

大學叢書

硫酸製造法

上 冊

李敦化著

商務印書館發行

大學叢書

硫酸製造法

上册

國立臺灣大學圖書館典藏
由國家圖書館數位化

大學叢書委員會

委 員

丁雙林君	王世杰君	王雲五君
任鴻雋君	朱經農君	朱家驊君
李四光君	李建勛君	李書華君
李書田君	李聖五君	李權時君
余青松君	何炳松君	辛樹幟君
吳澤霖君	吳經熊君	周仁君
周昌壽君	秉志君	竺可楨君
胡適君	胡庶華君	姜立夫君
翁之龍君	翁文灝君	馬君武君
馬寅初君	孫貴定君	徐誦明君
唐鈺君	郭任遠君	陶孟和君
陳裕光君	曹惠羣君	張伯苓君
梅貽琦君	程天放君	程演生君
馮友蘭君	傅斯年君	傅運森君
鄒魯君	鄭貞文君	鄭振鐸君
劉秉麟君	劉湛恩君	黎照寰君
蔡元培君	蔣夢麟君	歐元懷君
顏任光君	顏福慶君	羅家倫君
	顧頡剛君	

大學叢書

硫酸製造法

上册

李敦化著

商務印書館發行



535603.

民國 38.6.15

序

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

李君敦化爲吾國研究硫酸工業之專家，嘗掌教廣大工專等校，厥後復赴桂辦理梧州硫酸廠，去歲回任本校工學院教授，學識經驗，兩俱宏富。曩著梧州硫酸廠辦理經過報告書，於斯業經營之利弊，多所指陳，極得時賢之贊許。現著硫酸製造法，全書四編，都凡二十餘萬言，圖表二百有餘幅。除擷取既往文獻之英華，而分類實諸篇幅外，更就海內外專門雜誌，而搜羅其關於硫酸工業所發表之最新方法與改良裝置，不足則再益以其個人在教學當中暨經營工廠時所彙集之圖表與紀錄。至敘事之詳確，釋理之明顯，尙爲餘事。此種著述，不惟求諸本國工程學術界，不易多覩，卽方諸海外著述之林，當亦未遑多讓，余固深信是書之刊行，匪

徒有裨於吾國硫酸工業界而已也。

中華民國二十三年十一月鄒魯序於國立中山大學校長室

序

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

民國二十一年六月一日

馬君武序於廣西大學

序

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

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

序

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

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

著者夙以提倡酸鹼工業為職志，早歲負笈異邦，即專致力於酸鹼事業之研究，回國後與二三同志，籌設硫酸工廠於廣州，因格於世變，功敗垂成，其間經過，業見拙著硫酸工廠之設計一文中(見「工學雜誌」第一卷第一期)。其後迭在中大、工專等校任教，講授酸鹼工業，積年累月，稿件之蒐集益夥，知友慮其散失，有勸以彙編付梓，藉便學子之稽閱者，第余意猶未足。蓋其時國內硫酸工業，尙未萌芽，所採材料自不能不偏重

於外邦文獻，其中事例非不足資吾人之借鏡，惟因境地懸殊，情況各異之故，以彼例此，終不免有隔靴搔癢之感，以其淺率敷陳，無裨實際，曷若暫付庋藏，期諸異日！

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

民國二十一年冬 寧江李敦化脫稿於梧州硫酸廠

目次

第一編 原料及二氧化硫氣之製造

第一章	總論	1
第一節	硫酸工業發達史	1
第二節	中國硫酸業現狀	5
第三節	製造方法之類別	7
第二章	原料	8
第一節	通論	8
第二節	硫黃	9
第三節	硫化金屬鐵	18
第四節	硫化雜鐵及鐵煙之利用	33
第五節	淨硫劑 (Spent oxide from gas works)	35
第六節	補助原料	36
第三章	硫黃氧化物及其酸類之性質與試驗	41
第一節	硫酸工業上應用之硫黃氧化物	41
第二節	硫酸之性質	44
第四章	二氧化硫氣之製造	67
第一節	概說	67

第二節	以硫黃爲原料的製法	68
第三節	以硫鐵礦爲原料的製法	80
第四節	以硫鋅礦爲原料的製法	118
第五節	硫化貧鐵及其他含硫原料之焙燒	124
第六節	鐵塵之清除	127
第七節	焚硫爐及焚鐵爐發出氣體的成分	138
第五章	原料爐氣及硫酸等試驗法	149
第一節	硫黃試驗法	149
第二節	硫化鐵礦試驗法	152
第三節	硫化鋅礦試驗法	159
第四節	淨硫劑試驗法	161
第五節	智利硝試驗法	162
第六節	爐氣試驗法	163
第七節	燒鐵試驗法	168
第八節	硫酸試驗法	170

第二編 鉛室硫酸製造法

第一章	總論	181
第一節	名稱之由來	181
第二節	鉛室製酸法的概要	182
第二章	鉛室	187
第一節	概說	187

第二節	鉛室建造用材料	188
第三節	鉛室的基礎工事與骨架	192
第四節	鋅鉛法 (Lead burning)	196
第五節	鉛室構築法	199
第六節	鉛室的形狀	204
第七節	鉛室容積	205
第八節	鉛室容積分配法	208
第九節	鉛室系連絡法 (Connections)	209
第十節	鉛室附屬裝置 (Chamber fittings)	211
第十一節	鉛室之修理與拆毀	214
第三章	解路撒塔 (Gay-Lussac Tower)	216
第一節	氧化氮之收回 (Recovery of nitrogen oxides)	216
第二節	解路撒塔的構造	218
第三節	解路撒塔的容積	221
第四節	解路撒塔之充填	223
第五節	解路撒塔操業法	226
第六節	解路撒塔放出之廢氣 (Exit gas)	228
第四章	古老華塔 (Glover Tower)	231
第一節	含硝硫酸之脫硝 (Denitration of nitrous sulphuric acid)	231
第二節	古老華塔之功用 (Function of Glover tower)	232
第三節	構造用材料及填料 (Materials for construction and	

381	packing)	233
381	第四節 古老華塔的構造	238
381	第五節 古老華塔高度與容積	240
381	第六節 古老華塔操業法	241
108	第五章 酸循環系統(Acid Circulation System)	246
302	第一節 酸槽(Acid tanks)	246
302	第二節 冷卻器 (Acid coolers)	248
902	第三節 送酸機 (Acid elevators)	250
112	第四節 喉管及酸瓣 (Pipe lines and valves)	256
112	第五節 塔酸分配裝置(Acid distributor)	257
812	第六章 鉛室系通風 (Draught in Chamber System)	262
122	第一節 自然的通風 (Natural draught)	262
322	第二節 機械的通風 (Mechanical draught)	264
322	第三節 通風調整器 (Regulator of draught)	266
22	第七章 鉛室系給水(Water Supply in Chamber)	269
122	第一節 水蒸氣供給法	269
322	第二節 水花供給法	270
122	第三節 供給水花的設備	272
222	第四節 鉛室需要之水量	273
122	第五節 供給水花時應注意事項	274

第八章	鉛室給硝法(Nitre Supply in Chamber)	276
第一節	硝石爐給硝法	276
第二節	用硝石溶液法	278
第三節	用硝酸方法	278
第四節	用混酸法	279
第五節	氮氧化法	280
第六節	給硝方法的比較	281
第九章	鉛室法中之各項試驗 (Testing in Chamber Process)	283
第一節	溫度表與高溫計	283
第二節	比重計 (Hgdrometers)	284
第三節	鉛室氣體試驗法(Gas testing)	285
第四節	含氮酸類及其關聯物質之試驗	286
第五節	解路撒塔廢氣(Exit gas)之試驗	292
第六節	通風之測驗 (Dranght measurements)	297
第十第	鉛室操業法 (Operation)	299
第一節	鉛室作業之比較標準	300
第二節	鉛室作業之開始與中止	300
第三節	鉛室系通風之調整	302
第四節	鉛室給水量的加減	304
第五節	給硝數量之調整	306

第六節	鉛室溫度(Temperature of chamber).....	309
第七節	循環酸量及其含硝度.....	311
第八節	鉛室硝石循環量(The equivalent quantity of nitre circulating in chamber System)	311
第九節	鉛室系內氧化氮損失之原因.....	314
第十節	鉛室作業之總述.....	315
第十一章 強力式作業及塔式製酸法		320
第一節	滯隅(Dead corner)的利用.....	320
第二節	循環硝量增加法.....	321
第三節	反應塔及中間塔.....	323
第四節	鉛室作業法的改良.....	325
第五節	鉛室構造的改良.....	327
第六節	塔式製酸法.....	332
第七節	室塔混合法.....	337
第八節	低溫氣體的利用與捕硝裝置之擴大.....	338
第九節	攪拌式製酸裝置.....	339
第十節	時間係數(Time factor)	340
第十二章 鉛室法硫酸生成之理論		342
第一節	初期理論.....	342
第二節	Lunge 氏理論.....	343
第三節	Raschig 理論.....	345

第四節	Mueller 氏新說	347
第五節	鉛室反應之變態	348
第六節	鉛室氣相反應的平衡及 SO_2 變化率	349
第七節	鉛室系熱量平衡的精算	350

第三編 硫酸濃縮法

第一章	總論	355
第一節	製品與製法的分類	355
第二節	硫酸之蒸餾性質	356
第二章	鉛室硫酸精製法 (Purification of Chamber Acid)	360
第一節	鉛室酸中不純物	360
第二節	硫酸之混濁	361
第三節	硫酸中之砷質	362
第四節	鉛室酸中之硒質	363
第五節	砷質清除法	364
第六節	氧化氮除去法	369
第七節	其他精製法	370
第八節	爐氣預先精製法	371
第九節	純硫酸製造法 (Preparation of chemical pure sulphuric acid)	372

第三章	60°Bé. 硫酸製造法	374
第一節	古老華塔蒸餾法	374
第二節	鉛鍋蒸餾法	375
第四章	強硫酸製造法	381
第一節	玻璃蒸餾器 (Glass retort)	381
第二節	白金蒸餾器 (Platinum still)	383
第三節	鑄鐵製蒸餾鍋 (Cast iron still)	385
第四節	階段式蒸餾法 (Cascade system)	386
第五節	Kessler 式濃酸方法	389
第六節	Gaillard 式濃酸方法	394
第七節	Gilchrist 式濃酸方法	397
第八節	硫酸濃縮方法的比較	398
第五章	濃酸工廠酸霧清除法	401
第一節	氣體濾過器 (Gas filter)	401
第二節	Calder-Fox 式高速濾過器	403
第三節	電氣凝酸法 (Electrical condensation)	404
第四節	酸霧收捕方法的舉例	405
第六章	鉛室硫酸工廠之設計	407
第一節	設計時應考慮事項	407
第二節	工廠佈置一般原則	408

第三節 鉛室設計的參考資料..... 409

第四節 鉛室工廠的配置圖例..... 413

第四編 接觸式硫酸製造法

第一章 總論 417

第一節 接觸法未實行以前舊式發烟硫酸製造法..... 418

第二節 接觸式製法發展之經過..... 420

第三節 接觸式製酸方法之概要..... 423

第二章 接觸製酸法理論 426

第一節 接觸氧化的一般原則..... 426

第二節 二氧化硫變化率..... 428

第三節 氧化鐵觸媒..... 431

第四節 鈳觸媒..... 433

第五節 接觸作用與障害..... 434

第三章 混合氣體精製法 (Purification of Sulphur
Dioxide Gas) 437

第一節 概說..... 437

第二節 混合氣體中存在之不純物及其影響..... 438

第三節 氣體精製的程序..... 440

第四節 氣體純度檢查法..... 443

第五節 裝置內氣體運行與動力分配..... 445

第四章	三氧化硫之製造	446
第一節	SO ₂ 之接觸氧化	446
第二節	觸媒擔體 (Base or carrier)	447
第三節	觸媒 (Catalyser)	447
第四節	濃度與溫度之調整	450
第五節	觸媒之復活 (Regeneration)	451
第六節	變化率之計算	452
第五章	三氧化硫之吸收	454
第一節	吸收用硫酸	454
第二節	吸收裝置	455
第三節	吸收操作	457
第六章	各種接觸製酸方法	459
第一節	B. A. S. F. 法	459
第二節	Tentelw Chemischen Fabrik 接觸法	468
第三節	Grillo-Schroeder 法	476
第四節	Mannheim 法	485
第五節	鈳接觸法	496
第六節	其他接觸法	502
第七節	接觸式硫酸之淨製	505
第七章	接觸製酸法現狀及趨勢	507

第一節	接觸法的現況·····	507
第二節	各接觸法的比較·····	508
第三節	接觸法與鉛室法的聯合操業·····	512
第四節	接觸法與鉛室法製造費的比較·····	513
附 錄	·····	515
第一節	世界硫酸產額的統計·····	515
第二節	硫酸之容器及其載運法·····	517
第三節	硫酸用途·····	518
第四節	硫酸工業之副產物·····	520

硫酸工業參考書目

茲將敘述硫酸製造工業之書籍雜誌，擇要開列於次，藉便閱者之參考：

The Raw Materials for the Manufacture of Sulphuric Acid and the Manufacture of Sulphur Dioxide, by Wilfrid Wyld. 4th Edition. 1932.

The Manufacture of Sulphuric Acid (Chamber Process), by Wilfrid Wyld.

The Concentration of Sulphuric Acid, by John Wilfrid Parkes. 1924.

The Manufacture of Sulphuric Acid (Contact Process), by P. D. Miles. 1925.

Sulphuric acid and its Manufacture, by H. A. Auden.

Sulphuric Acid Concentration, by P. Parrish and F. C. Snelling. Vol. I. II.

Sulphuric Acid Reaction Chambers, by P. Parrish. 1925.

Technical Records of Explosives Supply:

No. 3. Sulphuric Acid Concentration, 1915-1916.

No. 5. Sulphuric Acid Contact Process 1915-1918.

The Manufacture of Sulfuric Acid in the United States, 184,

- U. S. Bureau of Mines, 1920. By A. E. Wells and D. E. Fogg.
- American Sulphuric Acid Practice, by Dewolf and F. L. Larison. 1921.
- Sulphuric Acid Handbook, by Sullivan. 1918.
- Manual of Chemical Plant, by S. S. Dyson. 1916.
- Annual Report on Alkali etc. Works, London.
- Handbuch der Schwefelsaeurefabrikation, von, Bruno Waeser, 1930. 3 Bde.
- Handbuch der Schwefelsaeurefabrikation und ihrer Nebenzweige, von Dr. Lunge, 4te. Auflage, 1916. 2 Bde.
- Das Tangential Kammersystem fuer Schwefelsaeurefabrikation, 2te. Auflage, von Dr. Theodor Meyer, 1907.
- Chemische-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, 7te. Auflage von Lunge und Dr. Ernst Berl. 1921.
- Taschenbuch fuer die Anorganische Chemische Grossindustrie von Lunge & Berl, 6te. Auflage, 1921.
- Ullmann Enzyklopaedie der technischen Chemie, Bd. X, 1922. S. 192-280; Bd. IX, 2te Aufl. 1932.
- La Fabrication de l'acide Sulfurique par le procédé de Contact, 1925, H. Braidy.
- La grande Industrie Chimique Minerale, E. Sorel.

- Evolution de la Fabrication de l'acide Sulfurique, De Jusieu.
 Les Procédés Modernes de Fabrication de l'acide Sulfurique
 Chambres de Plomb, 1929, L. Pierron.
 Journal of the Society of Chemical Industry, London, Weekly.
 Chemical Trade Journal, English, Weekly.
 Industrial and Engineering Chemistry, New York, Monthly.
 Chemical and Metallurgical Engineering, New York.
 Zeitschrift fuer Angewandte Chemie, Germany, Semi-weekly.
 Chemiker-zeitung, Germany.
 Chemie et Industrie, France.

化學工業全書	松井元太郎著	第二十冊，二十一冊
化學工業大系	„ „	第 二 冊
硫酸硝酸製造法	丸澤常哉著	工 業 叢 書
日本曹達工業史	庄 司 務 著	曹達晒粉同業會發行
工業化學雜誌	東京工業化學會發行	月 刊
梧州硫酸廠辦理經過報告書	李敦化著	中 山 大 學 發 行
硝酸製造法	李敦化著	中 山 大 學 發 行

硫酸製造法

第一編

原料及二氧化硫氣之製造

第一章 總論

第一節 硫酸工業發達史

硫酸在今日，雖屬最常見的工業藥品之一，但關於其製造方法之起源，則言人人殊。Rodwell 謂硫酸之發明，遠在前代，據稱八世紀時，阿刺伯人 Geber 初由明礬製出一種液體，具有溶解性質，殆即硫酸之類。但細考 Geber 爲人，頗涉怪誕，硫酸以外，尚有許多同時代的發明，胥被誤會歸功於其一人。據 Berthelot and Steinschneider 二氏之說，在西曆 975 年代，阿刺伯文著述中，仍未見有關於硫酸的記載，由斯而談，則前說之是否可信，尙屬疑問。又有謂硫酸，實乃波斯鍊金學者 Abu-Bekr-Alrhasas 氏（死於 940 年）所創製，但亦無明確之證據。其確實載諸史乘，有書可考者，當以十五世紀下半期 Basil Valentine 一人爲之始。氏於其著述 “Revelation of the hidden manipulation,” 中載有綠礬和沙之乾餾法，但在 “Triumphal car of Antimony” 一書內，則又有燃燒硫黃與硝石之方法。忒氏當時尙信前記二法所製成者，爲性質不同之物質。其後 1570 年 Gerhard Donaetus 發表一長篇論文，詳細記述硫

酸諸性質，至 1596 年 Libavius 更證實上舉諸法製成者，皆屬同一性狀之物質，Angelus Sala (1613) 氏亦與 Libavius 抱同一的意見，並謂硫酸可在濕潤瓶中，燃燒硫黃而製之。此法自 Basil 歿後，早既棄置不用，至是因 Angelus 之提倡而復興，嗣後醫藥上需要之硫酸，均用此法製造。1666 年巴黎市民 Nicolas le Fevre and Nicolas Lemery 兄弟，創始加硝方法，至是而硫酸之製造，乃獲得確切不移之根基焉。

自 le Fevre and Lemery 發明加硝法後，不久即有 Cornelius Drebbel 將其方法傳至英倫。1740 年英人 Ward 氏在倫敦附近 Richmond 地方，使用多數大玻璃瓶（容積 66 加侖），製造硫酸。其法於玻璃瓶中預盛少許之水，瓶首突出，與另一陶製小壺相連，壺中載有硫黃與硝石二者之混合物(8:1)，熱其外底，使壺中物質徐緩燃燒，並不時導入新鮮空氣，俾裝置內部之反應，得以完全進行。如此反覆施行，至瓶中酸液，達至所要濃度為止。Ward 氏當時自稱其製品為 Oil of Vitriol made by Bell，俾與從來由綠礬造出者相區別。硫酸在創製初期，概用綠礬(Green vitriol)乾餾法製造，故商場上至今仍沿用 Oil of Vitriol 者，即以此耳。查 Ward 法在當日頗為世人所重視，因自是以後，硫酸市價，突由每英兩 2 先令 6 辨士之高值，而跌至每磅 2 先令之賤價(!)，則其影響不可謂不鉅。在此期內，硫酸製造上最顯著之進步，當以 1746 年 Roebuck 氏創建 6 呎四方之鉛室，以代替 Ward 氏所用之玻璃一事為巨擘。1749 年復與 Garbett 氏，共同建一鉛室工廠於蘇格蘭 Presto-pans 地方，製造硫酸，專供漂練麻布業者之用，是為鉛室製酸法之嚆矢。

其在法國，則有 Holker 氏於 1766 年在 Rouen 地方，創建鉛室。

1774 年 De la Follie 氏，創始送進水汽方法。1793 年 Clement et Desormes 二氏，發明連續的供給水汽及節約硝石法。但英國工廠在 1807 年以前，仍罕有施行連續的操業法者，即水汽之供給，亦遲至 1807-1814 年間，始克實現。德國硫酸工業，以 Cassel 附近 Ringkuhl 地方所建之鉛室為最古。其後 1720 年，復有 Richard 氏在 Dresden 附近 Potschappel，建造鉛室，從事於硫酸之製造。法人 Kestner 氏開始利用鉛室周壁凝集的硫酸，頗為時人所推許，其後卒受英國 Glasgow 地方 Tennant 工廠之招聘焉。

美人 Harrison，出其在歐陸所得的經驗，於 1793 年在 Philadelphia 地方，創立化學工廠（即今日 Du Pont 公司屬下之 Harrison Word 的前身），尤注重於硫酸一物之製造。當時規模甚小，年中產額，不過三百箱而已。1807 年氏復建一巨大鉛室（60' × 18' × 18'），年產額增至三千五百箱，於時硫酸市價，每磅價值 15 cent 云。

自 1794 Leblanc 製鹼法實施以後，硫酸需要量，為之驟增，製酸工廠之規模，遂因而漸次擴張，以硫化金屬礦為原料之計劃，即於此時代，應運而興。法人 Dartigues 於 1793 年，英人 Hill 於 1818 年，先後着手試驗。迨至 1838 年，意大利政府，宣布西西利硫黃專賣後，硫價倍騰，至是而英國各廠，乃實行改用硫化鐵礦為原料，以代替高價之硫黃。法人 Perret 氏於 1836 年，在 里昂建築焚礦爐。1856 年西班牙產礦，初被採用。法人 Maletra 於 1870 年在 Rouen 地方，創築處理粉礦之階段爐。德國於 1840 年，開始使用 Schoznebeck 礦。其後 Oberharz 等處製鍊所，因煙害問題，與鄰近居民間發生爭執，結果各製鍊所，乃不

得已忍痛設法，將硫煙收回利用，以製硫酸。此類利用礦煙以造硫酸之設備，先後在 Okerhuetten (1859) 及 Freiburg 地方實施。1855 年 Hasenclever 氏利用 Rhein 地方 Rhenania 鍊鋅所之硫煙，以造硫酸，是為硫化鋅礦充作製酸原料之先河。十九世紀下半，磷酸肥料及硫酸鋅製造事業，日形發達，大規模的鉛室工廠，隨在建立。Gaylussac 氏鑒於當時製酸方法消耗硝石數量之巨大，因於 1827 年倡議在鉛室後部，加建鉛塔，備收回廢氣中所含氧化氮之用。1842 年 Chauny 地方 St. Gobain 工廠，開始實行 Gaylussac 考案，冀減少一部硝石之用量，繼起者為 Glasgow (1844) Freiburg (1857) 等處之硫酸廠。1859 年英人 John Glover 氏在 Wallsend 工廠，初建其自己考案之鉛塔(即今日稱為 Glover 塔者便是)，以處理由 Gaylussac 塔出來之含硝硫酸。為提高硫酸生成率而設之 Lunge 塔，於 1891 年開始試用於 Lukawetz 廠，至 1903 年既多至 142 基云。

以上所述為鉛室製酸法發達之經過，至接觸製酸法之成功，則為前世紀末葉及本世紀初期之事。灼熱白金，有促進亞硫酸氣氧化之作用，早既於 1817 年，為英人 Davy 氏所認識，而尤以 1876 年 Winkler 之研究為詳盡。惟實地上之製造，因遭遇種種困難，致久久未能實現。1898 年德國馬獅子染料公司技師 Knietzsch 氏研究完成，設立接觸式工廠於 Ludwigshafen 地方，製造發煙硫酸，供給染料工廠之用。同時復有 Mannheim 化學公司，亦着手建設以氧化鐵為觸媒之硫酸工廠，其後繼起請求接觸製酸法專利權者，尚大有人在。

自接觸法成功後，世人目擊其許多優點，因對於墨守成規之鉛室法，

遽抱悲觀，甚者至謂將踵 Leblanc 法之覆轍，而卒歸於自然之淘汰，但徵諸近勢，則殊有未盡然者。迄於今日，新式鉛室工廠，尙隨時隨地而加建，以其出品供工業上特殊目的之用，且方法迭經改良，能率益形增進。舉其著者；厥爲反應塔之採用，塔式製造法之實施，及強力式(Intensive System)與液相式(Liquid phase System)等製酸方法之出現，乃至於濃酸製造裝置之改進，及特種機械礦爐等之發明，胥爲鉛室製酸能力增進之主因。觀下表則知鉛室法硫黃變化率之向上，及其硝酸消費率之減少，均有隨年代而逐漸演進之趨勢，而其經營方法之改良，及製造技術之進步，當亦可於意想中得之矣：

年	代	19世紀初期	1820	19世紀中葉	1880	1890	晚近
硫黃變化率%		36	48	80	86	92	96
硝酸(36°Bé)消費率%		16	12	6	3	1.5	0.6

歐戰時代，爆藥製造上需要酸量，頓形增加，各國硫酸工廠，均從事於極度的擴張，以氮氧化物代替舊式給硝法之方案，即於此時實現。當時德人感於含硫原料之不足，因苦心焦思，發明以石膏爲原料之製酸法。戰後接觸法益形進步，美國方面發表利用鈳質爲觸媒，以代替高價之白金，並經見諸實用而收效。至 Cottrel 電器收塵法之採用，亦爲近代硫酸工業史上特筆可紀的事件，對於酸霧回收及礦塵清除上，裨益不少者也。

第二節 中國硫酸業現狀

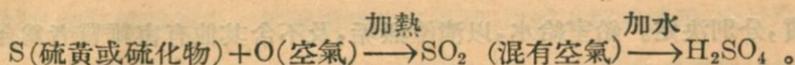
我國硫酸之製造，首推漢陽兵工廠及江蘇藥水廠二處附設之鉛室裝置爲前驅，惟因其設立動機，係專以供給自廠需要爲目的，故設備單

簡，產量亦屬有限，至一般工業上應用之硫酸，則一向俱仰賴於舶來之製品。歐戰以還，各方識者鑒於硫酸需要之迫切，爰有設廠自製之企圖，第格於國內戰亂，致計劃久未實現。民十七桂省政府卒先撥款建設鉛室硫酸工廠於梧州，中間因粵桂戰事，致廠務停頓兩載有奇，至二一年春恢復整理後，即於是秋正式出貨，是開採用本國原料（廣東英德縣產硫鐵礦），本國技術，製酸供給國內市場需要之先河。民二十滬上有商辦開成造酸公司之組織，不久遇一二八事變，遲至廿二年夏間始克完成出貨，繼其後者則有唐山之得利，暨天津之利中等公司。以上均係採用鉛室製酸方法者，至接觸式工廠，現亦有廣東省營硫酸廠及肇縣兵工廠二處，外此復有永利化學公司在浦鎮附近之硫酸銨廠，則正在建設工事進行中。以上9廠合計，年產硫酸約共55000噸，值此農村凋敝，經濟極端衰落之秋，各廠均被捲入不景氣潮流之中，目前僅在半作半輟的狀態下而已。至云原料，則除梧州及利中二廠以外，其餘皆購用舶來硫黃或硫鐵礦，與國人心目中所懸之自給自足的計劃，相距尚遠，為可惜耳。茲將國內硫酸工廠，依其設立先後之次序，表出其概況如次：

廠名	廠址	方法	66°Bé 產量(ton/day)	資本(元)	原料	設立時期	備考
漢陽兵工廠附屬	漢陽	鉛室法			硫黃		公營
江蘇藥水廠附屬	上海	„	7		„		外商
梧州硫酸廠	梧州	„	10	560,000	硫鐵礦	17年	公營
得利公司	唐山	„			硫黃	19年	商辦
開成造酸公司	上海	„	15	650,000	硫鐵礦	20年	„
利中公司	天津	„	3	200,000	„	22年	„
廣東省營硫酸廠	廣州	接觸法	15	950,000	硫黃	22年	公營
肇縣兵工廠附屬	肇縣	„			„	23年	„
永利公司硫酸銨廠	浦口	„	112	(全廠) 10,000,000	„	24年	商辦

第三節 製造方法之類別

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



上式表示之第一段工程，手續上比較簡單，將硫黃或硫化金屬礦（以硫化鐵礦為最普通）投進赤熱爐中，導入適量的空氣，即便繼續燃燒，發出二氧化硫與空氣的混合氣體（6-8% SO_2 ）。至第二段變化，在通常狀況之下，進行頗不容易，必須利用特殊裝置及觸媒（Catalyser），以誘掖促致之，始克實現。因後一段工程使用之觸媒及裝置款式之不同，現今硫酸製法，可大別為鉛室法（Chamber Process）及接觸法（Contact Process）二種：

硫酸製造法分類表

以氣體（氧化氮類）為觸媒者—鉛室法	}	鉛室製法	{ 舊型鉛室製法 改良鉛室製法
		塔式製法—Opl System	
以固體（白金類）為觸媒者—接觸法	}	室塔混合法	
		用白金者—Badische, Tentelew, etc.	
		用氧化鐵者—Mannheim	
		用鈳者—Monsanto Chem. Works	

第二章 原料

第一節 通論

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

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

前述三項主要原料之中，須充分研究者，厥惟硫黃一項而已。此項硫質昔時多用天產硫黃，但自 1838 年西西利硫黃專賣後，各國硫酸工廠，均次第改用比較廉價之硫化金屬礦矣。有等工廠，因地方特殊情形，或設備規模關係，以及製品純度等特別要求，而仍繼續採用硫黃為原料

者，但居較少數耳。

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

硫黃與硫化鐵之採用，究竟孰得孰失，須視地方情形而判定，而未便一口武斷焉。就一般言，硫化鐵中所含之硫黃，其價值常低於遊離硫黃，單就工場經濟着想，自以採用硫化礦為得策。但在製造工程方面着目，則不惟燃燒硫礦，其手續比之焚硫倍覺困難，而且焚礦爐建設費用，亦常較焚硫裝置為鉅大。焚硫爐發生之氣體，比較上稍為純淨，對於除塵除砷之手續與設備，均不若焚礦時之繁難。以上所述，俱為選擇原料時應行考慮之條件。同是硫鐵礦石之中，亦有單純硫化鐵與含銅硫化鐵等之區別。前者燒剩礦灰，在鍊鐵事業未甚發達之國家，每苦於廢棄無地。後者所餘之鑛渣，因可用為鍊銅原料，比較上容易售出。礦石之物理性狀，含硫度之高低，以及雜質之多少，均應於採用前研究清楚，因此等條件，對於製品純度，及製造手續上皆頗有關係之故。又製造方法之不同，亦為擇別原料時必需注意之事項。鉛室法使用之含硫原料，其選擇範圍較廣，條件亦不若接觸法所限制之嚴格。歐戰後美國產硫過剩，新設接觸式工廠，多採用自國出產之廉價硫黃，但此為美國特有之地方情勢，自非其他硫黃缺乏之國家，所能引以為例者也。

第二節 硫黃

1. 所在

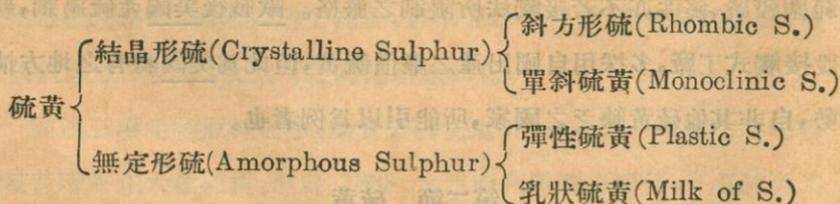
硫黃在自然界常為遊離狀態而產出，且容易自其化合物中製取，故發現甚早。古代中國希臘羅馬諸國，用作醫藥、漂練及燻煙等材料。中古時代鍊金學者，至視為燃燒現象上必不可缺之要素，故硫黃自昔即有Brimstone（火石）之別稱焉。自十二世紀黑色火藥發見後，硫黃用途，乃因之而頓增。往時出硫最多者，厥惟意大利西西利島，但自1905年美國實行Frash法採硫後，Louisiana州之產量日增，卒至凌駕意大利產額而上之。

近時南歐一帶之葡萄園，常燻硫煙以殺菌，僅法蘭西一國，亦年需九萬噸之多。此外在紙漿(Pulp)，硫酸、二硫化碳、氯化硫、樹膠、火藥、煙火、銀朱、殺蟲劑、硫化染料、毒氣等製造上，其用途尙指不勝屈也。

2. 性質

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

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



據經驗所得，硫黃在自然界產出或自二硫化碳溶液中析出（即在常溫時結晶）者，概屬斜方形（第1圖），其在高溫度結晶者，則屬單斜形



第 1 圖

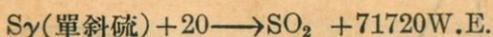
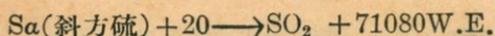


第 2 圖

(第 2 圖)。比重前者 2.06, 後者 1.96。融點前者 112.8°C 。後者 119.25°C 。二種形態生成之溫度, 有一定的界限, 即在 90.5°C 以下生成者, 為斜方形, 逾此點者則為單斜形, 若是之溫度, 稱為轉移點(Transition point)。在轉移點時能以兩種形態而共同存在, 逾此或上或下, 即漸次轉變為單一品形, 形態之轉變, 常需許多時日, 始克完成。彈性硫黃, 可使沸騰硫液, 注入冷水, 急劇冷凍而得之, 褐色彈性的塊狀, 不溶於二硫化碳, 在常溫中放置久之即漸次變為斜方硫。乳狀硫黃因其粒子微小, 易受化學作用, 故醫藥上頗多使用。初製成的硫黃華, 其中有三分之一, 係乳白色無定形物, 不溶於二硫化碳。又以酸處理某種含硫物, 則析出微細硫末, 浮懸液中作乳濁狀, 故有乳狀硫黃之稱。

硫黃因有數種同素體, 故受熱則呈種種奇異現象。在 -80°C 時為無色物體, 溫度漸昇, 漸顯黃色, 至 115°C 乃開始熔融而為黃色流動液。更熱即變為黏稠狀 (Viscous) 褐色液, 至 230°C 時, 其黏度最高, 雖傾倒之, 亦不流出, 由此更熱, 則黏度漸減, 而變為黑褐色, 迨 450°C 即開始沸騰而化為橙黃色蒸氣。熱至 500°C , 則帶赤色, 溫度愈高, 其色愈褪。若由此使之逐漸冷卻, 則其變化情形與前此所述者, 適形一相反的程序。

各種硫黃之燃燒熱, 據 Thomsen 氏之實測, 如下列二式所示:

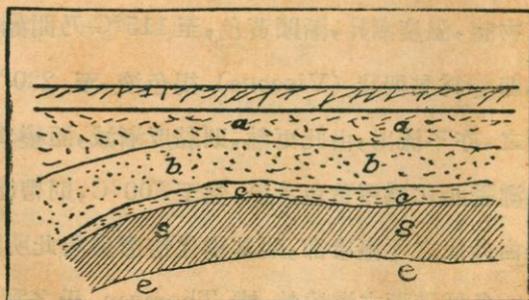


3. 產地

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

西西利(Sicily)島硫黃產區，以 Catania，Trapani 及 Caltanissetta 三地為最著。東西闊 160-770 Km 南北長 85-90 Km，礦層深度，由 3m 以至 30m。上礦含硫約 30-40%，間亦有多至 70-90% 者，中礦 25-30%，下礦 8-10%，平均含硫則在 20-22% 左右。與石膏黏土及泥煤等，一同產出。該地硫黃，係由火山作用生成，其本體之硫化鐵，因受高熱，遂析出一部分硫黃蒸氣，遇冷乃凝成固體而存在。剩餘之硫化鐵，受雨水的作用，次第變成硫酸鐵及硫化氫氣，後者再被氧化，而成為二氧化硫及硫黃。

在美國 Texas 及 Louisiana 州西南部石油出產地，蘊藏巨量之硫黃。其生成原因與西西利島迥殊，在地質



第 3 圖

學上稱之爲 Dome 生成，時代屬第三紀 (Miozän)。離地面 150-240m 之深度，有厚 30-40m 之礦層，上層爲 25-60m 厚之硬質巖，硫黃含量平均爲 65-80%。第 3 圖爲美人 Baldani 氏 Louisiana 州硫黃產區地層斷面圖，圖中 a 爲黏土，b 爲浮沙，c 爲砂巖，S 爲硫黃，e 爲石膏。在墨西哥灣沿岸之 Lake Charles 地方，硫黃常與石膏石油等伴產，通例硫黃之下部爲石膏及石灰石，其上順次爲石灰石(厚10m)、砂(10-50m)及黏土等。

日本硫黃成因多屬火山的，就中尤以北海道一處爲著名，含硫量以 30-40% 左右者爲普通，但亦有多至 90% 者。

硫化金屬中以黃鐵礦(即硫化鐵礦 FeS_2) 黃銅礦 (FeCuS_2) 方鉛礦 (PbS) 及閃鋅礦 (ZnS) 等爲較著。

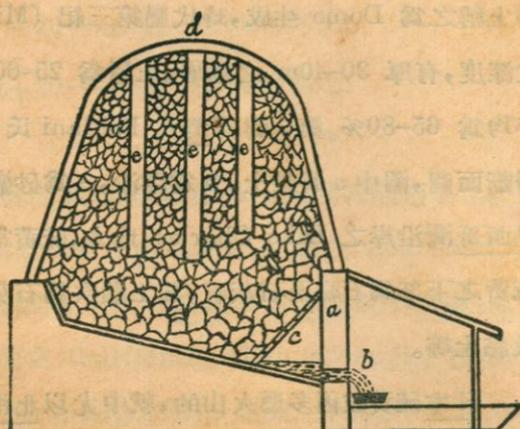
天產硫酸鹽較重要者，有石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、重晶石 (BaSO_4)、天青石 (SrSO_4)、胆礬 (CuSO_4)、明礬礦 [$\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$]、芒硝 (Na_2SO_4) 及硫酸鎂 (MgSO_4) 等。

硫黃通常自硫化礦石採製外，亦可自硫酸鋇或路布蘭製鹼法剩下之殘渣 (Soda waste) 製取之。歐戰中德人將石膏還元爲硫化物，然後由此以採取硫黃。

4. 硫黃之提煉

(a) 西西利島採硫法，係利用一部分硫黃之燃燒熱，使大部分硫黃熔融，與土砂等分離而出者也。其法初甚簡單，1850 年使用小規模之 Calcarelli 時代，收成率僅及 33% 左右，自改用大規模之 Calcarone 後，收率較前大有增進。右圖爲 Calcarone 式採硫爐之縱剖面，圖中 a 爲前

壁，b 爲流出口，c 爲格板，d 爲上面被覆，e 爲空隙。爐徑約 10m，深約 2.5m，礦石堆積至 5m 之高，外面以泥土等爲被覆，中間留下數道空隙 e，以爲點火之用。礦石着火後，因一部硫磺燃燒生成熱，大部分



第 4 圖

硫黃，乃漸次熔融，由 b 口流出（日約 2-3 回），在木型或鐵模中，凝成 50-60 Kg 之整塊。爐之容量 200m³ 者，採硫工作，約繼續一月之久，方能竣事，700m³ 者，則需三閱月云。原料含硫 25% 者，收率在 60-65% 左右。操業中發出之二氧化硫氣，頗有害於植物，故法律規定 8-12 月爲 Calcarone 作業期。1880 年採用 Gill Kiln 以後，收率驟增至 75% 之多，此爐以 4-6 個爲一團，有共通的煙通，每個可容 5-30m³ 之礦石。由第一爐出來之熱氣，順次經過煙通及第二三等爐後，卒由共通煙通放散之。迨第一爐採硫作用終結時，第二爐既被熱至適當熱度，堪以立即點火。如此輪流替換，利用餘熱，以繼續操作，結果時間縮短（每爐工作，僅需四日之久）而收成反高，且工作中硫煙較少，對於農作物無礙，可以終年作業。

本來採製硫黃，欲圖收率的增進，宜用木材或煤炭等燃料，自外部加熱，使礦中硫黃，盡量融出。但在西西利島，因缺乏燃料之故，寧犧牲

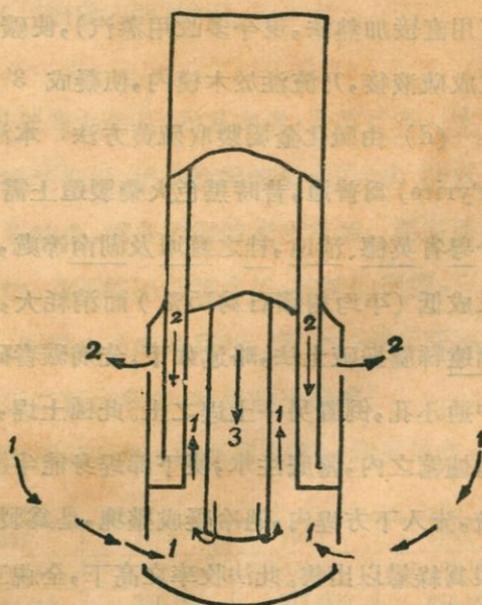
一部分硫黃，充燃燒發熱之用，而不願由別處購取高價燃料，以增加採硫成本，非無故也。茲將當地各種採硫法產量的百分率表示於次，俾明其趨向焉：

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

(b)美國 Louisiana 及 Texas 二州的硫黃藏量甚鉅，其數量尚未確實知悉。因埋在地下 450 呎以下之深處，其上又為沙石硬質岩所在，故不能用普通方法採取。1903 年 Frash 氏發明用熱水溶化，以抽取地中硫質之法，即今世人稱

為 Frash Process 者便是。

其法先就礦區地面，開鑿深井（徑 10''—12''），達及礦床，乃將三重同心鐵管（第 5 圖）插進。嗣以 17 氣壓之壓力，迫送 170°C 之過熱水（Superheated water），由二外管（其一為 8'' 徑，他為 6'' 徑）噴入硫礦層中，使其中硫質熔融（硫黃融點 115°C）。再由最內



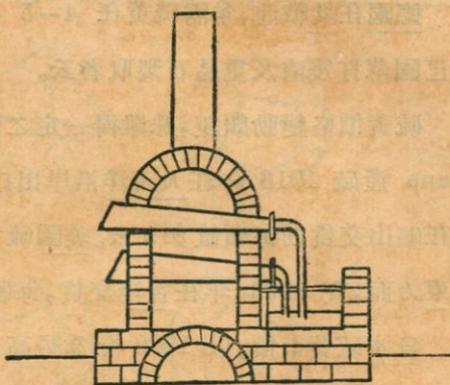
第 5 圖

小管(徑 1") 壓送 27.2 氣壓之熱氣,使熔集於管底之硫液,經由第三內管(徑 3") 湧出地面,注入木模(45.5m×75.8m×19.7m)中,凝固而成 25mm 厚之硫餅。此法之主眼,在於熱水熱氣之巧妙的調整,俾採硫作業,能以無間斷的繼續演進。就地出產之石油,為供給廉價動力的源泉,實為 Frash 法成功的一大關鍵。此法採得之硫黃,其純度頗高,平均為 99.5%,間亦有高至 99.9% 者,其中並無砷硒等有害物質之存在,故為一般工業界所樂用(圖中 1 融硫,2 熱水,3 熱氣)。

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

(d) 由硫化金屬製取硫黃方法: 本法所用之原料以天產硫化鐵礦(Pyrite) 為普通,昔時黑色火藥製造上需要之硫黃,多由此法供給。現今粵省英德、清遠、桂之羅城及湖南等處,間仍有沿用此種舊法者,但因收成低(平均對礦石為 15%) 而消耗大,終不敵外來硫黃之競爭。茲將清遠縣開採硫土法,略述如下。先將礦舂碎,裝進多數土埕內,以泥封口,中通小孔,倒置另一土埕之上。此種土埕,通例分列縱橫七行,排置於土造爐窰之內,窰底注水,使下部埕身能半浸為度。火由上方焚起,熔融之硫,流入下方埕內,遇冷凝成整塊,是為製品。剩存於埕內之殘渣,并可製為綠礬以出售。此法收率之高下,全視工作時火度調整得法與否以為斷,普通每百斤礦石可得粗硫十五斤左右云。

第 6 圖爲比較進步之採硫裝置，在磚造爐內安設多數圓錐形鐵管，左端一口，具備掩蓋，可隨時啓閉，爲裝進礦石及取卸礦渣之用。鐵管右端，通聯於水槽中，其上面亦以蓋掩閉。工作時先在爐底起火，待鐵管



第 6 圖

被熱至相當程度，乃自左端裝入一定量的礦石，既畢隨將掩蓋栓至密實。嗣徐徐增加火力，俾礦中硫黃，漸次融出，經由右口，流入槽中，凝成硫塊。收成量視礦石含硫之高低而不同，平均約在 15—19%（對礦石而言）云。

5. 硫黃產額

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

茲將 1921 年以降，主要國產硫數量（以噸爲單位），表列於次，以供查考：

	1921	1931	1932	1933	1934
美國	1,879,000	1,376,000	1,108,000	1,406,000	1,421,000
意大利	280,000	354,000	350,000	377,000	346,000
日本	36,600	—	77,000	108,000	128,000

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

硫黃價格變動頗鉅，殊難得一定之數值，尤以歐戰前後為甚。Louisiana 產硫 1916 年在大西洋沿岸出口貨價為每噸（二千磅）\$22 元，若在礦山交貨則每噸值 \$19 云。美國硫黃近因產額過剩，乃擴其市場於遠東方面，查 1933 年在香港交貨，每噸（2240 磅）值 \$37 云。

日本硫黃市價，以 1920 年為最高，平均每噸值 83.84 圓，以後逐漸降落，近年均在日金 60 圓前後云。

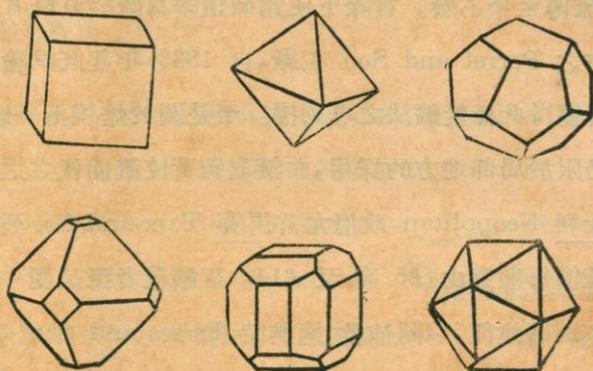
第三節 硫化金屬礦

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

1. 硫化鐵礦（附硫化銅礦）

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

(a) 黃鐵礦 (Pyrite) 通稱硫鐵礦，常與他種硫化金屬礦，一同存在。結晶屬等軸晶系 (Regular System)，其形狀有立方體 (Cube)，八面體 (Octahedron) 及十二面體 (Pentagonal dodecahedron) 之不同。通常多由上述基體，作成種種複雜之晶形 (Combination) 如第 7 圖之所示，



第 7 圖

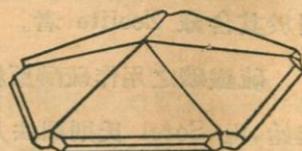
間亦有爲不規則的塊狀者。色澤黃中帶白，條痕黑褐，粉末作綠黑色，破口爲介殼狀，或作不規則形。硬度 6-6.5，比重 4.83-5.2。純粹者分子式 FeS_2 ，含鐵 46.67%，硫 53.33%，但通常因夾雜他種硫化礦石及石英等，故硫黃含量大抵均在 50% 以下。不純物中之常見者爲銅，砷，硒，銻，鉛，鋅等金屬，及石灰石等岩石。

硫鐵礦之由火山成因素，通例爲黃色八面體的結晶，不含水分，在空氣中頗形安定。其爲水成岩者，則含水及黏土，灰色立方體的結晶，容易變爲硫酸鐵。含水分者，在焙爐中每發巨響而爆裂，此項性質，亦有歸因於其含藏 Zeolite 者。

硫鐵礦之用作硫酸原料，係以 1818 年英人 Hill 氏獲得專利權爲起始，但 Sorel 氏則謂法人 D'artigues 氏早既於 1793 年開始試焚硫鐵礦云。其後 Clement-Desormes 氏亦曾試用硫鐵礦爲製酸原料，但仍須混和煤炭，始能燃着，故結果卒歸失敗，當時係依普通方法，由下方起燃，致未成功。1830 年 Cornwall 工廠之工人，偶然發明自上方焚起

之法，此法流傳至今不廢。實際上使用硫鐵礦為硫酸原料者，當首推 Chessy 地方之 Perret and Son 工廠，自 1833 年起既試驗成功，1835 年更確實獲得此種焚礦法之專利權。至是關於焙燒上一切困難，始告解決，惟仍限於局部地方的採用，而無取硫黃位置而代之之意。但自 1838 年意大利 Neopolitan 政府允許馬賽 Taix and Co. 公司以專賣硫黃權後，硫價每噸突由 £5 高至 £14，製酸業者至是受一重大之打擊，乃不得不別闢途徑，以圖補救。適其時 Perret and Son 工廠，試用硫鐵礦成功，乃羣相倣效。故自專賣法頒布後，未及一年，僅在英國，既有十五件關於焚礦法專利權之請求，以此足徵當日世人對於硫礦採用之熱心。1839 年倫敦 Thomas Farmer 氏率先大規模的焚燒硫鐵礦。意大利硫黃專賣法令，旋被英國政府反對而廢止，雖有些工廠因鑒於硫價降落，而恢復採用硫黃者，然非硫不能製酸之觀念，至是業既打破，一方硫礦業者復竭力減低賣價，謀與西西利硫黃相頡頏。其後各國硫酸工廠採用硫鐵礦者漸多，1850 年 Lacashire 工廠既無復使用硫黃者，1856 年西班牙含銅硫鐵礦出現於市場，各方競相採用，卒致成今日之盛況。

(b) 白鐵礦(Marcasite) 成分與黃鐵礦相同，分子式亦係 FeS_2 ，惟結晶形狀屬斜方晶系 (Rhombic System)，且常作雙晶複形 (第 8 圖)，為纖維狀或球狀等而



第 8 圖

產出。比重 4.65-4.88，硬度 6-6.5，色澤較白，由灰轉黃而綠。常與煤及瀝板岩(Bituminous Slate)等伴產，容易風化，而變成硫酸鐵。

據 Plummer 氏⁽¹⁾ 研究黃鐵礦及白鐵礦，對於氯化鉍的性質，因闡明其構造式應為 $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array}$ 。

白鐵礦熱至 450°C ，即變為黃鐵礦，同時發熱甚劇，但此項變化，並非可逆的，因黃鐵礦不無直接變為白鐵礦故也。

(c) 磁硫鐵礦(Pyrrotite) 六角扁柱狀結晶(第 9 圖)，屬六方晶系(Hexagonal System)，但通常為球狀或塊狀，而帶層次



第 9 圖

者居多。質比黃鐵礦為軟，且易變色，通常作淡赤或古銅色，硬度 3.5-4.5，比重 4.3-4.7。具磁性，以此易與他種礦石相區別。

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

美國東部為磁硫鐵礦之主要產地，Maine 州之 Piscataquis County 產者含硫 26-35%，磷與砷均在 0.01% 以下，在紐約市價，每單位硫黃值 13.5 Cents 云。

Pulaski 工廠採用者係 Monaret 之 Gassom 礦山所出產，含硫在 30% 左右。又 Tennessee 洲 Ducktown 產者，含硫 25-30%，為當地鍊銅廠所採用，鎔礦爐發出氣體，含 8-9% SO_2 及 6-7% CO_2 云。

磁硫鐵礦因無遊離硫黃，故不能在塊鑛爐中焙燒，即在機械粉鑛爐

(1) Plummer, J, Amer. chem. Soc., 1911, p. 1847.

中，亦有不易操業之弊。起火較難，且焙燒中時虞熄滅，故爐內壁須厚敷保溫劑，以免溫度下降。鑛層須猛烈攪動，剩餘硫黃，鮮有在 4% 以下者云。

1918 年 Virginia Carolina Chemical Co. 在 Fogg 氏指導之下，利用 Hoffmann 式機械爐以處理磁硫鐵鑛。先碎成 30mesh 粉末，并混加 10% 硫黃於其中，以利焙燒。試用結果，若爐壁保溫設備完全時，則雖用普通形狀之鑛爐，作業上亦無多大困難云(2)。

磁硫鐵鑛常含鎳分，有時且多至 5—6%。據美國鑛產資源局 (Mineral Resources of United States) 報告，一般硫酸業者，均有忌用磁硫鐵鑛為原料之傾向，但 Mc Dougal 氏則謂粉碎之磁硫鐵鑛，甚合於製酸之用，無論如何，就單位硫黃計算，其市價常較硫鐵鑛為低廉云。

(d) 黃銅鑛 (Chalcoperite) 通稱硫銅鑛 (Copper-pyrite)，常伴黃鐵鑛產出。純粹者組成為 $CuFeS_2$ ，結晶屬正方晶系 (Tetragonal System) 但多作微小晶形。色與黃銅相似，以此可與黃鐵鑛相區別。硬度 3.5—4.0，比重 4.1—4.3。通常黃鐵鑛中之銅分，即係雜有此鑛之故。黃鐵鑛之含硫量，雖因黃銅鑛之混在，而略有減損，但燒剩殘渣中含有銅質，可資利用，故價值遠勝於純粹之硫鐵鑛。黃鐵鑛含銅在 4% 前後者，最為硫酸業者所賞用。

(e) 含煤硫鐵鑛 (Coal-Pyrite or Coal-Brasses) 煤炭中揀出之硫鐵鑛，成分高者可用為製酸原料。美國煤坑出產之硫鐵鑛，含硫約 25% 左右，放置數月，待其自然風化，乃打碎除淨煤屑，以其整塊者供

(2) Wells and Fogg; The Manufacture of Sulphuric Acid, pp. 49-51.

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

又據 Thiele 氏報告，Fairmont Chemical Co. 即採用含煤 15—20% 之 Coal-pyrites 為製酸原料云。

(f) 硫鐵礦之產地 世界硫鐵礦產地以西班牙葡萄牙二國為最著，礦中含銅，尤以燃燒性質佳良，著稱於世。昔時羅馬人曾開採其富於銅分之礦石，供鍊銅之用，其後中斷，自 1855 年起，再恢復採掘，用為硫酸原料。礦區與 Serra 山平行，由 Seville 西境，越葡國直達大西洋岸。當地礦苗，有闊 40—60Km 及長 300—400Km 者，礦量豐富，誠有無盡藏之感。現仍用露天採掘法，礦石多由 Huelva, Pomaran 等港口輸出，雖築有鐵路，但多數仍恃驛馬馱負。大部分礦山，均歸英法人掌握，就中以 Riotinto, Tharriis, Huelva, Buitron 公司等為尤著。葡國 Sam Domingo 地方產出者，稱為 Massons ore，以礦質優良，見稱於世。西葡二國產礦有塊粉二種之別，通常含有硫黃 46—50%，銅 3—4%。燒剩礦

滓，可用爲鍊銅製鐵等原料，故爲世人所樂用，其範圍不僅限於歐陸一隅，輸出於南北美者，亦匪少量云。

北歐之瑞典挪威二國，亦蘊藏鉅量之硫鐵礦。瑞典 Fahlun 產礦，性狀頗佳，但因交通不便，尙少輸出於英德等國。近時在 Stockware 地方，發見二千五百萬噸之礦量，含硫在 40% 左右。挪威產礦，質較堅硬，無砷含銅，易於燃燒。因運輸上關係，在歐銷場常受西班牙礦之壓迫，其發展似仍有待也。

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

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

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

英蘭本島，無重要產區。愛爾蘭 Wicklow 礦，在 1862 年前，爲供給同國工廠之主要產地，含硫不過 30-35% 左右，Ovaco 產者較富於硫分，就一般言，愛爾蘭礦，質太堅硬，非在較深礦層，及在較高溫度，不易焙燒，是其缺點。雖含少量之銅，但無提鍊的價值。Wales 產礦，含有少量之砷，硫黃亦不過 30% 前後云。

法國 Rhone, Chessy 及 Saint Bel 地方產者，爲黃色結晶，質頗脆，含硫 46-48%，岩石 10-12%（黏土，沙及重晶石）。南部 Gard 州及 Ardeche 產者，含硫 45-50%，砷 0.3%，并有黏土質。法國產鐵，一般多含氟化鈣，在製造當中，頗有害於裝置中之玻璃器具。

意大利硫鐵礦，產量不多，礦區以 Bergarno (40% S)，Val d' Aosta, Brosso (50% S) 爲著。西西利島產者，質分較佳。

俄國以中南方及 Caucasus 地方爲主要產地，尤以 Ural 一處爲富豐。含硫 30%，混有煤質，不能用作接觸法原料。Ural 產礦具爆發性，發生礦塵頗劇。

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

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

日本硫鐵礦產區⁽³⁾，散佈於四國伊豫地方，該處共有十五礦山，除別子銅山（月產 180 噸）外，每月約產七千噸。其次爲阿波國地方，礦山四五處，月出三千五百噸。此外紀伊三千五百噸，遠江四千七百五十噸，以上均爲含銅硫化鐵礦。甲斐之寶 700 噸，羽後花崗，美作柵原各 1750 噸，則爲不含銅之硫化鐵。總計全國產額年約六十萬噸，其中塊礦多於粉礦約一倍。含銅者平均含硫 44%，銅分 3.5%，其不含銅者，則硫分在 47% 左右云。

(3) 庄司務：日本曹達工業史，1931. pp. 93-101.

中國硫鐵礦區，分佈甚廣，惜未經確實調查，無從知其數量。山西之太原，曲陽，河南之新安，匡口，河北之宣化，遼寧之本溪湖，浙江之遂昌，廣東之英德，清遠⁽⁴⁾，廣西之羅城，皆為有名產地，就中英德產者為黃色之整塊，清遠產者多屬灰色之粉礦，平均含硫均在48%以上。該處產礦曾經梧州硫酸廠採用，認為性質優良，含硫豐富，適合於製造硫酸。惟清遠粉礦具爆拆性，焙燒時易生礦塵，為美中不足耳。

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

	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921
<u>西班牙</u>	2,325,228	3,089,050	—	—	—	1,509,426	—
<u>葡萄牙</u>	369,320	410,290	500,782	482,060	372,474	321,589	448,600
<u>意大利</u>	—	—	803,700	—	381,400	436,300	—
<u>德意志</u>	—	—	—	—	118,703	132,441	—
<u>法蘭西</u>	10,535	10,481	8,515	—	7,336	6,659	3,945
<u>英吉利</u>	—	—	—	—	—	—	—
<u>挪威</u>	{ 含銅513,335	295,354	332,240	312,930	—	—	—
	{ 無銅462,400	257,300	269,350	275,850	267,750	—	—
<u>瑞典</u>	76,324	97,850	142,660	141,180	108,770	107,326	—
<u>美利堅</u>	394,124	423,662	462,662	464,494	420,647	310,777	151,118
<u>加拿大</u>	269,910	309,411	413,698	416,649	177,987	174,740	—
<u>日本</u> ⁽⁵⁾	67,516	91,040	121,398	105,783	127,030	138,441	95,011

(h) 硫化鐵礦之成分⁽⁶⁾ 茲將各國產礦，代表成分，表示如下：

(4) 拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書。

(5) 庄司務：日本曹達工業史，p. 100.

(6) 松井元太郎：硫酸製造法，pp. 24-32.

國別	礦名	硫黃	鐵	銅	鋅	鉛	砷	巖石	其他
西班牙	Riotinto	49.00	43.55	3.20	0.35	0.93	0.47	3.45	—
	Tharris	49.50	44.00	0.70	0.25	0.32	0.20	—	—
葡萄牙	Pomaron	48.50	42.50	0.52	—	—	—	—	—
	Sam Domingo	49.00	44.00	3.25	○	○	0.38	0.22	—
挪威	Flodal	47.00	42.00	2.50	0.60	微少	微少	—	—
瑞典	Iahlun	41.42	39.00	0.32	4.00	0.012	1.19	10.00	—
德國	Meggen	40.50	42.00	—	7.50	0.30	0.07	6.00	Mn, Ni, Co,
	Schwelm	40.47	—	—	0.50	0.3-0.5	—	—	—
法國	Saint Bel	49.00	43.00	微少	微少	0.08	0.02	—	—
	Chessy	47.34	41.72	0.05	—	—	0.02	10.79	—
美國	Virginia	49.59	43.50	0.50	—	—	—	6.40	—
	New Hampshire	46.00	40.00	3.75	—	4.00	微少	6.25	—
英國	hland	30-35	38	2.0	—	—	—	20.0	—
日本	柵原	40.3-51.2	42.00	0-1.22	—	—	0.4	2.0	—
	飯盛	37.6-49.3	35.00	1.8-4.1	—	—	0.3	4.5	—
中國	清遠 ⁽⁷⁾	49.46	45.93	—	—	—	—	—	—
	英德 ⁽⁸⁾	48.23	—	—	—	—	—	—	—

(i) 塊礦及粉礦(Lamp ore and Fines)硫鐵礦之開採,通常係用炸藥爆破法,探出礦塊往往過於巨大,不利焙燒,運抵工廠後,宜先以人工或機器,打碎至如雞卵大之顆粒,以便焚燒。當打碎時,除塊粒外,常生成多少粉末,是謂粉礦(Fines or Powdered ore)。此種粉礦,因其焙燒手續,與塊礦不同,故宜預先篩淨,以便分別處理。照英國工廠習慣,

(7) 拙著, 硫酸工廠之設計, 工學雜誌第一卷第一期。

(8) 拙著, 梧州硫酸廠辦理經過報告書。

全部礦石，以能通過 75mm 篩孔者為合用。取此再以 6-12mm 篩分別之，其大塊不能通過者，稱為塊礦，其能通過篩孔之小者，稱為粉礦。以上所謂粉礦，乃係打碎大塊時附帶生成者，但有種硫鐵礦，因受風化作用，天然變成粉末，與黏土沙泥等，混雜而存在。此種天然生就之粉礦，宜利用其較大之比重，以水淘淨其夾雜之泥沙，俾便集取其礦質。如斯集得之粉礦，因合水分及雜質較多之故，硫黃含量不免稍形減低，而且燃燒時容易發生礦塵，故採購時宜特別注意之。

(j) 硫鐵礦中之不純物就中除銅以外，皆無益而有害，因不但鐵石之含硫量，將為是而降低，且汞，氟，氯等化合物，常有為害於製酸器具及觸媒之虞。鋅鉛等之混在，亦於鐵石之焙燒有礙。砷、硒、銻等每混進硫酸中，致令工作困難或製品污濁。砷與硒之含量，宜在 2% 以下，逾此者不宜用為接觸法原料。在供給肥料用硫酸工廠，對於鐵中不純物，並不為多大之注意，惟食品製造或化學分析上需要之硫酸，則不可含有砷分。硒之一部，隨爐氣逃入鉛室，一部仍留存於燒礦中，爐熱愈高，則殘留量愈少，通例硒之存在，以含銅鐵石居多。瑞典之 Fahlun 產鐵，每噸約有 89.5-90.1g 硒質。含有 Zeolite 者，焙燒時羣起爆裂，常致惹起多大之礦塵，煤分每混入製品中，而令其不潔，又往往生成 CO_2 ，致有害於觸媒。依上所述，可見不純物之存在，殊有損於鐵之價值，製造家應充分子以考慮焉。

硫鐵礦採出後，若任令曝露於天日之下，因受空氣陽光之作用，漸次變化，生成水溶性之硫酸鐵，其中銅分亦變為硫酸銅而流出。如是則不獨貴重之銅硫二成分，同遭損失，而且含有硫酸鹽類之鐵石，當焙燒

時因爐中高熱作用，常分解而生三氧化硫，與二氧化硫一同進入鉛室，致有侵蝕鉛料，而令其壽命減短之虞。為預防此等弊害起見，採出鑛石，宜妥為保藏，勿使長久為雨露風日所凌燂可也。

(k) 硫鐵礦選用的標準 硫鐵鑛價值，通常係按其中所含有效硫黃(Available Sulphur)之多寡而判斷，此處所謂有效硫黃，乃指由全硫分減去燒鑛中剩餘硫分所得餘值之謂耳。就製酸經濟上着想，用貧鑛不如用富鑛之得策，因(1)鑛石之打碎及運輸費(就單位硫黃比較)，與鑛爐之建築修理費，貧鑛較富鑛負擔為大，(2)硫黃利用率(假定燒鑛中剩餘同一之硫量)，富鑛較貧鑛為高，(3)貧鑛之焙燒，較富鑛為困難(4)貧鑛之含銅率，較富鑛為低。有此種種原因，故一般工廠，寧願出較高之價格，以購入含銅易燃之富鑛，而不欲以賤價買貧鑛也。

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

關於貧富鑛採用之孰得孰失，尚未有一致的意見。Keppeler⁽⁹⁾氏以同式鑛爐，處理西班牙產(48.8% S)及挪威產(43.28% S)粉鑛，結果在同一鉛室中，前者日出酸 28 噸，而後者僅不過 21.2 噸云。但 Nemes⁽¹⁰⁾氏謂近代新式爐，實以採用貧鑛為合理云。Ullmann⁽¹¹⁾氏亦謂挪威產

(9) Keppeler; Chem. Ztg., 1913, p. 1219.

(10) Nemes; Chem. Ztg., 1914, p. 2.

(11) Ullmann; Chem. Ztg., 1914, p. 597.

鑛，能與西班牙鑛發揮同等之效力，前者因不含砷質及鑛塵較少之故，反比後者為有利云。

製酸原料用之硫鐵鑛，通常以含硫 42% 以上者為合格，歐戰中因原料缺乏之故，嘗有採用 30% 左右之鑛石者，但此係一時的特殊現象。在設計完全之鑛爐及雇用熟練工人為司爐時，則富鑛燒滓中剩餘之硫分，可低至 0.5% 以下。著者⁽¹²⁾使用含硫 48% 之英德塊鑛，平均剩餘硫分為 1.3%，但一般則以 2% 前後為普通。原料若含銅、鋅、鉛、鈣等不純物時，則一部分硫黃，在燒鑛中變作硫酸鹽而固定，致歸損失。Falding 氏計算鑛中不純物之存在，對於硫黃含量之影響，結果乃如次表：

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

因鑛中不純物之存在，而固定於燒滓中之硫量，大體上可依Falding表算出之，但仍須視原鑛的物理性質，及焙燒操作之如何以為定。就一般言，則構造緻密之鑛石，殘渣含硫量，常較粗鬆之鑛石為多也。

(1) 硫鐵鑛價格計算法 商場上計算硫鐵鑛價格，不出下列二法。其一先就每單位硫黃議定價格，然後以分析所得之百分率乘之，即得一噸鑛石之價格。其二係以含硫若干之鑛石為標準，先由買賣雙方議定一價格，遇硫黃含量與此有出入時，然後按照比例，以增減其貨價可也。例如規定含硫 48% 之鑛石，每噸價值 24 元，則每單位硫黃所值為 5 角。如是則鑛中硫黃，每差 1%，每噸價值，即應相差 5 角也。

(12)拙著，梧州硫酸廠辦理經過報告書。

硫鐵礦戰前在英國市價，每單位硫黃僅值 3d，戰後竟高至 6d，在美國大西洋口岸，西班牙礦每單位硫黃值 10C 左右，較英國市價為更低，此因與該國硫黃發生競銷之故。日本硫鐵礦每噸(45% S)戰前值 Y5，戰後 1925 年高至 Y18 云。清遠粉礦在縣城附近飛水口交貨，每噸值毫洋 18 元，英德大礦在坑口咀交貨，值毫洋 24 元，因交通不便，故成本較外國市價為高。由上述二地，自水路運到廣州，每噸各需船腳 4-6 元(上落扶力費用包括在內)。

含有銅質之礦石，須按照市價，另行計值，但亦有預先約定，燒剩礦渣，盡數退回賣主，而不另行計值者。礦滓中銅分，可依濕式法提煉，常由製酸業者副營之。

2. 硫化鋅礦(Zinc blende)

通稱閃鋅礦，為鋅之主要礦物，由此鍊取鋅質，須預先經過一度焙燒手續，將其變成氧化鋅後，乃再還元為金屬鋅。焙燒時發出之二氧化硫氣，往昔毫無限制，任令放散空中，致為害於工廠附近之農作物。其後為免除工廠與民居糾紛起見，乃有設法利用以製造硫酸者。此礦含硫較少，至多亦不出 30%，由此發出之氣體，其 SO_2 之含量，自不免較用硫鐵礦時為稍減。故單就製造硫酸立場上言，則使用硫鋅礦為原料，遠不若用硫鐵礦之得策。但因鍊鋅關係，為解除煙害起見，而附帶經營硫酸製造業者，自當別論。

純粹之硫鋅礦，結晶屬等軸晶系，乃一白色透明之礦物，成分為 ZnS ，其中含 67.1% Zn，及 32.9% S。天產者因雜有他種不純物之故，通常呈黑至褐之色澤。

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

	A	B	C	D
硫 黃	32.04	27.97	22.11	21.05
鋅 (硫化物)	22.73	27.14	34.36	21.16
鋅(非硫化物)	5.03	4.75	5.83	6.65
鐵	15.98	12.12	2.06	2.33
巖石類	21.02	27.02	35.54	38.84

Silesia 產礦, 佳者含硫 23-37%, 劣者則僅含硫 8-21% 而已。Rhenania 工廠用鑛, 平均含硫在 25-28% 左右。不純物中鐵分多少, 並無影響, 惟鈣、鋇、鎂等金屬之存在, 則有奪留硫質之虞。鉛有害於爐底, 一部則與銀結合而遺存, 汞及氟均氯化混入於氣體。硫鋅鑛一般均不含砷, 但常有 0.01-0.02% CaF_2 之存在, 多者竟至 0.25-0.30%。此外如銻氯等化合物, 亦對於製酸工作有妨礙。

用人力爐焙燒硫鋅鑛, 應極力注意於其氣體成分之均勻, 通常係將各爐操作時間, 分配勻整, 務令氣體中之 SO_2 含量, 在工作時間內, 不致有高低不齊之弊。在採用新式機械爐之工廠, 因焙燒操作, 常自動的進行, 比較上可生成成分均一之氣體。

Ridge⁽¹³⁾ 氏 謂美國十四家鍊鋅廠, 附設接觸法製酸裝置, 由此產生之硫酸 (60°Bé), 1911 年 230,643 ton, 1912 年 297,197 ton, 其後逐年增加, 至 1915 年共出酸 484,942 ton 云。

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

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

英國有三家鍊鋅廠，附帶經營硫酸，年產額約二萬五千噸(60°Bé)，消耗之原料，約一萬噸。德國在 1912 年，Upper Silesia 各鍊鋅廠附產之硫酸，統計約 254,000 噸(50Bé)，1913 年消費於製酸原料之硫鋅，總數為 554,760 噸，其中由國外輸入 143,620 噸云。

第四節 硫化雜鑛及鑛煙之利用

各種硫化金屬之混合物(Mixed ore)及鍊銅中間物(Matte)等，為製鍊工作便利上起見，須先經一度焙燒手續，因鑛中含硫較少，故焙燒時發出之硫煙，其成分自比燒硫鐵鑛時為稀薄，而且鑛石自身發生之熱量有限，常苦不足以維持其燃燒。如欲達到繼續燃燒之目的，必須另用燃料，自外方加熱方可。因有此種不便之故，各鍊廠均不願將其硫煙製造硫酸，而寧可聽其廢棄焉。此種處置，原悖於理，但事實上因手續簡單，需費較省之故，反覺於工廠經濟上有利益。其後因煙害問題，日趨嚴重，各國政府，乃有勒令製鍊工廠以收用硫煙之一舉，至是各廠為收支相償計，遂不得不改變初衷，利用硫煙，以附帶經營硫酸事業焉。

單方鉛鑛一項，不適於製造硫酸，純粹之方鉛鑛含鉛 86.6%，硫僅 13.4% 而已，實際上天然界出產鑛石，因夾雜別種成分之故，含硫度往

往較此爲更低。此外方鉛礦，尙有不能用作製酸原料的別一原因，即當焙燒時，硫化鉛變爲硫酸鉛而固定，僅能於極高溫度，發出一部分 SO_2 ，而生成濃度甚低之氣體耳。在 Freiburg 及 Low Harz 二處，嘗用十二噸半之鑛爐，以處理鉛礦(Leadmatte)，發出之硫煙，含 4-6% SO_2 ，可用以製造硫酸，但在 Upper-Harz 地方之鍊鉛廠，則從未實行此法云。

德國 Freiburg 地方之 Halsbrück 製鍊所，自從 1870 年起，即利用由方鉛礦，硫鋅礦（同時加入硫鐵礦多少）焙燒時發生之鑛煙，以製造硫酸，年產額在 8,000 噸以上。自是以後，該所付與附近居民之賠償費，爲之減輕不少云。

Chessy, Oker 等製鍊所使用之硫化雜礦，爲各種硫化金屬混合物，成分如次：

	Cu	Fe	Zn	Pb	S	
Copper ore	1	17.70	23.00	9.50	3.70	32.00
	2	9.70	30.40	5.80	2.40	36.00
	3	4.75	33.50	4.90	1.75	30.50
Mixed ore	4.60	12.40	21.50	10.05	24.00	
Pyritic lead-ore	1.05	24.50	15.50	6.75	34.00	
Copper-matte	30.47	24.40	8.75	5.80	18.70	
Lead-matte	18.20	21.70	15.00	7.10	17.00	
Regulus	64.33	893	1.34	2.95	20.70	

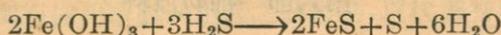
此類雜礦焙燒時，發出礦煙，約含 4-5% SO_2 。雜礦中以含硫鐵礦多者，爲較合於製酸之用，其富於方鉛礦或銅分者，均不適用。Oker 製鍊所採用之硫化雜礦，含硫在 20-40% 之間，但方鉛礦中之硫分，因乏

利用價值，宜全部自計算中削除焉。硫銅礦成分在35%以下，尚無妨礙，過多則不便於焙燒，且燒時容易碎裂為粉末，致礙工作之進行，硫鋅礦之存在，其結果亦與硫化銅相同。雜礦之含 35% 硫鋅礦及 25% 硫鐵礦者，最合於製造硫酸之用。

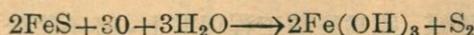
美國各鍊銅廠，近亦漸次利用礦煙，以製硫酸。銅鑛及其中間物 (Matte)，通常含有 30-35% 硫黃，但亦有多至 50% 者，例如 Mountain Copper Co. 所用之鑛石便是。南部 Tennessee Copper Co. 自 1906 年起，建造大規模的鉛室，從事於鑛煙之利用，其成效頗有可觀云。收用礦煙以造硫酸，其最要條件，唯在焙燒時調節空氣之進入分量，以便生成濃厚而適於使用之氣體，否則硝量之消耗必鉅，而酸之收成反少。

第五節 淨硫劑 (Spent oxide from Gas works)

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



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



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

硫黃 60% 黏土及砂 3%

水分	14%	有機物 (不溶於酒精)	3%
碳酸鈣, 氧化鐵等	13.5%	$(\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{Ca}(\text{SCN})_2, \text{NH}_4\text{Cl})$ $(\text{NH}_4\text{SCN}, \text{NH}_4\text{CN}, \text{碳水化物})$	1.5%

銨鹽及氰化物太多者, 不宜直接用作製酸原料, 因恐其在鉛室內, 使氧化氮類還元, 致多耗硝量之故。宜先以水洗滌, 取洗液蒸乾後, 再以酒精, 分別其可溶性之氰硫化合物, 及不溶性之亞鐵氰化鈣等貴重物質。又碳酸鈣一物, 在焙燒中有奪存硫分之性質, 故亦應竭力防止其混入。茲將焙燒後, 剩餘殘渣之成分表出一例於次:

氧化鐵	52.399	碳酸鈣	13.315
不溶物	33.386	硫 黃	0.200

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

第六節 補助原料

製造硫酸之次段反應——由二氧化硫, 空氣及水三者之作用, 以成硫酸——非在特殊的觸媒存在之下, 不易使之實現, 業見前述 (第一章第三節)。此類觸媒, 雖爲製酸工程促進上, 必不能缺之要素, 但其本身, 或全無變化, 或雖變化, 亦不入於製品中, 迨至作用完畢, 仍可設法收回, 以循環利用焉。因製造手續及裝置款式之歧異, 故所需觸媒物質, 亦有種種之不同: 通常鉛室法使用之觸媒, 爲氣態之氧化氮類, 而接觸法所用者, 則以白金, 氧化鉬及氧化鐵三者爲普通。雖同以供給鉛室內

需要之氧化氮爲目的，但因供給方法之互異。其所需之材料亦各別。爲區別上利便起見，特稱此種供給觸媒質之材料，爲補助原料，以便與製酸時直接消費之含硫原料有別焉。

通常供給鉛室中需要之氧化氮，其方法可分爲下列之四種：

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

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

(3) 將智利硝開成溶液，直接由古老華塔或鉛室注進。

(4) 近年新式鉛室工廠，多採用氨氧化給硝裝置，以氨爲原料，俟氧化成氧化氮後，乃將其直接送入鉛室以供用。

依上所述，可見鉛室法所需之補助原料，爲智利硝，硝酸及氨三種。近年因空中氮氣固定業(Fixation of atmospheric nitrogen)之發達，歐洲硫酸工廠，間有採用電弧法出產之硝酸鈣，以代替智利硝者，茲分別述明如下：

1. 智利硝(Chile Saltpetre)

天然出產於南美智利國，沿太平洋海岸之 Tarapaca, Taltal 等地方，礦區南北長 420 哩，東西闊 30 哩，礦苗爲一斷續不連之分佈。上層覆以 7 呎厚之粗鹽(Cortra)，係一堅硬之集塊。其含硝石之主要礦層，稱爲 Caliche，厚約 5 呎，中含 45-85% NaNO_3 ，20-40% NaCl ，外此則爲 Na, K, Mg 等硝酸鹽，硫酸鹽，碘酸鹽，氯酸鹽及岩石有機物等

種種成分。Caliche 採出打碎後，移置溶解槽中，加熱水溶成飽和狀態，過靜定槽放置半小時之久，俟其中浮懸之食鹽沈降後，乃將其上部澄清液，流入結晶槽，俾其在此析出硝酸鈉之結晶。待其完畢，乃掬出結晶，平鋪於木板上面，以行徐緩之乾燥。槽內剩下之母液(mother liquor)，可再注入溶解槽中，用以溶取新鮮之 Caliche。如斯反覆操作，至母液中含有 20% 以上之碘鹽時，乃加入 NaHSO_3 ，以處理之，則其中碘質即析出而沈降。智利產量甚鉅，故年中由此副產之碘質，亦非少量。現今此項母液，既成爲世界碘質之唯一重要源泉矣。

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

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

	$\text{NaNO}_3(\text{KNO}_3, \text{NaIO}_3)$	NaCl	Na_2SO_4	水分	不溶物
(A)	96.670	0.713	0.170	1.280	0.081
(B)	96.00	0.05	0.75	2.75	—

市販品除上列成分外，尚有碘酸鹽氯酸鹽等之微量。

智利硝在英國 Liverpool 市價，1920 年每噸值 24 鎊 26 先令。香港交貨，每噸在 1933 年夏季，值港幣 150 元。智利硝買賣上常有所謂 Refraction method 者，其法取 10g 試料，而測定其中之水分，不溶物，食鹽及硫酸鈉四者之成分，并稱其百分率之和爲 Refraction，買者方面，務選擇 Refraction 值小者購入自不待言，硫酸及硝酸製造用者，

其 Refraction 值不可超過 5%。

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

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

茲將智利硝與各種濃度之硝酸，相互換算之數值，表示於次，以備查考：

100 Telle	100% HNO_3	98% HNO_3	48°B HNO_3	40°B HNO_3	36°B HNO_3	100% NaNO_3	98% NaNO_3	96% NaNO_3
100 % HNO_3 entsprech.	100	102.0	107.4	161.6	189.5	134.9	137.6	140.5
98 „ HNO_3	98	100	105.2	158.3	185.6	132.1	134.9	137.6
93 „ $\text{HNO}_3(48°\text{B})$	93	94.9	100	150.2	176.1	124.5	127.0	129.6
61.9 „ $\text{HNO}_3(40°\text{B})$	61.9	63.2	66.5	100	117.2	83.5	85.2	87.0
52.8 „ $\text{HNO}_3(36°\text{B})$	52.8	53.9	56.8	85.3	100	71.2	72.6	74.2
100 „ NaNO_3	74.1	75.6	79.7	119.7	140.5	100	102.0	104.1
98 „ NaNO_3	72.6	74.1	78.1	117.4	137.5	98	100	102.0
96 „ NaNO_3	71.2	72.6	76.5	115.0	134.7	96	98	100

4. 氨 (Ammonia)

氮氧化給硝法 (Nitric Supply by oxidation of Ammonia) 所用之原料，或為 25% 液體氨 (Liquid ammonia)，或為煤氣工廠之洗液

第三章。硫黃氧化物及其酸類之性質與試驗

第一節 硫酸工業上應用之硫黃氧化物

硫黃氧化物，既知者共凡五種，茲將其名稱及分子式等，列表如次：

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

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

1. 二氧化硫 (Sulphur dioxide)。

此物又稱爲亞硫酐 (sulphurous anhydride)，天然存在於火山噴出氣中，又或爲溶液，而偶見於特種礦泉中。在常溫常壓時爲無色氣體，具一種特殊刺激性的臭味。無助燃性，亦無自燃性。對空氣之比重爲 2.22，一公升之重量，在標準狀態下爲 2.8608g.，分子式爲 SO_2 ，其中硫黃 50.05%，氧 49.95%。容易液化，在常壓時冷至零下 10 度，或在零度加以二氣壓的壓力時，即液化而成無色透明的液體，有屈折光線之力。如無水分之存在，則雖在 100°C . 之溫度，對鐵亦無作用。通常工業上製品，不免帶有多少之水分，含 0.7% 水分者，由 70°C . 起即能侵犯鐵質，

但液體二氧化硫，因含水不及 1%，故在常溫，無腐蝕容器之虞。

二氧化硫頗有害於動植物，凡不習慣此氣者，呼吸於含有 0.0012-0.0015% SO_2 之空氣中，即既感覺不快，至 0.003% 時，數分鐘後，則鼻黏膜即被刺激，而起咳嗽，惟在工廠服務，習聞此氣之工人，則雖在 0.0037% 空氣中，亦不感受多大痛苦云。又據 Freytag 氏在 Freiburg 製鍊所試驗的結果，凡含有 0.003% SO_2 之空氣，即於植物有害云。人類不能在含有萬分五的二氧化硫之空氣中生存，因其劇烈作用於人體之血液，且有害呼吸官能云。

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

二氧化硫容易溶解於水，而成亞硫酸 (sulphurous acid H_2SO_3)，及其結冰，亦不逸出，但若長時間煮沸之，即被驅逐而出。茲將 Bunsen, Härpff (15) 氏測定 SO_2 在各種溫度時，溶解於水之分量，及與此有關之數值，表錄如次：

溫度	溶於一公升水中 之 SO_2 (lit.)	溶於一公升水中 之 SO_2 (g.)	飽和液一公升中 之 SO_2 (lit.)	比重	水溶液中重量
0	79.8	228.3	68.86	1.0609	18.58
5	67.5	193.1	59.82	1.0590	16.19
10	56.6	161.9	51.38	1.0547	13.93
15	47.3	135.3	43.56	1.0420	11.92
20	39.4	112.7	36.21	1.0239	10.12

(15) Härpff, Chem. Ztg., 1905, p. 136.

二氧化硫又易溶解於酒精，甘油及油類等有機溶劑中，在零度常壓時，酒精能溶其 328 容，樟腦能溶 308 容，醋酸 318 容，氯化硫 187 容。又易為木炭所吸收，一容積之木炭，能吸藏 SO_2 至 165 容之多云。

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

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

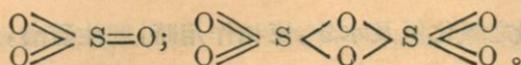
二氧化硫之用途頗廣，除供硫酸製造原料外，其他如製紙漿 (Pulp) 時使用之酸性亞硫酸鈣液 (calcium bisulphite solution)，麥桿，糖液等之漂白，膠類之製造，以及製冰，防腐，殺蟲等方面之應用，尙屬指不勝屈。

2. 三氧化硫 (sulphur trioxide)。

此物一名硫酐 (sulphuric anhydride)，分子式為 SO_3 ，係由 40.05% S 及 59.95% O 所構成，有液態及固態的兩種變形物。前者融點為

16.8°C., 熱至46°C., 即開始沸騰, 而化為蒸氣。純粹者無色, 通常因含有不純物之故, 多作褐色。比重在 13°C. 時 1.954, 28°C. 時為 1.97, 由其蒸氣壓及冰點降下測定之結果, 得知其成分應為 SO_3 。液態三氧化硫, 在常溫 (25°C.) 貯置久時, 即起重合 (polymerisation) 作用, 而成為白色絹絲樣之細針狀的結晶, 其成分為 S_2O_6 。此種固體之融點, 現今尚未精密的測定, 熱至50°C., 即次第開始融熔。此物常發現於商品硫酸中, 固態者有逐漸變為液體之傾向, 在常溫徐徐自行蒸發為氣體。

Oddo 氏研究三氧化硫, 及其重合體性狀之結果, 獲悉其構造式, 應各為



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

第二節 硫酸之性質

1. 硫酸之所在

自然界出產之硫酸鹽類, 為數頗多, 就中如石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 重晶石 (BaSO_4), 天青石 (SrSO_4) 及明礬石 [$\text{KAl}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 等, 則其尤著者也。遊離硫酸, 常發見於火山地帶及溫泉中, 此外硫酸又

微量存於某種軟體動物的唾液中。

2. 純硫酸 (一水化硫酸, pure mono-hydrated sulphuric acid, H_2SO_4)。

其中含 81.63% SO_3 , 18.37% H_2O , 構造式爲 $SO_2 \begin{matrix} < \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, 乃一無色透明的液體。在零度時之比重爲 1.854, 於此加水或 SO_3 , 其比重即隨之而昇高, 至 1.8415 (97-98% H_2SO_4) 時爲最大。零度時爲板狀的大結晶, 至 $105^\circ C$. 而熔融, 熱至 $290^\circ C$., 即開始沸騰, 但其沸點卒昇至 $338^\circ C$..

3. 含水硫酸 (sulphuric acid containing water)。

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

Pickering 氏⁽¹⁶⁾ 發見一種含水硫酸, 其組成與 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (57.67% H_2SO_4) 相當, 融點 $-25^\circ C$., 於此加少量之水或硫酸, 其融點即降低爲 $-70^\circ C$. 云。

4. 發烟硫酸 (fuming sulphuric acid)。

此物通稱爲 Oleum, 係三氧化硫以種種比例, 溶解於濃硫酸而生

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

成者，乃一黏稠性之液體，通常因含有有機物等雜質，而呈現褐色。在空氣中常發出 SO_3 而起白烟，故有發烟硫酸之名，對於種種物體的作用，甚為劇烈，加水稀釋，即發生多大之熱量，而變為通常之硫酸。其融點及比重，均因所含三氧化硫之多少而不一定。

發烟硫酸之濃度，通常以其中所含遊離 SO_3 的百分率表出之。例如 45% 發烟硫酸，係由 55% H_2SO_4 及 45% SO_3 所組成。遊離 SO_3 含量，在 35-55% 之間，或 80% 以上者，在常溫為固體，係一無色針狀的結晶。茲將發烟硫酸的融點及沸點錄下：

發烟硫酸融點

$\text{SO}_3\%$	融點 $^{\circ}\text{C}$.	$\text{SO}_3\%$	融點 $^{\circ}\text{C}$.	$\text{SO}_3\%$	融點 $^{\circ}\text{C}$.
0	+ 1.0	35	+ 26.0	70	+ 9.2
5	+ 3.5	40	+ 33.8	75	+ 17.2
10	- 4.8	45	+ 34.8	80	+ 20.0
15	-11.2	50	+ 28.5	85	+ 33.0
20	-11.0	55	+ 18.4	90	+ 34.0
25	- 0.6	60	+ 0.7	95	+ 33.0
30	+15.2	65	+ 0.8	100	+ 40.0

發烟硫酸沸點

SO_3 總量%	遊離 $\text{SO}_3\%$	沸點 ($^{\circ}\text{C}$.)	氣壓(mm)
82.3	3.64	212	759
83.4	9.63	170	759
86.45	26.23	125	759
89.5	42.84	92	759
93.24	63.20	60	759
99.5	97.2	43	759

欲自濃度既知之發烟硫酸及通常硫酸，以製所要濃度之硫酸，則宜

依次記 Pralls (17)公式行之：

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

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

式中 x 為濃度既知 (其中 $\text{SO}_3\%$ 為 k) 之發烟硫酸的用量, y 為通常硫酸 (其中 $\text{H}_2\text{SO}_4\%$ 為 S) 之用量。 h 為所要發烟硫酸中所含 $\text{SO}_3\%$, a 為所要發烟硫酸的重量。

此際所用之硫酸,若規定其比重為 1.840 (=95.6% H_2SO_4), 則上兩式中之 $100 - S = 4.4$ 。今為計算上便利起見,命 $100 - S = 4.5$, 則前二式變為:

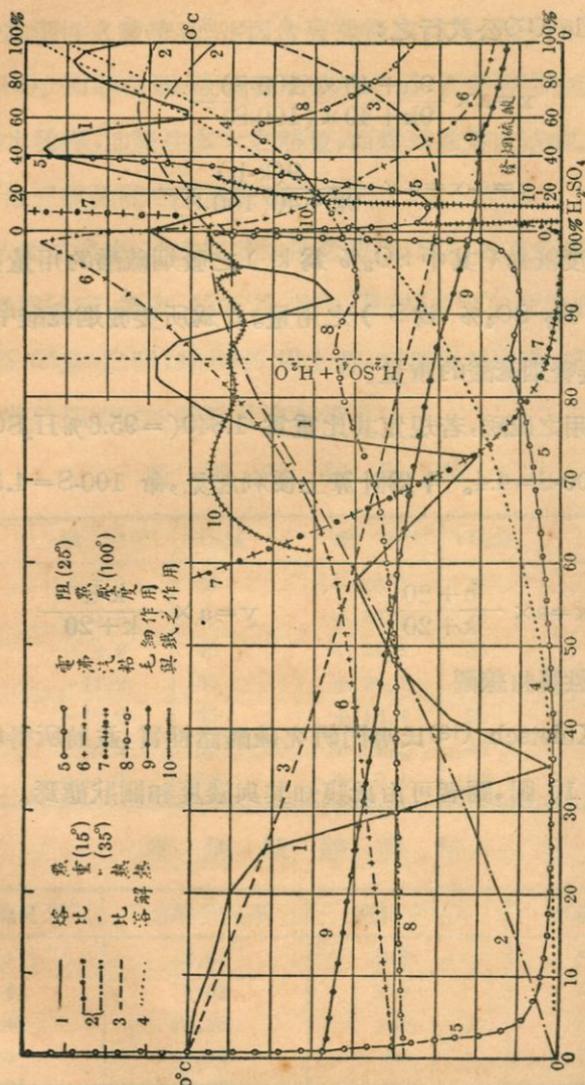
$$x = a \times \frac{h + 20}{k + 20} \qquad y = a \times \frac{k - h}{k + 20}$$

5. 硫酸性質曲線圖

德人 Knietzsch (18)氏專門研究硫酸諸性質,並將所得結果,以曲線表出如第 10 圖,閱者可由此窺知其與濃度相關狀態焉。

(17) Pralls, Chem. Ztg., 1910, p. 264.

(18) Knietzsch, Ber., 1901, p. 4089.



第 10 圖

圖中沸點之頂端為 $330^{\circ}C$.,在此點以下蒸發而出者,為水及稀硫酸,溫度逾此以上,則蒸出者為 SO_3 。由此可見,不論由何方出發,其蒸餾殘渣,均為 98.3% 之強硫酸。在此點之蒸氣壓為零,比重最大,電氣抵

抗自此點急劇增進，至 100% 時為最大。對於鐵的作用，則有逐漸減少之傾向。此皆 97-98% 硫酸特有之性質，而與 Knietseh 氏接觸製酸方法之成功，亦頗有關係者也。

6. 硫酸之比重。

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

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

名 稱	符 號	與比重的關係	通 用 地
Twaddell degree	°Tw.	$d = 1 + 0.005 \times \text{°Tw.}$	英屬各國
Baumé degree	°Bé.	$d = \frac{144.3}{144.3 - \text{°Bé.}}$	歐洲各國
American Scale	°Bé.	$d = \frac{145}{145. - \text{°Bé.}}$	美 國

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

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

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

比重 15°/4°	°Bé.	°Tw.	100 分中化學純硫酸含量				1公升中化學純硫酸含量(Kg.)			
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Bé. 酸 %	50°Bé. 酸 %	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Bé. 酸	50°Bé. 酸
1.000	0	0	0.07	0.09	0.12	0.14	0.001	0.001	0.001	0.001
1.005	0.7	1	0.77	0.95	1.21	1.52	0.008	0.009	0.013	0.015
1.010	1.4	2	1.28	1.57	2.01	2.51	0.013	0.016	0.020	0.025
1.015	2.1	3	1.88	2.30	2.95	3.68	0.019	0.023	0.030	0.037
1.020	2.7	4	2.47	3.03	3.88	4.85	0.025	0.031	0.040	0.050
1.025	3.4	5	3.07	3.76	4.82	6.02	0.032	0.039	0.049	0.062
1.030	4.1	6	3.67	4.49	5.78	7.18	0.038	0.046	0.059	0.074
1.035	4.7	7	4.27	5.23	6.73	8.37	0.044	0.054	0.070	0.087
1.040	5.4	8	4.87	5.96	7.64	9.54	0.051	0.062	0.079	0.099
1.045	6.0	9	5.45	6.67	8.55	10.67	0.057	0.071	0.089	0.112
1.050	6.7	10	6.02	7.37	9.44	11.79	0.063	0.077	0.099	0.124
1.055	7.4	11	6.59	8.07	10.34	12.91	0.070	0.085	0.109	0.136
1.060	8.0	12	7.16	8.77	11.24	14.03	0.076	0.093	0.119	0.149
1.065	8.7	13	7.73	9.47	12.14	15.15	0.082	0.102	0.129	0.161
1.070	9.4	14	8.32	10.19	13.05	16.30	0.089	0.109	0.140	0.174
1.075	10.0	15	8.90	10.90	13.96	17.44	0.096	0.117	0.150	0.188
1.080	10.6	16	9.47	11.60	14.87	18.56	0.103	0.125	0.161	0.201
1.085	11.2	17	10.04	12.30	15.76	19.68	0.109	0.133	0.171	0.213
1.090	11.9	18	10.60	12.99	16.65	20.78	0.116	0.142	0.181	0.227
1.095	12.4	19	11.16	13.67	17.52	21.87	0.122	0.150	0.192	0.240
1.100	13.0	20	11.71	14.35	18.39	22.96	0.129	0.158	0.202	0.253
1.105	13.6	21	12.2	15.03	19.26	24.05	0.136	0.166	0.212	0.265
1.110	14.3	22	12.82	15.71	20.13	25.14	0.143	0.175	0.223	0.279
1.115	14.9	23	13.33	16.38	20.96	26.18	0.149	0.183	0.234	0.292
1.120	15.4	24	13.89	17.01	21.80	27.22	0.156	0.191	0.245	0.305
1.125	16.0	25	14.42	17.66	22.63	28.26	0.162	0.199	0.255	0.318
1.130	16.5	26	14.95	18.31	23.47	29.30	0.169	0.207	0.265	0.331
1.135	17.1	27	15.48	18.93	24.29	30.34	0.176	0.215	0.276	0.344
1.140	17.7	28	16.01	19.61	25.13	31.38	0.183	0.223	0.287	0.358
1.145	18.3	29	16.54	20.26	25.96	32.42	0.189	0.231	0.297	0.371
1.150	18.8	30	17.07	20.91	26.79	33.46	0.196	0.239	0.308	0.385
1.155	19.3	31	17.59	21.55	27.61	34.48	0.203	0.248	0.319	0.398
1.160	19.8	32	18.11	22.19	28.43	35.50	0.210	0.257	0.330	0.412
1.165	20.3	33	19.64	22.83	29.25	36.53	0.217	0.266	0.341	0.426
1.170	20.9	34	19.16	23.47	30.07	37.55	0.224	0.275	0.352	0.439
1.175	21.4	35	19.69	24.12	30.90	38.59	0.231	0.283	0.363	0.453
1.180	22.0	36	20.21	24.79	31.73	39.62	0.238	0.292	0.374	0.467
1.185	22.5	37	20.73	25.40	32.55	40.64	0.246	0.301	0.386	0.481
1.190	23.0	38	21.26	26.04	33.37	41.66	0.253	0.310	0.397	0.496
1.195	23.5	39	21.78	26.68	34.19	42.69	0.260	0.319	0.409	0.511
1.200	24.0	40	22.30	27.32	35.01	43.71	0.268	0.328	0.420	0.525
1.205	24.5	41	22.82	27.95	35.83	44.72	0.275	0.337	0.432	0.539
1.210	25.0	42	23.33	28.58	36.66	45.73	0.282	0.346	0.444	0.553
1.215	25.5	43	23.48	29.21	37.45	46.74	0.290	0.355	0.455	0.568
1.220	26.0	44	24.36	29.84	38.23	47.74	0.297	0.364	0.466	0.583
1.225	26.4	45	24.88	30.48	39.05	48.77	0.305	0.373	0.478	0.598
1.230	26.9	46	25.39	31.11	39.86	49.78	0.312	0.382	0.490	0.612
1.235	27.4	47	25.88	31.70	40.61	50.72	0.320	0.391	0.502	0.626
1.240	27.9	48	26.35	32.28	41.37	51.65	0.327	0.400	0.513	0.640
1.245	28.4	49	26.83	32.86	42.11	52.58	0.334	0.409	0.524	0.655

比重 15°/4°	°Bé.	°Tw.	100 分中化學純硫酸含量				1公升中化學純硫酸含量(Kg)			
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Bé. 酸 %	50°Bé. 酸 %	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Bé. 酸	50°Bé. 酸
1.250	28.8	50	27.29	33.43	42.84	53.49	0.341	0.418	0.535	0.669
1.255	29.3	51	27.76	34.09	43.57	54.40	0.348	0.428	0.547	0.683
1.260	29.7	52	28.22	34.57	44.30	55.31	0.356	0.435	0.558	0.697
1.265	30.2	53	28.69	35.14	45.03	56.22	0.363	0.444	0.570	0.711
1.270	30.6	54	29.15	35.71	45.76	57.14	0.370	0.454	0.582	0.725
1.275	31.1	55	29.62	36.29	46.50	58.06	0.377	0.462	0.593	0.740
1.280	31.5	56	30.10	36.87	47.24	58.99	0.385	0.472	0.605	0.755
1.285	32.0	57	30.57	37.45	47.99	59.92	0.393	0.481	0.617	0.770
1.290	32.4	58	31.04	38.03	48.73	60.85	0.400	0.490	0.629	0.785
1.295	32.8	59	31.52	38.61	49.47	61.78	0.408	0.500	0.641	0.800
1.300	33.3	60	31.99	39.19	50.21	62.70	0.416	0.510	0.653	0.815
1.305	33.7	61	32.46	39.77	50.96	63.63	0.424	0.519	0.665	0.830
1.310	34.2	62	32.94	40.35	51.71	64.56	0.432	0.529	0.677	0.845
1.315	34.6	63	33.41	40.93	52.45	65.45	0.439	0.538	0.689	0.860
1.320	35.0	64	33.88	41.50	53.18	66.40	0.447	0.548	0.702	0.876
1.325	35.4	65	34.35	42.08	53.92	67.33	0.455	0.557	0.714	0.892
1.330	35.8	66	34.80	42.66	54.67	68.26	0.462	0.567	0.727	0.908
1.335	36.2	67	35.27	43.20	55.36	69.12	0.471	0.577	0.739	0.923
1.340	36.6	68	35.71	43.74	56.05	70.98	0.479	0.586	0.751	0.938
1.345	37.0	69	36.14	44.28	56.74	71.85	0.486	0.596	0.763	0.953
1.350	37.4	70	39.58	44.82	57.43	72.71	0.494	0.605	0.775	0.968
1.355	37.8	71	37.02	45.35	58.11	73.59	0.502	0.614	0.787	0.983
1.360	38.2	72	37.45	45.88	58.79	74.41	0.509	0.624	0.800	0.998
1.365	38.6	73	37.89	46.41	59.48	74.26	0.517	0.633	0.812	1.014
1.370	39.0	74	38.32	46.94	60.15	75.10	0.525	0.643	0.824	1.029
1.375	39.4	75	38.75	47.47	60.83	75.95	0.533	0.653	0.836	1.044
1.380	39.8	76	39.18	48.00	61.51	76.80	0.541	0.662	0.849	1.060
1.385	40.1	77	39.62	48.53	62.19	77.65	0.549	0.672	0.861	1.075
1.390	40.5	78	40.05	49.06	62.87	78.50	0.557	0.682	0.873	1.091
1.395	40.8	79	40.48	49.59	63.55	79.34	0.564	0.692	0.886	1.107
1.400	41.2	80	40.91	50.11	64.12	80.18	0.573	0.702	0.899	1.123
1.405	41.6	81	41.33	50.63	64.88	81.01	0.581	0.711	0.912	1.138
1.410	42.0	82	41.76	51.15	65.55	81.86	0.589	0.721	0.924	1.154
1.415	42.3	83	42.17	51.66	66.21	82.66	0.597	0.730	0.937	1.170
1.420	42.7	84	42.57	52.15	66.82	83.44	0.604	0.740	0.949	1.185
1.425	43.1	85	42.96	52.63	67.44	84.21	0.612	0.750	0.961	1.200
1.430	43.4	86	43.33	53.11	68.06	84.98	0.620	0.759	0.973	1.215
1.435	43.8	87	43.75	53.59	68.68	85.74	0.628	0.769	0.986	1.230
1.440	44.1	88	44.14	54.07	69.29	86.51	0.636	0.779	0.998	1.246
1.445	44.4	89	44.53	54.55	69.90	87.28	0.643	0.789	1.010	1.261
1.450	44.8	90	44.92	55.03	70.52	88.05	0.651	0.798	1.023	1.277
1.455	45.1	91	45.31	55.50	71.12	88.80	0.659	0.808	1.035	1.262
1.460	45.4	92	46.69	55.97	71.72	89.55	0.667	0.817	1.047	1.307
1.465	45.8	93	46.07	56.43	72.31	90.29	0.675	0.827	1.059	1.323
1.470	46.1	94	46.45	56.90	72.91	91.04	0.683	0.837	1.072	1.338
1.475	46.4	95	46.83	57.37	73.51	91.79	0.691	0.846	1.084	1.354
1.480	46.8	96	47.21	57.83	74.10	92.53	0.699	0.856	1.097	1.370
1.483	47.0	97	47.45	58.13	74.49	92.96	0.704	0.862	1.105	1.380
1.485	47.1	97	47.57	58.28	74.68	93.25	0.707	0.865	1.109	1.385
1.490	47.4	98	47.95	58.74	75.27	93.98	0.715	0.876	1.122	1.400

比重 15°/4°	°Bé.	°Tw.	100 分中化學純硫酸含量				1 公升中化學純硫酸含量(Kg.)			
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Bé. 酸 %	50°Bé. 酸 %	SO ₃	H ₂ O ₄	60°Bé. 酸	50°Bé. 酸
1.491	47.5	98	48.05	58.87	75.44	94.14	0.716	0.878	1.125	1.404
1.495	47.8	99	48.34	59.22	75.88	94.75	0.723	0.885	1.134	1.417
1.498	48.0	100	48.60	59.55	76.31	95.23	0.728	0.892	1.143	1.427
1.500	48.1	100	48.73	59.70	76.50	95.52	0.731	0.896	1.147	1.433
1.505	48.4	101	49.12	60.18	77.12	96.23	0.739	0.906	1.160	1.449
1.507	48.5	102	49.25	60.34	77.32	96.50	0.742	0.909	1.165	1.454
1.510	48.7	102	49.51	60.65	77.72	97.04	0.748	0.916	1.174	1.465
1.515	49.0	103	49.89	61.12	78.32	97.79	0.756	0.926	1.187	1.481
1.520	49.4	104	50.28	61.59	78.93	98.54	0.764	0.936	1.199	1.498
1.523	49.5	105	50.41	61.76	79.14	98.77	0.768	0.941	1.205	1.504
1.525	49.7	105	50.66	62.06	79.52	99.30	0.773	0.948	1.213	1.514
1.530	50.0	106	51.04	62.53	80.13	100.05	0.781	0.957	1.226	1.531
1.535	50.3	107	51.43	63.00	80.73	100.80	0.789	0.957	1.239	1.547
1.538	50.5	108	51.67	63.30	81.11	101.26	0.795	0.974	1.247	1.558
1.540	50.6	108	51.78	63.43	81.28	101.49	0.797	0.977	1.252	1.563
1.545	50.9	109	52.12	63.85	81.81	102.16	0.805	0.987	1.264	1.579
1.547	51.0	109	52.23	63.99	82.00	102.38	0.808	0.990	1.269	1.584
1.550	51.2	110	52.46	64.26	82.34	102.82	0.813	0.996	1.276	1.593
1.555	51.5	111	52.79	64.67	82.87	103.47	0.821	1.006	1.289	1.609
1.560	51.8	112	53.22	65.20	83.50	104.30	0.830	1.017	1.303	1.627
1.563	52.0	113	53.46	65.79	83.92	104.73	0.836	1.024	1.312	1.638
1.565	52.1	113	53.59	65.65	84.08	105.03	0.839	1.027	1.316	1.644
1.570	52.4	114	53.95	66.09	84.64	105.73	0.847	1.038	1.329	1.630
1.572	52.5	114	54.07	66.24	84.88	105.93	0.851	1.041	1.334	1.666
1.575	52.7	115	54.32	66.23	85.21	106.42	0.856	1.048	1.343	1.677
1.580	53.0	116	54.65	66.95	85.78	107.10	0.864	1.058	1.356	1.692
1.585	53.3	117	55.03	67.40	86.34	107.85	0.872	1.068	1.369	1.609
1.588	53.5	118	55.25	67.69	86.74	108.25	0.877	1.075	1.378	1.720
1.590	53.6	118	55.37	67.93	83.88	108.52	0.880	1.078	1.382	1.726
1.595	53.9	119	55.73	68.23	87.44	109.21	0.889	1.089	1.395	1.742
1.598	53.9	120	55.84	68.41	87.66	109.40	0.893	1.094	1.412	1.748
1.600	54.1	120	55.09	68.70	88.00	109.92	0.897	1.099	1.509	1.759
1.605	54.4	121	56.44	69.13	88.55	109.61	0.906	1.110	1.422	1.775
1.607	54.5	121	56.56	69.23	88.71	110.76	0.909	1.114	1.426	1.781
1.610	54.7	122	56.79	69.56	89.10	111.30	0.914	1.120	1.435	1.792
1.615	55.9	123	57.15	70.00	89.66	112.00	0.923	1.131	1.449	1.810
1.620	55.2	124	57.49	70.42	90.20	112.61	0.931	1.141	1.462	1.825
1.625	55.5	125	57.84	70.85	90.74	113.35	0.940	1.151	1.473	1.842
1.630	55.8	126	58.18	71.27	91.29	114.05	0.948	1.162	1.489	1.859
1.635	56.0	127	58.53	71.70	91.83	114.71	0.957	1.172	1.502	1.875
1.640	56.3	128	58.88	72.12	92.38	115.40	0.966	1.182	1.516	1.892
1.643	56.5	129	59.10	72.60	97.77	115.78	0.972	1.187	1.525	1.903
1.645	56.6	129	59.22	72.55	92.92	116.06	0.957	1.193	1.529	1.909
1.650	56.9	130	59.57	72.96	93.45	116.71	0.983	1.204	1.543	1.926
1.653	57.0	131	59.75	73.20	97.80	117.06	0.988	1.209	1.550	1.932
1.655	57.1	131	59.92	73.40	94.02	117.44	0.992	1.215	1.557	1.944
1.660	57.4	132	60.26	73.81	94.54	118.11	1.000	1.225	1.570	1.960
1.662	57.5	132	60.38	73.97	94.78	118.23	1.003	1.227	1.575	1.986
1.665	57.7	133	60.61	74.24	95.08	118.77	1.009	1.230	1.584	1.977
1.670	57.9	134	60.95	74.68	95.62	119.36	1.017	1.246	1.598	1.995

比重 15°/4°	°Bé.	°Tw.	100 分中化學純硫酸含量			1公升中化學純硫酸含量(Kg.)				
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Bé. 50°Bé.	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Bé. 50°Bé.	酸 酸	
			%	%	%					
1.672	58.0	134	61.06	74.80	95.85	116.61	1.020	1.250	1.602	2.001
1.675	58.2	135	61.29	75.08	96.16	120.11	1.027	1.259	1.611	2.012
1.680	58.4	136	61.63	75.50	96.69	120.50	1.035	1.268	1.625	2.029
1.682	58.5	135	61.73	75.62	96.90	120.93	1.038	1.271	1.629	2.035
1.685	58.7	137	61.93	75.94	97.21	121.38	1.043	1.278	1.638	2.046
1.690	58.9	138	62.29	76.38	97.77	122.08	1.053	1.289	1.652	2.064
1.692	59.0	138	62.41	76.46	97.93	122.27	1.056	1.293	1.657	2.270
1.695	59.2	139	62.64	76.76	98.32	122.77	1.062	1.301	1.667	2.082
1.700	59.5	140	63.00	77.17	98.89	123.47	1.071	1.312	1.681	2.100
1.705	59.7	141	63.35	77.60	99.44	124.16	1.080	1.323	1.696	2.117
1.710	60.0	142	63.70	78.04	100.00	124.86	1.089	1.334	1.710	2.136
1.715	60.2	143	64.07	78.48	100.56	125.57	1.099	1.346	1.725	2.154
1.720	60.4	144	64.43	78.92	101.13	126.27	1.108	1.357	1.739	2.172
1.723	60.5	145	64.61	79.05	101.42	126.58	1.113	2.363	1.746	2.182
1.725	60.6	145	64.78	79.36	101.69	126.98	1.118	1.369	1.754	2.191
1.730	60.9	146	65.14	79.80	102.25	127.68	1.127	1.381	1.769	2.209
1.733	61.0	147	60.32	80.02	108.54	127.97	1.131	1.387	1.776	2.219
1.735	61.1	147	65.50	80.24	102.82	128.38	1.136	1.392	1.784	2.228
1.740	61.4	148	65.86	80.68	103.38	129.09	1.146	1.451	1.799	2.247
1.745	61.5	149	66.04	80.90	103.66	129.38	1.149	1.408	1.806	2.255
1.743	61.6	149	66.22	81.12	105.95	129.79	1.156	1.416	1.814	2.265
1.750	61.8	150	66.58	81.56	104.52	130.49	1.165	1.427	1.829	2.284
1.753	62.0	151	66.82	81.86	104.89	130.91	1.172	1.435	1.840	2.297
1.755	62.1	151	66.94	82.00	105.08	131.20	1.175	1.439	1.845	2.303
1.760	62.3	152	67.30	82.44	105.64	131.90	1.185	1.451	1.859	2.321
1.765	62.5	153	67.76	83.01	106.31	132.80	1.196	1.465	1.877	2.344
1.770	62.8	154	68.17	83.51	106.91	133.61	1.207	1.478	1.894	2.365
1.775	63.0	155	68.60	84.02	107.62	134.43	1.218	1.491	1.911	2.386
1.780	63.2	156	68.98	84.50	108.27	135.20	1.228	1.504	1.928	2.407
1.785	63.5	157	69.47	85.10	109.05	136.16	1.240	1.519	1.947	2.432
1.790	63.7	158	69.96	85.70	109.82	137.14	1.262	1.534	1.965	2.455
1.795	64.0	159	70.45	86.30	110.58	138.08	1.265	1.549	1.983	2.479
1.800	64.2	160	70.96	86.92	111.32	139.06	1.277	1.565	2.003	2.503
1.805	64.4	161	71.50	87.60	112.25	140.16	1.291	1.581	2.026	2.530
1.807	64.5	161	71.79	89.95	112.70	140.65	1.298	1.589	2.037	2.544
1.810	64.6	162	72.08	88.30	113.15	141.28	1.305	1.598	2.048	2.558
1.815	64.8	163	72.96	81.16	114.21	142.65	1.322	1.618	2.074	2.589
1.820	65.0	164	73.51	90.05	115.33	144.08	1.338	1.639	2.099	2.622
1.821	73.63	90.20	115.59	144.32	1.341	1.643	2.104	2.628
1.822	65.1	73.80	90.40	115.84	144.64	1.345	1.647	2.110	2.635
1.823	73.96	90.60	116.10	144.96	1.348	1.651	2.116	2.643
1.824	65.2	74.12	90.80	116.35	145.28	1.352	1.656	2.122	2.650
1.825	165	74.29	91.00	116.61	145.60	1.356	1.661	2.128	2.657
1.826	65.3	74.49	91.25	116.93	146.00	1.360	1.666	2.135	2.666
1.827	74.69	91.50	117.25	146.40	1.364	1.671	2.142	2.675
1.828	65.4	74.86	91.70	117.51	146.72	1.368	1.676	2.148	2.682
1.829	75.03	91.90	117.76	147.04	1.372	1.681	2.154	2.689
1.830	166	75.19	92.10	118.02	147.36	1.376	1.685	2.159	2.696
1.831	65.5	75.46	92.43	118.41	147.88	1.382	1.692	2.169	2.708
1.832	75.69	92.70	118.73	148.32	1.386	1.698	2.176	2.717

比重 15°/4°	°Bé.	°Tw.	100 分中化學純硫酸含量				1 公升中化學純硫酸含量(Kg.)			
			SO ₃ %	H ₂ SO ₄ %	60°Bé. 酸%	50°Bé. 酸%	SO ₃	H ₂ SO ₄	60°Bé. 酸	50°Bé. 酸
1.833	65.6	75.89	92.97	119.07	148.73	1.391	1.704	2.184	2.727
1.834	76.12	93.25	119.43	149.18	1.396	1.710	2.191	2.736
1.835	65.7	167	76.38	93.56	119.84	149.70	1.402	1.717	2.200	2.747
1.836	76.57	93.90	120.19	150.08	1.406	1.722	2.207	2.755
1.837	76.90	94.25	120.71	150.72	1.412	1.730	2.217	2.769
1.838	65.8	77.23	94.60	121.22	151.36	1.419	1.739	2.228	2.782
1.839	77.55	95.00	121.74	152.00	1.426	1.748	2.239	2.795
1.840	65.9	168	78.04	95.60	122.51	152.96	1.436	1.759	2.254	2.814
1.8405	78.33	95.95	122.96	153.52	1.441	1.765	2.262	2.825
1.8410	78.69	96.38	123.45	154.20	1.448	1.774	2.273	2.838
1.8415	79.47	97.35	124.69	155.74	1.463	1.792	2.296	2.867
1.8410	80.16	98.20	125.84	157.12	1.476	1.808	2.317	2.893
1.8405	80.43	98.52	126.18	157.62	1.481	1.814	2.325	2.903
1.8400	80.59	98.72	126.44	157.94	1.483	1.816	2.327	2.906
1.8395	80.63	98.77	126.50	158.00	1.484	1.817	2.328	2.907
1.8390	80.93	99.12	126.99	158.60	1.488	1.823	2.336	2.917
1.8385	81.08	99.31	127.35	158.90	1.490	1.826	2.339	2.921

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

硫酸比重對溫度之較正表

a	t 0°	t 10°	t 20°	t 30°	t 40°	t 50°	t 60°
	Δa						
1.840	-0.015	-0.005	+0.005	+0.015	+0.025	+0.034	+0.044
1.820	16	5	5	16	26	37	47
1.800	17	5	5	16	27	37	47
1.780	17	5	5	16	27	37	47
1.760	16	5	5	16	26	36	47
1.740	16	5	5	15	25	35	45
1.720	15	5	5	15	25	35	44
1.700	15	5	5	14	24	33	43
1.680	15	5	5	14	24	33	42

a	t 0°	t 10°	t 20°	t 30°	t 40°	t 50°	t 60°
	Δa						
1.660	-0.014	-0.005	+0.005	+0.014	+0.023	+00.32	+0.041
1.640	14	5	4	14	23	32	40
1.620	14	4	4	14	22	31	40
1.600	14	4	4	13	22	31	39
1.580	14	4	4	13	22	30	39
1.560	13	4	4	13	21	30	38
1.540	13	4	4	13	21	30	38
1.520	13	4	4	13	21	29	37
1.500	13	4	4	12	21	29	37
1.480	13	4	4	12	20	28	36
1.460	12	4	4	12	20	28	36
1.440	12	4	4	12	20	28	35
1.420	12	4	4	12	19	27	35
1.400	12	4	4	12	19	27	34
1.380	12	4	4	11	19	27	34
1.360	11	4	4	11	19	26	34
1.340	11	4	4	11	19	26	33
1.320	11	3	4	11	18	26	33
1.300	11	3	3	11	18	26	33
1.280	11	3	3	11	18	25	33
1.260	11	3	3	11	18	25	32
1.240	11	3	3	10	18	24	32
1.220	10	3	3	10	17	24	31
1.200	10	3	3	10	17	23	30
1.180	10	3	3	10	16	23	29
1.160	9	3	3	9	15	22	28
1.140	8	3	3	8	14	20	27
1.120	8	2	2	8	14	19	25
1.100	7	2	2	7	13	18	24
1.080	6	2	2	7	12	17	23
1.060	5	2	2	6	10	16	21
1.040	3	1	1	5	9	14	20
1.020	2	1	1	4	8	13	18
1.010	2	1	1	4	7	12	17

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

65—66° Bé. 硫酸比重對溫度換算表

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

(d) 發烟硫酸比重表。發烟硫酸因其純度比較高，故用比重以查知其濃度，所生誤差，亦屬微小。發烟硫酸之比重，係以 35°C. 時重量，與 4°C. 同容積蒸餾水的重量，比較所得的數值。工業上則利用比重計以測定之，但此際所用之比重計，其刻度宜極精密。欲由比重以檢出發烟硫酸之成分，可利用 Brunner 氏或 Knietseh 氏製定之對照表。前者係將含有遊離 SO_3 在 30% 以下者，每隔 0.2%，而表示其比重與成分。後者之表示範圍較廣，遊離 SO_3 含量，由 0 至 100%，惟其公差稍大，每隔 2% SO_3 ，乃有一數值耳。

Brunner 發烟硫酸比重與成分對照表

比重 35°C.	遊離 $\text{SO}_3\%$	H_2SO_4 總量%	比重 35°C.	遊離 $\text{SO}_3\%$	H_2SO_4 總量%	比重 35°C.	遊離 $\text{SO}_3\%$	H_2SO_4 總量%
1.8186	0.0	100.00	1.8376	4.4	100.99	1.8525	8.8	101.98
1.8196	0.2	100.04	1.8383	4.6	101.03	1.8532	9.0	102.03
1.8204	0.4	100.09	1.8389	4.8	101.08	1.8538	9.2	102.07
1.8214	0.6	100.13	1.8395	5.0	101.12	1.8545	9.4	102.11
1.8222	0.8	100.18	1.8401	5.2	101.17	1.8551	9.6	102.16
1.8230	1.0	100.22	1.8407	5.4	101.21	1.8558	9.8	102.20
1.8238	1.2	100.27	1.8413	5.6	101.26	1.8565	10.0	102.25
1.8246	1.4	100.31	1.8419	5.8	101.30	1.8571	10.2	102.29
1.8254	1.6	100.40	1.8425	6.0	101.35	1.8578	10.4	102.34
1.8262	1.8	100.42	1.8432	6.2	101.39	1.8584	10.6	102.38
1.8270	2.0	100.45	1.8439	6.4	101.44	1.8590	10.8	102.43
1.8280	2.2	100.49	1.8447	6.6	101.48	1.8596	11.0	102.48
1.8290	2.4	100.54	1.8454	6.8	101.53	1.8602	11.2	102.52
1.8300	2.6	100.58	1.8462	7.0	101.58	1.8609	11.4	102.56
1.8310	2.8	100.63	1.8469	7.2	101.62	1.8615	11.6	102.61
1.8320	3.0	100.67	1.8476	7.4	101.66	1.8621	11.8	102.65
1.8328	3.2	100.72	1.8484	7.6	101.71	1.8627	12.0	102.70
1.8336	3.4	100.76	1.8491	7.8	101.75	1.8633	12.2	102.74

比重 35°C.	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%	比重 35°C.	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%	比重 35°C.	遊離 SO ₃ %	H ₂ SO ₄ 總量%
1.8344	3.6	100.81	1.8498	8.0	101.80	1.8640	12.4	102.79
1.8352	3.8	100.85	1.8505	8.2	101.84	1.8646	12.6	102.83
1.8360	4.0	100.90	1.8511	8.4	101.89	1.8653	12.8	102.88
1.8368	4.2	100.94	1.8518	8.6	101.93	1.8660	13.0	102.93
1.8666	13.2	102.79	1.8875	19.0	104.27	1.9118	24.8	105.58
1.8673	13.4	103.02	1.8884	19.2	104.32	1.9125	25.0	105.63
1.8679	13.6	103.06	1.8893	19.4	104.36	1.9132	25.2	105.67
1.8686	13.8	103.10	1.8901	19.6	104.41	1.9139	25.4	105.71
1.8692	14.0	103.15	1.8910	19.8	104.45	1.9145	25.6	105.76
1.8698	14.2	103.19	1.8919	20.0	104.50	1.9152	25.8	105.80
1.8705	14.4	103.24	1.8929	20.2	104.54	1.9158	26.0	105.85
1.8711	14.6	103.28	1.8939	20.4	104.59	1.9165	26.2	105.89
1.8718	14.8	103.33	1.8950	20.6	104.63	1.9171	26.4	105.94
1.8724	15.0	103.38	1.8960	20.8	104.68	1.9177	26.6	105.98
1.8730	15.2	103.42	1.8970	21.0	104.72	1.9183	26.8	106.03
1.8737	15.4	103.46	1.8980	21.2	104.77	1.9189	27.0	106.08
1.8743	15.6	103.51	1.8990	21.4	104.81	1.9196	27.2	106.12
1.8750	15.8	103.55	1.9000	21.6	104.86	1.9202	27.4	106.16
1.8756	16.0	103.60	1.9010	21.8	104.90	1.9208	27.6	106.21
1.8763	16.2	103.64	1.9020	22.0	104.95	1.9214	27.8	106.25
1.8771	16.4	103.69	1.9027	22.2	104.99	1.9220	28.0	106.30
1.8779	16.6	103.73	1.9034	22.4	105.04	1.9226	28.2	106.34
1.8786	16.8	103.78	1.9042	22.6	105.08	1.9232	28.4	106.39
1.8793	17.0	103.83	1.9049	22.8	105.13	1.9238	28.6	106.43
1.8800	17.2	103.87	1.9056	23.0	105.18	1.9244	28.8	106.48
1.8808	17.4	103.91	1.9063	23.2	105.22	1.9250	29.0	106.53
1.8816	17.6	103.96	1.9070	23.4	105.26	1.9256	29.2	106.57
1.8823	17.8	104.00	1.9078	23.6	105.31	1.9262	29.4	106.61
1.8830	18.0	104.05	1.9084	23.8	105.35	1.9268	29.6	106.66
1.8839	18.2	104.09	1.9092	24.0	105.40	1.9274	29.8	106.70
1.8848	18.4	104.14	1.9098	24.2	105.44	1.9280	30.0	106.75
1.8857	18.6	104.18	1.9105	24.4	105.49			
1.8866	18.8	104.23	1.9112	24.6	105.53			

Knietsch 發烟硫酸比重及成分對照表(19)

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

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

發烟硫酸比重對溫度較正表

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

7. 硫酸之融點(melting-points)

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

硫 酸 成 分	H ₂ SO ₄ %	比 重	融 點
H ₂ SO ₄			Degrees
” +H ₂ O	100.00	1.842	+ 10.5
” 2H ₂ O	84.48	1.777	+ 3.5
” 4H ₂ O	73.08	1.650	- 70
” 6H ₂ O	57.65	1.476	- 40
” 8H ₂ O	47.57	1.376	- 50
” 10H ₂ O	40.50	1.311	- 65
” 11 ”	35.25	1.268	- 88
” 12 ”	33.11	1.249	- 75
” 13 ”	31.21	1.233	- 55
” 14 ”	29.52	1.219	- 45
” 15 ”	28.00	1.207	- 40
” 16 ”	26.63	1.196	- 34
” 18 ”	25.39	1.187	- 26.5
” 20 ”	23.22	1.170	- 19
” 25 ”	21.40	1.157	- 17
” 30 ”	17.88	1.129	- 8.5
” 40 ”	15.36	1.109	- 6.5
” 50 ”	11.98	1.084	- 4.5
” 75 ”	9.82	1.067	- 3.5
” 100 ”	6.77	1.045	0
” 200 ”	5.16	1.032	+ 2.5
” 300 ”	2.65	1.013	+ 4.0
” 1000 ”	1.78	1.007	+ 4.5
	0.54	1.001	+ 0.5

8. 硫酸之沸點(Boiling points)

硫酸的沸點,依成分高下而變化的狀態,業於前節 Knietsch 氏的

曲線中表示明白。各種濃度硫酸的沸點，據 Lunge 氏⁽²⁰⁾測定的結果，乃如次表。

比重	溫度	換算為 15°C 比重	H ₂ SO ₄ %	沸點	氣壓(mm.)
1.8380	17	1.8400	95.3	297	718.8
1.8325	16.5	1.8334	92.8	280	723.9
1.8240	15.5	1.8242	90.4	264	720.6
1.8130	16	1.814	88.7	257	726.0
1.7985	15.5	1.7990	86.6	241.5	720.1
1.7800	15	1.7800	84.3	228	720.5
1.7545	16	1.7554	81.8	218	726.0
1.7400	15	1.7400	80.6	209	720.6
1.7185	17	1.7203	78.9	203.5	725.9
1.7010	18	1.7037	77.5	197	725.2
1.6750	19	1.6786	75.3	183.5	725.2
1.6590	16	1.6590	73.9	180	725.2
1.6310	17	1.6328	71.5	173	725.2
1.6055	17	1.6072	69.5	169	730.1
1.5825	15	1.5825	67.2	160	728.8
1.5300	17	1.5317	65.4	158.5	730.1
1.5420	17	1.5437	64.3	151.5	730.1
1.4935	18	1.4960	59.4	143	730.1
1.4620	17	1.4635	53.4	133	730.1
1.4000	17	1.4015	50.3	124	730.1
1.3540	17	1.3554	45.3	118.5	730.1
1.3180	17	1.3194	41.5	115	730.1
1.2620	17	1.2633	34.7	110	732.9
1.2030	17	1.2042	27.6	107	732.9
1.1120	17	1.1138	15.8	103.5	732.9
1.0575	17	1.0580	8.5	101.5	735.0

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

(20) Lunge, Berl. Ber., 11, p. 370.

Spec. grav. of Acid	Approx. degree of Twad. dell.	Per cent of H ₂ SO ₄	Temperatures(°C.).																	
			10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
1.342	68½	44	4.4	6.1	8.5	11.5	15.5	20.9	28.1	37.4	48.3
1.361	72	46	4.0	5.5	7.7	10.5	14.5	19.7	26.3	33.6	44.4	59.6	76.5	96.4
1.380	76	48	3.7	5.0	7.1	9.6	13.4	18.1	23.9	30.5	40.1	53.5	69.0	86.8	107.2	132.1
1.399	80	50	3.3	4.5	6.5	8.8	12.0	16.4	21.4	27.4	35.9	47.4	61.3	77.0	95.6	118.1	152.0	192.6	236.7	...
1.418	83½	52	3.0	4.0	5.8	7.9	10.9	14.5	18.9	24.1	31.5	41.5	54.0	67.9	84.5	104.5	131.2	166.5	207.9	251.5
1.439	88	54	2.6	3.6	5.0	7.0	9.5	12.5	16.5	21.3	27.8	36.2	47.2	59.9	74.8	92.6	116.1	146.8	183.5	222.0
1.459	92	56	2.2	3.1	4.3	6.0	8.1	11.0	14.2	18.5	24.1	31.0	41.6	51.6	65.0	80.6	100.9	128.2	160.0	195.0
1.480	96	58	1.9	2.6	3.5	5.1	7.2	9.1	12.0	15.8	20.4	26.1	34.5	44.0	55.4	68.4	86.2	110.6	138.5	169.5
1.502	100½	60	1.6	2.1	3.0	4.3	6.1	7.5	10.0	13.0	16.9	21.6	28.7	36.7	46.0	56.7	72.3	94.0	118.7	146.0
1.525	105	62	1.4	1.8	2.6	3.6	5.0	6.5	8.1	10.5	13.9	17.7	23.9	30.0	37.7	46.2	59.7	78.2	100.7	125.0
1.547	109½	64	1.2	1.6	2.2	3.0	4.0	5.5	6.5	8.2	10.9	14.0	18.7	23.9	30.3	37.4	48.0	63.8	83.7	105.0
1.569	114	66	1.1	1.4	1.8	2.5	3.5	4.5	5.4	6.5	8.9	11.5	15.2	19.1	24.2	30.3	39.0	52.5	70.0	88.0
1.592	118½	68	0.9	1.2	1.5	2.1	3.0	3.8	4.5	5.4	7.2	9.5	12.3	15.4	19.4	24.4	31.4	42.5	56.0	72.0
1.615	123	70	0.8	1.0	1.3	1.8	2.5	3.3	3.8	4.4	5.9	7.5	9.5	12.1	15.5	19.8	25.5	33.9	44.4	57.0
1.638	127½	72	0.7	0.8	1.0	1.4	2.0	2.8	3.2	3.6	4.8	6.0	7.5	9.5	12.0	15.4	20.0	26.2	33.7	43.4
1.662	132½	74	0.5	0.6	0.6	1.2	1.7	2.1	2.6	3.1	3.9	4.9	6.0	7.5	9.5	12.1	15.4	19.5	24.5	31.5
1.687	137½	76	0.4	0.4	0.5	1.0	1.4	1.8	2.1	2.5	3.0	4.0	4.8	5.9	7.5	9.5	11.8	15.0	18.5	22.0
1.710	142	78	0.3	0.3	0.4	0.8	1.1	1.4	1.7	2.1	2.4	3.0	3.5	4.0	5.7	7.0	8.5	10.5	13.0	15.8
1.733	146½	80	0.2	0.2	0.3	0.6	0.8	1.1	1.3	1.6	1.9	2.4	2.9	3.3	4.1	5.0	6.2	7.5	9.3	11.0
1.755	151	82	0.1	0.1	0.2	0.4	0.5	0.5	0.9	1.1	1.4	1.7	2.0	2.3	2.7	3.2	3.9	4.7	5.6	6.8

10. 硫酸之化學的性質。

硫酸在常溫為無色無臭之液體，具強烈之酸性。稀硫酸遇熱，其中水分，即漸次蒸發，至 290°C . 而沸騰，發出 SO_3 。故 100% 硫酸，不能用蒸餾法製造，只可令濃硫酸，再吸收 SO_3 以製之。濃硫酸遇水，即發生劇熱，但若加 125 倍之冰於硫酸，則反現劇寒。

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

硫酸蒸氣通過灼熱之陶器或白金管時，即分解而成 SO_2 及氧氣。與磷相混，即析離硫黃。通電氣於濃硫酸，即分解為硫黃及氫氧二氣體，惟稀硫酸則僅生氫與氧二者而已。硫酸在常溫，其酸性僅次於硝酸，而為諸酸之冠，但在高溫度時，則反較磷硼二酸性為弱焉。

11. 硫酸對金屬的作用。

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

(a) 貴金屬 黃白金，銻，鈹等對純硫酸無作用，但在高溫時，白金亦有被害之虞。Delepine 氏⁽²¹⁾謂磷酸在 338°C . 沸點時，每 1m^2 表面上，每小時能溶解 0.01g. 之白金云。若有氧化劑如亞硝酸，砷酸鈉，高錳酸，氯酸鹽等存在時，則為害更烈。反是遇硫酸銨，亞硫酸，硫黃，煤等還元劑存在時，則作用大減，含有 10% Ir 之白金，其被害程度，較純粹白金減少 $1/2$ ，含 5% Ir 者，則減少 $1/4$ 云。黃金之耐酸力，較白金

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

爲強。Heraeus 氏用黃金皿煮沸 98% 濃硫酸，40 日間之腐蝕度，僅爲白金的二分之一而已云。

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

(c) 鍛鐵 (wrought iron) 發烟硫酸含 SO_3 在 27% 以上者，對於鍛鐵並無作用，但在 27% 以下者則有之，尤以含 10% SO_3 者之作用爲最烈。100% 以下之濃硫酸，在高溫度時，其對鍛鐵之作用，較諸其對鑄鐵之作用爲劇烈。在低溫度時，80% 以上之硫酸，作用甚微，故鍛鐵或鋼板所製之容器，可用以裝運或貯藏 80% 以上之濃硫酸。

(d) 矽素鐵 含有 10% 以上矽素之鐵，俗稱耐酸鐵，能抵抗沸騰之普通硫酸。現今商場上售賣之濃酸蒸餾器具，稱爲 Tantiron, Ironac, Duriron 及 Ariron 者，卽以此種合金爲主要成分而製成者，可用以濃縮 98% 濃度之硫酸，惟不克耐發烟硫酸的作用。

(e) 鉛 80% 以下之硫酸，雖在沸熱狀態，對鉛的作用，亦屬僅微。80-92% 硫酸，在常溫時之作用，雖不甚烈，但溫度漸高，則作用漸烈。強硫酸在溫度 250-260°C. 時，能溶解鉛質，至 100% 的硫酸，則對鉛之作用，更形劇烈，發烟硫酸在常溫時，亦侵蝕之。鉛中所含不純物之種

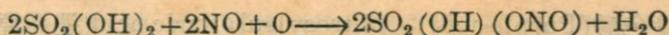
類，對於鉛之耐酸力，頗有影響。由常溫至 100°C. 對於各種濃度之硫酸，以純鉛之抵抗力為最大。其含有鉍，銻，鋅，銅等雜質者，耐酸力較小。但在 200°C. 之高溫時，其對硫酸之抵抗力，則以含有 0.1-0.2% Cu 之鉛，為較有利云。

12. 硫酸對氧化氮類之作用。

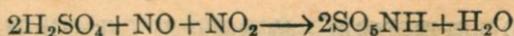
此項作用，因與鉛室製酸法各部分之化學反應，關係頗深，故特摘要敘述如次：

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

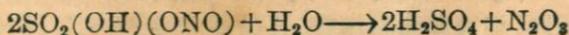
(b) 氧化氮 (NO , nitric oxide) 幾不溶于硫酸，在 1 公升濃硫酸中，僅溶解 0.00593g (容積 3.5 cc) 之多。但遇有氧氣存在時，則變作 N_2O_3 ，而易被硫酸所吸收，同時並生成 Nitrosylsulphuric acid:



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



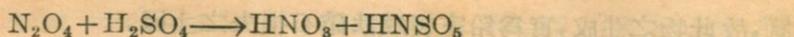
(d) 鉛室結晶 (chamber crystal) 此為鉛室給水缺乏時的生成物，四角柱狀，或正斜方體的結晶，其構造式為 $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ (Nitrosulphon acid) 或 $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{matrix}$ (Nitrosylsulphuric acid)。吸水性強，溶於少量之水，即發熱而放出 NO ，遇多量之水，即溶成硫酸及亞硝酸：





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

(e) 過氧化氮 (NO_2 or N_2O_4 , nitrogen peroxide) 不論其為液體與氣體，對於硫酸均有作用。Weber 氏就種種濃度硫酸試驗的果結，得知比重在 1.7 時，吸收 N_2O_4 而不着色，1.55 者則生黃色物，大部溶解而成硝酸，並不起分解作用；



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

(f) 藍色酸 (Purple acid) Nitrosylsulphuric acid 遇還原劑之作用，即顯現藍紫色，此種色象，往往發見於工作失調之鉛室系。Raschig 氏⁽²²⁾歸因於 nitrosulphon acid ($\text{O}=\text{N} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2\text{H} \end{matrix}$) 的銅或鐵鹽的生成。Manchot 氏⁽²³⁾則擬為硫酸與一特殊氧化氮 (化合比例介在 1:1 與 $1:\frac{1}{2}$ 的中間) 的化合物，且其中 NO 與 NO_2 之比例，並不如 N_2O_4 之簡單云。

(22) Raschig, Z. Angew. Chem., 1907, p. 178.

(23) Manchot, Z. Angew. Chem., 1911, p. 13; 1912, p. 1655.

第四章 二氧化硫氣之製造

第一節 概說

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

製造二氧化硫氣時，首應注意下列二事：其一務於可及的範圍內，發生成分均一之氣體，其二務使原料中硫黃，利用淨盡。欲使上述條件，於勞資修繕費的最小限度內達到時，則必於焙燒裝置的構造，及操業的熟練上，先事講求乃為功。發出氣體之成分，若均一而整齊，則後段製酸工程之進行，當必安定而順利，此為硫酸製造上最重要的條件，在稍有經驗之技術家，莫不深切注意者也。自近代機械工業發達後，原料焙燒之操作，逐漸由人工而趨於機械化，至是而氣體成分均一之要求，乃漸有解決的希望。此外應考慮者，則 SO_2 之含量，究以若干為適當的一問題，但對於此點，現尚無一定的結論。據經驗所得，用硫鐵礦為原料時， SO_2 含量，以 7.0—8.0% 為最合，若用硫黃為原料，則可獲得較濃厚的

氣體（9%以上）。至於一般冶金工廠發出之硫烟，則成分頗低，通例均在 5—6% 之間，然亦有不及 4% 者。爲使製酸工作順利進行起見，最好附設焙燒裝置，用比較富於硫分之原料，製成濃厚氣體，以便與上述稀薄硫烟，互相混和而應用。但自晚近製酸技術進步以來，即單獨利用硫烟以行製造者，亦既數見不鮮矣。

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

第二節 以硫黃爲原料的製法

1. 焚硫時應注意事項

焚燒硫黃使生二氧化硫氣，以供硫酸製造之用時，宜注意 SO_2 的濃度，勿令過於稀薄，且須時常一樣，此爲焚硫爐設計上最費苦心之點。硫黃遇高熱，即起昇華作用 (sublimation)，此際爐內通風力太猛，則此項遇熱昇華之硫黃，於未被充分氧化之前，即被送入古老華塔或鉛室各部。如是則硫黃之損失，與製品之污濁，均屬必然之事。其尤足爲害者，則微末狀之硫黃，將浮游被覆於鉛室硫酸的表面，而致隔絕其與室中氣體接觸之機會，室內化學反應，將由是而漸趨衰弱，其弊寔不勝言。關於焚硫爐之設計與作業，首應注意下列三事：(1) 投入之硫黃，是否完全燃燒，及有無硫質遺留於爐灰之內。(2) 有無昇華硫黃，夾隨氣體而出。(3) SO_2 之濃度，是否適宜，其分量能否與製酸部分之工作，互相適應。在通常操作，頗難望其完全燃燒，因爐之周壁及置硫底板之熱度，往往

不能充分保全之故。補救方法，宜使爐身全體，常在一定的適當熱度下，以行焙燒工作。通常於爐內底，安設一具鐵鍋，為盛載硫黃之用，如是即間有小塊之硫，不論落在鍋內任何部分，亦得完全燃燒。又焚硫爐必須數個相連建築，各爐操作，宜按序輪值，庶生成氣體，得以繼續不斷，而濃度亦復均勻而不變。爐內通風力須調節適當，其風力務令稍強，不宜不足，庶硫黃燃燒作用，得以充分進行。但通風亦不可失之過猛，否則除惹起前述昇華現象外，有時且因冷氣之過量侵進，致令昇華硫黃，凝固聚積於烟道中，日久且起窒塞之弊害，故操業者宜於此三致意焉。

2. 焚硫爐 (burners for sulphur)

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

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

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

此種焚硫爐之能力，係對爐中載硫鍋單位面積上，每小時內所能焙燒之硫量而言。通常設計，以每小時每平方呎上焙燒 $1\frac{1}{2}$ lb. 之硫黃為適合。Davis 氏⁽²⁴⁾謂每小時內可焚硫至 2lb. 之多，但 Lunge 氏則以此

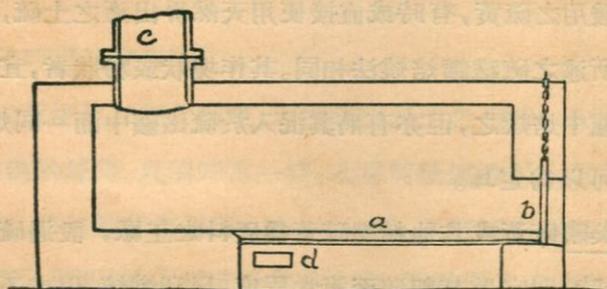
(24) Davis, Chem. Eng., 2, 123.

量爲過鉅。

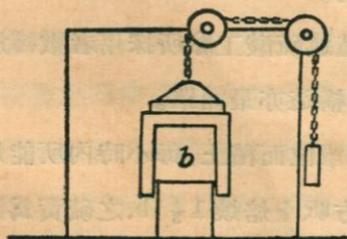
據 Wyld 氏⁽²⁵⁾的經驗，在設有攪拌裝置的焚硫爐，焙燒能力實遠出前記數值之上，但在一般焚硫爐，則每小時內在單位平方鍋面積上處理之硫量，以不超過 2lb. 爲安全云。

3. 英式焚硫爐 (English sulphur burner)

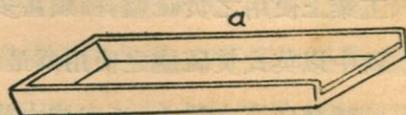
此爲英國方面採用的焚硫爐，爐身用磚構築，上面用拱 (arch) 封蓋，前面有門，依鍊索及滑車的作用，可自由啓閉至一定的程度。第11圖爲爐之縱向剖面，第12圖爲其正面，內底安設如第13圖所示之鐵鍋 a，鍋長 2.4m，闊 1.2m，左右兩方及後緣，均高 65mm，唯前緣略低，僅



第 11 圖



第 12 圖



第 13 圖

(25) Wyld, Raw Materials for Sulphuric Acid.

25mm.，以便清除硫灰。在 a 鍋的後面，留下 $1/3$ 之餘地，俾昇華硫氣，得於此為完全之燃燒。b 為硫黃投入口，有鐵門以司啓閉，c 為二氧化硫氣出口，d 為冷空氣進口，以便 a 鍋底下，常有空氣流通，免致有過熱之弊。

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

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

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

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

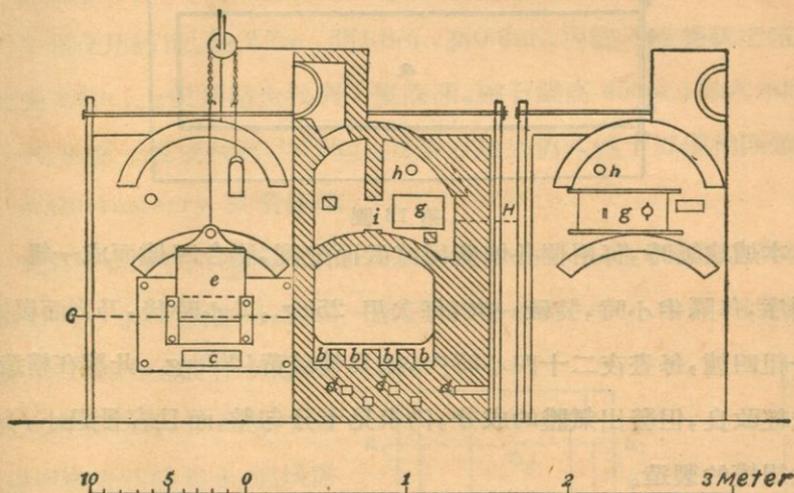
又於爐內鐵鍋之後部，留下多少空位，俾昇華硫黃，得在此遭遇過剩之空氣，以行完全的燃燒。又有將爐壁築成雙層，使空氣環流其間，免使爐身有過熱之虞。此爐雖不免有多少缺點，但因其構造簡單，建設費較廉，故仍有使用之者。

4. Lunge 式焚硫爐

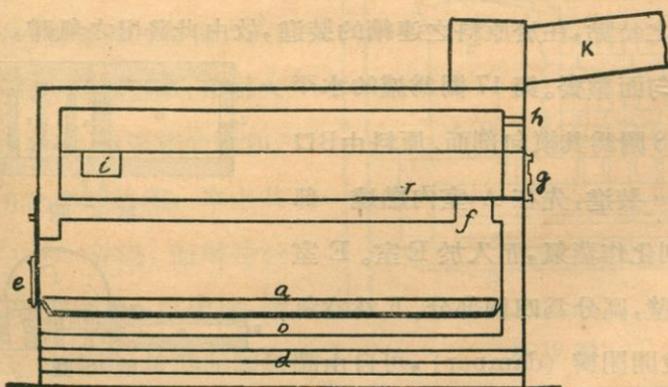
此為 Lunge 氏改良的焚硫爐，其構造較上述英式焚硫爐為複雜。第 14 圖之左方為爐的正面，右方為爐背底情狀，中央為橫向剖面。第 15 圖為同爐的縱斷面，第 16 圖為爐上部的水平方向之剖面。爐中腰以拱壁分作上下兩層，上層更築垂直間牆，將其劃成左右兩室。a 為盛硫鍋，闊 686mm.，長 2844mm.。發生氣體，由拱壁後端之 f 口，入於上層右方之 A 室。遇必要時，可自爐後面之小孔 h，放進些少空氣，使昇華硫黃，得於此燃燒淨盡。f 口上方，設置鐵造疏格，以便安放硝石鍋，為供給鉛室所需氧化氮之用。g 為硝石鍋進出之戶口，平時嚴密掩閉，以防空氣之濫入。生成氣體，沿 A 室來至爐的前端，經由 i 口，而入於左邊的 B 室，最後由烟道 K，導進於降塵室。

圖中 b b 等為直接冷凍鐵鍋 a 之氣道，而總開口於 c。下部更設 dd

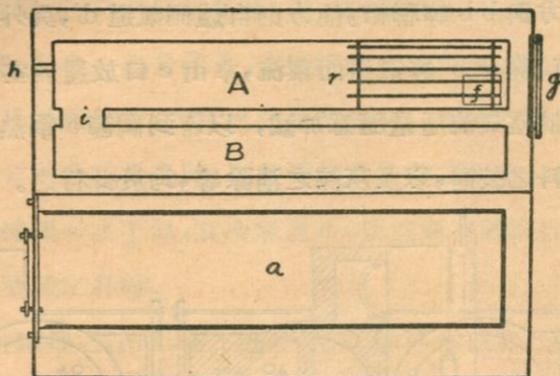
等氣道，使一方與 $b b$ 等聯絡，他方則自爐側氣道 d' ，與外氣溝通。即自 d' 進入之空氣，經 $d b$ 等氣道而環流，卒由 c 口放還於空中。依 c 口啓閉的程度，可將空氣流通量隨意加減，以達到調節 a 鍋熱度之目的。 e 爲爐口，凡原料之裝進，以及灰滓之清除等，均於此行之。



第 14 圖



第 15 圖

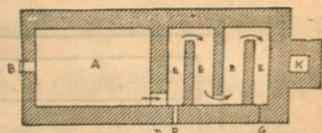


第 16 圖

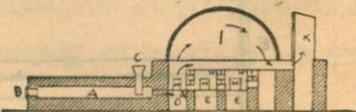
本爐建築時，每兩個各依對稱位置而配列，聯合四爐而成一組。各爐順序，每隔半小時，裝硫一次，每次用 25kg.，二小時後，乃周而復始，即一組四爐，每晝夜二十四小時內，總共焚硫黃 1200kg.。此爐在構造上，雖迭經改良，但發出氣體的成分，仍未見十分勻整，而且容量過小，不適於大規模的製造。

5. Harriron Blair 式連續焚硫爐

此爐之特點，在於原料之連續的裝進，故由此發出之氣體，其成分比較的均勻而整齊。第 17 圖為爐的水平剖面，第 18 圖為其縱向剖面。原料由 B 口或由漏斗 c 裝進，先在 A 室內燃燒一部分，其餘則化作蒸氣，而入於 E 室。E 室由三道間壁，區分為四個部分。F 為空氣入口，附設開閉瓣 (damper)，可自由調節其進量，務使硫黃蒸氣，在此行完全充分之燃燒，遇必要時，再自 G 口



第 17 圖



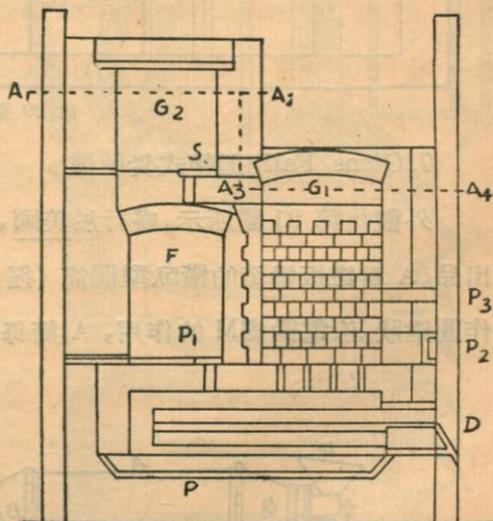
第 18 圖

放入空氣少許，以察其有無青色火焰之發生。氣體嗣來至上方 H 室，室中亦以通窿磚牆，間成數個部分，并於其中安設三列硝石鍋 N。自此更入於鑄鐵製之 I 室中，俾爐氣在此脫淨灰塵等夾雜物，乃自垂直烟道 K，導入於製酸部。

A 室全用磚造，長 2.7m.，闊 1.8m.，高 0.3m.，內底不設盛硫之鐵鍋。E 室長 2.4m.，上使用粘土板與 I 室隔開。硝石鍋高 45cm.，每六小時調換一次。此爐一晝夜焚硫 3570kg.，其能力足與舊式爐十五個相匹敵云。

6. Queensferry 式焚硫爐

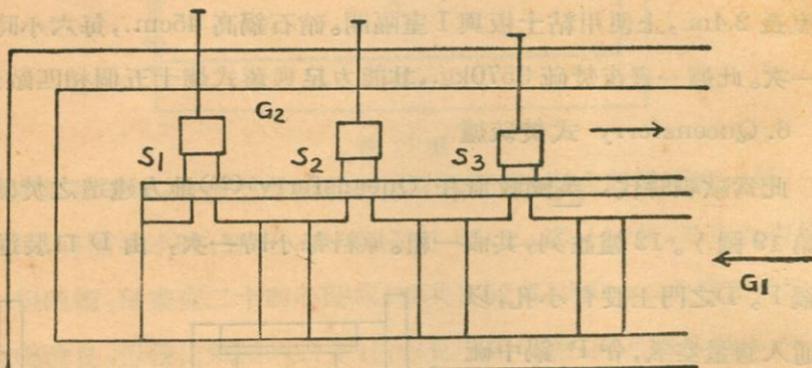
此為歐戰時代，英國政府在 Queensferry (26) 地方建造之焚硫爐（第 19 圖）。12 爐並列，共成一組。原料每小時一次，由 D 口裝進於鐵鍋 P。D 之門上設有小孔，以便通入適量空氣，令 P 鍋中硫黃，僅至沸騰狀態為止。燃燒需要之空氣，經過 F 室預熱後，乃由 P₁ 送進，必要時可再由 P₂P₃ 等導進空氣。硫與空氣，在耐火磚造的篋道中，為緊密的混和，以行充分的燃燒作用，卒由共通烟通 G₁G₂ 經過，而導往於製酸部焉。在 G₁G₂ 之中途，設置 S₁, S₂ 等掩瓣，依其開闔的



第 19 圖

(26) Miles and Sarginson, J, Soc.Chem. Ind., 1922, p. 183. T.

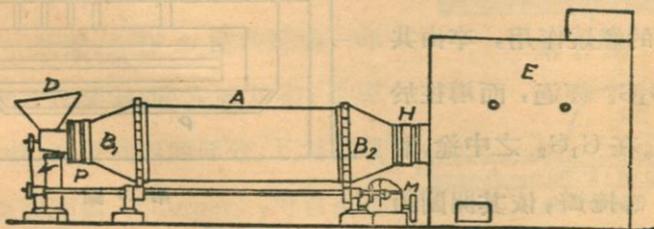
作用，可使各部之通風，歸於一律。第 20 圖為依 $A_1A_2A_3A_4$ (第 19 圖) 線之水平剖面。通風力依箭鏃所指的方向，而逐漸遞加，故 S_1 等滑瓣之開口，當隨之而順次減窄。當每爐一小時內焚硫 65 磅時，D 口的吸引力 (用 manometer 測定之 suction)，以 0.17 吋水柱為適合，各爐相差，並不可超過 0.01 吋云。



第 20 圖

7. Glens Fall 迴轉式焚硫爐

外觀如第 21 圖所示，盛行於美國，係紐約 Glens Falls 機械廠的出品。A 為鐵板構造的橫臥型圓筒 (徑 0.9m., 長 2.42m.)，其兩端 B_1B_2 作圓錐狀，依電動機 M 的作用，A 筒每 2 分鐘迴轉一次。左端設置硫



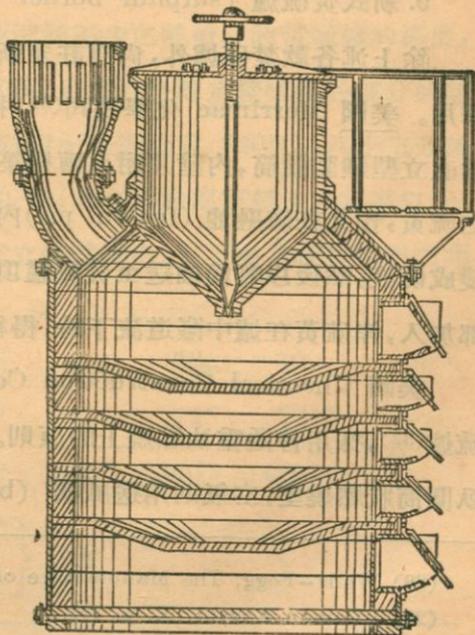
第 21 圖

斗 (hopper) D 及開閘瓣 (damper) P, 他端 B₂ 通聯於鐵製燃燒室 E, 遇必要時, 可再由 H 通進少量空氣, 俾得行完全之燃燒。由燃燒室出來之氣體, 先經除塵室, 將大部分灰塵除淨後, 乃依次入於製酸裝置焉。

本爐之利點, 在於 A 內熔融硫黃, 能不絕的沿周壁上昇, 與空氣作充分之接觸, 而行完全兼迅速的燃燒。因此之故, 爐之能力, 倍形增加, 且生成氣體, SO₂ 含量頗高, 通常約在 10—16% 之間。每爐於廿四小時內, 焚硫 2700kg.。若使用 Louisiana 產硫, 則灰滓甚少, 月中僅須清除一回。每一工人, 能同時兼顧數爐的作業, 故操業費甚省, 在美國每焚硫一噸, 僅需費用 \$0.5 云。(27)

8. Vesuvius 式直立焚硫爐 (vertical sulphur burner)

此爐係美國 Wisconsin 州 Appleton 地方之 Valley 鐵工廠所製造, 外部用鐵板圍裹, 內部分設數段的鐵盤。工作時先裝硫黃於最上段的 Cupola, 待其熔融, 乃開放 Valve, 使融硫順次流下次段鐵盤中, 以行燃燒作用。發生氣體, 由爐側導入燃燒室, 隨時體察情形, 由室頂導入適量空氣, 俾行完全燃



第 22 圖

(27) Wells-Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, pp. 61-62.

燒。容量 5—9 ton 的爐。每兩星期清灰一次。此爐操業成績頗佳，舉其主要點，厥有下列數端：(1)因係固定爐，故可節省運轉的動力費。(2)爐身直立，故所占地面較窄。例如日焚 9 ton 的直立爐，占地不過 6.6m²，但在同一能力的橫臥式 Glens Falls 迴轉爐，需地當在 27.5m² 以上。本爐的缺點，在於 Valve 之常為灰燼所窒息，有時竟至影響工廠全體的作業，斯為美中不足耳。(28)

德國 Humboldt 鐵工所製作之焚硫爐，容量在 1—10 ton 之間，形狀與 Vesuvius 爐似相。(29)

9. 新式焚硫爐 (sulphur burner of new type)(30)

除上述各款焚硫爐外，尚有許多新發明的考案，陸續被硫酸工廠所採用。美國 Merrimac 化學公司(31)接觸法工廠建設的焚硫爐，外殼為直立型鋼製圓筒，內壁用耐火磚構築，中以拱壁分作上下兩層。原料之硫黃，預先在硫融池 (fusion pit) 內，用過熱蒸汽，或利用餘熱，使之變成硫液，然後以唧筒抽送至焚硫爐頂層。需要之空氣，則自頂部或中部加入，俾硫黃在爐中窿道流下時，得行完全的燃燒作用焉。

美國 Chemical Construction Co. 建築之新式接觸法工廠，其焚硫爐(32)，採用普通重油燃燒上的原則。先將硫黃融溶，由抽送機噴入橫臥圓筒狀燃燒室，空氣則用送風機 (blower) 吹進，次第經過硫酸塔

(28) Wells-Fogg, The Manufacture of Sulphuric Acid, p. 62.

(29) Ullmaun Enzykl, X, p. 151.

(30) M. E. Othmer, Chem. Met. Eng., 1935, p. 374.

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

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

及焦煤箱，充分除淨其中所含之濕氣及塵埃後，乃入於熱交換室 (heat exchanger)，在此熱至適當溫度後，即導往焚硫爐。此際所行之燃燒作用，較諸通常方法為完全而迅速云。

10. 焚硫爐之溫度 (temperature of sulphur burner)

據 Stefano Pagliani 氏⁽³³⁾研究，硫黃在計算量的空氣中燃燒時，理論上的溫度，常壓時為 1616°C 。常容時為 2000°C 。但通常因通入過量的空氣，以致生成氣體，其 SO_2 的含量，較計算所得者為少。今假定焚硫爐發生之氣體，以含有 10% SO_2 為目的，而導入適當量的空氣時，則理論上的最高燃燒溫度，當為 900°C 。實際上因空氣之逾量，及爐壁的輻射傳導等種種原因，以致消耗不少之熱量，故焚硫爐的溫度，遠在前記最高點之下。Wyld 氏⁽³⁴⁾用高溫計測定焚硫爐各部分的熱度，結果硫鍋上面的溫度，在投進硫黃十分鐘後為 340°C 。八十五分鐘後，則為 495°C 。最高溫度為 550°C ，乃在與除塵室相通之氣道口云。其後 Wyld 氏更就 Vesuvius 直立爐燃燒室，上下兩方施行數回的測定，茲將其結果照錄如次：

次數	1st.	2nd.	3rd.	4th.	5th.	6th.	
外部	74°	64°	64°	67°	72°	72°	} 下方
內部	730°	470°	430°	440°	460°	470°	
外部	62°	85°	85°				} 上方
部內	460°	690°	685°				

(33) Stefano Pagliani, Ann. Chim. applicata, 1915, pp. 75-81.

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

第三節 以硫鐵礦爲原料的製法

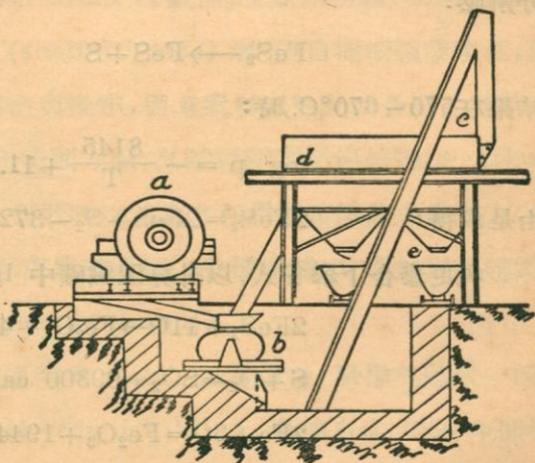
1. 礦石之毀碎 (breaking the pyrites)

硫鐵礦採出後，有先在礦區打碎至適當程度，然後售給於製酸工廠者，亦有不再加工，即行雇用舟車輸送於遠方者。在近代設備完全的工廠，均設置有碎礦機器 (crusher)，以便將購入礦石，毀碎至所要細粒，俾利燃燒。在工價低廉的地方，則以雇用人工，用手鎚碎礦爲得策。但此係對焙燒塊礦時而言，若在設有機械爐的工廠，並專以焙燒粉礦爲目的時，則不如逕行採用碎礦機之爲愈。因用機器碎礦，生成粉末，常較用人工時所得者爲多，故在使用塊礦爐的工廠，有時爲減少粉礦生成率起見，寧願雇用較高工價之人工，以鎚打碎，免致多生粉礦，難以處置。

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

碎礦機種類甚多，通常使用者，爲 Blake Crusher，能將粗塊擊碎至 $2'' - \frac{1}{2}''$ 的顆粒。舂板面積 $30'' \times 18''$ 者，一小時內，可將西班牙產礦 40 ton，打碎至 $2''$ 以下之粗粒。其中 34 ton 爲塊礦，餘則係能通過 $\frac{1}{2}''$ 篩孔的粉末。唯對於挪威 Orkla 產礦，則因質較堅硬之故，其毀碎能力，當爲之半減云。

在焙燒粉礦的工廠，則將 Roll mill 與上文所述的 Blake crusher 聯結使用。礦石經過 Crusher，行粗碎工作後，更以 Roll 研碎至細末，以利焙燒。此類碎礦機械，除 Crusher 及 Roll 二項外，另附自動運輸機 (automatic conveyer) 及篩別機 (sieve)，四者合成一組，以動力運轉之，其聯結情狀，如第 23 圖所示。圖中 a 為 Blake crusher，b 為 Roll mill，c 為運輸機，d 為篩別機。Roll 一對，徑約 30 吋，相向迴轉，其間距離可以自由調整，俾得大小適宜之粉礦。研碎礦石，經自動運輸機，而入於篩別機，此機普通為銅製有孔圓筒，迴動振盪，以行其篩分作用。小者通過篩孔，由漏斗 e 瀉放於地面，其不能通過篩孔之大粒，則返還至 Roll，以行再度的研磨手續焉。



第 23 圖

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

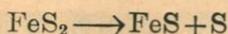
一般硫酸工廠採用之焚礦爐，均係利用礦石自身發生的熱量，以繼續維持其焙燒的工作。故除開工初時外，在連續作業期間，無自外加熱，或混入他種燃料，以幫助其燃燒之必要。硫鐵礦的燃燒熱，經 Somermeir 氏⁽³⁵⁾將其混加煤炭，置密閉器 (bomb) 中，使生爆發反應，以測

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

定之。結果礦石(53.2% S) 1g. 的燃燒熱為 2636 Cal., 即對於硫黃 1g. 為 4957 cal. 然此際生成物為 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_3 \text{ aq.}$, 如欲將其還元為 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ 的狀態, 則不可不減去 2042 cal., 故硫鐵礦中 1g. S 的燃燒熱為:

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

又 Richards 及 Kamura⁽³⁶⁾ 二氏就種種溫度, 以測定下列一式的分解壓:

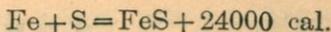
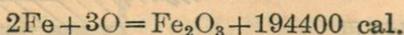
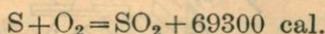
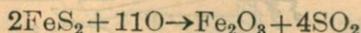


結果在 570—670°C. 時:

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

由是求得: $2\text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + \text{S}_2 - 37223 \text{ cal.}$

次更參合下舉各式, 以計算硫鐵礦中 1g. S 的燃燒熱:



即得 3013 cal., 與前記 Somermeir 的實測值, 可謂大致相符。

3. 焚礦爐之分類 (classification of pyrite burners)

塊礦與粉礦, 因彼此的燃燒性質, 不甚相同, 故通例以分別焙燒為原則, 礦石經毀碎工作後, 若不分粗幼, 逕行投入一箇礦爐內, 以行焙燒時, 則塊粒間應有之空隙, 均為粉末所填塞, 結果必生多大之困難。一般

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

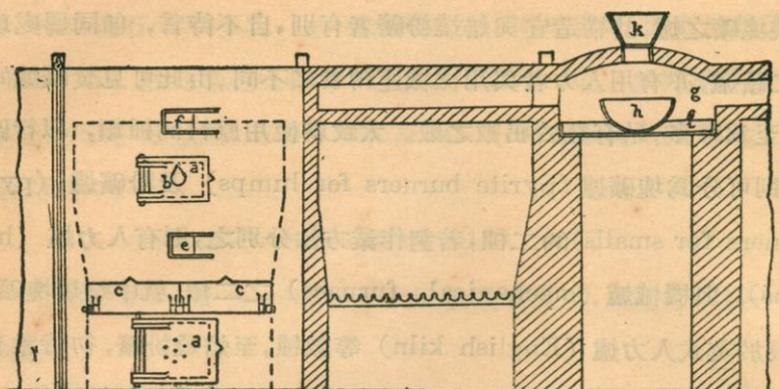
焙燒塊礦之爐，其構造宜與焙燒粉礦者有別，自不待言，即同屬處理粉礦之礦爐，亦有用人力者與用機械運轉者之不同。由此可見焚礦爐的種類，至為夥多，殆有難於屈數之感。太致就使用原料的種類，以行區別時，則可分為塊礦爐 (pyrite burners for lumps) 及粉礦爐 (pyrite burners for smalls) 的二種，若對作業方法分別之，則有人力爐 (hand kilns) 與機械爐 (mechanical furnace) 之二類。就中焙燒塊礦者，僅限於英式人力爐 (English kiln) 等數種，至焙燒粉礦，初時雖有採用 Maletra 的人力階段爐 (shelf furnace) 者，但自機械爐發達後，業既完全絕跡矣。機械爐之構造與操作，因考案者之設計而各別，其款式甚多，幾於不勝枚舉。最近在美國方面，又試行所謂迅速焙燒法 (flash combustion of pyrite)，對於發生熱量之利用暨焙燒能力增進上，均有不少的效果云。(37) 以下試就比較通行之各種礦爐，分別加以記述焉。

4. 塊礦爐 (pyrite burner for lumps)

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

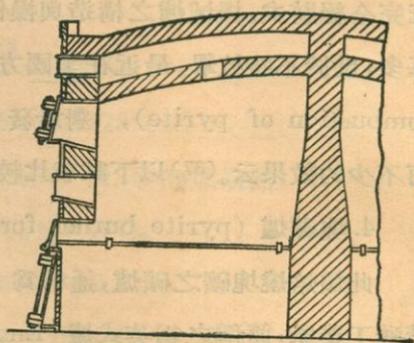
(a) 爐之說明 英式塊礦爐，形款因設計者之意見，而微有歧異，最常見者，如第 24, 25 圖所示。第 24 圖左方表示爐之正面，中央為爐內部的縱剖面，右端表示硝石鍋在煙道安設的情狀。第 25 圖為與爐列

(37) W. M. Cobleigh, Ind. Eng. Chem., 1932, p. 717.



第 24 圖

長軸成直角方向之縱剖面。圖中 a 爲裝礦口 (charging door), 門上有一小孔 b, 常覆掩蓋, 遇必要時, 可啓開以窺察爐內焙燒狀況。cc 爲轉動爐鈹之門口。d 係出灰口。e 爲預備疏動燒礦用之門口, f 則爲通達煙道之門口。g 爲硝石鍋 h 安設之



第 25 圖

煙道, l 爲承托硝石鍋之鐵盆, k 爲注加硝石及硫酸之漏斗 (hopper)。

(b) 爐之構築 爐鈹面通常闊約 1.20—1.50m., 平均爲 1.35m., 前後深約 1.35—1.7m., 平均 1.55m.。內部間牆, 有時全作垂直形, 但普通左右牆及背壁, 自鈹面以上, 均稍向外側傾斜, 至裝礦口爲止, 復挺直而上。前面牆用單隅磚築造, 外部以 25mm. 厚的鐵板掩護, 上面鑄設種種爐口, 業見前述。爐鈹下面之灰坑 (ash pit), 其高度約 40—60cm.。由鈹面至裝礦口之空間, 爲焙燒礦石之所在, 其高度 30—60cm., 宜按

礦石焙燒性質而決定。裝礦口高約 24—30cm.，自此距拱 (arch) 之頂端約 20—23cm.。爐頂拱蓋，有橫跨左右兩方之間牆，各爐各自具一獨立的拱壁者，亦有與爐列長軸成直角方向，而跨築於前後兩道面牆之上者（參照第 25 圖）。英式爐以前後兩列，聯駢建造為原則，如此則中間牆，可為前後兩爐所公用，上方得設一公共煙道，為集合各爐所發出氣體之用，且此舉對於爐熱保持上，亦至有效果也。

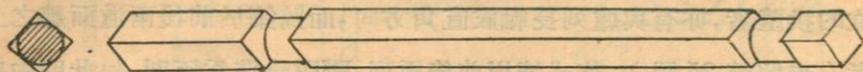
爐上方兩道拱牆（相距 15—30 cm.）間的空隙，即為爐氣集合通過之煙道。在各爐拱牆的中央，各設一四方通氣口，以便爐氣由此通過，而入於共通煙道，其闊度 10—13cm.，隨各爐距總煙道出口的過程，而逐漸增大，以便劃一爐列全體內部的通風力。此項通氣口，向例不設開闔瓣 (damper)，因易為爐熱所變形，而失去其效用故也。

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

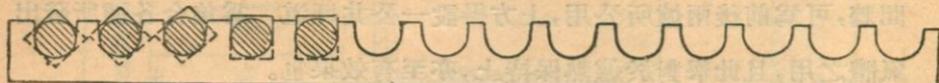
地脚 (foundation) 宜築造堅實，以免日久變形，致令爐命短促。又為充分鞏固爐列全體起見，爐之前後左右，均用工字鐵（或槽鐵）及鐵枝等束緊，以防爐壁之開裂而崩壞（參觀第 24 圖）。

本爐的特點，在於爐鈹 (grate bar) 之構造，鈹之形狀，除特別情形外，通例均如第 26 圖所示之四角柱形。近兩端處車作圓柱狀凹陷，以便在第 27 圖所示之鈹托 (bearer) 上迴轉自如。鈹用 5cm. 四方或 5×7cm. 扁狀角鐵截成，亦有用生鐵鑄造者，但不如熟鐵製者之耐久。鈹托則用鑄

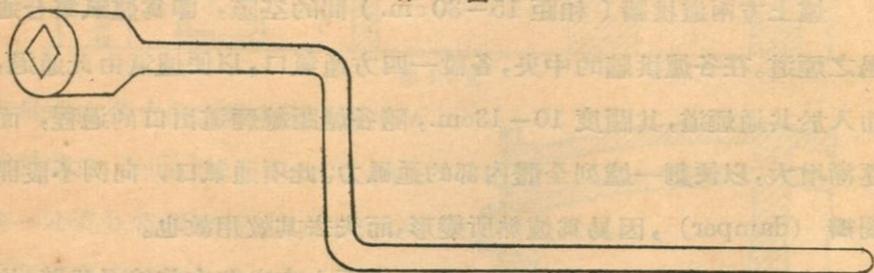
鐵製就，通常每爐前後各安一枝，如遇深廣之爐，鈹長逾 1.5m. 以上時，則在中腰再加一枝，以防歪曲。近爐前面之鈹端，宜作四角柱形，以便嵌



第 26 圖



第 27 圖



第 28 圖

入如第 28 圖所示之轉柄 (spanner) 頭部的孔口而迴轉之。通常每爐有鈹 14-16 枝，兩鈹間空隙，當其排成第 29 圖上方狀態時，約為 5cm.

(即等於鈹之闊度)，中部排列法，其距離減至最小，在下方一種的狀態，其空隙介在上中兩排列法的中間。因各鈹能各自獨立迴轉成種種的

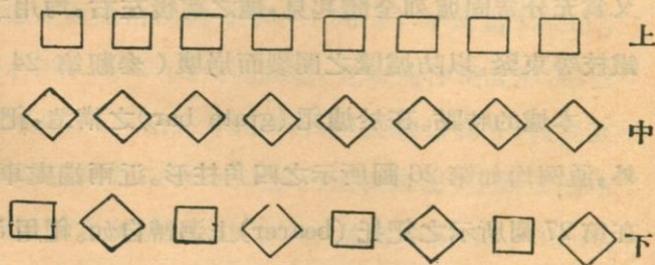
角度，故鈹中間的空隙，可取任意的闊度，

以利燒礦之降落。爐

鈹之迴轉，尚有一特

殊的使命，即將近鄰

燒礦，夾逼擠碎，而推



第 29 圖

落於下部之灰池。

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

著者最近在梧州硫酸廠築造之焚礦爐，其外觀如第 30 圖所示。爲節省材料起見，各爐前面，不用鑄鐵板掩護，僅於耐火磚牆之外，加築一道普通牆，以保護爐溫，並於縱橫兩方，用槽鐵及鐵枝緊束，俾資鞏固。各爐火床，係由 14 枝 2" 角鐵(長 1.46m.) 所構成，闊 1.24m., 深 1.35m.。灰池高 49cm., 焚礦層 50cm.。裝礦口闊 50cm., 高 25cm.。此口上方盡處，卽爲第一拱的起點，更上 17cm., 再築第二拱，於第一拱稍偏上方之

中部，安設鑄鐵製通氣口，並附掩蓋(10×15cm.)，可自外以鐵棒啓閉之。美國方面採用之塊礦爐，其構築方法，詳見 Wells and Fogg 二氏的著書(38)，恕不再錄。

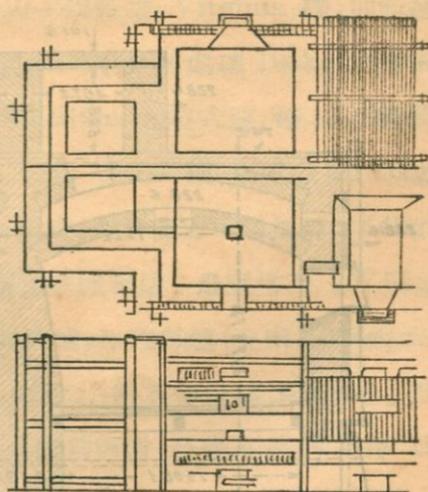


第 30 圖

(38) Wells and Fogg, *Manufacture of Sulphuric Acid*, pp. 63-65.

Hasenclever 氏設計之塊礦爐，最先在 Rhenania 工廠試用，其後廣用於大陸各國。其構造如第 31 圖及 32 圖所示。此爐築造方法，與普通英國式爐，頗不相同，即各爐中間，僅下部用矮牆隔開，上部仍彼此互相聯通，質言之，不過係將整個大爐的內部，用間牆劃分為數個部分，以便焙燒礦石而已。本爐燒礦層較淺，一般約在 45—50cm 左右。Rhenania 工廠所造者，下部灰池較深，敷設鐵軌，為清除鑛灰小車往來之用。出灰前先關閉 b c d e 瓣，同時將 S 打開，以便溢出硫氣，自此經另一煙通宣洩，同時並可防止過量空氣之乘間侵進。本爐的操業成績，如管理得法，可與英式爐並駕齊驅，就一定火床面積比較，後者的焙礦量，反不及前者之多云。但其缺點，則在於接近出口處之通風力，較遠處為強，故非有充分熟練的職工，不易獲得均勻的效果云。

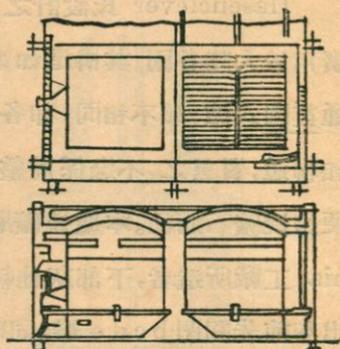
Falding 氏 (39) 考案的塊礦爐，如第 33 圖及第 34 圖所示。前一圖上方為爐之水平剖面，下方為其正面。第 34 圖上方為另一高度之水平剖面，下方為與爐列長軸成直角方向之縱斷面，表示前後二爐背合建築之情狀。爐身高出地面 2.44m.，前牆及中央長間牆，均厚 355mm.，用耐火磚砌築。沿前面牆安設數陶器管，焙燒需



第 33 圖

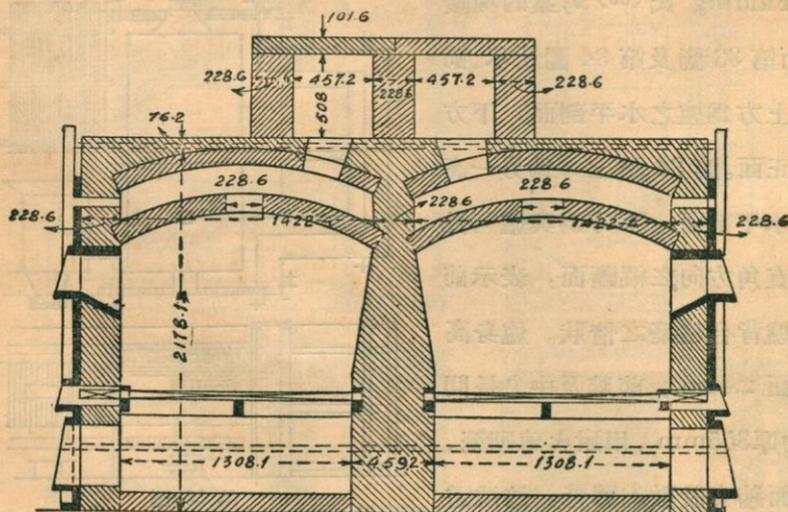
(39) Falding, Mineral Ind., VII. p. 666.

要之空氣，經此流通，預熱并調節至適量後，由爐鈹下面導進。牆面更用25mm.厚鐵板掩護，全體以工字鐵及 22-38mm. 徑之鐵枝緊束。爐頂拱徑 1.791m.，下層與火焰接觸處，為厚 114mm. 之耐火磚，上層厚 100mm.，則以普通磚築造。火床在爐底 533mm. 之上，闊 762mm.，深 1245mm. 係由 21 枝鐵鈹構成，承託於三



第 34 圖

個所在。裝礦口內面闊 482mm.，出灰口內面闊 559mm.。本爐外面，因有鐵板裝甲，故不致由罅隙侵進過量之空氣。爐鈹先端，常露出前面，故不須啓蓋，即可將其轉動，較英式爐為利便云。



第 35 圖

英式塊礦爐的構築方法，據 Parrish 氏⁽⁴⁰⁾報告，近年迭有改良，其目的在築造方法之簡單，及操業工作之容易。就中較為完善者，大略如第 35 圖所示。圖中尺寸，均用 mm. 表出。

(c) 塊礦爐之容量一般稱為焚礦爐容量者，係指二十四小時內，每單位火床面積上所能處理之礦量而言。英國方面，則就每平方呎火床面積上焙燒礦石中之硫黃計算。對於同一火床的面積，其所焚燒之礦量，常隨礦石的種類，及氣候之寒暖而歧異。通例焙燒貧礦之數量，常比富礦為多，又冬季能力，必較夏季為大。若在一定火床面積上，焙燒逾量的礦石（即燒礦層過深）時，則往往發熱過劇，致惹起種種意外之困難。據 Lunge 氏多年經驗的結果，火床面積 $1.55\text{m.} \times 1.72\text{m.}$ 者，礦層深 67cm. 時，一晝夜可焙燒 Rio Tinto 礦 (48% S) 357kg，即 1m.^2 火床面積上，可處理 154kg 的 48% 礦石。其含硫 40—42% 之 Virginia 礦，則能焙燒 175kg，含硫在 38—40% 之 Meggen 礦，則可處理 198kg. 之多云。據 Wyld 氏報告，火床面積 $1.296\text{m.} \times 1.219\text{m.}$ 之英式爐，每 12 小時裝礦 (165kg.) 一次，計其容量為 209kg.。若用 Orkla 礦，則當減為 193kg.。又採用 Mannheim 爐以焙燒 Pena. 礦時，則其能力可增加至 254kg. 云。又據 Wells—Fogg 氏調查，美國焚礦爐容量，最近增至 207.5kg. (45% S)。著者在梧州硫酸廠建設之英式爐，平均每爐 (火床 1.674sq. m.) 廿四小時內，焙燒英德產礦 (48% S) 349kg.，計其容量為 208.6kg.。至裝礦次數，晝夜二十四小時內，以 1—3 回為適當，最普通者，則為每 12 小時一次，即一晝夜間共裝礦二回也。

(40) Parrish J. Soc. Chem. Ind., 1925, p. 322-323.

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

塊礦爐因構造堅固，損壞比較的少，其壽命據 Smy 氏⁽⁴¹⁾調查，通常在 15—20 年之間，但若建造完善，及管理得法時，則其壽命不難延長至 30 年以上云。

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

佈置停妥，乃將全體爐鉞抽出，并投入薪炭等燃料於各爐內底，點火緩緩燃燒。如此繼續溫暖 12 小時左右，爐中各部分，均既充分乾燥，乃將爐底剩餘之灰燼剔出，並將爐鉞依式安回。為防止火床爐鉞受熱而歪曲起見，宜先於其上面，鋪填燒礦一層，至距裝礦口下 10cm. 處為止。在初辦工廠，無法覓取燒礦時，則可以碎磚或石礫等代替，但其顆粒，以能通過爐鉞間隙者為限。先用燒礦鐵耙將各爐礦層上面理平，乃裝進乾

(41) Smy, Chem. Age, 1925, Vol. 12, p. 374.

燥柴薪或焦煤等於其上，點火繼續燃燒。經過 24—36 小時之後，燒礦表層及爐中各部，遂均成爲赤熱的狀態。初期加熱，不可過於急劇，以防爐壁因膨脹而崩裂。裹束外牆之鐵架，亦應隨時檢視，如遇過於緊張或弛緩時，應立即予以糾正。觀察爐內熱度，既達適可狀態時，乃將未燃盡的大塊燃料剔出，并迅速將餘爐表面理平。隨用鐵鏟 (shovel) 將準備妥當之一定量的原料，裝進於灼熱灰爐上面而平鋪之，既畢乃將爐口緊閉。以上剔灰及裝礦兩操作，均宜迅速竣事，庶爐熱不致因濡滯而損失。最好臨時令各部工人，協同動作，以收敏捷進行之效。開工初時，遇爐熱不克保持，及礦石燃燒不甚完全時，可混加少量焦煤於原料中，以一同焙燒，俾加強熱度焉。

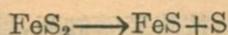
硫鐵礦裝進後，因感受下面礦層及上部爐壁剩餘的高熱，不久 ($\frac{1}{2}$ —1hr.) 即自行開始燃着。如斯將一定量原料，依次裝入各爐，待至爐列全體的工作，轉入正規狀態，及生成氣體中二氧化硫的含量，達至所要標準時，即可將臨時設置之煙通閉塞，并打開與製酸部相聯絡的氣瓣，而開始製酸工作焉。

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

(f) 塊礦焙燒的操作 原料焙燒時，務使其中所含硫黃，充分燃淨，

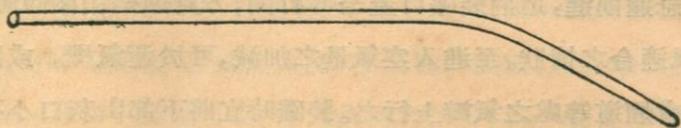
自不待言。於此應充分注意空氣的進入分量，勿令有過多或過少之弊。硫化鐵在焙燒當中，初變為硫酸亞鐵及硫酸鐵的中間化合物，繼復因高熱而分解，卒成爲氧化鐵與二氧化硫(或三氧化硫)氣。此外在焙燒中生成之硫酸鹽，如 CuSO_4 , ZnSO_4 及 PbSO_4 等，則須在赤白熱的溫度，方能分解。在普通塊礦爐的操作，頗不易達到此種溫度，故上述鹽類之分解，殊難望其完全。其他鹽類，如碳酸鈣等則變爲硫酸鈣而固定，硫酸鋇更難分解，其中所含硫黃，因屬不溶性物，在最初定量時，既不認爲有效成分。由斯可見，原料之完全脫硫，實爲一不可能之事。

焙燒工作之難易，與礦塊的大小，至有關係。顆粒宜大小一樣，且不可太粗太幼，庶礦層高度及通風狀態，得容易決定，而焙燒工作，亦得以順當進行。燒礦中剩存硫分，以 3—4% 爲普通，有時竟高至 6—8%，但亦有少至 0—0.5% 左右者。此項剩存硫分之多寡，與礦石性質，焚爐構造，通風狀況及操業巧拙等均有關係。就中尤以通風一項，影響爲最鉅。進入空氣不足時，則爐中一部分的熱度驟高，遂致惹起下記硫鐵礦的分解作用：



而生成硫黃與一硫化鐵。在此高熱之下，硫黃乃昇華，而隨氣體進入於煙道或後部的製酸裝置中，致發生種種弊端（參照前節焚硫爐各項）。而最爲可慮者，則因生成之 FeS 一物，具易融性，遇高熱即融成黏性礦漿，漸次與周圍礦塊相結合，馴至變成大塊之礦餅 (slags or scars)。至是空氣之流通，益形窒礙，焙燒工作，將隨之而愈感困難。此項礦餅，最初概在礦層上面發生，故工作中，務留心察視，并隨時將生成物，加以擊

碎，免致漸次蔓延，而難以剔除焉。若一時工作失慎，致令爐內生成巨大礦餅，並深沒於燒礦下層時，則宜使用如第 36 圖所示之粗大鐵棍



第 36 圖

(5cm 徑，4m 長)，合數人之力，將其剔出燒礦表面而破碎之，庶不致阻礙焙燒工作之進行。至通風不足，亦自有其種種原因。例如灰池門上之小孔，開放太少，或運氣機速度太慢，又或因煙道或氣瓣等處有礦塵積塞時，均為釀成通風不足之主因，宜注意探求其弊端之所在，而迅速予以糾正焉。

燒礦層的高度，宜視礦石種類及燃燒性質，而酌量變更，含銅之富礦，發熱多而易融，故礦層宜略淺，俾空氣易於流通。焙燒貧礦時，礦層宜較深，以便保存其相當之熱度，而繼續燃燒。就一般言，礦層淺者（50cm. 以下），礦餅之發生較少，縱令有時發生，亦為較小之塊，而容易處置。礦層太深，亦為通風窒礙之一因。例如本以焙燒貧礦為目的而設置之爐身較高的礦爐，若改轉為焙燒富礦之用時，則因爐中發熱過劇，及空氣不克通暢之故，礦餅之生成，實屬意中之事。通風不足時，爐氣自各罅隙洩出，尤以自裝礦口噴溢者為多，此於燒礦操作上，頗有窒礙，自應及早加以補救焉。

反是若通風過大時，則生成爐氣的 SO_2 含量，不免因之而降低，同時鉛室內化學反應，將漸趨衰弱，而硝石之消耗量，反次第增加。故各爐

口，除於必要時，始行開啓外，其餘時間，均應嚴加封閉，以防過量空氣之侵入。當揭開裝礦口上小孔 b 時，若見爐內火焰，徐徐直向通氣口上昇，而不急遽前進，迨將裝礦口蓋全部打開，方見爐焰稍微傾向前面時，是為通風適合之情狀。至進入空氣量之加減，可於運氣機，或出灰門上小孔，又或煙道等處之氣瓣上行之。裝礦時宜將下部出灰口小孔等緊閉，免致侵入過量無謂之空氣。通常塊礦爐在後壁及近左右兩間牆處的熱度，較中央部為略高，因之而空氣之上昇亦較為迅速。故近壁處礦層，宜略為鋪厚，且可裝進少量粉礦於其上，以資調節焉。

原料裝進初時，尙未需要多量的空氣，迨半小時後，燃燒漸趨旺盛時，即應通入較多分量之空氣，以爐中火焰能直立的向通氣口上昇為度。及至硫黃燃燒將盡之際，火焰乃次第衰弱，即宜將氣孔密閉，以防過量空氣之侵入。在再次裝礦之前二小時，宜啓開裝礦口，用長柄鐵鈎將燒礦表層疏動 (raking)，遇有礦餅發現，即宜擊碎之。燒礦經疏動後，如復盛發火焰，則應略增空氣進入量，俾得盡量燃燒焉。如是經過 12 或 24 小時後，將屆再次裝礦之前半小時，乃將氣孔完全關閉，而打開轉鈹口的掩蓋，用第 36 圖所示之鐵具，嵌入鈹端，逐一加以轉動，俾下層燒剩礦渣，得以次第降落。同時自裝礦口上小孔，觀察礦層表面是否平整，及達到所要之卸灰數量與否。爐鈹之轉動 需要相當的技術，火床全面，須一樣降落，且每次降落分量宜有一定。過少固非所宜，過多亦恐有未燃盡之礦石，隨同降落，而歸於損失，其間斟酌損益，全靠經驗及熟練，以行判斷⁽⁴²⁾。迴轉既畢，即用鐵具，將燒礦層面理平，至規定時間，乃將

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

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

東便礦爐作業時間表

爐之號數	裝礦時刻	轉鈹時刻	疏動時刻
1	12-00, 12-00	11-00, 11-00	6-15, 10-00, 6-15, 10-00
3	1-30, 1-30	12-30, 12-30	7-45, 11-30, 7-45, 11-30
5	3-00, 3-00	2-00, 2-00	9-15, 1-00, 9-15, 1-00
7	4-30, 4-30	3-30, 3-30	10-45, 2-30, 10-45, 2-30
9	6-00, 6-00	5-00, 5-00	12-15, 4-00, 12-15, 4-00
11	7-30, 7-30	6-30, 6-30	1-45, 5-30, 1-45, 5-30
13	9-00, 9-00	8-00, 8-00	3-15, 7-00, 3-15, 7-00
15	10-30, 10-30	9-30, 9-30	4-45, 8-30, 4-45, 8-30

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

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

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

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

(g) 特種原料焙燒法 濕潤硫鐵礦，往往在焙燒中，發生 SO_3 ，與

水汽結合，遇冷即凝成硫酸，有毀壞煙道後部各磚料及金屬裝置之虞。又遇天氣異常潮濕時，則雖焙燒乾燥的礦石，亦能發生同一現象。有種礦石，因含水分或硅酸鹽類如 Zeolite 之屬，以致焙燒時發生巨大之音響，宛如燃燒爆竹者然，同時礦塊碎裂為細粉，漸次阻塞空氣流動之通路，馴使爐火為之而窒熄。縱令爐火不即熄滅，亦因生成多量礦塵之故，致後部脫塵工作，為之倍感困難。此類爆拆性礦石 (explosive pyrite)，另有特殊的處理方法，在通常操業，則以拒絕採用為得策。在設置機械焚礦爐的工廠，多以爐頂為乾燥礦石之用，如是即可免除上述弊端的一部分，但在一般塊礦爐工廠，則甚鮮實施此種預備乾燥辦法者。

(h) 操業費 依照歐陸各廠通例，18—20 個塊礦爐，一晝夜內，焙燒 5400—8000kg。硫鐵礦時，須用工人二名，但同時可兼理硝石爐的工作。又據 Wells-Fogg 兩氏調查美國各廠塊礦爐操業費，每日焙燒 300 噸礦石時，每噸計需操業費用 \$1.00 左右云。

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

礦渣中必剩存多少之硫黃，業見前述，至其分量之多寡，則因原料之種類及操業之巧拙而不同。德國 Rhenania 工廠，用含鋅 6—7% 之礦石為原料，所得礦渣，常含 2—3% 之硫黃，甚少達至 4% 以上者。但在附近工廠，又往往有多至 4—7% 者，可見礦渣中剩存的硫量，實無

一定。就一般言，用富礦剩下之殘渣，其硫分常較貧礦殘渣為少。例如在焙燒西班牙礦之工廠，礦渣含硫，當不出 2-5% 以上，如採用 Agnas-Tenidas 最良礦為原料，則燒礦中剩存硫分，不過 0.5%，可直接售給鍊鐵廠，用為鑄鐵材料焉。原料中含有銅質時，則為製鍊利便上起見，往往故意多留硫黃於礦渣（約在 4-6% 之間）。又礦石含有鋅鉛等重金屬及其他土金屬時，則原料中一部分硫黃，有變為硫酸鹽而固定之傾向。關於礦渣中殘存硫量，因受不純物存在的影響，可參照第二章第三節硫鐵礦選用項下所述。著者使用含硫 48% 的塊礦，燒過礦渣中殘存硫量，最少為 0.8%，最多為 2.15%，15 日內平均，則為 1.3%（見下文）。

焙燒狀態之良否，雖可依礦渣外見上，推知其大略，但仍以施行化學的試驗，測定燒礦中所含之硫，銅，鐵等成分，為比較可靠。試料宜每隔 12 小時，就各爐卸出礦渣中檢取一次，集合研碎後，再用四分法縮小為適當分量。通常每晝夜集取平均試料一次，測定其中殘存硫量，為計算原料中硫黃燃燒率的基礎（詳見下文）。

5. 人力粉礦爐 (hand oven for pyrite smalls)

上述塊礦爐所能處理之礦石，普通以 12-75mm 大之粗塊為限，其較此更幼之粉礦，則當以特種礦爐焙燒之。礦石毀碎時，必生成多少粉礦，其數量隨礦性之硬脆而不同。硬礦成粉較少，中堅者約生 10-15%，質脆者，有時竟生成 20% 以上的粉礦。粉礦中之較粗小粒，可少量摻入塊礦中，一同焙燒，其分量至多不可超過 10% 以上，否則恐於爐之通風不利。與塊礦一同焙燒的粉礦，最好鋪置於左右兩方及後部爐壁的近傍，且宜比爐中央塊礦層略高，庶爐內各部空氣流通速度，成為整齊而劃一，

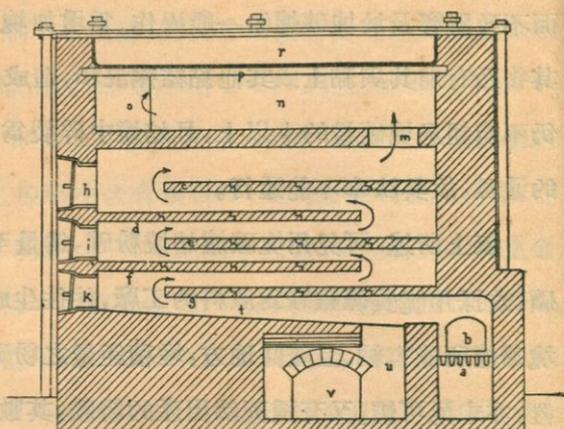
而不致影響及於塊礦爐的一般操作。為增加塊礦爐中粉礦處理量起見，其後乃有將其與黏土或其他黏結劑混和，造成團塊而焙燒者。但其用量，仍不能超過塊礦量的 $\frac{1}{4}$ 以上，且焙燒中碎裂為粉末。常致阻礙礦爐全體的通風，故其法卒不能通行。

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

粉礦爐創建初期，有用煤炭在爐底加熱，以助爐中粉礦之焙燒工作者，亦有就塊礦爐的上部，加設爐棚數段，以處理粉礦者，但均無良好之成績，而卒歸於廢置。1864年 Gerstenhofer 氏在 Harz 建設之粉礦爐，既具備近代階段爐 (shelf burner) 的雛形，惟仍嫌脫硫不甚完全 (剩餘硫黃 8—10%) 及礦塵發生太多，故未能普遍採用。其後經法人 Maletra 氏銳意改良，卒成為人力粉礦爐的中堅。

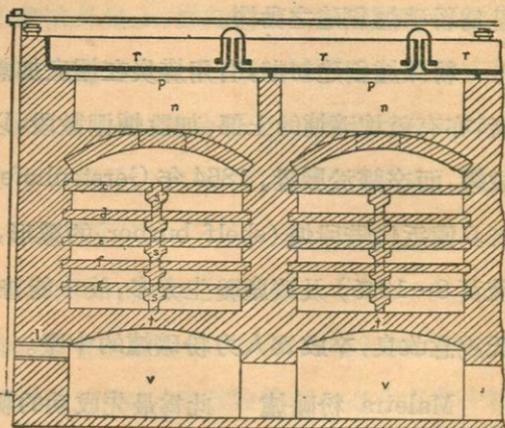
Maletra 粉礦爐 此為最先成功的粉礦爐。法人 Maletra 氏，於 1867 年發表其所設計的階段爐 (shelf burner)，1873 年陳列於維也納展覽會後，始漸引起世人之注意。英國於 1880 年開始採用為焙燒粉礦之裝置。其要點係於爐內設置數段平行棚板，由最上段投入之粉礦，順次用人力移落於下一段，以行焙燒作用。第 37 圖為爐之縱向垂直剖面，第 38 圖為橫向垂直剖面，並表示數爐相連建築的情狀。最初開始作業時，

先由 b 口投進燃料於火床 a 之上面，並啓開上段爐門 h 後，乃將燃料點火燃燒。俟至爐內全體既成赤熱，即將 b 口，及 a 下所設之出灰口，盡行密閉。嗣由爐門 h, i, k, 裝進粉礦於 c, d, e, f, g 各段爐棚上。粉礦因感受爐內高熱，即行開始燃燒。需要之空氣，由 l 送進（可以自由調整）。生成氣體，依次上昇，經 m 口入於 n 之脫塵室，將大部分礦塵清除後，乃由 o 導出，或入於另一脫塵室焉。n 室上方蓋以鐵板 p，其上安設鉛鍋 r，為蒸發稀薄硫酸之用。各段爐棚，係用耐火板（schamotte）製成，闊約 1.5m., 長約 2.4m., 兩端插入爐壁。爐棚共有五段，中央以耐火黏土所製之支柱 s 承托之。為使礦石易於燃燒起見，故將礦石按次由上段棚板，扒落下段。每隔四小時，將下段爐門 k 打開，將 t 棚上燒剩礦渣，



第 37 圖

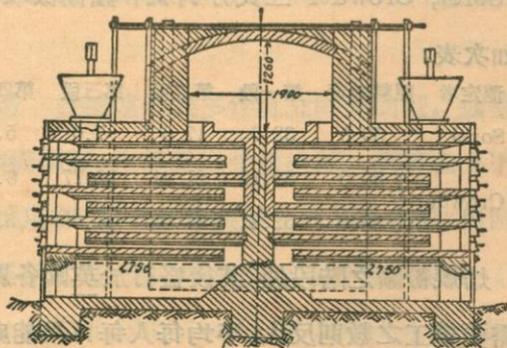
由 l 送進（可以自由調整）。生成氣體，依次上昇，經 m 口入於 n 之脫塵室，將大部分礦塵清除後，乃由 o 導出，或入於另一脫塵室焉。n 室上方蓋以鐵板 p，其上安設鉛鍋 r，為蒸發稀薄硫酸之用。各段爐棚，係用耐火板（schamotte）製成，闊約 1.5m., 長約 2.4m., 兩端插入爐壁。爐棚共有五段，中央以耐火黏土所製之支柱 s 承托之。為使礦石易於燃燒起見，故將礦石按次由上段棚板，扒落下段。每隔四小時，將下段爐門 k 打開，將 t 棚上燒剩礦渣，



第 38 圖

剔落 V 部後，乃將 g 棚上礦石，扒落於 t 棚。次更啓開 i 門，將 f 棚上礦石，扒落於 g 棚，並蓋平其表面，事畢乃將 k 門關閉。如斯逐段將礦石移落於下層，至 c 棚上礦石移落 d 棚後，乃將新鮮原料裝進 c 棚。若四個爐相連建築，則各爐可依次隔一小時，裝入原料一次。此爐適於富礦之焙燒，爐棚每平方公尺面積上，於廿四小時內能處理 32—36kg. 之礦石。據 Maletra 氏自身經驗，礦渣中剩存硫黃，不過在 0.6—0.8% 左右云。惟含硫不及 38% 的礦石，則不能用此爐焙燒。在歐陸每一工人，可管理五個爐的工作，計可處理 1000—1200kg. 的粉礦。

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



第 39 圖

較諸往昔為略小，大抵在 1—1.08m. 之間。Niedenfuhr 氏設計之七段爐，詳載於 Lunge 氏⁽⁴³⁾著書中。廣用於歐陸諸國。各爐背壁相倚，建築成前後二列，中央上部造一公共煙通，為爐氣集合通過之所。第 39 圖所示，為與爐列長軸成直角方向之垂直剖面，其中尺寸，均以 mm. 表

(43) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 504-506.

Falding 氏⁽⁴⁴⁾考案之八段粉礦爐，分作前後兩列，而背壁互相聯繫。燃燒需要之空氣，經過黏土製管中，預熱至相當溫度後，乃自爐口導進。各爐前面，均以鐵板掩護，並用鐵枝緊束，以資鞏固。最近新建築之爐，既不復附設燃燒裝置。新爐之起燃，可待其充分乾燥後，裝入燃料於爐棚上面，順次點火使之燃燒。燃料發生之煙氣，可直接洩放於煙通，繼續加熱至二三日之久，俟內部成爲赤熱狀態後，乃將殘存於棚上之燃料，扒出爐外，即行裝進粉礦於第三段棚板。礦石燃燒後，即可將生成氣體，導往於製酸裝置。當礦石次第移動，以行燃燒時，所含硫分即逐漸減少。據 Sorel, Crowder 二氏分別就各爐棚檢取試料，將其施行測定，結果乃如次表：

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

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

6. 機械粉礦爐 (mechanical furnace for pyrite smalls)

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

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

(b) 機械爐的一般構造 機械爐外觀多作直立的圓筒狀，爐壁用耐火磚築造，外面用堅固鋼板圍裹，內部更以平坦拱牆，劃築成上下數層，各層拱面，即為礦石焙燒所在。順次在各拱層之內側或外側，預留缺口，以便礦石自此落下，而至第二層。爐之中央豎立鑄鐵製中空軸（shaft），其上安設耙齒（arms with rabble teeth），能與中央主軸一同迴轉，以達其撥轉并移動礦石之目的。原料之粉礦，在爐頂焙乾後，常自動的（automatically）降落於爐中最上一層之拱面。依耙齒撥動的作用，漸移集於中心，隨由缺口，落下於次一層。此層耙齒的轉動，乃將礦石移向外方，俾得經由近爐壁處的缺口，而落於下層。如斯爐中粉礦，被各層耙齒所撥動，順次降落而焙燒，卒由最下一層之出口，瀉放於爐外，燃燒需要之空氣，由各段爐門通進，其分量宜按爐氣成分的高下而決定。含硫 30% 以上的粉礦，其所發生之熱量，足敷繼續焙燒的工作而有餘。但

原料含硫量，若超過 40% 以上時，則恐發熱太高，有使礦石熔融及耙軸損壞之弊，故宜設法預防之。通常機械爐的中央主軸，及各層拱面上的耙齒，其內部均有中空，以便空氣或水之環流，免致軸耙等因受高熱而損壞。第 40 圖上中

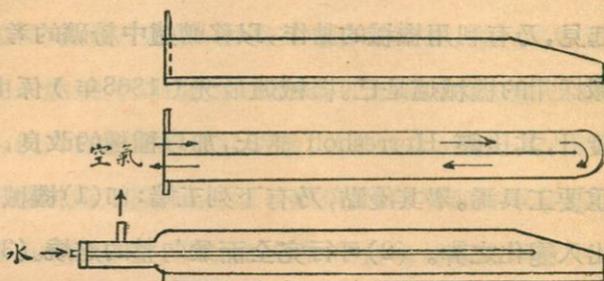
兩方，為用空氣冷

卻之爐耙的縱橫兩

剖面，下方為用水

冷卻之爐耙的縱剖

面。冷卻用空氣，由



第 40 圖

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

機械爐的建造及操業上，各種不便與困難，迭經技術家研究改良，業既日臻完善。舉其著者，如(1)主軸及各耙齒的冷卻方法；(2)耙齒在作業中調換時間之縮短及手續之簡易；(3)因氣流速率及耙齒攪動作用，

而惹起之礦塵現象的防止；(4)建設操業及修理費用之節省等等，均有長足的進步。就一般言，一箇大型機械爐的建設費，常較能力相等之數個小型爐爲省費，但爲工廠產量的伸縮力起見，則以採用大小爐數箇爲得策。各段耙齒，因被高熱硫氣所侵害，有漸次失去其強度之虞，故以能隨時調換者爲利便。

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

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

宜時，乃封閉脫塵室頂之煙通，而開動運氣機，使爐氣依一定的程序，進入於製酸裝置焉。

在一晝夜焙燒 8 噸礦石的七段爐，使用空氣量，就原料中 1kg. 硫黃計算，為 10 立方公尺時，則爐內各段溫度及礦石脫硫的情狀，乃如下表所示(45)：

爐 段 次 序	1	2	3	4	5	6	7
燒礦中剩餘 S%	48.5	39.0	35.0	20.5	3.6	1.6	0.65
溫 度(°C.)	560	600	600	570	505	340	160

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

爐 式	焙燒礦量(kg.)	單位爐積上礦石(kg./m. ²)	單位爐積上硫黃(kg./m. ²)
Herreshoff 3ton	2000-3250	57.1-92.9	27.4-39.0
Herreshoff 5ton	4000-5000	79.5-99.5	36.6-47.7
Herreshoff 20ton	17500	105.4	50.6
Wedge 5 段	12200	103.5	43.4
Wedge 7 段	16350-17500	101.0-106.0	48.4-50.1
Harris	6350	112.5	44.0
Kauffmann 3ton	2200-3000	70.5-84.3	33.9-40.7
Scherfenberg	5700-6000	84.5-89.0	40.6-42.5
Moritz 3ton	2500-2880	50.0-57.6	24.0-27.6
Moritz 5ton	4000-5000	50.0-62.5	24.0-30.0
Moritz 8ton	7660	74.5	35.7
Torba	18200	88	42.6

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

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

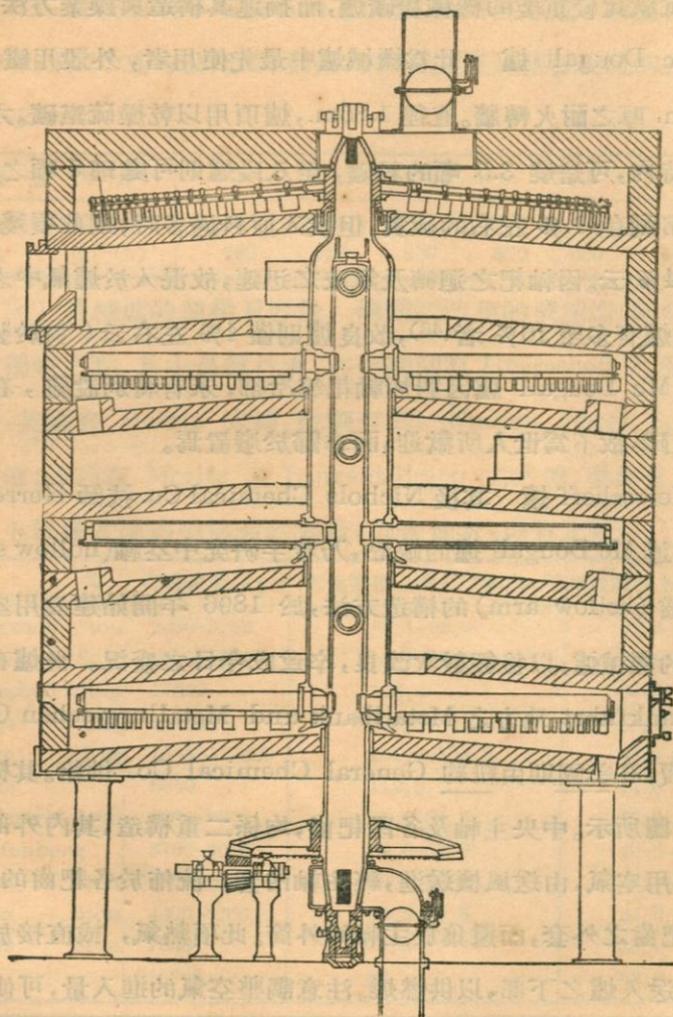
以下試就比較重要的機械粉礦爐，而摘述其構造與操業方法焉：

(e) Mc Dougall 爐 此為機械爐中最先使用者，外殼用鐵板，內裏襯 23cm. 厚之耐火轉牆。直徑 1.85m.，爐頂用以乾燥硫鐵礦。六段爐於廿四小時內，可焙燒 3.5 噸的粉礦，至八段爐則可處理 5 噸之多云。燒礦中通常剩存 1% 左右的硫黃，但投入原料過多時，則此項殘硫往往多至 3-4% 云。因軸耙之迴轉及氣流之迅速，故混入於爐氣中之礦塵頗多，舊式爐有多至 16% 者⁽⁴⁶⁾，改良爐則僅 4% 左右云（對於裝入原料而言）。Mc Dougall 爐因對於軸耙等冷卻，未有特別設施，在作業中，時起故障，故不為世人所歡迎，而卒歸於廢置焉。

(f) Herreshoff 爐 其後 Nichols Chemical Co. 技師 Herreshoff 氏，鑒於前述 Mc Dougall 爐的缺點，乃着手研究中空軸(hollow shaft)及中空耙齒(hollow arm)的構造方法，於 1896 年開始建設用空氣以冷卻軸耙的機械爐，以後經數次改良，卒致成今日之盛況。此爐在歐洲由德國 Frankfurt 地方之 Metallbank und Metallurgischen Gesellschaft 發賣，在美國則由紐約 General Chemical Co. 供給。其構造大致如第 41 圖所示。中央主軸及各段耙齒，均係二重構造，其內外部各相連絡。冷卻用空氣，由送風機送進，經主軸內套，流佈於各耙齒的內部，由此更經耙齒之外套，而還集於主軸的外筒。此項熱氣，或直接放散於空中，又或送入爐之下部，以供燃燒。注意調整空氣的進入量，可使爐身

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

保持適宜的溫度，及礦石得到良好的焙燒。耙齒的溫度，約在 427°C 。故可免酸氣之侵蝕，及鐵具之損壞。因此之故，爐之修理較少，而礦石焙燒



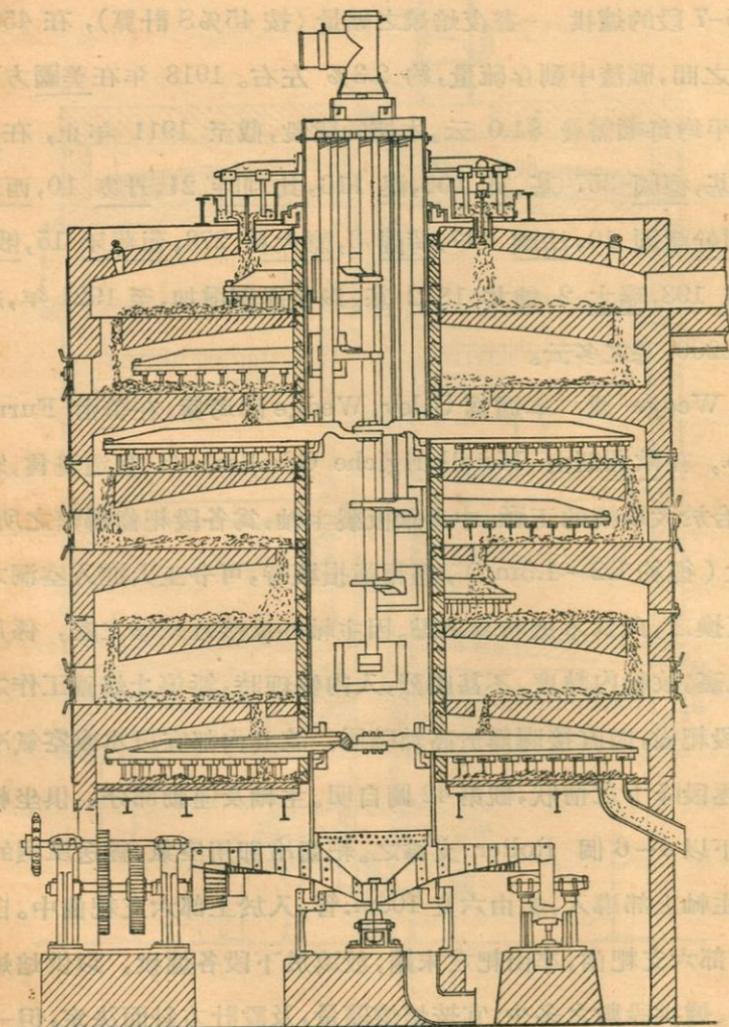
第 41 圖

的操作，亦得以合理的無間斷進行焉。

新式 Herreshoff 爐，徑大分 3.52, 4.79, 6.06 及 6.5m. 四種；內部設 5-7 段的爐拱。一晝夜焙燒之礦量（按 45% S 計算），在 4550—6550kg. 之間，礦渣中剩存硫量，約 2.3% 左右。1918 年在美國方面的操業費，平均每噸需費 \$1.0 云。本爐的建設，截至 1911 年止，在美國有 512 基，德國 357 基，英 102，澳 116，比利時 21，丹麥 10，西班牙 17，巴爾幹諸國 10，法國 147，荷蘭 3，意大利 273，葡萄牙 15，俄 70，瑞典挪威 193，瑞士 2，總共 1812 基。以後逐漸增加，至 1921 年，總數既達至 2200 基之多云。

(g) Wedge 爐 本爐為 Uteley Wedge 的考案，在美由 Furnace plant Co.，在歐洲則由 Metallurgische Gesellschaft 製造發售，容量較大，適合於大規模的工廠。中央鋼板製主軸，為各段耙齒聯繫之所，其空洞較大（徑約 1.2—1.5m.），遇耙齒損壞時，可令工人進入空洞之內，以拆卸更換之，此為本爐特異之點。因主軸外皮接近燒礦之處，係用耐火磚料包裹，故軸內熱度，不甚劇烈，入內修理時，無停止焙礦工作之必要。至各段耙齒，因直接曝露於高熱礦層，故其內部宜以水或空氣冷卻之。礦石逐段降下之情狀，觀第 42 圖自明。主軸及運動部分，俱坐輪盤之上，盤下以 4—6 個 Roller 支撐之。耙齒冷卻用空氣，經送風機的作用，先由主軸上部導入，次由六支 10cm. 管，入於上部六支耙齒中。自此更導至下部六支耙齒，卒由耙之末端，放瀉於下段各爐拱，以供焙燒礦石之用焉。爐拱段數之多少，宜按焙燒礦量，及設計方針而決定，但一般則以 5-7 段為原則。爐徑 4.85—7.58m. 之七段爐（徑 6.05m.），一晝夜

可焙燒 50—60 噸的礦石。含硫 45% 之原料，燒礦中剩存硫量，不過 2.4%，生成爐氣，約含 7.5% SO_2 。日焚 25 噸礦石之 7 段爐，須準備 5H.P.



第 42 圖

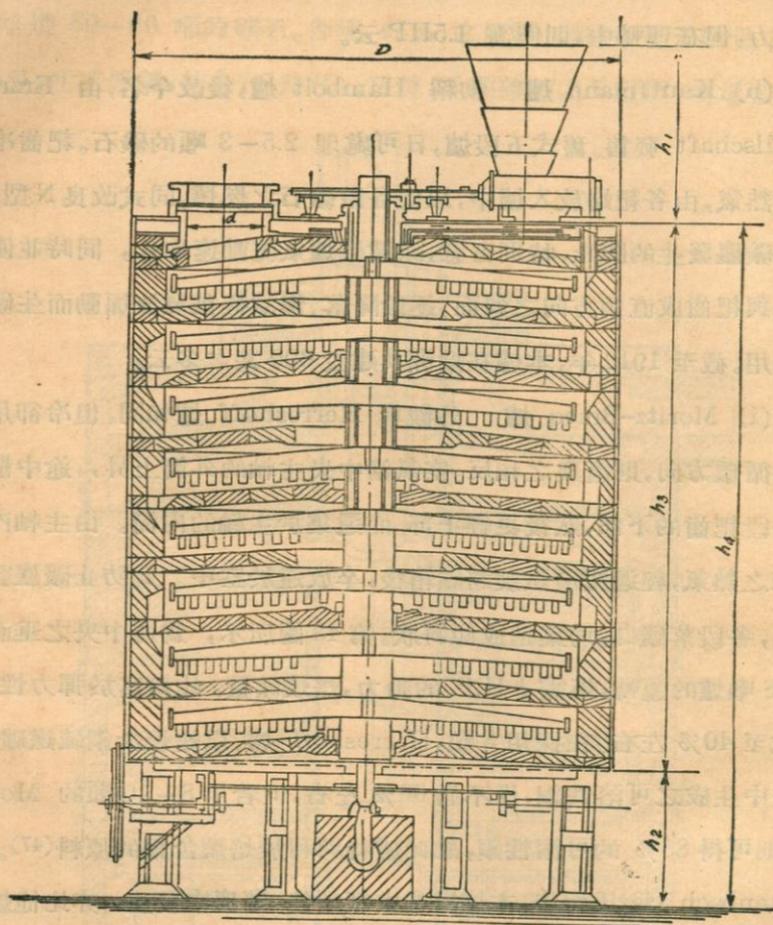
之動力，但在運轉中，則僅需 1.5HP 云。

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

(i) Moritz-Bracq 爐 外觀與 Herreshoff 爐相同，但冷卻用空氣的循環方向，則適與之相反。空氣沿中央主軸的外筒上昇，途中散入於各段耙齒的下部，然後更經上部而還集於主軸的內筒。由主軸內筒出來之熱氣，經過爐頂鐵製焙礦箱後，卒放還於空中。為防止礦塵發生起見，各段落礦口，均築造成傾斜狀。第 43 圖所示，為爐中央之垂直剖面。8 噸爐的運轉，僅需 $\frac{1}{4}$ H.P. 的動力，焙燒礦量，比較富於彈力性，能加減至 40% 左右。在採用 3 噸 Herreshoff 爐，以焙燒含銅硫鐵礦時，礦渣中生成之可溶性銅，僅不過 60% 左右，但若用 8—10 噸的 Moritz 爐，則可得 85% 的可溶性銅，故此爐特別利於焙燒含銅的原料(47)。據 Kaltenbach (48) 氏報告，本爐操業成績頗佳，礦塵之發生，亦比他爐為少，爐氣在 Glovel 塔入口處約為 500°C. 的溫度云。依著者個人的觀察，用 Moritz 爐以焙燒粉礦，非設置較有效力的脫塵裝置，不易收圓滿的效果也。茲將本爐的容量及尺寸等，列表如次：

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

(48) M. Kaltenbach, Chimie et Ind., 1920, Val. 3, p. 409.



第 43 圖

焙磺量 (tons/24h.)	圖 中 尺 寸 (mm.)						段數	動力 (H.P.)	
	D	d	h_1	h_2	h_3	h_4		運轉	冷卻
2.5-3.0	4176	650	2000	1300	3360	4460	5	0.2	0.8
4.5-5.0	4770	650	2000	1300	3940	5240	6	0.35	1.2
8-10	4770	800	2000	1300	5100	6400	8	0.5	1.5

(j) Harris 爐 上述各款機械爐，大致均係依同一方式而設計，惟 Harris 氏考案的機械爐，特將爐身減低，內部僅分設 3-4 段。蓋如是可

以節省建設修理等費用，並防止礦塵的發生也。爐中分設二具主軸，每段兩枝耙齒，各聯繫於一

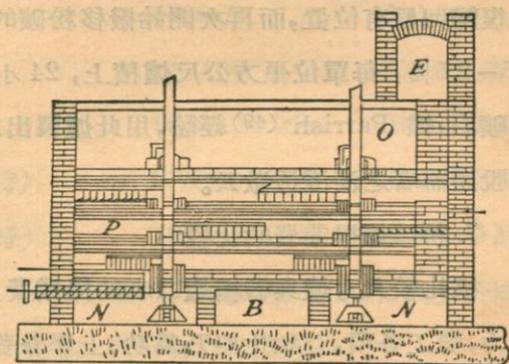
軸之上。依其撥動作用，由

一方落下的礦石，漸次推移於他方，而落於次段。主軸及耙齒，初均用水冷卻，改良後，下段耙齒，改用空氣為冷卻劑矣。第 44 圖表

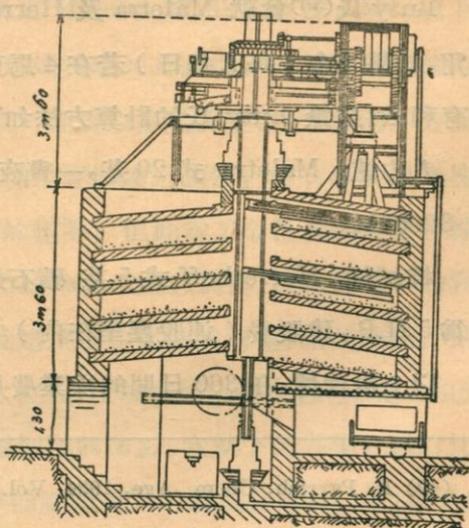
示爐之垂直側剖面，圖中 O 為原料乾燥室，P 為爐棚，N 為鑛渣排出機，B 為爐底塵室，E 為共通氣道。本爐不拘貧富礦石，均能焙燒，發生氣體，無導往爐外脫塵之必要，故能以高熱狀態，進入古老華塔馬。

(k) Laurent-Braeq 爐

此為數年前在法國方面建設之機械爐，其構造如第 45 圖所示。本爐設計者，因鑒於機械爐礦塵的發生，實因爐中粉礦，當逐



第 44 圖



第 45 圖

段降落之際，被上昇氣流煽動之所致，故特將爐段，改築成螺旋狀的構造，並加設特別機構於軸耙。依耙齒運轉的作用，使爐頂進入之粉礦，沿螺旋段面，徐徐下移，以達其焙燒目的。至經過一定週期 (period) 後，爐軸復歸回原有位置，而再次開始撥移粉礦的動作。礦渣中剩存硫黃，約 0.5—2.5%，每單位平方公尺爐積上，24 小時內，可處理 125—130kg. 的礦石，據 Parrish (49) 經驗，用此爐製出之古老華塔酸，宛如經過電氣脫塵器者之清澄透澈云。

7. 粉礦爐操業費的比較

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

Luty 氏(50)曾就 Maletra 及 Herreshoff 二種爐，比較計算其操業費用，結果工金（每人每日）若在 4 馬克以內時，則以採用人力爐為比較有利云。茲錄 Luty 氏的計算方法如下：

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

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

以上兩種爐，在 360 日間的操業費用，約如下表所示：

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

(50) E. Luty, Zeits. angew. Chem., 1905, p. 1253.

	Herreshoff	Maletra
動力費(0.04Mk per H.P. per h.)	1728.00	0
工金(3Mk, 每人每日)	4320.00(4人)	8640.00(8人)
折舊及利息(15%)	9000.00	4800.00
修理費	1250.00(最少)	1200.00(最多)
合計	16298.00 Mk.	14640.00 Mk.
合計(工金每人 4 Mk 時)	17738.00 Mk.	17520.00 Mk.
合計(工金每人 5 Mk 時)	19178.00 Mk.	20400.00 Mk.

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

8. 焚礦爐採用的標準

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

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

(b) 碎礦機設備費 在工價低廉的地方，採用英式爐以焙燒塊礦時，無特別設置碎礦機器之必要。即在機械工業發達之國家，粉礦毀碎機的設備運轉費，通例仍較塊礦毀碎機為大也。

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

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

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

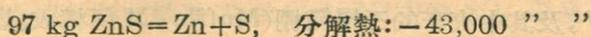
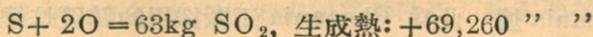
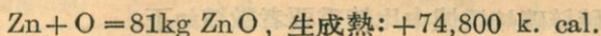
依上所述，可見在工業發達的國家，採用機械爐，仍不免有一得一失之處，其決定全視工廠所在地方情況而轉移。至一般產業落後的國家，以採用塊礦爐為較合理而有利，自不待言。

第四節 以硫鋅礦為原料的製法

1. 硫鋅礦之焙燒

由硫鋅礦提鍊鋅質，須先將其焙燒成氧化鋅，然後依種種方法，使

之變為金屬鋅。此際所行之脫硫作用，比硫鐵礦及硫銅礦時為困難。焙燒 97kg. 的純硫化鋅，理論上需要 48kg. 的氧氣，結果乃生成 64kg. 的二氧化硫（在標準狀態時為 22.22 cub.m.）及 81kg. 氧化鋅。茲將反應發生的熱量，計算如次：



$$111,060 \text{ k. cal.}$$

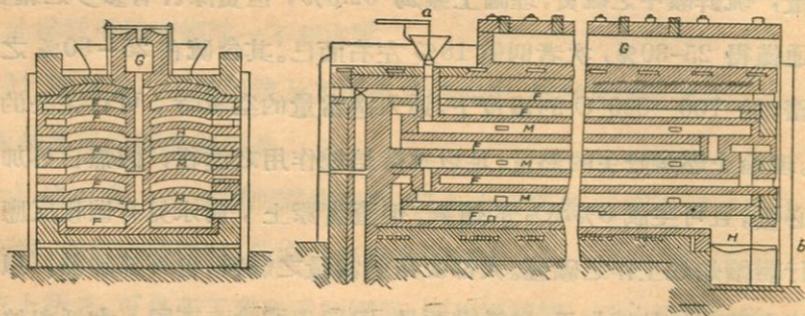
由是可知，每燃燒 97 kg 的純 ZnS，理論上可發生 111060 kcal. 的熱量，硫鋅礦中之硫黃，理論上雖為 32.9%，但實際含有多少之雜質，普通僅得 25-30%，次者則僅 18% 左右而已。其含硫在 25-30% 之硫鋅礦，於 700-800°C 的溫度下，通入適當量的空氣時，可行完全的焙燒。理論上燃燒發生的熱量，足以維持焙燒作用之進行，似無自外加熱之必要，且可生成 8%SO₂ 的爐氣。但查實際上，尙未見有僅賴反應熱以行繼續焙燒工作之礦爐。大都使用適當量之燃料，自外部加熱，以補助爐內礦石的焙燒作用。燃料需要量，因採用爐式而不同，大抵對焙燒礦石計算為 18-35%。

2. 硫鋅礦焙燒爐

硫鋅礦因自身發生之熱量，不足以維持其繼續之焙燒，故不能用前述之硫鐵礦爐處理之。在煙害問題未發生以前，硫鋅礦之脫硫操作，多在反射爐（reverberatory furnace）內行之。發出氣體。因混有多量的二氧化碳，不合於製酸之用，故常任令飛散於空氣中。1855 年德國

Stolberg 地方, Rhenania 工廠技師 Fr. Hasenclever 氏, 創築長列箱爐 (Muffle furnace) 以焙燒硫鋅礦, 并將生成氣體, 供製造硫酸之用。當時雖能使礦中 $\frac{1}{2}$ 硫黃, 變成硫酸, 但需要之硝量, 則頗為不貲云。其後逐漸改良, 作業乃益形便利, 現則利用機械爐以焙燒硫鋅礦者, 亦比比皆是矣。茲述硫鋅礦焙燒爐中比較重要者數種如下:

(a) Rhenania 爐 此為 Rhenania 工廠採用的鋅礦焙燒爐, 係由五層火氣棚, F, 及其中夾在三層箱棚 (Muffle) M 所構成。燃料焚燒之火床 (fire grate) H, 設在最下一層的棚端。由爐頂 a 口裝進之原料, 用人工沿長軸方向移動, 使之循序降落於下一段, 以行焙燒工作。第 46



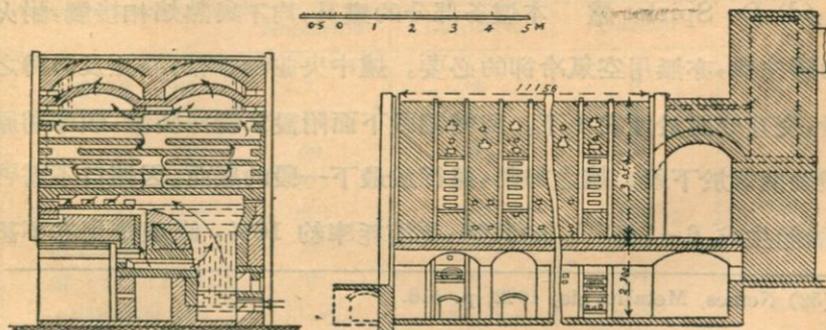
第 46 圖

圖右方, 為依長軸方向之垂直剖面, 左方則為與長軸成直角方向之垂直剖面。圖中 b 為燃料投入口, G 為爐氣道, K 為廢氣道。此爐一晝夜能處理 4000 kg. 的礦石, 加熱用煤炭, 約需 800 kg.。箱棚之溫度, 在上段為 $580-690^{\circ}\text{C}$, 其次則為 $750-900^{\circ}\text{C}$ 。茲將各段脫硫狀況, 表出數例於次:

	I	II	III
原料含硫(%)	19.2	26.8	26.5
第一段末(S%)	17.6	19.1-21.9	15.9-21.4
第二段	12.0	11.2-14.8	9.6-12.5
第三段	3.4	1.02-1.48	0.75-1.06
燒剩噴渣(S%)	0.6	0.35-1.02	—

此爐因爐口較高，並沿長軸方向移動礦石，故需要勞力之數頗多。且因爐口之開放時間較長，以致生成爐氣中的 SO_2 含量，不甚勻整，此為其最大缺點。據 Ridge 氏⁽⁵¹⁾調查，舊式 Rhenania 爐，19.7 平方公尺爐積者，每日約出 3 噸的礦渣，需要煤炭約 750 kg，平均一工人（工作 12 小時）僅能處理 500 kg 的礦渣。改良爐長 14.4m，闊 5.3m，24 小時內，可焙燒 6 噸的礦石，即平均一人處理之礦量為 1 噸云。

(b) Delplace 爐 1895 年比利時 Namur 人 Gustav Delplace 氏因鑑於 Rhenania 爐的各項缺點，特將其改建成與 Maletta 爐相似的形狀。爐棚上礦石，係沿前後的短距離內移動，故操作比較容易而迅



第 47 圖

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

速，且不致侵入多量無謂的空氣。礦石之加熱，僅於最下一段中施行，因此而爐身較低，對於實際作業上，裨益殊為不少也。第 47 圖右方為其正面，左方為橫向垂直剖面。

Nemes (52)氏謂比利時的鍊鋅廠，既全數改用 Delplace 爐。24 小時內出燒礦 12—18 噸者，建設費約 50,000 Fr.，加熱用煤炭 10—12%，又據 Maurice de Lummen (53)氏調查，Delplace 爐，分為 9 區，12 區及 15 區的三種，每一區可處理一噸的礦石。爐高約 2m，生成爐氣含 6.5—7%SO₂，煤之消耗量，對礦石約為 10%。并謂此爐的利點，在於 (i)工作容易，結果佳良，(ii)裝罐口小而且低，能發生 7%SO₂ 濃厚爐氣，(iii)焙燒需要的空氣，預先加熱，(iv)燃料之消耗較少等各項云。

(c) Hegeler 爐 此為美國 Illinois 州鍊鋅業者廣用之機械焙燒爐，1882 年初在 Mathiesen and Hegeler Work 廠建設者。內分 7 段鞘棚，下三段則用發生爐煤氣加熱，遇必要時乃插進攪拌機，以便將礦石撥轉移動，及順次推落於下一段。發出氣體，約含 4—5% 的 SO₂ (54)云。

(d) De Spirlet 爐 本爐各部分的鐵具，均不與熱焰相接觸，耐火性的攪拌機，亦無用空氣冷卻的必要。爐中央並無主軸，靜止及回轉之棚段，交互分設於爐之上下。回轉棚段下面附設之攪拌裝置，順序將原料撥動推落於下段。爐之加熱，僅行於最下一段的底面。因爐口不需啓閉，故能生成 6—7%SO₂ 的氣體，煤消耗率約 10%，修理費用亦不甚

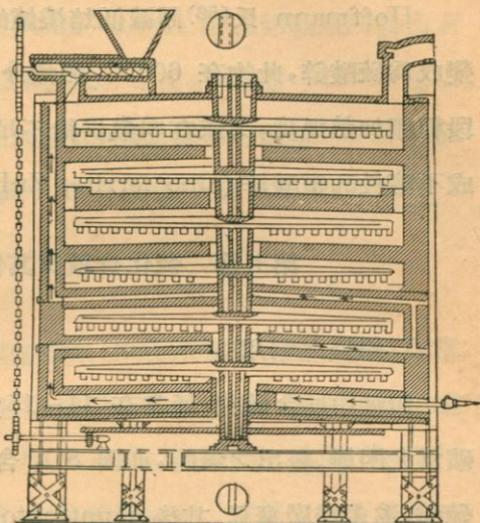
(52) Nemes, Metallurgie, 1912, p. 516.

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

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

多云。

(e) O'Brien 爐 其構造大致與焙燒硫化鐵粉礦的機械爐相同，惟最下三段的爐棚，改為鞘棚的構造。上下周圍，均以爐外發生之火氣環繞，以便將熱度提高，俾棚上燒礦能充分達到脫硫目的焉。本爐係 American Coke and Gas Construction Co. 所建造，第 48 圖即其沿軸心的垂直剖面。



第 48 圖

3. 硫鋅礦焙燒爐的比較

Lummen 氏⁽⁵⁵⁾就容量相同（每日處理 40 噸硫鋅礦）的各種礦爐，以比較計算其操業條件，結果乃如次表所示：

	Rhenania	Delplace	Hegeler	De Spirlet
每爐容量 (噸)	7	14	8	5
爐 數	6	3	5	8
工 人 數	50	53	26	18
一人礦量 (Kg)	800	770	1820	2220
爐 積 (m ²)	896	400	608	324
煤消耗率 (%)	22	12	30	10
動 力 (HP)	0	0	34	16
一噸操業費 (S)	11.00	10.30	12.30	8.50

(55) Maurice de Lummen, Chem. Trade J., 1917, p. 261-262.

Hoffmann 氏⁽⁵⁶⁾謂減低焙燒爐的溫度，可使原料中鋅質69-70%，變成爲硫酸鋅，此物在 600°C. 開始分解，至 850°C. 而分解淨盡。若下段鞣棚加熱過度，又或在空氣供給不足之際，而劇烈的攪拌時，往往生成不溶性的鐵酸鋅 (zinc ferrite, $ZnFe_3O_4$)，致難於處置。

第五節 硫化貧鐵及其他含硫原料之焙燒

1. 鉛鐵之利用

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

其後 Schlippenbach 氏將 Dwight-Lloyd 爐，施以改良，始克行連續的焙燒方法。其法係令上部生成氣體，依次經過下部礦層，迨成爲含有 4-6% SO_2 後，乃通入製酸裝置。此法能使原料中所含硫黃 90% 變成硫酸，通常用 4 噸礦石，可製得 1 噸 60°Bé. 硫酸云。1911 年 10 月在 Stolberg 建設之接觸法工廠，即係採用此種爐氣爲原料。但因氣體中夾雜灰塵頗多，而且含有 5-6% CO_2 ，故操業上不免稍感困難。德國 Tarnowitz 附近之 Friedrich 製鍊所，附設鉛室法工廠，採用的

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

氣體，其中含 SO_2 6—7.5% 及 CO_2 0.04—3.5%，亦為鉛礦爐所發出者(57)。其溫度初為 290—320°C.，加熱至 525°C. 後，乃導進 Glover 塔云。

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

2. 淨硫劑之焙燒

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

據 Parrish(58) 氏調查，歐戰後，英國各廠，漸次趨用淨硫劑為製酸原料，因其不含砒質，燃燒容易，且灰燼較少，故咸樂為採用。但焙燒時發生灰塵較多，往往混入硫酸中，致令製品着色，此雖於肥料製造上無妨礙，但對一般用途，則不免略受影響。

3. 金屬製鍊所發出之硫煙

通常鍊銅廠發出之硫煙，成分甚為參差，且 SO_2 的含量不多，故以前鮮有用作硫酸原料者。其後 Falding, Chauning 二氏(59)始就鍊銅

(57) Waeser, Handbuch der Schwefeloeurefabrikation, p. 765.

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

(59) Falding and Chauning, Eng. Min. J., Vol. 90, p. 555-558.

廠實地試驗，於不妨礙鍊銅業範圍之內，將需要燃料及空氣二者的分量，予以種種的調節，務使生成氣體，適合於製酸之用。試驗結果，加入之焦煤量，應為礦中有效硫黃的 25%。通風程度，則以能達到完全氧化作用為適合，且放出廢氣中，宜含有 2-5% 的過剩氧氣。如斯注意調整，可獲得 5-8% SO_2 的氣體，以供製造硫酸之用云。

美國 Tennessee 鍊銅廠，自 1906 年起，利用其鍊銅爐氣，大規模的製造鉛室硫酸，每日產量，計達千噸以上。又 Ducktown Sulphur Copper and Iron Co. 使用總容積 284,000 立方呎的鉛室，日產 60°Bé. 硫酸，亦有 200 噸之多云。

1919 年美國 Copper Hill 鍊銅廠，將其發出礦煙，與鎔礦爐氣體混合後，供製造硫酸之用。以前礦中硫黃製酸的收成率 (yield)，不過 70% 者，現則增加至 92%，煙害問題之解決，至是實既告一段落⁽⁶⁰⁾云。

4. 石膏之利用

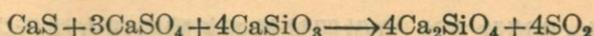
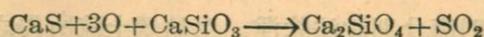
德國在歐戰時代，因含硫原料不敷供給之故，遂創始用石膏為原料，以製硫酸的方法。石膏的分解溫度甚高，其分解壓在 1000°C. 時僅 8mm.，在 1230°C. 時，亦不過 98mm. 而已。Bayer 公司⁽⁶¹⁾混加碳素於石膏，於氧化鐵鋁及硅砂等存在下，加熱使之還元，除發出二氧化硫氣外，並生成士敏土料 (Portland Cement Clinker)。在 Leverkusen 工廠，設置徑 2.5m.，長 50m. 的回轉爐 (rotary kiln) 二基，使用原料係由石膏 100 分，煤 18 分及焦煤屑 8 分所構成，另加熱用燃料需煤 8 分。

(60) Fairlie, Chem. and Met. Eng., 1921, p. 862.

(61) Müller, Zeits. angew. Chem., 1926, p. 169.

燒時注意調節空氣進入量，務令生成氣體中不含COS，及土料(clinker)中不含CaS等成分為適合。由回轉爐發出的氣體，含5-7%SO₂及21,23%CO₂，於此加入45%的空氣，變成為4-45%SO₂氣體後，供作接觸法製酸原料焉。

Diehl氏將熔鐵爐鑛滓(Slag, 其中約含1-2.5%S)加熱熔融後，吹進空氣，先發出一部分SO₂，於此再加石膏，即繼續生成二氧化硫。此際所起之反應，頗形複雜，然大要可以次列二式表出之：



生成氣體中，約含6-8%SO₂，適合於製造硫酸。

第六節 鑛塵之清除

1. 鑛塵 (flue dust)

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

清除淨盡，庶不致遺害於觸媒，而使之失效。至一般鉛室製酸工廠，則應於爐氣未入 Glover 塔之前，將其鑛塵清除淨盡，若任此等鑛塵，沉降堆積於氣道及接續管內部，必至阻礙通風，影響作業。其甚者飛入 Glover 塔或鉛室中，結果使塔室各部之喉管隘道等，窒塞不通，并令製品汚濁不潔，其弊實不勝言。

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

鑛塵有乾燥而輕浮者，亦有重實濕潤如酸泥者，茲記出鑛塵成分一例如次表：

砂	PbO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	As ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	HNO ₃	水	合計
2.333	1.683	3.700	trace	trace	58.772	25.266	trace	8.00	99.759

Reich 氏研究 Mulden 製鍊所鑛塵的成分，知其係由等量之亞砷酸及硫酸所組成。Smith 氏發見鑛塵中，含有 46.36% 的亞砷酸，并混有粥狀的昇華硫磺在內，此外又有硒，鉍等成分云。茲將硫鑛生成之鑛塵成分列下，以資參考：

	ZnO		FeO	Fe ₂ O ₃	PbO	SO ₃		水	餘量(硫酸鐵)
	不溶	溶性	溶性	溶性	不溶	溶性			
I.	8.40	17.80	2.16	2.40	3.38	6.45	20.43	6.59	31.80
II.	8.20	12.00	2.52	4.20	4.26	8.04	18.83	9.00	32.42

2. 脫塵方法

除塵方法之最簡單者，厥惟擴大氣道，以減少氣體流通速度之一法。

此法對於一般焙燒塊鐵的工廠，雖略有效，但對於含砷較多之鐵石，或
使用機械粉鐵爐時所發生之大量鐵塵，則殊難達到充分的目的，於此非
設置特別除塵裝置不為功。一般清除鐵塵的方法，不外係利用下記四原
則：(1)使熱氣溫度降下；(2)將氣流速率減低；(3)採用機械的方法，在
除塵室內，安設固體障礙物，使通過氣體，多與接觸，俾鐵塵易於降落；
(4)採用電氣收塵方法，以高壓電極，吸集氣體中之灰塵。昔時將氣流速
率，減至每秒 6—9m.，僅得清除鐵塵之一部；現既減至每秒 1—1.5m.之
速度，如是則以較短之氣道，亦能收同一的效果。大抵以每秒 1m. 之速
度，使通過長約 38m. 之氣道，即可清除鐵塵之大部。但在鉛室製酸工
廠，不便令氣體通過太長之氣道，以免溫度過於低降，致影響 Glover 塔
之作業。近今新建硫酸工廠，漸有採用電力除塵裝置者，其效果頗為顯
著。茲將普通硫酸工廠採用的除塵裝置，記述如下：

3. 除塵室(dust chamber)

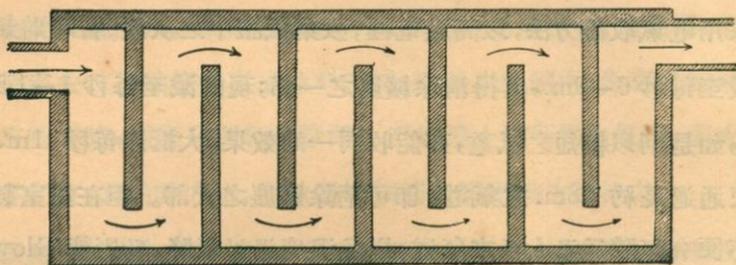
在焙燒塊鐵的工廠，其除塵設備，較為簡單。大抵於氣道之次，聯築
一寬闊的塵室。室中空洞，不設何物。其目的在使氣體流通速度，至此稍
形緩慢，以便其中鐵塵，得有降落之機會而已。

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

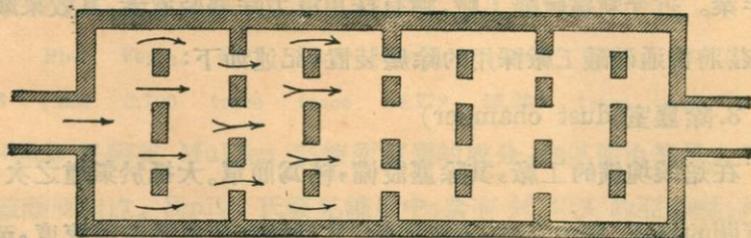
4. 障壁除塵室(dust chamber with baffle-walls)

此類除塵室，係於室內，設置多數間牆，依直角方向，以障礙氣體前
進之途徑；故使其迂迴曲折，衝擊間牆而通過，以脫落氣體中夾帶之灰

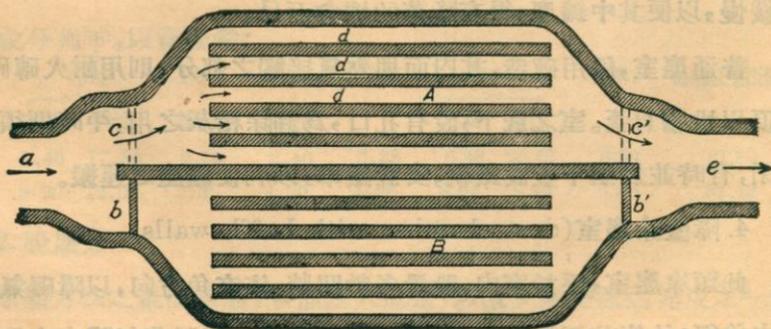
塵者。第 49,50 兩圖，爲此種障壁除塵室的水平剖面；於礦塵清除上，頗著奇效，故常利用以清除粉礦焙燒爐氣體中的礦塵。但因氣體進路，過於曲折，往往阻滯通風，致影響於製酸工作，故不如改用第 51 圖所示的構造。除塵效率，雖不及前記二種構造之顯著，但不致有礙於氣體的通過，故頗爲硫酸工廠所樂用。塵室全體，分成 A,B 兩部分，各設置數多



第 49 圖



第 50 圖

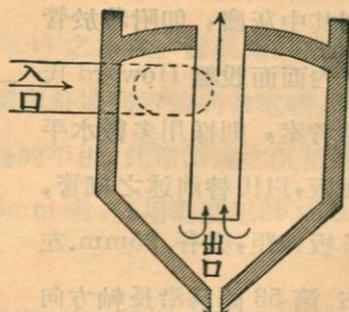


第 51 圖

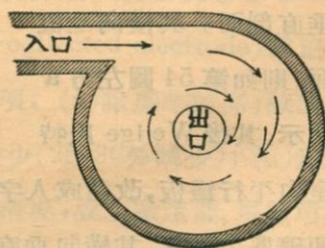
平行間壁 d 與 d' 。另於氣體出入口處，附設 bc 及 $b'e'$ 等開闔瓣(damper)，以便隨時轉換氣體之通路。自焚礦爐發出之氣體，來至塵室入口 a ，經由 c 戶而導進 A 部，在此通過多數平行間壁 d 後，乃集合於 e 而導出。迨使用日久，A 部既積集多量礦塵時，宜即將 c, c' 兩戶口關閉，而打開 b, b' 兩瓣，使氣體改由 B 部通過，斯際可將 A 部礦塵掃除清淨，以便下次，再行使用焉。

5. 鐵線除塵室(dust chamber with iron wires or rods)

室內懸掛數多鐵線，於礦塵清除上，亦頗有效。氣體通過塵室的速率，宜在 $1.8-2.0\text{m./sec.}$ 左右，鐵線間的距離，則以 $70-100\text{mm.}$ 為適度，並宜以不規則的行列，垂於室中，據 Lee 氏⁽⁶²⁾調查，於長 33m. 的空洞塵室內，氣體以 1.35m./sec. 的速率通過時，除塵效率，不過 62.8% 者，若在室中加懸鐵線，則效率當增加至 77% 云。



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



第 52 圖

6. 遠心力除塵器 (cyclone)

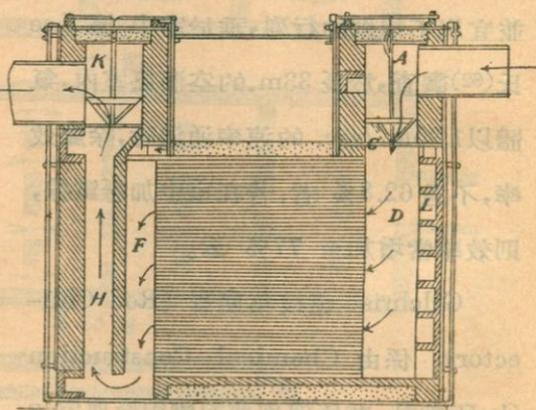
(62) Geo. B, Lee, Eng. and Min. J., 1910, Sept. p. 10.

此法係 O'Brien 氏所創始，利用遠心力的作用，以清除氣體中之礦塵，其構造如第 52 圖所示。在上者為其垂直剖面，下為水平剖面。直徑 2.4m. 高 3.6m.，底口用 15mm. 厚的鐵板製成，內面敷築耐火磚料。氣體由上方側口，循切線的方向進入，依箭鏃所表的螺旋方向，而漸次下降，卒由近底的中央管口導出。此器附屬於 5 基 Herreshoff 式機械爐，可清除爐氣礦塵至 75% 之多云。

7. Howard 式除塵裝置

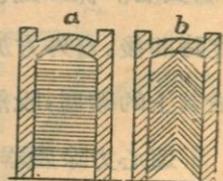
最近比較有效的除塵裝置，多係利用氣體與固狀物間的抵觸作用而成者。例如含塵氣體，緩緩通過多數平行細鐵管（25mm 徑）中時，

則其中灰塵，即附着於管之內面而脫離 Howard 氏的考案，則採用多數水平鐵板，以代替前述之細管，各板相距，亦各 25mm. 左右。第 53 圖為沿長軸方向的垂直剖面，其橫向垂直剖面，則如第 54 圖左方 a



第 53 圖

之所示。其後 Wedge 氏特將室內平行鐵板，改造成人字形兩方傾斜狀，以便利礦塵之脫落，其橫向垂直剖面，如第 54 圖的左方 b 之形狀，此類抵觸除塵法，經十數年來之改良，頗著成績，能清除 80-85% 的礦塵云。



第 54 圖

8. 電收塵法(electric precipitation of dust in roasting gas)

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

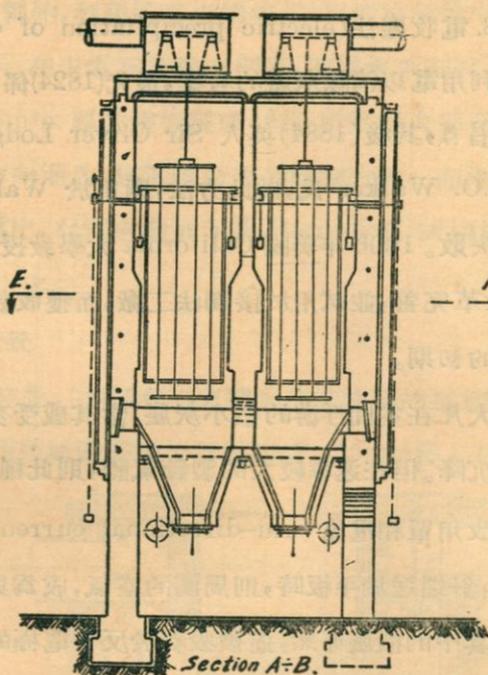
大凡在空間浮游的微小灰塵，當其感受交流電的作用時，乃互相集結而沉降。但在速率較大的製鍊氣體，則此種集結沉降法，過於緩慢，故不如改用單相電流 (uni-directional current) 之為愈。當高壓的直流電，由針端送於平板時，則周圍的空氣，成為與針端同符號的帶電體，浮游於其中的微塵亦然，遂被吸着於反對電極的平板。此際微塵之沉積速度，隨電壓的升高而增進。通常兩極相距 75mm 者，使用電壓以 30,000—60,000 volt 為適度。

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

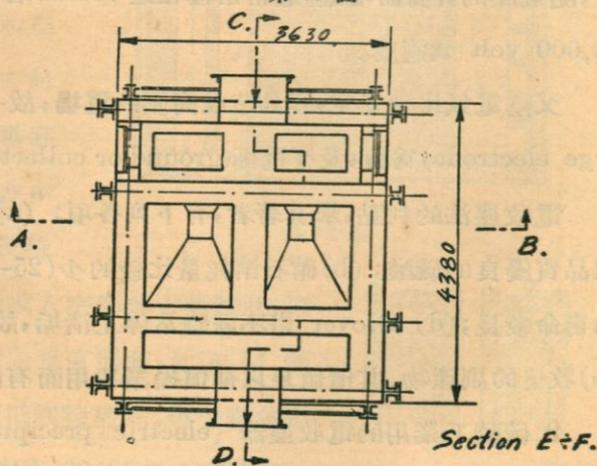
電收塵法的利點，舉其著者，有下列各項：(a) 除塵率較高，故能製成品質優良的硫酸；(b) 硝石消耗量比較的少 (25—30% 減少)；(c) 鉛室的壽命較長；(d) Glover 塔不需時常停工清垢，故工廠產量，可望增加；(e) 收集的副產物，其價值足以補償操業費用而有餘。

9. 硫酸工業用的電收塵器 (electric precipitator for sulphuric acid plant)

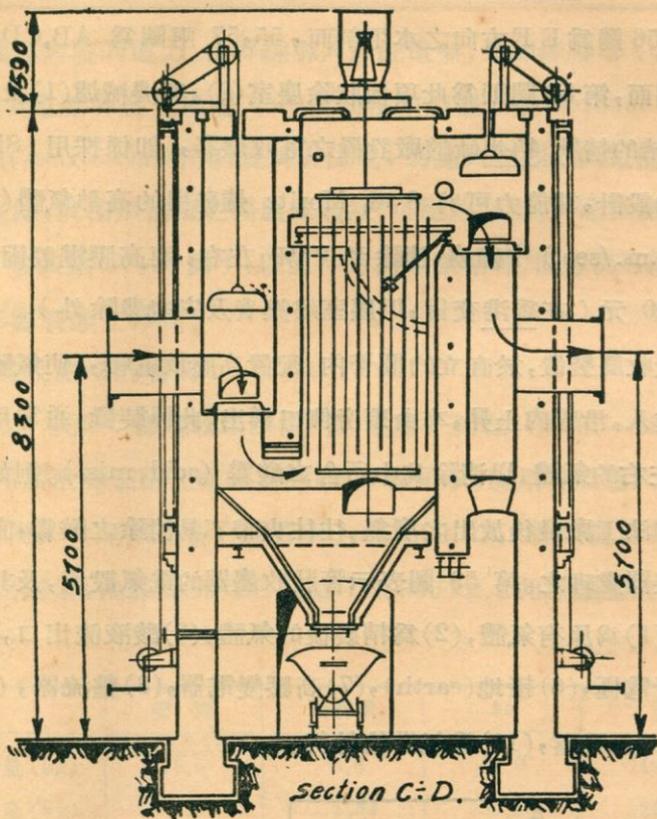
(前述 Cottrell
 式電收塵裝置，在
 工業上應用頗廣，
 其構造宜按氣體及
 微塵性質而變更，
 自不待言。通常硫
 酸工廠使用之電
 收塵器，其放電極
 為棒狀或鏈狀，受
 電極則為板 (plate
 treater) 或管 (pipe
 treater)。前者將鋼
 板或鐵板，依垂直
 的方向，平行並列
 於除塵室內，各板
 中間配置放電極，
 此種構造，適合於
 高熱(400-600°C.)
 爐氣中礦塵之清
 除。茲將 Siemens-
 Lurgi 公司設計之
 板狀收塵室，圖示



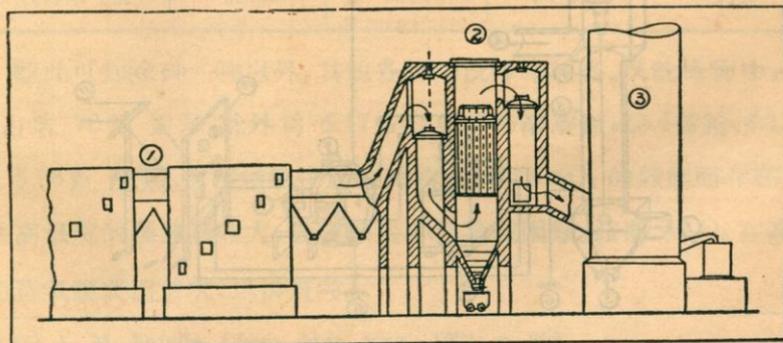
第 55 圖



第 56 圖



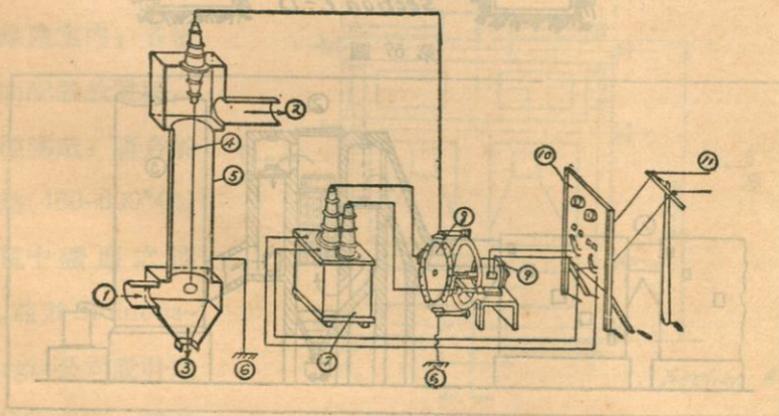
第 57 圖



第 58 圖

如右。第 56 圖為 E F 方向之水平剖面，55, 57 兩圖為 AB, CD 兩方向之垂直剖面，第 58 圖則為此項板狀除塵室(2)，與機械爐(1)及 Gloves 塔(3)聯結的情狀。梧州硫酸廠設置之電收塵器，即係採用 Siemens-Lurgi 的設計，其能力可將 8 噸 Moritz 爐發出的高熱氣體(7%SO₂, 1.39 cub.m./sec.) 中礦塵，清除至 97% 左右，連高壓電設備，共值美金 10,500 元(在香港交貨，但塵室建築費及安礮費除外)。

管狀收塵裝置，於直立的圓管內，配置高壓放電極，使氣體經由下旁側口進入，沿管內上昇，卒由頂旁側口導出。此種裝置，通常用以處理 200°C 左右的氣體，以清除其中所含之酸霧(acid mist)。例如濃酸裝置及接觸法工廠最後放出之廢氣，往往夾帶不易清除之酸霧，宜以此種管狀收塵器處理之。第 59 圖表示管狀收塵器的電氣設備，及其聯結情狀。圖中(1)為原有氣體，(2)為精製後的氣體，(3)酸液流出口，(4)放電機，(5)受電極，(6)接地(earth)，(7)高壓變電器，(8)整流器，(9)同期電機，(10)配電盤，(11)電氣供給幹線。



第 59 圖

收塵器需要的電力，由幹線導入於配電盤，先經變壓器 (transformer) 將其電壓升高至所要 volt，然後依同期機 (synchronous motor) 及整流機 (rectifier) 的作用，變為直流電，乃通入收塵器的電極。電極須充分的絕緣，沈積於器底之礦塵或酸液，可隨時取出。又電收塵器，宜設置兩具 (參觀第 57, 59 圖)，以便一方清除淤垢時，他方仍可繼續使用，庶不致影響製酸工作焉。

10. 電收塵法的實例

Fairlie 氏⁽⁶³⁾ 謂電收塵法使用的電壓，約在 40,000—60,000 之間，其應用於接觸製酸工廠的實例，如下表所示。使用焚礦爐六基，於二十四小時內，共焙燒硫黃 (礦石中) 25,500 kg.，此際硫黃利用率為 95%，產出酸量，換算為 50°Bé. 硫酸 119,000 kg.，此際礦塵的分佈，如次表所示：

	礦 塵	溶解鐵	As	Pb
沈降量 (kg)	775.0	6.6	31.9	119.0
通過量 (kg)	8.3	1.34	99.0	26.8
沈降率 (%)	98.94	83.24	24.21	81.59

觀此可知除砷一物以外，其他各物的沈降率頗高。又沈降物中， Fe_2O_3 占居 70% 之多，此外為 4.17% S, 0.85% 溶解鐵, 15.4% 鉛, 4.11% 砷, 5.98% 酸類。通常爐氣中所含砷質，多作 As_2O_3 的狀態而存在，此物在高溫度的蒸氣壓頗大，故其除去不免稍感困難。茲將 As_2O_3 在高溫時的蒸氣壓表出於次，以供查考：

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

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

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

Plass 氏⁽⁶⁴⁾謂德國 Moller 式收塵器，使用 20,000-150,000 volt 的高壓電流，能除淨每立方公尺內含有 5g. 礦塵的氣體，至 98% 之多。收塵室尺寸為 3×3×9m.，其能力實等於 10×4×9m. 的普通塵室云。

據 Waeser 氏⁽⁶⁵⁾計算，每分鐘處理 100m.³ 氣體 (5g/m.³ 的塵量) 的收塵室，欲使其能力達到 98% 時，在管狀式宜有 200m.³，板狀式宜有 320m.³ 的容積，方足敷用。需要電力為 4kw.，電流以 10000 volt 及 25A. 者為適合云。

電氣收塵器的電極用材料，以使用碳素為得策，因 (1) 化學的耐久力大，(2) 無軟點與融點，(3) 且可製作成任意的形狀故也⁽⁶⁶⁾。

第七節 焚硫爐及焚礦爐發出氣體的成分

依前數節方法，於過剩空氣存在下，焙燒含硫原料，以製造二氧化硫氣體時，其濃度之高下，視所用原料的種類及操作方法的巧拙而不同。

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

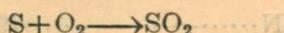
(65) Waeser, Handbuch der Schwefelsaurefabrikation, p. 826.

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

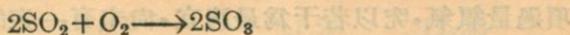
此際生成氣體，其中除二氧化硫及過剩氧氣以外，更含有聯帶混入的氮氣。至因原料的不純，或手續上錯誤，而生成之物質，如二氧化碳，及其他揮發性物質與鏽塵等，自當別論。茲將焚硫爐，及焚礦爐發出氣體，在理論上應有的成分，分別計算如次：

1. 焚硫爐氣體成分之計算

燃燒硫黃，使發生二氧化硫氣，其化學方程式為：



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



即對於每一分子量之 SO_2 ，須有半分子量之氧氣(16g)，方足供此項反應之用。合前後兩段反應言之，由硫黃製造硫酸，每一分子量之硫黃(即 32g)，須用 48g 之氧氣 $\left\{ \begin{array}{l} 32g + O(32g) \\ S \longrightarrow SO_2 \longrightarrow SO_3 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} 64g + O(16g) \\ \longrightarrow 80g \end{array} \right\}$ 。其中(即 48g 之中)三分之二，為由硫黃生成二氧化硫氣之用，其餘三分之一的氧氣，則為 SO_2 再次氧化而生 SO_3 時所需者也。

前記 48g. 氧氣，並非純粹以氧氣供給，乃係由空氣中得來，通常空氣，太略係由 79 容之氮氣，及 21 容之氧氣所組成。今假定送入 100 cub. m. 空氣，為焚礦之用，其中可利用之氧氣量，僅不過 21 cub. m. 而已。此中 $\frac{2}{5}$ (即 14Cub.m.)，在焚硫爐內與硫黃化合，而生同容積(即

14 cub.m.) 之 SO_2 氣, 仍剩下 7 cub.m. 之氧氣, 係混入於爐氣中, 預備在後部製酸裝置內, 將 SO_2 氧化成硫酸。故理論上送入 100 cub.m. 之空氣於焚硫爐中, 使其中硫黃完全燃燒, 則生成之爐氣成分, 當如次表所示:

SO_2	14% (vol.)
O.....	7% (vol.)
N.....	79% (vol.)

假定燃燒前後, 氣體之溫度與壓力, 均無變化, 則由焚硫爐送入 100 cub.m. 之空氣, 經過製酸裝置後, 硫黃與氧氣, 概變成硫酸而固定, 其被剩下而逃出於空中者, 僅有 79 cub.m. 之氮氣而已。

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

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

$$4. \text{ N} \dots\dots\dots 79 + \frac{79x}{100} \text{ cub. m.}$$

$$\text{合計} \quad \frac{100+x \text{ cub. m.}}{100+x \text{ cub. m.}}$$

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

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

由上式求得： $x = 24.68 \text{ cub. m.}$

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

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

由是計算焚硫爐氣體之成分，乃如下表：

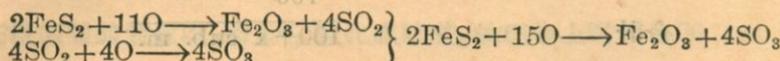
	cub. m.	%	%
SO ₂	14.00	11.23	11.23
O (爲氧化SO ₂ 之用)...	7.00	5.61	9.77
O (過剩量)	5.18	4.16	
N.....	98.50	79.00	79.00
合計	124.68	100.00	100.00

於此可見，用硫黃爲原料，以製造硫酸時，爲供給適當量之剩餘氧氣起見，爐氣含有 SO₂ 之濃度，至高不可超過 11.23%。但實際上由焚硫爐發出之氣體，其 SO₂ 的含量，大抵均不及此數。

2. 焚硫爐氣體成分之計算

純硫化鐵鑛之組成爲 FeS₂，其中含鐵 46.67%，硫黃 53.33%，假定

其為完全燃燒，則所需之空氣量，可依下式求得之：



1000 分鑛石中，含有硫黃 533.3 分，所需氧氣，按照上列方程式分配之，乃如次表所示：

生成 SO_2	8 分	533.3
生成 Fe_2O_3	3 分	200.0
$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$	4 分	266.7
合計	15 分	1000.0

由是可知對於每 1000 g. 的鑛石，共需 1000 g. 的氧氣（換言之需用與鑛石同量之氧氣）。但此氧氣，係用空氣供給。假定送入 100 容之空氣，則其所含 21 容氧氣中 $\frac{3}{15}$ （即 4.26 容），係為生成氧化鐵之用，而殘留於鑛渣中，21 容的 $\frac{8}{15}$ （即 11.2 容），乃變為二氧化硫氣。剩餘 $\frac{4}{15}$ （即 5.6 容）之氧氣，則混入爐氣中，以便在後部裝置中，生成硫酸之用。

欲燃燒鑛石中 1000g. 硫黃，使發出氣體，以供製造硫酸之用時，所需氧氣，其容積可計算如次：

$$\frac{1000 \times 1000 \times 22.40}{533.3 \times 32} = 1341.4, \text{l. (O)}$$

同時隨入之氮氣，其容積則為：

$$\frac{1000 \times 1000 \times 22.40 \times 79}{533.3 \times 32 \times 21} = 4983.3, \text{l. (N)}$$

即焙燒鑛石中 1000g 硫黃，須供給 $1341.4 + 4983.3 = 6244.7, \text{l.}$ 的空氣。依質量作用的定律，除前舉方程式需要的氧氣以外，必須加入過剩量的氧氣 (excessive oxygen)，乃能達到預期的結果。今以此過量氧氣的容積為 $x \text{ l.}$ 時，則由裝置最後部放出之廢氣，其容積當為：

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

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

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

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

隨 454.1, l. 過量氧氣進入之氮氣為 1708.4, l., 兩者合計等於 2162.5, l., 即為供給過量氧氣所必需之空氣。

綜合上記對焙燒礦石中 1000g. 硫黃所必需的氧氣，及聯帶隨入之氮氣二者的容積，結果乃如下表：

氣體	供給目的	容積(l.)	小計(l.)
氧氣	SO ₂ 及 Fe ₂ O ₃ 生成用	1311.4	1765.5
氧氣	過剩	454.1	
氮氣	隨燃燒用氧氣而入者	4933.3	6641.7
氮氣	隨過剩氧氣而入者	1708.4	
空氣	合計	8407.2, l.	8407.2, l.

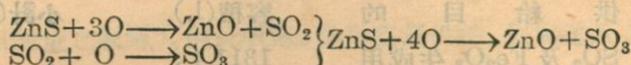
由上表所列氧氮二氣的容積，以計算爐氣中各氣體的成分，即得下表（此項計算，係對氣體的標準狀態，即 0°C. 及 760mm. 時而言）：

氣體	容積(l.)	爐氣成分(%)
SO ₂	699.4	8.59
氧氣(SO ₂ → SO ₃)	349.7	9.87
氧氣(過剩)	454.1	
氮氣(隨必需氧氣進入者)	4933.3	81.54
氮氣(隨過剩氧氣進入者)	1708.4	
合計	8144.9, l.	100.00

前表所列氣體總容積 (8407.2, l.) 與現表總容積 (8144.9, l.) 彼此所以相差 262.3, l. 者, 蓋因有一部分的氧氣, 在焙燒中與鐵化合, 生成氧化鐵 (Fe_2O_3), 而固定於燒礦中。即送入 100 容積的空氣, 實際上仍作氣體而存在者, 僅 96.88 容積, 其餘 3.12 容積, 則既入於礦渣矣。由此可見, 用硫鐵礦為原料, 所得氣體, 含有 SO_2 成分, 最高不過 8.59% (vol.), 其濃度遠不及焚硫爐發出氣體之高焉。

3. 硫鋅礦發出氣體成分之計算

純硫化鋅約含 33% 硫及 67% 鋅, 燃之使發生 SO_2 , 以供製造硫酸之用, 則其化學反應, 乃如次列二式之所示:



依上式可知燃燒需要之氧氣, 其重量為礦中所含硫黃之二倍, 即對於礦中每 1kg 硫黃, 需用 2kg 氧氣 (即 $2000 \times \frac{22.4}{32} = 1398.7$ litre) 故焙燒 100 分硫鋅礦需要之氧, 其分配率如次:

生成 SO_2 所需之氧氣	33.0	}	合計 66.0
鋅氧化時所需之氧氣	16.5		
$\text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3$ 所需之氧氣	16.5		

因供給氧氣, 而聯帶進入之氮氣, 其容積為 $1398.7 \times \frac{79}{21} = 5258$ litres, 即空氣用量共為 $1398.7 + 5258 = 6656.7$ litres, 今假定最後放出廢氣內, 仍含有 6.4% 氧氣時, 則事前對此應加入之氧氣, 其容積 (x) 可由次式求得:

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

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

故此際發生之氣體，其成分可分別計算如次：

SO ₂	669.4, l.	699.4, l.	8.12%
O(生成SO ₃ 之用)	349.7, l.	833.7, l.	9.69%
O(過剩)	484.0, l.		
N(隨生成SO ₂ 及SO ₃ 之氧氣而來者)	5258.0, l.	7078.7, l.	82.19%
N(隨過剩氧氣而來者)	1820.7, l.		
合 計	8611.8, l.	8611.8, l.	100.00%

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

4. 爐氣實際成分的舉例

依上述計算方法，得知各種原料焙燒時，發出之氣體，其中SO₂含量如次：

焚硫爐氣體中 SO₂.....11.23% (vol.)

硫鐵礦爐氣中 SO₂..... 8.59% (vol.)

硫鋅礦爐氣中 SO₂..... 8.12% (vol.)

但此為計算上所獲得的數值，實際上因焙燒反應，並不如吾人想像之簡單，且燒礦成分，亦非全屬Fe₂O₃或ZnO，有一部分常變為FeSO₄或ZnSO₄等化合物，故實際焙燒時，每需要較多數量的氧氣，隨之而空氣進入量，亦比上文計算者為略多。此外因原料性質，及焙燒工作等反

常之故，致令爐氣中 SO_2 濃度，常比計算值為小，其中關係，業見前數節所述。故上記百分率，僅可視作各種爐氣中所含二氧化硫的最高濃度而已耳。

綜合實際上的紀錄，各種爐氣中 SO_2 及氧氣二者之含量，大略如次表：

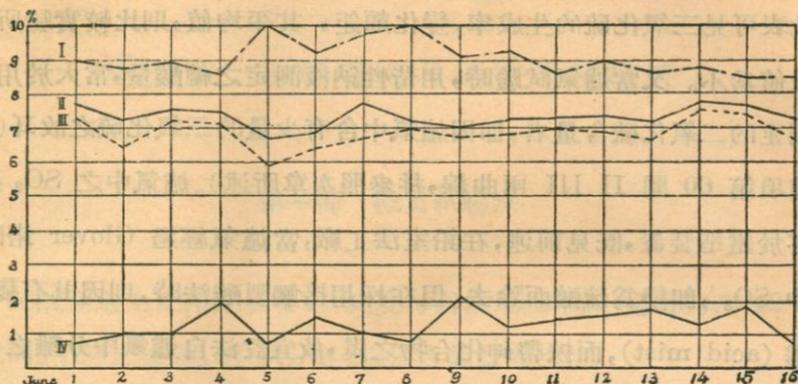
焙 燒 裝 置	$\text{SO}_2\%$ (vol.)	氧 氣 % (vol.)
塊 礦 爐	4.97—6.33	9.60—11.21
人 力 粉 礦 爐	{ 6.03—7.02	9.10—10.00
	{ 6.34—7.43	7.78—88.2
機 械 粉 礦 爐	4.88—7.03	8.98—10.68

Buchner 氏⁽⁶⁷⁾ 謂焙燒原料，若為良質的硫鐵礦時，則發出爐氣中 SO_2 含量，幾可與計算值相接近，如用較次之礦，則僅得含 7—7.5% SO_2 的氣體云。

就通常操業方法言，則爐氣中 SO_2 濃度，平均宜在 8—8% 之間，最低限度，亦不可低出 6% 以下，否則難得良好的結果。至以貧礦或雜礦為原料者，則往往製成 5—6% SO_2 的爐氣，以供製酸之用，但以為特別情形，非一般使用富礦，及專營硫酸事業之工廠，所能援以為例也。

依著者個人經驗，用塊礦爐焙燒含硫 48% 以上之硫鐵礦，生成氣體， SO_2 成分，常在 7% 左近，鮮有低過 6% 者。茲將梧州硫酸廠六月上半月塊礦爐作業狀況，用曲線表示於次，以供參考。第 60 圖中(I)為爐氣中氧氣含量%，(II)為全酸量%，(III)為 $\text{SO}_2\%$ ，(IV)為鑛渣中剩存硫黃的含量%。

(67) Buchner, Dingl. polyt. J., 215, p. 557.



第 60 圖

5. 爐氣中之三氧化硫

Lunge 氏依實驗結果，得知硫鐵礦在空氣流中焙燒時，其中硫黃變為 SO_3 者，約占 5.05%。若使生成氣體，通過灼熱的燒礦層中時，則 SO_3 生成量，可望增至 15.8% 之多。又純硫黃的燃燒，僅生成 2.48–2.80% SO_3 （對全硫計算），但通過灼熱礦層後，亦常增為 9.5–13.1% 云。

Scheurer 及 Kestner (68) 二氏，就塊礦爐及 Maletra 粉礦爐兩種氣體實測的結果，其中 SO_2 濃度及 SO_3 生成率，如下表所示：

塊礦爐		Maletra 粉礦爐	
SO_2 (vol.)	SO_3 生成 % (對全硫黃)	SO_2 (vol.)	SO_3 生成 % (對全硫黃)
7.3	2.8	8.2	3.0
7.5	2.8	9.0	6.8
6.5	1.2	7.6	0.4
6.6	1.0	11.3	0.8
8.3	0.0	7.7	1.0
9.9	2.8	8.7	2.5
6.2	8.4	8.7	9.3
		6.6	4.1

} 3.1(平均) } 3.5(平均)

(68) Scheurer-Kestner. Bull. Soc., 43, p. 9; 44, p. 48,

觀此表可見三氧化硫的生成率，變化頗鉅，其平均值，則比較實驗所得的數值為小。又當爐氣試驗時，用苛性鈉液測定之總酸量，常大於用碘液測定的二氧化硫含量者，即因爐氣中含有少量的三氧化硫之故耳（比較前項第 60 圖 II III 兩曲線，并參照次章所述）。爐氣中之 SO_3 ，常有害於鐵造裝置，既見前述，在鉛室法工廠，當爐氣經過 Glover 塔時，其中 SO_3 ，即變為硫酸而除去。但在採用接觸製酸法時，則因其有變作酸霧 (acid mist)，而挾帶砷化合物之虞，故宜設法自爐氣中分離之，以免貽害於觸媒焉。

圖 53

爐氣中三氧化硫之含量

試驗號	總酸量 (苛性鈉液)	二氧化硫量 (碘液)	三氧化硫量 (計算)
1	3.2	2.8	0.4
2	3.0	2.5	0.5
3	3.1	2.7	0.4
4	3.3	2.9	0.4
5	3.4	3.0	0.4
6	3.5	3.1	0.4
7	3.6	3.2	0.4
8	3.7	3.3	0.4
9	3.8	3.4	0.4
10	3.9	3.5	0.4
11	4.0	3.6	0.4
12	4.1	3.7	0.4
13	4.2	3.8	0.4
14	4.3	3.9	0.4
15	4.4	4.0	0.4
16	4.5	4.1	0.4
17	4.6	4.2	0.4
18	4.7	4.3	0.4
19	4.8	4.4	0.4
20	4.9	4.5	0.4
21	5.0	4.6	0.4
22	5.1	4.7	0.4
23	5.2	4.8	0.4
24	5.3	4.9	0.4
25	5.4	5.0	0.4
26	5.5	5.1	0.4
27	5.6	5.2	0.4
28	5.7	5.3	0.4
29	5.8	5.4	0.4
30	5.9	5.5	0.4
31	6.0	5.6	0.4
32	6.1	5.7	0.4
33	6.2	5.8	0.4
34	6.3	5.9	0.4
35	6.4	6.0	0.4
36	6.5	6.1	0.4
37	6.6	6.2	0.4
38	6.7	6.3	0.4
39	6.8	6.4	0.4
40	6.9	6.5	0.4
41	7.0	6.6	0.4
42	7.1	6.7	0.4
43	7.2	6.8	0.4
44	7.3	6.9	0.4
45	7.4	7.0	0.4
46	7.5	7.1	0.4
47	7.6	7.2	0.4
48	7.7	7.3	0.4
49	7.8	7.4	0.4
50	7.9	7.5	0.4
51	8.0	7.6	0.4
52	8.1	7.7	0.4
53	8.2	7.8	0.4
54	8.3	7.9	0.4
55	8.4	8.0	0.4
56	8.5	8.1	0.4
57	8.6	8.2	0.4
58	8.7	8.3	0.4
59	8.8	8.4	0.4
60	8.9	8.5	0.4
61	9.0	8.6	0.4
62	9.1	8.7	0.4
63	9.2	8.8	0.4
64	9.3	8.9	0.4
65	9.4	9.0	0.4
66	9.5	9.1	0.4
67	9.6	9.2	0.4
68	9.7	9.3	0.4
69	9.8	9.4	0.4
70	9.9	9.5	0.4
71	10.0	9.6	0.4
72	10.1	9.7	0.4
73	10.2	9.8	0.4
74	10.3	9.9	0.4
75	10.4	10.0	0.4
76	10.5	10.1	0.4
77	10.6	10.2	0.4
78	10.7	10.3	0.4
79	10.8	10.4	0.4
80	10.9	10.5	0.4
81	11.0	10.6	0.4
82	11.1	10.7	0.4
83	11.2	10.8	0.4
84	11.3	10.9	0.4
85	11.4	11.0	0.4
86	11.5	11.1	0.4
87	11.6	11.2	0.4
88	11.7	11.3	0.4
89	11.8	11.4	0.4
90	11.9	11.5	0.4
91	12.0	11.6	0.4
92	12.1	11.7	0.4
93	12.2	11.8	0.4
94	12.3	11.9	0.4
95	12.4	12.0	0.4
96	12.5	12.1	0.4
97	12.6	12.2	0.4
98	12.7	12.3	0.4
99	12.8	12.4	0.4
100	12.9	12.5	0.4

(2) Schreiber-Kessler, Bull. Soc. Ch. Ind. p. 44, 1882.

第五章 原料爐氣及硫酸等試驗法

第一節 硫黃試驗法

硫酸製造上使用之硫黃，其純度每因產地而不同，通常約在 42-99% 之間。不純物如砷，硒，灰分等，以僅含微量者為佳。

工業上試驗硫黃，以其中水，砷，硫三種含量之測定為首要，至其他各項，則僅於必要時行之而已。

1. 水分(moisture) 取粗碎試料 100g.，放在 75°C. 之熱水箱中，待其充分乾燥後，待冷權取其減量，作為水分。

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

3. 灰分(ash) 取試料 10g.，置磁皿中燒灼之，在乾燥器(desiccator) 中放冷後，權取其剩量，作為灰分。

4. 砷(arsenic) 定性方法，取 1g. 試料，與 15 滴之氨及 2cc. 蒸餾水，共振盪半小時後，濾過之。濾液中加 30 滴鹽酸及 15 滴草酸後，插進光滑之黃銅片，熱至 60-100°C.，依砷量之多寡，黃銅片面，變作灰至黑色。

定量法，取試料 10g.，以稀薄氨水(0.90)，在 70-80°C. 溫度下處

理之，砷即變成溶液，加硝酸中和後，以硝酸銀規定溶液滴定之可也。

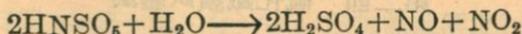
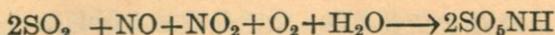
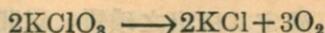
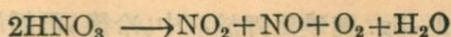
5. 全硫黃 (total sulphur) 定量方法有二，茲分述之如下：

(a) 將研末試料 50g.，與 200g. 二硫化碳，在密閉器內振盪溶解之，測出此溶液在溫度 $t^{\circ}\text{C}$. 時之比重為 s ，則在 15°C . 時之真正比重： $S = s + 0.0014(t - 15)$ 自下表查得與比重 S 相當數值而四倍之，即得試料中之硫黃含量(%)⁽⁶⁹⁾。

比重	在100CS ₂ 內之硫黃	比重	在100CS ₂ 內之硫黃	比重	在100CS ₂ 內之硫黃
1.2708	0.0	1.3087	8.5	1.3426	17.0
1.2731	0.5	1.3108	9.0	1.3445	17.5
1.2754	1.0	1.3129	9.5	1.3464	18.0
1.2777	1.5	1.3150	10.0	1.3482	18.5
1.2800	2.0	1.3170	10.5	1.3500	19.0
1.2823	2.5	1.3190	11.0	1.3518	19.5
1.2847	3.0	1.3211	11.5	1.3536	20.0
1.2870	3.5	1.3231	12.0	1.3554	20.5
1.2894	4.0	1.3251	12.5	1.3571	21.0
1.2916	4.5	1.3271	13.0	1.3588	21.5
1.2938	5.0	1.3291	13.5	1.3605	22.0
1.2960	5.5	1.3311	14.0	1.3623	22.5
1.2982	6.0	1.3331	14.5	1.3640	23.0
1.3003	6.5	1.3350	15.0	1.3657	23.5
1.3024	7.0	1.3369	15.5	1.3674	24.0
1.3045	7.5	1.3388	16.0	1.3692	24.5
1.3066	8.0	1.3407	16.5	1.3709	25.0

(69) Pfeifer, Z. anorg. Chem., 15, p. 194.

(b) 取試料 0.2g. 於錐形玻璃瓶中，加入 20—30cc. 稀硝酸（濃硝酸一分 + 蒸餾水二分），及 2g. 氯酸鉀。置沙浴上，緩緩加熱，俟全部硫黃溶解後，乃移置水浴上蒸發乾涸之。此際之化學變化，頗形複雜，但大致可以次列各式表出之：



次用 10cc. 稀鹽酸 (Conc. HCl 一分 + 水三分)，以濕潤乾涸物，再加冷水 100cc.，然後加過量之氨，在 60—70°C. 之溫度，放置 10—15 分鐘之久。將析出之氫氧化鐵濾過後，匯集其洗濾液，蒸發濃縮成 200cc. 左右。加入鹽酸，使成酸性，煮沸後，傾注 25cc. 氯化鋇熱溶液 (10%) 於其中。沈澱經靜置濾過後，以熱水洗滌之，至洗液遇硝酸銀，亦不再生沈澱為止。所得之硫酸鋇沈澱，經乾燥燒灼後，若呈現灰色時，宜加入兩三滴硝酸以燒灼之，俾其中混在之硫化鋇，得再次氧化，而盡成硫酸鋇焉。

6. 硒 (Selenium) 定性方法，取 0.5g. 試料，與 KCN 溶液 (0.5g. + 5cc. 水) 共煮沸之，濾過後，加鹽酸於濾液，使成酸性。放置一時間後，不現赤色，即為硒不存在，或極微量之證。更銳敏的方法，取 1g. 試料，與 2g. KCN 煮沸一小時後，更加 0.5g. KCN，再煮沸半小時，然後依上法試驗可也。

欲測知硒之分量，宜將試料置入 1m. 長玻管內之小舟中，兩端均以

石綿栓密。送進氧氣，并由外方加熱使之燃燒，硒即變為 SeO_2 ，而被石綿栓阻礙，遺留於管中。反覆加熱，至管中物完全變成白色為止，取出管中物及石綿栓，用水洗滌，俾氧化硒溶解。集合洗液約 100—300cc.，加入 2—10 滴鹽酸 (1.19)，在水浴上加熱，通進 CO_2 氣以驅逐瓶中之空氣，既畢，乃加入 2—5g. 純碘化鉀於液中。冷後，再靜置一小時之久，乃以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 規定液，滴定其析出之碘質，以間接決定硒之分量可也（其詳見下文硫化鐵礦分析欄中）。

第二節 硫化鐵礦試驗法

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

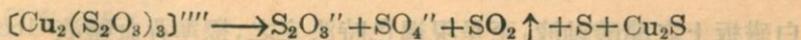
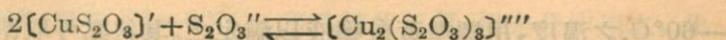
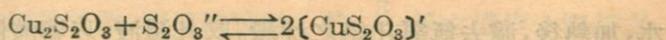
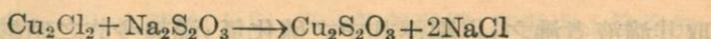
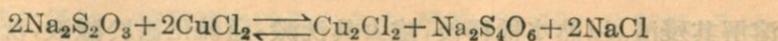
1. 水分 取粗碎鐵石 150g. 在 105°C . 熱氣箱中乾燥之，至減量一定為止，所需時間約 3—4 小時。

2. 硫黃 方法有乾濕兩種，通常以利用 Lunge (70) 氏濕式法為準確。其法取研末試料 0.5g. 於錐形玻璃瓶中，逐漸加入 10cc. 王水 (1.4 比重硝酸三容 + 發烟鹽酸一容)。作用遲鈍後，宜置沙浴上徐徐加熱，至黑色物消失為止。如有硫黃未溶者，可加入少許結晶氯酸鉀以促進之，蒸發乾涸後，加入 5cc. 鹽酸熱之，以驅逐硝酸成分。於此更加 1cc 濃鹽酸及 100cc. 之熱水而濾過之。洗滌後，剩存於濾紙上之殘渣，為矽酸，矽酸鹽，硫酸鈣，硫酸鉛等混合物，俟乾燥燒灼後，可另行權知其總量。此種硫酸鹽內所含之硫黃，乃不能利用以製造硫酸者也。

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

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

3. 銅 Koelseh 法⁽⁷¹⁾ 取乾燥試料 2g. 入於 300cc. 錐形玻璃瓶中，加 20cc. 強硝酸，在沙浴上加熱分解之，并蒸發至乾涸為止。冷後加入稀鹽酸 (conc. HCl 一分+水二分) 20cc. 以加熱溶解之，加水稀釋後，濾入於 500cc. 玻璃杯中，以熱水洗滌，至濾液共成 200cc. 為度。在沙浴上加熱至 70°C. 以上之溫度，分次加入結晶 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 3g. 左右，以沈澱其中之硫化銅。此際所起之化學反應如次：

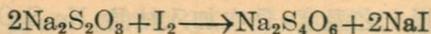
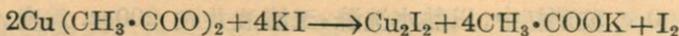
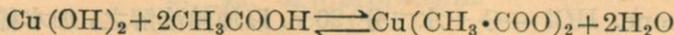
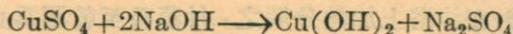
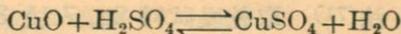


靜置片時後，乃行濾過操作，並充分以熱水洗滌之。沈澱乾燥後，置坩堝中灼熱之，使變為氧化銅。冷後將其燒灼物，移入玻璃杯中，加 30 滴稀硝酸(1:3)及 10 滴稀硫酸(1:2)，在沙浴上加熱溶解蒸發乾涸之。冷後加 30cc. 之熱水，并 2—3 滴苛性鈉液，使氫氧化銅沈澱，於此加

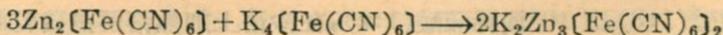
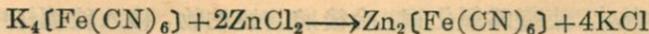
(71) Koelseh, Chem. Ztg., 1913, p. 753.

2—3 滴稀醋酸，使沈澱溶解成醋酸銅而濾過之。次加 20cc. 碘化鉀液 (10%) 於濾液中，用澱粉糊液為指示藥，以 $N/10 Na_2S_2O_3$ 規定液，滴定其析出之碘質，俾間接的決定銅之分量。

$Na_2S_2O_3$ 液每 1cc. 與 0.006357g. 銅相當，上述操作中所起之化學反應如次：



4. 鋅 將試料 1g. 溶解於王水，蒸去硝酸成分後，以 5cc. 濃硫酸溶解其殘渣。以熱水稀釋後，濾去其沈澱，通硫化氫於濾液，沈澱濾過後，取其濾液煮沸之，以驅逐其中之硫化氫，滴加少許之硝酸，冷後注加氨水，加熱後，濾去氫氧化鐵之沈澱。取此濾液，以鹽酸使成酸性後，在 50—60°C. 之溫度，用標準黃血鹽液以滴定之。其終點可取溶液一滴，觸於白磁板上之醋酸鈾液，至呈現褐色時決定之，標準黃血鹽液 1cc. 與 0.09807g. 鋅相當，此際所起之化學變化如次：

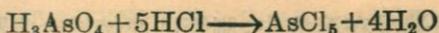
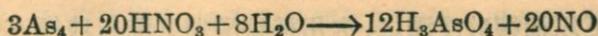


5. 鉛 取試料 1g. 於三角瓶中，加比重 1.4 硝酸 10cc.，在沙浴上加熱溶解之，充分氧化後 (需時三十分鐘)，加入 10cc. 硫酸 (50%)。在沙浴

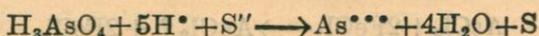
上繼續蒸發，至發白烟爲止。冷後添加 30cc. 之水，在沙浴上加溫 15 分鐘，然後濾過之。嗣將沈澱洗入玻璃瓶中，再用稀硫酸(10cc. 濃硫酸+100 cc. 水)洗一回，蒸餾水洗二回。於此加 20cc. 醋酸鉍濃液(用 50% 醋酸中和普通氨水而得者)，數滴之醋酸，及 20cc. 之水而煮沸之。俟沈澱中之硫酸鉛全部溶解後，在未冷凍前，濾過之，用含有少許醋酸鉍之熱水洗滌三回。洗滌液(約 200cc.) 集合冷凍後，加入 5cc. 濃硫酸而蒸發之，使其中硫酸鉛再次沈澱。放冷 1—2 小時後，濾過之，用純水洗三回，80% 酒精洗一回。乾燥後，務將其全部沈澱移置坩堝中，濾紙灰化後，亦加入焉。爲防濾紙之還元作用起見，以少許稀硝酸，濕潤坩堝內容物，在湯浴上蒸發乾涸後，加數滴濃硫酸。先用直火加熱，次輕微燒灼之，冷後，權取其生成之硫酸鉛可也。

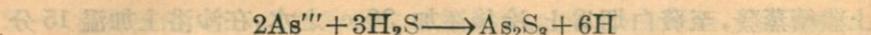
6. 砷 砷之測定，通常可依次列二法行之：

(a) 砷化氫法 按照礦中砷量之多少，酌取 2—10g. 之試料，入於錐形玻璃瓶中，加 20—50cc. 硝酸(1:2)，及少許氯酸鉀，在湯浴上徐徐加熱溶解之，繼續蒸發至於乾涸。嗣用稀鹽酸(約 $\frac{3}{10}$ N 之濃度)溫浸之，濾過後，取其濾液，溫至 50—60°C.，通入砷化氫氣，以充分作用之，此際所起之反應如次：

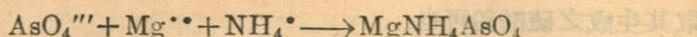
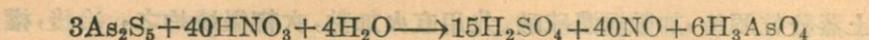
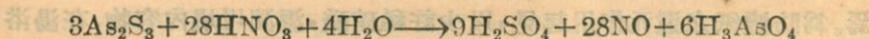


其中有一部分之 H_3AsO_4 ，遇硫化氫，或起如次之作用：

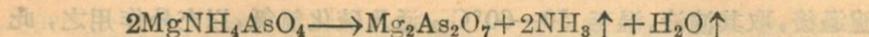




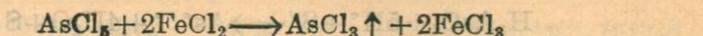
沈澱濾過後，以硫化氫水洗滌之，嗣用硫化鈉(或銨)的熱溶液處理其沈澱，使其中硫化砷溶解。在湯浴上加熱後，更用硝酸及氯酸鉀以氧化其析出之硫黃及砷。通硫化氫於此溶液，取其沈澱濾過後，以硝酸溶解之。加入氨水，使成鹼性後，乃添加適當量之氯化鎂及氯化銨混合溶液 Magnesia mixture，溶解 55g. 結晶氯化鎂及 70g. 氯化銨於 650cc. 之蒸餾水，更以比重 0.96 之氨水稀釋為 1000cc.)，攪拌後，靜置 24 小時。

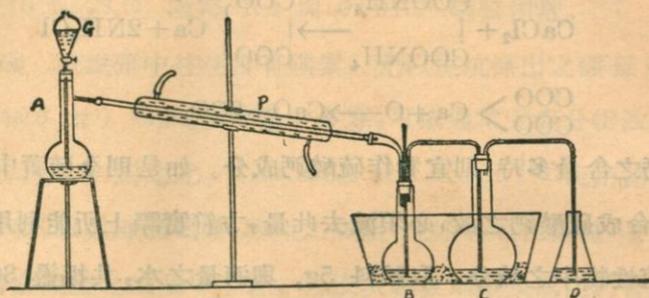


生成之砷酸鎂銨，用 Gooch 坩堝濾過後，以氨水(2.5%)充分洗滌之，至不含氯化物為止。在 100°C. 乾燥後，初用暗赤熱溫度(400—500°C.)，驅逐其中之氨，次在輝赤熱(800—900°C.)，燒灼 10 鐘之久，放冷後，權取其生成之焦砷酸鎂，以 0.4827 乘之，即得砷之分量。



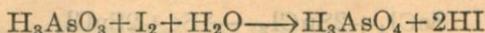
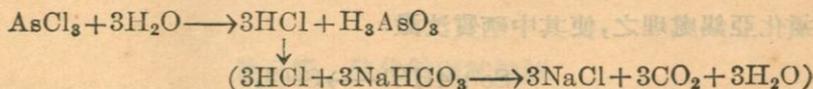
(b) 蒸餾法 取 2—10g 之試料，依前述方法，用稀硝酸及氯酸鉀溶解蒸乾後，更以稀鹽酸浸潤之，次用稀鹽酸將其洗入玻璃瓶 A 中(第 61 圖)C 為漏斗管，其下端浸在溶液中，側管則連結於冷凍器 P. 另取 5g. 氯化亞鐵，溶於 15cc. 鹽酸中，加入 15cc. 水後，由漏斗管 G，注入 A 瓶中。至是乃點火於煤氣燈，而開始蒸餾工作。





第 61 圖

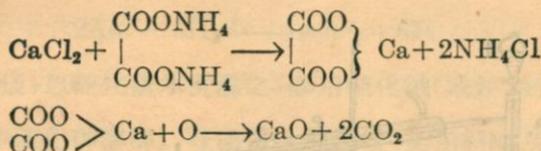
俟 A 瓶內溶液，餾出 2/3 後，即可息燈，停止蒸餾。集合 B, C, D 餾出液，以重碳酸鈉中和後，用 N/10 碘液滴定之（以澱粉液為指示藥）。若砷之含量多時，則由 G 再注加 50cc. 沸騰鹽酸後，方可開始蒸餾操作。



N/10 碘液每 1cc 與 0.003743g. 砷質相當。

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

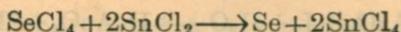
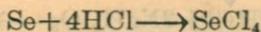
8. 鈣 取前條濾液，加入適量氯化銨液後，乃用氨水處理之，俾其中鐵分沈澱，取此濾液，以測定鈣之分量可也。若慮氫氧化鐵沈澱中，仍藏有多少鈣質，則宜將其用鹽酸溶解，再次以氨水處理之。將前後所得濾液，合併一處，加熱後，注加草酸銨熱液，則即析出草酸鈣沈澱，灼熱後權取其生成之 CaO 可也。



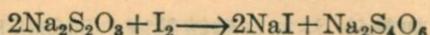
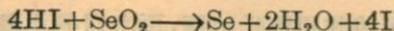
若鈣之含量多時，則宜看作硫酸鈣成分。如是則全硫黃中，有一部分，因結合成硫酸鈣之故，必須減去此量，方符實際上所能利用之硫分。

9. 溶性物中之硫分 取試料 5g，與適量之水，共振盪 30 分鐘後，取其濾液，用氯化鉍液，以沈澱硫酸鉍，而定量之。

10. 硒 硫化鐵中硒之定量，以利用 Klason and Mellquist (72) 法為便。取試料 20-30g，以比重 1.19 鹽酸及氯酸鉀溶解之。稀釋後濾別其不溶物，加入鋅屑，使氯化鐵還元。再加鹽酸，使成酸性後，乃以氯化亞錫處理之，使其中硒質沈澱：



欲分離沈澱中之砷化合物，可用石棉濾過之。次用氰化鉀液處理其沈澱，生成溶液，更加鹽酸，使硒質沈澱。取此沈澱，置入不融性玻璃管中，兩端均用石棉栓密封。然後再三送入氧氣以燃燒之，使完全變為氧化硒。嗣將其移置玻璃瓶中，加水溶解後，更滴入鹽酸少許。通進碳酸氣，驅出瓶中空氣後，加入純粹碘化鉀數 gram，乃將玻璃瓶密閉，在暗處放置一小時。用 N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，以滴定其析出之碘質：



(72) Klason and Mellquist, Z. angew. Chem., 1912, p. 514.

N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液每 1cc 與 0.00198 銻質相當。

11. 碳 硫鐵礦中往往含有碳素，尤以煤坑揀出之礦石（即所謂 coal-brasses 者）為然。其分量之多寡，可依通常元素分析法（elementary analysis）測定之。Treadwell and Koch (73) 氏用鉻酸及強硫酸之混合物，以處理硫鐵礦，發生之氣體，先通過氧化銅粒，及容有三氧化鉻液暨濃硫酸之二個 U 字管，再依次經玻璃絨及氯化鈣管後，即以 Soda-lime 吸收其生成之 CO_2 。

硫鐵礦中又每有碳酸鹽類之存在，但其為量甚微，以用直接吸收測定法為確實。此際所用裝置雖有種種款式之不同，最便捷者厥為 Lunge and Marchlewski 或 Lunge and Rittener 二種測容器焉。

第三節 硫化鋅礦試驗法

硫鋅礦之試驗，通常係就下列各項行之：

1. 全硫黃 取細末試料 0.625g. 及 6—8g. 過氧化鈉於鐵製小坩堝中，混勻後初徐熱之，次加強熱以熔融之。冷後置入玻璃杯以水處理之，俟其反應完畢，乃移置 250cc. 容量瓶中，加水稀釋至標線。嗣將其傾注於乾燥刻度筒中，俟氧化鐵沉降後，取出其上部清澄液 200cc. 加 Methyl orange 為指示藥，以鹽酸中和後，再多加 3.2cc. 於其中。煮沸之，至發覺氯氣臭味為止。另取 15cc. 氯化鋇液 (10%)，加水稀釋至 100cc.，煮沸後，全部一回注入上述溶液中，再煮沸數分間，然後靜置，使其沈澱降下。生成之硫酸鋇，可依常法，決定其重量。

(73) Treadwell and Koch, Z. angew. Chem., 1903, p. 173.

2. 鋅 鋅之定量，以利用 Schaffner 法爲便。在 100°C . 乾燥後之細末試料，取其 1.25g.，以王水溶解之，次加 5cc. 硫酸(1:1)，在湯浴上蒸發至發烟爲止。於此加 10cc. 鹽酸 (1.09) 及 20—30cc. 蒸餾水，煮沸後，通入硫化氫氣，使銅鉛等沈澱。放置片時後，濾別其沈澱，以含有 10% 鹽酸 (1.09) 之溫水充分洗滌之。集合洗濾液，煮沸之，驅逐其過剩之硫化氫後，加入 10cc. 鹽酸(1.09) 及 5cc. 硝酸(1.41)，以氧化其中之鐵分，冷後徐徐振盪，加入 60cc. 氨(0.91)。若預先檢知錳存在時，則宜加 3% 過氧化氫 5—10cc.，并靜置一夜之久。將前述溶液移置 500cc. 容量瓶中，加水稀釋至標線後，乃取出其濾液 200cc. (與 0.5g. 試料相當)，供測定鋅分之用。另取純鋅作成與試料成分近似之溶液，依前法同樣處理，并取其 200cc. 供比照之用。將上述兩種溶液，分別盛入滴筒，注加於一定量之硫化鈉規定液中，俟反應 10 秒鐘後，乃用鉛糖紙比較其生成斑點之色相，至深淺一樣爲止。由此二液消費容量之比，可以決定試料中之鋅量。硫化鈉規定液，其濃度以 1cc. 與 0.005g. 之鋅分相當者爲適合。

3. 鉛 硫化鉍中所含之鉛質，在灼熱狀態下，則生成 $6\text{PbO}\cdot 5\text{SO}_3$ ，迨溫度昇至 1000°C . 附近，則變爲 $\text{PbO} + \text{SO}_3$ 。至於此項鉛分之定量，可取前條鋅定量時剩下之硫化金屬的沈澱，與硫化鈉液一同煮沸，稀釋後濾過之。濾紙上餘存之殘渣，可加比重 1.2 之熱硝酸以溶解之，然後依常法變作硫酸鉛而行秤量可也。

4. 鈣及鋇 取試料 2.5g.，以硫酸處理之，蒸發乾涸後，以稀鹽酸濕潤其殘渣，加入 1—2g. 氯化銨，以水稀釋之，則 CaSO_4 入於溶液中。

濾過後，其殘渣以氨性酒石酸鉍液浸漬之，俾與 $PbSO_4$ 分離。殘渣灼熱後，混加碳酸鉀鈉以熔融之，更以水處理之，則 $Ba(Sr)CO_3$ 分離而出。溶於少許醋酸中。溫至 $50-60^\circ C.$ ，加鉻酸鉍使 $BaCrO_4$ 沈澱，放置一小時，濾過後以冷醋酸鉍液洗滌之，乾燥後，在低溫灼熱後稱量之可也。濾液以氨水中和後，再加碳酸鉍，使 $SrCO_3$ 沈降，在 $50^\circ C.$ 保持 10 小時之久。濾過洗滌後，以稀鹽酸溶解之溫至 $50^\circ C.$ ，加少許稀硫酸，使 $SrSO_4$ 沈降，然後依法測定其重量。

5. 砷 方法與硫鐵鑛試驗時相同。

6. 氟 取試料 2.5g.，混加 3—5g. 石英末，20g. 鉻酸及 100cc. 硫酸，先通入乾燥空氣（預先經過硫酸及蘇打石灰之洗滌），徐徐加熱至 $80^\circ C.$ 。嗣提高火力使溫度昇為 $150-180^\circ C.$ ，俾試料中之氟質全部變作氟化矽氣出集於受器之中。於此加等量之酒精，滴入少許 Phenolphthaleine 為試藥後，以 $\frac{N}{2} NaOH$ 規定液滴定之。此際操作宜迅速，並以最初顯現赤色時為反應之終點。

第四節 淨硫劑試驗法

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

(a) 水分 取 5g. 試料，在 $100^\circ C.$ 熱水箱中，乾燥三小時以上。

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

畢乃權其重量(S+Tar)。

(c) 硫黃 注入 15cc. 濃硫酸於上記混合物中, 在 100°C. 熱 2 小時, 冷後加水濾過, 并洗淨酸分。其殘渣連濾紙, 置 Soxhlet 器中 再次用 CS₂ 處理之, 以抽出并權取其析離之硫量可也。

第五節 智利硝試驗法

1. 水分 取 5g. 試料於坩堝中, 徐徐加熱, 至熔融為度, 冷後權其減量。

2. 不溶物 以蒸餾水溶解 10g. 試料, 濾過後充分以水洗滌其在濾紙上之殘渣, 在 105°C. 乾燥冷卻後, 權取其殘渣重量。

3. 硝酸鹽 取 0.4g. 左右之乾燥試料, 作成溶液後入於 Nitrometer 中, 使與硫酸及水銀相作用, 而發生 NO 氣。觀測 NO 氣在刻度管中所占之容積, 并換算成標準狀態時之容積 (x), 即可由下式算出試料 (n) 中所含 NaNO₃ 的百分率:(74)

$$\text{NaNO}_3 (\%) = \frac{0.37963x}{n}$$

4. 氯化物 取 10g 試料作成溶液, 以鉻酸鉀為指示藥, 用 $\frac{N}{10}$ 硝酸銀規定液, 以滴定其中之氯分。

5. 硫酸鹽 取 10g., 試料與蒸餾水共煮沸後, 濾過之, 濾液中之硫酸鹽, 以通常之氯化鋇法測定之可也。

6. 過氯酸鹽 取試料 10g., 加氧化銅(CuO)2g., 混和後在鎳製坩堝中, 加熱熔融之。冷後溶解於水, 取濾液加入鉻酸鉀為指示藥後, 以

(74) 拙著 硝酸製造法 105-111 頁。

$\frac{N}{10}$ AgNO₃ 液滴定之。由此測出之全氯量，減去 4.7 兩項數值後，其差即為氯酸鹽之數值。

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

8. 鉀 取 10g. 試料，加入鹽酸，反覆蒸發乾涸之，去淨硝酸後，以水抽取其溶液，再依常法測定其鉀量。

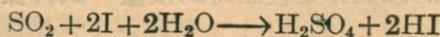
9. 鈣及鎂 取試料 20g.，溶解於 100cc. 之熱水，等分為二份。以其一測鈣，用草酸銨使草酸鈣沈澱。餘一份加磷酸銨，使磷酸銨鎂沈澱，然後依常法定量之。

第六節 爐氣試驗法

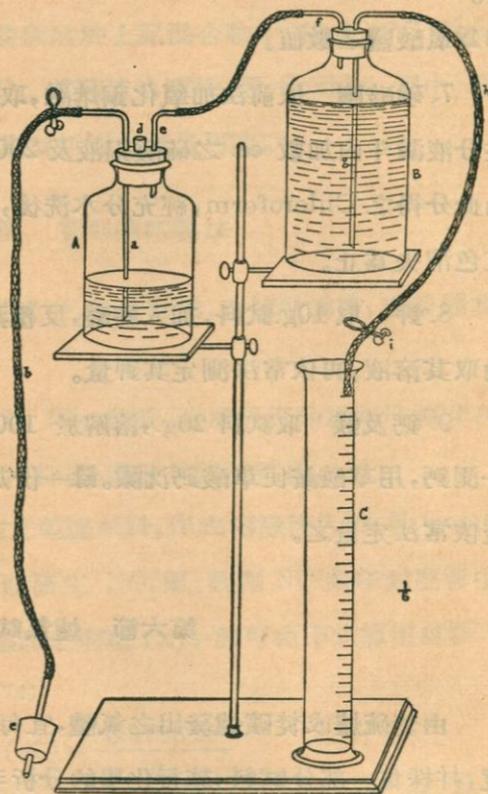
由焚硫爐或焚礦爐發出之氣體，宜每小時，就適宜地點，測定其溫度，并採集一部分試料，施行化學的分析手續。同時並比較研究其各種成分變化上的關係，以為作業校正時的依據。試料採集的地點，雖因工廠而歧異，但普通則於建築爐房時，在熱氣通過烟道及除塵室側旁，設置數個孔口。平時用栓密閉，試驗時乃將套有膠塞之玻璃管插進，以便抽取其中之氣體，供分析之用焉。試驗項目，通常分為二氧化硫，總酸量及氧氣含量三種，茲分別述明於次：

1. 二氧化硫含量之測定

此項測定，以採用 Reich 法⁽⁷⁵⁾爲便，其裝置如第 62 圖所示。圖中 A 爲容量 200cc. 的廣口瓶，內盛碘液及澱粉糊少許（藍色液體）。B 瓶容量宜稍大，其內盛滿 1 liter 之水。將 c 栓聯結於氣道鐵管，依樹膠管 h 的吸引作用，使爐氣通過 A 瓶中碘液，而入於 B 瓶，同時 B 瓶內之水，即繼續經由樹膠管而流集於刻度瓶 C。迨見 A 瓶內溶液藍色消失，宜即將 i Cork 緊閉，止水勿流。由流集 C 瓶中之水量，及 A 瓶中原有之碘量，即可依下式，以計算爐氣中含有 SO₂ 的百分率焉：



今假定 A 瓶中所盛之碘液 $\left(\frac{1}{10}\text{N}\right)$ 爲 ncc.，則與此相當之 SO₂ 爲 0.0032ng.，在 0°C. 及氣壓 760mm. 時，其容積應爲 1.114 ncc.。如測定時之氣壓爲 b mm.，水蒸氣張力爲 h mm. 及溫度爲 t°C. 時，則 0.0032ng. SO₂ 之正確容積當爲



第 62 圖

(75) Lunge u. Berl, Untersuchungsmethoden, Bd. I, p. 757-759.

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

今以流集於C瓶中之水量為mcc.,則由氣道取出之全部氣體,其容積為:

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

由前兩數計算爐氣中含有 SO_2 百分率 (vol.), 則為

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

若省去式中關於因溫度及氣壓變化而施之較準數時則成為:

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

普通爐氣中 SO_2 濃度,均在 10% 以下, n 比 m 為一極小之數,上式分母中第二項 $1.114 \times \frac{n}{m}$ 幾可忽視,如是則變為: $111.4 \times \frac{n}{m} \%$, 此即表示爐氣中所含 SO_2 之容量百分比也。

實際試驗時,規定於A瓶中,每次均盛入 10cc 的 $\frac{N}{10}$ (11.中12.7g. 碘) 碘液 (先溶 15—20g. KI 結晶於 25cc 水中,於此加 12.7g. 純碘,溶解後用水稀釋至 1000cc.)。依上述可知與此碘質相當之 SO_2 , 為 0.03 2g., 在標準狀態時其容積 11.14cc.。故欲求爐氣中所含 SO_2 之濃度,僅

須將流集於C瓶之水的分量m(以cc.數表示者)除之,再以100乘之便得。爲避免計算手續起見,特製定下列一表,(76)由流出水量m,即可自表查出氣體含SO₂分百的率:

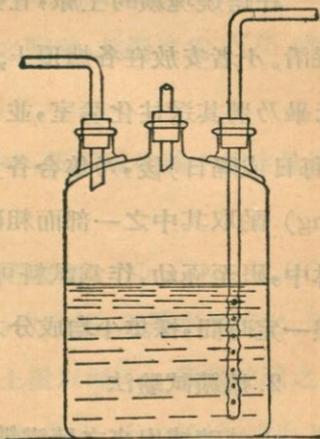
$$(10 \text{ cc.} - \frac{N}{10} \text{ Iodine Solution, } 0^{\circ}\text{C., } 760\text{mm.})$$

SO ₂ vol. %	流出水量(cc)	SO ₂ vol. %	流出水量(cc)	SO ₂ vol. %	流出水量(cc)
0.1	11,173	4.1	262	8.1	127
0.2	5,581	4.2	255	8.2	125
0.3	3,717	4.3	249	8.3	124
0.4	2,785	4.4	243	8.4	122
0.5	2,226	4.5	237	8.5	120
0.6	1,853	4.6	232	8.6	119
0.7	1,587	4.7	227	8.7	117
0.8	1,387	4.8	222	8.8	116
0.9	1,231	4.9	217	8.9	114
1.0	1,107	5.0	212	9.0	113
1.1	1,006	5.1	208	9.1	112
1.2	921	5.2	204	9.2	110
1.3	849	5.3	200	9.3	109
1.4	788	5.4	196	9.4	108
1.5	734	5.5	192	9.5	107
1.6	688	5.6	189	9.6	105
1.7	647	5.7	185	9.7	104
1.8	610	5.8	182	9.8	103
1.9	577	5.9	178	9.9	102
2.0	548	6.0	175	10.0	101
2.1	521	6.1	172	10.1	99.5
2.2	497	6.2	169	10.2	98.5
2.3	475	6.3	166	10.3	97.4
2.4	455	6.4	164	10.4	96.4
2.5	436	6.5	161	10.5	95.4
2.6	419	6.6	158	10.6	94.3
2.7	403	6.7	156	10.7	93.3
2.8	388	6.8	153	10.8	92.3
2.9	374	6.9	151	10.9	91.4
3.0	362	7.0	149	11.0	90.5
3.1	350	7.1	146	11.1	89.6
3.2	338	7.2	144	11.2	88.7
3.3	328	7.3	142	11.3	87.8
3.4	318	7.4	140	11.4	86.9
3.5	308	7.5	138	11.5	86.1
3.6	299	7.6	136	11.6	85.2
3.7	291	7.7	134	11.7	84.4
3.8	283	7.8	132	11.8	83.6
3.9	276	7.9	130	11.9	82.8
4.0	268	8.0	129	12.0	82.0

(76) Dewolf & Larison, American Sulphuric Acid Practice.

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

前述 Reich 法，僅對爐氣中 SO_2 成分，施行測定，至其中混在之 SO_3 一物，則尚未顧慮及之，若欲測知氣體中的總酸量 (total acidity)，宜將前法略為變更。此際所用之吸收瓶，宜以第 63 圖所示之三口瓶 (woulf bottle) 替代。此瓶容積，約為 400 cc.，於此注入 $\frac{N}{10}$ 苛性鈉液 10cc. 及蒸餾水 230cc.，另滴加 Phenolphthaleine 液，使溶液呈現赤色。嗣依前述方法，與吸引瓶 B 連結，以抽吸焚鑛爐氣體，使之自右側導入管之下端小孔，潛泡於試藥中，並不時加以振盪，至溶液赤色消失為止。至好在吸收瓶底，襯置白紙一枚，以便觀察液色消失之模樣。由流集於刻度瓶中水所占之 cc. 數，自前表查出之總酸量，為全部換算作 SO_2



第 63 圖

之百分率焉。據實際試驗的結果，獲知用此法測出之總酸量，常大於前述用碘液所測定之 SO_2 量，即用重量分析法測定，結果亦屬相符(參照 60 圖曲線)。此蓋因氣體中含有少量之三氧化硫，故總酸量必較單獨的 SO_2 分量為高也。

3. 氧含量之測定

焚礦爐或焚硫爐氣體中所含之氧氣，可用 Orsat 或 Lindemann 裝置，以焦性沒食子酸的鹼性溶液 (alkaline solution of pyrogallie acid) 或黃磷為吸收劑以測定之。裝置及手續，均見下文鉛室廢氣試驗欄中，

此際恕不另述。

第七節 燒鑛試驗法

1. 燒鑛試料採集法

在焙燒塊鑛的工廠，宜按爐準備大小兩個鐵箱，並編列號數，以免混淆。小者安放在各爐頂上，於每次出灰時，採取一部分燒鑛，入於其中，既畢乃將其送往化驗室，並移貯於該爐相當之大鐵箱。俟經過一定時間（每日或隔日）後，乃集合各大箱所貯燒鑛於一處，用四分法（Quartering）酌取其中之一部而粗碎之，再用四分法分取其適當量，在玻璃乳鉢中，研至極幼，作為試料可也。在採用機械粉礦爐時，亦應按爐，並依照一定時間，採集平均成分之燒鑛，作為試料。

2. 燒鑛試驗法

由焚鑛爐出來之硫鐵鑛渣（cinder），其主要成分，為氧化鐵，此外則有硫黃，銅，矽酸，鈣，鎂等化合物，茲記其分析方法如下：

(a) 水分 取兩份試料，各重 250g.，在 100°C. 乾燥 5 小時之久，置乾燥器中放冷後，權取其減量，以其平均值，為試料中之水分可也。

(b) 硫黃 取試料 0.5g.，溶解於 30cc. 王水中，然後依硫化鐵中硫黃定量法行之可也。若欲迅速的決定燒鑛中硫分，則以用 Lunge and Stierlin 法⁽⁷⁷⁾為簡便。法先取純度既知之 NaHCO_3 2g. 入於鎳製坩堝內，次將燒鑛末 3.207g. 及氯酸鉀 2g. 混加其中。攪勻後，先徐熱 30 分鐘，次赤熱 30 分鐘，至內容物成為將融而未全融之狀態。隨即熄火，將

(77) Lunge and Stierlin. Z. angew. Chem., 1905, p. 1921.

其移置磁皿中，以水洗滌後，並加入 25cc. 中性飽和食鹽水（不含氯化鎂）煮沸之，俾生成之氧化鐵易於濾別。濾過後，取其濾液，加數滴 Methyl Orange 為指示藥，用規定鹽酸（每 1cc. 與 0.0530g. $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0.01603 \text{ g S}$ 相當）滴定其鹽基度。今假定對於中和 2g NaHCO_3 所需之 N/1 HCl 的 cc. 數為 A，及上述逆滴定時之消費數為 Bcc.，則燒鑛中硫黃百分率，應為 $\frac{A-B}{2}$ 。若用以滴定之鹽酸，其濃度為 N/5 時，則硫黃百分率為 $\frac{A-B}{10}$ 。

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

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

(e) 矽酸(SiO_2) 取上述鐵定量時，用鹽酸濕潤及熱水溶浸後，剩餘之殘渣，洗滌乾燥後，灼熱秤量之，作為 SiO_2 。

(f) 鈣 取前記氫氧化鐵沈澱後之氨性濾液，加溫後，以草酸銨液處理之，使草酸鈣沈澱，然後依常法以測定鈣之含量可也。

3. 硫磺燃燒率之計算

硫鐵鑛經過焙燒操作後，除極少量的未燃部分以外，其餘概變為氧化鐵(Fe_2O_3)，重量約當原礦 70—80%，業見前述。因燒剩礦渣與原礦

的質量各別，故礦渣的含硫率，不能直接視作原礦的含硫率。欲自原料及礦渣二者的含硫百分比，以計算硫黃燃燒率時，宜先將礦渣硫黃%，換算為在原礦時的硫黃%，然後與原料硫黃%比較而求其差數，即得燃燒硫黃對礦石的百分率焉。茲述其計算方法於次：

設以 a : 原料中硫黃% (分析結果)

b : 礦渣中硫黃% (分析結果)

x : 礦渣硫黃對原礦的%

c : 硫黃燃燒率 (= a - x, 即燃燒硫黃對原礦的%)

則 $\frac{a-x}{0.5333}$: 燃燒礦石對原礦的百分率

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

$\frac{a-x}{0.5333} \times \frac{2}{3}$: 燒後礦石的重量% $\left(\because \frac{Fe_2O_3}{2FeS_2} = \frac{2}{3} \right)$

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

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

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

第八節 硫酸試驗法

1. 普通硫酸之試驗

定性的試驗，以利用氯化鉍法為最確實而簡便。水溶液中若含有遊離硫酸或硫酸鹽類時，縱令為量不多，遇氯化鉍液，亦必發生硫酸鉍的

白色結晶性沈澱，但當硫酸含量極微時，則須靜置片刻後，方顯現白色霧狀物。加氯化鋇液於濃鹽酸或濃硝酸中，雖亦生成氯化鋇或硝酸鋇的白色沈澱，但與結晶性的硫酸鋇有別，且可以其加水稀釋後，容易消滅一點，與難溶性的硫酸鋇相區別。

欲鑑定遊離硫酸存在與否，則宜加無水酒精於試料，然後以氯化鋇法，試驗酒精抽出液中硫酸反應之有無可也。此法係利用硫酸鹽，對無水酒精之不溶性而成者。又或加少許沙糖於試料內，在磁鍋上蒸發濃厚，看其對沙糖碳化作用之有無，為遊離硫酸存在與否之徵象。

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

(a) 比重 其測定手續，及與成分對照各表，業見前文，茲不再贅。

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

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

(c) 亞硫酸 (H_2SO_3) 取試料 25-50cc 於 400cc 玻璃杯中 (試

料大濃厚時則宜加水稀釋之)，用澱粉溶液為指示藥，以 N/100 碘液滴定之，至藍色不再消滅為止。由消費之碘液 cc 數，以求出亞硫酸之分量可也。

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

(d) 鐵及鋁 宜先測定鐵及鋁之含量，然後再對鐵行單獨的定量可也。

粗製普通硫酸，宜取 60cc，精製 66°Bé. 酸，則宜取 100cc. 於蒸發皿中，用直火蒸發乾涸。以鹽酸溶解後，洗入玻璃杯中，通入硫化氫氣，使鉛銅等沈澱濾過後，添加適量硝酸於濾液中。溫熱片時後，加氨水，使成鹼性，在沙浴上，充分加熱後，濾取其沈澱，以加熱稀鹽酸溶解之。再次用氨水處理之，煮沸後，濾別其沈澱，乾燥灼熱後，秤出其重量，即為氧化鐵鋁之含量。

欲單獨測定鐵之分量，可對上述再度用氨水取得之沈澱，以稀硫酸溶解後，投入鋅屑（不含鐵質者），使其中鐵質，概變為亞鐵鹽。於此可用 N/100 過錳酸鉀液滴定之，並將其結果，換算作氧化鐵。由前得鐵鋁二者之含量，減去此數時，即為氧化鋁之含量。N/100 $KMnO_4$ 溶液，每 1cc. 與 0.0005584g. 鐵質相當。

(c) 硝酸 硫酸中所存微量硝酸之定性方法，以使用 Diphenylamine ($C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$) 為最靈敏。茲先將此項試藥調製法，述明於次：

取 Diphenylamine 一分，溶解於純硫酸（若無純硫酸時，則可加

少許硫酸銨於硫酸中，並煮沸之，以驅淨其中所含之硝酸，然後使用）100 分中，臨用時，再加十分之一蒸餾水稀釋之。此種試藥，以新鮮調製者為佳，久貯則感應度漸失。

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

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

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

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

此法需用之試藥有二：(1) 為 Brucine 溶液，取 0.2g Brucine，溶於 100cc 純強硫酸。(2) 為含硝硫酸的標準液，溶解純粹硝石 0.0722g

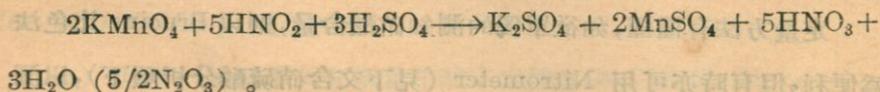
於 100cc. 蒸餾水, 取此液 10cc., 再用強硫酸, 充滿至成 100cc 之容積。此液之 1cc. 與 0.0001g. 硝酸性氮質相當。

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

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

(f) 亞硝酸 硫酸中所含之亞硝酸, 其定量方法有二, 茲分述之如下:

其一 過錳酸鉀液滴定法 取 5—10cc. N/100 KMnO_4 液於玻璃杯中, 在 40°C. 溫度下, 自滴筒滴下試料, 並不絕的攪拌, 至赤色消失爲止:



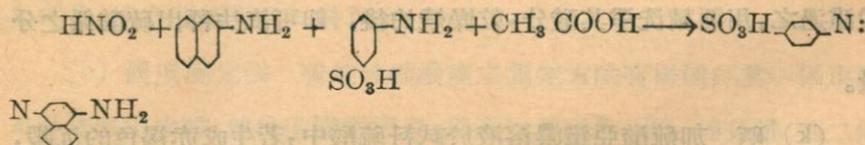
N/100 KMnO_4 液每 1cc. 與 0.000235g. HNO_2 或 0.000190g. N_2O_3 相當。

其二 比色定量法 用 Griese 試藥, 行比色試驗。此項試藥調製

法如次：(1)溶解 0.1g. α -Naphthylamine ($C_{10}H_7NH_2$)於20cc.之蒸餾水，煮沸後，取其上部清澄液，注加 150cc.稀醋酸(30%)。(2)溶解 0.5g. Sulphanilic acid ($C_6H_4 \begin{matrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$)於 150cc.稀醋酸中。將上述(1)(2)兩種溶液混和，裝入有色瓶中，在暗處貯存。混液若帶有淡紅色時，則宜加入少許鋅粉以消除之。(3)亞硝酸標準溶液，取 0.0493g. 純亞硝酸鈉，溶成 100cc.溶液，由此分出 10cc.，添加濃硫酸，至成 100cc.之容積。此液每 1cc.，與 0.00001g. 氮質相當。

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

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



前述反應之完全着色，通常需 5-6 小時之久，有時竟延長至 2-3 日。故測定時，務使試驗液，與標準液之溫度，及其他條件彼此相等，方能獲得確實的結果。至赤色之顯現，比較迅速，大約經過五分鐘後，即可

着手比較。但每加一次標準液，即須等待五分鐘，俟其赤色顯現後，方可資以比照。

(g) 氮 以利用 Nessler 試藥，行比色測定法爲便。

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

(i) 砷 硫酸中砷之定性的試驗，可用 Bettendorf 法⁽⁷⁸⁾。取試料 0.5cc.，加入少量蒸餾水煮沸之，以驅逐其中之亞硫酸。嗣加濃鹽酸 1cc.，及氯化亞錫濃溶液 2—3 滴 (SnCl_2 + 同量強鹽酸)，若即時或加溫後，生成褐色溷濁時，即爲砷質存在之明證，褐色金屬砷的沈澱，將繼續的析出。用此法可檢出硫酸 1cc. 中 0.0000/g. As_2O_3 之含量。

硫酸中所含砷量之測定，可依據硫化鐵分析項下所述之硫化氫法行之，取 50cc. 試料於 Beaker 中，加 200cc. 蒸餾水，冷後加 50cc. 稀鹽酸，熱至 50—60°C. 通入硫化氫氣，使生沈澱，然後依法測定砷之分量可也。

(j) 鉛 取濃硫酸 25cc. (如試料爲稀硫酸時則取 50cc.) 於玻璃杯中，約加同量之水及二倍量之酒精，放置一晝夜之久。將生成之白色沉澱濾過之，用酒精洗淨其酸分，乾燥燒灼後，即可依法秤出硫酸鉛之分量。

(k) 硒 加硫酸亞鐵濃溶液於試料硫酸中，若生成赤褐色之沉澱，即爲硒存在之明證。此種着色現象，與由硝酸生成者不同。至硒之定量方法，可參照硫化鐵項下所述手續行之。

(78) Bettendorf, Zeits. anal. Chem., 9, 105.

(l) 鹽酸 取試料 1cc., 加 30cc. 之水稀釋後, 加入硝酸銀溶液一滴, 若生沈澱或白濁時, 即為鹽酸存在之明證。若欲行定量的測定, 則可取 100cc. 試料於小型玻璃瓶中, 施行蒸餾手續, 並使其餾出蒸氣, 吸收於水。餾出液加苛性鈉中和後, 以鉻酸鉀液為指示藥, 用 N/10 硝酸銀液滴定之可也。

(m) 低級氧化物所消費之氧量 取 5cc. N/100 過錳酸鉀液於玻璃杯中, 保持在 40°C. 之溫度, 由滴筒滴下試料, 至赤色消失為止。由 $2\text{KMnO}_4 \rightarrow 5\text{O}$ 一式, 計算氧量。N/100 過錳酸鉀液 1cc., 與 0.0008g. 氧量相當。

2. 發烟硫酸之試驗。

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

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

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

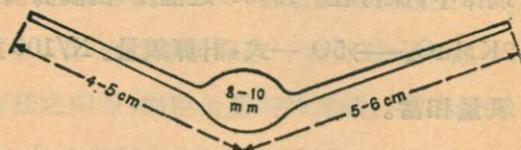
見前文，茲不再贅。

欲用分析法以測定發烟硫酸中總酸度，宜用規定苛性鈉液滴定之。但因其中常含有少量二氧化硫，應對此為另行之測定，然後自總酸量中減去 SO_2 的相當量，乃得真正的 SO_3 含量焉。此外酸中所含之固形雜質，亦應施行測定，庶不致於濃度計算上發生多大之誤差。

全三氧化硫 (total SO_3) 試料稱量時，宜用如第 64 圖所示之薄玻璃球，兩端各具毛細管，

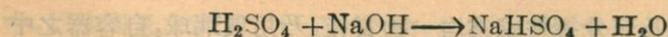
先權知玻璃球的重量，然後利用抽吸器具 (aspirator) 的作用，使試料昇入

其中。既畢，乃將玻璃球封



第 64 圖

閉而稱量之。由前後兩值之差，可算出球中所貯試料之分量。次投入盛有 200cc. 蒸餾水的玻璃杯中，將玻璃球敲碎，使發烟硫酸溶解於水，靜置片時後，用 Methyl Orange 為指示藥，以 $\text{N}/2$ 苛性鈉液滴定其中假想的全 SO_3 量：



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

灼熱殘渣 不純物中除亞硫酸外，能影響及於三氧化硫的百分率者，當以固形雜質為首要。取 25cc. 試料，在石英蒸發皿中，蒸發乾涸後灼熱之。在乾燥器內冷卻後，即可權知其剩餘物的重量。

分析結果計算法 根據上文各項分析方法所得的結果，以計算試

料中所含遊離三氧化硫的百分率，其法如次：

今以 a：由苛性鈉滴定法測定之假想全 $\text{SO}_3\%$

b：依碘液滴定法測定之 $\text{SO}_2\%$

s = 1.25 b；將 b 換算成 $\text{SO}_3\%$

d：灼熱殘渣%

e = a - s：實際的全 $\text{SO}_3\%$

f = 100 - (e + b + d)：與 SO_3 化合成 H_2SO_4 之 $\text{H}_2\text{O}\%$

g = 4.438f：與 H_2O 化合成 H_2SO_4 的 $\text{SO}_3\%$

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

(c) 濃厚發烟硫酸之分析 遊離 SO_3 的含量，在 60-70% 以上時，則宜加若干分量之 100% 硫酸於其中，俟稀釋成 20% SO_3 含量後，乃依照上述方法分析之。

3. 硫酸的品位標準

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

通常稱為精製硫酸者，為無色無臭之液體， H_2SO_4 之含量，宜在 95% 以上，並不宜含有砷，鉛，鐵，鹽酸，硝酸等雜質。至粗製硫酸，或為無色，或作微黃色，不純物通常以硫酸鐵鉛，砷硒化合物，硝酸，及其他氮化合物等為主。粗製硫酸之品位，依其色彩及比重而判定，但因其不純物

的含量較大，往往影響及於比重之測定。故最好將其所含酸分及灰分等，施行定量分析法，俾獲得確實的結果，其中硫酸含量，宜在 90% 以上。

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

第二編

鉛室硫酸製造法

第一章 總論

第一節 名稱之由來

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

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

見解，而專對製法的真義命名，則近代鉛室製酸法，實不如改稱為氧化氮法之為愈。

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

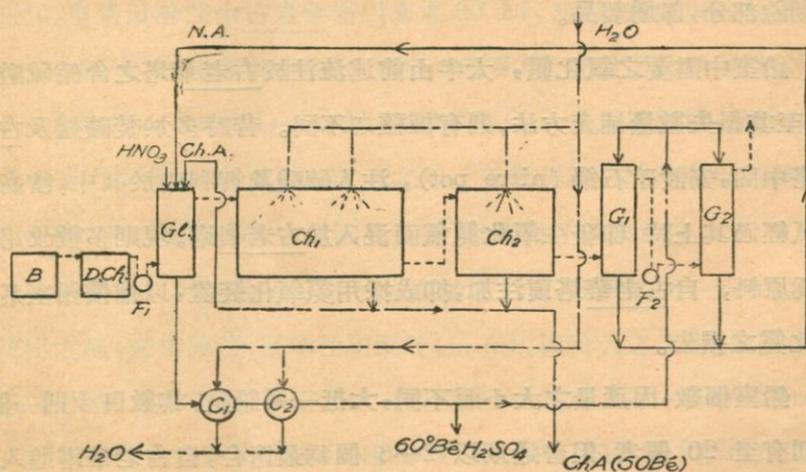
第二節 鉛室製酸法的概要

近代鉛室系 (chamber system) 設備裝置，係由下列九個部分所組成：

1. 二氧化硫氣發生裝置——焚硫爐或焚礦爐 (sulphur or pyrite burners)。
2. 除塵裝置 (dust settling apparatus or dust chambers)。
3. 古老華塔 (Glover tower) 或其類似裝置。
4. 鉛室 (lead chambers) 或其代替裝置。
5. 解路撒塔 (Gay-Lussac tower) 或其類似裝置。
6. 酸之循環裝置 (acid circulating apparatus)。
7. 通風裝置 (ventilators or fans)。
8. 氧化氮補給裝置 (apparatus for introducing the oxides of nitrogen)。
9. 給水裝置 (Apparatus for supplying water)。

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

第 65 圖表示通常鉛室系的配置狀況，圖中 B 為焚礦爐，D. Ch. 為除塵室，Gl. 為古老華塔，Ch₁ 及 Ch₂ 為兩間鉛室，G₁ 及 G₂ 為兩基解路撒塔，F₁ 及 F₂ 為前後兩具運氣機，C₁ 及 C₂ 為循環酸冷卻器。又點線表示氣體的進路，實線則表示酸液及水的循環途徑。



第 65 圖

由焚礦爐出來之氣體，通常含有 6—7% SO₂，9—11% 氧氣，及 0.5% 以下之 SO₃。前二者的成分，因原料的種類，及焙燒裝置的構造而不一定，業見前述。至隨氣體飛出之礦塵，宜先令通過除塵室，以脫離清除之。自塵室引出之熱氣，最初入於古老華塔，達塔口時，氣體溫度，

仍在 $400-500^{\circ}\text{C}$ 左右。由塔下側管進入，經塔中填料(packing)間隙而上昇，途中遇由塔頂流下之含硝硫酸(係自 Gay-Lussac 塔引來者)，及鉛室酸二者的混合物，即將其中氧化氮逐出(是謂脫硝作用，denitration)，及水分蒸發。發出之氧化氮及水蒸氣等，隨熱氣由塔頂旁管導出，而入於鉛室中。混合氣體，在出離塔頂時，溫度既降至 $90-100^{\circ}\text{C}$ 。附近。在塔中生成之硫酸(通稱為古老華酸)，其濃度約 60°Bé. ，溫度 $90^{\circ}-150^{\circ}\text{C}$ 。宜先導經冷卻器，將其溫度降低至 30°C 。左右，乃流注於貯酸槽。此項硫酸，大部分用抽酸機送往解路撒塔，為吸收廢氣中氧化氮之用，其剩餘部分，即屬製品。

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

鉛室個數，因產量之大小而不同，大抵一系鉛室，其數目少則一個，多則有至 20 個者，但普通則以 2—6 個為最適合，自古老華塔進入鉛室之混合氣體，遇由室頂洒下之水花(sprayer)，即發生化學反應，變成酸霧，而漸次沈積於鉛室底盤(pan)中。當氣體順次經過各個鉛室時，其中大部分 SO_2 ，既變為硫酸，迨由最後一室逸出時， SO_2 含量，乃減至 0.1% 以下，氧化氮至此，亦既變為 N_2O_3 。為使氧化氮類容易在解路撒塔內收回起見，則氣體之 SO_2 ，在鉛室系內，實有令其低出 0.1% 之

必要，但仍須保持 0.02 % 以上之 SO_2 於氣體中，俾減輕氧化氮類侵害鉛板之作用。供給於鉛室的水量，以能生成 50°Bé . 之硫酸為適度，若生成之硫酸，較此更濃，則有吸收氧化氮，而令硝石消耗量增長之虞。硫酸之生成，係一發熱反應，其熱量之大部，專恃鉛室周壁而放散，故鉛室宜設置於空氣流通之處，以免熱量蘊蓄而不洩。氣體在室內，溫度漸次降低，當其被導出時，較諸外界大氣溫度，不過僅高 $10-20^\circ\text{C}$. 而已耳。

由鉛室出來之氣體，大部分係由氮氧二氣，及氧化氮類所構成，經過鉛製長導管，而入於解路撒塔。此塔的作用，在於收回貴重原料的氧化氮類，自塔頂淋注由古老華塔引來之 60°Bé . 冷硫酸，俾與前項氣體，作充分的接觸，以吸奪其中 85—90% 的 N_2O_3 。生成之含硝硫酸 (Nitrose or nitrous vitriol)，約含 1—2% N_2O_3 ，先入於貯槽，然後用抽酸機送至古老華塔頂，為淋注該塔之用。至氧化氮之完全收回，在勢實有所難能，因如是則所需之設備費甚鉅，且恐得不償失故也。

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

解路撒塔為鉛室系的最後部分，製酸工程，至此業既告一段落，由此逸出之氣體，約含 94—96% 的氮氣，與 4—6% 的氧氣，以及其他化合物 (SO_2, SO_3 等) 的微量，既成為無用之廢氣 (waste gas)。因其中酸量

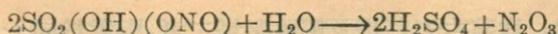
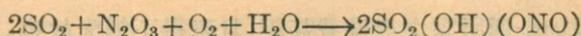
(全部換算爲 SO_3 , 應在 $5\text{g}/\text{cub.m.}$ 以下) 不多, 不致有害於外界之動植物, 故可由烟通放散於空中焉。

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

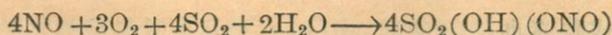
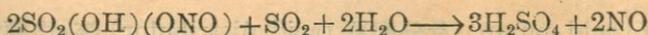
集積於鉛室底盤的硫酸, 其濃度約在 $60-65\%$ 之間, 除直接供給肥料製造用外, 亦可再行濃縮, 使分別成爲 78% 或 98% 的濃硫酸, 以應各方面之需求。

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

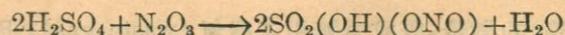
鉛室內的化學作用, 頗爲複雜, 但大致係先生成亞硝基硫酸 (nitrosyl sulphuric acid), 遇由室頂洒下之水花, 即分解而成硫酸, 并漸次洗降於底盤:



在古老華塔及鉛室前部的溫度較高, 生成之亞硝基硫酸, 遇多量之 SO_2 及水蒸氣, 即行分解, 同時並因過剩氧氣之存在。復與 SO_2 結合而成亞硝基硫酸, 如斯輾轉作用, 故反應至爲旺盛:



至解路撒塔的功用, 則係於過剩氧氣存在下, 用冷濃硫酸以吸收氧化氮類, 使生成含硝硫酸者也:



第二章 鉛室

第一節 概說

鉛室 (lead chamber) 爲鉛室製酸方法上最重要的部分，業見前述，其位置通常介在古老華塔及解路撒塔二者之間。目的在使由古老華塔引來之混合氣體，(SO_2 , NO , O , N 及水分等)，能於此滯留 1—2 小時之久，以行其充分的化學作用。由此可見，鉛室須具備相當的容積，以容納及處理數量龐大之氣體，而反應中生成之酸液，亦必需設法將其收貯焉。又硫酸之生成，係一發熱反應，混合氣體的溫度，宜常保持在 100°C 以下，俾利工作之進行。故室之構築方式，及所用材料，均應選擇妥當，以便將室內發生之熱量，能不絕的依輻射作用 (radiation) 以驅除揮散焉。

根據多年實地上的經驗，得知上記各項目的，如欲其於可能範圍內充分達到時，則應於裝置的構造方法，建設材料，及內部容積等等，選配適當乃爲功。

鉛板具備種種優良性質，故常用爲構造鉛室法各項裝置的主要材料。在各種金屬材料中，鉛價比較的低廉，對酸的抵抗力大，且性質柔軟，而容易製作種種的形狀。各板間鉸駁，頗爲容易，駁口亦甚堅固而密實，不致有洩漏氣體或液體之虞。鉛板又爲熱的良導體，故對於氣體反應熱的放散，亦甚適合。惟其唯一缺點，則在於比重之過大，及抗伸強 (ten-

sile strength)之過小。因此之故，各項鉛造裝置，均須另用骨架 (flame) 以支撐扶助之，方能保持其固有的形狀，而安全穩立於一定的位置焉。

第二節 鉛室建造用材料

構造鉛室的材料，除鉛板外，尚需木材，鑄鐵或鋼鐵等種種材料，茲分述之如次：

1. 鉛板 (sheet lead)

鉛室構造用鉛板，須用質分最純者 (chemical pure)，否則易為硫酸所作用，而不克持久。鉛之製鍊，從來有 Pattinson 及 Parkes 二種方法之不同，就中以前一法製成之純軟鉛板的需要為最廣。因用前法，以行精煉時，無使用鋅之必要，製成鉛板，不致含有鋅質，故為各方所樂用。就一般言，鉛質愈純，其抵抗侵蝕的力量亦愈大。鋅之存在，常促致化學作用的進行，鋅則有令鉛的融點降低之虞。茲將 Pattinson 及 Parkes 兩法製成鉛質的成分，表出一例於下(79)：

	Sb	Cu	Fe	Zn	Bi	Ag	Pb (差數)
Pattinson 鉛	0.0050	0.0020	0.0100	0	0.0005	0.0008	99.9817
Parkes 鉛	0.0005	0.0008	0.0020	0.0010	0.0150	0.0007	99.9800

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

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

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

	Pb	Ag	Cu	Fe	Zn	Sb	As	Bi	Cd
I. B.H.A.S.	99.9697	0.0011	0.0022	0.0052	trace	0.0130	trace	0.0025	0.0056
II. Tadanac	99.9940	0.0005	0.0019	0.0017	0.0008	0.0007	0.0004	0.0012	—
III. Selby	99.9655	0.0013	0.0014	0.0042	trace	0.0140	trace	0.0077	0.0056

工業上使用鉛板，其厚薄通常係依照英國習慣，以每平方呎所有的重量(磅數)表出之。例如謂 5lb. 鉛板，係指 1sq.ft. 面積上，有 5lb. 的重量之鉛板，即厚 2.136mm. 的鉛板而言。茲將硫酸工廠用鉛板的厚薄與重量上的關係，舉示於次：

重 量		厚 薄 (mm)	重 量		厚 薄 (mm)
lb/ft ²	kg/m ²		lb/ft ²	kg/m ²	
5	24.35	2.136	10	48.7	4.26
6	29.22	2.560	12	58.5	5.13
7	34.00	2.981	16	78.0	6.84
8	39.00	3.420	24	117.0	10.50
9	43.80	3.840	36	175.0	15.40

鉛室築造用的鉛板，英例以用 6lb. 者為普通，在較狹窄的部位，以及溫度較高之處，如第一室及各室頂部，則往往有採用 7lb 鉛板者。美國鉛室，四周用 6—10lb. 鉛板，底盤則用 8 或 10lb 鉛板築造云(80)。

鉛板闊度，隨鍊鉛廠帳輾 (roller) 的大小而歧異，通常分為 7'

(80) De Wolf and Larison, American Sulphuric Acid Practice p. 102.

7.5'及9.5'的三種，但亦可依需要家的要求，製成種種闊度的鉛板以供用。至其長度則並無一定之限制，普通多捲疊成筒狀，外裹麻包，以利運輸。

欲知鉛板之適用與否，宜依下記三種方法試驗之：

(a) 對鉛室作用的試驗 懸一四角(4cm)鉛片於第二室內近頂之處，此室溫度平均在 75°C . 前後。測定最初一日，及以後六日間失去的重量，以計算及比較其在 1cm^2 面積上損失的 mg. 數。

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

(c) 崩潰試驗 (the flash test) 取 $1 \times 2 \times 1\text{cm}$ 鉛片，浸置於 96% 的濃硫酸中，徐徐加熱，務使其溫度一小時內，升高至 300°C . 為度，換言之，即每分鐘溫度升高 4.6°C .。在此操作中，宜留心觀察鉛板的動靜，尤以將近崩潰溫度時為最要注意。所謂崩潰點 (flash point) 者，係指鉛板忽然溶化為硫酸鉛時的溫度而言，此際作用劇烈，故宜移開煤氣燈，以免酸液之沸騰而噴溢。

上述三次試驗中，以為首一項為最可靠，因由是可以鑑定鉛板之適宜於構築鉛室與否也。b, c 兩項，係對於選擇古老華塔及濃酸裝置用鉛板時適用的方法。在行 a 項試驗時，若繼續經過數個星期以後，將其損

失重量，平均計算，每 1cm.^2 面積上，每日的損失量，在最純良的鉛板時，應在 4mg. 以下。

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

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

2. 木材(timber)

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

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

木 材	比重	lb/ft ³	抗 伸 強 (ton/in ²)	crushing strain	breaking wt.	彈性 係數
脂松 (pitch pine)	0.54	34	5.1	4.0	3.5	—
檜 木	0.46	29	5.5	3.0	4.9	714
紅 松	0.55	35	5.1	2.6	4.0	750
黃 松	0.50	31	6.8	3.6	4.5	728
白 松	0.39	25	5.1	2.2	3.1	600

第三節 鉛室的基礎工事與骨架

1. 基礎工事(foundation)及廠房(building)

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

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

鉛室基礎工事，務必力求堅固，自不待言。承受鉛室樓棚的基蔴，其下端應直達岩土的堅岩。若遇新填地基，浮土太多時，則可依照普通方

法，先行打樁，然後就適宜樁位，豎立柱躉可也。

柱躉可用木、磚、石、鐵或鐵筋混凝土等材料構造，在較高樓棚，則有以左右兩道長牆爲基躉者，但需要磚料頗多。如高度逾 8m. 以上時，則反不若改用鐵柱或鐵筋混凝土柱之堅固而省費矣。柱料中以木材磚料二者之需費爲較廉，石材之採用，僅限於局部的。在鋼鐵工業發達之國家，輒近既漸有採用鐵柱爲基躉之趨勢。木柱宜用 10 吋方角以上者，就中以一般船舶用之美國產脂松及黃松二者爲最佳。柱之大小，及其距離闊度，宜按其所受重量（每平方呎所受重量，大約爲 150 lb.，其中硫酸占 120 lb. 之多），及構造方法而決定。通常柱高 10—13 呎時，兩柱相距，以 10 呎前後爲適度，最闊亦不可超出 13 呎以上。柱之下端，宜插入石躉窩中，以免直接爲濕氣或酸液侵害。木柱因不克持久，故在現今大規模鉛室，鮮有採用爲主要基躉者。

磚柱比較常用，高度可達 17' 以上，斷面至少爲 18" 見方，但以 24" 者爲安全。磚柱不能耐酸，此爲其唯一缺點，若預先用 Tar 油浸潤，則砌築甚形困難，反不如在築妥後，就其外面，塗飾 Tar 油之爲愈也。高度逾 20' 以上之基躉，則有混用磚柱及木柱者，即外側兩行柱用磚料築造，而中間一道，則用木柱爲幫躉。

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

柱躉豎立位置，應適當鉛室兩旁支架之下。如鉛室闊度超過 20' 以上時，則宜於中央位置，再添設一列柱躉，以資鞏固。於前述基躉之上，

架設樑木 (sleeper), 在鉛室高度 20' 及柱躉距離 20' 時, 樑之斷面, 以 14" × 6" 爲適合; 如柱躉相距僅 10'—13' 時, 則用較小之樑 (12" × 6"), 亦無妨礙。在此項樑木上面, 更就直角方向, 安設橫樑 (cross joist), 其上復設棚樑 (floor joist), 然後就此鋪造 1½" 厚之樓板。棚板 (floor) 全面宜極水平, 有時或造作疏格棚板, 以利樓上下空氣的流通。

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

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

英國 Liverpool 地方 Chemical Co. 設計之鉛室廠房, 全部用鋼材構成。據其宣稱, 比較往昔木材組織, 有下舉利點: (1) 火災及保險費完全免去, (2) 因上蓋重量較小, 故所要基礎工事, 可以節省, (3) 堅固耐久, 可安設高聳鉛室於其中, 故對同一產量, 需要較少之地基。

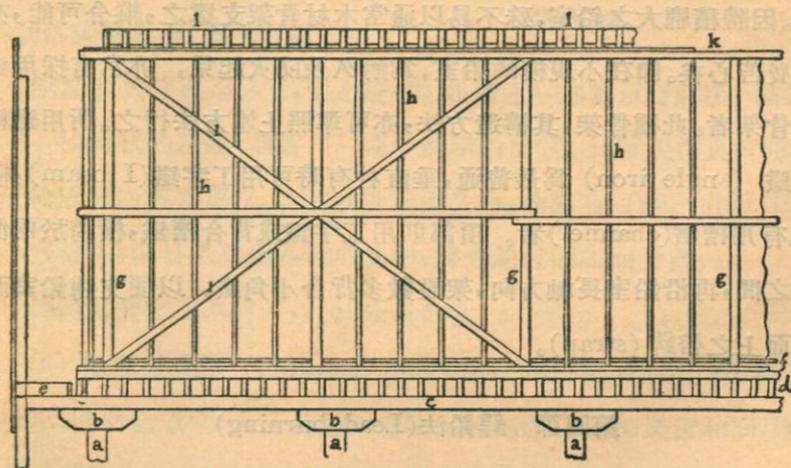
2. 鉛室骨架 (frame work of lead chamber)

鉛室本體, 雖由鉛板鉚駁而成, 但因鉛質過於柔軟, 僅賴鉛板的自

身，不克保持其應有的形狀。故必須先用木料或鐵料，造成一個外骨，以便將鉛室四圍及頂上各鉛板，分別支架及釘着於其上，以資鞏固。

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

第 66 圖為 Falding (81) 氏設計之鉛室骨架的側面，全部用木料組織，其構造大致採用英國的方式，圖中 a 為 14" × 14" 的基柱 (pillar), b



第 66 圖

(81) Falding, Mineral Ind., 7, p. 679.

爲 $14'' \times 14'' \times 5'$ 的壁肩木 (corbel), c 爲 $14'' \times 14''$ 的橫枕木 (stringer), d 爲 $3'' \times 15''$ 的托樑 (joist), 兩樑相距 $16''$ 。e 爲走廊樓板 (gangway floor), f 爲骨架下部的橫木 (sill), 斷面 $6'' \times 10''$ 。g 與 h 均爲直柱, 斷面各爲 $6'' \times 6''$ 與 $6'' \times 2''$, 兩柱間相距各 $33''$ 。i 爲對角線方向的支木 (bracing), 斷面 $6'' \times 2''$ 。k 爲上方橫木, 大小與 f 相同。l 爲頂部懸樑 (top joist), 斷面 $3'' \times 5''$, 各樑相距 $14''$ 。

骨架宜稍寬闊, 俾鉛室側板, 能完全豁露於空氣中, 以達迅速冷卻之目的。構造骨架之木材, 既見前節所述, 如欲節省建設費, 則改用紅木 (red wood) 亦無不可。木料構成之骨架, 宜用耐酸劑如 lime wash 之類塗飾之, 以防腐蝕。Tar 油雖能防酸, 但不耐火。

鉛室骨架, 近來漸有採用鐵料組織的趨勢, 尤以大規模的鉛室工廠爲然。因體積龐大之鉛室, 殊不易以通常木材骨架支撐之, 縱令可能, 亦必煞費苦心矣。即在小規模的鉛室, 爲耐久及防火起見, 亦常有採用鐵料爲骨架者。此種骨架, 其構造方法, 亦可準照上述方法行之。所用鐵料, 以角鐵 (angle iron) 爲最普通, 垂直柱有時可用工字鐵 (I beam), 橫檔或有用槽鐵 (channel) 者。頂部則用工字鐵或背合槽鐵, 橫跨於兩側頂樑之間, 再沿鉛室長軸方向, 架設數多背合小角鐵, 以便支縛鉛室面天頂面上之帶鉤 (strap)。

第四節 銲鉛法 (Lead burning)

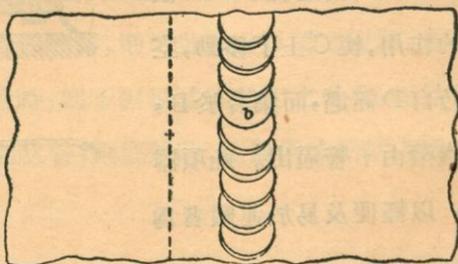
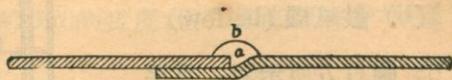
通常市場上發售之鉛板, 其闊度僅在 $7' - 9'$ 之間, 既見前述。故欲由此種鉛板以構造氣密的鉛室, 非賴銲駁方法不爲功。在鉛室創建初期。

係採用通常的鐵錒法 (soft soldering), 但易為硫酸所侵害, 而不克持久。自 1838 年比利時人 Debassaynes de Richmond 氏發明氫氧焰吹管法 (oxyhydrogen flame blow pipe) 以來, 鉛板之錒駁, 乃改用鉛之

自身為錒接劑 (autogenous soldering)。鉛板兩方錒接處, 宜先用刨鈎 (shave hook)

括淨其污垢及陳鉛, 然後用壓縮空氣與氫氣 (或其他適當氣體) 燃燒所得之

高熱火焰灼熱之, 使其融熔, 同時另以一枝鉛條先端的融鉛, 滴落接縫之上 (第 67 圖



第 67 圖

b), 隨即將吹管火焰移開, 使之凝結。如斯逐一加熱以行錒接, 結果可成為一種鱗狀的接縫, 如第 67 圖 b 所示的情狀。錒接工作良好時, 錒口反較原有鉛板為更厚, 故其強度與耐久力, 均頗有可觀。但錒口若凹凸不齊整時, 則日久積集外物於其中, 將令鉛板因之而受害。

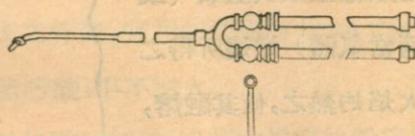
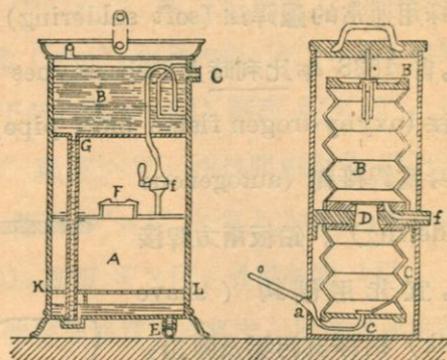
錒鉛需要之工具有三, 茲特分述如次:

(a) 氫氣發生器 (plumbers machine) 垂直剖面如第 68 圖的左方所示, 其構造原則, 大致與通常實驗室習見之 Kipp 裝置相同。圖中 D 為硫酸注入口, F 為錒磚 (spalter) 投入口, E 為廢液流出口, 硫酸在 B 室, 經由 G 管流下 A 室中, 與在 KL 假底上之錒磚相作用。發生之氫氣, 經由 f 嘴, 自 C 口用長樹膠管, 導往所要地點以供用。此際所用之硫

酸，不可以鹽酸替代，因後者不能持久，而且發出氣體的氣味，殊令工作者難受故也。

(b) 鼓風機 (bellows)

第 68 圖右方所示者，為手搖鼓風機的構造。依 oac 槓桿的作用，使 C 上下移動，空氣乃自 D 經過，而集合於 B，旋繼續由 f 管逼出。此項器具，以輕便及易於運搬者為佳良。



第 68 圖

(c) 氫氧焰吹管 (blow-pipe) 其形狀如第 68 圖下方所示。左側為氫氧焰火咀，右側兩支管分別用樹膠管連結於氫氣發生器及鼓風機，其上附有旋嘴，可任意加減氣體進入量，以成為適宜的火焰。此際不宜用氧化焰 (oxidizing flame)，以防鉛質之損傷。

鋸鉛工作 (lead-burning)，須有相當訓練的鉛工 (plumber)，方克勝任。吹管火焰與鉛接觸時間宜有一定。灼熱過久，則鉛質流失，縫口凝成凹陷狀；太速則鋸接不能完全，均非所宜，其間斟酌損益，全賴經驗及熟練，以行判斷焉。

當兩塊鉛板鋸駁時，宜將其駁口交互重叠 20—40mm。左右 (參照第 67 圖)，以便在吹管火焰灼熱後，可以互相銲結而接合。鉛板之鋸駁，務竭力避免垂直方向的工作，因手續較為困難，且所得結果，亦不若通

常水平銲駁者之佳良。如不得已須行垂直銲駁時，則應從下方銲起，逐漸向上方進行，庶可免融鉛之流落。銲接工作之快慢，與鉛工技術，鉛板厚薄及銲駁方向等，均有關係。如以同一鉛工，銲駁6lbs.鉛板，一小時內，在水平方向工作時，雖可達7—10m.的長度，但在垂直銲接時：則僅3—6m.而已云⁽⁸²⁾。

現今市場上，頗多壓縮氣體出售，如直接購入盛有20—100cub. ft.。壓縮空氣筒 (cylinder)，以行銲駁時，則可省去鼓風機之使用。若更以壓縮氫氣代替一般氫氣發生器時，則不但可減輕鉛工之砵害，而且費用亦較為節省。此際如採用特別吹管，則燃燒時，並無供給壓縮空氣之必要云。

第五節 鉛室構築法

鉛室全用鉛板銲造，係由三個部分組成，即下部之底盤，四周之側壁及上部之頂蓋是已。鉛室全體建立於骨架之內，最先由側壁造起，依次及於室頂與底盤，茲述其方法如下：

1. 側壁(side or curtain)

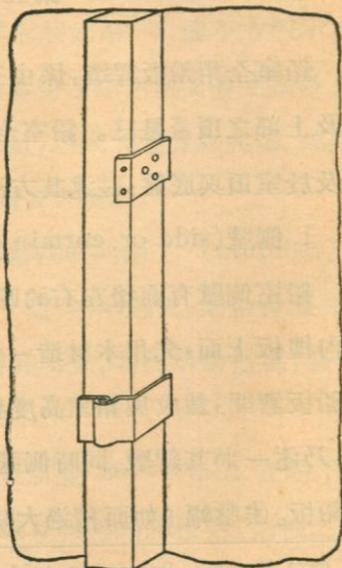
鉛室側壁有前後左右的四幅，為減少垂直方向的銲駁起見，宜於骨架內樓板上，先用木材造一平板，其面積適與鉛室側壁相等。次將捲疊鉛板解開，裁成與鉛室高度相當之長度，在平板上鋪放，用木槌打平後，乃逐一將其銲駁。同時側壁支懸用之帶鉤，亦依預定部位，一一銲着於鉛板。俟整幅（如面積過大時，則分為二幅或三幅亦可）側壁銲妥時，

(82) Parrisi, Sulphuric Acid Reaction Chamber, p. 36.

乃將鉛板一邊，捲附於平板先端，然後用滑車掛繩，將平板及鉛壁一同扯起，倚立於預定鉛室骨架之內側。隨着手將側壁面上各列帶鉤，依法釘着或捲附於支柱上，俾側壁得垂直懸掛於骨架內。既畢乃將平板取卸，放落於樓板上面，並開始鑄造其餘之側壁。俟相鄰側壁掛起後，乃將其接縫，依垂直方向，自下向上，注意鑄駁。有時兩鄰接側壁，不直接鑄駁，而將其離開數尺的空位；另於其前面垂懸一幅鉛板，使次第與左右兩方之側壁聯鑄，而構成一弧狀之角隅 (rounded corner)。此種構造，手續雖較繁難，但比前述四方角隅 (square corner) 則堅強多矣。

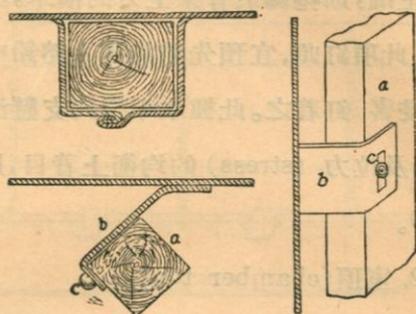
構成側壁之鉛板，有時逕將其逐一掛在骨架上方之橫木，然後照垂直方向，依次將其鑄駁，并用帶鉤，支懸於骨架的木柱。此項方法，原無損於鉛室之鞏固，不過其鑄駁工作，較諸上述方法，為倍形困難耳。

帶鉤(strap) 每個高約 20cm.，其長度則宜按支柱與鉛板間之距離而決定，帶鉤鑄着於鉛板上面的位置，因骨架構造方式而不同。如採用第 66 圖所示之骨架時，則帶鉤宜依垂直支柱部位而排列，其釘着於柱側情狀，如第 69 圖之上方所示。在同一行列的帶鉤，宜交互釘着於支柱的左右兩側，上下兩鉤相距約 1.2m.。為使鉛板因溫度變化，而得自由伸縮起見，則其帶鉤宜採用如第 69 圖下方及第 70 圖左側



第 69 圖

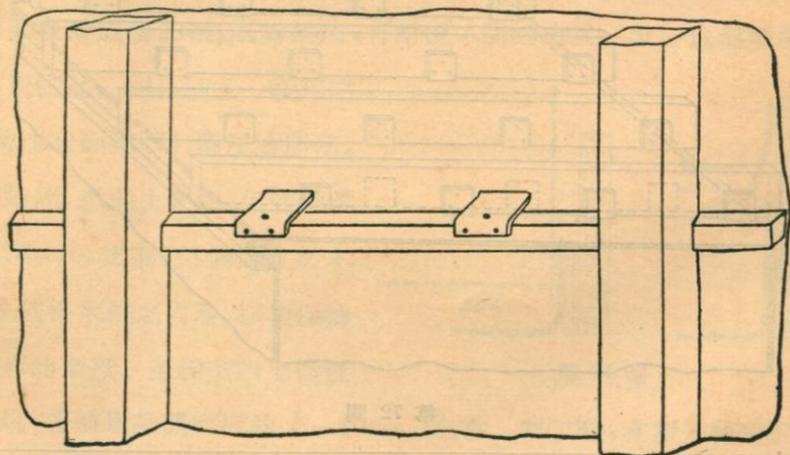
上方所示之構造，將同一部
位左右兩方之帶鉤，摺疊捲
着於木柱之上可也。第 70 圖
右方及左側下方，表示鉛室
側壁與支柱，彼此離開，用帶
鉤釘着的情狀。b 爲帶鉤，其
上有小溝，卽爲帽釘 (broad-
headed pin) c 釘着於支柱



第 70 圖

a 的所在，此種構造，目的在予鉛板以伸縮的餘地，及令鉛板全面能一
樣的放散熱量者也。

如支撐鉛室之骨架，除具備三數垂直主要支柱外，並配置多數水平
橫木時，則側壁帶鉤，宜依水平方向排列，以便釘着於各橫木之上，如
第 71 圖所示的情狀。此際鉛板與橫木，彼此可開離至 12mm. 左右，鉛

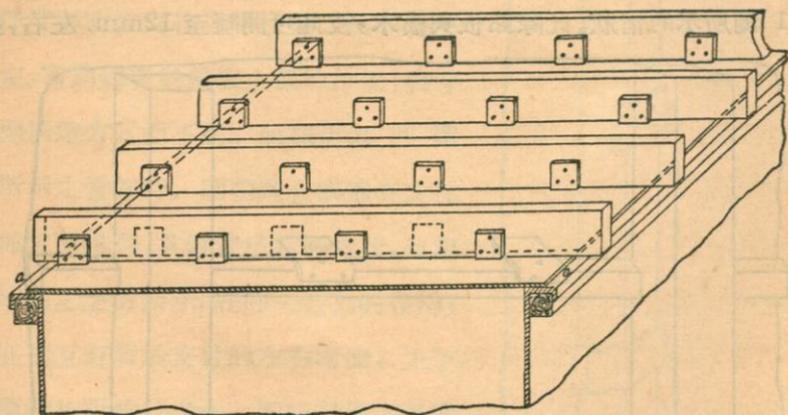


第 71 圖

板最上端，則捲纏於骨架上方的橫木，其前面與上側，並用長約 3cm. 的帽釘（此項釘頭，宜預先將其浸入鎔鉛中，以便構成一層保護鉛皮，庶免酸之侵害）釘着之。此種水平帶鈎支懸法，採用頗廣，但若就鉛室變形的防止，及拉力（stress）的均衡上着目，則似不如前述垂直帶鈎法之有效云(83)。

2. 室頂(chamber top)

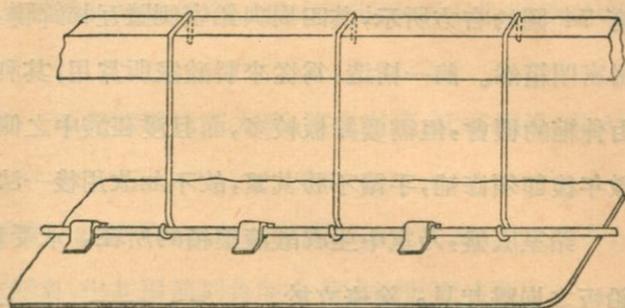
鉛室四周側壁鑄造既畢，宜即着手於室頂之封蓋。先於室內造一活動木架，上鋪木板。高闊兩方均與鉛室相等，長向至少要能橫鋪兩幅之鉛板，以便依次施行鑄駁工作。室頂鉛板宜較鉛室稍寬（75mm.），俾得與四周側壁突出邊界部分（約 125mm.）相鑄接。鉛板鑄駁後，宜即將各列帶鈎鑄着，同時並釘着於骨架頂樑上，以資支持。在 20'—26' 闊之鉛室，頂樑宜有 3'—4' × 16'—12" 的斷面，兩樑相距約 14"—15"。



第 72 圖

(83) Dewolf and Larison, American Sulphuric Acid Practice, p. 106.

帶鈎約 17cm。四方，宜交互釘着於頂樑兩側，各個相距約 45cm。室頂鉛板，宜離開頂樑而懸掛，以便空氣流通，易收冷卻之效。

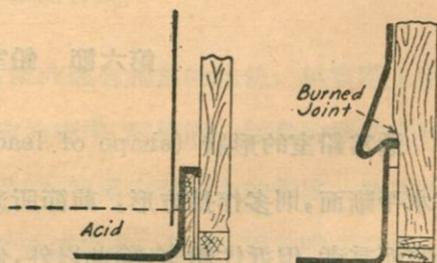


第 73 圖

第 72 圖表示鉛室頂部的構造，及側壁鉛板捲架鈎着於橫木 a 之情狀。有時或省去鉛室骨架的頂樑，鉛室頂蓋之支懸，改用第 73 圖所示的方法。即先於鉛板面上，用帶鈎緊縛一鐵枝（12mm.徑），然後再以 6mm. 徑的鐵枝，垂懸於廠房上蓋之棟樑。

3. 底盆 (bottom or pan)

室頂封蓋完竣後，乃將活動木架拆卸，並將室內樓板掃除潔淨，隨即開始敷設底盤鉛板。底盤構造，有兩種不同的方式。其一底盤離開鉛室四周側壁，獨自構成一淺形之槽，其情狀如第 74 圖左方所示。底盤四周，悉向上彎曲，包圍側壁 50—75 cm. 之高，外側倚立於木板，或疏格木條之內面，以便保持其應有的形狀。至鉛室四周側壁

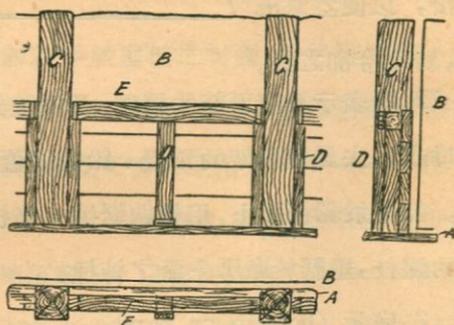


第 74 圖

的下端，普通均離開底板約 5—10cm. 左右。開工時，宜預入硫酸於底盤中，其分量以能斷絕室內外的交通為度。尚餘一種底盤的構造，則如

第 74 圖的右方所示，其四周與鉛室側壁互相鉚聯，室之全體，宛如一個密閉箱然。前一構造，為從來製酸家所賞用，其利點在能予側壁以自由伸縮的機會，但需要鉛板較多，而且浸在酸中之側壁鉛板，頗易損壞，數年後即須修補，手續不勝其繁，故不如改用後一法之為愈。

鉛室底盤，乃室中生成酸液集積的所在，承受重量頗鉅，為防四周鉛板之崩墜起見，除倚立於骨架下部的支柱外，宜特別就其周圍，構造一堅固柵欄以撐持緊裹之。第 75 圖所示，係 Petersen 式底盤的構造法，圖中 A 為底盤鉛板，其上端反被於木欄 E 之表面。



第 75 圖

B 為鉛室側壁的鉛板，C 為骨架支柱，D 為底盤直欄。E 與 D 可隨時自骨架取卸焉。

第六節 鉛室的形狀

通常鉛室的形狀 (shape of lead chamber)，為一封蓋的長箱形，其水平斷面，則多作長方形，前節所述構築方法，大致係對此類長方形鉛室而言者，但近代鉛室，除此以外，尚有多數不同的形狀，故其構造程序與手續，自亦不免有多少之歧異。茲將比較常見的鉛室形狀，舉示如次：

1. 長方形鉛室 (oblong chamber) 容積宜按製造能力而決定，

對於長闊高尺寸，亦有種種不同的見解。舊式鉛室每矮而闊，新建者則多高而狹長。

2. Falding 鉛室 水平斷面為正方形，室之高度，比其側邊，約大一倍有半。

3. Rhenania 鉛室 此為 Rhenania 工廠採用之鉛室，鉛室本身，雖與普通長方形鉛室無異，但其頂部則每隨上蓋之形狀而尖削。

4. Meyer 鉛室 或稱切線鉛室 (tangential chamber)，係一圓筒狀的鉛室，高度與直徑相等或比直徑為略大。混合氣體，係依上部切線的方向導入，而由室底中央引出。

5. Moritz 鉛室 水平剖面，亦為通常的長方形，但其高度則較大，且室頂亦構築成半圓狀。

6. Mills-Parkard 鉛室 全體為截頭的圓錐狀，室四周設水槽，使冷水不絕自室頂流下，以減低鉛室溫度焉。

第七節 鉛室容積

鉛室總容積，與每日所焚硫量，彼此應有相當的比值，但實際上因受種種條件的影響，故頗難成立一定的標準。試就同一數量的硫黃比較，則採用硫鐵礦為原料，比諸用純硫黃時，常需容積較大的鉛室。此因焚硫爐氣體中所含 SO_2 濃度，大於焚礦爐生成的氣體，兩氣體在容積上的比值，約為 1:1.307 (燃燒純硫 1kg. 所得氣體的容積。在標準狀態時為 $\frac{100}{11.23 \times 2.86 \times 0.5} = 6.227$ cub. m., 同樣燃燒硫鐵礦中 1kg. 硫黃所生氣體的容積，則為 $\frac{100}{8.59 \times 2.86 \times 0.5} = 8.141$ cub. m.)。故在理

論上，當各種條件完全相同時，用硫鐵礦為原料時之鉛室，其容積應比用硫黃時大加 1.307 倍。但實地作業時，因有別種補救的方法，前者容積並無如斯增大之必要。

鉛室容積，除因原料種類的不同，而起多少變化外，其他如裝置構造，硝石消耗率，通風狀況，暨操業手續等，均對之而生複雜的影響。一系鉛室的容積，除鉛室自身外，尚包含古老華，解路撒二塔，以及氣體導管等所範圍之空間。故計算時雖單就容積而言，但事實上因有上述關係，合全部鉛室系的容積計之，自然有相當的餘裕也。

硝石消耗量之多少，與鉛室容積大小上，關係至鉅。就普通狀況言，則在一定範圍內，增加硝石使用量時，常能以較小的鉛室，處理較多數量的硫黃（即增加產量之意）。但此不外係片面的原因，仍未可一概而論。故往往甲乙兩地工廠，設備同樣的裝置，採用同一的鑛石，而甲廠所產酸量，有時竟超過乙廠二倍以上者，要亦視操業手續及技術程度如何以為斷耳。

Wyld⁽⁸⁵⁾氏曾就英國九個鉛室工廠，而調查比較其對鑛中 lb. 硫黃（在 24 小時內）所需之容積，及其附屬解路撒塔情況，結果乃如次表所示：

	原 料	S%	每週焚燒量 (ton)	Gay L. 塔容積 對鉛室容積 %	Gay L. 塔 填 充 物	與 24 小時內 lb.S 相當 之鉛室容積 (Cub. ft.)
1	硫鐵礦	43	42	5.0	焦 煤	16
2	同 上	50	—	3.2	輪 狀	12
3	同 上	40	117	1.6	玻 璃	12
4	同 上	45	180	3.0	焦 煤	13
5	浮 硫	52	32	0.9	玻 璃	14
6	同 上	46	60	2.3	焦 煤	16
7	同 上	50	80	1.5	玻 璃	15
8	同 上	50	126	5.0	輪 狀	10
9	含煤硫鐵鑛	40	19	4.4	焦 煤	25

(85) Wilfrid Wyld, Chamber Process, p. 44-45.

上表所列，均係就通常操業狀況比較所得的結果，至如下文所述之強力式操業方法 (intensive system)，則其所需之鉛室容積當特別減少，容俟別論。Wyld 氏并謂在熱帶地方的工廠，若採用硫鐵礦為原料時，則對 24 小時內 1lb. 硫黃所需的鉛室容積，應在 12 cub. ft. 以上云。

據 Bailey 氏⁽⁸⁶⁾調查，1917 年英國各廠使用之鉛室容積(對 24 小時內 1lb. 硫黃計算)，平均為 16.5 cub. ft. 云。

依近代一般的見解，則採用硫鐵礦為原料時，長方形鉛室容積，應在 12-16 cub. ft. 之間。例如在一晝夜焙燒含硫 40% 礦石 10 噸的工廠，對此築造之鉛室，其總容積以 120,000 cub. ft. 為適合。假定鑛渣中剩餘硫黃 3%，則上記鑛石中所能利用之全硫量為 8,512 lb. (= 22,400 × 0.38)。照此計算，24 小時內，與 1 lb. 硫黃相當之鉛室容積：

$$\frac{120,000}{8,512} = 14.1 \text{ cub. ft.}$$

與前述標準，尚無多大出入之處。

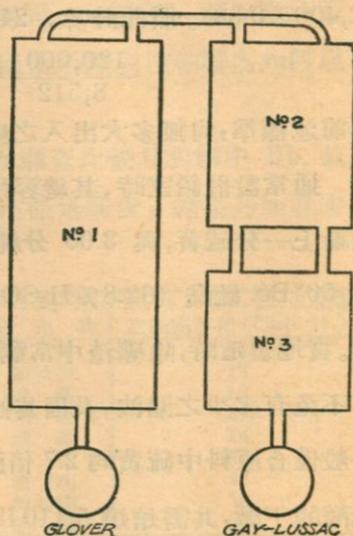
通常設計鉛室時，其總容積，宜按 24 小時內預定之硫酸產量算出。理論上一分硫黃，與 3.06 分純硫酸 (100% H₂SO₄) 相當；如將其換算為 50°Bé. 硫酸 (62.8% H₂SO₄)，則每分硫黃，可獲得 4.87 分的鉛室酸。實地製造時，除鑛渣中常剩餘若干不能利用的硫黃外，發出之爐氣，亦不免有多少之漏洩，及因其他原因而致損失之事。故純硫酸的收成，一般僅合原料中硫黃的 2.7 倍而已。在每日 (24 小時) 出產 10 噸 50°Bé. 硫酸的工廠，共需焙燒 5,110 lbs. 的硫黃。對此建設之長方形鉛室，總容

(86) H. J. Bailey, J. S. Chem. Ind., 1921, p. 248R.

積宜在 60,000-80,000 cub. ft. 之間。

第八節 鉛室容積分配法

依上述可見一系鉛室的總容積，頗為鉅大，若僅令單獨一室負擔，不免有種種不便之處。如偶遇室中發生故障，勢必至於全廠停工。又為促進冷卻效率起見，亦有將其分配成數個鉛室，以加增表面積之必要。故除特別情形外，通常鉛室工廠，均以 2 個以上之鉛室為一組，其間以導管互相連絡，造成一個系統。使混合氣體，得順次經過其中，以行充分的化學作用。每組鉛室之數目，最常見者為 3 個或 4 個。至容積之分配，有建造數個大小相等的鉛室，將總容積平均配置於各室者，亦有將總容積，按照一定的比例，適當分配與大小不同的各室者。前者為英國工廠採用的方法，後一法則多用於大陸各國。Sorel 氏的設計，係以一組三室為原則，第一室占總容積 $\frac{4}{7}$ ，第二室 $\frac{2}{7}$ ，第三室 $\frac{1}{7}$ （容積間的比值為 4:2:1）。據實地經驗的結果，接連古老華塔之最前一室，容積宜稍大，以便容納暨處理多量的氣體，隨其後者，其容積宜依次縮小焉。第 76 圖所示，為最常見之一組三室的配列法，第一室長約 24m.，二三兩室與其中間之走廊合計，適等於第一室之長。三室容積之比，約與



第 76 圖

3:4:8 相當。

至每室容積的大小，亦殊參差不一，小者如法國酸廠採用之 Tamber, 容積僅 30 cub. m. 左右，大則有至 1,500 cub. m. 者。就同一總容積比較，則鉛室個數愈多，其與空氣接觸之表面積亦愈大，驟觀似有不少之利益。但同時構造上需要之材料與工事費，則不免有加重之虞。故鉛室間數之分建，不宜漫無限制，普通一室容積，以在 600-1,000 cub. m. 之間為適合。例如在一晝夜製造 50°Bé 硫酸 10 噸之鉛室工廠，設立總容積 2,000 cub. m. 的鉛室，宜將其分配成三個大小不同的鉛室；各室之高度為 9m., 橫闊為 6m., 而其長度則順次為 20m., 10m. 及 7m. 可也。

在產量較大之工廠，宜將鉛室分組建造；每一組的鉛室總容積，以不超過 5,000 cub. m. 為適度。蓋建設一組容量鉅大之鉛室及其附屬設備，不惟連續地面：難以覓得，而且有時因修理及製品銷途上關係，欲行部分的停工時，亦常感不便故也。

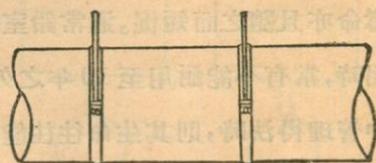
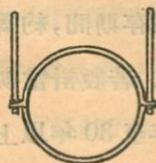
鉛室容積，當設計初時，宜預留相當之餘裕；此舉驟觀似於材料經濟上，不甚合算，但如是可望鉛室壽命之延長，對於全廠經營上，非無若干裨益也。若鉛室容積，毫無餘裕，及使用過於緊張，結果必致修理頻仍，壽命亦且隨之而短促。通常鉛室的保存期間，約為 10-20 年，但劇烈使用時，常有不能耐用至 10 年之久者。若設計當初，酌留餘裕，而且工作中管理得法時，則其生命往往能保存至 30 年以上云。

第九節 鉛室系連絡法 (connections)

鉛室系係由 2 個以上之鉛室，與位在其前後之古老華塔及解路撒塔等合組而成，業見前述。以上室塔各部間，宜順次以鉛板製成之導管聯絡之，以便混合氣體之通過，自不待言。當氣體經過導管時，因受混合及冷卻兩種作用之刺激，故來至第二室中，其化學反應，乃有轉趨旺盛之傾向。因是之故一般技術家，均重視聯絡導管的位置，而不免有多少不同的意見焉。通常自古老華塔近頂側旁引出之氣體，經由導管而進入於鄰接第一室的側面近頂處，此為一般採用之接續方法。至室與室間的連絡雖未有劃一的規定，但主要方針，則宜以減少各室死角(dead corner)為依歸。導管宜就鄰接兩室的狹窄面上安設，有僅用一枝大導管者，亦有用二枝以上的並列導管者。至於導管安設的位置，則更為紛歧，有由前室的後面下方，接連於次室前面的上方者；反是有將前室後面的上方，接連於次室前面之下方者；此外又有將前後兩室相對側面的中央，直接以水平導管連絡者。據 Lunge 及 Naef 兩氏研究的結果，鉛室內混合氣體的成分，在與長軸成直角之同一橫斷面上，並無若何之差異，誠如是，則連絡導管，不論設在側面上任何部位，其效力仍屬相同也。

導管的形狀，通常多作圓筒形，間雖有為四方的筒狀，但不如前者之耐用及堅固耳。此類導管，宜用 9-12 lbs. 的鉛板構造，且應於適當距離，加束鐵箍，以便

支懸於木架之上。
第 77 圖左方表示
圓筒狀導管的直角



第 77 圖

斷面，右方為其正面，外裹鐵箍，兩側用鐵枝垂懸於方上木架。導管直

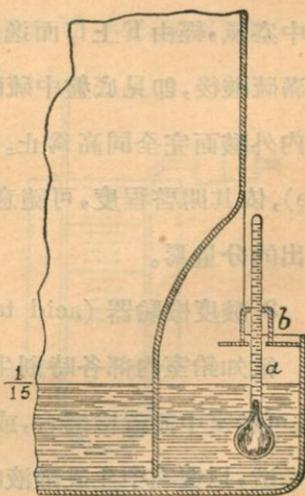
徑的大小，宜按通過氣體的容量而設計。古老華塔與第一鉛室間的連續導管，在一晝夜焙燒 7 噸硫鐵礦的工廠，宜有 60cm. 的直徑，若使用 10 噸原料時，則導管直徑，以 75cm. 為適合，自此以上，則當用 85cm. 徑的導管矣。理論上氣體容積，常隨前進路程而減少，故導管的直徑，亦可準之而漸次狹小；但為構造利便起見，而使用同一直徑的導管者，亦比比然也。

第十節 鉛室附屬裝置(chamber fittings)

為管理及製造上便利起見，鉛室系宜附種種裝置，俾得按時檢查紀錄其產酸狀況及溫度高低等，以為較正作業之標準。茲述其較重要者於次：

1. 酸量示標

為探測一定時間內室中硫酸產量起見，宜就鉛室的指定一處，將鉛棒或銅棒依垂直方向，插入底盤酸液中，然後取出，以比較前後二次所探出的酸面高度之差可也。此法雖甚簡便，並為一般工廠所採用，但因稍欠準確，故不如改用第 78 圖所示的浮標示量法之為愈。圖中 a 為玻璃製浮標，b 為錐着於底盤鉛板上之支架。觀察與 b 上面重合之浮標的刻度，即可獲知底盤酸面之高度焉。

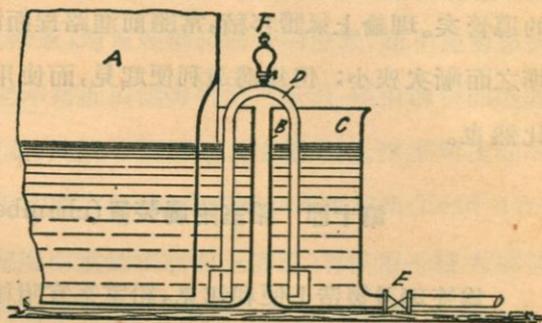


第 78 圖

2. 輸酸虹管(acid syphon)

鉛室內生成硫酸，繼續集積於底盤之中，經過相當時間以後，必須將其導往貯槽或其他適當裝置以儲容之。鉛室底盤酸液導出方法有種種，第 79 圖所示，乃係

利用虹管作用，以引出底盤硫酸者。圖中 A 為鉛室，於其側旁安設鉛製圓筒 BC。D 為跨連鉛室底盤及圓筒二者間之鉛製虹管。使用初時，

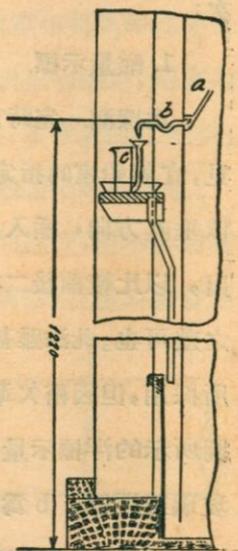


第 79 圖

先自分液漏斗 F 注加硫酸，並不時捻動活塞，使虹管中空氣，經由 F 上口而逸出，迨管中空氣驅淨并充滿硫酸後，即見底盤中硫酸，繼續流入 BC 筒中，至內外酸面完全同高為止。E 為硬鉛製酸瓣 (valve)，依其開啓程度，可隨意加減或完全制止酸液流出的分量焉。

3. 酸度檢驗器 (acid table)

欲知鉛室內部各時刻生成滴酸 (drips) 的比重，可於室中設置檢酸台，或沿室內側壁，作製小溝一道，以便室中生成酸液的一部，不絕經此而流出，以資檢驗焉。第 80 圖所示，即為檢酸器的一種。圖中 a 為鉛室內壁小溝，溝內積集之酸，經由



第 80 圖

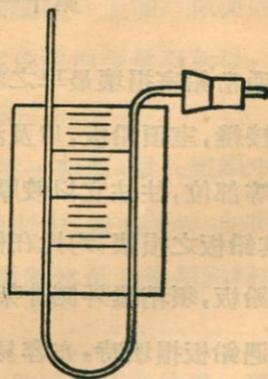
小管 b，而流出於室外圓筒 c。此係玻璃製，旁有漏斗，為承受 b 口流出酸液所在。筒內盛滿之酸，不絕溢出，經下部導管，而復歸於鉛室底盤中。c 筒容積不大，通常均在 20cc 左右，故其中所盛酸液，每隔十分鐘之久即全部變換其內容。插置比重計(45-60°Bé.)於 c 筒，并按時觀察及紀錄比重計上顯示之度數，即可獲知鉛室產酸濃度變化的經過狀況焉。

4. 溫度表 (thermometer)

鉛室溫度之高下，為作業調節上的重要示標，通常於其長向之兩側壁，穿鑿數個小孔，為插進曲尺形寒暑計之用。管端水銀球，位在鉛室之內，其上方刻度，(0-100°C.) 則露居室外。按時觀察及紀錄寒暑計上顯示之溫度，即可資為作業校正時的標準焉。

5. 通風計 (anemometer)

欲比較室內外氣壓之差異，宜取盛有色液的 U 字管(第 81 圖)，以其一端水平支管，插置於鉛室側壁小孔中。比較兩方液柱表面之高下，可約略推知內外氣壓相差的程度焉。此際所用之 U 字管以 5-10mm. 口徑及中間離開約 25mm. 者為適合。管背黏貼刻度紙，以便觀察兩方液柱的高差。如欲精密的測定鉛室中氣壓時，則以採用 Seger 氏示差壓力計 (differential anemometer)，或 Ellison 氏壓力計 (pressure gauge) 為便利(見下文)。

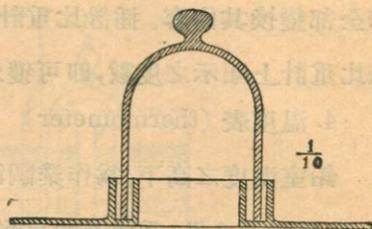


第 81 圖

6. 玻璃窗及玻璃鐘 (glass windows and glass bell jars)

爲窺察鉛室內部氣體的色相起見，宜在鉛室兩旁相對的位置，鑲嵌一對玻璃窗，以便透入光線，就而觀照室內情狀焉。

有時於室頂或兩旁，設置數個如第 82 圖所示之玻璃鐘，覆蓋於鉛製托盤之上。托盤內盛水，以隔絕外界之空氣，中央并有小孔，以通聯於鉛室的內部。故不時觀察鐘內氣體的色相，即可約略的判斷鉛室中化學變化進行的狀況焉。



第 82 圖

上舉各項，爲鉛室必須具備的裝置，此外關於底酸 (bottom acid) 濃度的檢驗，及底盤積垢的清除等等，亦往往附設特種裝置，以便利工作手續焉。

第十一節 鉛室之修理與拆毀

通常鉛室損壞最早之處，爲第一室氣體入口近傍及其對側，外此如角隅接縫，室頂鉛板，以及浸在底酸中的四周鉛板，均屬容易腐蝕之處，故此等部位，往往宜以較厚的鉛板構造焉。就一般言，則溫度較高的所在，其鉛板之損壞，均比在低溫部位者爲劇烈而迅速。由此可見，鉛室四周的鉛板，須稍離外側骨架而支懸，此舉不但對於空氣冷卻上爲必要，即偶遇鉛板損壞時，亦容易察見，以施行修補工作也。室底鉛板，與空氣接觸機會最少，差幸其內面，有硫酸鉛及硫酸等之庇覆，故損壞反比其餘部分爲輕微。如發覺底盤洩漏，則宜測準其所在，自室頂傾入適量的燒石膏 (Plaster of Paris)，或粉礦與燒礦的混合物於其上，以堵塞填補

之。若仍無效，則惟有停止製酸工作，實行令鉛工入內。依法修鉚而已耳。

如鉛室骨架堅固及四圍帶鉤支懸得法時，則鉛室壽命，較能持久，偶遇帶鉤脫落或損壞，應即依式修復，不可任令剝離，致影響及於鉛室的全體。意外的暴風，往往能吹拆全面的帶鉤，故對此亦應有適宜的防止方法。鉛室四面走廊，宜有 1.2m. 以上的寬度，以便通行及修理。

鉛室各部分損壞的次序，以前後兩端（對混合氣進入口而言）及室頂居首，浸入底盤酸液的側壁次之，底盤最後。但如最後一室之底酸其中硝酸存在量較多時，則該室底盤鉛板之迅速受害，自在吾人意料之中。

鉛室使用既久，四周孔罅漸多，迨至末期，修理不勝其繁，以其苟延旦夕，反不如將其拆毀，另行改建新室為得策。此際宜加設臨時導管，俾混合氣體得改道經過，而進入別一鉛室焉。俟將底盤酸液，盡量汲出，及其中酸氣，驅除完畢後，乃令穿有膠鞋的工人入內，將室底酸泥，掬集一角，同時在樓棚下部的地面上，用黏土或燒鐵築造一土欄，以便將鉛室底板鑿穿，使酸泥全部流入其中焉。此項酸泥俟混加少量石灰後，乃置入反射爐中燒灼之，以便收集大部分的硫酸鉛。

室底酸泥清理完竣後，乃將各部分鉛板逐一割取，置入鐵鍋中，加熱融熔之。掬除表面泡屑後，可將融液傾入模型中，俟其凝固，即得整塊之鉛。合鉛塊，鉛屑及硫酸鉛三者而計，其數量約當最初使用鉛料的 90%。

如鉛室骨架尚屬完好，則稍加整理之後，即可就原有位置，着手建造鉛室，但若發見破綻，或思疑不甚堅固時，則以全部拆卸，從新構築為妥善。

第三章 解路撒塔(Gay-Lussac Tower)

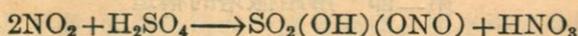
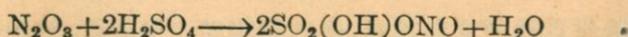
解路撒塔與古老華塔 (Glover tower)，二者同屬近代鉛室系中的重要裝置，彼此相依為用，以完成其收回及補充鉛室系所需氧化氮的使命，茲分別述明如次：

第一節 氧化氮之收回(recovery of nitrogen oxides)

鉛室製酸工程，若進行順利時，則由最後一室出來之氣體，其中應無 SO_2 之存在，藉曰有之，亦為量極微，不足掛齒，此項氣體，其主要成分，為氮氣，氧氣，及氧化氮類之三者。氧化氮本有數種，此際存在者，大抵為 N_2O_3 及 NO_2 等比較高級的氧化物，如鉛室操業失當，則或有多少 NO 及 N_2O 等之混在，亦未可定。廢氣中之氧氮二者，無論其分量多少，對於外界，均無妨礙，即令全部逸失，於工廠經濟上，亦不致發生若何之影響。惟其中氧化氮類則不然。第一因其係用高價的智利硝或硝酸所發生，自未便任其飛散逸失，致影響及於工廠之經濟。第二因氧化氮一類物質，大都帶有多少之毒性，當其散入空中，隨雨而降落地面，每至為害於動植物的生長。基上兩端，故往昔製酸業者，對於鉛室廢氣中的氧化氮，莫不苦心焦思，冀得收回利用，以為減輕成本及杜絕糾紛之一助，而且氧化氮之收回，對於鉛室容積之縮小及產酸能率的增加上，亦不無多少之助益。故氧化氮收回裝置之附設，既成為現代鉛室工廠經營上必需具備之要件，而不能稍有或缺者矣。

關於收回氧化氮的考案，不勝枚舉，但應用於實地上作業，而獲奏成效者，則僅 Gay-Lussac 一人的方案而已耳。其法係將鉛室出來之氣體，導入於裝有焦煤或其他填充物的鉛塔（此即現今稱為 Gay-Lussac tower 者便是）中，使之循序上昇，同時自塔頂注加濃厚硫酸，俾氣液二者，得於途中，為緊密之接觸。於是氣體中之氧化氮，於過剩氧氣存在之下，遂被濃硫酸所吸收，變為含硝硫酸，自塔下流出。去淨氧化氮之廢氣 (waste gas)，即可由鉛管導經烟通，以放散於天空中焉。

假定氣體中所含之氧化氮，係以 N_2O_3 及 NO_2 二者為主要成分時，則其為硫酸所吸收之作用，可分別以方程式表明如次：



生成之亞硝基硫酸 (nitrosylsulphuric acid, $HNSO_5$)，硝酸，水分等，均溶解於過量的硫酸中，斯即由塔底溢出之含硝硫酸 (nitrose) 是已。至若氣體中存在之 NO ，則先與過剩氧氣相作用，變成為 N_2O_3 或 NO_2 以後，乃依前記二式，為硫酸所吸收。有時因鉛室操作失當，或其他特殊原因，以致氣體中之氧化氮，有一部分竟變為 N_2O 之低級氧化物而存在時，則將無法收回，而終歸於散失。因 N_2O 係一作用不甚活潑的化合物，雖遇氣體中之過剩氧氣，亦不再變為 N_2O_3 或 NO_2 等高級氧化氮，而被硫酸所吸收故也。此際用以吸收氧化氮之硫酸，一般以濃度高及溫度低者為佳良。通常所用者，其濃度大抵在 60°Bé . 左右，而溫度則多在 40°C . 前後也。

上述 Gay-Lussac 氏關於收回氧化氮的考案，係 1827 年代所發

表，以當日世人期望之迫切，宜其方法可以不脛而走，而為硫酸業者所普遍採用矣。詎事有出人意料之外者，除 Chauny 地方的 St. Gobain 工廠，曾一度（1842 年）試用 Gay-Lussac 的方案以外，向後四十年間，竟無繼起從事於氧化氮的收回者。究厥原因，實緣當日對於含硝硫酸的處置，尙未覓得適當方法之故耳。其後歐陸工廠，因鑒於鉛室用硝數量之激增，及智刊硝石供給之短缺（1868-1870 年），乃漸有設置解路撒塔，以謀硝量的節約者。同時英國方面，復有古老華塔的發明，於含硝硫酸的復生上，至為利便，至是而鉛室氧化氮的收回問題，乃得以完滿解決焉。

第二節 解路撒塔的構造

依上所述，可見解路撒塔的構築材料，以能抵抗酸氣及冷濃硫酸的侵蝕作用者為限，其內部構造，則以能使氣液兩體，得互相緊密接觸而通過者為良。塔高與闊，亦宜選擇適當，要以不妨礙鉛室系全體通風範圍以內，可及的減少氣體通過速度，以便達到收回 90% 以上氧化氮的目的焉。

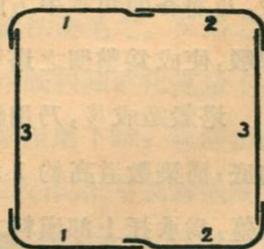
通常一般工廠為謀管理及工作上利便起見，俱將解路撒塔與下文所述之古老華塔，聯並建築於鄰接地面。頂部平齊，彼此同立在一個水平面上，其上並以樓棚梯架聯絡之，以便安設酸槽及分配器等附屬裝置。基礎工事，通常可用石材，磚料或鐵筋混凝土構造。因合本身骨架，內部填料以及塔上部附屬物等等重量而計，全體頗為鉅大，故須有堅固完全之地腳，方克維持於久遠。塔基宜高出地面若干尺（2-3m.），俾底旁溢出

酸液，能順勢流集於下部之貯槽或抽酸機。地基上面，宜先塗掃瀝青一層，以防硫酸之侵害。嗣於其上更鋪布鉛板(4-6lbs.)一幅，四周邊緣，向上屈高數寸，側旁鐸聯鉛管，以便積集之酸液廢水等，均得由此而宣洩於地下水溝焉。

支撐鉛殼之骨架，往昔概用木材，近則多數改用鐵料(angle-iron)組織矣(見下文第 84 圖)。至此項骨架的構造，並其四周宜開離鉛塔些少，以利冷卻及修理之處，均可做照前章各節所述方法行之，自不待言。

塔之本體，係用 8-10 lbs. 鉛板為外殼(shell)，底部鉛板宜稍厚，以 15-20 lbs. 重者為適合。底盤內面，宜更鋪 10 lbs. 鉛板一幅，以便就其上建設耐酸磚柱，為承受上部填料之用。底盤或直接鐸着於鉛殼周壁，或圍覆周壁若干高，而獨自構成一淺形酸槽。因本塔溫度較低，故底盤構造，即採用後一方法，亦不致如鉛室底盤之迅速毀壞焉。

塔之形狀，其水平斷面，有方，圓，六角，八角等種種之不同，就中最常見者，厥推圓形與方形兩者。在建造四角柱狀鉛殼時，宜竭力避免在角隅的接縫，所以防毀壞及便修理也。第 83 圖表示角柱狀鉛殼的水平斷面，及鉛板鐸駁方法，前後兩面周壁，係用二幅鉛板(1及2)，在中央部分鐸接而成，四隅屈曲成圓角狀，然後以左右兩面之整幅鉛板(3)，鐸聯為一體。又垂直接縫之鐸駁，通常以在塔內面工作為妥善。



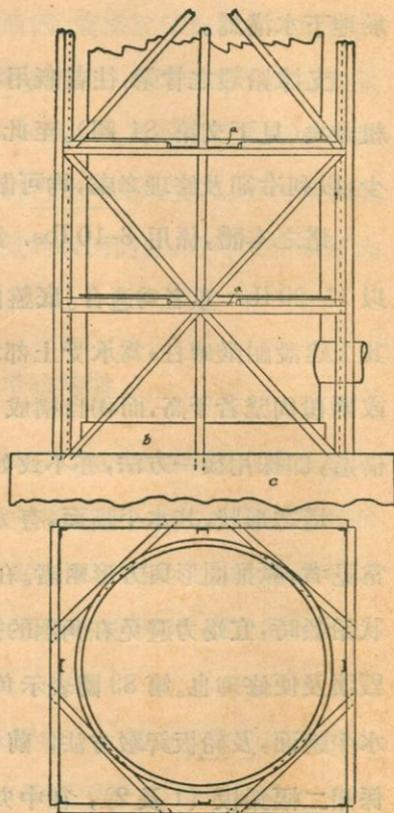
第 83 圖

至一般圓柱形塔，可用4-8支的垂直角鐵(或槽鐵)及對角方向的支

鐵為骨架，以撐持之，如第 84 圖。圖中 c 為塔腳基礎工事，b 為鉛板製底盤，a 為支懸鉛殼用之角鐵環 (angle-iron rings)。俟底盤敷設完竣，即可着手於周壁鉛殼之構造。預先用木板釘造中空圓筒一具，其徑宜較塔徑略小，高度則適與上下兩角鐵環間的距離相等。次截取鉛板，就木筒外面，構造鉛殼，上下兩端，并宜預留相當邊緣，以便互相銲駁及反披支懸於角鐵環之上。鉛殼造成後，乃利用滑車掛繩將其連同木筒一并扯起，安置於骨架內面。俟將其上下兩端向外屈曲，分別支懸或坐立於角鐵環上後，乃將木筒取出，再依前法，以構造第二節鉛殼。如此分節安設，俟全部鉛殼齊備後，乃將各節間水平方向的接縫，施以銲駁，使成為整個之塔可也。

塔殼造成後，乃用耐酸磚料，就其內底，構築數道高約 1 m. 左右之堅固基躉，為承托上部填料之用。次在基躉之上，按照一定次序，布放填料 (pack-

ing material)，至一定高度為止。塔頂則當待至內部填料完全裝妥後，方可着手封蓋。有時為利便作業及避免危險起見，宜就塔側上下，穿鑿數個孔口，為遞進填料之用，迨至工作完成，然後依式封銲。至鉛殼內面



第 84 圖

襯牆 (lining) 之應否設置，則須視填料性質以爲定。若使用不規則形狀的物體 (non-symmetrical packing materials) 如石英，焦煤之類爲填料時，則爲防止橫向的擠破作用 (lateral thrust) 起見，自以敷設襯牆爲安全。在近代採用對稱形填料之工廠，則以不築造襯牆爲原則，因如是不但可減省多量之材料，而且能增加不少之吸收容積故也。

第三節 解路撒塔的容積

大凡解路撒塔，欲其吸收效率之增進，第一須有適當之容量，第二其斷面與高度，亦應配置得法。若就一定容積考慮，則塔身宜高不宜大，此爲一般吸收裝置採用之原則。因塔中堆滿填料，若斷面失之過大，則塔頂注加之硫酸，不克爲均齊勻整之細流而分佈，如是自難望其與上昇氣體，作整密之接觸，以顯其充分的吸收效果。蓋液體流注分量，稍有偏倚，上昇氣體，即擇向液柱較短及阻力不大之一方而騰進，坐是而液體較多流佈之他方，反漸次失卻與氣體接觸的機會。此種現象，對於解路撒塔收回氧化氮的作用上，窒礙至大，自應竭力設法避免之。又塔之所以宜高不宜矮之理由，因硫酸自塔頂下降，於途中既吸藏氧化氮量不少，故非遇濃度更高之氣體，不克再逞其效力。幸而來至塔下時，適遇初由鉛室引進，富於氧化氮量之氣體，乃能繼續行其吸收作用，卒成爲飽藏氧化氮之含硝硫酸而流出。一方氣體中之氧化氮量，於上昇途中，逐漸爲硫酸所吸奪。及至上部，其中氧化氮量，既甚稀薄，故非有較濃厚的硫酸，不克以盡奪其中之氧化氮量。此項含氧化氮量甚少之氣體，於將近塔頂途中，乃漸次遭遇吸收力更大之濃厚硫酸，卒被奪淨氧化氮量，成爲無

用之廢氣 (waste gas), 而逸散於空中。如斯工作, 斷非低矮之塔所能爲力。故於無害通風範圍之內, 寧減少塔之斷面, 而增加塔之高度者, 實基於此項理由耳。

自另一方面着想, 則增加塔徑, 可減少氣體上昇的速度, 使與吸收用之硫酸, 作比較長時間的接觸, 此於加強吸收機能上, 不無相當之助益。故塔之直徑及高度, 當設計時, 即宜根據此等條件, 並參合實地上所得經驗, 以妥行決定。主要目的, 在於不妨礙通風範圍之內 (氣體在塔下部入口處壓力以不超過 12-15mm. 水柱爲適合), 予氣液兩者以充分接觸的時間, 並使其在塔中各部, 得爲均勻配布的狀態是已。塔之容積, 宜按鉛室礦爐等部之能力, 及工廠作業之方針而算定, 若單純爲操業上安全起見, 則以設置容積較大之解路撒塔爲得策。其對鉛室總容積的比率, 昔時多在 1% 左右, 近則漸有增加至 1-3% 者⁽⁸⁷⁾。此雖爲解路撒塔容積 (對工廠產量計算) 漸趨擴大之象徵, 但同時鉛室容積之減小, 亦不失爲一重要因子焉。

Petersen 氏⁽⁸⁸⁾主張, 解路撒塔對鉛室總容積的比率, 不可一律固定, 其高下應按後者容量之大小而變更。在 3,000 cub. m. 的鉛室系, 解路撒塔容積以 8% 前後爲適當, 若鉛室總容積, 增加至 6,000 或 10,000 Cub. m. 時, 則塔之容積比率, 可順次縮減爲 6% 或 4%。蓋如是可期建設費用之節省, 而且對於解路撒塔本身使命上, 亦不致有多大的影響云。

(87) Lunge, Handbuch der Schwefelsaeurefabrication, p. 813.

(88) H. Petersen, Metall und Erz, 1916, p. 404.

據 Larison 氏⁽⁸⁹⁾調查美國方面，輒近設置之解路撒塔容積，對 24 小時內出產 1 噸 50°Bé. 酸計算，其有填料的部分（即有效空間）常在 2.22-4.44 cub. m. 之間。在構造適當及管理得法之解路撒塔，可望收回 90% 的氧化氮。例如鉛室系中硝石循環量，若為硫黃的 25-30% 時，則硝石消耗量（亦對硫黃計算），在此際僅不過 2.5-3% 而已云。又在通常填充時，塔之橫斷面積，就每噸 50°Bé. 酸計算（24 小時內），以 0.145-0.162 sq. m. 為適度。在日產 125 噸 50°Bé. 硫酸的工廠，照前記標準伸算，塔之充填容積，應共有 555 cub. m.，其橫斷面，若定為 20.3 sq. m. 時，則充填高度，總共 27m. 今將此高度，平均分配於三座解路撒塔，則各塔合上下餘位，計算應共高 12m. 三塔依次用導管聯絡，使鉛室出來之氣體，順序由塔之底旁進入，而自近頂處引出可也。

第四節 解路撒塔之充填

解路撒塔內部所以裝進填料者，目的在區分氣液二體為無數之細流，以擴大其互相接觸的表面積。此項填料 (packing materials)，必須具備耐酸性質，自不待言。以前多採用焦煤或石英等不規則形狀的物體，近則多改用特種形狀的人工製品矣。焦煤之所以能風行一時者，實因其表面粗糙 (rough) 兼比重較小之故，但其缺點亦不少。充填用焦煤，以銀白色及質分堅實者為佳良，其鬆脆而帶多孔性 (porous) 者，則不宜用。因恐位在下部者，不克抵當上方之重量，而漸趨崩潰，結果不獨阻滯全體鉛室系的通風，而且其表面，因受含硝硫酸的侵蝕，漸次腐爛成淤

(89) De Wolf, Larison, American Sulphuric Acid Practice, p. 115-117.

泥狀，致失填料本來的效用，此為製酸業者所大忌，故應極力設法避免之。又通常焦煤，有令硝酸還元，及生成二氧化碳或一氧化碳等氣體諸作用，尤以在溫度 70°C . 以上時之變化為劇烈。但在常溫或解路撒塔溫度下，則上述作用，甚形遲緩，為害尚屬輕微，欲使焦煤充分顯其效用，必須時常更換，此項手續，至為煩難（見下文）。有時用水沖洗，去淨其表面淤積之後，雖可收效於一時，但不久即恢復原狀。通常位在最下部的焦煤，宜擇較粗之塊，有時竟用至 30cm. 左右長者，以交互縱橫堆疊為良。更上 $\frac{1}{3}$ 的部位，則用較小者，再上 $\frac{1}{3}$ ，則可用如鵝卵大的小塊矣。

石英性頗耐酸，其潔白密實者，可採用為充填材料，唯其缺點，則在於比重之過大。在採用此類不規則形狀的物體為填料時，為防止其向外的擠破力 (lateral thrust) 起見，必須就塔的内面，加築庇護鉛殼的襯牆 (lining)，此為其不利之點。且因其形狀參差不一，故當計算充填容積之際，殊不易獲得正確適合的結果。如用普通形狀的耐酸磚，砌嵌成格子狀的通窿 (checker work)，或採用特殊形款的填料時，則可避免上述諸弊端。但為節省材料起見，有時亦可混用數種形狀不同的填料，如第 85 圖所示之 Niedenfuhr 的設計，即其一例。

塔底高出地面 5m.，全體構立在堅固磚造基臺之上。拱面先用耐酸磚料築成格子狀 (network) 通道 x，以利其上棚板 z 之冷卻。y 為宣洩酸液之覆盆。塔之四周，用六支垂直木柱 w，上下用橫木 v 等，構成一六角形的骨架 (frame) 以支撐鉛塔之外殼。鉛板離開木柱約 25mm.，並用多數鑄鐵製夾叉 (cast-iron bracket) 支懸於骨架上。底盤 u 用 14 lbs. 鉛板製成，高約 15cm.，四側鉛殼，則用 7 lbs. 鉛板構造。塔内面下部，

用耐酸磚爲襯牆，上部則否。內底鉛板之上，先鋪一層耐酸板，以資保護。ab 爲耐酸性支柱，其上砌嵌成耐酸性格板(grid) σ 。e 爲格板間空隙，格板上面，更鋪耐酸磚 g 一層，自此直上 2m.，即爲安放輪狀填料(cylinders) 的所在。更上 7.3m. 的部位，則用焦煤填充，其間 h,i 爲外包鉛皮之鑄鐵製格板，蓋用以承托上部之焦煤層者也。塔頂用 12 lbs. 鉛板封蓋，全體構成一淺矮之盆(5cm.深)，并於其中設置多數小圓凹，上覆鉛鐘(見下文)，以便使由 l 流下之酸，經此滴注而入於塔中。塔作圓柱形，徑大 2.85m.，高共 12.5m.。氣體出入口鉛管，徑大 65cm.，側面并鑲嵌玻璃窗，以便觀察通過氣體的色象。

梧州硫酸廠附設之解路撒塔，採用 Moritz 式構造法(見下文)，徑大 1.8m.，高 14m.。塔內初用當地做造之有齒磚(kanten) 填充，惟因火度欠足，不克抵抗酸之侵蝕，故使用不久，即告崩壞。後經著者改用就近產出之石英爲下部(高 7.3m.) 填料，四周并加築襯牆，以保護外套之鉛板。石英層上面，置一鐵枝構成之托架(外包鉛皮)，以上 3.6m. 的部位，則填充耐酸有齒磚(見下文)。共計填充高度約 11m.，石英層下部 1.5m. 之處，爲承托填料用之耐酸支柱及格板等構築所在，近頂處(即齒磚上面)亦留下 1.5m. 的空位，不堆填料，以便安設廢氣出口之導管(徑 50cm.)。查此項填充方法，頗爲省費耐用，該塔自經是次改造後，即未見再有故障發生焉。

解路撒塔若最初設計妥善，及選用優良物質爲填料時，則甚少因毀壞而需修理之事。如因填料間空隙，日久爲酸淤積塞，馴致阻礙全系的通風時，則當暫時停止滴注工作，用多量清水，沖洗塔之內部，以滌除去

淨填料表面附着之污泥，俾恢復其本來的面目。但若初時採用之填料，為不良性質的焦煤時，則經過若干時日後，效用漸減，必須全部改換，方能繼續工作。Sutton 氏⁽⁹⁰⁾ 曾檢查一基使用 15 年間的焦煤塔，結果發見焦煤表面，完全被硫酸鐵及硫酸鉛等所硬化，致吸收氧化氮的作用，甚為薄弱。因焦煤塊面的粗糙性，對於接觸吸收功效上，影響至巨，如欲其充分的發揮能力，大抵每隔四年，即宜將其改換一次云。

當開始更換填料之前，宜先制止鉛室氣體之進入，然後自塔頂灌注多量硫酸以沖洗之，俟至塔中毒氣去淨，乃鑿開上部塔蓋，令工人入內，將填料逐一取卸可也。此項手續，頗為繁難而危險，因塔中填料，雖經充分洗濯，然淤積於隙罅中間之酸泥，仍不時發出有毒氣體，以阻礙工作之進行。英國酸鹼類工業年鑑中，嘗載有因此而致命之事⁽⁹¹⁾，從可知此種作業的危險程度矣。綜合各方面的意見⁽⁹²⁾，最好在用硫酸沖洗之後，再以多量清水或水蒸氣滌盪之，務令塔中毒氣，充分除淨為止。為避免中毒起見，入內作業之工人，須佩帶防毒面具及安全呼吸器，在作業中，塔內排氣，宜自下部引出。萬一被中毒時，宜用清水開和哥羅芳 (chloroform) 為解毒劑，約每十分鐘，給予 3-5 滴為適度，症輕者，則可以燒酒之類，興奮其精神，并緩和其毒害。

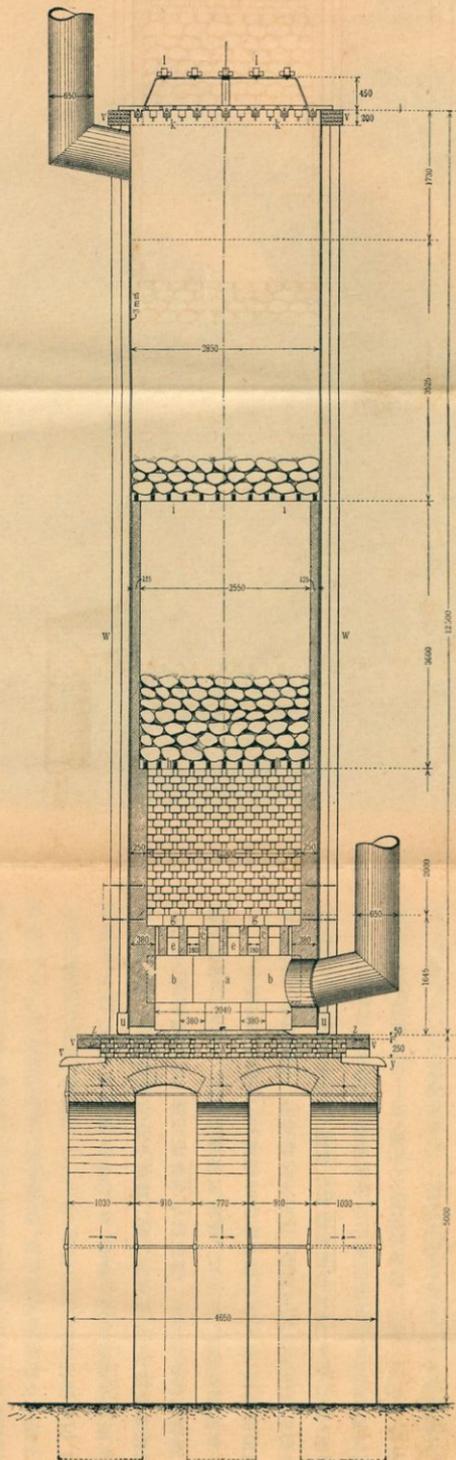
第五節 解路撒塔操業法

自解路撒塔頂注加之硫酸，其分量宜按鉛室系中循環氧化氮量之

(90) E. Napier Sutton, 47th Alkali Report, p. 94.

(91) Ballard, 49th Alkali Report, p. 47.

(92) 49th Alkali Report p. 12-13.



第 85 圖

多少，而酌予伸縮。通常流注酸量，爲工廠產量的四分之三，多則在 2-3 倍之間，但亦有用至 4 倍以上者，殊難得一定之標準。要在能於合理的條件之下，達到收回 90% 以上之氧化氮的任務爲主旨耳。

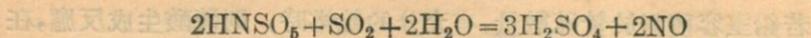
解路撒塔滴注用硫酸，溫度不宜太高，否則吸收氧化氮的作用，當爲是而大減，甚者乃使塔底流出酸含硝度漸次稀薄，致令氧化氮歸於損失，故不可不予以充分的注意焉。法國酸廠，以使用溫度 25°C. 之硫酸爲標準，但在通常操業。鮮有低過 30-35°C. 以下者。尤以在熱帶地方之工廠，欲使古老華塔流出之熱酸，自 120°C. 降低至 30°C. 以下，非有特別冷卻裝置不爲功。故在此等工廠，爲減少冷卻費用起見，往往以使用 40°C. 前後之硫酸爲滿足。通常自古老華塔底流出之熱濃硫酸(60°Bé.)，宜先令其經過冷卻器(見下文)，俟達至所要溫度時，乃用抽酸機送上解路撒塔頂貯酸槽，以便由此依分配器的機構，而均勻滴注於塔中。

若鉛室容積對於焚硫數量，有充分的餘裕時，則硫酸生成反應，在最終鉛室，幾近完全。進入於解路撒塔之氣體，因含有多少水分之故，同被吸藏於滴注酸中，故由塔底流出之含硝硫酸，其濃度常比最初供給的硫酸，降低 0.5°Bé. 左右。若鉛室容積不大時，則一部分霧狀硫酸，隨氣體進入於解路撒塔中，而被硫酸所吸收。因而此際流出之含硝硫酸，其濃度反較最初供給之硫酸爲更高。

塔之操業順利時，塔底流出之含硝硫酸，稍微着色(黃色)，并略帶亞硝酸的臭味，加水稀釋時，則急劇發生氣泡，而發出赤色之蒸氣。利用此等性質，可大略窺知其含硝程度之高下，若欲施行精密的測定時，則宜用過錳酸鉀(KMnO_4)之規定液以滴定之。操業失當時，流出之含硝

硫酸，每呈溷濁的泡沫狀，且帶赤褐色(purple acid)。通常吸收於硫酸中之氧化氮，全部換算作 N_2O_3 ，約在 1-2.5% 左右。若滴注酸量始終一定，而塔底流出酸的含硝度，竟自行低減時，即為鉛室系中使用硝量不甚充足之明證，反是而含硝度太高時，即為硝量過多之現象。如確實驗出塔底流出酸之含硝量有 2.5% 以上之 N_2O_3 時，則可斷定其中必有一部分氧化氮，未被吸收而逸散者。如有此種事象發生，即宜注意查察鉛室操業之情狀，以便矯正其過失。

解路撒塔的效用，與系中通風狀況，亦有深切關係，通風不足時，則因氧氣缺乏之故，氣體中存在之氧化氮類，不克全部變成為 N_2O_3 ，而被硫酸所吸收，故必有一部分之逸失。且因系中氧氣欠缺之故，鉛室中 SO_2 的變化，未能完全，其中有小部分，竟隨入於解路撒塔內，以作用於含硝硫酸中之 $HNSO_5$ ，而惹起下式所示之反應：



坐令一度業經收回之高級氧化氮，復變為較低級的 NO 而逃散，寧非可惜之至。反是而系內通風，失之太強時，則爐氣中所含 SO_2 濃度過於稀薄，致使鉛室系化學反應，不克熱烈的完全進行，其中當有一部分 SO_2 ，未暇在鉛室中氧化，而逕被夾往解路撒塔者，如是亦必惹起前文所述的脫硝作用(denitration)焉。由此可見鉛室系通風狀況之失調，對於解路撒塔的作業，至為不利。一般工廠，除設置運氣機，專司推動系中氣體運行作用外，宜再於解路撒塔廢氣出路(導管)中，附設開闔瓣(damper)，俾便依其啓閉作用，以獲得適當的通風狀況焉。

第六節 解路撒塔放出之廢氣(exit gas)

由解路撒塔上旁引出之氣體，最先經由鉛製導管，而入於地下之氣道，卒在烟通匯集，而放散於高空中。解路撒塔出入氣體中所含之酸量，每因原料種類，及操業狀況而不同，茲舉數例於次，以明大概。但其中所謂酸量，係全部看作爲 SO_3 (gram) 而計算者。

礦 爐	氣體中酸量 (SO_3 , g./cub. m.)	
	入口	出口
新式粉礦爐	8.10	4.65
塊 礦 爐(I)	8.12	4.12
塊 礦 爐(II)	7.0-9.2	2.3-4.5

英國於 1881 年，用法律規定解路撒塔放出氣體中，一立方公尺內之全酸量（換算爲 SO_3 ）不能超過 9.2g.（即 1 立方呎內不能超過 4 grain）；由濃酸裝置或接觸式烟通放出者，則規定在 3.45g.（即 1.5 grain per cub.ft.）以下。

德國於 1898 年之會議，規定鉛室系放出廢氣中之酸量，每立方公尺內換算爲 SO_3 ，在使用硫化鐵鏟時，不能超過 5g.，在使用硫化鋅鏟時，則不能超過 8g. 以上云。

據英國酸鹼工業檢查員報告，歷年鉛室工廠，放出廢氣中之酸量，平均如次表：

年 次	grain/cub.ft.	g./cub.m.
1881	1.5	3.43
1890	1.28	2.93
1900	1.198	2.74
1910	1.178	2.70
1915	1.137	2.60
1919	1.206	2.76
1920	1.13	2.56
1921	1.22	2.77

第四章 古老華塔(Glover Tower)

第一節 含硝硫酸之脫硝

(denitration of nitrous sulphuric acid)

依上所述，可見利用解路撒塔，以處理鉛室放出之廢氣，至少能收回五分之四以上的氧化氮。此舉不但對於工廠經濟上，大有裨益，而且對於鄰近農作物生長，及鉛室能率增進上，亦不無少補。但當解路撒塔創建之始，一般硫酸業者，對之尚無深切的認識，而且關於所得含硝硫酸之處置，亦未有妥善的方案，故解路撒塔在實際上的採用，不免因是而延遲。依照解路撒氏原有考察，用濃硫酸處理廢氣，結果生成者為含有氧化氮之硫酸，工廠操業不輟，則此項含硝硫酸，即繼續生成，為量將無底止。既已不惜工本，使用貴重濃酸，將其吸收奪回，萬無即此廢棄之理，故宜將其中吸藏之氧化氮，設法分離，俾復歸於鉛室，至剩下之硫酸，亦應在相當濃厚的狀態，以便送上解路撒塔，供再次滴注之用。果能達到此種目的，則解路撒塔收回氧化氮之任務，方可稱為完全無缺。至是而研究脫硝方法者，乃大有其人，即解路撒氏自身，亦曾提出用 Denitrificateur 之裝置，以行脫硝的考案。綜合當時諸家研究，關於脫硝方法，其要點不出下列二項。(1)利用熱水或蒸汽(或兩者兼用)，(2)利用亞硫酸氣，以促使脫硝作用之進行。但此類方法，對於驅出氧化氮氣，雖為有效，但剩下之硫酸，濃度過於稀薄，非經一度蒸餾手續，將其濃縮成 60° Bé. 後，不能供用於解路撒塔。在規模較大之工廠，日中處理

之含硝硫酸，爲量頗鉅，若一一將脫硝後之稀酸，施行蒸餾，不惟手續煩難，而且耗費甚大，終至得不償失。即先前既建有解路撒塔者，至是亦感於脫硝方法之困難，不惜放棄原有收回氧化氮之計劃，而將其廢置不用焉。其後幸有 Glover 氏之考案出現，應用於此項含硝硫酸之處置，卒獲成功。觀此可知解路撒塔之普遍的採用，必待至古老華塔完成之日（即 1868-1890 年代）者，非無故也。

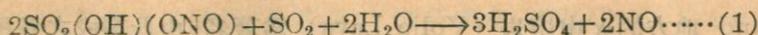
第二節 古老華塔之功用(function of Glover Tower)

古老華塔最初建設之動機，其目的專在於脫硝一方面，但現則於此種任務外，更附帶數個重要機能矣。John Glover 氏於 1859 年，在 Durham 附近之 Washington Chem. Co. 所建設者，係用磚料構造，僅用一年半之久，便歸毀壞。1861 年，再次在同一所在建築者，即改用鉛板爲外殼。Glover 氏根據在實地上數年間獲得之經驗，於 1864 年，再建設第三基塔，此與吾人現今目擊之古老華塔，根本上并無多大之差異。氏當時并未向政府請求專利之權，且遇同好之士，常不惜孜孜啓迪之勞，其寬宏雅量，誠令人感佩不已云。

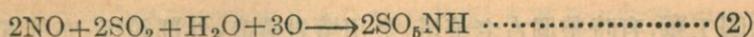
1868-1870 年之交，凡規模稍大之酸廠，均莫不爭先採用之。迄於今日，與解路撒塔同屬鉛室製酸工廠之主要部分，而爲收回氧化氮之必不可缺的裝置焉。

本塔外觀雖與解路撒塔相似，但其作用，則適與之相反。其主要機能，乃在於含硝硫酸之脫硝，并使剩下之硫酸，能變成相當濃度，以供解路撒塔流注之用。欲達到此種目的，則古老華塔之位置，宜在於除塵室

之後，及第一鉛室之前。由除塵室出來之熱氣，可自塔下導進，使之循序上昇，而由解路撒塔送來之含硝硫酸，則使其自塔頂為細流而滴下。熱氣與含硝硫酸，在塔中相遇，乃起如下式之脫硝反應，生成 NO 與硫酸：



同時因爐氣之高熱(300–400°C.)，硫酸中之水分，逐漸蒸發，迨至塔底，乃成為濃厚硫酸而流出。若再詳加考察，則知(1)式生成之 NO，并非隨同爐氣直接進入鉛室，當其在塔內上昇途中，與氣體中之 SO₂，氧氣，水分等相作用，即再次生成 Nitrosylsulphuric acid：



如斯生成之 SO₅NH，復因 SO₂ 及水分之作用，而惹起如(1)式所示之分解。故在古老華塔作業中間，(1)(2)兩式之化學反應，常繼續反覆的進行，由此生成之硫酸，為量當亦不少。於此可見由塔頂注進之硫酸，大部分雖受熱氣之蒸發作用，而變為濃厚，但因前兩式反應生成之硫酸，及爐氣中原有之 SO₃ 成分，而增加濃度者，亦未可予以忽視也。

古老華塔所以能達成功之境者，因其構造，與從來之脫硝裝置不同。其四周鉛殼內面，並無含硝硫酸之凝集，而且不與高熱爐氣相接觸，故腐蝕損毀之事，比較的少。在設計妥當及操業良好之工廠，古老華塔常可繼續使用至數年之久，偶遇酸泥淤塞，致阻滯氣體之通行時，亦可用水沖洗，而使之恢復原狀也。

第三節 構造用材料及填料

(materials for construction and packing)

1. 耐酸材料

古老華塔構築用材料，除外部骨架及鉛殼等，可參合前章所述各項以行選擇外，至其內面，因係濃酸熱氣集積之所，故此處所用材料，其性質自以能耐酸兼耐熱者為適當。天然界出產者，以法國 Clermont Ferrand 地方的火山熔岩（Volic Lava）為著名。由此製成之各種耐酸用具，廣用於歐美各地之酸廠。據 Lazeumec 氏⁽⁹³⁾ 研究，該處出產熔岩，比重平均為 2.3，融點 1800°C.，化學成分則如次表所示：

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	CaO	MgO
%	57.73	19.49	8.58	4.65	1.98

法國工廠，有時整個古老華塔，全用熔岩構造，外部鉛板，亦可省去，僅間以包鉛鐵箍固束之而已，Benker⁽⁹⁴⁾ 氏謂此種構造，堪用至 20 年之久云。但自鑿業進步以來，各種耐酸而兼耐熱之磚料，層見疊出，採購甚為便利，取價亦復低廉，故除特別情形以外，鮮有再採用前記之高價熔岩者矣。

人工造成之耐酸磚料，遇酸雖不免有多少氧化鋁 (Al₂O₃) 之生成，但亦可耐用數年之久。燒製耐酸器具之土料，以富於矽酸及礬土二成分，且含 CaO+MgO 在 3% 以下，及 FeO 在 7% 以下者為佳良。燒成溫度宜極高，質忌疏鬆，以堅硬緻密者為合格。如欲檢查其耐酸力度，可揀取一塊，置入硫酸中，浸漬旬日以上，提出後，放在空氣中，數星期間，並無膨脹及崩裂模樣者，乃屬優品，可用以構造塔內部襯牆或基蘊等。

(93) Lazeumec, Ind. Chimie, 9, p. 389-391 (1922)

(94) Lunge, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 894.

2. 耐酸接合劑(acid proof mortar)

古老華塔內部襯牆及填充料等構築時，通常以不使用接合劑為原則，但下部磚躉及其拱面，則間有需用之者。此種接合劑，其主要成分係由矽酸質粉末及矽酸鈉(水溶液)二者所構成。美國 Chem. Construction Co. 出售之 acid proof cement, 每100 lbs. 中, 宜混合 40-42lbs. 之矽酸鈉(即 water glass, 開成 40°Bé. 之溶液以供用) 其分量足敷砌築 2000 個磚料之用。築成數日後, 再以 60°Bé. 硫酸, 塗敷其接合縫, 更放置 7-10 日間, 即可應用。築造得法者, 能耐稀酸濃酸及水之作用。但其砌口在未經硫酸塗布及充分乾燥之前, 不可用水洗浸, 以防矽酸鈉之溶失。Larison 氏使用 Dillon Rock (殆由純粹矽酸構成) 粉末, 與 30°Bé. 之矽酸鈉溶液為耐酸接合劑。砌築完竣, 放置數週間, 俟其水分揮發, 自然乾燥後, 乃以硫酸塗抹之, 則先前之接合劑, 即變為 85% SiO₂ 及 15% Na₂SO₄ 之組成而硬化, 可耐酸及水的侵蝕作用。德國酸廠則取矽酸質粉末, 名 Kittmehl 者, 與水玻璃溶液二者之混合物, 練成適當黏稠度後, 供用為耐酸接合劑。茲將 Kitt 之化學成分, 表出於次:

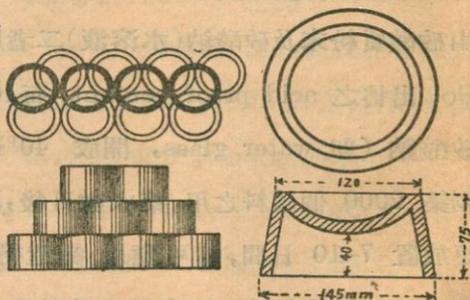
灼熱減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1.40%	93.66	0.54	0.74	2.40	1.16	0.13

3. 填充料(packaging materials)

古老華塔內填充料, 以前雖間有採用焦煤者, 但因其容易毀碎, 及發生不良影響, 故現既完全絕跡。英國工廠, 一般喜用燧石 (flint) 為古老華塔的填充料, 因其性能耐酸, 且不因熱而碎裂之故, 惟其缺點, 則在於

比重大而表面積小。美國昔時多數採用石英塊，並於接近鉛殼 30cm. 部位，填充一層之矽砂，近則用普通形狀的耐酸磚，在塔內砌成棋盤狀 (checker work) 者，亦甚盛行，此外尚有多數特殊形狀的耐酸磚料，專門供用為塔內部充填料者。就中

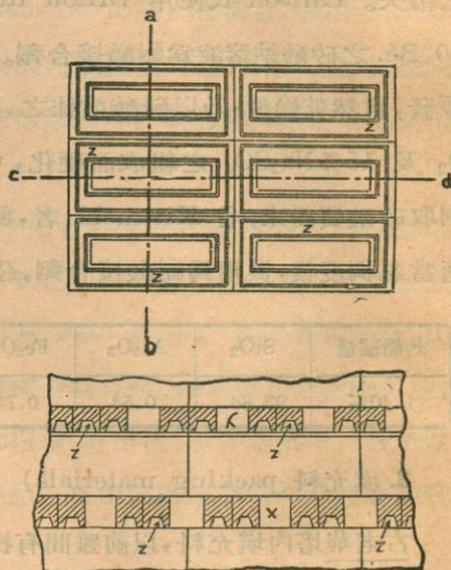
如第 86 圖之圓輪，及 87 圖之錐體，均各有其優劣之處。圓輪直徑 16cm. 高 12cm.，壁厚則為 2cm.，其在塔內填充時，宜布放如 86 圖



第 86 圖

第 87 圖

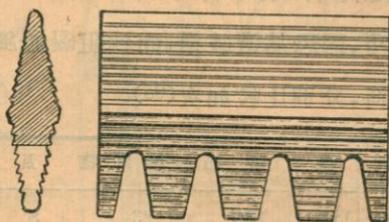
所示的情狀。第 87 圖所示者，稱為 Bettenhaeuser 分配錐 (distributing pyramid)，上部流下之酸，先集合於錐頂之凹陷，然後溢出，并沿四圍側壁而降下。用此物，則水平方向之表面，較前舉之輪狀為大，是為其有利之點。第 88 圖所表者，係 Niedenfuhr 氏設計的填充板。每層板面的凹陷處 (z)，均積留相當之酸液，又當其溢出而由中央缺口 (x) 降下時，常抵觸於另一形狀之表面，故不致惹起破損或淤塞之事。且因其作



第 88 圖

對稱形的平板狀，故構築手續，亦較他種填料為容易。

第 89 圖所示者，係 Scherfenberg 氏創製之齒磚 (corrugated rhombedric brick)，現由 Buckley Brick and Tile Co. 發售。其尺寸有種種，茲錄其各種條件於次：

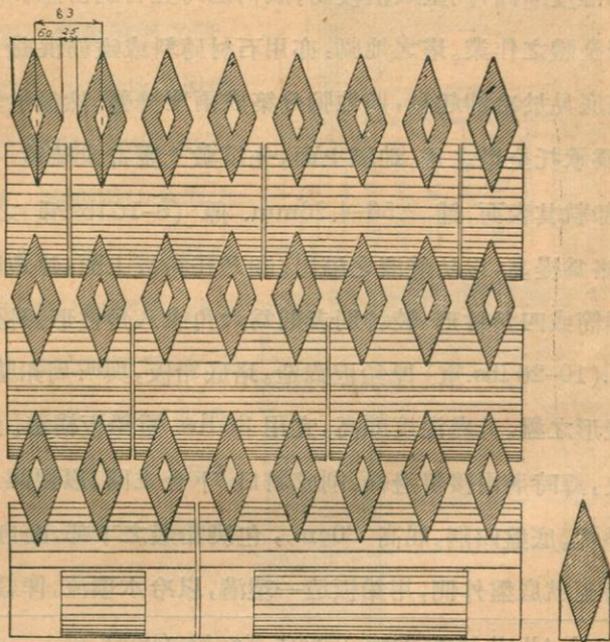


第 89 圖

尺 寸	1 cub. ft. 上的表 面積 (sq. ft.)	1 cub. ft. 填 充積的重量 (lb.)	1 cub. ft. 填充的箇數
$9\frac{5}{8} \times 7 \times 3\frac{5}{8}$ in.	10.6	61	8
$9\frac{5}{8} \times 7 \times 2\frac{3}{8}$ in.	16.68	61	12
$9\frac{5}{8} \times 7 \times 1\frac{5}{8}$ in.	21.70	61	16

梧州硫酸廠

古老華塔採用之
填料，其形狀與
前記 Scherfenberg 氏有齒磚相
彷彿，所不同者，
中央多一孔口而
已。其在塔中安
嵌的情狀，如第
90 圖所示。通常
石英塊初填成
時，其空隙約為



第 90 圖

35%，輪狀磚則有 58%。總之塔用填料，以堅牢耐用者為佳，形狀不可過於輕巧，因恐易遭破損，而致阻礙通風也。茲將英國 338 基古老華塔所用填料，分別比較如次⁽⁹⁵⁾：

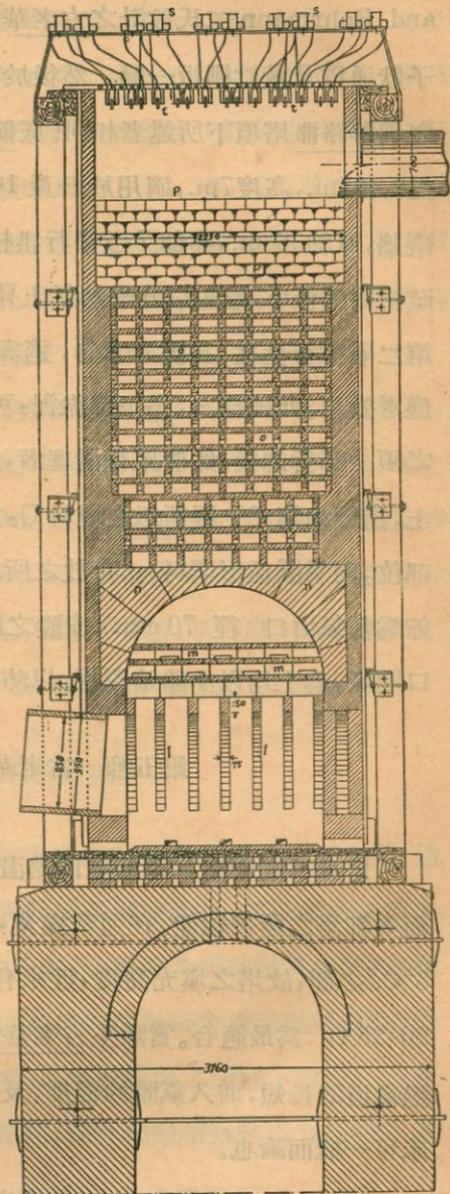
填料類別	磚	礮石	輪狀物	瓦	磚及礮石	磚及圓輪	磚及瓦	合計
塔之基数	127	130	23	8	28	16	6	338
對全體%	37.6	38.5	6.8	2.3	8.3	4.7	1.8	100.0

第四節 古老華塔的構造

古老華塔構造，大致與解路撒塔相同，但此為最先接受熱氣之所在，內部溫度頗高，周壁破損較易，故構造時宜特別留意，以免時起障礙，致影響全體之作業。塔之地腳，亦用石材磚料或鐵筋混凝土築造。有時為使塔底易於冷卻起見，將地腳分築成兩座磚臺，然後於其上架設鐵製橫樑，為承托全塔之用。地腳上面，先熔敷土瀝青或硫黃一層，於其未凝固前，即就其表面，鋪 2.56-4.26mm. 厚 (6-16 lbs. 重) 之鉛板，並將其四隅，略為提高，以防酸液之溢出。嗣乃在鉛板上面，建造四周鉛殼。普通為圓筒或四角柱形，較特別者則為六角或八角柱形。外殼用 4.26-8.67 mm. (10-20 lbs. 重) 厚鉛板鑄造。塔底鉛板，與四周鉛壁離開，獨自構成一淺形之盤。此處溫度頗高，宜用 36 lbs. 重鉛板構造。鑄口應在底部之中央，鑄時將兩接縫邊緣，削成斜口，下合上開，以便傾入鎔鉛，使之凝成整塊。底盤四隅，屈高 30cm.，包裹鉛殼之下部，而自成一淺形之槽。有時更就底盤外側，用鉛板造一環溝，以冷水環流，俾緩和底酸之熱度。

(95) Alkali Inspectors' Report, No. 52, (1915).

底盤內先鋪一幅鉛板，然後於其上布放一層厚約 75mm. 的耐酸板。承托上部填充料之耐酸磚柱，即建立於此項耐酸板上面。底酸出口，若單用鉛板構造，則不能持久，至好用陶製半圓筒，外面更以鉛皮包裹，以資安全。塔下側附設之熱氣入口，因溫度頗高，最易毀壞，故宜特別留意構造焉。通常古老華塔底部，應比焚礦爐頂稍高，以便爐氣，得循上昇之勢，而進入於塔底。熱氣經過之管，以用鑄鐵製者為良，內面并以耐酸磚為裏，以防酸之侵蝕。此項氣道，宜略向塔底傾斜，蓋所以防酸液之逆流入於前部者也。塔內底磚柱暨四周襯牆，均用耐酸材料築造，以不用接合劑為原則。故位在下部者，宜揀取大塊，而兼具適當形狀者充用，庶能堅牢耐久。此類牆柱，至少須能支持六年之久，但構造得法者，則往往不止此限云。



第 91 圖所示，為 Niederfuhr

第 91 圖

and Rohrman 二氏設計之古老華塔的垂直剖面。地腳表面，先鋪築格子狀通道及敷設棚板一層，然後於其上構造古老華塔，其順序與手續，概與解路撒塔項下所述者相同。底盤高 28cm。塔之斷面為正方形，邊長 2.465m.，高度 7m.，適用於日產 10-15 tons 硫酸之鉛室系。塔內近底襯牆，厚約 38cm.，亦即 7 道平行拱柱 I 倚托之所在。拱柱上面鋪造兩層疏格耐酸板 m，蓋用以分配熱氣上昇之路，及除淨氣體中灰塵者也。n 為第二層平行拱柱，其排列方向，適與下方 l 互成直角，俾加強分配及除塵兩效用。此種構造，塔下部淤泥，可以時常清除，其簡便自非其他構造之須全部拆卸後，始能施行清理者，所可同日語也。在第二層拱柱 n 之上，鋪放如第 88 圖所示之填料 O，共約 2.5m. 之高，再其上 80cm. 的部位，則為圓環形填料 p 布放之所。近頂處留下約 1m. 高的空位，其旁即為熱氣出口（徑 70 cm.）安設之所在，塔頂 S 為滴注酸槽，t 為滴注口圓壺，其上均以小鉛鐘覆蓋，以防漏氣。

第五節 古老華塔高度與容積

塔身不宜太高，否則近頂處溫度將失之過低，致令水汽在此凝縮，而失卻塔之蒸發機能。在通常操業，出口氣體之溫度，宜維持在 60-75°C. 之間，故塔之填充高度，近來有減至 18-20 ft. 左右者，但一般則以 20-25 ft. 為最適合。實際上古老華塔之高度，宜按焙燒礦石的性質，經過氣道的長短，進入氣體的溫度，及下文所述之容積等，以妥行決定，要未可一概而論也。

據 Lunge 氏調查，古老華塔容積，有漸次增大之趨勢，其對鉛室

總容積之比率，在 1890 年代僅為 2% 者，以後即漸次由 2.5%，增至 3% 矣。容積 65cub. m. 之 Glover 塔，適用於日焚 9,000 kg. 礱石 (48%) 之工廠。在美國各廠，古老華塔的有效容積 (即發生功用之一部分容積)，從前對 1kg. 50°Bé. 產酸率為 0.8 lit. 者，近則增加至 1.22 lit. 據經驗所得，塔中充填物，若配置適宜，則其有效容積，至高當不出 6m. 以上。故塔內有效容積之大小，通常非以塔之高度為準據，當視其斷面廣袤如何以為斷。充填物通常鋪至 6-9m. 之高，其上留剩 2-4m. 之空洞。下面承托充填物之支柱間，亦留下適宜之空洞，便進入之熱氣，先在此調和混合後，乃循序以上昇。例如在日產 50°Bé 酸 125 噸之工廠，設置一基容積，138.5 cub. m. 之古老華塔。今以其充填高度為 7.58 m. 則充填部斷面，應為 18.3 sq. m. 即每邊長約 4.26m.。假定於充填物之上，留下 4.5m. 之空洞，及塔內襯牆，厚約 0.45m. 時，則塔之外殼 (四角柱形)，每邊長度應為 5.16m.，塔高則為 12.08m. 矣。

第六節 古老華塔操業法

古老華塔滴注含硝硫酸之手續，大致與在解路撒塔所述者相同。通常由解路撒塔底流出之含硝硫酸，為脫硝及還原起見，須全部送上古老華塔頂，以便施行滴注工作。此際注入者，除全部含硝硫酸外，同時并應混加鉛室酸之適量 (有時全部) 於其中，目的在稀釋含硝硫酸，以輔助脫硝作用之進行，同時并利用塔中熱度，以製成濃厚之硫酸。故現代古老華塔，其效用不僅在於含硝硫酸之脫硝，此外尚附帶數種重要任務，為吾人不可不知者，茲列舉如次：

(1)含硝硫酸之脫硝，(2)消耗氧化氮之補充，(3)稀薄硫酸之濃縮，(4)爐氣之冷卻，(5)塔上部硫酸之產生，(6)洗淨爐氣中不純物。由此可見古老華塔的機能頗多，欲其操業順利，則宜就上舉各項效用，而檢查其成績焉。

1. 含硝硫酸之脫硝 此為古老華塔最重要任務之一。通常由解路撒塔送來之含硝硫酸，其中氧化氮量，換算為 NaNO_3 ，約有 2-4%，即每 1 lit. 酸中，約有 30-60g. 之 NaNO_3 。此項含硝硫酸，比重約在 60°Bé 左右，通例須混加若干數量之鉛室稀酸，以便在塔內之脫硝易於進行。大凡用高溫度之 SO_2 氣，以行脫硝作用時，酸之濃度最高不可超過 58°Bé ，通常則規定在 57°Bé (72%) 以下。注入古老華塔之含硝硫酸及鉛室酸，宜各自用抽酸機送上塔頂貯酸槽，分別貯置，然後由近底鉛管，導往塔頂滴注器。二種酸類之混和，有先分別流注，俟進入塔內後始行混合者，亦有預先在塔頂配合適當後，乃流入於塔內者。至滴注酸量，亦應調節適當，務使塔底流出之酸，完全脫離硝分，而且具有 60°Bé 左右之濃度為適合。除解路撒塔送來之含硝硫酸，須全部注入塔中，以行脫硝手續外，但為稀釋作用或為多製濃酸而加之鉛室硫酸，其數量則宜視塔下流出酸之脫硝狀況及濃度而隨時決定。對於一定數量之含硝硫酸，而增加稀硫酸之數量時，塔內脫硝作用，雖較完全，但流出酸之濃度則不免因是而降低。流出酸濃度若不及 60°Bé ，則當其被送上解路撒塔，以行滴注工作時，將不克充分發揮其吸收氧化氮之功用，遇此項現象發生，應立即減少稀硫酸之注加量。反是若流出酸之濃度過高，脫硝程度，不甚完全時，鉛室內氧化氮量，必因之而漸形缺乏，馴至影響及於

其產酸效能。要之古老華塔流出酸之濃度，宜常保持在 $59-61^{\circ}$ Bé. 之間，同時其脫硝作用，亦必期其完全，斯為當耳。

據 Petersen 氏意見，凡構造得宜之古老華塔，容積 30 cub.m. 者，在 24 小時內，可處理 70,000 kg. 之含硝硫酸，若將塔中充填物，充分予以改良時，則脫硝能力，尚可望增加至一倍以上云。

2. 系內消耗氧化氮量之補充 氧化氮補充方法因採用原料之種類而不同。有利用硝石爐，以分解硫酸與智利硝之混和物者；有自古老華塔注加硝酸或硝石溶液者；亦有用硝酸硫酸之混酸 (mixed acid)，或硝化廢酸 (waste acid, 10-15% 硝酸及 70-80% 硫酸) 者。此類含有氧化氮成分之物質，當其經過古老華塔時，因受其中熱氣的作用，乃變成 N_2O_3 等氣體，與爐氣互相混合，而一同入於鉛室。故古老華塔，除具脫硝效能外，又為補充氧化氮的重要機關。

3. 硫酸之蒸餾 為使脫硝作用，易於進行起見，宜將含硝硫酸用鉛室酸稀釋成 57° Bé 左右，業見前述。通常脫硝作用，在塔之上部，業告完畢，脫硝後之硫酸，當其向下降落時，遇上昇之高熱爐氣，其中水分即被蒸發，漸次成為濃厚硫酸 (60° Bé.) 而流出。進入塔中之爐氣，若其溫度在 $350^{\circ}C$. 時，則流出酸溫度，當在 $130^{\circ}C$. 左右。塔底流出酸，僅含少量之 SO_2 及砷、硒、鏽塵等不純物，宜靜置於貯酸槽中，以便其中混雜物體得有機會沈降焉。此項濃酸，除供解路撒塔滴注用外，有餘則可當作商品以出售。在製造 66° Bé. 濃酸之工廠，為節省燃料起見，有時將生成鉛室稀酸之全部流注古老華塔，使成為 60° Bé. 之濃度，然後繼續用別種裝置，施行第二段蒸餾手續，至成為 $65-66^{\circ}$ Bé. 之濃酸為止。

4. 爐氣之冷卻 通常由焚鑛爐出來之氣體，其溫度約在450-600°C之間，通過除塵室後，來至古老華塔入口時，則降至350-450°C. 左右。如斯高熱之氣體，若不預先冷卻，而逕直送至鉛室時，再加以 SO₂ 之氧化生成熱，則室中溫度，當愈見升高，如是則不惟室壁鉛板，受害甚鉅，即鉛室之產酸作用，亦將因是而大受影響。為避免此種弊端起見，故宜令爐氣於未入鉛室之前，先通過古老華塔，將其熱度減低，至適合鉛室產酸狀態為止，同時并利用其熱力，以蒸發稀薄之鉛室酸，誠一舉而兩得者也。古老華塔上部引出之氣體其溫度宜在 90°C. 以下，若較此更高，則當再用他種冷卻裝置，以處理之。通常塔上溫度，以 75-80°C. 為最合。茲將各地酸廠的爐氣，在通過古老華塔前後的溫度，列表於次，以供參考：

工廠所在地	入口溫度	出口溫度
奧	410-422°C.	87-94°C.
法	380-422°C.	105-110°C.
Memel	500°C.	100-115°C.
Stolberg	300-400°C.	90-120°C.
Duisberg	500°C.	70°C.
Toulouse	450°C.	90°C.

至由 Glover 塔底流出之濃酸，其溫度通常均在 120-140°C. 之間。

5. 塔上部硫酸之生成 古老華塔上部溫度較低，硫酸生成的作用，於此頗為旺盛。據 Sorel 氏計算，在構造適當及操作得宜之古老華塔，硫酸生成量，約佔全系產量的五分之一，在一般操業，則僅有 12-15% 而已云。Kaltenbach 氏⁽⁹⁶⁾謂古老華塔之產酸率，係與蒸餾能力相比例，

(96) Kaltenbach, Chim. et Ind., 1920, Vol. 3, p. 414-415.

在塔之上部，因硫酸的生成熱，被直接利用於水之蒸發，溫度常保一定，故產酸率，亦較下部為高云。

6. 爐氣中不純物之清除 通過除塵室之爐氣，仍挾有多少微細鑛塵，當其進入古老華塔中時，遇硫酸的作用，或溶解於其中，或浮游於其內。至氣體中夾雜之砷、硒二質，因不易為普通除塵裝置所洗除，其中亞砷酸 (As_2O_3) 的一部，溶於熱濃硫酸中，冷後往往為結晶體而析出，大部分之砷，則仍隨同氣體，而進入於鉛室。硒常使酸呈赤色。原礦中若含有鋅，鉛二質，亦往往氣化，而隨爐氣，來至古老華塔內沉積焉。古老華塔流出酸，往往因解路撒塔內焦煤或其他有機物的作用，而呈現褐色。此項硫酸，又含有鑛塵中帶來之鐵分，及充填物中溶出之鋁鹽，與砷酸等不純物。其中鐵及鋁鹽，漸次蓄積於古老華塔充填物內，故使用日久，必須以清水沖洗，乃克復顯其效用。

第五章 酸循環系統(Acid Circulation System)

鉛室系作業期中，須常有一定量之硫酸，循環往復於解路撒及古老華二塔之間，俾隨廢氣而出之氧化氮，得以繼續收回，而同時系中損失之氧化氮，亦可按數補充。必如是而後鉛室系乃得保存一定量的氧化氮，以促進鉛室中產酸作用之進行。此種循環系統，除由前二章所述之古老華塔及解路撒塔兩者構成外，尚包括貯酸槽，冷卻器，抽酸機，喉管，酸瓣及分配器等種種附屬設備。茲依次說明如下：

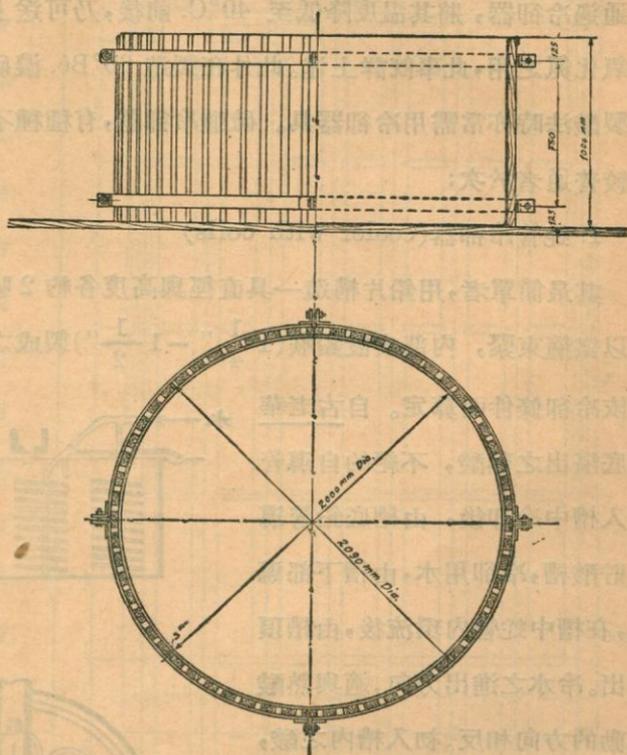
第一節 酸槽(acid tanks)

酸槽或為各種循環酸匯集經過之所，或為製成品儲蓄之具，均屬工廠必需之物，其個數及容量，應按酸之種類及分量而算定。通常對於每一種酸，至少須設置貯槽二個，一置塔上，一設塔下，在下者，其容量應比在上者為略大。各槽容量，以能盡量容納二小時間繼續流集之酸量為適度，其位在解路撒塔腳者，則以能容納 6-8 小時間流出量為安全。如能就每一位置，設備兩個容量相當之酸槽，則雖在作業期內，亦可輪流清理，較之僅設一具大型酸槽者便利多矣。對於酸液流出與注入，宜各有相當之設備自不待言，此外於各槽近底之側旁，宜設置廢液流出口一個，以便遇必要時，可啓開以行清理工作焉。

各種循環酸液貯蓄槽，多作四角形或圓柱形之桶狀，上面開放，不設掩蓋。通常外面用木板構造，內面則鋪襯 3mm. 厚之鉛片，有時槽之

外部，或用鐵骨支撐之。第 92 圖所示，為用疏格木板支撐的圓筒型酸槽。徑大 2m.，高度 1m.。構造時，先就地板面上，布放槽底鉛板，嗣將四周鉛板依式鉚聯於其上，然後就其外面，豎立六十支疏格木板（40×70 mm.），上下更

以扁鐵所製之鐵箍束緊之，俾資堅固。酸槽亦有全部用鐵料構造者，惟為值較昂，且不適於貯藏 60°Bé 以下之稀硫酸。貯酸槽之高度，以 1.5m. 左右為最普通，太高則不惟觀察上感覺不便，而



第 92 圖

且下部所受壓力甚鉅，構造上亦倍形困難矣。

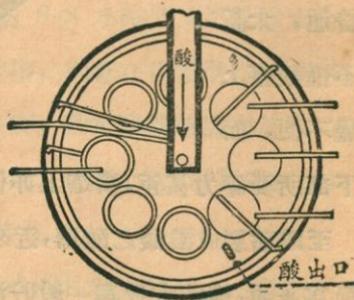
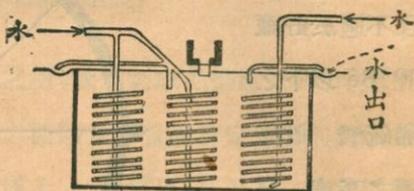
至貯蓄製成濃酸之酸槽，近來多用鋼板釘造，其形狀以橫臥式密閉圓筒為普通，構造大致與一般貯油槽相同。全體宜高出地面若干，以便遇有洩漏時，容易發見其所在。底旁亦有洗滌口，備清理內部污垢之用。

第二節 冷卻器(acid coolers)

由古老華塔底流出之濃酸，溫度常在 $100-140^{\circ}\text{C}$. 左右，宜預先令其通過冷卻器，將其溫度降低至 40°C . 前後，乃可送上解路撒塔，備吸收氧化氮之用，此事既詳上述。此外在製造 66°Bé . 濃硫酸，或採用接觸式製酸法時亦常需用冷卻器具。硫酸冷卻器，有種種不同的構造，茲舉其較普通者於次：

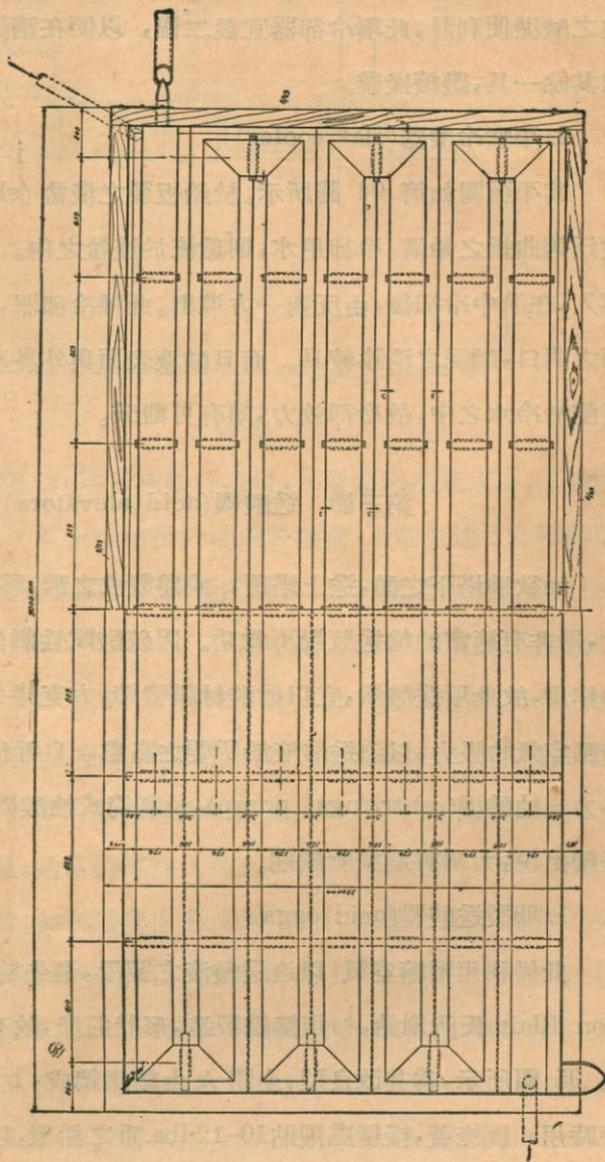
1. 蛇管冷卻器(cooler with coils)

其最簡單者，用鉛片構造一具直徑與高度各約 2 呎左右之圓槽，外面以鐵箍束緊，內部安設鉛喉($1\frac{1}{4}'' - 1\frac{1}{2}''$)製成之蛇管，其長度，宜依冷卻條件而算定。自古老華塔底溢出之熱酸，不絕的自導管引入槽中冷卻後，由槽底鉛管導往貯酸槽，冷卻用水，由槽下部導入，在槽中蛇管內環流後，由槽頂引出。冷水之進出方向，適與熱酸流動的方向相反。初入槽內之酸，在上部遇微溫蛇管，而徐徐冷卻，遞下則漸凍，至槽底，乃為初入之最凍冷水所作用，變為 $40-50^{\circ}\text{C}$. 之溫度，而流集於大型貯酸槽中。放冷至適宜溫度後，即可用抽酸



第 93 圖

機送上解路撒塔，或其他所要地點矣。美國大規模酸廠，多使用如第 93 圖之冷卻裝置。將熱酸導入於鉛板製之圓槽內，冷卻後之酸，則由槽底導出。槽內設置數具蛇管，冷卻用水，由下部蛇管導入，由上部蛇管引出，與熱酸流通之方向相反。24小時內，處理 1ton 酸之蛇管表面積，為 0.1—0.2 sq. m.。今假定每日由塔流出 60°Bé. 熱酸 27 2噸，則冷凍用蛇管面積，應共有 41.2 sq. m.，方足敷用。冷卻槽容積，以能容納 13.6tons 酸(約 8 cub. m.) 為適當。用 15°C. 之冷水，



第 94 圖

則 135°C . 之熱酸，流出時，既降低至 21°C . 之溫度云。為清除槽內積集之酸淤便利計，此項冷卻器宜設二個，以便在清除一方積垢時，仍可以其餘一具，繼續操業。

2. 平喉冷凍器 (flat cooler)

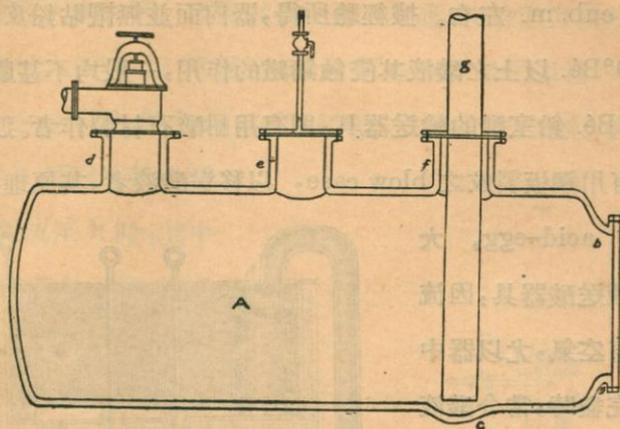
其平面圖如第 94 圖所示。於鉛板製之淺盆 (shallow pan) 上，安設迂迴曲折之鉛溝。冷卻用水，則環流於淺盆之內。熱酸則由鉛溝一方導入，在溝中冷卻後，由反對一方導出。此種冷卻器，其利點在於鉛溝上面之開口，酸泥之清除較易。而且酸液表面與外界冷空氣相接觸，鉛溝復浸於冷水之中，故冷卻效力，頗有可觀云。

第三節 送酸機 (acid elevators)

如欲將塔下之酸，送上塔頂，或將製成之酸，移送於任何較高的位置，則非有適當的輸送裝置不為功。因硫酸賦性劇烈，有侵蝕普通金屬的作用，故此項送酸機，宜以耐酸材料構造，方克持久耐用。以前多利用加壓空氣的脹力，以迫送酸液於所要之高處，自近代技術進步，各種遠心力式抽酸機 (centrifugal pump)，及唧筒式抽酸機 (plunger pump)，陸續出現，大為製造家所歡迎。

1. 卵型送酸器 (acid eggs)

此係利用壓縮空氣，以迫送酸液之裝置，最先於 1838 年由 Harrison Blair 氏所創始，初用鑄鐵製造，形狀似卵，故有 acid egg 之稱。第 95 圖所示，為其改良型，全體 A 由鑄鐵鑄成，b 為其頸。右側開口，平時用 a 板掩蓋，接縫處襯貼 10-12 lbs. 重之鉛環，以螺旋栓緊，俾資密



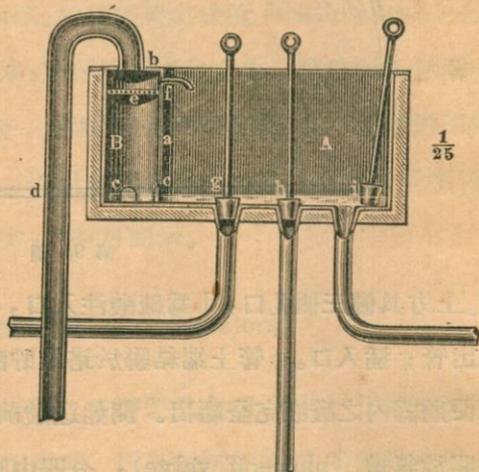
第 95 圖

實。上方具備三個孔口，*d* 為硫酸注入口，*e* 為壓縮空氣入口，*f* 為酸液流出管 *g* 插入口。*g* 管上端結聯於塔頂貯酸槽，下端直達 *e* 之凹陷部位，以便將器內之酸液完全驅出。開始送酸前，先關閉壓縮空氣之入口，而啓開放氣瓣 (blow-off valve)，令器中壓力降下，位在上方酸槽中之酸液，即順勢經由 *d* 口而流入於器中。迨見器內充滿酸液，乃即將酸液注入管上附設之酸嘴及放氣瓣關閉，同時並將壓縮空氣瓣啓開，使壓縮空氣進入器中。及至器內壓力達到相當程度時，其中酸液乃被迫由 *g* 管，昇送至所要之高處。通常硫酸注入管上，附設有安全瓣 (check valve)，可以防酸液之逆流。如斯繼續作用，器中酸液，即漸次迫出，迨將近完畢時，則有空氣，隨同酸液噴出。因其聲音之高下，可以察知器中酸液存在之多少。器中酸液出盡後，乃將壓縮空氣瓣關閉，而將放氣瓣及酸液注入瓣啓開，使酸液流入器內，而開始第二次工作。在規模不大之酸廠，則僅設一具送酸器，以輪流輸送濃硫酸及含硝硫酸等。器壁厚約 25-50mm.

容積約在 1 cub. m. 左右。據經驗所得，器內面並無襯貼鉛皮之必要，因此重在 60°Bé 。以上之酸液其侵蝕鑄鐵的作用，一般均不甚劇烈之故也。對於 50°Bé 。鉛室酸的輸送器具，則有用耐酸石材製作者。近代大規模酸廠，又有用鋼板製成之 blow case，以移送酸液者，其原理與形式，

均與上述之 acid-egg，大同小異。此種送酸器具，因流出酸中，混有空氣，尤以器中酸液，將近完盡時，常令酸液飛沫四濺，於工作上，頗形窒礙，故宜設法避免之。第 96 圖所示，即此種裝置之一種。

圖中 A 為酸液分流箱，B 為氣液分離室 (sprush boot)，其間以鉛板 a 隔開，



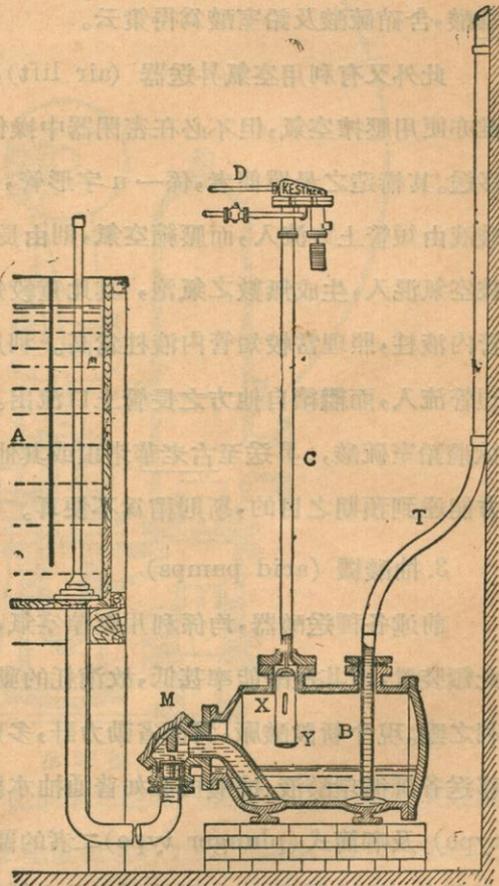
第 96 圖

但因 a 板下部有缺口 c，故 A，B 兩方之液體仍可互相通流。由送酸器迫出混有空氣之酸液，先經 d 管，來至入口 b 處，而瀉注於有孔鉛板 e。經此作用之後，氣液二者，即互相分離，空氣由 f 口逃散，而酸液則匯集於 B 室，自下部缺口 c，流入於 A 箱中。g，h，i 為三個孔口，分別用導管聯絡於各個貯酸槽。用此箱，則可以一具送酸器，而簡便的分送三種酸液於塔頂貯酸槽，同時又可免除酸液四濺之苦，其便益誠不為少也。

2. 自動送酸器 (pulsometers)

此類裝置，亦係利用壓搾空氣，以移送酸液於高處者，原理與前記

卵形送酸器大致相同，不過酸液之流入與壓出，均能自動的按序進行，毋須假手於人工耳。第 97 圖所示，為 Kestner 公司出售的自動送酸器 (改良 A type)⁽⁹⁷⁾。圖中 A 為酸液貯槽，B 為自動送酸器本體，容積約 50 升。當 A 槽酸液經由活瓣 M 而順流至 B 時，其中浮瓣 Y，即漸次上昇，依 C 柄移動的作用，令通聯壓榨空氣 D 的活瓣啓開，同時並將放氣瓣緊閉。進入 B 中之壓榨空氣，遂將酸液流入口活瓣關閉，而迫使酸液由 T 管上昇，至所要之貯槽。及至酸液出盡，浮瓣 Y 即行降下，同時通聯外界之放氣瓣啓開，而壓榨空氣進入瓣則被關閉。迨 B 中氣壓漸次減低，至與外界大氣壓力接近時，A 槽酸液，復依重力作用，衝開活瓣，而繼續流入 B 中。如斯循環往復 (1 小時內 20-60 回) 送酸工作，可以自動的連



第 97 圖

入 B 中。如斯循環往復 (1 小時內 20-60 回) 送酸工作，可以自動的連

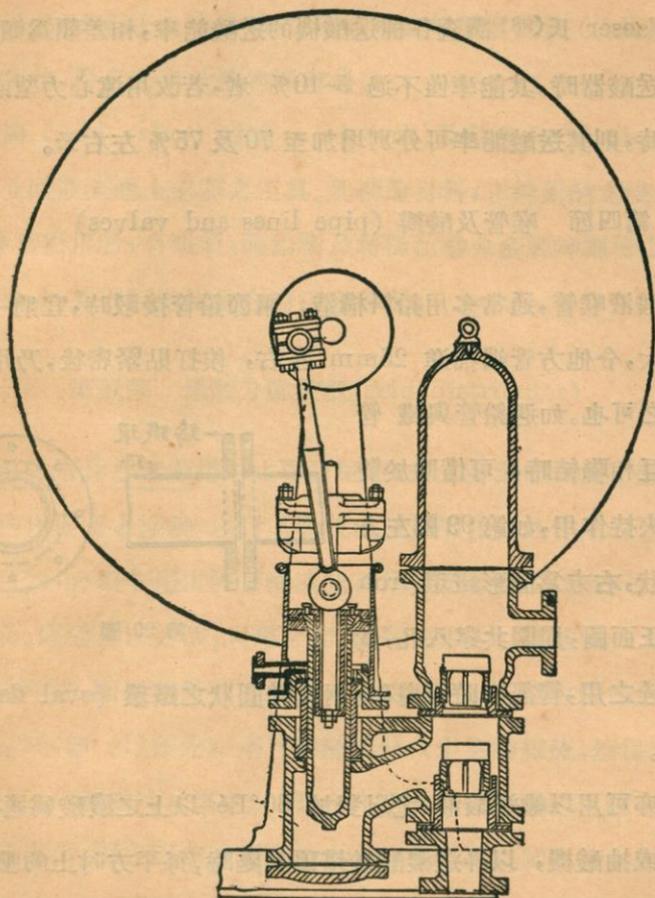
(97) Paul Kestner, Chem. Ztg., 1910, p. 734.

續進行，而毋須更假手於人工，比之前述卵形送酸器，便利甚多。每小時的送酸容量，普通分爲 1, 2, 3 cub. meter 的三種，但亦有至 10 cub. m. 者。在中等規模的酸廠，則以設置 3 基自動送酸器，使分別移送古老華酸，含硝硫酸及鉛室酸爲得策云。

此外又有利用空氣昇送器 (air lift)，以輸送酸液於高處者。本法雖亦使用壓搾空氣，但不必在密閉器中操作，故特別適宜於稀薄硫酸之移送。其構造之最單簡者，係一 u 字形管，兩方管長，約爲 1.5:1 之比。酸液由短管上方流入，而壓縮空氣，則由長管下側通進。長管內酸液，因被空氣混入，生成無數之氣泡，其比重較短管側之酸液比重爲小，故長管內液柱，照理當較短管內液柱爲高。利用此種關係，可使酸液由一方短管流入，而繼續自他方之長管上口流出。惟因兩管長度相差不大，故欲將鉛室硫酸，昇送至古老華塔頂或其他相當之高處，宜分數段施行，方能達到預期之目的，斯則稍爲不便耳。

3. 抽酸機 (acid pumps)

前述各種送酸器，均係利用壓搾空氣，以移送酸液於所要高處者。此類裝置，因其送酸能率甚低，故消耗的動力，頗爲鉅大，是爲其唯一不利之點。現今新設酸廠，爲節省動力計，多數採用能率較高之抽酸機，以移送各種循環酸液。抽酸機亦如普通抽水機之有遠心力式 (centrifugal type) 及唧筒式 (plunger type) 二者的區別，以 Kestner 公司出品爲最著名。第 98 圖所示，卽同公司出售之雙筒抽酸機的一種，外見雖與普通抽水機無別，但內部構造材料，則當擇其性能耐酸者。此種抽酸機械，構造上最感困難之點，在於轉軸與外殼相接處之迫緊方法 (packing)。



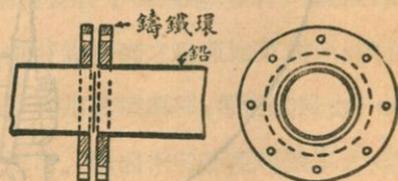
第 98 圖

因通常使用之迫緊材料，每不能耐酸之侵蝕，故使用不久，即便失效而漏洩故也。近則不用迫緊料之垂直軸遠心力式抽酸機，如 Antisell, Lewis 等公司之設計，業既陸續出現於市場，各種構造上的缺點，均既次第改良而益臻於完善之域矣。通常用 5H.P. 磨打運轉之 Lewis 抽酸機，每小時可送 10 噸 60°Bé. 酸於 90 呎之高處。

據 Waeser 氏⁽⁹⁸⁾ 調查各種送酸機的送酸能率，相差頗為顯著。在採用卵形送酸器時，其能率僅不過 5-10% 者，若改用遠心力型或唧筒型抽酸機時，則其送酸能率可分別增加至 70 及 75% 左右云。

第四節 喉管及酸瓣 (pipe lines and valves)

輸送酸液喉管，通常多用鉛料構造。兩節鉛管接駁時，宜將一方孔口略為擴大，令他方管端插進 25mm. 左右，俟打貼緊密後，乃用吹管火焰熔錫之可也。如遇鉛管與鐵管或酸瓣等互相聯結時，可借助於雙方鐵環的夾持作用，如第 99 圖左方所示的情狀，右方為圓形鐵環 (iron flange) 正面圖，周圍共穿八孔，為安插螺絲栓之用，管徑小時，則採用兩孔橢圓狀之鐵環 (oval flange)，亦無不可。



第 99 圖

鐵管亦可用以輸送酸液，尤以對於 60°Bé 以上之濃酸為適合。利用送酸器或抽酸機，以昇送濃酸於塔頂高處時，每平方吋上的壓力，往往達至 75-90 lbs. 之間，反以採用鐵管為較堅固而安全。縱令日久破損，亦必先由漏洩而起，鮮有如鉛喉之毫無預兆，而突告破裂者。又其駁接，拆換與架設諸手續，均比鉛喉為容易，惟不克耐稀薄硫酸之侵蝕作用，斯為鐵管的重大缺點耳。

水平方向之喉管，往往為酸液中自然發生之氣泡所窒塞，致阻礙酸

(98) Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, p. 995.

液之流通，故宜就管上適當部位，附設垂直氣體宣洩管（上端開口），以便酸液氣泡，得有逸出放散的機會焉。

酸瓣 (acid valve) 酸喙 (acid cork) 及酸塞 (acid plug) 均為調節或制止酸液流通上必需之工具。其構造材料，以能耐酸之侵蝕作用者為限。通常使用者，有磁製，硬鉛製及特種耐酸合金製等種種之不同，其形款與尺寸，亦因製造出售之商店而各別。

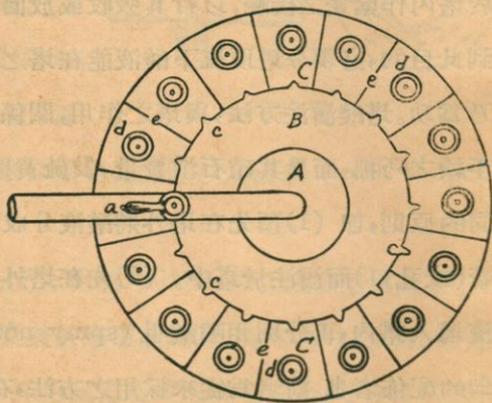
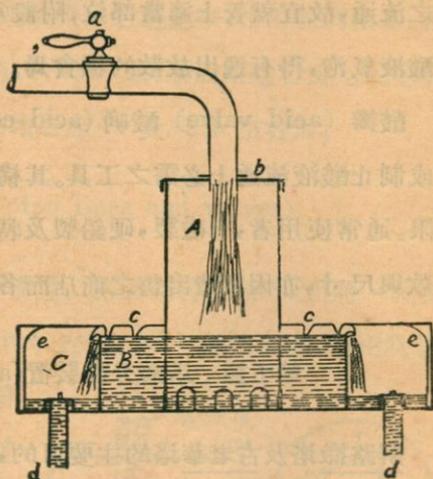
第五節 塔酸分配裝置 (acid distributor)

解路撒塔及古老華塔的主要目的，在使上昇氣體與流下酸液二者，能於塔內作緊密之接觸，以行其吸收或放回氧化氮的作用耳。如欲充分達到此目的，必須令塔頂流下酸液能在塔之水平面上，作均勻平整的分佈乃為功。塔酸滴注方法，與塔之作用，關係頗大。往往同一之塔，因滴注手續之巧拙，而異其硝石消費量，及硫黃變化率。塔酸配佈上，有兩種不同的原則，即 (1) 預先在塔外將酸液分成多數的細流，然後令其經由小管(或孔口)而滴注於塔中。(2) 先在塔外分成少數的支流，然後將此支流導入塔內，再分別用噴酸咀 (spray nozzle) 或其他適宜機構，以行均勻的配佈者也。前者為從來採用之方法，在規模不大及酸液清淨無垢時，行之頗為有效。但在大型之塔，則為省卻多數小管建設手續計，似不如採用後一法之為佳。

1. 中央溢流分配器 (central overflow distributor)

全體設在塔頂，用鉛料構成。第 100 圖上方，為此項分配器的垂直剖面，下為其平面圖。滴注用之酸液，先由貯槽經導管流入中央圓筒 A，

通過下部缺口，來至外筒 B。B 筒上緣，設置多數缺唇 c，酸液不絕經此溢出於外側各小室 C。各室底部中央，均具小管 d，直通塔之內部。d 上覆以鉛鐘，只許酸液流入，不容氣體逸出。B 筒附設之缺唇 c，須同立在一水平面上，否則酸液難得均齊之配布，圖中 a 為調整酸液流通量的酸嘴，b 為導管插入於圓筒 A 的部位。

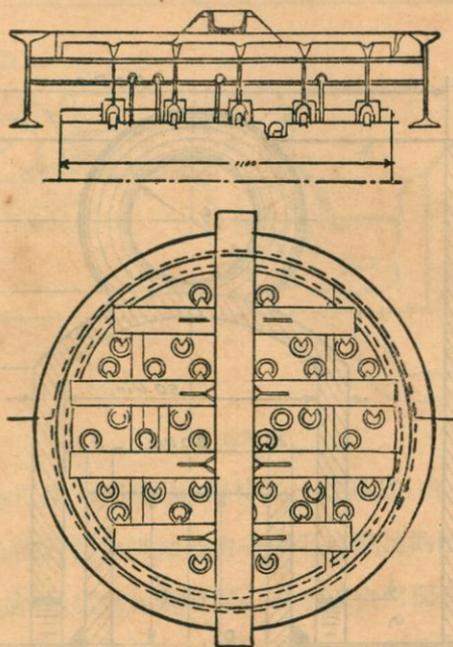


第 100 圖

2. 槓式分配器

第 101 圖為梧州硫酸廠解路撒塔頂設置之分配器。硫酸最先流入中央大槓，由此分支流下四道小槓，

然後遵小槓兩側所設之小溝，而分注入於塔頂淺盆上之多數小圓壺，每個小圓壺的構造，如第 102 圖所示。壺中央小管，高出塔頂約 30mm.，故壺內常積留相當之酸液，與上覆鉛鐘相合，遂構成塔頂孔口的酸封 (acid seal) 作用。通常滴注孔口，在每 sq. m. 面積上，以有 10 個為



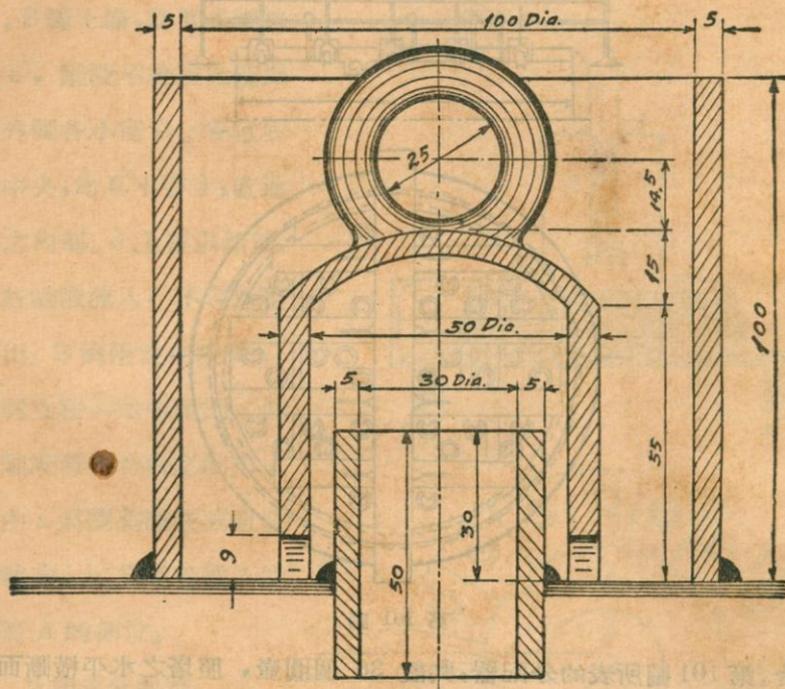
第 101 圖

適合。第 101 圖所表的分配器，共設 36 個圓壺，照塔之水平橫斷面積 2.55sq. m. 計算，則每 1 sq. m. 上，實有 14 個滴注孔口也。

3. 噴酸咀與撒酸具 (sprayer and disperser)

在塔頂內面，配置適宜數目的噴酸咀 (acid spraying nozzle) 或撒酸具，然後利用送酸機的作用，使酸液由尖咀撒散而分佈，亦甚有效。噴咀種類甚多，其構造大致與下文所述之噴水咀相同。梧州硫酸廠新近採用之撒酸機 (Turbo disperser) (99)，構造單簡，消耗動力亦不大，甚少因窒塞或其他原因，而致停頓之事，實不失為此類塔酸分配器的翹楚

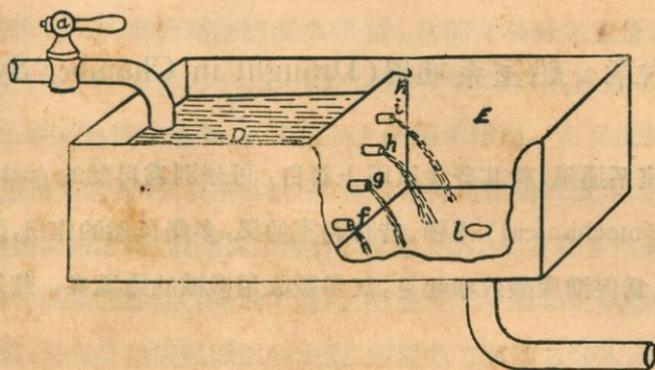
(9) 見拙著「梧州硫酸廠辦理經過報告書」第一一六頁。



第 102 圖

4. 滴注酸量調整器(piano box)

塔酸滴注分量，雖可依酸流之大小，以窺測其大概，但為作業利便計，實有精密較準之必要。第 103 圖所示者，即酸量較準器的一種。將此器插入安設於酸液通過途中，左上導管與貯酸槽聯結，右下導管，則直通塔頂酸分配器。全體用木構造，內襯鉛皮，并以間壁分成 D, E 兩部。集於 D 部之酸液，經由 f, g, h, i, k 等孔口，來至 E 部，卒由 l 導出。依



第 103 圖

a 响開閉的程度，可使 D 部酸面，保持於一定高度，由 f, g, h, i, k 中任何幾個孔口流出。故若預先測知經由各個孔口流出的酸量時，則欲於作業中調整酸之分量，只須將 a 响較準，令酸液由何個孔口流下斯可矣。單依 a 响啓閉的作用，未嘗不可將酸液流量，予以調整，但往往不能盡如吾人之意，故不如加設上述較準器之爲便。

5. 塔頂酸深報知器

欲令塔下送酸工作，能與塔酸滴注數量相適應，則對於塔頂貯酸槽中各時刻所盛之酸量，宜有簡便的表現方法乃爲功。酸深表現方法有數種，最簡單者，可做照通常水塔用之水尺，在酸槽中設置鉛製浮標，依其昇降作用，可使懸掛在送酸機附近之標尺上的滑錘移動，以顯出槽酸液面之高度。此外又有所謂電氣報知器 (electric indicator) 者，其表現更爲確實而可靠，不論電氣之爲交流與直流，均得適用⁽¹⁰⁰⁾。

(100) Larison, American Sulphuric Acid Practice, p. 129-130.

第六章 鉛室系通風(Draught in Chamber System)

鉛室系通風，就其發生原因上着目，可分別爲自然的 (natural) 與機械的 (mechanical) 兩種，昔時鉛室通風，多賴自然的作用，近代大規模工廠，爲促進產酸效率起見，既多數改用機械的通風矣。茲分別述明如下：

第一節 自然的通風 (natural draught)

鉛室系內的通風，即無外力之促致，亦自有其發生之原因。第一因系中通過氣體的温度頗高，故其比重常較外界空氣爲小；第二因系內硫酸生成之作用，而發生一部分之真空，遂構成減壓的狀態；第三因解路撒塔排出之廢氣，比重亦較外氣爲輕；凡此俱屬鉛室系自然通風發生的主要原因，而予吾人以利用機會者。

焚硫爐發出之氣體，若依前編所記的成分，而計算其在標準狀態時 1 公升的平均重量，則爲：

$$\frac{11.23 \times 2.8711 + 9.77 \times 1.4298 + 79 \times 1.2562}{100} = 1.4547\text{g.}, \text{假定其温度爲}$$

100°C.，則上項氣體 1 公升之重量，當爲 $(\frac{1.4547}{1.3663} =)$ 1.0647g. 1 公升之

空氣，在標準狀態時，重 1.2932g.，在常溫 35°C. 時，則重 $(\frac{1.2932}{1.4282} =)$

1.1463g.。兩相比較，可知 100°C. 之焚硫爐氣體，實比常溫之空氣爲輕矣。

又就焚鑛爐氣體，計算其在標準狀態時重量，則爲：

$$\left(\frac{8.00 \times 2.8711 + 10.0 \times 1.4278 + 82.0 \times 1.2512}{100} = \right) 1.4029g. \text{。假定其}$$

溫度為 $500^{\circ}C$. 時, 其容積膨脹成 2.83 倍, 因而 1 公升之重量, 乃變為 $\left(\frac{1.4029}{2.83} = \right) 0.495g.$, 此數實不及常溫 $35^{\circ}C$. 時空氣重量之二分一。因此之故, 在高熱度之爐氣, 常發生向上昇騰的傾向, 而促使外界之冷空氣, 由爐格間進入, 以填補其缺位, 此即系內自然通風發生之一因。

氣體進至鉛室時, 假定其中含有 8% 之 SO_2 , 當其在室內與 4% 之氧氣化合。成為硫酸而沈降於室底時, 則原有 100 容積之氣體, 至是既減為 88 容, 因而發生減壓吸引的現象, 而促前方氣體之進入。同時因氣體中所含水汽之凝縮, 及室內溫度之降下, 氣體容積之減少, 當較前述為更甚, 此為自然通風之第二原因。

最後由解路撒塔排出之廢氣, 假定係由 95% N 及 5% O 構成時, 則其 1 公升之重量, 當為 1.263g., 較外界空氣之重 1.2932g. 者為輕, 故廢氣常呈向上昇騰的傾向, 因而促致鉛室系自然通風之發生。

以上三種現象, 係同時同刻不斷的繼續發生, 故鉛室系內之通風, 雖不假借外力, 亦可望其自然暢順。如慮上述自然的通風, 不甚充分時, 則可於解路撒塔後方, 加建烟通一座, 以輔助增強之。

烟通 (Chimney) 在設有汽罐 (boiler) 及濃酸爐之工廠, 則烟通一項, 原屬宣洩烟氣的必要設備。此際鉛室系通風, 即可利用原有烟通, 以適當的調整之, 而毋庸另起爐竈, 致多耗一筆建設費用矣。其法係將解路撒塔排出廢氣, 用容量適合之鉛管導入池中氣道, 然後經由烟通, 而放散於空中。然使數種性質不同之廢氣集合於一處, 則流通速度之調整, 誠非容易之事, 而且烟突通風, 常因氣候及風向而受影響, 斯亦為此種

自然通風必不可免之缺點。解路撒塔廢氣道，與地下主要烟道聯絡時，須依照普通接續方法，不可過於彎曲，致礙氣體流通之速率，要以兩方氣體，各順其原有方向，而相向流合為得策。

第二節 機械的通風(mechanical draught)

前記自然的通風方法，雖屬簡而易舉。但究竟力量有限，不合於大規模的生產，且容易感受外界風向及氣候的影響，鉛室系通風狀況，殊難調整適當。因此之故，近代新建工廠，概採用機械的通風法，以期獲得較佳的效果。最初使用之通風器，厥為 Korting 式蒸氣吹送機 (steam injector)，全體係用硬鉛製造，管端之噴氣咀，則由白金構成，利用蒸氣的壓力，以促使氣體之運行。通常由管端噴出者，為 7.9% 之蒸汽，及 92.1% 之空氣，此機之位置，有時設於古老華塔及鉛室之中間，有時或設於解路撒塔之後方。消耗蒸氣量頗多，通常對於焚燒 7tons (45% S) 鑛石，共須發出 1814kg. 之水蒸氣，方足以輔助系中通風作用云。

運氣機(ventilator or fan)

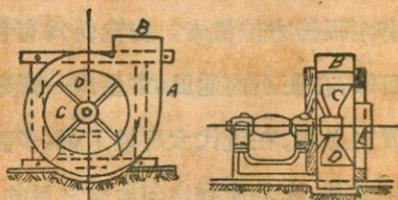
運氣機之使用，以 1878 年 Hager 氏在 Freiburg 地方之 Halsbrücke 工廠，安設之 Roots 式者為嚆矢，其後 1882 年，美國 Lasalle 地方之 Matthiesen Hegeler 工廠，乃開始使用推進式運氣機。運氣機在鉛室系內安設之位置，可分為下列三種。(1)在焚鑛爐與古老華塔之中間；(2)在古老華塔與第一鉛室的中間，(3)在最後鉛室與解路撒塔的中間，或二基解路撒塔之中間；(1)與(2)稱為前方位置，(3)稱為後方位置。關於運氣機位置，技術家之意見，各有不同，有喜用前方位置者，亦

有主張後方位置者，究竟孰爲有利，尙無一定之見解，然設置運氣機之目的，在使系內通風，常呈均一齊整之狀況，似無斤斤拘泥於其前後位置之必要。在近代大規模工廠，多設置一架以上之運氣機，一前一後，同時開動，俾易達到均勻通風之目的。

在設有兩具運氣機的工廠，則偶遇一機發生故障，即可將其拆卸修理，臨時仍得令氣體改經別道，以其餘一機，繼續運轉，雖工廠產量，在此際不免略形減少，但究比完全停頓，並使礮爐冷卻者爲有利矣。又凡在作業中修理鉛室，理宜先使系內稍呈減壓狀態，俾免酸氣外溢，致阻礙修理工事之進行，此種狀態，亦惟前後兩方均設有運氣機者，乃得以容易達到也。

運氣機種類甚夥，其運轉或與電機直接連結，或由皮帶轉動。其設在古老華塔前方，及貼近礮旁者，其構造材料，以能耐 500°C . 以上之高熱者爲合。通常多以鑄鐵製造，車軸宜用冷水環流，俾免因過熱而損壞，速度以每分 500—1000 回轉者爲佳。設在古老華塔之後者，則爲防酸液侵蝕作用起見，宜以含有銻質之硬鉛 (regulas) 製造。歐陸以 Schiele (Bockenheim, Frankfurt, a/M) 及 Kestner 公司出品爲最著。後者共有三種款式，C 型係鑄鐵製，能耐高温，可安在礮旁的位置；S 型者，則可安於古老華塔及第一鉛室的中間；M 型係硬鉛製，可設於解路撒塔之前。通常運氣機，因其迴轉速度小，故消耗之動力並不大，一分間之回轉數，在 300—900 間者，約需 0.5—1.0 馬力，每小時內能抽送 1000—8000 cub. m. 之氣體云。位在古老華塔後者，因凝縮酸量多，故毀壞亦較易；其設在後方位置者，則因溫度低及酸液少之故，比較上可以持久云。第

104 圖爲 Jung u. Lindig Co. 出售之硬鉛製運氣機(稱爲 Pneumophor), 圖中 A 爲外殼, B 爲酸氣出口, C, D 爲機內部之車葉。

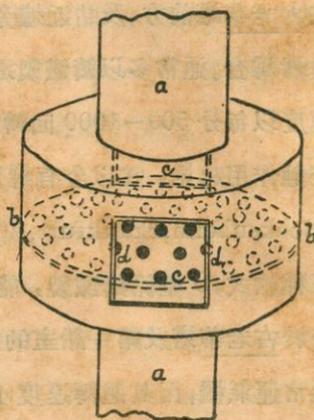


第 104 圖

第三節 通風調整器(regulator of draught)

在採用自然通風的鉛室系,其通風之調整,宜於解路撒塔排出氣道或氣體通過之其他部分,附設特種裝置以施行之,即在設有運氣機之工廠,亦往往爲通風平整起見,再於系之最後部分,加設調整器具,俾專司通風之調整焉。

最簡便的方法,係將氣體通過之鉛管,在所要部位,略爲擴大,或改作四角或多角形,於其內面,鋸造滑溝,以便嵌置鉛板,使依直角的方向,阻擋氣體之通路,斯即普通常用之閉板(damper)是已。有時又於排氣導管的垂直部分a,插入大鉛喉(有時改作多角柱形)b一節,如第 105 圖所示的情狀。b 之中腰,設一有孔鉛板c,其全部孔口面積的合計,



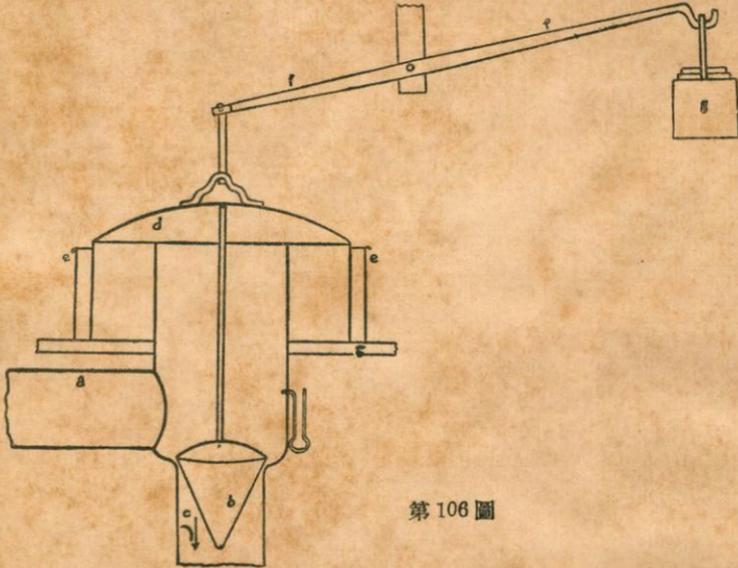
第 105 圖

宜較 a 部橫斷面積略大,故當 c 板上小孔全部開放時,在管中通過氣體,並不感受何等之障礙。如欲增加氣體通過的阻力,則可以鉛鐘蓋塞若干

個孔口便得。d 爲玻璃窗口，一以便鉛鐘之出入，二以資氣體之觀察，唯在作業中，玻璃窗四周，與鉛筐接合之處，宜以適當塗料密封，以防氣體之漏洩。

自動調整器(automatic regulator)

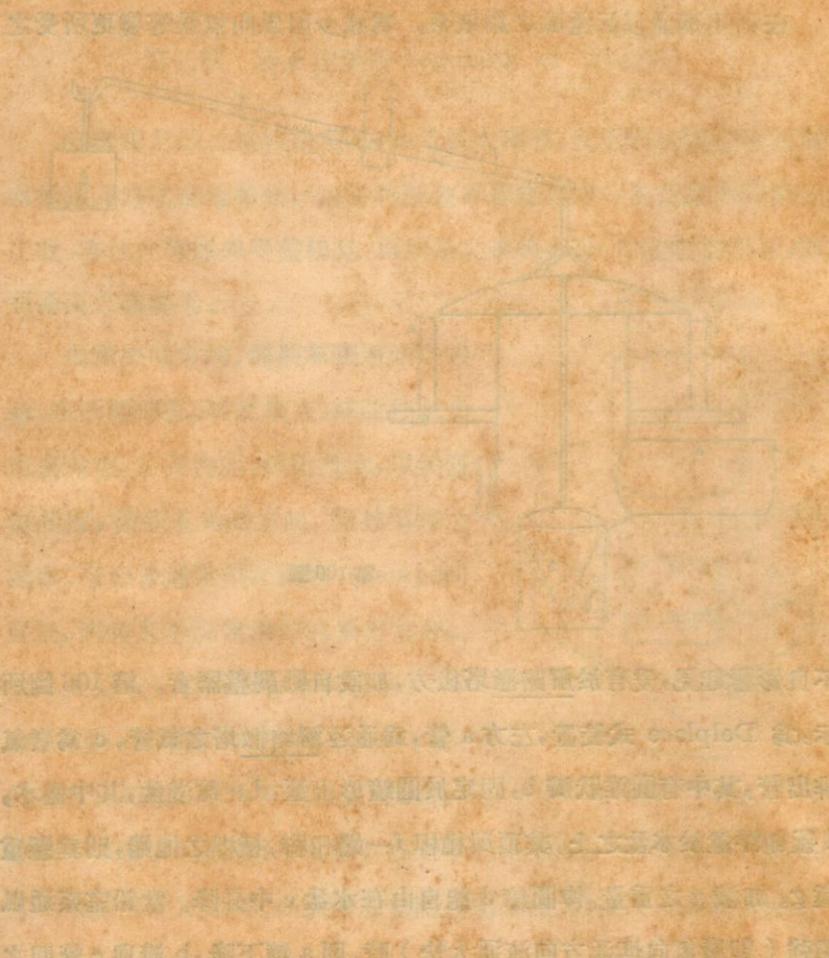
在利用烟通以行通風之鉛室系，爲減少因風向氣候等變更所受之



第 106 圖

不良影響起見，爰有於解路撒塔後方，加設自動調整器者。第 106 圖所示，爲 Delplace 式裝置，左方 a 管，爲通連解路撒塔之氣管，c 爲廢氣排出管，其中有圓錐狀瓣 b，固定於圓錐形上蓋 d，e 爲淺盆，其中盛水，d 蓋即浮置於水盆之上，其頂與槓桿 f 一端相聯，槓桿之他端，則垂懸重錘 g。加減 g 之重量，俾圓錐 d 能自由在水盆 e 中昇降。當鉛室系通風過強（即廢氣向烟通方向流通太快）時，則 a 鐘下降，b 瓣與 c 管間之

空隙減小，此作用可令系內通風力降低。反是若系中通風失之太弱時，則氣體滯留於c管上方，而令a鐘上昇，以增大b與c間之空隙，通風當即隨之而加強。可見此種裝置，實有令系內通風，常保持於一定程度之功效，對於鉛室作業調整上，裨益殊非淺鮮也。



661.2
4002

535603

硫酸製造法

姓名	日期	姓名	日期
何仲義	45. 4. 21		
	10. 4		

國立臺灣大學圖書館

分類號

661.2
4002

登錄號

535603



661.2
x002