

無機工業化學

張克忠 蘇元復合編

國立編譯館出版
商務印書館印行

國立北平圖書館藏

無機工業化學

南開大學化學工程教授

張克忠

南開大學應用化學研究所研究員

蘇元復

合編

國立編譯館

編輯凡例

(一) 化學工業與化學工程在敘述上不能顯爲分隔，故書中常加入化學工程原理，以闡明機械及處理之情況；至於有系統之化學工程機械及原理，則另有專書。

(二) 書中之插圖務求指明各種機械之構造原理，故力避載印像片，以免含混之弊。

(三) 書中所敘之原理皆用大字排印，至於製造方法及機械構造之說明，則用小字，以別輕重。

(四) 書中各種單位，有用英制者，有用公制者，蓋因來源不同，編者不加轉變。

(五) 所用各種譯名，編者力求標準化。關於純粹化學名詞，皆根據國立編譯館化學命名原則。關於應用化學者，則參考化學工程及工業化學名詞草案。

序 言

歐美各國爲科學先進，幾百年來，竭智者之心力，積技術人員之經驗，今已蔚爲大觀；且猶猛進不息。返觀我國千百年僅留零落之科學常識，漫無系統。迨東西文化接觸以來，國人見物質科學之優越，始知科學之重要，於是變所素仰，力踵歐美。夫純粹科學本無國界區域之別，自可悉遵他人成法施教，但應用科學則不然；必須因地制宜，以求達其應用之目的。蓋事業之適於彼者，未必適於此；利於此者，未必利於彼。今以化學工業而言，若國情之不同，原料之分佈，人工之貴賤，動力之供給，市場之遠近，地位之適否，在在均能直接影響事業之成敗，而設計者，尤宜引爲先決條件，而後始能籌劃一切。如製造同一物品，在某地宜用此法，在他處則須施用別法；在某地須多用機械，而在他處則可斟酌利用人工。諸如此類，不勝枚

舉。故工業化學施教之方法及材料，亦不能盡以歐美成法爲準繩。是以本書之所取材，偏重於原理原則之討論，而以現代之製造方法及機械運用爲闡明原理之實例，俾學者能了解製造及工作原委，不致膠柱刻舟，徒知墨守歐美成法，而不能通權達變。編者之主旨如此，惟意切文拙，恐有不逮，明達之士，幸垂教焉。

二十四年三月 張克忠序於天津南開大學

目 錄

序言

編輯凡例

第一章	熱之發生	1
第二章	人工冷却	46
第三章	工業用水	58
第四章	硫酸	76
第五章	硝酸	126
第六章	鹽酸及芒硝	138
第七章	食鹽	155
第八章	鹼	160
第九章	電解燒鹼及氯氣	196
第十章	固定氮氣法	223
第十一章	肥料	248
第十二章	水泥,石灰,石膏	261
第十三章	玻璃	288

第十四章	搪磁	319
第十五章	陶瓷工業	329
第十六章	電爐產物	355
第十七章	塗料	375
第十八章	工業用氣體	386
第十九章	氰化物	399

無機工業化學

第一章 熱之發生

宇宙間千幻萬態，無非爲物質及能力之變化，化學工廠之製造，自不能摒諸例外；物質由原料化爲成品，或改造其性質，或轉變其形式，或提煉其精純，其間經過之各種處理，無非加或減能力於原料而已。故能力爲工業靈魂一語，良非過當。

能力之來源或取之日光，或風力，或水力，然直接利用日光，尙未成功，利用風力，僅限於帆船，風車之類，大規模利用水力，亦僅限於挪威，尼古拉等處。凡此三者，一則人力不易控制，二則能力散漫，三則限於地勢；故不得謂工業上主要之能源。至於產量豐富，易於取用者，厥惟發生熱能之燃料。世界各國，無處不產燃料，亦無處不能利用燃料爲能源。故熱能爲現代工業之主要原動力，謠言不宜。

熱之單位及熱學原理

任何能力之大小，視其多寡及強弱而定。如電能之多寡為電荷，其強度為電勢；熱之多寡為熱量，強度為溫度。熱量之單位，在萬國度量衡制為卡(calorie)或大卡(large calorie or kilogram calorie)其記號為 cal. 或 Cal.，^①即一克或斤之水自攝氏 14.5 度熱至 15.5 度所需之熱量。英制之熱量單位為英熱單位 (British thermal unit)，其記號為 B. t. u. 即一磅之水（在最大密度時）升高華氏一度所需之熱量。^②

來氏 (Lavoisier 及 Laplace) 之定律 凡二元元素化合時所放出之熱量，即等於其化合物分解時所吸收之熱量。例如二分子量之氫氣與一分子量之氧氣燃燒時發生 115.2 大卡之熱：



當二分子量水蒸汽，分解為氫氧二氣時，亦必吸收 115.2 cal. 之熱：

① 1大卡 = 1000卡 = 3.97英熱單位

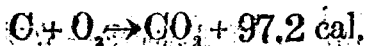


如以可逆反應式書之：

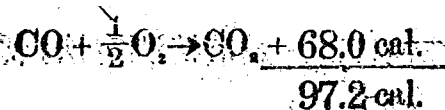


熱量總和不變定律 任何化學變化，不論其一次完成，抑經數次階段而始完成，其熱能發生之總和相同，如碳之燃燒（以一克分子量為單位）：

(1) 當其直接燃燒為二氧化碳時，則發生 97.2 cal. 之熱：



(2) 先燒成一氧化碳，再行燃燒為二氧化碳：



由(1)(2)所得熱之總量，適相吻合。又如無定形碳 (Amorphous carbon) 之燃燒熱為 8.08 cal. 石墨之燃燒熱為 7.85 cal. 故理論上自一克之無定形碳化成石墨時，必放出 0.23 cal. 之熱。

燃燒熱

單位重量之物質於完全燃燒時，所放出之熱量曰燃燒熱 (Heat of combustion)，或曰熱價 (Heating value)，在萬國制中為一克之燃料能發生之卡數，故又名卡值 (Calorific value) 在英美制為一磅燃料能生之熱量 (以英熱單位表示之)，記號為 B. t. u./lb. 氣體之燃燒熱，通常以一單位體積所生之熱量計算。在萬國制為一立方公尺之氣體能生之大卡數 Cal./cu. m.，^① 英制為一立方呎所生之英熱單位數 B. t. u./cu. ft.

燃燒熱即該物質於燃燒時所能供給之能力，直接表示燃料之價值，故於實際使用，至為重要。測定燃燒熱之方法有二，一為直接測定法，係將燃料置於熱量計中，使其完全燃燒而量其所生之熱；一為公式推算法，從燃料之已知成分算得其熱價；茲分述如次：

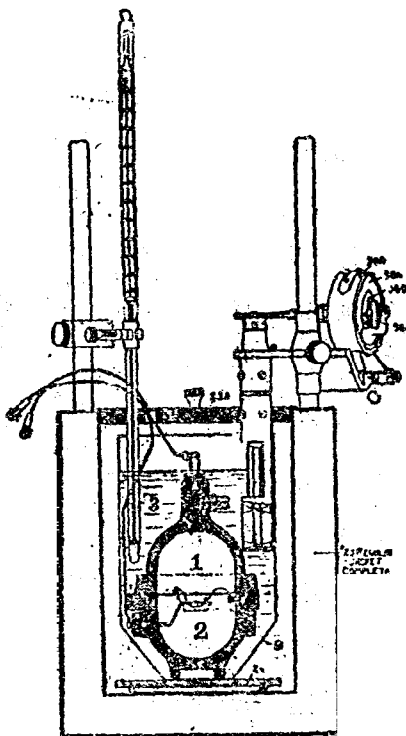
① 1 cal./gm. = 1.8 B. t. u./lb.

1 cal./cu. m. = 0.1124 B. t. u./cu. ft.

燃燒熱之直接測定法

測定燃燒熱之器具，種類甚多，茲舉一最準確之一種為例：

彈式熱量計為測定固體及液體燃料之最通用者，如圖一，中間為一鋼製之盒，為兩半球湊合而成，(1)；內有線盤，(2)；上置已稱就之煤末，盒中通入壓縮空氣（約300磅），然後由二金屬絲導入電流，發火燃燒，所生之熱經鋼壁傳至水中(3)，由水溫之升高度數及水之重量，鋼盒及金屬外套等之水當量；煤之燃燒熱即可求得。

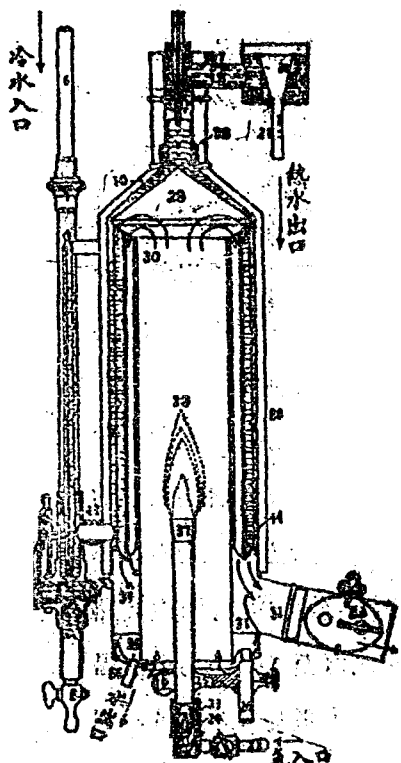


圖一

榮氏熱量計(Junker's calorimeter)適用於氣體燃料，如圖二，氣體經一氣流計，而至圖中燈內，在中空之圓筒內燃燒，熱氣即升至頂上，經銅管向下由32而出（如箭頭所示），銅管外層有水自下向上經14自21而出，水流適與氣流相反，故其燃燒後，所生之熱，悉傳至水中（水流速度必須調節，使入口及出口之溫度不變）；由氣體之體積，水之溫差，及水之重量，即可求得此氣體之

燃燒熱。

從熱量計測得之熱價，稱為高熱價，或總熱價 (High or gross heating value)，因燃燒所生之水份，在熱量計中凝結，放出其凝熱，故測得之熱為煤本身所發生及水汽凝結熱之和，較通常燃燒時水汽並不凝結者為高，故稱高熱價。至於煤本身燃燒時發生之熱量，稱為低熱價，或淨熱價 (Low or Net Heating value)，與高熱價之差，即為水汽凝結之熱。



發氏熱量計

圖二

燃燒熱之公式測定法 煤之燃燒熱通常可由發氏之公式 (Dulong's formula) 算得，其算得之值與實際測得者，相差在百分之三以下(惟此公式不適用於含氧太多之煤)：

$$H = 81.0 C + 287 (H) - \frac{1}{8} O + 22.2 S - 6 W$$

H 為燃燒熱，C, H, O, S, 及 W 為碳，氫，氧，硫，及水份之百

分率。

氣體燃料之熱價，亦可間接算得，如水煤氣每一立方公尺中含 0.5 cbm. 之氫氣及 0.5 cbm. 之一氧化碳，其燃燒熱當為 2810 cal.°C.

$$0.5 \text{ cbm. H}_2 = 0.5 \times 2580 = 1290 \text{ cal.}$$

$$0.5 \text{ cbm. CO} = 0.5 \times 3240 = 1620 \text{ cal.}$$

$$1.0 \text{ cbm. 水煤氣} \dots\dots\dots 2810 \text{ cal.}$$

高溫及高溫測定

利用燃料之目的，即使其發生熱量及增高溫度；工業中應用最普遍之溫度，大概常在 1000°C 左右，如發生蒸汽，煉焦炭等等，然在冶金工程中，常用 2000°C 上下之溫度。

凡以定量之熱，加於不同物質，其溫度之升高，視其比熱之大小，比熱愈大，則升高之度數愈小。水之比熱為 1，熟鐵之比熱為 0.111，水銀之比熱為 0.032，故一千卡之熱可使一尅之水升高一度，一尅之熟鐵升高 9°C，一尅之水銀升高 30°C。

一定重量氣體之體積並無一定，壓力可大可小，故必限定其壓力或體積，始可規定其比熱，通常氣體之比熱有恆壓比熱及恆

體比熱二種，其記號為 C_p 及 C_v ，茲舉數種氣體之比熱如次：

表一

	0°	1000°	3000°
C_p	$J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	$0.60 \times C_p$	C_v
C_v	$J \cdot g^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$	$0.60 \times C_p$	C_p
O ₂	0.218	0.218	0.240
N ₂	0.249	0.282	0.278
H ₂	3.445	3.891	3.800
H ₂ O	0.462	0.551	1.105
CO ₂	0.202	0.297	0.291

由此可知氣體之比熱與溫度相與俱增，其中尤以水汽為最

甚。

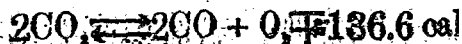
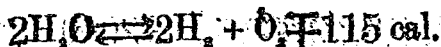
當氫氣與適量之純粹氧氣燃燒時，每尅之氫，可生28700 cal.之熱，設水汽在該溫度之比熱為1.09，即其火焰溫度最高可達 $28700/9 \times 1.09 = 2920^\circ C$ 。如燃碳於純粹氧氣之中，一尅之碳可生 $3\frac{2}{3}$ 尅之二氧化碳，同時放出8100 cal.之熱，設CO₂之比熱為0.361，則溫度可達 $8100/0.361 \times 3\frac{2}{3} = 6100^\circ C$ 。如同量之碳於空氣中燃燒時，則除 $3\frac{2}{3}$ 尅之CO₂而外，尚有8.82尅之N₂，設氮氣之比熱為0.318，則為0.320，

則溫度即不能超過 $8100 / (3 \frac{2}{3} \times 0.320 + 8.82 \times 0.318) = 2040^\circ$ 。如有過量空氣存在時，溫度猶不及此。

實際上由燃燒所得之溫度，尚較上述所算得者為低，其原因有二，列述於次：

(一) 一部之熱因傳導及輻射而消失，如在密閉器內，或器外用絕緣體包裝 (lagging)，則損失遠較在空氣中 (open air) 為低。

(二) 在高溫度時，水汽及二氧化碳均有一部離解而為元素，如下列平衡式所示：



照拉氏 (Le Chatelier) 及凡氏 (Van Hoff) 之定律增高溫度或減低壓力，均使其離解程度增加。茲舉 H_2O 及 CO_2 在不同溫度及壓力下之離解百分率如次，以示一斑：

表二

溫度 °C	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$			$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$		
	10 氣壓	1 氣壓	0.1 氣壓	10 氣壓	1 氣壓	0.1 氣壓
1500°	0.25%	0.7%	1.0%	0.1%	0.2%	0.5%
2000°	2.7%	5.2%	9.5%	0.8%	1.7%	3.2%

故當燃料在高溫度燃燒時，可燃性氣體，如氫氣、一氧化碳等，不能完全氧化，因此燃料之熱價，亦不能完全利用以昇高溫度。

以上述二點而言，算得之溫度不能實現，至為明顯，故通常之燃燒僅能達一千度左右。如欲得較高溫度，可預熱助燃空氣以代冷氣，同時須注意爐灶之結構，使減少傳導及輻射之損失。煤中所含之水份及過量空氣之多寡（見下第23頁）均與發生之溫度及燃燒之效率相關。

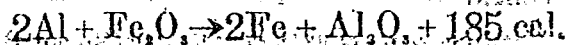
鼓風爐之溫度約在 1600° 2000° 之間，為普通燃料所得之最高溫度，若需更高者則有下列三法。

(一)電爐 高溫電爐為石墨或其他耐火材料製成，大別為弧光爐(Arc furnace)，阻力爐(Resistance furnace)，及感應爐(Induction furnace)三種。在電爐中 CaO 及 SiO_2 等均易熔化。碳雖為最強之耐火物，然亦緩緩昇華。

(二)氧炔吹管及氬氧吹管 通用於鋼鐵之鉗合，切斷，鑽孔等。此種吹管能供給適量之二種

氣體，使其發生之火焰爲還原性，則於銲接之時，金屬不致有氧化之危險。二者之間，以氧炔吹管之溫較高。

(三) 鋁劑生熱法(Thermite method) 此法爲哥氏(Goldschmidt)所發明，氏以鋁劑(Thermite)，即鋁末及氧化鐵，爲熱源，二者所起之反應如下：



此反應在極短時間內即可完成，能發生大量之熱，且其生成物之比熱甚小，故溫度可達 3000° 。按金屬中以鋁之燃燒熱爲最多，每克僅 7000 cal. ，鋁劑所放出之熱雖爲鋁鐵二者之燃燒熱之差；然 54 克之鋁，尙可發生 185 cal. 之熱。

高溫測定 水銀溫度計僅適用於 400°C 以下之溫度，如注入氫氣或氮氣於水銀表時，能用至 600°C 左右。

氣體高溫計(gas pyrometer)係以一定容積之管(白金或石英)儲以氫氣或氮氣，當溫度升高時，壓力亦增，由壓力之高低，以測定溫度；然因儲氣管之熔點關係，祇可適用於 1700°C 以內。

電阻高溫計 多種金屬之電阻與溫度俱增；白金在 1000°C

時之電阻約為其在 0°C 之四倍，由電阻之大小，即可測知溫度之高低。

電偶高溫計 (Thermocouple) 如兩種不同之金屬口，各口之一端互相熔接，他二端另以導線連結之。當二絲熔接處加熱時，即有電流通導線，熔接處溫度之高低，直接影響電壓之大小，故於導線中插入一精細之測電表，即可求得其溫度。

輻射測溫計 (radiation pyrometer) 全黑物體 (black body) 於一定溫度之下，依照施苞二氏定律 (Stefan-Boltzmann law) 輻射出定量之熱能。可由總共熱能之多寡，以定其溫度之高低。

光力高溫計 (Optical pyrometer) 由熾熱物體發出輻射紅光之強度，與已知溫度之物體所發出者相比，即可測定其溫度。

測溫綫錐 (Seger cones) 為一系列小型稜錐，以黏土砂沙等混合物為之。自第一至最末，其軟化點 (Softening point) 漸漸增高。於測定溫度時，同置連續數錐於爐中，當某一稜錐適開始軟化而下垂時，其標示之溫度，即此爐之溫度。

其他如觀察熾熱物體之顏色，亦可測得溫度之大概。若暗紅色約為 500°C ，朱紅色約為 800°C ，橘紅色約為 1100°C ，白色約為 1800°C ，閃白色約為 1500°C 。此種以顏色配別溫度之法，固不甚正確，然以一般經驗者而言，亦至為可靠，且又簡捷。

燃料

工業上用以發生熱能之燃料，大別分爲固體，液體，氣體三種，其較重要之各種燃料，按其天然生成及人工製煉分別如次：

	天然的	製煉的
(一) 固體燃料	<ul style="list-style-type: none"> 無烟煤 烟 煤 褐 煤 泥 煤 木 材 	<ul style="list-style-type: none"> 焦 炭 木 炭 煤 末 煤 餅
(二) 液體燃料 { 石 油		<ul style="list-style-type: none"> 石油蒸餾產物 煤 膏 油 酒 精 膠態燃料
(三) 氣體燃料 { 天然氣		<ul style="list-style-type: none"> 水煤氣 油煤氣 燃燈煤氣 爐煤氣 鼓風爐氣 煉焦氣

(一) 固體燃料

木材 各種木材在乾燥時之成分，以原素論，約含百分之五十之碳，百分之六氫，百分之四十三氧，千分之五氮及千分之五灰分。其主要之組成物爲纖維質(Cellulose)及木纖維質(Ligno cellulose)。新鮮之木材約含百分之三十至五十之水份，於空氣曝乾者，亦含百分之二十至二十五。因含氧甚多，燃燒時生熱甚少。空氣中曝乾之木材尙約可發生 3000 cal. 之熱，溫度亦不能達一千度，且價值較昂，故工業上使用極少，在森林附近及交通不便之區，則屬例外。木材易於燃燒，火焰甚長，在製石灰工業中，亦有人用爲燃料，至於需要潔淨燃料之工業如玻璃，陶瓷，諸類，昔時亦用木材，惟自人造氣體燃料發明以來，木材亦受其排擠矣。

泥煤(Peat) 爲近代沼澤植物之腐化物，與木材最爲相近，在池沼附近，土地肥沃，灌木叢生，當下層者凋萎，在上者滋長，前仆後繼，漸積漸厚，同時因溫度及濕度關係，經生物化學腐化(Biochemical Decay)作用，漸變成多量之泥煤。新近採出之泥煤含水有80—90%之多，堆積於夏日空氣中，水份即漸行蒸發減至25—30%。

煤 固體燃料之中以煤爲最重要，價值既廉，產量又豐，此類包括無烟煤，烟煤，及褐煤三種，工業上應用以煙煤爲最廣，如煉焦炭，生蒸汽，製煤氣等。無煙煤爲最潔淨之煤，常爲家宅間煮物取暖之用，將來煙煤漸行減少時，褐煤及泥煤或亦可佔工業之主要地位。

吾人已知泥煤之成因，爲大量植物之積聚與生物化學之腐化作用，當泥煤再經地質之變化因而壓入地層之下，其揮發物漸漸減少，同時植物構造之遺迹，亦漸泯滅，卽爲煤之成因。此揮發物減低之現象，亦稱炭化作用——蓋揮發物（ CH_4 ， CO ， CO_2 ， H_2O 等）之減少，卽炭之百分率增加也——炭化程度最深者，爲石墨及無烟煤，其次爲煙煤。卽同一類之煤，其成分多不相同，蓋造成煤層之植物，腐化之程度，蘊藏之時間以及壓力之大小，均與成分有關。茲列舉木材，泥煤，褐煤，烟煤及無烟煤之成分如次，以資比較其炭化之程度（下表係不計水份與灰份之元素百分率）：

元素	木材	泥煤	褐煤	煙煤	無煙煤
C	50%	55-60%	60-70%	75-90%	90-95%
H	6%	5.5-9.5%	5-6%	4.5-5.5%	2-3%
O	44%	30-40%	20-30%	5-15%	2-3%
N	1.3%	1-1.5%	0.5-1.5%	1-1.5%	1-0.5%
燃燒熱	4500 cal.	5000-5400 cal.	6000-7000 cal.	7500-8500 cal.	8500 cal.
揮發物	70%	53%	30-40%	6-10%
定炭	30%	47%	60-70%	90-94%

由上表可知自木材至無煙煤，揮發物漸漸減低，定炭漸漸增加，以元素而論，氧之減少甚速，氫亦漸漸減少，氮之變化不甚顯著，炭份之增加則甚速。

褐煤(Lignite 或 Brown coal) 顏色自棕色至黑色，含揮發質(Bituminous)甚多，其一部仍為腐植土酸^①(Humic acid)之尚未變成礦質者。產量及蘊藏以德國為最，中國則甚少。褐煤往往含有多量之石膏及硫鐵(Pyrite)，水分(10-40%)，灰分(5-12%)均多。故燃燒熱低至 2500 cal. (連水分及灰分合計而言)。現時褐煤之主要出路，為作煤餅之用(Briquette)。

① 當泥煤及褐煤與苛性蘇打溶液加熱時，一部份之煤溶入苛性蘇打液內，如加熱於此溶液內，則有棕黑色之物沉澱而出，此即所謂腐植土酸是也。苛性蘇打與無煙煤及煙煤在同樣情形之下，不能提出腐植土酸。

烟煤 顏色自光黑色至灰黑色。以北美，中國，英國，德國為最多。其成分如上表所列外，尚含1-3%之硫，5-10%之灰，2-10%之水。

硫在煤中之狀態有三，(一)有機硫化物，(二)硫酸鹽，及(三)硫鐵。硫化物之一部(如硫鐵)在煤中成小塊者，可用洗滌法(Coal washing)與粒狀之灰份一同除去。含硫較多之煤，絕對不適於冶金之用，故硫量之測定，在工業分析中，極應注意。灰份為硫酸鹽，矽酸鹽等；其熔點之高低，亦甚重要。

現代工業使用最多者為烟煤，烟煤之中，因其用途及分解蒸餾(Destructive distillation)後所餘焦炭之性質等，又分為若干類，其區別雖不甚分明，然於應用時，亦多利便之處：

烟煤 含氧百分之十五以上，碳在75-80%之間；經破壞蒸餾可出30%之煤氣，餘剩少許之焦炭。燃燒時，火焰長而烟亦不甚多，適用於倒焰爐及製煤氣。

氣煤 於破壞蒸餾時，產生18%以上之煤氣及軟性焦炭，火焰長而發光強。最適於製煤氣故名氣煤；倒焰爐亦常用之。

爐煤 最適於發生蒸汽之用。火焰較前兩種為短，蒸餾時能出焦炭，揮發氣較少，不適於倒焰爐，惟用他種爐者頗多。

無煙煤，含碳率在90%左右，火焰甚短。蒸餾後餘剩結塊之焦炭。宜於作鍊鋼鐵之用。

其他尚有扁煤，油煤等，茲不詳述。

無煙煤(或稱硬煤)及次無煙煤(或稱白煤)(Anthracite and Semianthracite)其成分如上表，此外尚含水份2-8%，灰份2-12%，揮發物甚少，約6-10%。燒時煙少，最適於家庭間生火之用，工業上使用尚少。我國煤礦多為此類，據最近估計，全國蘊藏有1,000,000,000噸，其中400,000,000噸係無煙煤，佔總數五分之三。

在市場中，未經篩分之煤稱為“原煤”(Rough coal)，若依大小分類者，名曰“精選煤”。採出之煤，又可用洗滌法去其灰滓，設燃燒熱在6000-7500 cal.之煤，經洗滌後，可達8500-9500 cal.之多。

焦炭 為煤經分解蒸餾後所餘之炭質。分解蒸餾通常又稱為炭化(Carbonization)。炭化方法又分兩種，高溫炭化及低溫炭化。高溫炭化為製冶金焦炭之用；低溫炭化之目的，為收回多量副產品及製造無煙燃料，其詳細情形，當在煤之炭化一章敘述之。(見本書「有機工業化學」)

木炭 木炭為木材經分解蒸餾後所餘之炭質，易於著火，燃燒時無煙，又甚潔淨。熱價約為11000 B.t.u./lb. 從前用於工

業甚多，近來因價昂為焦炭所排擠，日就衰落矣。

煤餅(Briquette) 當煤之開採時，及過篩時所餘之煤屑，不易銷售，故利用以作煤餅。煤屑及瀝青(Pitch)在熱時混和(瀝青為黏結物)，然後以高壓(1800—8000 ψ /sq in)壓成餅形，冷時即甚堅實。煤餅所佔之地位極小，又可堆積極高，并無自然之危險。

末煤(Powdered coal) 自1895年水泥廠以末煤用於旋轉爐後，三十年來，日盛一日，現在使用最多者為水泥工業，其次為發生動力，製煉鋼鐵等。末煤係由普通之煤，先經歷碎機，打成小塊，再以研磨機磨成粉末(約200 mesh)然後與適量之空氣混合，一同噴入爐中，使其燃燒。使用末煤之優點甚多，其效率甚高，燃燒時易於控制，此其一；祇須用少許過量空氣即可使燃燒完全，此其二；不拘何種煤質，均可應用，此其三；需要人工之處甚少，此其四。總之，燃燒末煤至為經濟，惟設備時較費，不適用於小規模之用，燃燒後灰份易於熔化，侵蝕四周之爐壁，同時熔化之灰，又不易除棄，此其弱點。

爐灶內之燃燒原理

煤在爐灶內之燃燒，可分為二大階段，一為煤在爐篦上所經之變化，稱為初級燃燒，為揮發物之蒸溜及焦炭之不完全氧化(發生 CO_2 及 CO)；一為

由初級燃燒所生之氣體在爐內空間所經之變化，稱為次級燃燒，其反應為揮發物(CH_4 , CO , H_2 及煤膏等)及一氧化碳之燃燒；茲分述如下：

初級燃燒(Primary combustion) 當焦炭在爐篦上燃燒時，試取各炭層之氣體分析之，以各層氣體成分為直坐標，以各層與爐篦之距離為橫坐標；可得各氣體成分變化之曲線如圖三，此種曲線雖與煤之性質，煤塊大小，輸入空氣之速率等稍有出

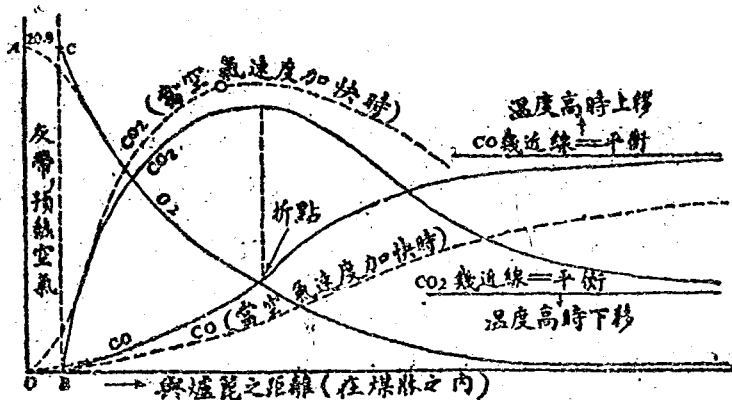


圖 三

入，然其相對位置，變動甚微，如在爐篦以上三吋至四吋之間，氧氣通常已消耗至百分之二三。圖中 O_2 曲線及 CO_2 曲線之初段互成對稱，無論空氣通入速度之大小，兩線之初段，均無甚變動，若繪 CO ，

或(20.9-0₂)成分之對數與距爐篋之遠近於一圖，可得一直線，證氧氣之消耗及二氧化碳之生成速度相等，且均與氧氣之濃度成正比。故燃燒焦炭最初之化學作用為 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 。至於 CO 曲線，起初之濃度極低。距爐篋高處，漸漸增加。其斜度 (Slope) 與 CO₂ 之百分率成正比。而 CO 曲線之折點 (Point of inflection)，與 CO₂ 曲線之最高點相對，足以證明 CO 之成，由於 CO₂ 為熾熱焦炭還原 $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ 。

如增加初級空氣之速度，O₂ 曲線依然不變，CO₂ 線之初段，亦如前狀，惟其最高點略升，同時 CO 之曲線較為平坦(如圖中虛線)。按空氣中氧氣擴散至焦炭表面時，即刻化合而為 CO₂，其化合之時間遠較氧氣經過靜止薄膜^① (Stationary film) 之時間為短，故前者可略而不計；換言之，即氧氣之消耗，僅恃擴散之遲速。如初級空氣之速度增

① 按一固體於氣體中，前者之表面上附著一層氣體分子，成一薄膜，如熱由外界傳至固體或自固體傳出，必須借傳導經過薄膜。若有他種氣體分子擬與此固體化合，亦必先借擴散經過薄膜，故薄膜雖微，在工業化學上佔極重要之位置，未可忽視。

加一倍，薄膜之厚度減半，(即擴散之阻力減半)，氧氣與熱炭接觸機會增加一倍，即行化合而為 CO_2 ，故兩線之初段，仍與前同。至於 CO_2 與 C 之反應，不似 C 與 O_2 反應之速，換言之， CO_2 及 C 接觸後，必經相當時間，始得完成；故不獨與擴散速度有關，反應時間亦不容忽略。因此氣體速度雖增一倍，接觸時間則短， CO 之生成不能相當增加；故 CO 線較前略形平坦。

如圖中所示，煤層愈薄，則 CO 愈少，然煤層過薄，則初級空氣有不經燃燒而通過煤中間隙之虞。又如燃燒時不用焦炭而用生煤為燃料者，常在煤層之頂，因溫度熾熱且氧氣缺乏，先經破壞蒸溜，發生揮發物 (CH_4 , H_2 , CO , 煤膏等)，同時餘下焦炭先成 CO_2 ，其一部還原成 CO ，名初級燃燒。

次級燃燒 (Secondary combustion) 生煤蒸溜所出之揮發物 (含 CH_4 , H_2 , CO , 煤膏等) 及初次燃燒所得之 CO 尚含煤中總熱量之大部，必需更與次級空氣燃燒為 CO_2 及 H_2O ，其熱量始得完全放出。次級空氣引入之地點及數量，與燃燒之效率相關

至鉅。

次級空氣引入之處，大概爲火門或其他適當地點，必使引入之空氣與 CO 及揮發氣體，能有良好之混和，始得完全燃燒，至於由爐壁裂縫漏入之空氣，非但不能增加燃燒之效率，結果每爲損失熱量之主因。次級空氣之數量，不可太多，亦不可太少；太多則由烟道氣 (Flue gas) 帶走之顯熱過鉅；太少則 CO 不能完全燃燒，故實際上最經濟之處置，常使烟道氣略含過量之氧氣及微量之 CO。

次級燃燒純係氣體化合，需相當時間方能完成。故現代爐灶之構造，常於煤牀之上，留充足之空處。又化學變化率，隨溫度升高，維持高溫度，亦促進氣體燃燒率之一法。接觸作用使氣體燃燒完全，亦正在利用 (見表面燃燒)。

爐灶擇要

燃燒之主要器具爲爐灶，按燃料及受熱物之位置，可分爲下列四種：

(一) 燃料與受熱物混合者 燃料與受熱物一

同加入爐中，由爐之下部通入空氣，使燃料燃燒，所生之熱直接傳至受熱物。此爐之傳熱效率甚佳，溫度亦高，惟因燃燒後剩餘之灰燼及由燃料帶入之雜質均與受熱物相參雜，故其應用，亦屬有限。最普通者有鼓風爐，石灰爐，洋灰爐等。

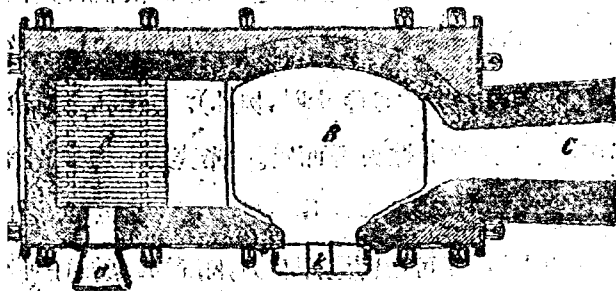
(二)燃料與受熱物不完全隔離者 燃料與受熱物相隔，然燃燒後所生之火氣，由爐頂反射而掠過受熱物之表面，大部份之熱由火焰及熱氣直接傳至受熱物。故受熱物不免略有由煙道氣帶來之雜質。如能適當調節燃燒之方法及空氣之多寡，可使燃燒發生之火焰成爲還原性，中性或氧化性以迎合相當需要。倒焰爐 (Reverberatory furnace)，旋轉爐 (Revolving furnace) 鍊鐵爐 (Puddling furnace) 等皆屬之。

(三)受熱物與燃料完全隔離者 燃料之燃燒及火氣所經之通道，均與受熱物隔斷。故所生之熱須經鍋壁或受熱面 (Heating surface) 而至受熱物體。蒸汽鍋爐，迴熱爐 (Muffle furnace) 蒸溜器 (Retort) 等皆屬之。

(四)受熱物體本身卽係燃料 蜂房式鍊焦爐，常硫鐵爐，Bessemer Converter 均屬此類。

蒸汽鍋爐與化學用爐之分別 蒸汽鍋爐，目的在發生蒸汽，受熱物爲水，其溫度能自動調節。傳熱愈快愈妙，故設計時多用輻射法，常使煤層之溫度達最高點。通常由輻射傳至水中者佔百分之六十五，由傳導及對流者僅百分之三十五。化學用爐則不然，因受熱物性質千差萬殊，其化學反應又與溫度有密切關係，故必須注意溫度之調節，常壓制初級燃燒而鼓勵其次級燃燒，則溫度均勻而易於調節。

。蒸圖四，圖五爲一舊式鍊鐵爐，用以表示爐窠之構造，A爲爐窠，以鐵條排成，煤燃其上，其效率隨爐條間空處之大小爲定。



圖四

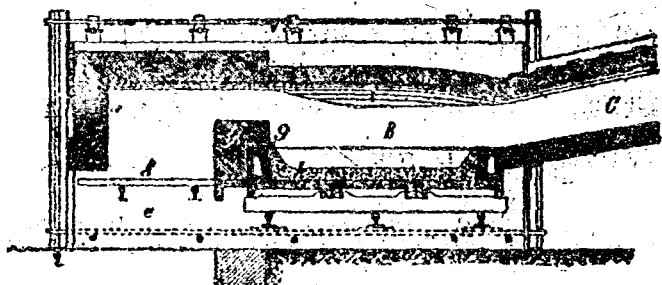


圖 五

燒烟煤者其空溢約佔全爐籠之 $\frac{1}{3}$ ，火焰經火橋，f，由爐頂i反射至爐身，火橋處之烟路窄狹，可燃氣體與空氣能混合密切以促進次級燃燒。B中為被熱物；火氣掠過被熱物之上經烟路C而至烟囱。當煤燃燒時，空氣由爐籠下之灰坑，o，吸入；空氣之多寡，可使火氣有氧化或還原作用；火門，d，為加煤之用。爐身為堅固之生鐵製成，有一空心鐵環，g，中通冷水，使不致融化，更糊以耐火沙，h；爐身之下，空氣可以自然流動，使不致過熱。

人工加煤 小型之爐籠通常均為人工加煤。燃燒之效率，全視火夫之注意及其經驗。茲略述人工加煤應留意各點，俾可得較高效率：(1) 煤層厚薄須一律，燃碎塊者厚約四吋，燃整塊者不得過八吋(火車頭中烟層可厚十吋，例外)。煤層之厚薄是否均勻，全憑觀察火光之閃爍與否而定。光亮處，燃燒正盛，空氣必多，煤層必薄。為觀察及蓄煤方便起見，火夫應站之地位，亦應注意，(圖六)，庶可兩臂運用自如，隨意加煤於任何地方。

(2) 加煤之次數宜多(最好五分鐘一次)，而每次加入之份量宜

少，如圖七，上為每五分鐘加煤一次，下為十五分鐘加一次者，所加之總數相同。曲線下之黑影處代表揮發物之多寡，當煤初加入時，揮發物發生最多（於2—5分鐘內有40—60%揮發），加煤之

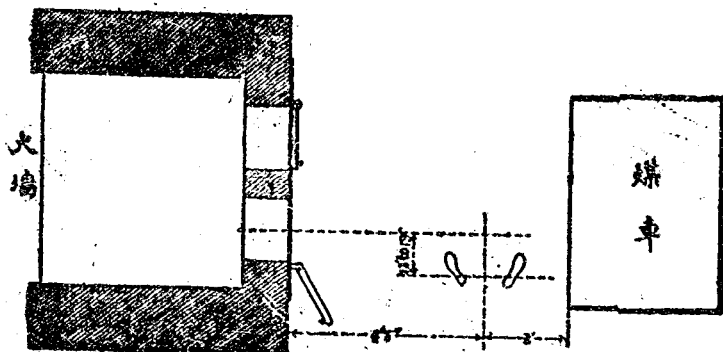


圖 六

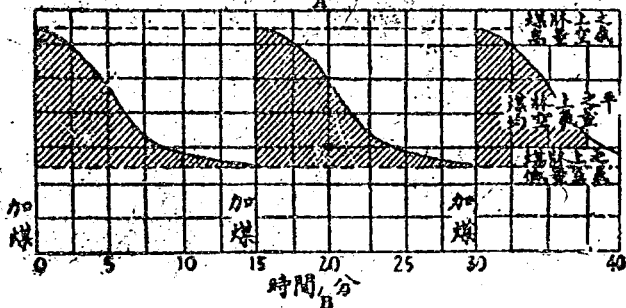
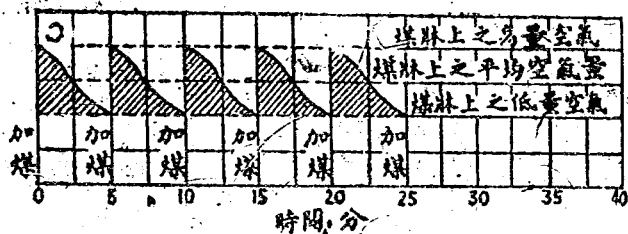


圖 七

前,其量最小,如所用之次級空氣適可燃盡最多之揮發物,則在加煤之前,(揮發物最少時),空氣顯屬過多,加煤之後,空氣又感不足,欲減此弊,須使揮發物發生趨於均勻,(如上圖所示遠較下圖爲勻)故加煤之次數宜多,而量宜少,惟加煤太勤,火門之啓閉亦多,亦非得計。又煤中略加水份亦可使揮發物緩緩蒸出,工廠謂之加水法(Tompering)。(8)灰門必須常開,火門空隙須有一定,通風之多寡須由烟道氣閘(Stack damper)調節之。

機械爐篦(Mechanical stoker) 上節討論人工加煤時,最好爲增加給煤次數,機械爐篦即能達此目標,可繼續送煤入爐燃燒而得較高效率。間斷加煤法,常使剛加之時揮發體太多,不能完全燃

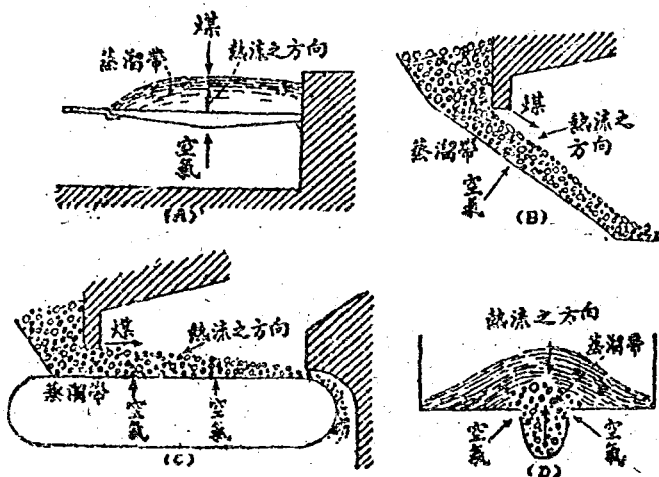


圖 A

燒，嗣後即有空氣過多之損失；至於機械爐篦，燃料繼續加入，揮發體之發生極為勻稱，同時煤層較薄，CO 發生較少。圖八，A 爲人工加煤之爐，空氣由灰坑通入，與半燃之煤接觸，在與生煤 (Green coal) 接觸之前，空氣中之氧氣已完全耗盡；故由生煤蒸出之揮發氣，不易完全燃燒，而有成煙積臭之可能。B 爲上給式爐篦，煤由漏斗給至傾斜之爐篦，爐條之往復運動，漸漸送燒剩之灰燼入灰坑。生煤在入口處受爐壁反射之熱而蒸出揮發氣，然後漸漸燃成灰燼。C 爲鍊式爐篦，煤加至轉動之爐篦上，生煤先經蒸溜而成焦炭，再行燃成灰燼，由爐篦送入灰坑。D 爲下給爐篦，生煤由下方推上，蒸出之揮發物與進入之空氣混合，而穿過熾熱之炭。在上給及鍊式爐篦，有一部之初級空氣經生煤而過，在下給爐篦，則全部均通過生煤，故揮發物之燃燒完全，而煙臭不易積聚。機械爐篦之中，鍊式爐篦常用不膠結之煙煤 (Non-caking coal) 或無煙煤。上給爐篦於各種煤質，均能適合，下給爐篦適於燃燒揮發份較高之煤，如灰燼易於熔化

成塊者不甚適合。圖九爲一水管鍋爐安有鍊式爐篦者。圖十爲上給爐篦。

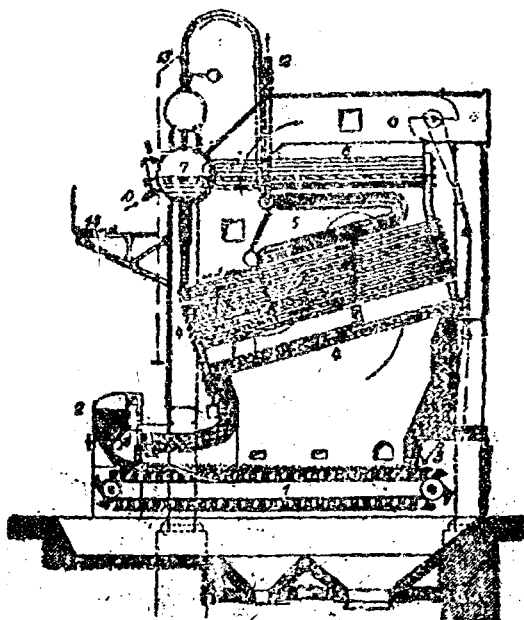


圖 九

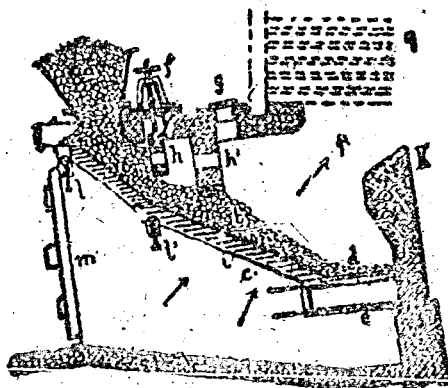


圖 一 〇

(二) 液體燃料

天然之液體燃料爲石油，係氫碳化合物之混合體，間亦含少量之硫，氮，氧之元素，燃燒熱甚高，約在 18000—20500 B. t. u./lb. 之間，產量以美國爲最多，墨西哥及俄國次之。未經精煉之原油通常不作燃料之用，每於開採後經分液蒸溜及精煉步驟，始行出售。

石油經人工製煉之產物。市上之汽油(Gasoline)，燈油(Kerosene)，重油(Fuel oil)，滑潤油(Lubricating oil)，地瀝青(Pitch)，等皆係石油分液蒸溜之產物，汽油爲輕便發動機之主要燃料，其燃燒熱與 18,320—40 (Bé-10) 相近，重油在小規模之原動廠中，亦佔重要地位。

苯油(Benzol) 爲蒸溜煙煤之副產物，可用以代汽油或摻入汽油內。

酒精 爲人工製造之產物，燃燒熱約在 6000 cal. 左右，現在尙未作爲工業燃料。惟石油之蘊藏不多，將來日就枯竭，而酒精可由人製造，故或有代替汽油之可能。

膠態燃料(Colloidal Fuel) 爲固體燃料之粉末及液體燃料之乳化體(Emulsion),能用於普通油機之內。

綜合液體燃料 由水煤氣於高壓力之下借接觸劑作用製成。可用爲汽油之代替品,但現尙未能與石油競爭。木酒精亦係由煤氣於高壓力之下綜合而成。用爲燃料,亦有可能。氫化煤法,爲柏冀(Bergius)發明。取煤末與煤混合,加入高壓氫氣亦能得石油之代替品。

液體燃料之優點較固體燃料爲多,茲略述如下:

(一)液體燃料之熱價常較固體燃料爲高,而體積及重量較小。(二)液體燃料使用之多寡,易於調節。(三)燃燒時無濃厚之烟,燃燒後之灰份甚少。(四)燃燒較爲均勻,而溫度可達最高點。(五)所佔之地位極少,機件又極輕便,無須爐篦,而添加燃料及空氣等均可自動節制。

有此五利而效率又高,故小規模之發動機,均以用油機爲宜。其最大缺點爲產量太少而價值太高,故大規模之原動工廠,均仍用煤爲燃料也。

(三) 氣體燃料

氣體燃料於工業中之使用，甚為普遍，如鍊鋼，玻璃，製鋅，陶器，鍊焦等工業皆用之。多數化學工廠，常設一大製氣爐，分送氣體於各處。良以氣體燃料，有相當之優點：(一) 氣體燃料較為清潔，無煙氣，灰燼，(二) 溫度易於調節，熱量之分配又甚均勻。(三) 氣體燃料易與空氣混合，如用 $\frac{1}{4}$ 之過量空氣即可得完全燃燒，(四) 可應用間斷復熱法及繼續復熱法(Regeneration and Recuperation)，而效率自能較高。(五) 因所用過量空氣少，溫度可以特別增高。(六) 調節空氣之多寡可隨意得還原，中性，或氧化火焰。(七) 可利用賤價之煤以製氣體。其唯一缺點為製氣時，必先耗費煤中熱價之一部，始能製成。

天然氣之產域有限，大都在油井之附近，在北美，巴庫，四川等處，此種氣體常與石油同時湧出。其成分大部為甲烷(Methane)，間有少量之乙烷(Ethane)及其他氫碳化合物，有時並有少量之氫氣及氮氣及微量之氧氣，燃燒熱約 9400 cal./m³。為最潔淨之氣體，惟限於地域，故應用不廣。含高級氫碳化合物較多之天然氣，可由人工提取其易變部份，轉入汽油中以謀

售價，美國 1926 年之估計，從天然氣提出之汽油，價值有 100,000,000 金元之鉅。提取汽油餘剩之氣體或作燃料或以製黑烟 (Carbon Black) (橡皮之重要原料)。

製造氣體燃料之用於工業者，分為下列數種：

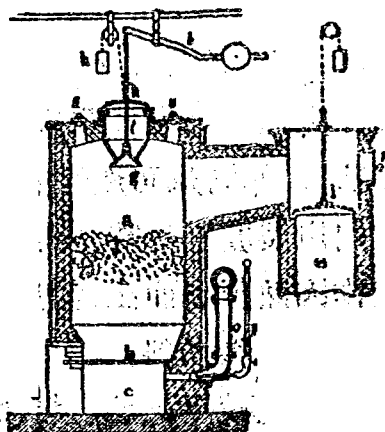
鼓風爐氣	750—900 cal.	
爐煤氣	800—1000 cal.	
水煤氣	2500—2700 cal.	
油煤氣		450 B. t. u.
鍊焦氣	4000—5000 cal.	
燃燈煤氣	5000—5300 cal.	

鼓風爐氣，為製生鐵之鼓風爐所生之廢氣，約含有 20—30% CO 及 55—65% N₂，及 12—16% CO₂ (係以體積百分率計算)，在鍊鋼廠用為燃料或用於氣機 (Gas engine)。Bischof Faur 於 1840—1842 根據鼓風爐之原理，發明爐煤氣。

爐煤氣 (Producer gas) 當空氣吹經熾熱之焦炭時，氧氣即與碳化合而成二氧化碳，如焦炭層甚厚，而空氣不足，則所生之 CO₂ 與過量之碳作用而成一氧化炭。CO 為可燃性氣體，即可直接用為燃料，即所謂爐煤氣也。以理論而言，焦炭與空氣可得 34.4% CO 及 65.6% N₂ (以體積計算) 之爐煤

氣；然實際上， CO_2 之存在，必不可免，故效率自較低耳。

圖十一爲一簡單之烟煤製氣爐，a爲爐身，外係鐵板製成，內砌火磚，中實烟煤，由上方之漏斗f加入，有雙隔，一爲平蓋h，一爲圓錐蓋g，使氣體不得由此逸出，b爲爐篦，灰經爐條至灰坑c，由d取出。空氣及水汽由o及p兩管通入，會合而入爐



圖十一

中，所生之氣體經e而至總管m，如工作發生阻礙時，有平板開l以隔離製氣爐及總氣管。o及p爲通火門。

自焦炭及空氣製成之爐煤氣，現稱爲單純煤氣，其效率甚小，因自碳燃至一氧化碳所生之熱，（約佔全量 $\frac{1}{3}$ ）悉委棄不加利用；同時所生之氣體，熱價太小。現代各種爐煤氣，類皆利用廢熱及設法增加其熱價。其通用之方法有三：（一）使製氣爐與燃燒爐銜接，氣中顯熱不至外散。（二）通入水汽及空氣之混合體。（三）應用生煤以代焦炭。

通入水汽及空氣之混合體 當通入空氣時，氧氣與碳化合而生熱；如有水汽存在時，水汽與熾熱之炭相觸而成 H_2 及 CO (或 CO_2) 同時吸收一部之熱。^① 其目的不獨使發生爐不致過熱，且可增加氣體之熱價。

應用生煤以代焦炭 按生煤尚含有多量之揮發物，大部均為可燃性氣體，如 CH_4 , C_2H_4 , CO 等。當用以製爐煤氣時，於煤層上端 $400-500^\circ C$ 時，揮發物因熱蒸溜而出，與所生之 CO 混合，成一熱價較高之氣體燃料。

茲比較單純爐煤氣，煙煤爐煤氣，及水汽爐煤氣三者之成分及其熱價：

	由焦炭所生 之爐煤氣	由煙煤所生 之爐煤氣	由水汽及空氣 所得之爐煤氣
CO	25.7% (以體積計)	28.7%	24.7%
H_2	0.6%	6.5%	8.2%
CH_4	0.2%	1.9%	1.9%
CO_2	4.0%	5.3%	5.2%
O	0.6%	—	—
N_2	69.0%	62.6%	60.0%
	100.0%	100.0%	100.0%
熱價	814 cal.	1052 cal.	



兩反應均於 $1000^\circ C$ 左右起熱，溫度高出 CO ，則出 CO_2 。

爐煤氣發生爐中之化學反應及其作用，得分煤層為四帶討論之，設此爐係用生煤為原料，爐底通入水汽及空氣之混合體：

帶名	作用	化學反應
灰帶	冷卻爐灰及預熱水汽及空氣	
氧化帶	碳之燃燒為CO ₂ 發生熱價 消耗氧氣	$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 97.2 \text{ cal.}$
還原帶：		
初級還原	CO ₂ 之還原，水汽之分解	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 28.6$ $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2 - 18.0$
次級還原	少許CO ₂ 為C 還原，微量水汽與CO 化合，氣體遇熱與焦炭	$C + CO_2 \rightarrow 2CO - 38.8$ $CO_2 + C \rightarrow 2CO - 38.8$ $H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2$
蒸溜帶	生煤因熱而分解，發生揮發物及焦炭	

由此觀之，爐煤氣中如有多量之CO，未還原時，其效率必小。減少CO₂之法，須用較厚之煤層，且不可太鬆，以防空氣直接穿過。設溫度太低，CO₂亦所難免。在1000°以上，氣體通過 $\frac{1}{2}$ m之煤層，CO₂

可降至極低，實際上煤層之厚度，均在1m左右。通常爐煤氣中，如CO，成分在5%以下，即可稱為滿意。

現代製氣爐之類別甚多，姑舉卻氏製氣爐 (Chapman producer) 一種，其餘不及縷述。圖十二為一卻氏爐，爐身為固定式，內有旋轉之齒鉀，緩緩攪動表面之煤層。生煤由頂間自動加入，均勻分配於爐中，灰燼繼續自底部取出。空氣及水汽

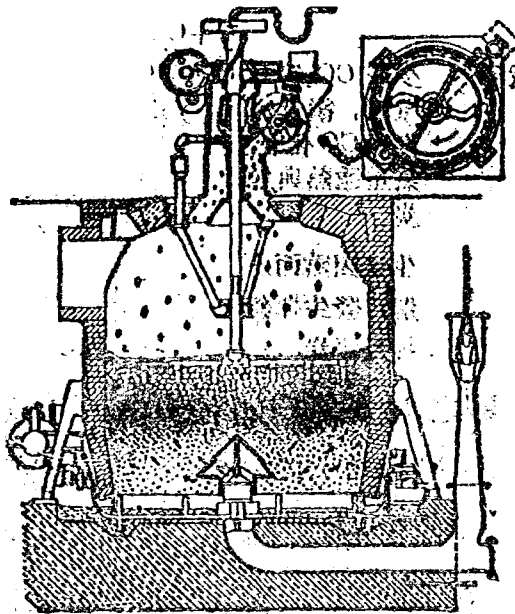


圖 十 二

由爐中突出之角錐通入，經熾熱煤層而成爐煤氣，自左上方之出口通至總管。

蒙特氣(Mond gas)

係爐煤氣之一種，當製氣時通入氣體含有過量之水汽特多，故爐中溫度不若普通之高，所生之氣體含砒精，較普通爐煤氣多。製成之氣經水洗淨後，再通入硫酸中，以吸收砒精，而成硫酸銹。此為蒙特氣之主要副產品。蒙特氣之製法，為蒙特(Mond)所設計，故有是名。

吸式煤氣爐(Suction gas-producer)

普通發生煤氣之廠，空氣及蒸汽均以送風機壓入，而煤氣之壓力亦必較常壓為高。此種煤氣固可直接適用於燃燒爐(Furnace)；惟用於氣機(Gas engine)時，必需先蓄入儲氣罐(Gas Holder)，再行減低壓力，然後可用。吸式煤氣爐為適合氣機之用，省卻儲氣罐，煤氣均於使用之時製成；當氣機活塞移動時，即由爐中吸入煤氣，同時爐中亦

吸入相當體積之空氣及蒸汽，使與熾熱之炭作用。通常在製氣爐後，設一洗氣室及乾燥器，然後通至氣機。

圖十三為道氏吸式製氣爐 (Dowson suction gas-producer)，A 為爐篦，上積煤塊，B 為蓄煤處，煤由 B 上漏斗門加入；C 室儲以火磚；D 為上方有孔之管，水由 E 處加上，洗至 D 管；空氣由 F 吸入。煤氣由 G 管通出，H 連一試氣管；I 為烟囱或稱廢氣管，J 為焦炭洗滌器，上淋以水，下亦以水封閉之，K 為氣體出口。當製氣開始時，以一手搖風扇吹入空氣，在爐篦上置少許廢油及木

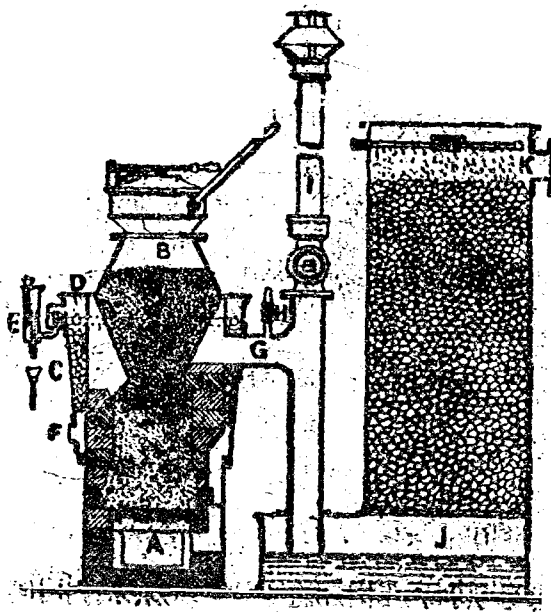


圖 十 三

料，上蓋無烟煤或焦炭碎片，即將爐斗門閉緊，通廢氣管 I 之門
 啓開，然後由爐篦 A 處燃著，鼓入空氣，此時所出之氣，放入烟函
 I；再將水管開啓，待煤氣在 H 處能燃燒適度，即可用於氣機，然
 後關閉通 I 之門，風扇繼續將煤氣送至氣機入口，迨氣機開始發
 動，風扇即可停止。此後氣機可自行吸空氣至氣爐，并由 C 室
 吸入蒸發之水汽，與空氣經 L 室，自 A 處通入。

水煤氣

水煤氣自焦炭與蒸汽在 1400°C . 時化合而成。其反應為 $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 29 \text{ cal}$. 在 1000°C . 以下則按 $2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 - 19 \text{ cal}$ 作用，發生無用之 CO_2 ，故當溫度降至 1000°C 時，即停止吹入蒸汽而輸入空氣使焦炭燃燒，使煤層之溫度，再升至 1400°C 故製造水煤氣時，須交替吹入空氣與水汽。1 kg 焦炭可製水煤氣 1.8 cbm. 水煤氣廠佔面積較小，可於極短時間，趕造燃燒氣。不用時，亦易停止。故城市煤氣廠中多用之以備不時之需。水煤氣含比熱較高之水氣甚少。火焰之輻射面積亦較小，故火焰之溫度較煤氣為高。

圖十四示一 Dellwik-Fleischer 之水煤氣廠設備。G 為

製氣爐，中有焦炭(1.2m 高)，B 爲吹風機，送入壓縮空氣，先穿過 a 及氣管 b 然後再經過焦炭層；當氣閘 d 關閉時，燃過之氣(成分爲 17 vol% CO_2 , 8% CO , 75% N)自煙囪 e 放出。焦炭燒

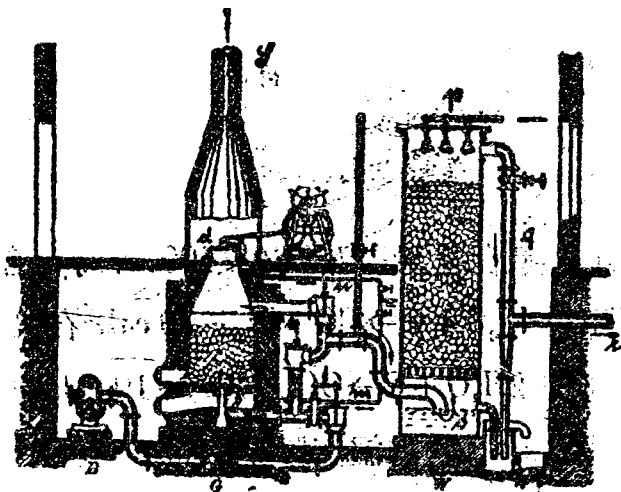


圖 十 四

潔白熱(一兩分鐘)，停止吹氣，關閉氣門，自下管 m 或上管 N 輸入水汽(過熱蒸汽更好)製成之氣經上方或下方之氣管(氣門在 e 處)至洗氣器 W。先使穿過底部之水，然後經過焦炭，同時有水自上調下，以洗淨冷卻之。再經 C 及 D 至儲氣室，製氣時間約爲六分至八分。

製得之氣體燃燒時發藍色火焰，故名藍水煤氣，可爲直接燃燈之用，若加入油氣(1000 呎³ 氣約需 3 加侖重油 Fuel oil)則名加炭水煤氣。此種設備共分三部(圖十五)製氣爐，蒸油爐，造

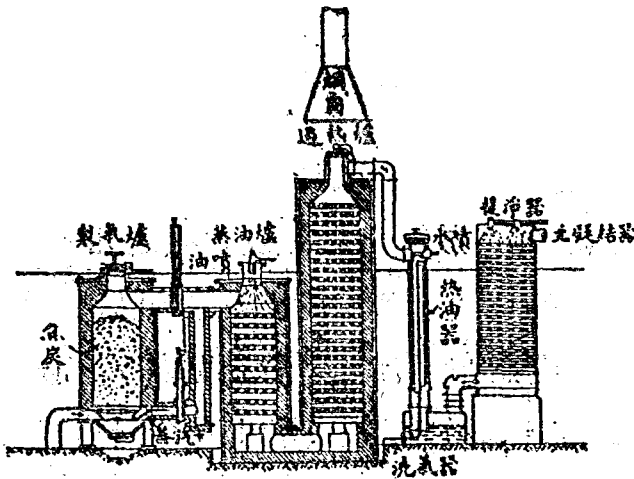


圖 十 五

熱爐，三者均屬鋼製圓筒（尋常製氣爐有徑10呎高15呎者）先吹空氣於製氣爐使焦炭燃燒三分鐘後，再吹入蒸汽三分鐘以製造水煤氣，如此交替吹入（與上述者略同）惟焦炭燃燒後之氣體於入煙囪之前，先經蒸油爐及過熱爐以燒熱其中磚砌之格子。製成之水煤氣自蒸油爐之上端通入，同時有噴霧器自上端噴出油霧隨熱氣下流，過熱磚格子，蒸發成霧而分解（亦出少許之油膏）自底部再通入過熱爐，使油之分解完成，此混合氣體由過熱爐之上端，通入提淨器。為完全利用製氣爐中儲存之熱起見，製氣之三分鐘，分為兩段，一段蒸汽由下而上，次段蒸汽由上而下，當交替吹氣，開關閘門時，廢氣每次爆炸。廠中各閘門互相連合，啓閉均有定序，以防不測。

表面燃燒(Surface combustion)

表面燃燒 在1817德氏(Sir Humphrey Davy)以一燒熱之鉑絲放入可燃氣及空氣之混合體中，見鉑絲現紅熱狀態，直至氣體耗盡始已。在開始時，鉑之溫度雖在混合氣體着火點以下，而燃燒仍能進行，惟此種燃燒，並不發生火焰，燃燒現象亦僅在接觸劑之表面，故此種表面燃燒，自德氏發現以後，不絕有人研究，諸人之中，在工業上成功者，首推彭氏(Bone)。

各種物體表面，皆有接觸作用，惟程度不同耳；在低溫時鉑，氧化鐵，及氧化鎳為最佳之表面接觸劑，但在高溫度時，各種表面均有同樣之作用，如燒熱之炭，火磚及其他耐火材料皆為良好之接觸劑。

工業上之應用 以氣體及空氣之混合體通於燒熱表面，氣體即起無火焰之表面燃燒，此種燃燒之優點有四：(1) 燃燒甚速，熱量易於集中，(2) 祇須用少許之過量空氣，即可得完全燃燒，(3) 無須

用復熱設施 (Regenerative device), 即可得極高溫度, (4) 因有多量之輻射能, 故傳熱極為迅速。

圖十六為一半膜式爐 (Semi-muffle furnace) 氣體及空氣之混合體由兩邊 A 處通入遇熾熱之耐火物, B, 即起表面燃燒, 熱由此熾熱之表面輻射至爐頂, 反射而至被熱物也。

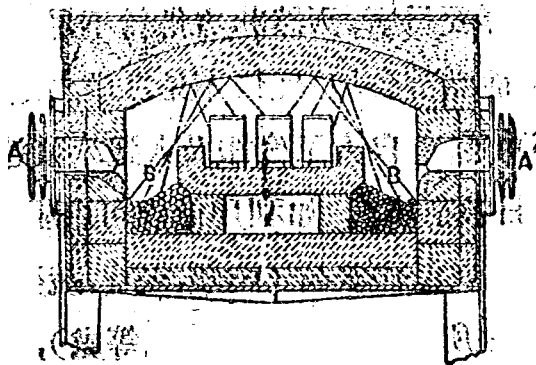


圖 十 六

表面燃燒亦應用於彭氏鍋爐 (Boncourt boiler) 其熱效率 (Thermal Efficiency) 可達百分之九十左右 (通常之蒸汽鍋爐僅在 70—84 之間), 蒸發率亦極高 (每小時每一平方呎之受熱面可蒸發 20 磅之水, 火車鍋爐為 10 磅, 普通鍋爐約為 3—5 磅) 同時因蒸發率甚高, 鍋鏽亦無附着之可能。

實際上最大之缺點, 即當煤之氣化時, 必損失一部之熱能, 同時水管經此劇烈之傳熱作用, 恐有不能勝任之虞, 故其應用, 尚未普及。

第二章 人工冷却

最初使用天然冰為冷却劑，以保存食物，不使腐敗，嗣後需要日廣，天然冰之供給不足，且儲藏亦非易易，而熱帶各地，經年不見冰雪，欲賴他處運至，殊不可能。自人工冷却及人造冰發達後，使用之範圍，日漸推廣。如利用低溫可以阻止理化生物之變化，以保存食品（肉類，果實，蔬菜，等）。於公共聚集之所（旅館，戲院，醫院，等處），亦常用冷却法以調節溫度。煉鐵用之鼓風爐常需溼度極低之空氣，故每以冷却法除去其水份，再經預熱器，而通入爐中，其他如液化空氣，製液體氧氣，製照片等，亦均用之。

茲綜合各種可用之冷却法，約有五類：

(1) 天然冰

(2) 冷却混合劑①

2份冰或霜	1份食鹽	……	能降低溫度至 -20.5°C
1份 NH_4NO_3	1份水	……	能降低溫度至 -15.5°C
6份 Na_2CO_3	5份 NH_4NO_3	4份 HNO_3	……能降低溫度至 -40°C

(3) 壓縮氣體之膨脹——林氏液化空氣法

(4) 壓縮氣體膨脹時對外工作——空氣冷卻機

(5) 液體之蒸發

第一法僅於近寒帶各地，且為數有限，於工業上並無若何關係，第二法僅用於實驗室中，故亦不加討論。第三法應用於空氣之液化，分離氧氣與氮氣，第四第五兩法為商業上使用最普通之冷卻方法，其中尤以液體蒸發冷卻為最重要。

(I) 液體蒸發冷卻法

實際上各種人工冷卻法，均利用液體之蒸發。此種液體，稱為冷卻劑 (Refrigerant)，在尋常溫度及壓力之下，係一氣體，惟其臨界溫度，不得太低，故當增加壓力時，即可凝為液體。此液體在冷卻器 (Refrigerator) 中膨脹，隨即氣化，自其四周吸取所需之蒸發熱，遂生冷卻效應。

工廠中之裝置 人工冷卻法在工廠中之裝置可分壓縮制及吸收制兩類：

(1) 壓縮制 (Compression system) 如圖十七，A 為壓氣機 (Compressor)，壓縮冷卻劑氣體至凝結器

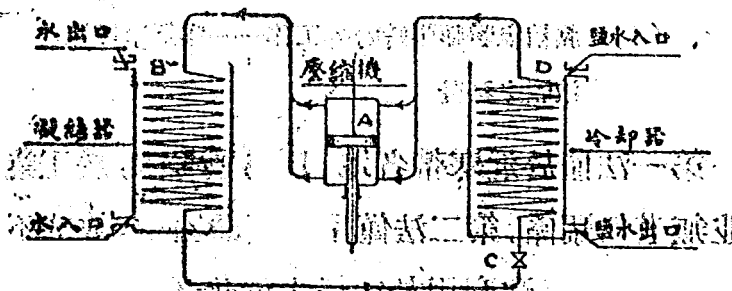


圖 六 七

B之管內，在相當壓力之下，即凝為液體，螺旋管亦通以冷水，帶去其由壓縮及凝結時所生之熱。

液體由B經調節活門(Regulating valve), C,而至冷却器,D,壓力猝減,冷却劑即行氣化,從螺旋管之四周鹽水內吸取蒸發所需之熱。此氣體再由壓氣機壓入凝結器使其液化,如此周而復始,即可繼續將熱自低溫之冷却器輸至高溫之凝結器。

冷却機(Refrigerating machine)之工作係數

上圖所示之冷却機將熱由低溫輸至高溫,適與唧筒之將水由低處輸至高處相似。故可視為輸熱唧筒。照熱力學(Thermodynamics)之第一定律而論,自冷却器吸取之熱及壓氣機工作之熱當量均授於凝結器,如以公式表示之:

h = 自冷卻器吸取之熱

w = 壓氣機工作之盛當量

H = 傳給凝結器之熱

$$H = h + w$$

照熱力學之第二定律，由低溫輸熱至高溫，如無外力相助，絕非可能。故在冷卻機內，必需用壓氣唧筒；其效率可以 h/w 表示之，通常稱為工作係數^①（即每一單位能所吸去之熱量），理論上最高之係數，可以下公式代表：

$$\frac{h}{w} = \frac{h}{H-h} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

T_1 = 凝結器之溫度（絕對溫度）

T_2 = 冷卻度之溫度

如欲增加工作係數之值，必設法減低凝結器之溫度， T_1 ，（因冷卻器之溫度， T_2 ，在一工廠中不常變動）則 $T_1 - T_2$ 減小而工作係數得以增高，故用以凝結之冷水，其溫度愈低愈好。

實際冷卻機之工作係數，遠不及此，其原因有二：（1）當壓縮時冷卻劑之溫度，較凝結器冷水之

^① 因工作係數之值常較一大，故不得謂之效率。

溫度, T_1 爲大。(2)當膨脹時,理論上無須用調節活門,祇任其於不傳熱狀態(adiabatically)下工作;實際上液體經調節活門時,其溫度須降低至與冷卻器者相同,故必蒸發一部之液體,以冷卻其自身。此種耗費,稱爲調節活門之損失(Loss at regulating valve)常以百分率表示之:

$$\frac{S_1 - S_2}{L} \times 100$$

S_1 及 S_2 爲冷卻劑至調節活門時及在冷卻器之顯熱, L 爲在冷卻器溫度時之蒸發熱。

茲列確精, 二氧化碳, 二氧化矽自 60°F 至 -15°F 之損失如下:

		NH_3	SO_2	CO_2
S_1	$15.5^\circ \text{C} (60^\circ \text{F})$	30.9	9.8	17.9
S_2	$-26.1^\circ \text{C} (-15^\circ \text{F})$	-49.4	-14.4	-18.8
L		683.6	164.2	121.6

查因 $(S_1 - S_2) / L \times 100$ 則得 13.8% 14.4% 180.2%

之。本會正擬定之, SO_2 之損耗最多, 惟亦不得即謂定, CO_2 之效率爲最低, 因於選擇冷卻劑時, 尚有他種性質, 亦甚重要(詳下節冷卻劑之選擇)。當溫度, T_1 , 較高時, 顯熱 S_1 , 亦愈大, 而損耗亦

相當增加，故在可能範圍內，液體須冷至最低溫度，然後送至節制活門；通常使用之方法有二：

(1) 凝結器中所用冷水之溫度，務使最低。

(2) 使液體經兩級膨脹。茲以兩級膨脹（或稱兩級壓縮）之冷卻機說明之：

如圖十八，A，為壓氣機，自冷卻螺旋管，D，抽出氣體壓入凝結器，B，使其液化，已冷卻之液體經節制活門，C，一部之液體先行氣化，膨脹至收受器，E，使其餘液體之溫度降低，收受器內之氣體，直接由壓氣機壓入凝結器，其餘較冷之液體，再經第二節制活門，而至冷卻器，D，氣化而吸收所須之蒸發熱。

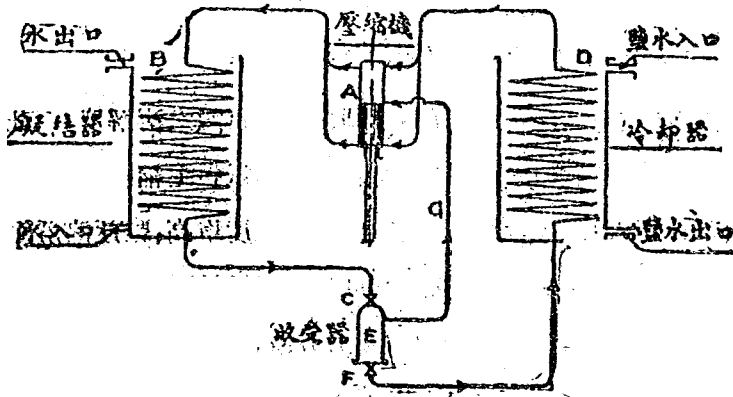


圖 十 八

D中冷鹽水流入冷藏房，吸收熱後，再流回D處，往返循環。至於冷藏房中之冷管，須位於最高處，以便冷氣下降。

(2) 吸收劑 (Absorption system) 工業上所見較少。而實

際之使用冷卻劑，亦僅限於鹵精一種，因在尋常溫度之下，一體積之水能溶七百體積之鹵精氣，於溫度較高時，幾可完全放出。舍此以外，恐無他相當之氣體。圖十九為一鹵精吸收冷卻機，氣體自冷卻器，D，至吸收器(Absorber)J，中備吸收劑(通常以水為吸收劑)以吸收進來之氣體，J內裝置通冷水之管，去其因

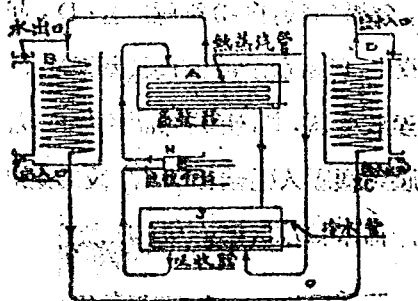


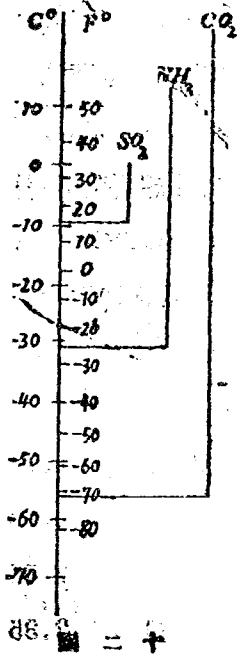
圖 十 九

吸收時所生之熱，同時使吸收劑冷卻以增高氣體之溶解度。此溶液然後以液體唧筒；H，(較上述者省用一氣體壓縮機)移至發生器(Generator)，A，中有蒸汽管使溶液溫度增高，驅逐溶解之氣體於凝結器，B，發生之氣體在此壓力下得於凝結器中液化，然後經調節活門而至冷卻器，D，壓力猝減，即行氣化。

冷卻劑之選擇 理論上任何液體或氣體均可作為冷卻劑之用，然以經濟及設備之便利，實際使用者，尚不過數種，如 NH_3 ， SO_2 ， CO_2 ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ， CH_3Cl ，等，選擇一種冷卻劑應注意之處，約有以下數點。

(1) 必需壓下之湯點 因冷卻器內之壓力，不請太高，而又

不宜在常壓 (atm. press) 之下，冷卻劑之沸點，即為該劑能達到之最低溫度；由此可得圖二十： SO_2 之限度為 $15^\circ F$ ($-9.4^\circ C$)， NH_3 為 $-25^\circ F$ ($-31.8^\circ C$)， CO_2 可至 $-60^\circ F$ ($-51^\circ C$) - $70^\circ F$ ($56.7^\circ C$) 之間。



(2) 蒸發熱 蒸發熱較高之液體，於冷卻器內吸收之熱量必多，故一定重量之液體其冷卻效率約與蒸發熱成正比，茲比較各種常用之冷卻劑之蒸發熱如次：

	NH_3	CO_2	SO_2	C_2H_6Cl	CH_2Cl
蒸發熱	572.2	124.4	172.0	190.4	176.0

(3) 比積 (Specific volume) 冷卻劑在氣態之比積 (一單位重量之體積，即密度之倒數)，與所用機械之大小，相關至切，比積較小者，祇須用容量 (Capacity) 較小之機，而所費亦少矣。如以等體積之冷卻劑，比較其冷卻能力，結果如下表：

	SO_2	NH_3	CO_2
每公斤蒸發熱 (在 $-10^\circ C$)	98.4	522.3	61.5 Cal.
自 $20^\circ C$ 冷至 $-10^\circ C$ 之顯熱量	9.6	27.5	17.8 Cal.
每公斤可用之冷卻量	88.8	294.8	43.7 Cal.
一立方公尺之重量 ($-10^\circ C$)	3.04 (1.04 氣壓)	2.32 (2.32 氣壓)	69.9 (27.1 氣壓) Kg.
每立方公尺可用之冷卻量	264 Cal.	683 Cal.	3055 Cal.

由此觀之 CO_2 之蒸發熱雖小，然因比積亦小（即密度大），故不失為良好之冷卻劑，如欲同樣之冷卻量， CO_2 所需之壓氣機最小， SO_2 所需最大。

(4) 冷卻劑在不同溫度下之壓力，關係於需要之動力，工廠之設計，工作之安全，機件之價值等等，茲列舉 NH_3 ， SO_2 ， CO_2 在不同溫度之汽壓如下：

	SO_2	NH_3	CO_2
-20°C	0.65 氣壓	1.90 氣壓	20.8 氣壓
-10°C	1.04 氣壓	2.92 氣壓	27.1 氣壓
0°C	1.58 氣壓	4.85 氣壓	35.4 氣壓
10°C	2.34 氣壓	6.27 氣壓	45.7 氣壓
20°C	3.35 氣壓	8.79 氣壓	58.1 氣壓
30°C	4.67 氣壓	12.01 氣壓	73.1 氣壓
沸點	-10°C	-32°C	-78°C
臨界點	612°F	266°F	81.4°C

常用冷卻劑之特性 通常使用之冷卻劑，不過 NH_3 ， CO_2 ， SO_2 等數種，茲依工業上使用之範圍，略述如次：

(1) 鹽精 為無水之碓精，工業中應用最廣，在空氣中略具毒性。常腐蝕銅及銅之合金，故機件等絕對不能以此種金屬製成，且能溶於滑潤油，可使油類皂化，故於選擇壓氣機之滑潤油時，亦宜加以注意。應用碓精之冷卻機，壓力大概不致超過二百磅，其蒸發熱甚高，比積亦不過大。

(2) 二氧化碳 無毒性及腐蝕性，使用時亦須乾燥之氣體，壓力常在 1200 磅左右，故須注意機件之堅固性。用二氧化碳時，常有多量洩漏，不易察覺修補，實為嚴重之損失。其蒸發熱感不甚高，惟比積亦小，故小型壓氣機能周轉多量之 CO_2 。

(8) 二氧化硫 此氣應用之範圍較上列二種為小。其蒸發熱雖較 CO_2 為高，但比積太大，遠不如 CO_2 之經濟。 SO_2 可用低壓，大概在 60 磅以下，於冷卻氣器管中有時竟不及一氣壓，空氣易於滲入，而阻止工作之進行（因由空氣帶入之水汽在低溫處凍結而阻塞管子之一部，且可與二氧化硫中微量之 SO_3 化合而成硫酸腐蝕所用之機件）。

餘若乙醚 (Ether) 畢氏液體 (Pictet Liquid 為 $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$) Ethyl chloride, Methyl chloride 等使用之處甚少，故不贅述。機件之選擇，工廠之大小及機械之容量，全視冷卻數量，冷水之溫度及工作溫度而定。冷卻數量，通常以卡或英熱單位表示之，間亦有用冷卻噸 (Ton of Refrigeration) 者，即在 24 小時內，以一噸之水化成一噸之冰所需之冷卻量，冷卻噸英美亦各不同因英噸為 2240 磅，美噸為 2000 磅，如各以英熱單位表示之：

英制單位 $2240 \times 144 = 322,000$ B.t.u./24 小時。

美制單位 $2000 \times 144 = 288,000$ B.t.u./24 小時。

如一晝夜之冷卻量總需 10,000,000 B.t.u. 以英制計之為 $\frac{10,000,000}{322,000} = 31.0$ 冷卻噸，以美制計之，則為 $\frac{10,000,000}{288,000} = 34.7$ 冷卻噸。

工作溫度，通常較所需之最低溫度為低，然相差之多少，尚無標準可尋，茲以硝精冷卻氯氣法為例，硝精在鐵管中蒸發以冷卻鹽水，再以冷鹽水循環儲氯氣之鉛管間；如氯氣需冷至 4.4°C ，鹽水之溫度需在 -1.1°C 以下。（鹽水之溫度，亦須視鉛管之大小等），同時硝精須在 -8°C 間蒸發。總之，工作溫度略可上下，惟處理之經濟與否，全視設計者經驗學識而定。

迫冷卻量及工作溫度既定，則冷卻劑之多寡及機械之大小，亦可相互選定。所謂機械係指壓氣機而言，機械又可分為高速及低速兩類，低速機械每分鐘自 40 轉至 150 轉，高速機械每分鐘可至 550 轉，前者較為可靠，不易損壞，惟佔地步較多。

(II) 空氣冷卻機

當氣體膨脹對外工作時，氣體之溫度降低，即可為冷卻之用。唯一通用之氣體為空氣，此種冷卻機可以圖二十一說明之：

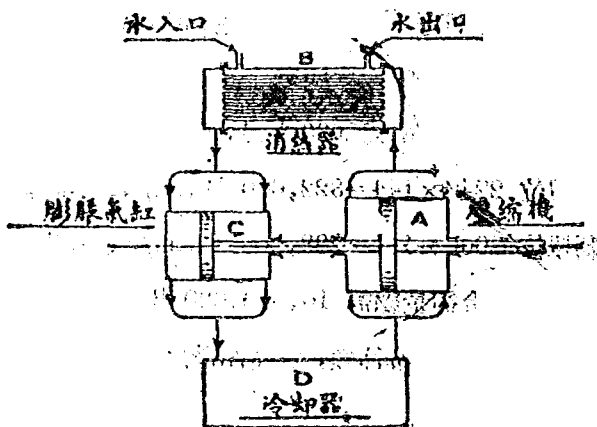


圖 二 十 一

A 爲壓氣機，壓縮空氣至消熱器(Cooler), B, 以冷水吸去其壓縮所生之熱，然後通入膨脹氣缸, C, 幫助壓氣機之運動，因其對外工作放出多量之能，使溫度降低，以膨脹之冷空氣通入冷卻器, D, 而生冷卻效應。此種冷卻法現在幾廢棄不用，因與液體蒸發機相較，耗能多至四五倍，惟應偶然之需要及鹵精或其他

第三章 工業用水

水爲各種工業所必需，在化學工業中尤爲不可缺之物質。工業上使用之水，大都得自地面水，Surface water（如流動之河水，溪水，及靜止之湖水等）與地下水 Ground water（如泉水及井水）二類。大抵地面水因隨時爲雨水沖淡，含無機溶解物甚少，惟往往含有機物及懸游物甚富。地下水雖甚清冽（無懸浮體及有機物），惟含礦物質較多，其他若海水，雖有時經處理後應用於船舶鍋爐，然缺乏工業之重要性；雨水雖爲極佳之軟水，尤當淫雨之後，幾爲化學純粹之水，然因收集困難，時有時無，亦無工業價值。

水中之雜質

水中雜物之性質及多寡，視其所經之過程而異，如雨水含溶解之氮氣及氧氣；經過城市之河水

常含多量之有機物，細菌及懸游物，通過地層之泉水，常含無機鹽類。大凡與外物接觸愈久，則其雜質亦愈多。通常水中所含之雜質，可分為下列四類：

(一)溶解之氣體 水中溶解之氣體中，氮氣在使用上，無若何之影響，他如氧氣在水中為銹蝕金屬主要原因之一，二氧化碳呈酸性作用，亦能銹蝕水管鍋爐等，硫化氫在水中如有少量時，即呈腐卵之臭味。不潔之河流中常含有之，其銹蝕性極強，且與多數化學品成深色之沈澱故不適於多種化學工業之用。

(二)溶解物體 大概係無機鹽類，如鉀，鈉，鈣，鎂，鐵，鋁，鉛，錳等與氯根，重碳酸，硫酸基，矽酸基，磷酸基，硝酸基等之化合物，就中於工業上有重要性者，僅為數種。

鈣鹽及鎂鹽。二者在自然界中，分佈甚廣。故天然水中均含有之，或為重碳酸鹽，或為硫酸鹽，或為氯化物等。鈣鹽及鎂鹽在水中之含量，以硬

度表示之。^① 凡為重碳酸鹽者，因加熱時，能分解成碳酸，鈣及鎂沉澱而出 ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 稱為暫時硬度。為氯化物或硫酸鹽者，稱為永久硬度。

硬度太高之水，若用於洗濯，不但浪費肥皂，^② 且遺留污跡於所洗之物體。若用於汽鍋中，鈣鹽及鎂鹽，因熱分解而成鍋鏽，有礙傳熱，^③ 堅硬鍋鏽之橫壓力 (Thrust)，亦有害於汽鍋板，甚至鍋中較冷之水與熾熱汽鍋板接觸，往往有炸裂之虞。帶酸性之水，能鏽蝕汽鍋板，自不待言，氯化鎂經水化

① 硬度之單位，各國不同，英^④或客氏 (Clarke) 計法，以每一加侖 (Imperial gallon) 有一 grain CaCO_3 為 1 度 (即每 70,000 份水中有 1 份 CaCO_3)，法國以每 100,000 份水有 1 份 CaCO_3 為 1 度，德國以每 100,000 份水中有 1 份 CaO 為 1 度。美國最近趨於以每 liter 有 1 milligram CaCO_3 為一度 (即 p. p. m.)。

1 mg MgO 與 1.4 mg CaO 相當，凡硬度在 50 ppm 以下者，可稱為軟水，達 150 ppm 者可稱為硬水。

② 每 1000 加侖有硬度 1 ppm 之水需費肥皂 0.1 磅，經過公式 $2\text{NaCOOC}_{17}\text{H}_{33} + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{CO}_2\text{C}_{17}\text{H}_{33})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 所備者一磅，重一部未化合之肥皂，亦帶着於鍋壁而損失。

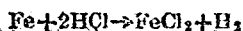
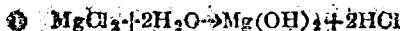
③ 1 mm 厚之水鏽，降低傳熱效率約 10%。

後，亦有同樣作用。^① 而碱性太高之水，對於汽鍋板又起裂紋作用（見後），若用含鈣，鎂鹽類之水於化學工業，不但添加雜質，且有礙化學作用，故水之提淨為一極重要問題。

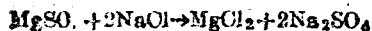
鈉鹽及鉀鹽 鈉鉀二元素之鹽類，易溶於水，幸除含量較多時，於多數工業，無直接妨礙。如在鍋爐水中太濃時，易生泡沫，故須常換新水。在煎濃糖液時，若此種鹽類過多，糖即不易結晶。

鐵質。 鐵質易生色漬，難於除去，故於製紙，紡織，洗滌等工業均有妨礙。惟通常使用之淨水方法，均能除去之。

氯化物 水中都有之，當其含量過多時，常帶鹹味，於食物及製酒工業不甚適合；且對於有機化合物，有特殊之影響，故在製革及釀造工業中，亦有限制。



其他鈉鹽與氯化鹽同時存在時，亦有同樣作用。



氮化合物。如硝酸基，亞硝酸基，銨鹽等均來自有機物體。

(三)懸游物及膠體 係為水夾帶之泥土，懸游水中，通常以澄清或過濾法除去之。膠體如氧化鐵，氧化矽等及高分子之有機化合物，不能以簡單過濾法除淨，惟可以混凝法除去之(見下)。

(四)微生物 於飲用水中，佔重要地位，如含有大腸菌之水，絕對不能作為飲用。

各種工業用水之條件

(一)飲用水 純水不適於飲，淡而無味，須有少許鹽質，方能適口，尤以食鹽及重碳酸鈉為佳。飲用水中每公升應含有礦物質達 600 mg。如水中含 $MgCl_2$ 及 $NaCl$ 在 2500-4000 mg 以下，飲時不能嘗出異味。水之硬度達 30° 甚至 50° (德單位)仍無大礙。飲用水最要之條件為不含微生物及懸游物或溶解之有機物體。每公升中有 1 mg 以上之銨或銨硝酸，即為不潔之徵。作飲用時，必須不含一切之致病菌，如大腸菌等。無害之微菌

亦僅許有少數存在。鉛質有毒，在水中每公升不得過 1 mg。

檢驗細菌屬於微菌學，化學方法，可因氧化力之強弱以推斷其有機物之多寡。於煮沸之酸性溶液中，用過錳化鉀滴之。普通佳質飲料每公升不得退 2.5 Mg $KMnO_4$ 之色。單體氧氣之測驗，可加以 $MnSO_4 + NaOH + KI$ 及酸於一密封瓶中，然後以 $Thiosulphate$ 滴定之。判定水之適飲用與否，除化驗外，地勢之觀察，亦極有幫助。湖在平地同普通水，去則見於山澗小溪中，水與空氣混合，借氧化作用消滅有機物體，成爲一種最良之飲料。極深之洋井 (artesian well) 中水，因經地層過濾，幾不含微生物，可不經處理直接作爲飲料。普通河水必須過濾，加入少許漂白粉，皆有裨益。如用水不多，微生物可以石棉，帶細孔之瓦器，或木炭等濾去之。濾水器須常經殺菌處理，方可無虞。久經煮沸之水，最適飲用。

(二) 鍋爐用水 發生蒸汽爲主要用途，其價值通常以其銹蝕性，生銹及發沫性之程度決定之，軟化之費用亦爲決定其價值之因素。

銹蝕性 腐蝕性爲工業水最嚴重問題之一，於鍋爐用水爲兇甚，溶解氣體如氧氣，二氧化碳，硫化氫等之存在爲腐蝕之最大原因，其他若因鹽

類(如 $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MgCO_3$, $MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$ 等), 不非公母中水主, 能育質體, 亦并選少育精菓亦, 水解而成之酸性, 有機物所成之酸類如苔酸之屬, 亦足銹蝕鍋管; 減少用器之壽命。

鍋鏽 各種天然水使用既久, 不加清理, 均能發生沉澱及鍋鏽; 當鍋水漸次煮沸煎濃時, 懸游物及膠體之全部, 溶解物之一部沉積成鍋鏽。就中以硫酸鈣及膠體氧化矽等所成之鍋鏽最硬, 不易除去, 鈣矽二者同時存在時更甚。

飛沫及發泡 (Priming and Roaming) 此種現象, 以在火車頭汽鍋中最易為害。在設計適當之鍋爐中, 雜質甚少之水蒸發時, 並無發泡之現象, 各種溶解及懸游物, 均有增加發泡性之傾向, 通常每當鍋爐繼續使用時, 鍋水漸漸煎濃, 溶解及懸游物亦漸漸增高; 因而發生泡沫與蒸汽混合而出。發泡性之大小, 概以溶解物之多寡而定, 按水中溶解物大部為鈉鉀化合物, 故以鈉鉀含量表示之。

糾正發泡之方法, 實際上僅將煎濃之鍋水吹出, 另

① 水中水沸騰過速, 蒸汽中夾帶霧狀水點之現象為飛沫。

亦可起泡, 不易破散, 隨蒸汽而噴出, 阻礙汽機之。

以新水補充之。

美國鐵路工程用水委員會 (The Committee on Water Service of the American Railway Engineering) 及道路維持協會 (Maintenance of Way Association) 根據水之生銹性, 銹蝕性, 及發沫性, 規定近似等級如下:

鍋爐用水之近似等級

生銹及銹蝕成分 磅/1000 加侖	等級	發沫成分 磅/100G 加侖	等級
0.0-0.8	佳	0.0-1.2	佳
0.8-1.7	良	1.2-2.1	良
1.7-3.7	惡	2.1-3.3	惡
3.7-5.7	劣	3.3——	劣

照上表所列含生銹及銹蝕成分 0.8 磅/1000 加侖以下者為佳, 然天然水屬於此類者甚少, 惟次級之水, 如用適當處置, 亦可矯正至此標準。

(三) 紡織工業用水 紡織工業需水極多, 水之用於洗滌, 漂白, 毛, 絲, 棉纖維者, 總共硬度不得超過 $5^{\circ}-6^{\circ}$, 鐵鉛等之含量更應極少, 因此類雜質與肥皂成不溶化之金屬皂, 一則耗費多量之肥皂;

① 如洗滌, 漂白一百磅毛織品需水 2000 加侖; 100 磅棉織品, 需水 3-4000 加

二則發生之金屬皂沉澱而附着於纖維上，使織成之物件，有不柔和之感覺，或於染色之時不能得一律之色澤；或使其纖維失去原有之光彩。水中若含有懸游物及有機體，亦常黏結於纖維之上而生不潔之斑點，尤以毛織為甚。在處理絲繭時，極軟之水能溶解多量之絲膠，使絲之光澤及抵抗力均減；但在染色時，用硬水又不能得鮮明之顏色。

(四)染色用水 染色用水須不含鈣、鎂、鐵、酸等，因此類物體與顏料成沉澱以至色澤均呈暗晦等弊。

(五)造紙用水 一噸之紙通常需水10,000—400,000加侖，含普通雜質之水，在製紙漿時，困難甚少；惟在上料(Bizing)時，含鈣之水極不適宜；(上料為混合松香皂與明礬溶液，使成鋁皂沉澱而附着於纖維上)因鈣與松香皂作用而成粒狀沉澱，不能附着於紙上。

混濁及含色質之水，常使製成之紙，現不潔之斑點，故不適於製上等及潔白之紙張。酸性之水，在上料時能分解松香皂，在紙機上侵蝕貴重之銅

絲綢(或毛織物)及羊毛毯用軟水不適用(含鐵之水,常因鐵質而生棕色沉澱於紙上)故製造上等紙,水中所含鐵質,不得超過 0.1 - 0.2 p. p. m. 設水中無鐵質,色素,懸游物,雖硬度稍高,亦無大礙。

(六)鞣革用水 水在製革工業中,極為重視,尤以去毛及鞣皮時為最。去毛為以皮浸於石灰水中;如水中含有酸性碳酸鹽或二氧化碳,即有碳酸鈣沉澱於纖維中;使在鞣皮時不易吸滲鞣質。當鞣皮時,水中之鈣及鎂與單寧作用產生不良結果,同時耗費有作用之單寧,且鐵質與氯化物阻止皮質之膨脹,有機物能使皮質敗壞,故其含量,亦應較少始可適用。

(七)發酵工業用水 製酒工業中發芽及發酵時微生物為害甚烈;礦物質亦發生影響,如碳酸鹽存在時,所出之酒即含苦味。

(八)製糖工業用水 含鹽類太多之水(如含硫酸鈣,氯化鈉等)有礙糖之向外擴散;又硫酸鹽,碳酸鈉,硝酸鹽影響糖之結晶至大。

(九)其他工業用水 製皂與洗滌所用水之硬

度高時，鈣鎂因與肥皂化合而生沉澱，耗費肥皂，極不適用。其他工業用水，散見於各章，茲不多述。

水之提淨

天然水中雜質之多，既如前述，而飲用及工業需要之水又受嚴格限制，故必施以人工提淨，始能適合，提淨之方法須視雜質之性質而定。茲將普通提淨諸法分別敘述：

(一)揮發性及可氧化之雜質 溪水之緩緩波動或瀑布自上而下，空氣足以氧化懸性氣體，及其他腐化物。可稱天然提淨。人工氣浮法(air-lift aeration)使水曲折流經多數之折流板或填成攪拌，俾與空氣之接觸面積極大，不但能逐出溶解氣體，且可氧化而沉澱水中之鐵及錳。

(二)懸游物 當水在蓄水池中靜止時，其懸游物漸漸沉下，名澄澱法(Sedimentation)。此法過緩，故時加氯化鋁或硫酸鋁，能與懸游物生成氫氧化物，與微徑懸游物相結合，而由沉澱物凝集(Coagulation)與沉澱最速者為氫化(Al)。

使不易澄清之水，通過沙牀，以截留之。此普通有慢濾及快濾二法，亦有應用壓力者。其法之害有二：

慢濾法(Slow-sand Filtration)亦稱英國法。濾水池約無五呎之砂，通高止部為三呎，按縱切面部為半呎，時法石塘，每呎每英畝可過濾一百萬至三百萬加侖之水。當砂頂層漸積厚時，過濾速度漸次減少，故將頂層之砂移去洗淨，再行鋪之。此法適於大量而含懸游物較少之水。快濾法(Rapid-sand Filtration)或稱美國式，常用於混濁及軟化後之水。濾水池中之假底上有一呎厚之石塊，其上更有沙30吋。水中加適量之明礬(10-35 p. p. m. $Al_2(SO_4)_3$)及相當之碱，以便凝集雜質，在沙面上自成濾料(Filtering medium)。此法每日每英畝可濾一萬二千五百萬加侖(較前法快六十倍之多)。洗淨砂牀之方法，係通入清水，方向適與過濾時相反，雜質亦即反向流至排水溝中，故稱為逆洗法(Back wash)，洗淨之濾池即可再用。通常過濾八小時至十二小時後，即須應用逆洗法五分鐘至八分鐘，逆洗時之流速每分鐘每英畝為八呎0加侖。

壓濾器(Pressure filter) 壓濾法適用於多種工業，所佔地位極小，過濾水量可隨意調整，故較有伸縮性。壓濾器常為鋼製之圓筒，直立或橫臥均可，水以壓力壓過砂層，砂中留住之雜物，亦以逆洗法除淨之。

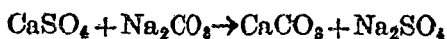
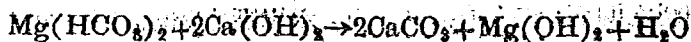
(三) 渣機體(Quartz) 及澄帶及過濾法固可

除去一部份之有機體，然有時仍須分別處理，以除去有害之病菌，故有種種化學藥劑如用液體氯素（每 cbm. 加入 0.1 至 0.3 g. Cl），漂白粉，（每加侖加入 $\frac{1}{10}$ - $\frac{3}{10}$ 克）次亞氯酸鈣，紫外光線及臭氧者，工業用水通常無須此種處理。

（四）溶解物 過濾，及施氯後之水已經除去懸游，有機等雜質後，即可引為公用。至於欲適合某種工業之條件，必需使溶解物，若鈣，鎂，鐵等，減至極小限度，施用之方法，有下列數種：

預熱法 此法不能完全除盡有害之雜質，使適於鍋爐或其他工業之用；僅將水中之二氧化硫驅出，除去酸性碳酸鈣之暫時硬度而已，且用於鍋爐之預熱器，其目的本在於預蓄熱量，非專為軟化用水而設。

石灰碳酸鈉法 (Soda lime process) 此法為減小水中硬度之極普通方法。加入石灰及碱或石灰及燒碱均可。



其他如鐵，鋁均成氫氧化物，二氧化碳氣亦成

CaCO₃ 沉澱。

由上述公式，可知永久硬度中之 1 CaO 需 1 Na₂CO₃，但 MgO 尚需 1 CaO，方可使 MgCO₃ 依 $MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3$ 沉澱，故所需石灰與鹼之量可由暫時硬度，永久硬度及後者中之 MgO 算出。但最簡便之方法莫若直接測定，其法如下：

加入過量之石灰於水中，煮後過濾，以 M.O. 為指示劑，滴定過剩之石灰。取以上中和溶液，加入過量之碳酸鈉溶液，煮沸，逐出炭氣，再滴定過剩之鹼，以計算所需之 Na₂CO₃ 及石灰。

以上諸反應因濃度極低，於冷時進行緩慢，惟當熱時，沉澱甚速。在最適宜時，水之硬度可至 2° 與 CaCO₃ 之溶解量相當。草酸銨及 litmus paper。均可試出水之已否提淨。

石灰鹼之提淨水之設置，種類極多，前舉一例以代表之：如圖二十二，原水自 A 管流至浮箱 B，經 b 而至沉澱室 C 之大管 C，另於 D 箱配製碳酸鈉溶液，E 箱配製石灰漿，前者由 a 管注入 C 內，其用量之多寡，因原水流入之量而變，以鏈口連接之管節制之。當使用繼續法時，因石灰漿之濃度不定，故用已澄清之飽和溶液，在圓錐形之石灰飽和器 F 內配製之；（按一公升之水在 15°C 時含 1.32 克之 CaO）石灰漿自 E 經活嘴 e 及漏斗管 f 流入，圓錐器原水則經中間之管自底流入石灰飽和器，即在其中

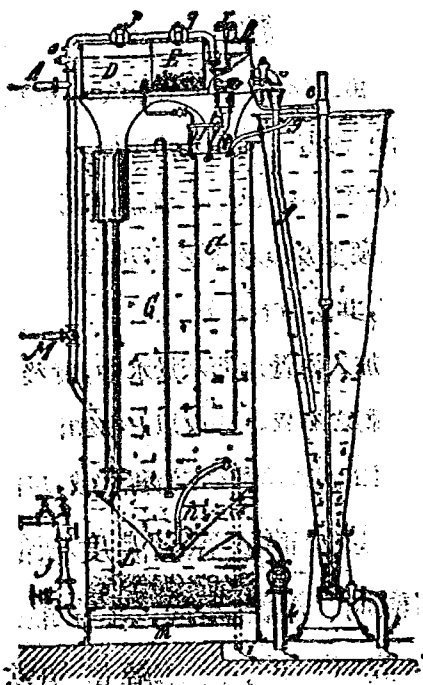
拌勻，清石灰水上升，經管g而至C，不溶解之泥渣，由l處泄出。

當原水與碳酸鈉及石灰水在G中混合後，即生沉澱，降落底間，即

由h i管虹吸而出。

淨水自浮面經大管流至器底砂濾室L，過濾之清水，自M引出。

砂濾室使用相當時期後，即須以逆洗法洗淨之，祇須轉動三孔水門M，原水即自底間通



圖二十三

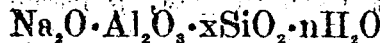
入，並以蒸汽噴口J m吹入空氣，將砂石上附着之污泥，與水一同由k管排出。

凡水之碱性高者或加提淨劑過多者，往往使鍋爐鐵板發生脆紋現象(Embrittlement)，即靠鉚釘之四周起裂紋，因而炸裂，似因 Na_2CO_3 太多，經水解成 NaOH ，聚集於釘眼等處，銹蝕鍋板，發生氫氣，因漲漲而起裂紋。加 Na_2SO_4 能防止之。

美國機械工程師協會規定：如蒸汽之壓力在 150# 以下者，硫酸鈉與總共碱性（算為碳酸鈉）之比為 1:150# 至 250#，其比例為 2；在 250# 以上者，其比例為 3。

重土法 (Baryte process) 除石灰及鹼外，尚可用石炭及碳酸鋇為提淨劑。鋇鹽與硫酸鈣化合成 CaCO_3 及不溶解之 BaSO_4 ，而不出溶解之 Na_2SO_4 。火車頭汽鍋中，因溶解之鹽類過多，即有起泡沫之虞，故多採用此法。

Permutit process 為近來開展之重要軟化法，人造或天然之 Permutit 大概為下列之公式：

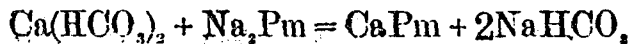


公式中之 $x\text{SiO}_2$ 為二或二以上之氧化矽分子； n 之數值亦不一定。

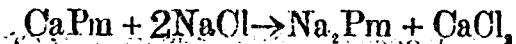
Permutit 不溶於水，但當其與水接觸時能與水中溶解物交換其金屬根。在軟化法中 Sodium permutit 與硬水中之鎂鈣相交換而成 Calcium 及

① 人造之 Permutit 以六份石英砂，三份高嶺土及十二份碳酸鈉混合而成，以水洗淨後，即可應用。

Magnesium permutits, 同時水中之原來所含鈣鎂, 即變為等量之鈉根, 不拘水中之硬度為鈣, 鎂之硫酸鹽, 氯化物, 硝酸鹽, 酸性碳酸鹽, 皆能除去, 茲以 Pm 代表複雜之 Permutit 根, 以示其反應如次:



當 Na Pm 使用數次, 漸變為 Ca 及 Mg Pm, 此種已失效力之 Ca 及 Mg Pm 祇須用 5% - 10% 之食鹽水處理之, 仍能轉化為有效力之 Na Pm; 其反應如下:



Permutit 軟化器為直立或橫臥之圓筒, 或單恃重力, 或加以壓力, 使水通過儲 Permutit 之筒, 迨 Permutit 漸失效力時, 即可將水源閉塞, 先以逆洗法除去其浮面雜質, 然後加入適量之食鹽水 (約 10%), 再以水沖去所成之廢鹽 (CaCl_2 , MgCl_2 , 及 NaCl 等) 即可應用; 大概逆洗法需時 5-10 分, 食鹽水處置需 3-5 分, 沖洗約 12-18 分; 故總共時間, 亦不過半小時。

(iii) Permutit 法之優點甚多, 其主要者如下: (1) 能完全軟化硬水, 而不增加溶解物及鹼性, (2) 易於處理, (3) 所佔之地位甚小。故此法用於洗滌, 紡織工業甚廣; 亦用於發生蒸汽, 及飲用者。

蒸溜法 (Distillation) 如上述各種軟化處理

猶不足用，若數種工業需要極淨之水或因某處之水太不合用，則蒸溜法必需應用；惟因蒸溜提淨價值太高，非至不得已時，咸避免之。

第四章 硫酸

酸鹼同為化學工業之基礎，酸類之中，尤以硫酸為最重要，因其價值較廉，性質穩固，易溶於水。酸性極強，且可用以製造他種酸類；工業使用之處，多不勝舉，如製造酸類，火藥，顏料，藥劑，皮革，硫酸鹽，人造肥料等工業，均以之為原料；又如石油提煉，動植物油之精煉，染織，冶金，電鍍，電池等，亦所必需；以上所舉，蓋其犖犖大者，實則一切工業，莫不與硫酸直接或間接有關。人謂一國之強弱，可視其硫酸產量之多寡，雖屬過當，然其重要，亦可想見矣。

世界之總產量約10—12百萬噸，其中以美國為最多：

美國	4—5	百萬噸
德國	1 $\frac{1}{4}$	百萬噸
英國	0.85	百萬噸
西班牙	0.80	百萬噸
意大利	0.75	百萬噸
日本	0.40	百萬噸
總計	10—12	百萬噸

在1878年間，全歐產量僅一百萬噸，五十年來激增十餘倍之
多，誠足驚人，據此亦可以窺世界工業之發達矣。

商業上之種類 商業上硫酸之成分，以比重
為準，通常以波美比重計^① (Baume hydrometer) 之
度數表示之，英國有用土氏^② (Twaddle) 比重計者，
商業上硫酸之種類，約分下列數種：

名稱	H ₂ SO ₄ 成分	SO ₃ 成分	比重	°Tw	°Be	凍結點°C	用途
電池酸	27.0- 27.5%	—	1.20	40	24	-38	蓄電池
鉛室酸	62.0- 69.4%	—	1.51- 1.61	106- 122	50.0- 54.7	-48- -63	硫酸銨， 過磷酸 鈣，明礬
工業酸	74.5- 82.4%	—	1.67- 1.71	134- 152	58.0- 62.8	-40- +8	鹽酸，錳 銻，硫酸 鈣
白酸	91.9- 95.6%	—	1.83- 1.84	166- 168	65.4- 65.9	-54- -16	炸藥，染 料，油之 精煉
20%發煙酸	80.0 %	20%				-11	炸藥，染 料
60%發煙酸	40.0 %	60%				+0.7	炸藥，染 料

製造硫酸之原料 硫酸之主要原料為硫，硫
之來源為下列數種：

1. 硫磺，硫磺英文亦名Brimstone 多產於火山

① 以水為10°Be，10% 鹽水為10°Be，其間四分之一，名1°Be。

② (比重-1)×200為土氏度。

區域，如意大利之西西里 (Sicily)，美國之路西安那 (Louisiana)，及日本，等處。我國火山區既少，天然硫磺自不多觀，惟熱河赤峯有之。

2. 黃鐵礦，純粹黃鐵礦，含硫有百分之五十三，通常在 43—48% 之間，如在 85% 以下者，燃燒時所生之熱，不足以維持燃燒溫度，故不適用。世界產黃鐵礦最有名者莫如西班牙南部之 Rio Tinto，常含有 3—4% 銅，亦可提取。

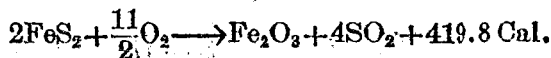
我國有硫鐵礦之處甚多，如山西之陽曲西山；太原西山；河南之新安，匡口；河北之宣化；遼寧之本溪湖；浙江之遂昌，麒麟頭，永嘉尖刀山；皆為有名之產地。惟因硫酸工業，尚屬幼稚，且交通不便，故亦無人開採。

3. 方鉛礦及方閃鋅礦，兩種礦石之主要成分為 PbS 及 ZnS ，均用以鍊鉛及鋅，所出之二氧化硫常廢棄不用，蓋常因鍊礦廠距工業區域稍遠，製成硫酸，運費過昂，不能與工業區之硫酸競爭。近因 SO_2 散布於空氣中，妨害附近農田，各國政府均強迫鍊礦廠收集 SO_2 以製硫酸。

製造原理

大規模製造硫酸法，不外使硫磺或硫化物燃燒為二氧化硫，再使其氧化，然後與水化合而成硫酸。

硫磺在空氣中至 300°C 即能燃燒，發生熱能，繼續氧化而為二氧化硫；多數硫化物，若黃鐵礦等，亦自能繼續燃燒，無須外加熱能；二者燃燒時所起之反應如下：



二氧化硫之氧化 理論上二氧化硫經氧化而為三氧化硫，溶於水中即為硫酸，二氧化硫與氧氣之作用為：



當低溫度時，化合之速率太慢，在高溫時 SO_2 又將分解，故唯一方法，即以接觸法，使速度增高。如以氮之氧化物為接觸劑時，溫度祇須在四五千度左右，（於大鉛室中舉行，故工業上稱為鉛室法）

如以鉑爲接觸劑時，溫度須升至四五百度。名接觸法，近年又有鈳接觸劑之應用。其詳細情形，均於下節討論。

二氧化硫之製造

按硫酸製造，不論其爲鉛室法，或接觸法，第一步必需將硫或金屬硫化物燒成二氧化硫，惟因原料不同，處理亦異，茲以硫及硫鐵礦之燃燒方法分述如後，至於方鉛礦，方閃鋅礦等因其利用尙少，茲不多贅。

硫磺之燃燒 燃燒硫磺而成二氧化硫，工業上殊非易事。設空氣不足，一部硫磺蒸發而不氧化，設空氣太多，二氧化硫氣又太稀薄，以致降低產率。故須節制空氣使氣體離爐之溫度，在 $400 - 500^{\circ}\text{C}$ 爲宜。

硫磺燃燒爐之構造，極爲簡單。將鐵盤砌於磚灶中，硫磺燃於盤上，灶有生鐵門，門有小口以便流入適量空氣。所出之二氧化硫氣，經一磚管，流入棧上之火磚格子箱，於此處輸入輔助空氣以燃盡蒸發之硫磺。每廠有盤六個或十二個成一組，輪流裝滿，庶使總管之氣體成分不變。每平方呎面積，每小時可

燃燒硫一磅至兩磅。

在美國常用鋼製旋轉爐，圖二十三。一端有蓄積漏斗，螺旋蓄積器，及節制空氣之帶孔環。他端銜接一能節制之輔助空氣入口及一長方生鐵箱以燒盡蒸發之硫磺。爐身之大小不等，直徑三十六吋，長八呎者，每小時能燒硫250磅，每兩分鐘旋轉一周，爐身之內皮為一層溶化之硫磺罩滿，以資保護。氣體中之二氧化硫成分，由4%至16%可隨意調節。

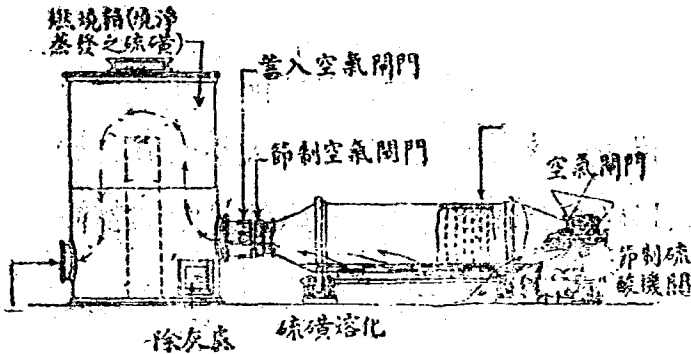
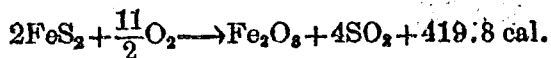


圖 二 十 三

近年對於硫磺爐有一最大改進，法以溶化之硫及乾燥空氣，用噴霧器噴入爐中，使其燃燒，一若燃油之狀。熱之二氧化硫氣體經一蒸汽鍋爐，發生蒸汽溶化硫磺，

黃鐵礦之燃燒 黃鐵礦之成分為 FeS_2 ，間含銅，砒，鉛，灰等雜質，當其燃燒時 FeS_2 氧化而成 SO_2 及 Fe_2O_3 。



黃鐵鑛塊之燃燒與燃煤之處置相似，礦石在爐篋上約厚十吋至三十吋。溫度太低，則不能完全燃燒，溫度太高，則灰燼又將熔化，不易清除；供給之空氣太少，則硫不及氧化，即行蒸溜而出，使產出之酸，含有懸浮 (Suspended) 之硫，如空氣太多，則二氧化硫之濃度又嫌太低；故溫度之高低及空氣之多寡，於燃燒時務必妥為調節。

燃燒爐之構造，因礦石之大小而異，大別為三類，(1)碎塊燃燒爐及(2)礦末燃燒爐；茲舉一二種常用之燃燒爐為例。

碎塊燃燒爐(Lump-burner) 黃鐵鑛之大小約如雞卵胡桃之類。係以大塊礦石經壓碎擊碎後，再加入爐中使其與空氣燃燒。常用之人工煨燒爐 (Roast furnace) 如圖二十四，製酸

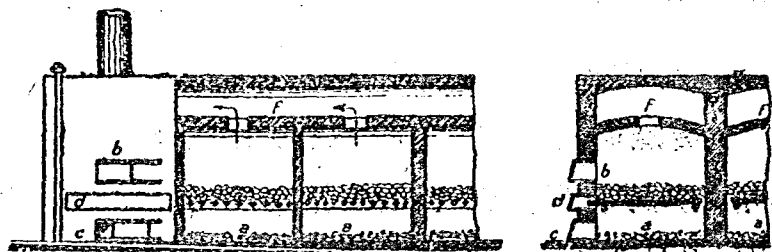


圖 二 十 四

廠常以十個連結一起。F 爲燃燒後氣體通道(引至製酸處者)，b 爲加入礦石之門，d 爲轉動爐條，斷面作方形，a 爲灰坑，c 爲灰之出口及空氣之進口；所需之空氣悉由 c 處吸入，移動 c 處開口之大小即可調節空氣之多寡；d, b 二處均須密閉不使空氣漏入。空氣經爐條而與黃鐵鏽起燃燒作用， SO_2 及過量空氣由通道而出；然後之灰燼不時由 d 處轉動爐條，使墮入灰坑。

礦末燃燒爐(Burner for pyrites fines) 應用人工者爲馬氏爐(Maletra burner)，規模較小。機械爐爲海銳蓄夫爐(Herreshoff burner)及威季爐(Wedge burner)。

馬氏爐(Maletra burner)，如圖二十五，爐內以磚砌成若干層，礦末自漏斗D加入；墮至最上一層，以火鈎自A門伸入，使平鋪第一層之上。至相當時間後，再以火鈎將第一層之礦末，由B處送至第二層，由左方A門以火鈎鋪之使平，如是由第一層漸漸輸至最下層，溫度亦漸漸增高，最末燃後餘剩之灰燼由C門取出；空氣由下而上，因其向流作用，而得完全之燃燒，此爐用人工較多，容量亦

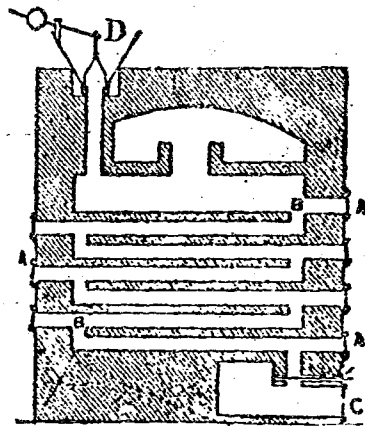


圖 二 十 五

小，至於現代之燃燒爐，均以機械力代之。

海銳蓄夫爐(Herreshoff burner)爲一鋼製圓筒，直徑約11呎，高自9-10呎，底離地9呎許。內砌火磚，分隔爲五層(多者至九層)，中有一空心軸，直徑約14吋，以生鐵鑄成，上接齒桿(Rake)五對分置五層之間，圓筒底下有齒輪，轉動空心軸，同時帶動齒桿，齒桿即將礦末自頂層依次掃下，由最下一層卸出。空氣自空心軸中送入，以冷卻空心軸及齒桿，然後通至最下一層，依次上升，與礦

末燃燒；新生之二氧化硫氣由頂上通出。此爐容量較大，卽有齒桿損壞等情，數分鐘內當可修竣。

威孚爐(Wedge furnace)，圖二十六，直徑約二十五呎，每日可燒礦石二十噸，中間空心軸之直徑亦有5呎

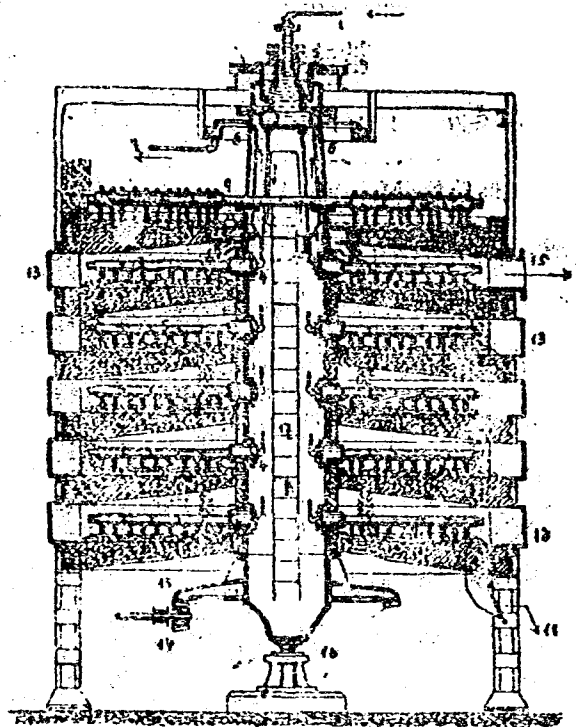


圖 二 十 六

之大。軸之下端以一大齒輪轉動之，附於軸上之齒桿以水或風冷卻之。礦末由頂上加入，依次下墜，空氣由下而上，燃剩之灰自底間卸出，燃氣由頂間通出。空心軸中得空工人入內修理，無須先停爐火，故甚便利。

二氧化硫氣之除塵法 由燃燒爐通出之混合氣體，含有塵埃及其他雜質甚多，必先設法除去始能製成潔淨之硫酸。除塵之法，最簡單者，使氣體入一大空室，其流動速度驟減，塵埃即自行沉降。惟較細之塵末仍不能除去。現在常用之方法有三：(1)除塵室(2)離心除塵器(3)電沉法。

除塵室(Dust-chamber)為一磚砌或鐵製之室，室中安折風板(Baffle plate)，或砌成格子式通道，使氣流曲折蜿蜒，速度降低至每分鐘三五呎以下，塵埃因之漸漸下沉。

除塵器，利用離心力之原理，使氣體順切線通入一漏斗形除塵器之上端，成一環形流動，最後由中間管中通出，塵埃因旋轉運動而漸漸沉澱，由漏斗下口取去。

電沉法(Electrical precipitation)。除塵室，除塵器之效率均不甚大，氣體中細微之懸浮物不能完全盡除。電沉除塵法效率極高，清除亦甚完全，凡在高壓電場內，灰塵或液體霧急向正電極流動而附着其上。圖二十七示電沉法之設備，圖二十八示一立式除塵箱，氣體由c處通入，依箭頭由中央鋸網間上升，再

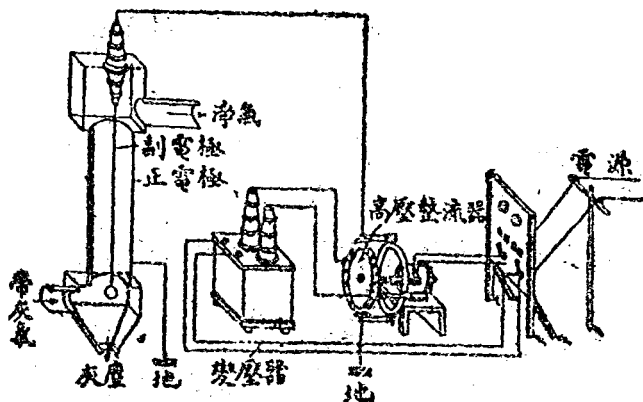


圖 二 十 九

由 d 處通出；塵埃從副電極 a 遊離至鐵網形收集電極 b，迨網上積聚至相當程度後，使氣體通至另一沉澱器，將鐵網流動振盪，收集之灰塵即由 c 處卸出。所需電能雖不甚高，(如用 60,000 弗打及 0.1 安培，則電流為 6 k.w.) 然安裝費極昂。

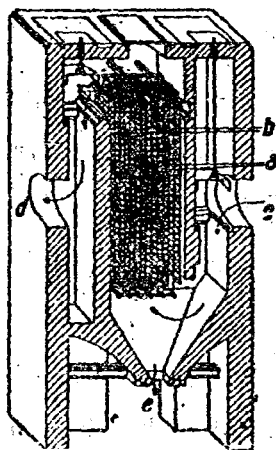


圖 二 十 八

二氧化硫氣之成分。由黃鐵礦燃燒所得者約含 7-8% SO_2 ，10% O_2 ，及 82-83% N_2 ；自硫磺燃燒所得者，含 SO_2 至 10-12%；自方閃鋅礦所得者祇 5-7%，每 100 體積 SO_2 之中，常含 3-10% SO_3 。

1. 鉛室法

十八世紀末葉至十九世紀初葉，鉛室法始漸具規模，若 1740 年 Ward 用硫磺及硝於玻璃罩中製造硫酸，其後不久 Roebuck 即用鉛房，1795 年 Clement 及 Desormes 提出加入空氣之必要，1827 年加入葛羅剎塔以收復氧化氮氣，1860 年又添加格洛佛塔，規模於是大備，直至 1900 年間，硫酸製造均為鉛室法所獨佔。自接觸法入世後，濃酸之領域已非鉛室法所有，但稀酸之市場仍為鉛室法所獨佔。鉛室法製成酸，大都用於人造肥料，煉油，硫酸鹽等處。

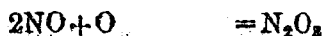
原理 二氧化硫在鉛室法中所經之變化，不過為氧化及與水化合而成硫酸，如下式所示：



然無接觸劑存在時，化合殊多困難，鉛室法所用之接觸劑即為氮之高級氧化體。至於其化合之程序，尚無確實答案。蓋鉛室法之進步，均靠工業上研究之結果。往往因工廠急需，不及待學理闡明，

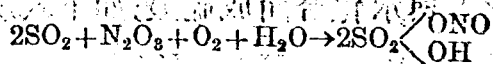
工業與純粹科學研究之不同處，由此可見一斑。故鉛室法雖有近二百年之歷史，而其化合公式仍未解決。

貝氏 (Berzelius) (1830) 及魏氏 (Weber) (1866) 之意見，謂 N_2O_3 易為 SO_2 所還原而成 NO ， NO 再與空氣中氧氣化而成 N_2O_3 ，如是周轉不絕，其反應得以下列二式表示之：

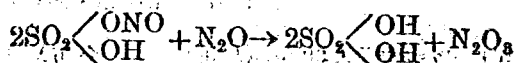


N_2O_3 在鉛室內之溫度分解而為 NO_2 及 NO ，但其作用仍與 N_2O_3 相似。

龍氏 (Lunge) 等研究之結果，共認硝化硫酸 (nitro sulphuric acid $SO_2 \begin{matrix} \text{ONO} \\ \text{OH} \end{matrix}$) 為鉛室法之中間產物 (Intermediate product)。如鉛室中溫度較低，水份缺乏時，即可發見鉛室晶體，此種晶體經加水分解後即成硫酸與亞硝酸，故可斷定為硝化硫酸。自二氯化硫，氮氧化物，水，等合化可得硝化硫酸，得以下式表出之。

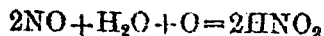
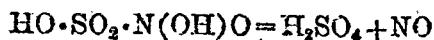
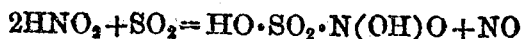


硝化硫酸加水分解之作用如次：



拉氏 (Raschig) 研究之結果，以為在鉛室內亞硝酸 (HNO_2) 常溶入硫酸和霧中，如有空氣，水，及硫酸存在時，二氯化硫及亞

硝酸化合而成 $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{N}(\text{OH})\text{O}$ ，再分解為硫酸及氧化氮；氧化氮再與空氣及水化合為亞硝酸：



其他關於鉛室法之理論甚多，莫衷一是，孰是孰非，亦未證實斷定。惟鉛室中硝化硫酸之存在，且硝化硫酸能經水分解而成硫酸及 N_2O_4 ，乃為確切之事實。

按二氧化硫，氧，及水化成硫酸時，每分子發生 53.5 卡之熱量，而實際上鉛室內所成之硫酸，濃度均為 62-69%，故同時發生稀薄熱^① (Heat of dilution) 11.1 卡，合計每分子硫酸約出 64.6 卡。設加入蒸汽以代水，又放出凝結熱約 29 卡，故當一分子硫酸製成時，共放出 93.6 卡之熱量。此熱必須設法散出，以促進反應之完成，為鉛室法第一要點。製造硫酸反應，由四種以上之氣體參加其間 (SO_2 , O_2 , H_2O , 高級氧化氮等)，化合率必慢，故需長

^① 按湯森(Thomson)定律，分子稀薄熱 $H = \frac{17.86}{1 - \frac{v}{v_0}}$ ， v 代表溶解一分子或
 量之水分子數。

時間方能完成，欲促進其化合率，須有密切之混合，爲鉛室法第二要點。因鉛不畏稀硫酸之侵蝕，故用以建築大室，是鉛室法名稱之由來。當化合時，在鉛室中心，氣體因熱上升，靠鉛壁之氣體，因散熱而下降，因此發生循環氣流，以收氣體混合之效。現時之改良鉛室計劃，如塔法，切線室法，均根據上述兩點。

製造程序 鉛室法製酸程序得以圖二十九表示之。

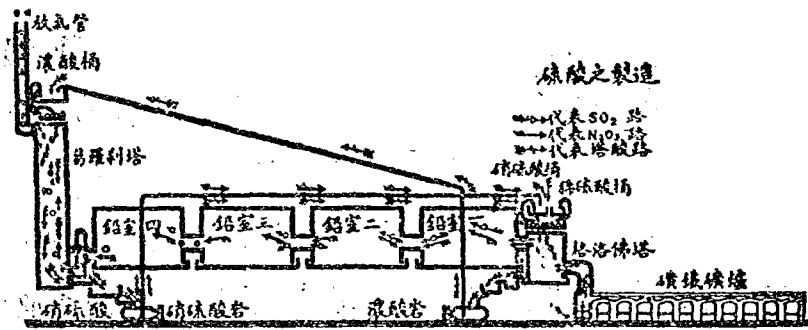
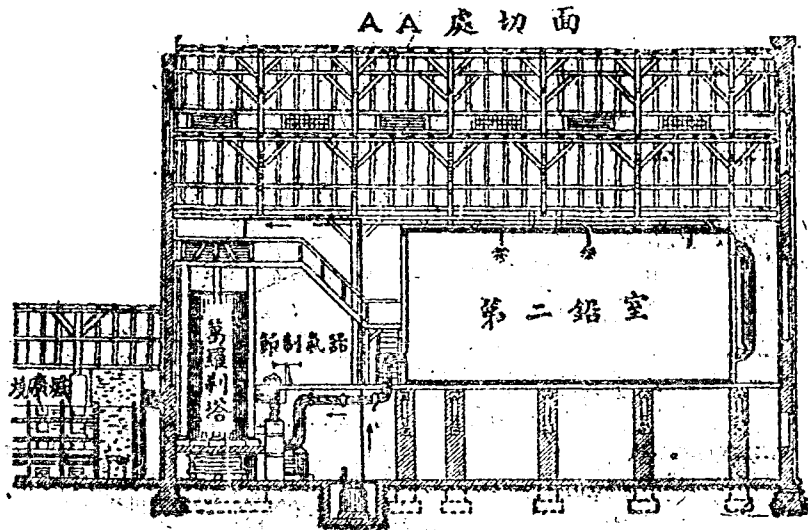


圖 二 十 九

二氧化硫由黃鐵礦燃燒爐經過通道而至格洛佛塔之下端，塔頂有葛羅刺塔出之硝酸，稀硫酸，及補入之硝酸自上而下，放出水份及硝酸而成塔

酸，由底流出，二氧化硫氣上升時帶附水份，硝氣等而至第一鉛室，一部之二氧化硫化成硫酸，其餘氣體再經二三四室，餘下之氣體尚含 N_2O (NO, NO_2) 氮氣，及少許之氧氣，經葛羅剎塔以塔酸吸收 N_2O ；所剩之氮氣等由塔頂放入空中。

圖三十爲一小硫酸廠之橫切面豎切面及平面圖，左端僅示燃燒爐之一部。從圖中可知第一室大於第二室；格洛佛塔應與葛羅剎塔排列一處，運輸器具亦集中於左面，如此則建築設備均甚經濟。



圖三十 (甲)

B.B 處切面

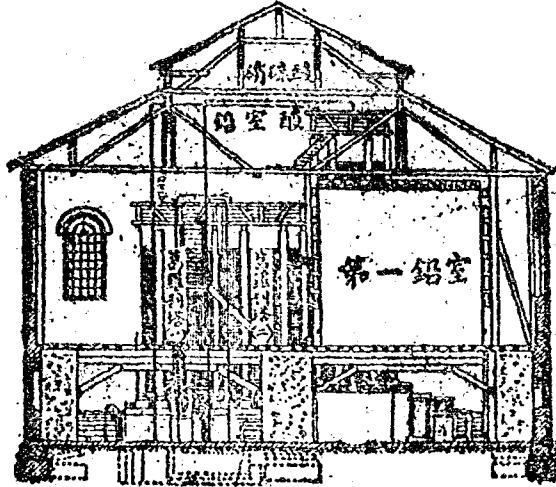


圖 五 十 (乙)

平面圖

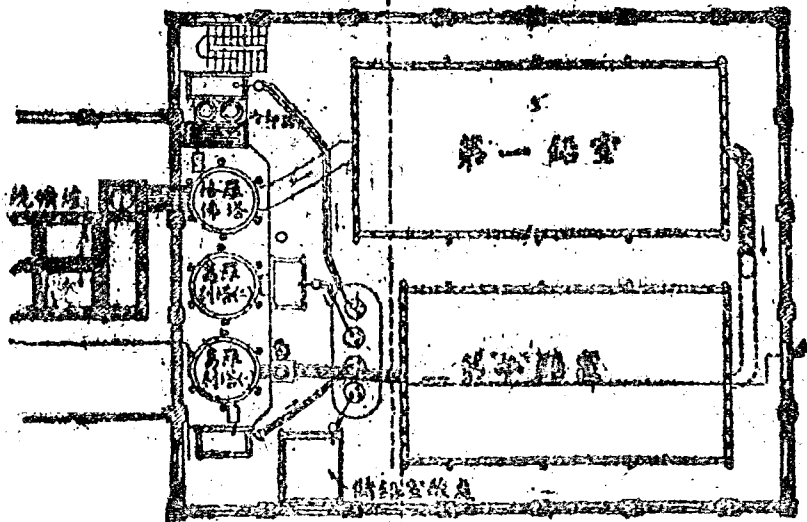


圖 五 十 (丙)

格洛佛塔 爲圓形或方形之塔，高 20—25 呎，大小以出酸之多寡爲準，每日燃燒硫磺一噸，此塔應有 520 立方呎之容量。塔係以鉛片熔焊而成，周圍以木柱或鐵骨扶持之，內刷砌

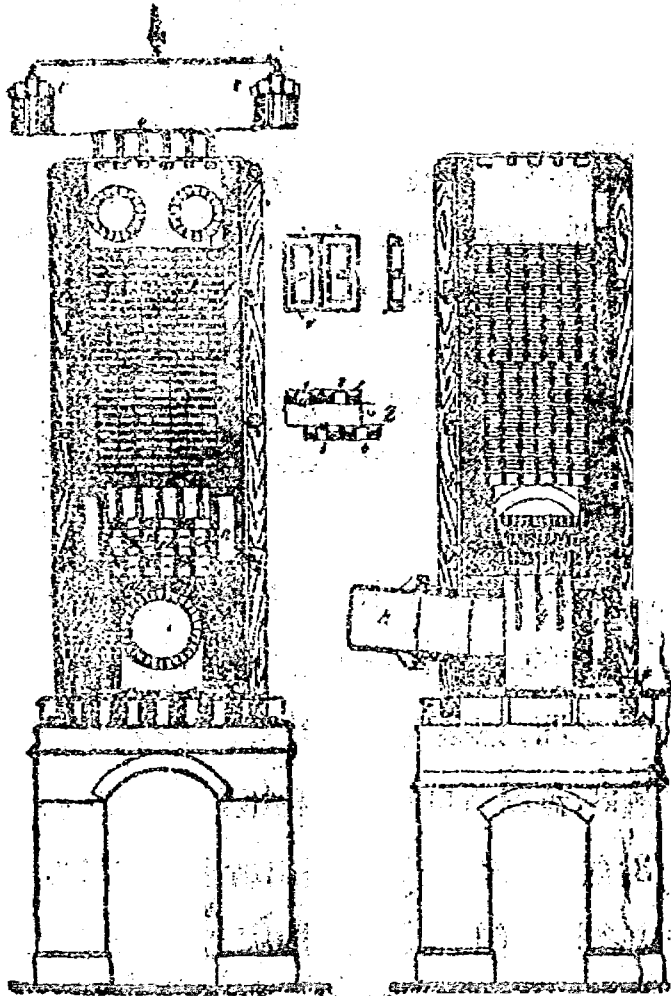


圖 四 十

以耐酸磚，砌時不得用黏和劑(Mortar)。塔中儲相當之充填物(Packing)，有為石英塊者，有為特製之磚者，充填物之形狀，頗不一致，其目的使顯露面積增大，俾氣體與液體之接觸機會加多，同時亦不致有礙氣體之上升，故有用三角形之耐酸石塊，有用中空之環磚；有用如圖三十一所示之形狀， a 為磚中穿孔， r 為磚上之溝槽，磚與磚之排列，如圖中1, 2, 3, 4, 之狀；能使液體散佈全塔，蜿蜒流下。燃燒後之 SO_2 氣，經一除塵器，由 $h i$ 管通至格洛佛塔之下端，經 m 處上升，由頂通出至鉛室，由葛羅剎塔來之硝化硫酸等，由分配器 $t t$ 散布塔中，漸漸下流，由 $b q$ 而出，當其流下之時，所含之氮氧化物及水份，逐漸放出而成較濃之塔酸，同時熱 SO_2 氣帶附所生之硝氣及水份至鉛室。塔酸比重約 1.75，通常可售作數種工業之用，若製硫酸鹽等；或再行提濃然後出售。

格洛佛塔之主要作用凡六：(1)從除塵器通出之氣體，溫度約在 200-300 之間，在塔中冷卻至 70-90°C 之間，然後可送入鉛室。(2)利用 SO_2 氣體之熱量，蒸發得自鉛室之稀酸，使成較濃之塔酸。(3)從葛羅剎塔酸中，提出所含之硝酸氣，以為鉛室中之接觸劑。(4)在塔中已將一部之二氧化硫化成硫酸(約12-15%)。(5)氣體中未除淨

之雜質，若砷，硒，鋅，鉛等，在塔中亦為硫酸所除去。(6)供給反應所需之鉛氣及一部之水汽。

鉛室 為鉛室法之最主要部份，係廣大之方室，以不含銻質之鉛板築成，板之厚度約5 mm，板與板之間，用氫氣火焰熔銲而成，使上頂及四圍連成一方形之鑄；外周築一木架，或鋼架，以若干鉛條之一端熔接於鉛室之頂及周，一端釘住木架或鋼架之上，則鉛室之全體均倒懸於支架間；鉛室之下底為一鉛盤，較鉛室約闊6—8吋，盤邊約高起12—14吋，鉛室之下沿與鉛盤之底，相距少許，以留鉛室於熱時膨脹之餘地，由積聚之硫酸封閉之，不使室內及室外相通。鉛室之數，約在二個至五個之間，三四個為最普通，高由15至45呎，寬由20至60呎，長由50至230呎，二十四小時燃一磅之硫，需8.5—20立方呎之鉛室；通常第一室最大，如用三鉛室，其第一，第二，第三之比例，約為4:2:1。

在格洛佛塔與鉛室之間，鉛室與葛羅刺塔之間，及二室之間，皆有大鉛管連結之，使氣體得以通過。室頂有水自噴霧器注入。或通入蒸汽以供給所需之水分；水量之送入，必須適中，使鉛室酸之濃度常在45—55°Be之間。鉛室中之溫度，得在室壁上開一小孔，插入一溫度計，以測定之，第一室之溫度須在50—65°C之間，最末室須在

30—45° 之間(約高於室溫 15°C 許);溫度之升降,與室內化合之進行,關係至切,三五度之變化,即現顯著之病徵。當溫度過高時,鉛室之每單位容量之產率,自可增加,惟鉛室易被腐蝕,壽命必減。由鉛室中氣體之顏色,亦能知其工作狀況。

最末鉛室中,因有過量之氮氧化物,當作黃色或紅色,如在最末室中顏色太淡,即屬硝氣不足,或蒸汽及空氣過多過少之現象,必須設法糾正。

鉛室之壽命,至多不過二十餘年,十五年以後,已漸漸殘缺。每一立方公尺之鉛室,每日本可出酸四公斤,現時可出 6—8 公斤。提高產率之法,莫若多加硝氣,但硝氣太多,鉛板易被銹蝕;如增加鉛室內之溫度,產率亦可提高,惟亦有腐蝕之虞。通常每 100 份之硫磺,應用硝石 3—5 份,但開始時,室內無積存之硝氣,故每 100 份硫磺需硝石 12—15 份,直至最末室內發現黃色時,即行漸漸減少。

葛羅刺塔(Gay Lussac Tower) 氣體經鉛室後,所含之 SO_2 幾全數已成硫酸,此外尚含有氮氣

化物，過量之水汽，氧氣及氮氣等；其中氮氧化物必須收復，以備再用。法以塔酸從葛羅利塔頂淋下，以吸收上升氣體中之硝氣。其作用大概為硝氣與硫酸化成硝化硫酸，再溶於硫酸中，由塔底流出。未吸收之氣體大多為氮氣及少許之氧氣，由塔頂送入空中。

葛羅利塔約自一個至三個，高約10—15m，直徑3—4m，容積約為鉛室之2—3.5%。外殼以鉛板鋪成，內層亦砌以耐酸磚，如格洛佛塔之狀，塔中填充物為堅固之焦炭，磁磚等。塔頂有一酸液分佈器，使硫酸均勻散佈於焦炭上。塔三十支即為葛羅利塔，下管為氣體進口，上管為出口。氣體在通入葛羅利塔之前，有時先經一鉛製冷卻器，使氮氧化物易於吸收。

所用之塔酸為60—62° H_2SO_4 (比重約為1.750) 吸收硝氣之力量大，此酸能吸收縮

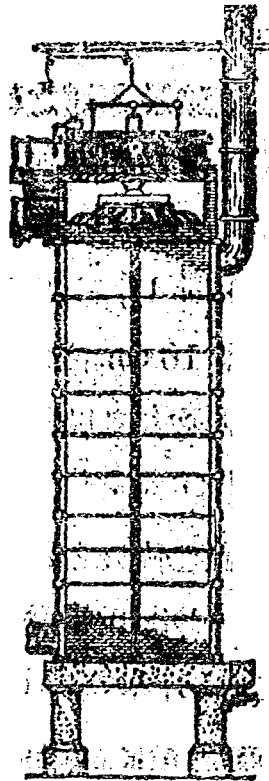


圖 3-11-3

水亞硝酸(N_2O)及過氧化氮(NO_2 或 N_2O_4),但不能吸收氧化氮(NO)及次氧化氮(N_2O);故通常廠中氮氧化物之損失,隨此二種氣體增加。當有過量氧氣存在時, NO 氧化而成 N_2O_4 ,則損失較少。

彌補損失之法,於二氧化硫氣之通道中築一硝石爐,內置小型硝鍋數個,鍋內蓄有硝酸鈉及硫酸以供給硝氣,或直接加硝酸於格洛佛塔中,尤為簡單。

硫酸及氣體之輸送 氣體以風扇輸送,風扇之位置常在鉛室與葛羅剎塔之間,或二葛羅剎塔之間,或格洛佛塔與鉛室之間。風扇常為硬鉛(Hard lead),砂鐵(Ferro-silicon),或缸磁製成,壓力祇需 10 cm. 之水柱,惟輸送氣體之體積甚鉅,故需容量極大之風扇。如一時有損壞時,可在葛羅剎塔出口處用蒸汽注射法(Steam Jet)暫時代替。

輸送硫酸之器械,通常有三種:(1)酸蛋(Acid Egg), (2)開氏揚酸器(Kestner's acid elevator),及 (3)空氣升舉器(Air-lift)。

酸蛋 酸蛋常以生鐵或鉛製成,形如卵狀,故名酸蛋。圖三十三為一簡單之酸蛋,酸由 d 處通入,注滿後,即將 d 門關閉。

e 門開啓，壓縮空氣即由此通入（因 e 門通至一壓氣機），將酸由 g 管送出。

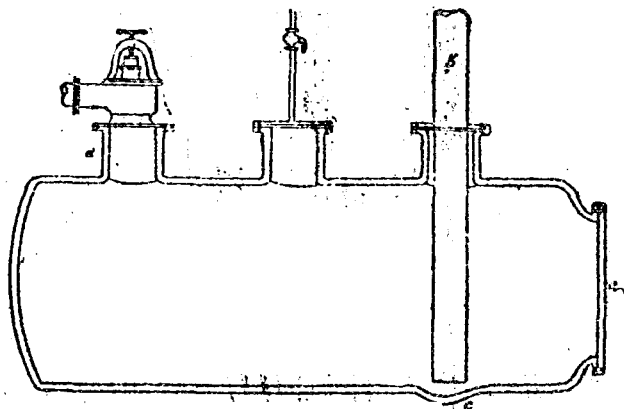


圖 三 十 三

開氏揚酸器 亦為常用之輸酸器。如圖三十四，B 為生鐵製成，以鉛鑲裏。酸經一逆流防止卷 (Check valve), B, 由 G 管流入。H 為直立之管，中懸一桿；桿之下端為一漂浮器，E；當酸由 G 管流入至相當高度後，E 即行浮起，桿亦向上升舉，壓縮氣門 R 亦因之而開啓，進入之壓縮空氣經 H 管而至 F，增加壓力，急閉 B 門，同時酸液被壓而由 A 管通出，可使其流至任何地點。迨 F 中酸液漸少，E 即下沉，牽動豎桿，緊閉壓縮氣門，而酸液又得自 B 門流入。此器能自動調節，又極簡單，所佔地位亦小故使用者甚多。

空氣升舉器 見硝酸章。

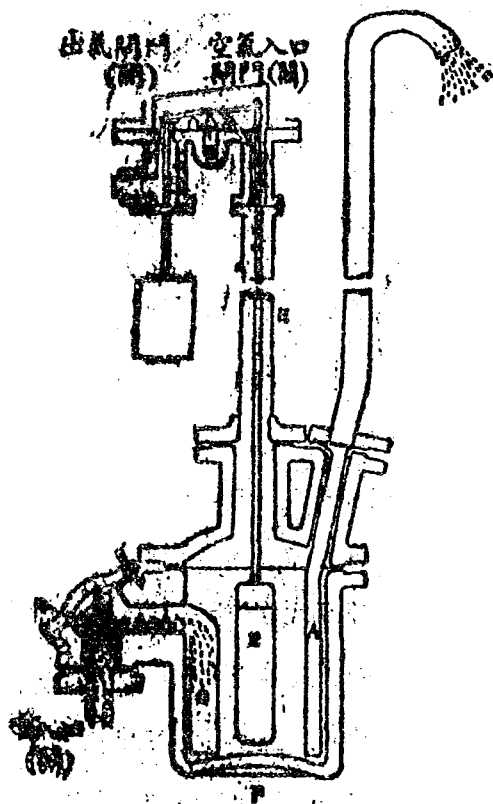


圖 五 十 四

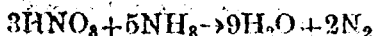
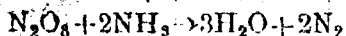
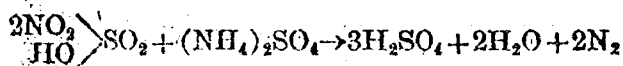
酸廠應注意之點 欲求出品之均勻一致，工作順利，必須依照下列各點，觀察各部之合常度與否，以便隨時改正：(1)分析燃燒所得氣體中之 SO_2 及 SO_3 ，(2)測量鉛室中之溫度，(3)測定酸之濃度。

(4)觀察葛羅刺塔前後氣體之顏色，及分析其氧氣成分，(5)化驗硝酸及鉛室酸中之硝酸量及總共氮質。工作適當之酸廠，燒黃鐵礦時，100份之硫可出285-295份之硫酸(100%)為理論上之93-98%；少許之 H_2SO_4 成酸霧為氣體帶出。然主要之損失實為氮氧化物，因 N_2O 不能在葛羅刺塔中吸收，如氧氣不足時， NO 之損失亦大。

硫酸之精煉及加濃 鉛室所出之硫酸，濃度在60 B ϕ 以下，且含有雜質，故需經精煉及蒸濃手續以製成品。

硫酸中常含少量之砷，可以硫化氫除去之，大規模提煉之法，硫酸先沖淡至45 B ϕ ，通入硫化氫氣，攪動過濾，即可得含砷僅0.003%之硫酸。小規模提煉時，若製蓄電池酸，可加入適量之 BaS ，則砷及重金屬如 Pb ， Cu ， Sb ， Bi 等，全數與 H_2S 沉澱而出。

氮氧化物亦常存在於硫酸之中，常以 $(NH_4)_2SO_4$ 除去之：



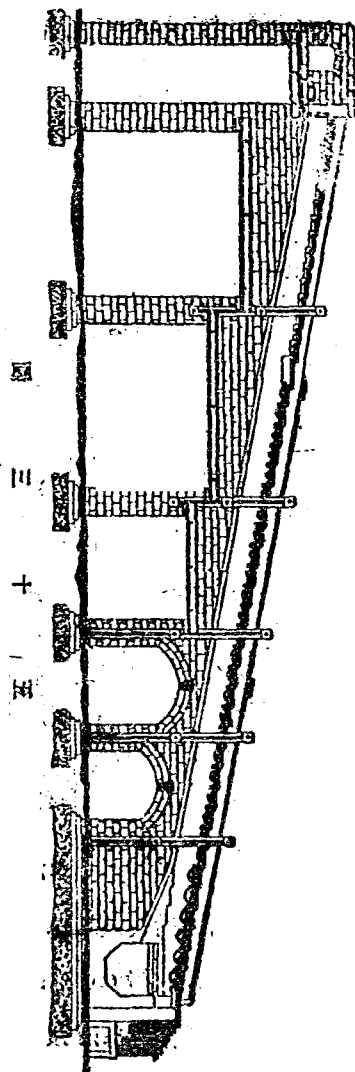
鉛室酸僅在 45—55° Be 之間，及經過格洛佛塔後，濃度增加至 60° Be (約 80%)，有將鉛室酸盛入鉛盤內置於燃燒爐頂蒸發之者，惟亦祇以 60° Be 為限。按鉛製器具僅在 80% 硫酸以下，可以不被腐蝕，生鐵器具祇在 92% 酸以上，亦可不被腐蝕，故在 80—92% 之酸，處置最為困難；以前有用白金鍋者，惟現時價值奇昂，亦有用玻璃或熔碲器 (Fused silica ware) 者，惟太易破損。近來工業上耐酸之矽鐵合金，其市場上之名稱有 Corrosiron, Tantiron, Durion 等，均可使用，但在高溫度時仍有銹蝕之可能。

硫酸加濃之方法甚多，大別可分為二類：(1) 盤形器內蒸發，(2) 熱氣蒸發。前者適用於小規模製造，後者蒸發較速適於大規模之用。

盤形蒸發器，為石英或矽鐵製造，形若普通淺鍋惟多一小嘴，如圖三十五，連串排列成階級之狀，

使硫酸依次流下，有如小瀑布，故又名瀑布法 (Cascade system) 每組約有盤 25 個，盤底直接以火加熱，燃後之火氣不與酸面相接觸。硫酸在 80% 以下蒸發無大損失，在 80% 以上，有一部分解成 SO_3 而飛散，故須將蒸發之酸氣，送入焦炭箱中以收回硫酸。

熱氣蒸發 以燃燒後之熱氣，通過酸面或酸中，以蒸發其水份。最著者有開司氏加濃法及蓋氏加濃法，茲略述於後：



開司氏加濃器 (Kessler's acid concentrating apparatus)

如圖三十六，包括加濃室A及蒸發塔B，I為器之橫切面，II為縱切面，III為平面圖，A及B皆以耐酸磚砌成，磚與磚之間以耐

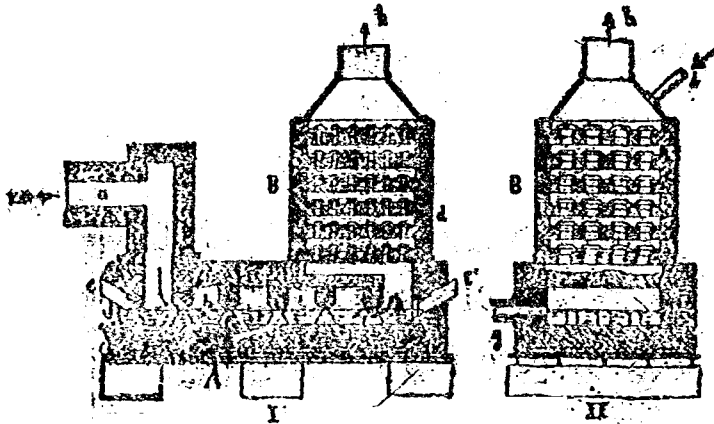
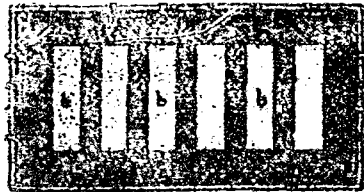


圖 三 十 六 (甲)



III

圖 三 十 六 (乙)

酸石末及水玻璃膠合之，A B外周均包以鉛板。A為一淺槽，硫酸深約10—20 cm。槽內有耐酸磚砌成之折風板五塊，如d，氣由a通入之熱氣，直接掠過酸面以蒸發之，硫酸自蒸發塔B下流至A，與熱氣反向流至左方，由g管出口。B為蒸發塔，隔為五層，每層有孔二十四，孔上覆以鐘形之罩，使熱氣成小泡通過

硫酸層，蒸發所含之水份；酸由 1 管給入，逐層緩緩下流直至 A 槽。硫酸給入時為 50°Bé ，至 A 已為 60°Bé ，由 g 口取出之酸為 66°Bé 。燃氣通常為爐煤氣，使與空氣在 A 處燃燒，然後通入 A 內，但其溫度不得過 600°C ，否則硫酸有分解之危險；及通至出口時溫度降至 $90-100^{\circ}\text{C}$ 之間，故帶出者大都為水份，或極少量之酸霧，可使經過一焦炭填充之洗滌器以除去之。

蓋拉法 (Gaillard's method)。其方法與前者迥異，係以硫酸噴入空塔中，使其淋落如雨霧之狀，再由下端通入熱氣以蒸發之；在此情形之下，二者接觸面積甚大，效率極高，塔底收集之酸，亦屬甚濃。此塔僅為酸液及熱氣之通過，不易損壞，塔壁以耐酸石砌成，高約十五公尺，中空，頂有一噴霧器散佈鉛室酸使成細霧下降，同時以燃燒後之熱氣自塔底通入，蒸發下降之硫酸使成 66°Bé ，在塔底收集取出，通至冷卻器冷卻之。從濃酸塔通出之氣體溫度尚高；故再使通過一磚製造之繼續復熱器，以溫熱下降之冷酸，且蒸發十部之水份。自復熱器流附之熱酸送入濃酸塔，氣體經焦炭過濾器以除去其所含之酸霧，然後放至空中。

改良之鉛室製酸法 在鉛室法中，氣體之反應遲緩，且體積頗大；產率既不甚高，建築又極昂貴；故歷來研究改進，以求出產增加，設備簡廉；多有自縮小鉛室之體積着手，總不外使氣體混合密

切及增加散熱之速度；其中以塔法製酸較爲著名，茲擬略加贅述，以示一二。

塔法 爲1807年哇氏 (Opl) 所發明，至1923年歐洲即有三十廠設立，其法以塔六座替代鉛室，每塔高12公尺，邊各3公尺，塔中實以缸磁填充物，頂間以硝酸噴淋而下，下端以風扇送入二氧化硫氣，塔內反應與格落佛塔內者相似。此法所佔之地位較通常之鉛室法爲小，化合較快，硫酸產率爲同容積鉛室之三倍，所成硫酸以前三塔製者爲較多，第一塔大概爲提硝 (Denitration 卽除去硝氣之謂)，及濃化作用，相當於格洛佛塔；並可隨時分出其酸之一部以作出品(60°Bé)。後三塔之作用與葛羅利塔相似；以第一所成 60°Bé 之酸加入第六塔以收復最後之硝氣；以第二塔所出者，加入第五塔，以吸收一部之硝氣；同時亦以第三塔所出者，加入第四塔，而第六塔之所出硝酸酸，加至第一塔，第五塔所出者，加至第二塔，第四塔所出者，加至第三塔，如是周轉不絕。同時自每塔中提出酸之一部加至第一塔以爲出品。應添加之硝酸，給入第二塔 水則給至二三四塔；塔中硝氣成分常須化驗，廢氣由第六塔通出後，尚須經過一焦炭過濾器，以除酸霧。此法用風扇及輸酸器甚多，耗費較鉛室爲大，惟地位較小，產率較高。

他如用反應箱，(Reaction chamber) 介於兩鉛室之間，使氣體密切混合，箱中填以耐酸板，稀鹽

由上流下，Th. Meyer 之切線箱，乃改造鉛室之底成圓形，氣體沿切線箱之邊流入由箱中間之大管，自底流出，再入次箱。Mills-packard 法，用椎形塔，塔外有水冷却之，氣體由數處入塔，以便混合密切。

接觸法

自鉛室製成之硫酸，常含少量砒及其他雜質，同時濃度甚小，不適於製藥，顏料，炸藥等工業；如加以提煉，則又不甚經濟。自接觸法成功以來，所出者均為純潔之濃硫酸，迎合上述種種之需要。惟價較昂貴，故需稀酸時，仍用鉛室法；需純潔之濃酸時，方用接觸法，兩法並行不背。最近鈉接觸法成功，成本較輕，足為前二法之勁敵。

(1)原理、在尋常溫度之下，二氧化硫與氧氣完全不能作用，即使加高溫度，二者仍無顯著之化合。惟當二氧化硫及氧氣之混合體因固體之表面接觸作用，於較高溫度之下，能化合而為三氧化硫；各種固體如金屬，金屬氧化物，石英，碳，磁，等，

多少均有接觸性，但其效率相差甚鉅。各種接觸劑之中，尤以金屬鉑及鈳之化合物為最強；氧化鐵亦甚重要，其餘均因作用太微猶無用於工業者。

在製造程序中，化合時狀況(Condition)之選擇，全視反應之速度及其平衡關係；反應之平衡，因溫度，壓力等而定，與接觸劑之性質無關，至於反應之速度，則除溫度等而外，與接觸劑之性質關係殊大，二者均與工廠中之物質效率及產量切切相關，為工業上成敗之源，不可不特別注意。茲略述如下：

二氧化硫與氧氣之平衡，得以下式表示之：



$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$[\text{SO}_3]$ = 三氧化硫之濃度

$[\text{SO}_2]$ = 二氧化硫之濃度

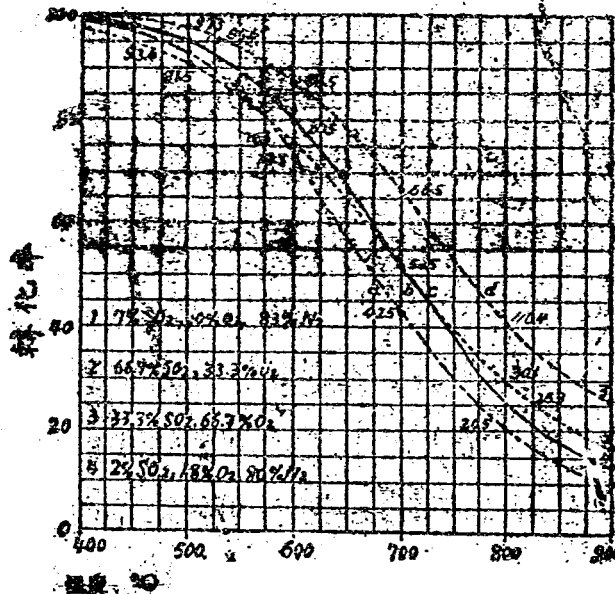
$[\text{O}_2]$ = 氧氣之濃度

K = 濃度平衡係數

以上列公式而言，可得結論三點：向右之反應為放熱作用，故當溫度高時， SO_3 之分解亦高，然

溫度太低時，反應速度過小，故須利用接觸劑，於較低溫度時，(鉑為接觸劑時在 $425 - 450^{\circ}\text{C}$ ，氧化鐵為接觸劑時約在 600°C 以上)促進化合速度，以得最高效率，此其一；右方之氣體體積為二，左方為三，如增加壓力時，理論上似可得良好之結果，唯實際上，因增加壓力之影響較微，而維持高壓，亦非易易，故工業上無用之者，此其二；自平衡濃度定律觀之，增加氧氣之濃度，可使二氧化硫之轉化率提高，故用過量之空氣(氧氣)為宜，但空氣太多，氣體中之 SO_2 必少，雖得較高之轉化率，而實際上 SO_2 之總產量，勢必減低，故應加入適當之過量空氣，(通常燒黃鐵礦時氣體中有 SO_2 4 - 7.5%；燒硫磺時有 SO_2 9%)此其三。

轉化率與溫度之關係既如前述，由第三十七圖觀之更得一明確之影象，圖中示各種二氧化硫混合體在不同溫度下之轉化率；如曲線(1)，在 450°C 時，其轉化率為 97.6%，在 500°C 時約 93.4%，同時如有大量氧氣過剩時，若曲線(4) (2% SO_2 , 18% O_2)轉化率增至 95.6%。



圖一五十七

反應速度 由平衡關係所示之轉變率，為最高之理想數值，實際上不能達到，至於距理想數值之多寡，須視反應之速度。反應速度又因溫度及接觸劑而定；溫度愈高，速度愈大，(設接觸之時間相同)若在同一溫度之下，使用不同之接觸劑，反應速度，亦可相差甚巨。故在接觸法中，須先擇定相當接觸劑。然後按其不同溫度下之反應速度，選一適宜之狀況。

(2) 各種常用之接觸劑 接觸劑中以鎢為最

著成效，氧化鐵次之，近來復有以鈳之化合物為接觸劑，效率亦極高。

在 400°C 以下之 SO_2 之轉化率逼近 100%，但化合速度極低。鉑之促進化合能力，始於 400° ，大約成不穩固之氧化鉑，能同時氧化及分解，以供給 SO_2 所需之氧。又一說為氣體氧凝集於鉑面，濃度極高，因之能促進 SO_2 之氧化率，二說孰是，尚未確定，姑均誌之。

因平衡關係，接觸法所用之溫度，不能距 400°C 太遠，惟溫度較高時，化合率較速（如在 500°C 較在 400°C 快 20 倍），在 400°C 時，反應猶屬太緩，故以長補短，常在 450°C 左右。

接觸劑之通病，在易感受毒質，尤以鉑屬為最，微量之砒，氯，碘，氯化氫，四氧化矽，硫等；均能使鉑劑中毒，故用接觸法造酸時， SO_2 混合體，必先提淨，然後通過接觸劑。

鉑為貴重金屬，價值甚昂，用為接觸劑時，必得其最高效率，換言之，莫如使鉑之接觸面積增加，即分成極細粉末，同時質地欲其疏鬆，使氣體易於

通過，故常以承媒體 (Carrier) 承托鉑末，使分佈其上。常用之承媒體為石棉，硫酸鎂及氧化矽膠等三種。

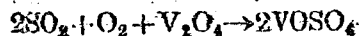
氧化鐵在接觸法中亦佔重要地位；其效率雖遠遜鉑劑，然以其價廉易得，故見用於孟亨 (Mannheim) 法中，接觸劑之物理狀態與其效率關係甚大，工業上均用由硫鐵礦燒成之灰燼，以其效率大而價廉，其最適宜之溫度在 $600-625^{\circ}\text{C}$ 之間，轉化率約在 70% 之下，如在 600°C 以下，則作用甚微。

氧化鐵之接觸作用，大概因其與二氧化硫先成中間化合物 (Intermediate compound)，若硫酸亞鐵等，再行氧化為硫酸高鐵，至 500°C 開始分解而為 Fe_2O_3 及 SO_2 ，至 600°C 以上分解甚速，此種 Fe_2O_3 與 SO_2 之化合與分解，即為接觸作用之樞機。

鈳之化合物亦為效率極高之接觸劑，自 1900 年以來，漸為人注意，1928 年間始應用於商業製酸，鈳之價值遠較鉑為廉，且不易中毒，故二氧化硫氣無須特別提淨，其轉化率可高至 97-99%。據謂以此新接觸法設廠時，不但所出之濃酸可與

鉬接觸法競爭，即以其發煙硫酸沖淡至 66°Bé 或 60°Bé 仍較由鉛室法製成者為廉；故漸有取而代前二法之傾向。

鈦之接觸作用，照紐氏 (Neumann) 之意見，得以下式表示之：



鈦之單純化合物中，以鈦酸銀 (Ag_2VO_4)，鈦酸鐵 (Fe_2VO_4) 等為最佳，常以燕硅土 (Kieselgur)，浮石 (pumice) 等為承載劑，至於商業上利用之接觸劑，若綏屯鈦劑 (Selden vanadium mass) 等，大概係複雜之鈦化合物，其成分及製法，猶未公佈於世。最佳之溫度約在 $400 - 600^{\circ}\text{C}$ 之間。

(3) 二氧化硫之提淨 由黃鐵礦或硫燃燒所得之二氧化硫，常含少量之砒，硒，碲等，同時亦有少許霧狀之硫酸，塵埃，硫，及水汽，此種雜質或使鉬劑永久中毒或暫時減低其接觸性。故二氧化硫在未入轉化器 (Converter) 之前，必經精密之提淨

處置。) 通常用鉍爲接觸劑時，應有下列之除塵，冷卻，洗滌，過濾，乾燥諸手續。

(甲) 塵埃之除淨 大致與前述鉛室法中之除塵相似，用除塵室(Dust chamber)；或考氏電沉法(Cottrell electric precipitation)。

(乙) 二氧化硫氣之冷卻 二氧化硫氣體經除塵後，溫度約爲 280°C 過低則所含少量之 SO_2 與水汽凝結而腐蝕除塵箱之各部，故通出之氣體，再須經過直式鉛管，管外淋以冷水；或通過浸入冷水中之臥式鉛管，以冷卻之至 $40-70^{\circ}$ 之間。

(丙) 氣體之洗滌 冷卻之二氧化硫經過一洗氣塔(Scrubber) 以除去雜質，其法爲通過一填充塔(Packed tower)，上有液體噴淋而下以洗滌上升之氣體，通常使用之液體爲 30°Be 硫酸，設太稀薄，酸中水分有蒸發之弊，設太濃又有不能洗淨氣氣之虞。故 30°Be 爲最適宜之濃度，在鄧氏(Tentelaw)法中，亦以稀薄之氫氧化鈉爲吸收劑，以代硫酸。

(丁) 二氧化硫氣之過濾 已經洗滌之二氧化硫氣，尚含有酸霧，微量雜質如 Se, Sb, Zn, As 等，再經過一過濾器，爲一鉛製箱，箱中填充有 $\frac{1''}{4} - \frac{3''}{8}$ 之焦炭塊，以除淨所需之霧狀體及其他雜質。

(戊) 氣體之乾燥 在接觸法中如二氧化硫及氧氣之混合體含水分太多時，轉化率即行下降，且 SO_2 與水汽所成之硫酸霧，

隨後極難吸收，然絕對乾燥之氣體（如以 P_2O_5 乾燥時），亦不能化合。故在接觸法中，常使氣體先經一乾燥塔，然後透過轉化器，塔中備適當之充填物（如石英，焦炭等），以濃硫酸（98—99%）自上下淋，以乾燥由下上升之氣體。已乾燥之氣體，即可通至轉化器（Converter）內，與接觸劑相遇而起反應。

(4) 接觸器或轉化器 接觸法中最主要之部分為轉化器，混合氣體在器中化合而成之氧化硫。照前節之討論，如以鉑為接觸劑者，其最佳之溫度為 $450^{\circ}C$ ，故轉化器之溫度，必需善加調節，不使過高或過低，當氣體經乾燥塔後，其溫度甚低，先須預熱至 400 左右，始可通至轉化器與接觸劑相遇，然在轉化器中二氧化硫與氧氣化合開始後，繼續放出多量之反應熱（每一分子放出 425 cal. 之熱），結果使器中溫度太高，故轉化器又須以適當方法冷卻之，使氣體溫度常在 450° 左右，實際使用之轉化器，均利用應發生之熱以預熱進來之冷氣，同時又可使反應進行之氣體不致太熱，誠為一舉兩得之法。

現時通行之轉化器，最著者有四，即（1）巴狄

顯 (Badische), (2) 葛利陸 (Grillo-Schroeder), (3) 鄧台留 (Tentelaw) 及 (4) 孟亨 (Mannheim) 轉化器, 茲分述如次:

巴狄顯 (Badische) 轉化器。圖三十八為巴狄顯轉化器, 係一直徑約三米之鐵筒 *ss*, 四周砌以火磚 *mn*, *hh* 為氣體燃料之進口。在火磚與鐵筒之間燃燒, 使接觸器熱至相當溫度, 燃後廢氣由 *C* 處排出。二氧化硫氣先經一調節熱氣 *G* (Heat Regulator), 由活門 *v, v'* 經 *aa* 而入接觸器換熱室 *ss*, 氣體上升, 自 *O F* 處至室頂下折, 經折流板 (Baffle plate), *N*, 使氣體混合而入接觸管, 管中以有孔之板隔成若干層, 每層各置適量之接觸

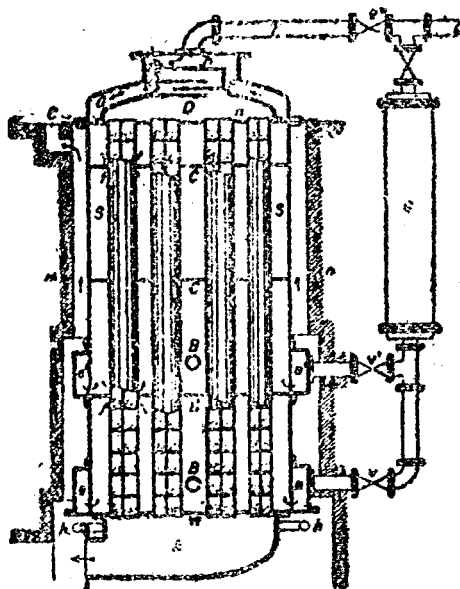


圖 三 十 八

劑。如筒內溫度太高則開活門 v'' 使適量之冷氣放入，與 O F 處熱氣混合而入接觸管。如溫度太低，則開 hb 處之氣管，使氫硫燃料燃燒以熱鐵筒。化成之 SO_2 由接管經 E 處而出。

較新之接觸器為美國海銳蓄夫 (Herreschoff) 及德國千倫 (v. zieren) 所造，接觸作用分兩級完成，接觸及換熱亦分在兩器舉行，茲以圖三十九說明之， SO_2 氣通至換熱器 C_2 ，由 C_2 至第二換熱器 C_1 ，再通至轉化器 B_1 ，轉化器之高闊約數米，底為一有孔之板，上為 6 mm. 之陶土間筒，鋪以含 0.15—0.2% 之鎢石棉。 B_1 中之溫度常維持至 $600^\circ C$ ，極短時間，即有 75%

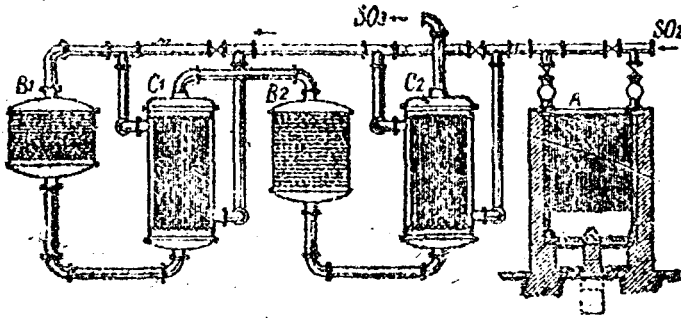


圖 三 十 九

之 SO_2 變成 SO_3 。然後至換熱器 C_1 ，傳一部之熱與通入之氣體；由 C_1 至第二轉化器 B_2 ，溫度在 $400-440^\circ$ 之間，其餘之 SO_2 亦行氧化，當開始之時，冷氣先須經過加熱器 A ，以火燒熱，再行通至轉化器，待反應熱已繼續發生，冷氣即可直接通至換熱器。在繼續工作時，全部之溫度，均可以四活門調節之。此器之優點，為大部之二氧化硫已在第一轉化器中氧化，第二轉

化器氧化較少，發熱亦少，故溫度易於調節，其效率可達 98%。

葛利陸(Grillo)轉化器。葛利陸轉化器中以硫酸鎂為承煤體，接觸劑約含鎂 0.1—0.2%。其轉化器如圖四十，器之外牆係以磚砌成，內牆為一銅製之筒， SO_2 由二牆間之夾道上升，

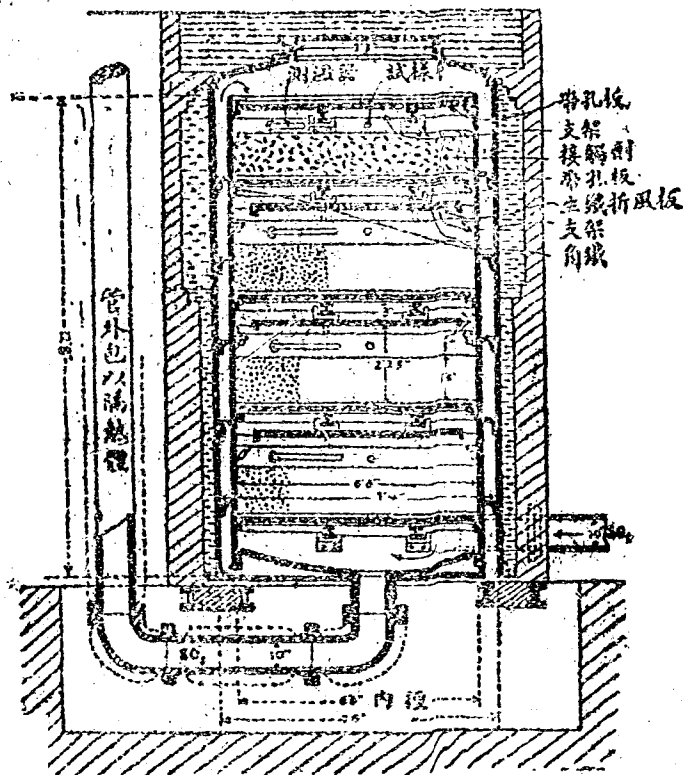


圖 四 十

至器頂折流而入筒中，筒中以有孔之板隔成四段，每段之頂有一折流板，使氣體混合均勻，同時使其沿壁下降，氧化熱易被夾壁之冷氣吸取，不致超過適當溫度，每段又有一高溫計以測定溫度，

11 樣品管，可以取出氣體分析其成分。氣體流入時，約 338°C ，出口約 480°C ，在接觸器之四段中各為 74° ， 450° ， 478° ，及 70°C 。產成之三氧化硫由轉化器下端引出。

節留留 (Poncelé) 轉化器。節留留法之特點，在 SO_2 經冷卻後，先通過一石英（約 $\frac{1}{2}$ 吋大小）過濾器，隨以 1% NaOH 洗滌之，再經過乾燥器及濾器，以盡除少量之酸霧；而至接觸器，其換熱方法亦與其他轉化器不同，而圖四十一， SO_2 氣先經換熱

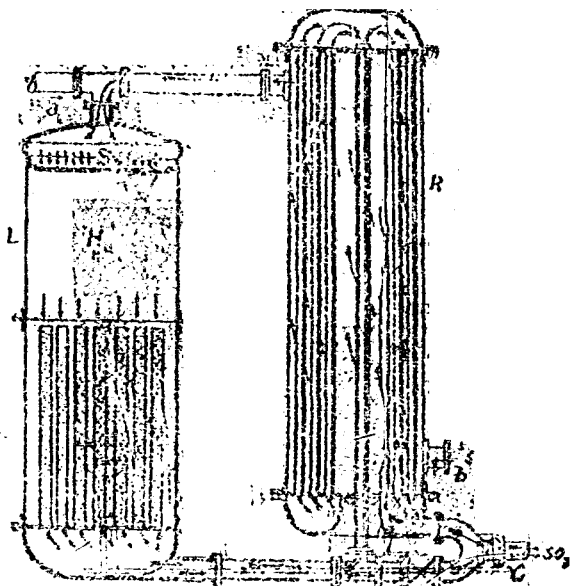


圖 四 十 一

在管 C 處入接觸器 L，上為一有孔板 S，下為接觸管 R，內滿有稀硫酸（含錳 7-10%）。R 為空室，使氣流減速，錳則在管 R 中發生之熱，得以對流及噴射傳至上部冷卻。b、

氣體入口時約 220°C ，在H中可升至 280°C ，入接觸管中可升至 470°C ，出口時約 480°C 。

孟亨(Mannheim)法。孟亨法以氧化鐵為接觸劑，最適當之溫度為 $600-650^{\circ}\text{C}$ 之間，尋常燒成之 SO_2 氣，用 Fe_2O_3 時其轉化率至多僅達 70%，實際上約在 60% 上下，故常用兩級接觸法，第一次先以氧化鐵為接觸劑，使 60% 之 SO_2 變成 SO_3 ，待冷卻後，即以硫酸吸收所成之 SO_3 ，再使未氧化之 SO_2 氣經過濾器除去酸霧及少許之雜質，通入鉛接觸器，氧化其餘之 SO_2 。如此則需要之鉛較少，同時 SO_3 無須特別提淨，是為孟亨法之優點。圖四十二為孟亨法中之煨燒爐及氧化鐵接觸器，左方為燃

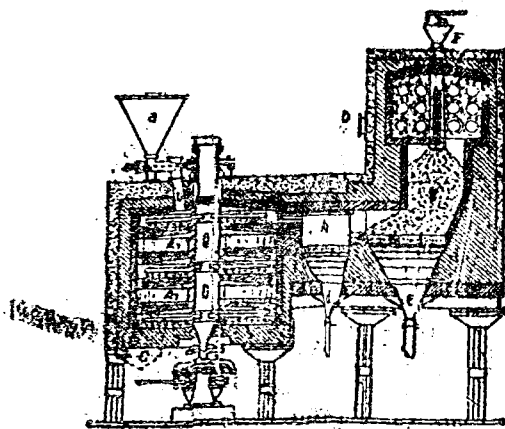


圖 四 十 二

燒碎塊黃鐵礦之海銳蓄夫爐(或威非爐), A_1 ，同時尚有一燃燒大塊黃鐵礦之人工爐, A_2 。 A_2 之構造與圖二十四相似，惟多一卸灰門, d；當工作時，通入乾燥空氣使 A_1, A_2 ，同時燃燒黃鐵礦，燒後

之氣體通至接觸器B之下端，利用A₂中燃燒後之灰渣（大部為Fe₂O₃），繼續由d門取出，自F加入B以爲接觸劑，活潑性漸減之Fe₂O₃由e口取出，接觸器溫度維持在600—700°C之間；SO₂氣通入時，下部之Fe₂O₃濾去氣體內所含之塵埃及矽質等，上部之Fe₂O₃接觸作用甚強，使SO₂氧化爲SO₃，由D口通出。

在孟亨法中燃燒黃鐵礦之空氣必預先乾燥，因SO₂氣經氧化鐵接觸後，若有水分存在時，必成硫酸而腐蝕管件及冷卻器；同時水分可使氧化鐵之接觸性降低；故廠中常用串連之乾燥塔兩個，中儲焦炭等，上注94%之硫酸，以乾燥通入之空氣，然後通入燃燒爐，使黃鐵礦燒成SO₂。

(5) 三氧化硫之冷卻及吸收 由接觸器流出之氣體，含三氧化硫在5—8%之間，當其經換熱器後，溫度尙在300°C左右，故更須冷卻之，始可吸收；通常均用風冷法(Air cooling)，亦有用水冷法(Water cooling)者，冷卻後之氣體約在60—70°C之間，太冷則SO₃易於凍結而有阻塞管件之虞；太熱則不易吸收。

三氧化硫氣不能以水爲吸收劑，因水面之汽與SO₃化成烟霧，吸收即極爲困難，濃酸之水汽壓

力甚微，無成霧之危險，故用以爲吸收劑；惟濃度過高，其 SO_2 汽壓亦大，吸收較慢，且不完全；最適當之硫酸濃度爲 97—98% (98.3% 之硫酸，密度最大，沸點亦最高)。

當三氧化硫被吸收時，放出多量之熱，故必以流水冷卻之，使保持適宜溫度，不使有吸收不完之虞，惟溫度太低，則濃酸有凍結之危險，圖四十三

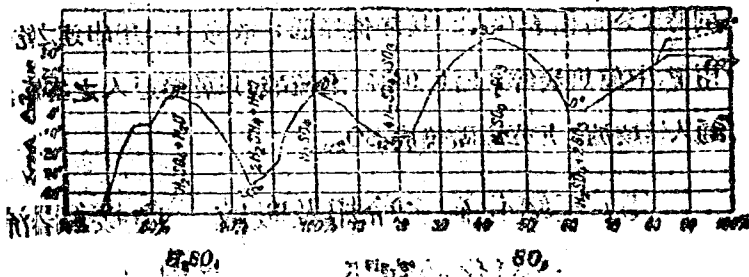


圖 四 十 三

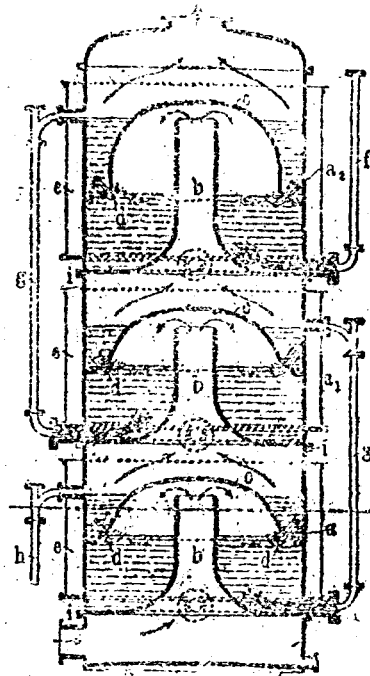
系酸之溶解點。吸收時之溫度，勿使接近凍結點之情形，尤以冬日爲最，不可不注議及之。

吸收之三氧化硫與普通洗滌氣體之方法大致相似。其目的在使氣體與液體之接觸面積增大。最簡單之三氧化硫吸收器爲一橫置之桶，液體在下部，氣體在上部，自兩端相對流動。桶外有流水冷卻。

之。新法有泡沫吸收器，(將氣體散成小泡，於液體中穿過)及充填吸收器(與普通充填塔之構造相同)。

如欲製發煙硫酸，可先使濃厚之三氧化硫氣經過一發煙硫酸塔，末經吸收之稀薄之氧化硫氣，再經普通吸收器，以 97-98% 硫酸收回所有之 SO_3 。

泡沫吸收器 (Bubbling absorber) 如圖四十四，為 Téntolew 法所常用，其構造係一鋼或鐵製成之圓筒，共分三段， a, a_1, a_2 ，周圍繞以冷水夾套，內設有孔之鐘罩， C (以鋼或生鐵製成)，含三氧化硫之氣體，自底部經 b 管通入，穿過鐘罩之小孔 d ，化泡而出，所含之三氧化硫一部已被吸收，再上升至第二段，而第三段吸收已畢之廢氣由頂部通出，濃酸自 T 管給入最上段之底部，上段



圖四十四

之酸經左面之 g 管流入第二段，第二段之酸經右面之 g 管而入最下段，含 SO_3 最多之發烟酸自 h 管引出。

充填吸收塔 (Packed absorption tower) 圖四十五為鋼或生鐵製成之塔，內層常砌以耐酸磚或水泥，上部 (h) 以 3 吋，下部 (l) 以 6 吋之石英塊充塞之。濃酸自頂部經一生鐵分配板，o, (Distributing plate) 經磁管，f，沿石英表面緩緩下流，由底

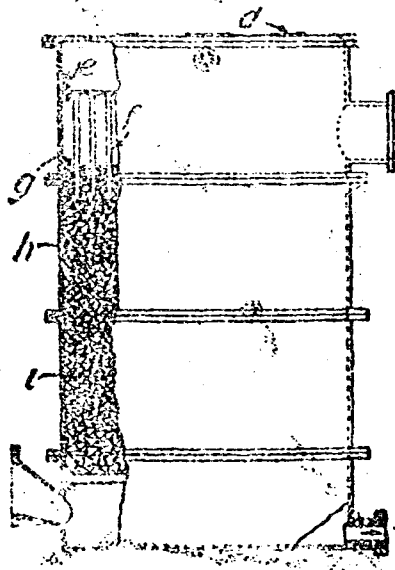


圖 四 十 五

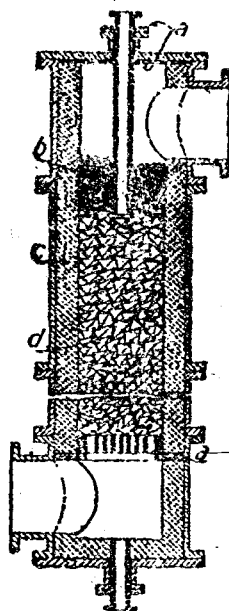
部引出；氣體由底部通入，在石英空隙間上升，同時與吸收劑沿路接觸，由頂間通出。d 為玻璃窗以便觀察。巴狄斯法中乾燥 SO_3 氣體，亦用此器。自充填塔流出之酸，因吸收間發生熱量，溫度增高，必須經冷卻後，始可再作吸收之用，故通常在一吸收塔下，均連一冷卻器。

製發烟硫酸塔，見圖四十六，塔係一鋼筒，兩端 a 處有砂鐵 (Tintiron) 鑲塞，c 爲耐酸磚，用耐酸封泥填縫。b 爲三吋石英塊，d 爲四吋石英磚，全塔普通有直徑 15—30 呎，高 10—25 呎。

(6) 接觸法之出品，質地較純，濃度亦大，自吸收器流出之酸，約含 20—30% 之 SO_2 ，其濃度已足敷普通之用，惟顏料廠需要 60—65% 之發烟硫酸；至於濃度在 20% 發烟硫酸以下者，均可以稀酸沖淡而得。

60—65% 之發烟硫酸及純粹無水酸素，需以 30% 發烟酸在砂鐵蒸溜甌 (Ferro-silicon Retort) 或生鐵甌中蒸溜而得。純粹之無水酸素，用途極小。

自接觸法製成之酸，均極純粹，不含砒質。惟出自吸收器之酸，略帶灰色，大概含有少量之鐵質及有機物，設加少許之 BaO_2 或 PbO_2 ，再經沙濾器，可得潔白如水之純酸。



圖四十六

第五章 硝酸

當硝化炸藥未見用以前，硝酸在化學工業上並無若何重要之地位。迨十九世紀末葉，硝化甘油入世以來，硝酸之領域日廣；至今硝酸在工業中與硫酸相似，亦佔重要地位，為工業上之中間產物；大都用以製各種炸藥，染料，藥品，假象牙，噴漆等；其鹽類亦常為肥料等之用。

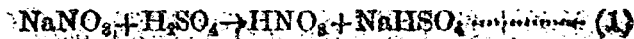
商業上之硝酸，有為 36° (52.3%)， 38° (56.5%)， 40° (61.4%)， 42° (67.2%)， 48° (91.4%)等數種，亦有所謂混合酸（內含34% HNO_3 及 62% H_2SO_4 ）；廢酸（Spent acid）（係稀釋之混合酸，已經用以硝化有機物者），發烟硝酸（Fuming nitric acid）（係濃硝酸之含有多量低級氧化物者）等。

硝酸製造之方法有三：(1) 硝酸鹽法，(2) 氮氣氧化法，及(3) 氧化氮綜合法。本章所述者，僅為第一法，其第二第三兩法，則於氮氣固定一章中敘述之。

硝酸鹽法 為最舊之法，至今漸失其地位，惟

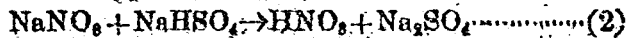
在小規模製造及因地域關係者，猶可與他法相類。

此法以硝酸鈉及硫酸為原料，其反應如下式：



上列反應在 150°C 左右即可完成；當化合時，HNO₃ 漸漸蒸出，最後僅 NaHSO₄ 剩於蒸溜器中，仍為液體易於取出。

論理，則所生之 NaHSO₄，猶可與 NaNO₃ 作用而生硝酸，若：



惟此反應所需之溫度極高(約 900°C)，方可使 Na₂SO₄ 熔化成液體，^①且 HNO₃ 在此狀況下易於分解，^②實際上硫酸與硝石之比約為 0.95 與 1 之比，照(1)式略嫌不足，於(2)式綽有餘裕，如此則所剩之硝餅在工作溫度下猶為流體(易於流出)，同時硝酸之分解亦不致過多。

濃硝酸極不穩固，故製造時甚感困難，溫度稍

① 按 NaHSO₄ 之熔化點為 800°C，Na₂SO₄ 之熔化點為 800°C。此種鹽類之 Eutectic 約為 5NaHSO₄·3Na₂SO₄ 熔化點為 138°C。

② 硝酸分解之程度，由下表可見：

°C.	68	100	150	160	190	220	250	250
分解之百分率	9.53	11.77	13.7	23.93	49.34	72.07	93.03	100

高，即分解為低級氮氧化合物，若 NO ， NO_2 等；如 100% 之硝酸僅在 0°C 以下較為穩固；蒸製硝酸時，溫度須漸漸增高至 160° 左右，反應當可完竣，故工業上鍋中最高溫度不得超過 250°C ，始無分解太多之虞。

製硝酸之原料，通常用 95-96% 之天然硝^①（有時先經乾燥提煉等手續）或用人造硝，所用硫酸之濃度，應視需要硝酸之比重而定，若製比重 1.35-1.40 之硝酸，塔酸（ 60°Bé ）足可使用，若製比重 1.5 之酸，則須用 66°Bé 之硫酸。^② 如欲將稀硝酸煉濃時；不能使用簡單蒸溜法，因含 68% 硝酸之水溶液（比重為 1.4），其蒸汽與溶液之成分相同，沸點^③為 120.5°C ；故欲得濃酸，須加硫酸於稀硝酸中蒸溜之。

工業製造及設備 以硝石及硫酸製硝酸之設

① 硝中所含食鹽，不得超過 2%，因所出之亞酸，按下公式，可消耗硝酸：



② 硝酸中必須含水 7%-8% 以防止硝酸之分解。

③ 按水之沸點為 100°C ，硝酸之沸點為 86°C ，而 68% 硝酸之沸點最高為

備，通常可分為三部，即(一)硝酸甌，(二)冷凝器，及(三)吸收塔，茲敘述一製造硝酸之裝置於次，以示一般：

圖四十七為製硝酸之設置，A 為硝酸甌係生鐵鑄成，高約九尺半，徑六尺九寸，其總容量約為 340 立方尺，通常能容硝石三噸及硫酸二噸餘，硝

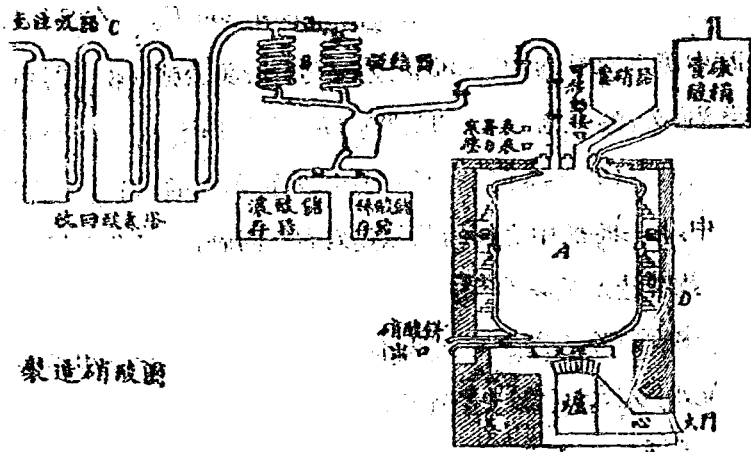


圖 四 十 七

入一小爐 D 內，爐燃煤，焦炭，或柴油，(後者易於調節溫度)。甌頂有加入硝石，硫酸，及引出硝酸之門，底有排出液硝餅之管。甌蓋以鐵層及氯化鉛封固之，甌身常分為兩節，節間亦以上述之物封之。硝酸氣由蓋上通出經石英，玻璃，或陶器冷凝管，B。

(管外淋以冷水)大部份凝結而流入收受器。未凝結之硝酸汽再經吸收塔 C 而成稀酸，在塔中因有空氣及水汽存在，低級氮氧化合物亦可氧化而成硝酸。

當蒸溜硝酸時，須注意其溫度及壓力，溫度須漸漸升高，勿使其作用過猛，大概開始二小時後，溫度可增至 120°C ；再漸漸增高，至化合完畢為止，惟最高溫度不過 250°C 。在最初數小時中，所出之酸為 93—95%，通常另行收集於強酸收受器中，迨蒸溜既久，酸性漸弱，改以另器收集，(如圖四十七)。二噸之硝石須 12—16 小時可畢，硝一噸需煤在 0.2 噸以下，在蒸溜進程中，有一時甌中之混合物忽變為帶孔固體，惟不久即溶化。故繼續製造及真空蒸溜時之攪拌均感困難。

硝酸甌除上述之形式外，尚有納氏 (Nebel) 法所用之三甌，見圖四十八，為三橫置圓筒形之鍋，上有二，如 A 及 A'；下為 B；

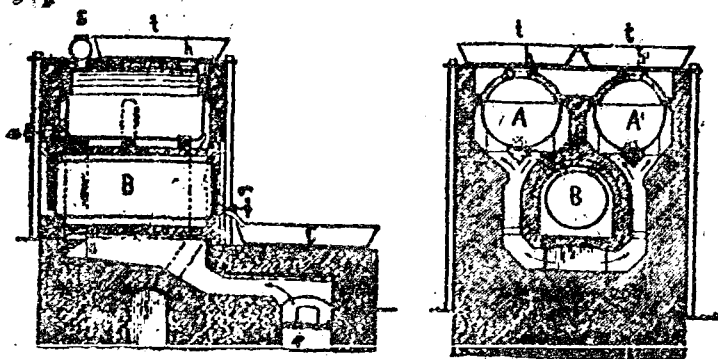


圖 四 十 八

r 爲火房，火氣先經 B 底上通至 A 或 A'，故 B 之溫度較 AA' 爲高，硝石及硫酸由 h 及 h' 加入鍋 A 及 A'，當溫度升至 150—170°C 時，大半之 92—95% 強硝酸氣已由 S 管通至冷凝器；即開底部之閘門 V，使酸性硫酸鈉，及未化合之硝石硫酸流入下鍋 B 內；燒至 250—400°，使稀硝酸汽完全驅出，另行收集；餘剩之酸性硫酸鈉，一半由 v' 流至 C 盤，一半存留置 B 中，當 A 鍋裝入新原料時，A' 正在蒸溜，火氣由 A' 鍋四周而至煙囪；迨 A' 卸出其熔化物時，火氣即轉由 A 鍋而出，故此法與前者相較，不獨燃料，時間，地位均甚簡省，且所出之成分亦高。

舊式硝酸瓶爲橫置生鐵筒，砌入爐內。僅留兩端於爐外。

冷凝器之構造，各廠均不一致，茲述重要之數種如次：

古氏凝酸法(Guttman condensing system)。如圖四十九，A 爲硝酸瓶，硝酸汽經空氣冷卻管而至 B 內，凝結之硝酸，由

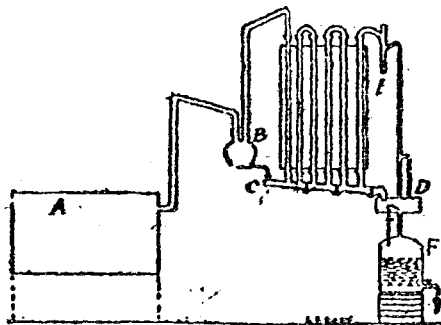


圖 四 十 九

B至傾斜管C流入收受器F；未經空氣凝結之硝酸汽經水冷管因傾斜管C隔成數室，氣體必須由上而下，歷經各管，使其完全冷卻，凝結之酸，亦經C管而至F。

哈氏凝酸器 (Hart's tube condenser) 爲平置之砂鐵或陶器管，架於蒸餾瓶之上方，故所佔之地位甚少。圖五十爲哈氏凝酸器之裝置法，A爲蒸餾瓶，酸汽由A通至B，再上升至陶器管C；C D二豎管之間，連接多數之橫管，略向C管傾斜，橫管外

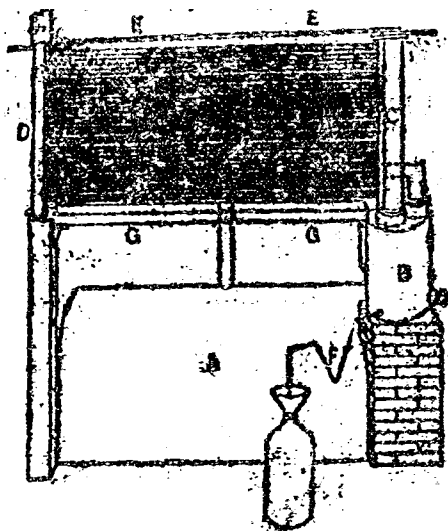


圖 五 十

由有孔管E E淋以冷水，未凝之酸汽，再由D通至吸收塔，凝結之酸反向流至C管再入B中，與熱硝酸汽相接觸，使低級氮氧化物飛散淨盡，淡色之硝酸自U形管F流至A。E E淋注之冷水可隨便調節，下淋之水以G承接之。此種冷凝器易於修理，所

費亦小。

司氏(Skoglund)硝酸法,大致與哈氏相同,由蒸溜甕(圖五十一)通出之硝酸汽流經A室,上升至冷卻管, B, 未凝結之酸汽再以吸收塔C D收回之,凝結之硝酸倒流至A, 因為甕內通出之熱汽所灼, 氧化氮氣等 (NO 及 NO₂) 均為驅出, 而成漂白之硝酸。

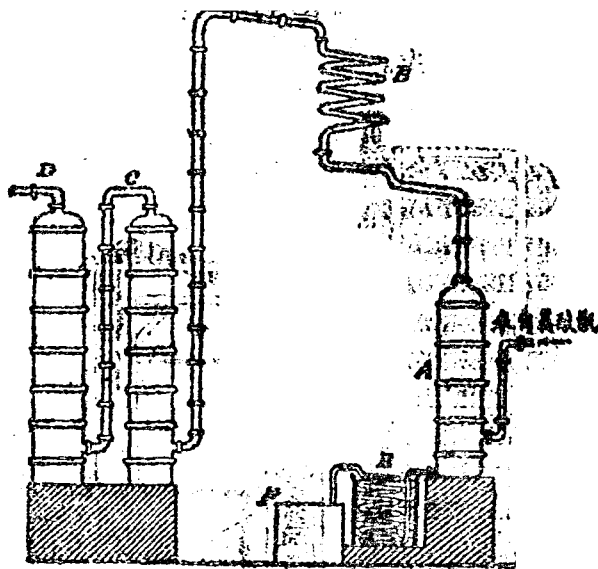


圖 五 十 一

侯氏冷凝器 (Hough condenser) 圖五十二形如箱形, 硝酸汽自一端, 如 A, 流入, 凝結之酸由D管取出, 未凝結之硝氣等由他端, 如 B, 引出; C 為U形之管, 內通冷水, 用作冷凝酸者。此器效力甚大, 地位甚小, 惟冷管破裂時, 損失亦重。

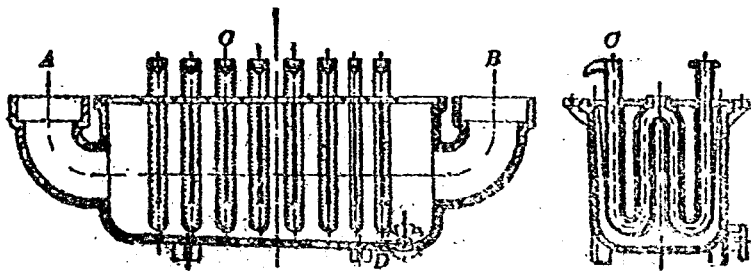


圖 五 十 二

通常之冷凝管爲B管式冷凝器，如圖五十三，與侯氏器相較，則冷卻面積較小多矣。

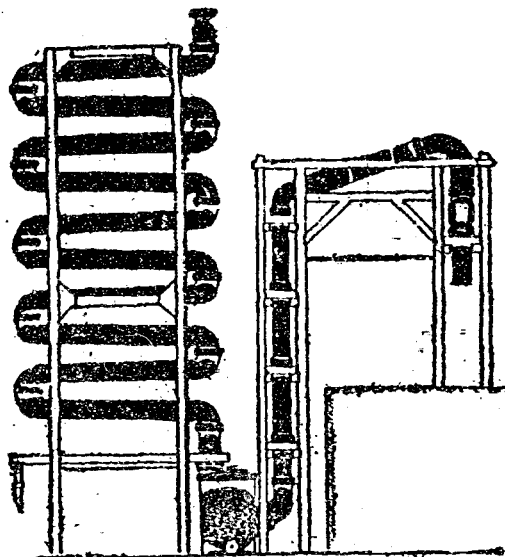
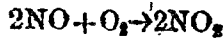
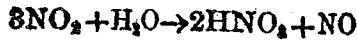


圖 五 十 三

吸收塔 未經冷凝器凝結之低級氮氧化合物及剩餘之硝酸汽，須再以吸收塔收回之。塔中淋

以冷水及加入空氣，使低級氮氧化合物變成 HNO_3 ，以便吸收；其反應如次：



吸收塔爲陶器所製，分隔數層，每層各以石英或其他耐酸物充填之。 硝氣自下而上，水或稀酸

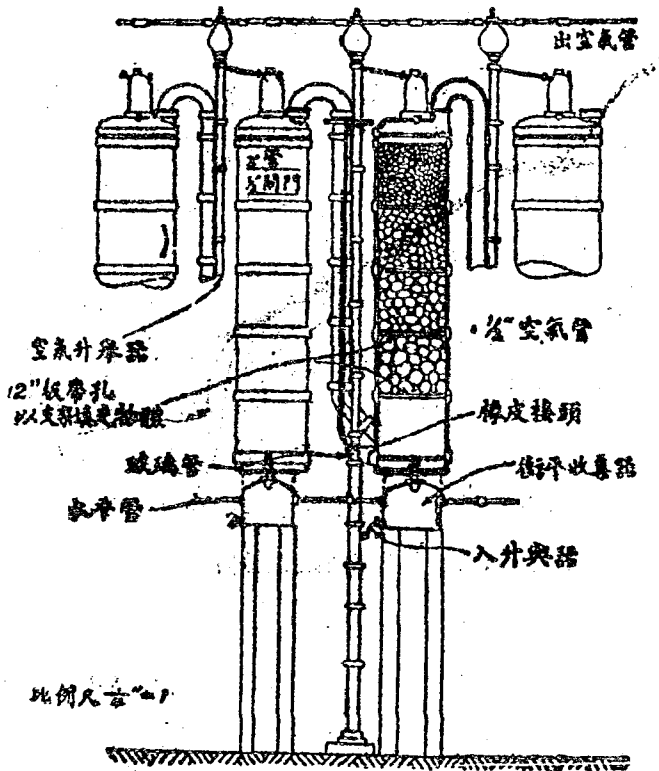


圖 五 十 四

由頂間滴淋而下，如圖五十四稀酸及水之循環，都以空氣升舉器(Air lift)運至塔頂，然後緩緩注下，同時供給空氣以氧化低級氮氧化物，空氣升舉器之形狀如圖五十五。

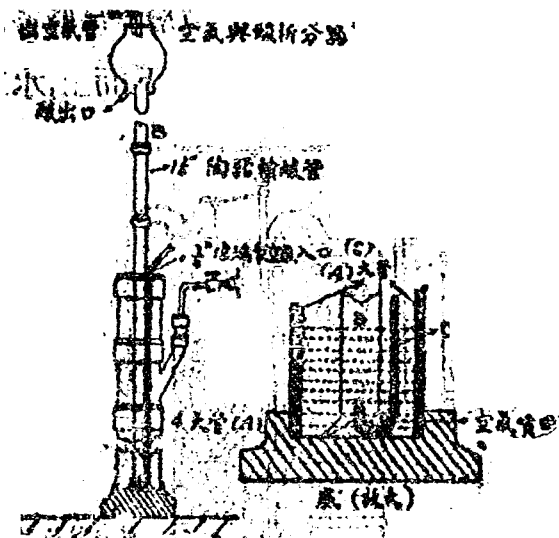


圖 五 十 五

硝酸製造除普通蒸溜法外，有凡氏 (Valentiex) 低壓蒸溜法，蒸溜之溫度較低，需時亦短，硝酸之分解自少，惟各連接處均須嚴密至為困難。如出口處抽氣液能至 650 mm. 水銀柱真空，在蒸溜瓶中僅達 300 mm. 應用此法時抽氣須沒入石灰水中，以防硝酸之侵蝕。

硝酸廠所之器具。常用耐酸及耐熱之缸磁製

造，現時所出之矽鐵亦最能耐硝酸，克羅潑(Krupp)廠出之 Thermonlid 及 Chrom-Nickel Stahl “VZA” 及美國廠家之 Duriron, Corrosiron, Tintiron 等亦可用以製蒸溜甌，冷凝器等。運風機則多以陶製。

1.50-1.52 比重之濃硝酸，因含有不固定之氧，爲一極強烈之氧化劑。可以燃着木材及草等。運輸時極爲危險，故盛以大玻璃壺，外包 Kiesulguhr 則較安全。

第六章 鹽酸及芒硝

當礆精製鹹法及電解法未成功以前，碳酸鈉及氫氧化鈉均由拉勃倫法(Le Blanc process)製造，在此法中，先應使硫酸與食鹽化合而成硫酸鈉(或稱鹽餅，或稱芒硝)，同時發生氯化氫氣體(詳見下章)；此時鹽酸用途甚少，故均放入空中；遺害人畜草木，嗣後即為法律所限，氯化氫須強制以水吸收，而利公益。不久漂白粉之需要日增，鹽酸之用途亦漸廣，氯化氫即成為有利之副產品。迨十九世紀末葉拉勃倫法漸為蘇爾維法所替代，鹽餅遂不復為製鹹之用，惟鹽酸之應用日增，故此法仍未泯滅於世。迨至近年，哈洛二氏法用二氧化硫直接製鹽酸及芒硝成功後，此法又受一打擊。

鹽酸之應用甚廣，如製氯氣及漂白粉，葡萄糖，染料，紡織工業，製革工業，製膠工業，金屬之精煉，氯化物，及作化學藥品等，現製氯氣及漂白粉多有

用電解法者。現在遠東諸國，每年以鹽酸製造調味粉者，亦足爲一大用途。

芒硝（即硫酸鈉）本爲製鹼之用，自拉勃倫法淘汰後；現廣用於玻璃工業，造紙（木漿），染色及印花工廠，及製硫化鈉，紺青（Ultramarine），葛氏鹽（Glauber's salt）等。

製造步驟 鹽酸之製造，可分爲二大步驟，第一爲氯化氫之製成，通常用硫酸及食鹽，或用硝餅及食鹽，或以哈洛二氏法，或以氫氟綜合法，所出之產物均爲氣體之氯化氫；故第二步必將氯化氫吸收使成鹽酸。

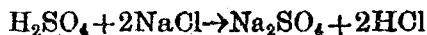
硫酸鈉與氯化氫在製造時一同產出，惟氯化氫更須經吸收而成鹽酸，在製造方法中，除綜合法單爲製酸外，焙燒法及哈洛二氏法均同時產生鹽餅及鹽酸氣；故擬不加分別，並論如次：

氯化氫及鹽餅之製造 氯化氫之製造有三：
(1) 焙燒法，(2) 哈洛二氏法，及(3) 綜合法。

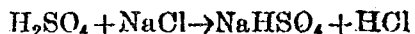
(一) 焙燒法 硫酸與食鹽，或硝餅與食鹽爲原料，置於焙燒爐中，加熱蒸出氯化氫。所用之

硫酸須有濃度 58° — 62° Bé; 硝餅為製硝酸所剩之酸性硫酸鈉, 使與食鹽化合, 亦可發生氯化氫, 然近來硝酸可由硃精氧化法製造, 故硝餅法亦不多用。

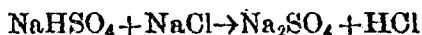
反應 當硫酸食鹽化合時, 發生硫酸鈉及氯化氫, 如下式所示:



實際上此一反應常分兩級完成, 第一反應為一分子硫酸與一分子食鹽化合而成酸性硫酸鈉及氯化氫:



此反應稍稍加熱, 即可完成, 第二反應為酸性硫酸鈉與食鹽之作用, 產出硫酸鈉及氯化氫, 溫度須在 650°C 左右, 反應始可完成:



此兩級反應在工業上, 亦分別處置, 第一步先以文火焙燒, 第二步需猛烈之火。

焙燒爐 製氯化氫之反應爐, 通常可分為開式焙燒爐帶膛爐或閉式焙燒爐, 及孟亨爐或機械

爐三種。

開式焙燒爐 (Open Roaster) 如圖五十六, 包括生鐵盤 A, 及倒焰爐 C, 食鹽及硫酸 (60°Be) 加入生鐵盤 A 中, 即在其下 E 處生火加熱, 第一反應即在 A 中完成, 所成之氯化氫自陶土管 B 引出。然後將酸性硫酸鈉及未轉變之食鹽自 G 門劃至倒焰爐 C, 有自 D 處發生之火焰掃過, 使第二反應得以進行; 火氣及氯化氫混合體由 F 管通出; 再行冷卻吸收。自 F 所得之氣體, HCl 成分極薄, 故不能製成濃酸; 且火氣中常有烟灰灰塵等雜質, 時或有阻塞管伴之虞。

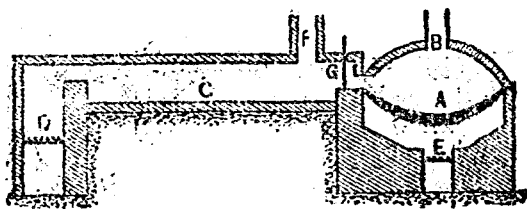
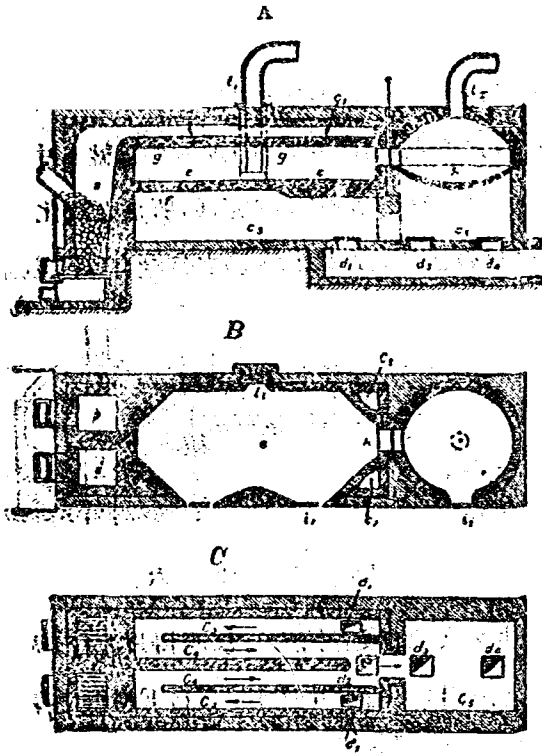


圖 五 十 六

有自 D 處發生之火焰掃過, 使第二反應得以進行; 火氣及氯化氫混合體由 F 管通出; 再行冷卻吸收。自 F 所得之氣體, HCl 成分極薄, 故不能製成濃酸; 且火氣中常有烟灰灰塵等雜質, 時或有阻塞管伴之虞。

閉式帶膛爐或閉式焙燒爐 (Muffle furnace or close roaster)。

此爐與前者相似, 惟在第二反應時, 火氣與蒸出之氯化氫相隔離, 故所出之濃氯化氫氣, 可製濃度較高之鹽酸。圖五十七 A 為一帶膛鹽餅爐之切面, 圖 B 為其爐膛之橫剖面, 圖 C 為其爐心之橫剖面。右方為一生鐵盤 h, 直徑約 3m, 深約 60 cm, 底厚 18.5cm, 砌入爐牆之內; 上面弧形之頂為耐酸磚砌成, 頂間有一氯化氫氣之出口 i_2 , 食鹽由 i_1 給入, 並有一鉛管輸硫酸至鹽堆中。



· 圖 五 十 七

道氯化氫氣發生遲緩時，即第一反應已將完成之兆，可提開閘門
 K，將h中之混合物割至左方爐膛，e中，再由工作門i，鋪散於膛
 內，時常翻騰攪碎，不使鹽餅溶化，爐膛為耐火磚，或耐火石製
 成，其周圍均有火氣，燒至熾熱，蒸出之氯化氫由管h通出；待
 氯化氫幾完全蒸出時，由工作門i，i，將鹽餅取出。a為燃燒煤
 或焦炭之爐心，火氣先經爐膛上通道C，（如圖A），由C₂（見圖
 B）向下流，循箭頭而經C₃，C₄，或一部再經盤底C₅，流入煙囪。

此種帶腔爐固可使氯化氫氣濃度增高，惟因構造關係，其致隙漏，有害公益，故常以空氣從 a 處爐底吹入，使火氣藉其壓力，將鹽酸氣可無漏出之虞，至於漏入腔內少量之火氣，於製造生鹽無若何之妨礙。

此爐所出之硫酸鈉常帶黃色，因在生鐵盤中，常有少許鐵質混入，如欲供製綉玻璃之用，須不含鐵質，則須用鉛盤以代鐵盤，鉛盤易於熔化，且價值較昂，鉛盤質地佳者，可連用一千次；鐵中須多含炭質，少量石墨及砂。照上述之帶腔爐，每次可出硫酸鈉 500 kg，每日可出十二次。

孟亨爐 (Mannheim furnace)，亦稱機械鹽餅爐，本為由精餅及食鹽製硫酸鈉及鹽酸之用，所出之氯化氫氣極濃，可達 30—33% (以體積計)。原爐為一生鐵扁圓之爐體，四圍以火氣燒熱之，腔內安置旋轉之爬爪，(可參看下列圖)；惟不能用硫酸及食鹽，因二者起第一反應後有膠結成塊之虞。近來已有直接用食鹽及硫酸之機械爐，構造大致與舊爐相同，惟稍加更張，如圖五十八，爐腔 B 為缸形兩成，四周均密不通風，其外有火氣以燒熱之，火氣循筒頭而至烟函 D，食鹽由 E 腔內通入，至 G，由散鹽劑給入爐腔內硫酸自 F 管通入。散鹽劑與攪拌器 M 相接，並隨之轉動，因此酸與鹽參加均勻，免去成塊之傾向。攪拌器有橫臂四條，每臂下有爬爪兩根，以下方齒輪 Z 轉動之，爬爪為生鐵製(生鐵在 700° 以下能抵抗鹽酸氣之銹蝕)。當其旋轉時腔內物體漸被向外推移，反應亦漸完成，硫酸鈉由 P 處卸

下，氯化氫氣由 s 管通出。此法可以繼續不絕，出品又極均勻；氯化氫之濃度可至 45—50%，易於吸收而成濃酸；且適用於代庚製氣法 (Deacon process)，但爐膛須不漏氣，否則設有火氣混入，易使代庚接觸劑中毒。

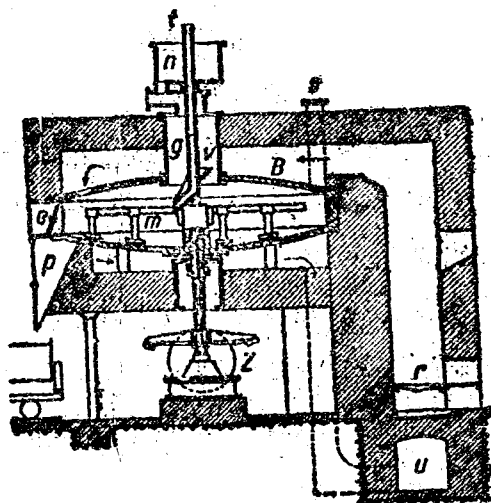


圖 五 十 八

開式焙燒爐之優點在可多產鹽餅，爐式簡單，修理費亦較少；惟氯化氫氣太淡，吸收設備自必較昂，濃鹽酸亦不易製成。帶膛爐所出之氯化氫氣成分較高，吸收設備較簡，可製濃酸，同時硫酸之消耗亦少；惟爐身易於損壞，時有氯化氫漏出之虞。凡人工焙燒爐（開式及帶膛爐）使用時，當反應開始後，氯化氫發生最速，成分亦最高，迨後即漸漸

遲緩，氯化氫在氣體中之濃度亦減；此種不均勻之氣流及成分，吸收時每感困難。在機械爐（如孟亨爐）則不然，氣體之發生極均勻一致，容量較大，人工亦省，故遠較前二者為優。

（二）哈洛二氏法（Hargreaves and Robinson process）此法不用硫酸，而直接以二氧化硫，空氣及蒸汽作用於食鹽而成。

反應 當二氧化硫，蒸汽及空氣在 500°C 左右與食鹽相遇時，即起下列反應：



此反應須有過量氣體之存在及經長時間之接觸始可完成，故最好應用向流原理（Counter current principle），使新鮮氣體（含多量之 SO_2 ，空氣及蒸汽）先與已有一部化為 Na_2SO_4 之食鹽相接觸，再使此氣與新鮮食鹽化合，則一面所出者，純為 Na_2SO_4 ，同時氣體中 SO_2 幾已耗盡， HCl 成分亦可較高。

哈洛二氏法中所用之氣體成分，由實驗之結果，最佳者須含 SO_2 6—8%。蒸汽之給入，通常均在黃鐵礦燃燒爐內舉行。

按反應開始於 400°C 間，惟轉化速度太緩，故常使在 $500 - 550^{\circ}\text{C}$ 之間，然不得達鹽之熔點；食鹽之熔點為 772°C ，硫酸鈉之熔點為 860°C ，二者之混合熔點為 600°C ，故通常因欲避免熔化之危險，溫度每不使超過 600°C 。哈洛二氏法之反應為放熱作用，理論上祇須先以外熱使達反應溫度，迨反應開始後，所發生之熱能，似可維持適當溫度，繼續進行，惟實際上因輻射損失及氣體帶走之熱量過鉅，有時外熱常須繼續供給。

原料：食鹽之用於此法者，須為沸騰時結出之細鹽，如用巖鹽，須先研成細末，則反應易於完成；同時鹽中如加入少許之氧化鐵，氯化鐵，氯化錳等，亦有相當之接觸作用。食鹽須製成疏鬆之塊，使氣體易於通過，否則出品必不均勻，仍有大部之 NaCl 未經轉化為 Na_2SO_4 。

二氧化硫大部均由黃鐵礦燃燒而得，爐之構造大致與製硫酸者相似，惟在爐中有蒸汽管通入蒸汽。

反應器 為生鐵製成之大桶，通常為十個，分排兩行，入桶

常在工作，餘二桶常在裝卸中。每桶之直徑約 5.5 m，高約 3.7 m，約可出 50 噸之鹽餅，每次須三星期始可完成。食鹽先以水使之潮潤，烘成大塊疏鬆之鹽餅，塞入爐內。二氧化硫，空氣及蒸汽之混合體由燃燒爐傳來，先通過將完成之反應桶，再依次通過其餘六桶，最後 SO₂ 將耗盡之氣體，通過新裝食鹽之桶。各桶常維持至 500°C 左右，中間各桶因反應發生之熱，足至適當溫度，兩端之桶，尚須外加熱量，故各桶均備有加熱夾套及爐篦；由末桶通出之氣體，實際上須有少許 SO₂ 存在（約 2%），否則，氯氣與 HCl 化合出氯氣銹蝕鐵桶，氯化氫約有 7%（以絕積計）由一陶器運風機送至吸收器。

（三）綜合法 氯氣本由鹽酸製成，迨電解法盛行以來，氯氣供過於求，需最純潔之鹽酸時，氯氣亦可用以作鹽酸，取氯氫二氣直接化合而成，名綜合法。按氯氫二氣在黑暗中及常壓之下或絕對乾燥時，不能化合；在擴散日光中，則能漸漸化合；在強光中，反應極速，發熱極多，^①易致爆炸。

工業上因欲避免化合時爆炸之危險，各廠家均規劃一定之情況或利用接觸劑，使二氣繼續燃燒。如用接觸劑（若木炭等物），以潮濕之氯氫混

① $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \rightarrow HCl + (22,000 + 0.9t)$

合氣($H_2 : Cl_2 = 50 : 35$)在 $340^\circ C$ 間通過木炭, 化成之氯化氫再以水吸收之。如不用接觸劑, 則氫氣二氣分別由二管通至化合室, 此室常為 Y 形, 氫氣二氣各由一枝管通入, 即行燃燒, 發生火焰所成之氯化氫由第三管通至石英冷却管。此項反應每有多用過量之氫氣, 目的在減低氣體及燃燒室之溫度。

由此法製成之氯化氫, 純度較大, 雜質極少, 不含砷質, 易於吸收而成濃鹽酸。

氯化氫之吸收 最初製鹽餅時, 氯化氫任意放入空中, 迨後因法律限制, 強迫吸收; 至鹽用途漸廣, 又變為必需收復之產物。

原理 氯化氫吸收之原理, 不過為溶解作用, 本極簡單, 然欲達到完全吸收, 製成最濃鹽酸, 及需用最省設備之三條件, 不得不善為之謀。困難之點為氯化氫氣成分之不定, 氣體溫度之變化, 氣體及液體之腐蝕作用, 以及吸收時發生之熱量; 凡此種種, 皆足以影響出品之成分及純度, 且於吸收時亦不易控制。

氯化氫之成分愈高，則溶解度亦愈高，而可得較濃之鹽酸；吸收時溫度愈低，則溶解度愈高；茲以圖表示之：五十九圖中所指之鹽酸濃度為最高

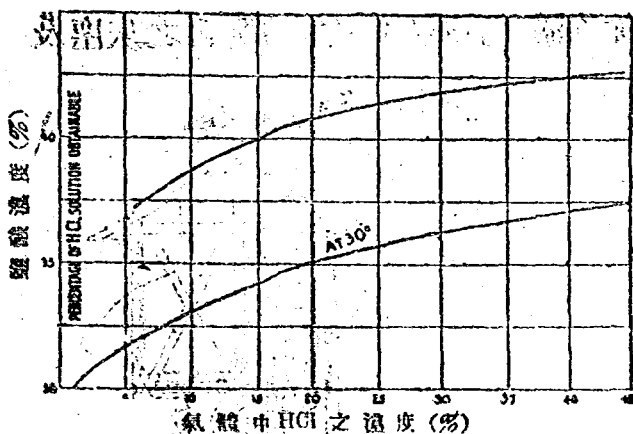


圖 五 十。 九

(平衡時)數值，實際上能達到者均較此數為低。氯化氫氣之成分因燃燒爐而定，吸收時無從更變，吸收之溫度，一則由於氣體本來溫度之高低，二則由於吸收時發生之溶解熱。應用向流原理，使最濃氣體與最濃之酸接觸，而得濃度最高之出品；同時使最淡之氣體與清水相接觸，而得吸收最完全之結果，再利用冷却器以發散熱量，而得最高效率之吸收。

吸收氯化氫最普通之佈置爲 Schaffner 法 Aussig 廠首先用之。當鹽酸氣由焙燒爐通出後，先經耐火土製之冷却管至一沙磚塔，塔中注水少許，徐徐滴下，以洗滌氣體中所含之灰塵及硫酸，同

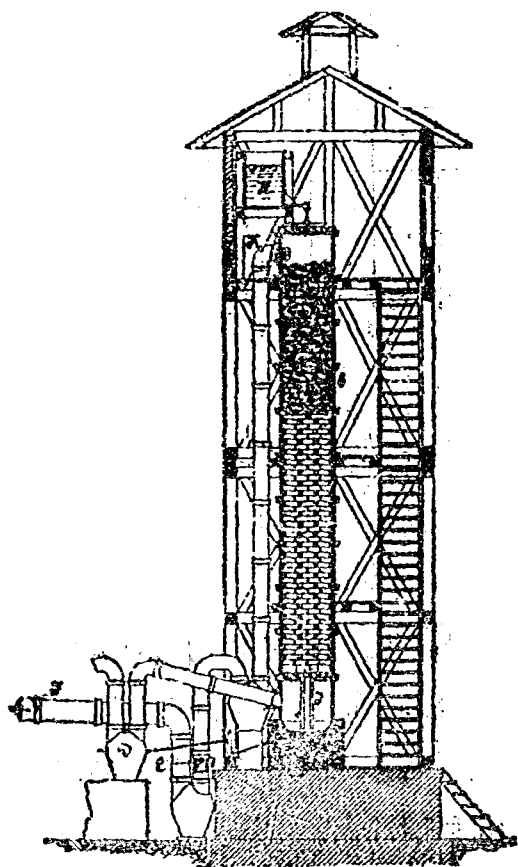
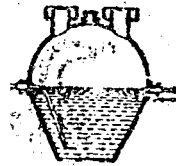


圖 六 十

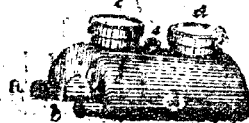
時亦有冷却作用，隨後始通至吸收罈（串連四五十個），由最末之罈通出之氣體再入吸收塔之下部（見第六十圖）塔巔以清水向下頻頻注淋，以吸收最後之HCl。塔中下流之稀酸，再入吸收罈D，串連之酸罈向前傾斜，故酸液得因重力漸漸由最後一罈流至第一罈。每一帶膛爐或開式焙燒爐，常用吸收器兩組，一組以吸收成分較高之酸盤氣體，一組以吸收成分較低之爐膛氣體。

冷却管 如無液體凝結時生鐵可用作冷却管，室 100°C 以下，即須用陶器。

(1) 瓦氏吸收罈 (Woulfe's bottle) 如圖六十一，弱酸由右方之小管流入，強酸由底間之管向左通出，氯化氫氣由上方左邊之口通入，右邊之口通出，此罈高約一公尺，通常用四五十個以上，串連一起，二者之間，以倒置之U形磁管，啣接上方之口，以便氣體之通過及冷却。再以橡皮塞及玻管連結兩罈間之酸道。



圖六十一



圖六十二

(2) 梭氏吸收器 (Cellarius tourilles) 如圖六十二，此器較前者為佳，因氣體與

液體之接觸面積較大；氣體從 a 流入自 b 流出，液體由 c 流入，由 d 流出。

(3) 吸收塔 亦以缸礎製成（見六十），約分十段，每段為高 50 吋，直徑約 36 吋之圓筒，積成塔，二段間有陶製之板分隔之，其中填充以焦炭；亦有以石或耐酸磚為填充物者，清水由頂上灌注而下，稀鹽酸氣由下而上，發氣由 F 送出之前，可自 I 處取樣分析。

用吸收罐凝結鹽酸，雖極普遍，然近來翟倫 (V. Zieren) 吸收塔，更為便利占據之地位亦小；圖六十三示其側形，圖六十四為其平面形。內包含一洗滌塔 A，過濾器 B, B₂，通風機 C，吸收塔 D₁, D₂, D₃, D₄，冷却器 E₁, E₂, E₃, E₄，及輸酸器 1, 2,

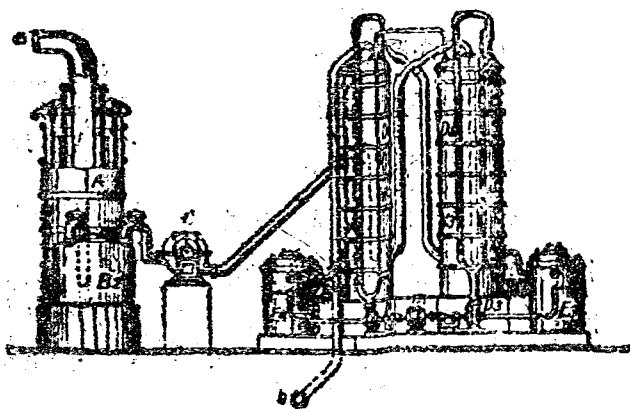


圖 六 十 三

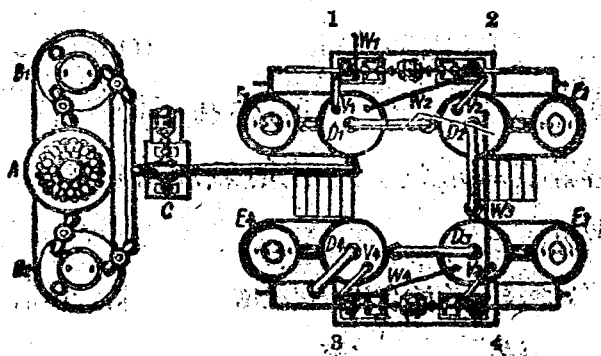


圖 六 十 四

3, 4, 等。從鹽餅爐流出之氣體由 a 管入洗滌塔 A, 再經過濾器 B, B₁, 以除去塵埃, 硫酸砷質等, 由運風機迫氣體經過 D₁, D₂, D₃, D₄ 等四塔, 廢氣由管通至烟囪 b。塔之構造與上述者相似, 高約 5 m., 內以拉氏環 (Raschig's Ring) 為填充物。清水由第四塔給入, 淋下之稀酸, 經冷却器 E, 後再由輸酸器運送至 V₁ 管而入原塔, 循環若干次後, 經 W₁ 管入第三塔之頂, 與第四塔同一處置, 由此再經第二第一塔, 鹽酸漸漸濃厚, 從第一塔之 W 放出已成之濃酸。此法不獨占地甚少, 且適用於成分不定之鹽酸氣, 亦可製成 22° Bé 之純酸。

鹽酸及氯化氫氣之輸送 鹽酸之輸送常以缸

磁製之唧筒，酸蛋，或用腹膜唧筒(Membrane pump)，以氣舉器升舉酸液至塔頂，亦甚普通。出售時，以缸磁器盛酸為最佳，氯化氫氣以缸磁運風機輸送最為習見。

鹽酸之精煉 除綜合法可出純潔之鹽酸外，其餘各法所出之酸，皆含砷，鐵，氯，二氧化硫，及硫酸等；硫酸可加氯化鋇；砷質可通硫化錫或二氯化錫以沉澱之；然後在陶器塔中蒸溜，再用水吸收之。

葛氏鹽 (Glauber's salt) 及硫酸鈉之精製 葛氏鹽廣用於染色及印花工業，係以鹽餅精煉而得。通常由焙燒爐及哈洛二氏法所出之鹽餅，含有未經變化硫酸約 1%，NaCl 0.3—0.5%，Fe 0.1%；製葛氏鹽及用於玻璃工業者，硫酸及鐵質均須除去（製白玻璃者，Fe 不得過 0.01—0.02%），最常用之法，先將鹽餅溶入水中成濃溶液，加入碱或石灰與漂白粉，以中和硫酸及沉澱鐵鋁化合物，澄清後，即通入結晶器，使漸漸冷卻，自行結晶，而成葛氏鹽($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)。

第七章 食鹽

食鹽之化學成分爲氯化鈉，通常由蒸發食鹽溶液而得，供食用及保存食物，又爲鈉化物工業之原料，如鹼，硫酸鈉，燒鹼，顏料等。

食鹽因產地不同，有種種名稱。其由海水蒸發而得者，曰海鹽，沿海各地均產之。其產於陸上成結晶者名礦鹽，如奧國之克拉科，德之司達弗，美之 Michigan 及 Louisiana 等處，其由池水蒸發而得者，名池鹽，如青海河套一帶均產之。其由鑿井取滷製得者，名井鹽，以四川雲南貴州諸地爲最富。其由刮取鹼土淋滷製成者名硝鹽，以黃河兩岸出產爲最多。

海水中含鹽約 3%，舊法製鹽，隨鹽滷之來源，分爲三法；引潮法，卽引海水入鹽灘，借日光蒸發使其結晶。法最簡單，沿海一帶均用之。海濱曬鹽之區名鹽灘。先築溝以引取海水，溝旁築曬鹽

池若干，高低不等，故分為若干層。先以風車將溝中海水送至最高之一層，逐層前流，同時蒸發，至最低之一層，濃度至 26°Be 即完全結晶。鹽由灘取出後，於一定地點，聚積成堆名鹽坨。刮土法。當天象晴明時，灘中常有白色結晶之鹽（或於海水不及之處因地中水份蒸發而鹽聚積於地面），將其刮聚於一處傾入坑中，坑底有竹片或木架，上鋪有草或植物桿等物不使鹽土下漏，取海水淋之，製成鹽滷，以備煎熬。淋灰法。煎熬鹽水時，收存竈灰，於初冬取海水浸之，鹽存灰中，待來春傾灰於坑，取水淋之以製鹽滷，再經煎熬而成鹽。

鹽之成分隨產地及製法而異。蘆鹽及潞鹽之成分如下：

	蘆鹽(塘沽產海鹽)	潞鹽(河東產池鹽)
NaCl	88.73	92.97
MgSO ₄	0.61	2.69
MgCl ₂	1.21	—
CaSO ₄	0.41	微量
Na ₂ SO ₄	—	1.88

不溶解物	0.82	0.45
水分	7.24	1.97

舊法製鹽因手續簡略，往往鹽中摻有雜質（如鎂鹽，泥土）甚多，故有精鹽之製造。法先將鹽溶解水中，待泥下沉，即行蒸發，使鹽結晶析出，其他雜質，留於母液中。如鎂鹽豐富時，可供製碳酸鎂之用。蒸發器之裝置，有若北方之坑，因以火直接燒之，取其效率高而蒸發及傳熱面積均大。若用多效蒸發器於真空中蒸發尤佳，但設備費較昂，非一般小廠力之所及，且蒸發前鹽水必先經處理除去 CaSO_4 、 MgSO_4 等物，以免結成鍋鏽至妨礙傳熱效率。至於洗鹽法，係以飽和鹽水洗滌粗鹽，則雜質（鎂鹽等）溶解，沉澱雜質後，又可用以洗滌其他粗鹽。

歐美海濱曝曬法與我國相差無幾。如法國 Girand 地方之大鹽灘，每年於春季，引進海水，先自 8.5° 蒸發至 25°Be ，離飽合濃度不遠。泥土，碳酸鈣，及少許石膏析出。再使濃至 27°Be ，含氯化鈉 95—97% 之鹽結晶。若太濃至 32°Be ，不潔之食鹽析出。設天氣晴朗，每平方公尺 (sq. m.) 於 40 天內，能出鹽 55—70 kg. 露天堆積之，借雨水洗淨其中鎂鹽之一部。井

水中之鹽溶液，濃度不一。如在 16°Bé 以下者，須先行蒸濃。德國法，使鹽水由堆積之樹枝上滴下，不但水分蒸發，且石膏及碳酸鹽等析出，黏於樹枝上。堅硬如石。飽合之後，再於鐵板製之蒸發淺鍋中結晶。

按蒸發溫度之高底，可得細鹽或粗鹽。細鹽於沸點析出。粗鹽於 60°C 以下結晶。設滷水中含 MgCl_2 高者，粗鹽結晶困難。設加入少許白礬 $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 或硫酸錳為結晶之助成劑，可得大粒結晶。

按長蘆曬鹽之經驗老灘出鹽之成分高，鹽粒亦大。河東區產鹽以粒大著，其曬鹽，均於歷年聚積之“硝板”（芒硝）上舉行。故鹽灘上面所沉澱之物體，與結晶之大小有密切關係。再與上述結晶助成劑之成分相比較，硫酸根之存在，似有助鹽結晶之功效，至於是否如此，尚須加以研究。

食鹽既為日用所必需，而出產地或又有一定，非如其他飲食物品隨地可產。故各國均利用其特殊情形，由鹽中籌行政經費，由來已久，中國鹽法，起於管子，歐美鹽法則來自羅馬。現時我國鹽政分全國為長蘆，東三省，山東，晉北，口北，河南，揚州，松江，兩浙，淮北，川南，川北，福建，廣東，雲南，甘肅，新疆，寧夏，等區，所以便於徵催及限制運銷之界域。鹽稅素為政府收入之大宗，民國以來，歷年產鹽約四千萬擔，鹽稅收一萬萬圓左右。二十二、三兩年度概算鹽稅佔百分之二十五弱，除關稅（佔百分之五十左右）外，以此為最大，故鹽政亦為國中之主要財

政問題，然其制度猶未能適合於現代工業之趨勢，即以變性鹽一節觀之，工業上使用之處甚多，而當局尙未正式實行，其他如正稅附捐，名目繁多，有加無已。如長蘆區曝鹽每擔用費不過數角，^①而至距塘沾不足百里之天津，每擔結價竟達十餘圓，此亦關心用鹽工業者所應注意之問題。

^① 其低者每擔成本不過二角。

第八章 鹼

鹼爲工業中主要產物之一，多用於他種製造，若玻璃，肥皂，製紙，人造絲，紡織，煤油提煉等工業。

當十八世紀前歐洲鹼之來源，均得自海草灰及木灰。中國舊法，亦係以植物灰濾取鹼質，爲洗滌之用。迨十八世紀末葉，紡織工業發達，鹼之需要益大，天然鹼及由草灰濾取者不足供其所求；經法國科學會(French Academy of Science)之提倡，遂有拉氏(Leblanc)發明拉勃蘭製鹼法(Leblanc process)不幸彼時法國政變，J. Muspratt 於 1823 年乘英國取消重鹽稅之機，在英利用此法製鹼，於是英國始有大規模化學工業。自 1825 - 1890 年拉氏法獨佔人造鹼之地位。十九世紀末葉蘇氏(Solvay)證實氨氣製鹼法之成功，原料較廉，(價跌至前值三分之一)，而出品較純，拉氏鹼之產量日

漸低落矣。惟因其副產品氯化氫，再以製漂白粉，以補償損耗，尚可稍延殘喘；迨電解食鹽法入世以來，氯氣及氫氧化鈉均可直接產出，拉氏法再受打擊，日就淘汰，至於氨氣法及電解法，二者猶可並行不悖，蓋電解法因有副產物氯氣及漂白粉之故，鹼價較低，但其副產物之用途，現時尚遠不及鹼之需要；故電解法之勃興，對於氨氣法之發展，尚無多大影響。

茲舉世界鹼粉產量年額，分拉氏法及氨氣法，以示二法之遞代：

鹼粉世界年產(公噸)

紀年	由拉氏法製出之鹼	由氨氣法製出之鹼	總額
1850	150,000	無	150,000
1863	300,000	無	300,000
1865	374,000	300	375,000
1870	447,000	2,600	450,000
1875	495,000	30,000	525,000
1880	545,000	186,000	681,000
	390,000	633,000	1,023,000
1900	200,000	1,300,000	1,500,000

1905	150,000	1,750,000	1,900,000
1913	50,000	2,800,000	2,850,000
1916	少量	3,000,000	3,000,000
1923	無	3,500,000	3,500,000
1927	無	4,100,000	4,100,000
1932	無	5,500,000	5,500,000

各國鹼粉之產額

1. 美, 1931 2,024,000 短噸
2. 英, (包括碳酸鈉, 苛性鈉, 及酸性碳酸鈉) 1931 1,100,000 長噸
3. 德, (鹼粉及苛性鹼) 1931 720,000 公噸
4. 法, 1929 559,000 公噸
5. 俄, 1930 857,000 公噸
6. 意, 1931 278,000 公噸

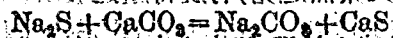
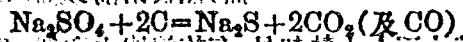
鹼除人造及灰渣所得者外, 尚有礦物性之天然鹼, 大抵係含鹼岩石經風化而成; 因雨澤稀少, 積聚而成鹼湖。世界有名之鹼湖, 當推英屬東非洲之麥加地湖 (Magadi) 及美國加州之渥文湖 (Owen), 他如埃及之沙漠中及墨西哥之亞拉克斯 (Araxes) 等處, 亦頗著名。中國鹼湖以黃河套及遼寧洮昌道為最要。河套有大鹼湖二十處, 鹽湖五處, 就中以漠蓋旗鹼淖 (現年出二萬擔), 察罕淖 (估計含量四千餘萬擔), 巴彥淖 (現年出三萬擔) 三處為最大, 惟採取方法至拙; 先用鑿擊破鹼層, 拾取碎塊, 運銷

內地，通名口鹼；其碳酸鈉之成分自 50—77，漂鹼成分自 16—48 不等，其餘有 Na_2SO_4 、 NaCl 等。遼寧沈昌道，有大布薛碱泡，及玻璃碱甸子兩處。

鹼之製造

拉氏法(Leblanc process) 此法雖因空氣製鹼法及電解法排擠而廢棄，然其在化學工業史上之地位，將永傳不朽。此法不獨為現代化學工業之先進，且其中使用之各種步驟及器械皆為現代化學工程所取法，其副產品之利，尤能充分表現化學工業之連鎖性，故雖為陳跡，猶足一述。

原理 拉氏法之第一步為熔合硫酸鈉，石灰石或白堊，及煤末三者，當熔合時發生下列反應：

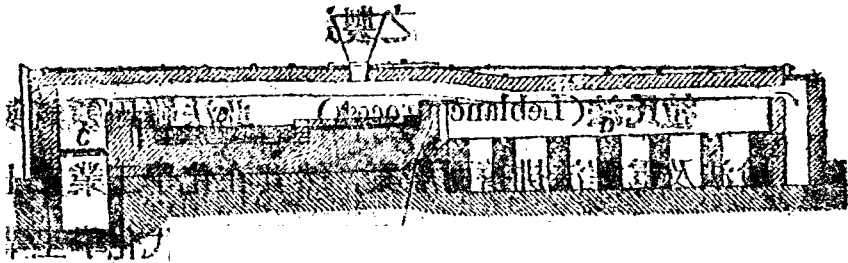


第二步即將上列反應所生之產物分開，因 CaS 不甚溶解於水，故 Na_2CO_3 可以滌淋法 (Leaching process) 提出之，稀薄之溶液再經加入碳酸氣，蒸濃，烘乾諸程序，即成鹼末。

製造程序 拉氏法製造程序，可分下列諸部手續：

熔合處理(Melting process) 係將硫酸鈉，碳酸鈣(石灰石或白堊)，及煤末在爐中熔和；三者之比為 $100(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 90-120$

(CaCO₃) : 40-80(磅), 均以質地純良者為適宜。圖六十五為一舊式之煨燒爐, 內分兩室, 原料由漏斗裝入 A 室以預熱之, 然後以齒耙送入溫度較高之 B 室, 由 C 爐之火氣, 將 B 室混合物熱至鮮紅色; 先成稀薄流體, 漸成糊狀, 二氧化碳亦即急速發生; 迨



反應將完, 可見表面有綠色之氧化鐵, 此期產物稱為“黑灰”, 如時間過久, 一部即成 Na₂O, 復與 CaS 化合而返為 Na₂S 及 Na₂S₂; 且“黑灰”變為堅硬無孔, 不易澆淋, C 處燃燒後之火氣經混合室 B, 及預熱室 A 後, 再經鹼液蒸器 D 之上方以利用其廢熱, 然後循箭頭而入煙囪。

為減少工人太熱起見, 有旋轉爐之發明, 容量既大, 效率又高, 為現今旋轉爐之始祖, 圖六十六為一旋轉黑灰爐; 直徑 10-15 呎長 15-20 呎; 以鍋爐板製成, 內砌以火磚或火泥。

此種“黑灰”約可容硫磺二噸, 碎石灰五二噸及煤末一噸, 常需熱線之

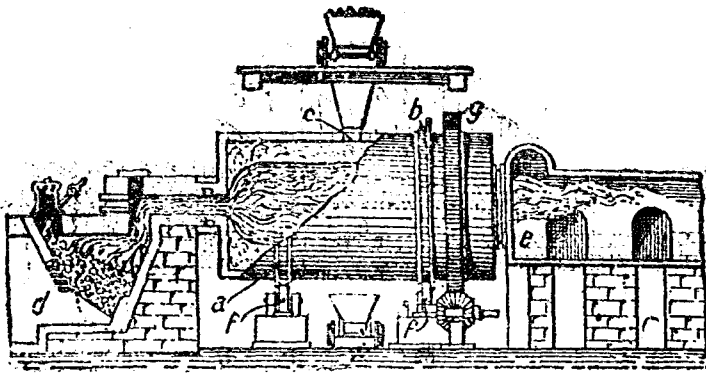


圖 六 十 六

工人管理之，當見一氧化碳之黃綠色長焰時，即可停止轉動，停止時c口應正對下方之小鐵車，卸出溶化之“黑灰”；然後再可重裝原料。

滌淋處理(Leaching process) 由“黑灰爐”卸出之產物，含碳酸鈉 89—45%，硫化鈣 27—31%，氧化鈣 9—11%，煤末尚有 5—6%，及少量未變之硫酸鈉及食鹽。Na₂CO₃ 即以水滌淋法提出之。

尚氏(Shank)滌淋法，如圖六十七，例用向流提取法：A, B, C, D, 為鐵槽；各槽均有水管E及蒸氣管F吹入蒸氣使維持 50°C 以助溶解。每槽均有G管以卸出槽內液，及溢流管 F'H。槽底有篩狀之有孔板。

當工作時，將碎“黑灰塊”置各槽之有孔底板上，惟其一在裝卸中(設此時為D)；設此時A槽內之“黑灰”Na₂CO₃ 已將滌淨，

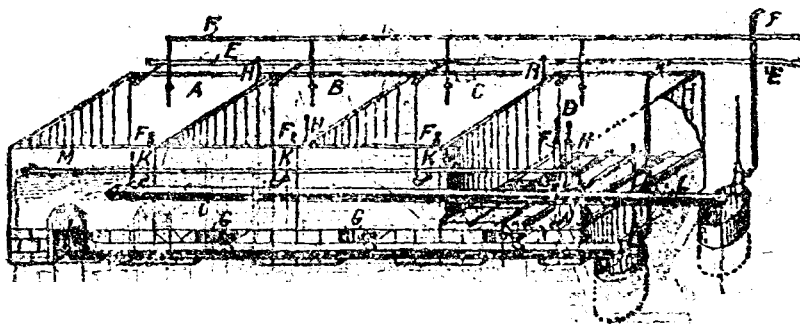


圖 二 六 十 七

清水即由此槽加入，溶解 Na_2CO_3 ，排出較重之溶液，自溢流管 H 至第二槽 B，此槽含未濾去之 Na_2CO_3 較 A 為多，再溶解若干之鹼，如此則每經一槽，溶液即亦愈濃；直至最後一槽 C（新置“黑灰”者），關閉 H 管，飽和溶液由 F 管流入長槽 L 適至蒸發器。迨 D 裝入新“黑灰”後，A 槽即預備卸出剩餘之廢滓，如此則 B 成第一槽，而 D 為最後槽；飽和溶液即由 D 槽通出，如此循環裝卸瀝淋使整個處理利用斷續對流原理。

瀝淋後之廢滓含硫化鈣煤末及碳酸鈣混合物，淋液為綠色，除 Na_2CO_3 及 NaOH 後，尚含少量之 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 Na_2S 等。

製碳酸鈉法 由“黑灰”瀝淋所得之液，尚含多量之 NaOH ，故以之製碳酸鈉時，需通入 CO_2 ，使完全變成 Na_2CO_3 。法將瀝液自鐵塔下淋，使與上升之 CO_2 及空氣相遇，吸收 CO_2 （ CO_2 及空氣來自石灰窯或“黑灰爐”）。塔中反應除氫氧化鈉吸收二氧化碳而成碳酸鈉外， Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等亦沈澱而出，同時 Na_2S 為熱氣中所含之空氣氧化而成 Na_2SO_4 。

經二氧化碳處理之鹼液即可用濾壓器過濾，再行蒸發，蒸發係利用“黑灰爐”通出之熱氣如前圖所示。

圖六十八為一熟知之代氏蒸發器 (Tholen pan) 係一半圓筒形之槽，砌入磚架，下方為“黑灰爐”氣之通道，槽上一橫軸 WW，連結之二平行軸 AA 及 BB；後者懸掛楔狀刮板 M，多個。

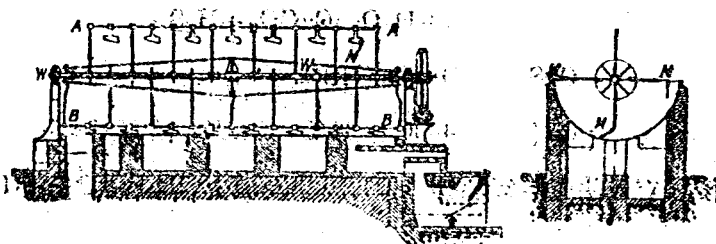


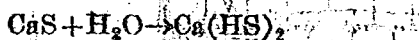
圖 六 十 八

當二軸 AA, BB 隨中軸 WW 旋轉時，刮板常向下垂，刮過槽底，如有碳酸鈉晶體析出時，即由刮板推出液外槽旁，鏟去烘乾即成鹼粉，純度為 98—99%。

製燒鹼法 先將濾液沖淡至 13°Bé，放入半球形之鐵鍋中，加生石灰，通以蒸汽，熱至沸點，並以壓縮空氣攪動，且氧化 Na_2S 成 Na_2SO_4 。迨經相當時間，停止攪盪， CaCO_3 及鐵鹽等下沉鍋底，清液引出，經二效真空蒸發至 40°Bé， NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 等下沉析出，如欲製固體鹼，可以直接火焰在半球形生鐵鍋中蒸發，最後溫度為 400—500°C。

廢滓之處置 “黑灰”經水滌滌後餘剩之廢滓，大部為 CaS

及少許未變之煤， CaCO_3 ， CaO 等；英文稱為 Tank Waste 或 Alkato Waste；在空氣中漸漸放出 H_2S 氣，甚為有害，故其處理至為困難。嗣後廢滓經克二氏法 (Chance-Clavis process) 處理，以收復硫質。先用克氏法——通 CO_2 入 CaS 與水之混合體，發生 H_2S 氣：



然後以克氏法使空氣燃燒 H_2S 成水及硫質 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ ；或以製硫硫鹽酸 (Thiosulphate)。

克氏爐見圖六十九，係一直徑 10 m. 高 5 m. 鐵桶。爐篦上堆積小塊之鋁礬石，(Bauxite) 為接觸劑。 $(\text{Al}_2\text{O}_3$ 較 Fe_2O_3 為佳) 當燃燒時，氣體由 c 輸入，溫度約 500° ，下部有 150° 。凝結之硫磺由 d 流出。其未凝結者，流入凝縮箱中成硫粉，僅剩少許 H_2S 及 SO_2 。設工作適宜時，亦能化合成 $\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ 。

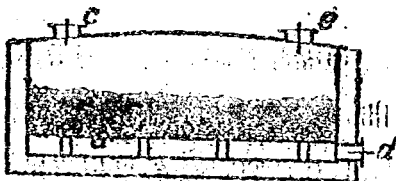
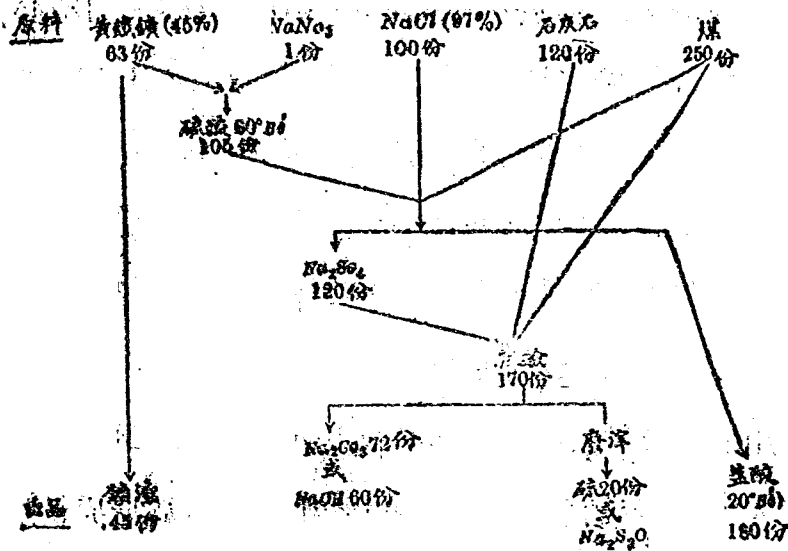


圖 六 十 九

拉氏法既略如上述，茲更列表以示其原料及出品之關係：



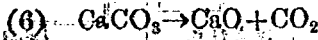
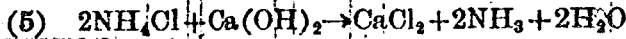
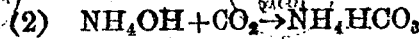
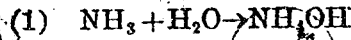
氨氣製鹼法

氨氣法之理論，發軔於十九世紀初葉，惟其工業製造，久未成功；迨 1861 年比人蘇氏 (Solvay) 始設計一氨氣製鹼廠，1866 年每日可出鹼一噸半，以證實此法之成功，而化學工業又開一新紀元。由是此法日漸發展，代拉氏製鹼法之地位。

按蘇氏在古耶 (Couillet) 試驗成功後 (1866)，

隨設較大之廠於法之達而波 (Dombasle) (1874), 德之倍倫堡 (Bernburg) (1883), 俄之比列尼基 (Beresnik) (1883), 美之席銳求斯 (Syracuse) (1884), 奧之平湖 (Elbensee) (1885) 等處, 且在 1872 年允許英人蒙氏 (Ludwig Mond) 及卜氏 (John Thomson Brunner) 設廠於英倫。五十年來日盛一日亞洲用鹼十九均由卜內門公司 (Brunner and Mond) 輸入, 其溫寧頓 (Winnington) 之廠 (1874) 爲世界最大者, 年出 200,000 噸, 近復聯合 United Alkali Co., 及其他若干新廠, 組織爲帝國化學公司 “Imperial Chemical Industries, Ltd.” 資本七千五百萬鎊, 歐戰以後, 美國製鹼業突增, 凌駕英國而上之, 總共世界工廠不下五十餘所, 年產四百餘萬噸。我國僅有塘沽永利一廠, 年產不過四五萬噸, 尙不足全國銷費 (約十萬噸) 之半數。

氮氣製鹼法之基本理論 氮氣製鹼應用之反應至爲簡單, 可以下列諸式表示之:



製造時先將氨氣通入飽和之食鹽水中，溶解而成氨食鹽水，然後再通入二氧化碳氣，使成 NH_4HCO_3 ，同時即與食鹽化合而發生 NaHCO_3 沉澱(如公式(3))，過濾之 NaHCO_3 經煅燒而成 Na_2CO_3 ，母液中之 NH_4Cl 必經收復貴重之氨氣處理，法先加石灰漿於母液而蒸溜之，驅出之氨氣冷卻後，再使溶解於食鹽水，此外另有石灰窯以製造石灰及供給炭氣。

氨氣法之程序圖，氨氣製鹼之大概已如上

述，茲更以圖七十五表示之。

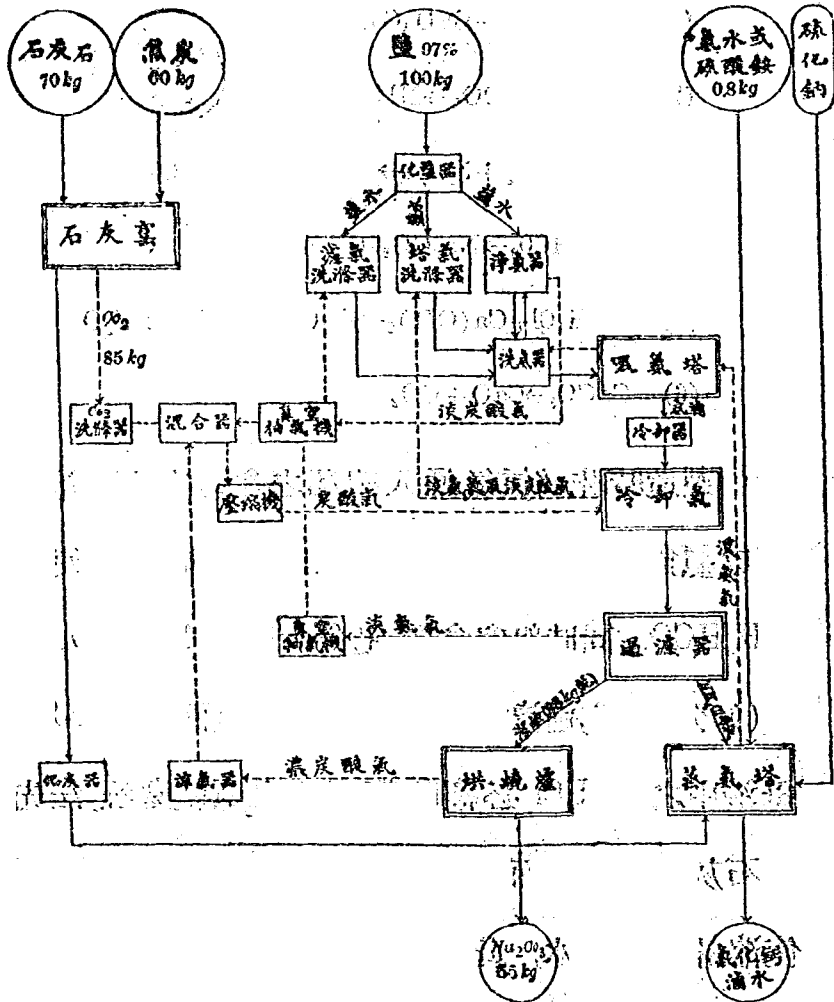


圖 七 十

(一) 溶解食鹽 製鹼必須先行預備飽和食鹽水。食鹽之來源大都為岩鹽，惟在中、法、日等國

亦有以海鹽為原料者。

岩鹽亦可分為兩類：一為天然鹽水(Nature Brine)，為地下水經岩鹽層而溶解之者，若英國之 Cheshire 州所產者，即為飽和鹽水；一為溶製鹽水(Artificial brine)，係以水溶解固體岩鹽而得，法以 6 或 8 吋之管，打入離地面 200—800 呎下之鹽層，管中再通入一 2 吋之小管，由小管壓入清水，溶化岩鹽，濃液由大管輸至地面，如圖七十一。

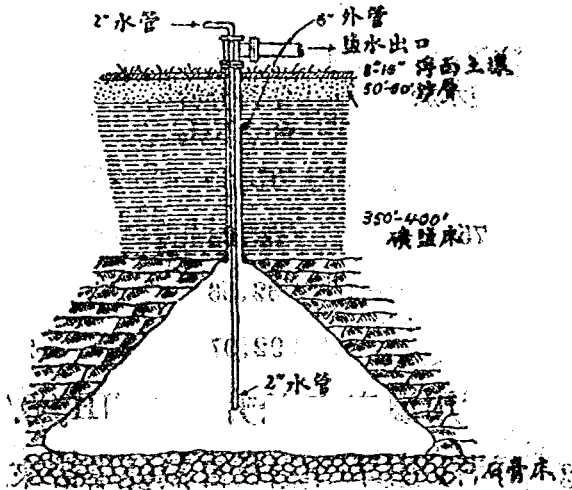


圖 71 岩鹽井

海鹽得自海水蒸發，隨潮汐來時，即築堤攔住鹽水，經日光蒸發後，漸行結晶，由人工將晶體鉅出，乾後，即成粗鹽，可為製鹼之用。亦有將日光熬濃而未結晶之鹽水由管輸至廠中，再溶入固體鹽使成飽和鹽水，澄清後亦可應用。

海鹽含雜質較岩鹽為多，惟結晶時能除去若干雜質，尤以鎂鹽為最，因此，以晶鹽為原料較熱濃之海水為佳。岩鹽之主要雜質為硫酸鈣，海鹽中除硫酸鈣外，尚含氯化鎂及硫酸鎂等，在製造步驟中即沉澱而出，結成硬片，阻塞管件，減低傳熱效率，故海鹽遠不若岩鹽之適宜。

(二)溶解氨氣 氨氣於 55° 至 60°C 之間，來自蒸氨塔，使鹽水飽和。鹽之溶解率，因氨氣降低見下表：

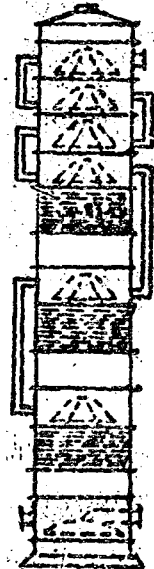
氯化鹽水於 20°C 之比重	每公升所 含之 NH_3	每公升所含 之 NaCl
1.186	16.38	303.46
1.175	30.06	294.05
1.147	62.56	273.01
1.124	92.97	257.60

普通所用濃度，每公升約含 NH_3 80.7g., NaCl 260 g. 再者，鹽水因氨及自蒸氨塔帶來之水汽溶解，不但體積增大，濃度降低，且發熱極多。若不設法將熱散放，足供鹽水溫度升高九十餘度之用。吸收器中之氯化鹽水，一方面必須冷卻，一方面溫度不得太低，如冷至 60° 以下，碳酸氨， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，酸性碳酸氨， NH_4HCO_3 ，即結晶析出，阻塞管路，為

工程上一嚴重問題，在 60° 以上氨鹽離解，沉澱較少。

通氨於鹽水中之另一作用為除去鹽水中之雜質。有若淨水時之加入石灰及炭酸鈉，以沉澱鈣，鎂，鐵等鹽類。舊法均加入石灰於鹽水中，使鎂沉澱，過量之石灰，可於加入含炭酸氣之氨氣時除去，新法雜質可直接於加氨時沉澱，可節省一部手續。

圖七十二為吸氨塔 全器分隔成層，每層均有氣體分配罩及液體溢流管。鹽水自洗氨器 (Absorber washer) 通至塔頂，由溢流逐漸下降，氨氣自蒸溜器經冷凝器通入塔底，漸漸上升，為鹽水所吸收，由吸氨塔頂通出之氣，尚含一部之氨氣，再通過洗氨器，由此通過之氣體，有時亦含少量之氨，故再經一淨氨器 (Weak absorber) 然後由抽氣機將剩餘之稀氨氣送至混合器 (見程序圖)。吸氨塔，洗氨器，淨氨器等均在常壓以下，故接連之處，必需緊湊，以免漏洩。

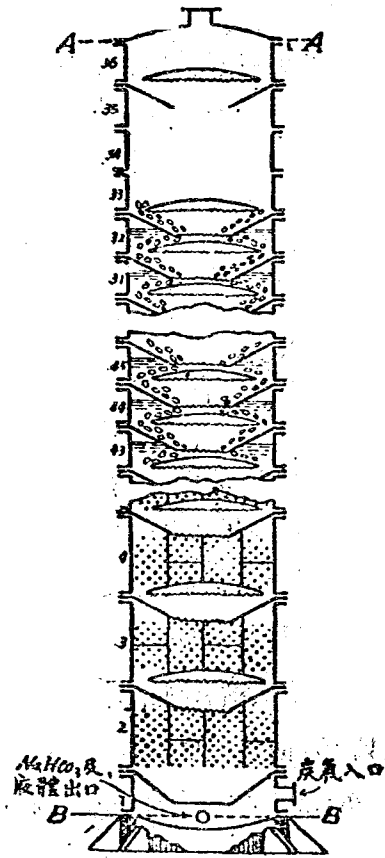


圖七十二

① 鹽水以唧筒輸至高處蓄液池，再行分配於各處；清鹽水先自蓄液池分至淨氨器，塔氣洗滌器，及濃氣洗滌器，再行會合迴經洗氨器。

(三) 氯化鹽水之碳酸化 (Carbonation of ammoniated brine) 澄清後之氯化鹽水為黃綠色之液體，有強烈之氨氣臭味，由離心機送至碳酸塔頂使吸收二氧化碳。

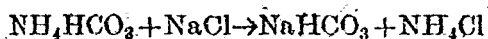
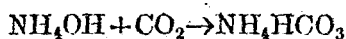
碳酸塔為極高之生鐵圓筒，如圖七十三，直徑 6 呎許，高 70—80 呎，自底至頂，分隔 30—40 層，每層有氣體分配板及液體溢流處，下部諸層並有水管 (W. B. Cogswell 最先設計) 冷卻之；氯化鹽水由上部下流 (頂蓋下三四層處)，二氧化碳自底部上升，酸性碳酸鈉之懸游體自底部通出，以管引至適當地點，(離底高 40 呎處)，再行過濾。碳酸氣 (自石灰窯及煨燒爐來者) 由壓氣機送入塔底，壓力為 32—36 磅；塔頂通出之廢氣約含二氧化碳，2—3% (體積計算)，再使通



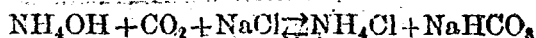
圖七十三

過一塔氣洗滌器 (Tower washer) 如圖七十四, 以清鹽水收復帶出之氨氣 (見程序圖)。

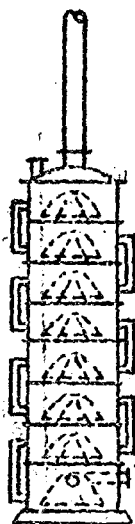
塔中之反應 當氨化鹽水吸收二氧化碳, 氫氧化鈉即變為酸性碳酸鈉, 再與 NaCl 化合而生 NaHCO_3 沉澱:



按第二式為離子反應, 作用至為迅速, 故二反應聯合速度之大小視第一反應之遲速為轉移, 如結合上列二式:



當氨化鹽水在碳酸塔中吸收二氧化碳時, 其歷經之化學反應, 得以圖七十五表示之, 在開始碳酸化時, 清液中之 CO_2 繼續增加至 x , NaHCO_3 即沉澱而出, 清液中之 CO_2 驟行低降; 鹽水中之游離氨先緩緩低落, 因一部為氣流所帶出至 x 時, 複分解開始 ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$), 游離氨即轉化為固定氨, 固定氨之急速增加, 亦自此



圖七十四

始。

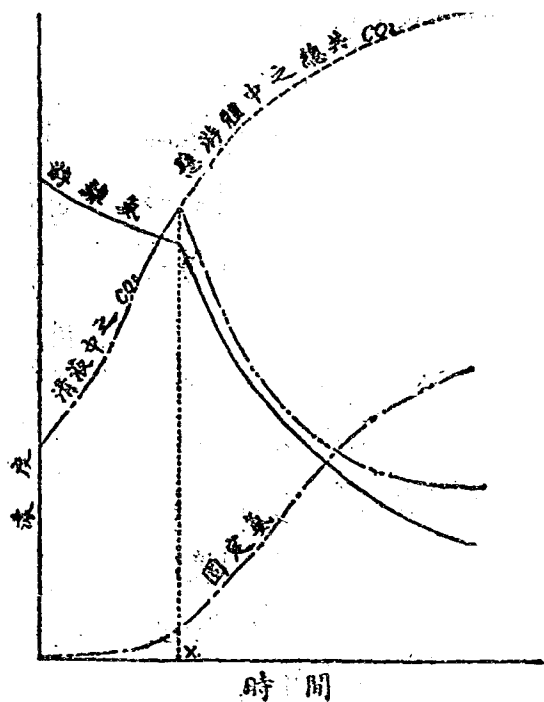


圖 七 十 五

照濃度定律觀之，如欲得最高之生產率，必需增加 NH_3 、 CO_2 及 NaCl 至最高濃度。同時平衡與溫度之關係至鉅，此反應且含結晶問題，故溫度之調節尤屬重要。茲就 NH_3 、 CO_2 、 NaCl 及溫度節制四點上分別討論如後：

(甲)氯化鈉之濃度： NaCl 之最高濃度為飽和

狀態，氨化時，所用者雖為飽和鹽水，惟氨氣帶有多量之蒸汽，且氨化後鹽水體積增加，故通入炭酸塔之鹽水僅為飽和量之 94% 左右。理論上似可再加固體食鹽於氨化鹽水，然工程上滋多困難，故 NaHCO_3 之生產率不能達理論焦點之一原因也。

(乙)炭酸氣 CO_2 之來源一為石灰窯，一為煨燒爐，前者含 CO_2 約 40—43%；後者含 90—95%，廠中常先混合二者，使成 53—65% 之氣，壓入塔底，亦有將濃氣自炭酸塔底通入，稀氣自塔之中部通入，如此則設備雖較混合法為繁，惟合對流原理，可得較佳之結果。

(丙)氨之濃度 氨氣極易溶解，故濃度增加亦較易；惟因溶解時發生大量之熱，故需要之冷卻面積亦大，然當氨化時有硬片結於冷卻管，效率亦必甚小。且氨氣之濃度過大，損失亦大，故氨之當量，通常不使大於氯化鈉 10% 以上。

(丁)溫度之調節 按反應式 $\text{NH}_3\text{HCO}_3 + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ 係一可逆反應，溫度略高，平衡即向左移，故氨氣法之成功，溫度之調節

亦為管理之一大樞紐。塔中之冷却裝置，通入之氯化鹽水及 CO_2 氣之溫度均與塔中溫度之分配直接相關。大概鹽水及 CO_2 通入時之溫度約在 $30-35^\circ\text{C}$ 之間，塔中溫度最高溫度為 $55-60^\circ\text{C}$ 約在距塔底三分之二處，漸下則漸降（以冷水管冷却之），至於混合液體取出之溫度，則愈低愈佳，惟事實上可達到之溫度罕能在 $21-22^\circ\text{C}$ 以下。

碳酸氣之工作狀況 當碳酸塔開始使用或工作中斷時，所出品體之品質較劣；迨塔中狀況恢復常態後，出品亦漸使人滿意。碳酸塔繼續使用四五日後，漸就堵塞，冷卻管滿積酸性碳酸鈉，效率減少，塔底需要之溫度不能達到；故即需清除始可再用。清除之方法，係以氯化鹽水自塔巔通入，底間又通入稀碳酸氣，使吸收少量之 CO_2 ，同時將冷水管緊閉，如此則碳酸化雖緩緩進行，而 NaHCO_3 猶不沉澱，且因 NH_4OH 與 CO_2 化合，發生熱量，溫度約升至 $38-40^\circ\text{C}$ ，漸漸溶解沉積之 NaHCO_3 ；此時之反應概如下式：



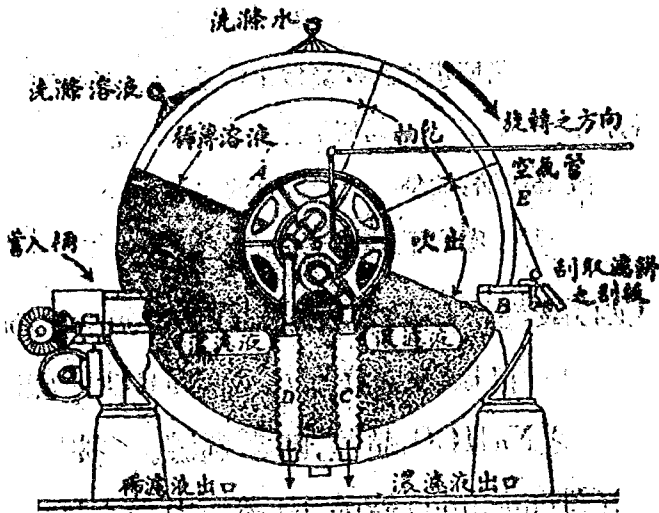
此種清理手續亦稱為初期碳酸化（Precarbonation），通入稀氣之目的為利用其攪動作用及發生反應熱以助 NaHCO_3 之溶解。經初期碳酸化之液體由塔底流出，以碳酸氣升舉器（Carbon dioxide lift）送至正在工作之碳酸塔頂，以備完成其

碳酸化。清除之時間約自 18—24 小時；通常有四五塔，每日清除其一，以一塔所出之初期碳酸化液體供給其他三四塔之工作原料，換言之，即以三四塔所需之氯化鹽水，先使通過清除之塔。此法至為經濟，故每一鹼廠須有碳酸塔 3—5 座，每日產量不能在 100—150 噸以下。

(四)酸性碳酸鈉之過濾(Filtration of sodium carbonate) 自碳酸塔底所出之 NaHCO_3 懸游液，含括細粒之 NaHCO_3 晶體，即當過濾。按 NaHCO_3 為針形(Monoclinic)結晶，因在塔中受碳酸氣強烈之攪動，故晶粒甚小。

過濾之器械 在製鹼工業中，需要分離大量之液體及大量之懸游固體，故間斷法不適於用，大都均傾向利用繼續法，常用之器具為真空繼續過濾機。

圖七十六為繼續過濾機，B 為半圓筒形之槽，內置將過濾之懸游體，並有齒桿頻頻攪動，使固體平均分配於液體中。濾筒 A 為鐵製或木製之圓筒，周圍濾料(如濾布等)，全筒分為若干小格，每格有管通至空心軸，軸端連一滑盤，盤上連接之管，一為濃液管 C，一為稀液管 D (洗滌液)，二者均各連至真空機，其餘一管通接壓氣。當濾筒向指示方面轉動時，下半部浸入液體內，



圖七十六

即由真空機吸入濃液經C管通出，圖中黑影之處即吸取濃液之部份，逾轉過此區域後濾筒上吸着之固體即以洗滌液及清水沖洗之，此種稀液即由D管通出。濾筒上之固體再經相當之乾燥區域(係利用真空之作用而已)至含水份達13-24%，即為壓縮空氣所吹去，同時尚有刮板E以盡除筒上之固體。此種器具之產量極大，如30吋寬4呎直徑之濾筒，每24小時能過濾純鹼80-100噸。

由真空機抽出之氣體尚含一部之氯素，故使通一濾氣洗滌器(Filter washer)以清鹽水收復之(見程序圖)。

離心機亦用於鹼工業，惟普通之離心機，常為間斷式，容最極小，裝卸又頗費人工，及時間。至於繼續離心機，能自動卸

出，無須人工，其容量大於間斷六倍之多，故漸發展於製鹼工業。以離心機分離之 NaHCO_3 。含水份甚少，是其特點。

(五)酸性碳酸鈉之烘燒 過濾之 NaHCO_3 ，即須烘乾煨燒使成 Na_2CO_3 ，按過濾機所出之濕 NaHCO_3 含水分約為 15% 左右，烘燒時易於膠結成塊，內部不易分解，有時黏於爐壁，成爲厚殼，防礙傳熱，致爐身常受灼傷。欲防止成塊黏着等弊，祇須將已經煨燒之乾鹼，與濕 NaHCO_3 相混和，使混合物之水份降至 8% 左右，再行烘燒，則上述之困難，即可避免。

舊式之煨燒爐爲代倫盤，其構造一似用於拉氏製鹼法者，惟此處爲密閉式，以便收復氣體。

新式烘燒用旋轉爐，爲徑約六呎，長約六十呎之圓筒，砌入長方爐中，筒外通以火氣；并使其緩緩旋轉（每分鐘約轉五次），由過濾器濾出之 NaHCO_3 以帶式輸送機(Belt conveyor)運至煨燒爐， NaHCO_3 先與少量乾燥之 Na_2CO_3 混合，使其所含水份，在 8% 左右然後蓄入煨燒爐之進口，碳酸鈉之出口溫度約在 $175-190^\circ\text{C}$ ；則 NaHCO_3 可完全分解；一部之碳酸鈉回至旋轉爐進口，與濕 NaHCO_3 混合蓄入，其餘則經一冷卻器（冷至 90°C ），運至裝袋處或儲貨房。

煨燒後所得之氣體，含二氧化碳 90% 以及少量之空氣 NH_3 。

等，由 NaHCO_3 之入口處通出，經氣體洗刷器 (Gas scrubber)，濾液下淋，除去所帶之碳酸鈉；再經冷卻器及洗刷塔 (Scrubbing tower) 如此則氣體冷至 30°C ，通入混合器與石灰窖稀氣混和，後經壓氣機送入碳酸塔。

以上製成之鹼稱為輕鹼 (Light ash)，其密度約 0.5，每立方呎約重 32—35 磅，此種體積較大之固體，運輸及包裝都不經濟，故有重鹼之製造，法以輕鹼中加 16% 之水，在螺旋混合機 (Screw mixer) 中混和，然後與少量乾燥之重鹼摻合，送入旋轉爐中烘乾即得。重鹼每立方呎約重 64—67 磅。

氨氣法製成之鹼，純度在 99 上下，茲列輕鹼之成分如下：

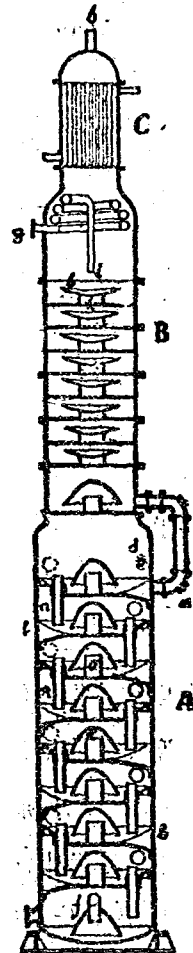
水份	無
Na_2CO_3	99+%
NaHCO_3	無
NaCl	0.1—0.4%
不溶解物	0.02—0.04
Fe_2O_3	0.001—0.002

(六) 氨素之收復 (Recovery of ammonia) 氨素貴重化學品，通常供給氨氣之原料為粗氨水 (含 7% 之 NH_3 及 15% 之 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) 及硫酸銨 (含 5% 之 NH_3)。氨為極易揮發之物質，廠中雖有吸收設置以收復揮發部份，然大量氨氣，仍存於

NaHCO_3 過濾後之母液中，或成游離氮化合物，或成固定氮，均在蒸溜塔中收復之。

在蒸餾塔中，隨時加入硫化鈉少許，使成硫化氮，循環於全廠各部，與鐵器化合成硫化鐵薄膜，以保護之使不再銹蝕，然後鹼中可無鐵質而出潔白成品。

蒸溜塔之構造，如圖七十七，外形為一直徑約 8 呎，高約百餘呎之生鐵圓筒，實則係以多數內徑約 8 呎之圓盤積疊而成；全器分為三大段，A，B，C，最下者 A 為石灰蒸氮器 (Lime still)，中段 B 為預熱器 (Heater)，上層 C 為冷凝器 (Condenser and cooler)。預熱器之作用在將濾液中之遊離氮蒸出，所謂遊離氮即指 NH_3 ， NH_4HCO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 等而言，(凡氮之化合物，通入蒸汽即可使之分解及汽化者)，迨至預熱器之底部濾液中之 CO_2 完全蒸出，然後與石灰漿混合而通入石灰蒸溜器，固定氮素如 NH_4Cl 及少量之 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，即分解而為遊離氮，為蒸汽所驅出，經預熱



圖七十七

器與預熱器蒸出之氣體上升至冷凝器，氣體中含 NH_3 , CO_2 , 蒸汽，及少量之 H_2 等，大部之蒸汽在此凝結，氣體亦漸為冷卻；然後通至氨氣吸收器，以免沖淡鹽水致生產率減低。

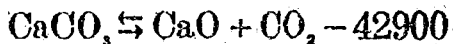
冷凝器又分為兩大部，上部以冷水為冷卻劑，下部以濾液為冷卻劑，同時濾液可由 g 流入，經螺旋管至 i 流出，熱至 70°C 左右，再行通入預熱器。 冷凝器之每層中均裝多數 2 吋生鐵管，中通冷水及濾液，管外即為蒸出之氣體。 預熱器中裝以填充物如特種之螺旋筒，瓦，或 6 吋許之焦炭（高約二十五呎）；底間有氣罩及溢流管等，使氣體與下淋之液體有密切之接觸。 石灰蒸溜器分隔為若干層，每層均有溢流管氣罩等。 在預熱器與石灰蒸溜器之間通常加一石灰混合器亦稱“Preliming tank”，使由預熱器下降之液體與石灰漿有密切之混和，以便於放出 NH_3 ；石灰混合器中裝有攪動器，上有溢流管，將混和之液體給入石灰蒸溜器。

蒸溜器底通入蒸汽機關之廢汽，壓力約 8—10 磅，以供給蒸溜器所需之熱，有時亦用新蒸汽 (Live steam) 以補其不足，器壁均以絕緣物質包紮，防止傳熱。 濾液之溫度本為 $25-80^\circ\text{C}$ ，經蒸溜器上部冷凝器中，預熱至 $70-80^\circ\text{C}$ 。 氨氣在冷凝器中，自 $80-88^\circ\text{C}$ 冷卻至 $55-60^\circ\text{C}$ ；然後通至吸氨塔之底部。 氨氣自冷凝器通出之溫度不能在 55°C 以下（見前），亦不能在 60°C 以上，因溫度高時，氨氣中水汽增加，吸收氨氣後之鹽水，過於稀薄，且溫度太高，吸收亦較困難。

在石灰蒸氣器底之廢液，通常每公升中須含 2-3g. 過量之石灰，廢液量約為原來鹽水體積之二倍，每公升尚含 40-45 克之食鹽，90-95 克之氯化鈣，及少量之 CaO , CaSO_4 , CaCO_3 等。

凡蒸溜器工作 $1\frac{1}{2}$ -2 月後，溢流管道，泡罩等，漸漸阻塞，液體及氣體不易流通，即須清除，始可再用，此部工作，可由另一蒸溜器交換替代。

石灰石之煅燒 石灰石經煅燒按下公式分解：



以上平衡反應全視 CaCO_3 中 CO_2 之氣壓為轉移。如在 587°C 時其壓力為 1 mm. 水銀柱，在 700° 為 23 mm. 在 800° 為 183 mm.。必至 900°C 時其壓力方為 760. 惟實際所用溫度恒在 900° 以上，有時且至 1200°C 。煅燒時間不可太長，否則所出石炭質地甚堅帶灰黃色，不易水化。

新式之石灰窯係一直立之鋼桶直徑約 14 呎，高約 80-90 呎，內部砌以火磚厚約 4 呎，24 小時能在石灰 300-850 噸。裝卸均為自動，焦炭與石灰石相間落入，其量約為 1 與 16 之比。空氣由窯底吹入，窯頂所出之碳酸氣為 40-43% 有時能達 48-53%。

Mg(OH)與 NH_4Cl 之作用緩慢，故石灰石中之 MgCO_3 須在6%以下，始可適用。

氨氣製鹼似甚簡易，然在大規模製造時，工程上之困難至多，茲將一二點略述如下：

大量氣體及液體之循環輸送。每噸純鹼需碳酸氣約1000立方公尺(cu. m.)，鹽水約200立方呎(冷却器所需之涼水尙不計及)，不但輸送及節制匪易，且原動力之效率，必須達最高點，成工程上重要問題。

大量熱能之傳導及溫度之調節。每製一噸純鹼 NH_3 及 CO_2 之溶解熱，鹽水中之反應熱及帶入蒸汽之凝結熱，在理論上共出645,000大卡實際上將近九十萬大卡之熱，必須分別於氨吸收器及碳酸化塔傳出，否則，溫度上升，不但 NaHCO_3 不能結晶，且 NH_3 、 CO_2 亦不能溶解，加以各處溫度又須節制，更增設計上及工作時之困難。

鹽水中雜質，如鎂，鈣，鐵等，雖理論上遇氨氣及碳酸氣成不溶解物，然往往成複鹽，如 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl}$ ，係膠性物極難沉澱，恆沉積於冷却

管上結成硬殼，降低傳熱效率，甚者阻塞管件，亦為工程上一大問題。

貴重之氮氣必須收回，現時鹼廠銜之損失，每噸僅消耗 0.3-0.5% 之 (NH_3) , SO_2 ，其吸收設備及蒸溜時溫度及壓力之節制，必甚繁密。

他如燃料及動力之效率，原料之選擇，廠內工作不能片刻間斷，均成重要問題，總之製鹼工業之困難，幾完全為工程上之問題，最適宜之狀況，常因他種困難不能盡量採用，故工廠中需要科學上精密之管理，及工程上完善之設計，始克有濟。

潔鹼

潔鹼，即酸性碳酸鈉 (Sodium Bicarbonate)。

商名曰小蘇打 (Bicarbonate of soda)，用以製酵粉 (Baking powder)，汽水 (Carbonated water)，滅火藥劑 (Fire extinguisher)，藥物及化學品等。

潔鹼之製法 NaHCO_3 直接與製鹼工業相關，因製鹼之第一步出品即為此物，如將製鹼中段濾出之 NaHCO_3 晶體溶解，再行結晶，即可得潔鹼之

出品，惟濾出之固體中尚含氨達 0.7-0.8% 必須設法收復。實際上係以碳酸鈉為原料，再經碳酸化而成酸性碳酸鈉；如此則不致損失氨素，而製純鹼之設備，仍可直接為製潔鹼之用。

由純鹼製潔鹼法 先將碳酸鈉溶入水中，使成飽和溶液，俟其冷卻後，即可送至碳酸塔頂，重行碳酸化，塔之構造及工作狀況與製純鹼者相似，惟冷卻面積較小，底間由炭氣壓縮機送入 CO_2 ；懸浮體取出之溫度約 39°C ；過濾洗滌後再將晶體置入離心機中，除去水份；再行乾燥；乾燥通常用帶狀輸運制 (Belt conveyor system)，以熱空氣為乾燥劑，或將 NaHCO_3 送入高約 50 呎直徑約 2 呎之圓筒內，下部吹入在 70°C 以上之熱空氣，夾帶 NaHCO_3 粉末至筒頂，先經二離心分離器 (Cyclone) 以沉澱乾燥之 NaHCO_3 ；再使經一細末收集器 (Dust collecting chamber) 以截留極細之粉末，然後將淨氣放入空中。

塊鹼

當無水碳酸鈉 (即市上之純鹼粉) 溶於水中，重行蒸發可得含有十分子水之結晶體，其成分為公式 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ；當製造時狀況 (溫度，水量，等) 適宜時各晶體自相黏而成塊，是為塊鹼。我

國內蒙綏遠一帶鹼湖，在夏日蒸發後結出鹼層；該處居民擊破鹼層，鏟取碎鹼，加水溶解，清液用火熬至濃厚粥狀之漿，傾下模中，待其結塊，運銷內地，因來自口外，故稱口鹼。自人造鹼粉進口以來，製造塊鹼者亦以鹼粉為原料。

製造塊鹼普通有二法：（一）將鹼粉用細篩篩過，於鐵鍋中加以一定重量之冷水，將鹼粉緩緩加入，隨即攪動，另於他器以小蘇打（ NaHCO_3 ），冬季用 $2-2\frac{1}{2}\%$ ，夏季用 $3-5\%$ ，加水調和，亦傾入鍋中；繼續攪動，成為漿狀；即可傾模待其結塊；再行取出。（二）此法不用小蘇打，將鹼粉如前法加水攪動後，靜置若干小時，（ $12-24$ 小時），使成漿狀之糊，再行入模；此法較前法為慢。製造中最需要注意者即入模之時間，太速則水份易於分離，太遲則凝於鍋中不易傾出。配合時每百份之鹼粉用水 $135-155$ 份，有時僅用 $85-90$ 份者。

塊鹼最大缺點為在空氣中風化，於夏日尤甚，因鹼中水份之汽壓較空氣中水汽之分壓力（Partial pressure）為高，故漸漸蒸發，塊鹼變成粉末。

水玻璃

水玻璃亦名泡花鹼即矽酸鈉（或矽酸鉀），能溶於水；市上所售之貨品，均係濃厚之水溶液；其成分亦不一定，大抵在 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 及 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 之間^①， SiO_2 愈少，其溶解率愈大。其主要用途為摻入洗衣肥皂中，亦為黏合劑，紙膠（Paper sizing material）；保護劑（以保護木材，鷄卵等），等用。

水玻璃之製造方法，通常分為乾法及濕法二種。乾法以碳酸鈉及淨砂（或碎石英），混合在倒焰爐中焙燒而成。有時略加炭末，以助碳酸鈉之分解；原料之焙燒約在 8-10 小時中完成；溶和之塊成透明或半透明之玻璃。取出壓碎，磨成細末，加入三倍或四倍之水煮之（在蒸餾時亦有通入空氣或加入少量之氧化銅或鉛以除去 Na_2S 者）^②以溶解矽酸鈉，待其澄清或過濾後，將溶液蒸發至 59°Bé (138°T_w)。濕法將氫氧化鈉及淨砂或碎石英置於鍋中以 60 磅蒸汽蒸餾之，可直接產生矽酸鈉溶液，再經蒸發至相當濃度即可裝桶出售。

矽酸鉀較矽酸鈉更易溶解，其製法與上同。

① 中國泡花鹼之用途為摻入肥皂中，含氧化鈉較多。製造時所用碳酸鈉及石英之比為 1:1.4。精製泡花鹼中含 Na_2O 17% SiO_2 87% 與 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 相近。

② 泡花鹼之棕色由於 Na_2S ，綠色由於含鐵之雜質。

氫氧化鈉

氫氧化鈉，商名燒鹼或火鹼，又名苛性鹼或苛性蘇打(Caustic soda)，多用於肥皂，造紙，絲光棉，人造絲，顏料，炸藥等工業。苛性鹼製造之主要方法有二：(一)碳酸鈉之苛性化(Caustization of sodium carbonate)，(二)電解法(Electrolytic process)。

碳酸鈉之苛性化 自電解法未成功以前，苛性鹼均以此法為之，氨氣製鹼廠亦多兼製苛性鹼者，蓋因氨氣製鹼廠常兼製潔鹼需要過量之 CO_2 ，由製 CO_2 剩餘之 CaO ，即可為作苛性化之用。

當碳酸鈉苛化時，其反應為 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ ，因 CaCO_3 之溶解積數(Solubility product)甚小；反應得以向右進行。惟溶液太濃，苛化後 NaOH 之濃度亦高， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之溶解量即減；轉化率因而降低；如碳酸鈉液太稀，轉化率固可增高，惟所成之苛性鹼液亦稀，蒸發時所需之燃料必多；故通常以經濟計，轉化率及蒸發所需之耗費均須顧及。大概以用12%之碳酸鈉(比

重 1.13) 爲宜,每百斤碳酸鈉,約需石灰 60 斤,轉化率在 90% 左右。

苛性化時,可加石灰於碳酸鈉溶液中(比重 1.11—1.13) 或加碳酸鈉粉於石灰漿中,苛化器爲一大鐵桶,桶中備有蒸汽管,攪動器等,每次約二三小時,作用始畢,然後停止攪動,使 CaCO_3 下沉。清液中含 NaOH 約 10% 左右,桶底之泥漿再於道爾稠濃器(Dorr thickener 見圖七十八)中洗滌數次。然後經旋轉

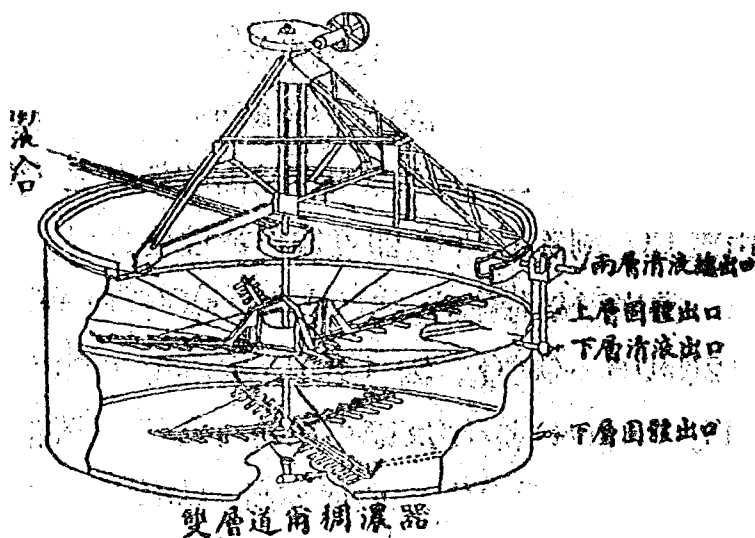


圖 七 十 八

過濾機濾去碳酸鈣渣。苛化桶中之清液及洗滌泥漿所得較濃之溶液,均送入多效蒸發器中,煮濃至 45°B_6 。蒸發器內汽管之材料,頗成問題。人造絲所用燒鹼,不能用銅管蒸發,如用銅

管，則因裂紋作用(Embrittlement)不能應用高壓蒸汽，實際上似以用鎳製之管較佳。由蒸發器取出之濃鹼水通入直立之長筒內，待 NaCl , Na_2CO_3 析出下沉(二者在 45°Bé 鹼液中之溶解度極小)。清液再入直徑約十呎之半球形鍋中熬至 500°C ，鍋係生鐵所鑄，含鎳 1—1½%。

煑鹼因所含雜質不同，常帶有顏色。如溫度太低，鐵質猶未完全氧化，所出之鹼常帶綠色，如沉清不完，略帶紅色；如有錳質(Na_2MnO_4)則作綠色。此種色漬，可在冷至 400°C 之前，加入少許硫磺矯正之，惟不可過多，否則成爲 Na_2S 亦現黃紅色。

電解法 電解製苛性鹼，詳見下章。

第九章 電解燒鹼及氯氣

電解法未發達以前，漂白粉氯氣等均由鹽酸經氧化製成，按彼時鹽酸爲拉氏製鹼法之副產品，其生產全恃拉氏法之存在；迨鹼工業漸爲氨氣法所替代，而電解法又臻成功，且能直接產生氯氣，鹽酸氧化製氯工業，若魏爾丹法 (Weldon process) 及邵庚法 (Deacon process) 等，亦日就衰落，故現在之氯氣及漂白劑工業，大都爲電解法所控制矣。

氯之最大用途，爲漂白紙料及棉布，其次爲氯化有機物，若製造染料溶劑等；在戰爭時氯素尤爲毒氣之主要原料。

電解法

電解所需之電量甚鉅，故其成功，必待價廉之電能。現代之水力發電，除初創之設備外，成本甚輕，每單位電能之值至賤，此爲電解工業成功之主

要條件，故挪威之 Alponlanden 及美國之尼加拉瀑布(Niagara Fall)等處，均為電化工業之集中點。

氯化鹼屬 (NaCl 或 KCl) 在不同之狀況下電解時，產生不同之成品，故電解時之溫度，電流之密度，電池之構造，電解液之濃度，電壓之高低等等，均須嚴密調節，以得一定之產物，通常氯化鹼屬之電化工業，可分下列三類：

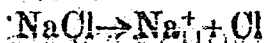
(一) 製氯氣及苛性鹼

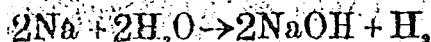
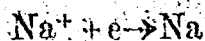
(二) 製漂白劑

(三) 製氯酸鹽。

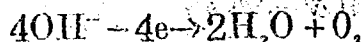
鹽水電解法

當鹽水中通以直流電時，食鹽即行分解，陽極放出氯氣，陰極放出氫氣，液體中亦呈鹼性反應。按電解原理，氯離子在陽極放棄電子而成氯原子，與其他原子結合而成氯氣分子；鈉離子自陰極取出電子，而成金屬鈉，即與水作用而成氫氧化鈉及氫氣；加以方程式表示之：

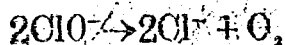
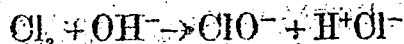




由上列各式，吾人可知食鹽經電解後之初次產物為 Cl_2 , NaOH 及 H_2 ；惟在普通之電池中，尚有二次作用在，若 Na^+OH^- 雖發生於陰極，然 OH^- 漸向陽極移動，放棄電子，發生氧氣：



同時 Cl_2 亦溶於水，與 OH^- 相作用，而成 ClO^- 及 H^+Cl^- ； ClO^- 亦可放出氧氣而成 Cl^- ，如溫度略高即變為 ClO_2^- 及 Cl^- ； H^+Cl^- 與 Na^+OH^- 中和，復反為鹽水：



由此可知以普通電池電解食鹽時，除初次作用產生 Cl_2 , NaOH , 及 H_2 外，尚有二次作用以銷耗初次作用之產物 (Cl_2 全, NaOH)，然吾人之目的在

得 Cl_2 及 NaOH ，而非二次作用所生之 O_2 , ClO^- , ClO_2^- 等，故防止二次作用之進行，為製造苛性鹼氯氣成功之樞紐。

防止二次作用成功之方法有三：(1) 隔膜法，(2) 鐘罩法，及(3) 水銀法。

電解時鹽水分解所需之最小電壓約為 2.3 弗，^①實際上需用 3.5—4.5 弗(每一電池)，故電壓效率約為 60%，至於電流效率，(自實際所得之產物與由法拉第定律，Faraday's law，算得者之比)，則為 90—95%。設電流效率為 93%，每一電池用 4.0 弗，則電能效率為 $93 \times \frac{2.3}{4} = 53\%$ 。如電池構造及工作適當，內抵甚低，則電壓亦可稍低，電能效率，即可增高，惟超過 60% 者甚少。

鹽水未經電解前，必先經提淨處置，以除去鈣，鎂等鹽類，法以過量之 Na_2CO_3 加入鹽水中以沉澱鈣，鎂等雜質，待其澄清或過濾後然後可用； SO_2 根

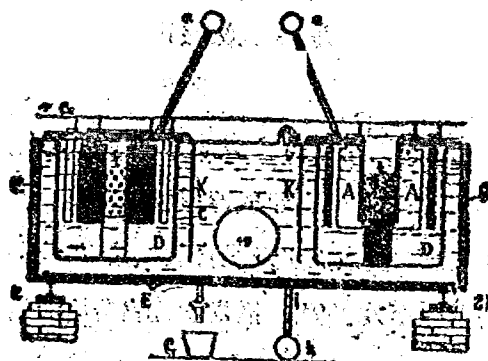
① 鹽水電解之分解電壓，照熱海二氏公式 Gibbs-Helmholtz equation，應為 $E = \frac{-Q_v}{nF} + T \frac{dE}{dT}$ 如省略第二項，得近似值 $E = \frac{-Q_v}{nF}$ 。按電解之反應： $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2 + Q_v$ ， NaCl 在水溶液中之生成熱(Heat of formation)為 98.60 cal, H_2O (液體)之生成熱為 69.00 cal, NaOH 在水中之生成熱為 112.45 cal, 故 $Q_v = 2(69.00 + 98.60 - 112.45) = 53.15$ cal。

$$E = \frac{-53.15 \times 2 \times 418}{2 \times 93,540} = 2.3 \text{ 弗}$$

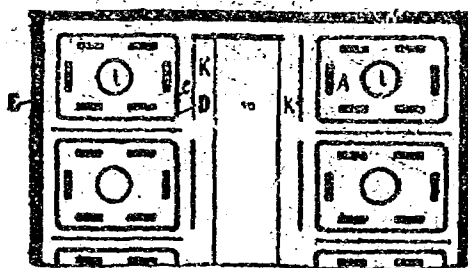
有時亦須先行以 BaCl_2 除去之，電解液為飽和鹽液，約含 25% 之 NaCl 。

隔膜電解法 為鹽水電解之最初成功者，在 1890 年，Chemische Fabrik Griesheim Electron 在葛利司亨 (Griesheim) 設立第一廠，漸行發展於他處，至今隔膜電解池種類甚多，惟構造原則，不外用一隔膜 (可滲透之物) 分電池為二室，陽極及陰極各佔一室， Cl^- 在陽極放出電子，氯氣即由此室通出， Na^+ 通過隔膜由陰極上吸取電子， Na 在陰極室與水化合，放出 H_2 而成 NaOH ， NaOH 液體繼續由陰極室流出，不使 OH^- 有反入陽極室之機會。

葛利司亨電解法，此種電池係以水泥為隔膜。圖七十九 (甲) 為其豎切面，圖七十九 (乙) 為其平面之一部，約佔面積 $5 \times 3.5 \text{ m}$ ，該池外殼均以鐵製，表面覆以絕熱體 (Heat insulator)，內懸隔極電箱十二，如 D，高約 1 m，底面約 $1.1 \times 0.75 \text{ m}$ ，係以鐵筋水泥製成。D 之四周，有空壁六，即可裝入水泥隔膜 (如 c) 六片，長邊各二，短邊各一；隔極箱中有石墨板 (陽極) 六，與隔膜對時，通以正電銅線，如 +Cu，箱之中心有細孔圓筒一，如 t，內盛固體鹽。陽極之外周懸鐵版 k，k 與電池之鐵殼連接，均



圖七十九(甲)



圖七十九(乙)

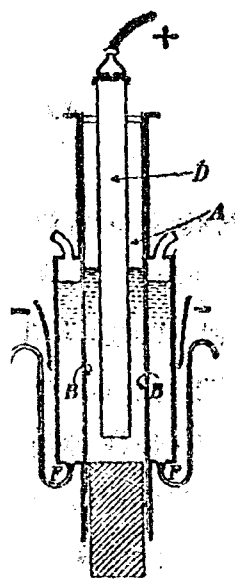
作陰極之用；電池中又通以蒸汽管 w ，使溶液熱至 $80-90^\circ$ 。當電解時，池內滿盛已經提淨之飽和鹽水（ Ca ， Mg ，及硫酸鹽必需除去，在電解 KCl 時， $NaCl$ 亦需除去），通電後， Cl_2 即自陽極放出，自陽極頂間通至 a 管輸至他處。 Na^+ 透過隔膜至陰極吸取電子後，與水變成 $NaOH$ 及 H_2 ， H_2 自 h 管流出。在電解進行後 Na^+Cl^- 漸漸消耗，陽極箱中所儲之固體鹽，亦漸漸溶解以補足之；陰極室溶液漸成鹼滷水。迨陰極液中每公升含 50 克之 $NaOH$ （或 70 克之 KOH ）時，即行取出，以備蒸發。

每電池約需電壓 3.7 弗，如直流發電機為 110 弗電流 2500 安，可順結電池 30 個，電流密度約為 2 amp/dm^2 。

水泥隔膜係將水泥與固體食鹽混合，製成薄版，待其堅結後，再以水淋去其中之 NaCl ，即成滲透性之隔膜。

陽極用磨碎之石墨或焦炭及煤膏製造成形，再燒至白熱而得；在氯氣及鹽水中至為堅固。惟當陰極室苛鹼液過濃時， OH^- 游至陽極時，放出新生態之氧 (Nascent oxygen)，易使氧化而成 CO_2 ，如 CO_2 在氯氣中佔 10% 上下，即不易製造良好之漂白粉。美國之 Acheson 石墨及德國之電解石墨 (Electrographit)，均能減少氧化之弊，又德國 Griesheim Electron 廠所製之 Magnetite Electroden 為 Fe_3O_4 在電爐中焙燒而成，可不被新生氧所侵蝕，於製造漂白液及氯酸鹽時，頗為合用。

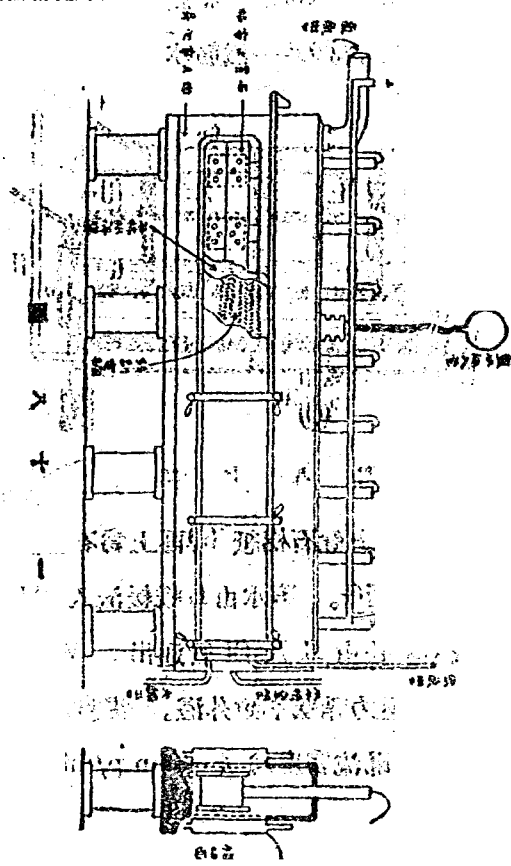
湯森電池 (Townsend cell) 在美國施用甚早。其構造如圖八十，中間為陽極室 A，內懸石墨陽極 D；A 之左右壁貼以石棉隔膜 B，B 面緊貼帶孔之鐵板陰極，兩邊之陰極室注以煤油。當電解進行時，鹽水緩緩流入陽極室， Na^+ 穿過隔膜，故通過電流之後， NaOH 液即沉入陰極室之底部，由下流出，池內溫度約 $50-60^\circ$ ，每電池約需 4-4.2 弗，電流密



圖八十

度約為 100 amp/ft² 電流效率達 92—97%；流出之 NaOH 溶液為 12—15%

阿莫二氏電池 (Allen-Moore cell) 亦為豎立隔膜式，與湯森電池相彷彿，惟二陰極室中不加任何液體。圖八十一為其側面，其右為橫切面，所出之苛性鹼液，約含 10% 之 NaOH，每池約需 3.3—3.6 弗，電流效率約 95%，美國紙廠多用之。



納爾遜電池(Nelson cell) 構造與阿莫二氏電解池相似，以出純粹氯氣著名。服可電池(Vorce cell)為圓筒形之隔膜電池，陽極室及陰極室為大小不同之同心圓筒，二者之間隔以石棉隔膜。哈皮二氏電池(Hargreave Bird cell)之陰極室通有 CO_2 ，可直接出 Na_2CO_3 。

皮烈德電解池(Billiter cell) 係兼用鐘罩法及隔膜法二原則，其構造如圖八十二，外殼為一鐵筋水泥箱，箱之空底平置一

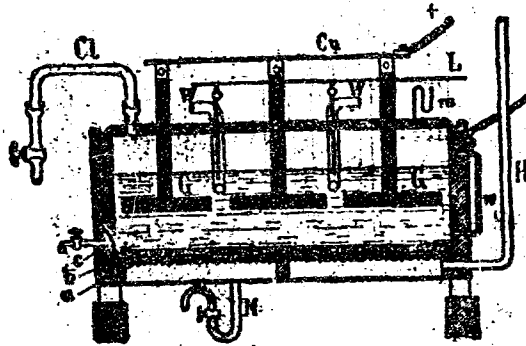


圖 八 十 二

鐵網 a，以為陰極。a 上置石棉紙 b，再上為石棉及 BaSO_4 混合物 C，箱內懸石墨陽極 G。鹽水由 L 緩緩流入， NaOH 液由 N 管流出， H_2 及 Cl_2 各由 H 及 Cl 管通出。W 為水準管，m 為壓力管，池內氯氣壓力稍低不致外溢。溫度約為 $70-80^\circ$ ，電壓為 3.5—4.5 弗，電流密度為 $4-6 \text{ amp/dm}^2$ ，電流效率約 95%。

石棉隔膜(按貝克倫氏 Backeland 法)係以石棉布塗石棉

紙及膠態氧化鐵之混合物而成。

隔膜電池除上述數種外，種類猶多，惟均大同小異，互有短長，無須多贅。

鐘罩法 (Bell process) 係利用 NaOH (或 KOH) 與食鹽 (或 KCl) 溶液比重之不同，使電解產生之 NaOH 液下沉，即於底部取出，庶可不與陽極溶液混合而發生二次作用。

鐘罩電池 (Bell cell) 圖八十三為一鐘罩電池。內有一不傳電無孔之鐘罩，A，倒懸槽中。A 之四週，有一環形陰極，A 罩內置一石墨陽極。鹽水由罩頂 D 管緩緩通入， NaOH 液由

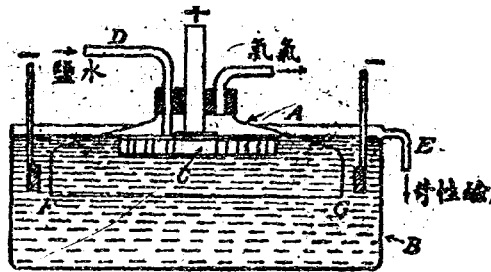


圖 八 十 三

E 管通出。當電解時 NaOH 在環形陰極發生後，因比重較大，及氫氣之緩盪，即均勻散佈於陰極箱，B，中。 OH^- 亦向上移動，惟同時鹽水繼續下流，故在 FG 及 C 之間，形成極清晰之中帶及鹼水分界線。

鐘罩法所出之苛性鹼液較濃，每公升中約含 120 克，以上之苛性鹼，但未能電解所有之氯化鹼屬。

鐘罩法之成功要訣，在保持分界面之位置，不使攪亂，亦不使上下移動太多。若流入之鹽水間斷，則 OH^- 向陽極進行，中和面即向上移；即有二次反應之可能；故池內電壓，溫度，鹽液給入之速度，等均須善為調節，以維持分界面在陽極下數公分為最適宜。

鐘罩電池約須 4 弗，電流效率約為 85-90%，最適於電解 KCl 之用。此法之缺點在電解量太小，且需隨時看管以維持分界面之地位。

水銀法 用水銀介於陰陽二極之間，在陽極室中以水銀為陰極，在陰極室水銀對於鐵製陰極則為陽極；在陽極室中，鈉析出後，即與水銀化成合金，此合金即移至陰極室，使鈉與水化合而成 NaOH 及 H_2 。此法為英人卡氏 (Castner) 及奧人凱氏 (Kellner) 同時發明，在 1896 年為 Castner-Kellner Alkali Company 首先採用。

卡凱二氏電池 (Castner-Kellner cell) 如圖八十四, 此池為一大槽, 分為三室, 兩旁為陽極室, 中為陰極室, 如 B; 底部舖以水銀, 按隣室本有凹形之溝可以互通, 惟置以水銀後, 即將二室間之溶液完全隔絕, 惟三室中之水銀可以流通。電解時, A 中

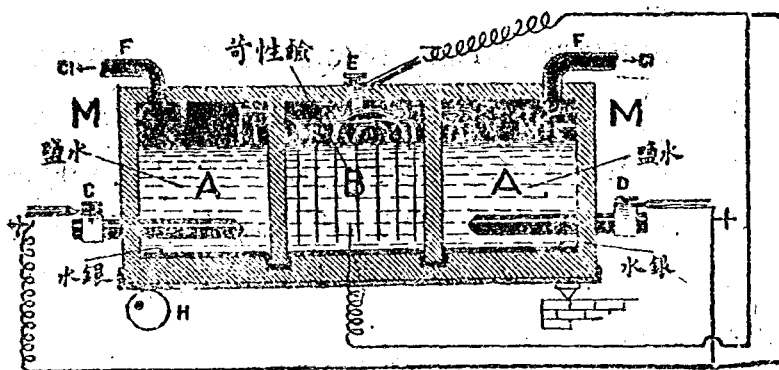


圖 八 十 四

盛以鹽液, 陰極室 B 盛以清水; 氯氣從石墨電極發生, 由 F 管通出。金屬鈉在水銀陰極分出, 即與水銀成汞合金; 電池下部有一個心輪, H; 旋轉時將其一端上下搖動, 使三室底部之水銀及合金得以繼續流通。當汞合金流至中央 B 室時, 對於陰極則為陽極, 金屬鈉即由汞合金放出與水化合而成 NaOH 及 H_2 。在陽極室中一小部氯與鈉互起作用, 故在陰極室中, 除分解鈉外, 且分解少量之水, 水銀因有氧化之虞, 欲除此弊, 可自陰極室之水銀層, 通一支線與陰極連接, 如圖中電流連結法。迨 NaOH 液達一定濃度後, 即可洩出, 以待蒸發。此法所出之苛性鹼可達 30-40%, 且無食鹽及其他雜質, 蒸發後可得極純之 NaOH ,

惟其主要缺點，為需用多量之水銀。

尚有蘇凱二氏電池者 (Solvay-Kellner cell)，亦以水銀為陰極，惟於電解時，繼續將汞鈉合金取出，以蒸汽分解金屬鈉，收復之水銀仍使流入電池，以備再用。

阿克法 (Acker process) 直接電解溶化之食鹽，電壓需 6—7 弗，此法係以石墨為陽極，熔化之鉛為陰極，使由陰極發生之金屬鈉與鉛化成合金，然後以蒸汽在他室將此合金分解，使成 NaOH 及 H_2 ，熔鉛仍回至電解室。此法曾在 1900 年在尼加拉 (Niagara) 應用，1907 年經火災後，未聞再造。蓋實際上所用溫度較高，熔鹽電池亦極易損壞，故材料之選擇至為困難，損耗亦甚嚴重。

由鹽液電解所得之苛性鹼液，較為稀薄，且含多量之食鹽必需先經蒸發，除去食鹽。蒸發常用多效蒸發器及附帶濾鹽器，如圖八十五，係一四效蒸發器，前三器為一三效真空蒸發器，其構造相同。蒸汽由 e 處通入，經 i 管至蒸汽室 K (其切面見上圖乙)。當鹼液蒸發時，固體鹽隨時析出，沉入椎形底 l，由濾鹽器 f 濾去之。第一效發生之蒸汽由 g 管通入第二效蒸汽室，第二效發生之蒸汽通入第三效蒸汽室。鹼液由第一效至第三效濃度遞增，再入第四器，此器為一單效蒸發器，其構造略異，其蒸汽室如圖中 w，活汽由 p 管通入，迨鹼液達 $40^\circ B\acute{e}$ 後，即可放出。第三及第四器通出之蒸汽經 m 管入冷凝器 n，頂間接真空機，o 為水柱，蒸發器通出之鹼液以直接火熔化。製造固體

NaOH; 程序與碳酸鈉苛化法之下半部相似, 無須多述。

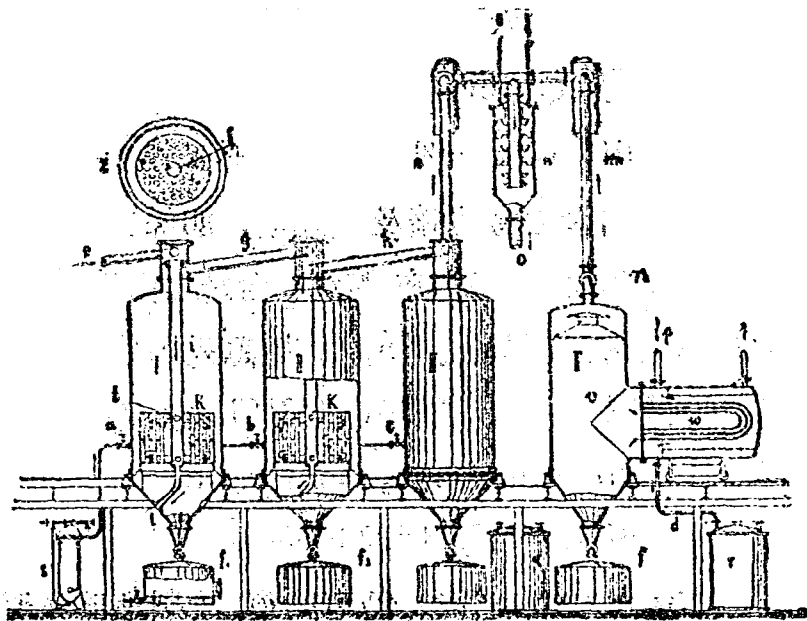


圖 八 十

陽極室通出之氯氣約含90%之純氯, 用總氣管送出以備製液體氯或漂白粉。陰極室通出之氫氣, 用以製氨, 硬化油, 或壓入鋼筒, 以為燒焊, 煨切金屬等用。

鹽酸製氯法

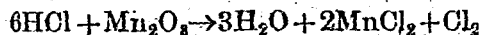
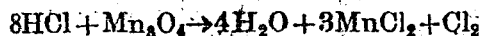
氯氣本以鹽酸氧化而成, 最初成功之方法為魏爾丹法(Weldon process), 嗣後乃有部庚法(Deacon process)發明, 當時亦佔重要之地位。惟現代

之氯氣工業，則以電解法為主。

魏爾丹法(Weldon process) 係以二氧化錳爲氧化劑，當其與鹽酸蒸溜時，發生下列反應：



天然出產之軟錳礦及硬錳礦，即係二氧化錳之原料，鑄質之優劣即在 MnO_2 含量之多寡，因錳之低氧化物，若 Mn_2O_3 , Mn_3O_4 ，出氣較少，由下列諸式，即可見每出一分子氯氣，需 HCl 之多寡：



二氧化錳經使用後，仍可收復，故製造時僅須略加 MnO_2 ，以彌補小量之損失而已。收回之方法，係以反應完成之殘液，加過量之石灰粉末，沉澱所含之鐵質，待其澄清及傾注後，將清液熱至 55° 左右，加入含 MgO 之石灰，吹入空氣， MnO 即氧化而爲 MnO_2 ， CaCl_2 在反應中，似屬必需，其原因尙不甚明。

此法所用之鹽酸其濃度爲 $18-20^\circ\text{Bé}$ ，所出氯氣極濃，約在 90% (以體積計) 左右。

邨庚法(Deacon process) 迨庚(Deacon)及赫德(Hurter)以氯化銅為接觸劑,在450°C左右通以氯化氫及空氣之混合體; HCl 即氧化為 Cl₂ 及 H₂O:



氯化銅之接觸作用,不甚明瞭,有謂 CuCl₂ 先與空氣成氧氯化物(oxychloride)放出氯氣,然後再與 HCl 化成 CuCl₂ 者,但此說未經公認;真實情形,猶不可知。

氯化氫與空氣中氧氣之反應,係為可逆式:



照平衡原理,當溫度較高時,向右之反應較不完全,而氯氣之產生亦較少。如在不同之溫度下測定其平衡常數即可表示反應完成程度與溫度之關係。設平衡常數為 K_p; 其關係如表:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{HCl}}^4}$$

K_p 為平衡常數

P_{H₂O}, P_{Cl₂}, P_{HCl}, P_{O₂} 為水汽,氯氣,氯化氫,氧

氣之部分壓力。

平衡常數與溫度之關係

溫度 °C	平衡常數, K_p
852	4.02
886	3.02
419	2.35
430	2.30
450	2.26

由上表觀之 350° 與 450° 間, 平衡常數幾將相差一倍, 惟在 450° 以下, 反應之速度太緩, 不易達於平衡, 如在 450°C 以上, 反應雖速, 惟平衡時, Cl_2 之產率太低, 且 CuCl_2 有損失之慮, 故實際上使用之溫度約在 450°C 左右。

製造方法 郁庚原法, 因需較純之氯化氫氣體, 故從芒硝爐所得之氣體, 含有 H_2SO_4 , FeCl_3 , As , 灰分等, 易使觸媒受毒, 不能直接利用; 是以在當時 (1870 年) 未能與魏爾丹法競爭, 嗣後經哈孫氏 (Hasenclever) 改良, 方告成功, 其法先以水吸收芒硝爐之鹽氣, 加入 60°Bé 之硫酸, 然後以壓縮空氣提出純潔之氯化氫, 通入接觸爐, 使其轉化, 剩餘之硫酸, 可再行蒸發至 60°Bé, 即能重用。

近來(1909)孟亨芒硝爐(見前)發明後,能直接製成無雜質純潔之氯化氫,因此部灰原法亦可應用。孟亨爐通出之氯化氫氣,約 30-35%,去盡其所帶之硫酸及灰塵,加入相當之空氣,於預熱器 A 中(見圖八十六)至 250° 即可直接通至接觸爐,預熱器為一排生鐵管製成,以爐火燒熱。接觸器 B,為一大桶,桶底之上有許多孔底,桶上置多數小泥球(即),泥球曾浸入硫酸銅及食鹽溶液中,乾後約含銅 1.5%,氣體出接觸器時,溫度等

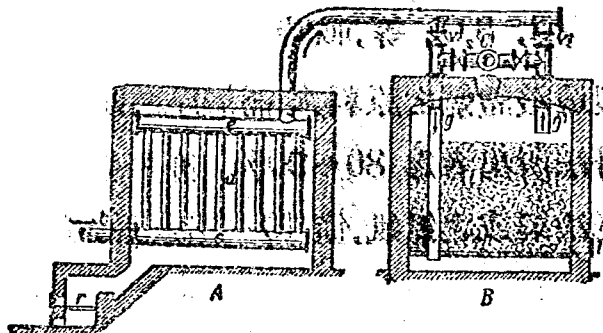


圖 八十六 孟亨芒硝爐

450°-500° 鹽酸之 65-70% 成氯氣。此法所用之芒硝爐必須嚴密,否則如有 CO 漏入,與 H_2SO_4 化合而成 SO_2 不獨減少氯氣之產率($SO_2 + 2H_2O + Cl_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$)且足破壞氯化銅之接觸作用。

液體氯

1888 年克尼熙(R. Knietseh)因觀察之結果,

始無水之液體氯不能侵蝕鐵器後，液體氯之工業日漸發達，成爲工商業重要之貨品，現已替代漂白粉之地位。普通均裝入鋼筒中，運輸遠近，至爲利便。

液體氯多用於漂白，飲水，消毒，氯化有機物，若氯化鎘酸以製鹼膏， OHOCl ， COCl ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ ， $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ ， S_2Cl_2 等，戰時亦可用作毒氣。

製造液體氯之原料，均需濃厚之氯氣(約95%)，魏爾丹法所出者爲80—90%，亦可勉強適用，至於邵庚法製成之氯氣，僅10—12%，祇可爲漂白粉之用。

氯之沸點爲 -34°C ；在 15°C 時，則需5.8氣壓，始可液化；當 -50° 時，即不足一氣壓，亦可液化，故實際使用之方法有二，(1)用涼水冷却之，加8氣壓之壓力；(2)以炭氣爲冷却劑，使氯氣冷至 -50° ；惟在稀薄之氣體，祇可凝結其一部而已。

氯氣之工業製造 如圖八十七，由電解池通出之氯氣，經濃硫酸乾燥後，灌入儲氣罐 G，由此經管 n，n，d 而入壓縮機 p，自 b 至 f 滿儲濃硫酸；a，b 間儲以石油，當壓縮機開動時，將硫

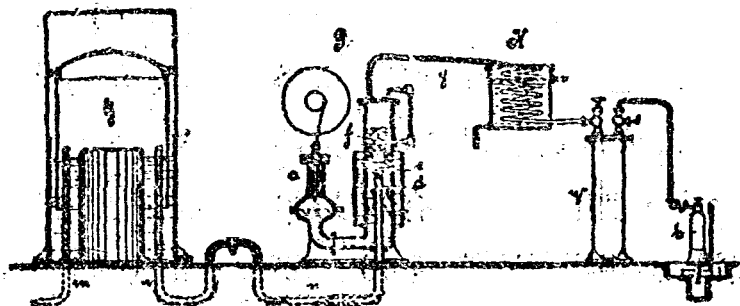
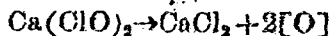


圖 六 十 七

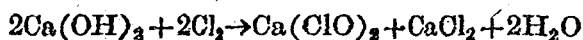
酸上下推動 (b 處寬大，庶二種液體不致乳化)；氯氣即由抽氣門 d 吸入，自活瓣 f 壓出，(o 處通以 50—80° 之溫水以防氯氣在唧筒中液化) 經 g 管通至蛇管冷卻器 k (管外有涼水冷卻之)，凝結之氯蓄入儲存器 v，即可隨時裝入鋼筒 (如 h)，每筒約 50 Kg，以備使用。

漂白粉

漂白粉都用於製紙，紡織等工業，其漂白性非因氯化作用 (Chlorination)，實際氧化作用，因漂白粉在水中能放出新生態之氧，與色質化合而成無色之氧化物，此種有效之成分，即漂白粉中所含之次亞氯酸鹽 (Hypochlorite)：



當消石灰 (Slaked lime) 在常溫時，可以吸收氯氣而成氯化石灰：



氯化石灰即係 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 及 CaCl_2 之混合物；其中所含可作氧化劑之氯氣，稱為可用氯 (Available chlorine) 即係漂白之有效成分；商業之價值亦以此標準，小規模製造能達 40—42%。市上漂白粉約含可用氯 36—38%，為白色之粉末，有鹼性作用，及強烈之氯氣臭味；其所含可用氯漸漸減少，儲存愈久，則損失愈多，此種現狀，以在日光為尤烈，普通每月失去 $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % 之可用氯，故不宜久儲。

漂白粉之製造 製漂白粉之石灰，質地以純潔為上，先將石灰水化，使成乾燥之消石灰，惟絕對乾燥之消石灰，不能與氯氣作用，故通常使含 2—4% 之水份，消化後當先經篩過，以備應用。氯氣應為冷卻而乾燥者，不含氯化氫，及 CO_2 (少量之 CO_2 3—5% 亦無妨礙，因其與石灰之作用不及氯之迅速也)，通常每 64 份之消石灰可製成漂白粉 100 份。

用以製漂白粉之氯氣，有成分極高者，若電解法或魏爾丹法之出品，有為成分極低者，若郇庚法

之出品，前者與石灰作用甚烈，於大箱中舉行，聽其自然吸收，後者則較緩；須利用對流原理，庶可增加效率並節省時間；二者應用於製漂粉時，法各不同，茲分述如次：

(一)濃厚氯氣製漂粉法 此法用一長方形之氯化石灰箱，高約 2 米，闊約 5 米，長約 30 米，外殼均以鉛板鍍成，內塗厚約半公尺之地瀝青 (asphalt)，以防氯氣之腐蝕，消石灰由箱頂蓄入，平鋪箱中，成 7—10 公寸之薄層。氯氣由箱底陶氣管通入，空氣即由頂管排出；然後緊閉。當初吸收甚速，發生熱量，漸漸遲緩；約 12—24 小時後，即可完全。在反應進行時溫度不得超過 25°C ，氯氣亦不可過多或過少。氯化石灰達相當成分後，通空氣將氯氣排盡，由工人入內裝桶。

稀釋氯氣製造漂粉法 自稀氯製漂粉之器具，為哈氏圓筒式氯化器 (Hasenclever's cylinder apparatus)，如圖八十八，為生鐵鑄成之六圓筒，均為橫臥式，一筒置於他筒之上，每筒長約 12—20 呎，消石灰由漏斗 A 給入第一筒，筒內螺旋輸送器 w 將其緩緩送至左端，送至第二筒，再由螺旋向右送至第三筒，如是經最下一層，由 B 處卸出。螺旋輸送器以齒輪 Z 緩緩轉動之。氯氣 (不含 HCl 及 CO_2 者) 由最下筒 C 管通入，所經之路，適與石灰相反，最後由 D 管通出。筒內之螺旋通常以硫酸鋁油漆之，使不易為氯所侵蝕；圓筒亦應開清除門 K，以為阻塞

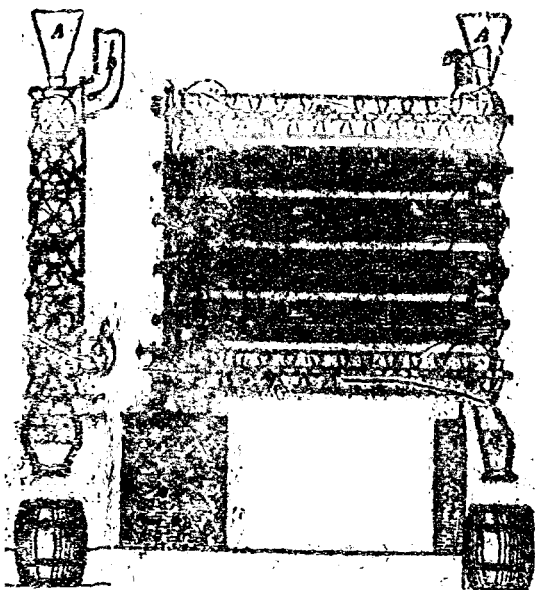


圖 八 十 八

後之清除及觀察之用。此法之優點，除能利用稀氣外，尚可節省人工及電能消耗之氣費，故濃氯氣亦常用此法，惟先須以空氣沖淡至 10% (以體積計算)；然後通入 O 管，以免發熱太多，溫度過高，致氧化石灰相分解之虞。

純粹次亞氯酸鈣之製造

近來德國之 (rienhaim Election) 廠製造純粹之次亞氯酸鈣 ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)。法以氯氣緩慢通入冷卻之石灰漿中，過濾後，將冷性之溶液入於蒸發器中蒸發之，即有無色之晶體析出，以真空法乾燥之，即成純白色之粉末 ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$)，(須立即除去其水

份,否則易於分解),約含 80—90% 之可用氯。

電解漂白液

電解食鹽時,設不用隔膜,使陰陽二極產生之 Cl_2 及 NaOH , 互相作用,在低溫時,可成次亞氯酸鈉:



含 NaClO 之溶液為極佳之漂白劑,通稱電解漂白液,最近發展甚速,已在數種工業上,替代漂白粉之地位。

電解液用 10% 之食鹽溶液。電極為鉑銥合金(因次亞氯酸溶液侵蝕其他各種物質),電流密度每平方公尺約 1000—1500 安。開始時電流效率達 90%,嗣後即迅速降低;如欲得 30% 之可用氯溶液,需耗費多量之電流。當電流密度低時,在陰極附近次亞氯酸易為新生氫氣所還原 ($\text{ClO}^- + 2\text{H} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$); 在陽極附近,又為氧化而成 ClO_2 。如用較濃之食鹽溶液及加入少量之氯化鈣,則情形較佳;20% 之鹽液能出 3.0% 之有用氯

溶液，電流效率達 50%；10% 之鹽液，僅能出 2% 之可用氯（如效率不使變動），但溶液過濃耗費食鹽太多，故通常採折衷辦法，均用 10% 之鹽水，溫度須低，以免變成氯酸鹽。

素蓋電解池 (Schuckert's cell)，如圖八十九，分為左右兩槽，槽以缸瓷器製成，每槽有電解池九。每池有鉑絲陽極及石墨陰極。電流自 H 進，自 E 通出；H 及 E 之間約 110 弗，分配於十

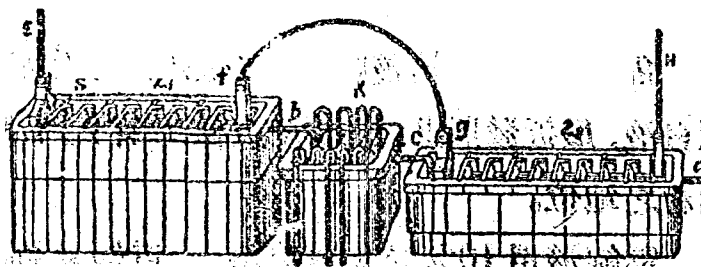


圖 八 十 九

八電池之間；每池約 6 弗。食鹽溶液 (10% 並含少量 CaCl_2 及松皂納皂) 繼續自 a 流入，經過電池間曲折路線，由 b 通入冷卻槽 k (以冷水冷卻電解液)，再由 c 入第二槽，調節其流量，使 d 處通出之溶液含 2% 之可用氯。

開倫電解池 (Keller's Electrolytic cell)，如圖九十，為缸瓷器或玻璃槽，電極為繞有鉑鈦合金絲之玻璃板 G，板之兩面為陰陽二極 (如右圖)。電解時，鹽水由底間 a 通入，向上流至電極間 G, G, G, 由電極上部 S, S 通出只可為漂白之用。E, E

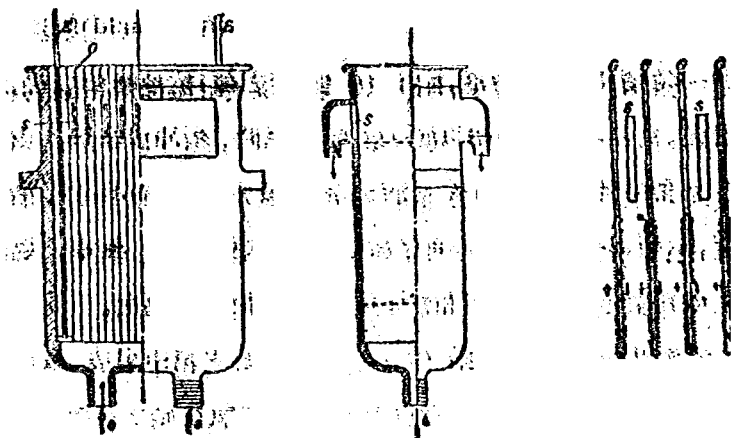


圖 九 十

通以電流，在二板間迅速將食鹽水電解；二板間各成一單獨電池，每槽約分二十池，兩端電壓為 110 弗，每池約 5—6 弗；電流約 120 安。

電解漂白液，濃度可稀釋至 0.2—0.5%，以漂白棉花，供紡織及賽璐珞(Celluloid)之用。其作用與漂白粉相似，惟通常不用以漂白紙料。

過氧化物漂白劑

上述各種次亞氯酸鹽僅可用於漂白棉麻等物。至如絲，毛髮，鴉鳥羽毛，象牙，牛角等質，祇可應用過氧化劑，過氧化物中以過氧化氫為最佳。

過氧化氫 可自過氧化鋇及稀冷之硫酸或磷酸製成，亦有

自過硫酸鹽(Per-sulphate)或過硫酸(Per-sulfuric acid)製造者。普通一磅糖 8% 之溶液,可出 10 體積之氧;該液略帶鹼性,在長期處,尚能經久;如用以漂白駝鳥羽毛時,須沖淡並加入氫水使之略帶酸性。其 80% 溶液商名雙氧水(Perhydrol),儲於鐵瓶不使與金屬接觸,亦可存放,常為醫藥之用。無水之過氧化氫在真空中蒸溜(有相當危險)而得,但極不穩固。

過氧化鈉 過氧化鈉 (NaO_2) 在鉛製之箱中製成,溫度約 300°C ,箱內先置金屬鈉,通以無水汽及二氧化碳之空氣,鈉氧化成粉狀之過氧化鈉;與冷水化合而成 H_2O_2 及 NaOH ,故常用以製過氧化氫,於酸溶液中可直接為漂白劑。過硼酸鹽, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 為過硼酸之鈉鹽(或係 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_3\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)。無水者為 B_2O_3 ,係以過氧化氫及少許氫氧化鈉於硼砂溶液中製成,此出為不溶解之結晶(溶解度 1:40)。乾時穩固,在溶液中可出一原子之活性氧;可為洗衣作及家庭中漂白之用。其他如過硫酸鉀 KSO_5 , 係過硫酸 HSO_5 之鉀鹽。

第十章 固定氮氣法

地球上雖含無盡量之氮氣，然人類能直接利用之者，尚為近二十餘年事耳。按 1905 年以前，氮化物僅可得自天然出產之硝石及由煤類蒸溜時收復之氨，惟供不應求，故空中氮氣之固定，遂為此世紀初葉之一重要問題；晚近施諸實際之氮氣固定法；為綜合，氮化石灰，及電弧等之法；其中惟綜合法蒸蒸日上，產量漸增，新設之廠，亦均採用此法，至於電弧法及氮化石灰法，漸有淘汰之趨勢。

氮化物都為肥料之用，亦為爆炸品之主要原料。綜合法先以氮氫二氣製成氨素（可作人工冷卻劑及製鹼等用），使與硫酸化合而成硫酸銨，以為肥料之用；或使氧化而成硝酸，可為炸藥，染料，硝酸鹽，人造絲，硝化纖維等之原料，電弧法以空氣通過電花，製成硝酸及硝酸鹽，氮化石灰法製成之粗 CaON ，可直接用作肥料。

氨之綜合

綜合法在固定氮氣工業中，佔最主要之地位，已如上述。首先洞澈其原理者為哈勃(Haber)氏，實際上之困難，則為蒲石(Bosch)所解決，故此法又稱哈伯蒲石法。

綜合法之原理 氮氫二氣在綜合時之反應，可以下式表示之：



$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \times [\text{H}_2]^3} = K$$

上式為一可逆反應，化合時發生24大卡之熱，故當溫度升高時，平衡即向左移；同時此反應亦包括體積之變化，四體積之氣體化合而成二體積之氣體，故增加壓力時平衡即向右移動。由此二點觀之，提高壓力及減低溫度，可使上列之化合反應趨向完成；茲將氨素在不同溫度及壓力下之平衡百分率，錄之如下表：

平衡時氮氣所佔之百分率(以體積計)



溫度 $^{\circ}C$	絕對壓力(以氣壓計)					
	1	50	100	200	300	1000
700	0.021	1.05	2.18	4.00	7.28	12.87
600	0.048	2.25	4.52	8.4	13.77	21.43
500	0.12	5.56	10.61	17.40	26.44	37.47
400	0.44	15.27	25.12	36.30	47.60	59.82
300	2.13	39.41	52.04	—	70.66	92.55
200	15.3	74.33	81.54	—	89.94	98.99

就上表觀之，低溫之產率似遠較高溫者為佳，惟在溫度較低時，化學之速度過緩，故為實際計不得不利用較高溫，並以觸媒增加反應之速度。

氮氫二氣體積之比，以1：3為最佳；如有其他無關之氣體（如氫氣等）存在時，足以減小作用氣體之濃度，而致產率降低。

觸媒以銱(Osmium)及鈾(Uranium)為最佳，能在 500° 左右使氮氫二氣起敏捷作用；惟此種元素較稀，不敷工業應用，其他若鐵、鎢、銅、鈾、錳等亦為良觸媒，至於工廠中實際使用者，均嚴守秘密。

不易探得，大概巴狄顯廠 (Badische Anilin und Soda Fabrik) 所用者係氧化鐵，並以氧化鉀及鋁為催媒劑。當使用上述之觸媒劑時，硫，磷，砷之化合物及一氧化碳等，均有毒媒作用，故必須預先除去之。

綜合法之實施 首先成功者為哈勃蒲石法 (Haber-Bosch proces)，嗣後各家本其原意，加以修改，自成一法，其中最著者，若法國之克勞法，美國法，意大利之卡綏法等。

哈勃蒲石法 以 1:3 之氮氫混合氣體，在 200 氣壓下，通過 600°C 之接觸爐，化合之氮氣可達 83%，(如表所示)，惟實際上不待其達平衡狀態，僅使氣體迅速通經觸媒，每次約有 6% 之化合，未化合之氣體，再使重復通過接觸爐。

圖九十一為德國巴狄顯廠綜合法之全圖。氮氣二氣由爐煤氣及水煤氣中提取；在轉籠之製氣爐，(a)，通蒸汽經過爐中熾熱之煤炭，製成水煤氣 (H_2 , 48%; CO , 38%; CO_2 , 7%; N_2 , 7%)。在另一爐中，以焦炭及含水汽之空氣製成爐煤氣 (N_2 , 6%; CO , 80%, $CO_2 + H_2$, 10%)，將水煤氣二份暨爐煤氣一份經洗滌塔(d)洗淨後通入儲氣罐(e)。混合氣體與蒸汽通入

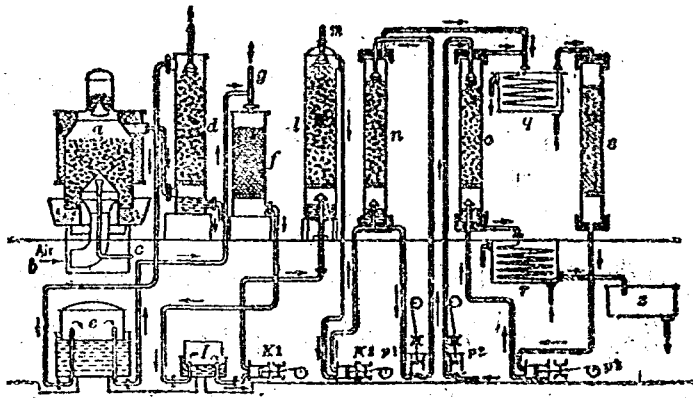


圖 九 十 一

氫氣接觸爐(f)，爐中實以氧化鐵觸媒，在 500°C 左右，使蒸汽與一氧化碳化合而成氫氣及二氧化碳： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{熱}$ ，此為放熱反應作用，開始後無須另行加熱，即可繼續轉化；通出之氣體含氫較前為高，存入第二儲氣罐，(I)；因此以壓縮機，(K)，將氣體壓至二十五氣壓；通入炭氣吸收塔(m)，之底部，以塔頂下淋之水吸收氣體中之二氧化碳；當水溶液在壓力放鬆時，二氧化碳即行分出，以作別用。自(m)通出之氣體尚含少量之 CO_2 及 CO ，再以壓縮機壓(K₂)至200氣壓，通至一氧化碳吸收塔(n)，以銅錳溶液(Ammonical copper solution)吸收所有之 CO_2 及 CO 。最後通過鹼液，而得清潔之氫氮混合氣，其中氫氣略多，故須加入純粹氮氣(得自液化空氣者)使成三與一之比例，即可入氫氣接觸器(s)，冷氣先經換熱裝置，在 600° 左右，與觸媒相遇，一部份之氣體即化合而成 NH_3 ，經換熱裝置；由唧筒(p₂)

送氫氣吸收塔(o)以水溶解之。未經吸收之氣體，(氫氮及少許之氮氣)，再行送至接觸器，成爲循環式之流轉。在 200 氣壓下所得之氨水約含 25% 之氨，分級降低壓力，最後蒸出氨氣，蓄入儲氣罐。

克勞法(Claude process) 1920 年法國購買哈勃蒲石法，經克勞氏之修改而成。此法應用 1000 氣壓可得較高之產率，同時在高壓下氣體之體積甚小，一切設備，自較前法爲簡小。

克勞法中之氮氣，係將空氣液化，再以分溜法分離氧氮二氣而得。氫氣則取自煉焦爐，按煉焦氣含有 H_2 , CH_4 , CO , CO_2 及少量之 C_2H_6 等，先以重油洗去 C_2H_6 ，然後以液化法依次除去其他氣體，而得較純之氫氣；至於含有少許之 CO ，在此法中不足爲患。

克勞法製造之大概，可以圖九十二示之：氫氮二氣(8:1)各量氣表通至混合器，以壓氣器(1)壓至 100 氣壓，再經高壓機(2)壓至 1000 氣壓，以洗滌器(3)除去夾帶之油沫，經換熱器(4)，通至提淨器(5)，以少量之氫氣除去所含之 CO : $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ，提淨器中之觸媒即係轉化器中已用過之廢劑，反應溫度在 400° ，氣體經提淨器由換熱(4)，冷凝器(6)，將反應所

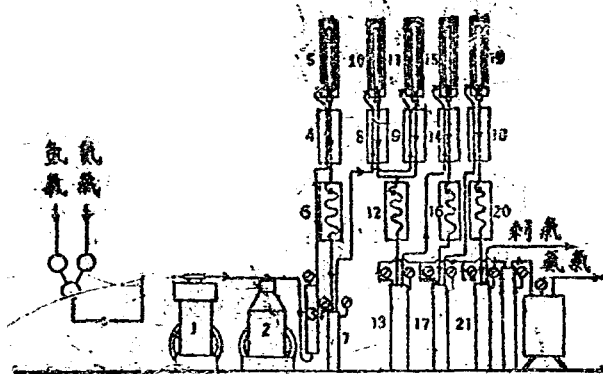


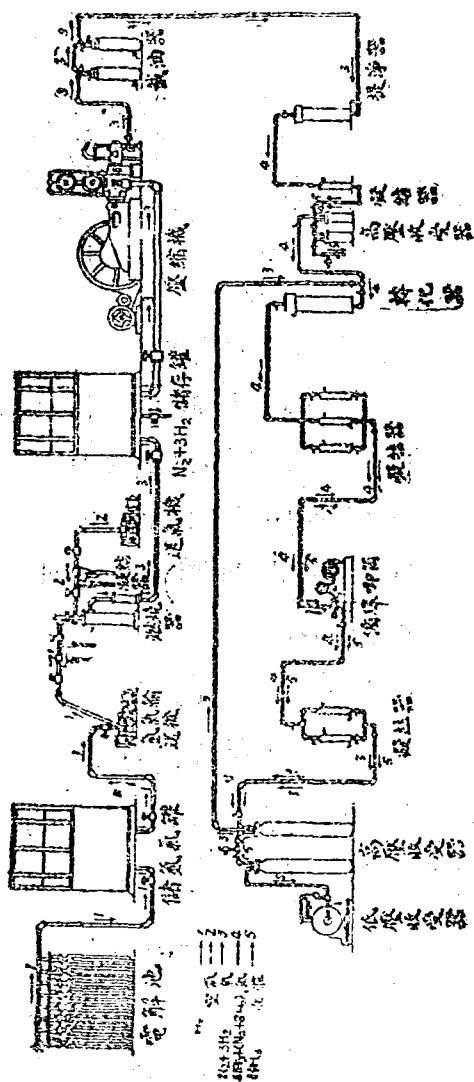
圖 九 十 二

生之水份等分出，流入容器(7)，純粹之氮氣分爲二路，通入換熱器(8)(9)，及接觸器(10)(11)，回至冷凝器(12)， NH_3 因而液化，流入容器(13)，未化合之氮氣再經連續之接觸器(15)及(19)， NH_3 均液化而入容器(17)及(21)，餘氣約含10%之 CH_4 ，送至氫氣提煉器，使 CH_4 凝縮析出，可供燃料之用，化合之 NH_3 約爲總共氮氫二氣之80—85%。

在高壓下之構造材料，爲此法之重大問題，在高壓之下，在 500° 以上氮氣能滲透穿過普通之鋼，且鋼中之碳，極易與氮氣化合而鋼變脆；經專家研究之結果，可爲轉化器之材料，有鎳鉻鈳鎢等數種合金。

美國法(American process) 亦係哈勃法之化身，如圖九十三。 在小規模製造時，以電解法提

取氫氣，混入相當空氣，使之燃燒，以冷凝法除去水份，而成 3 : 1 之氫氮混合氣（在大規模製造時，



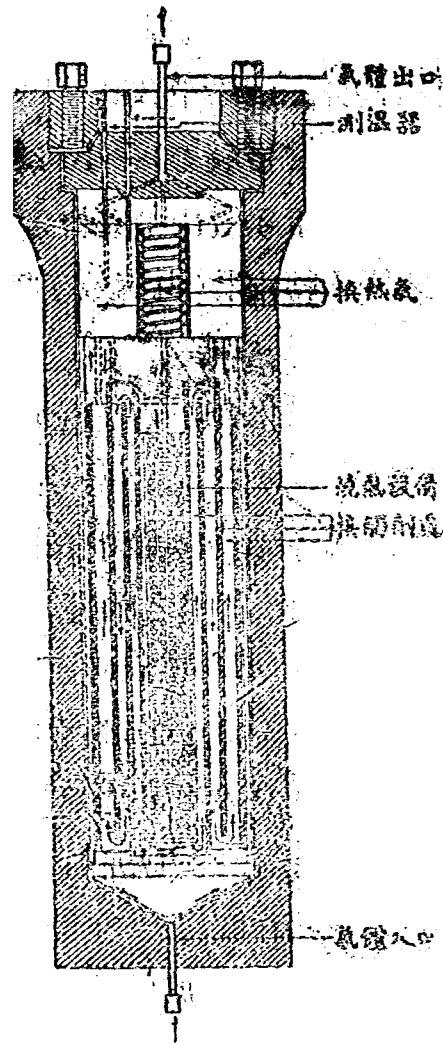
三 十 九 圖

仍以水煤氣及爐煤氣爲原料，一如哈勃法)。以壓氣機分四級壓至300氣壓；通過提淨器(實際一效率較小之接觸器)一小部之氣體化合而成 NH_3 ，與所含少量雜質由冷凝器分出，流入高壓收受器，淨氣通入轉化器(內儲效率極高之接觸劑)30%之氣體化合成氨，再經二重冷卻後，液體氨流入高壓收受器，未化合之氣體由循環唧筒重行送入轉化器(如圖)；此法之特點在以液體氨爲循環唧筒之滑潤油，可免除普通氣體中夾帶油沫之弊。

美國法所用之觸媒，效率極高，在 475°C 時即起作用。製法係以純鐵在氧氣中燃燒爲氧化鐵，置於磁鐵礦(Magnetite)嵌心之電爐中熔化之，加入1%之 K_2O 及3%之氧化鉛(以氧化鐵量計算)，作爲催媒劑，待其熔和後，冷卻取出，壓碎使成粒狀，即可用作觸媒。在接觸器開始使用時，氫氣先將氧化鐵還原，成爲疏鬆之鐵質，其表面至大，故接觸性甚高。

轉化器 圖九十四爲美國氮氣固定研究所(Nitrogen Fixation Research Laboratory)所設計，每日可出三噸，係一豎立

之圓筒，以鉻鋼製成 (2.5% Cr, 0.18% V, 0.30% C) 直徑約21吋，高7呎，壁厚8吋，上蓋為鑄鋼製造 (8% Ni, 如溫度在 300° 以上，則用 80-85% Ni, 20-15% Cr) 冷氣由入口循器壁通換熱裝置，經預熱器，(在開始時，以電熱冷氣至反應溫度，嗣後在換熱氣中已可達需要溫度，無須另加熱量)，而至接觸室，接觸室為三空心圓筒，第二室之面積較第一室為大，第三室較第二室為大，如此，則氮氣化合最速時，與觸媒接觸時間最短，氮氣漸增時，氣體之速度



圖九十四

較慢，故反應時氣速用較為緩和而均勻。

此法 (Cable process) 為意大利採用之，利用

600 氣壓，以涼水冷凝器即可使氮氣液化，每天通過接觸室後，約有 40% 化合，未化合之氣體，亦以循環法再行通入轉化器，其他一切均與美國法無異。其他尚有福綏法 (Fauser process) 與卡綏法相似，惟壓力稍低，蒙申法 (Mont-Cenis process) 應用效率極高之觸媒，在 100 氣壓下轉化。

溯自哈勃法成功以後，各國均致力於是，盡量發展，不遺餘力，良以氮氣工業於國防關係至大；在平時則為人造肥料之主要來源，1930 年，我國進口之肥料，達 240,000 噸，硫酸銨達 170,000 噸，幾佔 70% 以上，1926 年之硫酸銨進口為 500,000 噸，四年間竟增加三倍以上。

氮化石灰法

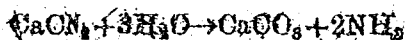
碳化鈣在高溫時能與氮氣化合而成氰酰胺化鈣 (Calcium cyanamide)，可直接為肥料及製氨之用。自十九世紀末葉電化事業發展以來，碳化鈣以價廉之水電製造，此法始見用於世。現時綜合法發展甚速，可直接產生銨肥，故此法備極重要。

業之一隅矣。

碳化鈣在高溫度時(約 1100°)能與氮氣化合而成氰胺化鈣:



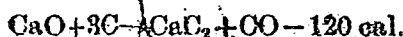
CaCN_2 爲 ONNH_2 或 $\text{O}(\text{NH})_2$ 之鈣鹽,其中氮質可爲植物同化,故可作肥料之用,其價值與硫酸銨相若。當 CaCN_2 遇熱水時,分解而爲氨及碳酸鈣:



此反應在 $160 - 180^{\circ}\text{C}$ 之高壓鍋中,進行甚速,在土壤中,亦緩緩進行。當歐戰時,多量之氨及硝酸亦由此法製成。

氮化石灰之製造,得分兩部討論之,(1) 炭化鈣之製造,(2) 炭化鈣之氮化。

炭化鈣之製造 當石灰與炭在電爐中熱至高溫時,(約 3000°C),熔化而成碳化鈣:



此反應爲極強之吸熱作用,在高溫進行,故實際上僅可以電爐法製造。

碳化鈣之原料，為焦炭或硬煤，灰份不得過 5-6%，水份不得過 0.5%，大小約 $\frac{3}{4}$ 吋許，石灰之純度，極關重要，所用之石灰石，純度需在 96% 以上。理論上每百份之石灰，需焦炭 64 份，實際必用過量之石灰，其比例約為 100 : 58，二者必先磨成小塊，混合後給入電爐，以待化合。

製造碳化鈣之電爐，為一長方或橢圓形之鋼槽，如圖九十五，長約 6-10 公尺，寬 3.5-5 公尺，深 2-3 公尺，內壁以火泥

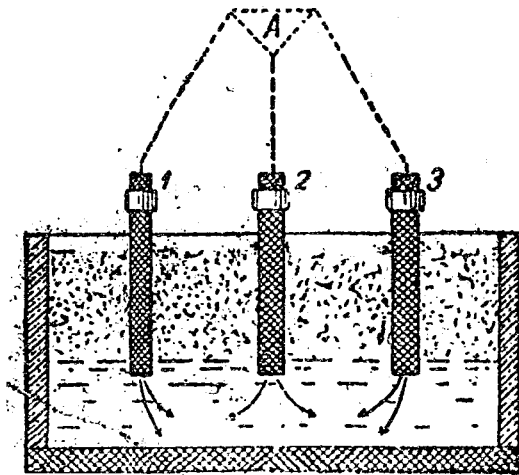


圖 九 十 五

製磚 (Chamotte stone) 砌成，底鋪煤塊，電流由三角連結，A，通至電極 1, 2, 3；發生弧光，將石灰及焦炭之混合物體徐徐放入，待達相當溫度時，化合而成碳化鈣（如爐內溫度過高，碳化鈣分解而為鈣碳二元素， $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{Ca} + 2\text{C}$ ，鈣亦於此時蒸發），一小時後，可將溶化之碳化鈣洩出，因其熔點甚高（約在 2000°C 以上），比

熱又小，易於凍結，成爲灰色結晶體，爐中所生之一氧化碳，即在電極上燃燒，火焰甚長，有人擬利用以燒石灰石，至今未獲成功。

此種火爐的電流，7500—8000 瓩，電壓 50—90 弗，電流約 40,000 安，每平方公分之電極約有 6 安之電流；如電流密度過大，電極燒至過熱，消耗甚快，亦非所宜。按熱能計算，每瓩日(k, w, day)之電能，可出 11 公斤之碳化鈣，實際上祇能出 6 公斤，如上述之爐每日可產 50—60 噸之鎔。

碳化鈣與水易起作用，發生乙炔，放出多量之熱，故必須特別儲藏。工業上之碳化鈣，其純度在 80—90% 之間，此外尚含石灰，煤，碳化鋁等雜質。

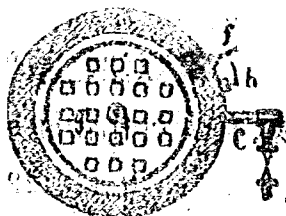
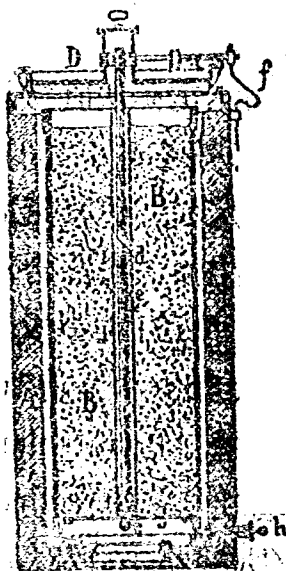
由電爐取出之碳化鈣，結成塊，必需研成粉末，則氮化時易於完成。廠中先以顎形壓碎機打成 2 吋左右之小塊，再入球磨及管磨研成粗末。在研磨時，必需以氮氣代替空氣，因碳化鈣能發生乙炔與空氣混合，有爆炸之危險。

碳化鈣之氮化 碳化鈣在 1100°C 時，與氮氣化合，放出 98.43 大卡之熱（每克分子量），故在開始時，須熱至反應溫度，嗣後即能自行維持。碳化鈣中應含有少量石灰則反應之進行較佳，若攙入 10% 之氯化鈣，在 800°C 即可與氮氣化合，惟出品之吸水性甚大，故實際上以 5% 之氟石(CaF₂)爲觸媒，使氮化溫度可在 900°C 左右進行。

反應中需要之氮氣，其純度宜達99.8%，最普通之撈取方法有二：(一)液化空氣法，先以林代或克勞法將空氣液化，然後以分溜法將液體空氣分離而成氮氧二氣；(二)爐煤氣製氮法，將製成之爐煤氣及空氣通過紅熱之銅及氧化銅混合鋼煤，使空氣中之氧氣與一氧化碳化合而成二氧化碳，然後以水在壓力下溶解之，而得純粹之氮氣。

氮化器為鐵板製成之圓筒，直徑約 $1\frac{1}{4}$ 公尺，如圖九十六之A，內砌火磚，中設一多孔之鐵桶，B，筒以研細之碳化鈣，通電熱之，電流由 f 通至電極 d，另一方面由 h 連結多孔鐵桶，B。電流經碳化鈣時，漸將其熱至相當溫度，然後截斷電流，自桶之底部 cc 管通入氮氣，反應開始甚速，漸漸遲緩，約32小時後，方可完畢。通常需要之時間與器之大小關係甚大。

此法固定氮氣一項，約需電能115瓩日(Kw. H)，由氮化器取出者為灰黑固體，含氮約18—23%，再經研磨，成為粉末，即可出售，市上之氮化石灰約含60%之 $CaCN_2$ 。



圖九十六

其他尚含 CaO ，炭等雜質甚多。

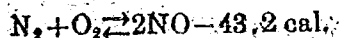
氮化石灰中尚含少許之碳化鈣，在包裝前噴入6—7%之水，即除所生之乙炔，並將所含之石灰消化。同時因粉末易於飛揚，吸入體中，有礙健康，故在加水後，再加礦物油 2—4% 以防之。

電弧法

電弧法直接以空氣製成硝酸，然以其耗電甚多，效率甚小，即在挪威等處，能利用廉價水電，猶不足與其他氮氣固定法相競爭（自 1927 年挪威名廠相繼改用綜合法，是其證明）。

1781 年凱文氏(Cavendish) 已知空氣通過電火花，即有少許硝氣發現；迨 1907 年挪威人勃克及艾德二氏(Birkeland and Eyde) 經數年之試驗，始於諾吐屯(Notodden) 設立第一廠。嗣後又有順罕(Schönherr) 及保林(Pauling) 二法出世，均有相當之成功。

電弧法之原理 按空氣通過電花時，氮氧二氣有少量化合而成一氧化氮：



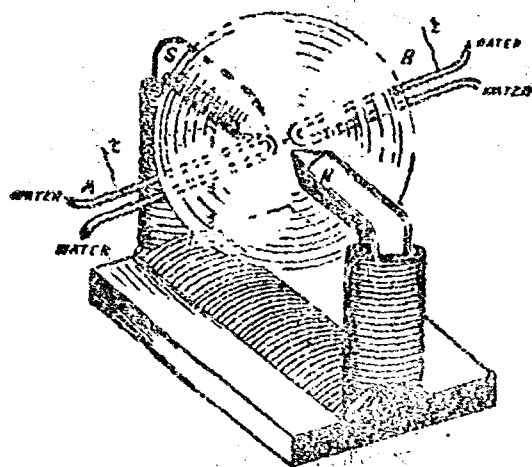
因化合時吸收多量熱能，故宜於利用高溫，照

納氏 (Nernst) 之試驗結果, 空氣在 2000°C 時, NO 之平衡成分爲 1.2% (以體積計), 2500° 時爲 2.6%, 3000° 時爲 5.3%, 在 2500° 以上反應速度甚大, 瞬息即可達平衡狀態。當空氣經溫度極高之電花時, 即成少量 NO , 使迅速冷至 1000° 以下, 則所成之 NO 無從分解 (因 1000° 以下其反應速率極低, 實際上無分解可能)。

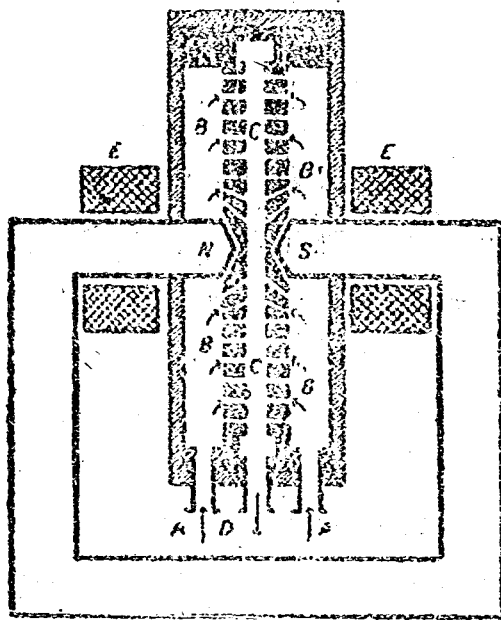
製造程序 電弧法製硝酸之程序, 得分三部:
(1) 弧光爐製一氧化氮, (2) 一氧化氮之氧化, (3) 硝氣之吸收。

弧光爐 最著名之電弧爐爲挪威之勃艾二氏爐, 德國之順罕爐, 及奧國之保林爐, 三者構造均各不同, 其所生之電弧亦異; 茲略述如下:

勃艾二氏電弧爐 圖九十七爲此爐之略形, 電極卽爲二銅管, A, B; 中通冷水, 不使燒化; A B 相距 8-10 公釐, 連結於高壓交流電源 (5,000 弗), 發生電花, 電花之兩旁, 置極強之電磁 N, S 將電花散成直徑約 2 公尺之圓形光焰; 氮氧二氣卽在光焰中化合。圖九十八爲爐之豎切面, 電極等均砌入耐火外殼中, 空氣自 A, A 通入, 由外層 B, B, 經耐火圓盤上之孔而入 C, C (卽圓形光焰處), 卽有 1.5-20% 之 NO 化成, 混合氣體由 D 處通出。



圖九十七



圖九十八

保林電爐(Pauling furnace) 如圖九十九, 主要電極 A, B 標成 V 形, 如 AHEI 及 BKK; FF 能以螺絲 PP 調節其中間之距離。電弧自此點發出, 擴成扇形(切面如扇形), 長可一公尺許。空氣由 O 管通入, 通常每爐有二電弧, 使空氣連續經過, 氣體離電爐時, 約含 1.5% 之 NO。

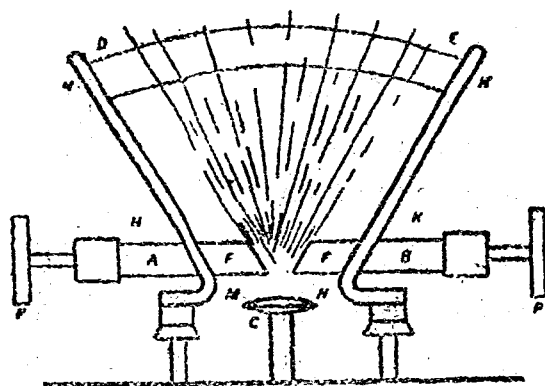


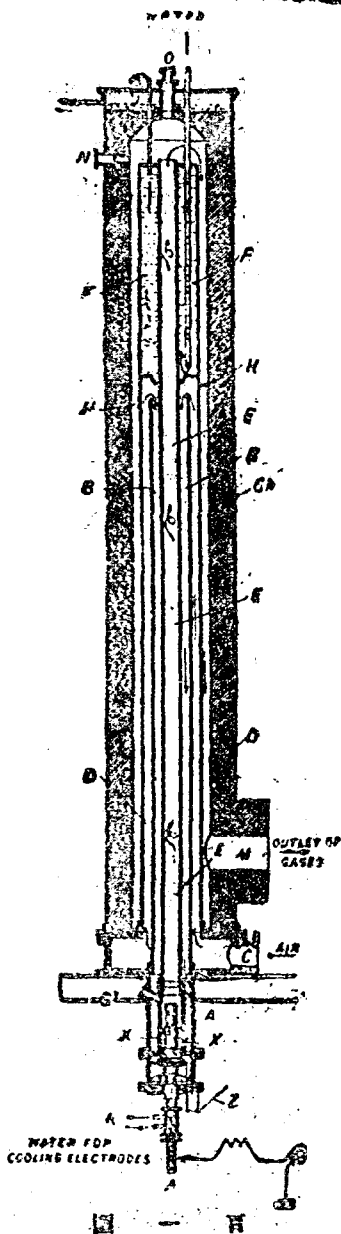
圖 九 十 九

顯罕電爐(Schönherz) 如圖一百, AA 爲一冷水之鐵質電極, 另一電極卽爲鐵管 EE, 二者以絕緣體隔離之。空氣由 C 處通入, 循箭頭向上, 轉折而下, 預熱至 500° 左右, 由小孔 xx 入電弧室 EE 管, 同時使生迴旋作用, 燃燒而成迴旋光焰; 通至爐頂, 以水冷裝置 FF 驟冷之至 850° 以防 NO 分解, 熱氣更循外壁 HH 而下, 由 M 處通出。開始時將槓桿 Z 壓下, 電極 AA 暫時與他電極 EE 接觸, 分開後卽可得繼續電弧; 通

出之氣體，約含 1.5-2% 之 NO 。

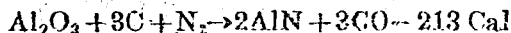
由電弧爐通出之氣體，溫度約在 $800-1000^\circ\text{C}$ ；利用以發生蒸汽，收復一部之能；同時氣體冷至 600°C 以下，在寬大之氧化室內，所含少量之 NO 與空氣中氧氣化合而成二氧化氮： $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ，然後用水，或石灰漿吸收之以製造硝酸或硝酸鈣，不易吸收之 NO ，以鹼液收復之，而成亞硝酸鈉。硝酸鈣商名挪威硝，極適為肥料之用。

電弧固定氮氣法雖屢經研究，而結果未見滿意，氧化氮之合成，效率僅達百分之三，故在 1927 年 Notodden 聯合 I. G. Farbenindustrie 急行改建，挪威其餘各廠亦隨其後。使用二十餘年之電弧法，僅供化學家之追念而已。



氮化鋁法(即賽配克法)

氮化鋁法即賽配克法(Serpeck's process), 氮氣雖為不活潑之氣體, 但在高溫時, 能與多數金屬化合而為氮化物(如 Ca, Mg, Al, Mn, Ti, Bi, 等)。氮化物又可以熱水分解, 而成氨氣。此法即應用上述之原理。在旋轉爐中, 煅燒鋁礦石(Bauxite)及焦炭, 同時與氮氣或爐煤氣(約含氮 65% 者)化合而成氮化鋁:



鋁在 750° 左右已可與氮氣化合, 但以氧化鋁為原料時, 必需 1600—2000°, 始能起作用。製成之氮化鋁, 含氮約 22—26% (純粹之 AlN 為 34%), 以水分解之, 使成為氫氧化鋁及氨素:

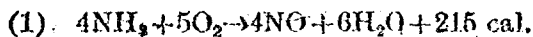


此法可同時自鋁礦石提取純粹氧化鋁, 供電解製鋁之用。惟因需 2000°C 之高溫, 故材料之選擇, 至為困難。

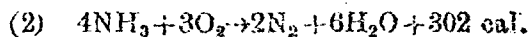
氨氣製硝酸法

綜合法製造氨素, 成本甚廉, 即以氮化石灰而言, 亦足與天然出產之硝石競爭; 故以氮為製造硝酸之原料, 代替智利硝石, 實係發展固定氮氣工業之必然結果。歐戰五年, 德國不能得智利硝石而硝酸仍能自給者, 此法與有力焉。

氮氣因觸媒之作用，在適宜之狀況下，能與空氣中之氧氣化合而成氧化氮及水：



但在另一狀況下，氧化作用，不克完全，僅成水及氮氣：

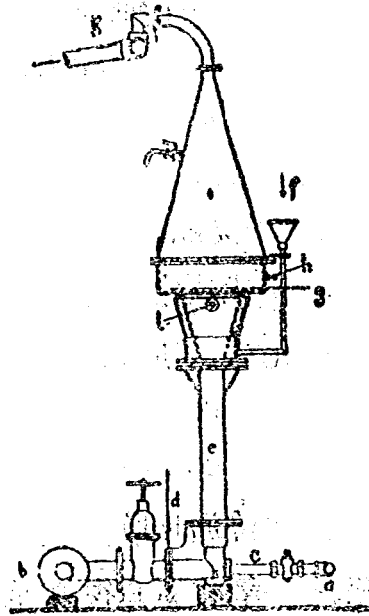


吾人之目的，僅欲得氧化氮以製硝酸，第二反應僅出氮氣，故必需防止之。如用光面之鉑為觸媒，僅第一反應得以進行， NH_3 幾完全化為氧化氮；惟因其反應過緩，故實際上使用者為鉑網，表面被一層之鉑絨 (Platinum sponge) 或鉑末，(Platinum black)。三者以鉑絨為佳，因鉑末有促進第二反應之作用。除鉑以外，巴狄廠以含銻之氧化鐵為觸媒。觸媒之溫度約在 700 左右，時間僅需 0.01 秒。進接觸器之氣體約含 7-8% 之氮 (以體積計)。在接觸時之溫度，氣體速度，等，均需善為調節，否則產率即行降低。

佛卡二氏接觸器 (Frank-Carro catalytic chamber) 圖 2-10 一，氮氣由 a 通入，空氣以送風機由 b 通入，a, b 二處均有管閥以

調節氣流。A 以鋁製螺旋輪
混合二種氣體。fg 處橫置
一白金網，在開始時由 h 通
入電流，使熱至暗紅狀態，嗣
後無須加熱，且由 f 注入冷
水，以免過熱之弊。已化合
之氣體經鋁製之鐵罩 i，及鋁
管流出。此法在德，美諸氮
化石灰廠製硝酸多用之。

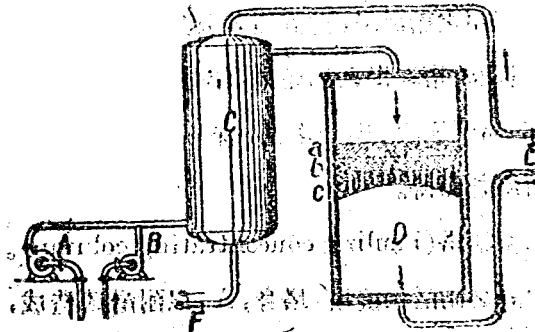
氣氧化酸廠亦有小規模之氮
德國硫廠，以供給所需之氧
化氮。



圖一〇一

歐戰時，德國廠中以含
鈹之氧化鐵，替代貴重之鉑，圖一零二示巴狄廠之接觸設備。

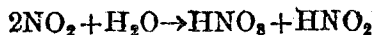
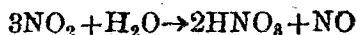
D 為高約 5 公尺之圓筒，內置一多孔之石板 C，C 上鋪以火泥製



圖一〇二

碎粒 b，再上有觸媒 a。空氣及氮氣由 A B 送入，二者混合後經換熱器 C，而入接觸室 D（通過觸媒之速度甚高）。排出之熱氣由 E 通過蒸汽鍋爐，利用反應所生之熱。然後再經換熱器，以預熱冷氣。氣體由下流至氧化室，將 NO 氧化而成 NO₂。氧化時，需要相當之時間及寬大之空間。

氧化氮之吸收 二氧化氮溶於水中成硝酸及一氧化氮，或成硝酸及亞硝酸：



在普通吸收情況之下，常為第一式反應，未溶解之一氧化氮重復送至氧化室。吸收塔開始時，以水由上淋下，塔底所出之硝酸；再行送至塔頂，直至流出之硝酸含 40—45% (30° Bé) 始止，稀硝酸氣以鹼液或石灰漿吸收之。

現時使用之硝酸塔，為直徑 3 公尺者，以代替昔日直徑較大之塔。由吸收塔取出之稀硝酸，作普通用途則可，如欲製炸藥，顏料等，則尚須稠濃，稠濃之法，係以 66° Bé 硫酸加入稀硝酸，再以蒸溜冷凝而得。

保林稠濃塔 (Pauling concentrating column)。圖一零三為保林設計之硝酸稠濃塔，塔身，A，以耐酸磚造成，由 d f 流入預熱之硫酸 (95%)，C 管流入 45—50% 之稀硝酸，混合後，穿過

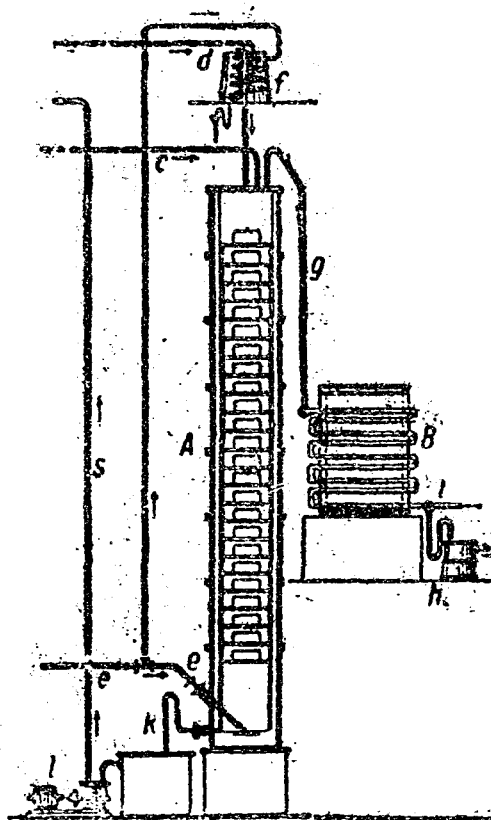


圖 一 〇 三

鐘形之底，漸漸下流，塔中由 ee 管引入蒸汽，加熱至相當溫度，即有 95—98% 之硝酸汽，經 g 管通入管式冷凝器 B，凝結之硝酸儲入 h 桶，硝酸由 l 管返入吸收塔，稀硫酸經 k，以唧筒由 s 管送出，此時濃度約為 60°Bé。自 40—50% 製成硝酸一份，約需四分之硫酸；自 30—35% 製成者，約需硫酸六分。各種設備，如冷凝器，唧筒，管件，等，均需耐酸之砂鐵或其他耐酸材料製造。

第十一章 肥料

植物自空氣中吸收炭氣，自土壤中吸收氮素及水份，以製炭水化合物，蛋白質等。惟除三種主要物質外，尚需其他營養品，始能生長；下列諸物，由多數植物之灰分中求得者：

鉀(K_2O)

鎂(MgO)

鈣(CaO)

矽(SiO_2)

鐵(Fe_2O_3)

磷酸(H_3PO_4)

硫酸(H_2SO_4)

鈉(Na_2O)

鹽酸(HCl)

凡此諸物，實為多數植物所不可缺少者，至於其在植物中之功用，猶未洞悉。大概硫酸及磷酸供給蛋白質中之硫及磷，鎂為葉綠素之主要元素，石灰，氧化矽，鉀等為植物幹之重要成分。鉀在蛋白質及炭水化合物生成時有極大之影響。在普通之土壤中，鐵，鎂，硅，氮，鈉，硫酸等均甚充足，

故無需另行加入。缺少石灰之沙土及沼澤地，須加石灰以補救之；至於氮磷鉀三者，土壤中含量既屬有限；植物吸收則較多，故每年收穫後帶去之氮磷鉀甚多；而三種元素因此常感缺乏，必需按時補充，植物始可繼續繁茂。通常玉蜀黍及豆類含磷甚富，糖蘿蔔馬鈴薯含鉀較豐，蔬菜中以氮質為多。照尋常歐洲收成，每年每德畝 (ha)^①帶出之磷，氮，鉀及鈣之數量如下：

	P ₂ O ₅	N	K ₂ O	CaO
小麥	30 kg.	50 kg.	60 kg.	15 kg.
糖蘿蔔	60 kg.	100 kg.	150 kg.	120 kg.
馬鈴薯	40 kg.	90 kg.	100 kg.	50 kg.
草	40 kg.	90 kg.	100 kg.	80 kg.

由此可見施用肥料之重要；從前藉人畜排泄物，將帶出之一部還諸土壤，土中先分解成氮鹽，因土壤中之一種微菌作用，氧化成亞硝酸鹽，再由另一種微菌作用氧化成硝酸鹽，始可為植物吸收，但其中一部不免分解為氮氣而損失。同時豆類植物之根瘤，借微生物之力能固定氮氣少許以補償損

① 一德畝(Hektar)約合十五華畝。

失之一部，嗣後人羣集中都市，食物固可由鄉間輸入城市，而排泄物不便返至田畝；如此則地力日耗，於是必藉人造肥料以補救之。

人造肥料之功效，由德國及比國當十九世紀中農產物激增可以證明。自 1881 年至 1913 年德國玉蜀黍每畝出產增加約 80% 小麥增加 100% (即一倍)，蕃薯增加 70%。比國之增加尤多，三者均在一倍以上。

雖然，人造肥料現時多用以爲輔助有機類肥料之不足，至於是否能單獨應用，仍爲一待決問題。蓋有機肥料腐爛時，成鬆土質 (Humus)，使土壤疏鬆溫煖，適於微菌滋長，並保存營養品，以備植物徐徐吸收，且因發生腐植土酸 (Humic acid)，炭酸等，能溶解磷酸石及含鉀礦石等，又同時發生炭酸氣，增進植物之同化作用。凡此種種，均非礦質肥料之所能及。且用人造肥料時，亦不可偏重一種。如磷鉀不足，雖氮素豐富。不過使植物徒長莖葉而不結實或結實不良。

皮革中之氮，長石中之鉀，須久經風化方能爲

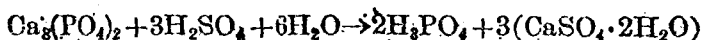
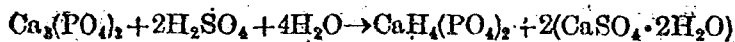
植物吸收,故不得稱為肥料;反之硝酸鈉為植物吸收太快亦非所宜。硝酸鈉與過磷酸鈣混合,則氮素受損失,且磷酸一部變不溶解($2\text{NaNO}_3 + \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CaNa}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$) 硝酸鈉與硫酸銍比較,前者易被雨水自土壤中沖洗而去,亦係一弱點。故良好之肥料應適合下列之條件:(1)含有能吸收之植物營養品,(2)價值低廉,(3)營養品成分須高,(4)無吸水性;及侵蝕性,(5)無害於植物,(6)被植物吸收之速度緩和,(7)不易為雨水沖去,(8)能與其他肥料摻合,隨意增減氮磷鉀之比例,(9)有鬆土性。

現時常用之肥料,可分為磷酸肥料,其主要目的在供給磷酸鈣(P_2O_5);氮質肥料,供給氮素或硝酸根;鉀質肥料;磷氮肥料;混合肥料等數類,茲將其重要者,略述如次:

磷酸肥料

過磷酸鈣(Superphosphate) 磷質肥料以過磷酸鈣為最重要,係可溶之酸性磷酸鈣;為硫酸與磷

酸石(Phosphate rock)或骨炭化合而成。按磷酸石(或骨炭)均含不溶性之磷酸鈣,加硫酸後,轉化而為 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 及少量之磷酸:



如硫酸過少,磷酸石未能完全分解,遂起以下反應



生成不溶解之 $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$, 稱為“返原”(Reversion)其肥料價值因而減小。⁽⁹⁾ 如硫酸太多,遊離磷酸亦多;在空氣中能吸收水份,黏結成塊,亦非所宜。最佳狀況為使用少許過量硫酸,使過磷酸鈣中略含遊離之磷酸,則不致有返原作用之虞。

磷酸鈣之原料為磷酸石,如磷灰石(Apatite phospherite)等,通常均含氯化鈣、砂,及其他雜質;良好之磷酸石約含70-80之磷酸鈣,氧化鐵,氧化鉛之含量最好在3%以下,碳酸鹽亦不應有。美國 Florida, Tennessee, Carolina 三州蘊蓄甚豐,西班牙,法蘭西等國儲量亦多。硫酸用比重 1.54-1.60 之鉛室酸。因反應時需要水分,成含水硫酸鈣,故濃酸不合於用。

(9) 不溶解之 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及 $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$, 雖亦有肥料價值,惟作用甚緩,故通常仍將磷酸鈣之價值以可溶性磷酸鈣(P_2O_5)之成分而定。

在製造過磷酸鈣時磷酸石先經格烈氏研磨(Griff Mill),肯德磨(Kent Mill),或球磨研至可通過 60—80 孔之篩;與適量之硫酸給入生鐵或鋼製之混合器中,內設攪動裝置。在器中攪拌三五分鐘後,即行卸入磚砌之槽內。反應即在槽中進行,溫度升至 100—110°C,同時有氟化氫(H_2F_2),氧化矽(SiF_4),二氧化碳等蒸出。當反應進行時,混合物漸漸變硬,結成乾燥之固體。每一混合器有兩大槽,混合器繼續裝卸,傾入一槽內;此時他槽正在取出反應已完之成品;迨前者既滿,後者已空,混合器改行卸入空槽;如此輪流處置,至為妥便。

由反應槽取出之固體,再經研碎即為成品,或混入相當之氮肥及鉀肥,即可裝袋出售。

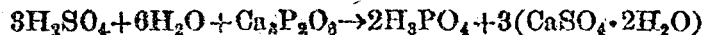
如有氧化鐵氧化鋁存在時,易與遊離磷酸化合為不溶解之磷酸鹽(見前);損失當量之可溶性磷酸酐。自混合器及反應槽蒸出之氣體,含有氟化氫,氟化矽,及二氧化碳(氟化氫係硫酸與氟化鈣化合而成,氟酸再與氧化矽化合而生氟化矽,二氧化碳由碳酸鹽而來),通經吸收塔,以淋水吸收之,氟酸液以碳酸鈉中和之使成氟化鈉,用以製過氧化氫溶液;或以氟酸與淨沙化合使完全成為矽砂酸(H_2SiF_6)以為殺蟲劑;或更以氧化鎂(碳酸鎂亦可)中和之,可為水泥罩面之用;或以碳酸鈉中和而成人造冰晶石(Cryolite)用於玻璃及瑯瑯工業。

過磷酸鈣之價值以可溶性磷酸酐(P_2O_5)表示之,含磷酸鈣 75% 之石,可出含 18% 可溶性 P_2O_5 之過磷酸鈣;平均約為

15%。

熔渣磷酸鹽(Slag phosphate or phosphatic slag) 用於歐洲各國，為不溶性磷酸鈣，效力甚緩，二三年後猶不能完全分解，但較磷酸石易於風化，故亦易為植物所同化。溶渣磷酸鹽為鹼性倍蓀氏鍊鋼爐(Basic Bessemer)之副產品。按湯瞿二氏法(Thomas-Gilchrist process, 即鹼性倍蓀氏法)，以含磷生鐵入倍生氏鍊鋼爐中，加以石灰，鼓以空氣，在高溫時磷即氧化為五氧化二磷，與石灰化合而成磷酸鈣，尚有氧化矽，石灰，氧化鋁等混合熔化為渣滓。如管理適當，熔渣中含17%之 P_2O_5 。氧化鐵含量甚高，(約7—10%)，但並無妨礙。熔渣必須研成細末，約須90%通過每吋100孔之篩；熔渣質地甚堅，故研磨時需特製之球磨及硬鋼球。

雙料過磷酸鈣(Double superphosphate) 亦用於歐洲大陸，含可溶性磷酸酐較過磷酸鈣為多，係以稀硫酸將磷酸完全變為遊離態，所有之鈣悉沉澱為含水硫酸鈣：



經過濾除去硫酸鈣後，將清液在鉛盤中蒸發至 $45^\circ B_6$ ，磷酸鋁及鐵沉澱而出；使濃磷酸再與研細之磷酸化合而成酸性磷酸鈣($CaH_4P_2O_8$)：



經乾燥研磨後即可使用，雙料過磷酸鈣不含硫酸鈣，故成分甚高。

施用磷酸鹽肥料時，不論其為可溶性或不可溶之鹽均能為植物所利用，惟吸收之遲速不同，在含石灰甚少；有機物稍多之土壤，不溶性磷酸鹽似較合宜；在石灰較多之土壤，則以可溶性磷酸鹽為佳。

氮質肥料

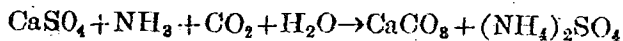
火硝 土壤中陳腐之動物植物遺體，因微菌作用，經氧化而成硝酸基。設同時有鹼基（如鉀鹽）存在，即化合而成硝酸鉀。農村附近之土中，往往含有之，居民掃取硝土，瀝取滷水。蒸發及濾去析出之食鹽後，靜置一二日，火硝結晶而出，成針形晶體，此法為我國火硝之一大來源，即所謂土硝。黃河下流諸省均產之，多供給製造火藥之用，因硝土多鹼性，且含食鹽甚豐，故未能直接用為肥料。

硝酸鈉 通稱硝石或智利硝石，含氮甚富，易溶於水，故極易為植物所吸收；惟在雨水較多之處，有時不及吸收，即被沖去。硝石含氮約15—16%，

僅供給氮質一種，故最佳與過磷酸鈣同時施用。

硫酸銨 為重要之氮質肥料，含氮約 20-21%，即相當於 24-25% 之氨。氮質不能直接為植物利用，當硫酸銨施之土壤後，經硝化微菌(Nitrifying bacteria)之作用(見前)，漸漸變成硝酸根；即可為植物所吸收。

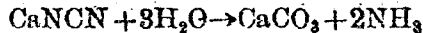
硫酸銨之來源有二，其一為自煤氣，鍊焦氣等收復之氨，其二為綜合氨，均可通入硫酸中，使成硫酸銨。德國巴狄廠(Bad. Anilin und Soda Fabrik)在歐戰時，為節省硫酸起見，用石膏為原料。法將天然石膏磨碎，過篩，與水混合使成糊漿，於攪拌器中通入 NH_3 , CO_2 ，漸起以下反應製成硫酸銨：



硫酸銨不能直接與草灰(碳酸鉀)石灰等鹼性物配合使用，以防氮氣飛散。又含氧化鐵，氧化鋁少，而含石灰亦不豐富之土壤，不可施用硫酸銨。硫酸銨能使土壤變酸性，須以石灰等中和之。

硝酸鈣 或稱鈣硝，含氮 13-15.6%，可直接為植物所同化。惟此物有吸水性，故通常用鹼性鹽， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CaO}$ ；或加入硫酸鈉，硫酸鈣以吸收其水份。

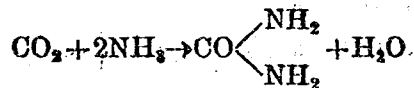
氮化石灰 或稱**氰酰胺化鈣** (Nitrolime, Limenitrogen, 或 Calcium cyanamide); 其製法等已如前述(第十章氮化石灰法), 約含 19-20% 之氮; 40-60% 之石灰, 12-14% 之炭。氮化石灰之肥田作用, 在與水化合後, 發生碳酸鈣及氨素:



在土壤中其變化較為複雜, 大概先與 CO_2 及水成 H_2NCN , 再與水化合為尿素 (Urea), 後者加水分解而為碳酸銨。

氮化石灰中之石灰, 具鹼性, 能防止土壤變為酸性, 此物除單獨使用外, 亦可與他種肥料混合施用。其缺點係 H_2NCN 於植物有害, 故必須於播種之前使用。

尿素 (Urea) 為新近製造成功之氮質肥料, 含氮高至 46%, 係以氨及二氧化碳(氨氣綜合法中之副產品)在高壓器中綜合而成, 其反應如下:



鉀質肥料

Kainit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 係德國

Stassfurt 出產之天然鹽類，約含 23% 之硫酸鉀 27% 之鎂鹽及 4% 之氯化鈉，在歐洲為極廉之鉀肥。

植物灰 在我國為常用之含鉀肥料。植物之莖葉燃燒後，其中所含之鉀均成為能溶解之碳酸鉀。

其他鉀鹽若硝酸鉀（即火硝）為良好之肥料，含氮鉀二種元素，均易為植物所吸收。若氯化鉀，硫酸鉀，亦為可溶性鉀肥，亦易為植物所吸收。

混合肥料

油餅 榨油剩餘之廢餅，均為良好之肥料。茲將其成分列之如下：

	氮	磷	鉀	有機物	水
菜油餅	5.05%	2.00%	1.30%	83.0%	11.8%
大豆餅	0.65%	0.70%	2.40%	83.4%	12.7%
棉子餅	6.11%	3.05%	1.58%	82.4%	11.2%
亞麻仁油餅	4.12%	1.62%	1.25%	82.7%	12.2%
芝麻油餅	5.88%	3.27%	1.45%	79.8%	11.1%
花生油餅	7.55%	1.37%	1.50%	85.6%	10.4%
大麻油餅	4.07%	—	—	—	13.0%

骨肥 生骨含 50-60% 之磷質，大半為磷酸鈣，25% 之軟骨或膠質，3.5-4.0% 之氮素，5-15% 之油及 10% 之水份，經研碎後，即可使用。有時生骨經磨碎後以輕汽油及過熱蒸汽處理之，以除去其油脂及膠質。如此氮質降至 0.5-1%，P₂O₅ 升至 30-35%。能溶解於檸檬酸中，與熔渣磷酸鹽之肥料價值相等。設燒骨質至熾熱溫度則與天然磷酸鈣相同，不能溶解於檸檬酸。

魚肥 亦為歐美等國所常用之肥料。國內如山東成山頭，石島一帶，取鯊魚肝在鍋中煉出魚油，其魚肝渣滓，為極佳之肥料。

糞肥 人畜之尿糞，在我國為極重要之肥料。每人每年約有六百斤。茲錄各國糞尿之成分以資參考。

	人 糞		人 尿	
	日 本	歐 洲	日 本	歐 洲
氮	1.04%	1.00%	0.34%	0.60%
磷酸	0.36%	1.01%	1.06%	0.17%
錳	0.34%	0.25%	0.28%	0.20%

其他肥料者秘魯之鳥糞(Peruvian Guano)，係古代積糞之

壤，因地勢高亢，其中可溶性之有機物亦未為雨水沖去，故為
最佳之肥料。

上述各種肥料除可單獨施用外，常按各種需要，混合二類或三類之肥料成為混合肥料：如鉀質過磷酸鈣 (Potassic superphosphate) 為過磷酸鈣及鉀鹽之混合物；人造鳥糞 (Artificial guano) 為過磷酸鈣及硫酸銨之混合物。

除氮磷鉀三種主要肥料外，輔助肥料如氯化鈉，硫酸鈣，石灰，碳酸鈣，矽酸鹽等，有時亦適合於特殊狀況。

第十二章 水泥,石灰,石膏

水泥,石灰,石膏等,通常總稱為黏合材料 (Mortar materials), 因其原料,製法,及性質之不同,分爲普通石灰,水凝石灰 (Hydraulic lime), 天然水泥 (Natural cement), 羅馬水泥 (Roman cement), 水泥 (Portland cement); 鑛渣水泥 (Slay or Puzzolan cement) 及燒石膏 (Plaster) 等數種,其特性概如下表:

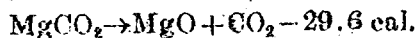
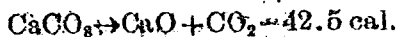
第一表 各種黏合劑之特性

類別	原料	加熱處理	其他處理	性質
1. 普通石灰	純度較高之石灰石	燃燒溫度較低 600-900°C	加水於生石灰使之消和	在水中無硬化性
2. 水凝石灰	泥性石灰(含泥質10-17%)			
3. 天然水泥	泥性石灰(含泥質18-85%)			
4. 羅馬水泥	含氧化矽特高之泥性石灰	燃燒溫度較高 1400-1800°C	加水時不能消和,必需磨至極細始可應用。	在水中有硬化性
5. 水 泥 (波特蘭水泥)	以石灰質及沙土質原料按一定比例,使之密切混合而成。			
6. 鑛渣水泥 (普浮蘭水泥)	以消石灰或水泥及鼓風爐渣或火山噴出之灰攪混合而成。			
7. 燒石膏	生石膏	燒至 165-200°C		在水中無硬化性

石灰

石灰為最古之化學工業出品，係以石灰石熱至高溫而得；在化學工業中，大都用為輔助原料；如製鹼，炭化鈣，冶金，造紙，黏合材料，清水，玻璃，製革，製糖，肥皂，製磚等工業。良好之生石灰，氧化鈣之成分極高，普通常含少量氧化鎂。純粹石灰，不論其含鎂多少，顏色均為潔白，若有其他雜質時，則常呈灰黃色，最普通之雜質為鐵，錳，等化合物；有時係由燃料中摻入者。

石灰由石灰石燒成，其所經之變化如下：



上式即吸熱反應，故溫度愈高，則分解愈易完成，純粹炭酸鈣在 908°C 時，其二氧化碳之平衡壓力為一氣壓；純粹之炭酸鎂在 575°C 時，亦為一氣壓；故含鐵之石灰石較易分解。工業用石灰爐中，二氧化碳僅佔 10%（以體積計），即二氧化碳之部份

壓力為 0.1 氣壓，故加熱至 8000—9000° 足以將大塊石灰石完全分解。

石灰石分解所需之分解熱觀之。每一克分子量碳酸鈣分解時需 42.5 大卡，如欲分解一公斤之石灰石，則需 $\frac{42.5}{7000} = 0.006$ 公斤之炭，即每出 100 公斤之生石灰，需佳質硬煤 10—12 公斤。實際上因將石灰自室溫熱至熾熱，且有傳導輻射之損失；故在最經濟之侯夫曼環形爐 (Hoffmann Ring furnace)，每 100 公斤之生石灰 (即 178 公斤之石灰石)，需 16—20 公斤之硬煤。在穩定工作之外燃桶形爐，則需 25—30 公斤。

石灰石經煨燒後，質地變為疏鬆，重量減少 44%，體積減少 10—20%，較純之生石灰，極易消化而成熟石灰 (即氫氧化鈣)，發生熱量，同時體積膨脹，適於為黏合劑之用。含鎂較多者，不易消化。石灰石之含泥質者，煨燒時須特別注意，如溫度太高，成爲半熔化態，一部化爲矽酸鈣及鋁酸

① 凡石灰石中含矽酸鹽 5% 以上者稱爲白雲石灰石 (Dolomitic limestone)，23% 以上者稱爲白雲石 (Dolomite)。

鈣，即不能消化。

水硬石灰 係以泥質石灰經低溫煨燒而成。原料中約含氧化矽、鋁及鐵 10—17%，石灰 40—45%。出品介於石灰與天然水泥之間，加水消和時與普通石灰無異，惟較緩慢；在水中硬化之程度，視其成分及煨燒狀況而異。

天然水泥 天然水泥以含泥質較多之石灰石經煨燒及研磨而得，含泥質 ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 約 13—35%，一部氧化鈣可以氧化鎂替代。

天然水泥之煨燒爐與燒石灰者（見後）相似，通常以內燃之桶形爐為最適用，溫度約 1000—1200°C；煨燒後之物質再入管磨研成細末（90% 穿過 100 篩孔），即可應用為黏合劑。

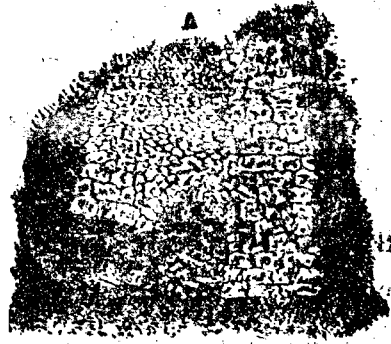
羅馬水泥 係以含氧化矽較多之石灰石為原料，製造時先將原料壓成小塊在桶形爐或鑲形爐中煨燒之，溫度較燒普通水泥時為低，燒後研成細粉，即可應用。

羅馬水泥含 45.6—58.6% 之 CaO ，22.6—35.2% 之 SiO_2 ，6.0—10.8% 之 Al_2O_3 ，3.0—5.0% 之 Fe_2O_3 。此種水泥通常硬化較快，適於水底工程之用，惟力量則不逮普通水泥。

石灰爐

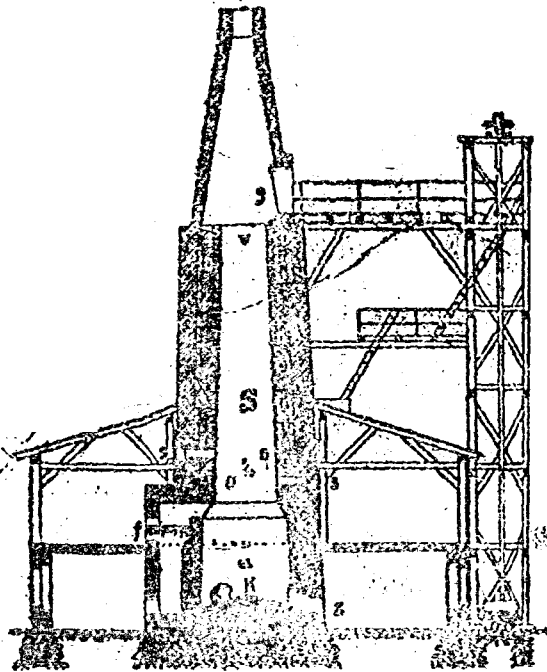
堆積爐如圖一零四，在 D 處以木材燃燒之；此爐之構造最不完善，浪費燃料頗多，惟適於交通不便，鑛源不定之處。

桶形爐，分爲內燃及外燃二種，內燃式係以石灰石及火焰較小之燃料（若硬煤或焦炭）交替自爐頂給入，燃料之灰燼與石灰混合不分，故需要灰少之燃料；外燃式係以火焰較大之燃料，在桶外燃燒，火焰及火氣穿過桶內之石灰層以煅燒之。



圖一〇四

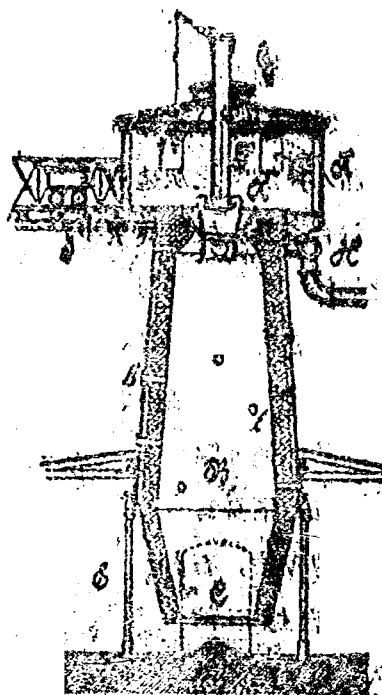
外燃爐如圖一零五，桶身爲耐火磚砌成，石灰石自爐頂蓄入，經v處預熱後，在b處煅燒；桶外f列有燃燒處三，火氣由此入爐，生石灰經a段冷卻後，自z出口x處鑿出。桶身上不下大，故易於下溜，



圖一〇五

爲觀察之用，有時亦由此以鐵棍除去桶中堆積物。

酒精糖廠，製糖廠常用
內燃爐，如圖一零六，外壁以
鐵板製成，內砌火磚，裝於鐵
柱架之上。石灰石及焦炭
(或硬煤)交替由頂間落
入，煅燒後之石灰，由C口卸
出，爐內溫度，以B處爲最
高，助燃空氣由D口通入，經
石灰下層，預熱至相當溫度，
即在B處與焦炭燃燒，炭氣
由頂上H管抽出。

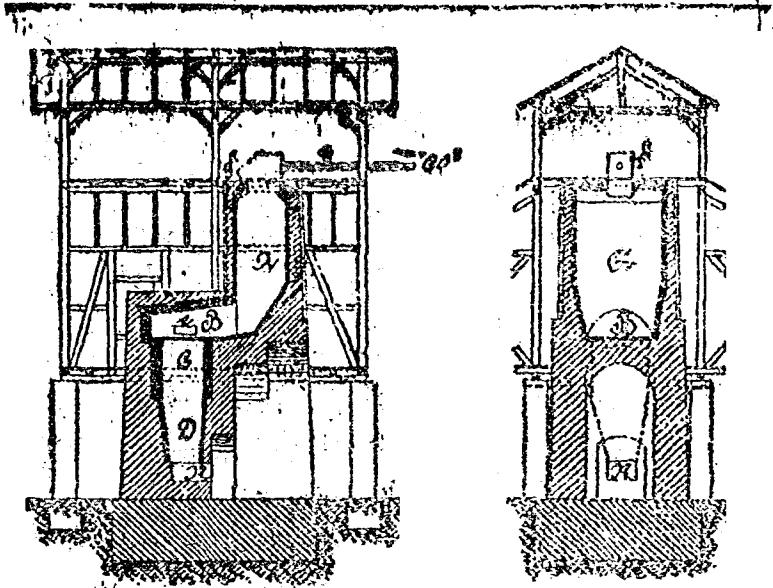


圖一〇六

兩級爐(Dietzsch kiln)
如圖一零七，爲兩肘形之爐，
其目的爲不使爐身負擔太

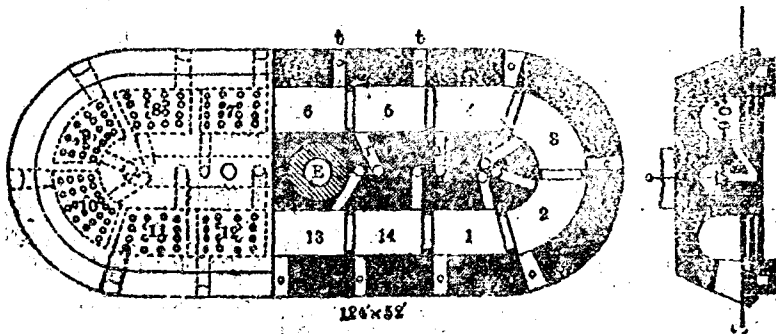
重，煅燒物體，不致有互相黏結或附着於爐壁之弊；且此爐溫度
較高。圖中f爲石灰石落入之口，石灰石在a處預熱，經B處
與e口送入之燃料相混，空氣由R通入經P預熱後，在UB處與
燃料燃燒，火氣經a以預熱石灰，炭氣由B管通出。煅燒後之
石灰由R卸出。

環形爐(Ring furnace)。最完善之石灰爐，爲密夫曼氏之
環形爐(Hoffmann's Ring furnace)，亦通用爲磚瓦爐，因其利



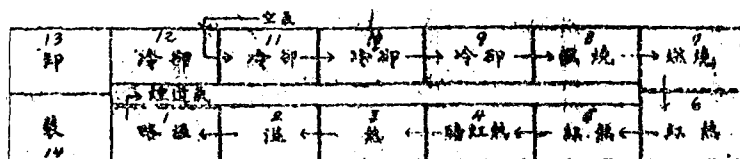
圖一〇七

用廢熟,故燃料最為簡省。先時用以燒磚瓦,後亦用於石灰及水泥工業。此爐每日可出生石灰 50—70 噸。圖一零八即係環形爐之平面,為一橢圓形之環,分隔 12—20 室,其中為 14 室;每



圖一〇八

室有入口 t ，以備裝卸，及烟道 r ，以便將烟氣通至總烟道 9 。入口 t ，烟道 r ，及二室間之通暢均可隨意關閉。假現時 1-12 各室均滿備石灰石，13 正在出卸，14 正為裝入，故 13 及 14 二室均須與他室暫時隔離（即將二室通他室之關門緊閉）；12, 11, 10, 9 四室已為煅燒後之生石灰，惟因溫度甚高，用以預熱冷空氣故自 12 吸入空氣經 12, 11, 10, 9，溫度漸高而入 8 室。8, 7, 2 室正在燃燒，火氣經 6, 5, 4, 3, 2, 1，將熱量傳於未燒之石灰石，由 r 而入總烟道，此時 2-12 各室之烟道關門，必須緊閉，以防火氣直接逸出，此時各室之工作狀況得以下圖表示之：



當 14, 13 裝卸完畢後，12 可開始出卸，空氣由 11 通入，烟氣改由 11 流入總烟道，同時 8 室燃燒將完，6 室繼續燃燒；如是輪流裝卸，成為連續式之燃燒爐。

水泥 建築材料中除鋼鐵而外，應推水泥為最重要。普通水泥即係波特蘭水泥（Portland cement），因在十八世紀初葉有石匠阿司普丁（Joseph Aspdin）者，以石灰石及泥灰之混合物，煅燒至熔化，得一灰綠色物體，與英倫波特蘭（Portland）

所產之石相似,故遂名波特蘭水泥。

水泥係以石灰石與土(含 SiO_2 , Al_2O_3 , 及 Fe_2O_3) 混合後,研細,煨燒而成,其成分互有差異,惟與其他黏合劑之分別則甚明顯,茲將德國水泥成分之中數及限度,錄如下表:

第二表 水泥之成分(1925)

成 分	限度, %	中數, %
CaO	59.5-87.1	64.3
MgO	0.8-5.0	1.6
SiO_2	16.2-23.7	21.2
Al_2O_3	4.4-8.1	6.6
Fe_2O_3	2.1-4.7	2.9
SO_2	0.9-3.1	1.7
鹼金屬	0.2-2.0	
硫化物	0.0-0.3	0.04
燒至熾熱之損失($\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$)	0.7-8.8	3.1
殘酸不溶物	0.06-6.0	0.8

水泥係矽酸鈣,鋁酸鈣及鐵酸鈣之混合物。

所有石灰幾完全與氧化矽,氧化鋁,及氧化鐵化合,有時僅餘極少量過剩之氧化鈣。水泥中含 MgO 不得過 5%, SO_2 不得過 2.5%; 惟少量 Fe_2O_3 存在時,能使煨燒時溫度較低。

石灰與氧化矽，鋁，及鐵之比，可以決定水泥之質地，其比例常以下式計算：

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \text{水硬率}$$

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \text{矽酸率}$$

按德國廠家之慣例，水硬率不得在 1.7 以下，通常應在 1.8—2.2 之間；矽酸率應為 2。按美國標準，水硬率應為 1.9—2.1，現在之趨勢則較 2.2 稍大，SiO 與 Al₂O₃ 之比，應為 2.5—4。含鐵較多者，煨燒較易，所出之水泥亦佳，故如石灰石與土中之矽酸成分均高，往往加入氧化鐵以矯正之，如石灰石成分高者煨燒時較為困難，惟出品亦極堅固。氧化鎂不能替代氧化鈣，因矽酸鎂在水中無硬化性。按製造水泥時，如用純粹原料，則以 19—20% 之泥土及 80—81% 之炭酸鈣即可。惟為防止過量石灰起見（0.5% 以上即有不良影響），用 75—80% 之石灰石及 20—25% 之泥土（矽酸鋁）；總之所有之氧化鈣須與氧化矽，鋁，及鐵完全化合。

水泥在加水後硬化甚速，有時加石膏少許（2—3%）使延遲硬化率，惟過量之石膏，反足以促進之。

故通常均以百分之一二爲度。

水泥既爲建築材料,需用極廣,其最要條件爲價廉,故不但原料須賤,且製造之步驟必須直接而簡單;通常分爲三部,第一部將原料混合磨碎,其次爲煨燒至 1400°C 使其半熔化,最後將熔塊研細。茲分別敘述如下:

原料之混合及研磨 處理時有乾濕二法,濕法應用於質軟而含水較多之原料,如白堊河泥等。乾法適用於質堅含水極少之原料。通常以乾法爲最普遍,不獨人工及燃料較省,且同一大小之燃燒爐,乾法產額亦較濕法爲高。惟原料之混合,不如溼法均勻。

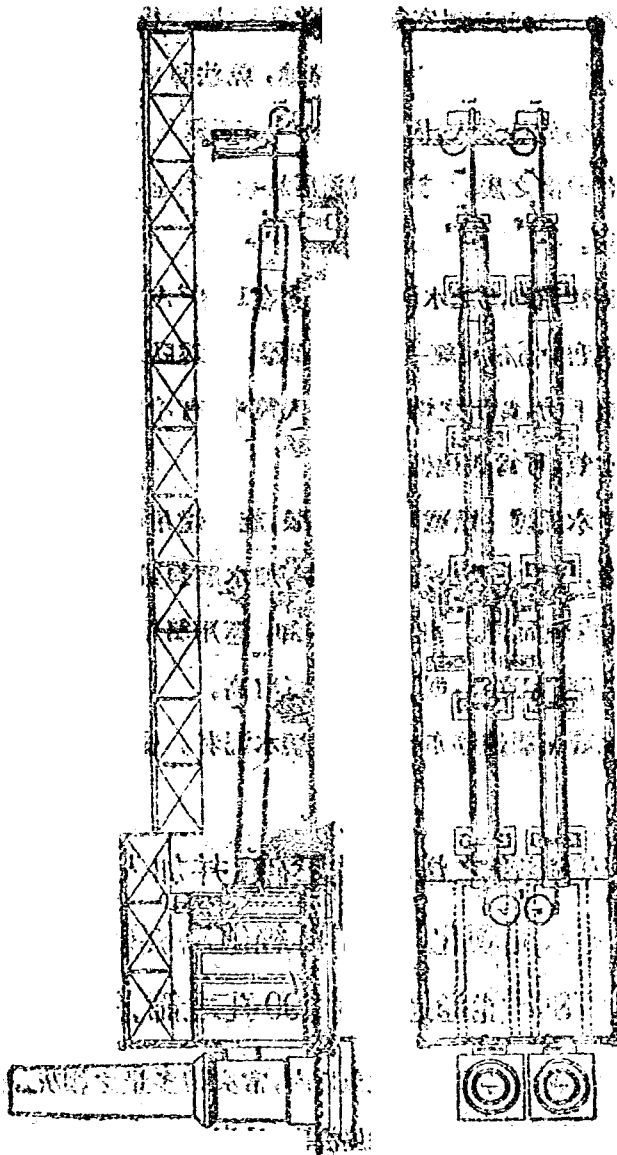
濕法所用之原料,大概係黏土,白堊,河泥,泥灰岩等,加水至35~40%(或在40以上),以輪碾機(Edge runner)磨成泥漿,以唧筒送入球磨或管磨中研至極細,而成均勻之混合物。此泥漿可直接送入旋轉爐中乾燥及煨燒之;在爐前部三分之一,水分漸形蒸發完畢,結成小塊,在後段完成其煨燒步驟。如不用旋轉爐時,則先將泥漿靜置坑內,待其澄清,除去浮弱之水,取濕料在製機磚中壓成磚形,以爐中廢熱乾燥之,然後送入煨燒爐。

乾法通常以石灰石,頁岩,土等爲原料,大塊之石料先經額

形壓碎機(law crusher 見後)或偏旋壓碎機(Gyratory crusher)打成小塊此種原料,常含不少之水份,在研磨及過篩(Screen)時,每多不便,故必先行乾燥,使水份在 4—5% 以下。乾燥器通常為橫臥式之旋轉圓筒,一端略向下傾,使原料由較高一端蓄入,當轉動時可緩緩向他端進行,同時煨燒爐通出之熱氣由較低一端適入。此種乾燥器徑約 5 呎,長約 40 呎。乾燥後之碎塊可按一定比例混合,再行研細,研磨手續可分兩級或單級舉行之,分兩級者常先入球磨(或其他研磨機)研至可通過 20—40 篩孔,再入適研至 80% 可過 200 篩孔為止,然後可入煨燒爐。

煨燒爐 在 1910 年以前水泥煨燒爐皆為環形爐(如前圖),內分十八段以上,內壁以火磚砌成,室底鋪以鹼性石之類。此種煨燒爐每年可出水泥 100—180,000 桶。灰少之焦炭及良好之硬煤均可用為燃料,每 100 公斤之水泥約需 18—20 公斤之焦炭。水料必先製成磚形,堆入燃燒室,每隔 18—24 小時,裝滿一室。水泥料在煨燒時,並不完全溶化,但變為不規則之溶塊(Olinker)。

旋轉水泥煨燒爐 此爐在 1910 年開始應用於水泥工業,因其自動裝料,故人工頗省;產率亦甚高(長 150—220 呎之爐每年可出 200,000—400,000 桶),惟燃料較費,每 100 公斤之水泥,需焦炭 20—30 公斤。圖一零九為旋轉爐,長約 60—250 呎,徑約 5—15 呎;係一鋼製之圓筒,內砌火磚,筒身略向下傾,緩緩旋轉,每分鐘 1—2 次,原料由上端給入,燃料(普通為煤末,亦有



用煤油(或煤氣者)與空氣由下爐噴入;煨燒後熟料亦由此卸出。由濕法製備之原料可直裝至旋轉爐,乾法製成者,需加入 10-20% 之水,始可送入;因乾燥之粉末,不獨易被氣流衝出,且混合體亦相離之虞。旋轉爐適用於大量製造,小者運用困難,且不經濟。

由旋轉爐卸出之水泥熔塊溫度在 1200° 左右,必須冷卻至常溫始可磨;通常使經一旋轉冷卻器,亦為臥式鋼製之圓筒,置於煨燒爐下方,卸出之熔塊,即落入筒中,有冷空氣直接冷卻之;預熱之空氣,可為煨燒爐之用。

桶形水泥爐 歐戰時煤價大漲,旋轉爐用燃料過多,故將桶形爐改進,以煤末及水泥原料混合,加水團製成塊裝入爐中使經燃燒,其處理如前。此爐自動裝卸,運用簡單所需人工及燃料亦少;如用壓縮空氣,則工作量更可增高。

其他若筒形爐等亦有用為煨燒水泥者,惟遠不若旋轉爐之普遍。

經煨燒後之熔塊,先壓碎,並加入 2-3% 之石膏,使水泥硬化稍緩;再經研磨機研成細末,至少使有 78% 能通過每吋 200 孔之篩,然後裝桶。

煨燒爐及研磨機通出之氣體內,常夾帶多量之細灰,必須經除塵處理,若除塵箱,水淋除塵法等,最完全者為考氏電沉法,由煨燒爐通出之氣體中,約含原料 3-5% 之細末,以電沉法收

類之細末中含多重可溶性之氧化鉀，可作肥料之用，每桶水泥約可產二磅之氧化鉀 (K_2O 在細末中約佔 10—15%，水溶者 2—10%)。

壓碎機及研磨機在水泥工業中佔重要之位置，其主要目的—為在煨燒前混合不同之原料，—為在煨燒後將水泥磨成極細粉末。蓋水泥於水中之硬化現象，係一種表面作用；其化合之程度，全視其細的程度為定，故普通水泥至少須有 80% 穿過 200 篩孔。每桶水泥 (380 磅) 需原料 600 磅。混合及磨細 600 磅原料，約需 8 馬力小時 (H. P. Hours)，磨細 380 磅水泥亦需 8 馬力小時，其餘工作則需 4 馬力小時，故每桶水泥需動力 20 馬力小時。

壓碎機及研磨機

在水泥製造程序中高度之磨碎及密切之混合為主要之條件；通常二者均在一種機械中舉行之，即研磨機是，因在磨碎程序中，即同時有混合作用。普通以大塊碎成小塊者稱為磨碎機，以小塊研成

細末者稱為研磨機。

水泥工業中使用之壓碎機為顎形壓碎機及偏轉壓碎機。顎形壓碎機 (jaw crusher) 如圖——○, A 為生鐵或鋼製之架, 在其左邊裝一固定之顎形體, B。左方飛輪 E 以 G 連接於另一顎形體, C, C 上裝一不易磨損之齒板 (與 B 相同) D; 當飛輪轉動時, C D 下即繞下軸左右擺動, 物體繼續給入 D B 之間, 即為其壓碎, 自下墜。

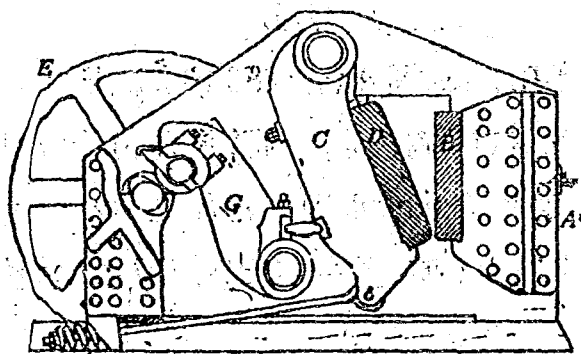


圖 —— ○

偏旋壓碎機 (Gyratory crusher) 如圖——, 中間為軸 A, 四周裝一圓錐形之壓榨面, F, 四周另有凹形壓榨面, G。物體由 H 盤及 D 架間給入, 擺置 F G 之間。當斜形齒輪 L K 由右方皮帶輪帶動時, A 軸隨即旋轉, 惟 A 軸下端有一偏心套圈 J, 故 F 面對於 G 面在旋轉時有傾軋作用, 隨將 F G 間之物壓碎, 由下錐斜坡溜出。

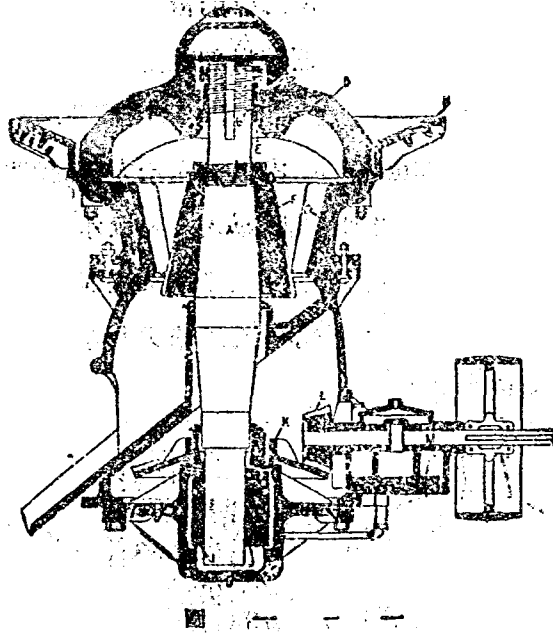


圖 一 一 一

研磨機之用於水泥工業者有肯德磨，格裂氏研磨機，球磨，
 管磨等。肯德磨，如圖
 一一二，在穩定外殼中
 置一活動磨圈M，其中
 又有滾軸三，如 $W_1, W_2,$
 W_3 ；由原動力發動 W_1 ，
 每分鐘約轉150次，同時
 帶動外圈，由外圈再將
 W_2, W_3 帶動，碎塊物
 體由T給入，粘於磨圈

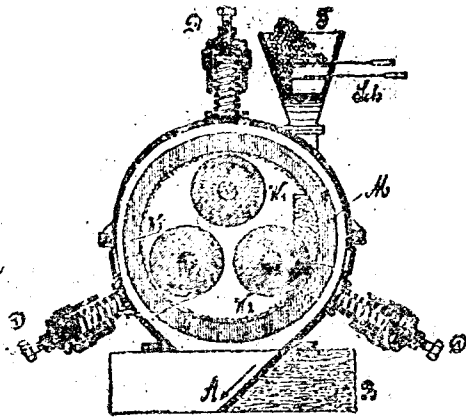


圖 一 一 二

之內皮，經過磨圈與 W_1, W_2, W_3 之間；由 A 處擲出，一部已磨為細粉；經自動細篩或空氣分離器後將粗粒重行由 T 給入。

帶篩球磨，如圖——三，為一鋼製短筒，筒壁以多孔板接湊而成，內置鋼球；碎塊由 A 給入，當其向指示方向旋轉時，鋼球在多孔板上將其研碎，碎粒即由孔眼墜入多孔板外之篩筒 D 上，細粉經篩孔墜入 G 內，不能通過篩孔之粗粒，在鋼筒向前轉動時，由板隙 f 返入多孔板之內部，再可為鋼球所壓碎。在此機內研磨及篩離，可同時進行。

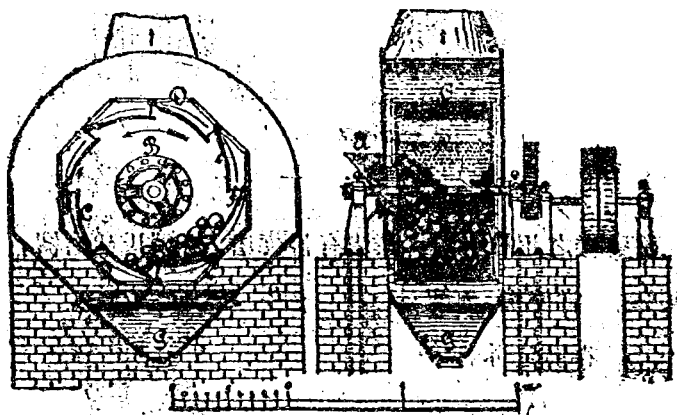


圖 —— 三

管磨 (Tube mill) 在水泥工業多用以碎磨原料及煅燒後焙塊；為管形之鐵筒，如圖——四，直徑約 5 呎長約 20 呎，每分鐘約轉動 25 次。筒內半置光滑之石英卵石，或鋼球，有篩板 SS，阻其通出筒外。物體由右端給入，在筒中為卵石或鋼球磨碎，細粉向左端經篩板由 T 處墜出，如筒之長度足用，無須篩離器即

能得極細之出品。

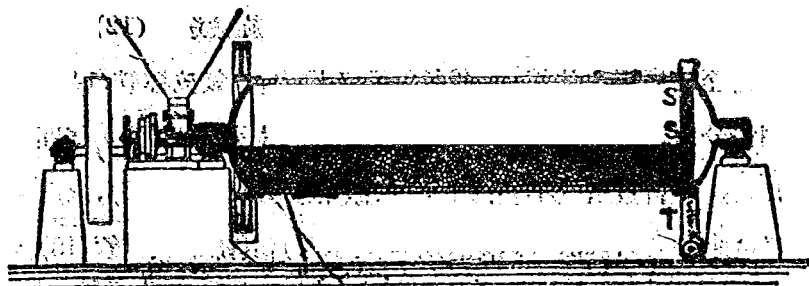
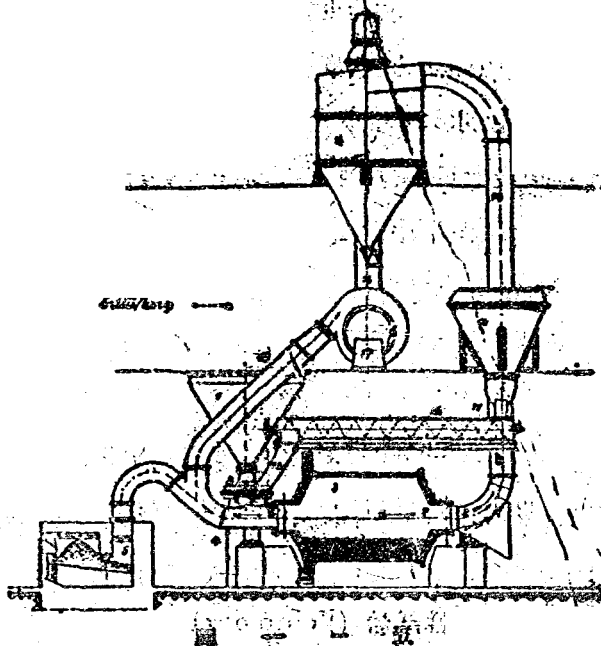


圖 一 一 四

圖一一五，係合乾燥及研磨處理為一之設備，產率極高。

原料由漏斗(1)裝入，經調節門(2)而入研磨機(3)。火氣由爐(5)經管(4)通入研磨機，循(6)(7)所示之方向，將研細之粉末帶



出，通過(8)(9)，而至(10)，此處有觀察玻璃，可窺見氣流之狀況，氣流中夾帶之粗粒由管(11)下降，以螺旋輸送器(12)將其重行運至研磨機之他端，由管(13)再入機中。氣流經管(14)，入迴轉分離機(Cyclone separator)(15)，粉末完全沉，由底間出，通至儲藏室(不在圖中)。澄清之空氣經管(16)，以風扇(17)將其一部排出(以除去所含之水份)，其餘重行經管(18)返入研磨機中。

細度：按德國試驗法不許有50%以上存留於每平方公分800孔之篩上，且應有80%以上穿過4900孔篩，英國法謂存留於每方吋32400孔篩上者，須在14%以下，存留於5776孔篩上者須在1%以下，美國法至少有78%穿過80篩孔。

抗拽力 照標準方法：將水泥，沙，水混合製成錠形(水泥100克；沙300克；水32—40克)，靜置一定時期後，以測驗其抗拽力。在凝結後七日，其抗拽力至少應為12 kg/sq. cm.

耐壓力 照標準法製成一定形狀，於水中或空氣中置二十八日後，以試驗其耐壓力，在空氣中至少有250 kg/sq. cm. 在水中應有200 kg/sq. cm.

硬化時間 水泥之硬化時間，以費卡針(Vicat needle)或紀爾莫針(Gillmore needle)試驗之。普通最短之硬化時間，不得在60分鐘以內，但在兩日之內，即須完全硬化(其快者需十小時)。

體積變化及固性試驗 (Volume change and soundness)

(test), 普通用拉氏試驗法(Le chatelier test)以測驗之。水泥硬化後, 其體積不能有顯著之變遷, 且不得有變形裂紋等弊。裂紋之原因, 大概係石灰過多, 氧化鎂過5%, 或因雜入 FeS_2 , CaS 等之故, 有時亦因煨燒不宜及混合或粗細不勻。

水泥在煨燒時及硬化時之化學作用

水泥與水混合成泥漿後, 不久即吸收水份 12-15% 結合成固體。其後更漸硬化如石塊。按其與水結合之速度, 分爲三種, 尋常水泥需 2-4 小時。高溫煨燒及含矽酸多之水泥結合較慢。經久之後, 較結合快者堅固。其結合太快者, 加入少許石膏(3%)降低其硬化速率。

水泥在煨燒時所經之化學變化, 大概係鹼性之氧化鈣及氧化鎂與酸性之氧化矽, 氧化鋁, 及氧化鐵化合而成, 惟其他化合物之情形如何, 化合物之比例如何, 各家均有不同之見解。研究水泥之方法, 可分二類: 其一應用顯微鏡觀察其結晶體, 以水泥磨成薄片, 在顯微鏡下即可窺見其明確結晶形狀, 托氏 (Törnebohm) 分爲 (Alit), (Bolit), (Colit), 及 (Felit) 四類; 就中以 (Alit) 爲最多, 視爲水硬作用之主要成分, Alit 爲無色而有強度折光率之晶體; 其量隨石灰質而增加, 經多次之研究, 確定其爲純粹之矽酸之鈣 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)。第二法爲綜合法, 係以純粹之

石灰，氧化矽，氧化鋁等，按不同比例混合煨燒，使成熔塊；再視其水硬性質，及其能耐之力量等，然後測定水泥之成分(Constitution)。

按最近之理論，水泥之主要成分，為矽酸三鈣，矽酸二鈣，及鋁酸三鈣(Rankin)。當石灰石，氧化鋁，氧化矽混合煨燒時，先放出二氧化碳，氧化鈣與氧化矽及氧化鋁化合而成 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ，二者再漸與遊離石灰成 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ；溫度高時化合亦易趨完成；煨燒最適合之熔塊，應祇含 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 三者(少量之 MgO 及 Fe_2O_3 姑不計及)。

水泥加水即漸硬化，而成含水體，鋁酸三鈣先行析出成爲無定形之含水體， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n 約爲 12)，代表初期硬化；嗣後即爲矽酸鈣之分解， $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + 2(\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 在顯微鏡下爲針形結晶， $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 爲六角片形晶體。水泥加水後硬化之步驟，大概先成膠密體(Sol)，再漸變爲膠凝體(Gel)；最後漸成晶體，凝結力亦隨之而增；如加入少量之石膏，可減小其成膠凝體之速度。同時矽酸鈣析出之 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在空氣中吸收炭氣，更增其堅固性，故水泥在水中硬化時間較長，力量亦略較薄弱。

水泥之用途

純粹水泥在空氣中，雖能硬化，仍不免有裂罅

之處,經久易因風化作用而碎散。若以水泥與少許之沙混合,加水硬化後,質地堅固,無上述諸弊,故實際上水泥用於水中建築時,與沙爲一比二;用於空氣中時爲一比三;如沙過多,力量亦漸小。

水泥最大之用途爲製造混凝土 (Concrete) 卽水泥,沙,碎石之混合體。其比例爲二比三比五。水泥之本身爲一黏束劑,其作用在將碎石黏束爲整塊。所用石塊之大小,必須一律,方能堅固。如建築物極大,石塊亦隨之而大,爲節省水泥起見,以小一級之石塊填入大石塊之空隙中;石塊與石塊之間再用水泥黏束,有時石塊大小之種類達三級或四級。

最重要之洋灰鐵筋建築係以鋼條爲筋,膠以水泥,沙,石之混合體,在受拽力之處,如橫樑之底面,多用鋼筋,因水泥之耐壓力有餘,抗拽力不足,加入鋼條或鐵網以輔助之。此法爲六十餘年前法人 Gärtner Monier 發明,初用以製造薄皮耐久之花盆。現時之大規模建築均利賴之。

鐵筋在水泥中,不易生銹。惟在直流電線附近,因電解而銹。

爛。海水含有氯化鹽類，能侵蝕水泥，且時有波濤之衝擊，故通常預先製成水泥磚經長時間之存放，再行沉入海中。

水泥器盛溶液，往往水能浸透，故上一層地氈青塗漆或加入鈣皂，或重礦油以閉塞細孔（動植物油因易分解發生酸質，不適用於用）。

普澤蘭水泥，鑛渣水泥

普澤蘭水泥 (Puzzolan cement) 發明極早，在羅馬時代，大都市建築均利用之。係含石灰較少，氧化矽較多之天然或人造水泥。人造之普澤蘭水泥，以消石灰及研細之火山灰混合而成；亦有以鼓風爐取出之鑛渣代替火山灰者。此種水泥之硬化性，係因火山灰爐及鑛渣中所含之可溶矽酸，在加水時與消石灰化合而成矽酸鈣，惟所含極廣過多，其力量遠不如普通之水泥（波特蘭水泥）。

鑛渣水泥之製造方法，係取熔化之鑛渣，以適量冷水或空氣驟行冷卻（慢冷者失去硬化作用），使成粒狀小塊，與消石灰混合後，再行研成細末。加入石灰之量按下列公式計算

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3} \geq 1。$$

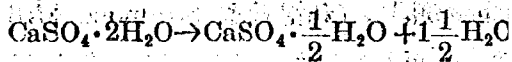
氧化鈣之一部可為氧化鎂替代。鑛渣石灰摻合後，不經煅燒處理；此即與普通水泥之異點。

白雲水泥 (Magnesia cement 或 Soré cement)，當氧化鎂與濃氯化鎂溶液混合後，在短時期中，發生多量之熱，結成白色如大理石之氧氯化鎂硬體 (Magnesium oxychloride)，其中氧

化鎂佔據大部; 可作黏合玻璃及金屬之用; 亦可參以各種顏色之塗料, 使成有色之石板, 借在水中能緩緩溶在其中之氯化鎂, 尤於熱水中為然, 實為最大缺點。白雲水泥之最大用途為作地板料及塗牆粉, 係以氧化鎂, 氯化鎂溶液(約 20°Bé), 及木屑混合而成; 其比例變異甚大; 通常 $MgO : MgCl_2(20^\circ B\acute{e} \text{ 溶液}) : \text{木屑} = 38-50 : 23-40 : 10-40$; 有時加入沙, 土, 石棉, 滑石等物以代木屑。白雲水泥中之氧化鎂, 係以菱苦土礦 (Magnesite) 在 800° 左右煨燒而得; 與所需之木屑及塗料 (Pigment) 等混合均勻後, 即可和入氯化鎂溶液, 使成糊狀之漿, 粉飾後 16-32 小時可以完全硬化。

石膏

燒石膏 (Plaster of Paris) 常作黏合劑, 製模形, 裝飾品, 雕刻, 等之用, 係以生石膏加熱至 100-204°C, 驅除其結晶水四分之三而得:



如熱至 204°C 以上, 結晶水將完全驅出, 而成無水硫酸鈣。

當燒石膏與水混合後, 即行硬化, 成為生石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 。純粹之燒石膏在 5-15 分鐘內即可

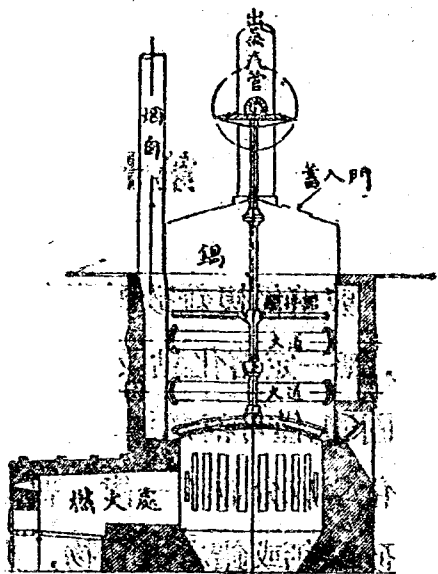
硬化；如有雜質其硬化速度較慢。建築中使用之石膏其硬化必需遲緩，通常加入膠態物質，若動物膠，木屑，血，毛髮等以爲緩硬劑(Retarder)。如欲硬化加速，可混合結晶鹽類，若食鹽，硫酸鈉，碳酸鈉等。

生石膏之純粹者爲含有二水分子之硫酸鈣($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，通常由鑛中開採時，含有多量之雜質，如泥土，碳酸鈣，碳酸鎂等。製造燒石膏時，先將生石膏壓碎，磨細；入煨燃鍋(Calcining kettle)加熱至 $140-200^\circ\text{C}$ 取出再行研成細末。如用旋轉煨燒爐，祇須將生石膏壓成粗塊，經煨燒後，再行研細；混入適當之緩硬劑。

石膏煨燒鍋 生石膏經顎形壓碎機(Jaw crusher)或偏旋壓碎機(Gyratory crusher)碎至2吋左右，再經細壓碎機至半吋左右，最後經研磨機(如雷氏磨 Raymond Mill)研細，即可送入石膏鍋，鍋如圖一一六，爲砌入磚爐之鋼製圓筒高約6-8呎，徑約8-10呎，底以生鐵鑄成，可容石膏粉1-12噸。從左邊爐竈發生之火氣，經圓筒右側穿過直徑呎許之烟道兩個或四個(通過圓筒之中心)，而入烟囱。生石膏由頂門放入，發生之水汽由器之上方通出，鍋中有攪動器，以防止結塊變硬等弊。用此法時，每製一噸之燒石膏，約需苦枋之煤。煨燒後

之石膏再以石磨 (Buhr stone) 研細, 如欲為粉飾之用, 可加入緩硬劑 (如毛髮, 木纖維等), 每噸之石膏約需 2—15 磅之緩硬劑。

地板料石膏 (Floor plaster) 及緩硬石膏 (Hard finish plaster), 係以生石膏煨燒至高溫, 將結晶水完全驅除而得。地板石膏僅須



一次高溫煨燒; 緩硬石膏, 先經一次煨燒後, 以化學品處理之, 再行二次煨燒而成。煨燒爐常為直立之桶形爐, 溫度約為 500°, 時間約四小時。製造緩硬石膏時, 如金氏水泥 (Keene's cement), 先將石膏燒至紅熱, 浸入礬水中, 乾燥後再行燒至高溫而得。其他若柏氏水泥 (Parian cement) 製造與金氏水泥相同, 惟不用明礬而用硼砂; 煨燒後之熟料經磨細後即可出售。地板料及緩硬石膏之原料必需純潔, 少量之鐵即能使成品失卻潔白之顏色。

第十三章 玻璃

玻璃係複雜矽酸鹽類之固體溶液，無結晶形狀，無一定熔化點及凍結點，故嚴格言之，不得列入固體，僅可稱為過冷液體 (Super cooled liquid)。其化學成分並不一律，普通之玻璃為矽酸鈉或鉀及矽酸鈣或鉛之混合物，亦有並含四種金屬矽酸鹽者；如在衍那 (Jena) 等處，製造者以硼酸鹽及磷酸鹽替代矽酸鹽，以鋅、銀、鎂、銻，等替代鉛鈣；可見玻璃之成分，變化甚大，無從規以一定之標準。

當熔化氧化矽及鹼屬化合物時能成多種矽酸鹽，如 $2R_2O; SiO_2$ ； $R_2O; SiO_2$ ； $R_2O; 2SiO_2$ ； $2R_2O; 3SiO_2$ 等，如有數種鹽基同時存在時，則成矽酸雙鹽，如 $K_2O; Al_2O_3; 6SiO_2$ ，當此種不同矽酸鹽熔化混合成爲溶液後，其結晶率極爲緩滯，速冷時並無晶形析出，硬化而成透明體。製造玻璃，即利用此不結晶之性質；但所有之矽酸鹽混合體並非均

有此種特性，若含氧化砷及氟化鉍過多者，雖使之速冷，仍有結晶析出，成爲混濁半透明之物體。反之若普通之鉛玻璃及鈣玻璃，冷時完全透明。惟如久置於開始軟化之溫度，雖最佳之玻璃亦可析出晶體，失其透明性。

理想之玻璃實爲熔化之氧化矽，或稱熔矽 (Fused silicon)，但純粹之氧化矽熔點極高 (1700 或 1800°)，僅可在電爐中製造之，故工業上及實驗室中除少數特種器皿外，未能普遍應用。

玻璃之分類 按其用途，可分爲透明玻璃 (有色玻璃) 特種玻璃 (如光學玻璃，化學玻璃，拒火玻璃等) 三種。按普通成分可分爲鈉鈣玻璃，鉀鉛玻璃兩種。此外尚有鉀鈣玻璃，鉀鎂玻璃，鉛鋅玻璃等；又有含矽酸多少之分。按光學上之特性，又可分爲冕玻璃 (Crown) 與晶玻璃 (Flint) 兩種。

玻璃之性質

玻璃之化學性質 冷水與玻璃之作用甚微，然接觸過久，能溶解少量之鹼屬化合物，溫度較高時，其作用亦愈著；過熱之水 (如在高壓鍋中) 使

蝕性更著，故鍋爐之水準管，需以耐用而堅固之玻璃爲之。

① 含鹼性之水，對於玻璃之侵蝕性較純水爲烈，濃酸酸性之水作用甚微。惟氟氫酸侵蝕最烈， H_2CO_3 亦略有作用。

② 光線對於玻璃之作用：當玻璃露置光線中時，漸行變色，最烈者爲紫外光線，其次爲日光，普通光線作用甚微。③ 含錳之玻璃最爲顯著，露置光線中漸漸變爲淡紫色或淡黃褐色。

④ 玻璃之物理性質：玻璃之性質不獨因成分不同而異，且常因冷卻方法而變更。如將熔化之玻璃，急冷之，則其硬度，抗拽力，耐壓力等均增，惟脆度亦增，一經擦劃，立即粉碎。在成分方面而言，多硅及鈣之玻璃較硬，多鹼屬，鉛，鋇等金屬較軟。

普通玻璃於 400° 時，即開始變軟，可以流動。製造玻璃器時，須於爐中熱至 $1300 - 1500^\circ C$ 間熔化之。緩冷至黏液狀態，再以製造各種器皿。若灰質玻璃於起始變軟之溫度，則析出結晶體，不再透明，名曰玻璃化 (Devitrify)。

玻璃之原料

玻璃之原料，可分六類敘述之：(一)玻璃之主要成分，(二)助熔劑，(三)氧化劑及漂白劑，(四)澄清劑，(五)還原劑，(六)顏料。玻璃之主要成分又可分为爲酸性及鹼性氧化物二種。

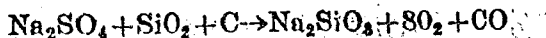
酸性氧化體 氧化矽 爲酸性原料之最主要者，通常使用者爲石英或沙粒；粒之大小約在 0.05—2 mm. 之間，用以製造透明無色之玻璃，須純潔不含鐵質。尋常製造窗用玻璃 Fe_2O_3 不得過 $\frac{1}{2}\%$ 。製造粗瓶，則含鐵在 2% 以上，有時亦可應用。製最佳之玻璃磚，不得過 0.1%，光學玻璃，不得過 0.03%。沙體笨重，有時因其成色特高，亦可輸送遠方，如歐洲所用之沙有由澳洲輸入者。

氧化硼之來源爲硼砂或硼酸，按氧化硼能增加玻璃之黏性，及減其膨脹係數，以增加玻璃在溫度驟變時之抵抗力；同時有少量之硼存在時，能抵抗水之侵蝕。

氧化磷之來源爲磷酸鈣及磷酸鈉 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)，常用以製半透明之玻璃，又能增加玻璃之光澤。

鹼性氧化物 氧化鈉 都用碳酸鹽或硫酸鹽；昔時用天然之土鹼、木灰及拉氏鹼均易放出二氧化碳。自 1850 年以來，除用碳酸鈉以外，尚加入較廉之硫酸鈉，如製鏡用玻璃等，需

不含鐵質之硫酸鈉；硫酸鈉在熔化爐中，作用與碳酸鈉相似，亦為矽酸所分解，如加入炭質，化合更易，放出二氧化硫，反應如下式：



炭質通常用焦炭末，製上等玻璃時則需木炭，用量常使略少於理論值，以免還原而成硫化鈉及硫磺使玻璃染黃色或棕色之虞；如已染有棕黃色，可加氧化劑（若碲）以校正之。現時硫酸鈉與蘇氏鹼之價值，相差無幾，而硫酸鈉較難熔化，浮渣較多，放出有害之煙氣故用者漸少。

因矽酸鈉溶解於水，故鈉鹽必須與石灰或鉛同時並用。鈉玻璃較軟，易被侵蝕。其黏性限度（Viscosity range）較大，傳熱係數小，不易冷卻，故可在熔化時，從容製造。其緩冷煨煉溫度（Annealing temp.）較低，但膨脹係數大。含 Na_2O 在 18% 以上之玻璃，在空氣中不久即失去透明。

氧化鉀 通常用碳酸鉀，上等鉀玻璃，需純粹之碳酸鉀，不得含鈉鐵等雜質；硫酸鉀不能使用，因較硫酸鈉更難熔化。鉀玻璃通常較鈉玻璃為硬。

氧化鈣 其來源除生石灰外，石灰石，消石灰亦常用之；石灰石在熔化時，放出 CO_2 ，可為玻璃之澄清劑，石灰以純潔無鐵為佳。鈣在玻璃中佔極重要之位置，因矽酸鈣能予玻璃以穩固性，石灰與氧化矽在略高溫度即能化合，故亦為玻璃之助熔劑。鈣玻璃雖在高溫時易於流動，然其熔化期較多鎂者為短；

稍冷即硬化，故適於手工製造，若用機器則局部冷卻太快，有不及成形之虞。鈣質玻璃之傳熱係數較大；膨脹係數較低；抵抗藥品及機械力亦較強。

鋇之來源多為碳酸鋇及硫酸鋇，如用硫酸鋇，須加4—7%之炭（煤或焦炭）為還原劑，含鋇之玻璃與含鈣者同，亦能降低熔化溫度；光澤及力量均可增加。鋇鹽不易分解，故常在閉式壺形爐中熔化之；含鋇玻璃多用作光學儀器。

氧化鉛之來源為黃鉛粉(PbO)及紅鉛粉(Pb_3O_4)，前者較廉，惟成分不定，後者在 $550^{\circ}C$ 時分解而放出 O_2 以輔助熔化。製鉛玻璃之最困難者，為 PbO 之易於還原，從前均用閉式壺形爐，近來常加入氧化劑（如硝酸）以維持氧化空氣，亦可應用開式爐。製鉛玻璃時，侵蝕爐壁火泥較鈣玻璃為烈。氧化鉛在玻璃中能增加玻璃之密度及折光率；適於製造光學玻璃及陳設品，製人造寶石之原料。鉛玻璃較鈣玻璃為軟，琢磨均易，且甚光亮，故用以製造磨光玻璃；如鉛與鉀同時並存，光澤尤佳。

鋁之來源為氧化鋁(Al_2O_3)，氫氧化鋁($Al(OH)_3$)，高嶺土($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)長石($K_2O \cdot Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)。當製造精細之玻璃，須用前二種。氧化鋁在玻璃中之功用，各家之意見不一，但其阻止反玻璃性及增加耐酸性，為人所公認，故用於製造玻璃瓶，使用之量，常不甚多，惟有時在歐洲大陸，製瓶玻璃中，竟含15%之多。

氧化鋅用於製玻璃時，須不含鐵，鉛，銅，等雜質。其膨

脹係數較任何鹼性原料爲小，且極堅固，製成玻璃，能耐極冷驟熱，同時錳玻璃極爲穩固故化學儀器多用之。其折光率在鈣玻璃及鉍玻璃之間。玻璃含錳量愈多，愈難熔化，實際上每 1000 份之沙，含氧化錳鮮有超過 50 份者。

氧化鎂之來源爲白雲石及硫酸鎂；白雲石應用於製造玻璃瓶。用鎂代鉛之玻璃，近有用以製造電燈泡者。

助熔劑 (Flux)

二種以上物體之化合其速率及完全與否，全恃密切之混合，液體反應自較固體爲迅速。熔化玻璃原料時，其中一部物質，熔化較易，以引起其餘物質之熔化，此種物質即稱爲助熔劑，如鉀鹽，鈉鹽，石灰，硼酸，硼砂，碎玻璃等，有時一物可以兩用者如氟石，可作助熔劑之外，尙可發生乳白色及減低砂質(如 $2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4 + 2\text{CaO}$)。

氧化劑及漂白劑

氧化劑及漂白劑之用於玻璃者，有若干種，大都有氧化性，在煨燒時放出氧氣，能與有機物化合，消滅色素，且能防止還原。如二價之鐵顏色較三

價鐵爲深；硫及硫化物等在玻璃中現黃色，均可以氧化劑糾正之。通用之氧化劑及漂白劑爲硝酸鉀，過氧化銀，二氧化錳等。硝酸鉀在 339°C 熔化，溫度稍高，即可分解發生氧氣。過氧化銀在 $700-800^{\circ}\text{C}$ 間放出氧氣。二氧化錳自古即認爲洗濯玻璃之肥皂；可以氧化深色之矽酸低鐵成爲淺色之高鐵鹽；並因錳在玻璃中之紫色，與鐵在玻璃中之綠色互爲餘色 (Complementary color) 即可抵銷，惟顏色愈深，玻璃亦略變灰暗；如矽酸鐵在 0.1% 以上，二氧化錳即失其效力。紅色之矽酸鎳，亦有相似之作用，故加入微量之氧化鎳，氧化鈷，可以漂白鏡用玻璃。

澄清劑

熔化玻璃時，常有若干小氣泡，混入熔化玻璃中，不易驅出，除去之法，通常加入能發生氣體之物質，放出大泡，在上升時帶出小泡，同時有攪拌作用，使液體密切混合，舊法擲入濕木材，蕃薯，蘿蔔等物。現時用硝酸鉍，氧化砷 (As_2O_3) 等，用氧

化砷時有微量之 As_2O_3 存留玻璃中。

還原劑

還原劑之作用，在使鹽類變成氧化物，如用硫酸鈉硫酸鋇時，以炭質（焦炭或木炭）為還原劑，則硫酸鹽分解而為氧化金屬及二氧化硫。使用時不能過多，否則玻璃現黃色，最當注意者，即還原劑與氧化劑不能同時並用。

玻璃之顏料

關於玻璃之顏色，至今尚無透澈之解釋，大概不外矽酸（及硼酸磷酸等）及重金屬之化合物，溶解於玻璃中，成為固體溶液，或懸浮於玻璃中，成為膠體（如寶紅玻璃 Ruby glass）。玻璃之顏色，有時因製造時之情況不同，雖用同一原料，能得不同之顏色。

綠色玻璃 普通用鐵或鉻，磁鐵（即 Fe_3O_4 ）現綠色，氧化鐵（ FeO ）現藍綠色，三氧化鐵（ Fe_2O_3 ）現黃色或黃綠色；在強鹼性玻璃中現黃色棕色（在鉛玻璃中為尤甚）；在特種情形之下現紫紅色。微量之氧化鉻呈美麗略帶微黃之綠色；氧化鉻之原料為

紅礬($K_2Cr_2O_7$),不得太多,否則玻璃現混濁之狀。如用適量之原料,使一部之氧化鉻析出成美麗巧不之綠色結晶,稱為閃光玻璃,氧化銅在玻璃中呈乳狀藍綠色;如混合氧化鉻,氧化銅及二氧化錳,可出美麗之綠色。

藍色玻璃均以氧化鈷製成。按矽酸鈷有極強之染色性(惟黃金能超越之),玻璃中僅在0.1%以下,即呈深藍色,磨碎之含鈷玻璃亦為常用之顏料。純粹之氧化鈷使鈉玻璃略呈紫色,若有少許之鐵或銅,則變為天藍色。

紫色玻璃,以前用二氧化錳,染鉀玻璃成藍紫色,鈉玻璃成紫紅色,矽酸錳之染色較矽酸鈷為深,惟有還原劑時,色素即歸消滅,因低錳矽酸鹽無色故也。其他若鎳可染紅棕色;與鈷同用染成棕紫色;鎳鹽如與氧化劑混合,則呈乳灰色。

黑色玻璃即深紫,深綠或棕色,不透明之黑玻璃,用多量之鈷,鐵,銅等氧化物製成,有時亦用玄武石(Basalt)熔石(Laver)或鼓風爐之熔渣等。

黃色玻璃除用氧化高鐵外,尤多用硫化鈉,或加過量之炭質(如焦炭,木炭,木料,有機物等)以還原硫酸鈉(如以硫酸鈉為原料時),或加硫磺及碳酸鈉,使成棕黃色,棕黃色玻璃為最佳之紫外光線隔絕物體,能保護易於感光之銀鹽,啤酒(如棕黃色之啤酒瓶)等,較不透紫光之黑玻璃為佳。鈷在鉀鈣玻璃中呈美麗黃色透綠之螢光;在鉛玻璃中呈黃色(無螢光),惟因價值甚高,用者甚少,氧化鈷(Ceroyd)及硫化鈷(Sb_2SO_2)亦呈黃色;如用

銻酸鉛 (Lead Antimonate) 可得乳黃色, 硫化鎘 (Cadmium sulfido) 在不合鉛之玻璃中呈淡黃色。

其他若氧化亞銅呈紅色, 但氧化銅呈孔雀藍 (見前)。硒 (Selenium) 常用以製紅色玻璃, 在鉀鈣玻璃中呈淺紅色, 如有鉛存在時呈棕色; 有時在桶式爐中亦可為漂白劑。氯化金在玻璃中呈紫色, 著名之金紅玻璃, 係金與玻璃之膠態固體。0.01% 金即能有鮮明之紅色, 膠態銅所生之紅色略帶藍色。

乳白玻璃加磷酸鈣或骨灰能成白色不透明之玻璃; 氟石亦有同樣作用; 氟石有時與長石同時使用, 冰晶石 (Cryolite, sodium aluminum fluoro), 氧化砷等亦為乳白玻璃之原料。

普通玻璃之成分

透明之鈉鈣玻璃, 為製鏡, 窗用, 製瓶等之最普遍者, 其成分相差極大, 氧化矽在 55-80% 之間, 下表為數種玻璃之分析:

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO
英國窗用玻璃	69.0	11.1	—	12.5	7.4	—	—	—
法國窗用玻璃	68.6	17.7	—	9.7	4.0	—	—	—
美國綠色玻璃瓶 (1919)	71.3	18.9	—	11.6	2.5	—	0.6	—
英國玻璃板	72.42	13.13	—	11.96	2.18	0.85	—	—
玻璃磚	71.56	12.01	—	16.18	0.44	0.26	0.20	0.28
尋常玻璃瓶	68.51	9.59	—	14.32	2.84	2.36	2.00	3.87

玻璃之成分，實際上不按照化合物之比例而配合，但亦有用公式表示其成分者，稱其最佳者為標準玻璃。按最佳之鈣玻璃公式，頗似 6SiO_2 ； Na_2O (K_2O)； CaO ，其百分率如右： SiO_2 ，75.5%； Na_2O ，12.9%； CaO ，11.6% 或 SiO_2 ，70.8%； K_2O ，18.3%； CaO ，10.9%。照上式之標準玻璃，其比重約為 2.48。

玻璃之能否適用，可以密烈氏(Mylius)之 Iodoosin 法試驗之，最為簡捷；法以 Iodoosin 之乙醚溶液，加水成飽和液，滴於試驗之玻璃板上，經一定時間後（如一分鐘），設有矽酸鹽分解，立現紅色。

玻璃抵抗化學藥劑之侵蝕力與矽酸成分並增，但含 SiO_2 在 80% 以上者太難熔化，且易反玻璃化。尋常爐中不能製造。設矽酸成分不變，其抵抗能力隨石灰成分而增加，但熔化亦漸難。加入硼酸於高矽玻璃中，如 Jena 及 Pyrex 能阻止其反玻璃化。

至於玻璃中之鉀或鈉成分，無大分別。鉀鈣玻璃與鈉鈣玻璃之抵抗腐蝕力幾相等。鉀鈉混

合玻璃，較諸純鉀或純鈉者易於熔化。

除鉛外，尚有多種金屬可代石灰；如鋅，鋁，鋇，錳，鐵等。好玻璃含氧化鉛極多。石灰之量可與氧化鉛並增而砂可降至 60% 以下，由此可知鋁亦可供酸性原料之用。少許氧化鋁阻止反玻璃化，增加玻璃之光亮及黏性，為吹製玻璃器時不可少之物，但太多亦能使玻璃混濁。

玻璃之製造

玻璃原料之配合，變化亦甚複雜，因常有一部份之原料（如鹼等）失散，在配合時必需預為之計；如欲製一含 SiO_2 , 72.3%； Na_2O , 11.4%； CaO , 15.0% 之鏡用玻璃，應用 100 份之 SiO_2 , 36.1 份之 Na_2SO_4 + 3.1 份之炭，37.1 份之 CaCO_3 ；但實際用 100 SiO_2 , 37.2 Na_2SO_4 + 2.5C, 37 CaCO_3 ，及 0.4 份之 As_2O_3 ，計算時鹼之損失為 3%，茲將數種玻璃之配合公式示之如次：

	製鏡玻璃		白色窗用玻璃	棕色製瓶玻璃
	德	比		
沙	100	100	100	100
Na_2SO_4	48.3	41.3	41.0	34
Na_2CO_3	—	—	4.5	—
CaCO_3	26.7	39.1	31.0	32
CaF_2	—	—	—	10
炭	3.8	1.7	2.5	2
加入 MnO_2 等				

配合時，先將各種原料磨碎，使之密切混合，即可給入爐中熔化之。

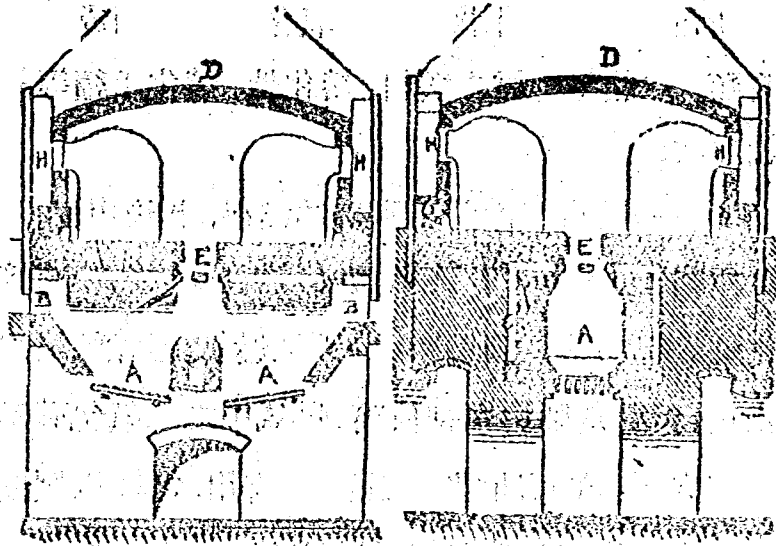
原料之熔化 熔化為製造玻璃之主要步驟，目的在使鹼性氧化物與酸性氧化物化合而成混合鹽類。茲將所需之燃料，熔化爐，熔化手續等討論如次：

(一)燃料 從前以木材為燃料，其後用煤。自西門子 (Siemens) 之氣體燃燒爐成功後，玻璃熔化爐大都均用氣體燃料。天然燃氣，爐煤氣最為常用，但對於製造精細玻璃，煤氣中之二氯化硫不甚相宜。在石油豐富之區，亦有用之者；以壓縮空氣或蒸汽將油噴成細霧燃燒之。

(二) 熔化爐 熔化爐分爲壺形爐及槽形爐；壺形爐爲間斷式；槽形爐可分爲間斷式及繼續式。加熱之方法或爲直接燃燒，或應用間斷復熱法，或繼續復熱法。

壺形爐 玻璃在火泥製造之壺中熔化，故名壺形爐，壺身砌入爐中，四周以火氣燒熱之，爐身以良好之耐火磚製造能繼續抵抗白熱溫度。

圖一一七，一一八，爲一直接燃燒爐，由B處加煤，在A處燃燒，當火氣經E時與C處通來之助燃空氣燃燒，經H及G而入烟囪D。



圖一一七

圖一一八

間斷復熱之壺形爐 (Regenerative pot furnace) 如圖——
九、一二〇、一二一上部為爐之本身置熔化壺八個，分列兩行；下

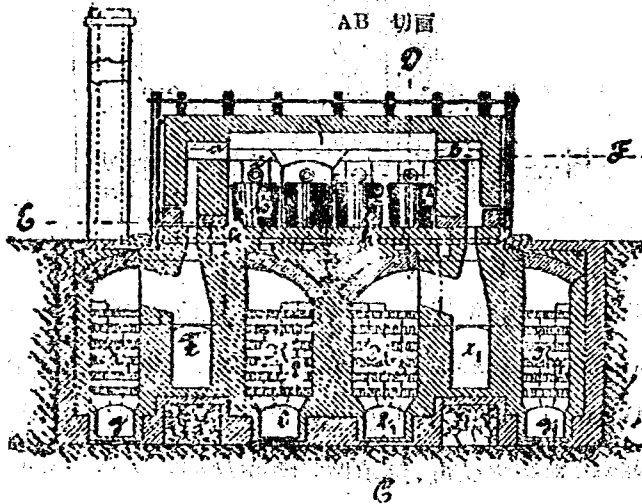


圖 一 一 九

部為復熱裝置。由製氣爐發生之爐煤氣，由氣道 g 通入，經磚砌之小方格孔道 R_1 ，由 a 處入爐，助燃空氣由 e 通入，經小方格磚道 R_2 ，亦由 a 入爐，已預熱之空氣及爐煤氣混合燃燒，熱氣經 b ，分道而經已冷卻之小方格磚道 R_3 及 R_4 ，由 o_1, g_1 流入煙囪。二三十分鐘後，移動 e, o_1, g, g_1 之閘門；使空氣

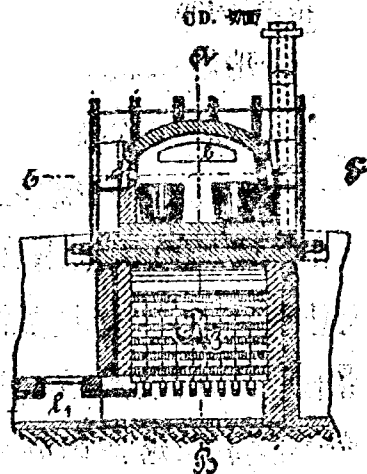


圖 一 二 〇

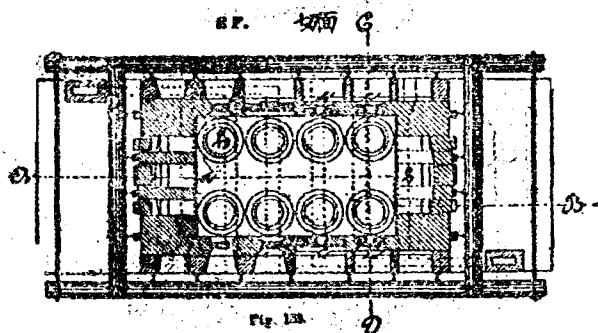


圖 一 二 一

及爐煤氣由 e_1 及 g_1 通入；熱氣由 e, g 通出，如此交替輪流，可得極高溫度；爲保護壺之座起見，於座底開空路 K ，借烟囱之抽吸力(Draft)吸入冷空氣使通過 K 道，以免溫度過高。

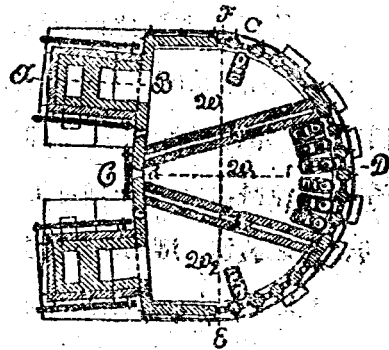
繼續復熱爐之裝置，無須將氣體交替變更流動之方向，僅使通出之熱氣與通入之冷空氣及煤氣在鄰近磚砌孔道中流過，熱能即由熱氣經壁間傳導而至冷氣。

壺形爐以氣體燃燒，間斷換熱裝置爲最普通；直接燃燒爐耗費燃料極多，惟現時尙仍有用之者。

槽形爐 槽形爐之容量較壺形爐爲大，玻璃係在一淺槽中熔化，槽身以火泥製成，槽上砌以耐火硅磚之頂。燃燒氣體由玻璃表面掠過以熱之。槽形爐分爲間斷式及繼續式。槽形爐需用燃料較壺形省，築爐費用亦少，惟槽底及四壁之材料，須能抵抗熔化玻璃之侵蝕，此其最大之困難。

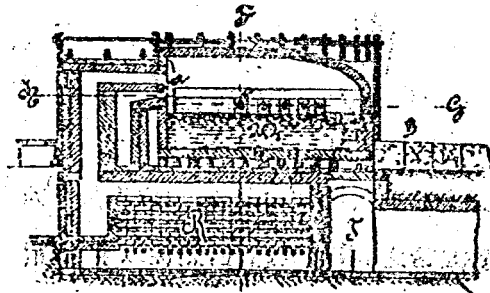
圖一三三，一三三，一二四爲西門氏之槽形爐 (Siemen's

Tank furnace) 下部爲換熱器 R_1, I, R_3, R_4 。上部爲熔化槽 W, W_1, W_2 。燃燒氣體由 a 入槽由 b 通出，或由 b 入，由 a 出，輪流交替，一如前述。玻璃原料由 d 處給入，熔化後緩緩流至工作口 C ；可以繼續取出。工作口 C 之前有燒泥製之小船若干隻，玻璃液穿過船中之隔板，上下曲折前流以便澄清。槽底有冷空氣道 K ，以保護之。每槽之中部溫度最高玻璃之黏度最小，氣泡可以完全放出；液體自行澄清，於工作口時，溫



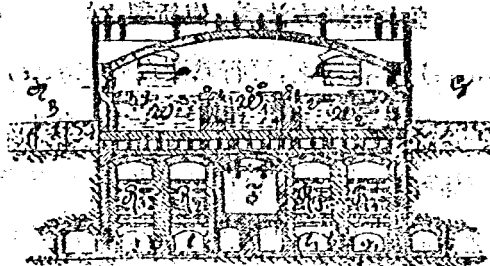
圖一三三

ABCD. 切面



圖一三四

EF. 切面



圖一三四

度降低黏度增大，故適於製造器皿。此圖為一體積溶化爐；較間斷者不易管理。間斷之箱形爐，形狀相似，惟放入原料後，即將工作門等緊閉，燃燒相當時間後，玻璃成為透明無泡之液體，啓開工作門，冷卻至相當溫度，即可取以製器。間斷爐常於每日下午裝入原料，次日早上即可工作。

溶化壺之製造 溶化壺分為開式及閉式二類，前者如圖一二五；後者如一二六。製造溶化壺時，先將火泥與磨碎之燬燒

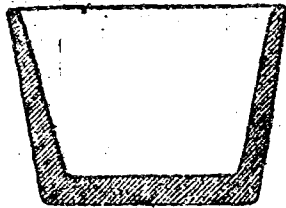


圖 一 二 五

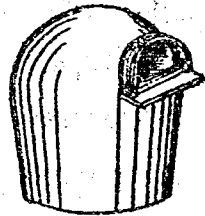


圖 一 二 六

黏土或破舊溶化壺相混合，加以適量之水，捏和使成厚漿，通常以赤足踏之，增加其黏性，然後以手工漸漸製之成形；置於暖室中，任其緩緩乾燥，數月後始可應用；但在使用前，須在另一爐中緩緩熱至溶化玻璃之溫度（約需一星期之久）；不使破裂。近來有用較速之乾燥方法者，使新製之溶化壺入桶道乾燥器（Tunnel drier）中乾燥之，再行熱至白熱之溫度，放入玻璃爐中，加入溶化玻璃，敷於表面，以防止泥土之剝落。壺之大小，差異甚大，有僅可容數磅者，有可容數噸者。其壽命亦不一律，須視工作之情形及溶化壺之質地而定，有時可達年餘，有時僅可用數星期。若有泥土碎片（自壺身剝落者）混入玻璃中，不待壺身破

壞，即須取出更換。

熔化槽之原料亦與熔化壺所用者相同，惟所含之侵蝕更甚，近來有用電爐熔鑄之材料為之，其抵抗侵蝕力較大，壽命亦較長。

溶化處理 將所需之原料，按配合公式秤準混合，並加入碎玻璃少許，給入熔化壺中，緊閉壺口。迨其溶化後以鐵鉤(Hook)取出少許，以觀察之。最初為不透明物體，漸漸變為透明，惟內部猶含細泡，再經若干時間後細泡漸成大泡，自液面放出，成為澄清之玻璃液；移去壺蓋，待其冷至相當溫度，除去浮面之雜質，即可起始工作。可在繼續式槽形爐內，一端加入原料，一端即繼續工作，效率至高，惟管理較為困難。

溶化時之困難 溶化時若不留意，常有下列數種劣點：(一)玻璃中氣泡，由溶化時溫度太低或時間不足而起。有數種玻璃(如含鉛之光學玻璃)極難澄清。(二)玻璃中之土粒，係含有壺中或槽中剝落之碎片或原料中未溶化之碎粒。(三)波紋，因玻璃在溶化時未完全澄清，結果玻璃中有波紋現象。(四)晶粒，由於玻璃中之小結晶體。(五)乳化，有大部之玻璃結晶而出成為不透明之物體。

製這玻璃板及玻璃器 以玻璃製成器具通常

或鑄或吹。鑄時須用稀液，溫度較高；吹時須用黏液，溫度較低。鑄法現時僅限於製造玻璃板玻璃鏡等。較小之玻璃板及其他空心玻璃均用吹法。粗大物體用壓法，管棒等物用拽引法。

吹玻璃時，用長一公尺餘之鐵管，管外裹以木皮，一端蘸入玻璃液中，以取出適量之模化玻璃，吹成小球，如圖一二七 a；同時在平鐵板上旋轉；再吹成 b 形，放入鐵模中，內壁塗臘或其他滑潤劑；在模中吹帶轉，如 d，即可取出。將瓶口與鐵管截斷；在熱氣爐中使其緩緩冷卻。

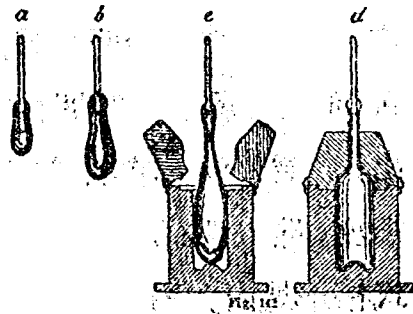


圖 一 二 七

窗用玻璃板與鏡用玻璃之小者亦常用吹法。先蘸少許玻璃，略涼後，再蘸少許，至重約10公斤，如圖一二八 a，略吹得 b，下部甚厚，倒持之如 c，在燃燒氣體之桶式爐中使之軟化，頻頻轉動，吹成圓筒狀，如 d，用冷鐵削去其底，e，以帶簧鐵鉗 (Spring tong) 擴大

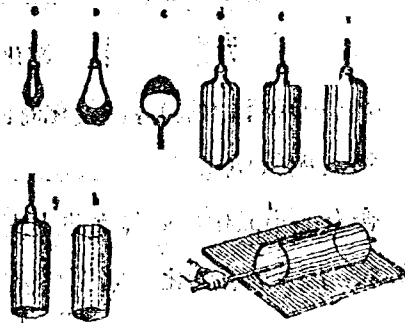


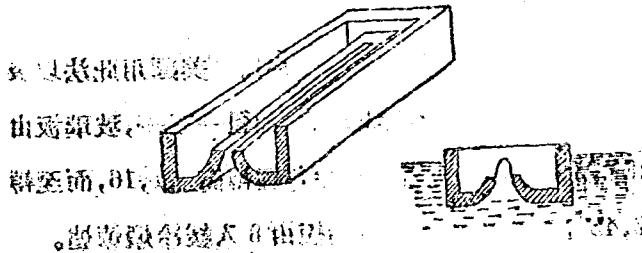
圖 一 二 八

狀，如 d，用冷鐵削去其底，e，以帶簧鐵鉗 (Spring tong) 擴大

之，如 f，將上端削破，如 g，豎剖圓筒，如 h，在平爐上鋪平之，經磨光而成玻璃板；經緩冷煅煉（使製成之玻璃器具熱至相當溫度緩緩冷卻），俾玻璃不致易於碎裂。熟練之吹手，能吹長約一二公尺之圓筒，有時以壓縮空氣代替肺氣。

沃文氏自動製瓶機 (Owens automatic bottle machine) 爲美人沃文氏在 1900—1905 年所創製，僅用工人六，每小時能出 600—1000 瓶，按每人每小時不能吹三十以上，故遠較工人爲經濟，且可使熔化爐之工作繼續不斷。Severin 製瓶機及 Schiller 製瓶機亦係完全自動之機器，惟較小，其他尙有自動製瓶機，茲不多贅。

前述以吹法製造玻璃板，僅限於小片，且不便已極，每易破碎。比人傅爾氏 (E. Fourcault) 利用玻璃之表面張力及地心聚力，由溶化玻璃中抽出平板；法用火泥製成之浮槽，如圖一三〇，其中有一縫，切面成雙 U 形，當槽向下沉時即有玻璃成片湧出，以另一玻璃片與湧出者相觸，即可黏合，向上提起，得一連續之玻璃片，經石棉包裹之鋼軸（左右成對），如圖一三一；因輪



圖一三〇 浮槽
圖一三一 鋼軸

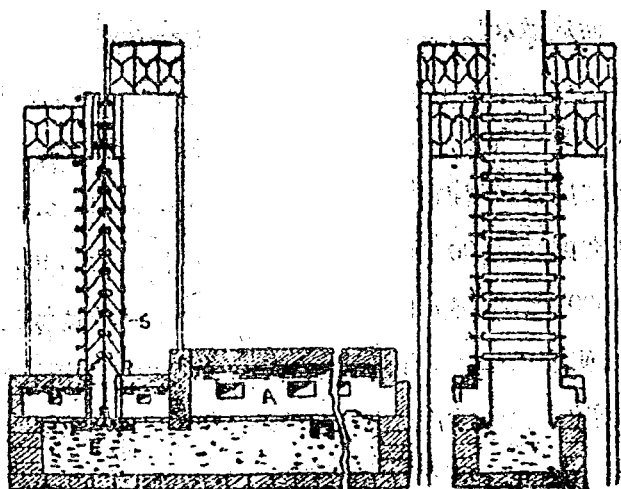


圖 一三〇

繼續轉動，玻璃片亦續向上拽緩緩冷卻；切割成板。使用此法時，常連接一槽鑲式槽形爐（見圖），原料在A處熔化，流入E槽，以備抽板，A E之間有B隔絕其上部以阻止浮渣及未澄清之玻璃液。用此法製玻璃板每小時可出4—40公尺；抽提溫度約500—600°C。開始時，鋼軸倒轉，送一片入浴槽中，再行提起，即可連續。

黎沃二氏法 (Libbey Owens process)。美國用此法以製玻璃板者甚多；能製0.25吋之平玻璃。如圖一三一，玻璃板由繼續熔槽提出，如5，經水冷轉筒4，平行經轉筒41, 16，而至轉鏈25及42, 42由17架住之；玻璃板由8入槽冷煨爐。

圖一三二為製玻璃板之另一方法，玻璃液由熔壺中以大鐵

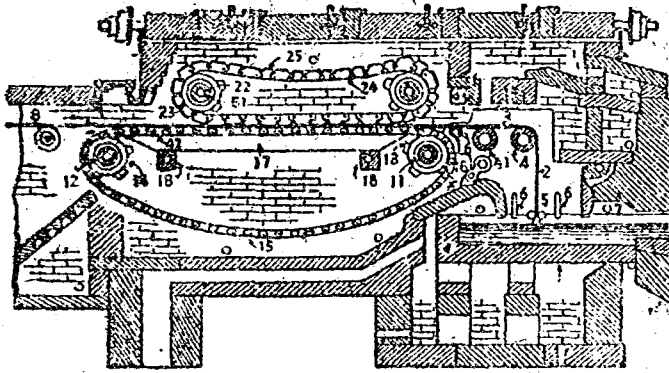
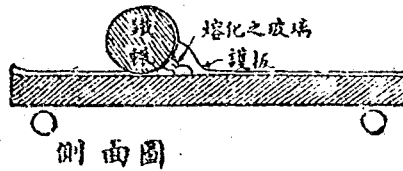


圖 一 三 一



平面圖 鐵輥轉動之方向

圖 一 三 二

勺取出，傾於桌上，桌以 30—40 公分厚之生鐵橫梁 (Beam) 排成一平面，中間有通氣路，兩旁有護板範圍之，以中間有火之鐵輥軋平。所成之玻璃板，不得在七公釐 (mm.) 以下。

緩冷煅煉 (Annealing) 玻璃製成之物件，通常均須緩緩冷卻，因玻璃冷卻過速，內部緊漲過甚，不

能抵抗溫度變遷及機械力；如欲矯正此弊，須用緩冷煅煉法，能除內部緊漲之最低溫度稱爲低煉溫度(Lower annealing temperature)溫度愈高內部緊漲之除去愈速，至某一溫度即無內部緊漲之可能，稱爲高煉溫度(Upper annealing temperature)。煅煉先將玻璃熱至高煉溫度，使內部緊漲立即除去，再行緩緩冷卻。緩冷煅煉通用者有二法，其一將物件置於暖室中，室底爲耐火泥造，其上以細沙鋪平，玻璃可自由伸縮，燃燒之火，漸漸滅息；其二使物件通過燒熱之洞道，洞道長 140 公尺，熱玻璃自一端入， $2\frac{1}{2}$ 小時後由他端通出，溫度漸漸降低至 50° 。第一法需時較久，故現時均用第二法。

鑄造之玻璃兩面均爲不平，尙須磨平擦光。置玻璃於鐵板上以帶溝紋之生鐵磨平器。先用粗沙，再用細沙，終以細沙末磨平然後換絨面或皮面擦光器蘸極細紅土(氧化鐵)擦光。

美術玻璃

美術玻璃包括精細玻璃器，陳設品等。英國

之鉛製“晶體玻璃”(Crystal glass)折光力極強,近似金鋼石,雖不加顏料,亦有色彩閃耀。此種玻璃之成分與 $6\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO}$ 極近:

	SiO_2	K_2O	PbO	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
標準鉛玻璃	53.4	13.3	32.7	—
晶體玻璃(英國)	51.9	13.7	33.3	1.1
晶體玻璃	56.0	12.1	31.2	0.7
人造寶石	38.2	7.8	53.0	1.0

鉛玻璃易完全無色,如略帶黃色,亦無大礙,可用硝,二氧化錳或氧化鎳除淨之。此種玻璃易於磨光與彫刻。製造時須用有蓋玻璃壺,否則氧化鉛還原,玻璃不能透明。吹製時亦須用氧化火焰,已製成之玻璃器皿需以金鋼沙及松節油磨平,再以細紅土磨光,或以氟酸蝕光其粗面亦可。

鉛之來源為 Pb_2O_3 , 因 PbO 易於還原。且 Pb_2O_3 有氧化,澄清,及去色作用。常用之混合體為白沙三份, Pb_2O_3 二份,純碳酸鉀一份,製成之玻璃有 SiO_2 53.8%, K_2O 11.1%, PbO , 35.1%。鉛之一部可用鈣或鋇替代,鉀之一部可用鈉替代。

人造寶石係一種緻密而折光強之晶玻璃,其折光指數為 1.8 (天然寶石有 1.7-2.2), 故由光澤一項,不易分別真偽,惟人造者硬度較小。人造金鋼石無色,黃玉以金染色,紅寶石以錳

及金染色，綠寶石以銅及鉻 (Chrome) 染色，藍寶石以花紺青 (Smalt) 染色。

物理及化學用玻璃

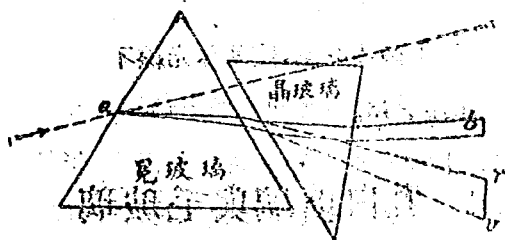
製造光學用玻璃，必須特別謹慎，熔化時務使完全均勻，無波紋，氣泡等劣點。現仍沿用十九世紀哥那氏等^①之舊法，常在僅容一壺之爐中熔化，待其澄清後，放入磁棒或火泥棒攪勻之，再行冷卻，碎成小塊，揀出其適用之碎塊，約佔四分之一，再行熔化製成需要物件。最近製光學用具，亦有用一爐容若干壺者，澄清之玻璃，傾於平板上(一如製玻璃板之法)，經煨煉磨光，分割成段，然後入爐中使其軟化，再於 4-6 星期之內自 470° 冷至 370°。茲例舉衍那玻璃之數種成分，以示其與普通玻璃之不同。

	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	PbO	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	哥那本廠名稱
1. 磷酸晶玻璃	—	56%	—	32%	12%	—	Borat Flint S 7
2. 矽酸晶玻璃	20%	—	—	60%	—	0.1	Schwester Silikat-Flint S57
3. 磷酸晶玻璃	70P ₂ O ₅	3.0	12.0	4.0 MgO	10	0.5	Phosphate-Kron, O 225
4. 磷酸晶玻璃	59.5P ₂ O ₅	3.0	—	28 BaO	8	1.5	Phosphate-Kron, S 40

① Guinard, Fraunhofer 及 Bontemps

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	
5. 寒暑表用玻璃	87.3	2.0	14	7	7	2.6	Thermometer glass, 18 III
6. 硼矽酸玻璃	72	12	11	—	—	5	Borosilikat, 59 III
7. 裝飾玻璃	74.5	4.0	7.7	0.8	3.9 BaO	8.5	Veräuglas 20, Zinkfrei

透光鏡須無色，能折光而不散光者，係兩種玻璃合成；一種折光強而散光弱名冕玻璃 (Crown glass)，一種折光弱散光強，名晶玻璃 (Flint glass)，二種配合成一種能折光而不散光之透光鏡，見圖一三三。昔日弗氏 (Fraunhofer) 之鉛製晶玻璃，對光帶之藍色部分，散光力較其鈣製冕玻璃強。符那氏加入硼於



圖一三三 冕晶組合

晶玻璃中縮緊其光帶之藍色部份，且加硼酸及鎂於冕玻璃中，以提高其折光性，降低其散光性。如上表中之(5)及(4)兩種散光帶之全程中，符與表中之(1)相符合，故用以製造蔡司透光鏡 (Zeiss lens)。反之分光鏡需散光而不需折光，用鹼鹼性玻璃，上表中之(6)屬之。折光指數有 1.963，比重 6.33。

寒暑表用玻璃，須無“降低水銀柱性” (Depression)，錫，鈉混合玻璃所造之寒暑表於熱後，伸漲，零點降低，須經久方回原

狀。上表中之 5,6 兩種全無此弊。前者係一種鉀玻璃，亦極能抵抗化學藥劑，德國製寒暑表及比重錘均用之，後者含有硼及鋁，易於吹製，惟不易溶化，製造寒暑表時，如內部蓄以氮氣，溫度可至 500°C 。

現時化學玻璃儀器中以德國之衍那(Jona)及美國之派銳克司(Pyrex)為最有名，均多用氧化硼，以增加其耐化學品及溫度之猝變。派銳克司玻璃含 SiO_2 , 80.62%； B_2O_3 , 11.0%； Na_2O , 4.4%； Al_2O_3 , 2.00%； As_2O_3 , 0.66%； K_2O , 0.61%； MgO , 0.99%； CaO , 0.62%； Fe_2O_3 , 0.12%；不易溶化，能耐溫度之猝變。

其他若含鐵之微綠玻璃，使紫外光線不能通過，適於保護眼球，故多為製眼鏡之用。

乳白玻璃與毛玻璃

乳白玻璃係玻璃中析出晶體之故；常用之乳白劑為水晶石，長石，氟石，磷酸鈣，氧化鋅，氧化砷等。如用少量之乳白劑，可得半透明之玻璃，狀如白玉，如用30%左右，則完全成為不透明。當乳白劑加至溶化玻璃後，溶解而成澄清之液體，但在冷時析出極細晶體而成不透明之乳白色。

毛玻璃由於其表面之亂射光線。最簡單之製法為借膠聚空氣噴細石英沙或金鋼沙於玻璃面上。設玻璃之一部以紙花蒙罩，可得烏光花紋。

精細花樣烏光均用氫氟酸侵蝕法。先塗一層薄蠟於玻璃上，於花紋處刮去蠟膜，露出玻璃，然後以氫氟酸侵蝕之。出品分透明與毛玻璃兩種。透明者侵蝕時須用稀薄氫氟酸水溶液，侵蝕均勻，矽酸成氟化矽，玻璃中之金屬成氟化體，氫氟酸再與水化合 $3\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$ 。毛玻璃之侵蝕用螢石與濃硫酸或氟化鉀與濃酸（如 250 KHF_2 , 140 K_2SO_4 , 250 濃鹽酸於1000水中），氟化矽沉澱於玻璃面上，成毛玻璃，加入鹽類（ K_2SO_4 ）以降低其溶解量。鹽愈濃，則所成之品質愈精細。

顏色玻璃

製造顏色玻璃，通常有三法，其一加入色素（見前），使玻璃全體染成一色，其二僅將色釉塗於玻璃表面；其三在無色玻璃上罩一層有色玻璃。用第一法時，在熔化玻璃中所加所需之色素（如前所述），待顏色一律後，即可吹製。第二法所製之玻璃稱為閃光玻璃，先蘸取無色玻璃，再蘸有色玻璃一層，然後吹製物體。有時先蘸有色玻璃，外罩無色玻璃，或層層相間均可。第三法先以無色玻璃製成物體，將易熔之釉塗於表面，再入爐中，爐中溫度僅須熔化表面之釉。

石英玻璃

石英之熔點極高，需用電爐，熱至1700—1800°C 始可熔化，石英在凍結後，可成爲完全無結晶之透明體，膨脹係數甚小，能

抵抗溫度之猝變；硬度為 7 與硬磁同；石英有透過紫外光線性，故常用為水銀太陽燈泡。石英易為鹼液及磷酸所侵蝕。熔磷製成之化學儀器能耐 1000° 以下溫度。如久熱於 1000° 左右，熔磷漸漸變成結晶體，易於破碎。實驗室普通使用之熔磷器，原料不甚純粹故為乳白色；價值較廉。透明之出品，現時亦有小規模製造者，係以純粹水晶溶化而成。

玻璃鏡

昔時製鏡以錫銻合金覆於玻璃面上而成，但未有礙健康，故

現時均用銀製者。前法以錫箔鋪於平坦之大理石或玻璃桌上，刷以水銀，使成一厚層，然後覆以清潔之玻璃板，以重力壓出過量之水銀即成。銀塗之鏡以濕法製造；係以鹼性硝酸銀與還原劑之作用，金屬銀即沉澱於濕玻璃上，成為光亮之銀鏡。還原劑通常用葡萄糖或乳糖之氫氧化鈉溶液，或用酒石酸之氨水溶液。例如(甲)金溶液，用 10g. 之 AgNO_3 溶解於最少量氫水溶液中，然後中和過量之氨，加水至 1000 c.c. (乙)酒石酸溶液，每 4g. 之 AgNO_3 用 20g. 之酒石酸鉀鈉 (Rochellsalt), 20g. 之糖，溶解於水，煮半小時，過濾，加水至 1000 c.c. 用時摻合同體積之(甲)(乙)兩溶液，鋪於玻璃板上，銀面成就之後，塗漆一層以保護之。

第十四章 搪磁

搪磁係一種易熔化之不透明玻璃，緊附於金屬器面，以資保護。其普通性質與玻璃顯有不同。其一，搪磁須均勻熔化於金屬表面，故其熔化點必須較金屬之軟化點為低。其二，搪磁之耐壓力甚小，抗拽力尤為薄弱。故理想之搪磁，其膨脹係數應與底面之金屬相同，但實際上，所配製之搪磁，其膨脹係數較底面金屬者略低，庶可於冷卻之後，磁層僅微受壓緊。搪磁原料之配合及製造法均以上述兩種需要為目標，此外再須加入乳白劑及色料等。

搪磁之原料 搪磁原料，可分為基本原料，節熔劑，乳白劑，顏料，去色劑等。

(一)基本原料 搪磁既為玻璃之一種，故基本原料，與玻璃無大出入。如鈉鈣玻璃，鉀鈣玻璃或兩種之混合玻璃，或與矽酸鉛之混合體等，均

可供製造搪磁之用。

(二)節熔劑 加入助熔劑使搪磁於某一溫度有適當之流動性，以便處理。常用者有硼砂，硼酸，氟石 (Fluor spar)，碳酸鎂，碳酸鋇，氧化鋅，以及石灰石，碳酸鈉，碳酸鉀，鉛鹽等均屬之，所以增高搪磁之熔化性 (Fusibility)。故又名助熔劑 (Flux)。設搪磁之熔化點太低，亦常加入耐火料^① (Refractories) 如長石 (Fildspar)，雲母 (Mica)，黏土，石英，碎玻璃，碎磁片等。

(三)乳白劑 搪磁為不透明體，故須以乳白劑加入玻璃中，常用之乳白劑為氧化錫及骨灰，均為不熔化之白色粉末，懸游於玻璃中，成為不透明之白色物體。

氧化錫 為白色之固體，比重甚大，不能熔化。當其分成極細粉末，懸游於玻璃中，成為不透明體；如用量較少，成半透明體，較多即成乳白色。市場上出售之氧化錫，常含氧化鐵及少量氧化銅。

骨灰 多用以製成半透明之琺瑯。係將骸骨在空氣

^① 玻璃無非耐火劑與助熔劑之熔化體。故有時搪磁原料之分類，不列入其本原料一項，而將原料包括於耐火料及助熔劑之中。

中煨燒，研為細粉而成；帶灰白色。其成分約為磷酸二鈣 ($\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$) 及磷酸鈣磷酸鎂，因骨灰中常含少量之碳，故在將化搪磁時，與少量之礬一同加入，以除去之。

(四)顏料 均以金屬氧化物為之，與玻璃用者相同。茲將各種顏色搪磁所需之金屬氧化物錄之如次：

黃色——氧化錒，錒酸鉀，亞錒酸鉀，錒酸鉛，氧化銀，氧化高鐵，氧化鈾等。紅色——鉻酸鐵，氯化鈉金 (Sodium-gold chloride) 氯化錫金 (Tin-gold chloride)，氧化亞銅 (Cu_2O)。橘黃色——以紅黃二種顏料混合應用。綠色——氧化銅 (CuO)，氟化鉻，氧化亞鐵。藍色——氧化鈷，矽酸鈷。紫色——氧化錳。棕色——氧化高鐵。黑色——用多量氧化亞鐵。

(五)去色劑 通常均為氧化劑，亦與玻璃用者同。在熔化之溫度能放出氧氣，以氧化碳質及有機色質，有氧化亞鐵存在時，氧化而成顏色較淺之氧化高鐵。常用之去色劑為硝。紅鉛粉，二氧化錳。

搪磁質之製備 先將原料分別送入搗搗機 (Stamp machine) 或輪輾機 (Edge runner) 中研磨之，然後以篩離法或沉澱法 (Sedimentation) 分別其粗細，茲以磨碎原料按一定之比例，在一旋轉之混和筒內，密切混合，如混合不均，在熔化時，即發生

困難，若成分不能一律，有不易熔化等情。混合之細原料即可熔化，以製搪磁質；通常在火泥坩鍋內熔化之後，即放入水中驟然冷卻，質地變脆易於磨碎。磨細之搪磁質，即可備用。

熔化爐之構造見圖一三四，爐中容一坩鍋（現時每爐能容九鍋或十二鍋以節省燃料），移開鍋蓋，即可將原料裝入，底間有一小孔以備卸出熔化之搪磁質。

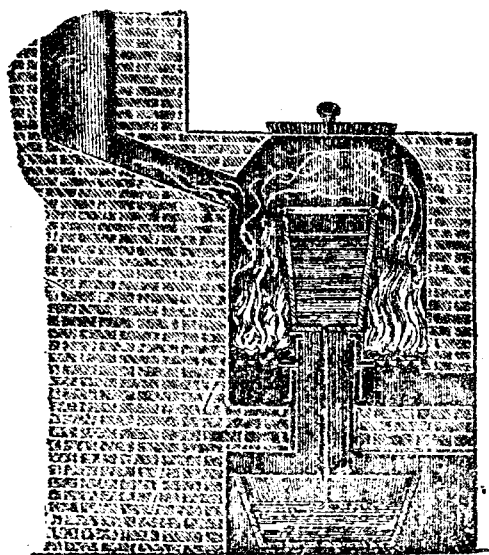


圖 一 三 四

熔化之手續 先將混合之原料傾入坩鍋使滿，漸漸加熱，頻頻觀察鍋內之狀況，在熔化時，鍋內物體必漸縮小，再加入若干原料以充滿之。迨完全熔化後，插入鐵棒（蓋以不易容化之搪

磁)，略加攪動，如無多大阻力，即為完全熔和之證；然後開啓坩鍋底塞，放出熔化之搪磁質；在坩鍋之下置有水槽，搪磁質即放入水中，驟然冷卻，則質地變脆，易於磨碎。次等之搪磁質僅須熔化一次，上等者常須二次或三次。

搪磁質之磨細工作於搗搗機或輪碾機舉行，必須研成細粉末，如粉末太粗，或細粉中雜有少許粗粒，在上磁時發生飽粒，不獨有礙出品之美觀，且不耐久用。

搪磁質之成分

搪磁質通常分為二種，一上於金屬表面，稱為底層；一上於底層上，稱為表層。亦有僅上一層者，惟上兩層者較為堅固美觀。底層搪磁質緊貼金屬表面，其熔化點應高，上磁時僅半熔化，質地粗糙不平，故當金屬收縮，膨脹之際，不易剝落。表層搪磁質實係底層之磁釉，熔化點較低，質地較為緻密，有相當光澤及美觀。

底磁質之原料為燧石(flint)或石英，長石，礮砂，紅鉛粉，硝酸鈉等。燧石及長石為耐火劑，並為砂質之來源。礮砂為助熔劑，並能熔解鐵皮上之鐵銹。氧化鉛使玻璃之熔化點降低，並於冷時增加其堅固性。少許硝酸鈉防止氧化鉛之還原，此外

尚有其他物體如螢石(Fluorspat)水晶石，氧化鋇，碳酸鈉等。少許碳酸鎂及硫酸鎂使之與鐵附合緊密。^① 有時氧化鉛亦有同樣之功用。因底磁不能完全熔化，僅成半熔狀態，故為增加其熔點起見，一部份原料如土，石英，燧石，長石等，不與其他原料同時熔化，僅於研細時加入。搪磁之成分，種類極多，茲舉數種底磁為例如下：

	極耐火磁質	耐火磁質	鐵器底磁質	含鉛底磁質
燧石	20份	50份	20份	30份
礫砂(結晶體)	20	30	9	15
碳酸鉀	—	—	1	—
氧化鎂	—	—	6	—
硫酸鎂	—	—	2	—
長石	—	—	—	30
碳酸鈉	—	—	—	12
白鉛粉	—	—	—	3

熔和後與以下各物混合磨細

燧石	25-40	—	—	—
土	25-40	13	2	11.75
石英	—	13	—	—
長石	—	—	—	6.25
氧化鎂	—	—	—	0.75

① 鎂鹽能中和磁質之鹼性 $MgSO_4 (MgCl_2) + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + Na_2SO_4 (2NaCl)$ ，與土同時存在時，使之凝結 (Congulaté)，磁質應可懸浮於水中，易於上磁。故又名懸浮劑 (Flotation vehicles)，與泥，坩漿，亞設伯膠，亞設膠等有同樣功效。

製磁質時，如底層易於剝落，可加硫酸鎂。如磁質不易勻鋪於金屬表面，可加入少量之氧化鎂，惟不能過密，多則不易溶化。如質地太硬加氧化鉛或碳酸鉀。如熔點太低，在碲化磁質時，加入土或燧石末。

表層搪磁質為半透明或乳白玻璃，並加需要之色質而成，其溶化較底層為易(惟如溶化後太稀薄，氧化錫下沉，結果磁面不勻，故碲後液體之粘度亦有一定限制)，在上碲時溶化而勻鋪於底層之上。表磁質常須碲化二次或三次，卸入冷水中驟冷，再行研至極細(見前)。茲略舉三種表層搪磁質之配合法如左：

	無鉛磁(法研用具)	用碎玻璃製精磁	用碎磁製精磁
燧石	37.5 份	6 份	25 份
礫砂	27.5 份	24	25
氧化錫	30	16	20
硫酸鈉	15	16	15
碳酸鈣	10	2	11
氧化鎂	7.5	—	7.5
石英	7	5	—
玻璃粉	—	20	—
白鉛粉	—	3	20
赤磁	—	—	25

碲化後與下列各物摻和磨細

燧石	6.12	—	6
氧化錫	3.63	4	3.75

碳酸鈉	0.70	1	0.75
氧化錫	0.70	1	0.80

如仍半透明再加入
10-15份氧化錫

如表層於上磁燒煉後，裂成龜紋，係冷卻時收縮所致，可多加碳酸鈉校正之。如表層與底層黏結不固，可加硫酸鎂。如熔點太低，可加氧化錫，太高則加硼砂。但多加硼砂能減小其抵抗侵蝕性。氧化錫增加不透明性，惟過多則搪磁不持久用。氧化鉛增加侵蝕性，尤不適於為烹飪器具之用，因鉛之化合物，均礙健康。白鉛粉及碳酸鉀能使搪磁質柔軟。碳酸鈉可增加其光澤。用骨灰為乳白劑時較氧化錫不易沉澱，常為半透明搪磁之用。

上述底層或表層，經熔合磨細後，即可用以上磁及燒煉；惟各種金屬表面，必先經處理，除去銹，油，泥等，始能得圓滿之結果。

金屬在上瓷前之處理 最常用之金屬為鐵板，^①有時用銅或黃銅板。先於鋼模中用機器壓成各種器皿形狀。然後常將器具侵入稀酸中以除去氧化物，使成光亮之表面（有時在酸液處理之前，先蘸入燒鹼溶液中以脫油），所用之酸以一份商業硫酸及20-22份水混合而得，侵入之時間因酸之濃淡及溫度而變更，大

^① 所用鋼板以質地佳者為宜，應於壓榨機中壓成各種形狀，不至破裂，鋼中雜質之多少，各專家之意見稍有出入。惟均不出下列之範圍：碳 0.08-0.16%；矽 0.009-0.01%；錳 0.04-0.50%；磷 0.022-0.050%；硫 0.01-0.025%。

概由數十分鐘至十數小時不等，溫度約在 $30-40^{\circ}\text{C}$ 左右。取出後以冷水洗去餘酸，然後以細砂磨光，浸入熱水中，取出吹乾，即可為上磁之用。

上磁 先上底層，將金屬器預熱至 40°C ，在另一器內調和底層磁質粉末，加水使成漿狀之糊，以刷蘸取搪磁漿糊，塗於器之內部表面；或將鐵板蘸入搪磁漿糊中，取出搖動使之置一薄層。複雜器皿亦可用壓緊空氣吹上磁漿，然後將器放入乾燥爐蒸發所含之水份，則底層與金屬表面互相黏結不易剝落，底磁之乾燥宜速，否則生銹。如有鹽酸基或硫酸基燒成之後，現出黑點，不易以表層掩蓋。底層乾後即可燒煉。爐常為帶膛爐，其度小者，如圖一三五，M為爐膛，燃料由B口給入，在爐篦上燃燒，A為灰坑，P為裝卸燒煉器物之用。在裝入器物之前，將爐膛燒至亮紅狀態，上磁之器物，先置於較冷之處，漸漸移至熱處。

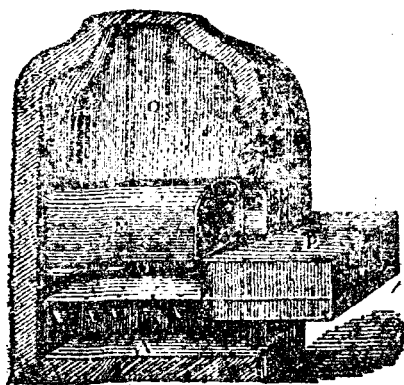


圖 一 三 五

逾磁質半完全熔化，平鋪器物之表面，即可取出，以備塗表磁質。除上述之帶膜外，有用氣體帶磁者，尤為經濟。未着磁之處燒後出黑色鐵鏽，須以鋼絲刷刷下，方可再上表磁；表層之正法與底層相似，惟燒煉之溫度較低，一俟完全熔化，即行取出，惟不可冷卻太快，以致表面裂成龜紋；故常另築一爐，使溫度約在紅熱狀態，任其漸漸冷卻。冷卻之器，如其外部表面仍須上磁，則可用同樣方法處理之。

第十五章 陶瓷工業

各種陶瓷器皿均以土為主要原料，係以濕土形成一定狀態，乾燥後於高溫度下煅燒而得。通常因原料，製法及用途之不同，分為若干類，如瓷器，白色陶器，缸磁器，磚瓦諸屬。陶瓷出品中之含矽酸高者，與玻璃相似，惟其中之鹼性物質，大部為氧化鋁，僅有少許之石灰及鹼金屬氧化物，故在煅燒時不能完全熔化，出品亦不透明，是二者之異點。

土

土為天然之含水矽酸鋁，係由長石或含長石之岩石（如花崗石等）分解而成。當長石加水分解時，其反應可以下式代表之：



$\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 即為純高嶺土 (Kaolinite),

爲土之主要成分。凡土質生成後，不被水所沖刷仍留原處者，稱爲初級土(Primary clay)，如在生成後，被水或冰帶至他處沉積者，稱次級土。各種土質之性質及成分差異甚大，有時成分雖相似，而性質則大不相同；茲將工業上有重要性者，列舉如次：

高嶺土 色潔白，黏性低；含純高嶺土甚豐，除石英外，其他雜質甚少，性耐火，在 1750°C 左右始行軟化；可用以製瓷器，紙之“載料”(Loading material)或以製鉗青，我國江西，德之邁仙(Meissen)，法之聖伊利厄(St. Yrieix)，里摩日(Limoges)，英之康尼士(Cornish)，均爲著名之產地。

耐火土 爲極難熔化之土，通常在煤層之下，含鹼金屬氧化物極少，其成分似上等高嶺土，惟略帶氧化鐵，故顏色灰黃。普通用以製耐火磚，甌，玻璃熔槽，或熔壺，坩鍋等。

黏土(Plastic clay)，即最普遍之尋常泥土，主要成分爲矽酸鋁(高嶺土)，此外尚有氧化矽，氧化鐵。時有少許氧化鋅，炭酸鈣，其他矽酸鹽及有

機物體等。其純度各有不同，最佳者色灰黃（或藍）而亮。燒後色白，灰或黃，常有耐火性，為白色陶器，耐火磚，及缸磁之原料。次等者多含氧化鐵，燒後色棕黃或紅，用以製磚瓦。最劣者除氧化鐵外，尚含有鹼金屬，石英，碳酸鈣及腐爛植物。成分在黏土及沙之間者，名壤土(Loam)僅能製磚。若成分在黏土及白堊(含水較石灰石多者名白堊)(Clalk)之間者，名堊土(Marl)。可製磚瓦，水泥等。若礦質細末，(石英，長石，碳酸鈣等)，豐富者，名曰沙土(Loess)。

球土(Ball clay) 為黏土中之黏性極強者，常略帶灰色或黃色。多數球土，燒後呈黃色，通常用以調節高嶺土之黏性，以製瓷器或白色陶器等。球土之成分大約如下： SiO_2 ，40-48%； Al_2O_3 ，32-36%； Fe_2O_3 ， $<2\%$ ； $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ， $<6\%$ ； $\text{CaO} + \text{MgO}$ $<1\%$ ；化合水，約13%。

頁岩 土質經久漸失其疏鬆形狀，成為片層岩石，但研細加水後，仍有黏性。通常用以製磚。

瓷石(Cornish stone, China stone) 最初發見

於英國之 Cornwall, 係長石結晶, 雜有雲母(Mica), 石英等。其成分有 SiO_2 , 72%; Al_2O_3 , 18%; CaO 與 MgO , 1%; K_2O 與 Na_2O , 6%; F , $\frac{1}{2}$ - 1%, Fe_2O_3 等, 2%, 分解後一部成爲高嶺土。

燒土(Grog) 燒過之土, 用以摻入生土中製成器皿, 可減少燒時之收縮性。

其他尚有各種名詞, 如溝管土, 磚土, 龍盆土, 坩鍋土等, 均係技術上之名稱, 僅表示某一種土, 最適於製某種陶器而已。

測溫錐

鑿業, 玻璃, 水泥工業中, 都用塞格測溫錐以定溫度; 係用泥土混合物製成, 塞格氏原制爲 1-20, 其軟化點自 $1100-1530^\circ\text{C}$; 其後又加入 21-42, 上達 2000°C , 及 01-022, 下至 600°C 。其中 35 號錐爲純高嶺土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}$) 製成, 氧化鋁隨錐號漸次遞增, 至 42 號爲純粹之氧化鋁; 自 34-28 號, SiO_2 漸次增加 (如 28 號爲 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2$), 27-7 號, 漸加長石及雲石(Marble) (如 10 號爲 $\text{Al}_2\text{O}_3, 10 \text{SiO}_2, 0.7 \text{CaO}, 0.3 \text{K}_2\text{O}$); 7 號以下加入碳酸鎂及硼酸。茲將測溫錐之號數及軟化溫度示之如次:

號數	溫度	號數	溫度	號數	溫度
42	2000	20	1530	01a	1080
35	1850	15	1435	05a	1000

35	1770	10	1300	010a	900
30	1670	5a	1180	015a	790
26	1580	1a	1100	023	600

陶瓷器

陶瓷器皿可分為多孔器及無孔器兩大類。無孔陶器質地堅硬，坯體不透液體及氣體，斷面呈半玻璃狀；煨燒之溫度甚高。此類包括磁器及缸磁器(Stoneware)。多孔陶器質地較軟，坯體呈泥土狀，可為液體及氣體所滲透，煨燒溫度較低，包括白色陶器及磚瓦等。

瓷器

瓷器為最貴重之有釉陶瓷出品；其胎為無孔之半透明體。因當煨燒時，一部熔化之矽酸鹽，充於未熔之胚架間，而成有光澤之半透明體。瓷質能耐溫度之變化及化學作用，其抵抗機械力亦遠較玻璃為強。

瓷器可分為硬瓷及軟瓷二種：(一)硬瓷之煨燒溫度，約為 12-15 測溫錐，約含純土質 44-55%

石英 22-28%；長石 22-28%。 瓷釉為長石或長石與石英及石灰之混合物，故燒釉溫度亦高，燒成器皿之剖面，其胎與釉間並無顯明之界限。(二) 軟瓷之煨燒溫度較低，約為 8-11 測溫錐，含純土質較少，約 25-40%；石英 30-37%；長石 30-37%。 釉與胎之界限較為明顯；釉之熔點較低，故燒釉之溫度亦低。

硬瓷 瓷胎之主要原料為高嶺土，此外尚加入石英及長石作為助熔劑；有時加入碎磁以減小其收縮。 白堊，菱苦土 (Magnesite) 石膏等為製釉之原料，如黏性不足時，可加入少量之球土，惟太多則顏色不易潔白。 助熔劑愈少，煨燒愈困難，惟抵抗力則愈大。 茲錄數種磁器原料之比例如下：

	高嶺土	長石	石英
中國瓷之一種	47	16	38
法國瓷之一種	38	38	24
德國瓷之一種	100	30	—

上列德瓷係柏林瓷廠製造者，不用石英，因其高嶺土中已含有不少之石英（土質 55%，長石 22.5%，石英 22.5%）。 普通較好硬磁約含土質

55%；長石，石英各25%。含土質少之原料，只能製造軟磁。

硬瓷所用之釉，係含氧化鋁之無鉛矽酸鹽玻璃；氧化鋁使玻璃成乳白色。硬瓷釉熔點甚高，其成分與磁坯相似，惟氧化鋁之量較少；外加助熔劑，如雲石 (Marble)，菱苦土，生石膏等。如柏林磁廠之瓷釉，係以高嶺土，長石，及雲石配合而成；其成分有 SiO_2 , 79.2%； Al_2O_3 , 13.4%； CaO , 4.9； MgO , 1.2； K_2O , 1.4。法國一種磁釉用碎磁粉，25%；石英，42%；白堊或雲石，33%。

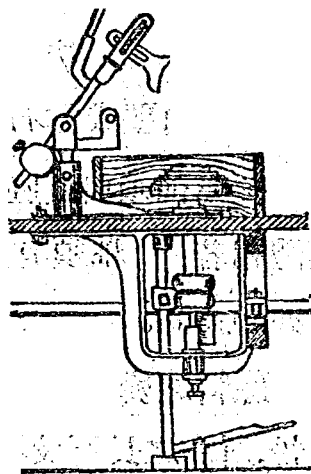
硬瓷釉須與瓷胚熔成一體，其膨脹係數須與胚體相若。釉須有光澤，無氣泡與斑點諸弊，硬度亦必甚高。

原料之處理 高嶺土經選擇除去石塊，磨成碎粉，所需之長石及石英先行熱至紅熱，使之驟冷，共入球磨或管磨機中研至極勻；加水使成泥漿，再經濾壓機除去過少水分；入捏拌機攪和之，靜置之，時常加水使之潮潤，經過數月或一年之後，始可應用。

製形 硬瓷原料之黏性較小，製形時較他種陶器尤為困難。製形之方法有四：

(一)手捏法(Throwing) 用一種能轉動平置之盤，盤底連一直立之軸，先擲泥於盤上，當工人以足踏動直軸時盤亦隨之轉動，可以手工將原料在盤上捏之成形。

(二)刀括法(Tigging) 刀括機有一平置能旋轉之石膏外模(或內模)，將原料實於模中，旋轉時放入括刀(括刀為器之內部或外部側形)，括去過多之土如圖一三六；模型及製成之器均放入乾燥室中烘乾之。



圖一三六

(三)壓製法(Pressing) 常製造圓形器皿，如罐，罐，等以分段模型與原料黏成整塊，製壓成形，乾燥後，再將模型分段取出。

(四)鑄造法(Casting) 將泥漿傾入石膏外模中,少量之水分即被石膏模型所吸收,至相當程度後,過多之泥漿,即行傾出,模內即存一層薄而均勻之原料,使之乾燥,器即收縮而與模型分離,即可取出,如形狀較為複雜,模型可分為數段;如有柄嘴等形,可分別製成,再行銲合。此法之成功全在含水少而流動性大之泥漿,其水份應在30%以下,係加入0.5-1%之炭酸鈉,氫氧化鈉,或矽酸鈉始可成為稀漿。

燒坯及上釉 帶釉之瓷器,須燒二次,第一次稱為燒坯,第二次稱為燒釉。器皿成形後,先於陰處乾燥,然後燒至紅熱,約 900°C (測熱錐010),此時瓷坯多孔,易於吸收瓷釉,瓷釉原料先經磨細,加水調成厚漿,上於坯面,乾燥之後即可燒釉。

燒釉 乾燥後之上釉瓷坯,裝入磁籠(以免為煙灰所沾),推至窯中,燒時之溫度甚高約 $1410-1480^{\circ}$,測溫錐14-17。磁籠為耐火土所燒成,較瓷器本身更難熔化。燒釉之時間約24-40小時,燒白瓷需還原火,則少量鐵質不致發生色漬。瓷

器在煨燒時，總共收縮約 13%，在燒坯時約縮 $\frac{1}{4}$ ，燒
 釉時約縮 $\frac{3}{4}$ 。燒後取出瓷器將其分成等級，去其
 殘缺破碎等件，普通大件瓷器，完全無瑕者，至為
 罕見。

釉上瓷器之着色 瓷彩分為二種，其一着於釉下
 坯上，或釉中亦可，其二繪於釉上。前者須經高
 溫而不變色，後者僅在低溫下於帶膛爐中燒熔之。

釉下底瓷彩之最佳者為藍色之氧化鈷(鈷青)，綠色之氧化鉻；
 黃色或黑色之氧化鈾，紅色之銅；及錳，鈷，鎳等色。此種原料
 先與松節油拌成厚漿，再行繪着於瓷器上，或將上述各種金屬化
 合物沉澱於氧化鉻上，然後以此混合物應用，有時亦用金屬化合
 物溶液。若整件瓷器均上一色，可將彩與釉混合應用。

釉上瓷彩 (Overglaze)，此類彩色可用者甚多，因燒彩之溫
 度，可隨彩色之性質而定，通常溫度較低，可以帶膛爐燒至適當
 程度。彩色先以顏色金屬氧化物及助熔劑(如紅鉛六份，石堯
 二份，及陶砂一份之混合物)磨和而成有色玻璃，然後磨至極細，
 與油脂，或松節油等混成厚漿，以備應用。釉上彩之最常用者
 如下列所示：

藍色——氧化鈷一份，碳酸鋅二份，及助熔劑六份。綠色
 ——氧化銅及氧化鉻。黃色——錳酸鈷，氧化鉻，氧化鈾。
 紅色——氧化鐵或錒氧化鐵。紫色——金屬液於氧化鉻或錒

化鋁上。粉紅色——氧化鎘沉澱於氧化鋁或氧化錫上。黑色——氧化鈾或金屬鈾。白色——氧化錫。銀色——鉑及金之混合物。棕色——氧化錳。金色——(一)金粉及氯化銻與油混和成漿，刷於器上，燒後金色尚暗，擦之則極光亮。(二)15%之金溶液懸游於松節油與硝化苯中(另一製造方法係以三份胡蘇油與一份硫磺粉熬至不起沫為止，以松節油稀薄之，加入氯化金溶液名金硫脂，Gold balsam)，如加微量之銻(Rhodium)可增進金之附着力。

燒釉上彩時常用帶膛爐或小洞道爐，爐中器皿可自觀察門覘見其熔化程度；通常在剛熔化時，即行停火，所出器皿，如熔化過度，色彩流動，即失本跡。如一器之各種色彩燒時所需之溫度不一，可先燒最難熔化之彩，再依次上彩煅燒其餘各色；有時一器須燒六次或六次以上。

裂紋瓷或稱百路瓷，在瓷器表面有無數髮狀縱橫之裂紋。因釉之膨脹係數較坯為高之故。有時視作瓷器之缺點，但有時反需要之。製造時可以多含石灰質之泥漿(Slip)塗於坯與釉之間；燒後可得裂紋。

硬瓷之耐火及化學藥品之力極大，故在工業上及實驗室亦常用之，如坩鍋，盤，管，槽，塔中充填物等。作電絕緣體之瓷器，約含土質53%，石英29%，長石18%，燒時溫度極高，約在測溫錐16以上，使其完全成玻璃性(Vntrify)，質地緻密，中間無氣泡。人造牙之製法亦與硬瓷相似。

軟瓷 軟瓷之成分，雖不一致，但氧化鉛之含量總較硬瓷為少，而石英及助熔劑較多；故煨燒之溫度亦低，約在測溫錐 7-10 之間（合 1230-1300°C）。至於軟瓷之光澤形色，超越硬瓷，多數軟瓷之耐久性，亦不在硬瓷以下；而燒時之成本則較低。法國一種軟瓷，其成分約為 RO ($0.8 \text{K}_2\text{O}$, 0.2CaO), $2.78 \text{Al}_2\text{O}_3$, 及 12.74SiO_2 , 燒時溫度約 9 號測溫錐。

軟瓷釉為一種鉛玻璃（係氧化鉛，硼酸等製成者），燒釉之溫度遠較燒坯之溫度為低，故釉僅附着於坯之表面，不若硬瓷釉之深入也。其製形，乾燥，煨燒，着色，等處理均如前述。

骨灰瓷係以高嶺土 (20-30 China clay) 與骨灰 (41-50), 黏土, 瓷石 (Cornish stone 或 China stone) 等製成，煨燒溫度較低。骨灰瓷用鉛質瓷釉；色彩通常繪於釉底。

中國與日本磁大部皆屬軟瓷，用天然瓷土，直接燒成，無需繁雜之處理。土中常含有助熔劑如長石，石英等。故燒時溫度亦低。如一種日本瓷中僅含 25-30% 土質；25-30% 長石，40-45% 石英。含石英較多之鹼性瓷釉易於附着於此種瓷胎，帶色之鉛玻璃燒後黏着亦極緊。柏林軟瓷，係仿造日本

軟瓷，有土質25%，長石30%，石英45%。不用石英亦可製造軟瓷如柏林廠之一種含高嶺土，30%；黏土，10%；及長石。

窯 燒陶瓷製器之爐，通稱為窯，窯之構造差異甚大，其工作狀況亦多不同。有為間斷式或繼續式，倒焰式或直焰式等。

倒焰窯 為常用之窯，都用以燒磚，瓦，溝渠管，等物。如圖一三七，圖中有燃煤之爐二，如B，熱氣由爐上升經S，至窯頂折而向下，經裝入之磚瓦物件由下面A口入烟道F，D再進烟囱C。窯頂之口為冷卻之用。

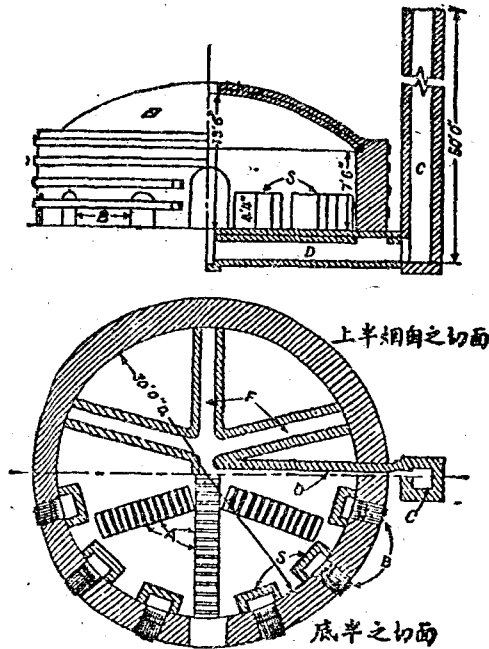


圖 一 三 七

直焰窯 此窯多為燒陶瓷器之用。如圖一三八，有爐八，

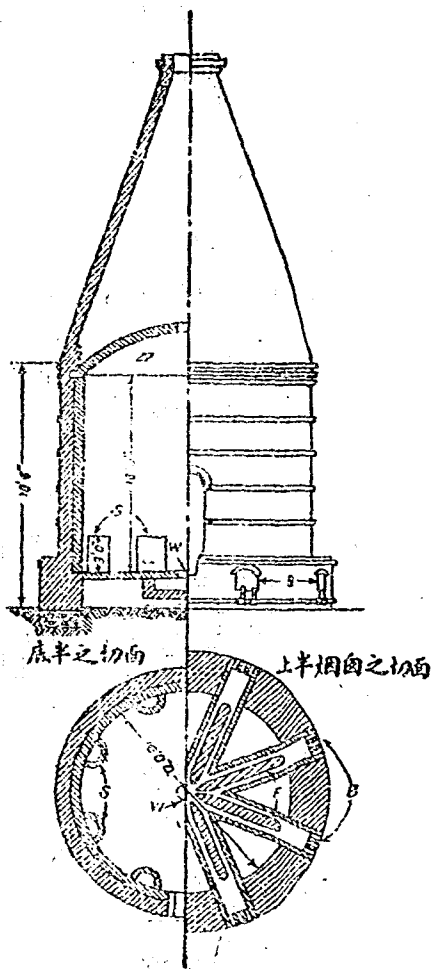
如 B (圖中係燃油者); 熱氣經底烟道 F, 由 S 及 M 上升。燒熟鑪中物件後, 由烟囱通出。

上述三種均係間歇式之鑪, 耗費燃料甚多, 有時將鑪中通出之廢氣, 用以乾燥濕風; 可以收復耗費之一部。至於繼續鑪, 常用者為霍夫氏環形鑪及洞道鑪二種, 燃料均甚節省。

霍夫氏環形爐, 如前圖 (見水泥章) 為霍夫氏在 1858 年所創製, 其後屢經改進, 多用於陶磁工業, 其工作情形與前述相似。

洞道鑪 此鑪發明

較環形爐為早, 惟直至最近始多用之。如圖一三九, 欲燒之物件均堆積車上, 使緩緩通過長約 200—500 呎之洞道, 其中段之溫度為最高。當車前進時, 溫度漸漸增高, 至半路即行燒成, 過



圖一三八

中段後，溫度即漸漸降低，燒成之物件即由他端運出。洞道全段均為車輪，以推動機助其前進。洞道窯之燃料耗費約等於大型之環形爐。洞道窯之最高溫度僅在中段，約長 35-40 呎，故僅在此段中，需要上等之耐火建築，

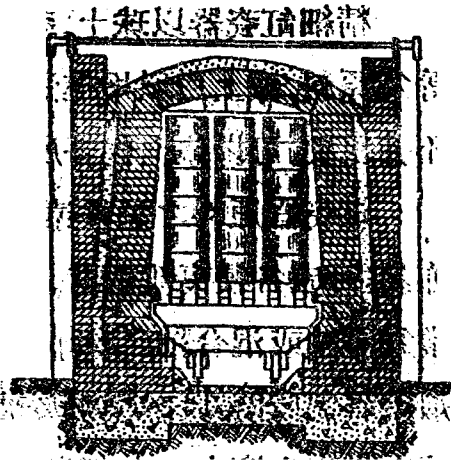


圖 15-13 洞道窯

至為經濟；此窯適用於各種陶磁製器。圖中為洞道窯之剖面，車間約四呎，每窯約容 40-60 輛；車上所載者，為內裝瓷器之坯體。

缸瓷器 Stoneware .

缸瓷器屬於無孔類陶器，其質地較瓷器為粗，無瓷器之半透明性，燒時溫度亦較低；精細缸瓷器之坯亦為白色，但通常均屬灰色、黃色、或棕色。缸瓷器質地甚硬，不為鋼鐵所挫損，且其抵抗化學力極強，而製造較硬瓷為易，故多於工業中以代硬瓷。

精細缸瓷器以球土，瓷土，燧石(Flint)及瓷石等為原料，球土用以增進混合土之黏性。如顏料不甚重要，可以球土代替所有之瓷土。

缸瓷器原料之黏性遠較瓷器者為大，故製造亦易，可成各種複雜形狀。缸瓷器釉不含鉛質，通常為鹽釉或混合釉(Composite glaze)。當缸瓷器煨燒將完成時，以濕鹽灑於爐火之背面，鹽即爆裂隨火氣躍入窯中，與缸瓷器表面之氧化矽或鋁化合物而成釉，同時放出氯化氫，此為鹽釉。混合釉之成分，茲舉一例如次：瓷石三份，長石一份，炭酸鈣粉一份，燧石一份磨細配製後，可用浸法，刷法，或噴法上於坯體；再經煨燒即成。

白色陶器(White ware)

白色陶器係一種精細之瓦器，坯為多孔而能透水及空氣，剖面如泥土狀，色白略帶灰色或黃色，燒時溫度甚低，故並不玻璃化，表面塗有極亮之釉，釉質及坯質均軟，能以鋼鐵挫損；惟能耐溫度之昇變；價值遠較瓷器為廉，故多為家用器皿。

白陶器分為硬軟兩種，硬者成分約有土質，40—60%；石英，20—50%；長石，5—15%；在測溫錐5—10間燒之，質地較緊密，

孔隙亦小；軟者成分有土質，50%；石英，80%；碳酸鈣，20%；溫度在測溫錐 1—5 間，出品質鬆孔大。

釉以土，石英， CaCO_3 ， K_2CO_3 ， PbO (Pb_3O_4) 及 B_2O_3 (硼砂)。照梭格公式 (Segger formula) 混合而成，硬白陶器之釉大概可照公式， 1 RO ， $0.1-0.4 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 及 $2.5-4.5 \text{ SiO}_2$ (包括 B_2O_3) 計算； RO 可為 $0.25 \text{ K}_2\text{O}$ ， 0.5 CaO ， 0.25 PbO 。軟白陶瓷器之釉含 Al_2O_3 及 SiO_2 較少； PbO 較多；因 PbO 可調節其熔點。

白陶器之製形乾燥等法亦與瓷器無異，通常須燒二次，第一次燒無釉之坯在測溫錐 4—10 間，第二次燒釉，在 09—4 間。燒時不經軟化，收縮甚小。白陶器易於製形，燒法簡易，外表亦甚美觀。

磚

磚為多孔之陶器，燒時僅至黏土半熔化狀態。其土為紅色或灰黃色。製造上等磚之黏土，含石灰石須少。尋常之磚為略帶石灰之黏土製成。若碳酸鈣成微細小粒，雖高達 30% 亦無妨礙，因燒時可以化合成矽酸鹽。惟若塊粒太大，燒後成生石灰，則不適宜。含有黃鐵礦 (燒時二氧化硫與碳酸鎂成硫酸鹽) 及石膏者亦不合用。

磚之紅色由於鐵質(Fe_2O_3 ，達4—8%以上者)，藍色由於鐵質在還原而成。有時因溫度過高，鐵成黑色之磁鐵(Magnetite)。

磚霜係磚上發白色霜斑之謂，其原因為土中含有可溶性鹽類，當水份蒸發時，鹽粉積留於表面。

磚可分為建築磚與耐火磚兩種，不但原料不同，製法亦稍有出入。普通建築磚之製造，手續可以簡略；惟上等建築磚之製造與耐火磚相差無幾。

沙石灰磚。在無適當泥土之處，可用沙及石灰為製磚原料(Sand lime brick)；通常用沙或碎沙石與8%消石灰。

先以生石灰加水使成乾粉，存放數日以便完全水化。用時與沙混合，加少許之水使成硬漿，於壓榨機中製成磚形，送入高壓器。於125磅汽壓之下蒸之，其作用與煨燒土磚之作用相似。製成之後，沙粒之間為矽酸鈣(Mono-calcium silicate)所黏合。

耐火磚

耐火磚能抵抗高溫，其熔化點須在 1600°C 以上。其主要原料為耐火土，含助熔劑3—4%（尋常土含25—30%），氧化矽50—75%，氧化鋁20—35%，水11—15%，氧化鐵約在3%，氧化鈣，氧化

鎂各在 1% 以下，氧化鉀及鈉在 3% 以下。視其黏性之大小可分為黏土 (Plastic clay) 及燧土 (Flint clay)，二者成分並無大別，黏土用為黏合劑，乾燥及燒時約收縮 3-5%。燧土不黏，硬如燧石，較黏土更耐火。乾燥及燒時之收縮達 8%。

耐火磚之種類不一，常按原料之黏性，摻入 30-70% 之碎磚 (Grog) 於耐火土中，以減少燒時之收縮，有時尚加入鐵礬土，以增進其耐火性；或加入石英以代碎磚，石英在燒時脹大與土之收縮相抵，故冷熱時體積不變，惟氧化矽減低其耐火力。有時加入人造鋼沙碎粉，以增加磨擦性及耐壓力。如製輕磚，可加入鋸屑或藻硅土。

耐火土產於煤層下，由礦中開出後，除去礦石，黃鐵礦，頁岩等物，任其風化，時間由數日至數年不等，在曝露時，可溶解之鹽類均為雨水沖去或因風化分解，同時黏性亦賴以增進。然後將土於顎形壓碎機中榨成小塊，於輪輾機中研細。再加入適量之水與黏土調和。美國法尚通入蒸汽使水份分配均勻，有時細土再經洗滌一次，以除盡 $MgSO_4$ ，

CaSO₄ 鹼鹽等。

原料經初步處理之後，即可摻合。最好之耐火磚，用 45% 燧土，45% 煨燒土，10% 黏土，能耐極強熱度；如砌鼓風爐，鍊熱鐵爐等之最熱部份。二等耐火磚用 50% 黏土，20% 煨燒土，30% 燧土，應用於普通爐灶。三等耐火磚，用一種或數種耐火土製造，應用於建築煙囪，鍋灶架等。各種原料之摻合，必須均勻。

摻合用攪拌槽 (Tough mixer) 係一橫置之槽，內有攪拌器一行，當攪拌時，由一端繼續送入泥漿，由他端為攪拌器送出。或用攪拌桶，係一帶蓋圓筒，內有攪拌裝置；輪軋磨 (Edgerunner) 亦可供摻合之用。

配合之後，存入濕地窖中或棚下，以待黏膠性增長，方能應用。如存放時間不足，常起裂紋及不能保形等弊。

製坯 以模型將黏泥壓成需要之形狀，其法有三：

(一) 軟泥法 (Soft mud process) 此法為最舊之製形法。係以土加水經捏拌而成塑性泥漿，可借手工或機械壓入木製模型中。模型之四周灑以細沙，俾黏土不致膠結於模上。新式

之機器每小時可出1000—5000之磚。製成之磚，質地甚佳，稜角亦極顯明。

(二) 硬泥法(Stiff mud process) 此法發達較遲；土加水後亦經攪拌，一如前法，惟水份遠較前法為少，在模中可用壓力擠成一定形狀；通常先入螺旋機(Auger machine)中擠成磚條，再以鋼絲切成磚塊。此法能自動製成磚塊，且產率甚高，製磚機每小時能出5,000塊。惟所出之磚有層狀之結構，不若前法之均勻。

由第一或第二法製成之磚，如欲為面磚(Face brick)之用，須經重壓。重壓可用人工或機械力，重壓機每小時可出3000塊。

(三) 乾壓法(Dry press process) 此法所用之土含水量在15%以下，自堆積室經帆布管，給入乾壓機內。當機器開動時，模中滿盛以土，上下活栓相向緊壓，在此高壓力之下，土即被其壓成平準堅實之磚。用此法時，土必需研磨，并完全經過16孔或更細之篩。以此法製成之磚，無須再經乾燥處理，即可直接煅燒，但實際上亦不盡然。

乾燥 由軟泥法及硬泥法製成之磚型，必經乾燥，始可入爐煅燒。乾燥時極須注意，勿使太快而致罅裂。如表面蒸發太速，內部水份不及擴散而出，表面先行乾燥而收縮，遂致分裂。故乾燥時之溫度及空氣中之濕度必須調節。最古之

乾燥法以濕磚曝露於風中及日光下，新法用洞道乾燥法，洞道乾燥室爲一如火車隧道之長室，濕磚架於小車上，自一端緩緩向他端進行，溫度亦漸漸增高，最後自他端通出。熱氣自近出口處（磚車之出口）通入，經洞道時繼續蒸發磚上之水份，溫度亦漸低，如此則溫度最高濕度最低之氣體與行將乾燥之磚相遇；溫度最低濕度最高之氣體與濕磚相遇，效率既可極高，同時水份亦漸漸蒸發，不致有裂罅之虞。

煨燒 磚瓦常在倒焰窯中煨燒，用繼續窯時，環形窯及洞道窯均甚適用。耐火磚應燒至 $1200 - 1500^{\circ}\text{C}$ 。普通之磚溫度常在 1000°C 以下，惟有特殊用途者（如硬磚等），需較完全之玻璃化；溫度亦漸高（ $1200 - 1300^{\circ}\text{C}$ ）。

緩冷煨煉 磚經煨燒後，必須緩緩冷卻，如製玻璃時之處理，以除去其內部之緊張狀態。磚之緩冷煨煉即在窯中進行，當爐火熄滅，溫度降至紅熱時，可將各通風口關閉，待其自行冷卻，即可得適當之煨煉。在洞道及環形窯，其緩冷處理更屬

自然。

石英磚 原料爲石英末等。製造時先將原料磨碎，加入 2% 之石灰，和水成漿，製壓成形，在 1500°C 左右燒成。用時膨脹，故適用於建築爐頂，爐穹 (Arch) 之用。惟火中若有氧化金屬或溫度變化太快，則不適宜。

陶瓷製器之煨燒

陶瓷製器在煨燒時所起之變化，因溫度，時間及原料而異。其化學變化，甚爲複雜。茲略述其變化如次：

去水期 溫度約在 150°C 以下，約需一兩日，乾燥時未去盡之水先行蒸發，化學結合之水，亦釋出少許。

分解期 燒至 450° 化學結合之水，由磚中分解蒸出，如純高嶺土 Kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，在 500°C 時，化合水放出甚速。硫鐵礦亦放出硫磺之一部，時間約需一日半，爐中燒至微紅。

氧化期 溫度漸漸升高至 $800 - 900^{\circ}\text{C}$ ，在此溫度中，二價鐵氧化而成三價鐵，碳則氧化成二氧化碳，同時炭酸化合物放出二氧化碳。硫及其他能

揮發物體亦即蒸發。此外如硫酸化合物亦為礦還原成二氧化硫等。

成瓷期 (Vitrification) 在此期中一部份之礦物質熔化而為玻璃狀流質，在冷卻後即行膠結未經熔化者而成堅固之整體。在製高壓絕緣體者，常使礦物質完全熔化，則冷後可得無孔之出品。

成瓷時，物體之形狀略縮；收縮之多少，即用以表示成瓷之程度。成瓷溫度因各種原料而異，全視黏土中之沙及助熔劑之含量，耐火磚所需溫度須較應用時之溫度略低，故燒時常達 $1350-1500^{\circ}\text{C}$ 。普通之黏土約在 $950^{\circ}-1050^{\circ}$ 之間。成瓷之程度，視溫度時間而定；在各種陶瓷製品中，其需要之程度頗不一律，如普通磚瓦無須完全成瓷，而缸蓋及磁器則須完全成瓷。

耐火物體

耐火物體需要之性質，不獨僅能抵抗高溫，且在爐中狀況之下，亦須防止熱氣及灰塵之侵蝕。如含有氧化鐵之耐火物體，在氧化氣焰中抵抗力

較強，但在還原氣焰中則變弱，因鐵被還原成爲低價鐵與氧化矽化合而爲易熔之物體。普通按氣焰之化學性質，將耐火物分爲三類：（一）酸性耐火物，如耐火土，高嶺土，燧石，沙，石英，氧化鋯等製品。（二）中性耐火物，如石墨，焦炭，鉻礦石（Chromite），人造金鋼砂等；耐火土之成分近於 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 者亦屬之。（三）鹼性耐火物如鐵礬石（Bauxite），鋼玉（Corundum），氧化鋁，白雲石（Dolomite）氧化鎂（Magnesia）等。

玻璃之熔槽（或熔壺）係以酸性土燒磚砌成，土之一部先行煨燒而成燒泥（Chamotte），磨碎後再與生泥摻合製成磚形，在測溫錐 9—12 間燒之，大部經半熔化狀態，出品質地緊密，抗化學作用性甚佳。製坩鍋鋼（Crucible steel）之坩鍋係以石墨製成，先將石墨軋碎，以鹽酸洗淨之，摻入耐火土，製之成形，在密閉爐中燒成；石墨在煉鋼時可作還原劑。氧化鎂及白雲石在煉鋼，銅，等金屬時，常以砌鹼性爐；先將氧化鎂入旋轉爐燒至 $1600-1700^{\circ}C$ ，使 $MgCO_3$ 及所含之雜質（如 SiO_2 ， FeO ， CaO ， Al_2O_3 ）燒成半熔化狀態，取出磨碎，加水少許，壓成磚形，以烈火在洞道爐中燒至 $1500^{\circ}C$ 。鋁酸鋅或鋁酸鎂（ MgO ， Al_2O_3 ）製成之坩鍋能耐熱度在 2000° 以上。燒過之滄石（Talc）係砂

酸鏷($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 5H_2O$)之結構，性極硬，收縮極少，不能抵抗化學藥劑。

第十六章 電爐產物

電爐在化學及冶金工業上，佔極重要之地位；雖電能較燃料貴數倍至十倍之多，然因有下列三特點，為普通燃料所不可及者，故無從偏廢。（一）電力較為易於集中，故可得極高溫度，燃料中除乙炔火焰可達 1800°C ，其餘極難臻此；如用電爐，則不成問題。（二）反應吸熱而有侵蝕性之物體，不易覓得一傳熱速而能抵抗侵蝕之材料，如用電爐，可自內生熱。（三）反應在高溫舉行而同時須節制氣體之性質（如氧化性或還原性），亦以用電爐為便。此外如電解氧化鋁，一則需要較高溫度，一則又須電解，更非應用電力不可。

電爐之分類。得按其發生熱力之方法，分為三類，即電阻爐，弧光爐，誘導爐是。茲分述如次：

電阻爐 使電流通過一電阻體 (Resistor)，以發生熱能，可分為兩種，一種以石墨等為電阻體如

圖一百四十, (甲), 或以粒炭為電阻物, 如圖一百四十, (乙)。 (丙) 之裝置, 以碎焦炭塊為電阻體包圍被熱物, 與 (乙) 又稍有不同。 另一種電阻爐以被熱物為電阻體, 如製造石墨時, 以焦炭, 無烟煤或石油焦炭為原料, 同時亦作電阻體之用。

三限可

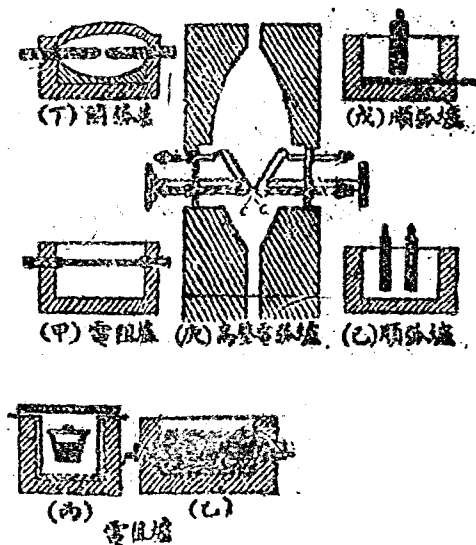
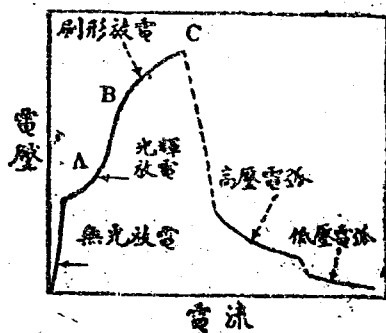


圖 一 四 〇

電阻爐中之熱力可以 $(\text{電阻}) \times (\text{電流})^2$ 表示之。尋常均用低電壓電流。電阻爐不適於冶金；因金屬電阻力極小，欲得高溫，電流必須奇高，則須粗大之電線，則價值太昂，設將被熱金屬加長以增其電阻，則輻射之損失又高，故冶金皆用電弧及誘導爐。

電弧爐 利用電流由電極經氣體而發生之弧光以爲熱源。按各種氣體在普通狀況之下均含有少量陰陽離子，故亦有極小之傳導性，如將二極接於電源，中間之氣體即有極微之電流通過；若二極間之電壓增加，離子之速度亦增，帶電亦較多；若電流再行增高至相當程度，因離子之撞擊，可促進

氣體之電離，因此氣體之傳導性增加甚速，通過之電流自多，即有一部成輝光放電現象。圖一四一，表示電壓與電流之關



圖一四一

係，其放電現象視氣體之傳導性而異。圖中之初段爲無光放電(Nonluminous discharge)，至A變光輝放電(Glow discharge)，至B變爲刷形放電(Brush discharge)，氣體離子漸因撞擊而增加，至C全部電路之阻力驟減，電壓猝降，電流驟增，全路均顯光亮，變爲高壓電弧(High tension arc)。如電流再行增加，電極溫度亦增，放出帶電荷之固體或氣體

(金屬或炭之氣體)，傳導性更大，而成低壓電弧。

電弧爐可分高壓電弧爐及低壓電弧爐二種。

低壓電弧爐，如圖一四十，(丁)爲一開弧式 (Open arc)，圖(戊)及圖(己)爲順弧式 (Smoothered arc)。

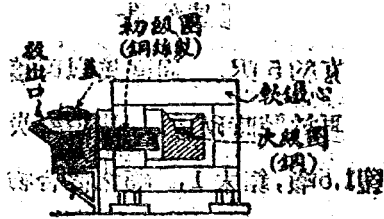
其電弧可以磁場變更其方向，用直流時，其電壓至少須有 45-60 弗，用交流時至少須 30-35 弗。

當開始時將二石墨電極相接，即有電流通過，然後分開電極，可繼續發生電弧，此種電爐，可達極高溫度。

高壓電弧爐爲圖一百四十，(庚)，用兩金屬電極，電壓約 5000 弗，開始時阻力極大，故常用誘導電流使兩極間發生電弧，阻力因而降低，電弧即可繼續發生，圖中之電極，下端距離較近，上端較遠，故當電弧生成後，自行上升，終至消滅，而另一電弧又在下端發生矣。

高壓電弧爐與低壓電弧爐不同之點，在前者以氣體之離子傳電，電壓高而電流小，故電極不致太熱。後者因炭或金屬之氣體傳電，電壓低而電流大，故熱力大部均由陽極面發生。

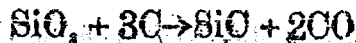
誘導爐多為熔化金屬(如煉鋼)之用,不用電極,故金屬中可免除雜質及氣泡之帶入。此爐係因利用變壓機之原理。圖一四二為開林爐(Kjellin furnace),初次電圈繞於方形之軟鐵心外周,初次圈之四周為一環形之熔化槽,槽中之鋼即作二次圈之用,當初次圈中通電時,環形之鋼發生誘導電流,其強度約等於初次圈中之電流強度及匝數(初次圈)之乘積,固有極大電流通過,即自行發熱而熔化。誘導爐分為高周率式(見後)及低周率式二者,上述之爐為低率振動式。



圖一四二

碳化矽

碳化矽為極硬之物質,通常均用為磨擦物(Abrasive),其化學公式為 SiC ;係以沙及炭熱至高溫而得,其反應如下式:



施於碳化鈣之弧光爐，不能為製碳化矽之用，因碳化矽雖須高溫，然溫度過高，矽即蒸發而出，爐中僅餘人造石墨而非碳化矽。故通常均用電阻爐，以防止溫度過高之弊。

碳化矽電爐如圖一四三，底為火磚砌成之長方基礎，長約16呎，寬約5呎。周圍築以磚牆A，在每次卸出成品時，亦必除去，再於裝時砌成。爐中裝炭（焦炭或無烟煤）3.5噸，沙6噸及鹽1.5噸，鋸末1.1噸之混合物。爐底火磚基礎上鋪木屑一層，

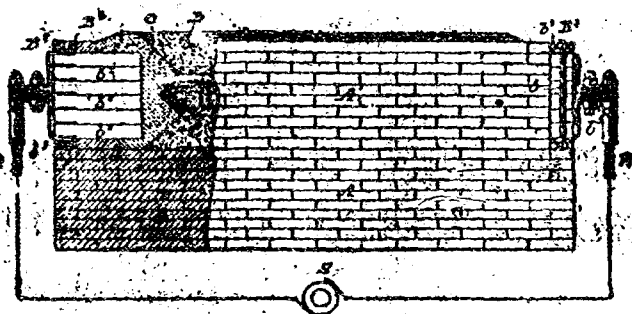


圖 一 四 三

使氣體易於逸出。混合物用鹽之作用，在使氧化鐵及氧化鋁成爲氯化物，因高溫度而蒸出。混合物D之中心，置一粒炭排成之軸，如C，作為電阻體 (Resistor)，以生熱能，炭軸兩端連接於電導體b (為炭棒及銅板)，通於電源。此爐約須 1000 馬力之電力，三十六小時後，可出 3—4 噸之人造金鋼砂。開爐時，中央之電阻體已成石墨，附近之混合物，先成碳化矽，嗣後亦因過

熱而變爲石墨，其外則許均係結晶之碳化矽，再外爲未結晶之碳化矽及還原未完全及完全未變之混合物；取出石墨及結晶之碳化矽後，將結晶者及未完全變化者重入爐中。未完全還原之碳化矽有時用作耐火物。爐中因還原而發生之一氧化碳，由爐壁逸出，即可燃去之。

人造鋼玉，(Alundum) 主要用途爲作磨擦物，係熔化之氧化鋁，按氧化鋁之熔點極高(2010°C)，故在豎式弧光電阻爐(Arc-resistance furnace)中製造。原料用鋁礦石(Bauxite)除含氧化鋁外，尚有各種雜質如氧化矽，氧化鐵，氧化鈦(TiO₂)等；使與適量之炭混合(其量足以使各種雜質完全還原，僅留氧化鋁)，送入電爐中，還原之金屬混合物降入爐底，熔化之氧化鋁浮於其上，因其熔點甚高在熔化時不易鉤出，故通常俟其冷卻，(除去爐底以鉤之)。人造鋼玉須含其他氧化金屬少許以調節其硬度及堅韌性。其結晶狀態亦極重要，可在塔體冷卻時調節之。市上之鋼玉，大概因其還原程度之不同，有各種名稱，如 Alundum, Alcite, Crystolon 等。

石墨(Graphite)

阿舍孫(Acheson)自發明碳化矽後，又發現其在高溫處如2200-2500°C放出矽汽，分解而成石墨。設將純粹之碳質加熱反不能產出之。大概

必先經過金屬碳化物狀態，再行分解而成。故製
 石墨之原料無須純潔，且原料中之灰分，反足以促
 進變化之成功。

製造之方法，通常可分粉狀石墨或成形石墨二種。原料用
 錫燧煤或焦炭，其中含 8~10% 以上之灰份 (SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2
 等)。無須再加他物，已可為錫煤之用，有時製粉狀石墨，亦多用
 煤油炭(蒸溜煤油之剩餘物)為原料，但須混入 1~2% 之氧化鐵。
 如製成形石墨，須先將碎煤與煤膏或糖漿 (Sugar molasses) 混
 合於強壓力下壓成一定形狀，如電極等；再行放入爐中圖一四四
 及圖一四五為 1000 馬力之電阻爐，長約三十呎，上圖係製圓柱

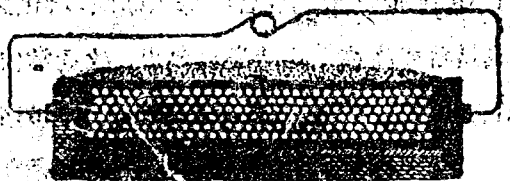


圖 一 四 四

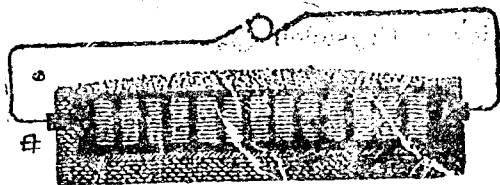


圖 一 四 五

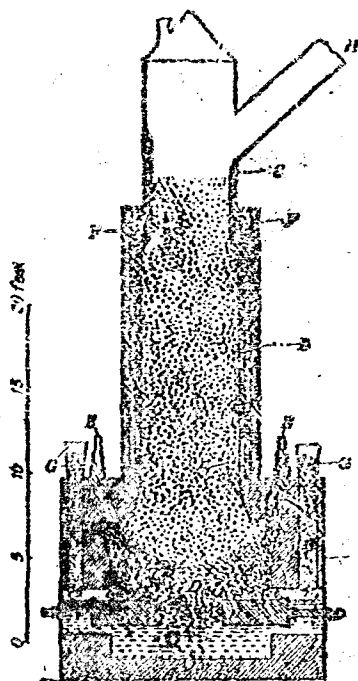
形電極，下圖製片形電極。裝時在電極之間以粒炭隔離之；粒
 炭並作電阻體之用；其上再蓋以沙及炭之混合物。爐底以石塊
 砌成，上覆耐火物一層。此爐工作時，開始之電壓為 200 伏，電

流約 3700 安，至經(二十四小時後)電壓降至 80 伏，電流 9000 安。所出之石墨成分甚高，自無烟煤製成者含灰分約 5-10%，自煤油炭製出者僅 0.5% 以下。原料之 90-100% 可成石墨。每磅之成品，約需電 1.5 碼(K. W. H.)

二硫化碳及磷

二硫化碳及磷如以普通方法製造時每感同樣之困難，一則物體有侵蝕性，二則吸收熱量，於建爐材料及燃料均不經濟。故以用電爐為宜。二硫化碳由原素於電爐中直接化合而成。

製造二硫化碳之電阻爐為台落(E. R. Taylor)所創製，如圖一四六係耐火磚所砌成，爐之下部有橫置之電極四，相距約十二吋，以碎焦炭(如 D)為電阻體，焦炭係由 E E 加入；用非原料之炭由爐之上口加入，硫磺由 F, F G, G 給入；在爐中蒸發與熱



圖一四六

炭化合而成二硫化碳，由H蒸出。需 240-330 K. W. 之爐(60 弗, 4000 安)每磅出品需電 0.4-0.5 碼(K. W. H.)

磷之原料為骨灰或磷酸石，在電爐中使與氧化矽及煤化合而生磷，其反應如右。 $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} + \text{P}_4$ ； SiO_2 在高溫度時與磷酸鈣化合而成磷酸酐，為碳還原而成磷，即與一氧化碳一同逸出，於水底凝結之。製磷用電弧爐，溫度約 $1400-1500^\circ\text{C}$ ，每磅之磷約需4.0-5.5 碼。(K. W. H.)工業製磷法有雷特門(Readman)歐文(Irvine)等法用電弧爐，內鑲炭裏，略情如上述，至於工作狀況，均嚴守祕密，局外人不得而知。

火柴 磷之最大用途為製造火柴，火柴係一種緩和爆炸物，遇磨擦即行燃着。火柴分為二種，一為白磷火柴，一為紅磷火柴或安全火柴。白磷有毒，且易自燃，現為各國法律所禁止，故市上大部均用安全火柴。

安全火柴不含白磷(即黃磷)，製法先將白楊木(或其他有吸收性之軟質木材)，在特製機器中切成木桿，乾燥後蘸以溶化之石蠟，硫磺或硬脂酸，然後桿頭塗以着火物體。安全火柴之着火物體通常為硫或三硫化銻及氧化劑(如氯酸鉀，重鉻酸鉀等)；有時亦加紅鉛，過氧化鋁，二氧化錳等為氧化劑。用以磨擦之匣面通常塗以紅磷，三硫化銻，糊精或廣膠；常加入玻璃粉等以

增進其磨擦力。當磨擦時，發生熱量，使少許之紅磷變成黃磷與氯酸鉀或三硫化銻化合而發火。除紅磷外，現時亦多用無毒之三硫化四磷(P_4S_3)為火柴原料。

白磷火柴成分有白磷 5% 二氧化鉛 50%，再加有玻璃粉及黏合劑，如膠粉(30—35%)。有時尚加入鉻黃，紺青等顏料。

金屬自來火為鈾 (Cerium) 與鐵之合金 (Ce 40—50%，Fe 20—30%) 與硬面磨擦，易發火花。

碳化鈣(Calcium carbide)①

碳化鈣亦為電爐出品，係以石灰及焦炭或硬煤製成。原料中之雜質不得過多，焦炭或煤中所含之灰分需在 5—6% 之間，在入電爐前，須先經乾燥處理，方能應用。石灰石之成分須在 97% 以上(即含純粹碳酸鈣在 97% 以上之謂)，各種雜質不得超過下列諸數： MgO , 0.5%； $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, 0.5%；P, 0.004%； SiO_2 , 1.2%；S 微量。

用以製碳化鈣之電爐，可分開歇式或繼續式二類。前者如威爾孫(Wilson)爐，圖一四七爐身置於小車上，可以隨意進

① 碳化鈣之現代大規模製造，已略於氬氣固定章。本籍目的，在開列電爐構造原理，故關於各種不同之電爐，此處僅舉例略述之。

送，爐底有粒炭，爲傳導體之用。其上懸一石墨電極，可以升降。當開始時，將小車置於電極之下，降低電極，使與爐底粒炭相觸，即將電極漸漸升起，同時由兩旁漏斗中裝出原料，迨爐中充滿熔化之碳化鈣，照電極取出，另換一爐。

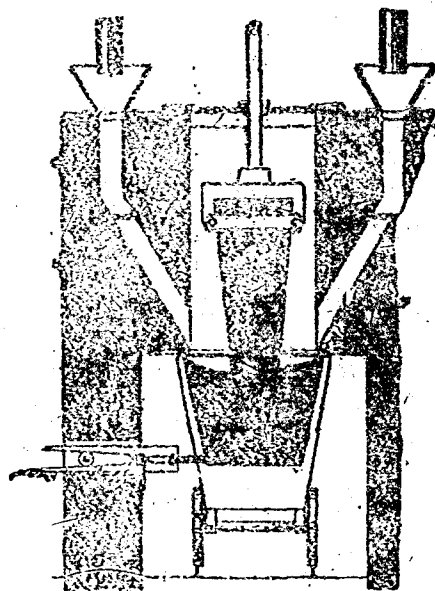
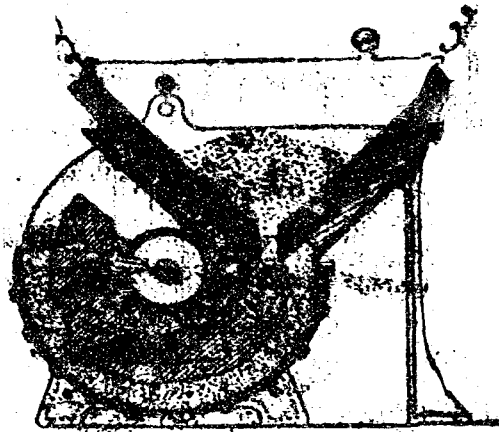


圖 一 四 七

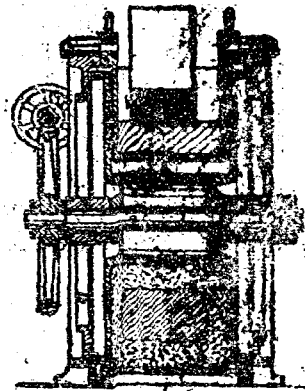
繼續熔現有二種，一爲何雷旋轉爐(Horry rotating furnace)，一爲傾注爐(Tapping furnace)。圖一四八及一四九係一旋轉爐之兩切面。此爐每二十四小時始周轉一圈，原料由電極中間送入，碳化鈣生成後即熔化下降，不久結成一塊，依圖中所示之方向旋轉，至左面時，已漸冷卻，卸去筒板，可將結成之碳化鈣取



圖一四八

出，碳化鈣之勢為未變化之原料；一氧化碳由電極室通出。此爐直徑約8呎，闊約8呎，滿電3500安，110弗。每日可出二噸，石灰與碎煤之比為1:3。

現時最通行之傾注爐為傾注爐，碳化鈣在熔化狀態時由爐底放出，(每隔若干時放出一



圖一四九

圖一五〇示一新式之傾注爐，為單相單極之電弧爐(Single-phase Single-electrode arc furnace)。有時亦用三相三極之爐，其略圖見氮氣固定羣氯化石灰法一節中，茲不再述。

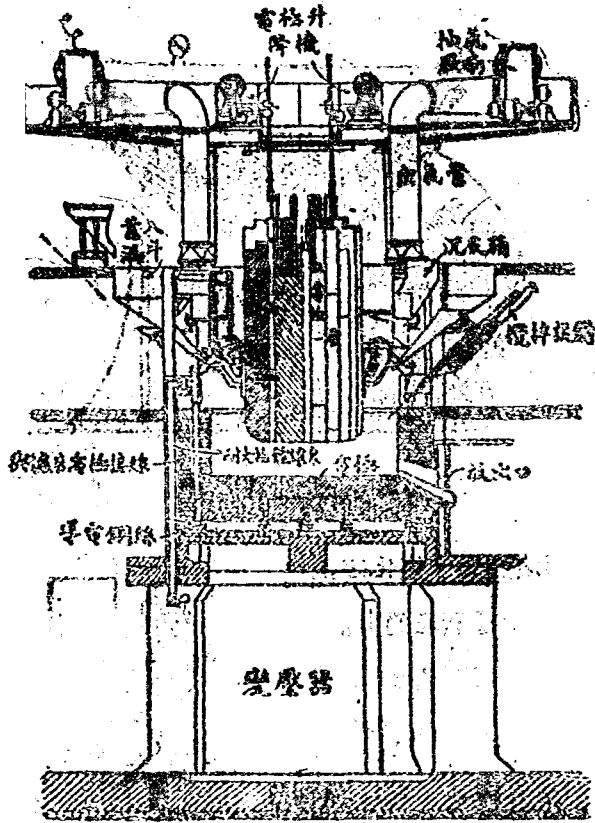


圖 一 五 〇

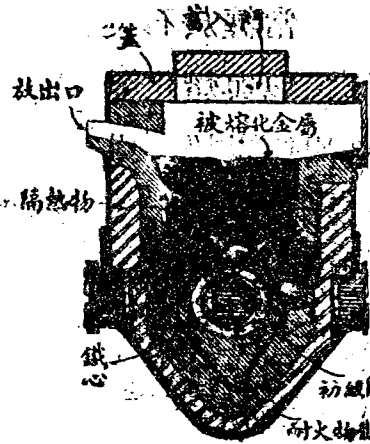
黃銅

黃銅為銅鋅之合金，亦含少量之鐵，鉛，錫等金屬。製造時必需先將原料配合熔和，惟鋅極易氧化及蒸發，故爐須緊閉其中氣體狀況必先調節；如

用電爐：最為妥便。

通常電爐均用阿若特維德電爐 (Ajar-Wyatt)，係一種低週率誘導爐 (Low frequency induction furnace)。

此爐係利用變壓機之原理，此處熔化之金屬環即作二次電圈之用，如圖一五二，初次電圈連接於爐外電源，中實鐵心，位於爐之下部，外圍耐火物，下部成三角形，使距爐之下壁少許，則熔化之金屬可流入V形槽內，其上部為熔化室，在工作時，熔化室中之熔化金屬藉其靜壓力以糾正



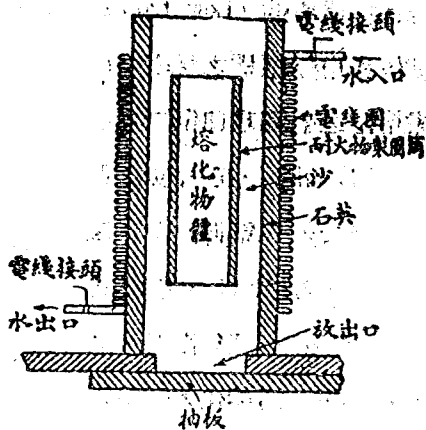
圖一五二

V形槽中之緊縮作用 (Pinch effect)。所謂緊縮作用，即電體中有電流向同一方向通過，發生磁場，因互相吸引而趨收縮之傾向。當電流通初圈時，誘導電流發生於熔化之金屬環，以緊縮作用，足以分開槽內溶液之連接，必藉熔化室中金屬之壓力或減少其電流始能克服之。此爐可容1000-1150磅之金屬，電力約60瓩，電壓約220-440伏。

高週率誘導爐 上述低週率誘導爐之週率在60以下，高週率者在60-2000以上。高週率誘

導爐之初次圈內不用鐵心。圖一五二即此爐之一小模型；外纏五十二圈之銅片，所用之電壓可高至7000-8000弗，

故銅片常纏於石英筒上，以與熔化金屬之坩鍋隔離，坩鍋以耐火物為之，直徑約14公分，坩鍋與石英筒之間充以絕熱體(如沙)，將



圖一五二

碎塊置於坩鍋中，溫度升高極快，數分鐘後即可使鐵熔化。

鋁

鋁為最常用之輕金屬，其主要用途為製造質輕力強之合金，以為飛機飛船之建築材料。其他若製造各種器皿，亦多用之。提鋁電爐與上所述者根本不同。蓋除生熱以熔化原料外尚有電解作用。

提煉金屬鋁之方法，可分二步討論之：（一）自鋁礦提取純粹氧化鋁，（二）氧化鋁在電解爐中之還原，因電解需用純粹氧化鋁，故鋁礦之提淨亦附於此處。

氧化鋁之提取 現時所用之原料，實際上僅為鐵礬土（Bauxite）一種。提取氧化鋁之最重要方法有四，茲依次敘述如下：

（1）倍逸法（Bayer process） 此法能出極純之氧化鋁，但亦需雜質較少之原料。鐵礬石中之氧化矽含量，以 8% 為最高限度。茲將一代表原料之成分錄之如次： Al_2O_3 ，55—60%； Fe_2O_3 ，20—25%； TiO_2 ，2—3%； SiO_2 ，1—8%； H_2O 及有機物，12—15%。製煉時，先將原料磨碎，使再通過 70—100 篩孔。乾燥之，以除去夾帶之水分。有時在研磨前，將礬石燒至 350—400°C，以除去有機物質。研細之原料與比重 1.86—1.4 之氫氧化鈉溶液混合（所有之 Na_2O 與 Al_2O_3 之比須為 1.8 : 1），加入壓力鍋中，以 60 磅（150°C）之蒸汽蒸煮八小時（原法倍逸氏在 160—170°C 煮二小時），鋁即溶解而成 NaAlO_2 ，鐵變成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，矽成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{NaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，每一份之氧化矽，約耗費 1.1—2 份之氧化鋁，1—3 份之 Na_2CO_3 ，鐵亦與鹼化合成不溶解之鐵酸鈉。過濾後，加氫氧化鋁於清液中，以沉澱 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，並收回氫氧化鈉，在 1,100°C 燒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而得純粹

之氧化鋁。若用乾燒法可以碳酸鈉代氫氧化鈉，法將礬石與適量之碳酸鈉混合，燒至 1000°C ，以水滌去所含之鋁酸鈉再以上法沉澱之。

(2) 郝爾法 (Hall process) 適用於雜質較多之原料，如氧化矽含量在 3% 以上，亦無妨礙。法以磨碎礬石與碎煤參合，在 1000°C 下煨燒之，冷卻後再加入焦炭（用以還原所含之雜質），在電爐中熱至 2500°C ；鐵矽 (Ferro silicon) 及鐵鎢 (Ferrotitanium) 沉於爐底，可以流出 (tapped off)。純粹之氧化鋁以蒸汽及壓縮空氣將其吹至鐵箱中沉澱；如帶有碳化物最為困難。冷卻後以熱水及稀硫酸先後滌淨之，以除去所含少量之氧化鐵。此法所得之氧化鋁，比重極小，僅為倍逸氏所出者三分之一，故最適用於還原電池之用（見後）。

(3) 羅特孫法 (Peterson process) 此法適於氧化鋁含量甚低之礬石（含 Al_2O_3 , 16—18% 用於挪威 Norsk 鋁廠）。在電爐中加入鐵鎢，石灰石，及鐵礬石之混合物，熔化後取出。生鐵下沉，浮於表面之鋁渣，經冷卻，研碎，以熱稀碳酸鈉溶液（含 10% 之氫氧化鈉以促進其速率，並防止雜入氧化矽）滌淨之。

(4) 哈格龍法 (Haglund process) 此法現用於意大利；可用成色優之原料，且得生鐵為副物。先將鋁礬（如鋁礬石）壓碎，與無烟煤及黃鐵礬（或其他金屬硫化物），在電爐中熔化之，鐵，矽，鎢還原而成液體。浮渣中含氧化鋁，硫化鋁及各種雜質（如硫化鐵，鎢等），爐中反應為 $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{FeS} \rightarrow \text{Al}_2\text{S}_3 +$

$3\text{CO} + 3\text{Fe}$, 取出浮渣經冷卻, 壓碎, 以水及蒸汽漂濾之, $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$, 所得之物體; 再經水分法提出純粹之氫氧化鋁, 以稀硫酸洗淨, 煅燒而得氧化鋁。

氧化鋁之電解 氧化鋁之電解, 係在其冰晶石($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$)溶液中舉行之(氧化鋁本身之溶點為 2050°)。冰晶石在 1000°C 左右熔化, 可熔解 10-20% 之氧化鋁。於 15-16% 之間, 其熔化點亦降低至 985°C 。如有直流電通過此熔化之溶液時, 液態金屬鋁(熔點 660°C) 即在陰極析出, 沉於池底, 氧氣由陽極放出, 與炭極化合而成 CO , 再為熱炭還原而成 CO ; 所生之熱可減少熔化電解液所需電能。

電池為長方形之槽, 如圖一五三, 外殼以 1/2 吋厚之鋼板為之, 內襯 6-10 吋之炭作為陰極, 襯裏之法有二, 其一碎焦炭, 煤膏等混合體, 鋪於壁上, 在 $600-800^\circ\text{C}$ 間烘之; 其二以製成之炭塊砌於槽中, 其壽命由一年至三年不等。陽極以炭精或煤油焦炭製成(因陽極消耗甚大, 故有用蘇特伯(Söderberg) 繼續電極者)。工業上最小之電池可容 8,000 安, 最高可至 3,0000 安。工作時, 池底常有熔化之金屬鋁一層, 當電解進行中, 時時放出過多之鋁。按熔化之鋁(在 1000°C 時比重為 2.29)較熔

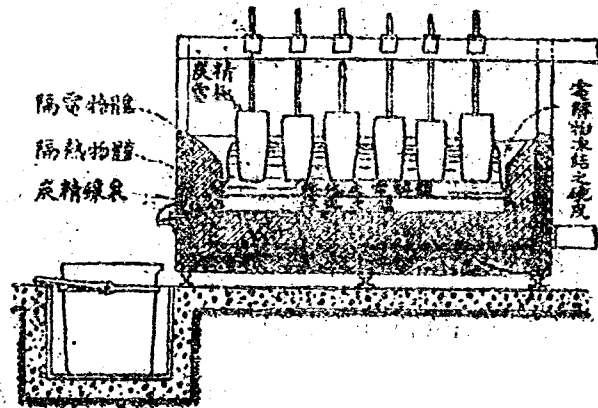


圖 一 五 三

化之冰晶石(在 1000°C 時比重為 2.095)為重,故自沉於池底;固體之氧化鋁較金屬鋁為重,惟其冰晶石溶液反較熔化之冰晶石為輕。電解時池內常有 6-12 吋之熔化冰晶石,氧化鋁約 2-5%;陽極約距熔化之金屬鋁 2-4 吋。氣體自陽極放出,須頻攪動電解液體,當氧化鋁漸漸消耗,其冰晶石溶液降至一定濃度時(此濃度因電解時各種狀況而變,大概為 2%),即有“陽極效應”(Anode effect)發生;兩極間之電壓驟增(自 6-7% 弗驟增至 30-60 弗,通常以一指示燈指示此種陽極效應),管理之工人即須將磨細(200 篩)之氧化鋁加入,藉陽極間之氣體攪動作用,不久即可得有充分之時間溶解,電壓自行復原。此種電池之分解電壓為 2.8 弗,實際需 5-7 弗;電流效率約 75-90%。每磅之鋁約消耗 10-12 碼(K. W. H.)之電,0.6-1 磅之炭(陽極);二磅之氧化鈣。

第十七章 塗料

塗料爲穩固之礦質粉末，不溶解於水及油。如與乾性油混合，可作油漆之底層，使之不透明及有顏色。其不透明之程度名爲遮蓋力，能散光而不能透光。遮蓋力之大小，隨塗料之性質而異，但同一物體其遮蓋力之大小與粉末之細度有密切之關係，故製造塗料時，須注意及之。

塗料除用於油漆外，亦有一部施於橡皮，雨衣，人造革，陶磁等工業。茲按照各種顏色不同之塗料，敘述如次：

白色塗料

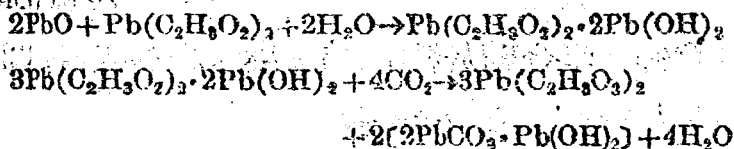
白鉛 白鉛爲塗料中之最重要者，其發源最古；現時都由金屬鉛製造，大約消耗鉛產量百分之二十。白鉛爲鹼性碳酸鉛($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)，色白，其遮蓋力及附着力均強。惟如與硫化銻接觸，

即變黑色(成硫化鉛),性有毒,製造時常須留意。市上之白鉛粉常摻有重晶石粉,石膏粉,或泥土等物。製造之方法,有乾法(荷蘭法,卡德法),溼法等數種。乾法製出者含CO, 12.5-12.5% 與 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 相當。溼法製出者含CO,較多,遮蓋力亦較弱。所用原料均需純粹之軟鉛。

荷蘭法(Dutch process) 此法為製造白鉛之舊法,先將鉛片捲成圓柱形,立於陶器製造之缸中,缸底加入少量之醋酸,上蓋已經提取膠質之樹皮或馬糞。醋酸緩緩蒸發,與鉛化合而成醋酸鉛,樹皮因發酵而放出二氧化碳,與醋酸鉛化合而成鹼性碳酸鉛,放出之醋酸再可與鉛皮化合,如此醋酸在過程中僅為觸媒作用;待數月後,鉛皮上已罩有白鉛一層,即可取出剝下,未變化之鉛重行放入缸中。此法在荷蘭,英,法,美諸國最為通行。德國則常用箱法,係以薄鉛皮懸於箱中木架上,以銅製鼓風機將熱醋酸及水汽通入,再自燃燒焦炭爐透入二氧化碳,溫度約在 60°C 以下,6-8星期後,即可開箱,取出箱底之白鉛。設水份不足或醋酸與炭氣之比例太小,或溫度太高,均使出品帶有黃色。由上法取出之白鉛經水洗滌,以盡去醋酸鉛及分出鉛塊後,即可烘乾,以備出售;或將乾燥之白鉛與胡麻子油混合研細;以免鉛粉飛散礙及衛生。

荷蘭法(Dutch process) 蓋係以軟鉛

糖(即A)溶解於酸中，成爲鹼性溶液，通入二氧化碳氣，糖等物即沉澱而下，溶液中之醋酸鉛仍在液中，過濾後，溶液仍能溶解氧化鉛；如此循環處理，僅須供給氧化鉛及二氧化碳，此法之化學反應可以下式表示之：



英國法或稱卡德法 (Carter process) 此法先將熔鉛以壓縮空氣或過熱蒸汽噴成細霧，使成爲無數小粒，放入一木製之圓筒內，筒之直徑約六呎，長約十呎，可容4000磅之鉛粒，筒爲橫臥式，緩慢轉動；通入二氧化碳氣，并隨時噴入稀醋酸以侵蝕鉛粒。此法無須加熱，由其反應熱即可維持至145°F，約十五日反應可以完成。取出之白鉛，經洗滌及除去浮面雜質及鉛屑，蒸發所含之水份，即成市上之乾白鉛，或再加油研成漿狀體。

鋅白或氧化鋅 氧化鋅皆用爲室內油漆塗料及搪磁原料。其色質之永久性遠勝白鉛，遮蓋力極大，用於油漆時，其乾率較白鉛爲小，用於室外，則不耐風霜，易於剝落，氧化鋅之製造，或以純鋅爲原料或以硫化鋅(或炭酸鋅)及焦炭(或煤)爲原料。加以純鋅爲原料，先在蒸溜鍋中使鋅蒸發爲氣體，與多量之氮氣或一氧化碳混合，使鋅氣濃度

稀薄，爲製造細氧化鋅末之祕訣，然後放入氧化氣體（空氣或 CO₂ 或 H₂O）氧化之，而成氧化鋅。冷卻後經布濾器使與氣體分離。

昇華白鉛 (Sublimed white lead) 燒硫化鉛，硫化鋅之混合礦於爐中，噴入壓緊之熱空氣，則於氣體狀態之下成爲硫酸鉛 (75%)，氧化鉛 (20%) 及氧化鋅 (5%) 之混合體，於另一沉澱室中收集之。

立東粉 (Lithopone) 係硫化鋅及硫酸鋇之混合物。以硫化鋇及硫酸鋅溶液經複分解而成：



價值甚廉，遮蓋力亦佳。惜於日光下易變灰暗，不能用於室外。製造時亦利用稀薄濃度，但實際上稀溶液體積太大，故實際上仍爲濃溶液，當化合時，借攪拌作用以生稀薄濃度之效。

硫化鋇係以研細之重晶石及煤燒至紅熱，硫酸鋇還原而爲硫化鋇，放出一氧化碳 $\text{BaSO}_4 + \text{C} \rightarrow \text{BaS} + 4\text{CO}$ ，以水淋出硫化鋇，即可使用。

⑤ 固體或液體每溫度稀薄時，懸浮於氣體中，成細微小點，極難分離，爲工業之所忌，如接納法中之硫磺等。乾蒸烟煤時所出之煤膏等，但在製造塗料工業則利用此種現象。在稀薄濃度之下，所出粉末微細，正合塗料之所需。

硫化鋁與硫酸鋅溶液混合時，二液之濃度及溫度等，須妥為調節，以得適當之物理狀態，不但粉末微細且便易於過濾及乾燥，乾燥後再入帶膛爐中燒至 920° 左右，立即傾入水中驟冷之，使其質軟而密，以增加其遮蓋力，經研磨及乾燥，是為立東封，其成分為硫酸鋁，硫化鋅(30—32%)及氧化鋅，後者在燒燒時由硫化鋅氧化而成。

氧化鋯 (Titanium oxide) 此物為極佳之白色塗料，其穩固性及遮蓋力為塗料中所僅見。自1919年始由挪威人大規模製造。

其原料為一種錳鐵石 (Ilmenite $\text{Fe}(\text{Mg})\text{TiO}_3 + 10\text{Fe}_2\text{O}_3$)。製造時先將錳石選出，研碎，與濃硫酸混合使成糊狀之漿，加熱即起激烈作用，鐵及錳均變為硫酸鹽，以水滲出之，加熱至沸，硫酸錳水解而成鹼性硫酸錳，沉澱而出，洗滌乾燥後，入旋轉爐燒之，使成氧化鋯。市上之氧化鋯，多含有硫酸鋁及硫酸鈣。含氧化鋯25%與硫酸鋁75%之混合物，為極佳之白塗料。

氧化錒之製法為燒硫化錒鐵 (單獨或與鐵混合)， $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} \rightarrow 2\text{Sb} + 3\text{FeS}$; $4\text{Sb} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Sb}_2\text{O}_3$ ，氧化錒化成氣體可以凝結而出，其性質與氧化鋯相似，現今亦與氧化鋯有同一趨勢；惟經久變為微黃。他如硫酸鋁，碳酸鈣，硫酸鈣等或係磨碎之天然礦石，或為沉澱法製造者但遮蓋力均極小，白磁土亦無遮蓋力，常摻入油漆中使塗料易於懸游。

紅色塗料

硃砂 爲鮮紅色之硫化汞，或稱銀硃，係以水銀及硫磺直接合成，經氫氧化鉀溶液處理之，即變爲鮮紅色，硃砂久露光中，易變灰暗而成棕色。

製法有乾濕兩種。乾法盛行於中國，奧國等處。於鐵鍋中混合等原子量之水銀及硫磺，然後於一鐵製之蒸溜鍋中昇華，硫磺先自蒸發，其後有紅色之硃砂以纖維狀結晶而出，再經氫氧化鉀溶液煮之以溶解硫磺及黑色硫化汞，即得鮮紅之硃砂。濕法先混合 300 份水銀及 114 份硫磺，加入 75 份氫氧化鉀及 400 份之水熱至 50° 若干小時先成黑色，然後變爲朱紅色。

紅鉛粉 爲紅黃色之塗料，附着力及遮蓋力極大，其主要用途爲作油漆之底層，以防止鐵及其他金屬表面之銹蝕。製造方法，係以氧化鉛於空氣中煅燒而得，先在 $300-350^{\circ}$ 間燒成無結晶體之棕色鉛粉 (Massicot) 再於 $50-500^{\circ}\text{C}$ 之間，氧化而成四氧化之鉛 (Pb_3O_4)，氧化之遲速視氧化鉛之結晶狀態及溫度而異。紅鉛粉除用作防銹油漆外，多用以製蓄電池，玻璃，磁釉，油類乾劑等等。

紅土 按 Fe_2O_3 成分之高低有紫，紅，棕，黃

諸色之大部分為天然出產或由磁鐵礦之廢渣製造。質顯色稍可不易與油類混合為極賤之塗料遮蓋力亦極大。

此外尚有硫化銻色亮紅； Sb_2S_3 自 $(Na_2SbS_4) \cdot 9H_2O$ 用硫酸沉澱而出，染橡皮時同時亦有硫化砷用於色極紅，適用於橡皮玉著也。

黃色塗料

鉻黃 (Chrome yellow) 為中和之鉻酸鉛 ($PbCrO_4$)。以鉻酸鉀及醋酸鉛溶液經複分解而成；醋酸鉛亦可以硝酸鉛或其他能溶解之鉛鹽替代，因溶液性質及沉澱時之溫度不同，其顏色可自淡黃以至杏黃如：

醋酸鉛 100	鉻酸鉀 25	醋酸鉀 25	顏色 淺
高錳 100	30	21	色 黃
100	30	21	深 黃

鉻紅 (Chrome red or orange) 為鹼性鉻酸鉛 (Pb_2O_3)，製法與鉻黃相似，惟在沉澱時，將溶液煮沸，加入氫氣氧化劑或石炭酸。

錳黃(Cadmium yellow) 化學成分爲CdS,有檸檬色或杏黃色。遇硫化氫不變黑色,可作油漆塗料,亦可爲上等肥皂之色質,價值較昂。

黃丹粉(Yellow ochre) 本質爲土,上罩有低級氧化鐵,係天然出產者。

他如黃鉛粉(Litharge) 卽一氧化鉛,色黃,有極強之保護性,常用爲乾燥劑。普通燒鉛至約600°C經氧化而成。錫黃(係錫酸鉛),銻黃(係銻酸銻),及鉻酸鋇,均可用爲黃色塗料。黃銅粉常用爲假金。

藍色塗料

藍色塗料之重要者有紺青(Ultramarine),普魯士藍(Prussian Blue)及鈷藍(Cobalt Blue)。

紺青 起源極早,由天然出產之紺青石磨碎而成。1828年法人哥梅(Guimet)德人寇替(Köttig)相繼發明人造方法。其原料爲高嶺土,鹼灰,硫酸鈉,硫磺,炭(或煤,松香,煤膏等)及沙。製造手續,分爲五部:(1)將原料混合磨細,(2)煅燒混合原料粉末成藍色或綠色之紺青,(3)磨細綠色紺青,(4)再入爐中燒至藍色,(5)洗淨藍色紺青內

之溶解雜質。紺青顏色鮮明，耐久，不畏熱，鹹，石灰等。惟遇酸則分解。

紺青分硫酸基及鹼灰兩種。鹼紺青又有含硫酸較多(硫磺)亦多，硫酸較少(硫磺少)之分，其混合原料之成分，均守祕密，茲錄其大概如次：

	硫酸基紺青		鹼灰紺青			
白色高嶺土	100	100	100	100	100	100
右 英	—	—	5	20		
無水硫酸鈣	150	105-180	—	—	—	—
鹼 灰	—	—	150	150	82	70
煤(或木炭)	50	—	30	10	10	—
煤 膏	—	25	—	—	—	—
松 香	—	—	—	—	—	14
硫 磺	25	—	75	125	71	80

煨燒在耐火泥製之坩鍋內舉行，鍋蓋須嚴緊不透氣體，煨燒時間約 10—40 小時，溫度約 800°。然後緩緩冷卻(冷卻時間延長至 2—14 日)。空氣亦緩緩入內，如太快，則大部之硫磺燃燒，顏色即行消失。自鍋中取出時，硫酸基紺青現綠色，鹼灰紺青則現藍色。取出後揀出顏色不佳者，入球磨中研細之，另加硫磺，再經低溫煨燒，使變藍色。低溫煨燒時，將綠色紺青鋪於倒焰爐中，硫磺如不足，再行加入，拌勻，直至變藍為止，或於坩鍋中通入硫磺汽亦可。燒成之後，重行研成細末，以軟水洗滌，淋出 Na_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (約佔 15—20%) 等，待其乾燥，經

80% 以上，其飾即可應用。

普魯士藍為極寶貴，極常用之藍色塗料，顏色鮮明，在顯微鏡中，如混合 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液即可得普魯士藍 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。但因高價鐵化合物較昂，故工業製法均用 FeSO_4 或 FeCl_2 先沉澱白色 $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ，然後再以氧化劑氧化使成藍色之 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。

最常用之氧化劑為 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及 H_2SO_4 。或用漂白粉及鹽酸或用綠酸鉀及鹽酸。後法製者顏色最佳，商業上稱為中國藍。

鈷藍分為兩種，一為氧化鈷，為最耐久塗料之一，用碳酸鈉，氯化鈷及藥製造。一為藍玻璃 (Swalt) 成分有 SiO_2 , 60%; Al_2O_3 , 15%; K_2O , 17%; CaO , 8%; 由熔化鈷礦，沙，碳酸鉀製造，磨細後即可用為塗料，亦用為染紙之顏色。

綠色塗料

鉻綠 (Chrome green, brunswick green) 係鉻黃與普魯士藍之混合體。遮蓋力極強，且有強防銹性，製法有三：以溼法製出者，較為鮮明。先將

檸檬色鉻黃洗淨溶解雜質，然後摻合相當之重晶石粉 (Barytes)，在攪拌時，加入中國藍 (即好普魯士藍) 而成。乾法則將三者同時磨細而得。

氧化鉻 (Cr_2O_3) 爲最耐久之綠色塗料。製造方法極多。如煨燒三份之 K_2CrO_4 與兩份之 NH_4Cl ；或 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 與硼酸 (或硫磺或澱粉均可)。

其他如銻綠爲中國藍與鉻酸銻之混合體，較能耐久，但遮蓋力不大。巴黎綠爲 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_3)_2$ ，係由硫酸銅溶液，砒酸鈉，及醋酸加熱製成，顏色美麗，性有毒，但爲極好之殺蟲劑，至於鹼性醋酸銅 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及山綠 (Mountain green, malchite) ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) 均不通用，現時僅在防腐油漆中 (Antifouling paint) 含有之。

棕色及黑色塗料

棕色土含有氧化錳，有時摻有氧化鐵。天然棕色之塗料爲琥珀，係氫氧化鉛，鐵錳之混合體。人造棕色土爲四氧化三錳，係用氯化鈣溶液處理沉澱之碳酸錳而得。

黑色塗料爲黑烟，由天然氣或廢油經不完全燃燒而成，或以象牙灰，骨灰等經研磨亦可，但成色與前者不同，天然產者爲石墨。

第十八章 工業用氣體

氫氣

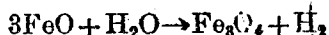
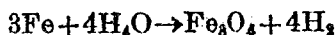
自綜合氨氣及硬化油脂二大工業發展以來，氫氣製造始佔重要之地位。氫氣除用於製氨及硬化油類外，亦以裝入飛船，及為氧吹管焊切金屬之用。

氫氣之製造方法甚多，選擇方法隨用途而異，如供製氨氣者，含有氮氣並無妨礙，供氫化油用者，必須純淨。茲將有工業重要性者，列敘如次：

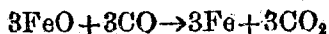
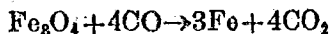
(一)電解法 在電解食鹽時，氫氣為副產品，再經相當處理，即可應用(電解情形見前)。如與氧氣同時製造，可以10-25%之氫氧化鈉水溶液電解，電極係以表面鍍鎳之鐵板製成。每一電池約需電壓2弗(分解電壓為 $1\frac{1}{2}$ 弗；40吋寬60吋高之電極，能通1000安之電流，二極之距離約4吋，

間以石棉隔膜，電解時之溫度約 70°C 。每時可出 7.5 立方呎之氫氣及 3.8 立方呎之氧氣。由電解法產出之氫氣及氧氣均極純潔，所含雜質通常在 0.2% 以下，略經提淨，即可得 99.9% 之氫氣。故此法適於製造少量純粹之氣體。

(二) 蒸汽與鐵法(Steam Iron 或 Messerschmidt process) 此法適於大規模製造氫氣，商用氫氣，多由此法製出。其方法為利用蒸汽與鐵之作用：



產生之氧化鐵可以水煤氣使其重行還原，以備再用，水煤氣含氫氣及一氧化碳，其還原作用如下：



製造之設備，如圖一五四，係梅則氏爐，中有二鐵筒如 A，一筒套於另一筒之外，以碳酸鐵礦(Spathic ore) 燒得之疏松性氧化鐵由 FF 門給入二筒之環形空處，中間及外壁均以磚砌成氣體通道。開始時自底間 B 管通入水煤氣，E 管通入少量之空

氣，在爐心燃燒，使中間磚格子之溫度升至 700°C ，氣體及未燃之氧氣及一氧化碳，由爐頂轉折而入球形室，經原所儲之氧化鐵，沿外壁上升與 D^1, D^2, D^3, D^4 通入之空氣相混，

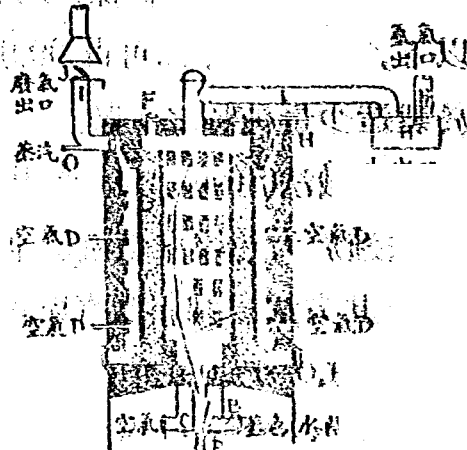
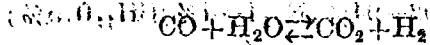


圖 一 五 四

將所除留之氣及一氧化碳等完全燃燒，由左上角 D^1, D^2 通出，造
 氧化鐵完全還原，將 BC 二管關閉，由 P 管輸入少許蒸汽以噴
 全爐；洗淨後，即將 P 管關閉，由 O 管輸入蒸汽，與鐵化合而成氫
 氣，由 L, H, N 通出，蓄入儲氣罐。經相當時間後，鐵質之還原
 效率漸減，關閉 O 管，再以水煤氣通入，工作時，大概還原及燒熱
 處理（通入水煤氣）每次需 20 分鐘，製氣（通入蒸汽）每次約 5 分
 鐘。由此法製得之氫氣約含 97% 之 H_2 ，及少量之 CO, CO_2, H_2S, N_2 等；通常經一水滌器以除去塵埃， CO_2 再經一（或
 以吸收硫化氫，再經石灰箱除去剩餘之二氧化碳）而

(丙)水煤氣觸媒法。水煤氣約含氫氣 50%，一氧化碳 40%，及少量之氮氣，二氧化碳等。如在適當溫度將水煤氣及蒸汽通過觸媒時，發生下列反應：



所得之氣體含有多量之氫氣，二氧化碳及未變化之水汽，一氧化碳等，如以吸收法除去二氧化碳及一氧化碳等可得純粹之氫氣；此法適於綜合氫氣之用。

圖一五五為巴伏公司之接觸器，A 為換熱室，B 為觸媒室。蒸汽由管(1)通入，與管(2)通入之水煤氣混合，經換熱器，管(3)，而至觸媒室，轉化後由管(4)經換熱器，自管(5)引出。在

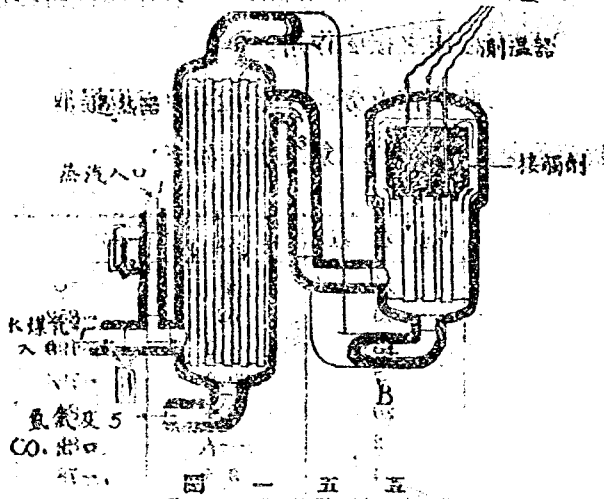


圖 一 五 五

開始時，氣體須先行燒熱，然後通入，嗣後反應所生之熱量，足以維持至相當溫度 (400—600°C)。由換熱器引出之氫氣，二氧化碳混合氣體先經冷卻，凝結所含水汽之一部，以壓氣機壓至 25—30 氣壓，通入鋼塔(高約 30 呎)，以冷水洗滌之，溶解二氧化碳。所得之氣體，含 H_2 , 92—94%, N_2 , 1—4%; CH_4 , 0.5%; CO , 2—4%, 及微量之 CO_2 及水汽等，再以蟻酸亞銅之氨水溶液及 25% 之氫氧化鈉溶液先後洗滌，盡除一氧化碳及二氧化碳。

接觸之溫度約 400—600°C，氣體中常含過量之蒸汽，轉化效率約 90%。如在工作時，溫度降低，可放入少量之空氣，使一部之氣燃燒發熱，增高溫度。觸媒大概係氧化鐵及一種催媒劑，若氧化鉻或氧化銅等。據巴狄公司所發表者，該廠所用者為鎳或鈷及非金屬之耐火物，亦可以鐵代替鎳鈷；其觸媒約含鎳 30% 以上，分佈於 70% 之疏松物體上(非金屬之耐火物)，在 400—500°C 間有極佳之接觸作用。

(四) 液化法 此法在克勞綜合氫氣法中用以提取大量氫氣。其原料為煉焦氣或水煤氣；二氣之成分如下：

	煉焦氣	水煤氣	沸點
	%	%	°C
H_2	46	52	-252
N_2	15	4.0	-193
CO	7	39.6	-190
CH_4	20	0.4	-84
C_2H_4	2	—	-86
CO_2	4	3.5	-78

液化之方法，先以石灰及氧化銅提出硫化氫等，再用廣化法先將 CO_2 , C_2H_2 , CH_4 蒸出，嗣後 N_2 及 CO 亦漸液化而得其氣。克勞法用水煤氣為原料在 80 氣壓下可得純度達 80% 之氫氣。

(五) 碳氫化合物製氫法 此法應用碳氫化合物在高溫之分解作用，甲烷在 $1200-1300^\circ\text{C}$ 間分解為極細之炭與氫氣，乙炔之分解溫度甚低，約在 500°C 左右放出大量之熱，故不必另行加熱，即可繼續進行。此法製氫時，一方面得極細炭末，可為黑色塗料之用。

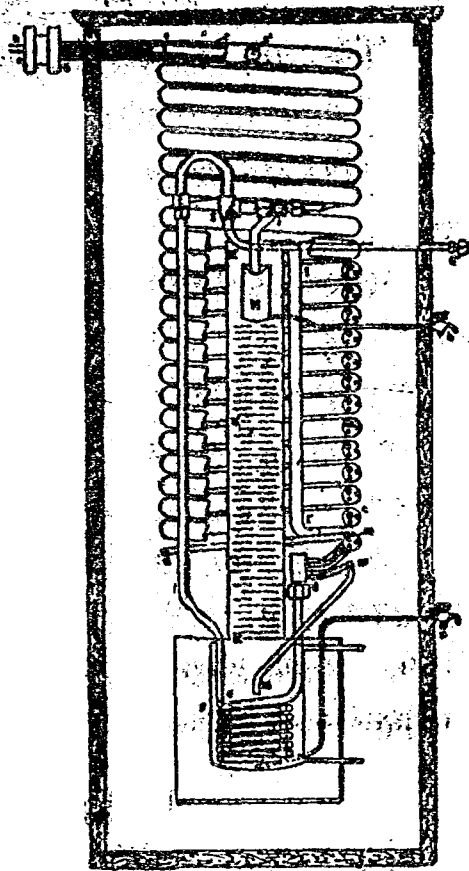
其他製造方法，有石灰法(Lime process)，以水煤氣通過燒熱之石灰 ($450-550^\circ\text{C}$)，其反應為 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$ 。砂鐵法，以砂質或砂鐵合金在 $80-90^\circ\text{C}$ 與 20% 氫氧化鈉溶液化合可得極純之氫氣，適於小規模製造，惟原料昂貴。

空氣液化法

空氣液化法通常可分二類：(1) 林代及韓普孫法(Linde and Hampson process) 利用空氣自由膨脹所生之冷卻效應；(2) 克勞法(Claude process) 利用壓縮空氣對外工作所生之冷卻效應。

林代法 最初之林代法端為液化空氣(1895)，其後復增加分溜器以析分氮與氧(1895)。其法先將空氣壓縮至五氣壓，經冷卻後以石灰、碳酸鈉，除去水汽及二氧化碳，第二級壓至 35 氣壓，再經冷卻。第三級壓縮至 180 氣壓，冷卻至 -15° ，然後穿過

氯化鈣吸收器通入液
 器，如圖一五六之 a 管，
 由此分配於三螺旋管，
 b，均在大螺旋管 c 中，
 在底部三管復合併而為
 一管，d；經成雙層螺旋
 管，e（在鐵筒 F 內），向
 上由 f 經活門，g，使氣
 體自 180 氣壓膨脹至 $1\frac{1}{4}$
 氣壓，氣體溫度因之驟
 降；活門，g，以 g' 調節
 之。氣體之一部液化
 而入小罐 H，其餘由 H' 管
 通入大螺旋管 c；向上
 由 c' 通出，同時冷卻之
 小管中之壓縮空氣。當
 開始工作一小時後，即



圖一五六

有空氣液化流入小罐 H，迨液體漸增，由 H 溢流而出，經裝有多
 孔銅板之分溜器 K，而入容器 F，在此分溜器內，僅氧氣完全液
 化，氮氣則由 H' 流出，故由此可得液體氧及純粹之氮氣。

克勞法 圖一五七示克勞液化空氣法，壓縮空氣在 40 氣壓
 之下由瓦裏管送入，一部通液化工器 L，L；大部入膨脹筒 A，作工

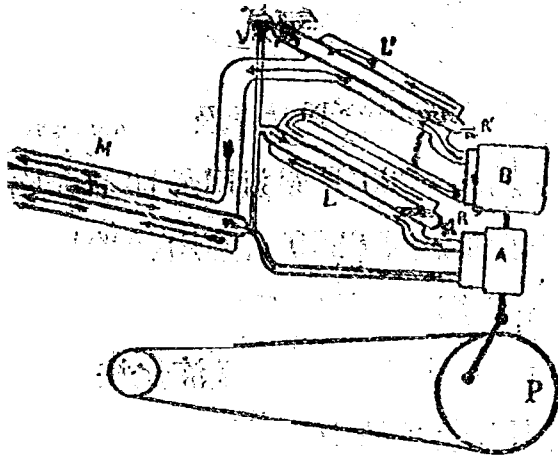


圖 一 五 七

於 P 為汽輪 Turbine 或他種機器以收復壓縮時耗費能力之一部)而冷卻,此冷卻之氣體(約在 -160° 左右)經 L 外套,以降低內中壓縮空氣(在 40 氣壓之下)之溫度,使其液化;由 L 外管通出之溫度升至 -140° 再經膨脹器 B, 作工於 P, 更生冷卻作用,其本身之溫度,復降至 -160° , 經 L' 之外套, 液化 L' 內管之空氣。由 L' 通出之低壓空氣經 M 外管以冷卻進來之壓縮空氣。L 及 L' 內管空氣壓力約為 40 氣壓,故在 -140° 左右即可液化,液體空氣由 R 及 R' 取出。加入分溜器後,亦可得純粹之氮氧氣。二法之中,以克勞法較為經濟。據克勞氏自稱每馬力小時可得液體空氣 0.850 公升(liter)而自林代氏法僅能得 0.1 公升

氧氣

氧氣之主要用途為熔焊及切斷金屬。氧氫火焰之溫度約達 4300°F 最適用於切斷金屬。氧乙炔火焰之溫度約達 6300°F ，適用於熔焊金屬，亦可用於切斷，但因使金屬變為脆硬，故隨後須加處理。

氧氣主要之來源，為空氣液化法，其次為電解法（已述於製氫氣法中）及勃荅法（Brim's process）。

勃荅法現雖日就衰落，惟其化學反應則饒有興趣。BaO 在磁管中，在 600°C 時，與空氣中之氧結合成 BaO_2 ，於 800° 時，分解成 $\text{BaO} + \text{O}_2$ ，所用空氣，須經氫氧化鈉溶液及石灰處理，以提淨 CO_2 及水分。BaO 由燒 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 於 800° 製得， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + \text{O}_2 + \text{N}_2\text{O}_5$ 。

電解氧之純度有 99%，空氣液化法製得者約 98%，勃荅法製得者約 95%。

氮氣

大量之氮氣用於氮氣綜合及氮化石灰工業，均由液化空氣經分溜而得（見前）；亦有以空氣通過燒熱之金屬銅（其製法係浸石棉或多孔圓筒於銅鹽溶液中，燒成氧化銅再以氫氣還原），使

其吸收氧氣（成爲氧化銅）而得氮氣；氧化銅可以氫氣（水煤氣）將其還原以備再用。

氫氣

氫氣沸點爲 -18°C ，用以充實電燈泡使鎢絲不易揮發，當製造氮氣時，氫氣 (Ar_{H}) 存留於液體氧氣中，經分溜而得較純之氫氣，然後通過熱銅以脫除氧氣，再通過錫以脫除氮氣。

氬氣

氬氣爲地球上稀有氣體之一，在天然氣中，常含有之，其量不過 0.1—0.3%，可液化法及分溜法凝結其他氣體而得，純度達 90—95%。氬氣比氫氣重二倍，然極穩定，不若氫氣之易於着火，故適於裝入飛船之用。

二氧化硫

二氧化硫之用途：(一) 二氧化硫可以漂白草、毛、絲等物，因此種物質不能抵抗氯氣之侵蝕。(二) 冷却劑，爲製人造冰等用。(三) 製造 NaHSO_3 、 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ 等用於造紙等工業。其他亦用於各種有機綜合，解氯 (Antichlor)，發酵消毒，保存水菓食物等。

製造方法，小量之二氧化硫，係將硫酸於 400° 分解而得，或使比重 1.75 之硫酸為炭還原。惟大規模製造仍為燒硫磺，硫化鐵或硫化鉛等，與製造硫酸時相同。由爐中所出氣體含二氧化硫 8—12%，於吸收塔中與 SO_2 成爲 1—2% 之溶液，送至鉛盆中熱至沸騰將 SO_2 及少許水汽驅出，通入凝結塔，以下淋冷水凝出水汽，塔頂抽出較乾之二氧化硫氣，塔底流出之水若在 $98-99^{\circ}\text{C}$ 間，僅溶解 0.1—0.5% 之 SO_2 。較乾之二氧化硫氣，通過一濃硫酸乾燥塔，然後壓至 2.72 氣壓於 15°C 時液化，裝入筒中，即為液體二氧化硫。

炭氣

炭氣之主要來源為石灰石，焦炭等。工業製造液體炭氣時，仍用燃燒焦炭法。所得之燃燒氣體含 CO ，達 15—17%，通入一焦炭充填之洗滌塔，上灑冷水以洗淨 SO_2 等，然後送入吸收塔中以 K_2CO_3 溶液吸收之，將 KHCO_3 溶液煮沸，逐出 CO_2 ，所剩溶液 (K_2CO_3) 又可用為吸收劑。所出之二氧化碳氣體經氯化鈣乾燥後，壓至 100 氣壓，可在室溫下液化。

炭氣用於製造汽水，水楊酸，白鉛粉，氨氣製鹼

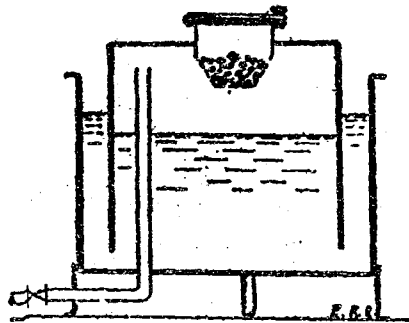
法，冷却劑等。

近來固體炭氣逐漸通行。法使液體炭氣自由蒸發，一部即凝結成雪狀固體。壓緊之得塊狀固體，比重 1.2，包於紙板或棉花中。

乙炔

乙炔由電化鈣製造， $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ，最要用途有二：一為切斷及熔焊金屬，一為燃燈，雖現時有煤氣及電燈，但在偏僻之處及一般小車，仍應用之，其焰較煤油燈為亮。

發生乙炔之設備，如圖一五八，於不用氣時，碳化鈣因乙炔之壓力與水分離。使用時壓力漸減，水面上升，與 CaC_2 接觸而生氣體。礦工用燈，使水慢慢滴於炭化鈣上；或使炭化鈣碎粒，墜入水中亦可。



圖一五八

所出之乙炔，含有氮氣，硫化氫，磷化氫，及微量有機硫及磷之化合物，可用氯化石灰與鉻酸鉛或石灰提淨之。

若欲貯存乙炔氣體，不能用壓力，蓋乙炔在兩氣壓以上，即行分解而爆炸，故通常溶解於乙酮 (Acetone) 中，雖至 12-15

氣壓，亦無爆炸危險。

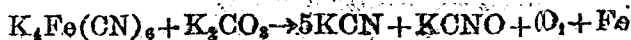
有時以藻硅土，石棉，或木炭吸收乙炔之乙酮溶液，在15氣壓下儲入鋼筒亦可。乙炔先經氯化鈣乾燥，以磨氣機（以甘油潤滑）裝入。

第十九章 氰化物

氰化物在 1890 年以前僅有少量用於電鍍及相工業，(氰化鉀與金，銀，鎳，鋅等成雙氰化合物。電解時之金屬游子極少，故電鍍時可得一堅固薄膜)，斯時世界之產量每年不過百噸。直至 1890 年馬，福二氏(Mc Arthur-Forrest)以氰化鉀或鉀提煉金銀；氰化鹼之需要驟增，遂成爲一大工業。

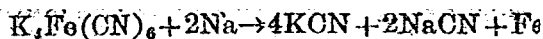
氰化鹼之製造方法可分下列數類：

(一)製自黃血鹽 以黃血鹽及碳酸鉀混合熱之二者化合物而生氰化鉀，氰酸鉀，鐵及二氧化碳：



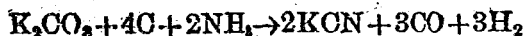
經鐵屑 (Iron sponge) 過濾後，可得無色結晶，此爲最初之法，效率極低，黃血鹽均製自動物廢料(見後)。

魯倫氏(Erlenmeyer)法熔合黃血鹽及金屬鈉，其反應如下：

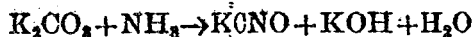


(二)自氮，炭及鹼製造 巴爾法(Beilly)自 199 年供給世界所需之半數。製造以溶化之 K_2CO_3 在 900° 通入氮氣，再以木炭緩緩加入：

蘇奧斯維新法(見再) (Smith, 1911) 以 $1/2 FeO$ 及 $1/2 NaCN$ 製成



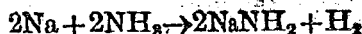
西班牙氏法 (Siepermann's process) 與上法相似, 惟木炭較多, 木炭與 K_2CO_3 之比為 2:1, 同時加入鐵管中, 通入氮氣, 燒至暗紅。上部溫度較低, 作用如次:



緩緩降至下部, 溫度漸高, 氰酸鹽還原而成氰化物:



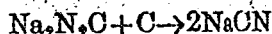
卡司氏法 (Castner process) 為製造氰化鈉最純粹之方法, 在密閉器中, 以氮氣通過熔化之金屬鈉表面, 即可得結晶之腈胺化鈉:



將炭末加入熔化之腈胺化鈉, 化合而成腈腈胺化鈉:



在溫度更高時 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{C}$ 與過量之炭末化合而成氰化鈉:



(三) 製自糖蘿蔔殘渣 糖蘿蔔經水滷提出糖質後, 剝除殘渣甚多, 其中含氮約 4%, 經分解蒸溜, 放出之氣體中, 含有 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, 使通過熱至 1000° 之加熱器, 即分解而為氰化氫:



HCN 在高熱時, 極不穩固, 故氣體在加熱器之時間極短, 以免分解; 所得之氣體中含有 10% 之 HCN, 5-8% 之 NH_3 , 先以稀硫酸吸收 NH_3 及 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Pyridine), 再以稀苛性鹼液吸收

HCN 而成 NaCN；其餘之氣體，猶可為燃料之用。NaCN 溶液在真空中蒸發，在 30°C 以上結晶（在 30° 以下其結晶為 NaCN + 2H₂O），析出無水之氰化鈉；以離心機去其水份，再行烘乾，殘渣中所含氮量之 40% 化成 HCN，30% NH₃，其餘則分解而成氮氣。

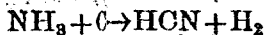
黃血鹽

黃血鹽即氰化亞鐵鉀，溶於冷水，易溶於熱水，性無毒，其結晶體之公式為 K₄Fe(CN)₆·3H₂O，氰化亞鐵鈉為 Na₄Fe(CN)₆·12H₂O。製造之方法有二：舊法以動物廢料，如角，毛，血，骨等加以焙化之炭酸鉀，先成 KCN，然後加鐵屑，鐵屑先與動物中硫質化合而成 FeS，再與 KCN 化合為 K₄Fe(CN)₆：



經過濾，蒸發，結晶諸手續即得黃血鹽。剩餘之黑色體含炭質及氧化矽有極佳之去色作用，可為油類之去色劑，故此法尚未完全消滅。

新法得自煤氣，100 公斤之煤，在分解蒸溜後，可得 30—40 克之氰化氫，在煤氣中佔 0.1—0.2%。如分解蒸溜時溫度稍高，氰化氫之產率亦略高。氰化氫之生成，大概因氮氣與熱炭作用之故，如：



如有水汽存在時，HCN 仍返為氮氣：

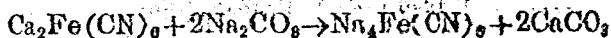


故廢渣氣及煙氣中所含之氰化氫較尋常煤氣中為少。

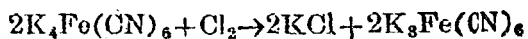
通常亦僅製氣廠收復氫化氫。處理之方法，可分為乾法及濕法二大類：

(一) 乾式收復氰化氫法 煤氣經過乾燥之氧化鐵（自黃鐵礦燃燒而得之廢渣），以吸收 HCN 及 H₂S。吸收後之廢渣含 40--50% 之硫磺，10--15% 之氰化物，1--4% 之 NH₄CNS，及 (NH₄)₂SO₄；以水瀉去所含之 NH₄CNS 及 (NH₄)₂SO₄，再與消石灰混合熱之，氰化鐵即變為可溶性之 Ca₂Fe(CN)₆，過濾後加入氯化鉀，K₂CaFe(CN)₆ 沉澱而出，再以炭酸鉀溶液處理之，複分解而成 K₄Fe(CN)₆ 及 CaCO₃。蒸發清液，再行結晶。黃鐵礦廢渣尚含多量之硫，宜於硫酸廠為製二氧化硫之用。

(二) 濕式收復氰化氫法 當煤氣由蒸溜瓶及煤膏提取器通出後，使經過硫酸亞鐵之飽和溶液，其中 HCN 即有 98% 成為不溶解之 (NH₄)₄Fe(Fe(CN)₆)₂ 或 2NH₄CN + Fe(CN)₂，及溶解之 (NH₄)₄Fe(CN)₆，(NH₄)₂SO₄，碳酸銨，及硫化鐵等；泥漿中約含 15--20% 之氮(Cyanogen)。如將泥漿煮沸，使溶解之氰化物與硫化鐵化合而成不溶解之 2NH₄ON Fe(CN)₂，過濾後，清液含有硫酸銨，經相當處理以收復氮氣。渣含不溶解之氰化物，加石灰煮之，成為溶解之 Ca₂Fe(CN)₆，將此溶液加以當量之炭酸鈉，複分解而成氰化亞鐵鈉及炭酸鈣：



赤血鹽 即氰化高鐵鉀，分子式爲 $K_3Fe(CN)_6$ ，無法晶水，係以氯氣氧化黃血鹽而成：



含鈣鹽之黃血鹽溶液可以電解法製赤血鹽（係以陽極上發生之氧氣氧化之）。

赤血鹽在顏料工業中，用爲氧化劑。藍印紙亦用之。紙上塗一層檸檬酸銻鐵銨（Ammonium ferric citrate）與赤血鹽之溶液曝於日光中，三價鐵還原而成二價鐵與赤血鹽成藍色沉澱。

中華民國二十五年一月初版
中華民國三十四年五月第一版

(58415)

無機工業化學一冊

每冊定價國幣陸二元柒角

印刷地點外另加運費

版權所有
翻印必究

編纂者

南開大學化學工程教授
南開大學應用化學研究所研究員

張克忠
蘇元復

出版者

國立編譯館

發行人

王雲五
重慶白象街

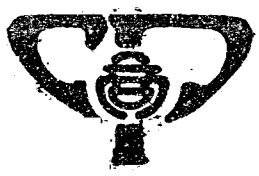
印刷所

商務印書館

發行所

商務印書館
各地

34/10/10
商務印書館



商務印書館