

大學叢書

鹽酸製造法

余孟傑著

商務印書館出版

目 次

緒論

第一章	格勞伯作業	4
第一節	原料	4
第二節	用鑄鐵鍋製造	5
第三節	用鍋與爐製造	9
第四節	人工爐之操作法	26
第五節	用硝餅之作業法	31
第二章	哈古里夫斯—羅賓遜作業	35
第一節	通論	35
第二節	原料	36
第三節	作業方法	37
第三章	合成鹽酸、副產鹽酸與用氯化鎂製造鹽酸	43
第一節	合成鹽酸	43
第二節	副產鹽酸	48
第三節	用氯化鎂製造鹽酸	49

第四章 鹽酸之凝縮	51
第一節 鹽酸凝縮之理論	51
第二節 冷却與導管	55
第三節 吸收瓶	57
第四節 凝縮塔	62
第五節 凝縮系統	68
第五章 鹽酸之提純、工程材料及用途	75
第一節 鹽酸之提純	75
第二節 鹽酸裝置之構製材料	78
第三節 鹽酸之用途	80

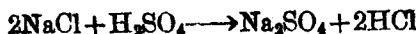
鹽酸製造法

緒論

鹽酸工業之歷史，與路布蘭製鹼業有密切關係。十九世紀為化學工業之萌芽時期，其中最重要者即路布蘭製鹼業，此製鹼法之第一步反應，為令食鹽與硫酸作用，以製硫酸鈉，同時有氯化氫氣體發生。在鹼業始創時期，因其製造規模甚小，此項氯化氫氣體逕令逸入空中。嗣後，英國製鹼業甚為發達，工廠規模亦大，此項氯化氫氣體逸入大氣中，為害人畜植物甚大，頗遭附近居民之反對。1863年英國政府頒布鹼工業法令(alkali act)迫令各廠設法回收氯化氫氣體。此時期之凝縮裝置，以哥塞治(Gossage)設計之焦炭塔最著成效。但該時收集得之鹽酸，尚未有何用途。嗣後，因染織業需要大量漂白粉，始利用鹽酸為製造氯氣與漂白粉之原料。今日，路布蘭工業已形湮滅，但因玻璃業上需要大量硫酸鈉，染料業所需之硫化鈉亦須由硫酸鈉製造，故此步工業，仍巍然存在。就現今趨勢而論，由食鹽與硫酸製鹽酸之工業發展程度，乃以供應硫酸鈉之需要量為度。超出此額之鹽酸需要量，除有副產鹽酸之供應外，可由電解法所得之氯、氫二氣合成。

在工業上應用之氯化氫氣體發生法有五：

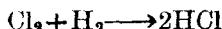
(1) 格勞伯法(Glauber process) 此法發明最早，為路布蘭製鹼工業之第一步作業。



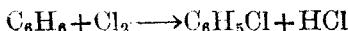
(2) 哈古里夫斯—羅賓遜法(Hargreaves-Robinson process) 此法係利用二氧化硫通過潮濕鹽塊作用而成。



(3) 合成法 此法係將電解食鹽水所得之氯、氯二氣，在觸媒下化合，或在無觸媒下燃燒而成。



(4) 副產法 有機工業之氯化作業，亦能放出氯化氫。例如氯苯之反應如下：



(5) 氯化鎂分解法 以水蒸氣導入焙熱之氯化鎂而成。



發生之氯化氫氣體，用水吸收凝縮，造成鹽酸。凝縮裝置有吸收瓶、焦炭塔、S形吸收管、齊倫塔(Zerien tower)等。至於採用何種裝置，須視氯化氫氣之濃度、製品品質之要求、各地之情況而定。

本書對以上各項均普遍加以討論，更結合國內作業情況，應用較多者加以詳細之敘述。例如，格勞伯法作業在國內使用較多，且為最基本的方法。此作業之裝置可使用鑄鐵瓶、鍋與焙爐、機械爐、迴轉爐等。我國機械工業不發達，以使用鍋與焙爐為多，故亦以此方面之討論較詳。此外，關於鹽酸之提純，鹽酸裝置之構製材料，及鹽酸之用途等亦於篇末加以敘述。

國內鹽酸製造之廠家，約有二十餘單位，產量均不算甚大。其中以用格勞伯法者為最多，其次為合成法，再次為副產法。此外哈古里夫斯—羅賓遜法從前曾有一廠使用，現已停止此項作業；氯化鎂分解法僅在抗戰期間鹽酸供應困難之地區，偶有用此法實行小量製造者。故大體言之，各種之製造方式國內大都已經使用過，不過較重要的方法與國內較

易自己製造之裝置，使用較多而已。此外，國內廠家因設備之因陋就簡與工廠管理之未臻嚴格，故其氯化氫氣體之凝縮率與成品規格之要求，均較工業先進國家為低。故在鹽酸製造上，無論是質的方面、量的方面或經濟核算方面，均當為今後努力增進的方向。

第一章 格勞伯作業

第一節 原料

1. 食鹽 食鹽以選用含不純物少、易溶解而對硫酸作用迅速者為佳。鹽粒大小以豌豆粒大小為合格。過細之粉末能呆滯鍋底，不易流動；加硫酸時，混和不易均勻，使硫酸難以透入，未能迅速作用。

岩鹽之不純者如斯塔福特岩鹽 (Stassfurt salt) 含有石膏，查賽爾岩鹽 (Cheshire salt) 含氧化鐵過多，均不適用。但純淨之岩鹽，所含水分極微，可以不計，含 NaCl 可至 98—99%，品質均勻，則甚適用。不過在使用岩鹽時，須預先施行粉碎，而有耗費人工之缺點。粉碎作業僅將岩鹽粗碎，並用 $\frac{1}{2}$ 吋篩孔之篩，將粉末篩去。

海鹽在晒製初成時含不純物過多，不甚適用。但若令晒得海鹽堆積於鹽坨內，經冬，則鹽粒上附着之母液漸行排去，又被雨水之淋洗，不純物被溶解而洗除。海鹽經過此漫長時間之放置，不純物大部已行除去，而海鹽本身又有易溶解之優點，用之頗為適宜。

再製鹽分“鍋鹽 pan-salt”與“黃油鹽 butter-salt”兩種。^① 鍋鹽為在沸點以下之溫度，蒸發而成之再製鹽。鹽粒較大，結晶甚鬆散，^② 易於吸收酸，溶解甚速，頗為適用。但此種鹽含有大量水分且常含不純物，是其缺點。黃油鹽為在沸點溫度下蒸發而成之再製鹽。鹽粒過於細小，

① “鍋鹽 (pan salt)”係用長方形的平底淺鍋 (shallow pan) 製成，故名之為鍋鹽。

“黃油鹽 (butter salt)”因其鹽粒甚為細小，適於製造黃油之用，故名之為黃油鹽。

② 鍋鹽之孔性較大，就每立方呎體積之重量言之，鍋鹽為 43 磅，粗碎岩鹽 76—84 磅，粉碎岩鹽 70 磅，由此可見鍋鹽結晶遠較岩鹽為鬆散。

不合使用。但在哈古里夫斯法作業上，則可使用。

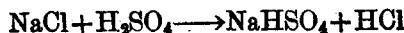
2. 硫酸 硫酸可用室酸或塔酸。硫酸中所含之不純物，對於鹽餅之用途，普通無甚妨礙。僅在製造供玻璃業用之鹽餅，則鉛室法硫酸中所含之鐵分帶入鹽餅中為不相宜。又硫酸中所含之砷，在格勞伯法作業中揮發，混入氯化氫氣體中，則製得之鹽酸不適於直接供食品業之應用。

硫酸之濃度甚關重要，最好是 60—61° Bé。過濃之硫酸，作用太激烈，泡沫湧起，^① 且使物料固結過速而來不及充分地攪拌以混和均勻。再由另一方面言之，硫酸濃度無論如何，又不得低於 56° Bé。用此種濃度較低之硫酸，雖然使作業緩慢，製出鹽酸濃度較小，但對於操作上尚無多大妨礙。但若濃度低至 56° Bé 以下，則務必注意到須預經濃縮再行使用。此項濃縮作業可利用鹽餅爐之廢火氣行之。過稀之硫酸在鹽餅爐中蒸發出大量之水蒸汽，隨同氯化氫氣體導入吸收瓶中時，水蒸汽即行凝縮放出大量熱，使氯化氫氣體之凝縮作業發生困難，並且稀酸對熔鍋侵蝕頗甚，對鍋之使用壽命上，損害甚大。

3. 硝餅 此物供代替一部分之硫酸用。用前須預先測定其游離酸含量，以決定其相當於若干硫酸之效力。用時須打成碎塊充入鍋內。普通使用硝餅之工廠，為將硫酸用量之 $\frac{1}{10}$ 用硝餅代替。如全部用硝餅代替，則須依照馬雅(Meyer)的作業方法(或用機械爐)行之。

第二節 用鑄鐵壺製造

1. 格勞伯法之反應 食鹽與硫酸作用之化學反應，分下列兩步進行。

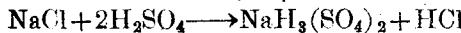


^① 遇此情形，加少量牛脂，可以遏止泡沫之湧起。

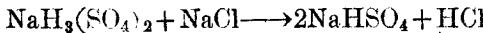


第一步在較低溫度下發生，第二步在紅熱時發生，兩者無絕對區分的界限。以用鍋與爐的作業為例，理論上第一步反應在鍋中進行，第二步反應在爐中進行，但實際作業上鍋氣（溫度約250°）放出之HCl不只占總量之50%，而為65—75%，爐氣（溫度約400°C）放出之HCl量僅占25—35%。

據弗勒內(Volney)①之研究，在18°C下食鹽與濃硫酸作用之反應為：



在冷時，反應只進行到此程度為止。加熱始能發生下列反應：



此時溫度為120°C。

2. 裝置方法 用鑄鐵瓶(cast-iron retort or cylinder)製造，設備甚為簡單，可用於以鹽酸為主產品之工廠，於今歐美之小規模工廠，猶有用者。在我國有些地區鹽酸需用量不大，而交通不便，不易由他處運來者，則頗可採取此種簡單的裝置以行製造。

此式裝置之構造如圖1—3，A為圓筒，B為生火處，C為隔牆，D為火拱，e,f,g為煙道。圓筒後端蓋以鑄鐵板或磚壁，磚隙宜極狹，係由7份彈性黏土與1份煅土混和砌築而成；如此仍未能久耐熔融物料之作用，以用一塊圓石板或陶板較佳。此端有一缸瓷管a連於缸瓷接頭j，導至接受器I。接頭可敷黏土或石膏塞緊。第一排接受器各經管K連於相當之第二排接受器，而第二排接受器由管L上次第互相連接，第二排末端由銜接管(junction pipe)L'，連於第三排；依同法，由銜接管

① Volney, J. Amer. Chem. Soc., 23, 820.

L'' , M , N , O , P 等依次連於第四排、第五、六排等，最後導至煙肉 H 。但煙肉往往發生過甚之運風，以致有大量氯化氫氣體未得凝縮而逸出空氣中，不如用焦炭塔凝縮之完全。接受器之數目及其凝縮限度以得容末端氣體之自由放出為度。

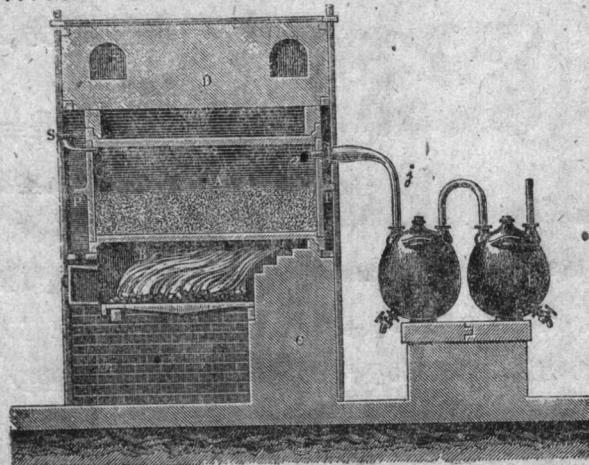


圖 1 鑄鐵瓶裝置之縱斷面

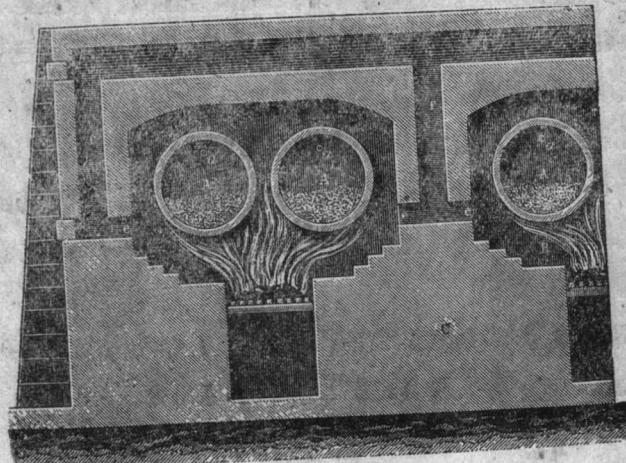


圖 2 鑄鐵瓶裝置之正斷面

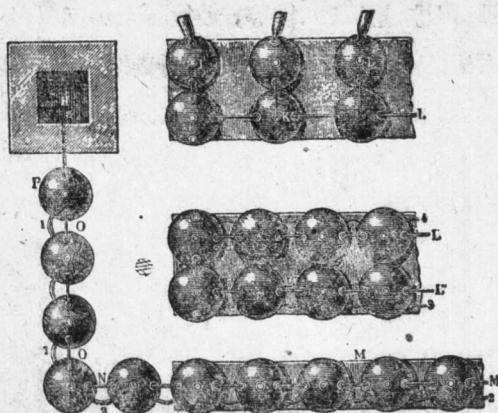


圖3 鑄鐵瓶裝置之凝縮系統

與硫酸鈉。用直徑 2呎 2吋、長 5呎 6吋之圓筒，每次可充 160 公斤食鹽。加蓋後，由漏斗導入 120 公斤 60°Bé 硫酸（較當量值稍少）。再取出漏斗，用塞閉緊。加酸後，內部立起反應，徐徐加火，以助反應之進行。鐵筒甚易使反應物完全變至中性硫酸鈉，故加酸量不必超過當量值，甚至較此為少，因為硫酸較食鹽為價昂，如此較合經濟。酸濃度愈稀，則鐵筒受侵蝕愈甚，因此，不得在 60°Bé 以下。此濃度硫酸在冷時已可起作用，故僅在稍過些時始需加熱。

放出之氯化氫氣體凝於吳勒夫瓶 (Woulf bottle) 內，各瓶間有溢流管 (overflow pipe) 令氣體與水流方向逆行，由第二排導出濃鹽酸。如此，每 160 公斤食鹽能產出 200—208 公斤含 40% HCl 之鹽酸 ($21-22^{\circ}\text{Bé}$)。

待導氣管冷卻，是為作用完畢之徵。可停火，用彎鉤通入孔 R 內，以拉開筒蓋。如令長鉤繫於筒前方之滑車上，應用尤便。然後耙出鹽餅，成一整塊或兩塊，重 180—184 公斤。此鹽餅不純，含硫酸鈉與未作用之食鹽，稱為“筒餅 (cylinder-cake)”，僅可供製造瓶玻璃用，故大多數為歸

圓筒前端在每次充料後，用具小柄之鑄鐵蓋 P 蓋好，以黏土敷緊。蓋上有 $2\frac{1}{2}$ 吋孔 R，連以漏斗管 S，供充酸用。充畢，以塞 S' 塞緊。

3. 操作手續 第一

排接受器為空器，其他排皆充水至半滿。第一排為用以留住隨氣帶出之硫酸

鹹廠精製成良質鹽餅。

第三節 用鍋與爐製造

1. 通論 大規模製造，須用鍋與爐 (pot and furnace) 聯合行之。此式設備包括兩部分：(1) 分解鍋 (decomposing-pan or pot) 係鑄鐵製或鉛製。(2) 烘爐 (roaster or furnace) 係用磚砌成。爐之設計須注意下列各條件：

(1) 鹽酸之濃度 製最強濃度供銷售者最好用悶爐 (閉爐)，製中強濃度供工廠應用者，可用開爐或悶爐，至於只凝成極稀溶液而廢棄者，僅用許多分解鍋，以上方火加熱可矣。凡欲使製品濃度大，必須使混入之空氣與火氣少。

(2) 生產力 生產力大，則可節省時間與工資。開爐較悶爐生產力大，而用上方火加熱分解鍋者尤大。利用烘爐餘熱加熱分解鍋者，因兩者完成時間之不等，有一方須等待他方，不及用兩火分別加熱者生產力為大。又鐵鍋較鉛鍋生產力大，因為前者可加強火力與強力耙動。爐之大小關係生產力亦大，用機械爐可能達到最大生產力。

(3) 燃料之消耗 燃料貴而人工廉者，則爐之設計不着重於生產力方面而着重於節省燃料。如是，分解鍋可用烘爐餘熱加熱，甚至鍋與烘爐均用黑灰爐餘熱加熱。

(4) 鹽餅之純度 製不含鐵之鹽餅，供玻璃廠用者，可用鉛鍋。至於鹽餅純度無關重要，如供鹹業用者，則幾皆用鑄鐵鍋。

2. 鑄鐵鍋 用鑄鐵製分解鍋，遠較鉛鍋為普遍。凡製造供鹹業用之鹽餅皆用之。其形如淺盤狀，直徑 9—11 吋，深 1 吋 9 寸—2 吋 6 寸，鍋心最厚為 5—7 寸，鍋邊最薄為 2—3 寸，全重約 5—6½ 噸。鍋邊可為坦平式 (even)，或水平緣式 (plain horizontal flange)，或水平緣外具直

沿之式(upstanding margin on a horizontal flange), (圖 4)。此三式

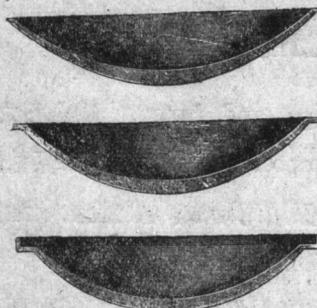


圖 4 鍋邊之形式

對物料之湧出與酸氣放出上, 情形各異; 於今, 皆有用者, 但以第三式最好。圖 5 之設計, 恰合充料 1 噸用。蓋拱之建築常令與鍋邊不相倚, 則當鍋裂換新鍋時可不必拆除頂拱, 僅需拆前壁。又鍋底磚壁較易損壞, 頂拱則不易毀損, 如果頂拱不令倚於鍋緣上, 可耐用至更換數個鍋之久。通常令鍋底約與地面齊平, 火口築於

地下, 以使工作門之位置便於操作, 約離地面 2呎—2呎 6吋。在分解室內, 鍋與爐 (pan-furnace) 前方須留相當空地, 以便換鍋時, 舊鍋用絞盤 (winch) 曳出, 換入新鍋。此時工作已停, 卽由全部司爐工人任此事。

鍋邊鑄有兩耳, 絞盤之鏈即繫於耳上, 將新鍋放在堅牢之小木車或小鐵車 (bogie) 上, 車輪下墊以平滑鐵桿, 以推至鍋拱下。舊鍋亦照同法曳出, 或者將鍋直接放在預敷潤滑油之平滑鐵桿上推之。此項換鍋工作, 由拆前壁起至放入新鍋止, 用強壯工人勵行, 只需 12—15 小時。有些工廠令許多分解鍋排於一列上, 築一平行鐵軌, 以

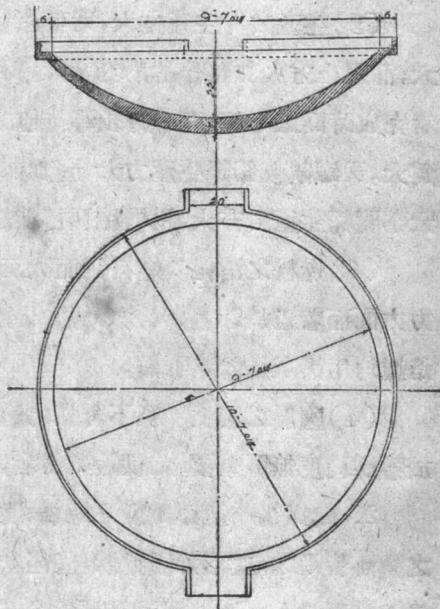


圖 5 鑄鐵鍋 (充料 1 噸用)

便曳運鹽餅及用天頂吊車(travelling crane)換鍋。

至於用鍋邊緣係水平線，外具直沿之式者，則頂拱倚於鍋上，當無上述之便利（圖7—9即係此式）。如此，換鍋時須拆除頂拱再築，全部需時較上述多加12—16小時。導出鍋氣用之缸瓷管，如係由頂拱中央通入者，宜支於屋頂之樑上，以便拆去頂拱時，此管不受影響。其由側面通入者，無需考慮此點。

此式建築，缺點已如上述，每次換鍋，需拆去頂拱，耗費時間與人工甚多。但有許多工廠反樂用之，乃因唯有此法能防止酸氣之逸入煙函內。用鍋邊為坦平式或水平線式者，稍支於拱內，或僅接觸拱邊，或以矮牆連於拱邊，遇鍋料沸騰湧出時（此情形雖加防止，亦不免偶爾發生）。酸即侵損拱邊，造成鍋上與鍋下（即指生火處）之通隙；又因溫度之變化而鍋屢受膨脹與收縮，亦造成與拱邊之離隙。而且在操作中，煙函之運風力必須較凝縮系統為大，否則，不免有多量氯化氫氣體經隙縫逸入火道內，僅甚小隙縫，即足造成頗大損害，且難察覺。採用頂拱倚於鍋邊之式，則無此弊，沸酸既難溢出，逸氣又頗易察覺。惟採用“加壓爐(plus-pressure furance)”者，無需考慮此點，可採取較簡式之鍋。

為防湧溢之流弊起見，往往在鍋上加裝10吋高之鑄鐵環，如此，可使鍋與拱壁隔開，且湧起之酸，永難高達環頂。

分解鍋每經使用三個月，須轉動90°一次，以改換其受毀損最甚之部位，則其壽命當較普通為長，可耐用至18個月之久。但鍋之轉動，僅限於用頂拱不倚於鍋邊上者為可能。

鍋之質料(material)，關係其耐久性至大，其質料必須耐受(1)溫度之反復遽變(由冷的食鹽與預熱至 100°C 的硫酸變至反應所需之低紅熱狀態)；(2)不免生成鍋甲，造成局部過熱；(3)鍋底火與鍋內熱硫酸及熔融硫酸氫鈉之侵蝕。因上列諸原因，即最良之鍋，其壽命亦有

一定限度。普通以能耐用至九個月，共產出 2,500 噸鹽餅之鍋，即認為滿意。雖然有時甚至可產出至 4,000 噸，究屬特殊情形；大多數以不及此標準為多，甚至有僅經數日之作業，即告破裂者，亦屢見不鮮。為求其質料之耐用起見，必須由數種不同鐵料混和鑄成之。其配方各鑄造廠皆嚴守秘密，外人不得而知，且鑄造手續，必須極小心。茲舉一例，純木炭生鐵 (charcoal pig) 對溫度變遷之耐受力較焦炭生鐵 (coke pig) 為優，但過軟且過易受酸侵蝕乃其缺點。

龍格 (Lunge) 曾研究多種金屬混和物之耐酸力，依其結論，耐酸之鐵必須多含化合碳，少含石墨，多含鎂而少含矽。用前，須將鐵料投入熔融硫酸氫鉀試之。用 5.6 克鐵料浸於 27.2 克 KHSO_4 ，以失重不超過 25% 為合格。鑄造為在土坑內 (in loam) 行之，於鑄鐵模內敷以厚泥土，鍋底朝上，模上有許多通孔，供氣體之逸出；由直徑 9 吋，高 2 吋之充料頭 (feeding-head) 注入鑄料。鑄品務須密實，如不慎有氣孔 (blow-hole) 之生成，則全功盡棄，須行另鑄。英國專門鑄造分解鍋之公司有 Messrs. R. Daglish & Co. (St. Helens), The Widness Foundry Company (Widnes) 等數廠。歐陸工廠大多由近處鑄造廠，定製鐵鍋，運輸較便。但其質料遠劣，故歐陸廠不得不以熔爐餘熱加熱分解鍋；在此情形下，平均鮮有耐用至產出 1,500 噸以上鹽餅者。若令鍋內物料於較稀狀態移至爐內，則耐用時間可較長。

安置鐵鍋及其操作之加以謹慎，亦關係耐用性甚大，固不待言，故必用富有經驗與技巧之工人行之。如果工人發現厚鍋甲之生成，不加顧理，或突然推除，或放任鍋皮在熔後變紅熱，而立即充入冷鹽與冷酸等，則即使最良之分解鍋，亦易破裂；熔融硫酸氫鈉登時由裂隙流入生火處，立可察覺。優秀工廠遇此情形，立即停止工作換入新鍋。固然裂鍋仍可繼用數日，但鹽餅與氯化氫氣體損失甚鉅。除換鍋外，許多人嘗試將

裂鍋補鋸、接合等，均證明其無效。

換鍋時對鍋下之生火處、火拱、側壁等，宜竭避拆動，除非該處亦需要修理。生火處(fireplace)之建築，須避免使鍋底過熱，因為鍋底最易破裂。此種受熱不均現象，可由裂鍋清除物料後知之；鍋內有些部分熾紅度較大。普通補救之法為令一二個“鼾孔(snore-holes)”之孔口擴大或縮小一二吋，必須用富有經驗之築爐者，參預此事。為避免直火之損害起見，可令爐條(firegrate)位置距鍋底甚遠，或以多孔火拱(pigeon-holedarch)隔阻，如圖7—8所示。

採用悶爐式者，在歐陸普通恆以悶爐餘熱加熱分解鍋，可節省燃料且能避免因過熱使鍋激裂，而得採用劣質鑄鐵鍋。英倫為求生產力大之關係，多用兩火分別加熱。至於採用開爐式者，大都皆用兩火分別加熱。平常用悶爐餘熱加熱分解鍋者，亦須在悶爐側設另一煙道，以便換鍋時，火氣改由此道導出。

有些廠，所用酸直接由格老華塔(Glover tower)或混酸槽(塔酸與室酸混和)導來，溫度尚熱，充入鍋內固無問題。除此以外，普通多另設一槽，以預熱硫酸。此槽係由襯鉛之鑄鐵或耐酸陶製成；利用鍋火餘熱或蒸汽管加熱。同時，利用此槽測量每次用酸之量。因此，附設有玻璃浮標或固定之鉛桿標。由此槽導出酸之法係應用一種虹吸裝置如圖6所示。酸經預熱至 $80^{\circ}\text{--}100^{\circ}\text{C}$ 後，再導入分解鍋，乃可避免激裂。

酸之導入分解鍋，亦須注意。如液柱壓力充足，多令由頂上中央附

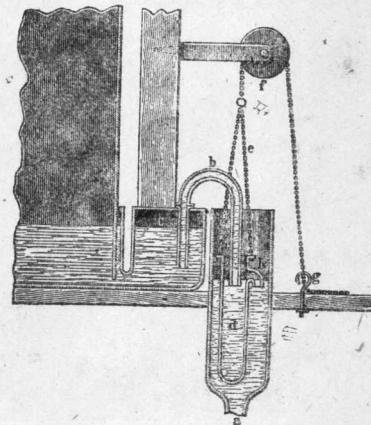


圖6 導出酸裝置

近導入。導入管爲用短鑄鐵管套於輸酸之鉛管端外；導入口具有噴嘴，使酸成細滴噴於食鹽上，不致立即接觸鍋壁。此鑄鐵管可耐用甚久，因其本身甚熱，不致有酸氣凝縮其上。但如量酸槽位置甚低，酸必須由側面導入者，亦切勿令沿鍋邊流入，否則極易激裂。此情形亦在鉛管外套一段鑄鐵管，令伸入鍋內稍遠噴下。此鑄鐵管不能耐久，但省鍋。缸瓷管即使能耐溫度之遽變，亦不可用，因其甚易被耙、鏟等工具所破毀。

3. 開爐(open furnace) 開爐爲鍋與反射爐連合，構造見圖 7—10，其作用頗易明瞭。爐前之兩個工作門(working holes)各設鐵桿，以供靠放鐵耙等。爐門係由火土板嵌於鐵框架而構成，此門由鐵練懸於滑車上，鐵練他端繫重錘以平衡之(見圖 10 之 g)。鍋與爐之間設有雙層閘門(balanced double damper)，使嵌於凹溝內上下滑動，縫隙用食鹽堵塞。雙層閘門較單層閘門爲佳，因後者邊緣極易爲酸氣所蝕壞，而鍋氣一部分逸入爐內；用雙層閘門，於兩閘門之間填以食鹽，當無此弊。鍋邊在充料門(charging-door)與移料孔(shoving-hole)兩處留有缺口，以便工作。圖中所示鼾孔(snore-holes)等之大小，純係由經驗而得。該圖係用頂拱

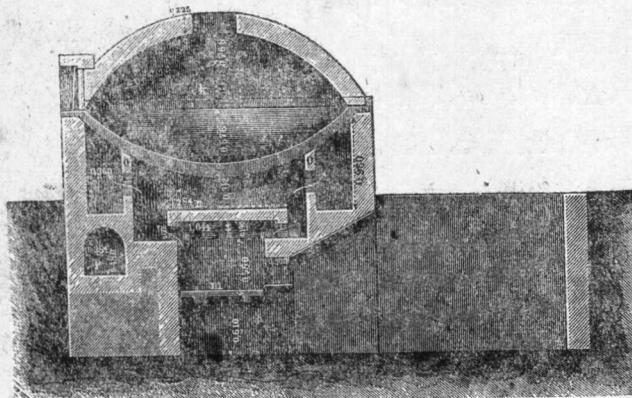


圖 7 開爐之正斷面