

# 铝镁技术报导

从明矾石生产氧化铝

〔译文集〕

（二）

1978

冶金工业部贵阳铝镁设计院革委会

## 目 录

|                                          |         |
|------------------------------------------|---------|
| 碱式硫酸铝盐的物理化学性质·····                       | 1—9 页   |
| 在 $K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ 系中硫酸铝的水解·· | 10—14 页 |
| 硫酸铝和明矾溶液水解程度方程式·····                     | 15—26 页 |
| 明矾石的处理方法与装置·····                         | 27—30 页 |
| 明矾石矿粉在沸腾层中脱水·····                        | 31—37 页 |
| 粒化明矾石的焙烧和还原·····                         | 38—44 页 |
| 粒状明矾石在竖式炉内的脱水和还原·····                    | 45—51 页 |

## 碱式硫酸铝盐的物理化学性质

А. К. Залюбский

合成明矾石形式的钾铝碱式盐是将硫酸铝溶液和钾明矾置于玻璃管内，在  $280^{\circ}\text{C}$  下加热制得的〔1〕。用类似的方法，作者合成了钠和铝的明矾石。将钾明矾加热至高于它的熔点，即可得到类似于明矾石的化合物〔2〕。碱式硫酸铝盐  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  类似于天然矿物黄矾，将硫酸铝和过量硫酸钾或钾铝明矾（取明矾同水的比例为 1:4）在压煮条件下  $200^{\circ}\text{C}$  加热即可制得〔3〕。如果往沸腾的铝钾明矾溶液加某些数量的苛性钾，合成黄矾便成无定形沉淀物析出〔3〕。

文献〔4〕的作者曾在  $170^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  温度范围内硫酸铝溶液水解时合成了碱式硫酸铝盐  $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在铝氨明矾水溶液水解的情况下〔5, 6〕提高压煮温度，便生成与明矾石同晶形的碱式硫酸铝盐  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。在文献〔7〕中，用压煮水解方法合成三种明矾石：钾明矾石，钠明矾石和钠钾明矾石。在研究硫酸铝水溶液在  $130 \sim 150^{\circ}\text{C}$  范围内水解过程时，作者确定了形成类似明矾石的碱式盐  $\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

在文献中对合成碱式铝盐有广泛的报导，而对于它的物理化学性质的研究都极其有限。对天然钾明矾在化学方面有较详细的研究。在文献〔9—11〕中，列出了明矾石与碱、氨、铵盐和硫相互作用的反应式。在文献〔10〕中，研究了明矾石在 5% 硫酸，盐酸和硝酸溶液中以及在 6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度。

之所以对明矾石这样感兴趣是因为在自然界中发现有很多的明矾石矿，因而引起在工业上用以制取氧化铝、硫酸钾和硫酸的兴趣。很早以前就用明矾石来制取硫酸钾。近年以来，人们在积极地探讨酸法处理高硅含铝原料〔12—15〕。从硫酸铝溶液析出氧化铝建议采用碱式硫酸盐结晶法来实现。但这些碱式硫酸盐的物理化学性质几乎没有进行过研究。

当研究硫酸铝在  $115^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  范围内水解时，无论是纯溶液〔16—19〕或者加进碱金属和氨的硫酸盐，皆可以合成不同的碱式硫酸铝盐，并确定了它们的形成条件。在本文中是研究碱式盐的某些化学、结晶光学和 X 光衍射的性质。

水解是在有聚四氟乙烯塑料内衬的容积 55 毫升的钢制压煮器内进行，往压煮器注入溶液、盖紧盖之后，放在空气恒温器中。压煮器固定在公共的框架上，框架转动是由马达经过减速机带动，转速为 50 转/分。

温度是用配套的  $\text{ЭПМ}-09\text{M}$  型单点电子电位差计和铬铝热电偶来控制。热电偶的热端安在其中一个压煮器的料室中。达到给定温度后让压煮器保持一定时间，然后用流动冷却水将其急剧冷却 2 分钟。

碱式盐用布氏漏斗进行严密的过滤，并仔细用热水洗涤到酸性反应消失为止。碱式盐在空气恒温器中  $100^{\circ}\text{C}$  下烘干一昼夜。然后将 1 克碱式盐在加热状态下溶解在 20 毫升的 10% 苛性钠溶液中，并使其容积扩大到 100 毫升。从这个容积中取出等分的分量进行分析。

测定氧化钾和氧化钠是用名牌为“蔡司·依恩那”火焰光度计，测定氧化铝和硫是用重量法。

氢明矾石由浓度 30 克/升的硫酸铝溶液合成。钾、钠和氨的明矾石是从硫酸铝浓度为 308 克/升和分子比  $R_2O_3:Al_2(SO_4)_3=1:3$  的溶液水解析出的  $(R-Na^+, K^+ \text{ 或 } NH_4^+)$ 。水解温度 230℃，保持时间 1 小时，分子比  $Al_2O_3:SO_3=0.6$  的弱碱式硫酸铝盐也是从这些溶液在 150℃ 时合成得到。

制备溶液使用了 “分析纯” 的硫酸铝和 “化学纯” 的碱金属硫酸盐。

合成碱式硫酸铝的化学组成列于下表。从表中看出与计算值出入不大，证明这些制备物是够纯净的。

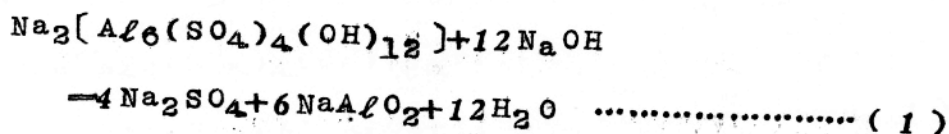
碱式硫酸铝盐的化学组成如后：

碱式硫酸铝盐的化学组成

| 盐     | 分子式                                                                                                                     | 化学组成 %           |                   |                 |                                |                 |                  |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|------------------|
|       |                                                                                                                         | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O |
| 氢明矾   | H <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ]                                    | —                | —                 | —               | 40.48                          | 42.35           | 17.17            |
| 钠明矾   | Na <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ]                                   | —                | 7.85              | —               | 38.24                          | 40.15           | 13.76            |
| 钾明矾   | K <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ]                                    | 11.25            | —                 | —               | 36.83                          | 38.71           | 13.22            |
| 铵明矾   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub> ]                   | —                | —                 | 4.15            | 38.62                          | 40.37           | 16.86            |
| 铝钠碱式盐 | Na <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>10</sub> ].4H <sub>2</sub> O                 | —                | 6.50              | —               | 32.95                          | 42.84           | 17.71            |
| 铝钾碱式盐 | K <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>10</sub> ].4H <sub>2</sub> O                  | 9.82             | —                 | —               | 31.61                          | 41.60           | 16.97            |
| 铝铵碱式盐 | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Al <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (OH) <sub>10</sub> ].4H <sub>2</sub> O | —                | —                 | 3.55            | 33.65                          | 43.35           | 19.45            |

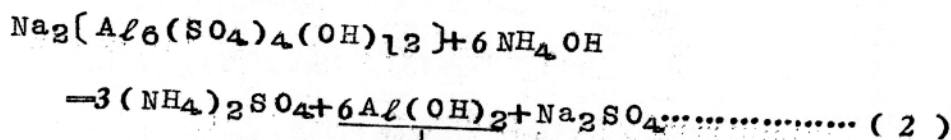
## 碱式硫酸铝盐的化学性质

同碱的相互作用：所有的碱式硫酸铝盐都很容易地溶解于碱（钾或钠）的水溶液中，特别是加热到沸点的时候。在含  $\text{NaOH}$  10% 的水溶液中加热时，在 3 ~ 5 分钟内溶解便告完成。碱式盐的溶解反应进行的同时生成碱金属硫酸盐和铝酸钠。所以钠明矾石的溶解可用如下反应式来表示：

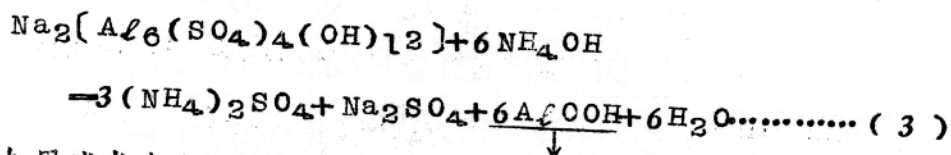


为了使反应按规定方向进行，必须加过量的钠碱（ $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  分子比应当不低于 2）。否则所生成的铝酸钠很容易水解而落入  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀物中。

碱式盐与氨的相互作用稍有不同。在 10% 氨的弱溶液中，碱式盐溶解很少。当氨浓度提高到 25% 和温度提高到 100℃ 时，碱式盐，例如钠明矾石与其相互作用便按如下反应式进行：

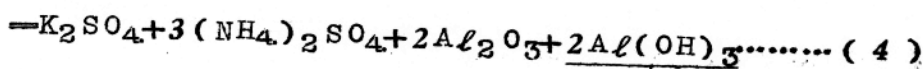
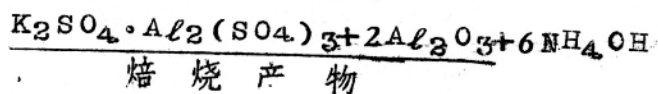


随着温度升高到 150℃ 和更高，反应式 (2) 进行的同时便生成一水软铝石、其反应式为：

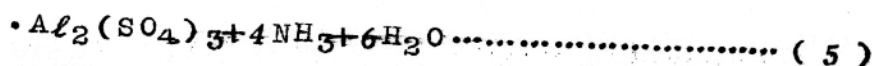
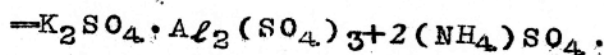
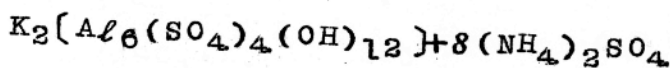


如果碱式硫酸铝盐为了在 450 ~ 450℃ 下除去结晶水而经过焙

烧，那么，它们在稍微加热至75℃左右便与氨相互作用。焙烧过的碱式盐，例如钾明矾石同氨相互作用可按如下方程式进行：



碱式硫酸盐还和硫酸氨相互作用。当把潮湿的碱式盐与硫酸铝的混合物加热时，生成铝明矾混合物，同时析出氨和水蒸汽。钾明矾石与硫酸铵的相互作用可用下式表示：

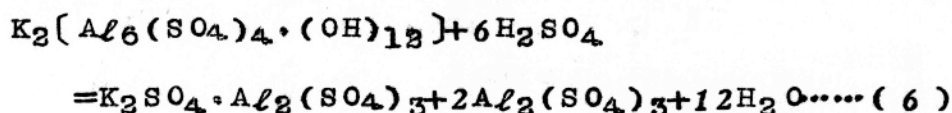


同酸的相互作用：文献〔9、11〕指出，未经过焙烧的生明矾石与硫酸、盐酸、硝酸等均不起反应。不过，达到沸点时，这些酸便与碱式盐便产生显著的反应。碱式盐的溶解数量在同样的时间内在所有的酸（硫酸、盐酸和硝酸）溶液中按从钾明矾石到氢明矾石的顺序增加。对分子比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 5$  的弱碱式盐也发现类似的情况。按其对于无机酸的稳定性，碱式盐的排列顺序为： $\text{H}_2\text{A} < (\text{NH}_4)_2\text{A} < \text{Na}_2\text{A} < \text{K}_2\text{A}$ ，其中 A 为  $\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ 。

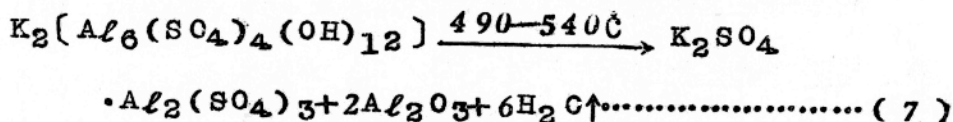
当提高温度至高于沸点时（压煮条件下），所有的碱式盐均能完全溶解于浓度较低（10%）的酸中。它们开始发生完全溶解的温度各不相同，可按上述顺序确定。分子比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 5$  的弱碱式盐的溶解温度最低。

明矾石溶解温度的提高顺序为从氢明矾石到钾明矾石。

在浓酸中，所有碱式硫酸铝盐实际上完全溶解，此时反应是按下式进行。将反应混合物稍为予热至  $60 \sim 80^\circ\text{C}$  时，酸与盐即开始强烈的反应，同时放出大量的热，使温度提高到  $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 。所生成的烧结块在接着用水溶出时便完全转入溶液中。这样一来，硫酸同碱式盐例如钾明矾石相互作用的反应可写成如下形式：

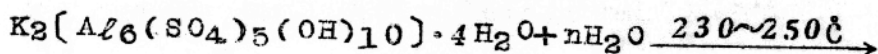


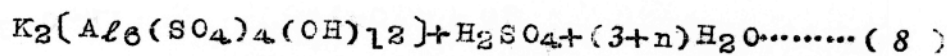
在脱水温度下 ( $450 \sim 550^\circ\text{C}$ ) 焙烧过的碱式盐也很易溶解在弱的或中等浓度的无机酸中。酸与盐相互作用的机理在这里是另外一种。在焙烧碱式盐时生成无水明矾和无定形氧化铝，其反应式为：



其后，在用酸溶液处理时，铝钾明矾和硫酸铝即转入溶液中。该硫酸铝是由于氧化铝与硫酸相互作用而生成的。在用其他的酸来溶出的情况下，这些酸（盐酸、硝酸）的盐也随同钾铝明矾转入溶液中。

同水的相互作用：所有的明矾石在加热到  $250 \sim 300^\circ\text{C}$  时均不溶解于水中（在更高的温度下我们没有进行研究）。而分子比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 5$  的碱式盐加热到  $230 \sim 250^\circ\text{C}$  时便与水相互作用并生成分子比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3 = 3 : 4$  的弱碱式盐—明矾石。相互作用的反应式：





# 参考文献

1. A. Mitscherlich J. prakt. chem. 83. 471. (1861)
2. C. Doelter und Leitmeier. Handbuch der Mineralchemie XIV. 579. 10. 1927. 508
3. Gmelin Handbuch der anorg. chem., System-Nummer 35 Aluminium Teil B, Lieferung 2 1933 Verlag chemie G. m. b. H. Berlin.
4. S. Bretsznajder. 著, Roczniki chemii. 29. 287 (1955)
5. L. Lesniewicz, S. Bretsznajder. Przem. 35. 571 (1956)
6. L. Lesniewicz. 著. Przem. 35. 378 (1956)
7. Ф. П. Верещакин..., Тр. ВАМИ. № 50 (1953)
8. T. R. Scott. J. met. 16. № 21 (1962)
9. С. С. Смирнов-Верин. Алюминий и их использование, М. ОНТИ 1938.
10. R. Adams. Ind. Eng. Chem., 27 780 (1937)
11. Г. В. Ладутин. Алюминий. Из-во «Металлургия». М. 1965.
12. A. Fleisher, Trans. A. I. M. E. 159. 267 (1944)
13. T. R. Scott Extractive Metallurgy of Aluminum (v. I. Alumina) 305 1963.
14. S. Bretsznajder. Przem. Chem. 42 677 (1963)
15. В. С. Сажин. Авт. свид. № 172047 (1965)
16. В. С. Сажин. Укр. Хим. ж. 32. 321 (1966)

17. А.К. Запольский Укр. хим. ж. 32 1222 1956
18. А.К. Запольский Укр. хим. ж. 33. 805 1967
19. А.К. Запольский Укр. хим. ж. 12 1263 1967
20. В.С. Саж ж. прикл. х. 21 1420 1968

节译自 «Укр. хим. ж.»  
1971 №1

~\*~

在  $K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$  系中

### 硫酸铝的水解

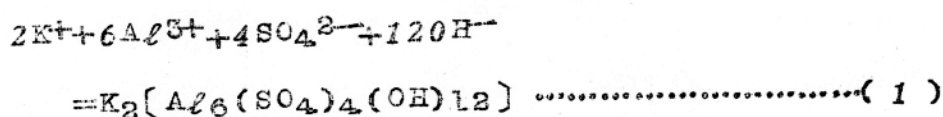
В. С. Сажин 等

当用硫酸法处理高硅含铝原料生产  $Al_2O_3$  时，建议用碱式硫酸铝盐结晶的办法〔1—4〕使  $Al_2O_3$  从硫酸溶液中析出。有关硫酸铝水解的资料在文献中只有有限的一点报导〔5—7〕。

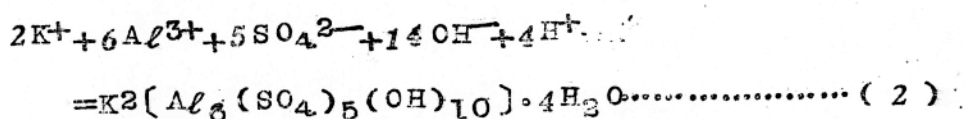
本文的目的就是要在  $230^\circ C$  条件下对硫酸铝在  $K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$  系中的水解进行系统的研究。选择这一温度是根据用硫酸法处理高硅原料的工艺要求来确定的。系统可分为9条曲线。 $K_2SO_4$  和  $Al_2(SO_4)_3$  的比值对每条曲线而言是改变了10%。例如曲线1相当于  $K_2SO_4$  和  $Al_2(SO_4)_3$  的恒定比值为1:9，曲线2就是2:8，余此类推。每条曲线有9个点，即每变化10%  $H_2O$  有一个点。这样一来，所研究曲线中每一条就表示出当  $K_2SO_4$  和  $Al_2(SO_4)_3$  重量比不变而只改变后者浓度时的  $Al_2(SO_4)_3$  水解率。

试验是在衬有聚四氟乙烯塑料的钢制压煮器中进行。压煮器容积为55毫升。装好溶液的压煮器放在一个公用框架上的空气恒温器中，框架旋转速度为40转/分。控制温度是靠放在压煮器中一个铬铝热电偶和  $307-09 M$  电子电位差计来实现。达到给定的温度并保温一小时后将压煮器浸在冷水中冷却。得到碱式硫酸铝盐沉淀同母液分离并用热水仔细洗涤。然后取规定重量的碱式铝盐分析其中  $K_2O$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SO_3$  和  $H_2O$  的含量。母液中的  $H_2SO_4$  浓度用计算法确定。

我们在很早以前就已经指出〔5—7〕，在有  $K_2SO_4$  参予的情况下， $Al_2(SO_4)_3$  的水解可按下述反应进行，并生成钾明矾石：



或者形成碱式盐



按照质量作用定律，添加  $K_2SO_4$  并降低溶液中的硫酸盐浓度，也就是提高  $OH^-$  的浓度，在上述两种情况下均可以促使硫酸铝的水解度得到提高。

从图1的数据可以看到，硫酸铝的水解程度（可以由在碱式盐沉淀中的  $Al_2O_3$  提取率来确定）随着  $K_2SO_4$  和  $Al_2(SO_4)_3$  浓度的降低而急剧增加。当增加系统中  $K_2SO_4$  组份时，水解程度增加的更激烈。如当  $K_2SO_4$  和  $Al_2(SO_4)_3$  重量比为 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1（图1曲线5—9），在系统中水为 30% 时，水解程度可达 95—97%。如果计入试验和分析的误差则可以断定，在这样的条件下实际上硫酸铝已完全水解。

在溶液浓度较高的范围内（10—20%  $H_2O$ ）可以看出，随着硫酸钾的变化水解程度变化很大。

另一个特点就是母液中  $H_2SO_4$  浓度的变化（图2）。随着水解溶液中硫酸盐浓度的下降，硫酸浓度开始是增加而后就降低。最高点的位置

不是固定不变的，随着系统中  $Al_2(SO_4)_3$  的增加，可以看出它是同溶液变浓的方向移动。如当  $K_2SO_4:Al_2(SO_4)_3$  重量比 = 1 : 9 , 2 : 8 , 3 : 7 时 (图 2 曲线 1—3) , 可以看出  $H_2SO_4$  浓度最高点是在系统中  $H_2O$  为 40 % 的位置。而当  $K_2SO_4$  增加到 70 ~ 80 % 时 (图 2 曲线 4—8) , 母液中  $H_2SO_4$  浓度最高点则位于系统中 20 ~ 30 %  $H_2O$  处, 当  $K_2SO_4:Al_2(SO_4)_3 = 9 : 1$  时,  $H_2SO_4$  浓度的变化却是另外一种情况, 这里可以看到的仅是一条下降的曲线。这样一来, 随着系统中  $K_2SO_4$  量的增加, 表示浓度增大的曲线上升部分收缩, 最后当  $K_2SO_4:Al_2(SO_4)_3 = 9 : 1$  时, 曲线上升部分就消失了。在曲线中形成硫酸浓度最高点的条件是: 母液中硫酸浓度增高时的水解程度比硫酸盐浓度下降时更加增大。在如前所述的一定条件下, 水解程度达到最大而硫酸盐浓度仍继续下降。由于这种原因, 母液中的硫酸浓度便降低 (曲线后半部分)。在曲线 1—3 (图 2) 上最高点是比较缓和的, 并且是落在系统中水浓度为 30 ~ 50 % 之间的位置。随着系统中  $K_2SO_4$  量的增大, 曲线最高部份收缩并且成为所示出的点。这种情况可作如下解释: 当  $K_2SO_4$  量少时 (图 1 曲线 1—3) 水解程度是随着硫酸盐浓度的降低而增加, 直到系统中水浓度为 90 % 为止。当  $K_2SO_4$  含量高时 (曲线 5—9) , 水解程度急剧增加, 在水浓度为 30 % 处达到了最大值。

当系统中水浓度为 10 % ,  $K_2SO_4$  量增加会导致硫酸铝的水解程度也增加 (图 1 曲线 1—9) 。由于水含量在 10 ~ 30 % 时, 母液中的  $H_2SO_4$  浓度增加而且最高点向系统中硫酸盐浓度较高的方向移动, 因此

曲线的上升部分收缩，最后消失了（图1曲线9）。

以前曾经确定在230℃有 $K_2SO_4$ 参与的研究条件下硫酸铝水解时形成钾明矾石。对 $K_2SO_4-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ 系的水解研究表明，除了形成钾明矾石之外，还可以形成碱式硫酸铝盐或其他成份。当溶液被稀释至系统中有80~90%水而且 $K_2SO_4:Al_2(SO_4)_3=3:1$ 或更高时，可形成较弱的碱式盐 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 9H_2O$ 。当溶液浓度较高时（10—20% $H_2O$ ）则形成更弱的盐，其碱性系数（ $Al_2O_3/SO_3$ 分子比）为0.31—0.39。对钾明矾石来说，其碱性系数为0.75。应当注意这样一个事实：在浓溶液的范围內所生成的碱式硫酸盐中有2克分子 $K_2O$ 配3克分子 $Al_2O_3$ 。这时被 $OH^-$ 所代替的 $SO_4$ 减少，也就是碱式盐的碱性下降。这样明矾中 $Al_2O_3/SO_3=0.25$ ，而在上述的碱式盐中 $Al_2O_3/SO_3=0.30$ 。这里是产生了一个 $SO_4=$ 被一个 $OH^-$ 所代替的现象，在这种条件下生成的碱式盐为 $2K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 10SO_3(5-6)H_2O$ 。新相的形成已为我们用X—光和差热分析的方法所证实。

### 参 考 文 献

1. Л. Флейшер, Производство глинозема по способу «Калумит» (1944年2月在美国采矿工程协会及冶金协会大会文献号)。
2. T. A. Scott, J. Met., 14, № 21. 1962
3. S. Brctsznajder, Przem., 42, № 12. 1963
4. В. С. Сажин, Авт. свид. № 172047, № 172047, 21.4.65 Г. Дюм. № 12 (1965) ~ 13 ~

5. В.С. Сахсин ..... , Укр. хим. ж. 32. 1. 1966
6. А.К. Запольский .... , Укр. хим. ж. 32. 1222 1966.
7. А.К. Запольский. Укр. хим. ж. 33. 805. 1967

译自 укр. хим. ж. 1971 № 81-  
84

## 硫酸铝和明矾溶液水解程度方程式

H. H. Epenet

众所周知，从硫酸铝或明矾溶液分离出氧化铝的方法之一是使前者在高温下水解，在此过程中，铝以碱式盐的形式沉淀下来。

对于在水解时所析出的铝化合物的结构以及影响其沉降速度的各种因素的研究曾有文献报导〔1—3〕。在这些文献中指出，能加速水解速度的各种因素为：提高温度，加入碱式盐品种，往硫酸盐溶液中加入碱金属和氨的硫酸盐。

在本文中列出了 $Al_2O_3$ 平衡浓度的实验测定结果和在 $100^\circ C$ 以上温度下在各种硫酸溶液中的水解程度，同时导出了水解的平衡程度与原液的温度和浓度之间的关系方程式。

为了进行试验，使用了纯的 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ； $K_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ； $Na_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ 溶液。溶液处于所研究的温度下加搅拌保持各种时间，采用容积为50毫升的特种耐酸钢制压煮器，这些压煮器放在带有迴转十字头的空气恒温器中。升高温度时往压煮器上加上聚四氟氯乙烯塑料制的盖子。

根据浓度动力学曲线的水平段——每种溶液所需的时间和温度来确定 $Al_2O_3$ 的平衡浓度。

硫酸铝和明矾原液所具有的 $Al_2O_3$ 浓度为(克/升)：90，70，50和30。水解在 $125^\circ C$ ， $150^\circ C$ ， $175^\circ C$ ， $200^\circ C$ ，

~15~