chamber. p. 31.

鉛室築造用的鉛板，英例以用 6 lb 者為普通，在較狹窄的部位，以及溫度較高之處，如第一室及各室頂部，則往往有採用 7 lb 鉛板者。美國鉛室，四周用 6-10 lb 鉛板，底盤則用 8 或 10 lb 鉛板築造云⁽⁸⁵⁾，

鉛板濶度，隨鍊鉛廠輾轉 (Roller) 的大小而歧異，通常分為 7', 7.5' 及 9.5' 的三種，但亦可依需要家的要求，製成種種濶度的鉛板以供用。至其長度則並無一定之限制，普通多捲疊成筒狀，外裹麻包，以利運輸。

欲知鉛板之適用與否，宜依下記三種方法試驗之：

(a) 對鉛室作用的試驗 懸一 4cm 四方的鉛片于第二室內近頂之處，此室溫度平均在 76°C 前後。測定最初一日，及以後六日間失去的重量，以計算及比較其在 1cm² 面積上損失的 mg 數。

(b) 對古老華酸侵蝕的試驗 (The Glover acid test) 以玻璃棒垂懸 5 cm 四方的鉛片一塊於古老華塔酸流出箱中，酸之溫度，在 150°C 左右。經過 24 小時後，提出放乾，權取其減量，既畢乃浸入酸中，如是者更經六日之久，乃再取出而權秤之。自此以後，再浸一星期或二星期，以測定其失去的重量，然後依計算方法，求出其在每平方 cm 面積上失去的 mg 數可也。當計算鉛板表面積時，宜綜合六個方向的表面積，及穿掛玻璃棒的小孔面積之和，以符實際。

(c) 崩潰試驗 (The flush test) 取一長 2 cm，濶 1 cm 的鉛片，浸置於 96% 的濃硫酸中，徐徐加熱，務使其溫度一小時內，升高至 300°C 為度，換言之，即每分鐘溫度升高 4.5°C。在此操作中，宜留心觀察鉛板的動靜，尤以將近崩潰溫度時為最要注意。所謂崩潰點 (Flash Point) 者，係指鉛板忽然溶化為硫酸鉛時的溫度而言。此際作用劇烈，故宜移開煤氣燈，以免酸液之沸騰而噴溢。

上述三次試驗中，以為首一項為最可靠，因由是可以鑑定鉛板之適宜于構築鉛室與否也。b c 兩項，係對於撰擇古老華塔及濃酸裝置用鉛板時適用的方法。在行 a 項試驗時，若繼續經過數個星期以後，將其損失重量，平均計算，每 1 cm² 面積上，

(85) D. J. Wolf and Larrison, American Sulphuric Acid Practice p. 102.

每日的損失量，在最純真的鉛板時，應在 4 mg 以下。

鉛板試驗方法，除上記化學的試驗法以外，尚有所謂物理的試驗法。鉛之機械的性質雖弱，但具有高度的軟性，彈性及延展性，相當純真的鉛板，可由蒸練鉛工，作造成任意彎曲的形狀。凡含有錫及銅的硬鉛，在加工中，容易發見其缺點。此法雖非完全可靠，但與賣家所附之性質表，彼此互相對照，亦可以窺見其大概矣。

鉛室鉛板之毀壞，往往甚因於操作失當時所生之硝酸侵蝕的作用。在往昔使用水蒸氣的鉛室，則位在水汽入口近傍的鉛板，經過數年以後，常見其劇烈損壞焉。此外尚有原因不甚明瞭的侵蝕作用，仍有待於技術家的充分研究者。混合氣體之侵害作用，在操業得法之鉛室，其程度並不劇烈。惟鉛室四周浸入底盤酸液中的部分，往往二三年後，即行毀壞；又室頂鉛板，則多在五六年後開始毀壞焉。凡此皆為操業失當所誘致的結果，在管理得法之工廠，其鉛室決不若是之迅速損壞也。

2. 木材 (Timber)

各項松杉 (Pine timber)，均可用以構造鉛室的外骨 (Frame)。松木較易乾燥，但使用不甚成熟的木材，往往發生收縮及彎曲的弊端，就中尤以接近溫暖所在者為更甚。

最常用的松材為紅松 (Red pine)，其次則檜材 (Spruce) 及黃松，(yellow pine)，亦間有使用。在接近溫熱的部位，則以採用白松 (White pine) 為較適當，因不如紅松之易起彎曲故也。茲將各種重要松材之機械的性質，表列如次，以資查考：

木 材	比重	lb/ft ³	抗伸強 (ton/in ²)	Crushing Strain	Breaking wt.	彈性 係數
脂松 (Pitch pine)	0.54	34	5.1	4.0	3.5	—
檜 木	0.46	29	5.5	3.0	4.9	714
紅 松	0.55	35	5.1	2.6	4.0	750
黃 松	0.50	31	6.3	3.6	4.5	728
白 松	0.39	25	5.1	2.2	3.1	600

第三節 鉛室的基礎工事與骨架

1. 基礎工事 (Foundation) 及廠房 (Building)

建造鉛室的地面，宜預先檢查其泥土性質，是否佳良。於土性浮實不均的所在，建設鉛室，則久後必不免有傾側現象的發生，將令製酸工作，倍感困難。若土與礫土，泥質堅實，最宜於建造鉛室；砂土及粘土次之；白堊土最壞，因恐為酸所侵害故也。酸之侵蝕作用，即於粘土，亦難全免，故最好在建立鉛室前，先軟地面，鋪布瀝青一層，以防不測。

鉛室通常，均建立於一座樓棚的上面，除 Falding 式鉛室外鮮有就地面直接建造者，因如是，則鉛室底盤，雖偶然洩漏，亦容易察知其在，而立予修理。而且建離地面若干尺，對於全體裝置的通風上，亦甚有神益。故常不惜經費，先於地面建造一座高約 2—4 m 的樓棚，然後於其上，構築鉛室。樓棚下部，可用為安設貯酸槽及抽酸機等場所，亦不致有所廢置焉。

鉛室基礎工事，務必力求堅固，自不待言。承受鉛室樓棚的基臺，其下端應直鑿岩石的堅岩。若遇新填地基，浮土太多時，則可依照普通方法，先行打樁，然後就適宜樁位，堅立柱臺可也。

柱臺可用木磚石鐵或鐵筋混凝土等材料構造。在較高樓棚，則有以左右兩道長牆為基臺者，但需要磚料頗多。如高度逾 8 m 以上時，則反不若改用鐵柱或鉄筋混凝土柱之堅固而省費矣。柱料中以木材磚料二者之需費為較廉，石材之採用，僅限於局部的。在鋼鐵工業發達之國家，輒近既漸有採用鐵柱為基臺之趨勢。木柱宜用 10 吋方角以上者，就中以一般船舶用之美國產脂松及黃松二者為最佳。柱之大小，及其距離濶度，宜按其所受重量（每平方呎所受重量，大約為 150 lb，其中硫酸占 120 lb 之多），及構造方法而決定。通常柱高 10—13 呎時，兩柱相距，以 10 呎前後為適度，最濶亦不可超出 13 呎以上。柱之下端，宜插入石臺窩中，以免直接為濕氣或酸液侵害。木柱因不克持久，故在近今大規模鉛室，鮮有採用為主要基臺者。

磚柱比較常用，高度可達 11' 以上，斷面至少為 18" 丁方，但以 24" 者為安全。磚柱不能耐酸，此為其唯一缺點。若預先用 Tar 油浸潤，則砌築甚形困難，反不如在築妥後，就其外面，塗飾 Tar 油之為愈也。在高度逾 20' 以上之基臺，則有混用磚柱及木柱者，即外側兩行柱用磚料築造，而中間一道，則用木柱為基臺。

英國大規模工廠，多數採用鐵料為基臺，價雖不菲，但頗持久，高度可達 30'-36' 左右。鐵柱斷面為 H 形或十字形。在 20'-24' 長的鐵柱，其底部宜有 12" 徑。

柱臺堅立位置，應適當鉛室兩旁支架之下。如鉛室闊度超過 20' 以上時，則宜於中央位置，再添設一列柱臺，以資鞏固。於前述基臺之上，架設樑木 (Sleeper)，在鉛室高度 20' 及柱臺距離 20' 時，樑之斷面，以 14"×6" 為適合；如柱臺相距僅 10'-13' 時，則用較小之樑 (12"×6")，亦無妨礙。在此項樑木上面，更就直角方向，安設橫樑 (Cross joist)，其上復設棚樑 (Floorjoist)，然後就此鋪造 $1\frac{1}{4}$ " 厚之樓板。棚板 (Floor) 全面宜順水平，有時或造作疏格棚板，以利樓上下空氣之流通。

英國地方，因氣候變化較少，故其鉛室多屬露天建築，即任令鉛室頂蓋，曝露於天日之下，僅於其四周，設置相當高度之圍牆，以資環繞保護之用而已。但此為英國各廠獨有之習慣，其餘各國之鉛室，通例均覆以上蓋，以避風雪雨露之侵凌。上蓋之設置與否，要視地方氣候變化情況如何以為斷，唯在可能範圍以內，務以設置上蓋為得策。蓋如是不獨可防暴風之意外，而且鉛室溫度，不致因外界氣溫，而受劇烈之影響，此於製酸操作上，裨益尤非淺鮮也。

近代新式鉛室，多建有宏廠上蓋，以資庇覆，所用材料，以磚料鐵材或鐵筋混凝土等為普通。構造以堅固通氣為原則，四圍磚牆，離開鉛室側壁若干尺，並宜多開窗戶，或砌成疏格，以利空氣之流通，冀收冷卻之效果。

英國 Liverpool 地方 Chemical Co. 設計之鉛室廠房，全部用鋼材構成。據其宣稱，比較往昔木材組織，有下舉利點：(1) 火災及保險費完全免去，(2) 因上蓋重量較小，故所要基礎工事，可以節省，(3) 堅固耐久，可安設高聳鉛室於其中。

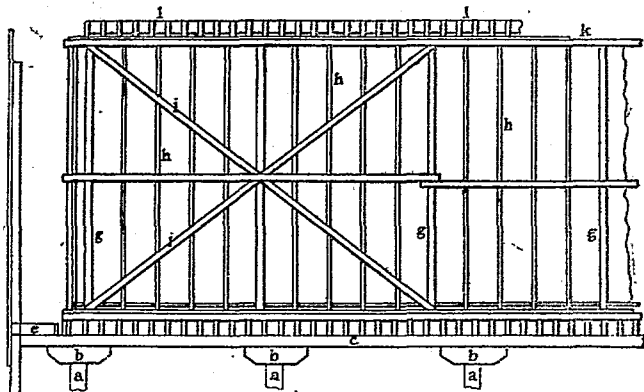
故對同一產量，需要較少之地基。

2. 鉛室骨架(Frame work of Lead Chamber)

鉛室本體，雖由鉛板鑄成，但因鉛質過於柔軟，僅賴鉛板的自身，不克保持其應有的形狀。故必須先用木料或鐵料，造成一個外骨，以便將鉛室四圍及頂上各鉛板，分別支架及釘着於其上，以資鞏固。

支撐鉛室之外骨，若用木料構造時，則宜將其豎立在樓棚上面。每一邊的外骨，均有上下兩支之橫木，並就垂直方向，配置適當數目之木柱，以便釘附帶鉤，(Straps) 支懸鉛板。各垂直木柱，除於上下兩端插入橫木中外，有時或再用數道水平橫木，及對角線方向的支木，以聯結鞏固之。上下橫木，在 20' 以上的鉛室時，其斷面宜為 6" 的丁方。垂直木柱的斷面，以 6"×4" 為適合，兩柱相距在 40"—48" 之間者，宜於上下每隔 4'—5' 處，再用橫木支聯之。

第 66 圖為
Falding⁽⁸⁶⁾ 氏設
計之鉛室骨架的
側面，全部用木
料組織，其構造
大致採用英國的
方式，圖中 a 為
14"×14" 的基柱
(Pillar) b 為
14"×14"×5' 的



第 66 圖

壁肩木 (Corbel), c 為 14"×14" 的橫枕木 (Stringer), d 為 3"×15" 的托樑 (joist), 兩樑相距 16"。e 為走廊樓板 (Gangway floor)。f 為骨架下部的橫木 (Sill), 斷面 6"×10"。g 與 h 均為直柱, 斷面各為 6"×6" 與 6"×2", 兩柱間相距各 33"。i

(86) Falding, Mineral Ind, 7, p. 679.

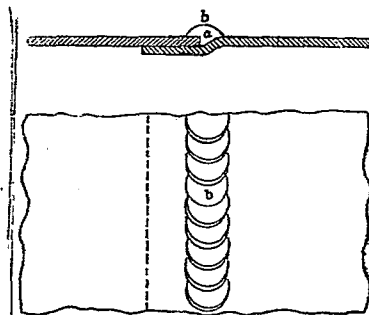
爲對角線方向的支木 (Bracing)，斷面 $6'' \times 2''$ 。k 爲上方橫木，大小與 f 相同。l 爲頂部懸樑 (Top Joist)，斷面 $3'' \times 5''$ ，各樑相距 $14'$ 。

骨架宜稍寬濶，俾鉛室側板，能完全露於空氣中，以達迅速冷却之目的。構造骨架之木材，既見前節所述，如欲節省建設費，則改用紅木 (Red wood) 亦無不可。木料構成之骨架，宜用耐酸劑如 lime wash 之類塗飾之，以防腐蝕。Tar 油雖能防酸，但不耐火。

鉛室骨架，近來漸有採用鐵料組織的趨勢，尤以大規模的鉛室工廠爲然。因體積龐大之鉛室，殊不易以通常木材骨架支撐之，縱令可能，亦必煞費苦心矣。即在小規模的鉛室，爲耐久及防火起見，亦常有採用鐵料爲骨架者。此種骨架，其構造方法，亦可準照上述方法行之。所用鐵料，以角鐵 (Angle iron) 爲最普通，垂直柱有時可用工字鐵 (I beam)，橫樑或有用槽鐵 (Channel) 者。頂部則用工字鐵或背合槽鐵，橫跨於兩側頂樑之間，再沿鉛室長軸方向，架設數多背合小角鐵，以便支撐鉛室天頂面上之帶鉤 (Strap)。

第四節 錫鉛法 (Lead burning)

通常市場上發售之鉛板，其厚度僅在 $7'-9'$ 之間，既見前述，故欲由此種鉛板以構造氣密的鉛室，非賴錫駁方法不爲功。在鉛室創建初期，係採用通常的鐵錫法 (Soft Soldering)，但易爲硫酸所侵害，而不克持久。自 1838 年比利時人 Debassaynes de Richmond 氏發明氫氧焰吹管法 (Oxyhydrogen flame blowpipe) 以來，鉛板



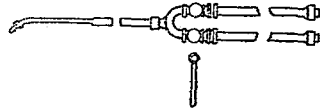
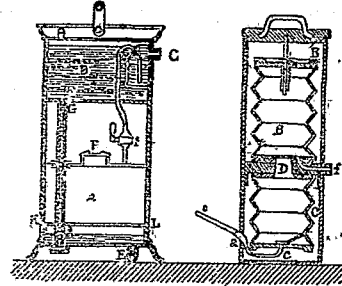
第 67 圖

之錫駁，乃改用鉛之自身爲錫接劑 (Autogenous Soldering)。鉛板兩方錫接處，宜先用刨鉤 (Shave hook) 括淨其污垢及隙鉛，然後用壓縮空氣與氫氣 (或其他適當氣體) 燃燒所得之高熱火焰灼熱之，使其融熔，同時另以一枝鉛條先端的融鉛，滴落接續

之上(第 67 圖 b)；隨即將吹管火燭移開，使之凝結。如斯逐一加熱以行銲接，結果可成爲一種鱗狀的接縫，如第 67 圖所示的情狀。銲接工作良好時，銲口反較原有鉛板爲更厚，故其強度與耐久力，均頗有可觀。但銲口若凹凸不齊整時，則日久積集外物於其中，將令鉛板因之而受害。

銲鉛需要之工具有三，茲特分述如次：

(a) 氫氣發生器(Plumbers Machine) 垂直剖面如第 68 圖的左方所示；其構造原則，大致與通常實驗室習見之 Kipp 裝置相同。圖中 D 爲硫酸注入口，F 爲鋅磚(Spalter) 投入口，E 爲廢液流出口，硫酸在 B 室，經由 C 管流下 A 室中，與在 KL 假底上之鋅磚相作用。發生之氫氣，經由 f 嘴，自 C 管用長樹膠管，導往所要地點以供用。此際所用之硫酸，不可以鹽酸替代，因後者不能持久，而且發出氣體的气味，殊令工作者難受故也。



第 68 圖

(b) 鼓風機(Bellow) 第 68 圖右方所示者，爲手搖鼓風機的構造。依 oac 槓杆的作用，使 C 上下移動，空氣乃自 D 經過，而集合於 B；旋繼續由 f 管導出。此項器具，以輕便及易於運搬者爲佳良。

(c) 氧燭吹管(Blow pipe) 其形狀如第 68 圖下方所示。左側爲氫氧燭火咀，右側兩支管分別，用樹膠喉連結於氫氣發生器及鼓風機，其上附有旋嘴，可任意加減氣體進入量，以成爲適宜的火燭。此際不宜用氧化燭(Oxidizing flame)，以防鉛質之損傷。

銲鉛工作(Lead-burning)，須有相當訓練的鉛工(Plumber)，方克勝任。吹管火燭與鉛接觸時間宜有一定。灼熱過久，則鉛質流失，縫口凝成凹陷狀；太速則銲接不能完全，均非所宜。其間斟酌損益，全賴經驗及熟練，以行判斷焉。

當兩塊鉛板銲接時，宜將其接口交互重疊 20-40mm 左右(參照第 67 圖)，以便在吹管火焰灼熱後，可以互相鑄結而接合。鉛板之銲接，務竭力避免垂直方向的工作，因手續較為困難，且所得結果，亦不若通常水平銲接時之佳良。如不得已須行垂直銲接時，則應從下方銲起，逐漸向上方進行，庶可免融鉛之流落。銲接工作之快慢，與銲工技術，鉛板厚薄及銲接方向等，均有關係。如以同一銲工，銲接 6lb 鉛板，一小時內，在水平方向工作時，雖可達 7-10m 的長度，但在垂直銲接時，則僅 3-6m 而已云⁽⁸⁷⁾。

現今市場上，頗多壓縮氣體出售，如直接購入盛有 20-100cub ft，壓縮空氣筒 (Cylinder)，以行銲接時，則可省去鼓風機之使用。若更以壓縮氫氣代替一般氫氣發生器時，則不但可減輕銲工之危害，而且費用亦較為節省。此際如採用特別吹管，則燃燒時，並無供給壓縮空氣之必要云。

第五節 鉛室構築法

鉛室全用鉛板銲造，係由三個部分組成，即下部之底盤，四周之側壁及上部之室頂是已。鉛室全體建立於骨架之內，最先由側壁造起，依次及於室頂與底盤，茲述其方法如下：

1. 側壁 (Side or curtain)

鉛室側壁有前後左右的四幅；為減少垂直方向的銲接起見，宜於骨架內襯板上：先用木材造一平板，其面積適與鉛室側壁相等。次將捲疊鉛板解開，裁成與鉛室高度相當之長度，在平板上鋪放，用木槌打平後，乃逐一將其銲接。同時側壁支懸用之帶鉤，亦依預定部位，一一銲著於鉛板。俟整幅（如面積過大時，則分為二幅或三幅亦可）側壁銲妥時，乃將鉛板一邊，捲附於平板先端，然後用滑車掛繩，將平板及鉛壁一同扯起，倚立於預定鉛室骨架之內側。隨着手將側壁面上各列帶鉤，依法釘着或捲附於支柱上，俾側壁得垂直懸掛於骨架內。既畢乃將平板取卸，放

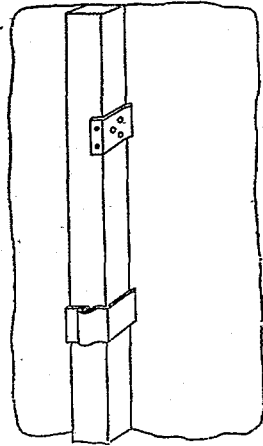
(87) Parrish, Sulphuric Acid Reaction Chamber, p. 36.

落於樓板上面，並開始鑄造其餘之側壁。俟相鄰側壁掛起後，乃將其接縫，依垂直方向，自下向上，注意鑄製。有時兩鄰接側壁，不直接鑄製，而將其離開數尺的空位；另於其前面垂懸一幅鉛板，使次第與左右兩方之側壁聯鑄，而構成一弧狀之角隅 (Rounded Corner)。此種構造，手續雖較繁雜，但比前述四方角隅 (Square corner) 則堅強多矣。

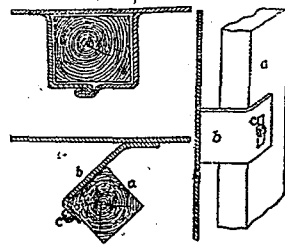
構成側壁之鉛板，有時逐將其逐一掛在骨架上方之橫木，然後照垂直方向，依次將其鑄製，并用帶鉤，支懸於骨架的木柱。此項方法，原無損於鉛室之鞏固，不過其鑄製工作，較諸上述方法，為倍形困難耳。

帶鉤 (strap) 每個高約 20cm，其長濶則宜按支柱與鉛板之距離而決定。帶鉤鑄着於鉛板上面的位置，因骨架構造方式而不同。如採用第 66 圖所示之骨架時，則帶鉤宜依垂直支柱部位而排列，其釘着於柱側情狀，如第 69 圖之上方所示。在同一行列的帶鉤，宜交互釘着於支柱的左右兩側，上下兩鉤相距約 1.2m。為使鉛板因溫度變化，而得自由伸縮起見，則其帶鉤宜採用如第 69 圖下方及第 70 圖左側上方所示之構造，將同一部位左右兩方之帶鉤，摺疊捲着於木柱之上可也。第 70 圖右方及左側下方，表示鉛室側壁與支柱，彼此離開，用帶鉤釘着的情狀。b 為帶鉤，其上有小溝，即為帽釘 (Broad-headed pin) c 釘着於支柱 a 的所在，此種構造，目的在予鉛板以伸縮的餘地，及令鉛板全面能一樣的放散熱量者也。

如支撐鉛室之骨架，除具備三數垂直主要支柱外，並配置數多水平橫木時，則

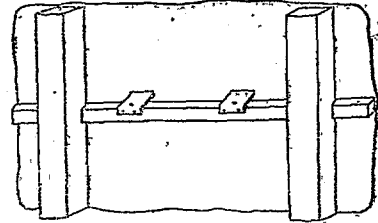


第 69 圖



第 70 圖

側壁帶鉤，宜依水平方向排列，以便釘着於各橫木之上，如第71圖所示的情狀。此際鉛板與橫木，彼此可開離至 12mm 左右。鉛板最上端，則卷纏於骨架上方的橫木，其前面與上側，並用長約 3cm 的帽釘（此項釘頭，宜預先將其浸入鎔鉛中，以便

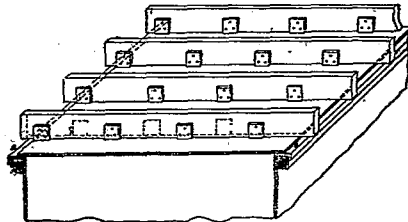


第 71 圖

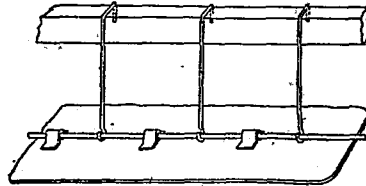
構成一層保護鉛皮，庶免酸之侵害）釘着之。此種水平帶鉤支懸法，採用頗廣，但若就鉛室變形的防止，及拉力 (Stress) 的均衡上着目，則似不如前述垂直帶鉤法之有效云^(註)。

2 室頂 (Chamber top)

鉛室四周側壁 造既畢，宜即着手於室頂之封蓋。先於室內造一活動木架，上鋪木板。高闊兩方均與鉛室相等，長向至少要能橫鋪兩幅之鉛板，以便依次施行澀取工作，室頂鉛板宜較鉛室稍寬 (75mm)，俾得與四周側壁突出邊界部分 (約 135mm) 相 接。鉛板 裝後，宜即將各列帶鉤 着，同時並釘着於骨架頂樑上，以資支持。在 20'—26' 闊之鉛室，頂樑宜有 3"—4"×16"—12" 的斷面，兩樑相距約 14"—15"。帶鉤約 17cm 四方，宜交互釘着於頂樑着兩側，各個相距約 45cm。室頂鉛板，宜離開頂樑而懸掛，以便空氣流通，易收冷却之效。第 72 圖表示鉛室頂部的構造，及側壁鉛板捲架鉤着於橫木時的情狀。有時或省去鉛室骨



第 72 圖



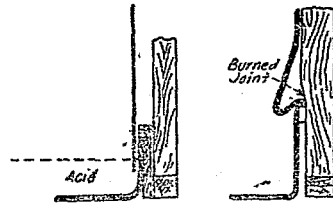
第 73 圖

(註) D. Wolf and Emerson, American Sulphuric Acid Practice, p. 105.

架的頂樑，鉛室頂蓋之支懸，改用第73圖所示的方法。即先於鉛版面上，用帶鈎緊縛一鐵枝(12mm徑)，然後再以6mm 徑的鐵枝，垂懸於廠房上蓋之棟樑。

3. 底盤(Bottom or Pan)

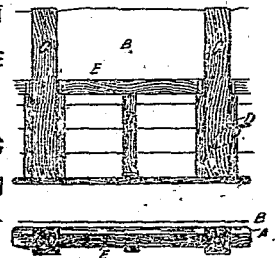
室頂封蓋完竣後，乃將活動木架拆卸，並將室內襯板掃除潔淨，隨即開始敷設底盤鉛板。底盤構造，有兩種不同的方式。其一底盤離開鉛室四周側壁，獨自構成一淺形之槽，其情形如第74圖左方所示。底



第 74 圖

盤四周，悉向上彎曲，包圍側壁 50-75 cm 之高，外側倚立於木板，或疏格木條之內面，以便保持其應有的形狀。至鉛室四周側壁的下端，普遍均離開底板約 5-10cm 左右。開工時，宜預入硫酸於底盤中，其分量以能斷絕室內外的交通為度。尚餘一種底盤的構造，則如第 74 圖的右方所示，其四周與鉛室側壁互相聯，室之全體，宛如一個密閉箱然。前一構造，為徒來製酸家所貴用，其利點在能予側壁以自由伸縮的機會，但需要鉛板較多，而且浸在酸中之側壁鉛板，頗易損壞，數年後即須修補，手續不勝其繁，故不如改用後一法之為愈。

鉛室底盤，乃室中生成酸液集積的所在，承受重量頗鉅，為防四周鉛板之崩墜起見，除倚立於骨架下部的支柱外，宜特別就其周圍，構造一堅固柵欄以撐持緊裹之。第 75 圖所示，係 Petersen 式底盤的構造法，圖中 A 為底盤鉛板，其上端反被於柵欄 E 之表面。B 為鉛室側壁之鉛板，C 為骨架支柱，D 為底盤直欄。C 與 D 可隨時自骨架拆卸焉。



第 75 圖

第五節 鉛室的形狀

通常鉛室的形狀(Shape of lead Chamber)，為一封蓋的長箱形，其水平斷面，則多作長方形，前節所述構築方法，大致係對此類長方形鉛室而言者，但近代鉛室

，除此以外，尚有多數不同的形狀，故其構造程序與手續，自亦不免有多少之歧異。茲將比較常見的鉛室形狀，舉示如次：

1. 長方形鉛室 (Oblong Chamber) 容積直接製造能力而決定，對於長濶高尺寸，亦有種種不同的見解。舊式鉛室每矮而闊，新建者則多高而狹長。
2. Falding 鉛室 水平斷面為正方形，室之高度，比其側邊，約大一倍有半。
3. Rhenania 鉛室 此為 Rhenania 工廠採用之鉛室，鉛室本身，雖與普通長方形鉛室無異，但其頂部即每隨上蓋之形狀而尖削。
4. Meyer 鉛室 或稱切線鉛室 (Tangential Chamber)，係一圓筒狀的鉛室，高度與直徑相等或比直徑為大。混合氣體，係依上部切線的方向導入，而由室底中央引出。
5. Moritz 鉛室 水平剖面，亦為通常的長方形，但其高度則較大，且室頂亦構築成半圓狀。
6. Mills-Parkard 鉛室 全體為截頭的圓錐狀，室四周設水槽，使冷水不絕自室頂流下，以減低鉛室溫度焉。

第六節 鉛室容積

鉛室總容積，與每日所焚硫量，彼此應有相當的比值，但實際上因受種種條件的影響，故頗難成立一定的標準。試就同一數量的硫黃比較，則採用硫鐵礦為原料，比諸用純硫黃時，常需容積較大的鉛室。此因焚硫爐氣體中所含 SO_2 濃度，大於焚硫爐生或的氣體，兩氣體在容積上的比值，約為 1:1.307 (燃燒純硫 1Kg 所得氣體的容積，在標準狀態時為 $\frac{100}{11.23 \times 2.86 \times 0.5} = 6.227$ Cub. m. 同樣燃燒硫鐵礦中 1Kg 硫黃所生氣體的容積，則為 $\frac{100}{8.59 \times 2.86 \times 0.5} = 8.141$ Cub. m.)。故在理論上，當各種條件完全相同時，用硫鐵礦為原料時之鉛室，其容積應比用硫黃時大加 1.307 倍。但實地作業時，因有別種補救的方法，前者容積並無如斯增大之必要。

鉛室容積，除因原料種類之不同，而起多少變化外，其他如裝置構造，硝石消耗率，通風狀況，暨操業手續等，均對之而生複雜的影響。一系鉛室的容積，除鉛室自身外，尚包含古老華，解路撒二塔，以及氣體導管等所範圍之空間。故計算時雖單就容積而言，但事實上因有上述關係，合全部鉛室系的容積計之，自然有相當的餘裕也。

硝石消耗量之多少，與鉛室容積大小上，關係至鉅。就普通狀況言，則在一定範圍內，增加硝石使用量時，常能以較小的鉛室，處理較多數量的硫黃（即增加產量之意）。但此不外係片面的原因，仍未可一概而論。故往往甲乙兩地工廠，設備同樣的裝置，採用同一的礦石，而甲廠所產酸量，有時竟超過乙廠二倍以上者，要亦視操業手續及技術程度如何以爲斷耳。

Wyld⁽⁸⁹⁾氏曾就英國九個鉛室工廠，而調查比較其對噸中1lb硫黃（在24小時內）所需之容積，及其附屬解路撒塔情況，結果乃如次表所示：

	原料	S%	每週焚燒量 (ton)	Gay L. 塔容積對鉛室容積%	Gay L. 塔填充物	與 24 小時內 1lb. S 相當之鉛室容積 (Cub ft)
1	硫鐵礦	43	42	5.0	焦煤	16
2	全·上	50	—	3.2	輪狀物	12
3	全上	40	117	1.6	玻璃	12
4	全上	45	180	3.0	焦煤	13
5	淨硫劑	52	32	0.9	玻璃	14
6	全上	46	60	2.3	焦煤	16
7	全上	50	80	1.5	玻璃	15
8	全上	50	126	5.0	輪狀物	10
9	含煤硫鐵礦	40	19	4.4	焦煤	25

(89) Wiltid Wyld, Chamber Process, p. 44—45.

上表所列，均係就通常操業狀況比較所得的結果，至如下文所述之強方式操業方法(Intensive system)，則其所需之鉛室容積當特別減少，容俟別論。Wyld氏并講在熱帶地方的工廠，若採用硫鐵礦為原料時，則對 24 小時內 1 lb 硫黃所需的鉛室容積，應在 12 cub. ft. 以上云。

據 Bailey 氏⁽⁹⁰⁾調查，1917 年英國各廠使用之鉛室容積(對 24 小時內 1 lb 硫黃計算)，平均為 16.5 Cub. ft. 云。

依近代一般的見解，則採用硫鐵礦為原料時，長方形鉛室容積，應在 12—16 Cub. ft. 之間。例如在一晝夜焙燒含硫 40% 礦石 10 噸的工廠，對此築造之鉛室，其總容積以 120,000 Cub. ft. 為適合。假定渣滓中剩餘硫黃 3%，則上記礦石中所能利用之全硫量為 8512 lb(=22400 × 0.38)。照此計算，24 小時內，與 1 lb 硫黃相當之鉛室容積：

$$\frac{120,000}{8512} = 14.1 \text{ Cub. ft.}$$

與前述標準，尚無多大出入之處。

通常設計鉛室時，其總容積，宜按 24 小時內預定之硫酸產量算出。理論上一分硫黃，與 3.06 分純硫酸(100% H₂SO₄)相當；如將其換算為 50° Be' 硫酸(42.8% H₂SO₄)，則每分硫黃，可獲得 4.87 分的鉛室酸。實地製造時，除渣滓中常剩餘若干不能利用的硫黃外，發出之爐氣，亦不免有多少之漏洩，及因其他原因而致損失之事。故純硫酸的收成，一般僅合原料中硫黃的 2.7 倍而已。在每日(24 小時)出產 10 噸 60° Be' 硫酸的工廠，共需焙燒 5110 lbs 的硫黃。對此建設之長方形鉛室，總容積宜在 60,000—80,000 Cub. ft. 之間。

第七節 鉛室容積分配法

依上述可見一系鉛室的總容積，頗為鉅大，若僅令單獨一室負擔，不免有種種不便之處。如偶遇室中發生故障，勢必至於全廠停工。又為促進冷卻效率起見，亦

(90) H.J. Bailey, J. S. Chem. Ind. 1921, p. 248R.

有將其分配成數個鉛室，以加增表面積之必要。故除特別情形外，通常鉛室工廠，均以 2 個以上之鉛室為一組，其間以導管互相連絡，造成一個系統，使混合氣體，得順次經過其中，以行充分的化學作用。每組鉛室之數目，最常見者為 3 個或 4 個。

至容積之分配，有建造數個大小相等的鉛室，將總容積平均配置於各室者，亦有將總容積，按照一定的比例，適當分配與大小不同的各室者。前者為英國工廠採用的方法，後一法則多用於大陸各國。Sorel 氏的設計，係以一組三室為原則，第一室占總容積 $\frac{4}{7}$ ，第二室 $\frac{2}{7}$ ，第三室 $\frac{1}{7}$ （容積間的比值為 4:2:1）。據實地經驗的結果，接連古老華塔之最前一室，容積宜稍大，以便容納暨處理多量的氣體，隨其後者，其容積宜依次縮小焉。第 76 圖所示

為最常見之一組三室的配列法。第一室長約 24 m，二三兩室與其中間之走廊合計，適等於第一室之長，三室容積之比，約與 3:4:3 相當。

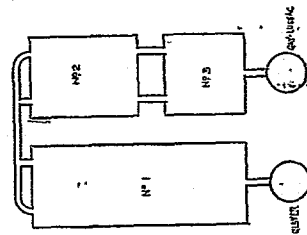
至每室容積的大小，亦殊區區不一，小者如法國酸廠採用之 Tambour，容積僅 30 Cub. m. 左右

，大則有至 1500 Cub. m. 者。就同一總容積比較

，則鉛室個數愈多，其與空氣接觸之表面積亦愈大，驟觀似有不少之利益。但同時構造上需要之材料與工費，則不免有加重之虞。故鉛室間數之分建，不宜漫無限制，普通一室容積，以在 600-1000 Cub. m. 之間為適合。例如在一晝夜製造 50°Be 硫酸 10 噸之鉛室工廠，設立總容積 2000 Cub. m. 的鉛室，宜將其分配成三個大小不同的鉛室；各室之高度為 9 m，橫濶為 6 m，而其長度則順次為 20 m、10 m. 及 7 m，可也。

在產量較大之工廠，宜將鉛室分組建造；每一組的鉛室總容積，以不超過 5000 Cub. m. 為適度。蓋建設一組容量鉅大之鉛室及其附屬設備，不惟連續地面，難以覓得，而且有時因修理及製品銷途上關係，欲行部分的停工時，亦常感不便故也。

鉛室容積，當設計初時，宜預留相當之餘裕；此舉驟觀似於材料經濟上，不甚

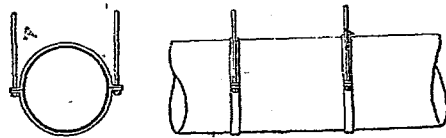


第 76 圖

冷算，但如是可望鉛室壽命之延長，對於全廠經營上，非無若干裨益也。若鉛室容積，毫無餘裕，及使用過於緊張，結果必致修理頻仍，壽命亦且隨之而短促。通常鉛室的保存期間，約為 10—20 年，但劇烈使用時，常有不能耐用至 10 年之久者。若設計當初，酌留餘裕，而且工作中管理得法時，則其生命往往能保存至 30 年以上云。

第八節 鉛室系連絡法 (Connections)

鉛室系係由 2 個以上之鉛室，與在其前後之古老華塔及解路撒塔等合組而成，業見前述。以上室塔各部門，宜順次以鉛板製成之導管聯絡之，以便混合氣體之通過，自不待言。當氣體經過導管時，因受混合及冷卻兩種作用之刺激，故來至第二室中，其化學反應，乃有轉趨旺盛之傾向。因是之故一般技術家，均重視聯絡導管的位置，而不免有多少不同的意見焉。通常自古老華塔近頂側旁引出之氣體，經由導管，而進入於鄰接第一室的側面近頂處，此為一般採用之接續方法。至室與室間的連絡雖未有劃一的規定，但主要方針，則宜以減少各室死角 (Dead Corner) 為依歸。導管宜就鄰接兩室的狹窄面上安設，有僅用一枝大導管者，亦有用二枝以上的並列導管者。至於導管安設的位置，則更為紛歧，有由前室的後面下方，接連於次室前面的上方者；反是有將前室後面的上方，接連於次室前面之下方者；此外又有將前後兩室相對側面的中央直接，以水平導管連絡者。據 Lunge 及 Naef 兩氏研究的結果，鉛室內混合氣體的成分，在與長軸成直角之同一橫斷面上，並無若何之差異，誠如是，則連絡導管，不論設在側面上任何部位，其効力仍屬相同也。



第 77 圖

導管的形狀，通常多作圓筒形，間雖有為四方的筒狀，

但不如前者之耐用及堅固耳。此類導管，宜用 9—12 lb 的鉛板造製，且應於適當距離，加束鐵箍，以便支懸於木架之上。第 77 圖左右表示圓筒狀導管直角斷面右方

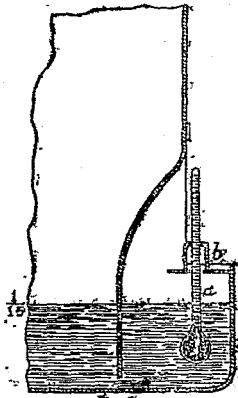
爲其正面，外裹鐵盤，兩則用鐵枝垂懸於上方木架。導管直徑的大小，宜按通過氣體的容量而設計。古老華塔與第一鉛室間的連續導管，在一晝夜焙燒7噸硫鐵礦的工廠，宜有60 cm的直徑。若使用10噸原料時，則導管直徑，以75 cm爲適合，自此以上，則當用85 cm徑的導管矣。理論上氣體容積，常隨前進路程而減少，故導管的直徑，亦可準之而漸次狹小；但爲構造利便起見，而使用同一直徑的導管者，亦比比然也。

第九節 鉛室附屬裝置 (Chamber Fittings)

爲管理及製造上便利起見，鉛室系宜附種種裝置，俾得按時檢查紀錄其產酸狀況及溫度高低等，以爲校正作業之標準。茲述其較重要者於次：

1. 酸量示標

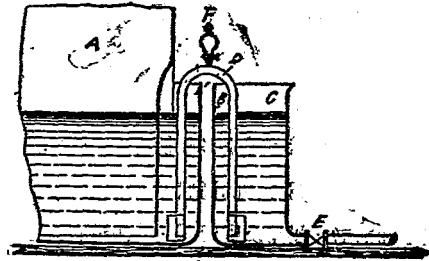
爲探測一定時間內室中硫酸產量起見，宜就鉛室的指定一處，將鉛棒或銅棒依垂直方向，插入底盤酸液中，然後取出，以比較前後二次所探出的酸面高度之差可也。此法雖甚簡便，並爲一般工廠所採用，但因稍欠準確，故不如改用第78圖所示的浮標示量法之爲愈。圖中a爲玻璃製浮標，b爲鑲着於鍍盤鉛板上之支架。觀與b上面重合之浮標的刻度，即可獲知底盤酸面之程度焉。



第 78 圖

2. 輸酸虹管 (Acid Syphon)

鉛室內生成硫酸，繼續集積於底盤之中，經過相當時間以後，必須將其導往貯槽或其他適當裝置以備容之。鉛室底盤酸液導出方法有

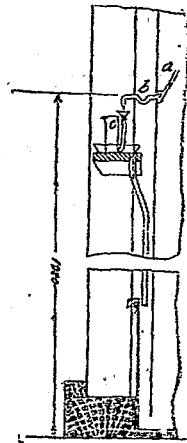


第 79 圖

種種，第 79 圖所示，乃係利用虹管作用，以引出底盤硫酸者。圖中 A 爲鉛室，於其側旁安設鉛製圓筒 BC。D 爲跨連鉛室底盤及圓筒二者間之鉛製虹管。使用初時，先自分液漏斗 F 注加硫酸，並不時撻動活塞，使虹管中空氣，經由 F 上口而逸出，迨管中空氣驅淨并充滿硫酸後，即見底盤中硫酸，繼續流入 BC 筒中，至內外酸面完全同高爲止。E 爲硬鉛製酸瓣 (Valve)，依其開啓程度，可隨意加減或完全制止酸液流出的分量焉。

3. 酸度檢驗器 (Acid table)

欲知鉛室內部各時刻生成滴酸 (drips) 的比重，可於室中設置檢酸台，或沿室內側壁，作製小溝一道，以便室中生成酸液的一部，不絕經此而流出，以資檢驗焉。第 80 圖所示，即爲檢酸器的一種。圖中 a 爲鉛室內壁小溝，溝內積集之酸，經由小管 b，而流出於室外圓筒 c。c 此係玻璃製，旁有漏斗，爲承受 b 口流出酸液所在。筒內盛滿之酸，不絕溢出，經下部導管，而復歸於鉛室底盤中。c 筒容積不大，通常均在 20 cc 左右，故其中所盛酸液，每隔十分鐘之久，即全部變換其內容。插置比重計 (45°-60°Be) 於 c 筒，并按時觀察及紀錄比重計上顯示之度數，即可獲知鉛室產酸濃度變化的經過狀況焉。



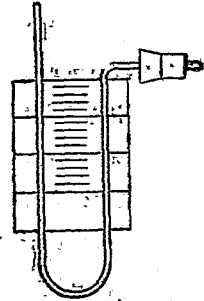
第 80 圖

鉛室溫度之高低，爲作業調節上的重要示標。通常於其長向之兩側壁，穿鑿數個小孔，爲插進曲尺形寒暑計之用。管端水銀球，位在鉛室之內，其上方刻度，(0°-100°C) 則露居室外。按時觀察及紀錄寒暑計上顯示之溫度，即可資爲作業校正時的標準焉。

5. 通風計 (Anemometer)

欲比較室內外氣壓之差異，宜取盛有色液的 u 字管，(第 81 圖) 以其一端水平

支管，插置於鉛室側壁小孔中。比較兩方液柱表面之高下，可約略推知內外氣壓相差的程度焉。此際所用之 U 字管以 5-10mm 口徑及中間離開約 25mm 者為適合。管背粘貼刻度紙，以便觀察兩方液柱的高差。如欲精密的測定鉛室中氣壓時，則以採用 Seger 氏示差壓力計 (Differential anemometer) 或 Ellison 氏壓力計 (Pressue gauge) 為便利 (見下文)。

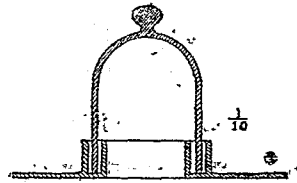


第 81 圖

6. 玻璃窗及玻璃鐘 (Glass windows and Glass bell jars)

為觀察鉛室內部氣體的色相起見，宜在鉛室兩旁相對的位置，鑲嵌一對玻璃窗，以便透入光線，就而觀照室內情狀焉。

有時於室頂或兩旁，設置數個如第 82 圖所示之玻璃鐘，覆蓋於鉛製托盤之上。托盤內盛水，以隔絕外界之空氣，中央并有小孔，以通聯於鉛室的內部。故不時觀察鐘內氣體的色相，即可約略的判斷鉛室中化學變化進行的狀況焉。



第 82 圖

上舉各項，為鉛室必須具備的裝置，此外關於底酸 (Bottom acid) 濃度的檢驗，及底盤積垢的清除等等，亦往往附設特種裝置，以便利工作手續焉。

第十節 鉛室之修理與折毀

通常鉛室損壞最早之處，為第一室氣體入口近傍及其對側。此外如有隅接縫，室頂鉛板，以及浸在底酸中的四周鉛板，均屬容易腐蝕之處。故此等部位，往往宜以較厚的鉛板構造焉。就一般言，則溫度較高的所在，其鉛板之損壞，均比在低溫部位者為劇烈而迅速。由此可見，鉛室四周的鉛板，須稍離外側骨架而支懸；此舉不但對於空氣冷卻上為必要，即偶遇鉛板損壞時，亦容易察見，以施行修補工作也。室底鉛板，與空氣接觸機會最少，差幸其內面，有硫酸鉛及硫酸等之庇護，故損壞反比其餘部分為輕微。如發覺底盤洩漏，則宜測準其所在，自室頂傾入適量的燒

石膏 (Plaster of Paris)；或粉礦及燒礦的混合物於其上，以堵塞填補之。若仍無效，則惟有停止製酸工作，實行令鉛工入內，依法修鐸而已耳。

如鉛室骨架堅固及四圍帶鈎支懸得法時，則鉛室壽命，較能持久。偶遇帶鈎脫落或損壞，應即依式修復，不可任令剝離，致影響及於鉛室的全體。不意的暴風，往往能吹拆全面的帶鈎，故對此亦應有適宜的防止方法。鉛室四面走廊，宜有1.2m以上的寬度，以便通行及修理。

鉛室各部分損壞的次序，以前後兩端（對混合氣進口而言）及室頂居首，浸到底盤酸液的側壁次之，底盤最後，但如最後一室，底酸中有較多數量的硝酸存在時，則底盤鉛板之迅速受害，自在吾人意料之中。

鉛室使用既久，四周孔罅漸多，迨至末期，修理不勝其繁，以其苟延旦夕，反不如將其拆毀，另行改建新室為得策。此際宜加設臨時導管俾混合氣體得改道經過，而進入別一鉛室焉。俟將底盤酸液，盡量汲出，及其中酸氣，驅除完畢後，乃令穿有膠鞋的工人入內，將室底酸泥，搗集一角，同時在襪棚下部的地面上，用粘土或燒碱築造一土欄，以便將鉛室底板鑿穿，使酸泥全部流入其中焉。此項酸泥俟混加少量石灰後，乃置入反射爐中燒灼之，以便收集大部分的硫酸鉛。

室底酸泥清理完竣後，乃將各部分鉛板逐一割取，置入鐵鍋中，加熱融熔之。搗除表面油屑後，可將融液傾入模型中，俟其凝固，即得整塊之鉛。合鉛塊，鉛屑及硫酸鉛三者而計，其數量終當最初使用鉛料的90%。

如鉛室骨架尚屬完好，則稍加整理之後，即可就原有位置，着手建造鉛室，但若發見破綻，或思疑骨不甚堅固時，則以全部拆卸，從新構築為妥善。

第三章 解路撒塔(Gay-Lussac Tower)

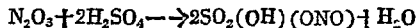
解路撒塔與古老華塔(Glover tower)，二者同屬近代鉛室系中的重要裝置，彼此相依為用，以完成其收回及補充鉛室系所需氧化氮的使命，茲分別述明如次：

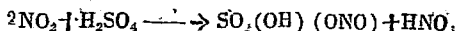
第一節 氧化氮之收回(Recovery of Nitrogen Oxides)

鉛室製酸工程，若進行順利時，則由最後一室出來之氣體，其中應無 SO_2 之存在，藉曰有之，亦為量極微，不足掛齒，此項氣體，其主要成分，為氮氣，氧氣及氧化氮類之三者。氧化氮本有數種，此際存在者，大抵為 N_2O_3 及 NO_2 等比較高級的氧化物，如鉛室操業失當，則或有多少 NO 及 N_2O 等之混在，亦未可定。廢氣中之氮氣二者，無論其分量多少，對於外界，均無妨礙，即令全部逸失，於工廠經濟上，亦不致發生若何之影響。惟其中氧化氮類則不然。第一因其係用高價的智利硝或硝酸所發生，自未便任其飛散逸失，致影響於工廠之經濟。第二因氧化氮一類物質，大都帶有多少之毒性，當其散入空中，隨雨而降落地面，每至為害於動植物的生長。基上兩端，故往昔製酸業者，對於鉛室廢氣中的氧化氮，莫不苦心焦思，冀得收回利用，以為減輕成本及杜絕糾紛之一助。而且氧化氮之收回，對於鉛室容積之縮小及產酸能率的增加上，亦不無多少之助益。故氧化氮收回裝置之附設，既成為現代鉛室工廠經營上必需具備之要件，而不能稍有或缺者矣。

關於收回氧化氮的考案，不勝枚舉，但應用於實地上作業，而獲奏成效者，則僅 Gay-Lussac 一人的方案而已耳。其法係將鉛室出來之氣體，導入於裝有焦煤的鉛塔(此即現今稱為 Gay-Lussac tower 者便是)中，使之循序上昇；同時自塔頂注加濃厚硫酸，俾氣體二者，得於途中，為緊密之接觸，於是氣體中之氧化氮，於過剩氧氣存在之下，遂被濃硫酸所吸收，變為含硝硫酸，自塔下流出。去淨氧化氮之廢氣(Waste gas)，即可由鉛管導經烟通，以放散於天空中焉。

假定氣體中所含之氧化氮，係以 N_2O_3 及 NO_2 二者為主成分時，則其為硫酸所吸收之作用，可分別以方程式表明如次：





生成之亞硝基硫酸(Nitrosylsulphuric acid, HNSO_5)，硝酸，水分等，均溶解於過量的硫酸中，斯即由塔底溢出之含硝硫酸(Nitrose)是已。至若氣體中存在之 NO ，則先與過剩氧氣相作用，變成爲 N_2O_3 或 NO_2 以後，乃如前記二式，爲硫酸所吸收。有時因鉛室操作失當，或其他特殊原因，以致氣體中之氧化氮，有一部分竟變爲 N_2O 之低級氧化物而存在時，則將無法收回，而終歸於散失。因 N_2O ，係一作用不甚活潑的化合物，雖遇氣體中之過剩氧氣，亦不再變爲 N_2O_3 或 NO_2 等高級氧化氮，而被硫酸所吸收故也。此際用以吸收氧化氮之硫酸，一般以濃度高及溫度低者爲佳。通常所用者，其濃度大抵在 60°Be 左右，而溫度則多在 40°C 前後也。

上述 Gay-Lussac 氏關於收回氧化氮的考案，係 1827 年代所發表，以當日世人期望之迫切，宜其方法可以不脛而走，而爲硫酸業者所普遍採用矣。詎事有出人意料之外者，除 Chauny 地方的 St. Gobain 工廠，曾一度(1842年)試用 Gay-Lussac 的方案以外，向後四十年間，竟無繼起從事於氧化氮的收回者。究厥原因，實緣當日對於含硝硫酸的處置，尙未覺得適當方法之故耳。其後歐陸工廠，因鑒於鉛室用硝數量之激增，及智利硝石供給之短缺(1868-1870年)，乃漸有設置解路撒塔，以謀硝量的節約者。同時英國方面，復有古老華塔的發明，於含硝硫酸的復生上，至爲利便，至是而鉛室氧化氮的收回問題，乃得以完滿解決焉。

第二節 解路撒塔的構造

依上所述，可見解路撒塔的構築材料，以能抵抗酸氣及冷濃硫酸的侵蝕作用者爲限，其內部構造，則以能使氣液兩體，得互相緊密接觸而通過者爲良。塔高與濶，亦宜選擇適當，要以不妨碍鉛室系全體通風範圍以內，可及的減少氣體通過速度，以便達到收回90%以上氧化氮的目的焉。

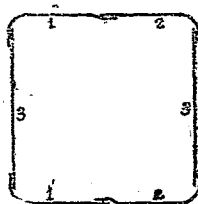
通常一般工廠爲謀管理及工作上利便起見，俱將解路撒塔與下文所述之古老華塔，聯並建築於鄰接地面。頂部平齊，彼此同立在一個水平面上，其上並以樑棚梯架聯絡之，以便安裝酸槽及分配器等附屬裝置。基礎工事，通常可用石材，磚料或

鐵筋混凝土構造。因合本身骨架，內部填料以及塔上部附屬物等等重量而計，全體頗為鉅大，故須有堅固完全之地脚，方克維持於久遠。塔基宜高出地面若干尺(2-3 m)，俾底旁溢出酸液，能順勢流集於下部之貯槽或抽酸機。地基上面，宜先塗掃瀝青一層，以防硫酸之侵害。嗣於其上更鋪布鉛板(4-6 lb)一幅，四周邊緣，向上屈高數寸，側旁鐫聯鉛管，以便積集之酸液廢水等，均得由此而直洩於地下水溝焉。

支撐鉛殼之骨架，往昔概用木材，近則多數改用鐵料(Angle-iron)組織矣(見下文第 84 圖)。至此項骨架的構造，並其四周宜開離鉛塔些少，以利冷卻及修理之處，均可做照前章各節所述方法行之，自不待言。

塔之本體，係用 8-10 lb 鉛板為外殼(Shell)，底部鉛板宜稍厚，以 15-20 lb 重者為適合。底盤內面，宜更鋪 10 lb 鉛板一幅，以便就其上建設耐酸磚柱，為承受上部填料之用。底盤或直接鐫於鉛殼周壁；或圍覆周壁若干高，而獨自構成一淺形貯槽。因本塔溫度較低，故底盤構造，即採用後一方法，亦不致如鉛室底盤之迅速毀壞焉。

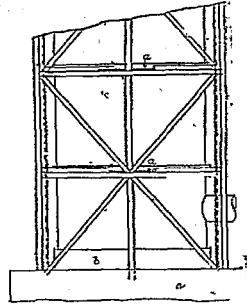
塔之形狀，其水平斷面，有方，圓，六角，八角等種種之不同，就中最常見者，厥惟圓形與方形兩者。在建造四角柱狀鉛殼時，宜竭力避免在角隅的接縫，所以防毀壞及便修理也。第 83 圖表示角柱狀鉛殼的水平斷面，及鉛板鐫聯方法。前後兩面周壁，係用二幅鉛板(1及2)，在中央部分鐫接而成；四隅屈曲成圓角狀，然後以左右兩面之整幅鉛板(3)，鐫聯為一體。又垂直接縫之鐫聯，通常在塔內面工作為妥善。



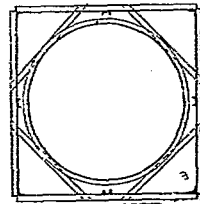
第 83 圖

至一般圓柱形塔，可用4-8支的垂直角鐵(或槽鐵)及對角方向的支鐵為骨架，以撐持之如第 84 圖。圖中 c 為塔脚基礎工事，b 為鉛板製底盤，a 為支懸鉛殼用之角鐵環(Angle-iron rings)。俟底盤敷設完竣，即可着手於周壁鉛殼之構造。預先用木板釘造中空圓筒一具，其徑宜較塔徑畧小，高度則適與上下兩角鐵環間的距離

相等。次截取鉛板，就木筒外面，構造鉛殼，上下兩端，并宜預留相當邊緣，以便互相鉚嵌及反披支懸於角鐵環之上。鉛殼造成後，乃利用滑車掛繩將其連同木筒一并扯起，安置於骨架內面。俟將其上下兩端向外屈曲，分別支懸或坐立於角鐵環上後，乃將木筒取出，再依前法，以構造第二節鉛殼。如此分節安設，俟全部鉛殼齊備後，乃將各節間水平方向的接縫，施以鉚嵌，使成爲整個之塔可也。



塔殼造成後，乃用耐酸磚料，就其內底，構築數道高約 1 m 左右之堅固基臺，爲承托上部填料之用。次在基臺之上，按照一定次序，布放填料 (Packing material)，至一定高度爲止。塔頂則當待至內部填料完全裝妥後，方可着手封蓋。有時爲利便作業及避免危險起見，宜就塔側上下，穿鑿數個孔口，爲遞進填料之用，迨至工作完成，然後依式封鑄。至鉛殼內面襯牆 (Lining) 之應否設置，則須視填料性質以爲定。



第 84 圖

若使用不規則形狀的物體 (Non-symmetrical Packing Materials) 如石英、焦煤之類爲填料時，則爲防止橫向的擠破作用 (Lateral thrust) 起見，自以敷設襯牆爲安全。在近代採用對稱形填料之工廠，則以不築造襯牆爲原則，因如是不但可減省多量之材料，而且能增加不少之吸收容積故也。

第三節 解路撒塔的容積

大凡解路撒塔，欲其吸收效率之增進，第一須有適當之容量，第二其斷面與高度，亦應配置得法。若就一定容積考慮，則塔身宜高不宜大，此爲一般吸收裝置採用之原則。因塔中堆滿填料，若斷面失之過大，則塔頂注加之硫酸，不克爲均齊勻整之細流而分佈，如是自難望其與上昇氣體，作整密之接觸，以顯其充分的吸收效果。若液體流注分量，稍有偏倚，上昇氣體，即擇向液柱較短及阻力不大之一方而

隨進，坐是而液體較多流佈之他方，反漸次失却與氣體接觸的機會。此種現象，對於解路撒塔收回氧化氮的作用上，窒礙至大，自應竭力設法避免之。又塔之所以宜高不宜矮之理由，因硫酸自塔頂下降，於途中既吸藏氧化氮量不少，故非遇濃度更高之氣體，不克再逞其効力。幸而來至塔下時，適遇初由鉛室引進，富於氧化氮量之氣體，乃能繼續行其吸收作用，卒成為飽藏氧化氮之含硫硫酸而流出。一方氣體中之氧化氮量，於上昇途中，逐漸為硫酸所吸奪。及至上部，其中氧化氮量，既甚稀薄，故非有較濃厚的硫酸，不克以盡奪其中之氧化氮量。此項含氧化氮量甚少之氣體，於將近塔頂途中，乃漸次遭遇吸收力更大之濃厚硫酸，卒被奪淨氧化氮量，成為無用之廢氣 (Waste gas)，而逸散於空中。如斯工作，斷非低矮之塔所能為力。故於無害通風範圍之內，寧減少塔之斷面，而增加塔之高度者，實基於此項理由耳。

自另一方面着想，則增加塔徑，可減少氣體上昇的速度，使與吸收用之硫酸，作比較長時間的接觸，此於加強吸收機能上，不無多大之助益。故塔之直徑及高度，當設計時，即宜根據此等條件，並參合實地上所得經驗，以妥行決定。主要目的，在於不妨礙通風範圍之內（氣體在塔下部入口處壓力以不超過 12-15mm 水柱為適合）予氣液兩者以充份接觸的時間，並使其在塔中各部，得為均勻配布的狀態而已。塔之容積，宜按鉛室礦爐等部之能力，及工廠作業之方針而算定，若單純為操業上安全起見，則以設置容積較大之解路撒塔為得策。其對鉛室總容積的比率，昔時多在 1% 左右，近則漸有增加至 1-3% 者。(21) 此雖為解路撒塔容積（對工廠產量計算）漸趨擴大之象徵，但同時鉛室容積之減小，亦不失為一重要因子焉。

Petersen 氏 (22) 主張，解路撒塔對鉛室總容積的比率，不可一律固定，其高下應按後者容量之大小而變更。在 3000 cub. m. 的鉛室系，解路撒塔容積以 8% 前後為適當。若鉛室總容積，增加至 6,000 或 10,000 Cub. m. 時，則塔之容積比率，可順次縮減為 6% 或 4%。蓋如是可期建設費用之節省，而且對於解路撒塔本身使命

(21) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 813.

(22) H. Petersen, Metall und Erz, 1916, p. 404.

上，亦不致有多大的影響云。

據Larison氏⁽⁹³⁾調查美國方面，輒近設置之解路撒塔容積，對24小時內出產1噸50°Be酸計算，其有填料的部分(即有效空間)常在2.22—4.44 cub. m.之間。在構造適當及管理得法之解路撒塔，可望收回90%的氧化。例如鉛室系中硝石循環量，若為硫黃的75—80%時，則硝石消耗量(亦對硫黃計算)，在此際僅不過2.5—3%而已云。又在通常填充時，塔之橫斷面積，就每噸50°Be酸計算(24小時內)，以1.45—1.62 S₁. m.為適度。在日產125噸50°Be硫酸的工廠，照前記標準伸算，塔之充填容積，應共有655 Cub. m.，其橫斷面，若定為20.5 sq m.時，則充填高度，總共27 m.，今將此高度，平均分配於三座解路撒塔，則各塔合上下餘位，計算應共高19 m.，三塔依次用導管聯絡，使鉛室出來之氣體，順序由塔之底旁進入，而自近頂處引出可也。

第四節 解路撒塔之充填

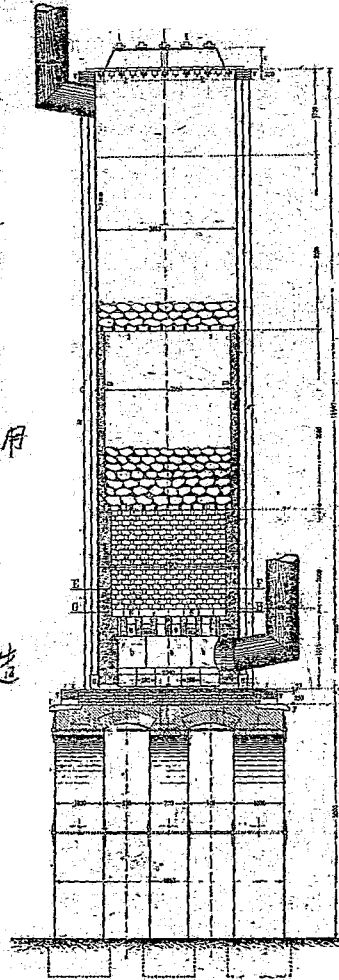
解路撒塔內部所以裝進填料者，目的在區分氣液二體為無數之細流，以擴大其互相接觸的表面積。此項填料(Packing materials)，必須具備耐酸性質，自不待言。以前多採用焦煤或石英等不規則形狀的物體，近則多改用特種形狀的人工製品矣。焦煤之所以能風行一時者，實因其表面粗糙(Rough)兼比重較小之故。但其缺點亦不少。充填用焦煤，以銀白色及質分堅實者為佳，其鬆脆而帶多孔性(Porous)者，則不宜用。因恐位在下部者，不克抵當上方之重量，而漸趨崩潰。結果不獨阻滯全體鉛室系的通風，而且其表面，因受含硝硫酸的侵蝕，漸次腐爛成淤泥狀，致失填料本來的效用，此為製酸業者所大忌，故應極力設法避免之。又通常焦煤，有令硝酸還元，及生成二氧化碳或一氧化碳等氣體諸作用，尤以在溫度70°以上時之變化為劇烈。但在常溫或解路撒塔等溫度下，則上述作用，甚形遲緩，為害尚屬輕微。欲使焦煤充分顯其效用，必須時常更換，此項手續，至為煩雜(見下文)。有時用水沖洗，去淨其表面淤積之後，雖可收效於一時，但不久即恢復原狀。通常位在最下

(93) De Wolf, Larison, American Sulphuric Acid Practice, p. 115-117.

部的焦煤，宜擇較粗之塊，有時竟用至 50 cm 左右長者，以交互縱橫堆疊為其
 • 更上 $\frac{1}{5}$ 的部位，則用較小者，再上 $\frac{1}{3}$ ，則
 可用如鵝卵大的小塊矣。

石英性頗耐酸，其潔白密實者，可採用
 為充填材料，唯其缺點，則在於比重之過大
 • 在採用此類不規則形狀的物體為填料時，
 為防止其向外的擠破力 (Lateral thrust) 起見
 • 必須就塔的内面，加築庇護鉛殼的襯牆
 (Lining)，此為其不利之點。且因其形狀參
 差不一，故當計算充填容積之際，殊不易獲
 得正確適合的結果。如用普通形狀的耐酸磚
 • 砌成格子狀的通籠 (Checker work)，或採
 用特殊形狀的填料時，則可避免上述諸弊端
 • 但為節省材料起見，有時亦可混用數種形
 狀不同的填料，如第 85 圖所示之 Nieden-
 fuhr 的設計，即其一例。

塔底高出地面 5 m，全體構立在堅固磚
 基礎之上。拱面先用耐酸磚料築成格子狀
 (Network) 通道 x，以利其上棚板 z 之冷却
 • y 為宣洩酸液之覆盆。塔之四周，用六支
 垂直木柱 W，上下用橫木 V 等，構成一六角
 形的骨架 (Frame) 以支撐鉛塔之外殼。鉛板
 離開木柱約 25 mm，並用多數鑄鐵製夾叉
 (Cast-iron bracket) 支懸於骨架上。底盤 u
 用 14lb 鉛板製成，高約 15cm，四側鉛殼，



第 85 圖

則用 7 lb 鉛板構造。塔內面下部，用耐酸磚為襯牆，上部則否。內底鉛板之上，先鋪一層耐酸板，以資保護。ab 為耐酸性支柱，其上砌嵌成耐酸性格板 (grid) c。c 為格板間空隙。格板上，更鋪耐酸磚 g 一層，自此直上 2 m，即為安放輪狀顆料 (Cylinders) 的所在。更上 7.3 m 的部位，則用焦煤填充，其間 h, i 為外包鉛皮之鑄鐵製格板，蓋用以承托上部之焦煤層者也。塔頂用 12 lb 鉛板封蓋，全體構成一淺矮之盆 (5 cm 深)；并於其中設置多數小圓凹，上覆鉛鐘 (見下文)，以便使由 l 流下之酸，經此滴注而入於塔中。塔作圓柱形，徑大 2.85 m，高共 12.5 m。氣體出入口鉛喉，徑大 65 cm，側面并鑲嵌玻璃窗，以便觀察通過氣體之色象。

梧州硫酸廠附設之解路撒塔，採用 Moritz 式構造法 (見下文)，徑大 1.5 m，高 14 m。塔內初用當地做造之有齒磚 (Kanten) 填充，惟因火度欠足，不克抵抗酸之侵蝕，故使用不久，即告崩壞。後經著者改用就近產出之石英，為下部 (高 7.3 m) 填料，四周并加築綫牆，以保護外套之鉛板。石英層上面，置一鐵枝構成之托架 (外包鉛皮)，以上 3.6 m 的部位，則填充德製耐酸有齒磚 (見下文)。共計填充高度，約 11 m。石英層下部 1.5 m 之處，為承托填料用之耐酸支柱及格板等構築所在，近頂處 (即齒磚上面) 亦留下 1.5 m 的空位，不堆填料，以便安設廢氣出口之導管 (徑 50 cm)。查此項填充方法，頗為省費耐用；該塔自經是次之改造，即未嘗一度發生故障焉。

解路撒塔若最初設計妥善，及選用優良物質為填料時，則甚少因毀壞而需修理之事。如因填料間空隙，日久為酸淤積塞，以致阻礙全系的通風時，則當暫時停止滴注工作，用多量清水，沖洗塔之內部，以滌除去淨填料表面附着之污泥，俾恢復其本來的面目。但若初時採用之填料，為不良性質的焦煤時，則經過若干時日後，效用漸減，必須全部改換，方能繼續工作。Sutton 氏⁽⁹⁴⁾曾檢查一基使用 15 年間的焦煤塔，結果發見焦煤表面，完全被硫酸鐵及硫酸鉛等所硬化，致吸收氧化氮的作用，甚為薄弱。因焦煤塊面的粗糙性，對於接觸吸收功效上，影響至巨，如

(94) E. Napier Sutton, 47th Alkali Report, p. 94.

欲其充分的發揮能力，大抵每隔四年，即宜將其改換一次云。

當開始更換填料之前，^先先制止鉛室氣體之進入，然後自塔頂灌注多量硫酸以沖洗之，俟至塔中毒氣去淨，乃鑿開上部塔蓋，令工人入內，將填料逐一取卸可也。此項手續，頗為繁雜而危險；因塔中填料，雖經充分洗濯，然淤積於隙罅中間之酸泥，仍不時發出有毒氣體，以阻碍工作之進行。英國酸鹼類工業年鑑中，嘗載有因此而致命之事⁽⁹⁵⁾，從可知此種作業的危險程度矣。綜合各方面的意見⁽⁹⁶⁾，好在用硫酸沖洗之後，再以多量清水或水蒸氣滌盪之，務令塔中毒氣，充分除淨為止。為避免中毒起見，入內作業之工人，須佩帶防毒面具及安全呼吸器，在作業中，塔內排氣，宜自下部引出。萬一被中毒時，宜用清水開和哥羅芳(Chloroform)為解毒劑，約每十分鐘，給予 3—5 滴為適度。症輕者，則可以燒酒之類，興奮其精神，并緩和其毒害。

第四節 解路撒塔操業法

自解路撒塔頂注加之硫酸，其分量宜按鉛室系中循環氧化氮量之多少，而酌予伸縮。通常流注酸量，為工廠產量的四分之三，多則在 2—3 倍之間，但亦有用至 4 倍以上者，殊難得一定之標準。要在能於合理的條件之下，達到收回 90% 以上之氧化氮的任務為主旨耳。

解路撒塔滴注用硫酸，溫度不宜太高，否則吸收氧化氮的作用，當為甚而大減。甚者乃使塔底流出酸含硝度漸次稀薄，致令氧化氮歸於損失，故不可不予以充分的注意焉。法國酸鹼，以使用溫度 25°C 之硫酸為標準，但在通常操業，鮮有低過 30—35°C 以下者。尤以在熱帶地方之工廠，欲使古老華塔流出之熱酸，自 120° 降低至 30° 以下，非有特別冷卻裝置不為功。故在此等工廠，為減少冷卻費用起見，往往以使用 40° 前後之硫酸為滿足。通常自古老華塔底流出之熱濃硫酸 (60° Be)，宜

(9) Ballard, 4th Alkali Report, p. 47.

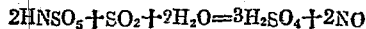
(96) 49th Alkali Report, p. 12—13.

先令其經過冷卻器(見下文)，俟達至所要溫度時，乃用抽酸機送上解路撒塔頂貯酸槽，以便由此依分配器的機構，而均勻滴注於塔中。

若鉛室容積對於焚硫數量，有充分的餘裕時，則硫酸生成反應，在最終鉛室，幾近完全。進入於解路撒塔之氣體，因含有多少水分之故，同被吸藏於滴注酸中，故由塔底流出之含硝硫酸，其濃度常比最初供給的硫酸，降低 0.5° Be 左右。若鉛室容積不大時，則一部分霧狀硫酸，隨氣體進入於解路撒塔中，而被硫酸所吸收。因而此際流出之含硝硫酸，其濃度反較最初供給之硫酸為更高。

塔之操業順利時，塔底流出之含硝硫酸，稍微着色(黃色)，并累帶亞硫酸的臭味。加水稀釋時，則急劇發生氣泡，而發出赤色之蒸氣。利用此等性質，可大畧窺知其含硝程度之高下，若欲施行精密的測定時，則宜用過錳酸鉀($KMnO_4$)之規定液以滴定之。操業失當時，流出之含硝硫酸，每呈溷濁的泡沫狀，且帶赤褐色(Purple acid)，通常吸收於硫酸中之氧化氮全部換算作 N_2O_5 ，約在 1—2.5% 左右。若滴注酸量始終一定，而塔底流出酸的含硝度，竟自行低減時，即為鉛室系中，使用硝量不甚充足之明証。反是而含硝度太高時，即為硝量過多之現象。如確實驗出塔底流出酸之含硝量有 2.5% 以上之 N_2O_5 時，則可斷定其中必有一部分氧化氮，未被吸收而逸散者。如有此種事象發生，即宜注意查察鉛室操業之情狀，以便矯正其過失。

解路撒塔的効用，與系中^{鉛室}通風狀況，亦有深切關係，通風不足時，則因氧氣缺乏之故，氣體中存在之氧化氮類，不克全部變成為 N_2O_5 ，而被硫酸所吸收，故必有一部分之佚失。且因系中氧氣欠缺之故，鉛室中 SO_2 的變化，未能完全，其中有小部分，竟隨入於解路撒塔內，以作用於含硝硫酸中之 $HNSO_5$ ，而惹起下式所示之反應：



令一度業經收回之高級氧化氮，復變為較低級的 NO 而逸散，寧非可惜之至。
 • 反是而系內通風，失之太強時，則爐氣中所含 SO_2 濃度過於稀薄，致使鉛室系化學反應，不克熱烈的完全進行，其中當有一部分 SO_2 ，未暇在鉛室中氧化，而遇被

夾往解路撒塔者，如是亦必惹起前文所述的脫硝作用 (Denitration) 焉，由此可見鉛室系通風狀況之失調，對於解路撒塔之作業，至為不利。一般工廠，除設置運氣機，專司推動系中氣體運行作用外，宜再於解路撒塔廢氣出路 (導管) 中，附設開關瓣 (Damper)，俾便依其啓閉作用，以獲得適當的通風狀況焉。

第五節 解路撒塔放出之廢氣 (Exit gas)

由解路撒塔上旁引出之氣體，最先經由鉛製導管，而入於地下之氣道，卒在烟通匯集，而放散於高空中。解路撒塔出入氣體中所含之酸量，每因原料種類，及操業狀況而不同。茲舉數例於次，以明大概。但其中所謂酸量，係全部看作為 SO_2 (gram) 而計算者。

爐 爐	氣體中酸量 (SO_2 /Cub. m.)	
	入口	出口
新式粉礦爐	8.10	4.65
塊 礦 爐	8.12	4.12
塊 礦 爐	7.0—9.2	2.3—4.5

英國於1881年，用法律規定解路撒塔放出氣體中，一立方米內之全酸量 (換算為 SO_2) 不能超過 9.2g (即 1 立方尺內不能超過 4 grain)；由濃酸裝置或接觸式烟通放出者，則規定在 3.45g (即 1.5 grain per Cub. ft) 以下。

德國於1898年之會議，規定鉛室系放出廢氣中之酸量，每立方米內換算為 SO_2 ，在使用硫化鐵鑄時，不能超過 5g，在使用硫化鋅鑄時，則不能超過 8g 以上云。

據英國酸鹼工業檢查員報告，歷年鉛室工廠，放出廢氣中之酸量，平均如次表：

年次	grain/Cub ft.	g/Cub. m
1881	1.5	3.43
1890	1.28	2.93
1900	1.198	2.74
1910	1.178	2.70
1915	1.137	2.60
1919	1.206	2.76
1920	1.13	2.56
1921	1.22	2.77

觀此可知各酸廠放出氣體，其酸量在 1 Cub. m. 內常不及 3g，實遠在法律規定分量之下，而且有逐漸減少之趨勢。

第四章 古老華塔(Glover tower)

第一節 含硝硫酸之脫硝

(Denitration of Nitrous Sulphuric Acid)

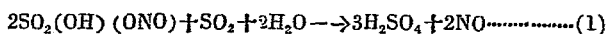
依上所述，可見利用解路撒塔，以處理鉛室放之廢氣，至少能收回五分之四以上的氧化氮。此舉不但對於工廠經濟上，大有裨益，而且對於隣近農作物生長，及鉛室能率增進上，亦不無少補。但當解路撒塔創建之始，一般硫酸業者，對之尚無深切的認識，而且關於所得含硝硫酸之處置，亦未有妥善的方案，故解路撒塔在實際上的採用，不免因是而延遲。依照解路撒氏原有考案，用濃硫酸處理廢氣，結果生成者為含有氧化氮之硫酸，工廠操業不輟，則此項含硝硫酸，即繼續生成，為量將無底止。既已不惜工本，使用貴重濃酸，將其吸收奪回，萬無即此廢棄之理。故宜將其中吸藏之氧化氮，設法分離，俾復歸於鉛室。至剩下之硫酸，亦應在相當濃厚的狀態，以便送上解路撒塔，供再次滴注之用。果能達到此種目的，則解路撒塔收回氧化氮之任務，方可稱為完全無缺。至是而研究脫硝方法者，乃大有其人。即解路撒氏自身，亦曾提出用 *Dinitricateur* 之裝置，以行脫硝的考案，綜合當時諸家研究，關於脫硝方法，其要點不出下列二項。(1)利用熱水或蒸汽(或兩者兼用)，(2)利用亞硫酸氣以促使脫硝作用之進行。但此類方法，對於驅出氧化氮氣，雖為有效，但剩下之硫酸，濃度過於稀薄，非經一度蒸餾手續，將其濃度縮成 60°Be 後，不能供用於解路撒塔。在規模較大之工廠，日中處理之含硝硫酸，為量頗鉅，若一一將脫硝後之稀酸，施行蒸餾，不惟手續煩雜，而且耗費甚大，終至得不償失。即先前既建有解路撒塔者，至是亦感於脫硝方法之困難，不惜放棄原有收回氧化氮之計劃，而將其廢置不用焉。其後幸有 Glover 氏之考案出現，應用於此項含硝硫酸之處置，卒獲成功，觀此可知解路撒塔之普遍的採用，必待至古老華塔完成之日(即 1868—1890 年代)者，非無故也。

第二節 古老華塔之功用 (Function of Glover tower)

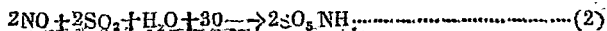
古老華塔最初建設之動機，其目的專在於脫硝一方面，但現則於此種任務外，更附帶數個重要機能矣，John Glover 氏於 1859 年，在 Durham 附近之 Washington Chem. Co. 所建設者，係用磚料構造，僅用一年半之久，便歸毀壞。1861 年，再次在同一所在建築者，即改用鉛板為外殼。Glover 氏根據在實地上數年間獲得之經驗，於 1864 年，再建設第三基塔，此與吾人現今目擊之古老華塔，根本上并無多大之差異。氏當時并未向政府請求專利之權，且遇同好之士，常不惜孜孜啓迪之勞，其寬宏雅量，誠令人感佩不已云。

1868—1870 年之交，凡規模稍大之酸廠，均莫不爭先採用之。迄于今日，與解路撒塔同屬鉛室製酸工廠之主要部分，而為收回氧化氮之必不可缺的裝置焉。

本塔外觀雖與解路撒塔相似，但其作用，則適與之相反。其主要機能，乃在於含硝硫酸之脫硝，并使剩下之硫酸，能變成相當濃度，以供解路撒塔流注之用。欲達到此種目的，則古老華塔之位置，宜在於除塵室之後，及第一鉛室之前。由除塵室出來之熱氣，可自塔下導進，使之循序上昇，而由解路撒塔送來之含硝硫酸，則使其自塔頂為細流而滴下。熱氣與含硝硫酸，在塔中相遇，乃起如下式之脫硝反應，生成 NO 與硫酸：



同時因爐氣之高熱(300°—400°C)，硫酸中之水分，逐漸蒸發，迨至塔底，乃成爲濃厚硫酸而流出。若再詳加考察，則知(1)式生成之 NO，并非隨同爐氣直接進入鉛室。當其在塔內上昇途中，與氣體中之 SO₂，氧氣，水分等相作用，即再次生成 Nitrosylsulphuric acid：



如斯生成之 SO₅NH，復因 SO₂ 及水分之作用，而惹起如(1)式所示之分解。故在古老華塔作業中間，(1)(2)兩式之化學反應，常繼續反覆的進行。由塔生成之硫酸，為量當亦不少。于此可見由塔頂注進之硫酸，大部分雖受熱氣之蒸發作用，而變

爲濃厚，但因前兩式反應生成之硫酸，及爐氣中原有之 SO_2 成分，而增加濃度者，亦未可予以忽視也。

古老華塔所以能達成功之境者，因其構造，與從來之脫硝裝置不同。其四圍鉛殼內面，並無含硝硫酸之凝集，而且不與高熱爐氣相接觸，故腐蝕損毀之事，比較的少。在設計妥當及操業良好之工廠，古老華塔常可繼續使用至數年之久。偶遇酸泥淤塞，致阻滯氣體之通行時，亦可用水沖洗，而使之恢復原狀也。

第三節 構造用材料及填料

(Materials for Construction and Packing)

1. 耐酸材料

古老華塔構築用材料：除外部骨架及鉛殼等，可參前章所述各項以行選擇外，至其內面，因係濃酸熱氣集積之所，故此處所用材料，其性質自以能耐酸兼耐熱者爲適當。天然界出產者，以法國 Clermont Ferrand 地方的火山熔岩 (Volic Lava) 爲著名。由此製成之各種耐酸用具，廣用於歐美各地之酸廠。據 Lazeumec 氏⁽⁹⁷⁾研究，該處出產熔岩，比重平均爲 2.3，融點 1860°C ，化學成分則如次表所示：

成分	SiO_2	Al_2O_3	H_2O	CaO	MgO
%	57.78	19.49	8.53	4.65	1.98

法國工廠，有時整個古老華塔，全用熔岩構造，外部鉛板，亦可省去，僅間以包鉛鐵箍固束之而已。Be ker⁽⁹⁸⁾氏謂此種構造，應用至 70 年之久云。但自窯業進步以來，各種耐酸而兼耐熱之磚料，層見叠出，採購甚爲便利，取價亦復低廉，故除特別情形以外，鮮有再採用前記之高價熔岩者矣。

人工造成之耐酸磚料，遇酸雖不免有多少氧化鋁 (Al_2O_3) 之生成，但亦可耐用數年之久。燒製耐酸器具之土料，以富於硅酸及礬土二成分，且含 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 在 3% 以下，及 FeO 在 7% 以下者爲佳良。燒成溫度宜極高，質忌疏鬆，以堅硬緻密。

(97) Lazeumec, Ind. Chimie, 9, p. 389—391 (1922)

(98) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 894.

者為合格。如欲檢查其耐酸力度，可撿取一塊，置入硫酸中，浸漬旬日以上，提出後，放在空氣中，數星期間，並無腐蝕及崩裂模樣者，乃屬優品，可用以構造塔內部襯牆或基臺等。

2. 耐酸接合劑(Acid proof mortar)

古老華塔內部襯牆及填充料等構築時，通常以不使用接合劑為原則，但下部磚臺及其拱面，則間有需用之者。此種接合劑，其主要成分係由矽酸質粉末及矽酸鈉(水溶液)二者所構成。美國 Chem. Construction Co. 出售之 Acidproof Cement, 每 100 lbs 中，宜混合 40—42 lbs 之矽酸鈉(即 Water glass, 開成 40° Be' 之溶液以供用)，其分量足敷砌築 2000 個磚料之用。築成數日後，再以 60° Be 硫酸，塗敷其接合縫，更放置 7—10 日間，即可應用。築造得法者，能耐稀酸濃酸及水之作用。但其砌口在未經硫酸塗布及充分乾燥之前，不可用水洗浸，以防矽酸鈉之溶失。Larison 氏使用 Dillon Rock (殊由純粹矽酸構成) 粉末，與 30° Be' 之矽酸鈉溶液為耐酸接合劑。砌築完竣，放置數週間，俟其水分揮發，自然乾燥後，乃以硫酸塗抹之，則先前之接合劑，即變為 85% SiO₂ 及 15% Na₂SO₄ 之組成而硬化，可耐酸及水的侵蝕作用。德國酸廠製取矽酸質粉末，名 Kittmehl 者，與水玻璃溶液二者之混合物，練成適當粘稠度後，供用為耐酸接合劑。茲將 Kitt 之化學成分，表出於次：

灼熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1.40%	93.6%	0.54	0.74	2.40	1.16	0.13

3. 填充料(Packing materials)

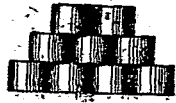
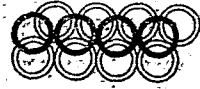
古老華塔內填充料，以前雖間有採用焦煤者，但因其容易毀碎，及發生不真影響，故現既完全絕跡。英國工廠，一般喜用燧石(Flint)為古老華塔的填料，因其性能耐酸，且不因熱而碎裂之故，惟其缺點，則在於比重大而表面積小。美國昔時多數採用石英塊，並於接近鉛殼 30 Cm 部位，填充一層之矽砂。近則用普通形狀的耐酸磚，在塔內砌成棋盤狀(Checker work)者，亦甚盛行。此外尚有多數特殊形狀的耐酸磚料，專門供用為塔內部填充料者。就中如第 86 圖之圓輪，及 87 圖之錐

體，均各有其優劣之處，圓輪直徑 16 Cm，高 12 Cm，壁厚則為 2 Cm，其在塔內填充時，宜布放如 86 圖所示的情狀。第 87 圖所示者，稱為 Bettenhaeuser 分配錐 (Distributing pyramid)，上部流下之酸，先集合於錐頂之凹陷，然後溢出，并沿四圍側壁而降下。用此物，則水平方向之表面，較前舉之輪狀為大，是為其有利之點。第 88 圖所表者，係 Niedenfuhr 氏設計的填充板，每層板面的凹陷處 (z)，均積留相當之酸液，又當其溢出而由中央缺口 (x) 降下時，常抵觸於另一形狀之表面，故不致惹起破損或淤塞之事。且因其作對稱形的平板狀，故構築手續，亦較他種填料為容易。

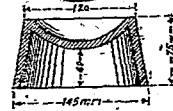
第 89 圖所示者，係 Scherfenberg 氏創製之齒磚 (Corrugated Rhombedric brick)，現由 Buckley Brick and Tile Co. 發售。其尺寸有種種，茲錄其各種條件於次：

尺寸	1 Cub ft. 上的表面積 (sq. ft.)	1 Cub.ft. 填充積的重量 (lb.)	1 Cub. ft 填充的筒數
$9\frac{5}{8} \times 7 \times 3\frac{5}{8}$ in.	10.6.	61	8
$9\frac{5}{8} \times 7 \times 2\frac{3}{8}$ in.	16.66	61	12
$9\frac{5}{8} \times 7 \times 1\frac{5}{8}$ in.	21.70	61	16

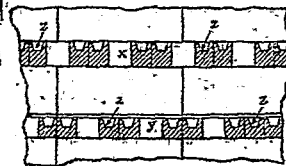
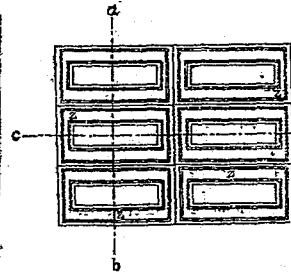
梧州硫酸廠古老華塔採用之填料，其形狀與前記 Scherfenberg 氏有齒磚相彷彿。所不同者，中央多一口口而已。其在塔中安裝的情狀，如第 90 圖所示。



第 86 圖

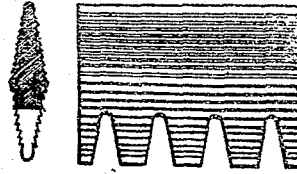


第 87 圖



第 88 圖

通常石英塊初填成時，其空隙約為35%
 ，輪狀磚則有53%。總之塔用填料，以
 堅牢耐用者為佳；形狀不可過於輕巧，
 因恐易遭破損，而致阻碍通風也。茲將
 英國 338 基古老華塔所用填料，分別比
 較如次⁽⁹⁷⁾：

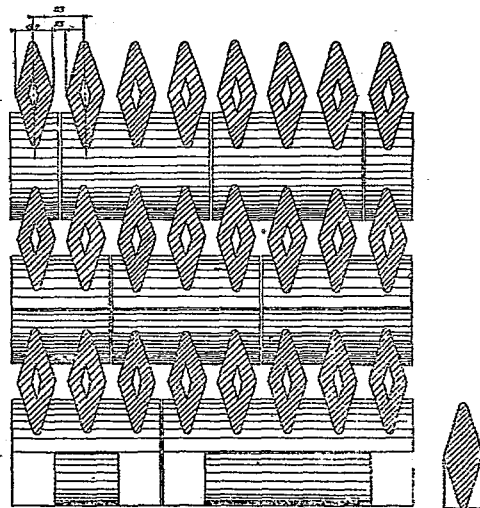


第 8 圖

填料類別	磚	燧石	輪狀物	瓦	磚及 燧石	磚及 圓輪	磚及 瓦	合計
塔之基數	127	180	23	8	28	16	6	338
對全體%	37.6	38.5	6.8	2.3	8.3	4.7	1.8	100.0

第四節 古老華塔的構造

古老華塔構造，大致與
 解路撒塔相同。但此為最先
 接受熱氣之所在，內部溫度
 頗高，周壁破損較易，故構
 造時宜特別留意，以免時起
 障礙，致影響至滑之作業。
 塔之地脚，亦用石材磚料或
 鐵筋混凝土築造，有時為使
 塔底易於冷卻起見，將地脚
 分築成兩座磚臺，然後於其
 上架設鐵製橫樑，為承托全
 塔之用。地脚上面，先溶敷
 土瀝青或硫黃一層，於其末

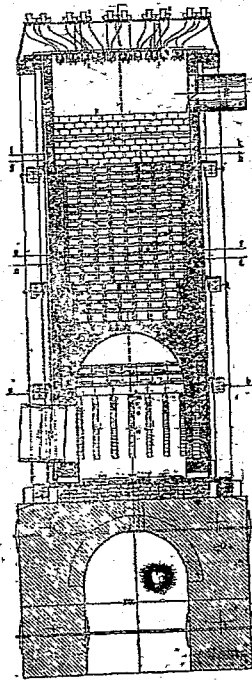


第 90 圖

(97). Alkali Inspectors' Report, No. 52, (1915).

凝因前，即就其表面，鋪 2.56—4.26 m m 厚 (6—16 lbs 重) 之鉛板，並將其四隅，鑿為提高，以防酸液之溢出。嗣乃在鉛板上，建造四周鉛殼。普通為圓筒或四角柱形，較特別者則為六角或八角柱形。外殼用 4.26—8.67 m m (10—20 lbs 重) 厚鉛板鑄造。塔底鉛板，與四周鉛壁離開，獨自構成一淺形之盤。此處溫度頗高，宜用 36 lb 重鉛板構造。鑄口應在底部之中央，鑄時將兩接縫邊緣，削成斜口，下合上開，以便傾入鎔鉛，使之凝成整塊。底盤四隅，屈高 30 Cm，包裹鉛殼之下部，而自成一淺形之槽。有時更就底盤外側，用鉛板造一環溝，以冷水環流，俾緩和底酸之熱度。底盤內先鋪一幅鉛板，然後於其上布放一層厚約 75 mm 的耐酸板，承托上部填充料之耐酸磚柱，即建立於此項耐酸板上面。底盤出口，若單用鉛板構造，則不能持久，至好凡陶製半圓筒，外面更以鉛皮包裹，以資安全。塔下側附設之熱氣入口，因溫度頗高，最易毀壞，故宜特別留意構造焉。通常古老華塔底部，應比焚礦爐頂稍高，以便爐氣，得循上昇之勢，而進入於塔底。熱氣經過之管，以用鑄鐵製者為良，內面并以耐酸磚為襯，以防酸之侵蝕。此項氣道，宜畧向塔底傾斜，蓋所以防酸液之逆流入於前部者也。塔內底磚柱暨四周襯牆，均用耐酸材料築造，以不用接合劑為原則。故位在下部者，宜掠取大塊，而兼具適當形狀者充用，庶能堅牢耐久。此類牆柱，至少須能支持六年之久，但構造得法者，則往往不止此限云。

第 91 圖所示，為 Niedenfuhr and Rohrman 二氏設計之古老華塔之垂直剖面。地脚表面，先鋪築格子狀通道及敷設棚板一層，然後於其上構造古老華塔，其順序與手續，概與解路撒塔項下所述者相同。底盤高 28 Cm。塔之斷面為正方形，邊長 2.465 m，高度 7 m，適用於日產 10—15 ton 硫酸之鉛室系。塔內近底



第 91 圖

七
 襯層，厚約 38 Cm，亦即六道平行拱柱 l 倚托之所在。拱柱上面鋪設兩層疏格耐酸板 m，蓋用以分配熱氣上昇之路，及除淨氣體中灰塵者也。n 為第二層平行拱柱，其排列方向，適與下方 l 互成直角，俾加強分配及除塵兩效用。此種構造，塔下部淤泥，可以時常清除，其簡便自非其他構造之須全部拆卸後，始能施行清理者，所可同日語也。在第二層拱柱 n 之上，鋪放如第 83 圖所示之填料 o，其約 2.5 m 之高，再其上 80 Cm. 的部位，則為圓環形填料 p 布放之所。近頂處留下約 1 m. 高的空位，其旁即為熱氣出口（徑 70 Cm）安設之所在，塔頂 S 為澆注酸槽，t 為澆注口圓蓋，其上均以水鉛鐘覆蓋，以防漏氣。

第五節 古老華塔高度與容積

塔身不宜太高，否則近頂處溫度將失之過低，致令水汽在此凝縮，而失却塔之蒸發機能。在通常操業，出口氣體之溫度，宜維持在 60°—75°C 之間，故塔之高度，近來有減至 18—20 呎左右者，但一般則以 20—25 ft. 為最適合。實際上古老華塔之高度，宜按焙燒礦石的性質，經過氣道的長短，進入氣體的溫度，及下文所述之容積等，以妥行決定，要未可一概而論也。

據 Lunge 氏調查，古老華塔容積，有漸次增大之趨勢。其對鉛室總容積之比率，在 1890 年代，僅為 2% 者，以後即漸次由 2.5%，增至 3% 矣。容積 65 Cub. m. 之 Glover 塔，適用於日焚 9000Kg 鐵石（48%）之工廠。在美國各廠，古老華塔的有效容積（即發生功用之一部分容積），從前對 1 Kg 50° Be' 產酸率為 0.8 lit. 者，近則增加至 1.221 t. 據經驗所得，塔中充填物，若配置適宜，則其有效容積，至高當不出 6 m 以上。故塔內有效容積之大小，通常非以塔之高度為準據。當視其斷面廣袤如何以為斷。充填物通常鋪至 6—9 m 之高，其上留剩 2—4 m 之空洞。下面承托充填物之支柱間，亦留下適宜之空洞，俾進入之熱氣，先在此調和混合後，乃循序以上昇。例如在日產 50° Be 酸 ¹²⁵125 噸之工廠，設置一基容積 138.5 Cub. m 之古老華塔。今以其充填高度為 7.58 m，則充填部斷面，應為 18.3 Sq. m. 即每邊長約 4.26 m。

假定於充填物之上，留下 4.5 m. 之空洞，及塔內襯牆，厚約 0.45 m 時，則塔之外殼(四角柱形)，每邊長度應為 5.16 m，塔高則為 12.08 m 矣。

第六節 古老華塔操業法

古老華塔滴注含硝酸之手續，大致與在解路撒塔所述者相同。通常由解路撒塔底流出之含硝酸，為脫硝及還原起見，須全部送上古老華塔頂，以便施行滴注工作。此際注入者，除全部含硝酸外，同時并應混加鉛室酸之適量(有時全部)於其中，目的在稀釋含硝酸，以輔助脫硝作用之進行，同時并利用塔中熱度，以製成濃厚之硫酸。故現代古老華塔，其効用，不僅在於含硝酸之脫硝，此外尚附帶數種重要任務，為吾人不可不知者，茲列舉如次：

(1)含硝酸之脫硝，(2)消耗氧化氮之補充，(3)稀薄硫酸之濃縮，(4)爐氣之冷却，(5)塔上部硫酸之產生，(6)洗淨爐氣中不純物。由此可見古老華塔之機能頗多，欲其操業順利，則宜就上舉各項効用，而檢查其成績焉。

1.含硝酸之脫硝 此為古老華塔最重要任務之一。通常由解路撒塔送來之含硝酸，其中氧化氮量，換算為 N_2NO_2 ，約有 2—4%，即每 1 lit. 酸中，約有 30—60g 之 N_2NO_2 。此項含硝酸，比重約在 (0.86) 左右，通例須混加若干數量之鉛室稀酸，以便在塔內之脫硝易於進行。大凡用高溫度之 SO_2 氣，以行脫硝作用，酸之濃度最高不可超過 68° B₃，通常則規定在 57° B₃ (72%) 以下。注入古老華塔之含硝酸，及鉛室酸，宜各自用抽酸機送上塔頂貯酸槽，分別貯置，然後由近底鉛管，導往塔頂滴注器。二種酸類之混和，有先分別流注，俟進入塔內後始行混合者；亦有預先在塔頂配合適當後，乃流入於塔內者。至滴注酸量，亦應調節適當，務使塔底流出之酸，完全脫離硝分，而且具有 60° Be 左右之濃度為適合。除解路撒塔送來之含硝酸，須全部注入一塔中，以行脫硝手續外，但為稀釋作用或為多製濃酸而加之鉛室硫酸，其數量則宜視塔下流出酸之脫硝狀況及濃度而隨時決定。對於一定數量之含硝酸，而增加稀硫酸之數量時，塔內脫硝作用，雖較完全，但流出酸之濃度則不免因是而降低。流出酸濃度若不及 60° B₃，則當其被送上

解路撒塔，以行滴注工作時，將不克充分發揮其吸收氧化氮之功用，遇此項現象發生，應立即減少稀硫酸之注加量。反是若流出酸之濃度過高，脫硝程度，不甚完全時，鉛室內氧化氮量，必因之而漸形缺乏，馴至影響及於其產酸效能，要之古老華塔流出酸之濃度，宜常保持在 59° — 61° Be' 之間，同時其脫硝作用，亦必期其完全，斯為當耳。

據 Petersen 氏意見，凡構造得宜之古老華塔，容積 32 Cab. m 者，在 24 小時內，可處理 $70,000 \text{ kg}$ 之含硝硫酸。若將塔中充填物，充分子以改良時，則脫硝能力，尙可望增加至一倍以上云。

2. 系內消耗氧化氮量之補充 氧化氮補充方法因採用原料之種類而不同。有利用硝石爐，以分解硫酸與智利硝之混合物者；有自古老華塔注加硝酸或硝石溶液者；亦有用硝酸硫酸之混酸 (mixed acid)，或硝化廢酸 (Waste acid, $10-15\%$ 硝酸及 $70-80\%$ 硫酸) 者。此類含有氧化氮成分之物質，當其經過古老華塔時，因受其中熱氣的作用，乃變成 N_2O_3 等氣體，與爐氣互相混合，而一同入於鉛室。故古老華塔，除具脫硝效能外，又為補充氧化氮的重要機關。

3. 硫酸之蒸餾 為使脫硝作用，易於進行起見，宜將含硝硫酸用鉛室酸稀釋或 57° Be' 左右，業見前述。通常脫硝作用，在塔之上部，業告完畢，脫硝後之硫酸，當其向下降落時，遇上昇之高熱爐氣，其中水分即被蒸發，漸次成為濃厚硫酸 (60° Be') 而流出。進入塔中之爐氣，若其溫度在 350°C . 時，則流出酸溫度，當在 180°C 左右。塔底流出酸，僅含少量之 SO_2 及砒礪，鐵塵等不純物，宜靜置於貯酸槽中，以便其中混雜物體得有機會洗降焉。此項濃酸，除供解路撒塔滴注用外，有餘則可當作商品以出售。在製造 66° Be' 濃酸之工廠，為節省燃料起見，有時將生成鉛室稀酸之全部流注古老華塔，使成為 60° Be' 之濃度，然後繼續用別種裝置，施行第二段蒸餾手續，至成為 $65-66^{\circ}$ Be 之濃酸為止。

4. 爐氣之冷却 通常由焚燒爐出來之氣體，其溫度約在 450° — 600°C . 之間，通過除塵室後，來至古老華塔入口時，則降至 350° — 450°C 左右。如斯高

熱之氣體，若不預先冷卻，而逕直送至鉛室時，再加以 SO_2 之氧化生成熱，則室中溫度，當愈見升高，如是則不惟室壁鉛板，受害甚鉅，即鉛室之產酸作用，亦將因是而大受影響。為避免此種弊端起見，故宜令爐氣于未入鉛室之前，先通過古老華塔，將其熱度減低，至適合鉛室產酸狀態為止，同時并利用其熱力，以蒸發稀薄之鉛室酸，誠一舉而兩得者也。古老華塔上部引出之氣體其溫度宜在 90°C 以下，若較此更高，則當再用他種冷卻裝置，以處理之。通常塔上溫度，以 $75-80^\circ\text{C}$ 為最合，茲將各地酸廠的爐氣，在通過古老華塔前後的溫度，列表於次，以供參考：

工廠所在地	入口溫度	出口溫度
奧	$410^\circ-422^\circ\text{C}$	$87^\circ-94^\circ\text{C}$
法	$380^\circ-422^\circ\text{C}$	$105^\circ-110^\circ\text{C}$
Memel	500°C	$100^\circ-115^\circ\text{C}$
Stolberg	$300^\circ-400^\circ\text{C}$	$90^\circ-120^\circ\text{C}$
Duisberg	500°C	70°C
Toulouse	450°C	90°C

至由 Glover 塔底流出之濃酸，其溫度通常均在 $120^\circ-140^\circ$ 之間。

5. 塔上部硫酸之生成 古老華塔上部溫度較低，硫酸生成的作用，于此頗為旺盛。據 Sorel 氏計算，在構造適當及操作得宜之古老華塔，硫酸生成量，約佔全系產量的五分之一。在一般操業，則僅有 $12-15\%$ 而已云。Kaltenbach 氏⁽¹⁰⁰⁾ 謂古老華塔之產酸率，與蒸發能力相比比例，在塔之上部，因硫酸的生成熱，被直接利用于水之蒸發，溫度常保一定，故產酸率，亦較下部為高云。

6. 爐氣中不純物之清除 通過除塵室之爐氣，仍挾有多少微細塵塵，當其進入古老華塔中時，遇硫酸的作用，或溶解於其中，或浮游于其內。至氣體中夾雜之砒，和二氧化錳，因不易為普通除塵裝置所洗除，其中亞砒酸 (As_2O_3) 的一部，溶于熱濃硫酸中，冷後往往為結晶體而析出，大部份之砒質，則仍隨同氣體，而

(100) Kaltenbach, Chim. et Ind., 1920, Vol. 3, p.414-415.

進入于鉛室。硒質則常使酸呈赤色。原礦中若含有鋅，鉛二質，亦往往氯化，而隨爐氣，來至古老華塔內沉積焉。古老華塔硫出酸，往往因解路撒塔內焦煤或其他有機物的作用，而呈現褐色。此項硫酸，又含有鐵塵中帶來之鐵分，及充填物中溶出之鉛鹽，與砒酸等不純物。其中鐵及鉛鹽，漸次蓄積于古老華塔充填物內，故使用日久，必須以清水沖洗，乃克復顯其效用。

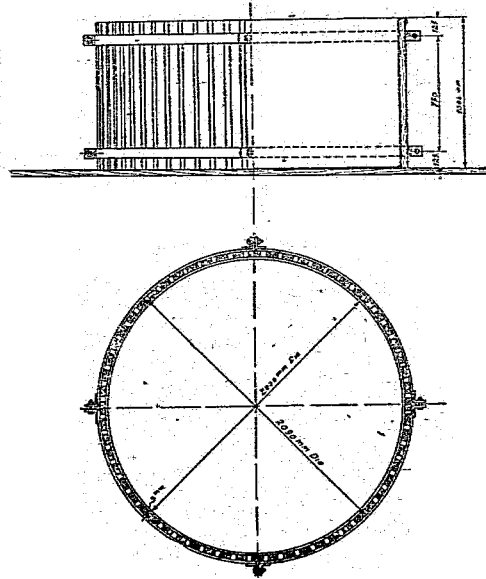
第五章 酸循環系統(Acid-Circulation System)

鉛室系作業期中，須常有一定量之硫酸，循環往復于解路撒及古老華二塔之間，俾隨廢氣而出之氧化氮，得以繼續收回，而同時系中損失之氧化氮，亦可按數補充。必如是而後鉛室系乃得保存一定量之氧化氮，以促進鉛室中產酸作用之進行。此種循環系統，除由前二章所述之古老華塔及解路撒塔兩者構成外，尚包括貯酸槽，冷卻器，抽酸機，喉管，酸瓣及分配器等種種附屬設備，茲依次說明如下：

第一節 酸槽 (Acid Tanks)

酸槽或為各種循環酸滙集經過之所，或為製成品儲蓄之具，均屬工廠必需之物，其個數及容量，應按酸之種類及分量而算定。通常對於每一種酸，至少須設置貯槽二個，一置塔上，一置塔下，在下者，其容量應比在上者為畧大。各槽容量，以能盡量容納二小時間繼續流集之酸量為適度，其位在解路撒塔脚者，則以能容納6—8小時間流出量為安全。如能就每一位置，設備兩個容量相當之酸槽，則雖在作業期內，亦可輪流清理，較之僅設一具大型酸槽者便利多矣。對於酸液流出與注入，宜各有相當之設備，自不待言，此外於各槽近底之側旁，宜設置廢液流出口一個，以便遇必要時，可啓開以行清理工作焉。

各種循環酸液貯蓄槽，多作四角形或圓柱形之桶狀，上面開



第 92 圖

放，不設掩蓋。通常外面用木板構造，內面則鋪襯 3 mm 厚之鉛片，有時槽之外部，或用鐵骨支撐之。第 92 圖所示，為用疏格木板支撐的圓筒型酸槽。徑大 2 m，高度 1m。構造時，先就地板面上，布放槽底鉛板，嗣將四周鉛板依式鐸聯於其上，然後就其外面，豎立六十支疏格木板(40×70 mm)，上下更以扁鐵所製之鐵箍束緊之，俾資堅固。酸槽亦有全部用鐵料構造者，惟為值較昂，且不適於貯藏 60°Be' 以下之稀硫酸。貯酸槽之高度，以 1.5 m 左右為最普通，太高則不惟觀察上感覺不便，而且下部所受壓力甚鉅，構造上亦倍形困難矣。

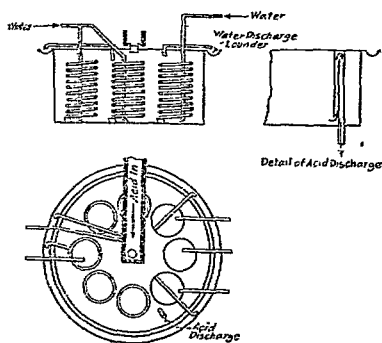
至貯蓄製成濃酸之酸槽，近來多用鋼板釘造，其形狀以橫臥式密閉圓筒為普通，構造大致與一般貯油槽相同。全體宜出高地面若干，以便遇有洩漏時，容易發見其所在，底旁亦有洗滌口，備清理內部污垢之用。

第二節 冷却器(Acid Coolers)

由古老華塔底流出之濃酸，溫度常在 100°—140°C 左右，宜預先令其通過冷却器，將其溫度降低至 40°C 前後，乃可送上解路撒塔，備吸收氧化氮之用，此事既詳上述。此外在製造 66°Be' 濃硫酸，或採用接觸式製酸法時亦常需用冷却器具。硫酸冷却器，有種種不同的構造，茲舉其較普通者於次：

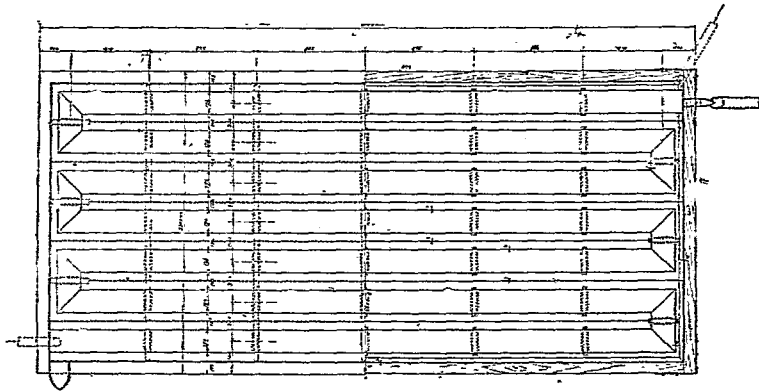
1. 蛇管冷却器(Cooler with Coils)。

其最簡單者，用鉛片構造一具直徑與高度各約 2 呎左右之圓槽，外面以鐵箍束緊，內部安設鉛喉(1 $\frac{1}{4}$ "—1 $\frac{1}{2}$ ")製成之蛇管，其長度，宜依冷却條件而算定。自古老華塔底溢出之熱酸，不絕的自導管引入槽中冷却後，由槽底鉛管導往貯酸槽。冷却用水，由槽下部導入，在槽中蛇管內環流後，由槽頂引出。冷水之進出方向，適與熱酸流動的方向相反。初入槽內之酸



第 93 圖

，在上部遇微溫蛇管，而徐徐冷卻，遞下則漸凍，至槽底，乃為初入之最凍冷水所作用，變為 $40-50^{\circ}\text{C}$ 之溫度，而流集於大型貯酸槽中。放冷至適宜溫度後，即可用抽酸機送上解路撒塔，或其他所要地點矣。美國大規模酸廠，多使用如第 93 圖之冷卻裝置。將熱酸導入於鉛板製之圓槽內，冷卻後之酸，則由槽底導出。槽內設置數具蛇管，冷卻用水，由下部蛇管導入，由上部蛇管引出，與熱酸流通之方向相反。24 小時內，處理 1 ton 酸之蛇管表面積，為 $0.1-0.2 \text{ Sq.m}$ 。今假定每日由塔流出 60°Be 熱酸 272 噸，則冷卻用蛇管面積，應共有 41.2 Sq.m ，方足敷用冷卻槽容積，以能容納 13.6 ton 酸(約 8 Cub. m) 為適當，用 15°C 之冷水，則 135°C 之熱



第 94 圖

酸，流出時，既降低至 21°C 之溫度云。為清除槽內積集之酸泥便利計，此項冷卻個，以便在清除一方積垢時，乃可以其餘一具，繼續操業。

2. 平侯冷凍器(Flat Cooler)

其平面圖如第 94 圖所示。於鉛板製之淺盆(shallow pan)上，安設迂迴曲折之鉛溝。冷卻用水，則環流於淺盆之內。熱酸則由鉛溝一方導入，在溝中冷卻後，由反對一方導出。此種冷卻器，其利點在於鉛溝上面之開口，酸泥之清除較易。而且

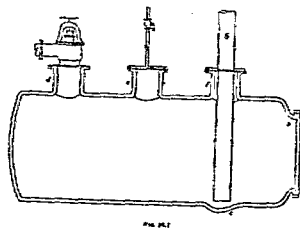
酸液表面與外界冷空氣相接觸，鉛溝復浸于冷水之中，故冷却效力，頗有可觀云。

第三節 送酸機 (Acid Elevators)

如欲將塔下之酸，送上塔頂，或將製成之酸，移送於任何較高的位置，則非有適當的輸送裝置不為功。因硫酸賦性劇烈，有侵蝕普通金屬的作用，故此項送酸機，宜以耐酸材料構造，方克持久耐用。以前多利用加壓空氣的壓力，以迫送酸液於所要之高處。自近代技術進步，各種遠心力式抽酸機 (Centrifugal pump)，及唧筒式抽酸機 (Plunger pump)，陸續出現，大為製造家所歡迎。

1. 卵型送酸器 (Acid Eggs)

此係利用壓縮空氣，以迫送酸液之裝置，最先於 1838 年由 Harrison Blair 氏所創始，初用鑄鐵製造，形狀似卵，故有 Acid Egg 之稱。第 95 圖所示，為其改其型，全體 A 由鑄鐵鑄成，b 為其頸。右側開口，平時用 a 板掩蓋，接縫處襯貼 10—12 lb 重之鉛環，以螺旋栓緊，俾資密實。上方具備三個孔口，d 為硫酸注入口，e 為壓縮空氣入口，f 為酸液流出管，g 管插入口。g 管上端結聯於塔頂貯酸槽，下端直達 C 之凹陷部位，以便將器內之酸液完全驅出。



第 95 圖

• 開始送酸前，先關閉壓縮空氣之入口，而啓開放氣瓣 (Blow-off Valve)，令器中壓力降下，位在上方酸槽中之酸液，即順勢經由 d 口而流入於器中。迨見器內充滿酸液，乃即將酸液注入管上附設之酸瓣及放氣瓣關閉，同時並將壓縮空氣瓣啓開，使壓縮空氣進入器中。及至器內壓力達到相當程度時，其中酸液乃被迫使由 g 管，昇送至所要之高處。通常硫酸注入管上，附設有安全瓣 (Check Valve)，可以防酸液之逆流。如斯繼續作用，器中酸液，即漸次迫出，迨將近完畢時，則有空氣，隨同酸液噴出。因其聲音之高下，可以察知器中酸液存在之多少。器中酸液出盡後，乃將壓縮空氣瓣關閉，而將放氣瓣及酸液注入瓣

啓開，使酸液流入器內，而開始第二次工作。在規模不大之酸廠，則僅設一具送酸器，以輸流輸送濃硫酸及含硝硫酸等。器壁厚約 25-50 mm，容積約在 1 Cub. m 左右。

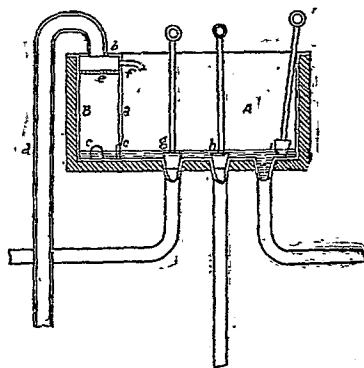
據經驗所得，器內面並無襯貼鉛皮之必要，因此重在 60°Be' 以上之酸液，侵蝕錫鐵的作用，一般均不甚劇烈之故也。對於 50°Be' 鉛室酸的輸送器具，則有用耐

酸石材製作者。近代大規模酸廠，又有用

銅板製成之 Blow Case，以移送酸液者，其原理與形式，均與上述之 Acid-Egg，大同小異。此種送酸器具，因流出酸中，混

有空氣，尤以器中酸液，將近完盡時，常令酸液飛沫四濺，於工作上，頗形窒礙，故宜設法避免之。第 96 圖所示，即此種

裝置之一種。圖中 A 為酸液分流箱，B 為氣液分離室(Sprush boot)，其間以鉛板 a 隔開，但因 a 板下部有缺口 c，故 A B



第 96 圖

兩方之液體仍可互相通流。由送酸器迫出混有空氣之酸液，先經 d 管，來至入口 b 處，而瀉注於有孔鉛板 e。經此作用之後，氣液二者，即互相分離，空氣由 f 口逃散，而酸液則匯集於 B 室，自下部缺口 c，流入於 A 箱中。g, h, i 為三個孔口，分別用導管聯絡於各個貯酸槽。用此箱，則可以一具送酸器，而簡便的分送三種酸液於塔頂貯酸槽，同時又可免除酸液四濺之苦，其便益誠不為少也。

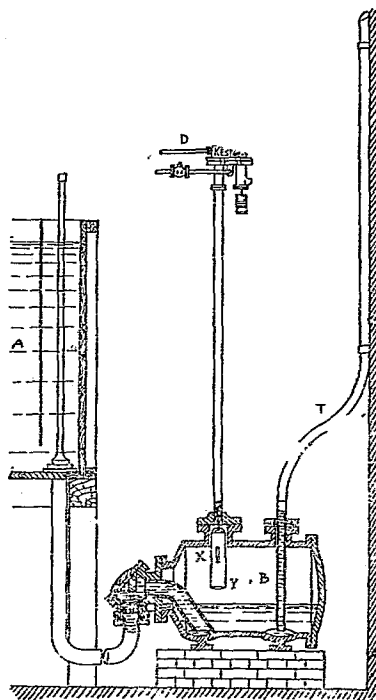
2. 自働送酸器(Pulsometers)

此類裝置，亦係利用壓榨空氣，以移送酸液於高處者，原理與前記卵形送酸器大致相同，不過酸液之流入與壓出，均能自働的按序進行，毋須再假手於人工耳。

第 97 圖所示，為 Kestner 公司出售的自働送酸器(改良 A type)⁽¹⁰¹⁾。圖中 A 為酸液貯槽，B 為自働送酸器本體，容積約 50 呎。當 A 槽酸液經由活瓣 M 而順流

(101) Paul Kestner, Chem. Ztg. 1910, p. 734.

至 B 時，其中浮瓣 Y，即漸次上昇，依 C 柄移動的作用，令通聯壓縮空氣 D 的活瓣啟開，同時並將放氣瓣緊閉。進入 B 中之壓縮空氣，遂將酸液流入口活瓣關閉，而迫使酸液由 T 管上昇，至所要之貯槽。及至酸液出盡，浮瓣 Y 即行降下，同時通聯外界之放氣瓣啟開，而壓縮空氣進入瓣則被關閉。這 B 中氣壓漸次減低，至與外界大氣壓力接近時，A 槽酸液，復依重力作用，衝開活瓣，而繼續流入 B 中。如斯循環往復（1 小時內 20-60 回）送酸工作，可以自働的連續進行，而毋須更假手於人工，比之前述卵器送酸器，便利甚多。每小時的送酸容量，普通分為 1, 2, 3 cub. meter 的三種，但亦有至 10 cub. m. 者。在中等規模的酸廠，則以設置 3 基自動送酸器，使分別移送古老華酸，含硝硫酸及鉛室酸為得策云。



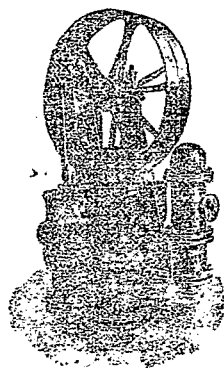
第 97 圖

此外又有利用空氣吹送器 (Air lift)，以昇送酸液於高處者。本法雖亦使用壓縮空氣，但不必在密閉器中操作，故特別適宜於稀薄硫酸之移送，其構造之最單簡者，係一 u 字形管，兩方管長，約為 1.5; 1 之比。酸液由短管上方流入，而壓縮空氣，則由長管下側通進。長管內酸液，因被空氣混入，生成無數之氣泡。其比重較短管側之酸液比重為小，故長管內液柱，照理當較短管內液柱為高。利用此種關係，可使酸液由一方短管流入，而繼續自他方之長管上口流出。惟因兩管長度相

差不大，故欲將鉛室硫酸，昇送至古老草塔頂或其他相當之高處，宜分數段施行，方能達到預期之目的，斯則稍為不便耳。

3. 抽酸機 (Acid Pumps)

前述各種送酸器，均係利用壓排空氣，以移送酸液於所要高處者。此類裝置，因其送酸能率甚低，故消耗的動力，頗為鉅大，是為其唯一不利之點。現今新設酸廠，為節省動力計，多數採用能率較高之抽酸機，以移送各種循環酸液。抽酸機亦如普通抽水機之有遠心力式 (Centrifugal type) 及唧筒式 (Plunger type) 二者的區別，以 Kestner 公司出品為最著名。第 97 圖所示，即同公司出售之雙筒抽酸機的一種，外見雖與普通抽水機無別，但內部構造材料，則當擇其性能耐酸者，此種抽酸機，構造上最感困難之點，在於轉軸與外殼相接觸之迫緊方法 (Packing)。因通常使用之迫緊材料，每不能耐酸之侵蝕，故使用不久，即便失效而漏洩故也。近則不用迫緊料之垂直軸遠心力式抽酸機，如 Antisell, Lewis 等公司之設計，業既陸續出現於市場，各種構造上的缺點，均既次第改良而益臻於完善之域矣，通常用 5 HP 磨打運轉之 Lewis 抽酸機，每小時可送 10 噸 60 酸於 90 呎之高處。



第 97 圖

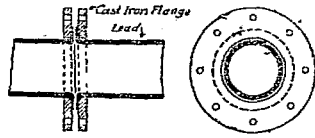
據 Waeser 氏⁽¹²⁾ 調查各種送酸機的送酸率能，相差頗為顯著。在採用卵形送酸器時，其能率僅不過 5—10% 者，若改用遠心力型或唧筒型抽酸機時，則其送酸率能可分別增加至 70 及 75 % 左右云。

第四節 喉管及酸瓣 (Pipe lines and Valves)

輸送酸液喉管，通常多用鉛料構造。兩節鉛管接駁時，宜將一方孔口器為擴大

(12) Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 995.

，令他方管端插進 25 mm 左右，俟打貼緊密後，乃用吹管火焰熔錫之可也。如遇鉛管與鐵管或酸瓣等互相聯結時，可借助於雙方鐵環的夾持作用，如第 98 圖左方所示的情狀。右方



第 98 圖

為圓形鐵環 (Iron flange) 正面圖，周圍共穿八孔，為安插螺絲栓之用，管徑小時，則採用兩孔橢圓狀之鐵環 (Oval flange)，亦無不可。

鐵管亦可用以輸送酸液，尤以對於 60° Be' 以上之濃酸為適合。利用送酸器或抽酸機，以昇送濃酸於塔頂高處時，每平方吋上的壓力，往往達至 75—90 lb 之間，反以採用鐵管為較堅固而安全。縱令日久破損，亦必先由漏洩而起，鮮有如鉛喉之毫無預兆，而突告破裂者。又其駁接，拆換與架設諸手續，均比鉛喉為容易，惟不克耐稀薄硫酸之侵蝕作用，斯為鐵喉的重大缺點耳。

水平方向之喉管，往往為酸液中自然發生之氣泡所堵塞，致阻礙酸液之流通，故宜就管上適當部位，附設垂直氣體直洩管(上端開口)，以便酸液氣泡，得有逸出放散的機會焉。

酸瓣 (Acid valve) 酸嘴 (Acid cork) 及酸塞 Acid plug) 為調節或制止酸液流通上必需之工具。其構造材料，以能耐酸之侵蝕作用者為限。通常使用者，有磁製，硬鉛製及特種耐酸合金製等種種之不同，其形款與尺寸，亦因製造出售之商店而各別。

第五節 塔酸分配裝置 (Acid Distributor)

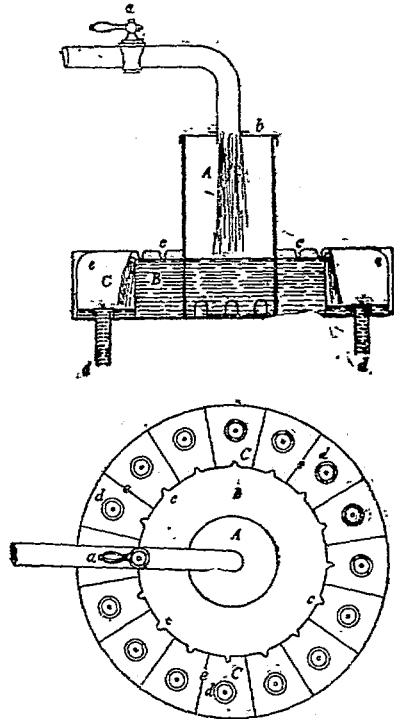
解路撒塔及古塞華塔的主要目的，在使上昇氣體與流下酸液二者，能於塔內作緊密之接觸，以行其吸收或放回氧化氮的作用耳，如欲充分達到此目的，必須令塔頂流下酸液能在塔之水平面上，作均勻平整的分佈乃為功。塔酸滴注方法，與塔之作用，關係頗大。往往同一之塔，因滴注手續之巧拙，而異其硝石消費量，及硫黃變化率。塔酸配佈上，有兩種不同的原則，即 (1) 預先在塔外將酸液分成多數的細流，

然後令其經由小管(或孔口)而滴注於塔中。(2)先在塔外分成少數的支流,然後將此支流導入塔內,再分別用噴酸咀(Spray nozzle)或其他適宜機構,以行均勻的配布者也。前者為從來採用之方法,在規模不大及酸液清淨無垢時,行之頗為有效。但在大型之塔,則為省却多數小管建設手續計,似不如採用後一法之為佳。

1. 中央溢流分配器 (Central overflow distributor)

全體設在塔頂,用鉛料構成。

第 99 圖上方,為此項分配器的垂直剖面,下為其平面圖。滴注用之酸液,先由貯槽經導管流入中央圓筒 A。通過下部缺口,來至外筒 B。B 筒上緣,設置多數缺唇 c,酸液不絕經此溢出於外側各小室 C。各室底部中央,均具小管 d,直通塔之內部。d 上覆以鉛蓋,只許酸液流入,不容氣體逸出。B 筒附設之缺唇 c,須同立在一水平面上,否則酸液難得均齊之配布,圖中 a 為調整酸液流通量的酸嘴, b 為導管插入於圓筒 A 的部位。



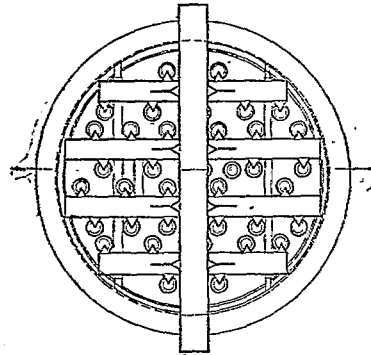
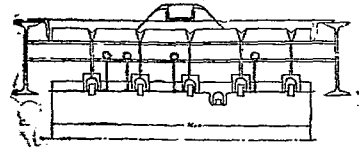
第 99 圖

2. 槓式分配器

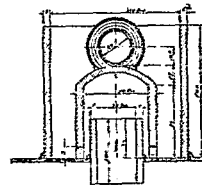
第 100 圖為梧州硫酸廠解路撒塔(參照 187 頁)頂設置之分配器。滴注硫酸,最先流入中央大槓,由此分支流下

四道小槓,然後遵小槓兩側所設之小溝,而分注入於塔頂淺盆上之多數小圓壺。每個小圓壺的構造,如第 101 圖所示。壺中央小管,高出塔頂約 30 mm,故壺內常積

留相當之酸液，與上覆鉛鐘相合，遂構成塔頂孔口的酸封(Acid seal)作用。通常滴注孔口，在每Sq. m. 面積上，以有10個為適合。第100圖所表的分配器，共設36個圓壺，照塔之水平橫斷面積2.55 Sq. m. 計算，則每1 Sq. m. 上，實有14個滴注孔口也。



第 100 圖



第 101 圖

3. 噴酸咀與撒酸具 (Sprayer and Disperser)

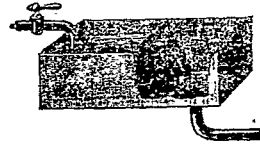
在塔頂內面，配置適宜數目的噴酸咀(Acid Spraying nozzle)或撒酸具，然後利用送酸機的作用，使酸液由尖咀撒散而分布，亦甚有效。噴咀種類甚多，其構造大致與下文所述之噴水咀相同。梧州硫酸廠新近採用之撒酸機 (Turbo disperser)，⁽¹⁰³⁾ 構造單簡，消耗動力亦不大；甚少因窒塞或其他原因，而致停頓之事，實不失為此類塔酸分配器的翹楚。

4. 滴注酸量調整器 (Piano box)

塔酸滴注分量，雖可依酸流之大小，以窺測其大概，但為作業利便計，實有精密較準之必要。第102圖所示者，即酸量較準器的一種。將此器插入安置於酸液通

(103) 見拙著「梧州硫酸廠辦理經過投告書」第一—六頁

過途中，左上導管與貯酸槽聯結，右下導管，則直通塔頂酸分配器，全體用木構造，內襯鉛皮，并以間壁分成 D E 兩部。集於 D 部之酸液，經由 f, g, h, i, k 等孔口，來至 E 部，卒由 l 導出。依 a 閥開閉的程度，可使 D 部酸面，保持於一定高度，由 f, g, h, i, k 中任



第 102 圖

何幾個孔口流出。故若預先測知經由各個孔口流出的酸量時，則欲於作業中調整酸之分量，只須將 a 嘴較準，令酸液由何個孔口流下斯可矣。單依 a 嘴啓閉的作用，未嘗不可將酸液流量，予以調整，但往往不能盡如吾人之意，故不如加設上述較準器之為便。

5. 塔頂酸深報知器

欲令塔下送酸工作，能與塔酸滴注數量相適應，則對於塔頂貯酸槽中各時刻所盛之酸量，宜有簡便的表現方法乃為功。酸深表現方法有數種，最簡單者，可做照通常水塔用之水尺，在酸槽中設置鉛製浮標，依其昇降作用，可使懸掛在送酸機附近之標尺上的滑錘移動，以顯出槽酸液面之高度。此外又有所謂電氣報知器 (Electric indicator) 者，其表現更為確實而可靠。不論電氣之為交流與直流，均得適用⁽¹⁰⁴⁾

(104) Larison, American Sulphuric Acid Practice, p. 129—130.

第六章 鉛室系通風(Draught in Chamber system)

鉛室系通風，就其發生原因上着目，可分別為自然的(Natural)與機械的(Mechanical)兩種，昔時鉛室通風，多賴自然的作用，近代大規模工廠，為促進產酸效率起見，既多數改用機械的通風矣。茲分別述明如下：

第一節 自然的通風(Natural Draught)

鉛室系內的通風，即無外力之促使，亦自有其發生之原因。第一因系中通過氣體之溫度頗高，故其比重常較外界空氣為小；第二因系內硫酸生成之作用，而發生一部分之真空，遂構成減壓的狀態；第三因解路擋塔排出之廢氣，比重亦較外氣為輕；凡此俱屬鉛室系自然通風發生的主要原因，而予吾人以利用機會者。

焚硫爐發出之氣體，若依前編(139頁)所記的成分，而計算其在標準狀態時1呎的平均重量，則為：

$$\frac{11.23 \times 2.8711 + 7.77 \times 1.4298 + 89 \times 1.2512}{100} = 1.4547g. \text{ 假定其溫度為 } 100^{\circ}\text{C, 則}$$

上項氣體1呎之重量，當為 $(\frac{1.4547}{1.3663} =) 1.0647g$ 。1呎之空氣，在標準狀態時，

重1.2932g，在常溫35°C時，則重 $(\frac{1.2932}{1.1282} =) 1.1463g$ 。兩相比較，可知100°C

之焚硫爐氣體，實比常溫之空氣為輕矣。又就焚硫爐氣體，計算其在標準狀態時重

量，則為 $(\frac{800 \times 2.8711 + 10.0 \times 1.4278 + 82.0 \times 1.2512}{100} =) 1.4029g$ 。假定其溫度為500°C時，其容積膨脹成2.83倍，因而1呎之重量，乃變為 $(\frac{1.4029}{2.83} =)$

0.495g，此數實不及常溫35°C時空氣重量之二分一。因此之故，在高熱度之爐氣，常發生向上昇騰的傾向，而促使外界之冷空氣，由爐格間進入，以填補其缺位，此即系內自然通風發生之一因。

氣體進至鉛室時，假定其中含有3%之SO₂，當其在室內與4%之氧氣化合，

成爲硫酸而洗降於室底時，則原有 100 容積之氣體，至是既減爲 88 容，因而發生減壓吸引的現象，而促在室前方之氣體進入。同時因氣體中所含水汽之凝結，及室內溫度之降下，氣體容積之減少，當較前述爲更甚，此爲自然通風之第二原因。

最後由解路撒塔排出之廢氣，假定係由 95%N 及 5%O 構成時，則其 1 呎之重量，當爲 1.263g，較外界空氣之重 1.2932g 者爲輕，故廢氣常呈向上昇騰的傾向，因而促致鉛室系自然通風之發生。

以上三種現象，係同時同刻不斷的繼續發生，故鉛室系內之通風，雖不假借外力，亦可望其自然暢順。如慮上述自然的通風，不甚充分時，則可於解路撒塔後方，加建烟通一座，以輔助增強之。

烟通 (Chimney) 在設有汽罐 (Boiler) 及濃酸爐之工廠，則烟通一項，原屬宣洩烟氣的必要設備，此際鉛室系通風，即可利用原有烟通，以適當的調整之，而毋庸另起爐竈，致多耗一筆建設費用矣。其法係將解路撒塔排出廢氣，用容量適合之鉛管導入地中氣道，然後經由烟通，而放散於空中，則系內通風，必可達成暢順的狀態。然使數種性質不同之廢氣集合於一處，則流通速度之調整，誠非容易之事。而且烟突通風，常因氣候及風向而受影響，斯亦爲此種自然通風必不可免之缺點。解路撒塔廢氣道，與地下主要烟道聯絡時，須依照普通接續方法：不可過於彎曲，致碍氣體流通之速率，要以兩方氣體，各順其原有方向，而相向流合爲得策。

第二節 機械的通風 (Mechanical Draught)

前記自然的通風方法，雖屬簡而易舉，但究竟力量有限，不合於大規模的生產，且容易感受外界風向及氣候的影響，鉛室系通風狀況，殊難調整適當。因此之故，近代新建工廠，概採用機械的通風法，以期獲得較佳的效果。最初使用之通風器，厥爲 Korting 式蒸氣吹送機 (Steam Injector)，全體係用硬鉛製造，管端之噴氣咀，則由白金構成。利用蒸氣的壓力，以促致氣體之運行。通常由管端噴出者，爲 7.9% 之蒸汽，及 92.1% 之空氣。此機之位置，有時設於古老華塔及鉛室之中間；有時或設於解路撒塔之後方。消耗蒸氣量頗多，通常對於焚燒 7 ton (45% S) 鐵石，共須

發出 1814 Kg 之水蒸氣、方足以輔助系中通風作用云。

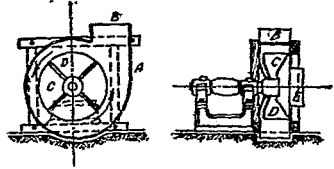
運氣機 (Ventilator or Fan)

運氣機之使用，以 1878 年 Hager 氏在 Freiburg 地方之 Hals brucke 工廠，安設之 Roots 式者為嚆矢，其後 1882 年，美國 La salle 地方之 Matthiesen Hegeler 工廠，乃開始使用羽根型運氣機。運氣機在鉛室系內安設之位置，可分為下列三種。(1) 在焚燬爐與古老華塔之中間；(2) 在古老華塔與第一鉛室之中間，(3) 在最後鉛室與解路撒塔之中間，或二基解路撒塔之中間；(1) 與 (2) 稱為前方位置，(3) 稱為後方位置。關於運氣機位置，技術家之意見，各有不同，有喜用前方位置者，亦有主張後方位置者，究竟孰為有利，尚無一定之見解，然設置運氣機之目的，在使系內通風，常呈均一齊整之狀況，似無斤斤拘泥於其前後位置之必要。在近代大規模工廠，多設置一架以上之運氣機，一前一後，同時開動，俾易達到均勻通風之目的。

在設有兩具運氣機的工廠，則偶遇一機發生故障，即可將其拆卸修理，臨時仍將令氣體改經別道，以其餘一機，繼續運轉，雖工廠產量，在此際不免畧形減少，但究比完全停頓，並使磺爐冷卻者為有利矣。又凡在作業中修理鉛室，理宜先使系內稍呈減壓狀態，俾免酸氣外溢，致阻碍修理工事之進行，此種狀態，亦惟前後兩方均設有運氣機者，乃得以容易達到也。

運氣機種類甚夥，其運轉或與電機直接連結，或由皮帶傳動。其設在古老華塔前方，及貼近爐旁者，其構造材料，以能耐 540°C 以上之高熱者為合。通常多以鑄鐵製造，車軸宜用冷水環流，俾免因過熱而損壞，速度以每分 500—1000 回轉者為合。設在古老華塔之後者，則為防酸液侵蝕作用起見，宜以含有錫質之硬鉛 (Regulas) 製造。歐陸以 Schiele (Bockenheim, Frankfurt, a/M) 及 Kestner 公司出品為最著。後者共有三種款式，G 型係鑄鐵製，能耐高熱，可安在爐旁的位置；S 型者，則可安於古老華塔及第一鉛室之中間；M 型係硬鉛製，可設於解路撒塔之前。通常運氣機，因其迴轉速度小，故消耗之動力並不小，一分間之回轉數，在 300—900 間者，約需 0.5—1.0 馬力，每小時內能抽送 1000—8000 Cub. m. 之氣體云。位在

古老華塔後者，因凝縮酸量多，故毀壞亦較易；其設在後方位置者，則因溫度低及酸液少之故，比較上可以持久云。第 103 圖為 Jung u. Lindig Co. 出售之硬鉛製運氣機（稱為 Pneumophor），圖中 A 為外殼，B 為酸氣出口，C, D 為機內部之車葉。

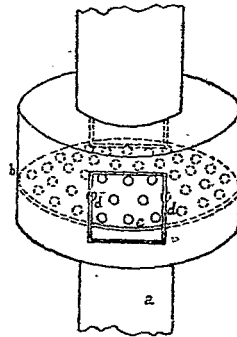


第 103 圖

第三節 通風調整器 (Regulator of Draught)

在採用自然通風的鉛室系，其通風之調整，宜於解路撤塔排出氣道或氣體通過之其他部分，附設特種裝置以施行之。即在設有運氣機之工廠，亦往往為通風平整起見，再於系之最後部分，加設調整器具，俾專司通風之調整焉。

最簡便的方法，係將氣體通過之鉛管，在所要部位，畧為擴大，或改作四角或多角形，於其內面，鑄造滑溝，以便嵌置鉛板，使依直角的方向，阻擋氣體之通路，斯即普通常用之閉板 (Damper) 是已。有時又於排氣導管的垂直部分，插入大鉛喉(有時改作多角柱形) b 一節，如第 104 圖所示的情狀。b 之中腰，設一有孔鉛板 c，其全部孔口面積的合計，宜較 a 部橫斷面積為零大。故當 c 板上小孔全部開放時，在



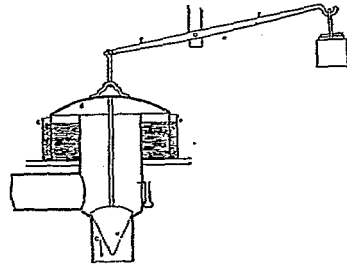
第 104 圖

管中通過氣體，並不感受何等之障礙。如欲增加氣體通過的阻力，即可以鉛蓋塞若干個孔口便得。d 為玻璃窗口，一以便鉛蓋之出入，二以資氣體之觀察，唯在作業中，玻璃窗四周，與鉛管接合之處，宜以適當塗料密封，以防氣體之漏洩。

自動調整器 (Automatic Regulator) ●

在利用烟突以行通風之鉛室系，為減少因風向氣候等變更所受之不良影響起見

，爰有於解路撒塔後方，加設自働調整器者。第105圖所示，為 Delplace 式裝置，左方 a 管，為通連解路撒塔之氣喉，c 為廢氣排出管，其中有圓錐狀瓣 b，固定於圓錐形上蓋 d，e 為淺盆，其中盛水，d 蓋即浮置於水盆之上，其頂與槓杆 f 一端相聯，槓杆之他端，則垂懸重錘 g。加減 g 之重量，俾圓錐 d 能自由在水盆 e 中昇降。當鉛室系通風過強（即廢氣向烟通方向流通太快）時，則 a 鐘下降，b 瓣與 c 管間之空隙減小，此作用可令系內通風力降低。反是若系中通風失之太弱時，則氣體滯留於 c 管上方，而令 a 鐘上昇，以增大 b 與 c 間之空隙，通風當即隨之而加強。可見此種裝置，實有令系內通風，常保持於一定程度之功效，對於鉛室作業調整上，裨益殊非淺鮮也。



第 105 圖

第七章 鉛室系給水 (Water Supply in Chamber)

供給於鉛室的水分，有用水蒸氣與用水花 (Spray) 二者之不同，往昔多用水汽，近則除特別情形——如用水過於不潔，或氣候十分寒冷以外，一般均以利用水花為原則矣。在同一鉛室及在其他條件相同之下，用水花時之製酸能率，比較用水汽時為高，同時并可省去不少之燃料，及延長鉛室的保存期間，便益殊不為少也。

第一節 水蒸氣供給法

通常係利用汽罐發生之低壓蒸汽，其壓力宜在 2 氣壓以下，英國各廠，所用氣壓更低，常在 0.5—0.75 氣壓之間。若汽罐發生之蒸汽，同時供用于運轉汽機時，則送往鉛室之蒸汽，宜先令經過減壓瓣 (reducing Valve)，將其壓力減低至所要程度後，方可應用。減壓蒸汽，由鐵管導至接近鉛室 1m 之處，乃再用鉛管送入鉛室。鐵管直徑，宜依送入蒸汽量算定，但導進水汽之鉛管，其孔徑則以不超過 95 mm 為適度。鐵管外部，宜用不傳熱物質包裹，以防蒸汽之損失，又下端宜有放水閥，以便洩管中之積水。加減蒸汽量之汽瓣 (Cock)，宜設在離樓板 1.2 m 之高處，以便啓閉。蒸汽將入鉛室時，壓力更為低降，通常僅 0.13—0.2 氣壓而已。但入室之蒸汽，其壓力應常保一定，不可有忽高忽低之弊，蒸汽入口，通常在室頂，或近頂之鉛室兩傍。容積較大之鉛室，水汽應由數個孔口導進。鉛室前端，（即接近古老華塔之一邊）生酸作用，最為旺盛，故是處需要之水量照理應特別夥多，但通常因古老華塔，有不少之水汽發生，足供鉛室前方生酸之用而有餘，故實際上在爐氣入口近處，並無特別多加水量之必要。

第二節 水花供給法

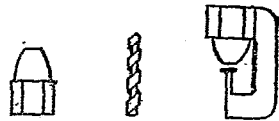
最先供給水花於鉛室者，厥推英人 Sprengel 氏。1875 年在倫敦附近 Barking Creek 地方之 Laws Chem. Co. 所設置的給水裝置，即採用其考案，使 2 氣壓的水蒸氣，由白金製之尖咀吹出，以連帶的噴注水花於鉛室者也。據 Sprengel 氏個人的經驗，用 2 分之蒸氣，可供給八分之水花，比之單用蒸氣時，約可減少 2/3 的費用。

云。繼起者為 Griesheim 工廠所考案的噴霧器 (Sprayer)。此法無須利用水蒸氣，只用二氣壓的壓力，迫水由白金小管噴出，使抵觸於對向的白板上，俾成爲微細水花而散播於四方。通例此種噴咀，在鉛室頂上，配置二列，相隣兩咀間之距離，約在 6 m. 左右。

噴霧器種類甚多，有用硬鉛製造，其內部小孔則以白金爲裡者，亦有全用磁泥燒製，或以特種玻璃質造成者。除前記 Griesheim 一式外，尙有 Benker, Koerting, Monarch, Primavesi 等形狀之不同，茲述其中較常用者三種如次：

1. Benker-Millberg 噴霧嘴 (Spray nozzle)

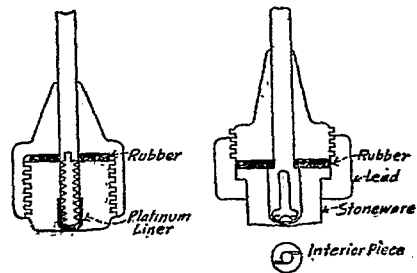
此爲歌陸酸廠廣用之噴霧咀，小孔先端，係用鉛及鈹 (Ir 10%) 的合金構成，其外部形狀，與 Griesheim 噴咀相似 (第 106 圖右方)，但亦有作螺旋狀者 (第 106 圖左方)。此類噴咀，其價值每隨白金市價而漲落，每個約重 5g，價值約在 % 5—10S，與 Z. 4—10 S 之間。用 30 lbs/Sq. inch (即二氣壓) 之壓力，每小時能噴射 2.5 gallon 之水，若用 50 lbs 之壓力，則每小時可噴射 $3\frac{3}{4}$ gallon 之水云。在日產 20 ton 50° Be' 酸之鉛室，須設此種噴霧器 2.4 具，方足敷用。



第 106 圖

2. Koerting 噴霧嘴

此種噴霧咀，外部用硬質樹膠或硬鉛構造，內層則鑲嵌玻璃質孔口。加壓之淨水，被迫通過內部之旋溝，一出管口，遂形成旋迴運動，而變作水花撒散焉。第 107 圖所示，乃美國方面製作之改良型，管口成爲白金 (左圖) 或爲磁質 (右圖)。

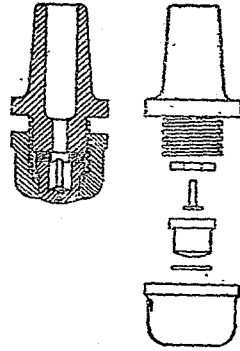


第 107 圖

3. Monarch 噴霧咀

形式與 Koerting 噴咀相彷彿，其最近改良形款如第 108 圖所示，全部磁製⁽¹⁰⁾。水由內部螺旋與外套中間之旋溝壓出，因成形強力之水花而放散。

同一噴霧器，其插散水花範圍之度狹，與所加之壓力相關。例如鉛鍍合金製成之噴咀，使用 15 lb 之壓力時，其水花直徑，僅不過 5'-2" 者，若改用 30 lb 之壓力，則水花直徑，當擴至 6.5' 左右云。

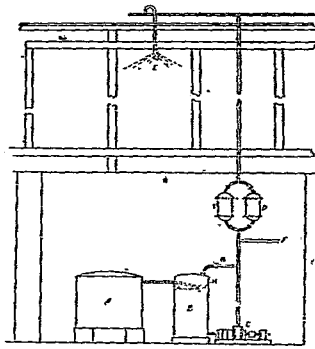


第 108 圖

第三節 供給水花的設備

供給水花之裝置，除 Sprengel 式，採用蒸汽外，其餘均用加壓之水，由噴霧咀洒入鉛室。水花的供給，須備下列各種設備。即(1)附有自動制流瓣(ball valve)之貯水槽(Cistern)，(2)充填海棉(Sponge)之濾水器，(3)附有電機之送水裝置，(4)表示水壓高低之壓力計(Pressure gauge)。第 109 圖為 Benker—Millberg 兩氏考案之水花供給裝置。

圖中 A 為海棉濾水箱，B 為貯水槽，C 為多瓣遠心抽水機，D 為兩具小型濾水器(Strainer)，E 為噴霧咀。抽水機宜常受水槽之充分供給，如遇抽水機故障時，則可令市街自來水，由 F 管通進，以補其缺，G 為清理積水之預備喉。



第 109 圖

。在去水一方，并應附設側管(Bypass Connection)一道，使與來水一方相通，俾壓力昇高時，可由此側管直洩，以免危險之發生。由濾水器出來之淨水，經鉛管昇至鉛室頂上，然後分歧由枝管連結于各噴霧咀，而洒入鉛室。普通此項淨水，于將入

(105) Fairlie, Chem. and Met. Eng. 1921, p. 919.

鉛室之前，須更經小型濾水器，中藏銅網，再濾一次，以防鐵銹塵垢等之中途侵入，致室塞噴咀之微孔焉。海棉為大型濾器用之最適合物質，通常含有碳酸鈣及沙泥等污質，宜浸于 24°Be 之鹽酸數日，然後取出，在自來水中洗淨，即行裝入濾器中，裝入時須充分注意，勿令塵垢等不潔物質飛落其中可也。

第四節 鉛室需要之水量

鉛室需要水量，因製成酸之濃度及古老華塔之設置與否，而不一定，就一般言，鉛室生成酸之比重，若常于 50°Be 左右時，則需要水量，可得計算如下：燃燒 1 Kg 純硫，以製 100% 之硫酸，理論上須用 0.5619 Kg 之水分，若由此更加稀釋以成為 50°Be 之硫酸時則須再加 1.8322 Kg 之水。統計由 1 Kg 純硫，製造 50°Be 稀酸，共需 2.3741 ($=0.5619+1.8322$) Kg 之水分。因原料中，常含有若干水分，古老華塔又能發出不少之水汽，且燃燒硫黃，亦未必能盡數變成硫酸，故實際供給於鉛室水分，常較理論上所要求的數量為少。照英廠酸廠通例，鉛室製成酸之比重一般規定為 55°Be ，并假定將生成酸的全部，流注古老華塔，使成為 61°Be 之濃酸時，則對每 1 Kg 硫黃，需要水量為 ($0.5619+1.3125=$) 1.8750 Kg，因減去在古老華塔中發出之水分（硫酸濃度由 70% 變為 80% 時，應發出 0.4375 Kg 的水汽），故實際供給鉛室之水量，在此時不過僅需 1.4375 ($=1.8750-0.4375$) Kg 而已耳。但在採用蒸氣的工廠，因合中途洩漏及凝縮作用等損失計算，自然需要較多的分量，通常由汽罐發出之水蒸氣，其分量以當燃燒硫黃的二倍左右為適合。

在實地作業時，鉛室給水分量之適合與否，全視濃酸濃度及室內氣體色相如何以為定，其分量之多少，並非可由計算方法求出也。又在採用水花之鉛室，其給水數量之加減，宜依噴咀開放個數多少上行之，至抽水機所加之壓力，則宜時常一定，不可忽高忽低，致影響及於噴水範圍。通常鉛室所採用的噴霧咀，容量均不甚大，故宜增加個數，以便遇必要時，得酌量啓閉，以調整給水數量焉。

第五節 供給水花時應注意事項

噴水時壓力須常保持一定，通常以 40 lb Sq/inch 為適度。用遠心抽水機，則

常壓之保持，並非難事，但在唧筒抽水機(reciprocating pump)，則作業中間，壓力難免有多少變化。開始給水時，察壓力既達所要程度，即將各側管水制啓開，然後按照底液濃度之高低，以適宜開閉若干噴咀可也。作業時，宜注意底酸濃度，不可過於稀薄，流出滴酸要清澄，不可有濁濁之象。欲減少水量，宜開閉若干噴咀之水制，但同時查看水壓表，是否仍保持一定位置。若誤將水壓減低，必至水勢失力，成爲點滴而降下，此爲鉛室最忌之事。開始給水之一週內，每日應巡視三回，以後即每日檢查一次足矣。

遇噴嘴爲泥垢等物窒塞，即宜取出，啓開螺旋，以細針剔通其小孔(nozzle)，事畢，即照原有位置安回，大約僅需數分鐘之久，便可竣事。最要注意者，爲噴嘴鏽幹，與半吋鉛管連接之處，除細心磨滑銲接外，因其容易洩漏，仍宜時加查察，以免疎虞。

噴嘴位置，應分配適當，不可偏於一隅，亦不可太近鉛壁，以免水花抵及鉛室周壁，成爲細流而下降。

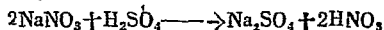
以冷水代替高溫蒸汽，或者以爲溫度太低，有害於鉛室製酸反應，其實不然。因硫酸之生成，本屬發熱反應之一，當反應進行中間，苟非將其生成熱，設法放散，必致溫度過度升高，而阻碍反應之進行。故鉛室需要之水分，以其用高溫蒸汽，不如用低溫淨水，較爲有效而合理。至於注入之水，須充分濾淨，自不待言，否則噴嘴易遭窒塞，而起故障。噴嘴用久後，水孔漸次擴大，致噴出水花，不再成爲微小之霧狀時，即宜將其更換。

第八章 鉛室給硝法 (Nitric Supply in Chamber)

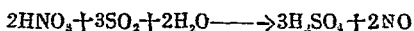
二氧化硫，氧氣，水分三者，在鉛室內生酸之反應，須藉助於氧化氮之接觸作用，既見前述。氧化氮之組成，在反應前後，雖不免有多少變更，但其本身，並不入于硫酸之中，反應完後，即隨同廢氣，離去鉛室，而入于解路撒塔。在此塔中，被濃硫酸所吸收，變為含硝硫酸後，自塔下流出，隨送至古老華塔，使復發出氧化氮，驅入鉛室中，以再度營其接觸作用。故鉛室作業一旦開始後，系中即常有一定量之氧化氮，循環往復于其間，俾生酸反應，得以繼續進行。但上述解路撒塔收回氧化氮的作用，並非能達完全，故在作業中損失之氧化氮量，必須依時補充，方可免製酸工程之中斷。鉛室系的硝石損失量，雖因種種條件而不同，通常對製品 50° Be' 酸計算為 0.6—0.8%。其實系中損失氧化氮的補充，非只限于使用硝石之一法，但普通為比較利便計，常將供給鉛室之氧化氮量，換算成 NaNO_2 ，以資劃一，並便對照，故鉛室氧化氮的補給手續，至今仍沿用舊名，稱為硝石供給法者，實基於此理由耳。茲將鉛室給硝方法，依次述明如下：

第一節 硝石爐給硝法

此種給硝方法，既於焚硫爐及焚磺爐項下，略為道及。在使用焚硫爐之工廠，即以盛有硝石及硫酸二者之鐵鍋（通稱為硝石鍋，nitre pot），安置于爐中適宜所在，使之受熱分解，發出硝酸蒸氣：

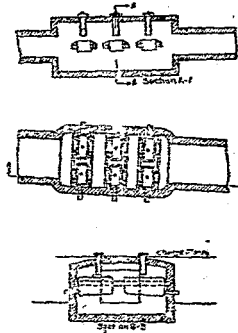


生成物遇氣體中之 SO_2 ，復起如下式之分解作用：



前式生成之 NO，即混入爐氣中，而一同進入鉛室。經過一定時間後，察知鍋中物分解作用既告完畢，乃將其移出爐外，傾棄殘渣後，即從新加入原料（即硫酸與硝石），並再安回原有之位置，以繼續施行分解作用。此種給硝裝置，雖甚簡單易行，但鍋中物，每因高熱，而沸騰溢瀉于爐棚各部，致惹起意外之困難，且因鍋之裝換原料，出入頻繁，難免有過量空氣，侵進爐中之弊。其後迭經改良，乃于接

連焚礮爐列之末尾氣道內，加設特別硝石爐 (nitre oven)，并于其中安置固定的硝石鍋。需用之硝石與硫酸，分別自爐頂外方注進，分解剩餘之殘渣，亦可由爐側引出，此類硝石鍋，通例作長方形，上方開口無蓋，一方具備殘渣流出口。其容量普通約 85—113 lit.，大者則為 566 lit.，第 110 圖所表示者，即係此類硝石鍋，及其在烟道內配置之狀況。實際工作時，常加入過量之硫酸，使生成 NaHSO_4 ，俾易為熔融物而流出，使用之酸，以古老華塔底流出之 60°Be 濃酸為適當。應設之鍋數，宜依工廠製酸能力而算定，但至少須備鍋二具，以便交互裝進原料。如是則不惟給硝數量，可望比較的勻整，而且當一方修理時，仍可以其餘一鍋繼續工作，不致完全停頓。例如日產 50 ton 60°Be 酸之工廠，每日需用 340—454 Kg 之硝石，有時為增加能率起見或用至 908 Kg 之多，故所設鍋數，即應依此等條件算出。如用 2 鍋，每 2 小時換裝原料一次，則每鍋每回裝進之原料，為 37.8 Kg，故每個鍋的容積，須有 283 lit，方足敷用。



第 100 圖

第二節 用硝石溶液法

鉛室硝量之補充，有時亦用噴霧咀 (Sprayer)，將比重 $5-8^\circ\text{Be}$ 之硝石溶液，自第一室頂前部注入者。液之濃度宜調製得當，過淡則恐將底酸稀釋，過濃則分量之加減不易，均非所宜。注入硝石，在室中反應後，成為硫酸鈉，而溶于硫酸中，是為此法之缺點。製成硫酸，若以製造肥料為目的時，則此項硫酸鈉之存在，并無妨礙，若欲將製品供給于其他用途時，則此法不宜採用。又噴霧咀操作失當時，每注進過多之硝量，致生成硝酸，溶于底酸中，以侵蝕鉛板。此外又有將硝石液自古老華塔頂注入者，手續更為簡單，且可減省硝酸之搬運費用，但經過長時間使用後，硫酸鈉逐漸堆積于塔槽喉管之內，每令其窒塞，斯為害耳。

第三節 用硝酸方法

硝酸或單獨的或預先混入于含硝酸之內，自古老華塔頂注進，亦有由第一室頂注進或噴入者。在大陸酸廠，多數均附設小規模的製造硝酸裝置，自行製出硝酸以供用。此法之利點：(1)供給數量，係連續不斷的；(2)供給分量，能隨意加減；(3)可免氣道開閉之煩繁，致予爐氣以噴溢或予空氣以侵進之機會。但此法亦有一不良之點，即使用之硝酸，須運搬至古老華塔頂，若用人工担運，難免發生危險，故宜特設適當運輸裝置如升降機之類以處理之，方克妥善。供給之硝酸，無需純粹而濃厚者，通常以比重 $36-40^{\circ}\text{Be}$ 為適合；但不可含有鹽酸，因恐發生氯氣，致為害于鉛室。在設有硝酸製造裝置之工廠，則即利用最後凝縮塔內收回之稀薄酸液，亦無不可。

第四節 用混酸法

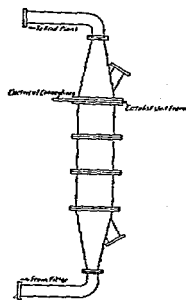
在規模宏大之酸廠，日中需要硝量頗鉅，若一一將其製成硝酸，運上古老華塔頂，不惟手續繁難，而且偶一不慎，即肇事端，為免除此項危險起見，故有改用硫酸二酸之混合物者。因混酸性質不若純粹硝酸之劇烈，可利用鉛鐵製成之器具輸送，比較上較為安全。製造混酸裝置，與製硝酸者大同小別。加 60°Be 硫酸于硝石，使發出硝酸蒸氣，經鐵管而導入于凝縮塔。塔內裝滿充填物料，自塔頂流注 60°Be 以上之濃硫酸，使吸收硝酸蒸氣，變為混酸而流出。經過冷凍器後，即可用抽酸機送上古老華塔頂。此法頗為簡便，生成混酸中，含有20%之硝酸，能用鉛製喉管輸送。且此項混酸濃度，亦甚適合于古老華塔補充氧化氮之用。Larison (16) 氏在 Anaconda 工廠，採用此法四年，結果頗為佳良，其後 Garfield Utah 工廠，亦繼起施行此種給硝方法云。

第五節 亞莫尼亞氧化法

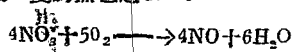
利用亞莫尼亞液 (Ammoniacal liquor) 為原料，使其發出 NH_3 氣，迨經過適當裝置，氧化成 NO 氣後，即可用以供給鉛室。此為鉛室給硝法中之最進步者，因其簡而易行，且需設備費不多，故近今新建酸廠，多數趨用此種給硝方法矣。此類給硝裝

(106) Larison, Chem. and Met. Eng., 1922, p. 642—644.

置，款式頗多，英國軍需局⁽¹⁰⁷⁾所用之氧化器稱為 Converter，係如 111 圖所示之裝置。外殼用鉛板構成，兩端尖削如圓錐形，中間以白金網隔成數段，此項間網，即為促進氧化之接觸劑，係用 0.06 mm 之白金線織成。器之全體，宜充分氣密，白金網並應充分潔淨，不可有塵埃等不潔物之沾染，致阻碍氧化作用之進行。使用時先以電流亦熱氧化器，然後送入亞莫尼亞與空氣 (1 : 7.5 vol) 二者之混合物于其中，此際溫度約 650°C。1—2 小時後，初發現 NH₃、NO₂ 之白烟，繼乃漸次消失，變為無色之 NO：



第 111 圖



：混合氣體由氧化器出來時，溫度約 400°C，含有 NO，N₂，H₂O，及少量之氧氣，即可用導管引進鉛室。在上述溫度下，NO 不致變為 NO₂。氧化率大約在 90—95% 之間，惟不用電熱之氧化器，則能率較低，約為 85% 左右云。

供給鉛室氧化氮之亞莫尼亞氧化器，除上述英國軍需局所採用的 M.I.D. 式以外，在德國則有 Bamag 式及 Franco—Caro 式，美國則有 Landis 式，日本則有納式，均為斯界之卓卓者。據 Waeser⁽¹⁰⁸⁾ 氏調查，近時亞莫尼亞氧化率，既增加至 94% 左右，白金網之掃除，大約每 6 個月一次，一年內之白金損失量，僅值白金原價的 10% 云。

第六節 給硝方法的比較

上記給硝方法中，最常用者，為硝石爐，硝酸及亞莫尼亞氧化法的三種。此三法中，究以採用何者為最合，則應按原料價格及地方情形以決定。後二法之給硝為

(107) The Oxidation of NH₃ applied to Vitriol Chamber plants, Munitions Invention Department. London, Jan, 1919.

(108) Waeser, Handbuch der Schwefelsaeurefabrikation, p. 1015.

連續的，此點較諸硝石爐之每隔一小時或半小時始裝料一次者，自然畧勝一籌。又硝石爐對於煙道鐵器等部分為害較烈，且副產物之硝渣 (Nitre cake)，亦常苦無法銷售。在採用後二種給硝方法時，則除購入硝石或亞莫尼亞等為原料外，仍須投下較鉅額的固定資金，為建設硝酸製造廠或氧化裝置之用，此事於工廠全體經營上，關係匪小。硝石爐操作簡單，管理亦甚容易，不如亞莫尼亞氧化時之需要相當技術的調節。採用硝酸法時，則對於古老華塔鉛板及內部充填物的損害，亦應加以充分的考慮焉。

氧化氮補給地點，除因給硝方法而歧異外，即在同一方法，亦往往視技術者的意見而轉移。一般硝石爐發生之氧化氮，均在烟道與爐氣混合，而一同進入於古老華塔，用亞莫尼亞氧化器生成之 NO，雖間有向第一鉛室或解路撒塔等處加入者，但究不如由烟道 (Stalk) 加入，使隨爐氣進入古老華塔之為便。用硝酸或混酸者，通常均自前方古老華塔頂注進，惟有時為調整作業起見，亦可分其一部，自後方之反應塔或調整塔等處加入焉。硝石爐給硝部位，因接近降塵室之故，氧化氮之消耗，自比其地方法為畧多。亞莫尼亞氧化給硝法，歐戰後甚為發達，德國酸廠，近既完全廢止硝石分解法，而代替以此項新法云⁽¹⁶⁹⁾。

(169) Ullmann. Enzyklopaedie, zte Aufl., IX, p. 295

第九章 鉛室法中之各項試驗

(Testing in Chamber Process)

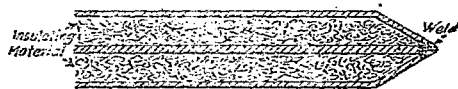
一般硫酸工廠，為節制調整及管理利便計，在作業期內，對於各項氣體及酸液，宜按時施行種種之試驗。此類試驗，以簡易迅速為主，與普通實驗室中所行之精密方法有別。至對某項特殊問題，而須加以學術的嚴密研究時，則又另當別論。茲將鉛室硫酸工廠中應行之試驗方法與手續，分別舉示於次：

第一節 溫度表與高溫計

廠中各部分氣體及酸液之溫度，有時加檢查之必要，於是而各種刻度的溫度表及高溫計尚焉。對通常酸液溫度的測定，以使用 100 度攝氏溫度表為利便，但對古老華塔所出之熱酸，則當特別準備 200 度或 360 度的溫度表數枝，以便應用。至鉛室溫度表可用之寒暑表，則以採用曲尺形或 135 度角者為利便，業見前地（參照 177 頁）。

焚硫爐或焚礦爐的內部，暨由此發出之高熱氣體，其溫度之測定，自非利用高溫計 (Pyrometer) 不可。高溫計亦有種種不同的款式，硫酸工廠用者，以熱電對 (Thermo-couples) 為最適合

，第 112 圖所表者，即其一例。此類電熱對，係由兩種金屬



第 112 圖

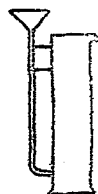
所構成，在外者形成一圓筒狀

，一端尖削，以便與筒中央之另一金屬棒相熔接。將此熔接部分，插置於高熱所在，并使兩金屬之他端，分別用針金 (wire) 聯結於電流計 (Galvanometer) 之兩極，則可依指針所指之度數，獲知其溫度的高下焉。由白金及鉑銻 (Pt-Ir) 合金二者構成之電熱對，最為準確，但價值頗為不菲。電熱對各部分針金的聯結點，須充分緊密並常保清潔，而且兩金屬熔接部分，亦不可有塵垢之殘留，致失却其本來之銳敏度。電流計上之刻度，以表至 800—900°C 者為適合，因通常爐氣之溫度，鮮有能超過 650°C 以上者。

第二節 比重計(Hydrometers)

硫酸濃度之測定，一般工廠，均採用 Baume' 比重表，此事既見前述（參照 65 頁）。比重表的刻度，因被測液體的性質而不同。通常鉛室硫酸工廠所用之比重計有兩種，其一長約 30 cm，上面刻度由 50°—60°Be' (at 15°C)，每 1° 更分為十格，係用以測定各種塔酸及製品濃酸的比重者；其二長約 12 cm，刻度由 40°—60°Be' (at 15°C)，係用以檢查鉛室各時刻生成之滴酸 (Drips) 比重者。

將後一種小型比重表，置入如第 113 圖所示之玻璃(或鉛)製圓筒 (Cylinder or jar) 中，全體安放在鉛室外側托盤之上（參照第 80 圖中 C），以便承受室中流出之滴酸，并觀察其在各時刻所顯示的比重。



又當插置比重計於盛有酸液的圓筒中時，須俟比重計浮起在 第 113 圖一定位置後，方可記取液面在比重計上平齊對準之度數。一般酸液，因表面張力 (Surface tension) 的作用，比重計周圍之液面，常作彎起的形狀，但依照普通規例，則應取酸液本來表面所對準之刻度也。

第三節 鉛室氣體試驗法 (Gas testing)

鉛室氣體的試料，可自各室直接接管及管路撒塔入口處抽取，至試驗項目，則為 SO₂ 及氧化氮類二者之含量，茲分別述明如下：

1. 二氧化硫含量的測定

鉛室二氧化硫的含量，雖亦可依前編爐氣試驗項下所述 Reich 法（參照 147 頁），以行測定，但因此際有氧化氮類的存在，每使反應終點，欠缺明瞭，故測定溶液不能不稍予變更。蓋氧化氮類能將生成之 HI，再次氧化，析出碘質，致阻礙褪色作用之進行故也。防之之法，宜預先加入適量之醋酸鈉於吸收溶液中，庶可免氧化氮類之影響。Raschig 氏⁽¹¹⁰⁾對每 10 cc N/10 碘液，添加 10 cc 醋酸鈉飽和溶液；

(110) Raschig, Zeits. angew. Chem, 1909, p. 1182.

Fairlie⁽¹¹⁾氏則加 10—15 cc 醋酸鈉與醋酸二者的混合溶液(100 g $\text{CH}_3\text{COONa} + 100 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}$, 加蒸溜水至成 100 cc)於 10 cc N/10 碘液中。在 SO_2 含量甚少及氧化氮較多之後部氣體, 則不如取一定量之碘液, 先依常法, 通入氣體, 俟經過相當時間, 並紀錄通過氣體容積後, 乃將吸收液中剩存之碘質, 用 N/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液以行滴定可也。近時 Woisin 氏⁽¹¹²⁾曾對此為一詳細的研究, 結果謂宜採用 Flask-analyse 法, 以補救前此諸法之不及云。

又對於鉛室後部如解路撒塔入口等處之氣體, 因其中 SO_2 的濃度, 常在 0.1% 以下, 故所用碘液, 亦應為濃度較小者, 通常以 $\frac{N}{100}$ 或 $\frac{N}{500}$ 者為適合。茲將 Reich 氏使用 N/500 碘液 10 cc 為吸收液時, 流出水量與氣體中 SO_2 含量對照表, (3) 錄出於次, 以便查考:

(10 cc $\frac{N}{500}$ Iodine Solution, 0°C, 766 mm.)

SO_2 Vol. %	流出水量 (cc)	SO_2 Vol. %	流出水量 (cc)
.010	2238	.060	373
.015	1491	.065	343
.020	1118	.070	319
.025	894	.075	298
.030	745	.080	279
.035	639	.085	263
.040	559	.090	248
.045	497	.095	235
.050	447	.100	224
.055	406		

(11) A. M. Fairlie, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 1916, p. 319.

(112) H. E. Woisin, Zeits. angew. Chem., 1930, p. 293

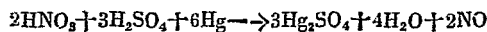
(113) Larison, American Sulphuric Acid Practice, p. 174.

2. 氧化氮含量之測定

在上述二氧化硫測定完畢及藍色褪盡之吸收液中，加一滴 Phenolphthaleine 為指示藥，用 $\frac{N}{10}$ 氫氧化鈉液，以滴定其中之酸度。由消費氫氧化鈉液 cc 數，減去 20 cc (因中和其中 H_2SO_4 及 HI 各需 10 cc 之氫氧化鈉液) 後，即為中和硝酸及亞硝酸二者所消費之氫氧化鈉液的 cc 數；然後將此概行換算作 N_2O_3 以求其在原取氣體中的百分率可也。

第四節 含氮酸類及其關聯物質之試驗

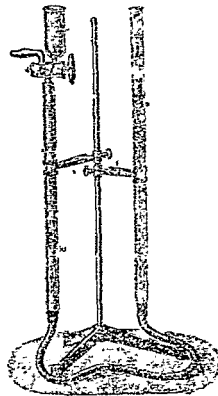
鉛室工廠需用之含氮酸鹽，如硝石鍋用之智利硝，古老華塔用之硝酸，以及解路撒塔流下之含硝酸鹽等，其中所含氧化氮量之多寡，宜依時加以檢驗，以便判定給硝狀況之良否。氧化氮測定方法有種種，若欲知悉一物質中所含硝酸性的全含量，則以利用 Nitrometer，以行測定之為便。同係 Nitrometer 中，亦有數種不同的款式，普通硫酸工廠所採用者，則以構造單簡及操作容易者為適合。第 114 圖所示，為 Lunge 氏改良之 Nitrometer；左方 a 為容積 50 cc 之刻度管，右 b 為壓力平衡管 (Levelling tube)；c 為試料投入筒，d 為兩方嘴 (Two Stop cock)；e 與 f 為管夾。a b 二管之下端，以堅固膠喉聯絡為一體，以便左右兩方之液體，得由此互相通流。此法之基本原理，係於過剩硫酸存在之下，以水銀作用於硝酸性 (或含 NO 以上的氧化氮) 物質，使發生 NO 氣：



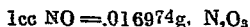
測知 NO 在標準狀態時的容積，即可依次列數值，以算出試料中所含 HNO_3 ， $NaNO_3$ 或其他含氮物質之當量：

$$1cc\ NO \equiv .0028145g.\ HNO_3$$

$$1cc\ NO \equiv .0037963g.\ NaNO_3$$



第 114 圖



此法使用試料之分量，宜採取適當，以能發生 25—50 cc 的 NO 爲合，如屬性質不明之試料，則當先行一次預備試驗，以便約略推知其應採數量也。

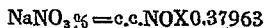
實驗前先啓開 d 確，並由 b 管上口注入水銀，嗣將其提高，使 a 管中水銀上升，以便將其中遺存空氣驅逐淨盡。俟水銀昇至頂點，將入於 d 確細管時，即將 d 確關閉。次將一定數量的液體試料，入於 c 筒并啓開 d 確少許，使流下 a 管中。另取濃硫酸 10 cc 於別一刻度筒 (measuring cylinder) 中，每次用 2 cc 洗滌 c 筒，如是者四次，共用酸 8 cc。最後剩下之 6 cc 可一次過洗下 a 管，待洗液滴盡後，乃關閉 d 確。然後將 a 管取卸，注意搖盪之，使其內容物互起反應，以發生 NO 氣。半小時後，察其變化業既完畢，溫度亦經復常，乃使 ab 二管之水銀柱，在同一水平面上，而記取 NO 在 a 管內所占之容積。同時并觀察 Nitrometer 旁之溫度，及氣壓，以便將觀察所得之 NO 容積，換算爲標準狀態時之容積而行計算也。

普通 a 管水銀柱面上，常剩存不少之酸液，因其比重，約等於水銀的 $\frac{1}{7}$ ，故平準 ab 兩管之水銀柱面時，b 方水銀柱面宜比 a 管水銀面略高，至兩方水銀柱面之高差，則以等於 a 管中酸柱高度的 $\frac{1}{7}$ 爲合。例如酸柱之高度爲 14 cc 時，則當平準兩方壓力，以觀察 NO 容積時，應將 b 管水銀面，比 a 管水銀面，提高 2 cc 方合。茲將各種試料調製的方法，列明如下：

(a) 試驗管利硝時，宜精密秤取 50 g 左右之試料，以蒸溜水溶解成 1 卮的溶液，每次試驗，可用 Pipette 提取 5 cc 溶液，入於 c 筒中，依上述程序，以行操作可也。



(b) 試驗由硝石鍋流出之硝渣 (Nitre-cake) 中所含 NaNO_3 時，則宜精密秤取 5g 左右之試料，以蒸溜水開成 25 cc 的溶液，全部注入 c 筒中，以行試驗可也。



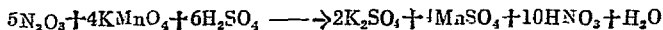
(c) 試驗含硝硫酸時，若其中硝量，換算作 NaNO_3 ，在每 1000 cc 容積內，不

及 70 g 之多時，則宜以 Pipette 抽取其 2 cc，作為試料，而依下式以行計算可也：

$$\text{NaNO}_3 \text{g./litre} = \text{c.c. NO} \times 1.91$$

(d) 在試驗硫硝酸混合物 (mixed acid) 時，因含硝量太高，宜先用純濃硫酸稀釋至適當濃度後，方便操作。大抵每次試料用量，不可少過 2 cc，以免結果，不甚準確。

上述 Nitrometer 法所測定者，係試料中的全硝量，若欲單獨決定試料中所含的比較低級氧化物 (除硝酸以外的 lower oxides) 時，則以採用過錳酸鉀液滴定法 (參照 77 頁) 為便利。假定試料中所含低級氧化物，全部為 N_2O_3 時，則其與過錳酸鉀的作用，當如下列方程式所示：



試驗前先將試料注入 50 cc 容積的滴筒中，然後按試料所含低級氧化氮量之多寡，而酌取 $\text{N}/2\text{-KMnO}_4$ 溶液之適量 (在試驗硝化酸時宜取 50 cc，鉛室酸或古老華酸等則最多不可過 5 cc) 於玻璃杯，加溫水 (50°C) 稀釋至 200 cc 左右的容積後，乃自滴筒流下試料，至過錳酸鉀液紅色褪盡為止。今以所取 $\text{N}/2\text{-KMnO}_4$ 的 cc 數為 m ，及試料消耗 cc 數為 n 時，則試料 1 litre 中所含 N_2O_3 的 gram 數當為：

$$\text{N}_2\text{O}_3 \text{g./litre} = \frac{9.5025 m}{n}$$

若欲換算為其他相當物質的含量時，則式中之 9.5025 一數，宜分別以次記之相當數值代入斯可矣：

$$\text{HNO}_3 : 15.75 \quad 36^\circ\text{Be}'\text{HNO}_3 : 29.86$$

$$\text{NaNO}_3 : 21.253 \quad 40^\circ\text{Be}'\text{HNO}_3 : 26.46$$

Lunge 氏⁽¹¹⁴⁾ 為省計算之煩起見，特製定一表，規定每次試驗，均用 50 cc 的 $\text{N}/2\text{-KMnO}_4$ 溶液，觀察試料消耗之 cc 數，即可自表查出其含硝度 (在 $60^\circ\text{Be}'$ 硫酸內) 茲將其表節錄如下：

(114) Lunge-Berl, Chemische-technische Untersuchungsmethoden, Bd I, p. 823 •

試料消 耗量(cc)	HNO ₃		NaNO ₃	
	g/litre	重量(%)	g/litre	重量(%)
10	78.75	4.61	106.29	6.22
11	71.59	4.19	96.63	5.65
12	65.63	3.84	88.58	5.18
13	60.58	3.54	81.75	4.78
14	56.25	3.29	75.92	4.44
15	52.50	3.07	70.86	4.14
16	49.22	2.88	66.43	3.88
17	46.32	2.71	62.52	3.65
18	43.75	2.56	59.05	3.45
19	41.45	2.42	55.95	3.27
20	39.38	2.30	53.15	3.11
21	37.50	2.19	50.61	2.96
22	35.80	2.09	48.32	2.83
23	34.24	2.00	46.21	2.70
24	32.81	1.92	44.28	2.59
25	31.50	1.84	42.52	2.49
26	30.29	1.77	40.88	2.39
27	29.17	1.71	39.37	2.30
28	28.13	1.65	37.97	2.22
29	27.16	1.59	36.66	2.14
30	26.25	1.54	35.43	2.07
31	25.40	1.49	34.28	2.00

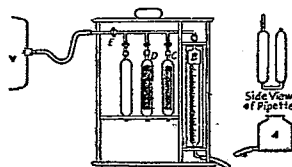
試料消 耗量 (cc)	HNO ₃		NaNO ₃	
	g/litre	重量(%)	g/litre	重量(%)
32	24.61	1.44	33.24	1.94
33	23.86	1.40	32.20	1.88
34	23.16	1.35	31.26	1.83
35	22.50	1.32	30.37	1.78
36	21.88	1.28	29.53	1.73
37	21.28	1.24	28.72	1.68
38	20.72	1.21	27.97	1.64
39	20.19	1.18	27.25	1.59
40	19.69	1.15	26.53	1.55
41	19.21	1.12	25.83	1.51
42	18.75	1.10	25.31	1.46
43	18.27	1.07	24.66	1.41
44	17.90	1.05	24.16	1.41
45	17.76	1.02	23.57	1.38
46	17.12	1.00	23.11	1.35
47	16.72	0.978	22.57	1.32
48	16.41	0.960	22.15	1.30
49	16.04	0.938	21.65	1.27
50	15.75	0.921	21.26	1.24
55	14.32	0.837	19.33	1.13
60	13.13	0.768	17.72	1.04
65	12.12	0.709	16.36	0.957
70	11.25	0.658	15.18	0.888
75	10.50	0.614	14.17	0.829
80	9.85	0.576	13.29	0.777
85	9.26	0.542	12.50	0.731
90	8.73	0.511	11.78	0.689
95	8.29	0.485	11.19	0.654
100	7.88	0.461	10.64	0.622

第五節 解路撒塔廢氣(Exit gas)之試驗

此項廢氣應檢驗的項目為氧氣，全酸量及氧化氮等成分，通常係就氣體排出導管(未入地道前)中，抽取適當量之試料，以行檢驗，茲述其方法如次：

1. 氧氣之含量

採得之試料，宜先以氫氧化鉀(或鈉)溶液，洗滌去淨其所有酸性氣體(同時可將全酸量測定)後，乃用適宜試藥，吸收其中之氧氣，以行測定可也。通常解路撒塔排出氣體之試驗，係利用具有兩個吸收筒之 Orsat 裝置。在接近刻度管之為首一筒中，盛載氫氧化鈉溶液(1.26)，他一管則盛濕潤之磷條或焦性沒食子酸的鹼性溶液(第 115 圖)。試驗時，先啓轉 E 栓，使與外界空氣相通，翻舉起 A 瓶，令清水流入刻度管 B 中，以驅逐其中之空氣。既畢乃將 E 柄旋動，俾氣道 V 中之廢氣能直流入 B 管，放低 A 瓶，廢氣即奔流而至。再轉 E 柄，并舉 A 瓶，將 B 管氣體，逐出器外。如是者二三回，則移集於刻度管中之氣體，其成分應與 V 部存在者完全相同。隨將 A 瓶與 B 管水面互相平準，並令管中氣體容積適符所要分量(通常集取 100 cc 的廢氣為試料)後，乃閉緊 E 柄，次啓開 C 柄，舉起 A 瓶，驅 B 中氣體入於盛有氫氧化鈉的 C 筒，旋復放低 A 瓶，令氣體回歸於 B 管。迨反覆二三次後，察知廢氣中所有酸性物質，業既為鹼液吸收淨盡，乃關閉 C 柄，并使 A B 兩處之水面平齊，而記取剩餘氣體在 C 管中所占之容積，由此可以算出酸性氣體在試料中之含量(即全酸度，total acidity)。最後啓開 D 柄，依前法令 B 中氣體往來回復於 D 筒，以吸收其中之氧氣。俟平準 AB 兩方水面後，即可紀錄剩餘氣體之容積，為計算氧氣含量之根據。此際須注意者，則濕磷溫度，宜在 16°C 以上，最好係在 18°C 施行，庶吸收作用，能期迅速而完全。



第 115 圖

D 筒的吸收劑，有時亦可以焦性沒食子酸(Pyrogallic Acid)的鹼性溶液替代，但須送回更換，手續較為麻煩耳。

C 筒所盛之氫氧化鈉溶液，係取 300 g 棒狀純 NaOH，溶解於 1000 cc 蒸溜水中而得者。

焦性沒食子酸的鹼性溶液，每次用量，可稱取其 12—15 g，溶解於 120—150 cc 前記氫氧化鈉的溶液中便得。

氫氧化鈉溶液宜預早製便，盛載於密栓的玻璃瓶中，以備不時之需，但焦性沒食子酸，則宜於臨用時調製，以免放置日久，吸收效力，漸次減退，致不適於使用焉。

2. 酸性氣體的含量

為試驗手續利便起見，廢氣中所含硫、氮二種酸性物，不為其氧化程度之高下，概依同一操作而測定。利用吸引作用(Suction)，每回自解路撒塔廢氣排出管中，抽出 0.5 cub. m. (英國法律則規定用 24 cub. ft.=0.64 cub. m.)，并以同樣速度，使繼續通過吸收裝置。抽出之廢氣，宜先經氣體測容器(Gasometer)記錄其容積，然後將其換算成標準狀態(0°C. 760mm)時之容積，而命其為 V。吸收裝置，由四個玻璃瓶(或管)構成，各瓶盛載 100 cc 之吸取液，且最少須有 75 mm 之深度，方便操作，第一二三各瓶所載者，為氫氧化鈉之規定液，不可含有氮酸鹽類，第四瓶則盛 100 cc 之蒸溜水。

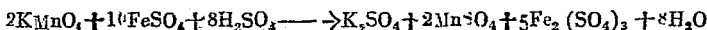
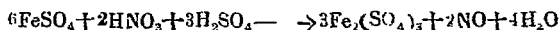
吸收既畢，乃將四瓶溶液，合併一處，并等分為三份，以其中一份為預備用，另置別處。用一份測定酸量，以規定硫酸滴定之，并令中和所要之 cc 數為 x。吸收所用之氫氧化鈉規定液，每 1 cc 與 0.04 g SO₂ 相當。若將廢氣中所有之酸分，概視作 SO₂ 時，則每立方米中 gram 數，應如次式之所示：

$$SO_2 = \frac{3 \times 0.04(100 - x)}{V} = \frac{3.12(100 - x)}{V} \text{ gram/cub. m.}$$

除一份加純硫酸使成強酸性後，徐徐注入過量之 KMnO₄ 溶液。嗣加亞硫酸數滴，以中和過剩量之 KMnO₄，至顯淡赤色為止。此際溶液中含氮酸類，概即變成硝酸，且無過剩亞硫酸之存在，故可以硫酸亞鐵之反應，測定其分量焉。

另取硫酸亞鐵結晶 100 g 及純硫酸 100 cc，加蒸溜水共成 1000 cc 之溶液。取

此液 25 cc 於玻璃瓶中，再加純濃硫酸 20—25 cc，俟其冷卻，然後將前述試液（即用 KMnO_4 液處理後之含有硝酸的溶液）注進。瓶塞具備二個玻璃管，自一管通進炭酸氣，俟瓶內空氣驅淨後，乃加熱之，至溶液呈透明的淡黃色為止。因存在硝酸及加入硫酸數量之多少，加熱處理之時間，約為 $\frac{1}{4}$ —1 小時。次將液中未被硝酸氧化之硫酸亞鐵的殘量，以 $N/2 \text{ KMnO}_4$ 液滴定之，而命其所要分量為 y cc。硫酸亞鐵液之力度，頗易變化，為較準其強度起見，宜預取 25 cc，用 KMnO_4 液滴定之，并以其氧化所需之 KMnO_4 液量為 Z cc。



即 2 分子之 KMnO_4 與 $10/2$ 分子之 HNO_3 相當，故 $N/2 \text{ KMnO}_4$ 1 cc 與 $N/1$ HNO_3 的 $\frac{1}{6}$ cc 相當。 $N/1$ H_2SO_4 1 cc 中之硫黃含量為 0.016 g，於此可知廢氣每立方米中含有硫分之 gram 數應為：

$$S = \frac{3 \times 0.016 \left(100 - x - \frac{z-y}{6}\right)}{V} = \frac{0.003(600 - 6x - z + y)}{V} \text{ grams/cub. m.}$$

同理 $N/1 \text{ HNO}_3$ 1 cc 中之氮量為 0.014 g，故廢氣每立方米中所含之氮量當為：

$$N = \frac{3 \times 0.014 \times \frac{z-y}{6}}{V} = \frac{0.007(z-y)}{V} \text{ gram./cub. m.}$$

若將前記三式所示之總酸度，總硫黃，總氮量，改算為每立方呎中之 grain 數時，則如次：

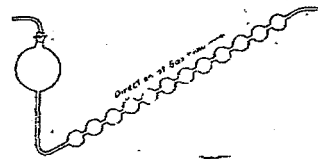
$$\text{SO}_3 = \frac{0.05242(100-x)}{V} \text{ grains/cu. ft.}$$

$$S = \frac{0.00349(600-6x-z+y)}{V} \text{ grains/cub. ft.}$$

$$N = \frac{0.00306(z-y)}{V} \text{ grains/cub. ft.}$$

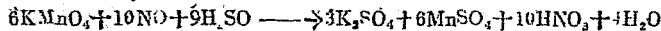
3. 一氧化氮(NO)

廢氣中原存之 NO，經過前述吸收液後，仍無變化，而殘留於廢氣中。欲測定其分量，宜將第 116 圖所示之球管吸收裝置 (Bulbtube)，插進於上述最後一個之吸收瓶與抽吸器兩者之中間，管中盛 N/2 KMnO₄ 液



第 116 圖

30 cc 及比重 1.25 之硫酸 1 cc。繼續通過廢氣 24 小時後，自吸收管洗出其溶液，加入硫酸亞鐵液 50 cc (此液調製方法既見前述，與 2Z cc 之 N/2-KMnO₄ 液相當)，於此滴加 N/2-KMnO₄ 液，至液桃紅色的終點為止，并以其所要量為 u cc。如是則知被 NO 所還元之 N/2-KMnO₄ 液為 (30+u-2z) cc。



即 N/2-KMnO₄ 液 1 cc 與 0.0077/3 g (在 NO 中) 之氮質相當。故由解路撒塔抽出 V 容積的廢氣，每立方米中所含 NO 之氣量，以 gram 數表示時常為：

$$N = \frac{0.007(30+u-2z)}{3V} \text{ grams/Cub. m}$$

若用立方呎及 grain 數表示時，則為：

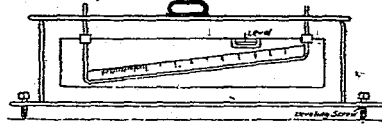
$$N = \frac{0.00305(30+u-2z)}{3V} \text{ grains/Cub. ft.}$$

第六節 通風之測驗 (Draught measurements)

鉛室系通風狀況，宜按日就指定地點，探測一次，同時並加以紀錄，以便查察各部導管之有無障礙及運氣機速度之是否適宜。通風測驗之地點，通常分為 (1) 氣體在古老華塔的出入口；(2) 各運氣機的前後；(3) 鉛室兩旁；(4) 解路撒塔出入口。以上為一般鉛室系測驗通風狀況所之在，但有時基於實際上的需要，而另就其

他適當之地点，以施行測定手續者，亦比比然也。通風測驗器中之最簡便者，為兩端開口，內盛色液之u字形管(參照第 81 圖)，將其一端插進於所欲探測通風的氣道內，即可依其兩端液柱之高下，以

測知其與大氣壓力相差的程度焉。如欲精密的測定一氣體的壓力，則以使用如第 117 圖所示之 Ellison gauge 為



第 117 圖

利便。用此器則不論內外壓差之大小，均能正確的加以測定。其主要部分，係由左右兩方垂直玻璃管，夾連中間一節之傾斜玻璃管所構成。垂直管中液面，每昇降一位，傾斜管中之液面，即隨之而向左或向右移動10位。玻璃管內盛載有色的油液，沿傾斜管面的刻度，以能表出水柱壓力的 $\frac{1}{100}$ 為度。如更輔以肉眼之正確的觀察，則雖紀錄至 $\frac{1}{1000}$ 的水柱壓差，亦非難事也。此種壓力計，其構造以便於攜帶及移動者為良，上面設有水準管，下底則有較正螺旋，蓋欲使壓力計常在水平面上，以避免觀察時發生誤差者也。

第十章 鉛室操業法(Operation)

大凡鉛室製酸工程，欲其作業之順利而兼合理化，則對於各部裝置中所行之化學及物理的各變化，須預先研究清楚乃為功。蓋必如是，而後各部分工作，可望於適宜條件下進行，而製造能力，亦得於可能範圍內提高也。

在通常作業的鉛室系，混合氣體通過全部裝置的時間，大約在 60—90 分鐘之間，而加入系中之氧化氮，其分量宜依此條件而算定，務令氣體中所有之二氧化硫，能於上記短時間內，全部變作硫酸而固定。同時注入鉛室之水量，則以能使室中產出硫酸（即鉛室酸）適符所要濃度（50°Be'）為適度。至經由解路撒塔頂流下之冷濃硫酸（60°Be'）其分量宜常保一樣，且須能收回廢氣中所含氧化氮類的 85—90%，方無背於一般的規定。自此塔下部放出之含硝硫酸，宜先稀釋至相當程度，然後令其自古老華塔頂流下，以便被上昇之高熱爐氣所脫硝（Denitration）。由此發出之氧化氮，占系中循環硝量（Equivalent quantity of nitre circulating in the system）的主要部分（85—90%），至其不足（即由解路撒塔逸出而損失）之數量（即 15—10%），則宜自古老華塔頂或其他適當所在，按時予以補充焉。

鉛室本身之作用有四，即（1）使混合氣體，得於此為均勻緊密之接觸，以行其充分的化學反應；（2）利用四周及上蓋鉛皮的傳導作用，以放散內部的反應生成熱；（3）令生成之酸霧，得在此凝縮而洗降；（4）製酸需要之水分，可自室頂供給。茲舉四項為鉛室製酸使命上之最要者，操業技術之工拙，胥視此等條件之能滿足履行與否以為斷。

第一節 鉛室作業之比較標準

鉛室製酸能力之高下，宜就下記三項標準以比較判斷之，即：（1）在一定時間內，每單位容積中產生之酸量；（2）對於燃燒硫磺之硫酸生成率；（3）硝石消耗率。

1. 單位容積內產酸量，在歐洲大陸係對 24 小時內，1 Cub. m. 容積中，生成 50°Be' 硫酸的重量 (Kg) 而言；有時或指 60°Be' 酸或純硫酸 (100%) 的出產數量而言；有時又或採用其反數，即對 24 小時內，生成 1 Kg 硫酸所需之容積，以 Cub. m.

表示之。英美二國之規例，則以24小時內，燃燒1lb 硫黃以製硫酸時，所需之鉛室容積，以 Cub. ft. 數表出之。

2. 燃燒硫黃之硫酸生成率 係將實際製得之硫酸量，與理論上應有之數值，兩相比較而得之百分率。理論上燃燒百分之硫黃，可生成 305.91 分之硫酸，或 391.91 分之 60°Be 酸，或 487.12 分之 50°Be 酸。但實際上因種種原因，製出酸量，自然不能與上記理論數值相符合。

3. 硝石消耗率 在歐洲大陸，係對製出 50°Be，60°Be 或純硫酸所消耗之硝石 (100%，96%，95% NaNO₃) 或硝酸 (36°Be) 數量而言，通常以百分率表出之。英美二國，則對最初燃燒之硫黃或製成酸後之硫黃，所需要之硝酸鈉的數量，以百分率表示之。

第二節 鉛室作業之開始與中止

當廠中所有物料與設備，均準備齊全時，即宜著手於製造工程之開始。首先注水于鉛室，至 10—12 cm. 之深，以檢查底盤之有無洩漏。試驗畢即將水放出，然後注入稀硫酸，其高度以能封閉底盤，斷絕室內外交通，俾室中氣體，不致漏泄而外溢為適度。此項稀酸，通常以 45°Bé 以上，50° e 前後為佳。有時因未購備硫酸，而改用清水替代者亦有之，但恐有溶解氧化氣，而發生種種弊害之虞。故除不得已外，仍以購用硫酸為得策。斯際宜將古老華塔及解路撒塔間的酸液循環工作開始，使一定酸量，往復上下于二塔之間。他方並將焚磺爐充分加熱，按時裝進原料使發生二氧化硫氣，察其濃度既足，乃開動運氣機，將爐氣送入古老華塔。同時注意系內通風狀態，并開始自古老華塔頂注加硝酸。開工初時，給硝數量，須為平常之3—4倍，迨見最後鉛室，業既充滿赤色氣體時，即宜將給硝數量，逐漸減少，至回復通常規定量為止。鉛室內需要之水分，通常由室頂注加，初時因生酸作用，尚未旺盛，需要水量不多，故不必進行注進水花，以免底酸之過度稀釋。迨見室內生酸反應業既開始，而室旁滴酸又復繼續流出時，乃可開始水分的供給。水量宜逐漸增加，至生成滴酸之濃度適符所要程度為止。如是繼續調整一二日後，各項操作手

續，乃漸次轉入常態，而製酸工程，即可無間斷的順當進行矣。

有時因修繕或其他事故，而須暫行停工時，最先宜停止焚磺爐之裝進原料，同時并將爐門密閉，以防外氣之侵入。然後停止運氣機；循環塔及給硝裝置等部之工作。初時啓開最末鉛室之試驗孔，即見有氣體向外溢出。迨至室內氣體，漸次稀薄，壓力即愈趨低降，行見其有吸進外氣的現象發生焉。至是宜減少水分之供給，并將玻璃圓鐘啓開，使外界空氣，得以自由進入，俾室四周鉛板，不致為大氣壓所迫壞，而發生凹陷不平諸現象。此際鉛室內生酸作用，仍有多少進行。迨至液酸濃度，降至 48°Be 以下時，即宜完全停止水分之供給。待硫酸生成反應全部終止後，即將各處孔口全部密閉，以防無謂空氣之侵進。如果停工修理不過二三日之久，則焚磺爐仍克保存其充分之熱度，足令再次加入之原料，能自動的燃着。但遇停工過久，鐵爐內部業既完全冷卻時，則應另起爐竈，並依照前述開工次序，而擇要施行矣。

茲將一般鉛室系作業方法，及其必須注意的事項，摘要述明于次，至特種鉛室系如強力式(Intensive system)或塔式等操業方法，即俟後再述。

第三節 鉛室系通風之調整

鉛室系通風，不論其方法如何，其狀況之適否，常直接間接影響於各方面的操業。通風之過強過弱，不僅對於焚磺爐，發生不負的影響，同時并使鉛室產量減少，硝石消耗率增大， SO_2 生損失。鉛室內通風狀況之如何，據 Lunge 氏經驗，可依下法，大略推定之。一般以三室為一組的工廠，第一室內壓，須較外壓略高，故當啓開此室的試驗孔時，氣體有向外噴出之勢。第二室內壓宜與外壓相等，第三室內壓則宜較外壓略小，故當啓開此室的試驗孔時，必發現吸引外氣之現象。此為鑛業製酸業者墨守之成例，但在現代鉛室工廠，對於通風狀況之測驗，既另有其他較確實可靠的方法，似無再拘泥於此種成例之必要矣。

通風之合理的調整，宜依氣體分析方法，測定其中所含 SO_2 ，及排出廢氣中過剩氧氣之分量，然後觀其與設定標準，相差幾許。循此以加減通風，方不致發生舛誤。據 Lunge 氏調查，排出氣體中之氧量，在德國酸廠，最少為 4%，最多則為

8%，法國工廠則較少，通常在3—4%之間，英國則甚多，約為7—8%左右云，以著者個人的見解，最好此項剩餘氧氣，能始終保持於5—6%之間。

通風過強時，焚燒爐熱度升高，一部硫黃，乃不暇燃燒而昇華，同時爐內生成 Slag。若多量空氣繼續流入，則焚燒爐反有漸趨冷凍之虞，鉛室後部之通風力過猛，將使外氣自板縫間，侵入鉛室，冷室內氣體之濃度漸減，其弊必至二氧化硫，及氧化₂二者，無從反應，而直接逃失於空中。

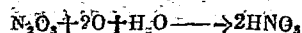
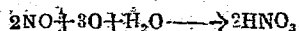
通風力不足時，鉛室系後部壓力升高，故生成氣體，不克充分前進，而滯留於爐中，將令爐溫升高，而生成 Slag，同時氣體由爐門噴溢，硫黃之損失量，必因此而愈形增加，因空氣缺乏之故，爐氣中反氧量，不敷氧化生酸之用，如是則硫酸收成率必不真，而鉛石之消耗量當增大。欲使鉛室系通風暢適，甄爐之位置宜略低，古老華塔之填料宜疏鬆，氣體在解路撒塔之前方，均宜與噴出的趨勢方為功。但古老華塔填物，亦不宜過於疏鬆，否則脫硝及蒸餾諸作用，均無從充分進行。一般製造家，常忽視氣候的影響，以為一經將通風狀況核算妥當，以後即不拘時候，可以照樣施行，寔則此舉殊乖於理。因氣候之寒暑，及風力之變化，與通風狀況，至有關係，明達之製造家，宜常體察氣候變化的狀況，以便施行適當的處置。不過在使用機械通風之工廠，則風力之影響較微，縱令忽視，亦不致發生重大之妨碍耳。

第四節 鉛室給水量的加減

注入鉛室之水量，宜注意調節，不可有過與不足之弊，用蒸汽者，每日須巡視2—3回，有時每隔2小時，即須查察一次，用噴霧咀者，則調度較易，祇須注意水壓，及噴咀啓閉數目，即可得到一定水量之供給。鉛室水量供給狀況，可啓開頂旁玻璃鐘(Bell-jar)以驗之。鐘內若有白色結晶附着，即係水量十分缺乏的現象。此物俗稱鉛室結晶(Chamber Crystal)，係由 nitrososulphuric acid (HSNO_2) 構成，因室內水量缺乏之故，不克充分分解，遂從而附聚于玻璃內面，反之若鐘內面濕潤，并有水點之附着時，乃係水量過多之現象。上法係對水量之過與不足的兩種端而言，其實水量供給之狀況，宜同時比較底酸與滴酸(Drips)兩者之濃度，方能獲得

正當的結論。就通常操業狀況言，則濃酸之濃度，常較底酸之濃度為高，依兩者相差的程度，即可察知室中水量供給之狀況。至生成底酸之濃度，究以若干為最適合，尚無一定的見解。據 Lunge 氏及諸家研究的結果，則于不妨礙鉛室反應範圍之內，增加水量時，比較可製成多量之酸（即同一容積內，製濃酸之效率，不如製稀酸之大）云。大陸酸廠，通常規定第一室底酸，比重在 50°—52° Be' 之間，英國酸廠則較高，約為 54°—56° Be'。但鉛室硫酸的最大用途，在于製造肥料，50° Be' 之硫酸，在此方面之應用業既綽有餘裕，似無犧牲鉛室效率，以製 56° Be' 硫酸之必要。至濃酸與底酸濃度之差異，有規定為 1° Be' 度者，亦有規定為 5° Be' 度者，但在同一工廠，則兩者濃度之差，宜常保一定，平均以相差 3 度為適合。第二室生成之酸，自然比諸第一室為稀薄，以三室為一組之鉛室，各室生成之酸，以順次低減三度為合，若鉛室不只三間，則各室酸液相差之程度，宜更縮小，總以最末鉛室生成之酸，仍有 45° Be' 之濃度為合，否則于此將有溶解硝酸，及令水蒸氣走入解路撒塔之弊害。

水量過多時，除令底酸稀釋外，尚有其他更惡劣的影響，即大部分氧化氮與氧氣，因多量之水，而起下列反應，生成硝酸：



如新生成之硝酸，不惟于鉛室生酸反應，毫無裨益，而且溶于底酸之內，致起腐蝕鉛板的作用。若底酸濃度，仍在 45° Be' 以上時，則此項溶解硝酸，尚可依 SO_2 之作用，令其分解為氧化氮與氧氣。但如水分過量，則一度溶解之硝酸，即無法再使其脫出矣。且室中在在之多量水汽，亦將不起反應，而繼續凝降，致令底酸愈成稀薄。既有此事發生，縱令停止水分之送入，亦難望鉛室回復常態，此際唯一補救方法，只有增加鉛石數量，以謀逐漸恢復而已。但在此補救期間之內，硫酸產量，自不免為之減少，而硝石消耗率之增大，及鉛室鉛板之受害，亦均意中之事。鉛室水分過量，除悉如上述諸弊端外，又常令氧化氮還原，變為 N_2O 或 N ，致無法再在解路

撒塔中收回，而盡歸于損失。

鉛室水分缺乏時，則中間生成物之 HNSO_3 ，不克充分分解，而溶于底酸中，甚或成爲鉛室結晶(Chamber Crystal)而析出。其實當鉛室操業順調時，雖亦不免有多少 HNSO_3 溶于底酸中，但其量不若水分缺乏時之多。如斯因缺乏水分之故，致令 HNSO_3 脫離反應範圍之內，而使 N_2O_5 無從再生，則其中必有一部分 SO_2 ，未經氧化而逃失。溶于底酸中之氧化，一部分雖可在流注古老華塔中收回，但大部分，則因底酸不盡經過古老華塔的作用，而全歸損失。故硝石消耗數量，當因是而有增加。此外因鉛室水量缺乏，生成硫酸過濃，或致侵害鉛板，不過當酸液比重在 60°Be 以下時，作用尙不十分顯著耳。通常于最末鉛室之水量，宜稍爲減少，以免生成酸濃度過低，有吸藏硝酸之事，及水分逃進解路撒塔中，致妨礙吸收氧化氮的反應。但最末鉛室之水分，若過度減少，將令室內生酸反應，不克充分進行，則必有一部分 SO_2 ，走入解路撒塔，而起脫硝作用。故最後鉛室，宜顯現混沌不清之赤色，若有透明現象，卽爲室內不生硫酸之左証，宜卽設法補救矣。

第五節 給硝數量之調整

鉛室系中之氧化，與空氣水分等之必須使用一定數量者有別，其用量比較有多少伸縮的餘地。依其使用量之多寡，而室內生酸之速度，卽有快慢之不同。對於一定容積之鉛室，而增加硝石用量時，比較可于短時間內生成多量之硫酸（卽鉛室能率增加之意），但此亦有一定限制，過此則反于鉛室有害，因硝量過多，則室溫太高，鉛板之受害較重。且解路撒塔收回氧化氮之能力，本屬有限，對於過量之氧化氮，必將無法收回，而終歸于散失。反之若硝量過少，則室內生酸反應，甚形遲緩，對於一定量之原料，需用較大之鉛室容積，如是則建設費用增大，而出酸能力反低。

鉛室給硝狀況，可就各室顯示之色調察出之。例如以三室爲一組之酸廠，在第一室中，雖有多量氧化氮氣，但并不顯現高級氧化物的特有赤色，此因高級氧化物之一部，被同時存在之過剩 SO_2 所還元，而變爲無色的一氧化氮，同時復因第一室內

，生酸反應，甚形旺盛，室中充滿不透明的白色酸霧，故雖有多少赤色，亦終為其所蒙蔽而隱匿。第二室因酸霧漸稀， SO_2 亦較少，故室中稍形清亮，同時因高級氧化氮之混在，而顯現淺黃色。迨混合氣體來至第三室，其中 SO_2 之為量甚微，在室末將離鉛室之際，即謂為既無 SO_2 ，亦無不可，故氧化氮在此室內；遇過剩氧氣，而變為高級氧化氮，其量頗多，因而所顯現的赤色，亦特別深濃。但同時因室中霧狀物之存在，而失去其本來的透明性。以上所述各室內部之色象，可就鉛室兩旁之玻璃窗或玻璃鐘以明白察辦之。

操業中若發見最後一室之赤色，漸次減退，是即鉛室反常之現象，其原因或在於水分供給之失當，或在於硝石供給量之不足。如赤色褪盡，變為全白，則必有多量之 SO_2 ，不限氧化，而入於解路撒塔，惹起脫硝作用，致令氧化氮之大部分，散失靡遺。故一遇此事發生，即宜探究其弊端所在，以便迅圖補救。檢查底酸之比重與含硝度，亦可資為發見補救方法的一助。大凡鉛室作業順調時，其底酸的含硝度，必甚低微。檢查硫酸之含硝度，最簡單的方法，莫如盛硫酸於試驗管中，徐徐加入少許硫酸亞鐵($\text{Fe}\cdot\text{SO}_4$)濃液於其上，靜置片時後，以觀察上下兩液接觸而上顯現之顏色。若兩種液體界面上，生成一黃色環狀物時，即係酸中含氧化氮甚少之明証，若接觸面漸次變為黑色時，則為氧化氮較多之左証。又若硫酸鐵液之全部，變成黑色，且同時發生氧化氮氣泡，及溫度上昇時，乃係含硝度太高之現象。若預先製定含硝度既知之硫酸數種，分別在試驗管內，加入同量硫酸鐵液，取其生成之色澤，以為比較的標準，則可大畧窺知底酸含硝度數之高下焉。

就普通言，滴酸(drips)之含硝度應比底酸為大，依前法試驗，第一室底酸，以不含硝為適當，否則宜取滴酸試驗之。若底酸含硝，而滴酸反無，是則室內水分不足， N_2O_5 被底酸吸藏之明証，同時底酸濃度，亦必較通常為高，故宜增加水量以補救之。若底酸滴酸同時含硝，即係給硝太多之証。取第一室底酸嗅之，若有 SO_2 氣味，便是硝石不足之故，宜增加硝量以補救之。

第二室之底酸與滴酸，普通均有多少含硝度，至最後鉛室，則酸之含硝度更高

，自不待言。若室內氣體，呈現青白之色，室底硫酸之含硝度又昇高時，斯乃鉛室水量供給失當時惹起之反常狀態。因水量過多，則室內之氧化氮，變成硝酸而溶於底酸中，反是若水分過少，則底酸濃度太高，必致吸藏 nitrosylsulphuric acid，而令氣體褪色。若底酸濃度，常能保持於 45—50° Be' 之間，當無此種弊端發生。有時因通風之失當，亦惹起同一不良之現象。

若發見最後鉛室之硝酸含硝，而底酸則否時，則室內氣體之赤色，當漸形減褪，瞬且變為全白。其原因甚多，或因水分過量，通風欠妥，又或因氧化氮缺乏之所致。通風不足時，室中缺乏氧氣，NO 不能充分變為 N_2O_3 或 NO_2 ，以在解路撒塔內盡數吸回，致令一部氧化氮逃出空中，一遇空氣，即變為赤煙而飛散。反是若通風過強，則氧化氮無暇充分發揮其接觸作用，而逕被引入於解路撒塔，而歸於損失焉。

大凡鉛室操業狀況之反常，其原因未必全出於一端，故矯正之道，亦宜各方兼顧，方易奏效。例如通風不足時，則入于解路撒塔之氣體，除應有之高級氧化氮外，並含有 NO 及 SO_2 之成分，于此而謀補救，則除增加通風作用外，宜同時加給硝量，以便補充系中損失之氧化氮。反是通風力過強時，則系中氧化氮，被強行引出損失外，一方因侵入多量之空氣，令氣體濃度減少，故解路撒塔的吸收作用，不能充分進行，結果將增加硝石損失量。此際補救之法，除減少通風力，以降低氣體通過速度外，同時亦應增加硝石供給量，以便鉛室常態，得以漸次恢復焉。

第六節 鉛室之溫度 (Temperature of chamber)

鉛室溫度，在操業期中，常較外界氣溫為高，其溫度雖因氣體溫度，及外界氣溫，而有多少之變化，但室內化學反應熱量之增減，方係室溫昇降之主要原因。室內發生之化合熱，宜迅速除去，俾反應度速度，可期增加，生成酸霧，易於沉降，即鉛板腐蝕作用，亦得以減輕不少。此項熱量之放散，通例係藉鉛板的輻射作用行之。鉛室溫度之昇降，寔為鉛室內反應狀況進行之示標。在正規的操業當中，若 SO_2 ，硝石，水分等供給數量一定時，在鉛室同一所在之溫度，應常保持於定恆不變的

狀態。

同一組中各鉛室溫度，究以若干為適合，尙無一定不易的見解。依常例言，則第一室內的溫度宜較高，第二室以下，則當依次遞降。例如一組三室的工廠，在夏季最熱時，第一室溫度，約在85—90°C之間，第二室70—75°C，第三室以40—45°C為適度。以上係就長方形普通鉛室而言。若在Meyer氏切線鉛室，則各室溫度，宜依次為90—95°，75—80°，40—45°C。在冬季極寒時候，則照上列各室溫度，每低7—10°C便合。但若以四個鉛室為一組，而照Benker & millberg法⁽¹⁵⁾操業時，在11月至3月中間，第一二室溫度，約在72—78°C左右，第三室34—40°C，第四室18—20°C，在夏季則各室溫度，順次為76—82°，38—42°，22—26°云。

鉛室之溫度，因硝石使用量之多少，及鉛室容積之大小而不一定。對於一定量之原料，而增加硝石使用量，欲以比較小容積之鉛室，而行劇烈的化學反應時，則溫度之昇高，及鉛室之受害，均屬當然之事。在長方形鉛室，第一室之溫度，通常以60—80°C為適宜，其或高出95°以上，低至50°以下者，均非正規的操業方法也。

依上所述，可見各鉛室間溫度，尙無一致適宜之標準，惟各製造家，常自有其一定的作業方針。若在同一工廠之鉛室，其溫度之昇降，超過規定溫度5度以外時，即為鉛室反常之狀態，宜即查出其原因，以便早圖補救。有時第一室溫度，突然降下，最後室溫，反見昇高，室中氣體，漸次褪色，同時在玻璃窗上，復發見數多之水滴。此際因有一部分SO₂侵入解路撒塔中，惹起脫硝作用，故由烟通放出之廢氣，變作赤烟而飛揚，此即多量氧化氮逃失之現象。其原因或因給水失當，或因通風欠妥，致令生酸反應，衰微于第一室，而旺盛於最後鉛室。遇有此反常現象，即宜比較爐氣及廢氣之成分，俾決定通風狀況之如何。同時並檢查底酸之比重與含硝度，以便察出反常原因之所在。此際不論原因如何，宜增加硝石供給量，以謀第一室溫之昇高。有時或將裝進原料數量，稍為減少，俾SO₂之發生，不致過多，亦可收同一的

(15) Parish, Sulphuric Acid Reaction Chambers, p.

效果。

第七節 循環酸量及其含硝度

循環酸量，通常係對日產硫酸之百分率而言，但有時亦以其所佔容積（即若干 cub. m.）或其重量表示之。含硝度則將分析所得之結果，換算為 NaNO_3 或 N_2O_5 ，又或 36°Be 之 HNO_3 ，以計算其在 1 liter 酸中之 gram 數。英美二國，則多以 1 cub. ft. 酸中所含 NaNO_3 的 ounce 數表示之，其數值與在 1 lit. 中之 gram 數相同。

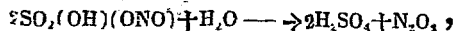
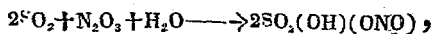
上記之循環酸量及含硝度，因操業之狀況而大異其值。據 Lunge 氏⁽¹¹⁶⁾意見，含硝度不可高出 95 g. 以上，因過此恐有損失之虞。茲將各國酸廠使用循環酸量，及其含硝度列表如次，以供參攷：

工廠所在地	產量(Kg) (50° Be°)	循環酸量 (cub. m.)	解路撤塔 (基數)	硝注量(%)		含硝度 (NaNO_3) (Kg/cub. m.)
				古老華塔	解路撤塔	
New Ark transfer(美)	52800	33.4	1	134	134	42.5
Richmond(美)	51700	35.0	2	144	288	42.5
Allante(美)	65000	88.0	3	288.5	577	26.53
New orleans La(美)	18200	27.0	1	216	216	29.4
Brussel(比利時)	12500	25.0	2	425	425	$\left. \begin{array}{l} 21.26 \\ 10.64 \end{array} \right\}$
Clermont-Ferrand(法)	15000	18.0	2	255	255	24.26
Nantes(法)	21000	24.7	2	250	250	$\left. \begin{array}{l} 34.38 \\ 17.38 \end{array} \right\}$
Argears(法)	28000	48.0	2	365	365	21.26
Sheffield(英)	57700	41.0	2	248	248	$\left. \begin{array}{l} 30.7 \\ 16.4 \end{array} \right\}$

第八節 鉛室硝石循環量(The equivalent quantity of nitre circulating in Chamber System)

假定鉛室內硫酸之生成，係依次式所示之反應而進行時：

(116) Lunge, Handbuch der Schwefelsaerrefabrikation, p. 855



則對於每64分之硫磺，需用170分之 NaNO_3 ，即100分之硫磺，共需266分之硝石。但實際系中使用之氧化 N ，大部分($\frac{4}{5}$ 以上)可在解路撒塔中收回，故循環于系內的氧化 N ，實為解路撒塔收回量，及新自古老華塔補充之氧化 N 量的總和。就實地調查，則系中所需之硝量，遠不若上文計算之多，此因 N_2O_3 在室內之接觸作用，並非一回便完，實乃反覆累進，故能以少量之硝分，而顯示充分之效能。在鉛室系循環氧化 N 量，全部據算為硝石，稱為鉛室系硝石循環量。此項循環硝量，通常係對於燃燒硫磺而計算其百分率，有時或對於生成硫酸數量，而計算系中循環之 36°Be 硫酸之百分率。

據Lunge氏調查，以前鉛室系循環硝量，以10%為極限，斯時之鉛室能率僅為3.28 Kg云。系中循環硝量加多時，則鉛室產酸能率，亦將隨之而漸次增加。若在強方式操業(Intensive Working)法，則其循環硝量當特別夥多。茲將各專家，關於鉛室系硝石循環量的報告，彙錄數例於次，以便查考：

	鉛室能率(Kg)	硝石消耗率(%)	硝石循環量(%)
Litmanm	4.41	0.59	17.5
Peterson	8.40	0.786	24.85
Millberg	7.50	0.50	12.5
Millberg	9.00	0.715	17.0
Thede	12.50	0.742	23.3
Kaltenbach	8.41	0.522	29.1

在硝石循環量鉅大之工廠，則入于解路撒塔之氧化 N 量甚多，故宜用容積較大之塔，以處理之，方能充分收回。又系中循環硝量增大，則損失之硝量亦當隨之而增加。在比較兩鉛室系的作業狀況時，若彼此產酸能率相同，則當以硝石循環量較少之一方，為作業較良也。

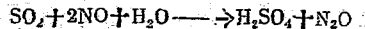
以下試將各地酸廠在作業中殘存之各項紀錄，列表如次，以資參証：

工廠所在地	硫酸產量 (50.5% K ₂ S)	鉛電能消耗 (Kwh)	石灰消耗 (Kg)	澆法酸量 (Cub.m)	含酸度 (S/l)	含鉛量 (Kg)	含鉛量 (Kg)	全鉛量 (Kg)	鉛石循環量 (%)	鉛中循環量 (%)
New Ark Transfer	53800	6.80	0.706	83.4	42.52	1420	373	1703	16.64	20.80
Richmond	51700	7.57	0.55	85.0	42.52	1138	284	1722	16.31	16.48
Allanta	65000	9.30	0.302	89.0	26.88	2335	196	2531	12.08	7.76
Copper hill	576500	5.11	1.705	800.0	19.7	15700	9828	25688	21.75	88.5
New orleans	18200	6.00	0.962	27.0	20.4	651	175	720	19.50	24.10
New orleans	64610	8.33	0.930	60.8	30.37	1822	600	2442	18.45	24.70
Bussell	12570	3.12	0.314	26.0	14.17	351	48	397	12.55	10.80
Clermont-Ferrand	15000	6.00	0.500	18.0	24.25	414	75	610	16.95	14.45
Nantes	21000	6.25	0.500	24.7	25.63	638	105	743	12.35	14.13
Argers	28000	7.48	0.422	48.0	21.26	1020	118	1138	18.8	10.38
Sheffield	87700	7.28	1.15	44.0	26.0	1144	435	1579	20.5	27.5

硝石循環量與原料性質及混合氣體中 SO_2 濃度，均有關係，就同一數量的硫黃比較，用焚硫爐濃厚氣體，比之用冶金廠發出之硫煙，約可節省硝量的 20—25% 之多。假定循環硝量為 25% 及其消耗率為 3.5% (均對焚燒硫黃計算) 時，則鉛室系中硝石消滅率，約當全硝量的 14% (117)

第九節 鉛室系內氧化氮損失之原因

鉛室製酸操作，無論如何巧妙，系中使用之硝量，終難望全部收回，而不免有多少之損失。此項損失硝量，對系中燃燒硫磺計算，通常約在 3% 以上，至少亦不能低過 2%。至其損失原因，可分為機械的與化學的二種。解路撒塔之吸收作用不完全，氧化氮溶入底酸中而被帶失，以及由各處罅隙漏洩（此種損失，在使用既久，將近毀壞之鉛室，最為顯著）者，均屬於前一種原因。至因後一種作用，而惹起之損失，亦有數項。當室中水分過量，及底酸非常稀薄之時， NO 或 N_2O_3 因過剩 SO_2 之作用，往往生成 N_2O ：—



如斯因過度還原作用生成之 N_2O (有時或竟生成氮氣)，即無法再在解路撒塔中收回，惟有全部佚失而已。

此外因鉛室操業之失當，致令一部分 SO_2 ，逃入解路撒塔，而惹起脫硝作用，以及鉛室通風狀況，影響於收回氧化氮之處，業既於上文論及，茲不再贅。

Woisin 氏 (118) 研究氧化氮在鉛室系中損失的分布情形，獲得結果如下：(1) 在古老華酸中的損失，約占 18.27%，(2) 溶入最後鉛室酸中的損失約 11.38%，(3) 其餘鉛室酸中約 3.38%，(4) 解路撒塔排出氣中逸失者占 57.54%，(5) 此外變為 N_2 或 N_2O 等之損失約 9.43% 云。

第十節 鉛室作業之總述

混合氣體通過鉛室系的時間，快則 1 小時，慢則有至 2 小時以上者，隨之而使

(117) A. M. Fairlie, Chem. Trade J. 1919, p. 384.

(118) Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 1080.

用之硝量，亦應依鉛室系的個性暨作業所採的方針而伸縮，自不待言。近今新設之鉛室系，其需要硝量，對原料中 100 分硫黃計算，應有 25—30 分之 NaNO_3 。例如日產 10^6Bo 酸 100 噸的工廠，須燃燒 25 噸硫黃，若照現舉標準計算，則系中循環之全硝量，應與 6.25—7.5 噸的 NaNO_3 相當，方足敷用。

前記各條件，如均能合理的達到時，則鉛室系的作業，自然能順調而兼簡單的進行。但實際上因爐氣之高熱與塵埃，及酸氣之侵蝕散失等作用，不斷發生，常致惹起意外之困難。就一般言，採用焚硫爐發出之濃厚氣體為原料，以製硫酸，其作業自比利用他種稀薄氣體（如冶金工廠副產之含硫磺煙）時為順當而容易。

鉛室工廠的作業，往昔多賴經驗家，就混合氣體的色相，循環酸液的含硝度，及其他特種現象，觀察所得的結果，為調整作業上的依據，但對此等現象，非有積年經驗的技術家，殊不易下一正確無訛的判斷。自近代技術進步，實行採用冶金工廠之磺煙為製酸原料以來，鉛室系的作業，乃不能不有更精密而兼正確的較準方法，俾資應用矣。

鉛室系作業，每受季節及氣候的影響，冬期作業，常比夏期為容易，業為一般周知的事實⁽¹¹⁹⁾。綜其結果，則酸之產量每隨氣溫之下降而增進，而硝石循環量乃反因是而減云。

作業中最宜注意者，厥惟系中循環之氧化氮量，要與混合氣體中之 SO_2 量相適應的一事。如系中氧化氮缺乏，則 SO_2 不克全部變成硫酸，必有一部分未經氧化作用而逸失者。同時來至後部之氧化氮類，因 SO_2 的還元作用概變為 NO 狀態而存在，此物被硫酸吸收之效率頗小，故氧化氮在解路撒塔中收回數量，不能如吾人所預期，如是則硫硝二者之損失，均為意料中事。反是而加入系中之硝量過多時，則 SO_2 未至裝置後部，既完全變成硫酸，這酸氣入於解路撒塔時，其中氧化氮類，以 NO_2 一物居多，致未能全部收回，同時因在塔內生成一部分之硝酸，頗為害于四周及底盤之鉛料。由斯以談，則系中存在之氧化氮，雖論過量與不足，均為惹起硝量損失之原

(119) 松井，日本工業化學雜誌，1926，p. 620—625。

因。

近代鉛室系工廠，係以裝置各部分的溫度高下，暨 SO_2 變化的情況為基礎，以決定作業進行之方針。外此如鉛室滴酸的濃度，混合氣體的色相，排出廢氣的成分，及循環酸液的含硝度等之觀察與測定，均可資為作業較正上的標準焉。為充分明瞭系中作業進展的情形起見，宜就下舉各項，按時加以觀察並紀錄，以為比較對照之資料；

- (1) 各個鉛室的溫度及其生成滴酸的比重($^{\circ}\text{Bé}$)；
- (2) 爐氣在古老華塔入口前的 SO_2 含量(vol.%)；
- (3) 混合氣體在將入解路撒塔前的 SO_2 含量(vol.%)；
- (4) 解路撒塔流出酸中的含硝度；
- (5) 大氣溫度。

以下試舉一例，以說明上記各項紀錄之利用方法。例如於某一時間測得氣體在將入解路撒塔前的 SO_2 %，確符吾人所預定的標準時，則可推知在相當時間（如云 90 分鐘）之前，系中存在之氧化氮，當與 SO_2 相適應。若同時復查出斯際之爐氣（未入古老華塔前） SO_2 含量為 8.0%，及最前一室的溫度為 91.0°C ，則當爐氣成分恒不變時，該室之溫度，亦當保持於一定溫度而不度。如見鉛室溫度有昇降的趨勢時，則必為系中硝量過多或不足之所致。又爐氣 SO_2 含量，若降低至 7.6%，則可預卜鉛室溫度之漸降（ 88°C ）。反是而 SO_2 增至 8.2% 時，室溫當隨之而上升（ $92^{\circ}-93^{\circ}\text{C}$ ），此際宜將補充硝量，畧為減少，以便室溫得漸次恢復其原狀。至斯時系中全硝量之適合與否，可以氣體在 90 分鐘後將入解路撒塔前之 SO_2 含量上認証之。此種比照調整法，如能繼續的施行下去，對於鉛室作業方針決定上，便利殊不少也。

系中循環氧化氮之加減，可分別就古老華塔頂注入之含硝硫酸鹽補充硝石分量多少上行之。其中由含硝硫酸發出之氧化氮，占居全量之 85—90%，其來自補充硝量者，僅不過 10—15% 而已耳。最好於每班工作開始時，決定一補充分量，至在作

業中的硝量調整，則以加減含硝硫酸的洗注分量爲利便。欲決定每班工作開始時應予補充之硝量，宜檢查解路撒塔流出酸之分量及其含硝度，是否符合吾人預定之標準，如分量短少，或含硝度不足，則應將補充硝量零星增加，以便解路撒塔酸能漸復正規狀態。又如硝化酸的分量過多，或其含硝量逾一定限度時，則應減少硝石補充分量，以圖補救矣。

鉛室滴酸濃度，須按時檢查並紀錄一次，宜使其常保持在 $48-50^{\circ}\text{Be}$ 之間，太高則有吸藏氧化之虞，太低則在古老華塔之蒸餾作用，將不克充分發揮其效能，結果均非所宜。滴酸濃度之調整，係以加減注入水花或蒸氣分量爲主要。在通常檢查滴酸濃度時，每忽視溫度之影響，但若嚴格而論，則此際測得之比重，實有 0.5°Be 的誤差也。

古老華塔流出酸溫度，須時加測定，其經過冷卻器後而流集於貯槽中者，亦應將其比重及溫度按時加以測定並紀錄。酸之濃度，宜保持於 $59-60^{\circ}\text{Be}$ 之間，太低則不適於解路撒塔之用。太高又虛古老華塔自身之脫硝作用，未必完全。溫度不可高出 30°C 以上，如遇冷卻器爲淤泥積塞，致妨碍冷卻作業時，宜將其停止工作，用清水沖洗，俾恢復其本來之效用。又流出酸中的含硝度，亦應勤予檢查，以視古老華塔脫硝狀況之良否。

自解路撒塔底流出之含硝硫酸，宜按時用過錳酸鉀規定液試驗一次，至酸中含硝量之高下，每因作業方針而歧異，尙無一定的標準。其含硝量換算爲 1 磅中的 NaNO_3 ，少則 20g，多則有至 70g 者。但在同一鉛室系內，流出酸的含硝度，宜預先設定一圓標準，作業中務必妥加調整，以不變化太甚爲適合。含硝度的調整，通常係於塔頂注入之硝酸數量的加減上行之。

以上既將鉛室作業上，各項應有之注意，闡述完畢，讀者依序閱覽，當可得其大概。總之鉛室作業時期中，最好能每小時巡視一次，將各處溫度，氣體色相，酸液比重，含硝度數，氣體成分等，一一加以觀察，并作成一個有系統的紀錄圖表，俾資比較研究。遇有變態發生，即竭力探究其原因之所在，而酌施補救之法。凡事輕慎

審考慮之後，宜即迅速予以處置，但不可固執一端，致陷于武斷的錯誤。譬如偶見酸度比重下降，便以為給水過多，未免失之武斷。縱令給水量一定不變，有時因他項原因（如稍量不足），亦可令室內反應遲緩，致酸度降低。又如通風力不足，非僅基因于焚磺爐，氣道，除塵室等部之故障，有時外界氣候之變化，及鉛室反應之遲鈍，亦能惹起通風減弱之現象。又如 SO_2 之不克充分氧化而逃失，乃通風作用過強與過弱時共有之弊害，凡此種種均不宜執一隅以遽斷者也。

第一章 強力式作業及塔式製酸法

一般舊型鉛室，因容積頗為鉅大，故所需之設備費亦較多，雖其作業管理，甚為簡易，但單位容積內出酸能力，則殊無足觀。為增加鉛室系產酸能率及減少設備經費起見，乃有所謂強力式操業(Intensive system)與各項改良方案之出現焉。前者係以系內循環量之增加，謀鉛室出酸能率之向上；後者如鉛室構造之改良，附屬裝置之添設，乃至於作業方法之力求合理化，其目的皆在於設備費用之減輕，及製造容量之增大。鉛室容積之縮小，為近代硫酸工業界一般採用的原則，其極限所屆，乃至廢除鉛室的本體，而代以前後兩端之古老華塔與解路撒塔，斯即塔式製酸方法(Tower system)之謂耳。茲特分別說明於次：

第一節 滯隅(Dead Corner)的利用

凡氣相停滯靜止及不起生酸反應之區域，均稱滯隅，如欲增加鉛室系出酸能率，則此項滯隅，實有設法活用之必要。英人 Porter⁽¹²⁰⁾氏就室內氣體運行方向研究的結果，獲悉氣體的入口，以在室前下方，而出口則在室後中央為最良，因如是可免室中有滯隅的發生云。例如在高度為 9.1 m 的鉛室下部送進混合氣體時，當其來至室中腰 18.2m 的部位，乃見其改取上昇的趨勢，旋即分成兩個部分，其一仍循原勢而奔向前方，餘一則逆轉而回歸於原處，宛如在室中構成健環運動焉。此項方法，其後盛行於英國各廠，操業成績，先後見於 1905—1908 年代的 Alkali Report 中，鉛室出酸能力，一般可望增加 25—30% 左右，但間中亦有增產至 50% 之多者。

其後 Rabe 氏⁽¹²¹⁾為增加鉛室內氣體運行速度，以促成熱烈的化學反應起見，爰將氣體進出方向，施以改良，成效頗有可觀云。Curphey 氏⁽¹²²⁾則於鉛室側旁設置水蒸氣噴入器(Circulating injector)，除供給必要量的水分以外，同時並可促使室內

(120) Herbert Porter; J. S. C. I. 1909, p. 338—339.

(121) H. Rabe, Zeits. angew. Chem., 1910. p. 8—12.

(122) Curphey, Chem. Eng, 1922, p.161.

氣體之運行，以減少沈滯停留之現象。此外 Guttman (123) Littmann (124) Beskow (125) 諸人復根據地上多年的研究，實行採用氣體分歧送法，以代替從來習用之單管導進法，結果可以同一循環硝量，謀鉛室產酸能率之增進云。

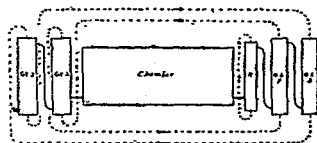
第二節 循環硝量增加法

於一定範圍內，增加硝石對 SO_2 的使用量時，可促使鉛室硫酸生成反應之進行，業見前述。最先實行此項方法，謀以一定容積的鉛室系，製造比較多量的硫酸者，當以法國酸廠採用之強力式操業方法 (Intensive System) 為先河。如欲令鉛室系保留多量之氧化氮，以達到上述之增進能率的目的時，則必具備容量較大之解路撒塔。古老華塔及各項附屬循環酸器乃為功。舊型鉛室系大抵僅建一基解路撒塔，自強力式操業法實行以來，解路撒塔的容量，漸次擴大，又往往於一組鉛室系，增築解路撒塔至 2 基或 3 基之多者。此外關於塔內部構造及充填方法，亦迭有改良，以謀吸收效率之增進云。

Petersen 調整塔及二重輪 (Regulator and double ring)

關於採用強力式操業之利害與得失，學者及技術家間，意見頗不相同。譽之者謂可提高能率，減輕成本，而反對者則以鉛室受害劇烈及硝石消耗量大為理由，以証明強力作業之不利。Petersen 氏 (126) 為主張強力操業法之一人，其所設計之調整塔 (Chamber regulator) 及二重輪 (Double ring)

，即為增加鉛室循環硝量與防止作業變調而成者，其配置如第 118 圖所示。圖中 R 為調整塔，位置介在鉛室與第一解路撒塔 (G. L. 1.) 的中間，構造與普通解路撒塔相同。其



第 118 圖

(123) Guttman, J. S. C. I. 1903, p. 1333.

(124) Siegmund Littmann, Zeits. angew. Chem., 1906, p. 1177—1188

(125) K. T. Beskow, Zeits. angew. Chem., 1911, p. 200—208.

(126) Hugo Petersen, Zeits. angew. Chem., 1907, p. 1101—1105.

容積對 6000—8000 cub. m. 的鉛室系，宜有 0.2% 4000—6000 cub. m. 者，宜有 0.3%，自此以內，則應有 0.5% 的比例矣。並於 2-基古老華塔及 2-基解路撒塔間，配置如圖所表之內外二重輪的作業。在外輪 G.L.1 及 G.L.2 二者間，依照通常手續，循環 60°Be' 硫酸，而內輪 G.L.2 與 G.L.1 二者間，則循環 54—58°Be' 含硝硫酸。調整塔 R 則採自己循環法 (Self-irrigation) 用 55°Be' 前後的冷凍含硝硫酸上下流注，以輔作業之進行。用此法則雖利用成分變化無常之鍊鋅爐氣體為原料，亦可防止鉛室作業發生變調云。調整塔利點有五，即 (1) 可將氣體夾出之酸霧收回，(2) 可代替反應塔的作用，(3) 能節省硝石消耗量，(4) 可增加鉛室的產酸能率，(5) 能製成較濃厚的鉛室酸。茲將德國 Silesia 鍊鋅廠附屬鉛室系採用 Petersen 調整塔之成績，照錄於次，以資証實：

工廠名	鉛室系容積 (m ³)	改 其 前			改 其 後		
		日產 (Kg)	能率 (Kg/m ³)	硝酸消費率 (%)	日產 (Kg)	能率 (Kg/m ³)	硝酸消費率 (%)
Lazyhutte	7200	40000	5.55	2.8	57800	8.0	1.47
Knigund-eihutte	2500	12000	4.80	2.0	21000	8.4	0.825

第三節 反應塔及中間塔

硫酸生成反應，在通常鉛室系的後部，其速度殊嫌遲緩，如能設法予混合氣體以衝突混勻的機會或并將其冷却時，當可令其化學作用，重復處於熱烈旺盛的狀態。關於促進鉛室後部化學變化的考案，種類繁多，幾於不勝枚舉。語其著者，如 Lunge 氏的棚段塔 (Plate tower)，Hartmann 的中空柱 (Cooling shaft)，Gilchrist 的管狀柱 (Pipe Column) 以及各種反應塔 (Reaction tower)，中間塔 (Intermediate tower) 等，目的所在，胥莫不以蘇姆化學反應為依歸。

1. Lunge—Rohrman 棚段塔 (Plate tower)

Lunge 氏鑒於第一鉛室後半部化學反應之遲鈍，乃主張將其縮短一半，而代以一種內安棚板 (Plate) 的鉛塔。板大 60 cm 平方，為耐酸陶器製的有孔物，在塔中依

水平方向而裝設，上下兩板相距各 10 cm。此塔通常設在第一鉛室之後，或解路微塔之前，小型者例不流注酸液，大型者則由頂部滴注 38—42°Be 之稀酸，流出時其濃度可達至 50—52°Be 左右云。Lunge 塔最先(1891年)創建於 Bohemia 地方的 Lukawetz 工廠，其後陸續為各國酸廠所採用，惟其缺點，即在於塔中板孔之時遭淤塞，致阻碍全系的通風，自近代構造比較完全之各種反應塔出現以來，既漸次失却其原有的聲價矣⁽¹²⁷⁾。

2. Hart and Bailey⁽¹²⁸⁾ 空氣冷却塔 (Air cooling tower)

在各個鉛室的中間，加設鉛管塔，管內以空氣環流，俾達冷凍氣體之目的，此種對全系增加的容積，不過 0.25%，而硫酸產量，可望增至 50% 之多云。此種裝置，一時頗為流行，但大型之塔，消耗鉛料頗多，且毀壞甚易，與 Hartmann 氏設計的中空柱，殆有同樣的缺點。

3. Gilchrist 式管狀柱 (Pipe Column)

此為高約 4.5 m 之鉛塔，斷面 1.2 × 1.06 m，外面用鐵材或木柱支持，附屬於鉛室側旁，其容積僅當鉛室的 0.8%，塔內具備數多水平橫管，交互依縱橫方向而排列，其作用在使混合氣體得於此作充分之冷卻與勻混，以達其增進能率之目的，鉛室能率在使用硫黃時約 9Kg/m³，使用硫鐵礦時則約 8Kg/m³ 云⁽¹²⁹⁾。

4. Pratt 式鉛室 (Pratt system)

此種鉛室系，常見於美國南部的各工廠，第一室占全系容積的 80%，其餘 20%，則為數個小室所分擔。在第一室之後，設置裝有石英塊之小塔 (Converter)，將第一室出來氣體，分作兩支，一支直進第三鉛室，餘一支則使經過小塔而復回歸於第一鉛室中，連氣機設在古老華塔及第一室的中間，需要之水分由小塔頂注進，鉛

(127) Wells—Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 104.

(128) Hart—Bailey, J. S. C. I. 1903, p. 473.

(129) Wells—Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 104.

室產酸能率，通常在 $8.5-9.0 \text{ Kg/m}^3$ 之間，但亦有高至 11 Kg/m^3 之多者云⁽¹³⁰⁾

此外如美國 Chemical Construction Co. 所建之中間塔 (Intermediate tower)⁽¹³¹⁾ 及梧州硫酸廠設置之反應塔 (Reaction tower)，內部有裝填料 (Packing materials) 者亦有空洞無物者，其作用在予氣體以混合調和的機會，抑或竟完全代替鉛室的任務焉⁽¹³²⁾。

第四節 鉛室作業法的改良

1. Benker 式作業

Benker 氏利用其本人與 Millberg 氏共同設計之給水方法 (參照 222 項)，及後部運氣機的作用，將鉛室作業方法，銳意加以改良，卒獲提高能率之目的。此法自 1900 年以降，盛行於歐陸各國，鉛室能率在 8 Kg/m^3 時，硝石消耗率，僅不過 0.45—0.5% 而已云。即舊型鉛室之採用 Benker 作業法者，其產量亦可望增加 50—100%，而硝石消耗量則當隨之而減少云⁽¹³³⁾。

2. Niedenfuhr 式高壓鉛室作業

本法分建二基古老華塔，使各司蒸餾與脫硝的任務。由解路撒塔送來之含硝硫酸，先稀釋為 55°Be ，而入於脫硝塔，後完全脫硝後，乃再經過蒸餾塔，濃縮成 60°Be 硫酸，俾供解路撒塔滴注之用。鉛室系運氣機，即安設於兩基古老華塔的中間，室內氣壓，比較他種極業方法為略高。爐氣經過兩基古老華塔後，業既洗滌清淨，故本法製成之鉛室硫酸特別澄清，毫無混濁之色相⁽¹³⁴⁾。

3. Gaillard—Parrish 式液相製酸法 (Liquid Phase operation)

此為西班牙 Barcelona 技師 E. A. Gaillard 倡導之製酸方法，並經英人 Parrish 氏

(130) Wells—Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 105.

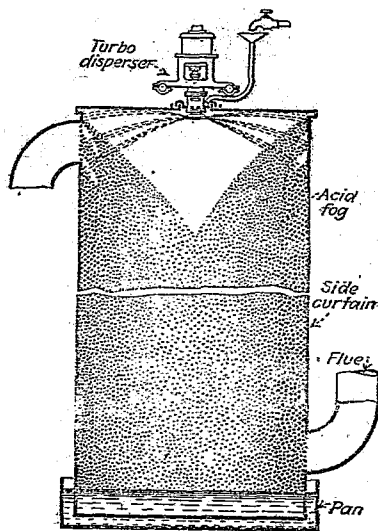
(131) Wells—Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 108.

(132) 拙著，梧州硫酸辦理經過報告書，p. 138, 165.

(133) 49 th Alkali Report, p. 112.

(134) K. Quincke, Zeits. angew. Chem., 1906, p. 2029.

加以改良者。本法之根本原理，係以稀薄硫酸代替水沫，用一種特別構造之灑酸機 (Acid turbo disperser)，在塔狀鉛室 (Tower Chamber, 第119圖) 之內，生成微細酸霧 (Acid mist)，使與室中存在之混合氣體，互相反應，以製造硫酸者也。從來鉛室中的變化，大致係屬於 SO_2 , O_2 , 氧化氮及水汽間的氣相反應，但在 Gaillard 式作業，則鉛室製酸之作用，主依液相間的化學反應而進行，實開前此未有之先例⁽¹³⁵⁾。



第 119 圖

地中海 Majorca 屬 Porto Pi 地方建設之 Gaillard 液相式製酸工廠

⁽¹³⁶⁾，每日出產 53°Be' 硫酸 50 噸。其中設備，係由古老華塔一基，解路撒塔兩基，及容積 400 cub. m. 的塔狀鉛室 8 間所組成。鉛室產酸能率約 15 Kg/m^3 ，各室硫酸注加量，每小時約在 750—1500 lit. 之間。塔狀鉛室的直徑，通常為 6—5.2 m，高約 19—20 m，灑酸機能力，每小時出量 500—1000 lit. 者，約需 $\frac{1}{2}$ HP 的動力。將冷卻至 20°C 左右的 50°Be' 硫酸酒入鉛室之內，可除去反應生成熱的 19—20%，而令全體鉛室溫度降低至 62—56°C 附近，結果不但可減輕鉛板的損害，而且能增加鉛室產酸數量不少也。此種液相製酸法，現在日漸發達，新建鉛室，改注含硝硫酸 (Nitrose)，其能率有由 20 Kg/m^3 ，而進至 40 Kg/m^3 的可能性云。

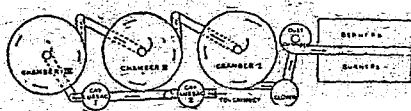
第五節 鉛室構造的改良

(135) 拙著「鉛室製酸法最近之進步」，見「學藝雜誌」第 11 卷 (1931) 8 期。

(136) P. Parrish, Chem. Age, 1930, p. 606.

1. Meyer 式切線鉛室(Tangential Chamber)

Meyer 氏⁽¹³⁷⁾根據其研究所得，將鉛室改造成高度與直徑約畧相等之圓筒形，並令混合氣體，沿室之上旁，依切線的方向進入，而自近底的中央導出，其配置如第 120 圖所示。如此操作，可令氣體在室內作螺旋狀

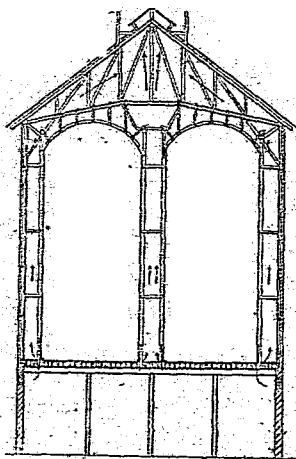


第 120 圖

的進行，其勢初疾而後緩，能於其中作比較長時間的逗留，以達到良好混合及充分反應之目的。此種鉛室，其缺點在溫度失之過高，其後 Meyer 於室中加裝數十枝垂直鉛管，用冷水環流，以防止反應生成熱的過度昇高。切線鉛室的產酸能率，通常約 $8-9 \text{ Kg/m}^3$ 。美國 Baltimore 工廠切線鉛室，為首兩間，均具備 8 m 長的冷水管 48 支，其間並設中間塔，用酸流注，俾得充分冷卻，結果其能率竟達至 13 Kg/m^3 之高云。

2. Moritz 式鉛室⁽¹³⁸⁾

此種鉛室，其構造與普通鉛室，頗不相同。其水平橫斷面，雖亦為長方形，但室頂則作半圓形的穹狀，室底酸盤 (Pan)，與四周鉛壁離開，獨自安放於樓棚面上。鉛室四周，並無支柱撐持，惟用吊鉤繫緊，並完全垂懸在廠房棟樑之上。其後 Moritz 氏鑒於法國 Wasquehall 廠火災的危險，及多年在實地上獲得之經驗，乃將鉛室廠房的骨架，全部改造成鐵料的組織，其相鄰兩室的構造，如第 121 圖所示，新建鉛室，因四周並無障礙物體，空氣流通較易，



第 121 圖

(137) Theoder Meyer, Das Tangential Kammersystem, 2te Aufl.

(138) M. Kaltenbach, Chim, et Ind., 1921, p. 407-421.

故冷却效用，亦隨之而特別顯著焉。茲將此式新舊兩種鉛室在對稱所在之溫度，表出於次，以資比較：

舊鉛室	90°C	88°C	86°C
新鉛室	75°C	75°C	74°C

大凡鉛室在同樣操業條件之下，而溫度有高低之不同者，即為其四周鉛板放散熱量之充分與否之示標。又鉛室前後兩端溫度，相差較少者，乃內部氣體一樣的均勻反應，及滯留區域甚少之徵象。Moritz 鉛室，初時其高度約 10—12 m，產酸能率約 7—8 Kg/m³，硝石消耗量，僅不過 0.35% 左右耳。其後廣潤定為 5 m，高度增至 20—25 m，製造能力漸次與 15—16 Kg/m³ 接近云。

梧州硫酸廠⁽¹³⁹⁾ 設置之鉛室系，係由一基古老華塔，一間鉛室(5 m × 12 m × 15 m 高)，2 基反應塔及一基解路撒塔所構成，全部採用 Moritz 式構造法，廠房亦係用鐵料組織。原定日產 50°Be' 酸 16 噸，按全系容積 1140 cub. m 計算，其能率應為 14 Kg/m³，但初期作業，因焚硫爐容量上的關係，日僅出產 50°Be' 酸 11000 Kg，即鉛室能率，為原定數的 70% (10 Kg/m³) 而已耳。

又據 Parrish 氏⁽¹⁴⁰⁾ 報告，歐陸 Moritz 式鉛室能率，雖固有達至 14.4 Kg/m³ 者，但 Berwick 廠的鉛室系，其能率僅不過在 9—14 Kg 之間。綜合多數經驗，獲悉此種操業，非設置容量較大的解路撒塔，不易達到節約硝石，暨生成濃厚硫酸之目的云。

Moritz 鉛室，因其室頂為半圓穹狀，由前端近頂處導進的混合氣體，在室中循穹頂前行，而穹處散開，沿兩側鉛板下降，故能達到均勻作用之目的，而鮮有溫度忽高忽低之現象。

3. Falding 式鉛室⁽¹⁴¹⁾

(139) 拙著 梧州硫酸廠辦理經過報告書，p. 109—136,

(140) P. Parrish, Sulphuric Acid Reaction Chambers, p. 77.

(141) Falding—Catheart, J. Ind. Eng. Chem., 1913, p. 223.

此種鉛室，係將平面積與高度間的比例，配合適當，俾其中氣體，在反應時，能發生對流作用，以構成良好之混合與運行。因上部化學反應，較為熱烈，故熱氣隨而上昇，迨至反應完畢，溫度下降，乃漸次沈集於室底。如建築相當高度的鉛室，以延長氣體反應的時間時，則雖使用一間之鉛室，亦能達成充分氧化之目的。但由此出來之氣體，仍具有相當的高溫與水分，故宜令其經過一度冷卻手續後，方可送往解路撒塔。Falding 鉛室的斷面為正方形，其一邊與高度之比，約等於 1:1.5，通常橫潤 15 m，高度 22.5 m，容積約 5000 m³，除附屬古老華塔一基，解路撒塔二基外，更設有調整塔或冷卻塔，以共成一整個鉛室系焉。作業之調整，係以下記四處所顯示的溫度為標準，即(1)鉛室上下兩部溫度之差，宜在 4—12°C 左右，(2)氣體在出去時溫度為 24—38°C，(3)解路撒塔入口處溫度為 16—21°C。Falding 鉛室在美國僅見於北部及加拿太等寒冷地方，操業成績頗佳，能率約在 9—12 Kg/m³ 之間，硝石消耗量亦不大。在歐洲則德國的 Mansfeld 鍊山，亦建有 Falding 鉛室云。

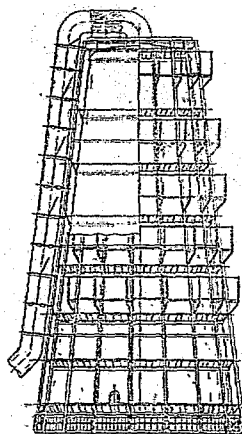
4. Mills—Packard 水冷鉛室(Water cooled Chamber)

最先建設於英國 Ipswich 附近的 Bramford 地方，其外部構造如第 122 圖所示。鉛室全體為截頭的圓錐狀，頂部則或凸起或凹陷，四周鉛板，用鋼材支撐；其下端則伸入底盤酸液中。側壁分作五段，緊懸於外部骨架之上；各段周圍，裝設環繩，以便集合上方流下之水，而由此更分佈流注於下部焉。此類鉛室，有三種不同的容量，摘錄如下表⁽¹⁴²⁾：

No	容積(m ³)	頂徑(m)	底徑(m)	高(m)	鋼材(Kg)	鉛板(Kg)	流注水量(m ³ /24h)
1	204	3.05	6.10	12.19	5900	13500	27—33
2	336	3.58	7.16	11.28	8000	18000	38—49
3	522	4.80	8.40	14.59	9000	22000	57—65

(142) Waeser, Handbuch der Schwefelsaurefabrikation, p. 917—928.

鉛室外面淋注用水，以清澄無垢者為佳，若含有泥土等洶濁物質時，則將漸次滯積被覆於鉛板的表面，致使鉛室散熱作用失效，且各水之流佈分量，不克平均。又若預先加入少許硫酸銅於冷却用水中時，則可防止在鉛板外面的藻類孳生。Mills—Packard 鉛室的利點，在於(1)就同一數量的硫黃比較，需要鉛室的容積，較普通鉛室約小 $\frac{1}{2} - \frac{1}{3}$ ，(2)設備費約可節省 30—40%，(3)需要地面較少，(4)鉛室壽命較長，(5)無設置廐房上蓋的必要，(6)硝石消費量，並不多於一般鉛室。製酸能率，在 20—30 Kg/m³ 時，硝石消耗率約為 0.6—0.8%，此與普通



第 122 圖

能率 (8—10 Kg/m³) 的鉛室系，可謂不相上下。鉛室周壁，因不絕用冷水淋漓，故其溫度頗低，通常約在 18—30°C 之間，隨之而鉛板損害程度，亦比較上畧為輕微。至第一鉛室的內部的溫度，則以 80°C 左右為適合云。

據 Parrish 氏⁽³⁾的調查，則此種水冷鉛室在實地操作時，亦常不免有意外困難的發生。如鉛板外面之特殊微生物的附着，往往為減殺冷却效能的主因。又有時因鉛板發生漏罅，被污水滲入室中，致使酸液濃度為之低降，迨至發覺，既補救維艱矣。

第六節 塔式製酸法

當鉛室系謀趨縮小的結果，卒至廢除容積龐大之鉛室本身，而僅留存首尾兩端之古老華塔與解路撒塔之二者，是稱塔式裝置 (Tower system)。其實此種製法，早既有人提倡，但因硝酸消費數量太高，致一時未能見諸實現，就中如 Barbier, Staub, Griesheim 諸人之考案，所以卒歸廢置者，要亦坐此緣故而己耳。其後經 Opl 氏在奧國 Hruschau 地方，迭次舉行試驗，并加以種種改良，卒能以僅少之硝酸消

(143) P. Parrish, Sulphuric Acid Reaction Chambers, p. 65.

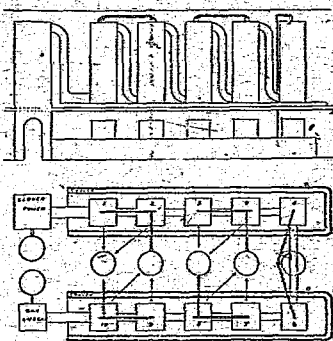
費量，而達到合理經營之目的。繼起者復有 Larison, Petersen 諸人之考案，均經見之實用而有效，茲特分述如下：

1. Opl 塔式製酸裝置 (Tower system)

Opl 氏根據數年間在 Hruschau 工廠試驗所得的結果，於 1911 年從新建設一塔式裝置，全體設 6 基方塔，容積共 600 m³

• 使用：座 Herreshoff 爐，日焚礦石 (41—45% S) 12 噸，計可製出 (60°Be) 硫酸 18 噸云⁽¹⁴⁴⁾。第 123 圖所示，為日產 10 噸 60°Be²

酸之塔式製酸裝置，係由 10 座鉛塔及古老華塔與解路撒塔各一座所構成。塔高 6m，斷面為 1.8 m 的丁方，內裝填料，建立於離地 3m 高的混凝土平台上面，塔底四周，並設有廣濶的冷卻槽。1, 2 兩塔與 9, 10 兩塔間，3, 4



第 123 圖

兩塔與 7, 8 兩塔間，及 5 與 6 二塔間，分別自成一系，而各以硫酸循環流注焉。系中製成之酸，在第 1 塔中脫淨硝分後，成為 66°Be² 濃度而引出。需要之水分，可自各塔頂注加，並無使用水花或蒸氣的必要。運氣機設在古老華塔與第一塔的中間，故系內氣壓，比較外界大氣壓為略高。全系統容積共約 250 cub. m. 照此計算，其產酸能率為 48 Kg/m³，硝石消費量並不甚鉅，通常約在 0.6—1.2% 左右云。

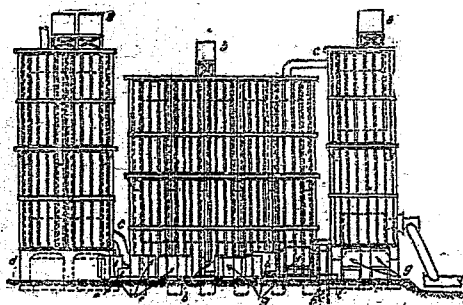
關於塔式製酸方法之利害，爭論頗多，據 Hartmann 所說，則本法優點，計有 (1) 建設費較少，(2) 需地面不多，(3) 因裝置簡窄，故管理容易，(4) 製品為 60°Be² 之硫酸各項云。塔式裝置，其後頗多採用，惟因循環酸量較鉅 (約當產量的 10 倍)，及硝石消耗率略高之故，關於動力供給，暨硝酸補充上，誠不可不加以充分考慮焉。

2. Anaconda 式填充塔 (Packed Cell)。

(144) Carl Opl, Chem. Ztg., 1914, p. 9.

此為 Larison 氏⁽¹⁴⁵⁾ 在美國 Anaconda 鍊銅廠創建之塔式製酸裝置，於 1917 年開始作業，其後復經過種種改良，既漸臻於完善之域矣。

第 124 圖所示，為其裝置的正面，圖中央為 Cell，右為古老華塔，左為解路撒塔；a 為酸槽；b 為酸分配器；c 為氣體導管；d 為解路撒塔地基；e 為冷却器；f 為硬鉛製運氣機；g 為空氣昇送器。混合氣體



第 124 圖

，自古老華塔上方經由兩枝導管 c，引入於 Cell 右側之頂部。Cell 內部，用磚料充填，劃分為五個區域，自頂滴注硫酸，氣體則交互依上下兩方，而順次的在其中通過焉。流出熱酸，先集合於一處，俟經過 3 個冷却器，將其溫度降低至一定程度後，乃送上 Cell 上方之分配器 f。此項循環酸濃度，以在 48—50°Be' 左右為適合，因如是可免有吸收 SO₂ 及氧化 的作用故也。此法無需加水，依滴注酸量的加減，可使系中常保持於適合反應的溫度。古老華塔流出酸(60—31°Be)，約占全部產量的 10—15%。Cell 容積共 292 Cub. m，產酸 23800 Kg，計其能率為 81.5 Kg /m³。塔酸循環量為 33.5 m³，含硝度約 70—80 g NaNO₃/lit；智利硝使用量 291 Kg，硝石循環量 54—61%，為通常鉛室系的 2—3 倍。對於每 100 Kg 硫酸，計需循環酸量 800 Kg，及冷却用水 1 Cub m 之多云。

3. Petersen 塔式製酸裝置⁽¹⁴⁶⁾

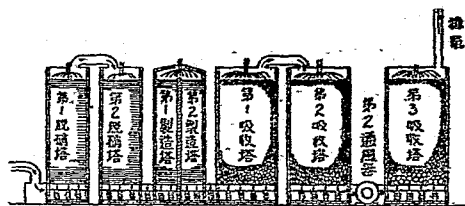
Petersen 氏根據其在 Lazy 製鍊所多年研究的結果，於 1923 年應用於匈牙利 Magyarova 地方的焚礦爐氣體，卒獲成功。日產 60°Be' 酸 40 噸的設備，係由 7 基鉛

(145) E. L. Larison, Chem. and Met. Eng., 1922, p. 830.

(146) Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 995.

塔構成。第一(脫硝塔)第二及第四(捕硝塔)三塔間，為內輪的循環(Circulation of inner ring)，第五，六，七三塔(皆係捕硝塔)與第一塔間，則為外輪(Outer ring)的循環，第三塔(製造塔)則單獨為自己的循環(Self-Circulation)。第一塔徑大5 m，高12 m，第二塔徑大4 m，高15 m，第三塔以下，徑大5.4 m，高15 m，全系總容積共2246 m³。滴注酸量，第一塔150噸，第三塔100噸，其餘五座捕硝塔總共滴注150噸。系中循環硝量4000 Kg，大部分(3/4)係在第四塔中收回，其餘即存在於第三塔流出酸中。硫酸之生成，第一塔占50%，第二塔40%，第三塔10%，硝石消耗率約0.9%。Peterson 操業法，對於收用鍊銅廠發出之稀薄氣體，亦頗適用，如德國 Mansfeld 礦山，即係採用此種裝置以製造硫酸云。

第 125 圖所表示者，係日本四阪島礦山鍊銅所採用的 Peterson 塔式裝置⁽¹⁴⁷⁾，於 1929 年下半年開始作業，每日出產硫酸 100 噸，收用之硫烟，其中 SO₂ 含量，變化頗鉅，大抵在 5—8% 之間。全體裝置，係由 18 m 高之六座鉛塔所構成，第 1、2 兩脫硝塔徑大 5 m，第 3 製造塔徑大 7 m，第 4、5、6 三吸收塔徑大 9 m，各塔內部之底面四周，均鋪填耐酸磚料，以保護外殼之鉛板。內部的充填，為首 3 塔用 Stabil 磚料，後 3 塔則用 10—50 mm 大之碎石。混合氣體通過之方向，如圖中箭簇之所示，其溫度在第 1 塔入口時為 90°C，第 2 塔出口時 60—65°，來至第 4 塔時，既低至 45° 左右矣。循環酸濃度，大抵在 58—60°Be' 之間，含硝度並不甚高。先用遠心力式送酸機抽送至離塔頂 10 m 之貯槽，然後經由鉛管而流佈於塔內部焉。第 1—4 各塔，均附有酸冷卻器。補充硝酸，係由第 2 塔頂加進，硝石消費率，大約在 0.85—1.06% 之間。其餘復於系末添造一基解路撒塔，以補捕硝作用之不足云。



第 125 圖

第 125 圖所表示者，係日本四阪島礦山鍊銅所採用的 Peterson 塔式裝置⁽¹⁴⁷⁾，於 1929 年下半年開始作業，每日出產硫酸 100 噸，收用之硫烟，其中 SO₂ 含量，變化頗鉅，大抵在 5—8% 之間。全體裝置，係由 18 m 高之六座鉛塔所構成，第 1、2 兩脫硝塔徑大 5 m，第 3 製造塔徑大 7 m，第 4、5、6 三吸收塔徑大 9 m，各塔內部之底面四周，均鋪填耐酸磚料，以保護外殼之鉛板。內部的充填，為首 3 塔用 Stabil 磚料，後 3 塔則用 10—50 mm 大之碎石。混合氣體通過之方向，如圖中箭簇之所示，其溫度在第 1 塔入口時為 90°C，第 2 塔出口時 60—65°，來至第 4 塔時，既低至 45° 左右矣。循環酸濃度，大抵在 58—60°Be' 之間，含硝度並不甚高。先用遠心力式送酸機抽送至離塔頂 10 m 之貯槽，然後經由鉛管而流佈於塔內部焉。第 1—4 各塔，均附有酸冷卻器。補充硝酸，係由第 2 塔頂加進，硝石消費率，大約在 0.85—1.06% 之間。其餘復於系末添造一基解路撒塔，以補捕硝作用之不足云。

(147) 松井著 最新化學工業大系，第 2 卷，p. 87—89.

第七節 室塔混合法

塔式製酸方法之採用，為近代硫酸工業界的一般趨向，但關於其在實地經營上的價值，則尚有種種不同的見解。此類裝置，因其製造能力較高，故工廠需要的地，自不若普通鉛室系之廣闊，此為塔式裝置的唯一利點。實際上因塔的構造，比較鉛室為複雜，單就設備經費一項着想，並不見有若何顯著的差異。又因裝置內部的循環確量頗鉅，製酸反應，往往過於劇烈，故為害於各部機件及鉛板者亦較甚。如是則不惟故障頻仍，修理費重，即動力之消耗，與管理之困難，亦行且相因而至矣。

為矯正上述塔式裝置的各項缺點，暨維持鉛室系的高度產酸率起見，各方技術家，乃漸有採用室塔混合裝置以製造硫酸者。其法係將從來習用之三室一組的鉛室系，改造成一室數塔的混合裝置；用容積較大之鉛室，接受高溫濃厚之氣體，以行劇烈的化學反應。其由此引出之低溫稀薄氣體，則以容積較小及製酸能率較高之塔處理之，俾氣體中之 SO_2 能達完全氧化之目的，此種製法，因大部分的反應熱，得由大型鉛室四壁以傳散，故各部裝置之受害較輕，而且二三室以次，既用小室之塔以替代，則建設需要之地基與經費，均可望有相當的節省，故頗為實地經營家所賞用。

室塔混合法與前節所述在鉛室系附設中間塔或反應塔，以增強產酸能力者，用意微有不同。因塔之在此，實際上係一部分鉛室的代用機關⁽¹⁴⁸⁾，與在前者之專為鉛室系的附屬裝置者，任務之輕重，自不可同日而語也。

第八節 低溫氣體的利用與捕硝裝置之擴大

在利用冶金工廠發出之低溫含硫氣體為原料，以製造硫酸時，其製循環系所採之方針，大致不出下列二途。其一將古老華塔流出之 55°Be 左右的硫酸，不再施行蒸餾手續，而直接送往解路撒塔，供收回氧化氮之用。自此流出之含硝硫酸，亦毋庸再加鉛室稀酸，而可直接用以滴注古老華塔，以行脫硝手續焉。其二先將古老

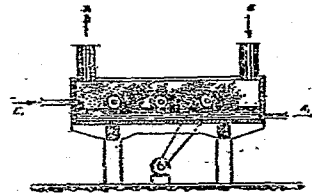
(148) 參照拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書 p. 165.

華塔流出酸，送往濃酸裝置，蒸煮成 60°Be 濃度後，乃送往解路撒塔。同時在古老華塔頂滴注之含硝酸，因其濃度太高，故須混加若干量之鉛室酸，以期脫硝作用之完全。採用第一種方法時，附設之解路撒塔容量，須特別廣大（普通容量的2—3倍），方可免硝量之損失。第二法因須另設蒸濃酸的器具，需費既闊不貲，而且手續亦不勝其繁，故其採用終不及前法之廣。綜觀現今一般所謂塔式強力製酸方法，其設備均以擴大捕硝裝置的容量，以增加系中循環硝量為原則。茲將前述各種裝置中所設捕硝塔的容量（對 1 Kg 50°Be 硫酸產量計算），列表比較如次：

裝置款式	所在地	含 SO_2 氣體	Gay-L. 塔容積 (lit/ 50°Be 酸 1 Kg)
Mills-Paackard	—	焚鐵爐氣體	6.7
Gaillard	—	同上	13.9—13
Gaillard	—	同上	10.4—8.8
Opl	Rhuschau	同上	13.3
Petersen	Magyarova	同上	20.7
Petersen	Mansfeld	製鐵氣體	28—27.1

第九節 攪拌式製酸裝置

最近製造硫酸，漸有採用機械的攪拌方法，以代替原有之固定裝置者，如 Schmiedel—Klenke 二氏的轉輪箱及 Keller 氏方案的迴轉器 (Kreisel) 等，即其一例。主要原則，係利用迴轉迅速的轉輪 (Roller) 或圓盤，以攪拌裝置內部的硫酸，使之飛揚四散，俾得與反應氣體，作緊密均勻之接觸，以促進化學變化者也。



第 126 圖

第 126 圖所表示者，為 Schmiedel 的轉輪箱 (Roller box)。箱長 6.5 m，闊 2.5 m，高 1 m。內部依橫向平行方位，安設三個徑大 20 cm 的轉輪 (Rollers)，每分鐘迴

轉 600 次。此箱通例以四個爲一組，安設在古老華塔之後，製酸能率，約 340 Kg/m^3 。
 • 自古老華塔引出之混合氣體，由右側 E 口導入於箱中，在此反應完畢後，乃由左側 A 口導出，而入於次列之箱。含硫硫酸則取反對的方向，由 E_1 口往進， A_1 口流出。此種裝置，對於高溫或低溫的氣體，均得適用，箱內所設之轉軸，在前一者爲鑄鐵製，在後一者，則或單獨用鉛料製造，或鐵造而外面用鉛皮包裹，以防酸之侵蝕作用。此箱多與鉛室或塔式裝置聯結使用，其目的在於加強原有裝置的產酸能力，但近來亦有單獨利用 Schmiedel 箱，以製造硫酸者矣⁽¹⁴⁹⁾。

第十節 時間係數 (Time Factor)

強力式製酸方法，近來日見發達，而裝置容量的比較，亦漸有採用時間係數，以代替向日之產酸能率者⁽¹⁵⁰⁾。此處所謂時間係數，乃指氣體通過全體製酸裝置的時間(分數, minutes)而言。茲將本編所述各項方法的時間係數，暨產酸能率，列表比較如下：

裝置款式	時間係數 (Min.)	產酸能率 (Kg/m^3)
Schmiedel-Klenke	2	340
Ópl	} 24	33.3
Opl		48.8
Mills-Packard	40—50	18—22
Gaillard	60	15
Benker 鉛室	70	7
普通鉛室	90—140	5

(149) Ullmann, Enzyklopaedie der technischen Chemie, 2te Aufl. IX. p. 309.

(150) P. Parrish, Chemical Age, London, 1924, p. 316.

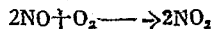
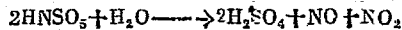
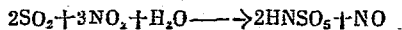
第一二章 鉛室法硫酸生成之理論

由焚硫爐或焚鐵爐發出之高熱氣體，經過除塵室後，首先導入於古老華塔，於此冷卻至適宜溫度，及加入相當之氧化氮後，乃更進至鉛室。氣體在室內，再受水分之供給，於是其中之 SO_2 及氧氣，即與水分互相化合，成為稀薄硫酸，而洗降于室底。此種化合反應，須賴氧化氮之接觸作用，方克容易進行，業見前述。實際上因室中存在之氧化氮，不止一種，而且混合氣體相互間之作用，亦甚形複雜，其變化并不如常人想像之簡單。關於鉛室製酸法理論，雖經多數專家研究，但迄未有能下一明確而兼普遍的解釋者。以下試依此種理論發展的程序，而畧事說述焉。

第一節 初期理論

最先研究鉛室反應理論者，當推 Clement 及 Désormes 二氏為之始。氏于 1806 年，即已認定鉛室中 SO_2 之氧化，并非完全基于氧化氮中氧的作用，不過 SO_2 與（混合氣體中遊離狀）氧氣二者間之結合，須藉助於氧化氮的特殊促進作用而已耳。

1812 年 Davy 氏⁽¹⁵¹⁾說明氧化氮與 SO_2 之作用，須在相當量的水分存在下，方能生成固態化合物 ($\text{H}\cdot\text{NO}_2$)，此物遇過剩之水，即分解而生硫酸， NO 及 NO_2 云。其反應如以方程式表示之，當如次：



自是以後，諸家學說，迭有出入，就中 Berzelius 及 Peligots 二氏之說，則並不以 Nitrosyl-sulphuric acid (即鉛室結晶， HNSO_5)，為必要之中間生成物云。

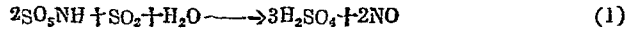
第二節 Lunge 氏理論

其後 Lunge 氏根據其多年在製造工廠觀察試驗的結果，陸續在 Zeitschrift fuer angewandte Chemie 誌上發表其廣汎而兼有系統之理論，頗得時人之贊許。Lunge 氏

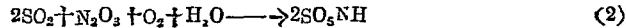
(151) Berzelius Lehrbuch, I. p. 471.

謂混合氣體中存在之氧化，在鉛室系前部時，NO多而NO₂少，但當作用漸進，氣體次第接近後部時，則NO₂當隨SO₂之減少而漸次增加。及至混合氣體中SO₂全質氧化完畢時，則NO與NO₂二者之分量，應成爲1:1之比，即以N₂O₃的狀態而存在云。Lunge氏之說，可以鉛室氣體在前後兩部所顯示之色相變化上證明之。大凡鉛室系，當其在正規作業狀態時，其中氣體之色澤，在前部NO₂分量稀少時，常顯現淡黃色，在後部NO₂分量較多時，則呈現濃褐色，此爲一般周知的現象。又此際應無HNO₃及遊離狀態的N₂O₃兩者之存在，因縱令有多少HNO₃的生成，亦當爲室中原有之SO₂所還元，而變爲亞硝基硫酸之故也。

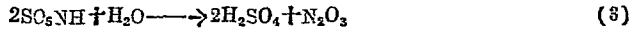
Lunge氏初時將鉛室系化學變化，大致歸納成如下列五式所示之反應。即在古老華塔中時，主要作用，爲含硝硫酸之脫硝：



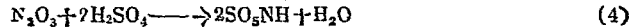
迨至鉛室，則發生下式所表示之作用：



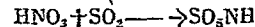
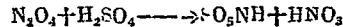
生成之亞硝基硫酸(Nitrosylsulphuric Acid)遇水，即起如次之分解：



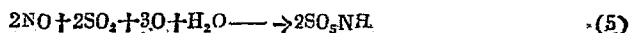
當(2)(3)兩式所示之反應，在室中反覆累進時，混合氣體中原存之SO₂，即漸次變爲硫酸而固定，及至系末解路撒塔時，乃起如下式所示之吸收氧化氮的作用：



此際廢氣中若混存多少遊離狀態的N₂O₃時，則生成HNO₃，而卒被SO₂所還元，變成爲亞硝基硫酸，其作用如下：



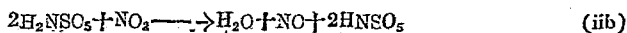
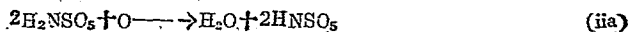
依Lunge氏所主張，則(2)(3)兩反應，爲鉛室化學作用之主體，至(1)式表示者，係混合氣體在古老華塔及第一室前部含SO₂分量較多時所起的副反應，在比生成之NO，隨即與SO₂，氧氣及水化合，而成爲亞硝基硫酸：



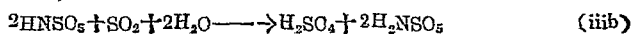
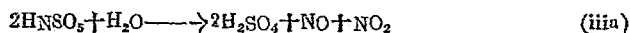
以上所述，爲 Lunge 氏最初提出之理論，其後因遭 Raschig 氏等之反駁，乃更依據其實驗所得的結果，將鉛室生酸反應，改書爲下列各式⁽¹⁵²⁾：



生成之 Sulphonitronic acid，被氣體中氧氣或 NO_2 所分解，而變爲亞硝基硫酸：



上二式生成之 nitrosyl sulphuric acid，遇水及 SO_2 ，即分解而生 H_2SO_4 ， NO ，及 NO_2 等，其反應如次：



上式 (iii b) 生成之 Sulphonitronic acid (即鉛室變調時發現之藍色酸，Purple acid)，復依前列之 (ia)，(ib) 或次式之反應而分解，生成硫酸及 NO ：



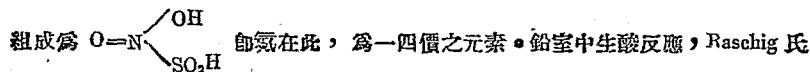
此處生成之 NO ，遇氣體中過剩氧氣，即氧化而成 NO_2 ：



但對上說，仍有持反對態度者，當時如 Ostwald, Riedel, Trautz 及 Littmann 諸人，多不以 Lunge 氏的主張爲然，就中尤以 Raschig 氏之理論爲根本的不同，茲錄其大要如下。

第三節 Raschig 理論

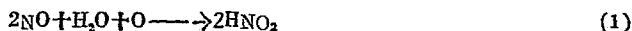
據 Raschig 研究⁽¹⁵³⁾ 則 SO_2 先與亞硝酸作用，生成 Nitrosulphonic acid，其



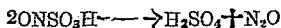
(152) Lunge—Berl, Zeits, angew, Chem, 1807, p. 728.

(153) Raschig, J. S. C. I. 1911, p. 166.

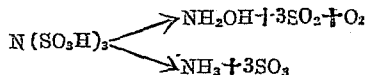
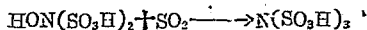
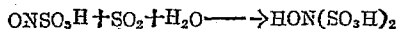
用下列各式表出之：



Raschig 氏以鉛室結晶 (Chamber Crystal, HSNO_5)，係由硝酸與 Nitrosulphonic acid (ONSO_3H) 兩者的作用所生成。此說并能將室中生成 N_2O 之理由，加以說明。此項 N_2O 之生成，被從來學者認定為系中氧化氮損失之主要原因，但其所以生成之理由，則在 Raschig 氏以前，尚鮮有能作一確定的解答者。Raschig 氏謂室內生成之中間化合物 ONSO_3H ，能依次式起分解作用，而生成 N_2O 及硫酸：



由此生成之 N_2O ，化學性甚不活潑，在常溫幾無變更其組成之可能性，故不克在解路撒塔內收回，而卒歸於損失云。此外於某種情形之下，有一部分氧化氮被還元成 NH_3 ，而無法令其再生。因 Nitrosulphonic acid 能與 SO_2 相作用，生成 Hydroxyl aminodisulphonic acid [$\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$]，此物更與一分子 SO_2 化合，而變為 Nitrosulphonic acid [$\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$]。後者容易分解而生 Hydroxylamine 或亞莫尼亞：



對上述 Raschig 氏理論，持反對說者，亦復不少，就中尤以 Hurter、Trautz，Lunge，Littmann 諸人之反對為劇烈。

以上 Lunge 及 Raschig 兩人之主張，繼續在 1902—1908 年發行之 Zeitschrift fuer angewandte Chemie 雜誌上，作激烈之爭辯，而參加批評者，復有 Bodenstein，Trautz，Manchot，Neumann，Wcatszki，Jurisch 諸大家，議論紛紜，莫衷一是。其後因發

魯 Raschig 氏所行之實驗，方法仍不免有多少之謬誤，故一般以採用 Lung₃ 氏提出之理論為正當云。

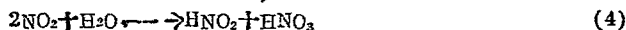
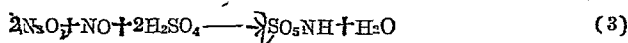
第四節 Mueller 氏新說

滬人 Mueller 氏⁽¹⁵⁴⁾近發表其關於鉛室反應的理論，大要係將鉛室系內所行之化學變化，區分為下列四種，即：

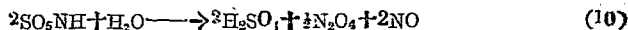
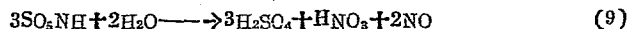
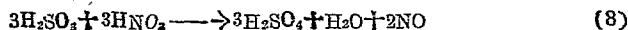
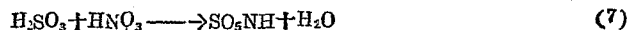
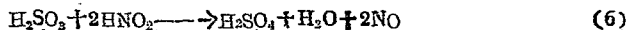
1. 鉛室系中的氣相反應：



2. 系中混合氣體與液相接觸的境界面上，當有 SO_2 ， NO ，及 NO_2 等溶解作用之發生：



3. 至氧化成酸之作用，則概行於液相中：



溶液中 SO_2 被 SO_5NH 氧化之速度，頗為遲緩。又 SO_5NH 遇水時，原先生成 HNO_3 與 NO (如(9)(10)兩式所表示)，但室內存在之 HNO_3 量，一般均甚微少，此因(8)式所示之反應，常迅速而兼完全的進行之故也。

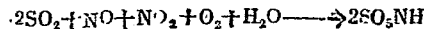
4. 硫酸生成反應，似較上述一次反應為複雜，但無論如何，其中液相反應，足以支配全體的反應速度，則既無可置疑之餘地矣。

(154) W. J. Mueller, Zeits. angew. Chem., 1931, p. 821.

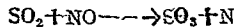
第五節 鉛室反應之變態

鉛室反應之變態，其原因甚多，既如前述，茲為便於稽考起見，特將其中較重要者，摘舉如下：

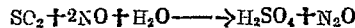
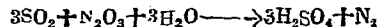
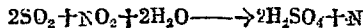
鉛室水分不足時，則生成之亞硝基硫酸 (Nitrosylsulphuric acid)，將不克分解，而析出所謂鉛室結晶 (Chamber crystal) 焉：



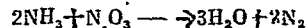
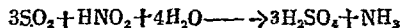
若室中完全無水時，則將惹起氧化氮的分解作用，而令其損失：



又水分過多，亦往往惹起硝量的損失，依 Hunter 及 Lunge 二氏的說明，則其作用當如次：

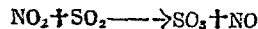


鉛室系中氧在氮，當其受過度還元作用時，雖或一度生成亞莫尼亞，但此物卒被破壞，而成為遊離狀之氮氣：



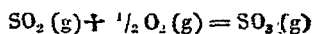
第六節 鉛室氣相反應的平衡及 SO_2 變化率

Lewis 及 Randall 兩氏⁽¹⁵⁵⁾ 假定鉛室反應，在無水狀態下，可以次式表示時：

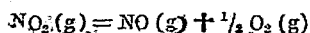


則依遊離能力 (Free Energy) 的測定，可計算出此反應的平衡恒數及 SO_2 的變化率，其法如下：

(155) Lewis—Randall, Thermodynamics of the free energy of Chem. Substance, p. 602

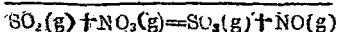


$$\Delta F = -22600 + 21.36T$$



$$\Delta F = 1.3123 - 2.75 T \ln T + 0.0026T^2 - 0.000$$

$$00031T^3 - 0.3372T$$



$$\Delta F = -9477 - 2.75 T \ln T + 0.0026T^2 - 0.000$$

$$000031T^3 - 20.5228T$$

$$\text{即 } \log K = \frac{2017.5}{T} + 1.381 \log T - 0.000512 T + 0.000000068 T^2 - 4.4858$$

假定最初氣體中 NO_2 與 SO_2 二成分，係各以當量而存在時，則

$$(\text{NO}_2) = (\text{SO}_2)$$

$$\text{隨而 } (\text{SO}_3) = (\text{NO})$$

$$\therefore K = \frac{(\text{NO})(\text{SO}_3)}{(\text{NO}_2)(\text{SO}_2)} = \frac{(\text{SO}_3)^2}{(\text{SO}_2)^2} \quad \text{即 } \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)} = K^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{2} \log K = \log \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)}$$

今以 NO_2 及 SO_2 濃度為 1，及其變化率為 x 時，則在平衡狀態中之 NO_2 及 SO_2 的濃度，應各為 $(1-x)$ ，如是則

$$K^{\frac{1}{2}} = \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)} = \frac{x}{1-x} \quad \text{隨而 } x = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{1+K^{\frac{1}{2}}}$$

由上記各式計算平衡恆數 K 及 SO_2 變化率 $(100 \times x\%)$ ，則得結果如下：

t	0	50	100	150	200	250	300
T	273	323	373	423	473	523	573
logK	6.1140	5.0425	4.2635	3.6717	3.2070	2.8326	2.5236
$\frac{1}{2} \log K$	3.0570	2.5213	2.1318	1.8359	1.6035	1.4163	1.2618
$K^{\frac{1}{2}}$	1140.25	332.13	135.46	68.53	39.93	26.08	18.27
$x \times 100(\%)$	99.91	99.70	99.26	98.56	97.56	96.31	94.81

觀上表可知溫度在 100° 以內時， SO_2 的變化率，均在 99% 以上，是則鉛室系在實際作業上所行之化學變化，即視作一種不可逆的反應 (Irreversible reaction)，亦無不可也。

第七節 鉛室系熱量平衡的精算

關於鉛室系熱量平衡(Heat balance)的問題，以前鮮有注目及之者，因而對於鉛室反應適宜的溫度，亦意見紛歧，主張不一(參照前章鉛室溫度項下所述)。有以鉛室溫度愈低，則製酸能率愈高者；亦有謂室中央溫度宜高，而四周近表面處則宜特別冷凍者。然此皆不外係表面上的臆測，從未有對此問題的核心，而予以系統的研究者。1920年 Kaltenbach 氏⁽¹⁵⁶⁾就法國 Toulouse 地方 Moritz 鉛室系的熱量出入，施行精密的測定，結果乃創立其所謂管圍式裝置(Pipe System)的考案，頗予硫酸業界以刺激。近年 Parrish 氏⁽⁵⁷⁾再在法國 Voves 地方建設之 Gaillard 式液相製酸工廠，從事于熱量的精算，茲將其結果摘錄于次：

Voves 製酸工廠設備，係由四基機械爐(5 ton)，一座電氣除塵室與硝石爐，一基古老華塔，(4m dia × 12 m. ht.)，三座塔室(Tower chamber 7 m dia. × 18 m ht. 參照前章)及兩基解路撒塔所構成。平均每日焚礦(48% S) 20 噸，製出 53° Be' 硫酸 72 噸，硝石消耗量對每噸 53° Be' 酸計算為 0.64 Kg NaNO₃，硫黃燃燒率 96%，爐氣含 7% SO₂，鉛室產酸能率，計算在 22.4—26.3 Kg/m³ 之間，其作業與普通鉛室系相比較，並無特別困難之點云。

I. 測定數值表

裝置	生酸率(%)	氣溫(°C)		酸溫(°C)		循環		
		入	出	入	出	lb/h	加入酸濃度(%)	流出酸濃度(%)
古老華塔	25	400	100	20(Ch.)	125	1800	65(Ch.)	80
				35(N.A.)		13000	80(N.A.)	
第一室	38	100	52	16	58	600gal	65	65
第二室	25	52	32	16	42	600gal	62	62
第三室	12	32	20	16	28	600gal	58	58

(156) M. Kaltenbach, Chim. et Ind, 1920, p. 607—421.

(157) P. Parrish, Chem. Met. Eng, 1930, p. 93.

II. 熱量得失一覽表

	古老華塔		第一室		第二室		第三室		三室平均
	(c.h.u.)	(%)	(c.h.u.)	(%)	(c.h.u.)	(%)	(c.h.u.)	(%)	
得熱									
帶來者	1148100	73.6	387190	37.0	186090	41.4	60600	27.6	37.1
發生者	411020	26.4	659070	63.0	335650	58.6	211500	72.4	62.9
合計	1559120	100.0	1046260	100.0	571740	100.0	292100	100.0	100.0
失熱									
酸夾去者	4946.5	31.7	3095.0	2.9	13340	2.3	3460	1.2	2.1
撒酸用者	—	—	189000	18.1	116200	20.3	54700	18.7	19.0
蒸發用者	251030	9.7	—	—	—	—	—	—	—
氣體夾去者	276960	17.8	136090	13.0	80600	14.1	49300	16.9	14.7
輻射放散者	636505	40.8	690320	66.0	361600	63.3	184640	63.2	64.2
合計	1559120	100.0	1046260	100.0	571740	100.0	292100	100.0	100.0

III. 輻射放散熱量表

裝置	表面積(ft ²)	氣體溫度(°C)	放散熱全部 (c.h.u.)	每小時每方呎上 放散熱(c.h.u.)
古老華塔	1722	225	636505	1.64
第一室	4672	72	690320	2.06
第二室	4672	41	361600	1.89
第三室	4672	25	184640	1.59

表中 c.h.u. (pound centigrade unit) = 1.8 B.t.u., 係 1 lb 之水溫度上昇 1°C 時所需之熱量也。

第三編

硫酸濃縮法

第一章 總論

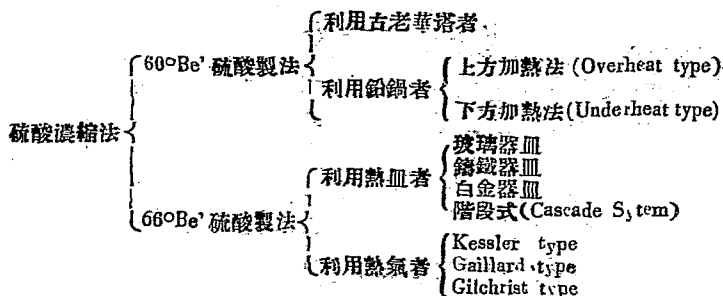
第一節 製品與製法的分類

通常鉛室法製成之硫酸，其濃度大抵在 50°Be — 56°Be 之間，但亦有利用古老華塔的蒸發作用，而將鉛室硫酸，全部流經該塔，使成爲 60°Be 的製品者。至近時採用塔式製酸方法的工廠，其出品大都以 60°Be 酸爲標準，雖間有高至 62° — 63°Be 者，要不能視爲一般常例也。

通常工業上出售硫酸，其濃度分爲 60°Be ($78\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ，比重 1.71)， 65°Be ($92-93\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ，比重 1.83) 及 66°Be ($96-98\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ，比重 1.84) 的三種；其應顧客方面之需要，而供給特別濃度的製品者，則又另當別論。一般供給過磷酸肥料製造用者，其濃度以 50°Be 前後之鉛室酸爲最合，硫酸銨，芒硝 (Na_2SO_4)，鹽酸硝酸等之製造，則以採用 60°Be 酸爲普通。至如煤油之精鍊，及因色素火藥等製造上，而施行硝化作用時，則需要 66°Be 的濃厚硫酸。此外爲節省容器及運輸費用起見，而特意施行濃縮操作者亦有之。

現今商場上販賣之 66°Be 硫酸，有兩種根本不同的製法。其一係用鉛室法製成之硫酸 (60° — 60°Be) 爲原料，加熱蒸發，驅出其中之水分，而使之逐漸濃厚者。其二係利用接觸製酸方法，先造成三氧化硫氣，然後以硫酸吸收之，而成爲濃厚硫酸或發烟硫酸者，本編專就前一製法範圍內論述，至後一方法，係接觸式製酸工程的一段，容後再述。

凡係用鉛室製品爲原料，以行濃縮的手續，亦因製品所要之濃度，而有種種方法之不同，茲特分類表列如下：



第二節 硫酸之蒸餾性質

1. 硫酸蒸餾過程

將 50°Be' 硫酸加熱蒸發，繼續濃縮至 60°Be' 之濃度，其間酸分，并無若何之損失，據 Walter 氏研究，即此項損失至多不過 0.01% 左右而已云。Lunge 氏亦謂濃度在 62°Be' 以下之硫酸，因蒸餾而受之損失甚微，又酸分之損失，大抵係因微小之酸霧，被水汽或其他熱氣所夾帶而逃散云。鉛室酸之沸點，通常約為 147°C，加熱作用開始後，首先發出者，僅為水汽，酸分則殘留於器中。蒸餾作用愈進，則器中存餘之水分愈減，酸度即因之而漸濃。如斯繼續加熱，可製成比重 60°Be' 之濃酸。酸度愈濃，則沸點亦漸升高，60°Be' 酸之沸點為 200°C，62°Be' 酸沸點，則為 215°C，逮至最後，酸之沸點，昇至 330°C 為止。此際器中所殘存者，為 98% 之濃厚硫酸，是為用蒸餾方法所能獲得之最高濃度。過此以往，則 SO₂ 之分解作用漸著，酸之濃度，反有漸趨低減之虞。實際上欲利用蒸餾法，以達到上述濃度之硫酸，既非容易之事，因 SO₂ 分解作用，每隨濃度之昇高而增大，逮至末期，酸分之損失漸多，製品之成本，當隨之而增重，結果殊非所宜。普通工業上稱為 66°Be' 之強酸，比重常在 1.84 左右，其所含水分，仍有 4.4% 之多。

2. 各種濃度硫酸的脫水點

質地蒸餾硫酸時，發出水分之溫度，常遠在與其濃度相當之沸點下，茲將 Davis

氏⁽¹⁵⁸⁾關於硫酸開始揮發水分時之溫度，錄表如次：

濃度(°Be')	脫水點(°C)	沸點(°C)	濃度(°Be')	脫水點(°C)	沸點(°C)
33.3	16	114	54.1	56	166
37.4	17	118	56.9	65	179
41.2	19	124	59.5	80	194
44.8	26	132	61.8	106	216
48.1	37	143	64.2	160	232
51.2	46	152	66.9	240	302

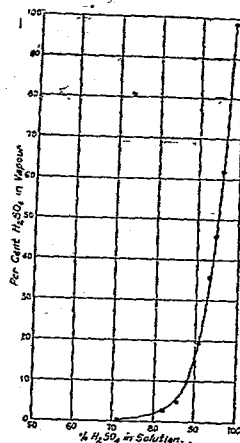
上述性質，即脫水點低於沸點之現象，在硫酸蒸氣工業上，應用頗廣，即如 Gaillard, Kessler 氏等之利用蒸氣，以行蒸蒸諸方法，根本上仍不外係應用此種原理而成耳。

3. 硫酸之加水稀釋熱

第 127 圖所表示者，係在大氣壓 (760 mm) 下，與沸騰硫酸在平衡狀態中之蒸氣的組成 (H₂SO₄%)，乃美國 Du Pont Co. 所測定者⁽¹⁵⁹⁾。

硫酸與水混和即發熱，至所生熱量之多寡，則可由混水前後的硫酸濃度算出之，茲錄 Thomsen⁽¹⁶⁾ 公式如下：

$$h = \frac{17860 \times n}{n + 1.798} \text{ cal.}$$



第 127 圖

(158) Davis, Handbook of Chem. Eng., 2, p. 234.

(159) Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 1922, p. 4.

(160) Thomsen, Thermo. chem. Untersuch., p. 34.

式中 h 為發熱量 (cal.)， n 為對 1 mol H_2SO_4 所加之水的 mol 數。上式係忽視溫度的影響而成者，此在測定溫度狹小範圍 (10—20°C) 內，或無多大的問題，但在一般實用上，則對於測定時的溫度，有不能不加以相當考慮者。Porter 氏⁽¹⁶¹⁾特將硫酸稀釋熱 (Heat of dilution) 公式，改正如次：

$$H = \frac{504.2M}{M+0.2013} + \frac{0.714M(t-15)}{M+0.062} \text{ cal.}$$

式中 H 為加水稀釋時發生之熱量， t 為測定時之溫度 (°C)， M 為對每 1 mol SO_3 所加之水的 Gram 數。

4. 硫酸濃縮所要之熱量

硫酸濃縮工程上需要之熱量，大致可分為下列三種：

- (1) 將稀酸加熱至水分開始蒸發時所費之顯熱 (Sensible heat)，
- (2) 打破水與硫酸間的結合力所要之熱 (即前記稀釋熱之反)，
- (3) 遊離水分的蒸發熱 (即潛熱, Latent heat)。

(161) A. W. Porter, Trans. Farad. Soc, Pt. III, 1918.

第二章 鉛室硫酸精製法

(Purification of Chamber Acid)

爲說越利便上起見，於未入濃縮方法之前，先行將鉛室硫酸的精製手續，畧加解釋。但此種精製方法，並非係濃酸工作上一個必須經過的階段，惟遇鉛室製品，非常不潔，或因用家方面之特別要求時，乃酌量擇別施行耳。

第一節 鉛室酸中不純物

用鉛室法製成之硫酸，通例均混有少量不純物，其中大部份係自原料之硫鐵礦得來，外此如硝石(硝酸)，用水及裝置中之材料，如鉛板，充填物等不純物，亦往往摻進硫酸中，而令其不潔。鉛室酸中不純物，大概爲砒酸，氧化鎂，硒，鉛，鋅，鐵，銅，水銀，鈣，鋁，鈉，亞硫酸，亞硝酸，氧化氮，氯，及有機物質等，其種類及含量，則因原料性質及製造方法而不同。Kulhmann氏分析Harzer製鍊所產出硫酸的結果，計算每 100 g SO₃ 中含有不純物如次表：

	(a)	(b)
砒	0.0088g	0.0174g
鎂	0.0394g	痕跡
銅	0.0013g	痕跡
鐵	0.0081g	未測定
鋅	0.0087g	未測定
鉛	痕跡	0.0231

上舉不純物質，對於硫酸用途，本屬有碍，但因其數量甚微，故在通常工業應用上，尚不致發生顯著之影響。酸中所含鉛質，往往于加水稀釋時，析出而沈降，鐵則于蒸餾時，成爲赤色結晶而析出。就中于硫酸用途上，最形窒碍者，厥爲砒酸，與氧化氮之二者，砒對於人體生理上有妨碍，氧化氮則於後段蒸餾工作中有侵蝕白金銅之虞。酸中含有少量水銀時，每致妨碍白銅之着色，鐵雖能令硫酸着色，但通常硫酸之赤色，係因其中含有矽質之故。矽於金銀分離時，并使金質溶解，於石油精

製時，則顯示黃濁之色⁽¹⁶²⁾，故對此等用途之硫酸，宜限定其砒質在 0.005% 以下

• 硫酸之精鍊，通常係對其中所含砒質與氧化氮二者而言，但有時亦或聯帶及於砒質之除去焉。

第二節 硫酸之混濁

鉛室硫酸每因其中浮游之微細固體，而呈現混濁不清之徵象，此於製品之外觀及銷售上均有不少之妨碍。酸中混濁物質大抵係由硫酸鉛及砒質構成，此外因除塵作用不完全，致令一部分微小鐵塵，飛入鉛室中，而令底酸混濁者亦有之。欲除去此等懸濁物質，宜於大型容器內創設多數間壁，使濁酸由一端導入，當其在途中經過迂迴曲折的路徑時，混濁物即漸次沉降，成為澄清酸液後，乃由他端引出。若酸中混濁物質，比較粗大，則以採用砂濾法為簡便，但如遇砒質或其他微細之浮游物時，則收效甚微。此外又有構設填充砂礫之小塔，使混濁酸自塔頂流下，以行濾過者，但亦不能收完全之效果。要之對於混濁硫酸之澄清，迄今尚未發見完全有效的方法。蓋則此種微量固形物質，並無碍於硫酸之普通用途，購者自亦不必專以其外觀之清濁，為取捨的標準也。

第三節 硫酸中之砒質

硫酸中砒質之含量，因所用原料而不同，用純硫黃，硫銻礦及淨硫劑 (Spent oxide) 等製成之硫酸，一般均不含砒，但由硫鐵礦製成者，則往往有砒質之存在。據 Hjelt 氏測定，鉛室法各種酸中的含砒量，大致如次表：

	鉛室酸	古老華酸	解路撒酸	最後鉛室酸
全砒量%	0.202	0.331	0.341	0.019
As ₂ O ₅ %	0.040	0.011	0.132	—

鐵石所含之砒質，當其在爐中焙燒時，大部分均氧化而偕同混合氣體，入於鉛室中，其隨礦塵降落於除塵室內而被除去者，僅不過 10—15% 而已云⁽¹⁶³⁾

(162) F. Schultz, Chem. Zeit, 1911, p. 1109.

(163) Ullmann, Enzyk. 2te Aufl. IX, p. 311

茲將砒質在鉛室系各項裝置中分佈狀況，表出數例於下：

鏡中(As%)	燒礦中(%)	古老華塔(%)	鉛室(%)	解路撒塔(%)	測定者
1.7	12	65	23	—	Roscoe Hardwick
0.91	20	30	20	30	Hjelt
0.17	20	50	30	—	Parrish

鉛室系中之砒質，在前部古老華塔時為 As_2O_3 ，來至後部解路撒塔時，乃變為 As_2O_5 之狀態而存在，至兩塔循環酸中之含砒量，則大致相等。

Thede 氏⁽¹⁶⁴⁾ 謂於一定範圍內增加塔酸的循環數量時，則鉛室酸中的含砒量，當隨之而減少。例如在普通作業，循環酸量，僅當日產酸量的 2—3 倍時，則第一二兩室底酸之砒量，各為 0.16% 與 0.06%，如循環酸量增加至 10 倍左右時，則上記兩種室酸的砒量，當依次減至 0.09% 及 0.04% 云。

第四節 鉛室酸中之硒質

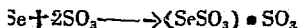
硒之存在，每使硫酸呈現濁濁的赤色，其作用有永久的與暫時的之不同。硒有兩種同素體，既為吾人所熟知，當亞酸被 SO_2 還元時，生成者係一赤色之硒，溫度昇高至 80—90° 時，乃變為灰黑色的金屬性硒質。少量之硒，能使溶液作褐色，過強硫酸則變成膠狀，而呈現綠色。

硫鐵礦中存在之硒質，當其在礦爐內焙燒時，初成為 SeO_2 ，而隨混合氣體，進入於古老華塔，在此為二氧化硫所還元，一部分乃變成硒質，混入於硫酸中，而令其呈現赤色。迨此酸循環至解路撒塔，其中硒質，復被硝酸所氧化，而變為無色之 SeO_2 。大部分（約 80%）之硒，則仍隨混合氣體，飛入鉛室，混進底酸之中，而令其變色。此為室中甚少高級氧化氮之存在，及作業狀況，在於順調時之現象。及至後部鉛室，硒既變成為 SeO_2 的狀態，縱令有多少溶入底酸之中，亦不致再有着色作用。

硫酸在蒸釜途中(65°—140°C)，有時因特種硒化合物之存在，而顯現青綠色者

(164) J. Thede, Zeits. angew. Chem, 1918, p. 7.

，及至熱度昇高（210°—260°—280°C），硫酸濃度，增至 96.5% 左右時，即生成之綠色化合物，復被分解，而復成原有之無色 SeO_2 ：



硒對硫酸的溶解度，以酸之濃度在 84.5% ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 時為界限，過此則酸度愈高，而溶解量反漸次減退云。Littmann 氏⁽¹⁶⁶⁾，以硒在硫酸蒸餾中之變化為可逆的：



就中 SeO 係一不安定的中間化合物云。

第五節 砒質清除法

通常用硫酸紙製成之硫酸，其中每不免有多少之砒質，其分量則因原料及製法：而有高下之不同，既如前述。含有砒質之硫酸，對於肥料，芒硝，鹽酸等製造上，雖無若何之妨礙，但對於蓄電池，食品，醫藥，色素製造等方面，則不甚適當，故宜設法以清除去淨之。砒在硫酸中，大抵為亞砒酸或砒酸之狀態而存在，其清除不法有數種，茲特分述如次：

1. 蒸溜法 先加入少量硝酸，使其中之亞砒酸被氧化為砒酸後，乃更以少許硝酸經處理之，以便將生成之亞硝酸分解淨盡。俟此操作完畢後，乃繼續加熱，以行蒸溜的工作。熱至沸點附近，則純粹硫酸，即次第蒸溜而出，集於他方受器中，而砒酸則遺存於蒸溜器底。此法雖能製取純良之硫酸，但因手續困難，不適用於大規模的操業。

2. 氯化法 加鹽酸，食鹽，氯化鋇等氯化物於硫酸，使其中砒質，變為易于氣化之氯化砒。此物之沸點，不過 125°C，遠在硫酸沸點之下，故當加熱作用開始後，氯化砒即先硫酸而發出。此法於砒質之清除，雖頗有效，但因費用不少，亦非工業上所能利用的方法。

(166) S. Littmann, Zeits. angew. Chem., 1906, p. 1039, 1081

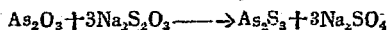
3. 沈澱法 以硫化氫氣或其他硫化物，處理硫酸，使其中砒質成爲硫化砒而沈澱，然後以濾別法除去之。此法較爲經濟，同時並可將鉛，錫，銻等雜質除去，使亞硫酸，亞硝酸等分解，故基地作業上多採用之。但被處理之硫酸，其濃度不宜太高，太濃則恐惹起如下式所示之反應，一部分硫酸，有被分解而生成硫黃之虞：



故此法所能精製之硫酸，其濃度宜限定在 50°Be 以下。又砒較難變化，故須經過長時間作用後，始能將其分離沉降焉。

本法所用之沈澱劑，除硫化氫氣體外，本亦可用鋁，鐵，鈉，鈣，銻等硫化物。因此等硫化物，一遇硫酸，即發生硫化氫氣，其結果與直接使用硫化氫者並無若何之區別，就中以硫化鋁一物之使用爲較常。其法將 50°Be 硫酸，熱至 80°C 的溫度，然後加進 8°Be 之硫化鋁液，以沈澱其中之砒質。此法之利點有二：(1) 鋁與硫酸結成硫酸鋁沈澱，與硫化砒相合，則質重而易于沈降；(2) 并無溶解物質遺存於硫酸中。此法對於砒質之除去，不若直接用硫化氫時之完全，斯爲其唯一之缺點，但若採用爲砒質之初步的沈澱劑，則甚爲合理而有利。

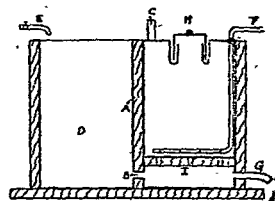
除上舉硫化物外，亦有使用一硫硫酸鈉(或鋁)等，爲沈澱劑者，其作用如次：



此法可將硫酸中砒質清除淨盡，但因 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之價值不菲，不能作大規模的應用。現今工業上採用之砒質沈澱劑，實際上僅有硫化氫一物而已耳。

利用硫化氫以除去硫酸中之砒質，其設備，應包括硫化氫發生器，沈澱塔，及濾過器的三個部分，茲特舉例說明于下：

(a) 硫化氫發生器 (Generator of H_2S) 本器係用 75 mm 厚的木板構造，全體爲一堅固密閉之箱，其垂直剖面，如第 128 圖所示。使用之原料，通常以硫化鐵爲主，間亦有採用硫化鈣者。硫化鐵可取粉狀硫鐵礦混加相當量的鐵屑 (Iron turnings)，在反射爐內灼熱

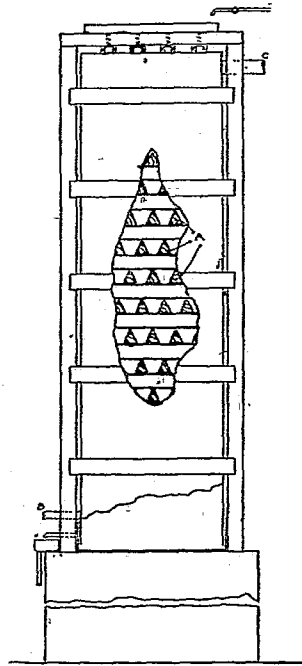


第 128 圖

塔融以製之。器內部以垂直間板 A，分成左右兩部分，開始工作前，先將硫化鐵擊碎，置入右方有孔底板上，然後自左側上方 E 管，注加硫酸(20°Be)以作用之。發生之硫化氫，自右上 C 管，導往洗滌塔。F 為水蒸氣送入管，不時吹進水汽，以促反應之進行，並防止硫酸鐵之析出。H 為密封圓蓋。G 為廢液流出口。當 C 管栓密時，右側酸液，即被逼經由下部 B 口，而逆流入於左側之 D 部，而氣體發生作用，亦隨之而漸次衰弱焉。

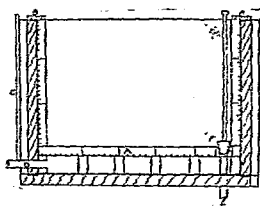
硫 鐵用量，宜按酸中所含砒質之多少而算定。例如採用含砒 0.5% 之磁石為原料，製得之硫酸，其每噸所需之硫化鐵，大約在 15—20 Kg 之間。

(b) 洗滌塔 外部用木板築造，內面亦用 10 lb 鉛板鋪墊(第 129 圖)、塔高 5.5 m，斷面為 1.83 m 方。塔內分設數多之棚段，各棚格係由數個 V 字形鉛板 A 構成。含有砒質之硫酸，使由塔頂為細流而降下，硫化氫則自近底處 B 管導進，在塔內上昇途中，與下降硫酸，作充分之接觸，酸中所含砒質，即漸次洗滌分離，而氧化氣亦隨之分解淨盡。由塔頂側旁 管出來之氣體，或直接導經烟道放散之，或先通過淨水或石灰乳，俟洗淨其中剩餘之 H_2S 後 乃放散之，因如是並可使洗滌塔內，壓力稍為增加，而行比較完全之洗滌作用。上記尺寸之塔，一晝夜可處理 30—40 ton 鉛室硫酸。塔底流出之酸，宜時時用 Marsh 法檢驗，以觀察砒質除去之程度。如發覺作用尚未完全，宜將其重復送上塔頂，以施行再度的洗滌操作。俟其清淨，乃將其導往濾過器，以行濾別工作焉。



(c) 濾過器 洗滌濾過器，係一方形密

閉之箱，其垂直剖面如第130圖所示，用75mm厚之木板構成，外面以鐵枝束緊。內面鋪襯5lb鉛板，器底以耐酸磚料築造數列基臺，其上鋪一層多孔性耐酸板A，接縫以水玻璃和石棉粉塗密。四周同樣以耐酸板敷襯(Lining)，其上並以B板壓緊之，以防變形；C為氣喉(Air pipe)，D為酸



第 130 圖

液流出口，E為廢液排洩口，平時用F塞閉緊，以防洩漏。C喉連結于減壓唧筒。當洗滌塔底導來之硫酸，在器內達到適宜高度(60cm)後，即將減壓唧筒運轉，以促進濾過操作之進行。迨使用日久，A板上漸次堆積硫化砷的沉澱時，其極必至妨碍濾過的工作。大抵每隔二三週之久，即宜停止工作，開放F塞，用水洗滌去淨其表面堆積之洗滌後，乃可繼續濾過的工作。

有時或將沉澱塔流出之硫酸，先導入于大型鉛槽內，靜置一二日間，俟大部份沉澱降落，然後導其上層清滯酸液，入濾過器以行濾過的操作。

濾過器中集取之沉澱物，大部份係硫化砷，故可收集以製亞砷酸(As_2O_3)。鉛室硫酸，經過硫化氫處理後，殘餘之不純物，不過1.05%左右，其中砷質，則應在0.003%以下，但仍不及接觸法製成硫酸之純粹，因後者一般均不含砷，藉曰有之，亦為量極微，不過痕跡而已。

Schnedermann氏分析鉛室硫酸在精製前後，所含不純物的分量，結果如次表所示(10000分酸中的數值)：

	比重	As_2O_3	$PbSO_4$	$K_2SO_4 + Na_2SO_4$	$CaSO_4$	$FeSO_4$	Sb_2O_3
未精製酸	{ 1.832	.1186	3.74				
	{ 1.837	13.19	2.85	未測定	未測定	未測定	未測定
	{ 1.836	14.21	5.21				
精製酸	{ (SO_3) 7749.10	0.31	1.74	1.35	0.68	2.81	0.49
	{ (H_2O) 243.54						

第六節 氮化氣除去法

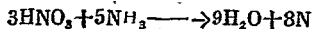
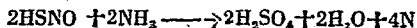
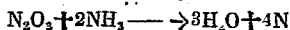
前述用硫化氫氣，以精製硫酸時，其中所有之氧化氮亦同被除去，但若不問砒質之有無，而最先即專以清除氧化氮為目的時，則可依下列各項方法處理之。酸中所含氧化氮，若為量甚少，則對於普通用途，當無特別弊害，但在利用白金鍋，以行蒸餾操作時，則氧化氮之存在，頗予鍋質以損失，故宜預先設法除去之。

1. 用二氧化硫方法。此法之原理，與古老華塔中所行脫硝作用，大畧相同，在實際上的操作，雖有多種不同之考來，但語其大要，不外以含有 SO_2 之爐氣，處理含硝硫酸，使其中氧化氮，脫出而飛散耳。其中較為有效之裝置，係利用蒸氣噴射器 (Steam injector) 的作用，將爐氣噴入于硫酸中，使氣液二體互為緊密的接觸，以行其脫硝作用。

2. 用硫黃方法。當硫酸在鉛鍋中施行蒸餾手續時，先加入少許硫黃粉，而徐徐熱之 (以未達硫黃熔點為度)，則硫酸中所含有之氧化氮，即被分解而除去。

3. 用有機物方法。加入沙糖，草酸，木炭等有機物質于含硝硫酸，雖亦可將其中所含之氧化氮除去，但其效力不甚確實可靠。

4. 用硫酸銨方法。前舉各法，均不免有多少缺點，實際工業上所採用者，僅得本法一種而已。加硫酸銨于含硝硫酸，則因 NH_3 的作用，而惹起下列各反應：



即酸中所含之氧化氮，概被分解為淡氣而除去。需要之硫酸銨，宜依酸中所含氧化氮量之多少而算定，通常對每 100 分之硫酸，僅須 0.1—0.5 % 之硫酸銨而已。在使用白金鍋，以蒸餾濃硫酸時，須依照此法，預先將酸中之氧化氮分除淨，以免為害于鍋質。

第七節 其他精製法

以上既將酸中較為有害之不純物除去方法，畧加說明，茲更將其他精製方法，舉

出于次：

(a) 電氣的精製法 用鉛棒爲電極，以 6 volt 之電壓，1—2 amp /sq. decim. 之電流，分解常溫或微溫之硫酸，則於酸中生成種種物質。就中 Ozone (O_3) 一物，能將酸中所含之有機物及鹽酸等分解除淨。生成之細微硫黃，能作用于氧化氮，而使之分解成爲淡氣而分散。又酸中發生之硫化氫氣，亦有分解氧化氮及洗滌金屬之效用。當電流通入後，上述數種作用，即同時在硫酸中不絕進行，故經過數小時後，即成爲無色液體，然後加熱，使酸中垂懸之微細洗滌，凝成粗粒而沈降。

(b) 脫色法 鉛室硫酸往往呈現混濁之褐色，用硫化氫處理後，或將其中水分漸次蒸去時，則其褐色乃漸次褪滅。至酸之着色原因，亦有數種，含有少量亞硝酸之硫酸，能作用于貯蓄器的鐵質，而生成 NO，同時復溶解 $FeSO_4$ ，而呈現赤色。對此物脫色之法，宜加入氧化劑，以處理之，令其中 NO 及 $FeSO_4$ 分別氧化成 N_2O_3 及 $Fe_2(SO_4)_3$ 後，即可將赤色除淨。故在完全不含氧化氮之硫酸，則雖貯在鐵造容器之內，亦不致有着色變化之事。又有時硫酸之着色，或因其中混有硒質之故。當硒酸在古老華塔或鉛室內，被 SO_2 還元爲微細金屬硒時，即行混入硫酸中，而令其着色。此種硫酸亦可酌加氧化劑以處理之，俾其中硒質變成爲 SeO_2 而褪色。此處所謂氧化劑，雖可利用硝酸，但非有較多分量，不克顯效，故不如用 $KMnO_4$ 或 $NaMnO_4$ 之爲便。對於每噸硫酸，約用 10 g，便足數用而有餘。處理後酸中呈現之淡紅色，則可加入草酸少許以除去之。

第八節 爐氣預先精製法

爐氣於未入製造裝置之前，若預先將其中所含之有害物質，消除淨盡，則不但可獲得比較純良之製品，而且對於製造工程進行上，亦不無多大之利益。爐氣之預行精製，實爲後篇所述接觸製酸法中一個必須經過的階段，但在鉛室法工廠，則除因特別情形以外，鮮有施行之者。英國 Manchester 地方之 Simon—Carves 鉛室工廠，爲消除爐氣中鉅量鎂塵與砒化合物起見，將通過除塵室之高熱氣體，先使入於冷

却塔中，并注加多量硫酸以充分洗滌之，俟其溫度降低至常溫附近後，乃再導經填充焦煤之濾過箱，以除淨其中夾雜之微細灰塵與酸霧，精製後之氣體，因溫度太低，不合於古老華塔之用，故宜使其迴環通過除塵室中之鐵管，以行熱交換 (Heat exchange) 的操作。遇必要時，可再利用煤炭預熱器 (Preheater)，將混合氣體之溫度，升高至 $350^{\circ}\text{--}400^{\circ}\text{C}$ 左右後，乃導經鉛石鍋，而引入於古老華塔。用此法清除砒質，計算每噸硫酸僅需費用 2 先令，比之前述硫化氫沈澱法，需費更廉。製成之鉛室酸及古老華酸，均清澄似水，裝置能率，大約在 $16\text{--}20\text{ Kg/n.}^3$ 之間云⁽¹⁶⁶⁾。

第九節 純硫酸製造法

(Preparation of Chemical Pure Sulphuric Acid)

此處所謂化學的純酸，係指除水分外，全不含其他雜質者而言，常供用於化學分析，及醫藥上各種用途。以前係依照上述方法，先將硫酸中所含砒質及氧化氮除淨，然後施行蒸溜手續，以製取純粹硫酸。但由硫鐵礦製成之酸，其中砒質，不易完全除淨，反不若最先採用不含砒質原料(如硫黃之類)所製成之硫酸為便也。用此種硫酸為原料，則因其自始既不含砒質，故用硫酸經除去其中氧化氮後，即可以玻璃蒸溜器蒸溜之。最先溜出之部份，因含有機物之故，約集獲 5% 左右後，即將蒸溜器連結於別一受器 (Receiver)。至受器內集獲之分量，既達至原有蒸溜器內硫酸全量的 10% 時，即宜將加熱工作停止。前項受器內集獲之酸，即係化學的純粹硫酸。大凡用前節所述方法，不能除淨之鐵，銅，鉛等雜質，均全部遺存於蒸溜器中，故為比較完善的方法。但因硫酸蒸溜操作，頗形不便，故現今化學上所用之純粹硫酸，多改用後節所述之接觸法製造矣。

又使用白金鍋或玻璃器具，以製造 66°Be 濃酸時，其所發出之水蒸氣，常在冷處凝為稀薄硫酸。此項稀酸，質頗純良，故亦可利用為製造純酸之原料。

(166) G.L. Moss, J. Soc. Chem. Ind., 1918, p. 68—72.T.

第三章 60°Be' 硫酸製造法

因製品濃度之不同，隨之而蒸餾裝置之構造與材料，亦宜各別。比重在 60°—62°Be' 之硫酸，對於鉛板之侵蝕作用，尚不甚劇烈，故製此種濃度之硫酸，仍可使用鉛鍋。鈉鍋有數種優越性質，即(1)容易施工，以製成任意形狀，及適當容量之器具；(2)修理比較容易；(3)價值亦不甚高，故為濃酸業者所樂用，但比重在 62°Be' 以上之濃酸，對鉛之作用，漸形激烈，且酸之沸點，漸與鉛之熔點相接近，故用鉛鍋以蒸餾 62°Be' 以上之硫酸，實不相宜，應改用玻璃、白金、磁器，或特種耐酸材料所製之裝置，方稱妥善。

第一節 古老華塔蒸餾法

製 60°Be' 硫酸，最簡便之方法，當以利用古老華塔為首屈一指。其法於鉛室內，設置容量較大之古老華塔，將鉛室酸之全部，與解路撒塔流出之含碲硫酸，一齊送往古老華塔頂，使其經此流下，利用爐氣之高熱，以行蒸餾及脫碲兩作用。如操作得法，則當其自塔底流出時，既成為 60°Be' 之無碲硫酸矣。經過冷凍作用後，除以一部分送往解路撒塔供用為吸收劑外，其餘大部分之酸，即可作為商品而出售。此法無需燃料，而能將 50°Be' 之鉛室酸，直接蒸餾成 60°Be' 之濃度。且酸分毫無損失，而發出之水汽，又可利用為鉛室生酸之用，實一最經濟而最合理的方法，但其缺點，則製成酸中，含有種種不純物質，色澤亦欠清亮，故除特種用途外，不為一般購客所歡迎。近自電氣除塵方法採用於硫酸工業後，爐氣之純度漸高，故由古老華塔底流出之 60°Be' 硫酸，亦比較靈昔為純淨，且間有呈現潔白清澄的色象者矣。

第二節 鉛鍋蒸餾法

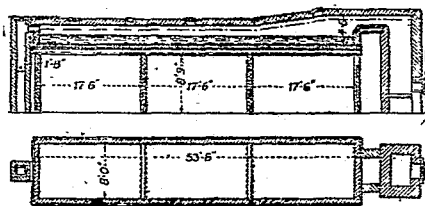
製造 60°Be' 硫酸，通常係用鉛鍋 (Lead pan) 為蒸餾器具，至其加熱方法，則有種種不同之考案，茲分述之如次：

1. 上方加熱法 (Over Firing)

當燃燒燃料，以行蒸發作用時，若將燃成火焰，導經鉛鍋之上面，即自酸液表

面，以行加熱蒸發者，稱為上部加熱法。此法於熱之利用較為直接，且同時爐內之通風，並能將發出水汽帶走，故蒸發效用頗為迅速，因而燃料之消耗，及鉛鍋之損傷均較少，此為本法之利點。但其缺點則鍋中硫酸，不免為火焰遺落之煤烟而變成褐色耳。故若不理硫酸之純度與外觀，而專以節省燃料及增加產量為目的時，則以採用上方加熱法為得策。例如蘆精，鹽酸，肥料製造上所用之 60°Be 硫酸，即可以此法製造，而尤以 Deacon 製氫法中所用之脫水硫酸，行濃縮操作時之採用為最常。

本法使用之鉛鍋，係以 15—24 lb 之鉛板構造，密閉於爐房之內。第 131 圖所示，即為此種裝置之垂直斷面與水平剖面。爐棚上先鋪幼砂一層，鉛鍋即安置於幼砂上面。爐房一端，附設燃



第 131 圖

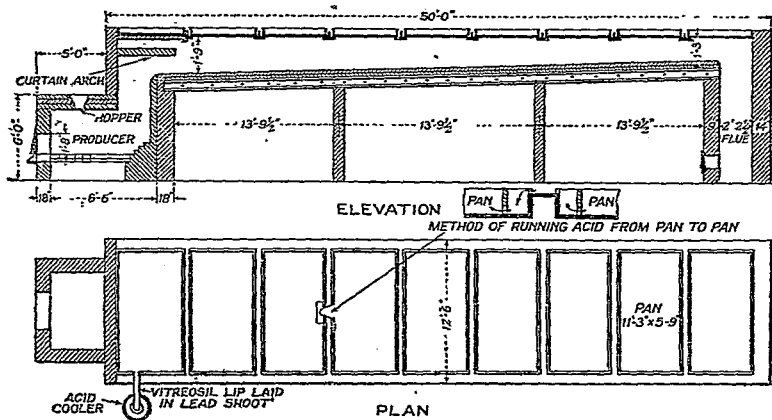
燒之裝置，發出火焰，由氣道導經鍋之上部，最後由烟通放出於空中。為防鉛板之腐蝕及直接被高熱火焰所烘炙而熔融起見，宜就鍋壁內面及鍋底上，用耐酸兼耐熱磚料，各鋪築 9 吋及 3 吋厚之襯牆，以資庇護。爐上面用耐酸板掩蓋，並設置孔口數個，以便遇必要時，將內部加以清理，平時則宜嚴加封閉。原料之鉛室酸由鍋之左端引進，而向鍋之右端前行，成為適當濃度後，即繼續由導管引出。此際酸之流動，與熱烟之通過適成反對的方向。流出之熱酸經過冷凍器，將其熱度降低後，乃導往於貯酸槽。製品濃度之高低，即以硫酸在鉛鍋內流動速度之快慢為調節，鉛鍋愈長，則熱之利用效率愈大。通常此種鉛鍋潤約 5—6 呎，長約 20 乃至 60 呎。用此法以濃縮 50°Be 硫酸，使成為 60°Be 之濃度，所需燃料，約為製品的 10—12%，每日產量，在 30—35 ton 之間云。

開始工作前，先注入硫酸於鉛鍋，俟達到相當濃度後，乃開始加熱。最初二三日間，火勢宜徐緩，以防爐壁等之龜裂。俟接近火床一端之酸液，溫度升高至 160°C

時，乃使稀薄硫酸繼續自左端注進，其分量以能維持流出酸所要之一定濃度與產量為適合。燃燒需用之燃料，通常用煤，但為減少煙塵起見，而酌用多少焦煤者亦有之。如能利用發生爐煤氣，則加熱工作較為勻整，而且可免酸液為煤煙所污濁。此法操作妥當，則由煙通放出之廢氣，每 Cub. ft. 中所含 SO_2 ，應不超過 0.5 grain 以上云。

2. 下方加熱法(Under firing)

此法係將燃燒生成之火，通入於鍋下底，而行下方加熱作用者。採用此法以蒸餾硫酸，鍋之損傷，較前述方法為劇烈，故以其使用一個之大鍋，不如將數



第 132 圖

個小型鉛鍋，聯結使用為利便。蒸餾之酸液，順次由第一鍋流向第二鍋，遞至最後一鍋，達到所要濃度時，即可引出而施行冷凍工作焉。本法使用之鉛鍋，如第 132 圖所示，共以九鍋為一組。用 16—24 lb 鉛板造成。每鍋 11'-3" x 5'-9"，深約 12 吋。用溢流管以連絡各鍋間流動之酸，酸由一鍋之近底處，經溢流管而導注於他鍋之上方。

關於此種燃燒火焰，經過鍋底之方向，有二種不同之主張。以前均係於盛有最

濃酸液之鉛鍋下方，設立燃燒裝置，發出火焰，漸次趨向於濃度較少之一方，即火焰與硫酸之方向，彼此完全相反。因酸度愈濃，沸點愈高，故須用較強之火力，方可收充分蒸發之功效。又鉛鍋之位置，係取階段的排列法，故濃度少之稀酸，順次由較高位置之鉛鍋，經溢流管流向下部，同時火焰由最下部發出，漸次取上昇之勢以加熱鍋底，於理原無不合。但據實地上經驗的結果，有主張火焰與酸液，宜取同一前進方向者。即在盛有最稀薄硫酸之鉛鍋之下部，設立燃燒裝置，將此鍋加以最高熱度，使之盛行蒸發。迨酸度漸濃，則對鉛之作用漸烈，故加熱火力，亦應漸減。此法於熱之利用效率，雖不及前述方法之高，但鉛鍋之損壞，可免有偏重於一隅之弊害，而且蒸發速度，亦不致過度減低，故亦有應用之者。

用 132 圖裝置，每日能自 50°Be' 酸，製出 20—22 ton 之 60°Be' 濃酸，所需燃料，共為 1523—1778 Kg 之焦煤，其各個鉛鍋之酸度與濃度，如次表所示：

鉛鍋之順序	溫度(°C)	比重(°Be', at 15.5°C)
1	68.5	50.0
2	84.5	51.2
3	103.4	53.0
4	115.6	54.7
5	132.2	57.4
6	147.8	57.9
7	160.0	60.2
8	172.8	60.6
9	165.6	61.4

本法鉛鍋，繼續作業 8—9 個月，並無修繕之必要，2 年後，亦僅近火床之為首三鍋，須加以更換云。

3. 利用除熱法 (Utilization of waste heat)

在後章所述製造 60°Be' 強硫酸時用過之火焰，因其中所蓄熱力尚大，故可利

用之以蒸餾稀薄硫酸，使成爲 60°Be 之濃度。其法卽於接連強硫酸製造裝置之一端，附設數具之鉛鍋，而使廢焰通過其下面，以行蒸發作用可也。此外又有於焚礦爐氣通過的氣道上方，建設鉛鍋，利用其熱力，以行蒸餾作用者，但同時爐氣之溫度降低，對於後段古老華塔蒸餾效用上，不免畧有窒碍。

4. 蒸氣加熱法

在大型木造箱之內面，鋪襯鉛皮，並於其中安設鉛製蛇管，將 40 lb 左右之蒸氣通入蛇管，以加熱蒸餾箱中之稀酸。至蛇管內凝結之水，可復用爲汽罐給水，以節省一部分之燃料。本法之特色，在以低溫度行蒸餾作用，故僅見水分之發散，而無酸分之損失。每邊 12 呎之四角箱，下部作尖錐狀，箱中央高度 2 呎，側旁高約 1 呎，中置內徑 $1\frac{1}{4}$ 吋之蛇管（長 150 呎）兩具，使用 45 lb 之蒸氣，24 小時，可製得 5 ton 之 60° 硫酸。至汽罐用燃料，其分量大致不超過製品的 10% 云。

此外爲增加蒸氣加熱效率起見，有設置數多水平或直立之鉛管，使稀薄硫酸在管中通過，而用蒸汽自管外加熱以行蒸發作用者。

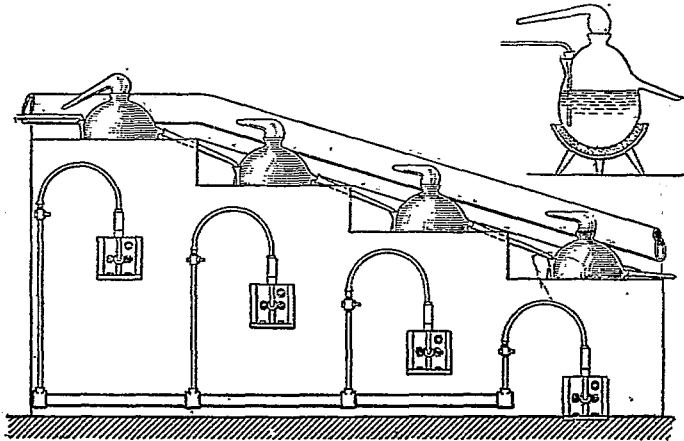
用鉛鍋蒸餾稀酸，以製造 60° — 62°Be 硫酸之方法，業既述其概要。間亦有使用白金鍋或其他蒸餾器具，以製 60°Be 硫酸者，唯非常例耳。但一度經過精製作用後之稀酸，若復用鉛具蒸餾，結果將再使硫酸污濁，於此不如改用白金或玻璃蒸餾器具之爲愈。其法與後述強度硫酸製法，大致相同，此處不必贅述。用白金鍋則熱之傳導度較高，故由 50°Be 酸製造 60 — 62°Be 酸，燃料之消費率，對於製品不過 7% 左右。若單就燃料節約上着想，則用白金器具較爲經濟，但白金價值甚昂，需用鉅大之建設經費，殊不利於實地上的經營耳。

第四章 強硫酸製造法

製造 60°Be — 62°Be 以上之濃酸，不能用鉛鍋為蒸餾器具，業見前述。以前製造 65°Be — 66°Be 之強度硫酸，概用玻璃，白金，磁器，鐵器等濃酸裝置，近代大規模工廠，則多利用熱氣(Hot gas)蒸餾法，茲分述之如次：

第一節 玻璃蒸餾器(Glass Retort)

玻璃器皿，破損甚易，操作尤難，於蒸餾需要之時間，燃料，勞力，均不經濟，欲以此製成最強度硫酸，誠非容易之事。其唯一利點，乃在於價格之低廉，設備之簡單及製品之純良耳。蒸餾器由本體及曲頸二部分構成，曲頸他端與氣道相連絡，全體以厚薄一樣之玻璃造成，直徑約 1'—10"，高約 3 呎，安置於淺形金屬製之沙浴(Sand-bath)上，為防火焰與Retort之直接相觸起見，其底部周圍，常用耐火粘土製圓板掩護之。通常於密閉爐房之內，配列多數如上述之 Retort，各器發出之蒸氣，導入於一個鉛製共通之氣管，在此凝聚之酸液，使流集於一具貯酸槽中。因硫酸蒸餾至 60°Be 以上，則發出水氣中每雜有 SO_3 成分，不宜直接放散於空氣中。蒸氣經共通氣管後，仍剩存多少之酸分，宜更導入於一鉛製小塔，以清水洗淨之。通常此



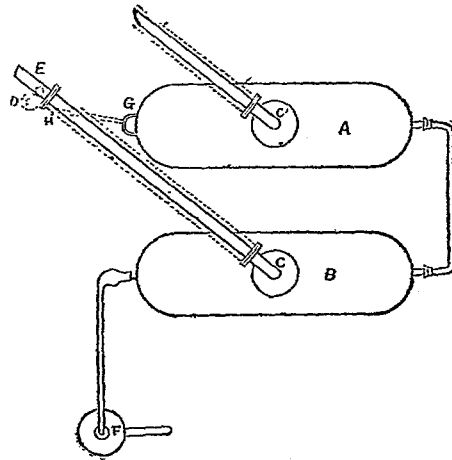
第 133 圖

種裝置，係與鉛銅蒸餾器具，連結使用，在鉛鍋製成之 $60^{\circ}\text{--}62^{\circ}\text{Be}$ 熱酸，經鉛管而供給於玻璃 Retort。早晨加熱，至暮晚停止，經過夜間多少冷凍後，至翌朝，取開曲管，用虹管移入別器，既畢，即可注入 60°Be 熱酸，以續行蒸餾操作。以上所述，係各個 Retort，各自獨立的附設加熱裝置，其間并無若何之連絡，而且操作係間歇 (Intermittent) 而不繼續的。較進步者多採用如第 133 圖所示之連續加熱裝置，將玻璃 Retort，配列成階段式，順次以虹管連絡之。由鉛鍋出來之 60°Be 熱酸，先入於最高段之 Retort 中，然後順次經過各蒸餾器而流下，至最低位置之 Retort 時，既成為所要濃度之硫酸，即可引出以行冷凍焉。加熱裝置，全體共設一箇，火焰由下段循序上昇，以加熱各個 Retort。用圖中右上側所示之 Retort，在爐中安設四列，每列四個，全體共 16 個 Retort，每晝夜約可製出 7 ton 強硫酸。燃料之消費率，對於製品約為 16%，若以發生爐煤氣為燃料，則結果當更良好云。

本法製成之強酸，通常在 92--93% (即 65.5°Be 內外) 之間，若欲得更濃之酸，則以採用白金鍋，或其他器具為便利。

第二節 白金蒸餾器 (Platinum Still)

此類蒸餾器具，可節省不少之燃料，而且手續簡便，修理較少，兼能製得 96% 之強度硫酸，於工作上誠屬利便。但其缺點，則在于價值之昂貴，非投下鉅大之固定資本不為功，故其採用，近既不復多見矣。白金鍋之形狀，有圓形橢圓形等各種，為增大加熱面積起見，有將其底部，造成鋸齒狀者，亦有在器內劃設數道間壁，俾



第 134 圖

硫酸在器內爲迂回曲折之運動，以利蒸發作用之進行者。有單用一個鍋者，亦有連結二個以上之鍋而共同使用者，第134圖所示，爲Delplace式白金鍋的平面。圖中AB爲白金蒸餾鍋，60°Be' 硫酸，先由G引入於A，迨至相當濃度後，乃流入於B，而行再次之蒸發，在此成爲97—98%之濃硫酸，而流出於冷凍器F。B鍋發出之蒸氣，由C管引出，中途凝結之酸液，經D，H，G而流歸於A鍋，剩下之蒸氣，則經E管，而導入於鉛製小塔，俾除去其中之酸分。由A鍋發出之水汽，亦由C'管導入小塔，而同樣處置之。加熱方法，頗爲簡單，即於鍋底下面安設火床，利用直火以熱之。另於一端附設鉛鍋數座，由白金鍋底部逃出之熱氣，溫度尚高，可導經鉛鍋下底，以製造60 Be' 硫酸。在製造95%酸時，則白金鍋之加熱裝置，即用普通火床，亦無不可，但欲製最強力硫酸，則加熱方法，宜格外注意，此際以利用發生爐氣 (Producer gas) 爲較妥當。

冷凍器種類甚多，常用者爲白金製圓筒，浸在冷水桶中，熱酸自筒上方引入，下方導出，冷凍用水進出之方向，則適與之相反，由桶底進入，由桶面溢出。

白金價值不菲，爲節省經費起見，有將鍋之上部，改用鉛質構造者。鍋蓋同爲鉛製圓錐形物，設置二重鉛壁，中間以凍水循環，免爲酸氣所侵蝕，此法雖能減少若干之固定資本，但製出硫酸以93%爲普通，最高亦不能超出96%之濃度，因過此則鉛蓋之損傷甚大，修理頻繁，實不相宜故也。

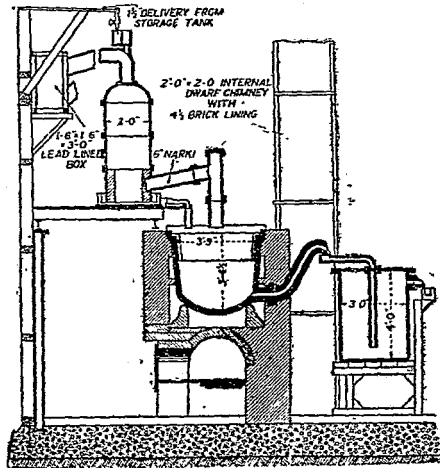
硫酸之含有氧化氮者，對於白金鍋之侵害，較爲劇烈。通常製造1噸82—93%之強酸，在不含氧化氮時，白金之損失，不過在1g以內。若用含有氧化氮之硫酸爲原料時，則白金之損失，當在2—3g之間。在製造97—98%最強硫酸時，則其損失數量當更形嚴重，對於上述同量製品，往往損失白金量7—8g之多云。白金鍋之損害與加熱方法，亦有關係。鍋底與火床過於接近，或火爐中煤烟太多時，則白金與炭，矽，氫等結合，成爲脆弱而兼粗鬆之結晶性物質，因而易遭損壞。關於此點，則以採用發生爐氣加熱法爲得策。此外硫酸中若含有水銀等不純物（由方鉛礦製成之硫酸）時，白金之損害更屬容易，務宜注意避免之。

黃金對沸騰硫酸之抵抗力，比較白金為更大，兩者受酸侵蝕之程度，約為1:7之比，故有於白金鍋表面，行鍍金工作者，此類器具，強度較高，頗適宜於製造強硫酸云。

第三節 鑄鐵製蒸餾鍋 (Cast iron still)

硫酸蒸餾器具，白金與玻璃製者，均不免有多少之缺點，其後乃有改用鑄鐵製蒸餾鍋者。鐵雖容易為稀薄硫酸所侵蝕，但對93%以上之強硫酸的抵抗力則頗大。故鑄鐵器具，不能用以蒸餾濃度在93%以下之硫酸，實地工作時，宜先用玻璃或其他器具，將稀酸濃縮至93%左右，然後移至鐵器，繼續蒸餾，則可得最強度之酸。蓋用玻璃器具，僅適於製93%左右之濃酸，白金器具，雖可得98%之強酸，但白金之損失堪慮，且往往于器底發現沈澱，致妨碍蒸餾之工作。故製造強度硫酸，反不如用鐵製器具為利便。

第135圖所示，為Dreyfus氏改良濃酸裝置，其主要部分，係由鑄鐵製蒸餾鍋，冷却器，及填充石英之回收塔(Recovering tower)等構成。鑄鐵鍋中腰徑大3'-6"，高3'-4.5"。由鍋溢出之熱濃硫酸，經過冷却器後乃匯集於儲酸池。用此項裝置，每日能由93%之硫酸，製成18 ton 96.5%之強酸。對製品之焦煤消耗率，約為11%，硫酸之損失，則約4%左右云。

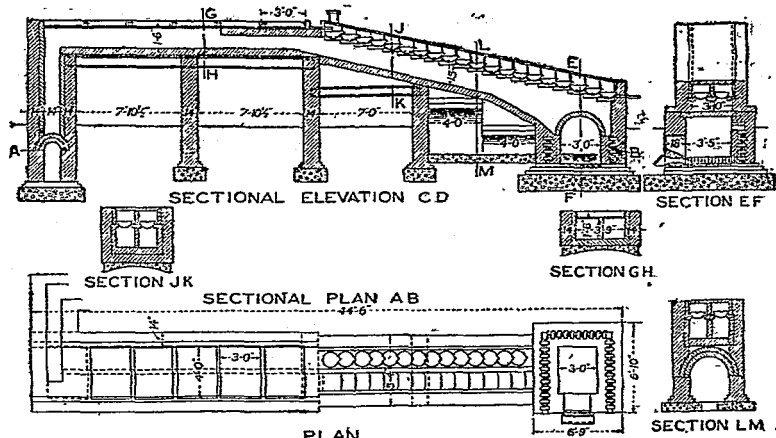


第 135 圖

此外又有將白金，鑄鐵二種器具，聯結使用者，亦有於鐵器內面，塗布法珞質，以圖耐久者，種類甚多，茲不具述。

第四節 階段式蒸餾法 (Cascade System)

此法最先於1890年由法國 Negrier 廠所創始，後經 Benker 及 Hartmann 等之



第 136 圖

改良，而漸臻於完善。所用蒸餾鍋，從前多以玻璃，磁器等製成，現則有使用熔融石英 (Fused silica or Vitreosil)，或特種耐酸金屬 (Silicon-iron 之類) 製者矣。在蒸溜室內，將數多蒸餾鍋，配列成如第 136 圖所示之階段狀。60°Be' 硫酸，由最上部鍋注入，順次流經下段之鍋，途中因蒸發作用，酸度漸濃，至最下段鍋，或為所要濃度後，乃流出而導入于冷卻器。鍋徑約 1 呎，深約 5 吋，通常分建二列。加熱裝置，設在裝置最低之一方，生成火焰，先強熱盛有濃酸之鍋，乃依次上昇，以熱其餘之鍋。逕至最後，復引往後部鉛鍋之下，以製造 60°Be' 酸，為供給最上位鍋酸之用。承托蒸餾鍋之底座，宜用耐酸黏土製造，兩者中間并以石棉繩為鋪墊，以免鍋底烟氣，洩入蒸溜室內，使酸污濁。在操業中間，蒸溜室宜常密閉，發出蒸汽，可用鉛管，依次導經凝縮器 (Condenser) 及焦煤箱。俟除淨濾去酸分後，乃放出于烟通。

• 此法因設備費較少，故其採用頗多，惟玻璃與磁鍋，容易破爛，且燃料之消耗亦較大，斯為其缺點耳。

Hartmann 及 Benker 兩氏稱此種濃酸裝置，操業成績頗佳，茲將其紀錄結果列

表如次：

製品成分 (H ₂ SO ₄ %)	製造能力(RG)	煤消費率(%)
92	7—8000	15
94—95	5—6000	20
97—98	4—5000	25

梧州硫酸廠設置之濃酸裝置，亦係採用階段式蒸餾法⁽¹⁶⁷⁾，每爐長10m 濶1m，爐頂高出地面2m，最低處離地1.5m。頂端後便分兩行，排設4個長方形淺鉛鍋，為硫酸預熱之用。爐上面用耐酸板密蓋，可隨時揭開，以觀察內部之情狀，爐中沿傾斜線，階段的排列兩行蒸發皿，各行之上段10個為磁裂鍋，下段8個為耐酸性硅素鐵鍋 (Silica iron pan)。即每行共18個鍋，每爐兩行共36個鍋，全廠四爐，共144個鍋 (口濶各36cm)。各鍋均具備鐵製鍋座一個，為承受酸鍋之用，鍋座下面乃為火焰通路，鍋與鍋座之間，另敷石棉繩為座墊，故鍋底與火焰接觸處有限，不致有破裂傾頽之弊，且可免鍋中酸液，為煤烟所污濁，每爐一晝夜出產66°Be'酸2.5噸，全體四爐，於共可出酸10噸。

本法採用頽廢，歐戰初期，英國公私各廠，因應爆藥製造上之需要，競從事於濃酸裝置之擴展，大規模之 Cascade 裝置，隨在均有設立。本法之利點，在於裝置構造之簡單，及建設費用之低廉，但其缺點亦不少，如熱的利用效率之不良，與酸氣漏洩之頗多，均屬必不可免之事實。又裝置內設有焦煤濾過箱，以清除及收回蒸氣中之酸分時，則為促進通風力起見，往往於氣道中加設鉛製運氣機焉。通常 Cascade 爐中之氣道與烟道各別，氣道中壓力，宜較烟道壓力為畧高，庶可免烟燭之侵入氣道，而令酸液不潔。但事實上因兩方壓力之調整，不能盡如人意，故作業未免時感困難，又當使用日久之後，爐壁罅漏漸多，酸氣之損失，自在意中。故不論酸氣濾過方法之如何巧妙，結果因酸氣之不能全部集中，而損失仍不可免，斯誠本法之一大缺點也。

(167) 拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書，p.139—140，166

階段式蒸餾爐，通例與預熱用鉛鍋連結使用，以謀熱利用效率之增高。初期蒸餾用磁鍋，為避免破裂起見，係坐在沙浴 (Sand bath) 之上，以行間接的加熱，其後因磁鍋品質之向上，乃漸次改用直火蒸發的方法。自近年熔融石英 (Fused silica) 及耐酸硅素鐵製品，被採用為蒸餾器及各種附屬裝置以來，本法之製造能率，遂日益增進矣。

使用此種裝置，未嘗不能製出96%左右之濃硫酸，但因蒸發末期，酸分損失漸重，燃料消耗益多，及蒸鍋之破裂頻仍，結果徒令製品之成本增重，而酸之產量反低，對於作業效率暨工廠經濟上，固不相宜。其實利用蒸餾法，以製造濃硫酸時，其濃度以高至93-94%為最合理，過此以往，則轉不如採用接觸製造方法之為愈矣。

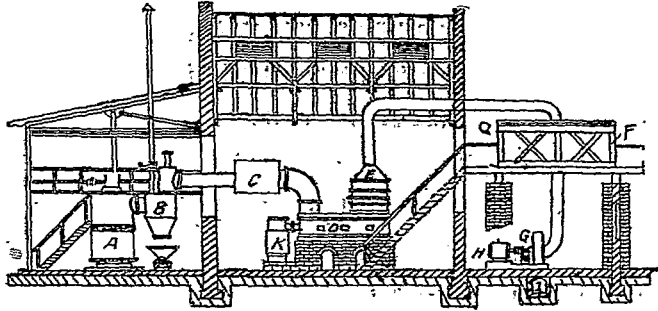
第五節 Kessler 式濃酸方法

利用熱氣以濃縮硫酸，是為近代最進步的方法，就中最先成功者，當推1891年在法國 Clermont-Ferrand 地方 Kessler公司創建之濃酸裝置。此類方法，自入本世紀以來，即陸續採用於各國酸廠，而尤以歐戰期中之發展為顯著。Kessler 方法係使熱氣與廣潤液面相接觸，并利用運氣機的作用，不絕將飽和水汽及含有酸氣之熱氣抽出，令裝置內部常呈減壓的狀態，俾硫酸於此能在（與濃度相當）沸點以下的溫度，盛行蒸發。例如95%硫酸，常壓時之沸點本為234°，但在 Kessler 器中，則在150°-180°之溫度，既發生沸騰現象，即最強硫酸（98%）之沸點（320°），亦可望減至220°—300°左右云。

1. Kessler 裝置 (General Arrangement of Kessler Plant)

蒸發裝置，不但要能抵抗熱酸與熱氣的作用，而且其構造須不易為酸液所堵塞，致時起障礙者為佳耳。第137圖所表示者，係德人 Barlh 氏 (Dusseldorf, Olerkassel) 改良之 Kessler 式濃酸裝置的正面配列，日產97-96%硫酸5噸。圖中A為熱氣發生爐 (Heat Gas Producer), B為氣體清淨器 (Gas Purifier), C為燃燒室 (Combustion Chamber), D為飽和器 (Saturator), E為回收塔 (Recuperator tower), F為焦炭濾過箱 (Coke filter), G為運氣機 (Ventilator or Fan), H為電動機 (Motor), I為

廢氣出路(Flue for waste gas)•此外於發生爐側，設附送風機(Blower)一架，以供



第 137 圖

給燃燒需要之空氣。

A爐發出之熱氣，當其在烟道中通過時，即漸次脫落其所夾雜之灰塵，旋以500—550°左右之溫度，導入飽和器。在此與熱酸相接觸，完了其蒸發作用後，旋上昇至回收器中，將器頂流下之稀硫酸加熱至相當程度後，乃卒由排氣口引出(150°)，而入於酸霧凝縮器。俟除淨其中酸分後，乃被硬鉛製運氣機所吸引，卒經由烟通，而放散於空中。

2. 熱氣發生器 (Heat Gas Producer)

通入適當量的空氣於爐中，以燃燒焦煤，使發生高熱(600°)含CO₂(5—6%)之氣體，以供 Kessler 裝置濃酸之用，其原理與手續，均與通常發生爐瓦斯(Producer gas)製造時相同，於此不必詳述。

3. 飽和器及回收塔 (Saturator and Recuperator)

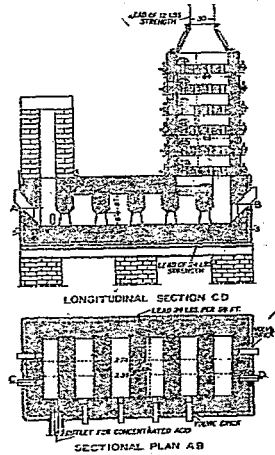
此為 Kessler 裝置的本體，其構造如第138圖所示，在上者為沿 CD 線之縱向剖面，在下者為沿 AB 線之水平剖面。因是處為熱濃硫酸集積所在，故宜特別注意用耐酸兼耐熱的材料築造，地脚亦宜充分鞏固以資持久。先用24lb重鉛板在地脚上面造一托盆，然後就其上建築飽和器及回收塔。材料以前概用耐酸熔岩 (Volvic lava)

，現則多以頁質耐酸磚料替代。其下部被鉛盆包裹之四圍間隙，宜以硅砂充填，以資緩衝。此類磚石砌築時，通常係加浮石粉於水玻璃溶液中，并捏成適當粘稠度，為封塗縫口之用。為使熱氣與硫酸，得有廣大接觸面起見，故於飽和器內部，劃築致多之間牆，以便熱氣順次由酸液中通過，以促蒸發作用之進行。濃厚硫酸，不絕由前側導管引出，而流往冷却器中，熱氣至此為酸氣及水汽所飽和，乃昇至右上部之回收塔中。此塔內部具六層柵板，板上有數多孔口，各套圓管，管上面覆蓋圓錐，以阻擋熱氣直上之通路，而使其潛過板面酸封液層中，俾得與上部落下之酸液，為緊密均勻之接觸。原料之稀酸(53°Be)，由塔頂側旁導管注進，當其在塔內流落時，被上升熱氣加熱至相當溫度，及將熱氣中所含酸氣吸收完盡，乃入於下部之飽和器焉。熱氣自塔上引出時，溫度既降至125°—145°左右，其中尚含有不少之酸霧(Acid mist)，宜更令其通過充填焦煤的凝酸器(Condenser)以濾淨除去之。剩餘之廢氣，卒依運氣機的作用，經由鉛管，導入烟通，與其他烟氣，而一同放散於空中。

4. 其他裝置 (Other apparatus)

濃酸冷却器 (Cooler for Concentrated Acid)，係一鉛製圓桶，徑 2'—5.5'，高 4'—8'—5'，內設鉛製蛇管 (Coil)，為冷却用水流通之路。其與飽和器聯絡之導管，宜特別構造，以免為熱濃硫酸所侵蝕，而瞬間損壞，

凝酸器 (Condenser) 為木板製箱，內敷 10 lb 重的鉛板，對於日產 3 噸 96% 之硫酸，須有 5m × 5m × 2m 高之容積，方足敷用。箱內順次充填 6", 4", 2", 1", $\frac{1}{2}$ " 及 $\frac{3}{16}$ "



第 138 圖

大之焦煤塊²⁵噸，其深度總共 77.5"。焦煤塊粒之粗幼及其積層之深淺，影響於氣流速度及壓力者頗大⁽¹⁶⁸⁾，故宜預先設計妥當，以免為害於全係作業。

運氣機 (Ventilator or fan) 以採用 Kestner 公司硬鉛製 12" 大者為普通。其吸引力大約為 6" 水柱，由此通過之氣體，其溫度應在 60° 以下，每分鐘迴轉速度以不超過 300 者為合。

5. 蒸餾作業 (Method of working)

新裝裝置在開始作業時，宜先以弱火烘乾其內部，既畢乃自回收塔上注加稀酸，俟達到一定分量後，乃開始裝進燃料於發生器，同時并運轉運氣機，使發生之熱氣，需順次通過全體裝置焉。蒸發操作開始後，乃繼續自回收塔注進硫酸，其分量以能製成所要濃度之製品為適度，同時並記錄裝置各部分之溫度壓力等，以為作業較準上的標準。茲將一家新建日產 3 噸 96% 酸 Kessler 裝置，在作業開始 3 日後各部分狀況表⁽⁶⁹⁾照錄如下，以供參考：

回收塔底溫度 200°，塔頂 135°，凝縮器入口溫度 100°，運氣機出口溫度 45°，熱酸流出時溫度 260°。運氣機吸引力為 4" 水柱，由此排出之廢氣，其中酸性物，全部換算為 SO₂，每 Cub. ft. 中約有 0.95 grains。每日自凝縮器流出之酸液 (46% H₂SO₄) 0.8 噸，消耗之燃料，對製品濃酸計算為 12.5%。

Kessler 裝置繼續操作 1 個月後，即宜暫時停工，將回收塔及飽和器各部分，加以清理。冷卻器蛇管亦宜不時用水沖洗，去淨其表面附着之酸泥，以增進其冷卻的效能。

本法之利點，舉其舉大者，約有下記四種：(1) 全部裝置所占之地面較少，(2) 修理不常，(3) 製品色象清澄且不含氧化氮，(4) 用回收塔可將蒸氣中大部分酸分除淨，其放出氣體中所含微量之霧狀硫酸，及三氧化硫氣，仍可在後部裝有焦煤之凝縮器中收回之。

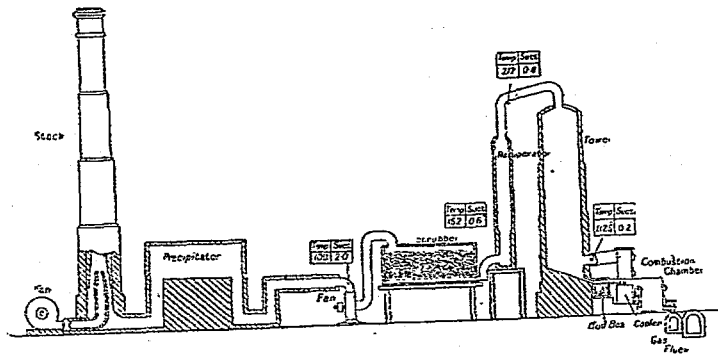
(168) Technical Records of Explo Sives Supply, No. 3, 1921;

(169) P. Parrish, F. G. Snelling, Sulphuric Acid Concentration, Vol. I, p. 85.

本裝置容量現有四種，24小時內出產97%硫酸，由2—8噸，其詳細載在Waeser氏著書中。因其具有種種特色，故各國酸廠，競行採用，亦有將舊設之濃酸裝置廢棄，而改用本法以製造強酸者。其裝置後經 Teisset, Duron, Perrin 諸氏之改良，效率益形增進，而內部之構造，亦因之而漸形複雜矣。

第六節 Gaillard 式濃酸方法

此為西班牙 Barcelona 地方 Gaillard 技師於1905年所創始的方法。用熔岩建成一基空洞之高塔，將原料之稀硫酸向塔頂噴進，同時向塔下部引進熱氣，使氣液二體，在塔中作充分之接觸，以行其蒸發濃縮的作用，硫酸降至塔底時，即成為所要濃度之製品。熱氣向塔頂引出時，溫度尚高，宜使順次經過洗滌，濾過諸作用，以清除收回其中夾走之酸霧。此法經數度之改良，設備益臻完善，尤適合於大量的生產，歐戰前與 Kessler 裝置，同被各方酸廠所採用。大戰期內英國政府極力擴充硫酸製造工廠，初期採用 Cascade 濃酸方法，其後因鑒於需要量之增進，乃改用 Gaillard



第 139 圖

式濃酸方法，在 Queensferry 地方建設者，大致如等 139 圖所示，其詳細載在該國軍需局發行報告書中 (170)。

(170) Technical Records of Explosives Supply, No 3.

Gaillard 式濃酸裝置，其主要部分，初時係由熱氣發生爐 (Heat gas Producer)；濃縮塔 (Concentrating tower or main tower)；回收塔 (Recuperating tower)；焦煤濾過箱 (Coke filter) 及運氣機 (Fan) 冷却器 (Cooler) 等構成，茲將其各部裝置，畧加說明如下：

熱氣發生爐高 3m 長 4m，潤 2.8m。濃縮塔高 15.5m，徑 3.4m，係由 15 個塔岩輪疊積而成，接合劑用石粉和水玻璃。塔頂具硫酸噴注咀及熱氣導出管。塔下部周圍，有 12 個硫酸流出口；底盤高 400 mm，其周圍以 80 m 長之蛇管環繞，內部用冷水環流，使酸冷却。回收塔為高 8—10m，外徑 1.5m，內徑 1.3m 之鉛塔，內面以耐酸磚料砌築襯層 (80mm 厚)，外面用木架或鐵架支撐，塔頂亦有二具硫酸噴注器。由回收塔上部引出之氣體，更導入於焦煤濾過箱，內面用鉛板鋪襯，高 3m，長 7m，潤 5m，酸氣由上面導進，自箱底引出。箱內下部，先用耐酸磚築成疎底，於其上鋪置焦煤為濾淨劑，在下者煤塊較粗 (60—100 mm)，遞上則漸小 (15mm)。運氣機內部車葉徑 1 M，潤 20cm。廢氣入口管徑大 40cm，出口斷面 29×40cm，每分鐘迴轉數 650，需要動力 1 HP，適用於二基裝置。

熱氣發生爐，使用 40mm 大之焦煤，每隔 2—3 小時，裝進一次。在燃燒室過預熱空氣，充分燃燒後，溫度昇高至 1100 °C 左右，乃導入於濃縮塔下部。遇由塔頂噴下之酸沫，即將其中水分蒸發，及至塔底乃成為濃厚硫酸而流出。熱氣由塔頂導出，隨入於回收塔之下部，斯時溫度既降至 200°C 左右。當熱氣在塔中上昇時，其中酸霧，即不絕被塔頂流下之稀酸所洗滌而除淨，其未凝縮之酸霧，則使更經焦煤濾過箱以除去之。

本法酸分之損失甚微，在製造 66°Be' 硫酸時，不過損失 0.2—0.3% 而已，且對於不純硫酸之濃縮亦甚適合。用 54°Be' 酸為原料，則製造能力及燃料消費率，約如次表所示：

24 小時內能力 (Kg)	製品濃度	焦煤消費率 (對製品%)
4,000—6,000	97—98%	20—25

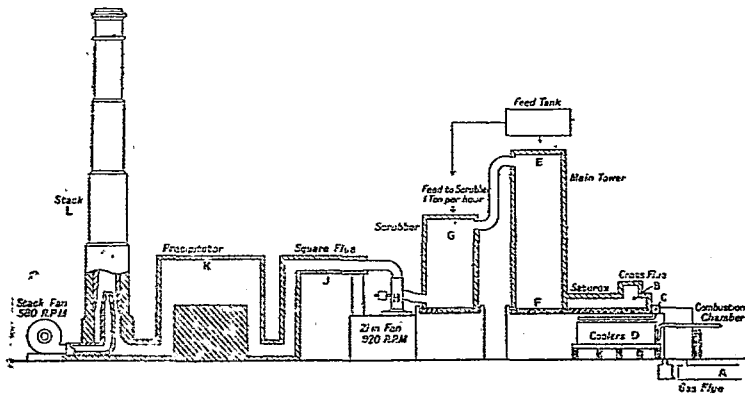
8,000—10,000	92—93%	8—12
30,000	60°Ce'	3—6

設備經費計發生爐 900Mk，濃縮塔 20,800Mk，回收塔 1000Mk，過濾器3,400 Mk，排氣機 90Mk，卵形分离器 2,300Mk，總共需費30,140Mk云。

Gaillard 裝設中主塔 (Main tower) 構造材料，原本使用 Clerment Ferrand 出產之耐酸性塔岩，厥後中因法政府禁止該項石材之輸出，英國所設工廠乃改用 Obsidianite tile 建造，其耐久力較塔岩更佳云。Gaillard 法其後迭經改良，舉其著者，如在主塔下部附屬洗滌箱 (Mud Box)，以便利酸泥之清除，及將回收器改造為箱形，或將其中氣液兩者通過之方向，由原日之逆流改變為順流，皆於工作能率上有顯著之效果。例如將主塔直徑增大，並將運氣機容量擴大時，每週產量原為 30—40 噸者，可望增進至 100 噸左右之多云。

第七節 Gilchrist 式濃酸方法

此為美國化學建築公司 (Chemical Construction Co.) P. S. Gilchrist 氏於 1916 年提出之考案，主要部分係合 Kessler 飽和器及 Gaillard 濃縮塔而成者。除美



第 140 圖

國各廠採用外，歐戰中在英國 Queensferry 工廠所建設者，大致如第 140 圖所示。飽和器長 11.4m，潤 2.73m，高 2.73m，由此流出之熱酸，溫度約 200°，宜導經冷卻器（徑 1.03m，高 1.32m，日可處理硫酸 100 噸），令其降低至 35° 附近為止。主塔斷面為 3.34m 丁方，高 14.3m。焦煤濾過箱，高 9.55m，長 5.6m，潤 5.0m。使用 35.5% 硫酸為原料，每日可製出 63.5 噸之 93.5% 酸，或 31.8 噸之 97% 酸，對此需要之發生爐氣，容積約為 38317 Cub m，熱量則為 40824000 Cal. 云。發生爐燃料一般使用焦煤，但美國方面，則間有利用重油為燃料者。

Gilechrist 裝置中所設之飽和器，因溫度頗高，外部鉛板膨脹，常被熱酸侵入襯牆與托盤間之空隙，致為害於鉛板。又內部淤泥，每隔一月即須清理一次，此項操作，頗為困難云。

第八節 硫酸濃縮方法的比較

以上所述各種濃縮方法中，除古老華塔及鉛鍋二者，專供 60°Be' 硫酸製造用外，餘如玻璃，白金、鑄鐵等所製之器具，雖亦嘗採用為 66°Be' 硫酸濃縮的裝置，但或因操業上發生困難，或以設備費不貲之故，終難為合理的經營。現今工業界採用之濃縮方法，實際上僅得 Cascade, Kessler 及 Gaillard 三種而已。至三法之長短優劣，則殊難以一語判斷，要亦視製品數量之大小，及經營方針如何以為定耳。Cascade 爐構造簡單，建設費亦頗低廉，故凡欲以僅少之經費，而達到迅速出貨之目的者，宜採用之。但其缺點，則在於燃料消耗量之較大，及不甚適於製造 94% 以上之濃酸，且因酸氣之漏洩損失分量頗多，故不便採用於大量的生產。Kessler 方法比較容易管理，并富於伸縮性，尤適合於強度硫酸之製造，但原料之稀硫酸，須得其相當純潔者，否則回收塔，難免為酸中淤泥所積塞，致影響及於全系的作業。又此法單位產酸量較小，對於大量生產亦非所宜。Gaillard 法雖燃料消費較大，但頗適合於大規模的製造，工作能率及經濟條件，均勝於前述二法，又可用以處理污濁硫酸，因塔中所積酸泥，可於作業中，施行清除故也。惟對於濃酸塔及回收塔各部的作業，須特別留意，以免不時發生故障，致阻碍全部工作之進行。至 Gilechrist 注因成立歷史

尚淺，其經營價值，仍未十分確定，但據英國方面之調查，其能率似不及 Gaillard 法之高，而且操業費用亦比其他方法為大云。

Luttgen 氏⁽¹⁷¹⁾曾就上述三種方法，而比較研究其製造 10000Kg 92—93% 硫酸時，所需之種種條件如下：

	Cascade	Gaillard	舊式 Kessler	新式 Kessler
焦煤用量(Kg)	1,500	1,1000—1,200	1,000—1,1000	800—1,000
動力使用(H. P.H)	2.5—3.0	7—8	(石炭量與 20 H P 相當)	6—7
蒸餾裝置收回酸量(Kg)	600	2100,500	1200	800
同上濃度(°Be')	15	40,14	25	36
建設經費(Mk)	20,000	40,—48,000	24,—28,000	22,400—24,000
裝置高度(除焦煤箱外) m	4	7—15	3.5	3.5

Luttgen 氏并謂，採用改良 Kessler 裝置，以製造 98% 濃硫酸時，對 1000Kg 產量，需用燃料焦煤 180—190Kg，動力 1.5 HP.h，濾過器中收回之稀酸約 200Kg，而其濃度則在 38°Be' 左右云。

美人 Gilchrist 氏⁽¹⁷²⁾調查歐戰後同國現存之各項濃酸方法，結果謂裝置單位，漸次由日產 4.55—9.1 噸，增加至 72.7—113.5 噸，因一般大量生產比較上可以節省勞力及燃料之故也。近代各種新式濃縮方法，根本上不外係應用古老華塔的蒸發原理而成者，至其改良方針，則在於燃料動力勞工等之節約，廢氣中所含酸霧之收捕及裝置壽命之延長等等。如採用新式改良的燃燒裝置，則雖以液體燃料，行直接加熱方法，亦不致使製品有着色現象之發生，裝置構築材料因良質耐酸品之出現，耐久性頗有可觀，又耐酸合金之應用，對於熱濃硫酸輸送上，便益殊多云。茲將 Gilchrist 氏對 Cascade 式，塔式，表面蒸發式及熱氣吹進式等製造 1 噸 66°Be' 硫酸

(171) G. Luttgen, Chem. Ztg. 1910, p. 23

(172) S. Gilchrist, Chem. Met. Eng., 1922 p. 1159

硫 酸 製 造 法

319

的費用，比較所得的結果，照錄於次(單位\$):

	Cascade	Cas. 及塔混合	塔及表面 蒸發混合	鉛及鑄鉄鍋	熱氣吹進式
燃料(石油)用量(lit.)	161	97.5	55	475	175
硫酸(60°Be)失損	4	10	3.5	20	6
燃料費	1.42	0.86	0.485	4.40	1.54
職工費	1.375	0.78	0.132	0.66	0.22
修理費	1.10	0.935	0.33	2.75	1.21
酸損失	0.35	0.88	0.308	1.76	0.53
專利權					1.10*
合 計	4.225	3.455	1.255	9.57	4.60

第四章 濃酸工廠酸霧清除法

由濃酸裝置出來之氣體，其中除大部份為水汽外，尚含有浮遊狀之酸霧(Acid mist)。此項酸霧之存在，為從來製酸業者所大忌，因不易使其自廢氣中分離淨盡故也。普通工業上慣用之冷卻凝縮(Condensation)及清水洗滌(Washing)等方法，對此鮮能收效，是蓋基於酸霧之物理性質與普通蒸氣有所不同耳。如能用濃硫酸為吸收劑，自屬至妙，但需要酸量頗鉅，在實際作業上殊不合算。

第一節 氣體濾過器 (Gas filter)

據Meyer, Rabe二氏之研究，則若用銳角性或粗糙性的表面，以破壞酸霧的外皮時，則不難使其凝縮為液狀，以自氣體中分離云。首先應用此原理於濃酸裝置者，厥惟Kessler氏。氏於1891年，在其濃酸裝置的末端，附設充填焦煤的濾過箱，使含有酸霧之氣體通過其中，卒達清除酸霧之目的。其後Benker氏復將此法移植於Cascade式濃酸裝置，亦獲相當的效果。自此以後，焦煤濾過器，遂成為處理濃酸爐廢氣的重要裝置焉。

關於氣體濾過器的構造與操作，有必須注意之事項數種，茲特舉示於次：

(1) 器中所藏之濾過物質(如焦煤之類)層，以淺薄為良，通例其高度以在0.5—1.0m之間為適合。

(2) 濾過層的表面，務求其廣濶。一般裝置對於氣體通過之抵抗力，與濾層高度成正比，而與表面積為反比，故欲保持裝置的一定抵抗，而增高濾層時，則不可不同時將其表面積擴大焉。

(3) 濾過物質不可太過微小，普通以不小過3—5mm者為適合。太小則恐凝縮酸液，因毛細管作用，而滯積於其間，致礙氣體之流通。通常大小不同之濾物，宜分層鋪放，例如在同一裝置內，其最下層宜用20—40mm大之粗塊，其次則鋪10—20mm，又其次用5—10mm，最上層則可鋪3—5mm的幼粒矣。各種塊粒，在鋪放前，均宜篩分勻整，并去淨微塵，自不待言。

(4) 濾過用材料，一般以作銳角狀或多角形者為優異，但具備規則形狀者，轉

不及不規則形狀者之有效云。

(5) 濾過材料以質硬而不脆，兼具耐酸性者為良，適合此等條件者，僅有焦煤（冶金用堅硬者），石英，熔岩，砂岩及人工製耐酸性陶器等數種物質而已。

(6) 關於裝置的外形及氣體出入口的位置，則未有一定的標準。在 Kessler 及 Benker 兩人的設計，則為長方箱形，氣體入口在一方之上側，而出口則在對方之下側；但 Kaltenbach 之主張，則適與之相反。

(7) 裝置內部無用水濕潤之必要，因水量過多，反有使凝結酸度稀薄及濾過操作困難之處。

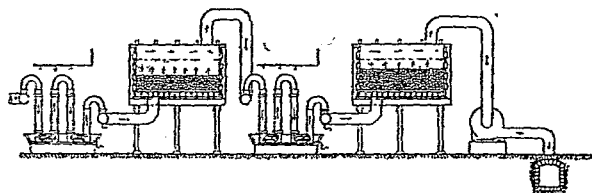
Kaltenbach 氏

(173) 主張用第 141

圖所示之二重焦煤
濾過器 (Coke Scrubber)

以處理由濃

酸裝置或回收塔出
來之氣體。氣體在未入濾過器之前，宜先使通過外面用冷水淋注之鉛喉，以降低其溫度，俾達充分凝縮之目的。利用此項裝置，以清除廢氣中之酸霧，其効力並不亞於後節所述之電氣凝酸方法云。



第 141 圖

第二節 Calder—Fox 式高速濾過器

此項濾過器 (Scrubber)，現廣用以處理各式濃酸裝置出來之含酸氣體，成績頗佳。其構造普通為鉛板製圓筒，兩端尖削成錐狀，其附屬於日產 20—40 噸濃酸裝置者，內徑 0.915 m，長約 1.52 m。筒內部與長軸成直角方向，安設三道以上之有孔鉛板，各板孔徑大小不同，其接近氣體入口之板孔，徑約 6 mm，依次則為 4 mm 及 3 mm，含有酸霧之氣體，以 20—40 ft/sec. 之速度，通過板孔時，其中酸霧即被破壞

(173) Kaltenbach, Chim, et Ind, 1921, p. 59.

凝成液體，降集於底部而流出。氣體之溫度愈低，則酸霧之滯留愈易，通常以在 110° — 170° 之溫度為最合。凝縮酸之濃度，一般有隨溫度而下降之趨勢，例如氣體在入口時之溫度為 110° — 170° 時，則酸液濃度當在 51.2° — 54.1° Be (即 110° — 170° Tw)。用此器處理酸氣，如操作得法，其出去廢氣中所含之 SO_3 量，不難減至 1 grain/cub. ft 以下云。(174)

Calder-Fox 濾過器的利點，據稱有如下之五項，即(1)能率較高，(2)建設費小，(3)裝置體積小而構造亦極單簡，(4)操業及修理費甚省，(5)收回酸液之濃度與純度，均比他種方法所得者為高云。

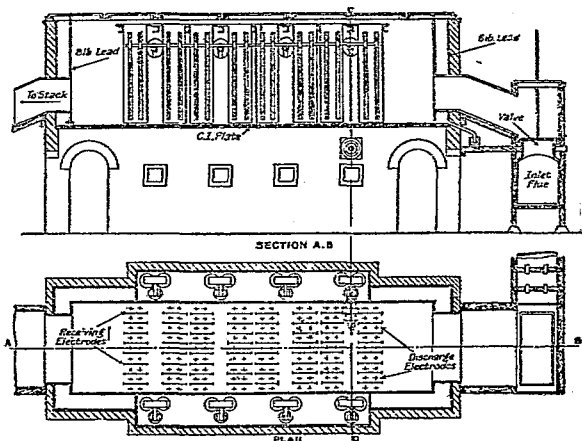
濾過器之用以處理含有氧化氮的氣體者，其外殼宜改用適當磚料構造，內部有孔隙板 (baffle plate)，亦宜用耐酸陶器或玻璃製者替代，俾資持久。

第三節 電氣凝酸法 (Electrical Condensation)

利用高壓電流，以收捕廢氣中之酸霧，此為濃酸蒸餾業界所採用之最進步的方法。其原理及應用

，業於本書第一編電氣收塵 (134-138頁) 項下，畧加敘述，恕不再贅。歐戰中英商 Queenberry 官營 Gaillard 式濃酸廠採用之

Coteril 電氣收煙裝置 (Treator)，詳載於同國軍需局發



第 14 圖

(174) Clayton, J. S. C. I., 1921, R. p. 413.

行之報告書⁽⁴⁷³⁾中，該廠共設有四具收烟裝置，以處理由14個 Gaillardet 塔出來之酸氣，第142圖所表示者，係其中一具收烟室的平面及沿 AB 線的垂直剖面。收烟室長 3 m，闊 2.27 m，高 2.57 m。室中所設之受電極 (Receiving electrode)，係 8 lb 重鉛板 (6 m × 2.55 m)，兩板間距離 25 Cm，每行 8 板，全室共 4 板。放電極 (Discharge electrodes) 係硬鉛 (Regulus) 製十字形長棒 (2.2 m)，垂懸於兩受電極之中間，每行 18 枝，全體共 144 枝。使用電壓 73600 Volt，全體四室其用電力 620 KWH。每分鐘處理氣體的總容積為 1100 Cub. m，速度為 45 m/Sec。進入氣體之溫度 85°—90°，出去時則低至 10—15° 左右云。美國酸廠多數採用管狀式收烟器 (Pipe treater)，收酸率約在 96% 左右。

第四節 酸霧收捕方法的舉例

英國政府發行之鹼類工業年報 (Annual Report on Alkalis) 中，歷期均載有關於濃酸工廠收捕酸霧的成績，茲將英蘭地區檢查員 (Inspector) Napier Sutton 氏調查該區內工廠在 1910—1914 五年間作業狀況表，摘錄如下：

年 度	濾器入口 (SO ₂ g/m ³)	同出口 (SO ₂ g/m ³)	收捕率 (%)	排氣 (SO ₂ g/m ³)
1910	33.40	2.06	93.3	1.03
1911	30.60	2.10	93.3	1.37
1912	46.80	2.91	93.6	1.21
1913	50.00	3.10	95.6	1.58
1914	53.28	1.99	96.5	1.20

(175) Technical Records of Explosives Supply, No. 3, p. 63

英制規定由濃酸裝置放出之廢氣，其中所含酸性物質，全部換算為 SO_2 ，於每 1 Cub. ft. 中應在 1.5 grain (即 3.45 g/m^3) 以下，但查實地作業時，鮮有逾此限度者。戰時因濃酸需要，求過於供，各廠工作，均入於最緊張的時期，故廢氣中逸失之酸分，亦比諸和平無事時代為畧多。茲將1907年以降平均數值，表列於次，以供比較：

年次	1907	1910	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1924
SO_2/m^3	1.06	1.55	1.78	1.56	2.29	2.85	2.50	2.12	1.83	1.53

第六章 鉛室硫酸工廠之設計

關於鉛室工廠的設計，尚無一定不易的標準，其建置每視技術家所持意見及工業上所採方針而轉移，惟其大要則可得而言焉。

第一節 設計時應考慮事項

工廠設計時，首應考慮之事項，計有如下之三者：

- (1) 出品的產量及用途
- (2) 原料的種類與性質
- (3) 採用裝置之款式。

上列三項，為工廠設計的先決問題，担任設計者須預先將其研究清楚，及獲得充分把握後，乃得根據以為計劃之目標。例如出品硫酸，若專用以供給自廠或他廠之肥料製造用時，則其濃度以 50°Be 前後之鉛室酸為適合，自無附設濃縮裝置之必要。故此種工廠的設備與作業，均較一般為簡單，只求能達大量廉價生產之目的而已足，對於製品的純度與品質，更無復顧慮之者矣。若擬製出 66°Be 硫酸，以供給一般工業用途時，則除添設濃縮裝置外，為節省燃料及減輕成本起見，宜有相當容量的古老華塔，以便將製成鉛室稀酸 (50°Be)，全部流注該塔，變成為 60°Be 硫酸而流出。此際如採用硫鐵礦或其他易發灰塵之含硫物質為原料時，則對於除塵冷却諸設備，須特加注意，以免在工作中間，時起障礙，致影響及於工廠全體的作業。

專從技術的見地着想，則使用原料，自以含硫愈多及燃燒性狀良好（如不爆裂不熔融）者為得策，但有時因經濟上的條件，而不能不使用劣質原料時，則關於硫爐方面之設計與操作，當倍感困難，自應竭力設法補救之。

製造裝置所採之款式，應擇其能率高，需費少及適合於出品要求條件者，自不待言，但同時對於地方狀況及環境關係，亦不能不加以相當考慮焉。縱令採用同一種類的設備，往往因氣候寒暖之歧異，而產量及操作即不免有上下難易之不同。一般在熱帶地方建設之工廠，其附屬冷却裝置的容量，須特別加大，以便防止氧化

氣之過度損失。又寒冷地方的給水裝置，亦應特別設計，否則用水將於途中水結，致令工作爲之而失效。故技術家除善用其個人所具之學識與經驗，以妥行設計外，尤當參酌各地方特殊情形，以作最後的決定，應可免閉門造車及扞格難行之弊。

第二節 工廠佈置一般原則

廠中設置之焚礦爐，爲裝裝礦卸灰等工作利便上起見，一般以就地面建築爲原則。規模較大之工廠，原料灰燼等之出入，以利用車運爲省費，故有將礦爐下部的卸灰口，伸築在地下坑道中者（參照³¹圖）。由鑛山運來之鑛石，大塊者雖可暫時堆在露天之下，但含銅或經毀碎之粉礦，則宜另開廠舍以保藏之，以免爲雨露侵凌而變質。貯礦處所，以接近礦爐側旁爲便利。普通鉛室工廠，其礦爐常脫離製酸部分之廠房而獨立，故應另建輕便上蓋以庇覆之。

在採用硝石鍋給硝方法之工廠，宜於爐列終端，聯築硝石爐（Nitre oven）一所，以便安設適當數目之硝石鍋（Nitre pot），供氧化氮發生之用。如採用硝酸給硝法，則或於廠內附設製造硝酸裝置，抑或直接自外購入硝酸以供用，須視實際情形而決定。設有亞莫尼亞接觸氧化器時，則宜將其閉藏於一所獨立小房之中，以免內部觸媒，受塵埃穢物等之侵害。

設在都市近旁之工廠，其所需動力，多直接仰賴於市街電力之供給，但爲作業安全計，仍應購置相當容量的發電機，以便遇必要時，得自行供電，繼續工作。鉛室工廠採用之原動機，在昔鉛室給水未改用水花以前，概行利用蒸汽機，因同時並可將低壓廢汽，供給鉛室方面之需要故也。

古老華塔底盤，須有出爐氣通道（Flue）頂面若干，并令後者依稍爲斜下的方向，而進入於塔之下旁。塔與鉛室的高度，宜配置適當，以便塔頂旁出來之氣體，能取上昇之趨勢，而入於鉛室側面近頂之處。

近代鉛室系中氣體之運行，概行藉助於運氣機之動作，而無復利用自然通風者矣。且多有設備二架運氣機者，其位置一前一後，兩方合同動作，以利系中通風狀

况之調整。

在熱帶地方建設工廠，對於驟雨暴風及炎熱等防禦設備上，須特別注意，尤其是對於有洪水氾濫的地區，其設計要格外周全。一般在暑熱地帶築造鉛室，較之在寒冷地域者，其容量須稍留餘裕，俾利作業之進行。

第三節 鉛室設計的參考資料

1. 鉛板鉛料的使用量

各款鉛室構造上使用之鉛料，即就彼此同種產酸能力以行比較，其分量亦往往因裝置款式之歧異，及採用鉛板之厚薄而區區不一，但大體上仍有相當的標準，為吾人不可不知者。茲為比較利便起見，特將各方面發表鉛室築造時需用鉛料的數值，概換算成對日產100 kg 50°Be 硫酸而言的重量，以資參考。

據 Meyer 氏調查，舊式長方形鉛室，每出產 100 kg 50°Be 硫酸的裝置，其構造約需鉛料 722 kg，至切線式圓筒形鉛室，依同一計算，僅需 396 kg 云。Petersen 氏則謂每日出產 100 kg 製品的鉛室，需用鉛板約 500 kg，Larison 擴充鉛室需要鉛板較少，約 306 Kg 云。又據 Truchot 氏⁽¹⁷⁶⁾調查各種鉛室需要鉛板重量，普通形狀者約 450-600 Kg，此外如之 Moritz, Mills-Packard, Gaillard 等改良鉛室，則僅需 300 Kg 云。梧州硫酸廠採用之 Moritz 鉛室，合濃酸裝置部分之鉛喉等計算，全廠共用鉛料 90,000 Kg，照日產 16,000 Kg 50°Be 酸平均，每 100 Kg 製品，實與 560 Kg 鉛料相當。

鉛板損傷程度之大小，與反應溫度之高低及硝石用量之多寡成比例，既如前述。一般受害最烈之處，為鉛室四周浸入底盤酸液之下緣，及其他與木柱接觸而散熱較難之部分。又當兩間鉛室相並建築時，則兩鄰接面上之鉛板，因空氣流通，不若其他部分之容易，故毀壞較速。此外與混合氣體出入口相向之鉛板，及室頂一帶，亦為易受損害之處。至於鉛室下底之酸盤，在一般正規狀態的作業時，其受害反比其他部分為輕微。

2. 鉛室能率與其壽命之關係

(176) P. Truchot, Chim. et Ind., 1922, P.289-295,

Nemes 氏⁽⁷⁷⁾ 研究鉛室壽命與產酸能率，硝石消耗數量間的關係，獲悉其壽命常隨能率及硝量之增進而短縮，茲將其結果摘錄如次表：

工廠所在地	鉛室能率(Kg/m ³)	硝石消耗量(%)	鉛室壽命(年)
Brussel	3.2-3.85	0.488-0.538	18-20
Rheinland	3.75	0.43	20
France	6.0	0.85	15-17
Austria	9.5	2.48	8-10

Petersen 氏謂鉛室能率在 2.5-3Kg/m³ 時，其壽命可延長至30年之久，但能率若增加至8Kg/m³時，則鉛室保存期間不過10年左右云。綜合各方面報告，鉛室壽命在普通業操 (4-6Kg/m³) 時，第一室約可維持10年之久，第二室以次壽命較長，大約均在20年前後。

3. 鉛室系合理的操業程度

關於鉛室系的操業，如何始可稱為合理的 (Rational) 一問題，諸家意見頗有出入。其中 Petersen 氏謂鉛室能率，以在 8-10Kg/m³ 為適合，此際之硝酸消費率，當不出 0.7% 以上云。Hartmann 氏則謂能力在 12Kg 以上時，裝置之破損多而修繕之費用大，結果反不如 7Kg 左右的操業為經濟云。Hasenclever 氏以 6.5-7.5Kg 之操業為最合理，過此則修理頻繁得不償失云。茲將各款鉛室合理的操業程度，列表比較如次：

鉛室種類	裝置數	每系容積(m ³)	能率(Kg/m ³)	硝酸消費(%)	第1室溫(°C)	第1室高(m)	高/潤
Meyer 式	5	1920	8.7	0.786	76.6	10.28	2.179
Moritz 式	5	4864	7.15	0.475	80.5	12.55	1.818
新Oblong 式	12	3200	6.47	0.645	79.7	10.7	1.605
Gilchrist 式	6	8293	7.88	0.767	112.0	10.9	1.01

(177) A. Nemes, Zeits. a. gew. Chem, 1911, P. 387-392.

4. 硫酸製造用動力分配表

鉛室硫酸製造用動力，其數值因測定者而不同，Luty氏謂每 100 Kg 50°Be' 硫酸，在採用人工燒礦爐時，約需電力0.36 K.W.H.云。Petersen 氏比較鉛室與塔式兩方所需之動力，前者對每 100 Kg 50°Be' 酸需 0.618 K.W.H.，而後者則需 1.54 K.W.H. 之多云。

Meyer 氏調查一月產 473300 Kg 50°Be' 酸的切線式鉛室系，共用電力 5366 K.W.H. 其中各部電力的分佈，大致如次表：

項 目	電力(K.W.H.)	分配率(%)	100 Kg 50°Be' 酸所 要電力(K.W.H.)
原料及燒礦運搬	38	0.7	0.01
機械焚礦爐	468	8.9	0.10
運氣機	434	8.1	0.09
鉛室給水	123	2.3	0.03
冷却用水	484	9.0	0.10
送酸用壓榨空氣	3819	71.0	0.81
合 計	5366	100.0	2.14

5. 製造裝置建設費

鉛室系建設費用，除直接受物價漲落及勞賃貴錢的影響，因時因地而不一致外，又每依裝置產酸容量的大小而有多少之伸縮，故不易獲得一定的標準。據 Lunge 氏調查歐戰前每日出產 20 噸 50°Be' 酸鉛室工廠，全部建設費用，約需英金 14,500 鎊，戰後物價騰貴，1921 年之交，同一產量的工廠，需費至 40,000 鎊之鉅，且未計入蒸汽發生裝置在內。但二年後之 1923 年夏間，因工料跌落的影响，建設費既減至 25,000 鎊左右云。

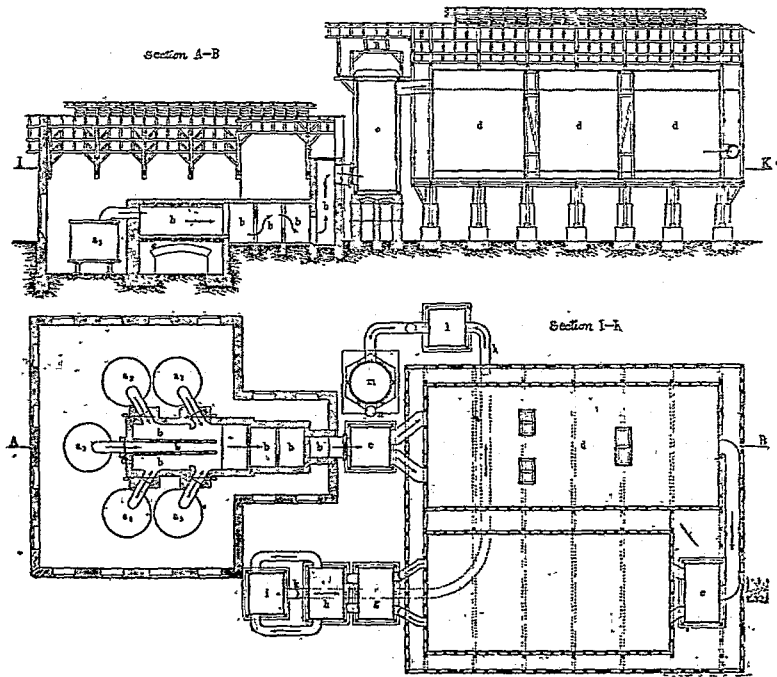
第四節 鉛室工廠的配置圖例

鉛室硫酸工廠中，各種設備之佈置，本無一定之成規，加以地勢上之關係，及經營者之意思，即在同一產量，及同種款式之裝置，亦往往因人而異其方針。以下

試舉出二三近代鉛室工廠的佈置圖例，并附加說明，以備設計者之參考：

1. Niedenfuhr 氏室塔混合裝置

Niedenfuhr 氏附設棚段塔於鉛室系中，全體佈置如第 143 圖所示。上方係沿 ΔB 線之垂直方向的縱剖面，下方為沿 $I K$ 線之水平方向的橫剖面。晝夜 24 小時內焙燒硫鐵礦 (48—50% S) 20 噸，計可製出硫酸 (換算為 100% H_2SO_4) 20 噸。圖中 a_1 — a_5 為五基 Herreshoff 式機械爐，由此發出之爐氣，經 b , b 等除塵裝置後，乃順次通過古老華塔 c ，第一鉛室 d ，第一棚段塔 e (內分 10 層棚段，各段相距 30 cm，每段由 28 個耐酸板組成)，第二鉛室 f ，第二塔 g (10 段，每段 24 板)，第三塔 h (12 段，每段 24 板)，第四塔 i (16 段，每段 20 板)，長管 k 及兩基解路撒塔 l 等



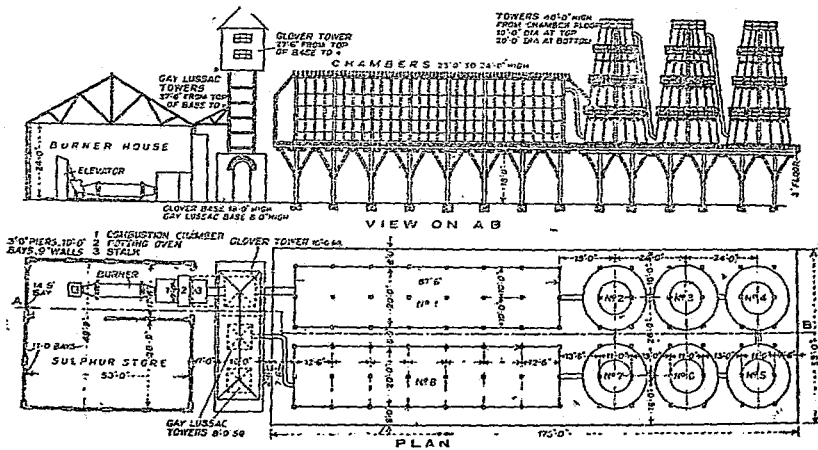
第 143 圖

裝置。此外又有硬鉛製運氣機安設在 1 m 二塔的中間。各部分生成硫酸的數量，
 據 Niedenfuhr 氏計算，大致如下表所示：-

裝置	容 量	能率 (Kg/m ³)	產量 (100% H ₂ SO ₄) Kg
鉛室 d	1819 cub. m.	4	7276
棚段塔 e	280 plates	12.5	3500
鉛室 f	1516 cub. m.	2	3032
棚段塔 g	240 plates	8	1920
棚段塔 h	288 plates	4.5	1296
棚段塔 i	320 plates	2	640
古老華塔及 解路撒塔	—	—	2336
			合計 20000

2. Mills-Packard 鉛室系的配置法

第 144 圖為 Mills-Packard 式鉛室與普通長方形鉛室的混合裝置之正面與平面



第 144 圖

]，係由下列各部分組成：(1)橫臥式迴轉焚硫爐 (Newtons-type) 一基，(2)附屬硝石爐及煙道，(3) 古老華塔一基，(4) 長方形鉛室二間，Mills—Packard 鉛室六間，(5) 解路撒塔二基，(6) Kestner 式硬鉛製運氣機連電動機(安設於解路撒塔的中間)。

• 其中長方形鉛室容積共 82950 ($= 40250 + 42700$) cub. ft. Mills—Packard 鉛室容積共 43980 ($= 6 \times 7330$) cub. ft. 全部總共 126930 cub. ft. 每日焚燒硫黃 8 噸，出產酸量，換算為 100% H_2SO_4 約 20 噸云。

3. Moritz—Nerve 式鉛室系的配列

第 145 圖下方所表示者為全部裝置的平面圖，中央為製酸部的正面圖，上方為濃酸部的正面圖。內部裝置計有(1) Bracq—Moritz 式 8 噸機械爐一座，(2) 濃酸道 (Concentration canal) 連古老華塔(徑 2.5m，高 11m) 一基，(3) Moritz 鉛室(5×12 15m) 一間，(4) 反應塔(5×2.5×10m) 二基，(5) 解路撒塔(徑 1.8m，高 14m)，(6) 鑄鐵製運氣機(位置介在除塵室與濃酸道中間)及硬鉛製運氣機(位置在第二反應塔與解路撒塔中間)各一具。晝夜 24 小時內焙燒 8—10 噸之粉礦(45—48% S)，連同四座階段式蒸餾濃酸裝置(Cascade system，全部共 144 個蒸餾鍋)計可製出 66°Be' 硫酸 10 噸云。

第四編

接觸式硫酸製造法

第一章 總論

本法係將焚燬（或硫）爐燒成氣體，在適宜狀態（純度濃度溫度等）下，通過一種特殊物質（觸媒，Catalyser），使其中 SO_2 與 氣互相化合，成為三氧化硫（ SO_3 ），然後用濃硫酸（98%）吸收之，以製造種種濃度的強力硫酸者也。

用鉛室法造成之酸，無論如何濃縮，其酸度至高不能超過 98% H_2SO_4 以上，如採用本編所述之接觸製法，則因最初造成者，係氣狀之三氧化硫，此際若能使用淨水或稀硫酸為吸收劑，在理想上本可製得種種濃度不同的硫酸，但實際為圖吸收作用的完全起見，僅限於採用 98% 的濃硫酸為吸收劑，故直接用接觸法製成者，通例均為 98% 以上之濃強（或發烟）硫酸，此與鉛室法製成酸濃度之常在 98% 以下者，彼此適成一反例也。

近代接觸式製酸工廠，多以製造發烟硫酸或強力硫酸為任務，至若肥料製造及其他工業上需要之硫酸，則仍以採用鉛室法製成品為便利。較近接觸方法之成功，實因人造色素（Artificial dyestuffs）工業之發達，發烟硫酸之需要急劇增加所促成。自接觸製酸方法獲得實際的經營價值後，舊式發烟硫酸製造法，即日趨衰落，而卒歸於自然之淘汰。茲為講解利便上起見，先將接觸法未實行以前，發烟硫酸的供給狀況，畧為說述，以明統系。

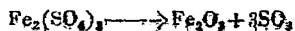
第一節 接觸法未實行以前舊式發烟硫酸製造法

發烟硫酸之製造，起源甚古，實為各種硫酸中發見之最早者。在西曆1750年代，其製造既盛行於歐陸各國，就中尤以 Saxony 國之 Norlhausen 一處為最興盛，

故當時有 Nordhausen Vitriol 之名稱。其後因種種理由，各製造廠之收支，不能相償，以致相率停業，僅餘 Bohemia 地方之 John David Stark 公司，獲得專利權，仍繼續其原有之業務而已。

查當日 Stark 公司製造發烟硫酸，係使用含有黃鐵礦之石板岩為原料，此法自十六世紀初期以來，即既在 Bohemia 地方開始採用。嗣遭三十年戰爭之厄運而停頓，卒輾轉流傳於 Nordhausen 地方而稱盛。迨至十八世紀末期，又復歸于 Bohemia 地方而開始大規模的製造焉。前述之石板岩，其中黃鐵礦之含量，至不一定，通常約在 1—31% 之間，製造發烟硫酸時，宜擇其含量較富者；毀碎後，堆置于露天所在，經過二三年後，黃鐵礦漸次風化，變成可溶性之硫酸亞鐵 (FeSO_4) 及硫酸鐵 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]。以水浸漬成為 $15^\circ-23^\circ \text{Be}$ 之褐色溶液，移置木箱中，使其繼續氧化及自然蒸發，容為濃厚後，乃取而加熱蒸發，至成濃稠狀液體為止。傾注攤布于棚板上，即固化而成粗製之硫酸鐵。嗣煨燒之，去淨其中所含之結晶水，並令硫酸亞鐵概行氧化成黃赤色之硫酸鐵，然後將所得塊狀物擊碎，盛入耐火粘土瓶中，置爐內加熱以行乾溜工作，發生之三氧化硫，以水或稀硫酸吸收之，至成發烟硫酸為止。通常在同一爐內，安設數多之粘土瓶，其中熱度調節及乾溜操作等，均須賴特殊的技術與經驗為指導。用此法由 6—10 ton 之原料，約可得 1 ton 之發烟硫酸鐵，自此可造成 40—50% 之發烟硫酸。土瓶內剩下 30% 之 Fe_2O_3 ，毀碎後，混入食鹽，加熱至適宜溫度，即生成種種之色彩，可供繪具顏料及研磨之用。

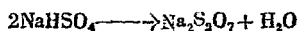
昔時製取發烟硫酸，除上述 Bohemia 地方所行方法以外，尚有其他種種之方法，其中有不用含硫之石板岩，而直接使用商品之硫酸鐵，或鉛鋅銅等硫酸鹽為原料者。但此等鹽類之分解溫度較高，生成之 SO_2 ，不免因是而起分解作用，復變為 SO_2 與 H_2 氣，致令收率降低，製品不純。就中惟硫酸鐵一物，分解最易，在赤熱溫度下，既起如次式所示之分解作用：



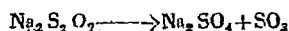
欲使此作用充分進行，則應注意各個分解裝置，均熱至適宜溫度乃為功，但此

事在實地操作上，頗有不易為力之處。因爐中溫度往往有失之過高或過低之弊，殊難望其均一整齊，而且最初生成之 SO_2 ，因觸于過熱部分，而起分解者，亦在所不免。故 SO_2 之損失，雖在最良狀況之下，亦不下 30% 之多，若使用較大裝置，則生成之 SO_2 ，或至全歸損失，亦未可知。Bohemia 地方之所以使用多數小型土瓶者，未始非鑒于此種弊害而然也。其後有 Schubert 氏者，起而改良其方法，在減壓下，施行乾溜，一方便硫酸鈣之分解作用，易于進行，他方並使生成之 SO_2 ，迅速離開反應範圍之外，導經白金海棉上面，依其接觸作用，使既分解之 SO_2 ，再復變為 SO_3 ，此種操作，實可謂兼新舊二法的精神而有之者也。

此外又有利用焦性硫酸鹽 (Pyrosulphates) 為原料者，例如將製造硝酸時，副產之酸性硫酸鈉灼熱之，則失去水分，而生焦性硫酸鈉：



將此生成物，再以高溫度強熱之，則起分解作用，而發生三氧化硫，並剩下中性硫酸鈉：



此際剩存之硫酸鈉，可復加入硫酸，製成酸性硫酸鈉後，而反覆使用焉。又硫酸于加熱之焦性硫酸鹽，亦發生 SO_2 如次：



此外製造發烟硫酸方法，尚有種種，但自接觸法發明以後，概既絕跡無存矣。

在昔發烟硫酸之用途，僅限于人造藍色素溶解的一方面，因需要未廣，故即以上述不經濟的方法，製造供給，亦不致感受多大之痛苦。自製造工業發達後，如石油之精製，及各種人造色素之合成，需用發烟硫酸之數量，日漸增多，因而其製造方法之改善，遂成為不可避免的事勢焉。

第二節 接觸式製法發展之經過

接觸法在實地上之應用，雖僅為三十年前之事，但其製造原理之研究，則早已於

前世紀初葉，為學者間所注目。最初發見接觸現象而加以研究者，厥推 Sir Hamp-ley 氏。1817年 Davy 氏令 CO , C_2H_2 , C_2N 等與空氣或 氣之混合氣體，通過灼熱之白金線上時，見其有惹起化合作用，而發生燃燒現象之事。繼 Davy 氏之後，而從事於白金接觸作用的研究者，代有其人，惟最先將其應用於硫酸製造方面者，當以英國 Bristol 地方之製醋家 Philip 氏為嚆矢。Philip 氏于 1831 年 3 月 1 日，向英國政府提出其個人之考案，卒獲得 1090 號之專利權。其法係將二氧化硫與空氣之混合氣體，送入盛有白金粉末的灼熱陶器管中，使之直接化合，而生三 化硫。Philip 氏並謂此種方法實行後，可以免除從來採用鉛室硝石等物之煩難云。自是以後，關於此種製酸方法之考案，層見叠出，第考其目的，大抵皆在于鉛室製酸方法之改良，及硝石消耗數量之節約而已。因當時發烟硫酸之用途，尙未擴展，一般製酸業者，均以強力硫酸，為其製品的最終目標，故鮮有顧及發烟硫酸之供給問題如何者。

自 1872 年 Alizarin 合成法成功後，色素製造上需要之發烟硫酸，遂日漸增加，至是而業界方面，咸感覺 Stark 公司採用方法之過於浪費，而思有以改良更張之，同時接觸製造方法之出現，乃大為世人所期待。1875 年 10 月 Clemens Winkler 氏發表其關於接觸式製造硫酸的考案，其結論並謂 Stark 公司方法，在不久的將來，定當為人所屏棄云。在此時代復有 Squire and Messel 二氏在倫敦附近 Silver Town 之 Firma Clapm. n Messel 工廠，採用白金接觸方法，以試製硫酸。

Winkler 氏于 1876 年在 Freiburg 地方 Mulden 製鍊所及 Rhenania Stolberg 二處建設之裝置，試驗結果，對於三氧化硫之製造，不甚適宜，乃于 1881 年從新改建一新式工廠，特別注意于鑼塵清除的操作。當時 Winkler 氏使用 7—7.5% SO_2 爐氣，初次變化率為 50%，經過鉛室後，再導往第二接觸體，結局乃獲得 97% 左右之收成。1889 年改用 6% SO_2 爐氣為原料，并加入較多分量之氧於其中，如是則僅通過白金接觸劑一次，亦可望達到 85—90% 之變化率云。

在 1880 年 100 Kg 硫酸之市價， $\text{66}^\circ\text{Be}$ 者值 5.5 MK, 104% 者值 20 MK，含 50% SO_3 之 Stark 公司出品，則值 70 MK。但 Jacob 氏在 Kreuznach 地方採用 Wink-

ler 法，製出之 43% SO_3 發烟硫酸，每 100kg 之成本僅 18,8 MK，即一般市面之售價，亦不過 37 MK 而已云。

德國馬獅子公司 (Badische Anilin und Soda Fabrik am Rhein) 先後于 1875 及 1887 兩年，採用 Winkler 及 Schröder-Hänisch 二法，從事於發烟硫酸之製造。至硫欒鐵溶成氣體之應用，則自 1881 年以降，既開始作大規模的試驗，經該廠技師 Rudolf Knietsch and Jacobsen 二氏苦心慘澹的結果，卒獲最後之成功。1889—1890 年之交，既實行產出發烟硫酸，供用為 Phthal 酸製造上之原料云。

自時厥後，接觸法之研究，益見盛行，惟均秘密其事，從不肯輕露端倪於外人，且其考案復經各國政府核准專利，其權利絕不容他家之侵害。其間亦有因彼此權利上之衝突，而惹起意外糾紛者，如馬獅子與 Tentelew 兩公司間之訴訟，即其一例。接觸法在工業上的成功，為前世紀末年以來之事，其後迭經學理上的開發，及實際上的經驗，方法益趨完善，所出發烟硫酸，為近代人造色素，人造絹絲，賽璐珞，爆藥等製造材料供給上的一大源泉，而尤以前此歐戰時代斯業之發展為最顯著。

各種接觸方法，除各自有其獨特不同的接觸劑外，即其裝置構造與操作手續，亦彼此大相懸殊。接觸劑以前雖間有一二利用氧化鐵者，但一般則以採用白金為原則。近此數年，鉍化合物之接觸作用，漸被世人所認識，且因其不受砒質等不純物之毒害，而化收成率，亦頗有可觀，故各國新設工廠，乃漸有採用此種鉍接觸劑，以代替從來之白金觸媒者矣。茲將近代工業上採用之各種接觸方法的名稱，觸媒，及其專利權(在德國請求者)成立時期，列表如次：

公 司 名	專利成立期	考 案 者	觸 媒
Farbwerke Höchst (M. L. B.)	1898-1-6	Dr. C. Krnus	白 金
Badische (B. A. S. F.)	1898-6-3	Dr. R. Knietsch	白 金

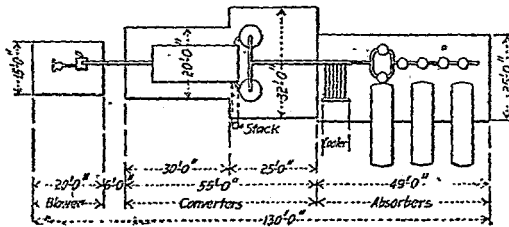
Mannheim (Verejns Chem. F.)	1898-7-31	A. Clemm Dr. Hasenaoh	氧化鐵 及白金
Grillo-Schroeder	1895-5-17	Dr. Schroeder	白金
Tentelew (Chem. Fabrik.)	1904	Dr. G. Eschellmann	白金
Davison Chem. Co.	1926	Silica Gel Corp.	白金
Monsantò Chem. Works	1925-1926	A. O. Jaeger Dr. J. Bertsch	氯化物

第三節 接觸式製酸方法之概要

接觸式製酸方法，依其製造工程演進之次序，大致可分為下記之三個階段，以說述之：

(a) 二氧化硫混合氣體之發生 由含硫原料（如硫黃硫鐵礦之類）製造二氧化硫的方法，既見本書第一編所述。單就二氧化硫成分供給上着想，則鉛室法與接觸法兩者要求之條件，雖無顯著之差異，但通常後者為節省氣體精製費用暨減少操作困難起見，一般以採用良質之含硫原料為得策。至一般冶金工廠發出之稀薄含硫煙，因實際上種種障礙，至今尚鮮有單獨利用為接觸法製酸原料者。

(b) 三氧化硫之製造 利用特種觸媒的作用，令混合氣體中之 SO_2 ，再次氧化成 SO_3 ，以利次段的吸收操作，是為本法唯一重要的階段，其關係恰如鉛室反應之在鉛室製酸法中所佔的地位焉。



第 146 圖

(c) 三氧化硫之吸收 以適當濃度之硫酸，吸收混合氣體中生成之三氧化硫，至成

爲所要濃度的製品爲止。

製造裝置雖隨方法及容量而歧異，但全體配列，大畧可以第 146 圖表出之。本圖尺寸，係對日產 100 % 硫酸 31400 Kg 的容量而言者。含有 SO_2 之高熱爐氣，在未入接觸器 (Converter) 之前，須預先將其中夾雜物質除淨 (Purification of Gas)，並調整至適宜溫度乃爲功。氣體精製手續，亦有種種不同的方式，語其大要，則先將爐氣冷凍，以除去其中之礦塵水汽 SO_3 等不純物，次更依濾別法，去淨其浮遊之酸霧 (Acid Mist) 及砒化合物等。既畢乃導經熱交換器 (Heat Exchanger)，將氣體溫度提昇至 400° 前後，乃送經接觸器，以行氧化作用。由此出來之氣體，溫度太高 (350°)，不利於次一段的吸收操作，故宜設法將其冷卻至 40° 左右之溫度後，方可導往塔(或槽)狀的吸收器 (Absorber)，用 98.3% 濃硫酸處理之，以吸奪其中所含之三氧化硫。殘餘之氣體，大部係由氮氧二氣所構成，如遇工作失調，氧化或吸收作用不完全時，則或含有 SO_2 及 SO_3 等微量，亦屬意中之事，故宜導經烟通，以放散於天空中焉。

第二章 接觸製酸法理論

接觸製酸方法之成功，雖未甚久，但因其基礎，係完全建立在理論上面，故除觸媒質 (Catalyser) 本身之機構，尙未充分明瞭外，至關於 SO_2 之氧化，及 SO_3 之吸收過程，則既爲各專家闡發詳盡，研究靡遺。近代接觸式工廠之作業，吾人直可從純理的見地，依反應溫度或氣流速率等之調整 (Regulation)，以達到適宜操縱的目的，此與前編所述鉛室製酸方法之專以經驗作南針，及其反應理論，至今尙聚訟紛紛，莫衷一是者，其顯晦程度固不可以同日而語也。茲將接觸製酸法理論，摘述其大要於次：

第一節 接觸氧化的一般原則

二氧化硫與氧氣化合而成三氧化硫的反應，若依質量作用的定律 (Law of Mass Action) 以表示時，則爲：

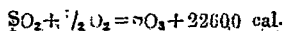


式中 K 爲平衡恆數 (Equilibrium Constant)，因溫度之高低而異其值，括弧內之數值，則表示各成分氣體的濃度。如將上式器事變更，即得：

$$\frac{(\text{SO}_3)^2}{(\text{SO}_2)^2} = K (\text{O}_2), \quad \text{或} \quad \frac{(\text{SO}_3)}{(\text{SO}_2)} = \sqrt{K (\text{O}_2)}$$

依上式可見反應收成率，係與氧氣之濃度成比例。又當反應由左向右進行時，混合氣體的容積，有漸次縮小的趨勢，從此得知增加氣體之壓力，可促氧化反應之進行。

又上記化學變化，係一種發熱反應 (Exothermic reaction)，據 Berthelot 氏測定，1 mol 之 SO_2 與 $\frac{1}{2}$ mol 之氧化合，成爲 1 mol 之 SO_3 時，常伴生 22600 cal 的熱量：



理論上發熱化學反應，其變化以溫度愈低為愈近完全，但事實乃與此相反，在常溫時之反應，極形緩慢，其變化殆未由認識，以此如欲達到反應平衡的狀態，勢非經過異常悠久的時間不為功。

據 Mellor (79) 氏的研究，一般化學反應速度，係與化合力成正比而與化合抵抗成反比，以式示之則如次：

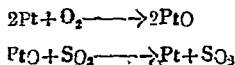
$$\frac{dx}{dt} = \frac{E}{R} = \frac{\text{化合力 有效的能}}{\text{化合抵抗}} \quad (\text{反應速度})$$

式中 E 可自遊離能 (Free energy) 在瞬間內所起之變化計算而得，R 則常隨溫度之下降而增加，至 0°C 而成極大。反應到此，既轉入於中止的狀態，而各項接觸物質之應用，其目的即專在此種化合抵抗之除去云 (79)。

依 Kuetsch 氏的研究，則當白金存在時，在 200° 以下之溫度，其反應尚屬遲緩，自此以上，作用乃漸趨迅速，迨至 400—430°，反應幾近完全 (98—99% 變化率)，逾此限度，則逆反應出現，變化率漸次下降，至 900—1000° 之溫度而完全停止。

化學平衡與觸媒的種類無關，故對白金所測定的數值，並得應用於其他之觸媒，但反應速度，則隨觸媒的種類而有差異，即達到平衡狀態之溫度，亦彼此各有不同。

Engler 及 Wehler 二氏，曾提出一種關於白金接觸作用之假說。其說以 PtO—物為氧化作用之媒介，在溫度 130° 時，其作用既開始，200° 後漸次增大，至 400° 而最劇烈：



(178) J.W. Mellor, *Chemical Statics and Dynamics*, 1924, p. 406.

(179) J. R. Partington, *Chemical Thermodynamics*, 1924, p. 115.

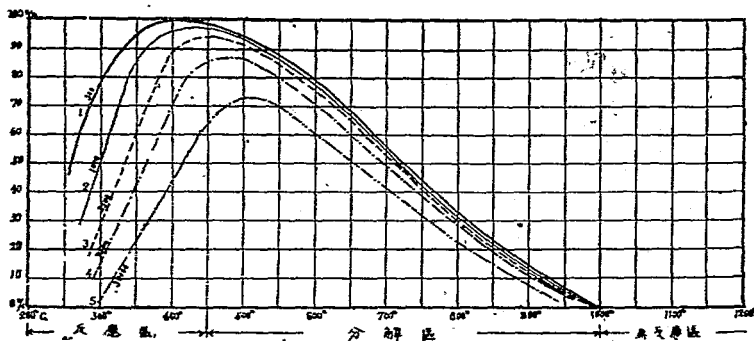
在此反應中，白金接觸劑，其成分終始於 Pt, PtO, PtO₂ 三者之間，以達其運搬氧氣，及促進 化之目的，所可異者，則通常之氧化鉑，並未見其具有此種作用耳。

對於三氧化硫生成之接觸劑，除上舉白金一物外，尚有多種。例如鐵，鉻，鎳，錳，鈾，鈿，銅等金屬氧化物，或其硫酸鹽，對於 $S_2 + O \rightarrow SO_3$ 之化學反應，均顯示相當的接觸效能，就中尤以氧化鐵 (Fe₂O₃) 及氧化鉍二者，業經應用於實地製造，而顯示充分的成績矣。

第二節 二氧化硫變化率

1. Knietzsch 氏實驗 (18)

實驗裝置，係於陶器管後半部填充白金石棉 (5-10%Pt)，其前半部空位，在使反應氣體得保持其所要溫度。使用白金量為 0.5g, SO₂ 則預先與氧氣或空氣混合成一定比例，以種速度通過上述之白金觸媒。反應後之氣體，可依分析方法，以決定 SO₂ 的變化率。Knietzsch 氏就前記裝置，以研究溫度及氣流速度等，對於二氧



第 147 圖

硫變化率的影响，並將所得結果，作成種種的曲線，第 147 圖所表示者，即其一

(18) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 1231.

例。圖中 1—5 曲線，係使用焚燒爐氣體(7%SO₂+10%O₂+83%N₂)時的變化率，每分鐘氣流速度，為 300, 1000, 2500, 7500, 30000cc (即對一定量的 SO₂，而減少白金用量之意)•反應自 200°開始，至 400—430°附近，而完全變化(98—99%)，自此以上，則反應漸減，700—750°時，變化率既減至 60%左右，至 900—1000°而變化遂成爲零。其後 Knietsch 氏復就氮氣，二氧化碳，水蒸氣等稀釋作用，及加壓減壓等種種影响，加以詳細的研究，因其過於繁冗，姑從畧焉。

2. Neumann 氏研究⁽¹⁸¹⁾

近年 Neumann, Panzer, Gobel 諸氏曾就各種觸媒，而試驗比較其對 SO₂ 的變化率，使用氣體成分爲 7%SO₂+19.53%O₂+73.47%N₂。就中用 0.5 g 白金(白金石棉)所得的結果，與 Knietsch 值不相上下：

溫度 (°C)	SO ₂ 變化率 (%)		Knietsch 氏 SO ₂ 變化率 (%)
	150cc/min	300cc/min	
375	97.0	97.2	—
400	99.0	98.7	99.0
425	99.5	99.7	—
450	99.0	99.2	98.8

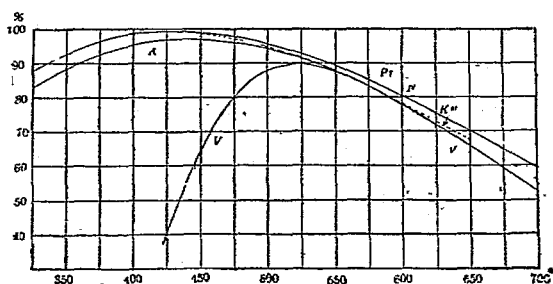
茲再將其他觸媒對上記同種氣體(以 150cc/min. 速度通過)的最適溫度 (Optimum temperature), 最高變化率, 及其對於理論數的比值, 摘錄如次：

觸 媒	層厚 (Cm)	重量 (g)	最適溫度 (°C)	變化率 (%)	對理論數 (%)
Ag ₂ VO ₄	20	2.4	465	97.0	98.5
V ₂ O ₅	—	—	500	92.8	95.0

(181) B. Neumann, Z. Elek Chem, 1928 p. 696, 734; 1929, p. 42.

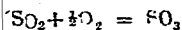
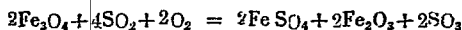
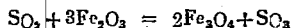
$V_2O_5 + SnO_2(1=1)$	—	—	475	95.5	97.4
Fe_2O_3	12	27.5	62.5	69.5	91.1
WO_3	20	12.5	670	67.5	94.0

第148圖表示各種觸媒對 SO_2 的變化率，就中除點線係Knietzsch氏試驗所得數值外，其餘皆表示Neumann氏所得值。圖中Pt表白金觸媒，A表 Ag_3VO_4 觸媒，V表 V_2O_5 觸媒的變化率。

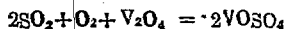
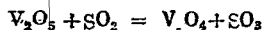
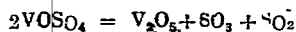


第148圖

Neumann氏以白金之接觸作用，全在於其吸着現象，至其他觸媒的觸媒，其主要作用，乃在於中間氧化物之生成，而同時復具備吸着效能者也。就中 Fe_2O_3 一物，在反應時發生原子價(Valency)的變化，主要作用，大致如次列各式所示：



又褐色的銻接觸劑，在反應中順次變為綠褐色物，此因其原子價起如 $V \rightarrow V^{iv}$ 之變化故也：



第三節 氧化鐵觸媒

Lunge 氏及其門下 Polli¹⁸², Reinhardt 諸人⁽¹⁸²⁾, 以種種溫度, 令 SO₂, O₂, N₂ 等混合氣體, 通過 Fe₂O₃ 或其混合物後, 而比較研究其氧化收成率, 結果獲悉 SO₂ 濃度在 2—12% 間變化時, 氧化鐵接觸作用, 不致受何影響, 但若超過 12% 以上時, 則因氧氣缺乏之故, 收成反為不佳。氧化鐵接觸效能, 與其表面構造等物理性狀有關, 一般以用洗滌氫氧化鐵製成者, 或硫鐵礦之燒渣為優良。氧化鐵之含有少量砒化合物者, 對於其接觸反應, 並無影響, 但砒量過多時, 則不免有害於接觸作用。又含銅 (CuO) 氧化鐵, 亦為良好的接觸劑。氧化鐵接觸反應, 由 400° 開始, 而以 625° 之溫度為最高, 變化率約達 70%, 自此或上或下, 其作用均有逐漸減少的趨勢云。

其後 Keppeler 氏⁽¹⁸³⁾ 根據種種實驗的結果, 斷定氧化鐵的接觸作用, 純基因於其表面吸着氣體的性能, 同時復證明其中所吸收之砒質, 大部分係以 As₂O₅ 的狀態而存在。同氏又謂氧化收成率, 與焚燒爐氣體的成分有關, 對成分一定的氣體, 其收率常隨溫度之上升而增進, 直至最適溫度附近為止。又反應最適溫度, 每隨 SO₂ 含量之減少而降下, 但收率則反取上升之傾向云。

混合氣體	O ₂ (%)	10.0	14.6	18.0	——	——
	SO ₂ (%)	7.0	4.0	2.0	2	——
最適溫度	(°C)	665	650	628	620	620
收成率	(%)	53.2	65.0	72.8	73.5	75

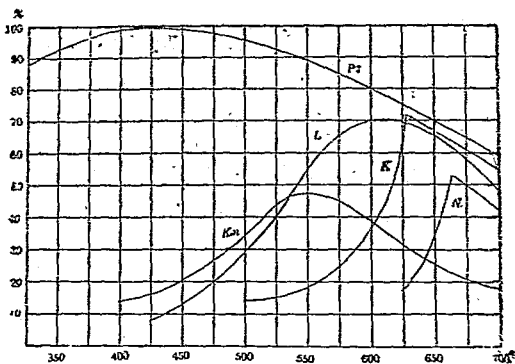
第 149 圖各曲線, 表示氧化鐵接觸收成率, 隨溫度而變化的情狀。其中除 Pt—線係白金觸媒收成率外, 其餘皆係對氧化鐵所測定的數值。其中 Ku 為 Knietseh 氏測定值, L 為 Lunge 值, N 為 Neumann 值, K 為 Keppeler 值。圖中各線所以參差不一者, 殆因實驗時彼此採用之條件不同所至耳。

(182) Funge, Zeits. angew. Chem, 1902, p. 1105; 1904, p. 1041.

(183) G. Keppeler, Zeits. angew. Chem, 1908, p. 532, 577.

第四節 鈦觸媒

Holmes 及 Elder 二氏
(184) 用 7% SO_2 混合氣體，在
種種溫度下，通過含鈦化合
物之觸媒，以測定計算其中
 SO_2 變化率，結果如次：



第 140 圖

觸媒號數	觸媒中金屬 (Promotor)	觸媒本體 (Carrier)	變化率(%)	觸媒中V(g)
1	Fe, V, K, Na	$\text{Si O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	93	0.005
2	Fe, V, K, Na	同上	96.5	0.014
3	Fe, V, K	同上	95.5	0.012
4	Cu, Ca, Ni, Fe, V, K, Na	同上	93.5	0.008
5	Cu, K, Na, V	同上	83	0.010
6	Cr, K, Na, V	Celite + $\text{Si O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	75	0.028
7	K, Na, V	$\text{Si O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	95	0.006
8	Al, K, Na, V	同上	75	0.003
9	Fe, Na, W	同上	50	0
10	K, U, V	同上	66	11%
11	Pt in silica gel	—	96	0
12	Ca, K, Na, V	$\text{Si O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	98	0.009

(184) H. Holmes and A. L. Elder, Ind Eng. Chem., 1931, p. 471.

觀上表可知以 Ca 爲助觸媒 (Promotor) 時，其成績最有可觀。其後 Scott 及 Layfield (185) 二氏，復施行同樣的實驗，獲悉以 Ba 爲助觸媒時，較之用 Ca 者爲更有效力，在溫度 450° 時，SO₂ 變化率，約可達 98.8% 之高云。

助觸媒	氣體流速(cc/min.)	溫度(°C)	變化率(%)
Ca	225	500	27.2
Ca	290	485	97.9
Ba	245	450	78.8
Ba	350	450	98.5

又在種種溫度，以每分鐘 455cc 的速度，令混合氣體通過以 Ba 爲助觸媒之鉍接觸劑上時，其中 SO₂ 變化率，大致如次表所示：

溫度(°C)	350	400	450	500	550	600
SO ₂ (%)	7.8	7.8	7.8	8.0	7.8	7.8
變化率(%)	84.0	98.0	98.0	97.4	96.8	95.6

第五節 接觸作用與砒害

砒對於接觸作用之影响，因觸媒種類而不同。近年 Neumann 及 Jüttner (186) 二氏研究砒對白金之毒害，其法於含有 9%Pt 之石棉中，混加 10%As(對白金計算)，在 300° 灼熱後，供用爲觸媒，所得結果如次表：

(185) W. W. Scott and B. B. Layfield, Ind. Eng. Chem., 1931, p. 617.

(186) H. Jüttner; Zeits. Elek. Chem., 1930, p. 87.

溫度(°C)	358	388	405	428	440	463	500	529	550	575	600
SO ₂ 變化率 (%)	Pt+As ₂ O ₅			16.9			61.6	70.4	80.3	82.3	78.5
	同上硝酸處理後			48.7	73.0	85.9		95.7	98.9		

觀上表可知溫度在 500 以下時，砒害甚為明顯，SO₂ 變化率以溫度在 575° 時之 82.3% 為最大，600° 以上因 As₂O₅ 具有揮發性質，故對接觸作用之毒害，並不如前之劇烈。含有砒之觸媒與硝酸共煮沸後，雖可恢復其一部分之活力 (activity)，但不能復回原有之狀態，此殆因觸媒之表面，既起不少之變化故也。

硒亦有害於白金之接觸作用，含有硒之白金觸媒，在 3.0°C 時之變化率，僅為 50%；500°C 時最高亦不過 85%。與硝酸共煮沸後，溫度 450°C 時，變化率約 94%，此因 Se 與 Pt 結合力較弱，故其影响亦屬僅微云。

欲試驗砒對氧化鐵觸媒的作用，可加砒酸於新鮮製成之氫氧化鐵洗滌 (Fe₂(SO₄)₃ + NH₄OH)，在 500°C 灼熱烘乾之，供用為接觸劑。茲將含 9% As 氧化鐵與單純氧化鐵的作用，比較對照如下：

溫度(°C)	552.5	560	575	600	625	647.5	675	700			
變化率 (%)	Fe ₂ O ₃ + As ₂ O ₅			32.0	75.5	77.5			61.4		
	Fe ₂ O ₃					38.6	69.5		61.0	55.3	

上記含 9% As 的氧化鐵，至高變化率為溫度 562°C 時之 78.5%，又含 11.2% As 者，最大變化率為 558°C 之 81%。

混加 10% As₂O₅ 於 V₂O₅，附着在浮石上，灼熱至 400° 後，供用為觸媒。其對

SO₂ 之變化率，最高為 514 °C 之 90.3 %，此與純 V₂O₅ 觸媒之最大變化率 (90% 在 512 °C)，不相上下。又鉬酸銅中含有 10 % As₂ O₅ 者，在 512 °C 時之變化率，約 90—91% 左右云。又混加 0.15g As₂ O₅ 於 15g 的 Ag₃ VO₄ 石棉(含 5 % Ag₃ VO₄) 中，灼熱 (300 °C) 後作為觸媒，以測其變化率，所得結果如下：

溫度 (°C)	375	395	425	448	450	498	500	518	550	560
SO ₂ 變化率 (%)	Ag ₃ VO ₄ +as ₂ o ₅		7.9	52.5		87.3		86.5		83.8
	Ag ₃ VO ₄		92.0	96.5	97.0		95.0		88.0	

由此可見溫度在 500 °C 以下時，砒對於混化合物的接觸作用有礙，但在高溫時，則影響甚微。

第三章 混合氣體精製法

(Purification of Sulphur dioxide gas)

第一節 概說

二氧化硫氣體之精製，實為接觸製酸法在實地成功上唯一的關鍵，至精製手續之繁簡，與其操作之程序，則隨原料氣體之性質，觸媒抵抗力之大小，以及製酸所採方法而不同。如使用純粹硫黃為原料，並以抵抗性較強之砒化合物為觸媒質時，則氣體之精製手續，當可完全省却，如近年美國 Chemical Construction Co. 建設之接觸式工廠，即其一例。在其他採用白金觸媒質的方法，則不論使用焚硫爐或焚礦爐氣體為原料，均須預先經過一度精製的手續，然後製酸工程方可望順利的進行。茲先將 Knietseh 氏關於焚礦爐氣體精製的過程，畧事紀述，以便認識其對於接觸製法的關係之重要。

Knietseh 氏經過多數實驗的結果，獲悉自焚礦爐發出之氣體，雖經過充分除塵手續，將其中礦塵清除淨盡，但當其通至觸媒時，不久仍令其失去接觸効用，卒無法達到順當經營的目的。其後經再三研究的結果，乃知其原因在於氣體中剩存之微量砒化物，對於接觸劑有莫大的害毒之故。如能將氣體中不純物全部除淨，製成 SO_2 與空氣之純粹混合物，以通過接觸劑時，當無上述弊害之發生。但事實上欲得純粹無垢之氣體，實屬至難之事，往往將爐氣經過種種清淨裝置，認為充分純粹後，但結果仍陷于同樣之弊端。究厥原因，不出下列各項：(1) 氣體中存在之霧狀硫酸，含有微量之砒，至難除去；(2) 氣體通過鐵管時，受外界空氣之冷卻作用，前述之霧狀硫酸，因而凝成酸液，作用于鐵管，生成輕氣與砒質化合，而變成不易清除之砒化氫；(3) 氣體中常含有少量之昇華硫黃，其中亦不免有砒質之存在。今欲對上述三種禍根，根本鏟除，則應首先混加適量之空氣，使其中存在之昇華硫黃，得以完全燃燒，同時並令酸分稀釋，不致再作用于鉄及鉛製之器具，嗣復用硫酸洗滌之，以冷卻凝聚其所含之酸霧，最後更經乾燥滷過等手續，以便達到完全精製之目的。

第二節 混合氣體中存在之不純物及其影響

送往白金接觸體之混合氣體，除溫度濃度二者，須各符所要條件外，尤應具備相當的純度（Purity），既如上述。其中存在之有害不純物，靡論其成因係機械的抑或為化學的，但須設法除淨，以免為害於裝置及觸媒體者則一。在接觸法發明初期，頗有慮混合氣體中之氮質，為有害於接觸作用者，但其後經過種種研究的結果，獲悉氮之存在，僅具稀釋混合氣體之作用，而對於接觸反應上，並未見有若何之影響。氮在混合氣體中，占居 $\frac{1}{5}$ 以上的容積（參照141,143各頁），於製造工程演進中，對冷卻加熱以及運行等操作上自不免多耗費用，驟觀似覺不利，但事實上比之自空中分取純粹氧氣，以焙燒硫黃或礦石時，仍較為經濟也。一般發爐爐氣體中所含不純物及其清除方法，既見第一編第六節所述，茲再將其中對於白金觸媒體及接觸裝置特別有害之物質，表明於次：

(1) 氣體中混在之微小鐵塵，有遮蔽觸媒表面，隔絕其與氣體的接觸機會，致令失却觸媒本來使命之虞。甚然者且漸次堆積於氣道喉管之內，致阻礙氣體之流通，而使其窒塞。

(2) 水分除使酸度稀釋外，且往往與氣體中存在之 SO_2 結合，遇冷凝成酸液，致腐蝕製造器具，故亦為有害之物質。

(3) 因原料過熱而昇華之硫黃，常在冷處凝成硫粉，日久淤積，亦有不少之弊端。

(4) 爐氣中生成之微量 SO_3 ，每與水汽結成酸霧，為蘊藏砒化合物及發生種種故障之根源。

(5) 砒，鎘，鉛，汞，銻，鉍，氟化銻等之存在，均為白金觸媒體所大忌，就中尤以砒之毒害為顯著。據Braidy氏調查，以硫酸鎂為基體（Carrier）之白金觸媒，因2% As之存在，其效率既由96%減為90%，若砒量增至25%時，則效率當更降為60%云，以此足徵砒害程度之劇烈。且一旦中毒，即無法令其恢復原有之狀態，除將其取出溶解，再行一度複製手續外，實無其他更妥善之辦法，有謂通氣或氯化

氫氣於加熱之觸媒，可將其所含砒質驅淨，但此際白金有變為氯化物，致一同揮發而損失之虞。

(6) 鉛水銀等能與白金作成合金，致使其變性，并失却原有接觸效用之虞。

(7) 又混合氣體中，往往有氯化氮之混在，當其遇水凝成硝酸時，亦有毀壞鐵質裝置之虞。

(8) 氯與氯化氫之存在，雖有害於接觸反應，但其作用係暫時的，與砒毒之為永久的，性質全不相同，故當觸媒中氯分一失其存在，則觸媒亦即隨之而恢復其本來的效能矣。

第三節 氣體精製的程序

在焚硫爐或焚硫爐燒成之氣體，當其被引出時，溫度常在 $450-500^{\circ}$ 左右，其中含有前述不純物之一部或全部。精製手續，雖因設計者的考案而不同，但一般則先由清除昇華硫黃着手，然後再按除塵冷卻及清除水分酸霧等次序行之。混合氣體中所含砒化合物，至難清除淨盡，故如欲維持白金接觸效用於比較長久的期間，則以自始即拒用含砒原料為得策。

1. 昇華硫黃之清除

當含硫原料焙燒之際，偶因空氣配布不均稱之故，致發出氣體中混有未燃硫氣時，則可於途中加入少量之空氣而使之完全燃燒焉。有時因爐熱過高，致生成多量昇華硫黃，與氣體一同發出時，則除在氣道洗降，惹起前述堵塞現象外，又往往滯留於鐵管內面，致減低其原有之冷卻效力，故宜竭力設法避免之。

2. 鏽塵之清除

混合氣體中夾雜之鏽塵，其性質及清除手續，業見第一編所述，於此不必再述。如能採用純粹硫黃為原料，則根本不發生鏽塵的問題，製造工程上自可省却許多之困難及無謂之耗費。近時因電氣除塵方法的進步，新設接觸式工廠，多數採用為清除鏽塵的工具，其效率誠非其他除塵裝置所可及。

3. 混合氣體之冷卻

冷却所用方法，有直接與間接兩種之不同，前者為馬獅子公司採用的方法，導熱氣於直立塔中，利用水之蒸發作用，以直接的吸奪混合氣體之熱量，使成為適當溫度而引出。通常於直徑 8' 及高約 12' 的塔中，充填石英，使熱氣由下上昇， 55° Be' 硫酸自頂流下，以行冷却操作。採用此種濃度的硫酸，不致有惹起分解作用，而生成 SO_3 及酸霧之虞。塔以鉛板築造為良，間亦有用鉄造而內襯耐酸石料者，但恐漸次為酸所侵蝕而不克持久耳。熱氣經過冷却塔後，溫度降至 250° 左右，再導往用 99% 硫酸流注之洗濯塔 (Scrubber, 12' ht.)，以吸除氣體中所含之水汽酸霧及其他不純物，因熱氣中所含水分有限，故由塔底流出之酸液，其濃度僅不過減低 1% 左右而已。

在採用 Grillo-Schroder 法之工廠，則使熱氣通過一套長管，外面以冷水淋注，間接的將混合氣體的溫度，降低至 250° 左右，乃導往第一洗濯塔。普通由焚礦爐發出之氣體，因燒礦(氧化鉄)的接觸作用，不免含有多少 SO_3 ，故以使用鉛管冷却為安全。

4. 混合氣體之洗濯

氣體之洗濯，為清除其中砒化合物與酸霧的重要操作。自洗濯塔出來之氣體，溫度既低至 35° 左右。依經驗的結果，用溫度 35° 之 98% 硫酸 1 cub. ft. 可將 450 – 500° 之熱氣，冷却至分解作用以下之溫度，同時並將氣體中水分及酸霧除淨。如出去氣溫太高，且雜有酸霧時，則其中難免有砒分之存在，因酸霧為藏匿砒化合物的最良媒介，既為一般所公認，即洗濯用酸中之砒質，亦往往乘此機會，混入氣體中，以為害於後段之製酸工作。故洗濯氣體之主要目的，在於降低氣體之溫度，及減少酸霧生成之機會，以便分離除淨其中之砒化合物耳。

洗濯氣體所用之裝置，與後章所述之吸收裝置，大畧相同，係由洗濯器 (Scrubber)，冷却管及其附屬之貯酸槽，抽酸機等所構成。日產 31.4 噸 100% 硫酸工廠之橫臥式貯槽，容量以 6 呎徑及 24 呎長為合，用 5/8 吋鐵板構成。槽上面安設抽酸機，每分鐘出酸約 20 Cub. ft. 由此送上之酸，經塔頂分配器 (Distributor) 而流入於洗濯塔

中，以與熱氣相接觸，自塔底流出後，經過冷却器乃復回歸於貯槽焉。洗濯塔本身的構造，因設計者之方案而不同，但其主旨，不外欲使氣液二者得在此為充分緊密的接觸，故其構造，以不違背此重要原則斯可耳。塔之高度通常以 12 呎為適當，其直徑則可按處理氣體的分量而伸縮 (3.5'-8')。塔用鐵板築造，內面以耐酸磚料為襯牆，并填充石英或其他耐酸性填料 (Packing Materials)。

冷却管外面，因不絕被水淋注，常為藻類孳生之所，故宜不時加以掃除，以免冷却效能之降低。

洗濯塔流出酸中除含砒外，又常有銻汞等化合物之存在，工作中間，宜逐漸添加適當量之強酸，以便其濃度能始終保持於 98% 左右，又氣體中存在之 HF ，於石英充填塔中，每變為 H_2SiF_6 之沈澱而分離。此項洗濯用後之不純硫酸，可利用為製造肥料的原料。

5. 混合氣體之濾淨

由上述洗濯裝置出來之氣體，宜再令其通過充填焦煤的濾過塔，以除淨其中所含之微小酸霧。塔徑通常均在 10 呎左右，其中所填焦煤，亦應有 10 呎左右之厚層，上下各留存相當之空位，并使氣體緩緩通過，以行乾濾工作。一般工廠，均使氣體自塔上部進入，而由近底處引出，但為防止下部酸滴飛沫，乘機混入於氣體起見，則以改由下部進入，上部導出為合理。

大部分酸霧雖既在焦煤塔中除淨，但其中仍有極少量物質，須設法予以清除者。此際採用之濾過用材料，僅限於石棉纖維的一種，用時先以人工揀淨並撕碎，繼復以加壓空氣吹鬆之。濾器本體為 6 呎徑及 4 呎高之圓筒，內部於離底 1 呎之上，安設 3/8" 厚有孔 (1/2") 鐵板一塊，其上 15" 即為石棉鋪放之所。其對日焚硫黃 1 噸之面積，宜有 7.5 sq. ft. 之大，通常濾過器以 3-4 個為一組，因石棉纖維，質較輕浮之故，通過氣體，宜使自上進入，由下引出，此種濾器，雖其中石棉，被酸沾濕，亦能顯效，但若積有砒化合物時，則宜加以清理調換焉。清理時先將氣體出入口隔斷，然後啓開上蓋，將陳舊石棉取出，并從新裝入清淨石棉纖維可也。至清理時期，全堊

經驗以判斷，有時能繼續使用至六閱月之久，有時則僅經過兩三星期，即須加以更換焉。

在採用 Tentlew 方法之工廠，為清除氣體中所含少量氮質起見，常以稀薄石灰水施行洗濯工作，是蓋利用石灰與 SO_2 兩者之作用，生成 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 溶液，富有吸收氮氣之性能故也。

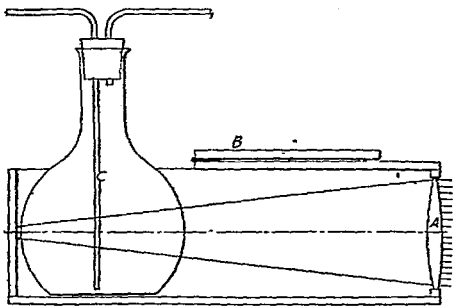
第四節 氣體純度檢查法

一般白金觸媒質採用之氣體，其純度檢查方法有物理的與化學的兩種之不同，茲特分述如下。

1. 物理的試驗 (Physical test or Tyndall test)

此項試驗，係利用物理學上有名之 Tyndall 現象而成者，需要裝置，如第 150

圖所示。圖中 C 為平底玻璃瓶，瓶口膠栓具備兩枝玻璃導管，以為氣體進出之用。A 為靈視 (Lens)，其焦點 (Focus) 適當瓶之外側。試驗時先使 C 瓶充滿氣體，封閉後依原有部位，安回如圖所示內面漆黑之木箱中。自 A 透入太陽光線以照耀之，如瓶



第 150 圖

中氣體尚有塵霧存在時，則在光線過程上，當見有無數微粒子不絕跳躍廻旋的情狀

• 若氣體完全乾燥及不含有塵埃時，則僅於光線通過瓶側之處，呈現一光輝之環 (A disc of light) 而已。此法簡而易行，操業中宜按時舉行，以便觀察氣體純度之高下。

2. 化學的試驗 (Chemical test)

為檢查氣體中所含砒質及其他不純物起見，宜令其一定量氣體，繼續通過水中

或其他適當的吸收劑，然後就此吸收溶液，利用 Marsh 或其他適當方法，以檢查砒質等不純物之存在可也。

對於氣體純度之檢查，近時又有所謂光學的試驗方法 (Optical test)，例如關於濁濁度 (Turbidity) 等之試驗，即係此項方法利用之一種。

第五節 裝置內氣體運行與動力分配

司系內氣體運行之運氣機，其位置因設計者之意見而不同，若裝置構造單簡及氣體通過過程短少時，則可於裝置最前方的部位，安設吹送機 (Blower)，將燃燒及氧化必需之空氣吹進焚硫(或磺)爐，俾生成氣體，得以加壓狀態，順次通過後部各裝置。但通常為使氣體容易通過接觸室起見，每將運氣機安設於氣體洗濯器之後，以便氣體在此獲得較高之壓力，而順利的通過接觸裝置也。在正規操業時，吹送機一側之吸力，一般以 30 cm 高之水柱為適度。

近時新設接觸工廠的動力分布，大致焚硫爐部分占 8.5%，電氣除塵器占 10%，運氣機占 55%，抽酸機占 26.5%，至其他部分，如給水照明及運輸方面需要之動力，則均未計算在內。

第四章 三氧化硫之製造

第一節 SO_2 之接觸氧化

此為接觸製酸法的第二段工程，其目的係使前章所述之清淨爐氣，於適當溫度下，導經特殊之觸媒質 (Catalyser)，俾其中 SO_2 與 O_2 二成分，得互相化合，而成爲三氧化硫。其實 $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$ 一式所示之化學反應，即無觸媒質之存在，於常溫亦能徐徐的自働進行，但因其速度，非常緩慢，於實地作業上，毫無利用之價值，故不爲世人所重視耳。對於上舉反應，有促進及加速效用之物質，其數頗不爲少，其中如氧化鈾，氯化鐵等，業既見諸實用而收效。餘若白金族元素，亦均有促進 SO_2 氧化的性質，但其作用，終不及白金一物在微小狀態時之顯著。

觸媒之存在，對於 SO_2 氧化促進上，至有功效，業見前述，但其本身之物質，在反應前後，則並無若何之變更，因此頗有歸功於其表面的吸着作用 (Adsorption) 者。大凡被固體表面所吸着之氣體，因其濃度較大之故，依照質量作用的原則，則其反應速度，自亦必隨之而增加，此爲解釋接觸機構時一般所採用的假說，雖諸家所見，畧有不同，要仍不失其爲一種重要學說也。

欲使三氧化硫之變化 (Conversion)，達到吾人所期望的最高效率，則應對下記各項，加以適當的考慮乃爲功：(1) 觸媒質性狀，(2) 混合氣體中 SO_2 含量，(3) 氧氣含量，(4) 溫度，(5) 時間或氣流速率，(6) 不純物含量。除前數章既述之各項不計外，其餘當於本章按次論述焉。

第二節 觸媒基本體 (Base or Carrier)

觸媒之爲用，全在於其表面的吸着現象，故觸媒表面積之擴大，實爲相連接觸能率最有效果的方法。一般爲達成此目的起見，係將觸媒質分散爲微小之細粒，而使其均勻配布於表面積極廣的粗鬆物質之上，此項粗鬆物質，即通稱爲觸媒基本體者是已。又觸媒通例爲高價物質，故單爲減輕工廠設備經費計，亦有極力設法節約其用量，并擴大其表面積之必要。茲就白金而論，歐戰後每安士 (Troy ounce) 價

格，一時竟高至 \$ 145，其後雖逐漸低跌，但近年價值，仍徘徊於 \$ 40 左右。在
 ✱ 每小時焙燒 1000 磅硫黃之工廠，如欲維持 97% 的最高變化率，則應有 1,300 Oz.
 之白金，方克濟事。上項白金，時值 \$ 52,000 之鉅，占居全體設備經費中的一大
 部分，故其用量之節約，既成爲近代接觸工廠一般之趨勢。

觸媒基本體，須具有種種適宜優越的性質，目不待言。第一就單位容積比較，
 其表面積須極大者，第二與混合氣體無作用者，第三不因高熱而變化者，第四不受
 觸媒處理藥劑之侵害者，第五當觸媒使用日久，或因不純物之害毒以致失效時，亦
 容易將其中白金成分收回再用者。凡具備上記五項性質之物體，均可用作觸媒基本
 體，就中如石棉 (Asbestos) 及無水硫酸鎂 (Anhydride of Magnesium Sulphate) 之
 分別採用爲馬獅子公司，及 Grillo-Schroeder 公司的接觸基本體者，即其一例。

第三節 觸媒 (Catalyser)

現今硫酸工業上實際使用之觸媒，僅有白金，氧化鐵，氧化鈾及其混合物的數
 種⁽¹⁸⁸⁾，就中白金一物，係以微小狀態，均勻被布於石棉或硫酸鎂的表面，主要原
 則，在以最少量的白金，獲得至大的產酸能率。茲將各種觸媒的製法與性狀，分別
 記述如次：

1. 白金石棉 (Platinized Asbestos)

✱ 此爲馬獅子公司 (B. A. S. F.) 採用之觸媒，自前世紀末年開始使用，時至今日
 仍不失爲斯界之翹楚，其製造程序，大畧如下：秤取 125 g 白金於容量 1 呎之玻
 璃杯中，全體置在盛水之大蒸發皿上，以防損失。逐漸注入二倍計算量之王水 (Aq-
 ua Regia)，在沙浴上加熱至溶解淨盡，變成氯化鉑溶液爲止。次加水稀釋至成爲每 cc
 中含 7g 白金爲度，臨用時酌取其一定量溶液入於玻璃瓶中，更用水稀釋爲 1/10 之濃
 度。通入低壓空氣於玻璃瓶中，迫使酸液徐徐自玻璃尖咀噴出，撒布於純潔輕鬆的石
 棉纖維之上，并不絕將之翻動，以便全部石棉，得均勻接受氯化鉑溶液。既畢無需

(188) Ullmann Enzykl. paedie. 2te. Aufl. IX, p. 331-336.

另用爐火烘乾，可即依式鋪置於接觸器中，利用熱氣以行乾燥工作。其中氯質被熱驅散後，剩下之白金，即成爲非常微小之粉狀，而均勻被覆於石棉纖維的表面。如斯製成之觸媒，柔軟輕鬆，外貌殆若羊毛之染黃色者，其中白金分量，約在 7-9% 左右，大抵可耐用 7 年之久云。

2. 白金硫酸鎂 (Platinized Magnesium Sulphate)

此爲 Grillo-Schroeder 公司所考案，乃觸媒中採用之最廣者。製法每次取 100-200 Kg 結晶硫酸鎂 (52% H₂O)，置反射爐中，燒灼 35-40 分鐘，以去淨其中所含之水分。燒時宜不絕予以攪拌，以免結成硬塊，而固着於爐床。冷後毀碎成 3-15 mm 之小粒，在平板上面，鋪布成 15 cm 厚之薄層，以一定量之氯化鉍溶液，均勻洒布，至其中白金含量，約達 0.2-0.3% 爲止。次取此物在反射爐中亦熱半小時之久，至驅淨其所含氯質爲度。既經乾燥之觸媒，冷後宜置密閉器中保存，以免變質，并備不時之需可也。

白金用量，對每小時處理之 SO₂ 計算，若爲 4.5% 時，則可望獲得 97% 的變化率。減少白金用量，雖能節省一部之固定經費，但同時因 SO₂ 變化率降低之故，其由烟通逃失之硫量，必然增多。例如白金用量，減至 SO₂ (在每小時內) 的 2.25% 時，則在同一操業狀況之下，SO₂ 變化率當減至 95.5% 左右，即此際硫黃之損失，既較前增加 50% 矣。

3 白金矽酸 (Platinized Silica Gel)

此種觸媒係以凝固狀態的矽酸 (Silica Gel) 爲基本體，最初由 Silica Gel Corp. 創製。1926 年比利時工廠率先採用以製造硫酸。其後美國 Davison Chem. Co. 陸續建設 7 間工廠，均係利用此項觸媒，以行製造，日中出產硫酸，不下 175 噸之多，其既往操業成績，頗有可觀云。最近發售之 Silica Gel 觸媒，其能率比前更爲增進，密度由 0.702 減至 0.5，表面積甚大，不忌砒害，又不易感受氣體濕度變化的影响，而且 SO₂ 變化率，亦能始終保持於 97% 左右云。

3. 五氧化錒 (Vanadium Pentoxide)

此類觸媒，最先由美國 Louisiana 州 Monsanto Chem. Work 出售，不久又有 Pittsburgh 州 Gelden Co. 製品，出現於市場，上舉兩公司出品，均由一曾在馬獅子公司服務之德人 Jaeger 氏所監造。逮至最近，Calco Chem. Co. 復出售其所考索之鉬質觸媒，種類遂因而漸多矣。其製法係以鉬酸鈷 (NH_4VO_3) 為主要原料，鉬酸為基本體，同時並酌加 Ba, K 等化合物為助觸媒 (Promotor)，壓成一定形狀後，可即置入接觸器中，以 250-300°C 之熱空氣乾燥之，使成為活性化。如斯製成之觸媒，其變化率僅亞於白金一物，常在 95% 以上，而且不受砒害及其他不純物的影響，故對混合氣體之精製，可以節省不少之經費，是為其唯一重要之利點，自非其他觸媒質所可及。近今新設工廠，頗多用此為接觸劑者，但因成立歷史尚淺，殊難以短期間之操業成績，以斷定其經營價值也。

4. 氧化鈷觸媒，既見前述，茲不再贅。

第四節 濃度與溫度之調整

關於各種接觸裝置本身的構造，及其操作方法，俟後再述，茲先將溫度調整方法，畧為說明：

$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$ 反應，在平衡狀態下之變化率，以溫度 400-425° 時為最高，在此範圍以外之溫度，變化率均有漸次減少之傾向，業如前述。溫度升高，雖有促進反應速度之效力，但同時 SO_3 分解作用亦隨之而增加，故結果反為不良， $SO_3 + O_2 \rightarrow 2SO_2$ 係一發熱反應，其溫度之昇降，全視接觸劑作用及 SO_2 濃度如何以為定，溫度調節之得宜與否，實為決定操業巧拙的唯一指標。故各工廠對於氧化工程中， SO_2 濃度暨溫度之變化，實有時時刻刻留心觀察之必要，新式工廠，常有設置 SO_2 連續分析器及自動溫度記錄機 (Automatic temperature register)，以輔作業之進行者。又送入接觸器之混合氣體，其分量及 SO_2 濃度，在可能範圍內，須常保一定，以便獲得一樣不變的作業。為調整氣體中 SO_2 含量起見，亦有利用熱傳導 (Heat conductivity) 作用，以加減空氣的進入分量者⁽¹⁸⁹⁾。

依前章所述，可知氣體經過清淨裝置後，溫度太低，不適合於接觸器內之反應

(189) H. Martin Coster, Ind. Eng. Chem., 1930, p. 563.

，故宜預先將其加熱至適當溫度，方便工作。又反應過後之氣體，溫度過高，不利於吸收工作，亦宜預先設法冷卻之。關於此項預熱預冷的手續與裝置，隨方法及方案而不同，有利用熱交換 (Exchange of Heat) 原理，以互換進出氣體中熱量者，亦有分設裝置，以各別的施行預熱或預冷手續者，前者為馬獅子公司採用之方法，而後者則為 Grillo-Schroeder 之方法，其詳當俟諸下文。

第五節 觸媒之復活 (Regeneration)

觸媒使用既久，效力漸次消失，即宜將其更換，并依法收回其所含之白金。法先以水處理之，濾去及除淨石綿等不溶物後，將所得氯化鉑液再度使用可也。如觸媒被毒程度不甚劇烈時，則可繼續通入溫度較高之熱氣，以使之逐漸恢復其原來的效力，又或將其取出，以鹽硝酸溶液 (20% HCl + 7% HNO₃ + 73% H₂O) 及少量有機物 (如澱粉，沙糖之類) 溶液噴注後，再置回原有接觸器中，乾燥後亦能復活其效力之一部。此際雖不免有多少白金，被酸液作用而溶解，迨一經受熱，即復析出而布散於纖維表面。至觸媒中存在之不純物，則概被溶解淨盡，加熱後復為有機物發生氣體所夾走而除去，故接觸效用，當比前大有增加。

在使用硫酸鎂為基本體之觸媒，如欲恢復其接觸作用，宜將其取出置入木盆中，注加鹽硝酸的混合物以處理之，並不時添加清水，以緩和其發熱作用。放置 10—24 小時後，全體形成一糊狀物，是為結晶硫酸鎂在半溶 (Semi-Solution) 狀態下而含有白金者，可依前節所述方法，與新製觸媒同樣，置入反射爐中，以行乾燥手續，并恢復其原有之作用。此際因有小部分白金，被硫酸鎂所包藏，故復活後之效力，自不免較前為畧遜，最好再加噴 5% (對原有白金量計算) 氯化鉑溶液於其中，以補其作用之不足。但當反覆使用數次之後，接觸效力，既見減退時，即宜將其中白金溶解收回，以便完全改造為新鮮強力之觸媒矣。

法將接觸劑取出，攤置篩上，以水洗滌之，則硫酸鎂即溶去，剩下者為含白金之物質。含有硫酸鎂之溶液，經過種種清淨作用後，可使之自液中結晶而析出。其

含有白金之物質，經充分水洗後，加入強鹽酸，攪拌後，再度以水洗之，以去淨其中之鐵質。次加入熱王水，以溶解其中之白金，使成爲氯化鉑溶液後，即可供再次之使用焉。

有時因氣體精製不甚完全，致硅酸（由氫化硅 Si F_4 得來）漸次沉積于接觸體上，則宜以稀薄王水洗滌之，使與硅酸相分離。至砒，銻，水銀等不純物質，則可在接觸室內除去，不必將其取出處理。因此等物質之氧化物，可送入煤氣或一氧化炭氣以還原之，俟變爲金屬單體後，乃通入綠氣以作用之，則皆成爲氯化物而飛散故也。

第六節 變化率之計算

接觸製酸法之調整，全視各部分顯示之溫度爲依歸；既如上述，至接觸作用進展之程度，則可於氣體在進出接觸器前後 SO_2 含量變化上測定之。混合氣體中所含二氧化硫及全酸量，宜每隔 2 小時測定一次，以便比較計算其變化率，茲將其測定方法錄下：

1. 混合氣體（即未入接觸器以前之爐氣）之試驗 其方法既見第一編爐氣試驗項下所述，茲不再贅。

2. 經接觸作用後（即由接觸器出來）氣體之試驗 利用 Reich 裝置，使定容積之氣體，通過一定量碘液（ $\text{N}/10$ ）中。此際爲防溶液中之碘質被氣體夾走而散失起見，宜於裝置之後部，連結盛有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的玻璃瓶，以資緩密。吸收瓶中剩餘之碘量，可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液逆滴定法測出之。次加入 Phenolphthaleine 液數滴爲指示藥，以 $\text{N}/10$ 苛性鈉液滴定其中之總酸量。茲述其計算方法於次：

例如 a：被消費之 $\text{N}/10$ 碘液的 cc 數，

b：中和所要之 $\text{N}/10$ 苛性鈉液的 cc 數；

則每 cc 氣體中未變化之 SO_2 爲：0.003207ag

” ” ” ” 生成之 SO_2 爲：0.004 (b-2a)g.

3. 二氧化硫變化率 (Rate of Conversion)

由上記 a, b 二測定值，即可依據下式以計算混合氣體中所含 SO_2 在容積上變化的百分率 c：

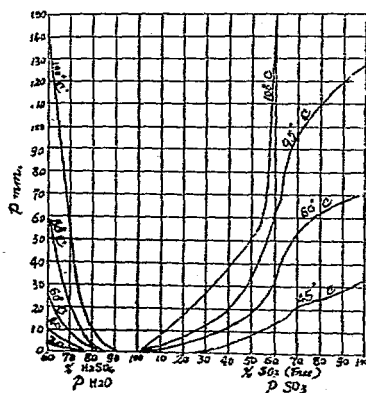
$$c = \frac{b - 2a}{b - a} \times 100\%$$

第五章 三氧化硫之吸收

第一節 吸收用硫酸

吸收 SO_3 用之液體，驟思似可採用淨水或種種濃度之硫酸，但實際上因有種種障礙，普通採用為吸收劑之硫酸，其濃度至屬有限。據 B. dische 技師 Knietsch 氏之研究，吸收 SO_3 用之硫酸，其濃度以在 98—99% 之間為最適當。硫酸的臨界濃度 (Critical Concentration) 為 98.3%，蓋不論以任何濃度之硫酸為起始，而施行蒸餾操作時，其最終生成物，必為 98.3% 之濃度，此際其蒸氣壓最小；而對 SO_3 之吸收作用則最大。若使用濃度較此更低之硫酸為吸收劑時，則將發生多量之白烟 (Fume)，致阻碍吸收工作之進行。此種白烟，其成因至今尚未十分明瞭，有以為係由微小酸霧構成者；亦有歸因於水分之存在，致令 SO_3 發生重合作用 (Polymerization)，而形成 S_2O_6 狀態者，不論其成因如何，但若一旦生成白烟，則 SO_3 吸收工作，將不克充分進行，以後縱令其通過焦炭箱，亦無法將其中所含酸霧完全除淨。

第 151 圖中曲線，左方表示 $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ 對各溫度之水蒸氣分壓 (Partial pressure)，右方則表示 $\text{H}_2\text{SO}_4 \times \text{SO}_3$ 中的 SO_3 分壓。至發烟硫酸中 SO_3 分壓，另有 Dav-id 氏測定表，不再具錄。(190)



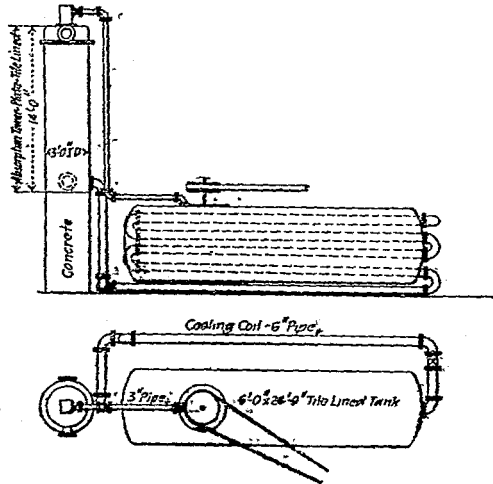
第 151 圖

第二節 吸收裝置

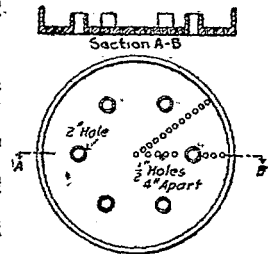
發烟硫酸有侵蝕鋼鐵材料之作用，故吸收器之內面，應鋪設耐酸性物質 (Acid-resisting material)，以策安全。通常多使用良質耐酸性磚料，並以耐酸粘結劑砌築。如斯構造，雖費用較鉅，但就耐久力着想則反比其他辦法為經濟。

(190) J. W. Mc. David, J. S. C. I., 1924. p. 571c

第152圖為 Gillo-Schneider 接觸法工廠採用之吸收裝置的一種，上方為裝置之正面，下方則為其平面，全體由吸收塔，冷卻管，貯酸槽及抽酸機等部構成，俾使酸液得循環流注於系中，以達其完全吸收之目的。此外又須附設加水，加酸及濃酸流出口，自不待言。吸收塔徑0.915m，高1.27m，內面鋪砌耐酸磚料，下部附屬橫臥式圓筒形酸槽，徑1.83m，長7.35m。硫酸上昇管徑8cm，



流出管及冷卻管徑均為152mm。吸收用硫酸，以浸在酸槽中之遠心力式抽酸機昇送至吸收塔頂盤（第153圖），經由12mm之無數小孔流入塔中，如遇小孔為酸液所壅塞，至盤中酸液達至一定高度時，則當改由6個50mm之大孔瀉下，而仍能繼續其吸收工作。在日產31噸硫酸之工廠，上述抽酸機能力，以能每分鐘昇送11cub.m.硫酸者為合，迴轉數為1700 R. P. M.，需要動力約7.5 HP云。



第153圖

熟鐵喉之毀壞，一般非基因於發烟硫酸的侵蝕作用，大都因內部壓力升高，以致無法抵抗，遂發生龜裂現象耳。通常鉄管之爆裂(Bursting)，每沿長軸方向而出現，在施行鐸接(Welding)所在，則反少見有龜裂之事，從可知鐸接方法之確實可靠矣，又溫度升高，亦有易令鉄管破裂之虞，故冷卻設備，宜特別周全，方免發生

危險。

吸收塔附近，常不免有酸液之濺溢，故其鄰近地面，宜敷塗耐酸性物質，如瀝青之類，以防酸害，又於砂礫之上，乾砌硬燒之紅磚一層，對於防止酸害上，亦有不少之功效。

以上所述，不外係吸收裝置中的一種，實際上各種接觸方法，均各自有其獨特的吸收方案，其構造與操業方法，均不免畧有歧異，當於後章詳述之。

第三節 吸收操作

由接觸裝置出來之反應氣體，溫度仍在 350°C 左右，不利於吸收工作，故宜預先設法冷却之。B. A. S. F. 所採之方法，係應用熱交換原理 (Heat Exchange) 而成者，即令高熱之反應氣體，與清淨低溫之 SO_2 氣體，彼此互換其熱量，以達到溫度調整之目的。但亦有使反應氣體，通過用水冷却之鉄管中，以直接放散其熱量者，如 Grillo-Schreier 公司採用之方法，即其一例。此法對於進入接觸裝置之精製 SO_2 氣體，須另設加熱器具，雖消耗燃料較多，驟觀似不甚經濟也者，但對於氣體溫度調整上，則較為有效而迅速，故採用之者亦非少數。在日產 31.4 噸硫酸之工廠，反應氣體冷却管，宜用 15cm 孔徑及長 65mm 之熟鉄管，在夏季須不經用水淋其外面，但在冬季嚴寒期間，則並無用水冷却之必要云。

SO_2 與水之化合，係一發熱反應，故在吸收過程中發生之熱量，亦宜繼續除去，以免溫度昇高，致影響及於吸收工作。通常吸收裝置，均附設有冷却器及貯酸槽等，利用抽酸機之作用，使吸收用酸液，不絕環流於其間，以確保維持其一定溫度。在日產 31.4 噸硫酸工廠第一吸收塔附屬之冷却管，至少須有 250 呎之長度。

當吸收作用漸次進展，則器中硫酸之蒸氣壓力，亦隨之而次第增加，結果吸收 SO_2 之作用乃漸趨衰弱，同時酸液之溫度上昇，亦為阻碍吸收作用之一因。為避免此等弊害起見，宜聯結數個吸收塔為一系，使含有 SO_2 之氣體，順次通過其間，而吸收用硫酸移動之方向，則適與之相反，即新鮮之濃硫酸，由最後一塔加進，而製品之硫酸，則自最前一塔流出。各塔溫度，由第一塔以降，依次遞減，酸液之蒸氣壓

，亦逐漸減少，至與零點(即98.3%)接近。故各塔之吸收效率，漸次增強，若其中酸液濃度，均在98.3%以上時，則理論上當無酸霧之生成，即吸收作用，殆可謂為完全無缺矣。

吸收用硫酸，其濃度自應依製品要求條件而變更，同時對於地方氣候之影響，亦不可不加以相當之考慮。例如在寒帶地方之冬期作業，則不如採用103.6%硫酸為吸收劑，因硫酸在此種濃度時，其冰點最低(-12°C)，而且其吸收作用，亦不致十分減退之故也。

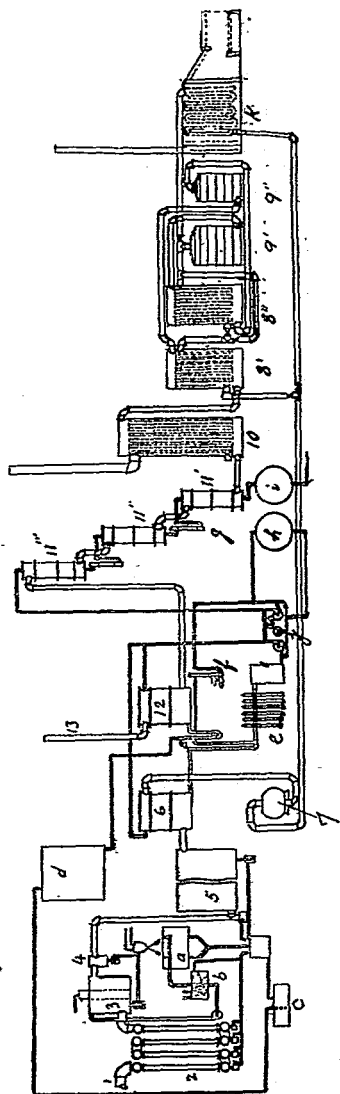
第六章 各種接觸製酸方法

各種接觸方法，除各自使用獨特的觸媒質外，即裝置之構造，與操作之程序，亦彼此互相懸殊。又同屬一種方法，亦往往因改革方案之迭施，及設置時日之先後，而具備種種不同之款式，本書因篇幅所限，未能一一備述，以下僅就比較著名之方法，畧為論列焉。

第一節 B. A. S. F. 法

德國馬獅子公司 (Badische Anilin und Soda Fabrik Ludwigshafen) 因業務上之需要，自 1881 年以降，即繼續從事於發烟硫酸製法之研究，就中尤以 Knietseh 技師，所行之各項實驗，對於接觸法成功上，貢獻最巨。1898 年 Knietseh 氏首先在德國獲得專利權，其後根據實際上的經驗，再附加種種改良考案，於 1901—1902 年之交，陸續在各國取得多數專利權。至其先後在 Berichte 誌上所發表之論文，頗得世人之贊許，對接觸製酸法之理論，闡發詳盡，至今仍不失其光輝焉。

B. A. S. F. 法，雖迄今尚未公開，但其接觸室之構造，既散見於各項專籍，大致尚屬相符。第 154 圖所表示者，係此種製酸設備



第 154 圖

佈置方法的一例⁽¹⁹¹⁾，全體由焚硫(磺)爐，除塵室，冷却器，洗濯塔，濾淨器，乾燥塔，運氣機，接觸器，熱交換器，反應氣體冷却裝置，吸收器等各部分組成。圖中用數目字所表示者，係依照混合氣體通過次序，列記之各種重要裝置，其餘用文字表出者，則為各項附屬設備。

- | | | | |
|------------|--------------------------|------------|--------------------------|
| (1) 混合氣體入口 | (2) 直立鉛管冷却器 | (3) 氣體洗濯塔 | (4) 酸霧清除器 |
| (5) 焦煤濾淨器 | (6) 氣體乾燥器 | (7) 運氣機 | (8) 熱交換器 |
| (9) 接觸器 | (10) SO ₂ 冷却器 | (11) 發烟硫酸塔 | (12) SO ₃ 吸收器 |
| (13) 廢氣排出口 | (a) 酸液洗滌池 | (b) 硫酸冷却器 | (c) 送酸器(Blow Case) |
| (d) 稀薄酸槽 | (e, f, g) 酸冷却器 | (h) 99% 酸槽 | |
| (i) 發烟硫酸槽 | (j) 抽酸機 | (k) 預熱器 | |

以下再將各部分裝置的構造及其操作方法，畧加說明：

1. 直立鉛管冷却裝置 (Vertical lead pipe cooling installation)

此項鉛管，宜用較厚鉛板卷造，外部更以鐵箍緊束，以資鞏固。管徑約 300-500mm，其大小與長短，均宜依處理氣體之分量以算定。各管垂直駢列，上下依次用大管聯絡，冷却用水，自上方淋注，下端附設凝縮酸液流出口。此種直立型冷却管，建設費雖比水平型者為多，但冷却效力，較為顯著，操業費用亦比較上可以節省不少云。

2. 氣體洗濯塔 (Gas Scrubber)

氣體通過冷却器後，溫度降為 40-70°C，含有 SO₂，O₂，N₂ 及少量礦塵與 Pb，Zn，As，Se，Cl，AsH₃，SiF₄，酸霧等不純物，可用硫酸洗淨之。此項洗濯用裝置，種類頗多，如噴霧塔(spray tower)，蒸氣塔(Vapour tower)，穿孔棚段塔(Perforated tower)，蛇管冷洗塔(Lead Coiling and Scrubbing tower)，泡洗塔(Bubbler or Washing tower)等皆屬之。

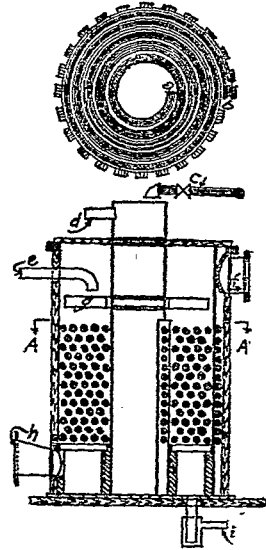
第 153 圖表示蛇管冷洗器的水平及垂直兩剖面，圖中 a 為冷却用水入口，b 為

(191) Wells-Fogg, The Manufacture of Sulfuric Acid, p. 150-192

同出口，c 爲冷却水管，d 爲水溢口，e 爲硫酸入口，f 爲氣體出口，g 爲酸分配盆 (Distributing dish)，h 爲氣體入口，i 爲硫酸溢流口。本塔係由二重同心鉛製圓筒構成，內設 15—30 套蛇管，管內不絕用水環流，以降低氣體之熱度。塔底流出酸液，先經洗滌槽，俟除淨大部分淤泥後，其上部清澄液，乃用抽酸機送上塔頂分配盆，供再次洗濯之用。迨至循環酸液爲 Cl 所飽和時，即宜酌量加入新鮮硫酸，並將其濃度調整至所要程度乃爲功。此種裝置，因冷却用水，非直接觸及氣體，故水分混進之機會，比較的鮮少，此爲其有利之點。此外更有使氣體自水或硫酸中潛泡而出者，但需要動力較鉅，亦有倣用古老華塔的的構造，自上部滴注硫酸以洗滌之者。無論採用何種款式之裝置，洗濯酸液，須時予更換，及其溫度，不可高出一定限度 (30°C) 以上，自不待言。

3. 焦煤濾淨器 (Coke Filter)

經過洗濯作用之氣體，其中仍有酸霧等微量不純物，宜導往焦煤箱濾除之。通常此器爲內襯鉛板之木箱，內部有孔底上面填充焦煤。日產 30 噸硫酸之工廠，濾箱闊度 9.1—12m，長 15.15—18.2m，高 3.64—4.55m。下底宜稍微向中心傾斜，以便器內凝聚酸液及塵埃等，得不絕趨由中央孔口流出，而不致淤積滯留於內部。混合氣體由一端近底處進入，而自他端近頂部引出。此項裝置，雖建設費稍大，但效力頗宏，能除淨氣體中所含砒質等固形物。最好設置兩具濾器，以便遇一方停工清理內部填充物時，他方仍得繼續使用，而不致影響及於全廠製酸工程。濾過層以每分鐘內在 1 平方米上能通過 1.5m^3 氣體者爲適合。此處凝縮酸液，濃度平均約 40%，分量則約當產量的 5—8% 而已。精製後之氣體，宜施行光學的檢查，即在數米厚氣體層的一端點燈，而自他端窺視之，以不發見浮游

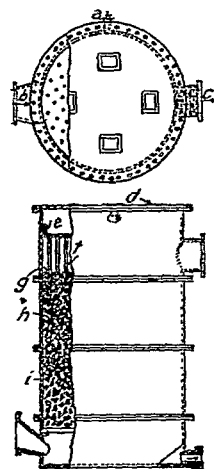


第 155 圖

塵埃爲良。此外更當以化學方法 (Marsh Process) 檢查其中砒質之存在與否，方法既見前述，茲不再贅。

4. 氣體乾燥器 (Gas Dryer)

氣體在未入接觸器之前，宜預施乾燥工作，以便除淨其中之水分，庶不致爲害於後段各部分的裝置。第 156 圖所表示者，即氣體乾燥塔的一例，其中 a 爲濃硫酸入口，b 爲氣體入口，c 爲同出口，d 爲玻璃窗，e 爲酸分配盆，f 爲陶器管，g 爲小石英粒，h 爲 75mm 大石英，i 爲 150mm 大石英塊。下部氣體入口，宜用鑄鐵製造，內部格子則用鐵枝，或耐酸磚料構造，於其上面，堆填 100-150mm 大之石英。上部留存 200-300 mm 高的空位，并在是安設氣體引出口。分配盆附屬多數 6-9mm 大陶器管，以便滴注硫酸入於塔內。普通乾燥用硫酸與後文所述吸收用硫酸，常滙集於一箇冷卻器中，俟達一定溫度後，乃分別利用抽酸機將其送上乾燥塔或吸收塔焉。



第 156 圖

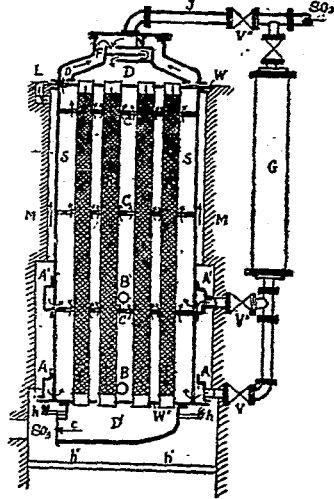
5. 運氣機 (Ventilator)

運氣機以採用 Connersville 式或 Roots 式者爲普通，其送氣能力，宜預先保留若干的餘裕，至其容量之伸縮，則可自廻轉數調整上行之。機內面塗 Grease 之厚層，大抵每隔半年或一年之久，即宜更換一次。

6. 接觸裝置 (Converter)

接觸反應，大致係分作兩段進行，即先於 450-500°C 之溫度，使氧化作用，迅速展開，然後再於較低溫度 (400-450°C)，俾反應得以完全進行。接觸裝置之構造，大畧如第 157 圖所示。在直徑 3m 之鐵製圓筒 (S) 內，安置四個接觸管 (R)，其內裝有白金海棉接觸劑。圓筒之外壁 M 係用磚料構成。W 爲鐵管之上下蓋。開始工作時，先點火于 h，h 之煤氣燈，使裝置內部，熱至適當溫度，此際燒成之

廢氣，可由 L 放出。精製後之清淨氣體，先由右上側管引入，來至溫度調整器 G，經由活瓣 V' 而導入于 A 或 A' 室，並均勻配佈于接觸管之周圍。為使接觸管內生成熱容易放散起見，設備 cc 等數道間隔，使氣體進路，取如箭鏃所示之方向，沿管壁外周而上昇。氣體在 O 部集合後，既達到適合反應之溫度，乃經 N 而入接觸管之內部，依觸媒的作用，其中之 SO_2 與氧氣二者遂起化合作用，而生成三氧化硫。DD' 兩處，插置寒暑表，銳意調整氣流通過速率，務令氣體在接觸管之上端，其溫度為 $450^\circ - 500^\circ$ ，在管之下部，則成為 $400^\circ - 450^\circ$ ，俾收最大之效果。因二氧化硫與氧氣之



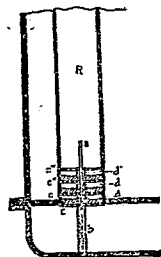
第 157 圖

化合作用，有一最適溫度，既如前述，若遇過熱，則一旦生成之三氧化硫，復有被分解之虞。 SO_2 與氧氣相化合時，常發生多量之熱，若長此繼續，則溫度漸次上昇，終必致為害于接觸作用。依前述氣體通過方法，使進入冷氣環繞管外上昇時，則方可使接觸管常保持于一定溫度接他方並可使未反應之氣體，熱至適當溫度，俾接一觸管內之氧化作用得以順利進行焉。若單由 V 及 V' 二瓣送進氣體，尚未足以充分冷凍接觸管時，則宜啓開 V'' 瓣，使冷氣直接由 J 管送進，經 N 而入于接觸管。其由 R 管出來含有 SO_3 之氣體，在下部 O 部集合後，即可依次引往冷卻吸收裝置矣。

用清淨氣體以冷凍接觸管之周圍，使管內反應溫度常保持於適當的狀態，則氣體中 96—98% 之二氧化硫，將盡變為三氧化硫。且此際鍊製部分，並無因過熱而受損害之虞，即接觸器之耐久期限，亦將因是而得延長之利益云。

為使氣體容易在接觸管內通過起見，R 管內部之觸媒，宜依第 158 圖方法佈置焉。法在 R 管中央，豎一軸，軸之下端，直抵接觸室之底部，a 之周圍，套插在 b

管中，于其上橫置一有孔板 c，白金海棉接觸劑，即鋪布于此板上面。c 次更套進短管 d, d', d'' 等於 a 管中，然後於其上按次安置有孔板 c', c'', c'''，為鋪布接觸劑之用。如此設置，則氣體通路，不致有窒塞之虞，若再利用運氣機加些少壓力于氣體，則通過更不成問題矣。



7. 反應氣體之冷却

自接觸室及熱交換器出來之氣體，在未通入吸收器之前，須預行一度之冷却，此處所用之空氣冷却裝置，係一直立圓筒，內部具備 600 支垂直鉄管 (154 圖 10)，各管孔徑 37.5 mm，長度 5.45 m。冷却用空氣，由下部進入，卒由上側烟通排出，氣體在鉄管內約冷却至 50° 左右。混合氣體，在未入接觸室前，若預先充分乾燥，則來至冷却管內，當不致有酸液之凝縮，故可利用鋼管，以行安全的冷却，遇必要時亦可加水冷却。若因水分之混在，致反應氣體中，含有硫酸時，則冷却器鉄管，以改用鑄鉄製者為耐用而安全。

8. SO₃ 之吸收

吸收器之構造，大致與前述之乾燥塔相同，吸收用硫酸，其濃度規定為 97.5% 左右。流出酸濃度則約 99.5%，由鑄鉄製管導往冷却器，調整至一定溫度及一定濃度 (加水或稀酸) 後，乃再送上塔頂，備吸收 SO₃ 之用，其多餘者，即屬製品，可另以酸槽貯蓄之。大凡因稀薄酸之添加，SO₂ 之乾燥，及 SO₃ 之吸收而發生的熱量，均宜於此處冷却放散之，以免為害於各部工作之進行。冷却管係用鑄鉄製就，下部具備孔口，以便清除酸淤等沈澱物質。冷却後之硫酸，依抽酸機的作用，不絕的分送至吸收塔及乾燥塔，為吸收 SO₃ 或清除水分之用。

9. 發烟硫酸之製造

在製造發烟硫酸之工廠，則反應後含有 SO₃ 之氣體，於未入吸收塔之前，宜先使經過一系列數個如第 159 圖所示之發烟硫酸塔。圖中 a 為 Tantiron，b 為 75mm 大之石英粒，c 為 Duro 磚，d 為 100mm 大之石英。塔內徑 375—750 mm，高度 3—7.58

m. 因受熱之發烟硫酸，有侵蝕鋼鐵，及迫破鑄鐵之虞，故塔外殼宜用鋼板築造，內面以薄鑄鐵板為襯裡，兩者中間，則另用耐酸土填塞，以資鞏固。至塔底及頂，則均以鑄鐵構造，內部充填物，多數採用石英塊。此種發烟硫酸塔，通常宜設數具，有互相平行而並列者，亦有依先後次序而彼此互相聯絡者，隨其後者即為前述之吸收塔。

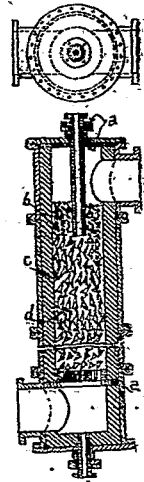
各塔均附屬如第 160 圖所示之冷却管，以便將流出酸溫度降低，圖中 a 為冷却水入口 (25 mm) b 為同出口，c 為發烟硫酸入口，d 為同出口。

Martin 氏謂 B. A. S. F. 法，最近改良者，能率頗高，約有 98% 之收成，年中出產之 SO_3 ，不下 20 萬噸之多云。

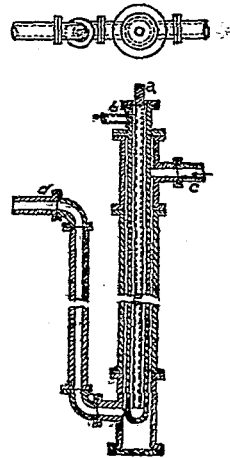
第二節 Tentelew Chemischen Fabrik 接觸法

此法最先係由俄國 聖彼得堡 (現改列寧堡) Tentelew 廠技師 Eschermann 氏所考案，其後經同廠技師 Albert Hartmuth 銳意改良的結果，漸次獲得確寔之根基。本法製造容量，現有兩種不同的單位 (Unit)，舊式者採用硫黃為原料，每日產量為 5 噸 SO_3 ，新式者則使用硫化鐵礦，裝置能力為日產 11 噸 SO_3 。1884 年既開始利用精製爐氣，以製硫酸，全體佈置，大致與前述 B. A. S. F. 法相彷彿。觸媒質亦係採用白金海棉。當其請求專利權時，與馬獅子公司間發生爭執，但卒於 1901 年獲得勝利，成立其專利權。其後 (1903 年) 兩公司間成立諒解，訂定合約，彼此互相交換其既往所得之經驗，而謀友誼的提携云。

此法硫酸之收成，最少為 95%，普通則在 97—99% 之間，觸媒質使用九年之後，仍有 97% 之効率云。此法與馬獅子公司法不同之點



第 159 圖



第 160 圖

- | | | |
|------------|------------|--------------|
| (10) 預備運氣機 | (11) 油脂清除器 | (12) 熱交換器 |
| (13) 接觸器 | (14) 過熱器 | (15) 反應氣體冷卻器 |
| (16) 吸收器 | (17) 酸霧除去器 | (18) 補助吸收器 |

以下再將各部分裝置的構造與容量等，逐一說明：

1. Lurgi 式焚燒爐兩座

容量各 5 ton, 直徑 3.505 m, 高度 3.81 m, 棚段 7—8 層, 其形狀大致與 H r-reschof 爐相同, 中央主軸每二分鐘回轉一次。用 48—50% 含硫鑽石, 燒礦中殘存硫黃, 大抵為 2%, 燒成爐氣集合于徑大 1.07 m 之鑄鐵管後, 乃導往除塵室。

2. Howard 式除塵裝置。

塵室劃分兩部, 常用者一部, 餘則為預備掃除時使用者。各部均具備水平鋼板, 鋼板間隔 76—152 mm, 其構造與 134 頁第 55—56 圖所表出者相同。

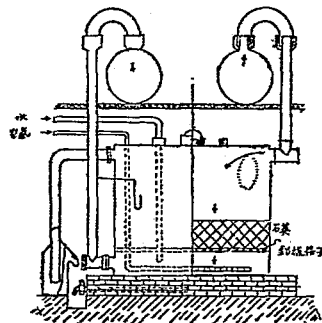
3. 氣體冷卻器 (Cooler for gas)

由上述除塵室出來之爐氣, 經徑大 762 mm 之鑄鐵管 (內面鋪襯磚料), 而入于 Tentelaw 式冷卻器。高 6.71 m, 徑大 2.41 m, 壁厚 25 mm, 係由五段之鑄鉛輪構成, 安置于直徑 3.05 m 之磚牆上, 近則多改為三段式, 每二星期掃除一次, 周圍用水冷卻。在冷卻器之後, 附設酸液除去器 (Sludge catcher), 係用鑄鉛製成者, 徑 1.22 m 高 2.44 m, 由此出來之氣體, 先集合于 610 mm 徑之導管。

4. 氣體濾過器 (Gas filter)

此器 (第 162 圖) 在每一裝置, 共設八具, 分排二列, 即每列四具, 日常則使用三具, 係用 10—16 lb 重之鉛板造成。各徑 1.828 m, 高 1.525 m, 在器內鉛板格子之上, 堆積 12 mm 大之石英塊, 重量約 1.5 ton。

由前述 610 mm 導管引來之氣體, 經支管 (152 mm) 而入于此器之上部, 然後向下通過石英層, 器內設置 76 mm 大之管水, 及

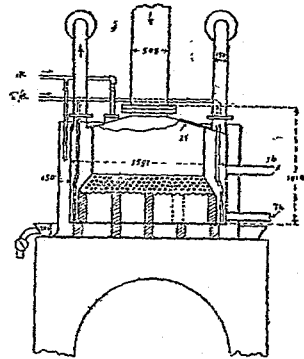


第 162 圖

壓掉空氣管，每日用水洗滌三回，去淨其沉澱物，以免阻碍氣體之通流。

5. 預備洗滌器 (Prewasher)。

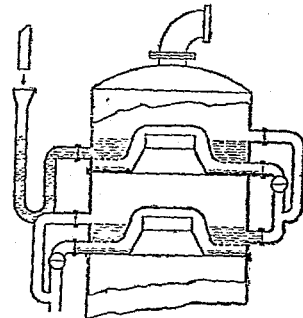
其構造如第 163 圖所示，徑大 1.828 m，高 914 mm，壁厚 25 mm，係用鑄鉛製造，氣體由中央上端送入，向漏斗狀之下方溝進，漏斗形下部，分列四段 12 mm 之小孔，經洗滌後之氣體，由四道徑大 15.2 mm 之導管上昇，器內具備清水注入管，及壓掉空氣管，此器之四週，係用鋼板製之水套 (Jacket) 包圍，下部則立于鑄鐵製之皿上



第 163 圖

6. 洗滌塔 (Washing tower)。

此塔 (第 164 圖) 由徑大 1.828 m，高 0.914 m 之鑄鉛輪五個熔接而成，各段均具半鐘形板 (Mushroom shape bubbling plate) 用 1% 苛性鈉液洗滌，其使用量宜按氣體中砒及氯含量之多寡而定，通常每日約用 1-2 Kg Na OH。



第 164 圖

7. 乾燥塔 (Drying tower)

共設四座，各由徑大 1.525 m 及高 1.982 m 之三段輪構成，用鑄鉛製造，高出地面 1.525 m。塔內底裝填 914 mm 高之耐酸性磚料，其上 1.37 m 則填充焦煤。四座中有三座係用 Centrifugal pump 循環滴注硫酸，最後一塔，則滴注 98% 強力硫酸，其由第一塔底下流出之酸，通常約為 10% 之濃度。

環滴注硫酸，最後一塔，則滴注 98% 強力硫酸，其由第一塔底下流出之酸，通常約為 10% 之濃度。

8. 酸霧除去塔 (Mist Catcher)

徑 1.525 m，高 3.05 m，塔後連接於運氣機，在此器前方之壓力，約為水銀柱 10 cm，其中 5-6 cm，係基因子洗滌塔，其餘則由乾燥塔所造成。

9. 運氣機 (Ventilator) •

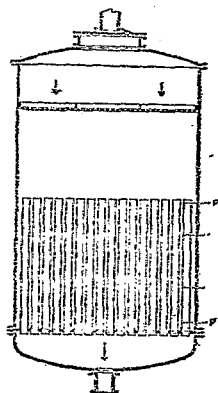
新式工廠現多用 Turbine blower，其中有所謂 Parson 式者，附有 75 H P 及 400 0-5000 R. P. M 之電動機。出口壓力，約水銀柱 12-13 cm，斯時氣體中 SO_2 約 6-7%。除油器徑大 2.743 m，用銅板製成，長度與徑相彷彿，內部充填焦煤。用 Turbine blower 時，油之混入於氣體者，當不甚多。

10. 熱交換器 (Heat exchanger)

外徑 1.981 m，長 4.268 m，其內部置 300-350 支之內管，各徑 50 mm 長 3.96 m。反應後之熱氣，循內管內部下降，清淨冷氣則反對沿管外周而上昇。

11. 接觸器 (Converter)

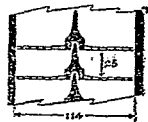
此器之垂直被心剖面，如第 165 圖所示，直徑 2.743 m，高 4.875 m。在上部分配鑄鐵板上鋪布石棉，下部依垂直方向設置 200 支接觸管，各徑 127 mm，長 2.058 m。管內部安設 55-60 段水平鑄鐵板，接觸劑即安置在此鐵板上面，其情狀如第 166 圖所示。但接近上下兩端的數段板上，則鋪放不含白金之石棉，近管之入口處，附設高溫計。管內各段鋪置 13 g 之白金海棉，其中白金含量 7.5-9%。總計器中全部白金重量，共約 11700 g (= $50 \times 200 \times 13 \times 0.09$) 之多。



第 165 圖

12. 過熱器 (Superheater)

頂部係由鑄鋼造成，每邊長 1.525 m，高 234 mm，以此支持 120 支二重管，內管徑 163 mm，外管徑 56.4 mm，長 1.248 m。全體安設在磚室內部，具備加熱裝置，以便遇必要時，用燃料起火加熱焉。清淨冷氣沿內管而下，及至循外管上昇時，即被加熱至適當溫度。開始製造時，使接觸器與過熱器相連結，利用熱氣將接觸器加熱至適宜溫度，然後導入精製之 SO_2 氣體可也。反應開始後，接觸器溫度昇至 350° 時，即為操業既趨順調之徵象，宜將過熱器



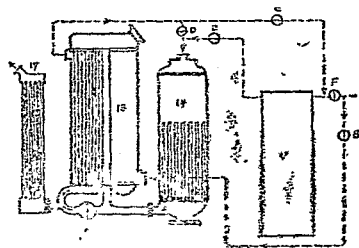
第 166 圖

分離，別以保溫劑圍護之。若接觸體中部溫度 $470^{\circ}-480^{\circ}$ ，在出口時 $400^{\circ}-420^{\circ}$ ，及 SO_2 含量 6.5% 時，則變化率當在 97—98% 左右。如 SO_2 含量變為 7.5% 時，則變化率當減退 1—2% 云。

13. 反應氣體冷却器

此器係由上下兩具鑄鋼製箱，及連絡二箱間之 60 支鋼管所構成。各管外徑 50 mm，長 3.655 m。熱氣由管內下降，而空氣則環繞管外上昇，蓋即利用空氣以行冷却者也。

以上熱交換器 (13)，接觸器 (14)，過熱器 (15) 及反應氣體冷却器 (17) 間之連絡，與氣體運行的路線，如第 167 圖所示。最初開工時，宜將過熱器烘熱，先關閉 A, B, C, D 四嘴，而啓開 E, F 兩嘴，使清淨冷氣順次經由過熱器，接觸器及熱交換器之內管通過，迨見接觸器溫度既達規定狀態時，宜即將

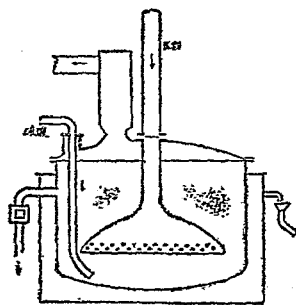


第 167 圖

E, F 兩嘴關閉，B, D 兩嘴打開，則清淨冷氣當直接進入熱交換器及接觸器，以繼續施行正規的作業焉。

14. 吸收器 (Absorber)

每一單位共設三具，其垂直剖面如第 168 圖所示，係用軟鋼板製成，徑 2.44 m，高 1.676 m，外周用鋼板製水套包圍。器內設有鑄鐵製之半鐘，徑 1.982 m，深 304 mm。吸收用之硫酸，由導管引至近底處進入，製成之濃硫酸，則由上部溢流而出。吸收器常一系列的按序設置，吸收用之硫酸有由最後一器進入，而依次入于在前一器者，



第 168 圖

亦有平行的平均分配于各器者。後一法雖能在各器內，製成濃度各別之成品，但管理

稍嫌不便。通常則以在前二器製 20% SO_2 之發煙硫酸，以在後一器製 98% 之強酸。

上述吸收器之外，另附輔助吸收器，可使乾燥塔流出之稀硫酸，再變為濃酸而復用焉。

15. Tentelew 製酸法之總述

本法因氣體精製方法，特別優良，及接觸效率頗高之故，採用之者甚多。歐戰時英國軍需局曾托 Nobel 公司在 Pembrey 工廠，建設 Tentelew 新式裝置六單位，同時海軍火藥廠亦在 Holton Heath 地方，設置 Tentelew 式兩單位，操業成績，頗有可觀云。意大利⁽¹⁹³⁾在戰後所設之接觸法工廠，亦多數採用 Tentelew 方式，此外美、德、法、日、比利時各國均有採用之者。關於俄國方面設立之 Tentelew 式工廠，可參考 Budnikoff 氏⁽¹⁹⁴⁾的記事，

茲就各方面發表關於 Tentelew 式操業的成績，而比較對照其結果如下表（其中各項數值，均係對 100 Kg 100% H_2SO_4 而言）：

	Tentelew	Pembrey	某廠	某廠	俄	意	Miles
白金用量 (g)	—	103.7	105.8	80.4	95.5	75-89	87
白金損失 (g)	0.01	—	—	0.01	—	—	—
動力 (K.W.H.)	14	—	23.7	23.3	—	—	—
冷却用水 (m ³)	2.14	—	—	—	—	—	—
SO_2 變化率 (%)	95-97	88.3	92-93	96	97-98	95-96	97-98
運氣機壓力							
入口 (-)	—	—	—	—	—	80-100	—
出口 (+)	—	—	—	—	—	180-200	120-130

(193) Waeser, Handbuch der Schwefelsaurefabrikation, p. 1628.

(194) Budnikoff, Chem. Ztg, 1927, p. 218, 230.

第 三 節

Grillo-Schroeder法

此法所用之接觸劑，不用白金海棉，而用硫酸鎂及氯化鎳二者之燒灼生成物，其利點如次：(1) 接觸劑被害後，容易經過再製手續，而回復其原狀，故氣體之精製手續，不必如使用白金海棉時之繁複。(2) 本法採用之觸媒基本體，因富于多孔性(Porosity)，故對於氣體通過之阻力，比較的鮮少。(3) 新式觸媒雖僅含白金0.1%，但比諸舊式Schöder接觸劑之含白金8-10%者，在接觸效率上，並未見有若何之遜色。茲將此法之製造順序，舉例略述于次：

1. 美國 Merryland 州 Indian Head 火藥廠接觸式製酸裝置。

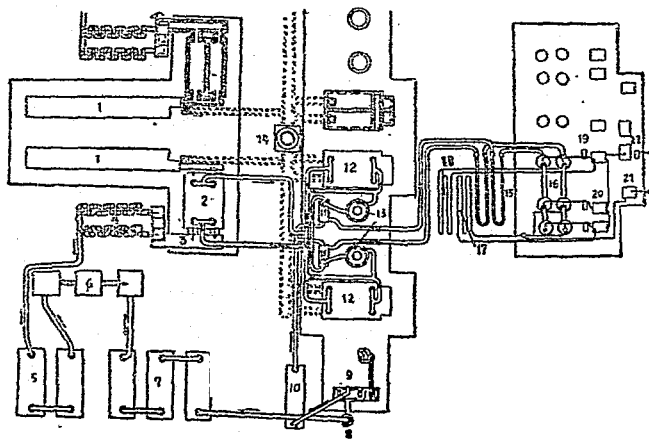
該處係美國海軍造兵廠之一部⁽¹⁹⁵⁾，採用 New Jersey Zinc Co. 的設計，內置 Tromble Paul 迴轉式焚硫爐一具，每日焚硫 2 500 Kg，燒成氣體中含有 6.5-7%之 SO_2 ，溫度 $230^{\circ}C$ 。先通過 7 m 長之鉛管，外部洒水以冷却之，其間不免有多少酸液之凝縮，故宜以充填焦煤之鉛箱，濾淨其生成之酸霧及夾雜物質。次入于相連二座之鉛製洗滌塔，同時並施行乾燥手續，此塔所用之硫酸，宜不絕加進適當量之濃硫酸，使其比重常保持于 1.75 左右，俾作用能完全進行。由洗滌塔出來之氣體，經焦煤濾過後，再通過四個內襯鉛皮之鐵箱，中藏熔爐渣滓(Slag)及石棉，以行充分之濾淨手續，然後依運氣機之作用，將氣體送往預熱器。所有上述各部分之器具，概用鉛製，或內襯鉛皮者，蓋所以防氣體之侵蝕作用耳。運氣機前後之壓力，大致以 19 cm 及 38 cm 之水銀柱為適合。預熱器係由數枝垂直鐵管構成，管中通過氣體，被煤火加熱至 380° 後，乃入於接觸器(Converter)。此器為徑 1.8 m 及高 2.6 m 之圓筒，內部用金屬網劃分為五段，各段鋪置 15 mm 厚之硫酸鎂球(內含白金 0.2%)，全體重量為 270 Kg。氣體由底部導入，自頂部引出，器內各段，均設備溫度表，俾利溫度之調整。由接觸器出來之氣體，經過 55 m 長之鐵管冷却後，乃入于吸收裝置。此部裝置，係由塔，冷却管，混酸器，貯酸槽，塔上強酸槽

(195) Patterson and Cheney, Ind. Eng. Chem. 1912, p. 723.

及抽酸機等構成。吸收塔高 47 m，用鑄鐵製造，內面鋪築耐酸磚，並充填石英塊。含 SO_2 之氣體，由近底部導入，經石英層而上升，途中遇由頂流下之濃厚硫酸， SO_2 即被吸收，剩餘之廢氣，則自頂部引出。塔上部溫度 70° ，塔底流出酸濃度 99.5%，在導往冷卻器之前，宜先加入 7.5% 酸以稀釋之。該廠使用 Louisiana 產硫黃為原料，經過 18 個月連續操作之後，接觸劑仍未有減少効用之徵象。硫酸收率約在 95—95.5% 左右，煤炭使用量，對於 SO_2 之產量為 21.8%。每日產量以 6 ton 為普通，如產量增加至 8 ton 時，則收成率僅得 90% 云。本法構造單簡，故建設費用，較為節省，此為其有利之點。若改用硫鐵礦為原料，則自焚礦爐出來之氣體，其溫度 ($400-480^\circ\text{C}$) 較焚硫爐氣體為高，故此際之冷卻濾過等作業，須特別加以注意焉。

2. 英國 Queen's Ferry 火藥廠附屬接觸式裝置

此為歐戰期內英國軍需局新設之 Grillo 式工廠⁽¹⁹⁶⁾，係 Simon Carves 公司所設計，採用復單位制，日產硫酸約 50 ton。該處共設有此種複單位五組，其每組設備，大致用如第 169 圖所示之配置。

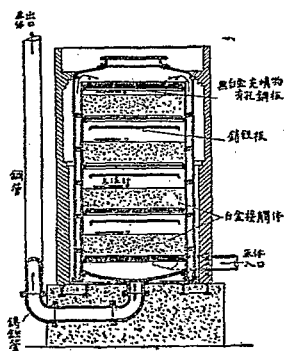


第 169 圖

茲將圖中各部裝置，依次說明其概畧如下：(1) 焚硫爐 12 座，容量共 30 噸，採用 Louisiana 硫黃 (99% S) 為原料，爐氣溫度約 427°。 (2) 熱冷器 (Heater Cooler) 長 7.1 m，闊 5.45 m，高 3 m，內部安設 8 折 U 字形鑄鐵管 (徑 125 mm) 三列。接觸反應後之冷卻氣體，自管內通過，而高熱爐氣，則環繞管外而進出，以便彼此互換其熱量。爐氣在出口時，溫度既降至 143° C 左右。 (3) 為爐氣匯集所在。 (4) SO₂ 氣體冷卻器，係由兩排 20 支直立鉛管 (徑 0.5 m，高 4.1 m) 構成，此處凝縮酸液的濃度約 70%。 (5) (7) 為同一尺寸之焦煤濾過箱，長 9.1 m，闊 3.64 m，高 3 m，上部裝填 1.5—3 mm 大之焦煤，下部則用 100—150 m 大者。 (6) 焦煤塔 3 座，斷面 3.64 m 丁方，高 8.2 m，下部填充磚料，上部則裝焦煤。第 1, 2, 3 各塔，分別用 70, 90 及 95% 硫酸，循環流注，以洗滌自塔下上昇之爐氣。 (8) 壓力平整器，係用軟鋼板製成，徑 1.5 m，高 1.82 m，內部安設有孔板兩段。 (9) 為 Roots 式運氣機，運轉需要之動力為 60 HP。 (10) 油脂清除器，徑 2.42 m，長 9.1 m。 (11) 軟鋼製熱交換器兩座，各徑 1.26 m，長 3 m，內部安設徑大 62.5 mm 之鐵管 104 支。含 SO₂ 之氣體及反應後之 SO₃ 氣，各由管內外通過，以行熱交換操作。前者出去時，溫度最高至 100° C，自此送入於熱冷器的內管中，溫度逐漸昇至 150° C。 (12) 預熱器 2 個，構造與前述之熱冷器相類似，用煤火加熱，煙氣則導由烟通 (14) 洩放之。 (13) 軟鋼製接觸器兩個，其構造詳見下文第 170 圖。由此出來之反應氣體，導往熱交換器之外部。 (15) SO₃ 冷卻器兩具，各由 8 支水平 U 字形管 (長共 9.1 m，徑 150 mm) 構成，將反應氣體冷卻至 30° C。 (16) SO₃ 吸收塔 6 座，分排兩例，各塔高 7.38 m，徑 1.82 m，外殼用鋼板構造，內襯磚牆，并充填石英，另附鑄鐵製冷卻器。 (17) (18) 發烟硫酸冷卻器，用軟鋼板製成。 (19) 抽酸機。 (20) 循環酸貯槽。 (21) 稀薄酸槽。 (22) 發烟硫酸貯槽。由第 2 及第 3 兩吸收塔流出之硫酸，其濃度在 98—100% 之間，宜在槽中，稀釋成 98% 後，方可送上塔頂為吸收 SO₂ 之用。各塔循環酸量，每小時約 4 噸左右。

3. 接觸器 (Converter).

第 170 圖為本法所用接觸器的縱剖面，在 Queens Ferry 工廠，每一單位，共設此器二個，係由二重圓筒構成，筒為軟鋼製，內筒徑大 1.97 m，高 3.86 m，板厚 9.3 mm，外筒直徑 2.2 m。上覆以 112.5 mm 厚之磚層，底鋪 6.25 mm 厚之鉄板，而與 250 mm 大之鋼管相連。在內筒設備四段有孔圓板（孔大 4.7 mm），在板上鋪布 350—400 mm 厚之白金接觸劑，重量共 1135 Kg。上部另置有孔板，分布 91 Kg 重不含白金之硫酸鎂。在每段有孔板下方



第 170 圖

210 mm 之處，安設徑大 1.74 mm，厚約 12.5 mm 之鎂鉄板，以便抵當氣體直上之路，使之循螺旋形由周圍間隙而昇進也。帶有反應熱之氣體，當其沿筒壁下降時，遂將其熱量移傳于筒外新來之氣體，以行其熱交換的作用。由 Heater—Cooler 出來之氣體，依切線的方向，進入于接觸器外筒，迴轉于內外二筒間之空隙而上升，由此進入內筒，以行其接觸氧化作用。在入口時，其溫度為 320°，來至上部，則為 360°—370°，遂與接觸體相遇。在第一段白金接觸層，其溫度約為 380°，氣體中二氧化硫含量若在 5% 以下時，則變化率大致在 97% 前後云。

4. Grillo—Schroeder 法之總覽

初期在德美兩國建設之 Grillo 式工廠，大都以利用鍊鋅廠發出之爐氣為主旨，此蓋因鍊鋅中含硫較少，其所發生氣體之精製，比較的容易施行之故也，其後經迭次改良的結果，歐洲方面既漸有採用硫化鉄礦者，而現今美國各廠，則多數利用硫黃為原料矣。

本法裝置容量，就 100% 硫酸計算，現分為 5, 10, 15, 25—30 噸之四種，其精製氣體的程序，在溫度 250° C 以上，則使用鉄管，自此以下，則可用鉛製器具矣。氣體通過次序，依次為 Coke filter, Scrubber, Coke filter, Slag-woll filter 及 Root's ventilator 等，氣體壓力，在運氣機前方，約當水銀柱 10 mm，在機後則約

100 mm 云。在未設有熱交換器之比較舊式之裝置，對於氣體預熱上消耗之煤炭，約當產量的 20—25%，但在施行熱交換的新式裝置，則煤炭消耗量，既減至 6—9%，氣體溫度，大抵預熱至 300—400°C 之間云。

此法採用之觸媒基本體，係經燒灼作用後之無水硫酸鎂，其中白金含量，約在 0.1—0.35% 之間。接觸器內設置數個棚段，為鋪放觸媒之所，以 4—5 段者為最普通，但亦有多至 10—15 段者；自上至下，各段觸媒中白金含量，宜依次減少，茲舉數例如次：

工廠名	最上段 1	2	3	4	5
Old Hickory Works (美)	0.3 %	0.2 %	0.2 %	0.15 %	0.15 %
Queen's Ferry Works (英)	0.35 %	0.3 %	0.3 %	0.3 %	—
意大利工場	0.4 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %	—

茲再將各廠白金用量及硫酸收成率，表出於下：

工廠名	H ₂ SO ₄ 產量 (Kg in 24h)	接觸器個數	白金(%)	白金 (g) 100kg H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ 收 率(%)
Indian Head	7100	2	0.2	76	95
Gretna	30600	2	0.3	89	91—97
同上	24500	2	0.3	102.2	95
Nitro	85000	16	0.16	24.8	93.0
	85000	16	0.16	24.8	

接觸器反應溫度，亦因工廠而各異，茲錄出數例，以資比較 (°C)：

報告者	工廠	入口	1	2	3	4	出口	變化(%)
Reese	—	400	525	500	470	—		
R. Curtis	Gretna	350	380	470	460	440		
Mils. Sarginson	"	—	375	450	470	460		
Braidy	(常態)	350	500	450	410	—	380	95-99
同上	(有害氣體)	385	400	430	495	—	—	86.5

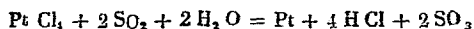
反應氣體之冷卻，以前多使其通過長鐵管之內部，藉外界空氣之作用，以施行適當的冷卻者，但新式工廠，則多數改用熱交換方法，將其熱量，以預熱 SO_2 氣體矣。 SO_2 之吸收，或採用槽式，以行表面的吸收，或利用普通充填塔，均無不可，要以壓力及抵抗等故障比較鮮少者為良。茲將各廠 SO_2 反應率，比較對照如下：

項 目	Gretna	Queen's Ferry	D.E.S.(I)	D.E.S.(II)
焚硫爐內生成 SO_2	3.0	3.2	2.30	2.23
接觸室內變化 SO_2	91.5	92.6	92.49	92.30
未變化的 SO_2	4.2	3.5	4.56	4.42
吸收系損失 SO_2	0.6	1.0	0.28	0.28
排氣中存在 SO_2			—	—
SO_2 在洗滌器損失	0.3	0.4	0.23	0.54
SO_2 在冷卻水中損失	—	0.2	0	0
原因不明損失			0.14	0.23

試再就各廠所發表的操業成績，摘舉其要項，而比較對照如次（表中數值，係對 100 Kg 的 100% H₂SO₄ 產量而言）：

項 目	Indian Head	Queen's Ferry	Gretna	Nitro	Italy	某廠	某廠
白金用量 (g)	76.0	74.5-106.5	—	24.8-34.8	50-100	92	61.2
動力 (K.W.H)	—		84.3	13.7		61.3	15
冷却用水 (m ³)	—		1.65	2.2		—	—
煤炭 (%)	21.8		8.83	24.9		6.2-7.4	20.4
裝置內變化 (%)	95		—	95		90	90-97
氣壓 {入口 (-) {出口 (+) (mm)	38 25		7 92		10-12 100-200		
熱交換裝置	無		有	無		有	無

觸媒基本體所用之硫酸鎂，先於爐中燒灼之，俟成爲無水物之固塊後，置入玻璃瓶中振盪時，以發出類似金屬音響者爲良。瀉布氫化鉑溶液後，再置爐中，以 350° C 附近之溫度灼熱之，則白金即成爲極微小之狀態而析出：

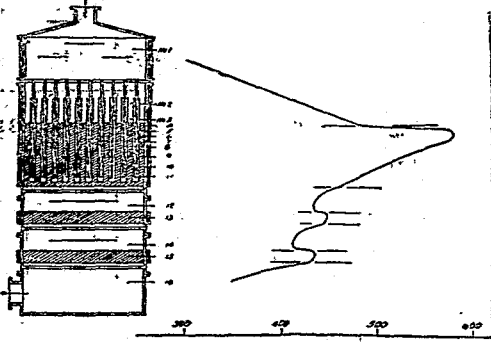


5. Grillo-Schroeder 法之改良

法國 Kuhlmann 公司 (Etablissements Kuhlmann) 採用之 Grillo 裝置，計算對每 1 噸 SO₂ 的產量，約需 1 M³ 容積的觸媒 (0.2-0.4 % Pt)，其後經該公司 Aud. ianne .et Bachalard 二氏的改良，能率益有可觀。對於藏納 12 m³ 觸媒的接觸器，直徑約 2.8 m，內設 505 支接觸管，各管徑大 50 mm，長約 4 m，其中心間相互距離約 100 mm，觸媒布放層深約 2.4 m。由熱交換器引來之氣體，先自接觸管內上昇，然後貫穿管外部之觸媒層而下降，隨復回歸於熱交換器焉。此項操作，因接觸室內之熱的利用效率，比較良好，故預熱器所消耗之煤量，可減至 15 % 左右，且通過

運氣櫃的氣體溫度，較通常方法為低（通常 $100-120^{\circ}\text{C}$ ；此法則約 $50-60^{\circ}\text{C}$ ），故此處需要之動力，亦可節約 33% 之多云⁽¹⁹⁷⁾。

其後 Jaeger 氏⁽¹⁹⁸⁾亦提出關於接觸器的改良考案，其構造及各部位溫度如第 171 圖所示。其法在器內安設多數直立的二重管，觸媒則布放於二重管外的空隙中。SO₂ 氣體先循內管下降，至末端瀉出，然後沿外管而上昇



第 171 圖

，斯際氣體既熱至適當溫度，乃引經管外部的接觸層中，使氣體中二氧化硫概行氧化成爲 SO₃ 而導出。此種構造，對於前述 Audianne 式接觸器所必不可免之後壓 (Back Pressure) 減少上，頗有不少的功効云。

6. Grillo 法之發展

本法採用頗廣，尤以歐洲大戰期內之發展，爲最惹人注目。英國軍需局初時採用 Mannheim 接觸法，製造軍事上需要之發烟硫酸，其後因鑒於 Grillo-Schroeder 法之優良，乃次第在 Queen's Ferry, Avonmouth 及 Gretna 三處地方，建設多數 Grillo 式接觸工廠。最先一組，於 1915 年冬奠基於 Queen's Ferry，於 1916 年七月開始出貨，該處共設 10 組，日共出酸 300 噸。此外在 Gretna 設有 4 組，Avonmouth 設 12 組，East Greenwich 1 組。每組以日產 20 噸 SO₃ 爲單位，如不顧虛損失，則不難出至 25 噸以上之 SO₃ 云。其建造方法，係以二組爲一複單位，安置於共同廠房之

(197) Waeser, Handbuch der Schwefelsaurefabrikation, p. 1773.

(198) A. O. Jaeger, Ind. Eng. Chem, 1929, p. 627.

內，由焚硫爐至吸收室各部分裝置，均依對稱的位置，平排分列於左右兩方，但各組製造工程，仍係各自的獨立進行，彼此不致因他一方之故障，而感受聯帶的影響也。自 1918 年冬和平實現後，上述各廠，即先後停止工作，甚且有既完全拆毀者，就中惟 Avonmouth 一處，擬與鍊鋅事業合作，仍繼續從事於大規模之製造。間亦有改用硫鐵礦為原料之提議，但究因爐氣精製手續上，需要不少之更張，能否有利經營，尙未可卜，故卒未能見諸實現云。

第四節 Mannheim 法

本法最初由 Mannheim 地方之 Verein Chemischen Fabrik 創始，在德英兩國之專利權，係於 1898—1901 年間所獲得。其後 Nobel 公司首先在 Ardeer 工廠採用 Mannheim 法，建設 1 組裝置，從事於發烟硫酸之製造，繼續經營至歐戰發生，始行改用 Tentelaw 公司的方法。但不久因硫酸產量，供不應求，遂又將以前一度閉鎖之工廠，恢復作業。此外如 Clayton Aniline Co. Kynoch, Levinstein 及 United Alkali Co. 等，均設有 Mannheim 裝置。戰後英國軍需局，因鑒於硫酸需要之迫切，及 Mannheim 式工廠之利於速成之故，乃採照 Kynoch 公司的最新設計，先後在 Queen's Ferry 建設 10 組，Gretna 地方設 8 組，Oldbury 設 2 組（專燒塊礦），同時 Btaveley Coal and Iron Co. 亦設立 2 組 Mannheim 裝置，每組以日產 SO_2 5 噸為單位。前舉軍需局轄下之 Mannheim 式工廠，其後逐漸改用能率較高之 Grillo 法替代，故此法在硫酸工業上之地位，既遠不若曩時之重要矣。

1. 本法之特點

此法之接觸作用，係分兩段進行，前段所用之接觸劑為氧化鐵，後段所用者，則為白金石棉。因氧化鐵之接觸作用，須在 $600^\circ - 650^\circ$ 之高熱，始克顯效，但標準成分之爐氣，在此溫度（即 $1,000^\circ$ ）之變化率，僅得 73.3%，縱令將爐氣濃度大加稀釋， SO_2 之變化率最高仍不過 10% 而已。故僅用氧化鐵為接觸劑，勢難使氣體中之 SO_2 ，完全變成為 SO_3 。Mannheim 公司方法，係將初段生成（三分二的 SO_2 所變成者）之三氧化硫，用硫酸吸收淨盡後，乃繼續通入第二段之白金接觸劑，使

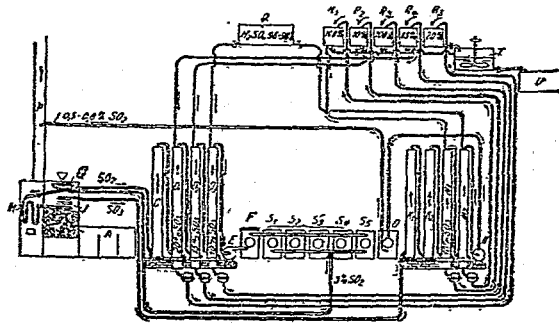
殘餘之二 化硫 (三分一)，概變為 SO_2 ，然後再分別以硫酸吸收之，以製造發烟硫酸者也。

本法之特點，舉其著者，約有下述各端：(1) 氧化鐵接觸器必需之熱度，直接利用焚硫爐的餘熱；(2) 氣體精製手續，概依乾式 (Dry way) 施行，不似他種方法之先用濕式 (Wet way)，後行乾燥手續之麻煩；(3) 在首段接觸作用未曾變化之二 化硫，可再使通過白金接觸劑，及利用焚硫爐的熱度以繼續氧化之；(4) 氧化鐵之接觸作用，即以高熱爐氣所有之溫度 (即 700° 附近) 為最適當，且其中所含之砒酸 ($90-95\% \text{As}_2\text{O}_5$) 與氧化鐵相作用，即變為砒酸鐵而固定，同時二 化硫之大部 (50-60%)，概被氧化成三 化硫；(5) 爐氣中混在之水分有害於氧化反應，及各部鐵造裝置，故在工作中間，送入焚硫爐之空氣，宜先令通過乾燥塔，用濃硫酸除淨其所含之水分，此為與其他方法不同者；(6) 全部裝置之 SO_2 變化率頗高，常在 14-95% 之間；(7) 本法並無使用複雜裝置，及雇用熟練技術人員之必要，故比較的容易舉辦；(8) 所需燃料及動力，均比他種方法為經濟，且可與普通鉛室，或管式製酸裝置互相聯結使用焉。

本法製成之硫酸，其中有三分之二，係帶混濁性者，且往往含有 0.2% 以上之硫酸鐵等不純物，斯誠其重大缺點。

2. Buffalo 廠 Mannheim 式裝置

第 172 圖所示，為 Buffalo 工廠 (199) 之 Mannheim 式裝置全體系統圖，每日焙燒硫鐵礦 3000 Kg，

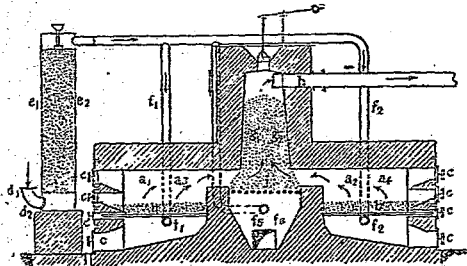


第 172 圖

計可產出 100% 硫酸 4050 Kg，圖中 為塊礦爐，進入爐口之空氣，係預先經過濕硫酸洗滌塔，將其中水分除淨者，燒成之爐氣，最先導入氧化鐵接觸器 B，使大部分 SO_2 變為 SO_3 ，同時將氣體中所含砒化合物固定。由此出來之氣體，順次導經冷卻器(C)，吸收塔 (D_1-D_2)，通風器(E)，稜煤箱(F)及噴濺濾過器(S_1-S_3)，以收取氣體中生成之 SO_3 ，及清除爐氣中原存之不純物，如斯精製後之氣體，溫度太低，宜使通燒礦爐中之預熱器 (G, H)，將其溫度提昇至 $540-560^\circ$ 左右，乃入於白金石綿接觸體 (j)，俾其中剩存之 SO_2 (3.0-3.5%)，得盡數變為 SO_3 ，此處所用之接觸劑，係由 30 枚白金石綿網 (25g Pt) 構成，有效期間約 1-1.5 年，反應後之氣體，經過 2 基冷卻塔 (K_1-K_2) 後，乃入於 2 座吸收塔 (M_1-M_2)，剩餘之廢氣，幸依運氣機 N 的作用，導由烟道散之。

3. Mannheim 式焚礦爐與氧化鐵接觸室之構造。

第 178 圖表示 Mannheim 法工廠所設置之焚礦爐及其所附屬之氧化鐵接觸室 (203)，圖中 a_1-a_4 為位在左右兩方之焚礦爐，專以焙燒充分乾燥之硫鐵礦為目的者，除裝鑽門 c 遇必要時始行啓開外，其餘均嚴密關閉，以防



第 178 圖

外氣之侵入，燃燒之空氣，先經乾燥塔 e ，除淨濕氣後，乃由鐵管 $f_1 f_2$ ，自爐格下方送入。燒成氣體，不俟精製與冷卻，即直行導入接觸室 g 。此室為塔狀，其中堆滿新鮮燒成之硫鐵礦渣，氣體經此塔時，其中 SO_2 之 67%，乃變為三氧化硫。位在下部之鐵渣，有濾淨鐵塵，及使砒質變為砒酸鐵而除去之效用，故此部鐵渣，宜時常加以更換，俾易收效。接觸室之鐵渣，其溫度須在 700° 附近，否則有生成硫酸鐵而招損失之虞。自室頂不時加入新鮮鐵渣，以補其缺，頂層鐵渣，其溫度以

(200) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 1467.

在 600° 左右爲合。由接觸室出來之氣體，經過冷却器後，乃入于吸收塔，以收取其生成之三氧化硫。殘餘氣體中，尚含一部之二氧化硫，俟經過乾燥爐淨等手續後，乃復入於白金接觸室，而行第二段之氧化操作。最後更導往冷却器及吸收塔，以便收取其再次生成之三氧化硫可也。

氧化鐵之接觸作用，大約係首先與二氧化硫間生成硫酸亞鐵 (FeSO_4)，此物遇氧氣，即化合而生硫酸鐵 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]。硫酸鐵之分解作用，開始於 500° ，至 650° 則完全失去硫酸成分，氧化鐵之接觸作用，以新鮮燒成者爲最有效力云。

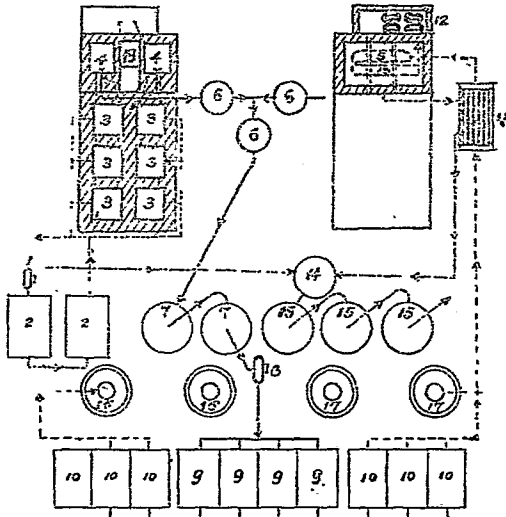
4. Queen's Ferry 廠 Mannheim 式裝置⁽²⁰¹⁾

歐戰初期，英國政府採用 Kynoch 公司的設計，在 Queen's Ferry 工廠建造 10 組 Mannheim 式接觸製酸裝置，每組日焚硫鐵礦 3000Kg，其中有全用塊礦爐 (6 座) 者，亦有混用塊礦爐 (3 座) 與機械爐 (Herreschoff 式一基) 者，茲將其複組 (Double Unit) 裝置，表出如第 174

圖：

(1) 送風機 (Fan) 係 12" M. V. Sturtevant 式，直接聯結於 3.5 HP 及 1200 R. P. M. 之電動機，鼓進空氣，依次入於下述兩座燥塔。

(2) 空氣乾燥塔 (Air-drying towers) 每四組裝置，附設兩基乾燥塔，以便將送往焚礦爐之空氣中水分預先除淨。塔外殼用鉛板築



第 174 圖

(201) J. W. Parks, J. S. C. I., 1922, T. 100.

造(9—12磅鉛板)，內面以耐酸磚為裡，並填充焦煤。斷面 $12\text{m} \times 1.8\text{m}$ ，高 5.3m 及 7.13m ，每日滴注酸量約 115 噸，空氣中濕度原為 $578\text{g}/\text{m}^3$ 者，經過兩塔後，可減至 $1.14\text{g}/\text{m}^3$ 左右。注入酸濃度約 95% ，當其自第 1、2 兩塔底部流出時，濃度各降為 77% 及 85% 云。

(3) 塊鐵爐 (Lump ore Burners) 每組設 6 座塊鐵爐，各爐火床潤 1.3m ，深 1.45m ，鑛層高 1.58m ，24 小時內可處理 500Kg 之塊鐵。燒成爐氣含 SO_2 $5.5-6\%$ ， O_2 $12-13\%$ ，溫度約 730°C ，由此直接引往下述之氧化鐵接觸器。爐外部用鐵板圍裹，以防氣體之漏洩；燃燒用空氣，係由前述之乾燥塔供給。

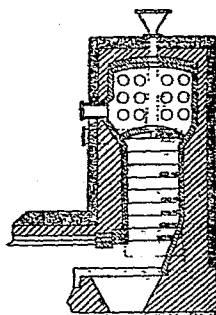
(4) 氧化鐵接觸器 (Iron Oxide Contact Shaft) 每組附設兩具接觸器，其垂直剖面及上下各接觸層溫度如第 175 圖所示。斷面 1.2m 丁方，高 3.15m ，氧化鐵層深 2.65m ，每日換裝新鮮鐵渣 $182-227\text{Kg}$ 。反應溫度 $700-720^\circ\text{C}$ ，爐中所含砒質，被吸收於鐵渣中者，約有 90% 之多。氧化鐵接觸器內之 SO_2 變化率，通常在 $25-40\%$ 之間。

(5) 預熱器 (Forewarmer) 位居氧化鐵接觸器的上方，係一斷面 $1.9\text{m} \times 3.1\text{m}$ 及高約 1.44m 之磚室，內設 12 支鐵管(參照 174 圖)，為清淨冷氣的通過及預熱之用。溫度約 $500-550^\circ\text{C}$ 之高熱爐氣，在管外通過冷却(380°C)後，乃再導往後述之冷却器處理之。

(6) 氣體冷却器 (Gas Cooler) 軟鋼板製直立圓筒，徑 1.1m ，高 5m 。當熱氣循筒內上昇時，其外部宜不絕以水淋漓冷却之，出去時其溫度既降至 80°C 左右。

(7) 第一吸收裝置。冷却後之氣體嗣被引入吸收塔，用濃硫酸以吸收其中所含之 SO_2 ，塔外殼用鋼板築造，內襯耐酸磚牆，并填充石英(30噸)。每日約灑注 $50-60$ 噸之硫酸，內部溫度 $50-60^\circ\text{C}$ ，第 1、2 兩塔底流出酸濃度，依次為 $100-101\%$ 及 $97-98\%$ 。

(8) 運氣機 (Main Fan) 其作用在使氣體得在裝置內運行無阻，係鑄鐵製之



第 175 圖

Kinnoch 式，直接聯結於 6 HP 之變速電機（最大速度 1650 R. P. M.），每日可輸送 160 萬立方呎的氣體（+4" and -2" 水柱壓力）。

(9) 酸霧清除器 (Acid Mist Catcher) 由運氣機鼓出之氣體，最先入於四具除酸器，各長 3.5 m，濶 2 m，高 1.23 m。外殼由軟鋼板構成，內部填充石英，出去氣體中之酸度 (SO_2)，以不超過 $50-100 \text{ mg/m}^3$ 為適合。

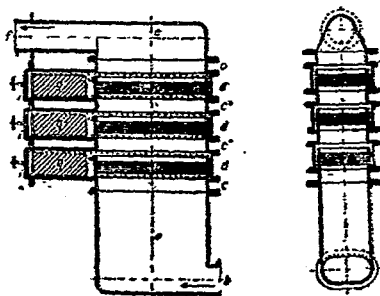
(10) 濾過器 (Filter) 其尺寸與前記除酸器相同，左右各一組，每組有濾器 3 個。各器下部裝填石英，上部則鋪放鎔礦爐的礦渣 (Slag)，其成分大致為 CaO 47.3%， MgO 0.9%， Al_2O_3 14.9%， Fe_2O_3 5.6%， SiO_2 29.2%，S 2.1%。氣體經過此項濾器後，其中剩存之 SO_2 應在 $2-4 \text{ mg/m}^3$ 以下。鐵鏍中所含之 FeS ，遇酸即發生 H_2S ，故有吸除砒化合物之功用。

(11) 熱交換器 (Heat Exchanger) 軟鋼製橫臥圓筒，徑 1.24 m，長 3 m，內設 104 支鐵管，其全部表面積約 56 m^2 。前述濾淨氣體，由管內導過，令其溫度由 20°C 昇至 200°C ，再經前述之預熱器，卒被熱至 300°C 。

(12) 過熱器 (Super Heater) 外殼用磚構築，濶 1.1 m，長 2.24 m，高 3 m，內部設置火床，為加熱之用。其中有 2 列 2 重之 3 支直立鐵管，表面積共 3.67 m^2 ，每日消耗煤量約 437 Kg。

(13) 白金接觸器 (Platinum Chest)

每單位附屬一具，安置在氧化鐵接觸器內，其垂直剖面如第 176 圖左方所示，右方則為其正面圖。圖中 g 為白金觸媒，q 為絕緣體，d 為觸媒出入口，b, f 為氣體進出口。內設三段鑄鐵框，各長 1.275 m，濶 0.67 m，高 0.3 m，為安放觸媒質之用。觸



第 176 圖

媒基本體，係用石綿纖維織成之網，將其浸入 10% Pt Cl_4 溶液（酌加碳酸鈉磺酸鈉少許）中，取出以硫酸洗滌之，風乾微熱後，依次用鹽酸清水處理之，最後經熱氣

乾燥後，即成爲接觸體。每枚白金量約 25 g，全體 30 枚，總共白金 750 g。此項觸媒，容易被氣體中所含微小碳塵封蔽而失效，數星期後即須取出，用 2% 鹽酸洗滌之，乾燥後可復安回原有位置而繼續使用。白金損失量，對每 100 Kg 產品計算，約爲 5 mg 云。混合氣體以 450° C 左右之溫度進入，反應後以 500° C 之熱度，導往上述之熱交換器。

(14) 反應氣體冷卻器 氣體經過熱交換器後，溫度由 500° C 降至 320° C，嗣再導入冷卻器，使其溫度降低至 50° 左右，以利後述之吸收操作。

(15) 第二吸收裝置 反應氣體經冷卻後，依次通過三座吸收塔，用濃硫酸吸收其中所含之 SO_2 。塔下部流出酸，其濃度順次爲 104—105%，102—103%，98%。排出廢氣中 SO_2 ，以不超過 9.2—13.7 g/m³ 爲適度，又其中氧之含量宜在 11—12% 之間。至全部裝置內之 SO_2 變化率，平均約在 90—93% 左右云。

(16) 循環酸貯槽

(17) 發烟硫酸貯槽(製品)

5. Mannheim 法總述

依上述可見本裝置單位產酸容量頗小，而且因採用二重操業法，故手續稍嫌繁複，餘熱之利用效率，亦不甚良好，故須附設過熱器，利用煤火，以加強其熱度。兼以製品之含鐵 (0.7% Fe SO_4) 而潤濁，益不爲用家及業界所歡迎，故此法之採用，既不復如前之廣矣。

關於氧化鐵接觸器內之操業條件，各方面報告，頗不一致，茲摘錄數例如下表：

報 告 者	Lunge	Winteler	Ditz-Kanhäuser ⁽²⁰²⁾	Parks	Exp. Supply
工 廠	Mannheim	Buffalo	Liesing	Kynoch	Queen's Ferry
礦 石 產 地	Riotinto	Riotinto	Riotinto	Piena	Piena
燒 鑛 層 (m)	2-3	—	2	2.65	2.27
燒 鑛 量 (Kg)	—	—	—	23300	27880
燒鑛補充量(Kg)	—	200	—	400	407
燒鑛中 As (%)	—	2-4	2.1	—	1.35
SO ₂ 變化率 %	66	50-60	50	35-40	45.8
單 位	.1	1	—	2	2

茲再將各方面關於 Mannheim 式裝置的操業條件，照錄比較如次表（對 100 Kg 100 % H₂SO₄ 產量而言）：

	Winteler Metal. G.	Kynoch	Queen's Ferry
動力 (K. W. H.)	8-9.6	11.0	12.9
冷却用水 (m ³)	1.85	—	—
氧化鐵 (Kg)	—	288.0	427.0
同上補充量 (Kg)	4.95	5.06	6.22
對全變化之白金 (g)	18.5	25.8	22.1
白金損失 (g)	0.005	—	—
觸媒生命(年)	1-1.5	1	—
煤 炭 (Kg)	10.1	10.8	—
焦 煤 (Kg)	—	—	29.6

(202) Ditz-Kanhäuser, Zeits. angew. Chem, 1918, p. 149, 153.

第五節 鉬接觸法

1. 鉬接觸法發展經過

本法係以 Alphons O. Jaeger 氏考案之複雜觸媒(以 V_2O_5 及 Zeolith 二者為主體)為基礎，經過種種改良後，遂成為今日之盛況。Jaeger 氏最先在美國 Buffalo 地方舉行試驗，1925 年又有 Johann A. Bertsch 氏者渡美，與 Jaeger 氏協同建設工廠於 St. Louis 地方之 Monsanto Chemical Works 中，開始用鉬接觸法製造硫酸。其後因 Monsanto 廠改組，Jaeger 氏乃獨力在 Pittsburgh 地方設立 Selden Co，恢復其原有之業務。Jaeger 方法現被美國 Chemical Construction Co. 所收買，近年陸續在美洲建設多數之工廠，成效頗有可觀。最近在歐洲及中國日本等處，亦設有同樣之工廠，其發展正方興而未有艾也。關於本法發達之情狀可參考，Waeser⁽²⁰³⁾ 及 Ullmann⁽²⁰⁴⁾ 諸人之記載，便得其詳。

本法之利點，在於觸媒對毒素抵抗力之堅強，氣體精製手續不必如前記各法之繁雜，因此之故，裝置比較簡單，需用地面甚少，隨而固定建設經費之低廉，自亦在吾人意料之中矣。至觸媒本身的價值，目前並不十分低廉，因鉬為稀金屬之一，其產量至屬有限，現時其原礦名 Patronite (V_2S_5) 者，僅發現於秘魯，南非及美國等數處地方，而且產量不多，故一時尚難望其減低售價也。

2. 鉬接觸法操業的概要

據美國 Chemical Construction Co. 技師 Spangler 氏報告，本法原料以採用精製硫黃為原則，裝置單位通常為日產 40 噸硫酸，但亦可隨各廠之需要，而特別設計大小容量的裝置云。焚硫爐應用重油燃燒的方法，先用過熱蒸氣將融硫池 (Sulphur melting pit) 內硫黃，融成液體，然後利用抽送機的作用，噴射入於爐中。在此遇加熱空氣，遂發生完全燃燒的現象，而變成含二氧化硫之混合氣體。此際加入之空氣，宜預先經過硫酸乾燥塔及焦煤濾過器，除去其所含之水分及塵埃，嗣乃用運氣機

(203) Waeser, *Hundbuch der Schwefelsäurefabrikation*, p. 1748—

(204) Ullmann, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, 2te Aufl. p. 340

，送經熱交換器後，而入於焚硫爐，其壓力以生成氣體，能通過全部裝置為適合。爐氣依次通過熱交換器，冷却器，焦煤箱後，乃入於接觸器中。反應後氣體，俟導經冷却器，將其熱度降低後，卒順次送經三座吸收塔中，以收取其生成之 SO_3 。為首二座吸收塔，內部填充石英塊，最後一塔則裝滿焦煤，流出酸濃度，宜依次為 109 %，104 % 及 98 %。接觸器的構造，大致雖做照前述之 Audianne 款式，但為更加改良而有效者。全部裝置，均用鐵料構成，無須使用鉛皮，據過去經驗，其建設費與操業費，均比通常鉛室工廠為節約云。本法之 SO_2 變化率，一般常在 97—98% 之間，且能維持其效力於相當長久的時間而不變，此點比之白金觸媒之每因毒素的作用，而迅速降低其能率者，反覺此勝於彼云。

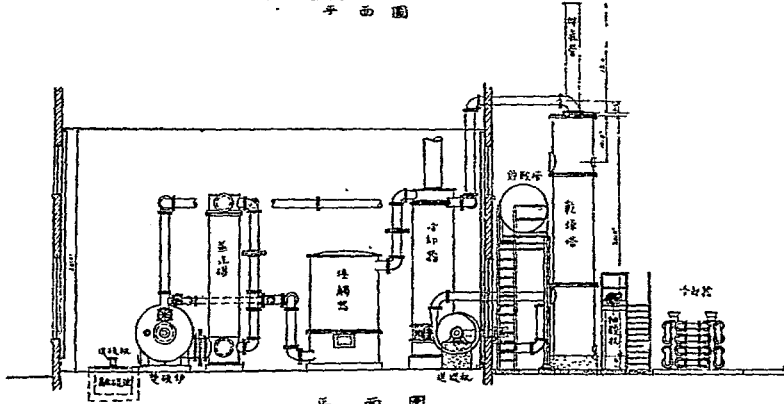
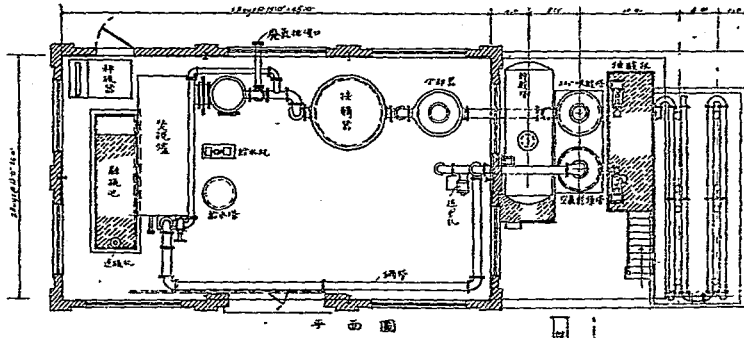
3. 錳錒接法製酸工廠之設備

一般製酸裝置，雖因採用原料種類暨工廠產量的大小而不同，茲為說明便利起見，特將前記 Chemical Construction Co. 設計之日產 98 % 硫酸 13600 Kg 的裝置配列，表出如第 177 圖。因採用美產純硫 (99.5%) 為原料 (24 小時焚燒硫黃 5440 Kg)，所得爐氣，甚為純良，故無再加精製之必要，隨之而設備亦特別簡單。全部機件，價值美金 75000 元 (1933 年)，廠房所占面積，僅得 1087 Sq m. 左右，誠不愧為一間最緊窄的 (Compact) 硫酸工廠也。

廠中主要設備，計有 (1) 融硫池 (Sulphur melting pit) 一口 (其後便附屬秤硫器，Sulphur balance，前面另有硫液抽送機，Sulphur pump)，(2) 橫臥圓筒形固定焚硫爐 (Horizontal Cylindrical Sulphur furnace) 一座，(3) 直立水管式汽罐 (Vertical tubular boiler) 一具，(4) 接觸器 (Converter) 一個，(5) 反應氣體冷却器 (Gas Cooler) 一個，(6) SO_2 吸收塔 (Absorbing tower) 一座，(7) 燃燒空氣乾燥塔 (Air drying tower) 一座，(8) 濃酸冷却管 (Acid Cooling tube) 一組，(9) 空氣壓送機 (Air Compressor with Motor) 一架，(10) 抽酸機 (Acid Pump with Motor) 二架，(11) 貯酸槽 (Acid Tank) 二個 (一大一小，大者安設在圖位之外，故第 177 圖中未有表出)，(12) 溫度自動記錄器 (Automatic Temperature Register with Ther-

mocouples) 等。

製酸程序，大致與前文 Spangler 氏所述者相彷彿。最初開工時，先將蒸汽罐通



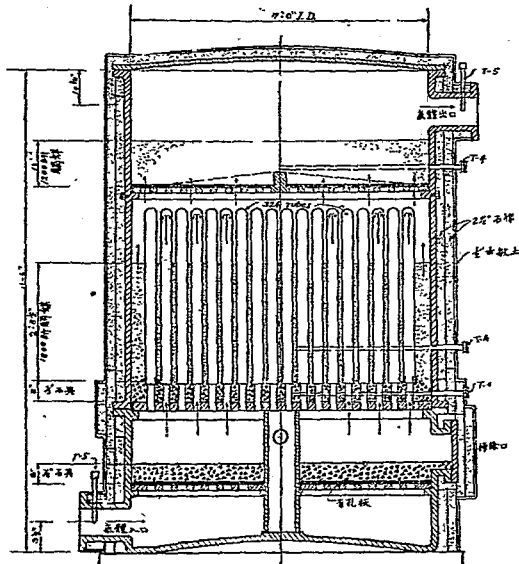
第 177 圖

接觸器之嘴閉緊，而啓開伸出牆外之廢氣排洩口。隨開動空氣壓送機，吹送空氣入於焚硫爐，同時噴注重油 (Heavy Oil) 於其中，點火燃燒，以烘熱爐身，兼使熱氣繼續通過汽罐之內部，俾發生過熱蒸汽，導往融硫池，以熔炙其中之硫黃，令成硫液。迨見爐內部溫度升高至 450° 以上時，乃停止噴注重油，隨關閉廢氣排洩口，而將汽罐通聯接觸器之嘴啓開，令加熱空氣，依次通過接觸器、冷却器及吸收塔等

各部分。如斯繼續操作，至接觸器溫度與作業條件適合時，宜即開動融硫池前面之送硫機，將硫液噴射入於焚硫爐中，以發生二氧化硫氣，同時并運轉抽酸機，使硫酸在吸收塔，乾燥塔及冷却器三者間循環往復，以開始正式的製酸工作矣。

④ 接觸器之構造 (Construction of Converter) 及其操作法

第 178 圖所示，為附屬於產量 13600 Kg 裝置之接觸器之垂直剖面。器為直立圓筒形，內徑 2.1 m，高 3.6 m，係由鐵板構成，外部用兩層石棉圍護，以保器溫，最外一層則塗布士敏土。器內部依水平方向，安設 3 道有孔板，將全器上下分成四段。最下一段之空隙，為爐氣進入集合之所，第一有孔板上先安一枚金屬網，其上鋪布 12 mm 大之



第 178 圖

石英一層(深約 15 cm)，以便濾淨爐氣，並將其均勻配布於上段鐵管中。第二有孔板上插置 324 支二重同心鐵管，(長 1.4 m，內管徑 50 mm，外管徑 80 mm)，另於管周圍空隙，填充 15 cm 厚之石英層，其上 825 mm 之隙位(鐵管與鐵管間)，鋪放 1500 坩容積的鉍接觸劑。第三有孔板上，亦安一枚金屬網，其上 33 cm 之空位，鋪布 1200 坩容積的鉍觸媒，合計中上兩段之鉍觸媒，其容積共 3000 坩，價值美金 7500 元。在氣體進出口及接觸器上中下三個部位，各設熱電對一個 (T_1 , T_2)，為檢驗

及調整溫度之用。

此項接觸劑⁽²³⁾，係先取異性鉍酸銦 (NH_4VO_3) 作成溶液，加入苛性鉀煮沸後，以驅逐其所含之亞莫尼亞，使成爲鉍酸鉀，然後混加氯化鋁液及水玻璃 (矽酸鈉)，而劇烈攪拌之。靜置 2 小時後，濾取此白色沈澱，在熱氣箱 (120°C) 中乾燥後，乃壓成如子彈狀之小粒，即可依式鋪放於前述接觸器內之上中兩段的空隙中。臨用時於 $250-300^\circ\text{C}$ 左右之溫度，通入乾燥空氣以作用之，使成爲活性化。如斯製成之觸媒，在活性化初時，稍帶褐色，溫度升高至 400°C 時，乃變爲青綠色，至 600°C 而卒成爲黃綠色之固體。

焚硫爐生成之氣體，當其導出時，溫度約 450°C 左右，經過汽罐後，熱度稍降 (300°C)，迨來至接觸器，經下段石英層濾過後，乃分道進入於 324 支鐵管之內重，上昇至管頂後，折而向下，循內外兩管間之空隙而通過。氣體在管內上下迴環之際，因漸次感受管外周反應生成熱，其溫度當繼續升高，至出離下端管口，而瀉放於觸媒層時，既達於適合反應狀態之溫度 (450°C) 矣。由斯以觀，則此種構造，恰與其他接觸裝置中所設之熱交換器，有相同的作用，一方固可令進入之氣體溫度升高，他方並能遏止觸媒質之熱度，使不至有過度升高，至爲害於接觸作用之處，誠一舉而兩得者也。爐氣經過中段觸媒層時，其中大部分二氧化硫概既變成 SO_3 ，仍餘一小部分之 SO_2 ，則可於通過上段觸媒層時，以再次完成其氧化作用。反應終結後之氣體，由器右側之近頂導管引出，經由冷却器而入於吸收塔。

(5) SO_3 吸收操作

反應氣體冷却器、係鐵製直立圓筒，徑 1.2 m，高 4 m，內部依垂直方向安設數多之鐵管。熱氣自左側上旁進入，經鐵管內部而下降，由右側近底處導往吸收塔。外面冷空氣自下方空隙進入，循器內鐵管周圍上昇，以行冷却作用，而卒經由器頂之烟通放還於空中。 SO_3 吸收塔與空氣乾燥塔，彼此大小形狀均相同，內外構造亦相似，兩兩並立於右便廠房外之隙地。外殼用鐵板構成，係徑大 12 m，高 8.95 m 之直立圓塔，內面鋪襯耐酸磚牆，并堆滿填充料 (Packing material)。左旁離地

(23) W. W. Scott and E. B. Layfield: Ind. Eng. Chem, 1931, p. 617.

5.25 m 的平台上，設置橫臥式鐵製圓筒貯酸槽（徑1.5 m，長4.5 m）一具，右側離地 2.1 m 的平台上，則設置二具遠心力型抽酸機，并各附屬電動機，供運轉之用。經過冷却器後之濃硫酸，依抽酸機的作用，分其一部，自乾燥塔頂流下，以吸奪進入焚硫爐之空氣中的水分。塔中另有一水管，不絕的徐徐注加清水，以稀釋流下之濃酸。此塔下部流出之酸，再用抽酸機送上吸收塔頂流下，以吸收由冷却器引來氣體中存在的 SO_2 。塔下流出熱濃硫酸（98%），先令經過右側鉛製冷却管，外淋冷水，將其溫度降低後，乃用抽酸機分別昇送至乾燥塔及左側平台上之貯酸槽，由此經導管順流入於較低位之大貯槽，以便裝罐出售。以上在乾燥吸收兩塔循環之硫酸，及注入乾燥塔中之清水，其分量配合適當與否，要視吸收塔製成酸之常符規定濃度與否以為斷。

6. 作業調整法 (Regulation of Working)

此類工廠，因由焚硫以至出酸，其間均係自働的連續進行，故操作頗為簡單，調整亦屬容易，只須注意溫度記錄器所載各時刻溫度變化之經過，便可窺知各部分作業之實況。若再按時檢查並記錄爐氣中原存之 SO_2 量，及反應氣體中生成之 SO_2 ，以計算求出 SO_2 變化率的高下時，則作業方針之何去何從，當更無徘徊瞻顧的餘地矣。

第六節 其他接觸法

製造硫酸之接觸法，除上述五種以外，尚有下記各方法，不過其採用範圍，遠不及前述各法之廣闊耳。

1. Höchst 公司接觸法

本法為該公司技師 Dr. C. Krüss 及 Dr. Rudolf Müller von Berneck 二氏所考案，其主要方法，載在德國專利權(D. R. P.)第119505號中，茲將其大要摘錄如下：

精製後氣體，在未入第一接觸室之前，宜先熱至適合反應之溫度。或利用焙燒爐氣之餘熱，或利用自接觸室出來夾有多量反應熱之氣體，使與精製氣體互相接觸，將其溫度升高至 500° 左右，然後入于接觸室，以行氧化作用。同時自接觸室出來之熱氣，其熱量被精製氣體吸奪後，既冷却至適宜溫度，以便在吸收裝置內收取

三氧化硫。若上述之餘熱利用方法，不克將精製氣體熱至相當溫度時，則宜另設補助加熱裝置，俾易達其目的焉。氣體經過第一接觸室後，大部分之 SO_2 ，既變為 SO_3 ，則宜導離室外，經過多數鐵管中，管外則有將入接觸室之精製氣體，彼此以反對方向，環流通過。於是管外含有二氧化硫之氣體，被熱至適宜溫度，同時管中含有三氧化硫之反應氣體，即漸次冷卻，乃可導往吸收裝置，以收取 SO_3 矣。管外氣體，既被熱至 500° 之溫度，乃入于第二接觸室，以行氧化反應，冷卻後可重復導往第二吸收裝置，以收取其生成之 SO_3 。

本法之特色有三，即 (1) 接觸室內溫度，不必嚴密的調整，(2) 接觸劑分量可以大行節約，(3) 因採取氣體餘熱利用的方法，故精製及冷卻裝置，均極簡單而易舉。

其後該公司改用燒鑛餘渣為接觸劑，同時又發明燒鑛中殘存硫分之完全除淨法，製酸能率遂因之而益形增進云。

2. Herreshoff 法 (General Chemical Co. N. Y.)

此法與 Tentelaw 法大致相同，為保持高度變化率起見，使用二個接觸器，并與二個預熱器相連結，俾熱度得以充分調整。氣體之運行，或用壓縮機，(Compressor) 或用吹送機 (Blower)。吸收器之前部，為一橫臥式長型裝置，全體浸在冷水槽中，依表面吸收之作用，可得 27% 之發烟硫酸。由此逃出之三氧化硫，再送入內外用水冷卻之吸收塔，自塔頂滴注 93% 之硫酸以收回之。最後放散之氣體，其中僅不過含 0.005% 之 SO_3 而已云。

此法在 General Chemical Co. 自 1902 年開始採用以來，成績頗為良好，最初裝入之接觸劑，至今仍繼續有效云⁽²⁰⁶⁾。

3. Clemens Winkler 法

本法最先發表于 1875 年，閱四載乃為德國 Freiburg 地方之 Muldon 製鍊所採用，開始用焚礦爐氣體，製造硫酸。其後 Stolberg 之 Chemisch Fabrik Rhenania，亦建設同式工廠，從事于硫酸之製造云。

(206) Ullmann Enzyklopaedie, X. p. 305.

由焚硫爐出來之氣體，含有砒化合物，宜先使經過鉛製之長隧道，然後順次通過焦煤，木炭，刨屑及棉毛等濾過裝置，以除淨塵埃雜質等。精製後之氣體，嗣由運氣機送往接觸室，用五個水平鑄鐵管上下配列，成爲一組，外部用發生爐氣，加熱至 440° — 460° 之溫度。管內所用之接觸劑，初爲含白金 3—4% 之輕石，其後改用白金石棉及表面附有白金之陶器球。用此裝置，爐氣中原含有 SO_2 6% 及氧氣 6% 以上者，通過接觸器一回後，其中二氧化硫，有 85—90% 變爲三氧化硫。反應後之氣體，可送入濃硫酸洒注塔內，以收取其生成之三氧化硫。

4. Dr. Hermann Rabe 法

此法在英國獲得之專利權 (3027號) 爲 1901 年二月間之事。其特點在氣體之精製，純用乾燥濾過法，而不用普通之濕式洗滌法。氣體之冷卻，分作兩段施行，第一段先將氣體通入于鐵製隧道，內面鋪襯耐酸磚料，以防硫酸之侵蝕。用 Korting 式噴咀 (Sprayer)，噴注水花或硫酸于隧道之內，藉液體蒸發作用，而使經過道內之爐氣，漸次冷卻。第二段使氣體繼續通過一座類似 Glover tower 之鉛塔，內部堆積充填物，自頂部滴注低溫之強硫酸，與由塔下上升之氣體相遇，遂令其溫度愈形低降，及自塔上出來時，既成爲 100° 左右之溫度矣。冷卻後之氣體，尚含有多少不純物，宜使通過焦煤濾過箱以除去之。由此出來之氣體，宜再以 Tyndall 試驗法，查察其清淨之程度。爲除去氣體中所含之化氫起見，可使通過酸性亞硫酸鈉液以處理之。精製氣體再經濃硫酸乾燥後，即可送入接觸室。此室頗爲寬廣，內設數道網棚，棚上鋪布接觸劑。由此出來之氣體，經冷卻後，乃送至吸收塔，用濃硫酸以收取三氧化硫，本法氣體之運行，不用通風機械，而專依自然的通風法。又此法雖使用容積較小之吸收裝置，但能製出比較濃厚之發煙硫酸云。

第七節 接觸式硫酸之淨製

用白金接觸劑造成之三氧化硫，本不應含有砒鐵等不純物，但當其被吸收器內硫酸吸收時，若最先用以吸收之硫酸不甚純良，又或在工作中間，因與鐵製器具互相接觸之故，往往能使製品硫酸爲之不純。吸收裝置，若係充填焦煤之塔，則製成硫酸，因有機物之作用，每致呈現褐色。此種色彩雖不能用硝酸，過氫酸鉀，過氧化

等氧化劑以除去之，但若以過氧化鉛 (PbO_2)，或過氧化鋇 (BaO_2) 處理後，再經過一度之沙濾作用，則可得清澄無垢之製品。

在採用 Mannheim 法之工廠，其製品有三分之二係屬溷濁硫酸，既如前述，即在新式 Grillo 廠或鉛接觸法所製之硫酸，亦往往有呈現溷濁徵象，而不甚清澄者。

- 究厥原因，或在於氣體精製手續之欠完全，抑或因吸收器中之外物，乘機侵入，致令製品爲之不潔。此類溷濁硫酸，實不易使其清澄，雖對於一般用途，並無多大之妨礙，但頗爲通常用家所嫌忌，故最好探求其原因之所在，而謀一根本的解決辦法焉。

第七章 接觸製酸法現狀及趨勢

第一節 接觸法的現況

接觸製酸方法之在實地上的成功，係本世紀初年以來之事，當時各地專家之提出考案，向各國政府請求專利，暨保障業權者，前後踵相接，幾令人如行山陰道上，有目不暇給之感。其後基於實地作業上的經過，各項接觸方法漸次淘汰，現存者，僅不過 Badische, Tentelew, Grillo, Mannheim 及 銻接觸法等數種而已。餘如首先發明之 Winkler 法及一時頗蒙重譽之 Rabe 法等，因種種關係，早既絕跡於世矣。

德國馬獅子公司與俄國 Tentelew 公司間初時雖曾因專利權問題，而發生一度之糾紛，但不久即歸和解。其後 Tentelew 公司的技師 Hartmuth 氏奉派赴德，與 Badische 公司訂立合約，彼此互相提携。同時德國 Lurgi 公司 (Lurgi Gesellschaft fuer Chemie und Huettengewesen) 復承受 Tentelew 公司的專利權，與 Aussig 公司 (Verein fuer Chem. u. Metallurgische Produktion, Aussig) 合作，共同從事於接觸製酸裝置之設計與供給，此即現時一般所認為最優秀的方法者也。Grillo-Schroeder 法，最先創立於德國，其在美洲之專利權，後為 New Jersey Zinc Co. 所獲得，於北美一帶，建設多數 Grillo 式工廠。歐戰發生後，英法兩國政府，先後採用 Simon Carves 公司的設計，建置大規模的 Grillo 廠，從事於發烟硫酸之製造，以供給軍需上之用途。Mannheim 法自採用機械爐焙燒粉磺以來，微塵雜質之混入機會漸多，所得製品溷濁而不清，故其採用範圍，既不復如前此之廣濶。其先前設有 Mannheim 式裝置者，亦鑒於製品之不純，而漸次謀改採別法以替代，觀於在既往 20 年間，一向採用此法之澳國 Wagamann Seybel 工廠（設在維也納近郊之 Liesing 地方），近亦改用上述之 Aussig 式白金接觸法者，可知一斑矣。關於白金接觸劑，近年復有所謂 Davison 公司的考案，以使用白金矽酸 (Platinized Silica Gel) 為觸媒，據其報告，則此項觸媒之抵抗毒素的能力，遠勝於前此諸法所用之白金接觸劑云。

使用銻化合物為觸媒之製酸方法，自美國 Chemical Construction Co. 繼承 Selden Co. 之專利權以來，極力從事於當該方法之發展，其勢力近既寢寢乎及於東洋方面，如最近日本住友肥料公司，在其轄下之新居濱工廠，建設日產 50 噸發

烟硫酸之鉍接觸式裝置，以及中國鞏縣兵工廠，廣東省營硫酸廠等之全盤採用 Chemical Construction Co. 的設計，即其明証。鉍接觸法的專利權，在德國境內歸 I. C. Aussig 公司之掌握，在法國則又有所謂 Kuhlmann et Sie 的考案，雖方法彼此各別，然要皆不離乎以鉍化合物為基礎接觸劑耳。

第二節 各接觸法的比較

自新近鉍接觸法盛行後，一般人咸於其設備之簡約，操業之容易，以為後此之接觸式工廠，殆有非此莫屬之概，然稽諸實地上的經過，則仍有未盡然者。第一因鉍接觸法成立歷史尚淺，未易以短時日間之成績，判斷其真正的價值，第二因難得公平一定之標準，以較量比對双方在實地經營上的價值。茲將 Paul Thomson 氏⁽²⁰⁷⁾關於各種接觸方法彙集所得的數值，比較對照如次，以資查考：

觸媒種類	Pt-Mg SO ₄	Pt-Asbestos		Pt-Silica Gel	Vanadium Mass		
		A	B		A	B	C
觸媒形狀	粒狀	織	維	粒狀	柱狀	定型	定型
含硫原料	硫黃	硫鐵礦	硫黃	硫鐵礦	硫黃	硫黃	硫黃
爐氣 SO ₂ %	10	8.0	10	7	8	7	7
對日產 1 噸 100 % 酸觸媒 (lb)	166	—	—	194	191.5	200	200
觸媒比重	0.786	—	—	0.702	0.609	0.153	0.0669
觸媒中 Pt%	0.248	Ca. 0.8	0.7-0.8	0.075	—	—	—
SO ₂ 變化率 %	95	95	95	95	96	95	95
氣流速率 (ft ³ Min./lb 觸媒)	0.315	—	—	0.384	0.337	0.369	0.372
S → SO ₃ 變化量 (lb) (對每磅觸媒)	3.93	—	—	3.37	3.41	3.26	3.26
觸媒總值 (對日產 1 噸 100% 酸計) \$	340.00	379.76	313.52	333.66	550.00	1000.00	(1633.35) (750.00)
年均 1 噸製品負擔觸媒費用 \$	0.097	0.107	0.090	0.132	0.251	0.457	(0.33) (0.343)

(207) Paul Thomson, Met. Chem. Eng. 1934 p. 705.

表中所載數值，係根據實地作業上的紀錄計算而成者，其結果容或與一般實驗室內研究所得者，略有不同。就中白金市價，係每安士作 \$40 計算。又計算每噸製品負擔觸媒費時，係假定觸媒生命為 10 年，每年工作日數 350 天，最後收回 85% 之白金，及每年之利率為 6%。

依上比較，可見用白金為觸媒，無論自任何方面觀察，其費用均較鉬觸媒為低廉。歐戰後因白金價格昂貴異常，故對一定量硫黃之觸媒用量，既減至無可再減之最小限度，如在可能範圍內，增加白金分量時，則其產酸率，當必更有可觀云。

關於白金與鉬觸媒之孰為有利之一問題，據經驗所得，知白金開始作用的溫度較低，其作用溫度的範圍亦較廣（參照第 148—149 兩圖的曲線），鉬觸媒則僅於氣流速率不大暨狹小的溫度範圍下，有接近白金變化率的可能性而已。一般白金觸媒，比較上適合於 SO_2 含量不甚固定之氣體，對於 $\text{SO}_2\%$ 或高或低之場合，均無重大之影響，同時對於 SO_2 的過重負荷 (Over load)，亦比鉬觸媒為稍勝一籌云。

鉬觸媒之不易感受砒及其他不純物的毒害，是為其顯著之利點，但最近發明之白金砒酸 (Platinized Silica Gel)，亦與氯化物同樣，具有抵抗毒素的效能。故近時對於白金觸媒的砒害問題，既不復如前之嚴重，觀於採用焚硫爐氣體或冶金廠氣體為原料之接觸式工廠，對於精製氣體之手續，雖不甚完備周全，亦罕聞有因塵害而發生故障之事者，可知一斑矣。尤以在產硫豐富之地方，漸次有採用硫黃為原料之趨勢，於此而砒害問題更無復顧慮之價值。

在採用硫黃為原料的鉬接觸式工廠，若對進入焚硫爐之空氣，預先施行乾燥手續時，則生成爐氣，無需經過冷卻濾淨等操作，即可導入接觸器內，以行氧化作用。此項方法，在白金接觸工廠，近亦既漸次傲行，如最近在某工廠試用而有效之熱淨法 (Hot Purification System)，蓋即其中之一例。

對於鉬觸媒的反應溫度調節上，要特別注意，否則難收良好的效果。關於此點，則白金觸媒要求之條件，比較寬大，故接觸器的構造，亦比較簡單，且因變化率較高，故接觸器所需之容積亦較小。

如使用焚硫爐氣之含有 6-8% SO_2 ，或焚硫爐氣之含有 7-8% SO_2 者為原料，以

以製造不含砒的硫酸時，則所需裝置的設備費，以採用白金接觸法為較節省。至於作業費用，則兩者大致相符。對濃度較上述為高之氣體，則尤以採用白金接觸法為合理。每噸製品所負擔之觸媒固定經費，既於前表中比較明白，即採用白金觸媒，比之用玆觸媒，每噸可節約 0.16—37 \$ 之費用。

白金法尤具有特別優點，而為其他觸媒所不可及者，即對於含 10% SO₂ 以上之濃厚氣體，亦能行同樣的操業方法。在採用玆接觸法之工廠，則須將此氣體預先用空氣稀釋至規定濃度，方克應用。故利用白金方法，可以同一裝置，處理濃厚氣體，以謀增加產量至 25—40% 之鉅，此事對於減輕製品成本上，頗有不少之助益者也。

茲再將前章所述各項白金接觸法的操業成績，列表比較如下：

式 名	Tente'ew	Grillo		Lurgi	Circle
		I	II		
白金量g (對100KgH ₂ SO ₄ 計算)	55—65	49—65	51	20—25	33
白金損失量g (,, ,, ,,)	0.003	0.002	—	—	0.002
動力 KW. H. (,, ,, ,,)	18.5	10.5	—	—	13.2
SO ₂ 變化率 (%)	—	92—93	94—96	—	—
製品性狀	清澄	—	潤濁	潤濁	—
裝置單位 (噸)	3.12	5.15—17.20	—	—	—
地 面	小	—	大	大	大
勞 力 費	小	—	大	大	大
氣體精製程度	精	—	粗	—	—

第三節 接觸法與鉛室法的聯合操業

自 Mannheim 公司利用氧化鐵為觸媒的方法成功以來，乃有將其輸入鉛室系中，以謀產酸能率之增進者⁽²⁰⁸⁾。其法係將機械粉礦爐發生之氣體，通入塊礦爐上
(208) William Wilke, 8th, International Congress of Applied Chem. Section II, p. 249.

附設之氣道，俟大部分鐵塵脫落後，隨進入於 Mannheim 式氧化鐵接觸器。在此將混合氣體中所含 SO_2 之一部（約 30%），氧化成 SO_3 後，再依次通過古老華塔，鉛室等裝置，以便其餘的 SO_2 全部固定為硫酸。運氣機兩架，其一設於粉礦爐與塊礦爐之中間，其二則位在氧化鐵接觸器與古老華塔之間。此種聯合作業法，據稱有下列各利點：(1) 鉛室能率，比較普通作業，可望增加 30% 之多，(2) 氧化鐵觸媒，除具備 30% 變化率外，兼有濾除鐵塵及吸收砒質（95%）之功效(3) 古老華塔生成酸，色頗清亮，不似普通方法所製者之溷濁，(4) 製品全部為 60°Be 之濃酸。

英國 United Alkali Co. 轄下之 St. Rollox 廠，設有上述之聯合裝置兩組，每組 12 座塊礦爐，并附氧化鐵接觸器。其由接觸器出來之氣體，先入於 3 具吸收塔，俟將生成之 SO_3 吸收淨盡後，乃運行引入鉛室處理之。但因氣體中 SO_2 含量太低（約 3%）之故，其作業比較通常焚硫爐氣體為困難，而硝石消耗量之增大，自亦為必不可免的事勢焉。此外如 British Alkali Corporation 及其他工廠，間亦設有此種類似的裝置者云。

美國 Salt Lake 附近之 Garfield 廠，亦設有 Mannheim 式接觸裝置，其目的並非在於發烟硫酸的製造，而僅在於補助鉛室作業的進行耳⁽²⁰⁹⁾。其中設備，有徑大 6 m 之 Herreschof 爐兩基，每日焙燒 100 噸鐵石，生成氣體引至塊礦爐（33 口）氣道集合後，乃依次導經氧化鐵接觸器（斷面 4.55 丁方，高度 12.7 m，變化率 25%），古老華塔，鉛室（共 6 間，總容積 15700 m^3 ）及 2 基解路撒塔。24 小時內出產硫酸 200 噸，由此計算，鉛室能率約 12.75 Kg / m^3 。

歐戰期內，英國方面所設之混合裝置⁽²¹¹⁾，即在焚礦爐與鉛室之間，附設 Mannheim 式氧化鐵接觸器者，亦有數處，但關於其操業成績的報告，則不免有少少的出入焉。

第四節 接觸法與鉛室法製造費的比較

查各方面對於鉛室法與接觸法製造費用之孰多孰寡之一問題，頗有不同的見解

(209) Mineral Industry, 1916, p. 692.

(210) 56th Alkali Report, 1919, p. 17.

，因至今仍未有一定不易的標準，可資以爲比較對照之尺度，故所得結果，往往因人而殊。茲將最近美國方面⁽²¹¹⁾發表之數值，照錄於次，以供參考：

項 目	原料	水蒸氣	動力	修繕	勞力	雜費	税金及 償却	合計	利益及 經紀費
鉛室法	52.3	1.4	1.2	2.9	4.8	3.5	7.1	73.2	26.8
接觸法	50.6	1.9	1.9	3.7	4.8	3.5	7.1	73.5	26.5

據此以觀，則鉛室法與接觸法二者在操業上之費用，彼此在互相低仲間。但此爲美國方面特有之情勢，可否認爲普通硫酸工廠經營上的一般指針，尙屬一大疑問。

(211) Chem. Met. Eng, 1932, p. 2-3.

附 錄

第一節 世界硫酸產額的統計

歐戰後十年間，因硫酸銨，過磷酸鈣等人造肥料工業界之好況，世界硫酸產額，續呈增加之勢。1929年各國出產硫酸(100% H_2SO_4)合計約1300萬噸，較之戰前1913年的790萬噸，殆如1與2的比例矣。但近年來因農業界之不景，肥料的需要量逐漸減退，故硫酸工業亦隨之而感受不少之影響。1932年全球硫酸產量，約在900萬噸上下，即僅當1929年的70%而已耳。就中以美國生產量之減退為尤著，1932年產酸，僅及1929年的半數。日本則因硫酸銨工廠之添設，及磷肥市況之改善，1932年產量竟增加至1925年的2倍以上云。

全世界硫酸產額中，歐洲各國所占之比率，在1929年僅為48%者，1932年既增加至61%之多，其中二分之一，係由三大產酸國，即英德法三邦所供給。法國硫酸之需要，因磷肥及硫酸鈉方面消費之銳減，頗呈不景狀態，雖硫酸銨產額稍有增加，但仍不敵其減少之量。此外意大利，比利時諸國，均呈減退之趨勢，惟荷蘭西班牙兩國市況稍佳，而蘇俄及瑞典二國，則皆達至過去產額的最高峯。波蘭產額，僅為1929年的40%，匈牙利在1930年約產酸26萬噸，其後竟降至5-6千噸之產額，捷克產量亦僅及1928年的60%而已。茲將歐戰發生前一年(1913年)及最近數年間世界主要產酸國的產額統計表，照錄如下(單位1000噸，100% H_2SO_4)，以供比較。

年 度	1913	1925	1929	1931	1932
德	1727	1239	1704	1100	—
英	1082	848	967	809	850
法	766	1214	1089	650	609
比利時	360	459	496	357	341

荷 蘭	93	—	125	—	100
意 太 利	403	800	835	548	513
西 班 牙	—	269	403	460	440
瑞 典	84	114	129	130	140
蘇 俄	116	100	236	420	495
波 蘭	—	168	243	125	101
捷克斯拉夫	—	130	246	—	110
美	2479	3973	4746	3335	2493
加 拿 大	—	76	100	108	121
日 本	72	328	—	648	745

現在大部分硫酸，仍係由硫化鐵礦製造，唯美國因產硫過剩，漸次有趨用硫黃之勢，1932年產量全部中，有60%係以硫黃為原料而製出者。硫銻礦為比利時波蘭兩國之主要製酸原料，德國雖亦有採用之者，但由此產出之硫酸，僅不過占全體酸量的14%而已耳。煤氣淨硫劑在英國比較多用，其他各國，尙無所聞。最近英國硫酸，頗多係用硬石膏(Anhydrite)製成者，法蘭西因感于軍事上的需要，近亦頗亟亟以謀石膏製酸法之實現云⁽²¹²⁾。

第二節 硫酸之容器及其搬運法

在工廠中短期的貯蓄硫酸，雖可用內襯鉛皮之木槽，或密閉式橫臥大鐵槽，但此物不利于搬運，故不能用以備盛商品硫酸。出售于市上之硫酸，通常多用燒成之土罐或玻璃瓶裝載。每個土罐容積約25呎，可盛強硫酸100磅(即45.4Kg)，罐口內面製成螺旋狀溝，另用有螺線之罐蓋密閉之，此際使用之接合劑為石灰或石膏粉。單用土罐，則易破損，不便搬運，故宜將之盛入長方形木箱之內，每箱共載

(212) Chem. Ind. 1933, p. 676

兩罐。罐與箱間之空隙，宜用禾藁及鋸屑等充塞填滿，以防碰裂。出售于國內市場者，則將木箱用木蓋釘封後，即可運出，但若以之運往外國及較遠所在，則宜于封蓋之後，再就木箱之四週，加束數道之鐵帶，俾資堅固，以防危險。對於較大量之輸送，亦有用鐵板製之堅固圓桶 (Iron drum) 者，每桶可載強酸 167—250 Kg 之多。

歐美各國盛載硫酸，多用玻璃瓶 (Garboy)，容積約 60—70 升，外部以藤或竹織成之疏絡緊裹，以防碰損。封口時，先將瓶塞浸漬于熔融硫黃中，取出後，立即插入瓶頸，迨至硫黃凝結，即構成密封狀態。瓶塞外部更塗附粘土，包以麻布，然後以繩緊縛之可也。通常竹製之絡，不甚堅固，使用數次後，即告斷裂，但若預先浸塗 Coal tar，則比較耐用。又有用 Coal tar 浸過後之鐵線，以編製瓶絡者，則更妥適。此外又有不用藤絡，而用木桶裹瓶，桶外並施以堅固之鐵箍，上部用木蓋封閉，瓶頭則突露蓋上，桶內裝填物，亦係用禾藁等。此種容器，外觀雖不雅緻，但全體頗形堅固，甚便于海陸搬運。在美國工廠，箱瓶之充填物，亦有用海藻或硅藻土 (Kieselgnhr) 者。

對於大量顧客，若仍用上述之小型容器，難免有種種不便，不如用鐵板製成之 Tank Car，較為省費而易舉。其形如通常之蒸氣罐，容量大者，約可載 10 ton 之硫酸，小者僅容 2—2.5 噸。酸之濃度愈高，則對於鐵之作用亦愈少。硫酸中若不含亞硝酸等有害雜質，則雖用鐵製器具以輸送 57 Be 濃度之硫酸，亦無危險之可言。至于海上運輸，則以採用鐵製或鍍鉛皮之 tank boat 為便利。用鐵桶裝載硫酸，日久因吸收空中水分，遂與鐵作用，生成氫氣與空氣混合，變為爆發性氣體，運搬時偶不注意，或與火焰接近時，往往發生爆炸傷人之事，故不可不謹慎從事焉。

第三節 硫酸用途

硫酸之需要，以肥料方面為最大宗，約占全消耗量的四分之三，其他用途亦甚廣，各種製造工業，在直接或間接上，殆無有不需用硫酸者；以下所舉，係僅就其用途較著，及用量較宏者而言耳。

1. 60° Be' 濃度以下之硫酸

此類酸之用途，以製造過磷酸石灰，及其他人造肥料，鹽酸，硫酸鈉，漂粉等為最大宗。就中硫酸鈉一項，又名硃硝 (nitre cake)，為蘇打，重曹，苛性梳打，玻璃等製造上必需之物，故消費于此方面之硫酸，亦匪少數。此外亞硫酸，硝酸，磷酸，氫化氫酸，硼酸，鉻酸，草酸，酒石酸，枸橼酸，醋酸，脂肪酸等各種無機及有機酸類之製造，以至於磷，碘，溴諸元素及鉀，鈾，鉛，鈣，鎂，鋁，鋅，銅，水銀等硫酸鹽之製取，靡不需用之。又硫酸在諸種工程中間，常用作銀及鈣之洗滌劑。又銅，鈷，鎳，白金銀等之製鍊，及鍍金時素地之洗滌，重鉻酸鉀之製造，以脫色之製造，有機色素之製造，礦油之精鍊，澱粉糖類之製造，纖維素之糖化，醱酵液之中和，清涼飲料之製造，以及電池用，染色用，鞣皮用，漂練用，醫藥用，分拆用等之間接直接使用硫酸者，幾於不勝枚舉。

2. 93% 硫酸用途

用蒸溜法製造脂肪酸，Benzene，石油 Paraffin 及其他煤油類之精鍊，氣體之乾燥時需用之。

3. 98—100% 硫酸用途

金銀之精鍊，銅銀之分離，人造藍之溶解，有機物 Sulphon 酸，Nitro 化合物，及硝酸 ester 等之製造，皆須使用強硫酸，就中尤以製造 Nitroglycerine，nitrobenzene，Picric acid，硝化綿，Celluloid 等為最著。

4. 發烟硫酸用途

人造藍 Alizarin，Josin 等合成用之有機物 Sulphon 酸的製造，地蜡 (Ozokerite) 之精製，鞋膏之製造時皆用之。又或混加于強硫酸中，造成最強度的硫酸，以製 nitro 化合物等。

5. 用途類別表

茲將最近三年間美國方面⁽²¹³⁾，關於硫酸用途類別的統計表，照錄於次，以資參証 (50° Be' 硫酸，單位 1000 Short ton)

(213) Chem. Met. Eng, 1934, p. 34.

年 度	1931		1932		1933	
	數量 (10 ³ t)	%	數量 (10 ³ t)	%	數量 (10 ³ t)	%
肥料	1455	24.7	780	17.7	1200	23.4
煤油精鍊	1348	22.8	1240	28.2	1150	22.3
化學藥品	760	12.9	674	15.4	725	14.0
煤炭製品	570	9.2	375	8.6	468	8.3
鋼鐵	480	8.2	270	5.2	390	7.6
冷金	410	7.0	310	7.1	360	7.1
塗料及顏料	180	3.1	160	3.7	170	3.3
爆炸藥	175	3.0	120	2.9	140	2.8
人造絹絲	183	3.2	176	4.1	245	4.8
染織	81	1.4	75	1.8	90	1.8
雜用	262	4.5	230	5.3	230	4.6
合 計	5904	100.0	4410	100.0	5168	100.0

第四節 硫酸工業之副產物

普通硫酸工廠之副產物，為燒鑛殘滓及硝石爐殘滓二者，但在使用硫黃為原料，或自外購入硝酸，以補充氧化氮之消耗量時，則無上舉副產物之生成，自不待言。

燒鑛中若含有銅質時，則可用濕式或乾式製鍊法以提取之，其不含銅質之燒鑛，則可用以鋪築路面，精鍊煤氣，分解硫化鹼類，吸收鹽酸蒸氣，製造硫酸鐵等，含硫較少者，常用為製鐵原料，有時因原料中所含物質之特別，而用以提鍊鋅，鉛，銻者亦有之。若不能發見燒鑛之適當用途，則唯有出于廢棄之一法而已。

硝石爐之殘渣，大部分係酸性硫酸鈉 (NaHSO_4)，宜加入適當量之食鹽，以製取硝酸及鹽酸可也。

正 誤 表

頁 行	誤	正	頁 行	誤	正
2	15 節約硝方法	節約硝石方法	27	14 鐵鑽揀用	硫鐵鑽揀用
2	22 的身前	的前身	33	6 坩濾遺竭	坩堝濾過
3	9 居民開發生	居民間發生	34	20 沉澱硫磷銀	沉澱硫酸銀
3	17 John Glover 氏	John Glover 氏	45	12 鑛製坩 中	鑛製坩堝中
4	12 卽於此時實	卽於此時實	94	9 主要反之	主要反應
4	14 融煤	觸煤	49	21 爲 SO ₂	爲 SO ₃
5	11 (氧化 類)	(氧化氮類)	51	15 呈視褐色	呈顯褐色
5	16 Merimac Co.	Monsanto Co.	53	1.9k + 40 × (100 - S)	9h + 40 × (100 - S) ₂
11	17 經過烟通及	經過烟道及	55	4 作由	作用
12	9 (經 10" - 12")	(徑 10" - 12)	62	3 溫度 t 吋	溫度 t 時
12	10 第四圖	第 5 圖	73	10 H ₂ SO ₄ +	2H ₂ SO ₄ +
13	4 乃流壓於	乃流注於	74	13 氣化鋇法	氣化鋇法
16	1 硫黃重量	硫黃%	75	3 鋁錫鉛	鋁錫鉛
17	5 + H ₂ OH $\xrightarrow{\quad}$ NSO ₅	+ H ₂ O $\xrightarrow{\quad}$ 2HNSO ₅	75	22 硫化 氣	硫化氫氣
17	6 2HNSO ₅ →	2HNSO ₅ + H ₂ O →	76	6 N/100 HMnO ₄	N/100 - KMnO ₄
22	6 51.2	51.2%	76	10 所含之硫酸	所含之硝酸
23	1 易於煨燒	易於焙燒	76	14 則可於	則將於
23	6 粉礦	粉礦	77	18 (f) 亞硫酸	(f) 亞硝酸
24	16 粉焙	粉鑛	77	20 赤色消夫	赤色消失
24	18 之塵額	之產額	83	14 遂漸由	逐漸由
26	10 粉礦及粉礦	及粉礦	85	11 Lunge 是	Lunge 氏
27	6 290.5-90.1 gr.	89.5-90.1 gr	85	12 據 Miles 氏	據 Wyld 氏
280	5 下 ahlun	Fahlun	85	20 出俾昇華	俾昇華

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
86	9	鉛室操作業	鉛室作業	142	9	1211.4十	1311.4十
90	22	(Hopper)	(Hopper) D 及 開閘瓣	142	13	$十 \frac{100}{22}x$	$十 \frac{100}{21}x$
93	7	焚硫各部	焚硫爐各部	142	16	$(11933.8 + \frac{100}{21}x)$	$(4933. + \frac{100}{21}x)$
94	15	Roll mill 上	Roll mill 與上				
95	4	由漏斗・瀉	由漏斗 e 瀉	147	6	合物，而挾帶 砒化之	而挾帶砒化合 物之
95	18	-57223	-37223	148	5	0.0032gr. SO	0.0032 ngr. SO ₂
96	2	+19440 Cal	+194400 cal	148	14	$1.114 \times \frac{n}{m}$	$111.4 \times \frac{n}{m}$
109	14	之礦黃	之硫黃	150	9	加以扼盪	加以振盪
110	17	以助礦中	以助爐中	150	11	刻度筒中	刻度瓶中
113	9	過量空之	過量空氣之	151	24	(e) 酸 (SiO ₂)	(e) 矽酸 (SiO ₂)
115	1	之簡易	之簡易	153	13	Raller Box	Roller Box
118	2	427°C	427°C	155	15	塔頂注加	塔頂注加
126	9	過必要時	遇必要時	160	4	輾轉	轉輾
128	7	在-11--12%	在11--12%	163	12	宜順水平	宜極水平
128	10	苦數多之爐	若數多之爐	166	19	(e) 氧焰	(e) 氬氧焰
128	17	而且含有	而且含有	169	11	側壁 造	側壁鑄造
129	12	用作靚	用作硫	169	20	着兩側	兩側
129	17	意德 調整	意調整	170	10	均雜開	均離開
134	14	圖左方	圖右方	170	21	C 與 D	E 與 D
134	17	的右方	的左方	170	23	第五節	第六節
138	15	第六章	第七節	175	24	圖左右	圖左方
138	21	焚礦爐	焚硫爐	176	17	於鐸盤	於底盤
139	2	S+O ₂	S+O ₂	179	20	疑骨不	疑骨架不
139	3	養氣(33g)	養氣(32g)	185	7	以1.45—1.65	以0.145—0.165
142	6	1211.4 l	1311.4 l	185	24	於 時	於一時

頁 行	誤	正	頁 行	誤	正
186	12 或採	或採用	280	17 + 3HNO ₃	+ 2HNO ₃
186	17 堅固磚	堅固磚造	293	4 之反應	之反應
188	2 前，定先制	前，宜先制	294	10 1.83m方	1.83m丁方
188	7 好在用	最好在用	294	16 側旁管	側旁c管
189	6 霧伏硫酸	霧狀硫酸	296	7 之考來，	之考案，
199	1 卽六道	卽七道	296	9 的接觸	的接觸
199	19 塔中充填物	塔中充填物	297	5 而分散	而飛散
199	23 12340 噸	125 噸	303	8 未法之	本法之
200	9 不可知者	不可不知者	303	10 1 ¹ / ₄ 時	1 ¹ / ₄ 時
206	9 冷卻	冷卻器宜設二	308	5 或爲所	成爲所
206	11 2. 平候	2. 平喉	309	14 於共可出	共可出
209	14 器送酸器	形送酸器	314	7 同時向塔	同時由塔
210	19 送酸率能	送酸能率	314	9 熱氣向塔	熱氣由塔
216	2 所含水汽	所含水汽	314	13 如等 139 圖	如第 139 圖
228	11 4NO ₂ + 5O ₂	4NH ₃ + 5O ₂	327	15 此外如之	此外如
239	21 3.12(100 - x)	0.12(100 - x)	333	5 與 氣互相	與氧氣互相
240	13 0.008(600	0.008(600	337	16 亦彼此大	亦彼此大
241	22 況所之在	況之所在	347	9 爲助觸媒	爲助觸媒
246	9 氣中反氧	氣中之氧	350	24 等手以便	等手續，以便
253	1 + H ₂ O →	+ H ₂ O + O ₂ →	354	8 又常有 銻	又常有銻錒
253	8 全部據算	全部換算	360	4 (NH ₄ VO ₄)	(NH ₄ VO ₃)
256	16 而減云	而減少云	360	4 原料，酸	原料，硅酸
256	17 氧化氮量	氧化氮量	360	25 清淨裝置	清淨裝置
279	24 紛紜，莫衷	紛紜，莫衷	361	9 被害程度	被害程度
280	11 2N ₂ O + NO	NO ₂ + NO	365	8 此外又須	此外另須

頁	行	誤	正	頁	行	誤	正
366	15	15 Cmm 孔徑	15 cm 孔徑	372	25	豎一軸	豎一a軸
366	15	及長 65 mm	及長 130mm	373	2	上面·C 次	上面·次
366	15	用水淋漓	用水淋漓	392	18	兩座燥	兩座乾燥
370	14	3. 焦煤濾	3. 焦煤濾	393	12	之多·化	之多·氧化
370	15	經過洗濯	經過洗濯	394	8	· H_2O_2	· Al_2O_3
372	17	方可使	一方可使	404	9	獲得之專利	獲得專利
372	17	一定溫度接他	一定溫度·他	404	17	所含之化	所含之氧化
372	18	一觸管內	觸管內	409	4	0.16—37%	0.16—0.37%

