

上海化工研究院編

保存本

明矾石的综合利用

(研究报告汇编)

43.6

上海科学技术出版社

明矾石的綜合利用

(研究报告汇编)

上海化工研究院 編

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是一本明矾石综合利用的研究报告汇编，内容包括明矾石的分析、明矾石制取钾氮混合肥料、明矾石氨浸残渣提取氧化铝、沸腾焙烧明矾石脱水等。从这些试验的研究结果证明了明矾石中含有许多成分，而这些成分都是化工的重要原料，因此积极推广综合利用明矾石是有重大的意义。

本书可供各地研究和生产上的参考。

明 矾 石 的 综 合 利 用

(研究报告汇编)

上海化工研究院 編

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店经售

上海市印刷六厂印刷

*

开本 787×1062 1/32 印张 3 16/32 字数 73,000

1959年12月第1版 1959年12月第1次印刷

印数 1—1,000

统一书号：15119·1373

定 价：(十二) 0.42 元

內 部 发 行

目 录

明矾石的分析	1
一、前言	1
二、实验与讨论	2
三、分析的方法	36
四、结论	49
五、参考文献	50
明矾石制取钾氮混合肥料	51
一、前言	51
二、煅烧	52
三、氨浸	54
四、中间试验工艺流程	55
明矾石氨浸残渣提制氧化铝	60
一、前言	60
二、试验部分	62
三、结论	81
四、参考文献	82
沸腾焙烧明矾石脱水(第一部分摘要)	83
一、炉子结构和试验流程	83
二、物料特性及操作控制	84
三、工艺过程研究	86
四、结论	90

沸騰焙燒明矾石脫水(第二部分摘要).....	93
一、炉子結構、試驗流程及操作控制	93
二、工艺过程研究.....	96
三、結論	107

明矾石的分析

一、前言

关于明矾石全分析較詳細的資料在文献中尚未見到，一般皆按硅酸盐的方法进行分析。在我們實驗室中，以往是采用碳酸鈉熔融分解矿样的系統分析法。这方法的简单过程如下：将矿样与碳酸鈉共同熔融，再用盐酸处理，二次脱水后，过滤，灼燒洗淨的殘渣至恒重，用氫氟酸与硫酸去硅，再灼燒至恒重。二次称量之差即为二氧化硅的含量。氫氟酸处理后殘渣用碳酸鈉熔融后併入原滤液。吸取小量滤液二分，一分用磺基水楊酸法比色測定氧化鉄，一分用过氧化氫法比色測定鈦含量。其余滤液用氨水二次沉淀重量法測定倍半氧化物的含量，减去鉄、鈦氧化物的含量后即得氧化铝量。用氯化鋇重量法測定分离去倍半氧化物后滤液中的硫酸根含量。收集滤洗液，去氨后用过氯酸重量法測定氧化鉀含量。

按上述方法同时进行三个矿样分析就需二十余工作日，这样分析的速度与生产上的要求相距甚远，所以改进明矾石分析方法是必要的。在我們的試驗中發現并証實了用原法測定明矾石中的氧化铝时，結果偏高，而測定硫酸根时，結果偏低。

采用过氯酸来处理明矾石矿样的方法，首先是由前沈阳化工綜合研究所选矿組所提出的^[1]。他們初步試驗的原来意

图是借过氯酸来处理矿石，只要能提出矿石中明矾石組成部分的成分，即适合选矿业务上分析的要求。至于含有伴生矿石內的成分能否完全溶出，不作重点看待。我們認為作为明矾石全分析來說，應該把矿石內所含主要成分全部測定出来，因此在他們用过氯酸处理的基础上，采取了进一步的方法改进試驗。

本文敘述了采用过氯酸处理矿样，并測定其硅、鋁、鉄、硫、鉀等成分的分析試驗，最后并附有这些成分的分析方法。由于采用了过氯酸处理矿样，免除了冗长的二氧化硅的脱水操作，氧化鋁改用容量法測定，硫、鉀的測定允許若干其他离子的存在，因此，避免了复杂的分离手續，使工作量减少至十一工作日。同时，亦提高了鋁、硫測定的准确性。

二、实验与討論

1. 过氯酸分解明矾石矿样

我們以往用碳酸鈉分解明矾石矿样，由于二氧化硅进入溶液而引起耗时的分离步驟，故試圖以其他試剂来处理矿样。明矾石不溶于水，在室溫下亦不溶于硫酸、硝酸、盐酸等无机酸^[2]。曾用王水在沸点下处理矿样，分析溶液中的硫酸根与氧化鋁，結果含量均很少，这說明矿样如果用王水处理，即使在沸点下亦是极不完全的。若用濃热硫酸处理，会妨碍硫酸根等的測定，故决定試用过氯酸进行处理。

近年来矿物的分析工作中已广泛地采用过氯酸来分解矿样。稀的过氯酸(35~50%)沒有氧化和脱水作用，即使在其沸点下，对明矾石作用也极緩慢而又不完全。濃过氯酸(70~72%)在接近沸点溫度(203°C)时，是一个强氧化剂和脱水

剂。我们是采用浓过氯酸在沸点下处理明矾石矿样的。

(一) 分解能力

称取通过 270 网目的明矾石试样约 1.5 克，每克试样加入 60% 过氯酸 20 毫升。加热至溶液沸腾(约 203°C) 并有过氯酸蒸气的白烟发出，再继续处理 1.5 小时。过滤，洗涤至无硫酸根离子。将残渣在 105°C 烘干后，以碳酸钠熔融，分离 SiO_2 后，得溶液体积约 200 毫升。每一成分的定性试验约各取溶液 10 毫升进行。

试验结果:

表 1-1

矾石名称	试号	残渣定性结果			
		SO_4^{2-}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ti^{4+}
雪花 (已煅烧脱水)	1-1	无	有	有	有
	1-2	无	有	有	有
	1-3	有	有	有	有
	1-4	极微	有	有	有
	1-5	极微	有	有	有
* 大红山	1-6	微	有	有	有
	1-7	极微	有	有	有
珠宝坑	1-8	无	有	有	有
	1-9	有	有	有	有
	1-10	极微	有	有	有
	1-11	极微	微	微	有
雪花	1-12	极微	有	有	有
	1-13	无	有	有	有
	1-14	有	有	有	有
	1-15	无	有	有	有
	1-16	微	有	有	有

* 全部通过 250 网目。

结果与讨论:

(1) 通过 270 网目的明矾石试样用过氯酸处理后，残渣

中存留有极显著的鉄、鋁、鈦，这說明了过氯酸不能把这些成分全部轉入溶液。以后的試驗証明，这些未被浸出的成分約占試样总重的1%，同时随着試样細度的不同而略有少許。

(2) 进行殘渣中硫酸根的檢驗时，若取試液5~10毫升，加入10%氯化鋇1~2滴，均无沉淀产生；氯化鋇用量增至5~8滴时，結果如表1-1，极大部分殘渣中已难檢出硫酸根。故可認為硫酸根的浸出試驗对全部通过270网目試样是完全的。

(3) 殘渣中鉀的定性試驗未曾进行，但用比較法所得結果証明，明矾石的鉀含量不能借过氯酸的处理而全部轉入溶液中，已經煅燒脫水的矾石較生矾石更为困难。

(4) 用过氯酸处理明矾石試样时，溶液逐漸轉变为淡黃色。殘渣顏色則略为褪淡，根据含鉄量的不同，呈現不同程度的紅棕色，其中珠宝坑矾石由于含鉄量少呈灰白色。

(5) 根据硫酸根能全部被溶出的情况来看，可以肯定：用过氯酸在沸点下处理明矾石矿样时，能将明矾石物相全部溶出；殘渣中殘留的鋁、鉀等可認為是属于未溶于过氯酸中的伴生矿石的。

(6) 必須用濃过氯酸在接近沸点(203°C)下分解明矾石矿样，用稀的在常溫或沸点下及濃的在常溫下均不能分解矿样，因此我們認為：过氯酸之所以能不同于其他无机酸而能分解明矾石矿样，是由于它具有强烈的脫水作用，能将明矾石的矿化作用破坏的緣故。

(二) 矿样細度的影响

前节証明：用过氯酸处理全部通过270网目的矾石矿样时，仅硫酸根能完全浸出。在明矾石全分析中，硫酸根的測定是一重要項目，若能采用較粗粒度矿样，就可縮短研磨試样时

表 1-2

矾石 試樣	浙 江 平 陽 雪 花 矾 石		安 徽 廬 江 郭 公 化 矾 石											
	名稱	編 號	S202						K700					
			270		200		100*		270		200**		100*	
試樣粒度項目			試号	%	試号	%	試号	%	試号	%	試号	%	試号	%
酸不溶物	1-17	35.26	1-19	34.98	1-24	35.08	1-29	49.92	1-32	49.91	1-35	50.44		
	1-18	35.16	1-20	35.20	1-25	36.41	1-30	49.96	1-33	49.91	1-36	49.83		
			1-21	35.25	1-26	35.44	1-31	50.16			1-37	50.14		
SO ₃					1-27	35.61					1-38	49.94		
					1-23	36.26					1-39	50.16		
	1-17	23.77	1-19	23.91	1-24	23.81	1-29	18.58	1-32	18.47	1-35	18.43		
酸浸殘渣中 SO ₄ 檢驗結果	1-18	23.85	1-20	23.70	1-25	22.84	1-30	18.52	1-33	18.57	1-36	18.50		
			1-21	23.71	1-26	23.58	1-31	18.41	1-34	18.43	1-37	18.46		
			1-22	23.92	1-27	23.61					1-38	18.64		
					1-28	23.18					1-39	18.59		
			1-19	无	1-24	有			1-32	无	1-35	微		
			1-23	无	1-25	有					1-36	无		
				1-26	有					1-38	无			
											1-39	微		

* 100 网目試樣篩析的結果見表 2。 ** 200 网目 K 700 矾石試樣篩析的結果：- 200 + 270 为 80.69%；- 270 为 19.31%

表 1-3

矾石編号	不 同 网 目 的 百 分 数				
	+100	-100 +140	-140 +200	-200 +270	-270
S 202	0.66	36.55	17.94	26.58	18.27
K 700	0.33	53.81	35.55	6.65	2.66

間，則等于加速成分之測定。为此，选用平陽、廬江矾石各一种，分別磨成全部通过 100, 200, 270 网目試样三种进行过氯酸处理，以比較其酸处理后殘渣重量和硫酸根的浸出量。

过氯酸浸取液中硫酸根的測定采用硫酸鋇重量法。

試驗結果：

結果与討論：

(1) 安徽廬江产郭公化明矾矿試样在全部通过 100 网目时，用过氯酸处理即能将硫酸根全部溶出，殘渣定性檢驗亦几无硫酸根。

(2) 浙江平陽产雪花矾石全部通过 100 网目者所得 SO_3 数据很不整齐，酸浸殘渣中均有硫酸根檢出，証明浸出不完全。但全部通过 200 网目的試样，殘渣中已无 SO_4^{2-} 存在。

(3) 郭公化各試样的过氯酸不溶物量是一致的；但雪花矾石不但 100 网目試样不溶物結果不一，就是 200 网目的結果也有波动。

(4) 試驗結果說明明矾石中含有不同的脉石，影响着矾石的結構，使采用过氯酸全部浸出硫酸根所要求的試样細度不同，当試样研磨至全部通过 200 网目时，接近于矾石单体分离的細度(根据东北工学院采矿系的研究，明矾石要在 270 网

目以下才能单体分离), 使矾石晶体均有机会与过氯酸接触, 硫酸根始能全部浸出。

(5) 建議用过氯酸处理明矾石浸出其全部硫酸根的矾石試样, 应全部通过 200 网目。

(三) 过氯酸用量对处理時間的影响

过氯酸处理矿样是在自制 100 毫升三角燒瓶中进行。燒瓶的特点是身高、底小、口大。瓶上套有冷凝嘴, 如图 1-1。

前已証明, 用过氯酸浸取明矾石时, 仅硫酸根几能全部浸出, 所以本节試驗是以硫酸根为标

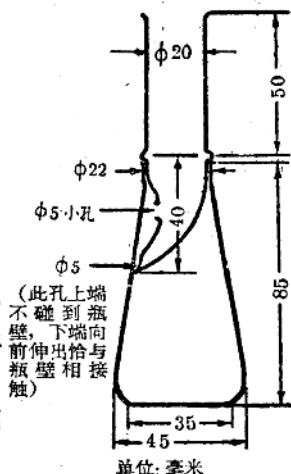


图 1-1

表 1-4

矾石名称	試 号	60% 过氯酸用量 每克矾石毫升数	处理时间 小时	SO ₃ 测得量 %
雪花 (已煅烧脱水)	1-40	20	1.5	23.81
	1-41	20	1.5	23.96
	1-42	12	1	23.80
	1-43	12	1	23.94
	1-44	7.5~8	1	23.91
	1-45	7.5~8	1	23.78
	1-46	7.5~8	1	23.81
珠 宝 坑	1-47	20	1.5	20.15
	1-48	20	1.5	20.34
	1-49	12	1	20.16
	1-50	12	1	20.27
	1-51	7.5~8	1	20.34
	1-52	7.5~8	1	20.27
	1-53	7.5~8	1	20.33
	1-54	7.5~8	1	20.31

准。

試驗結果：見表 1-4。

結果與討論：

(1) 由上表得知每克硃石加入 60% 过氯酸 7.5~8 毫升，處理 1 小時已足夠。若酸量再減少，液固比太小，處理困難。亦曾再縮短處理時間至半小時，測其酸不溶物量如下：

表 1-5

硃石名稱	試 号	處理時間 小時	酸不溶物量 %
雪花(已炭燒脫水)	1-55	1	40.47
	1-56	1	40.37
	1-57	0.5	41.73
	1-58	0.5	41.68
珠 宝 坑	1-59	1	45.08
	1-60	1	45.21
	1-61	0.5	46.36
	1-62	0.5	46.89

用酸量均為每克硃石加 60% 过氯酸 7.5 毫升。處理半小時者，酸不溶物量增加甚多，說明處理不完全。

(2) 过氯酸處理操作原在燒杯中进行，有過氯酸蒸汽逸出，操作不安全且要耗費較多量的酸。後改在三角燒瓶中进行，并仿 G. F. Smith 等^[3]所建議的冷凝嘴(見圖 1-1)套于燒瓶口，操作过程中控制加熱溫度，保持試料沸騰而无显著白烟自冷凝嘴上端逸出。这样使过氯酸需要量減少并改善了操作条件。

2. 二氧化硅的測定

硃石試样經過氯酸處理后，過濾、洗淨，并灼燒至恒重，即為酸不溶物的重量。再用氫氟酸与硫酸處理以逐出 SiO_2 ，再灼燒称重。二次重量之差即為二氧化硅含量。測定結果与用

与碳酸钠熔融法所得者进行比较。

試驗結果:

表 1-6

矾石名称	試 号	酸不溶物 測得量%	SiO ₂ 測得量, %	
			本 法	碱 熔 法
珠 宝 坑	2-1	45.13	—	44.08
	2-2	45.20	—	
	2-3	45.21	44.28	
	2-4	45.12	44.13	
	2-5	45.13	44.15	
雪 花	2-6	36.87	36.03	35.77
	2-7	36.72	35.97	
	2-8	—	35.99	
雪 花 (已煅烧脱水)	2-9	40.83	—	39.54
	2-10	40.85	—	
	2-11	40.90	39.55	
	2-12	40.81	39.67	
	2-13	40.89	39.52	
	2-14	40.86	39.48	

結果与討論:

(1) 全部通过270网目的同一矾石試样用过氯酸处理后, 所得不溶物之量恒定。在已知組成矾石的选矿过程中, 可考虑采用过氯酸不溶物量作操作控制指标。

(2) 根据测定的酸不溶物和二氧化硅二項数据的差数, 得知不同矾石的差数不同, 亦即未被浸出鉄、鋁、鈦等量随矾石矿样的不同而异。

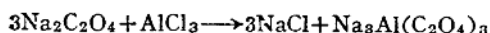
(3) 二氧化硅量系以碱熔法所得結果为标准。表 1-6 中的数据說明: 矾石中的二氧化硅可以直接加氢氟酸与硫酸于酸不溶物中来测定。这样, 省去了二次硅酸的脱水操作, 簡化了分析过程, 并且縮短了操作時間。

3. 氧化鋁的測定

我們實驗室中，以往均採用氫氧化鉍重量法測定礬石中的氧化鋁含量。即用氫氧化鉍將鐵、鋁、鈦等共同沉淀，過濾洗淨後，灼燒至恒重得三者含量。再借比色法測定鐵、鈦含量。氧化鋁之含量即根據其減差求得。氧化鋁吸水性很強，需要在 1,200°C 以上的高溫下灼燒才有可能得到準確的結果。一般實驗室中所用茂福爐溫度最高僅達 1,000°C 左右，因此往往得到偏高的結果。同時鐵、鈦用比色測定，其誤差均反映到按減差法所得的氧化鋁結果中。這方法的另一些缺點是分析時間較長，必須同時測定鐵、鈦、五氧化二磷等。本試驗中我們試圖用氫氧化鈉滴定容量法來測定明礬石中氧化鋁的含量。

這一容量法是以 Н. И. Червяков 和 Э. Н. Дейчман 的建議為基礎的^(4,5)。即鋁鹽和酒石酸鹽作用生成鋁鹽絡合物并析出等當量的酸，再以氫氧化鈉滴定析出的游離酸。

鋁鹽與酒石酸鹽反應時放出等當量的酸⁽⁶⁾，此時用氫氧化鈉滴定的是總酸量，亦即溶液中原有的游離酸和鋁與酒石酸鹽生成絡合物時所放出酸的總量。在另一分同樣的試液中加入草酸鈉，使鋁按下列反應完全和草酸鈉作用生成草酸鹽絡合物：



再用氫氧化鈉滴定时，中和的是溶液中原有的游離酸。按二次滴定的減差來決定鋁的含量。

採用了葉風年等⁽⁷⁾介紹的分析步驟進行純鋁的分析。發現酚紅與溴代麝香草蘭為混合指示劑滴定游離酸時，終點不易掌握。後改在日光燈滴定台上進行滴定，溶液滴定終點自深黃色轉變為深紫紅色相當敏銳。同時對總酸度滴定的酚酞

指示剂用量亦加以肯定。酚酞加入过少会使終点后移，造成过高的結果。

我們亦曾試用了另二种 氫氧化鈉 滴定方法。一种是 М. Ф. Климовская 建議的方法⁽⁸⁾，用氫氧化鈉分离去鉄、鎳和部分銅后的溶液中，鋁成鋁酸鈉形式存在。用盐酸酸化后，再在酚酞存在下用苛性鈉中和，鋁即轉变为氫氧化物。以适当过量的标准 0.2 N 盐酸溶解，然后加入草酸鈉或草酸鉀，鋁即成草酸盐的絡合物，再加入氯化鎂以束縛住过量的草酸根离子。最后在甲基紅存在下，用苛性碱滴定剩余的游离酸。方法是比较简单的，但誤差較大(約 2%)，大多是偏高，而原著者的結果均屬偏低。主要的困难在于中和酸化后的溶液时有大量氫氧化鋁沉淀生成，使終点不易辨認。

另一法是分別采用了上二方法的一部分綜合而成。即吸取酸性溶液 100 毫升各二分(約含 Al^{3+} 2 毫升当量)，一分中加入 1 N 草酸鉀溶液 10 毫升，氯化鈉 5 克，中性氯化鎂 (2N) 10 毫升及 0.2% 甲基紅二滴，用 0.1 N 标准氫氧化鈉滴定至溶液由紅变黃，得游离酸的耗碱量。另一分中加入 30% 酒石酸鉀鈉 10 毫升，1% 酚酞 5 滴，用同样的氫氧化鈉滴定至溶液恰由无色变紅，所得为总酸量。二者的碱差即相当于所含鋁的当量。所得結果比較滿意。

鉄离子对以上三方法均干扰。我們的試驗証明，它与酒石酸盐能起与鋁相似的反应。但非定量。由于明矾石中含鉄(一般的矿石中換算为 Fe_2O_3 时約为 Al_2O_3 重量的 $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{4}$ ，我們亦进行了鉄的分离試驗，采用适用于一般分析室而又比較简单的氫氧化鈉法，在鋁溶液中加入过量的氫氧化鈉使鉄成氫氧化鉄沉淀(同时鈦亦成偏鈦酸鈉而沉淀析出)，鋁則成

鋁酸鈉形式存留于溶液中。為了避免將氫氧化鐵沉淀過濾分離時洗濯沉淀的困難，採用了以干濾紙過濾部分溶液的方法。

過氯酸處理明礬石所得試液中含有大量的過氯酸根與硫酸根離子。我們亦進行了二種離子對測定的干擾試驗。

試驗分綜合法和酒石酸鉀鈉法二部分。結果如下：

(一) 綜合法

(1) 純鋁的測定

鋁的純度為 99.75%，用鹽酸溶解。滴定用氫氧化鈉濃度為 0.08816 N。

表 1-7

試 号	氫氧化鈉用量(毫升)			測得鋁純度 %	誤 差 %
	總酸度	游离酸	減 差		
3-1	39.00	16.30	22.70	100.03	+0.28
3-2	40.91	18.27	22.65	99.88	+0.13
3-3	33.13	10.57	22.54	99.42	-0.33

(2) 硫酸根的影響

在純鋁溶液中加入相當於礬石中所含硫酸根量的化學純硫酸，再進行滴定。溶液中 SO_3 與 Al_2O_3 的重量比是 1.02:1。

滴定用氫氧化鈉濃度為 0.08816 N。

表 1-8

試 号	氫氧化鈉用量(毫升)			測得鋁純度 %	誤 差 %
	總酸度	游离酸	減 差		
3-4	74.50	54.11	20.39	99.95	+0.20
3-5	74.56	54.13	20.43	100.10	+0.35
3-6	74.53	54.15	20.38	99.85	+0.10

(3) 用氫氧化鈉分離鐵的試驗