

#144  
148032

交換贈

448032

研究調查報告

第十九號

# 鉍及硫酸處理明礬石試驗

民國二十四年十二月

黃海化學工業研究社印行

(摘印化工雜誌第二卷第二期)

# 鉍及硫酸處理明礬石試驗

孫 繼 商

黃海化學工業研究社

本社明礬石試驗着手研究,已經數載。工作之已結束者凡四(1, 2, 3, 4)。已往工作,均偏重於純氧化鋁之提取,近以比較各國製鋁情形及金屬鋁之製價深知僅注意於提鋁一項,尙不足與外國製鋁工業相競爭,必須利用副產品以減低氧化鋁之成本方可以言中國之製鋁工業故本社近來對於明礬石問題除研究提取純鋁外,復致力於鉀鹽及硫酸鹽之提取,誠以鋁、鉀、硫三者,均爲中國所缺少而急需者。鉀鹽及硫酸根,同爲混合肥料之原料,自明礬石工業立場着想,三者皆有相當價值未可偏廢其一也。

本文只敘述自明礬石提取鉀、硫、鋁之一法,其他方法尙多,有數法擬在試驗中,至於何法最爲適用,何法最爲經濟,仍須有較大規模之製造試驗,非試驗管玻璃杯試驗所能解決。

本文敘述,可分四部如下: (I) 自明礬石以銨水溶液提取鉀鹽及硫酸鹽。(II) 自銨水殘渣以硫酸提取鋁鹽及銨明礬之結晶。(III) 自銨明礬提取純粹之鐵銨明礬。(IV) 銨明礬之水解及煨燒以成氧化鋁。

(I) 自明礬石以銨溶液提取鉀鹽及硫酸鹽

(甲) 礬石煨燒溫度與  $\text{SO}_3$  在於  $\text{NH}_3$  液中溶解率之關係

關於煨燒溫度張子豐、謝光遠曾爲文報告 (1) 茲爲慎重起見,重複試驗一次取試樣各 1 克(含  $\text{SO}_3$  25-49%),於不同溫度下煨燒之,各歷時 2 小時,取出冷却,加入 100cc. 之 6%  $\text{NH}_3$  溶液於燒瓶內,



用橡皮塞蓋緊置於保溫箱內維持  $10^{\circ}\text{C}$  之溫度時時搖動之歷時 5 小時取出過濾將濾液分析之結果如第一表表中第三項之  $\text{SO}_2$  溶解率係按原礦樣計算。

第 一 表

號 數	度 溫 $^{\circ}\text{C}$	$\text{SO}_2$ 溶解率 (%)
1	400	3.1
2	500	87.7
3	550	94.4
4	575	94.8
5	600	93.9
6	625	90.2
7	650	89.1
8	675	77.3
9	700	75.8
10	750	54.3
11	800	7.6

由以上結果得知  $\text{SO}_2$  在  $\text{NH}_3$  液中之溶解率以煅燒  $575^{\circ}\text{C}$  之礬石為最高與張謝兩氏所得之  $58^{\circ}\text{C}$  相符。

(乙)  $\text{SO}_2$  溶解量與  $\text{NH}_3$  液濃度之關係。

取礬石試樣各 1 克煅燒於  $575^{\circ}\text{C}$ 。2 小時取出冷後置於燒瓶中，內含不同濃度之  $\text{NH}_3$  溶液放於  $40^{\circ}\text{C}$ 。之保溫箱內時常搖動之歷時 5 小時後取出過濾分析濾液結果見第二表。

第 二 表

號 數	$\text{NH}_3$ 之濃度 (%)	$\text{SO}_2$ 溶解率 (%)
12	3.0	95.5
13	2.7	95.0
14	2.2	93.3
15	1.5	94.5
16	1.2	94.6
17	0.86	97.4
18	0.46	92.9
19	0.15	94.6

由上表可知於不同濃度之  $\text{NH}_3$  溶液內  $\text{SO}_3$  之溶解率並無顯著之變化。按張謝兩氏結果  $\text{SO}_3$  與鉀之溶解量同時升降因鉀之分析繁雜故本試驗只分析  $\text{SO}_3$  一項以推斷鉀之溶解率。

(丙)  $\text{SO}_3$  溶解率與  $\text{NH}_3$  量之關係

取試樣各 1 克煨燒於  $575^\circ\text{C}$ 。歷時 2 小時取出冷後放於不同容積之 6%  $\text{NH}_3$  液於燒瓶中置於  $40^\circ\text{C}$  保溫箱內時時搖動之歷 5 小時後取出過濾分析濾液結果見第三表。

第 三 表

號 數	6% $\text{NH}_3$ 之完積 (Cc.)	$\text{SO}_3$ 溶解率 (%)
20	100	95.4
21	80	94.9
22	60	97.4
23	40	95.8
24	20	97.1
25	10	95.8

根據上列結果吾人難決定  $\text{SO}_3$  之溶解率與  $\text{NH}_3$  量之關係。但若用 10 cc. 以下之 6%  $\text{NH}_3$  溶液則又不能完全浸濕試樣今為方便起見將 6% 之  $\text{NH}_3$  溶液稀釋至 1% 然後再加入不同容積試驗之其結果見第四表。

第 四 表

數 號	實用 1% $\text{NH}_3$ 容積 (Cc.)	算得 6% $\text{NH}_3$ 容積 (Cc.)	$\text{SO}_3$ 溶解率 (%)
26	50	8.33	93.0
27	40	6.67	92.5
28	20	3.33	89.5
29	10	1.67	66.8

總觀以上二表可知 6%  $\text{NH}_3$  溶液在 10 cc. 以下  $\text{SO}_3$  之溶解量即下降即每克試驗所需  $\text{NH}_3$  約為 0.6 克。

(丁)  $\text{SO}_3$  於  $\text{NH}_3$  溶液溶解之速率

稱取試樣各 1 克煨燒 575°C. 歷 2 小時取出冷後置於數燒瓶中,各內含 10 cc. 6%  $\text{NH}_3$  溶液,放於 40°C. 保溫箱內,各在不同時間後取出過濾,分析之。結果見第五表。

第 五 表

號 數	時 間 (分)	$\text{SO}_3$ 溶解率 (%)
30	15	90.4
31	25	92.0
32	35	92.6
33	60	93.9
34	120	95.0
35	180	94.0
36	240	95.1
37	300	94.6

按以上結果可知  $\text{SO}_3$  之溶解於 6%  $\text{NH}_3$  溶液之速度極大,在 15 分鐘後大部均行溶解其後雖隨時間增加,但為量有限。

## (II) 鉍明礬之試製

## (甲) 大量明礬石之煨燒之鉍水提取

因試驗室煨燒爐容量不大故取 540 克礦石分成三次煨燒之,維持 575°C. 溫度 4 小時燒後待其冷卻重量減少 44 克即等於 8.15%, 然後加入 5398.3 cc. 之 6%  $\text{NH}_3$  溶液置於 40°C 保溫箱中,每隔五分鐘搖動之,歷四小時取出過濾,分析濾液其中化合鉍佔 15.8%, 游離鉍佔 81.9%, 尚有 2.3% 係為試驗進行損失所得濾液經蒸發後得白色硫酸鉀及鉍之混體重 231 克,含有  $\text{K}_2\text{SO}_4$  及  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 其重量之比約為 2:5。

## (乙) 鉍明礬之結晶

取鉍鉍溶液提取後之殘渣用 30°Bé 硫酸浸提之,按每 10 克原礦須加 50cc. 之 30°Bé 硫酸共需加 2699.15 cc. 以之置於燒杯內加熱,維持沸點 10 分鐘過濾,沖洗之,將濾液蒸發至 3000 cc. 再加 120 cc. 濃鉍溶液 (32.5%  $\text{NH}_3$ ) 使其結晶,結晶後將結晶鉍明礬取出,再將母液蒸發之使其二次結晶,兩次共得鉍明礬結晶 845.8 克,內仍含有

雜質以鐵為最多，其  $Fe_2O_3$  之量達 0.7%。

### III 鉍明礬內鐵質之分離

按在製鋁用之純氧化鋁中，氧化鐵成分須在 0.15% 之下，明礬含鐵 0.7%，顯係太高，必須設法除去。明礬之結晶均包括一價金屬及一三價金屬，今若使鐵還原成二價，自不能與鉍同時結晶。在此原則下，作下列各種試驗。

#### (甲) 純鋁在水溶液中還原三價鐵之速率

稱取 50 克含鐵明礬，置於寬口燒瓶內，加水 150 cc.，再加已知重量之純鋁棒，將瓶口塞緊，同時加熱，待明礬溶解後 10 鐘，取出溶液少許，急以定色法 (colorimetric method) 判定其中所含鐵之成分。此後每 10 分鐘，取樣一次，定其鐵分，直至鐵分不能以定色法判定時，將鋁棒取出，烤乾稱之，結果如第六表所示。

第 六 表

號 數	加 熱 時 間 (分)	$Fe_2O_3$ 還 原 量 (%)
38	10	54.17
39	20	72.51
40	30	81.00
41	40	89.80
42	50	92.17
43	60	96.05
44	70	97.11
45	80	99.82

純鋁棒(兩塊)之重量 9.3120 克

純鋁棒由礬液取出後之重 9.2175 克

鋁棒之損失量 0.0945 克

#### (乙) 純鋁在淡硫酸礬液內鐵分還原之速率

取不純明礬 50 克，加入 0.01 N 或 0.1 N 硫酸 50 cc. 其他手續與上同，試驗結果見第七第八二表。

第七表(加入 0.01 N 之硫酸)

號 數	加 熱 時 間 (分)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 還 原 量 (%)
46	10	57.51
47	20	75.68
48	30	88.70
49	40	93.36
50	50	97.33
51	60	98.77

鋁棒損失重量 0.0840 克

第八表(加入 0.1 N 之硫酸)

號 數	加 熱 時 間 (分)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 還 原 量 (%)
52	10	54.80
53	20	46.74
54	30	76.97
55	40	86.00
56	50	—
57	60	91.39
58	70	95.87

鋁棒損失量 0.0886 克

總觀以上結果,可知純鋁使三價鐵還原之速度,及純鋁本身之損失,在水溶液中與在淡硫酸溶液中無顯著之分別。

### (丙) 無鐵鉍明礬之結晶

根據上項試驗結果,取不純鉍明礬 150 克,置於燒杯內,加水 450 cc. 及鋁棒六塊,加熱待鉍明礬溶解後,維持沸點一小時,半容積減至 300 cc. 靜置之令其結晶,48 小時後取出鋁棒,洗淨,烘乾,定其重量,同時將純結晶取出亦烘乾稱之,結果如下:

鋁棒(六塊)重量 27.2330 克

鋁棒取出後重量 26.9060 克

鉛棒之減量 0.3270 克 或 1.19%

純鉍礬重量 111.80 克 或 74.59%

結晶後所剩母液仍可繼續析出純粹鉍礬所得純礬可供水解試驗。

### VI 鉍明礬之分解及煨燒以成氧化鋁

#### (甲) 鋁氧之提取

將已得純礬 5 克溶解於 100 cc. 水中加至所需之壓力維持半小時取出過濾將沉澱在 110°C. 溫度之下乾燥 2 小時取出稱其重量移於坩鍋內在電爐中焙燒之保持溫度在 800-900°C. 之間然後稱其重量結果見第九表。

第 九 表

號 數	壓 力 (每平方吋磅)	乾後沉澱 (克)	燒後沉澱 (克)	鋁氧提出量 (%)
59	40	0.1700	0.0792	13.9
60	60	0.4420	0.1797	31.5
61	80	0.6901	0.2788	48.9
62	100	0.8955	0.3601	63.0
63	120	0.9762	0.3724	65.2
64	140	1.0160	0.3947	69.1
65	160	1.0642	0.4185	73.4
66	180	1.1433	0.4438	77.9
67	200	1.1748	0.4665	81.9
68	220	1.1790	0.4875	85.6

由上表可見加壓愈高,沉澱愈多,三氧化鋁之提出量隨之亦多。按礬液加壓後硫化鋁起水解作用得鹽基性硫酸鋁而沉澱。

鹽基性硫酸鋁若在高溫內煨燒之則分解成  $SO_3$  與  $H_2O$  飛散,遺留  $Al_2O_3$ 。

加壓試驗因器具之粗率,及手續之困難所得沉澱難為純淨若再分析濾液中之  $Al_2O_3$ 。由 5 克鉍礬中原有之  $Al_2O_3$ , 減去此數亦可得鋁氧之提出量,茲將結果列於第十表以資比較。

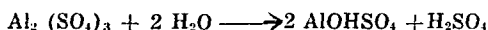


第 十 表

號 數	壓 力 (每平方吋磅)	濾液中 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 提出量		沉澱內 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 提出量 (%)
		(克)	(%)	
59	40	0.0745	13.1	13.9
60	60	0.1720	30.2	31.5
61	80	0.2630	46.2	48.9
62	100	0.3420	60.1	63.0
63	120	0.3810	66.9	65.2
64	140	0.3840	67.4	69.1
65	160	0.4005	70.3	73.4
66	180	0.4350	76.4	77.9
67	200	0.4520	83.9	81.9
68	220	0.4780	79.3	85.6

由第十表可知濾液中之損失量較沉澱內之提出量為低，想係加壓時不純物質參雜所致。

至於水解後所得之硫酸，以 0.1 N NaOH 滴定之，用 Methyl orange 為指示劑其反應公式如下：



硫酸之產生量見第十一表。

第 十 一 表

號 數	壓 力 (每平方吋磅)	硫酸產生量 (克)	硫酸產量 (%)
69	40	0.1713	31.6
70	60	0.3213	60.0
71	80	0.5034	93.0
72	100	0.6432	119.0
73	120	0.7069	130.8
74	140	0.7203	133.4
75	160	0.7417	137.1
76	180	0.8194	151.6
77	200	0.8606	159.4
78	220	0.8890	164.6

由上可知當加壓分解時，壓力在 90 磅以下出 Al(OH)SO<sub>4</sub>，在 180 磅以下，出 3 Al(OH)SO<sub>4</sub>·Al(OH)<sub>3</sub>，在 200 磅以下，出 2 Al(OH)SO<sub>4</sub>·Al(OH)<sub>3</sub>，此與章濤氏(3)用壓力分解鉀礬之結果，稍有出入。按章氏

結果在 50 磅, 120 磅, 220 磅以下時, 出  $Al(OH)SO_4$ ,  $3 Al(OH)SO_4 \cdot Al(OH)_3$ ,  $2 Al(OH)SO_4 \cdot Al(OH)_3$ .

(乙) 礬液濃度與加壓之關係

取 5 克鉍礬樣品數份, 置於燒杯內, 溶於不同容積水中, 加壓至 200 磅, 半小時後, 取出過濾, 將沉澱在  $110^\circ C$ . 溫度下乾燥之, 乾後稱之, 置於電爐中煨燒之結果見第十二表。

第十二表

號數	水之添加量 (Cc.)	乾後沉澱 (克)	燒後沉澱 (克)	$Al_2O_3$ 提出量 (%)
79	50	1.1239	0.4407	75.39
80	80	1.1517	0.4560	78.01
81	120	1.1857	0.4855	83.06
82	160	1.2012	0.4890	83.66
83	220	1.1953	0.4913	84.05
84	300	1.1600	0.4912	84.04

由上表可見鉍礬溶液之濃度愈小, 則愈易水解, 但濃度降至某程度 (120 cc. 水量, 即 1.5%  $Al_2(SO_4)_3$  水溶液) 之下, 濃度之變遷與水解之程度無大關係。

(丙) 鉍礬液加壓與時間之關係

取 120 cc. 鉍礬液 (內含鉍礬 5 克) 數份, 置於燒杯內, 各加壓至每平方吋 200 磅, 在該壓力下, 各維持不同時間, 取出過濾後, 將沉澱乾燥之, 煨燒之, 手續如前, 並分析濾液中  $Al_2O_3$  之損失量及硫酸產生量, 結果見第十三表。

第十三表

號數	加壓時間 (分)	乾後沉澱 (克)	燒後沉澱 (克)	$Al_2O_3$ 提出量 (%)
85	0	1.1102	0.4299	75.09
86	20	1.1915	0.4634	80.94
87	60	1.2537	0.4812	84.05
88	90	1.2550	0.4876	85.17

由上表可知時間與加壓水解作用有相當之關係,  $Al_2O_3$  之提出量隨時而增加, 但在一小時後, 則無顯著之變化。

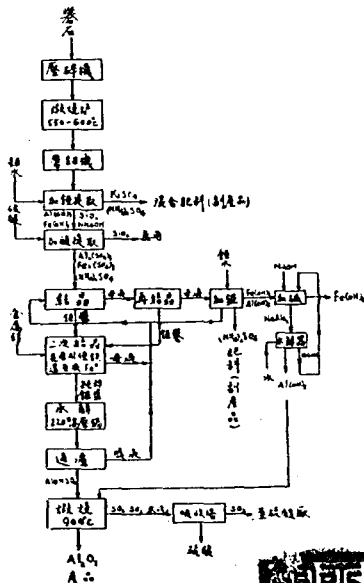
### 討 論

自明礬石提取純氧化鋁其最大之困難在於分離矽鐵兩種雜質蓋鐵之化學性與鋁極為相近平常二者之分離均用氫氧化鈉溶液使鐵化成  $Fe(OH)_3$  沉澱鋁為  $NaAlO_2$  留於溶液中同時矽鹽亦常溶於氫氧化鈉溶液中為易於溶解之矽酸鈉與鋁溶液參合

本文所述之分離方法係先以硫酸處理庶氧化矽不致溶解而析出即或有微量之氧化矽帶入亦可於鉍礬結晶時分離之然後再將鉍礬中不可避免之鐵質還原成二價鐵於二次結晶時可得純鉍礬鐵則完全脫除矣至於鉍礬加壓之目的在使鋁成為易於溶液分離之  $Al(OH)SO_4$  沉澱而避免其為難於處理之  $Al(OH)_3$  因此種膠體沉澱於過濾洗滌時均成困難也。

綜上項試驗所得第一步為煨燒明礬石用鉍水提出其中之鉍鹽及硫酸根以成為硫酸鉍第二步係以硫酸分離鋁鹽與矽鹽第三步係以還原及結晶方法分離鋁與鐵第四步為製造氧化鋁並收回第二步所用之硫酸茲假定一製造程序順序如下：

上述程序缺點尚多如所收回之鉍及硫酸基成為鉍鉍之混合肥料不能直接成為單純肥料全部方法手續太繁須經過多數之結晶及煨燒提取等手續是與工業原則相背然能捨此副產物之利用則低級鋁礦(平陽礦在內)將無法與高級鋁礦(Bauxite)競爭矣本文所述不過數種方法之一至於本方法如何改良或其他方法如何應用等工作本社正在進行中。



## 結 論

煨燒明礬石至 550—600°C. 然後以銨水處理之, 可得硫酸鉀及硫酸銨混合肥料. 每克礬石需  $\text{NH}_3$  至少 0.6 克. 銨水溶液可低至 0.15%, 若用 6%  $\text{NH}_3$  溶液十五分及五小時溶出之硫酸數量相差不過 4%. 然後取上項殘渣, 用硫酸提取鋁鹽, 加銨使銨礬結晶. 借鋁之還原作用使三價鐵成爲二價鐵, 50 克明礬需鋁 0.08—0.09 克. 在水溶液與稀硫酸中之還原率無大分別. 於沸點時需 1.5 小時鐵經原還後, 結晶之銨礬無砷, 無鐵. 再行水解煨燒以得純氧化鋁. 並收回硫酸. 綜合上述方法, 擬定一自明礬石提取鉀, 硫, 鐵之工業程序.

## 附 啟

本試驗承張克忠先生熱心指導, 特此鳴謝.

## 參 考 文 獻

- (1) 張承隆, 謝光遠, 平陽礬石之初步試驗, 黃海化學工業研究社研究報告第十號.
- (2) 謝光遠, 日本製鋁工業之現狀, 黃海化學工業社調查報告第十一號.
- (3) 章濤, 礬石煨燒分解速率試驗, 本誌一卷二期, 107—119 (1934).
- (4) 章濤, 明礬石用硫酸法提製鋁鉀氧試驗, 本誌二卷一期, 57—64 (1935).

廿六年 四月 十六日  
直接贈送