

工學小叢書

電 石 工 業

姚 文 林 著
宋 廣 弼

商 務 印 書 館 發 行

TQ161

工業小叢書

電 石 工 業

姚文林 著
宋廣弼

商務印書館發行

新學
子
知
學
PDG

目 次

第一章	引言.....	1
第二章	電石生成之理論.....	3
第三章	原料.....	7
第四章	器械.....	14
第五章	能力	25
第六章	電極.....	28
第七章	製造電石之手續.....	33
第八章	製造電石之成本.....	37
第九章	成品規定之討論.....	40
第十章	用途	49
第十一章	原料及成品之分析.....	57

電石工業

第一章 引言

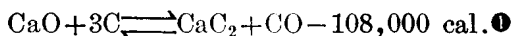
電石，化學名稱爲碳化鈣(Calcium Carbide)，公式爲 CaC_2 。將石灰與碳素混合，在電爐內加熱至 2000°C 以上，即可生成。其純粹者爲白色之結晶，粗者爲灰色之硬塊。其原料之選擇，及其製造之手續，將於以後數章中述之；茲將其歷史及前途，略述如下。

1892 年，加拿大人威魯遜 (Willson)，從事於電石之製造，用碳及石灰，於電爐內加熱，作成電石。1894 年，法人莫商 (Moissan)，用石灰及糖碳 (Sugar charcoal)，亦作成電石。嗣知電石和水反應，生出乙炔 (Acetylene, C_2H_2)；俗稱電石氣，遇火能燃，放光頗強，可用之以燃燈。故於 1899 年威魯遜呈請專利，而有大规模電石廠之創設，是爲電石工業之發軔。是年

(1899)德人佛蘭克(Frank)和康祿(Caro)，試驗製造氮石灰 (Calcium cyanamide or Nitro-lime, CaCN_2) 成功，電石工業，遂逐漸發達。因為由電石可製氮石灰，由氮石灰可作氨 (Ammonia)，由氨可以製取硝酸。硝酸為製造炸藥必須之物，故在歐戰時，電石工業，甚為發達。近來以乙炔作原料，可以製造醇 (Alcohols)，醛 (Aldehydes)，酮 (Acetone)，有機酸及碳化氫等。所以製造電石，愈形重要。中國之人力車，馬車，礦井採煤（限於無甲烷或其他可燃氣體者），多用電石以取光；火鋸，火鋸，多用電石以取熱。而其來源，均係國外。為挽回利權計，宜有此種工廠之創設；並觀其用途之廣，可知欲中國之有機化學工業進步，對此工業，誠不可不加以注意。

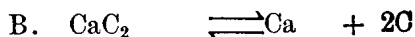
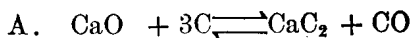
第二章 電石生成之理論

電石是由於石灰和碳在電爐內加熱而生成，前章已略述之。如用化學方程式表之，其反應似甚簡單。



此反應式，是否可以代表爐內所有一切反應；及此種反應，當在如何溫度，始稱適宜，均應加以討論。

由實驗方面觀察，此反應可爲可逆反應 (Reversible reaction)，最大產量爲 90%，而不能把上式內所有原料完全變爲碳化鈣 (CaC_2)。如用鈣和燈烟^② (Lamp black)，在氬 (Argon) 的大氣中，溫度在 2200°C ，壓力在 780 mm.，亦僅能得到 94% 的碳化鈣。據各人研究之結果^③ 大致謂當進行製造時，在電爐內，可以發生以下數種主要反應。



以上三種反應之速度不同，A式之速度較大於B，C，二式，所以雖於④ 1500°C . 以上，即有如A式之分解反應發生，而仍能有大部原料變為碳化鈣。按A式為吸熱反應，故溫度愈高，則其造成碳化鈣之趨勢愈大。溫度低，則不利於此反應之進行。依理論言之，在每一溫度，CO 有一相當之平衡壓力 (Equilibrium pressure)，必須超過CO 之平衡壓力，此反應始利於A式之左側，換言之，即碳化鈣始能分解為碳及氧化鈣。果如是，則進行製造時，將CO 隨時除掉，則其產量，應該增加。其實不然，在缺乏CO 之處，在 1800°C . ④ 以上碳化鈣亦能照B式起始分解 (C式乃隨之而發生)，生成石墨和氣體鈣 (Calcium vapor)，此反應亦因溫度之增高，而分解之趨勢加大。且CO 在 2037°C . 能分解為氣體碳與氧，於是則有⑤ 少量的碳化鈣與氧反應生成石灰與碳。如此則溫度高雖有利碳化鈣之造成，但為預防碳化鈣之分解計，亦不可使其溫度過高。據祿夫⑥ 及佛爾斯特 (Otto Ruff and E. Foerster) 之研究碳化鈣在 2500°C . 左右，分解甚烈。可知製造電石之溫度，不應高過 2500°C ..

但如溫度過低，不至石灰之鎔點，則此反應恐將不能發生。純一氧化鈣之鎔點為 $2570^{\circ}\text{C}.$ ，普通石灰，本不純潔，故石灰之鎔點，必低於 $2570^{\circ}\text{C}.$ ，當石灰與碳相混合時，其鎔點必當降低。近有於電爐內，加以速鎔劑^① (Flux)者，其鎔點尤遠不及一氧化鈣之鎔點矣。故製造電石之最低溫度，亦當在爐內石灰之鎔化時也。而其適合之溫度，究當如何，則又各是其說，有謂應在^② $2000^{\circ}\text{C}.$ 者，有謂應在 $2200^{\circ}\text{C}.$ 者，又有謂應在^③ $2400^{\circ}\text{C}.$ 者；大概最後之數，較為可靠，因係根據大規模製造電石所得之結果也。

① Chem. Ztg., 1926, P. 629.

② Otto Ruff and E. Foerster, Z. Anorg. Allgem. Chem. 131, 321-47 (1923).

③ E. Briner and A. Kuhne, J. Chim. Phys. 12, 432-50 (1914).

④ M. Dekay Thompson, Phys. Lab. Mass. Inst. Tech. Boston. Proc. Am. Acad. 45, 431-52. Met. Chem. Eng. 8, 279 (1910).

⑤ Paul Dutoit and Michel Rossier, J. Chim. Phys. 238-41

(1932).

- ① Luccen P. Basset, Ger. Patent 485,430, June 23, 1920
- ② Allmond and Ellingham: The Principles of Applied Electrochemistry.
- ③ Bingham: The Manufacture of Carbide of Calcium.

第三章 原料

製造電石之原料，不外石灰及碳素二者。其純潔程度，應有相當的限制。故於電石廠內，應設有化驗室，以便隨時分析廠中原料及成品。濫用原料，則製造時，難免有困難發生；或其產物含多量的夾雜物，而不合實用。除裝於爐內的原料之外，尚有電極之碳，當然亦有相當的消費，容於第六章內討論之。茲僅將石灰與碳，分述如下。

石 灰

電石廠中，因各地情形之不同，所用之原料，不免少有差別。規模較大之廠，宜自設石灰窯。規模小者，可與製造石灰廠家訂立合同，按時輸送。但須規定夾雜物(Impurities)之最大限度。如由石灰石作成石灰，則此石灰中含有夾雜物之百分數，自然較在石灰石內者為大。例如石灰石中含有 1.65% 的氧化矽(SiO_2)，因為每 100 公斤的石灰石，只能生成 56 公斤的石灰，所

以生成之石灰，約含有 3% 的氧化矽。石灰中之主要夾雜物爲一氧化鎂(MgO)，氧化鋁(Al_2O_3)，氧化鐵，氧化亞鐵(Fe_2O_3 , FeO)，及氧化矽等。茲分別討論之。

鎂——原料含鎂過多，則電力效率降低，換言之，即產量減少。且能與氮化合●生成氮化鎂(Mg_3N_2)。在電石加水發生乙炔(C_2H_2)時，氮化鎂與水反應發生氨($\text{Mg}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + 3\text{MgO}$)。且電石含鎂過多，當由爐孔(Tapping hole)流出時，易於凝結，而生滯礙。普通情形以石灰石含一氧化鎂至 0.5% 爲最高限度(在石灰內，約爲 0.9%)。但據賓翰(C. Bingham)之經驗，其成分可高至 1%，仍不至發生任何困難。

鋁，鐵——氧化鋁(Al_2O_3)雜於原料中，在電爐內能生成氮化鋁(Al_2N_2)，在用電石加水發生乙炔時，氮化鋁與水作用，同時生出氨。氧化鐵，或氧化亞鐵(Fe_2O_3 或 FeO)無特別壞處，但與沙反應，而生矽鐵齊(Ferrosilicon)，當於下節內述之。所以鋁和鐵雖然沒有鎂的關係大，但亦不可過多。在石灰石內，大概兩種氧化物合計之最高限度，不得超過 1%。

沙（氧化矽）——少量之沙，能使混合之原料熔點降低；因是而電力效率增大，產量加多。並能使熔解的電石，易於流動，而便於流出（Tapping）。但含量過多，則矽與鐵化合而成矽鐵齊，此物之比重較大於電石，故必沉積於爐底。沙又能依碳之多寡而生成碳化矽（Carborundum, $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}.$ ），或矽化鈣（ Ca_2Si ）。電石內有此種夾雜物在內，則用以發生乙炔時，必使氣體產量減少，所以石灰石內，不可含有過多的沙，大概最高限度，為 1.6%（在石灰內約為 3%）。

碳

在製造電石時，有三種碳可用，即木炭，焦炭，及煤是也。茲分述之如下。

木 炭

現在電石廠中，均不用木炭，因木炭的價值太高，且質地輕脆，易於損失。但是木炭含有 56% 以上的固定碳（Fixed carbon），和 28% 的揮發碳（Volatile carbon），此外除氫，氧，及少量灰分外，不含有害的夾雜物。所以用木炭作原料，所得的產量較大，而品質亦較純潔。

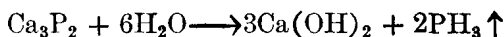
但因其價值過昂，不宜用之以作電石之原料也。

焦炭及煤

焦炭，煙煤，無煙煤，或者兩種煤的混合物，均可用之。上等無煙煤之揮發物及灰分較少，有時可以單用。煙煤含揮發物質太多，不但使電極易於消損，且揮發物質揮發後完全損失。焦炭易於傳電，易與石灰起作用，電極之消損亦少，不過其水分及灰分過高。均須經過分析，而後決定。煤之純潔程度，究當如何，始克適用，則又與所用之石灰石有關；因煤中之灰分爲沙及鎂鐵鋁等之化合物，其所生之影響，與石灰石所含之此類化合物相同。是以所用之石灰石品質較良（如含有 97% 以上的碳酸鈣，1% 以下的沙，0.5% 以下的一氧化鎂，及 0.01% 以下的磷），則用煤時，其灰分可至 4% 而不爲害。反之如煤質較良，則石灰石中之夾雜物可以較多而不爲害。如此則兩種原料加到一起，其中之夾雜物，如不超過應有的限度，即可適用。煤中之夾雜物爲磷，硫，鎂，鐵，鋁，矽等化合物。各金屬化合物及沙等所生之影響，在討論石灰石時業已述及。故本節僅將磷硫分

別討論之。

磷——煤中之磷，在電石爐中，與鈣化合，生成二磷化三鈣（ Ca_3P_2 ）。二磷化三鈣遇水，發生磷化三氫（ PH_3 ）。

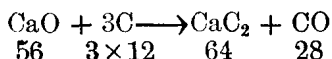


磷化三氫在平常溫度為氣體，有大毒，所以磷在煤中，不但影響於電石之品質，且因用作乙炔時，有此毒氣發生，故必加以限制。照歐美各國規定，電石純潔程度，必須於加水後，所發生之乙炔中，含有少於 0.05% 體積之磷化三氫，始准出售。如此則煤中所含之磷，須到 0.06%，始達此限度。品質較高之煤，含磷均不達此數目，故對於選擇此種煤時，在國內尚無困難也。

硫——單體硫磺（Free sulfur）及硫化物一部分在爐內燃燒，變為二氧化硫（ SO_2 ）氣體揮發，一部分造成硫化物而存於電石中，硫化物在電石中遇水發生硫化氫（ H_2S ），或其他易於揮發之硫化物，如用此乙炔火燄時，將於火燄管口，生成一種硫化物凝結於管口之上，而阻其氣體之射出。所以煤中之硫，不得超過 0.82%，

或乙炔中之硫化氫，不得超過 0.15% 之體積。

原料之配合——按照下列的反應式看，



每 56 公斤的純石灰，應該需要 36 公斤的純碳。如用石灰石，則應加入將石灰石燒成石灰所需要煤的分量（每 100 公斤的 CaCO_3 ，燒成 56 公斤的 CaO ，大概每 100 公斤的 CaO ，須要 12 公斤的煤）。所用之原料，當然含有夾雜物，而此產物之品質，又不能純潔，故所需要的分量，應計算之如下。

假設每 1000 公斤電石中，只含 850 公斤的碳化鈣，

則其所需要之石灰量數為 $\frac{56}{64} \cdot \frac{850}{x}$ 公斤，

而其所需要之煤的量數為 $\frac{36}{64} \cdot \frac{850}{y}$ 公斤，

（此處 x = 石灰的純度，total CaO ； y = 煤的純度，total C 。）

煤與石灰分量之配合，在製造時，因爐灰及氣體之消失，所用石灰量與碳量，均較多於計算之結果，如下

表:—

原料中要素之分配^② (以公斤計)

要 素	石灰	煤	電極	總 量	電 石	爐灰	氣體
C		603.5	20.0	623.5	342.6	89	191.9
Ca	692.5			692.5	593.3	99.2	
O	279	2.1		281.1	25.2		255.9
H		1.1		1.1			1.1
N		1.8		1.8			1.8
Mg	3.0			3.0	2.4	0.6	
S		2.7		2.7	2.7		
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	2.0			2.0	1.8	0.2	
SiO ₂	3.5	38.8		42.3	32.0	10.3	
總 計	180.0	650.0	20.0	1,650.0	1,000.0	199.3	450.7

由上表可知，欲得 1000 公斤電石，約需 980 公斤石灰與 650 公斤之焦炭。

① I. N. Kameryama, J. Chem. Ind. Japan. 19, 41 (1916).

② Schlumberger, Z. Angew. Chem. 40, 141 (1927).

第四章 器械

在規模較大之電石廠內，須附設石灰窯及發電廠，則所需之工具較多。若廠量較小，雖不必自備石灰窯及發電廠，而下列之器具，亦必須設備者也。

1. 電爐全部。
2. 研碎器械。
3. 運輸器械。
4. 電石桶。
5. 試驗室的設備。

茲將上列各項，分別討論之。他若電極及電極箝 (Carbon holder) 等，將於第六章內討論之。

電爐——電爐是電石廠內第一個重要器械，因電石之生成，需要 2400°C . 左右之高溫。煤爐之溫度，最高不過 1500°C ., 油爐之溫度，最高不過 1800°C ., 故必需電爐，始能達此溫度。電爐所用之電流，無論為單相 (Single phase) 或三相 (Three phase) 之交流電，電