

44
~~44~~ 032



研 究 報 告

第三十號至第三十三號

銀 鹽 研 究 彙 報

民國三十二年三月

黃海化學工業研究社印行

KBC
G
S396.2

目 次

	頁 數
氯化鋇與食鹽之分離 (研究報告第三十號)	1-8
鋇鹽之容量分析 (研究報告第三十一號)	9-14
健樂鹽場食鹽除鋇工作概述 (研究報告第三十二號)	15-25
滷水加石膏除鋇初步試驗 (研究報告第三十三號)	26-32

MG
TS 398.2
3

氯化鋇與食鹽之分離

(研究報告第三十號)

趙博泉

黃海化學工業研究社分析室

(一) 引言

食鹽含鋇，非屬創聞。美國俄亥俄鹽區概況，多與川省犍樂鹽區相同，遠在1917年以前即已查覺含鋇食鹽毒斃人畜之事，且研究利用芒硝除鋇，結果甚佳(1)。

犍樂兩區所產製鹽滴水概屬黃滴，分析結果(2)指明各區滴水均含氯化鋇，致所成食鹽品質多劣。改良鹽質自屬以加芒硝去鋇為治本之法，惟氯化鋇係工業原料，用途至廣，設能以簡捷方法使其與食鹽分離，亦不失為改良鹽質之一法，而氯化鋇即可自足自給矣、爰作「滴水濃度增加，氯化鋇與食鹽之變遷」，及「氯化鋇與食鹽之分離」，等試驗、

(二)、犍樂兩場食鹽含氯化鋇概況

兩場食鹽本有花巴之分，而氯化鋇則幾皆含有，茲列表示其分析結果，以見一般。



(續)



3 1773 8688 9

第 一 表

食鹽含氯化鉍情形⁽³⁾

樣品號數	食鹽類別	含氯化鉍 %	附 記
12	花鹽	6.51	乾基
13	”	2.62	”
14	”	0.52	”
15	”	微量	”
28	”	5.73	”
29	”	微量	”
30	”	0.18	”
31	”	0.57	”
32	”	0.55	”
143	”	15.43	★
144	”	16.61	★
145	”	14.83	★
198(甲)	巴鹽	6.57	上層鹽
198(乙)	”	0.53	下層鹽

有★號者係外界送驗之食鹽樣品，就其含鉍量及外表觀之，似與渣鹽相同、

(三)、渣鹽含氯化鉍情形

渣鹽為非賣品，係煎製巴鹽時最上層未熔結之鹽粒，含氯化鉍均多，分析結果示如

第二表。

第二表
渣鹽之分析結果⁽³⁾

樣品號數		102	120
成 份 %	氯化鈉	88.48	58.04
	氯化鋇	9.50	14.75
	氯化鈣	0.06	12.21
	氯化鎂	微量	4.30
	不溶解物	0.29	0.43
水份		6.49	10.11

觀上列三表之分析結果，花鹽與渣鹽含氯化鋇之量，迥乎不同，巴鹽之上層與下層含鋇量相差亦鉅，既屬同區滴水，所成鹽類之含鋇量如此懸殊，必因氯化鋇與食鹽因物理性之不同，致其結出而有先後。查氯化鈉

在水中之溶解度，受溫度之影響微，而氯化鋇之溶解度可隨溫度升高而增加(4)，故滴水熬濃，必達氯化鋇至飽和後始漸漸積沉，致渣鹽含鋇甚多(指煎製巴鹽)，此種推論可由下述試驗證明之。

(四)、滴水濃度增加食鹽與氯化鋇之變遷

氯化鋇為健樂鹽產之主要雜質，其與氯化鈉在滴水中之溶解度及煎滲過程中二者之變遷如何，可於下述試驗觀之。

第四表

用滴來源	健場稗柳樹雙全灶
滴水濃度	10.5°Bé. (28°C.)
滴水用量	30公升
滴水沸點	102°C.
含氯化鋇	3.64公分/公升

除第二表所列渣鹽之分析結果外，更採取樣品多份，專作氯化鋇含量之測定，以查渣鹽是否含鋇均多，結果示如第三表

第三表
渣鹽含氯化鋇之分析結果⁽³⁾

樣品號數	渣鹽中氯化鋇含量 %(乾基)
114	10.14
115	7.22
116	15.31
117	13.19
118	10.32
119	14.80
120	16.41

試驗——三十公升鹵水一次放入鍋中，煮沸後減低火力。但維持沸騰，待濃度增至 $20^{\circ}\text{Be}'$ 。加入蛋白液並盡力攪動，以使鹽份及雜質凝結，撈出後繼續沸騰，此後更減低火力，並注意滴面有鹽晶結出時，乘沸熱量其濃度，是為食鹽起始結晶之濃度、

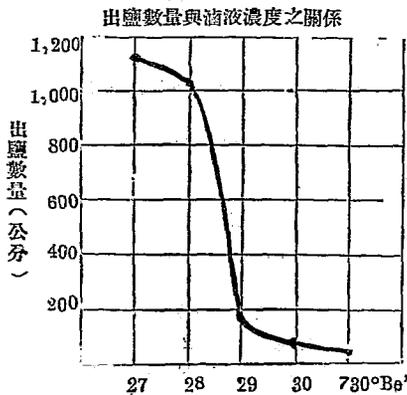
鹵水蒸發，食鹽隨之結出，鹵液每增濃一度（ Be' ），撈盡所結食鹽，同時取鹵液為樣品，分析之以查氯化銀在食鹽及母液中之分配比例，先將試驗各結果列如第五表、

第 五 表
出鹽數量與鹵液濃度之關係

出鹽次數	鹵液濃度 $^{\circ}\text{Be}'$	出 鹽 數 量		附 記
		公 分	%	
1	26-27	1,105	35.94	鹵水濃縮至 $26^{\circ}\text{Be}'$ 起始結鹽
2	27-28	1,060	34.47	
3	28-29	340	11.06	
4	29-30	300	9.75	
5	大於30	270	8.78	出 鹹
共出鹽		3,075	100.00	水份及雜質在內

將第五表之結果繪成曲線得第一圖。

第 一 圖



即滷水濃縮至 26°Be'，食鹽起始結晶，28° 以內結出最多，以後激降，至濃度大於 30°Be' 以後，因滷液之容量已過少，不能繼續試驗。

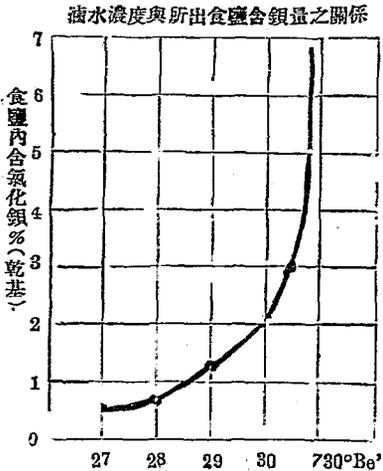
分析——分析工作首重食鹽及滷液內所含氯化鋇之量，惟樣品係沸騰時所取，待滷溫下降，各有晶體結出，故分析之前仍先煮沸使晶體溶化，即取熱滷，則分析結果庶能符合原取樣時熱滷之成份，結果列下。

第六表
氯化鋇在食鹽及滷液中之分配量

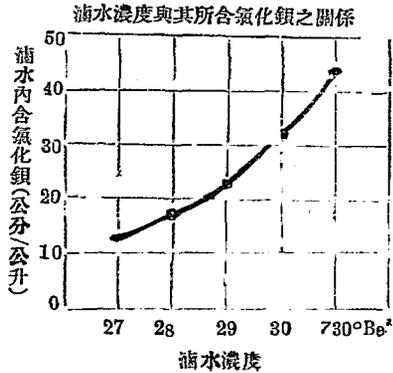
出鹽次數	滷液濃度	食鹽含水	食鹽含氯化鋇		滷液含氯化鋇
			原鹽	乾基	
	°Be'	%	%	%	公分/公升
1	26—27	26.78	0.46	0.63	12.06
2	27—28	23.52	0.54	0.71	17.92
3	28—29	20.11	0.90	1.12	22.98
4	29—30	21.36	1.53	1.94	32.76
5	大於30	19.15	5.94	7.35	43.39

上列結果可示如下繪曲線、

第二圖



第三圖



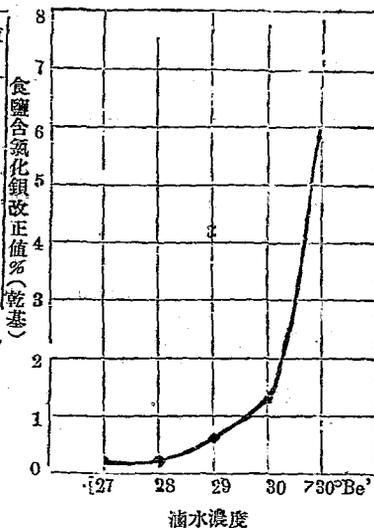
按第六表所列結果，食鹽內含多量水份，係因鹽粒過細，母液不易去盡，故食鹽內氯化鉍因蘸著母液而增多。若求因濃度增加所析出氯化鉍之量，勢須減去水份（母液）所含氯化鉍之當量，而得近似值。

第 七 表
食鹽所含氯化鉍之改正值

出鹽次數	水 份 %	氯化鉍 % (乾基)	氯化鉍改正值 % (乾基)
1	26.78	0.63	0.09
2	23.52	0.71	0.08
3	20.11	1.12	0.40
4	21.36	1.94	1.17
5	19.15	7.35	6.03

將上表之氯化鉍改正值代入第二圖得第四圖。

第四圖



滴液每增濃一度，所取樣品冷後皆有鹽類結晶析出，此種結晶含氯化鉍之數量，可見第八表之分析結果。

第 八 表
母液內析出之晶體含鉍量

取樣時之濃度，°Be'.	27	28	29	30	730
析出晶體內含氯化鉍，%	痕跡	痕跡	痕跡	23.94	39.80

附註：本試驗所列滴水濃度，除特別指明者外，皆係沸騰熱液之濃度

（五）、氯化銀與食鹽之分離試驗

觀(二)、(三)兩節之分析結果，食鹽與渣鹽含銀均多，又(四)節之試驗結果證明食鹽及氯化銀在冷熱滷水中之物理性不同、據此加以推理，二者可用簡單方法分離。在試驗室中曾取50公分渣鹽作分離試驗，結果分離所得氯化銀之純度為96%，渣鹽含銀量則減至痕跡，惟以數量過少，不易管理，故再赴鹽灶作下列較大量分離試驗。

試驗——物理性方法分離食鹽與氯化銀

備鍋二口，各注滷水50公升，燒至沸熱，加渣鹽入鍋並用鐵鏟攪動，俟氯化鈉飽和後繼續加入渣鹽，則滷液中含銀量漸增，攪動數分鐘後撈出，放入第二口鍋中再洗，庶使鹽粒表面附着之氯化銀溶解於新滷中，俟第一口鍋內液面顯有氯化銀結晶（其狀如密集之星羣，與氯化鈉結晶截然不同），即溶解之氯化銀亦達飽和狀態之表示，將未溶化之鹽撈盡，加入適量生豆漿，沸煮片刻，滷液內之磷質乃隨豆漿凝結而浮於表面，以竹器撈出棄去，略加清水稀釋，即乘沸熱傾滷布上過濾，下面以結晶器承之，又加新滷於第一口鍋中。

將第二口鍋中之鹽撈出，此渣鹽經兩次洗滌，應含氯化銀甚少。加新渣鹽入第二口鍋，亦使氯化銀達飽和狀態，一切均按上法處理，並將本次洗過一回之渣鹽放入第一口鍋之新滷中再洗，如此連續循環操作。

型：檢視各結晶器，見器之底及四週完全附着氯化銀晶體，傾出母液，得粗製氯化銀。母液則又煮沸，用以洗滌新渣鹽。

第九表 試驗結果

共用渣鹽	184公斤
洗過渣鹽	137公斤
得粗氯化銀	40公斤

第十表 所用渣鹽之分析結果

氯化鈉	68.97%
氯化鋇	12.94%
氯化鈣	6.81%
氯化鎂	2.26%
不溶解物	0.81%
水份	8.74%

氯化鋇洗脫效率——洗過兩次之渣鹽，經分析尚含鋇以鎔0.82%；與原渣鹽含鎔量比較，其洗脫效率為：

$$\frac{12.94 - 0.82}{12.94} \times 100 = 93.66\%$$

結 語

第十一表 粗氯化鋇成份

氯化鋇	45.58%
氯化鈾	0.27%
氯化鈣	痕跡
氯化鎂	痕跡
不溶解物	0.41%
水份	22.68%
氯化鈉，差數	31.06%

附註：粗氯化鋇中含有多量食鹽，係因氯化鋇為片狀晶體，附着母液甚多，不能滌去，若放麻布中絞之使乾，結果必佳。

1. 健樂所產食鹽含氯化鋇過多，是其劣點。
2. 渣鹽實即未提淨之花鹽，含氯化鋇等雜質更多。
3. 健樂滷水頗重，濃縮至 26° Be' 起始結鹽。
4. 滷水濃度以 26—27° Be' 時結鹽最多，佔全量 70%，繼續濃縮則出鹽量激降。
5. 滷水濃縮至 30° Be' 以前，所結食鹽含氯化鋇均少。而超過 30° Be' 後出鹽有限，但含氯化鋇之量激增，是故巴鹽之下層含鋇甚少，其最上層則與渣鹽接近而含鋇多，每餅巴鹽約重六百餘市斤，其面上之渣鹽亦約六百斤，各佔全重約 50%，因此設想，若將渣鹽洗脫氯化鋇，而後加入滷水中用為母鹽以製巴，在一定限度內，滷水中原含之氯化鋇當積沉於渣鹽中，而不在結巴之鹽中沉出。
6. 氯化鋇與食鹽或渣鹽共同存在時，可應用其物理性之不同，能單獨使氯化鋇與之分離。
7. 健樂鹽區有氯化鈾 (Strontium Chloride) 存在。

民國30年11月

誌 謝

本試驗承管理中英庚款董事會協助，暨張子豐先生指導，附此敬謝。

參 考 文 獻

1. Ind. Eng. Chem., ind ed., P. 18, 1917.
2. 黃海化工彙報一卷一期，「鹽專號」第25頁、
3. 本社分析室記錄、
4. International Critical. Table, Vol. IV, P. 313.

銀 鹽 之 容 量 分 析

(研究報告第三十一號)

郭 浩 清

黃海化學工業研究社鹽類研究室

提要：

- (一)本法係用硫脲化低鐵為液外指示劑，以標準鉍酸鉀液滴定銀鹽之量。
- (二)本法之應用範圍極廣，雖複雜如天然鹽滷，鹹汁，消鹽，巴鹽及非鹽等物質均能適用。
- (三)本法雖因需用液外指示劑而稍欠敏捷，但可用標準氯化銀液滴回以彌補之。
- (四)本法同樣適用於硫酸根之定量。

引 言

四川鹽業及富榮鹽場所產黃滷水，率多含有銀素，際此各界咸注視於食鹽含銀毒問題之初，研求一簡捷而正確之銀鹽分析方法，以供鹽業界除銀管理，或例行分析之用，誠屬必要。銀之定量，通常以重量法最為正確，惟該法手續繁瑣，加以滷水及其鹽產品中含有大量鹼土鹽及鹼鹽，如沉澱劑太過量時，則鈣鎂等鹽即起干涉作用，故重量法不適合於例行分析之用。關於簡捷而正確之銀鹽(或硫酸根)容量分析法，論著極多(1)，而尤以 Streibinger (2) 氏之用 Rhodizonate Salt 液內指示劑法及 Schroeder (1) 氏之用 Tetrahydroxyquinone 液內指示劑法最為敏捷，但該法等專為適用於鍋爐水等類似物質之分析，對於複雜如天然鹽滷及其產品之分析是否適合，尙屬未知，而其所需指示劑之難能可貴，此時此地，恐亦不易使用於一般鹽產工業上也。筆者不敏，曾就 Wert-

heim (3)氏所著有機硫素容量分析法，略加變通，證明頗適合於各種鹽產品中銀素定量之用，而所需藥品，尤屬簡易，際茲非常時期，百物維艱，蓋亦較適於實際應用之一法也。

需用標準溶液及藥劑

(1) 0.1 當量(N/10)標準鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 液——取 9.785 公分純鉻酸鉀，溶解於 150 公撮水中，濾及洗入一公升容量瓶中，加水稀釋至 1,000 公撮刻度，搖勻。按重量法使沉澱為鉻酸銀以規定之。

(2) 0.1 當量標準氯化銀 ($BaCl_2$) 液——配成每公升含有 12.320 公分純氯化銀 ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) 之溶液，照“(1)”按重量法使沉澱為鉻酸銀或硫酸銀以規定之。

(3) 指示劑液——硫酸鉀 ($KSCN$) 1.0 公分，硫酸低鐵 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 1.5 公分，加水 50 公撮，再滴入 1:1 鹽酸液 15 滴，搖勻。如溶液呈有紅色，需漸漸滴入低亞硫酸鈉 (Sodium Hydro-Sulfite) 液或硫代硫酸鈉 (Sodium thiosulfate) 液以除去之。避免直接陽光。取用上層清液。

(4) 2 當量無碳酸根氫氧化鈉液 (2N. CO_3 -free NaOH Solution) —— 8 公分氫氧化鈉，溶解於少量水中，加水稀釋至 100 公撮，再加入 2 公撮 30% 氯化鈣液，搖勻。塞緊瓶口，取用上層清液。

分 析 手 續

一、樣品之製備

(1) 不含氧化或還原性物質之樣品——將樣品溶解，加水稀釋至 150 公撮，滴入稀鹽酸液使呈微酸性。

(2) 含有氧化性物質之樣品——將樣品溶解並加水稀釋至 150 公撮，加稀鹽酸液使呈微酸性，加入微過量之草酸液（能用過氧化氫液尤佳），煮沸，加入微過量之溴水使過剩之草酸分解為二氧化碳等（如係用過氧化氫代替草酸者，則無須加溴水，因過剩之過氧化氫經煮沸後即能逸去），稍煮十分鐘以驅盡二氧化碳。

(3)含有還原性物質之樣品——將樣品溶解，加水稀釋至 150 公撮，加稀鹽酸液使呈微酸性，加入微過量之溴水，熱至近沸。

二、定銀手續

先在一乾燥而塗有腊膜之白磁板上滴十數球硫酸化低鐵指示劑液（每球二滴）。將“一”節備好之樣品滴入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液，至將近中和時，加入酚酞(Phenolphthalein)指示劑液，繼續滴入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液至溶液恰呈微紅色為止。保持液溫在 70°—80°C.，用 $\frac{N}{10}$ 標準鉻酸鉀液滴定之：俟將近終點時，用滴管 (Medicine dropper) 將被滴定溶液 (Titrated Solution) 加入一、二滴於腊膜白磁板上之指示劑液球中，以試已否到達終點（到達終點後，指示劑變紅色，未達終點時，則仍為白色），仍保持液溫在 70°—80°C. 之間，繼續滴定至加四滴“被滴定溶液”於指示劑液中後，恰呈微紅色為止（終點時之顏色可以四滴 100 公撮內含有五滴 (0.2 公撮) N/10 標準鉻酸鉀液之溶液與二滴指示劑液所生成之紅色為標準，維手續純熟後此項手續可以省略）。待五分鐘後，重試其終點顏色：如紅色退去，須再加入一、二滴鉻酸鉀液。若被滴定溶液中已滴入太過量之鉻酸鉀液，則可加入微過量之 $\frac{N}{10}$ 標準氯化銀液，再照同法用 $\frac{N}{10}$ 標準鉻酸鉀液滴回至終點。加純熟後在 20 分鐘內可分析一個樣品。

三、定硫酸根手續

樣品照“一”節備就後，如熱至近沸，即由滴定管徐徐滴入微過量之 $\frac{N}{10}$ 標準氯化銀液，煮五分鐘後，滴入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液，至將近中和時，加入酚酞指示劑液，繼續加入 2N 無碳酸根氫氧化鈉液至恰呈微紅色為止。保持液溫在 70°—80°C. 之間，照“二”節用 $\frac{N}{10}$ 標準鉻酸鉀液滴回至終點。

試 驗 結 果

一、各種鹽類對於本法之影響

為試驗各種鹽類對於本法之影響，曾取一定量之純氯化銀液，加入各種不同鹽類，

照本法分別試驗六次，及一次重量法（硫酸鉍法）定量，其結果如下表：

表一 各種不同鹽類對於容量法之影響

樣品號數	一	二	三	四	五	六
所取10%氯化鉍($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)液，公撮	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
外加之鹽類	無	KBr	$\frac{\text{KBr}}{\text{KI}}$	$\frac{\text{KMnO}_4}{\text{O}_4}$	FeCl_2	SrCl_2
滴定前溶液之體積，公撮	100	100	100	100	100	100
滴定時共用去0.1008 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 量，公撮	8.38	8.38	8.42	8.36	8.38	8.44
應減去之空白量，0.1008 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之公撮數	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
所用去0.1008 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 之淨量，公撮	8.18	8.18	8.22	8.16	8.18	8.24
重量法對照（由稱得 BaSO_4 之重，算成相當于0.1008 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液之公撮數）	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20	8.20

附註：

- 一號樣品——取10% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液，1.00公撮，加水100公撮，加熱至約80°C後，用0.1 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 液滴定之。
- 二號樣品——取10% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液，1.00公撮；加入KBr，0.5公分；水，90公撮；溴水，10公撮；及6N HCl液，2公撮。加熱至約90°C，用2N無炭酸根氫氧化鈉液中和後滴定之。
- 三號樣品——取10% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液，1.00公撮；加入KBr，0.2公分；KI，0.2公分；水，90公撮；溴水，10公撮；及6N HCl液，2公撮。加熱至約90°C，以2N NaOH液中和後滴定之。
- 四號樣品——取10% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液，1.00公撮；加入0.1 N KMnO_4 液，1公撮；水，100公撮；及3% H_2O_2 液，5公撮。煮沸15分鐘，以2N NaOH液中和後滴定之。
- 五號樣品——取10% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 液，1.00公撮；加入10% FeCl_2 液，1公撮；水，90公撮；溴水，10公撮；及6N HCl液，2公撮。加熱至約90°C，以

2N NaOH 液中中和後滴定之。

六號樣品——取10% BaCl₂·2H₂O液，1.00公撮；加入SrCl₂，0.15公撮；水，90公撮；溴水，10公撮；及6N HCl液2公撮。加熱至約96°C.，以2N NaOH液中中和後滴定之。

重量法對照——取10% BaCl₂·2H₂O，1.00公撮；加水稀釋至300公撮；煮沸後，徐徐滴入6N H₂SO₄液，3公撮；熱置2小時後。即濾及洗出硫酸鉍沈澱，烤乾並灼燒之，放冷後稱得其重量為0.0964公分。

二、 本法應用於鹵水及其產品中銀素之定量與重量法之比較

曾將黃鹵水及其產品——巴鹽及渣鹽——中之含銀量，用本法及硫酸鉍重量法同時定量，茲將所得結果列表如下：

表二 容量法與重量法定銀比較

樣品號數	七	八	九	十	十一	
樣品名稱	黃鹵水	巴鹽	渣鹽	渣鹽	渣鹽	
氯化銀含量	容量法	3.49公分/公升	1.66%	8.85%	3.00%	4.25%
	重量法	3.47公分/公升	1.68%	8.86%	2.97%	4.25%

附註：上項樣品中皆含有 CaCl₂，MgCl₂，NaCl，MgBr₂，MgI₂ 及 SrCl₂ 等雜質。

結 果

- (一) 本法與重量法定銀同樣正確。
- (二) 本法之應用範圍極廣，並已證明適用於天然鹽滷及其產品中銀素之例行分析。
- (三) 此法同樣適用於硫酸根之定量。
- (四) 少量之鐵及錳對本法無妨害；如含鐵或錳較多而含銀極微之樣品，須於滴定前將氧化鐵或氧化錳濾去，否則須取澄清液試其終點。

參 考 書 籍

- (1) W. C. Schroeder, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5, 403-6 (1933).
- (2) Strebinger, R., and Zombory, L., *Z. anal. Chem.*, 79, 1-8 (1929)
- (3) Wertheim, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1075-8 (1930).

民國三十年十二月

鹽樂鹽場食鹽除銀工作概述

(研究報告第三十二號)

趙博泉

黃海化學工業研究社分析室

一 引言

川鹽主要者均屬井鹽，煎鹽滷水有黃滷，黑滷，及岩鹽滷之分，黃滷之分佈最為廣泛，但各場黃滷之化學成份則隨地而異，富樂場黃滷有含銀者⁽¹⁾，川東川北各場滷水屬黃滷而無銀，鹽樂兩場皆屬黃滷，含氯化銀之量雖略有差，全數含銀則為事實、本社遷來五通橋之始，即聞當地食鹽含銀，惟典籍尚少詳確之記載，民國二十八年魯澤普，劉嘉樹等先生進行改良鹽產，適趙文珉先生主持分析室工作，對食鹽品質極端注意，搜集樣品十餘種，分析證明含銀決無疑問，結果詳見海王旬刊第十二年第二期「鹽樂鹽產之特點」一文，當時以氯化銀係屬劇毒，食鹽含銀當然為害，而鹽樂一帶有名之瘧（原作簡）病，病狀適與銀鹽中毒極相似，因籲請醫藥界詳為考證，此後海王旬刊連有關於氯化銀之記載⁽²⁾，食鹽含銀問題乃漸引起各界之注意，茲值鹽類研究報告付梓，願將本社對食鹽除銀工作，概略述報。

二 食鹽含氯化銀情形

鹽樂兩場滷水含銀⁽³⁾，煎鹽時混入食鹽，茲將一部結果列如下表。

第 一 表

樣品號數	類 別	含氯化銀量	日 期	附 記
		%		
150	花鹽	11.23		花鹽氾水熬出
151		6.54		花鹽包淋出液體冷後之結晶
258	黑色花鹽	16.80		漁病患者死後取其食鹽
284	花鹽	8.05		
299 (1)	,,	無	31年 1月22日	有硫酸鹽存在
(2)	,,	,,	2月 6日	,,
(3)	,,	0.80	2月 6日	
(4)	,,	10.40	3月19日	
(5)	,,	8.40	2月27日	
(6)	黑色花鹽	11.00	3月24日	
(7)	花鹽	無	3月31日	,,
(8)	,,	14.35	4月 2日	
(9)	,,	13.40	4月11日	
(10)	黑色花鹽	13.60	4月12日	
(11)	花鹽	7.30	4月17日	
(12)	,,	無	4月24日	,,
(13)	,,	13.70	6月26日	
(14)	,,	17.39	7月22日	
(15)	色黑花鹽	0.41	8月20日	
(16)	花鹽	8.31	9月23日	
(17)	,,	6.57	9月25日	

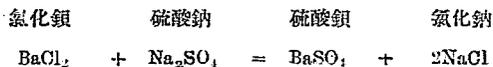
註：樣品299 (1)-(17)號係永利公司川廠衛生院 陳秉常醫師送驗瘧病患者之食鹽

三 除銀工作

研究室中之除銀試驗多於民國三十年八月以前完畢，方法可分沉澱法及分離法二種，法雖不同，手續及設備則方求簡捷，更為適合目前川鹽製造之程序，均經就鹽灶作實際操作，方法及結果提要列下。

甲 沉澱法(4) 沉澱法之原理，在氯化銀可與易溶於水之硫酸鹽如硫酸鈉(芒硝)

結成不溶解於水之硫酸鉍而自滷水中沉出，其化學反應式為



試驗地點為五通橋石廠灣同生灶。該灶所煎滷水，煎成之巴鹽及渣鹽之分析結果列如第二表。

第 二 表
同生灶滷水巴鹽及渣鹽之分析結果

	滷 水	巴 鹽	渣 鹽
比 重	10°Be'(13°C.)	—	—
氯化鈉	90.73公分/公升	89.90 %	73.33 %
氯化鈣	15.58 ,,	1.83 ,,	4.76 ,,
氯化鎂	5.06 ,,	0.30 ,,	2.04 ,,
氯化鉍	4.78 ,,	3.83 ,,	11.28 ,,

所用芒硝產於四川彭山縣，含硫酸鈉85.22%，雜質及水份4.78%。

試驗開始時先將渣鹽用飽和熱滷水洗滌二次，以分離其中大量氯化鉍，並按照該灶檉桶滷水深度，計算其貯量及氯化鉍含量，清列表，每日測滷水深度，即得氯化鉍含量，再按表中數字加適量芒硝溶液，攪助均勻後，導入澄清池中，二小時後硫酸鉍等完全沉下，將清液放入貯滷池內，此時貯滷池內之清滷即為除鉍後之原滷，可以入鍋煎鹽矣。試驗共繼續四十七日，用芒硝540市斤，所得結果見第三表、

第 三 表

巴鹽及渣鹽含銀量

日 期	氯化銀含量(%)		附 記
	巴 鹽	花 鹽	
30年10月21日	3.83	11.28	滷水未加芒硝前之原樣 開始煎鹽，同時洗渣
11月10日	1.61	3.85	
12日	0.73	4.25	再洗渣
14日	痕跡	3.37	
22日	，	0.84	
28日	，	痕跡	
30日	，	，	
12月 2日	，	2.02	
4日	，	0.08	
8日	，	痕跡	
10日	，	，	
12日	，	，	
14日	，	，	
18日	，	1.23	
20日	，	1.09	
22日	，	痕跡	

十二月二十二日煎成之巴鹽及渣鹽之成份列如第四表。

第 四 表

	巴 鹽	渣 鹽
氯化鈉	96.37 %	83.96 %
氯化鈣	1.71 ，	4.41 ，
氯化鎂	0.31 ，	1.92 ，
氯化銀	痕跡	痕跡

由上列分析結果與未加芒硝時比較，知巴鹽中氯化鈉含量增加，鈣鎂等雜質無甚差

異，而氯化銀則減至極微量，且巴鹽中無硫酸鹽存在，證明試驗時並未加入過量芒硝。

乙 分離法⁽⁵⁾ 分離法除銀之原理，在利用氯化銀能隨液溫之上升而遞增其溶解度，以除去煎巴鹽時所需母液（母鹽）中之氯化銀，即在一定量之水中，於不同溫度之下，氯化鈉之溶解度變化甚微，而氯化銀之溶解度則隨溫度之上升而增加。煎製巴鹽開始時，鍋中滷水所含氯化銀最尚未達飽和程度，故巴鹽底層含銀甚少，煎熬愈久，滷中積聚之氯化銀及雜質亦愈多，待濃度增至步梅80度左右時，氯化銀即絡續析離結出，故巴鹽之上層含銀量多，渣鹽中含銀量更多，且以渣鹽循環使用，其氯化銀含量竟有達百分之十六以上者⁽⁶⁾，茲將五通橋瓦窰地裕豐灶所產巴鹽及渣鹽之分析結果列下

第 五 表

氯化銀在巴鹽及渣鹽中分佈情形

（五通橋瓦窰地裕豐灶三十一年一月十六日出產）

記 號	名 稱	氯化銀百分量(乾基)
1	巴鹽頂部四分之一體積	6.59
2	[1]以下四分之一體積	0.05
3	[2]以下四分之一體積	0.03
4	巴鹽底部四分之一體積	0.03
	[1,2,3,4]四部分之平均值	1.68
	自底至頂整塊巴鹽	1.62
	同鍋之渣鹽	14.36
	同鍋之鹹水	無

又據沉澱法之試驗結果，若渣鹽中氯化銀含量在百分之三以下，則巴鹽內不含銀素，故知用沸水之飽和滷水按逆洗法洗滌渣鹽，則渣鹽內之氯化銀可以洗盡，而洗液內之氯化銀數量可逐漸增加至飽和為止，使此飽和之洗液冷涼，則其中氯化銀即隨溫度之下降而結晶析出，分離出氯化銀所剩餘之母液，補充少量飽和滷水後，可供洗滌渣鹽之用，直至最後其中所含雜質（氯化鈣，氯化鎂等）過多時，則移供鹹水同樣用途。以洗淨氯化銀之渣鹽下鍋煎巴，則自滷水中帶出之氯化銀必先積存於渣鹽中，因此巴鹽之含銀量可以減低，其減少之程度，則視滷水之含銀量而定，若每餅巴鹽所需之滷水中所含

氯化鉬總量不超過所出渣鹽總量百分之三時，則巴鹽中僅含極微量鉬素。

試驗經過及結果 先建洗渣灶一座，上按直徑 1,140 公厘之鐵鍋兩口，各放入約三分之二容積之滷水，煮沸後，將第一口巴鍋（巴鍋「甲」）內所出之渣鹽（稱其重，並留百餘斤以作下次煎巴時破鍋送之用），分批加入第一洗渣鍋內，攪動五分鐘，撈出放入第二洗渣鍋內，再攪動五分鐘，即撈出瀝乾，衡其重，送還鹽灶，充下次煎巴之用，隨時用第二口洗渣鍋內之洗液補充第一口洗渣鍋因蒸發而損失之水份，而以新滷水補充第二洗渣鍋之洗液，如是，則兩口洗渣鍋內之洗液氫積保持不變，其餘處理方法，請參閱「氯化鉬與食鹽之分離」以得氯化鉬晶體。

翌日晨將已結出氯化鉬之母液當作新洗液添入各洗渣鍋中，按法分離另一巴鍋（巴鍋「乙」）內所出之渣鹽。此項已結出氯化鉬之母液，可以循環使用數次，至其濃度增至步梅表32度時，因含酸質過多，對氯化鉬之溶解力已嫌過小，即行熬出所含食鹽，棄去濃汁，更換新滷水。

（本法分離渣鹽中之氯化鉬既在利用洗液溫度之變遷，若在冷天行之，輕而易舉，惟暑季則洗液極難冷至 30°C.，即氯化鉬結晶量少而存於母液中，勢減低本法效能，故應將結晶器排放於一池中，使自井中新汲出之滷水經其四週流過，以收冷却之效，因井滷溫度常年在 20°C. 左右）。

本試驗前後繼續凡十一日，共煎巴十一餅，洗渣十一次，茲將逐日記錄及分析結果列表如下。

第 六 表
試 驗 記 錄

別 鍋	試 驗 日 期	分 離 之 粗 氧 化 銨		巴 鹽		渣 鹽		渣 鹽 漲 多 或 折 損 (市 斤)
		樣 品 記 號	重 量 (市 斤)	樣 品 記 號	重 量 (市 斤)	樣 品 記 號	重 量 (市 斤)	
巴 鍋 [甲]	31年 1 月 30 日	甲 ₁ 具 ₁	33	甲 ₁	574	甲 ₁ ¹	649	-200
	2 月 1 日	甲 ₂ 具 ₂	51	甲 ₂	690	甲 ₂ ¹	661	-118
		甲 ₃ 具 ₃	29	甲 ₃	634	甲 ₃ ¹	625	+ 31
		甲 ₄ 具 ₄	51	甲 ₄	578	甲 ₄ ¹	467	+ 23
		甲 ₅ 具 ₅	23	甲 ₅	554	甲 ₅ ¹	553	- 45
		合 計	-	187	-	3,030	-	2,955
巴 鍋 [乙]	31年 1 月 31 日	乙 ₁ 具 ₁	84	-	-	乙 ₁ ¹	895	-258
	2 月 2 日	乙 ₂ 具 ₂	23	乙 ₂	612	乙 ₂ ¹	672	- 85
		乙 ₃ 具 ₃	32	乙 ₃	580	乙 ₃ ¹	590	-154
		乙 ₄ 具 ₄	25	乙 ₄	595	乙 ₄ ¹	425	- 85
		乙 ₅ 具 ₅	32	乙 ₅	552	乙 ₅ ¹	575	-112
		乙 ₆ 具 ₆	22	乙 ₆	550	乙 ₆ ¹	465	- 68
		合 計	-	218	-	2,889	-	3,622

第 七 表
巴 鋼「甲」各 項 樣 品 之 分 析 結 果

分析日期	樣品記號	名 稱	分析結果		計 算 結 果	
			BaCl ₂ %	水分 %	BaCl ₂ %乾基	BaCl ₂ ·2H ₂ O %乾基
31年 1月30日	甲 ¹ ₁	未開始洗渣以前原渣鹽	8.57	8.88		10.85
30日	甲 ¹ ₁	未開始洗渣以前所產巴鹽	4.54	2.46	4.66	
30日	甲 ² ₁	洗「甲 ¹ ₁ 」後之渣鹽	3.17	10.13		4.11
2月 1日	甲 ² ₁	加「甲 ² ₁ 」煎得之巴鹽	2.81	0.79	2.83	
1日	甲 ² ₁	加「甲 ² ₁ 」煎巴後之渣鹽	6.97	9.85		8.95
4日	甲 ¹ ₁	洗「甲 ¹ ₁ 」後所得粗氯化鉍	55.03	14.66		68.05
1日	甲 ¹ ₂	洗「甲 ¹ ₂ 」後之渣鹽	0.63	7.67		0.80
3日	甲 ² ₂	加「甲 ² ₂ 」煎得之巴鹽	2.52	0.64	2.54	
3日	甲 ² ₂	加「甲 ² ₂ 」煎巴後之渣鹽	5.33	9.16		6.81
5日	甲 ¹ ₂	洗「甲 ¹ ₂ 」後所得粗氯化鉍	52.71	13.38		64.58
3日	甲 ¹ ₃	洗「甲 ¹ ₃ 」後之渣鹽	1.46	9.68		1.89
5日	甲 ² ₃	加「甲 ² ₃ 」煎得之巴鹽	1.97	0.66	1.98	
5日	甲 ² ₃	加「甲 ² ₃ 」煎巴後之渣鹽	6.24	6.27		7.72
8日	甲 ¹ ₃	洗「甲 ¹ ₃ 」後所得粗氯化鉍	34.86	18.72		46.84
5日	甲 ¹ ₄	洗「甲 ¹ ₄ 」後之渣鹽	0.90	9.34		1.16
9日	甲 ² ₄	加「甲 ² ₄ 」煎得之巴鹽	1.17	0.48	1.18	
9日	甲 ² ₄	加「甲 ² ₄ 」煎巴鹽後之渣鹽	5.11	7.64		6.43
9日	甲 ¹ ₄	洗「甲 ¹ ₄ 」後所得粗氯化鉍	36.62	19.56		49.67
9日	甲 ¹ ₅	洗「甲 ¹ ₅ 」後之渣鹽	0.14	7.37		0.18
11日	甲 ² ₅	加「甲 ² ₅ 」煎得之巴鹽	0.73	0.62	0.74	
11日	甲 ² ₅	加「甲 ² ₅ 」煎巴後之渣鹽	5.90	6.46		7.32
10日	甲 ¹ ₅	洗「甲 ¹ ₅ 」後所得粗氯化鉍	33.50	22.67		47.27

第 八 表
巴 鍋 [乙] 各 項 樣 品 之 分 析 結 果

分析日期	樣品記號	名 稱	分析結果		計 算 結 果	
			BaCl ₂ %	水份 %	BaCl ₂ ·BaCl ₂ ·2H ₂ O %乾基	%乾基
31年1月31日	乙 ₁ ¹	未開始洗渣以前原渣鹽	9.19	8.63		11.59
31日	乙 ₁	未開始洗渣以前所產巴鹽	缺樣品	—		
31日	乙 ₁ ²	洗[乙 ₁ ¹]後之渣鹽	3.19	8.78		4.08
2月2日	乙 ₂	加[乙 ₁ ²]煎得之巴鹽	3.67	0.44	3.69	
2日	乙 ₂ ¹	加[乙 ₁ ²]煎巴後之渣鹽	6.24	8.64		7.92
4日	乙 ₁ ¹	洗[乙 ₁ ¹]後所得粗氯化鎂	57.67	14.13		70.58
2日	乙 ₂ ²	洗[乙 ₂ ¹]後之渣鹽	2.17	9.11		2.79
4日	乙 ₃	加[乙 ₂ ²]煎得之巴鹽	1.71	0.55	1.72	
4日	乙 ₃ ¹	加[乙 ₂ ²]煎巴後之渣鹽	6.20	8.10		7.82
5日	乙 ₂ ¹	洗[乙 ₂ ¹]後所得粗氯化鎂	44.84	17.52		58.29
4日	乙 ₃ ²	洗[乙 ₃ ¹]後之渣鹽	0.08	7.26		0.10
6日	乙 ₄	加[乙 ₃ ²]煎得之巴鹽	1.31	0.51	1.32	
6日	乙 ₄ ¹	加[乙 ₃ ²]煎巴後之渣鹽	6.69	6.73		8.31
8日	乙 ₃ ¹	洗[乙 ₃ ¹]後所得粗氯化鎂	11.88	13.71		15.77
6日	乙 ₄ ²	洗[乙 ₄ ¹]後之渣鹽	1.08	10.24		1.41
8日	乙 ₅	加[乙 ₄ ²]煎得之巴鹽	1.03	0.52	1.04	
8日	乙 ₅ ¹	加[乙 ₄ ²]煎巴後之渣鹽	5.86	7.90		7.38
10日	乙 ₄ ¹	洗[乙 ₄ ¹]後所得氯化鎂	39.42	15.64		51.97
8日	乙 ₅ ²	洗[乙 ₅ ¹]後之渣鹽	1.30	9.08		1.67
10日	乙 ₆	加[乙 ₅ ²]煎得之巴鹽	1.70	0.33	1.71	
10日	乙 ₆ ¹	加[乙 ₅ ²]煎巴後之渣鹽	7.13	7.59		8.93
10日	乙 ₅ ¹	洗[乙 ₅ ¹]後所得粗氯化鎂	43.14	20.03		57.88
10日	乙 ₆ ²	洗[乙 ₆ ¹]後之渣鹽	2.09	7.54		2.64
11日	乙 ₆ ¹	洗[乙 ₆ ¹]後所得粗氯化鎂	31.88	20.66		44.07

第 九 表

巴鹽及滷水之分析結果

		本試驗所用滷水	巴鹽「甲」	巴鹽「乙」
		公分/公升	%	%
成 份	氯化鈉	51.96	88.76	98.79
	氯化鉍	2.91	4.54	1.31
	氯化鈣	5.62	1.43	0.98
	氯化鎂	1.95	0.67	0.36
	溴化鎂	0.44	0.07	0.05
	碘化鎂	0.006	0.0004	0.0004
	水份	—	2.46	0.51
不溶物	—	0.46	1.38	
比 重	1.04(15°C.)			
合 計	62.89	108.39	98.36	

註：微量之鋰(Li)鹽及鈾(Sr)鹽未行測定。

自二月十一日即停止分離工作，而「甲」、「乙」兩口巴鍋仍繼續煎製，特將十二日至十九日各鍋所出巴鹽及渣鹽取樣，測定含鉬量，結果列如第十表。

第 十 表

鍋 別	出 鹽 日 期	BaCl ₂ %	
		巴 鹽	渣 鹽
巴 鍋 「甲」	31年2月13日	2.05	6.92
	15日	2.26	8.89
	17日	2.39	9.56
	19日	2.76	9.41
巴 鍋; 「乙」	12日	1.42	8.49
	14日	1.16	9.43
	16日	1.62	11.63
	18日	2.99	9.24

由上述試驗結果所示，用氯化鉍含量每公升2.91公分之滷水煎蒸巴鹽時，採用分離法除鉍後，可將巴鹽中之氯化鉍含量自4.54%減至0.73%，惟每鍋所產渣鹽並未將氯化鉍完全分離，因需餘利約五分之一，供做鍋邊之用。根據小量試驗，若將全量渣鹽內氯化鉍分離，則此法除鉍之效率較佳，巴鹽含鉍，可以減至極微量、

結 語

食鹽含氯化鉍數量，歐美衛生機關規定不得超過0.05%，以其有害人民健康也，糖漿兩區年產食鹽約一百一十萬擔，以平均含氯化鉍百分之二計，則二萬二千擔（合一千一百公噸）氯化鉍分佈於食鹽中供人民食用，故除鉍工作勢在必行，本篇所述沉澱及分離二法，皆收除鉍之實效，惟沉澱法需用芒硝之數量大（約一萬九千餘担），分離法之手續較為複雜，是其各有利弊，特就實際操作情形及當地鹽場狀況，臚列二法之優點及缺點，庶推行除鉍工作有所依據。（參看第十一表）

引 用 參 考

- (1) 劉嘉樹 漫談富紫鹽產(三) 海王，第十三年第二期（民國二十九年九月）
- (2) 趙如晏 五通橋食鹽含鉍之調查及除去辦法。海王，第十二年第十二期，（二十九年一月）
 - 趙博泉 解除食鹽內毒質之意見 海王，第十二年第十五期（二十九年二月）
 - 王 毅 五通橋的痺病問題 海王，第十二年第三十五期，（二十九年八月）
 - 趙博泉 糖漿鹽區氯化鉍之蘊藏 海王，第十三年第十二期（三十年一月）
 - 蔡子定 痺病和氯化鉍 海王，第十三年，第十九期（三十年三月）
 - 魯 波 痺病和氯化鉍之我見 海王，第十三年第二十九期（三十年六月）
- (3) 趙博泉，蔡子定。糖漿區滷水之分析 黃海，「鹽專號」第一期，第二十五頁，（二十九年十二月）
- (4) 郭浩清，蔡子定，馬東民 滷水加芒硝餘鉍試驗報告（未發表）（三十一年一月）
- (5) 劉嘉樹，郭浩清，馬東民，蔡子定 分離法除鉍試驗報告（未發表）（三十一年二月）
- (6) 本社分析室記錄

民國三十一年七月於五通橋

滷水加石膏除鋇初步試驗

(研究報告第三十三號)

谷 惠 軒

黃海化學工業研究社分析室

甲、前言

乙、利用人工石膏沉澱鋇鹽

1. 滷水之分析

2. 人工石膏之分析

3. 石膏需用量之測定

4. 硫酸鋇沉澱速率

丙、利用天然石膏沉澱鋇鹽

1. 天然石膏之分析

2. 試驗手續及結果

丁、結論

甲、前言：

川甯鹽業鹽區，所產之黃滷，每含有氯化鋇，其含量之多寡，因井之深度，及地域不同而異，煎成之食鹽，所含氯化鋇量，亦因其滷源，及煎製方法而變更，除鋇之法，以前已有加芒硝沉澱及分離兩法，本試驗係利用石膏以代替芒硝，亦為沉澱法之一。

石膏化學分子式為 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其在水溶液中溶解度為 2.09 公分/公升， 30°C ；硫酸鋇之溶解度為 0.00285 公分/公升 30°C ，二者溶解積常數 (Solubility product constant) 之比為：

$$\frac{[\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{Ca}^{++}][\text{SO}_4^{--}]} = \frac{1.49 \times 10^{-10}}{1.47 \times 10^{-4}} = \frac{1}{10^6}$$

故將硫酸鈣加入含氯化銀之滷水中，即生硫酸銀沉澱，用為除銀之沉澱劑，頗為可能。茲將試驗所得結果，分述于后。

乙、利用人工石膏沉澱銀鹽：

此次試驗，係用五通橋同生灶之滷水，及本社試驗廠以鹹水加芒硝製食鹽時所遺餘之石膏，其分析結果如下：

第一表

1. 同生灶滷水之分析

(三十一年七月十五日取樣)

NaCl	88.16	公分/公升
BaCl ₂	3.36	,,
CaCl ₂	15.01	,,
MgCl ₂	4.65	,,
比重	1.081	29.5°C

第二表

2. 沉澱石膏之分析

CaSO ₄ ·2H ₂ O	92.98 %
NaCl	1.51 ,,
水份	1.28 ,,
不溶解物	3.41 ,,

3. 石膏需用量之測定：

取上述滷水一公升，加入不同量之石膏于各容器中，用棒攪動5-8分鐘，俟其澄清，吸其上部清液分析，結果列如下表：

• 附 註

第 三 表

原 滴 含 化 銀 量 (公分/公升)	石 膏 之 加 入 量 (公分)	純 硫 酸 鈣 量 CaSO ₄ (公分)	過 量 之 硫 酸 鈣 (%)	處 理 後 滴 水 含 BaCl ₂ 量 (公分/公升)	處 理 後 滴 水 含 CaSO ₄ 量 (公分/公升)
3.36	3.01	2.21	0	0.73	—
3.36	3.31	2.43	10	0.38	—
3.36	3.61	2.65	20	—	痕跡
3.36	3.93	2.87	30	—	0.32
3.36	4.22	3.10	40	—	0.41
3.36	4.51	3.31	50	—	0.65

依上表分析結果，加20%左右過量之石膏，較為相宜，故又作一較大試驗，以為比較。取原滴水20公升，加7.52公分石膏，攪動5-8分鐘，試其清液有硫酸根(SO₄⁻)存在時，靜置澄清，吸取上部清液分析，結果如下：

第 四 表

滴水加石膏後清液之分析

NaCl	88.39	公分/公升
CaCl ₂	17.38	”
NgCl ₂	5.15	”
CaSO ₄	0.38	”
比 重	1.081	29.5°C

視上列分析結果，含銀滴水，經處理後，所含之食鹽，並未減少，惟氯化鈣則每公升增加2.37公分，因其溶解度甚大，不難與食鹽分離，不過僅增一部鹹汁。滴中尚含有0.38公分/公升石膏，煎製食鹽時，石膏先結硬巴，有損用具，故應予除掉。今加石灰于處理後之滴水中，使滴水微呈鹼性，因硫酸鈣溶解度在鹼性液中較小，且其又有共離子作用(Common ions effect)，故可除掉一部硫酸鈣，茲加不同量之石灰于每一公升滴水中，攪動後俟其澄清，吸其上部清液分析，結果如下：

第 五 表

加不同量*石灰于含硫酸鈣滴水中

滴 水 中 含 CaSO ₄ 量 (公 分 / 公 升)	加 入 石 灰 量 (公 分)	滴 水 中 尚 存 之 CaSO ₄ (公 分 / 公 升)	附 註
0.38	0.5	0.31	極微量Mg(OH) ₂ 產生
0.38	1.0	0.27	極少量Mg(OH) ₂ 下沉
0.38	1.5	0.22	少量 Mg(OH) ₂ ,,
0.38	2.0	0.18	,, Mg(OH) ₂ ,,
0.38	2.5	0.17	,, Mg(OH) ₂ ,,

*註此次所用之石灰係川俗呼廣灰，含CaO 93.21%。

視上表含硫酸鈣滴水，加入石灰後，能減少石膏一半之多，其加入量以每公升滴水
1.5—2公分石灰為宜。

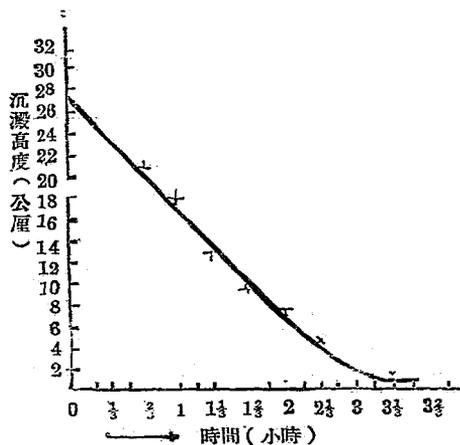
附 4. 硫酸鎳沉澱速率：

取原滴一公升，加石膏3.93公分，用棒攪動5—8分鐘，試其清液有硫酸根(SO₄⁼)存
在時，即靜置使其下沉，此沉澱物，多量為硫酸鎳及少量之石膏，每20分鐘量沉澱物之
高度，其結果如下：

第 六 表

硫酸鎳下沉速率表

時間/小時	0	1/2	3/2	1	1 1/2	1 3/4	2	2 1/4	2 3/4	3	3 1/2
沉澱 高度/公厘	28	24	20.5	18	13.5	10	7	4.5	1.5	1	0.8



土表硫酸鎔下沉時間，為三小時又二十分鐘，即可完全澄清。

丙、 利用天然石膏沉澱鎔鹽：

天然石膏即礦產石膏，亦可用以除去油中鎔鹽，本試驗所用者，係購自橋地，詳細產地未經調查，產量不能估計，其分析結果如下：

第 七 表

1. 天海石膏之分析

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	89.54%
CaCl_2	1.04 %
水 份	2.66 %
不溶解物	3.58 %

2. 試驗手續及結果：

用上述石膏，先研為細末約 120 篩孔，加不同量石膏粉于每一公升原滴水，用棒攪動 5-8 分鐘，俟其澄清，取出清液分析之，其結果如下：

第八表

原 鹼 含 氯化銀量 (公分/公升)	天然石膏 加入量 (公分)	純硫酸鈣 量CaSO ₄ (公分)	過 量 之 硫 酸 鈣 (%)	處 理 後 鹼 水含BaCl ₂ 量 公分/公升	處 理 後 鹼 水含CaSO ₄ 量 公分/公升
3.36	3.10	2.21	0	0.68	—
3.36	3.41	2.43	10	0.41	—
3.36	3.72	2.65	20	—	痕跡
3.36	4.03	2.87	30	—	0.31
3.36	4.30	3.10	40	—	0.50
3.36	4.62	3.31	50	—	0.73

依上表加入石膏量，以20%左右過量為宜。故再作一較大試驗，以資比較。取原鹼水20公升，加80公分天然石膏，攪動5—8分鐘，試其清液有硫酸根存在時，再投入1.5公分石灰，攪動後靜置3—3.5小時，即可完全澄清，取其上部清液分析，結果如下。

第九表

鹼水加天然石膏後清液之分析

NaCl	88.25	公分/公升
CaCl ₂	17.47	,,
MgCl ₂	5.05	,,
CaSO ₄	0.25	,,
比 重	1.031	28°C

上表結果指明用天然石膏或人工石膏處理鹼中銀鹽，所得結果，大致相同，故天然石膏，又可以資利用也。

丁、 結論：

1. 由以上各試驗所得結果，石膏可用以沉澱鹼水中之氯化銀。

2. 人工石膏得自鹼水加芒硝煎製食鹽時所剩下之沉澱，平日少能利用，現用以除銀，是廢物不至遺棄。

3. 天然石膏用以除鎂，亦可收同樣效果，是除鎂之沉澱劑，又多一種原料。
4. 用沉澱法，將滷中所含鎂素除淨時，無論加芒硝或用石膏，皆有微量酸鈣溶解於處理後之滷水中，因其結疤，有損用具，投入石灰後，可使大部硫酸鈣沉澱，是可補結疤之弊。

附啓：

本試驗承張子壘先生熱心指導，特此附謝。

民國三十一年八月于五通橋

參 考 書 目

1. Seidell, Solubilities of Inorganic and Organic Compounds vol I,
p.p. 120-1, p. 203, p. 218.
2. Industrial and Engineering Chemistry. Industrial Edition vol. IX p.p. 17-26
(1917)
3. J. W. Millor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry
Vol. III p.p. 775-6, p.p. 699-700.
4. Carl J. Engelder, Calculations of Qualitative Analysis, p.p. 86-90.
5. International Critical Tables of Numerical Data; Physics, Chemistry and
Technology, Vol. IV, p. 286; Vol. VII, p. 295, P. 341.
6. 趙博泉——鹽滷除鎂，利用石膏為沉澱劑之試驗程序，本社三十一年二月份工作報
告（未發表）
7. 郭浩清，蔡子定，馬東民——滷水加芒硝除鎂試驗報告（未發表）（三十一年六月）

沉澱法及分離法除銀優點及缺點之比較

	沉 澱 法		分 離 法	
原 理	以芒硝為除銀原料，加適量於滷水中，使氯化銀結成硫酸銀而沉澱，澄清後將滷滴入鍋煎鹽。		本法係利用氯化銀能隨波溫之上昇而遞增其溶解度之性能，以除去煎巴鹽時所需滷鹽中之氯化銀，若所用滷鹽中之氯化銀除盡，巴鹽中可以不含銀素。	
	優 點	缺 點	優 點	缺 點
手 續	簡單容易，只將芒硝溶化加入滷水內，攪勻，靜置，澄清後即可汲取煎鹽，對於含銀多寡之滷水皆稱適用。			較沉澱法略為複雜。
設 備	多數灶房不須另添設備。			添置結晶器。
原 料		需用大量芒硝，設糖樂兩區每年產鹽一百一十萬擔，則需芒硝約一萬九千餘擔，若芒硝之來源無問題，或有大量代用品此法始能普遍推行。	無需外來原料，亦即不若沉澱法須受芒硝產運商人之限制。	
管 理	易於訓練技術工人。	需加強食鹽品質之檢定。	易於訓練技術工人。	需加強食鹽品質之檢定。
成 鹽 品 質	加適量或微過量芒硝於滷水中，銀則沉澱，所煎得食鹽，不再含氯化銀。	加芒硝之量若過多，必有石膏生成，易生鍋疤。	可將滷鹽之含銀量減至0.73%，若每餅巴鹽所需之滷水中之氯化銀總量不超出12市斤，則採用分離法後所煎得巴鹽僅含極微量銀素。	
鹽 斤 之 損 失	$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$ 即用芒硝除銀，同時有當量食鹽產出。	鹽斤重量之損失約為1.4%		所有氯化銀均經分離，其全量為鹽斤之損失(約3%)。
副 產	得硫酸銀副產，為有用之工業原料。	滷水及芒硝內所含雜質甚多，沉澱前須分別過濾，否則硫酸銀過髒，不能直接用為工業原料。	分離法之最大優點在能除銀，同時得氯化銀為副產。氯化銀在工業上用途至廣，精製之方法簡捷，價值尤昂，以氯化銀易溶於水，能製成多種銀鹽。故分離法極適宜於提製大量氯化銀。	
危 害	沉澱所得之硫酸銀，可隨意貯存或丟棄，不致為害。			所得之粗氯化銀不能隨意存放若被人畜誤食，或受雨淋流入溝渠，人畜飲後有中毒之虞。

鉍鹽研究彙報

每册定價二十元

編行者 黃海化學工業研究社

四川五通橋

印刷者 文化印書館

四川樂山老霄頂

中華民國三十二年三月

