



11

# 人造液體燃料工業

附木材乾餾工業, 酸性白土及活性炭



商務印書館

# 目次

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

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

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

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

# 酸性白土及活性炭

## 緒 言

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

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

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

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

(4) 骨炭及活性炭。

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

---

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

# 第一篇 酸性白土

## 第一章 名稱及特性

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

原來礦物或岩石之粉末能使藍色石蕊變爲紅色，在從來之學者皆未想像及之也（其不含遊離酸者）。即在鄧那 (Dana) 之礦物學書及其他文獻中，亦毫無關於此類之記載。在岩石學方面固有酸性岩、鹼性岩等之分類命名，但此乃以二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ ) 含量之多少爲原因，並非謂酸性岩石之粉末能變藍色石蕊爲紅色也。原著者最初由實驗證明蒲原黏土可以變藍色石蕊爲紅色之時，躊躇不敢發表，最後始確信及尊重其實驗結果而發表之，由是作更深一步之探求。在當時一般學者皆以原著者之研究報告爲不值一顧，且謂蒲原黏土之所以呈此種酸性現象，乃由於其中附着有硫酸或鹽酸等遊離酸，因洗滌不完全，故呈酸性反應也。其後原著者又以吸附作用解釋此種現象，並用赫謨霍爾茲氏 (Helmholtz) 之二重層理論說明之。由是始漸次獲得世人之注意。在今日雖有種種關於此黏土呈酸性反應之理論，但原著者所命名之酸性白土固與遊離酸全無關係，則可斷言。酸性白土乃因此項白土與中性鹽溶



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

酸性白土究為何物，最初略記其性質似較便於讀者之研究。

(1) 生土之切口一般似木蠟之光滑，又用小刀削生土，如削極乾燥堅實之蠟肉。

(2) 多量存在之時，呈淡黃色。純白色者甚少。亦有呈桃紅色者。

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

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

(5) 洗滌油垢之力極強，故適於洗手及毛髮。

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

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

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

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

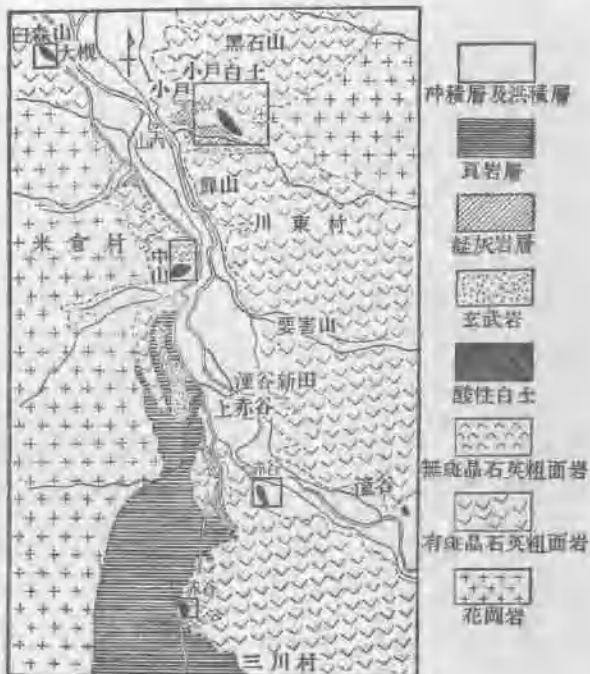
(10) 對於油及動植物油脂之色，其脫色力甚強。此可與第(6)項同時實驗。

以上僅略舉其極顯而易見之性質而已。

## 第二章 地質及成因

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

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

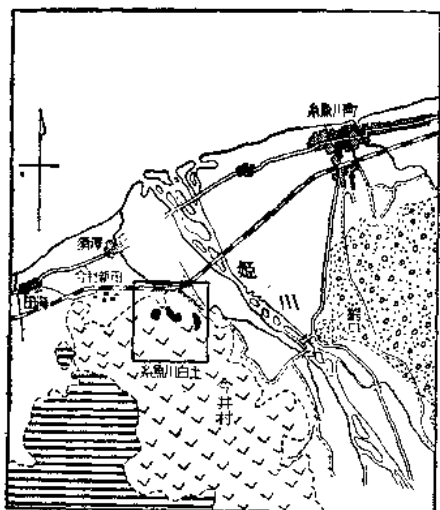


第 1 圖 日本新潟縣北蒲原郡酸性白土產地地質圖

層之接觸點附近。最可注意者即在產地附近產有無斑晶之石英粗面岩

及玄武岩也。

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



第2圖 新潟縣西頸城郡內酸性白土產地質圖

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

產地內或其附近，尚產出有帶狀流紋岩、微粒硫化鐵、玉髓、蛋白石等，

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



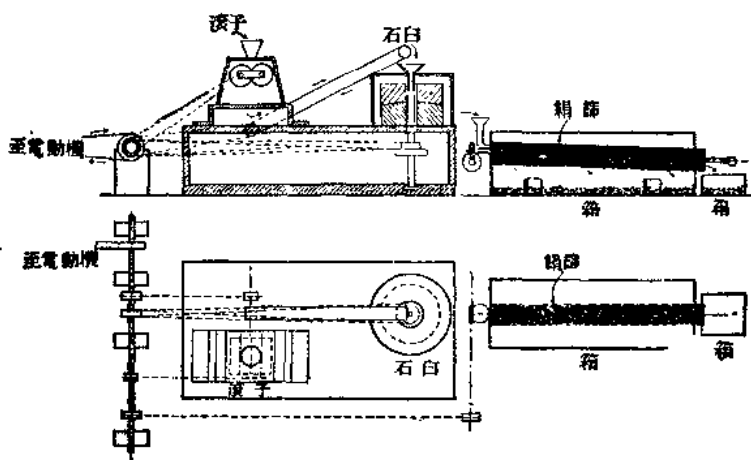
### 第三章 酸性白土之製造法

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

1. 採掘原土 通例用鍬或鋤除去其表土，單採集白土之部分。

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

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



第3圖 酸性白土製粉裝置

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

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

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

## 第四章 酸性白土之成分及本質

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

酸性白土之平均成分

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	灼熱減量%	合計%
70.94	19.84	3.44	1.04	2.12	2.07	0.84	6.09	100.88

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

二氧化矽 ( $\text{SiO}_2$ )	60~75%
礬土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	12~18%
氧化鐵及其他合計	5~10%
灼熱減量	5~10%

但普通之黏土或陶土所含之二氧化矽為 55%，礬土為 30% 內外。今假定普通之黏土或陶土含有多量之砂及其他夾雜物，則其定量分析結果當與酸性白土略相同。故僅藉黏土類之定量分析結果頗難辨別其為普通黏土，抑為酸性白土，必須參考其他特性始能決定也。

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

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

黏土類之化學成分

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

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

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



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

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

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

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

山本氏曾取數十種之黏土類檢驗其X射線之迴折線，今試揭其重要者以供參考。

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