

磺化煤軟水劑

錢寶功 孫世豐

(東北化工局研究室)

工業上處理硬水時所使用的軟水劑，大別可分爲三大類：

1. 矽質泡沸石——如綠砂、人造泡沸石等。
2. 炭質泡沸石——如煤炭、磺化煤等。
3. 合成離子交換吸附劑——如磺化酚醛樹脂、苯胺樹脂等。這些軟水劑都有一共同的性質，就是軟水劑分子上的氫(或鈉)離子根能與水中的重金屬離子相交換；或者是樹脂分子上的鹽基根能吸附水中的游離酸。前者稱爲陽離子交換作用，後者稱爲陰離子吸附作用。

但各種軟水劑又有其特性。現在僅討論磺化煤這一種，這是一種具有陽離子交換性質的軟水劑。

磺化煤軟水劑，近十年來在蘇聯及英國曾廣爲採用，所謂 Carboneous Zeolite、Zeo-Karb、Sulfo-coal、Sulfonated Coal 等，皆指此物。

1. 磺化煤的組成與離子交換性質

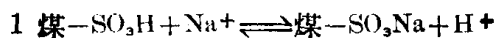
磺化煤係以煙煤細粒用發煙硫酸及重亞硫酸鹽處理而得，使煤中的炭礦物部份結有兩種磺酸根：

$$\begin{cases} \text{在核上的磺酸根, } -\text{SO}_3\text{H} \\ \text{W- 磺酸根, } -\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{cases}$$

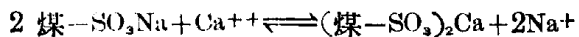
這兩種磺酸根可再用鈉鹽處理，使之變成磺酸鈉。

這兩種磺酸根或其鈉鹽，具有離子交換的性質，能與陽離子相作用，例如：

(1) 氫型磺化煤



(2) 鈉型磺化煤



3 $\text{煤}-\text{SO}_3\text{Na} + \text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons (\text{煤}-\text{SO}_3)_3\text{Fe} + 3\text{Na}^+$
利用這種離子交換作用，即能以磺化煤用作軟水劑，使硬水中的金屬離子移去，代之以氫離子或鈉離子。因這種作用是可逆的，故在作用完畢後復能以酸或食鹽回蘇之。利用作用(1)的稱爲氫循環，利用作用(2)的稱爲鈉循環。

2. 磺化煤用作軟水劑的特性

利用磺化煤作軟水劑時，與普通矽質泡沸石相比較的情形如下：

(1) 氫型磺化煤——可用以處理含有鈉鹽的井水、湖水、河水或海水。這是矽質泡沸石所不能處理的。

若水中的鈉離子及重金屬離子的存在形態是碳酸鹽或重亞碳酸鹽，則處理後所生成的碳酸可用煮沸法使之除去。

如鈉鹽及重金屬離子的存在形態是氯化物或硫酸鹽，則處理後所生成的鹽酸或硫酸需再用陰離子交換吸附劑(如苯胺樹脂)移去，或用不溶性的沉澱劑(如氧化銀、碳酸銀)移去。

用離子交換吸附法處理所得的水，除矽質不能移去外，可將所有的陰陽兩種離子都移去，成爲‘除離子的水’或‘除礦質的水’。用沉澱法處理，則特別適用於海水。

(2) 鈉型磺化煤——可用以軟化一般的硬水，即含有鎂、鈣、鐵等重金屬離子的井水、湖水或河水。對於除去鎂、鈣兩種離子的效能與矽質泡沸石相同，但對除去鐵離子的效能，則較矽質泡沸石爲高。

鈉型磺化煤與矽質泡沸石所處理過的水，其硬度能降至 0—5 ppm (1 ppm = 百萬分之一) 之間。對於硬水的軟化能量，可用乾或濕的軟水劑重

量(如克, gm)或體積(如, l; 立方呎, cu. ft.)作單位, 而以能移去的所有金屬離子換算成碳酸鈣(CaCO_3)的重量——毫克分子當量(m.eq)或千格令(kilo grain.)——表示之。工業所製的矽質沸石與磺化煤的軟水能力, 照文獻上所述的情形如下表:

	烘乾者 貌似密度 gm/cc	meq. gm. (乾)	meq. l (乾)	kilo grain Cu. ft. (乾)
天然沸石 (Greensand Zeolite)	1.3—1.4	0.092— 0.164	130— 230 (乾)	2.8—5
人造沸石 (Synthetic Zeolite)	0.8— 0.96	0.52±	480 (乾)	10±
磺化煤 (Sulfonated Coal)	0.70— 0.75	0.652— 0.972	480— 720 (乾)	10±15

用矽質沸石處理水時, 硬水的 pH 值必需在 7 以上, 溶解的二氧化碳(CO_2)亦能侵蝕之。磺化煤則無此要求。

用磺化煤處理所得水不致發生顏色。有機物可用高度吸水量的磺化煤吸着而除去。

磺化煤吸水後能使其體積膨脹, 其膨脹程度視磺酸根之含量而定。一般的能較乾燥體積膨脹至一倍以上, 矽質沸石則無此種性質。

3. 東北化工局研究室的磺化煤

研究室研究成功的‘磺化煤—Na-14’是一種鈉型磺化煤。其性質及軟水能力如下:

(1) 物理性質

外觀——無光澤的黑色硬粒。粒度在 20—40 網目之間。

烘乾者——貌似密度 = 0.725 gm/cc.

吸水達飽和後:——含水量 = 45%

體積 = 原有體積之 215%

貌似密度 = 0.614 gm./c.c.

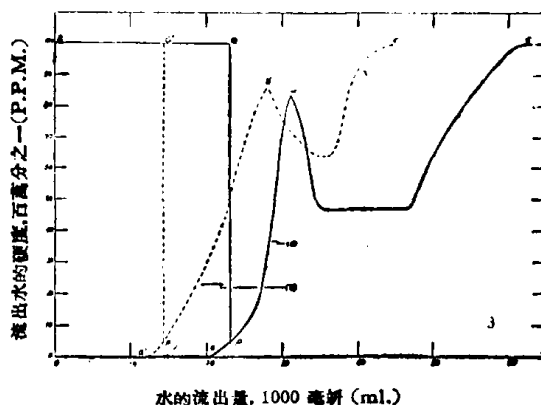
(2) 軟化能力

使 250—300 ppm 的硬水(瀋陽染料廠井水)以每分鐘 0.6 倍磺化煤浸於水中之體積的速率, 自下而上的通過‘磺化煤—Na-14’層(煤層的高度為圓面積直徑的十倍)。每流出一定數量後取樣一次,

用標準肥皂液滴定其硬度。

以水的體積換算成 100 ppm 硬度時的體積, 在坐標紙上以水的流量 c.c. 對水的硬度 ppm 畫成曲線(見附圖)。

用同樣方法試驗人造矽質沸石(美國 The Coleman & Bell Co. 根據 Folin 標準所製的 Permutit)的軟水能力, 在同一坐標紙上畫成曲線(見附圖中的虛線一根)。



軟水劑處理硬化曲線圖

實線(A)‘磺化煤—Na-14’, 50 gm. 軟水能力, 面積 $\text{OPQR} = 0.926 \text{ m. eq/gm (乾)}$

虛線(B)‘Permutit’ 50 gm. 軟水能力, 面積 $\text{OPQR} = 0.580 \text{ m. eq/gm (乾)}$

由這二根曲線顯示軟水效力的失去係突然的。硬度在 a 處即突然升高, 在效力失去前的軟水 (0—a 段), 其硬度(標準肥皂液法)為零。至於曲線的後半部, 即上升至 b 點折下後始回升至頂點 c 的段, 則不能利用作為軟水之用。

曲線於 a 處上升至 5 ppm 時, 截取 P 點。P9 線係 100 ppm 線。計算 OP9R 的面積, 即可計得軟水劑對硬水的軟化能力。用各種單位表示的數值如下:

	(A) 磺化煤 -Na-14	(B) Permutit	效力比 A:B
貌似密度 gm/c.c.	0.79	0.49	
m. eq/gm (乾)	0.926	0.58	1.55:1
m. eq./l. (乾)	640	285	2.24:1
m. eq./l. (濕)	290	285	1.06:1
kilo grain CaCO_3 Cu. ft. (乾)	13.9	6.2	2.24:1

由上述數字顯示：以重量作標準時，磺化煤的效力較 Permutit 高一倍半；以體積作標準時，乾的磺化煤較 Permutit 高二倍以上，濕的則兩者相若。

(3) 回蘇

‘磺化煤—Na—14’可在同一容器內用精製食鹽飽和溶液回蘇。所用的溶液量為濕磺化煤體積的三倍，速率為處理硬水的 $\frac{1}{4}$ ，方向與通入硬水的方向相反。結果可使磺化煤的軟水能力全部回蘇。

若使用未精製的食鹽或流速太快時，則不能全部回蘇。

(4) 壽命

磺化煤用作軟水劑時，可反復使用。其效能隨使用次數而減低，效用漸減的可能原因有三：磺化煤可能破裂，所成的細粉為水帶去；磺化煤粒的毛細孔可能為水中的浮懸物所堵塞；磺酸根可能被水逐漸溶去。

對軟水劑壽命的一般要求是其軟化能量減低至原有能量 50% 時需在 1000 至 2000 次之間。

‘磺化煤—Na—14’的壽命，研究室試驗至 200 次時無顯著變化。

4. 使用磺化煤處理硬水應注意的問題

(1) 軟水器

- (i) 使用矽質泡沸石的軟水設備，可改用磺化煤。
- (ii) 磺化煤吸水後，其體積能膨脹至原有體積二倍以上，故不能以乾燥的磺化煤直接加入軟水器中，必需先使吸水達飽和後加入之。
- (iii) 計算軟水器的能量時，需以濕磺化煤的體積作計算根據。

(2) 水的處理

- (i) 需處理的硬水，最好事先用石灰法處理，使水的硬度降低至 50 ppm 以下後再通入磺化煤軟水器內，
- (ii) 水的流速，可較矽質泡沸石為高。使用時矽質泡沸石的流速，一般的在每小時 10 倍於軟化劑的乾體積，使用磺化煤時可增至 20 倍。
- (iii) 水的檢驗，可採用標準肥皂液法。

- (iv) 回蘇時應使用精製食鹽飽和溶液，食鹽重量應為乾燥磺化煤 3 倍以上，速率應為硬水流速的 $\frac{1}{4}$ 以下。否則不能使磺化煤的效力全部恢復。

(3) 處理 100 ppm 硬水的耗費

- (i) ‘磺化煤—Na—14’ 1 噸可處理 100 ppm 硬水 400 噸(照理論量 90% 計)。若磺化煤的半壽命為 1000 次，則末一次僅能處理水 200 噸，即平均每次能處理 300 噸。因之，磺化煤 1 噸共能處理硬水 30 萬噸。即處理 100 ppm 硬水 1 噸時僅使磺化煤 3.3 克喪失效用。
- (ii) 磺化煤 1 噸復蘇時，每次平均(照 1000 次平均)需耗用食鹽 0.3 噸(照理論量 260% 計)，即處理 100 ppm 硬水 1 噸時需耗用食鹽 $0.3/300 = 1/1000$ 噸 = 1 公斤。
- (iii) 由 (i) (ii) 兩項可見，處理硬水所需的費用，主要係在食鹽的費用上。因此，硬水最好事先處理，使其硬度降至 50 ppm 以下後再用磺化煤處理至 0—5 ppm。如此非但可節省食鹽費用，且可增加每次處理硬水的數量，因而能延長磺化煤的使用壽命。
- (iv) 如在軟水器內裝磺化煤 0.25 噸(乾時體積為 0.345 立方米，濕時為 0.8 立方米)，則估計其使用情況應如下表：

磺化煤 0.25 噸	每次能處理 100 ppm 硬水噸數	每小時硬水流速		
		2T.	4T.	8T.*
第 1 次	100T.	使用若干小時需回蘇： 50 25 12.5		
第 1000 次	50T.	25	12.5	6.25

* 此流速為 20 倍於乾磺化煤的體積。

如有每 24 小時產蒸氣 50 噸的鍋爐一只，若用磺化煤軟水劑 0.5 噸(分兩只裝，每只 0.25 噸，輪流使用)則使用 1000 次時共能處理 100 ppm 硬水 15 萬噸。若每年工作以 300 日計，則可使用十年之久。

若直接處理 300 ppm 硬水，則磺化煤數量需增至三倍始能達到上述數字。

5. 海水淡化劑

氫型磺化煤能將水中的鈉離子等移去，利用此種性質即可處理海水。

研究室以‘磺化煤-II-14’（100網目粉末）與適當比例的氧化銀及碳酸銀（沉澱於石棉絨上）相

混處理5倍以上的3%食鹽水，能使處理所得的水中鹽份減至1%以下。

如此所處理的水可供飲用。但此種海水淡化劑僅能使用一次，不能回蘇，故僅可供海上急救之用。

參考資料

Bauman, W. C., Eichhorn, J.: ‘Fundamental Properties of a Synthetic Cation Exchange Resin’ — J. Am. Chem. Soc., 69, 2830, (1947).

錢寶功, 孫世豐: ‘磺化煤工業製造法及其軟水性質的研究’, 東北化工局研究室報告（未發表）, (1950).

Kunin, R.: ‘Ion Exchange’ in ‘5th Annual Unit Operation Reviews’, — Ind. Eng. Chem., 42, (1) 65, (1950).

Myers, R. J.: ‘Ion Exchange with Special Reference to Synthetic Resins’ in ‘Frontiers in Colloid Chemistry,’ Vol. VIII, Interscience, New York, (1950).

Royen, A. van ‘Synthetic Resin Ion Exchangers,’ in ‘Elastomers and Plastomers,’ Vol. II, Elsevier Amsterdam, (1949).

科聯、科普發表宣言號召科學工作者 從事國防和生產建設

中華全國自然科學專門學會聯合會、中華全國科學技術普及協會於1950年12月11日聯合發表宣言，號召全國科學工作者志願地從和平建設的工作崗位，轉向目前最迫切需要的國防和生產戰綫。該宣言稱：

我抗美援朝的人民志願部隊，和朝鮮的人民軍並肩作戰，在正義的和英勇的戰鬥中，連續給予美帝及其僕從國家入侵軍以嚴重的打擊，粉碎了敵人的總攻勢。我人民志願部隊光榮偉大的勝利，鼓舞了全中國的人民，也鼓舞了全中國的科學工作者。

但是，我們必須提高警惕。當美帝走向窮途末路的時候，他們還有擴大瘋狂性戰爭的可能。因此，我們堅決擁護人民革命軍事委員會和政務院的聯合決定，號召愛國青年，勇敢地走向保衛祖國的光榮崗位，以大量培養革命的軍事人才，掌握現代化的軍事科學知識，加速增強我國國防力量。

同樣地，現代地戰爭是科學的戰爭，無論在前綫和後方，科學工作者必然可以找他自己的工作崗位，服務於國防和生產戰綫。我們全國的科學工作者，爲着保衛自己的祖國，也和愛國的青年同志們一樣，志願從和平建設的工作崗位，轉向目前最迫切需要的國防和生產戰綫，加強我們武裝戰鬥的行列。我們完全志願服從於保衛祖國安全的要求。因爲只有加強國防力量，才能打退侵略者的冒險進犯，才能保障我們的和平建設，和我們的自由與幸福。

我們號召：新中國的科學工作者，團結一致，把一切力量貫注在鞏固祖國國防的工作中。把我們的科學知識服務於人民的陸軍、海軍和空軍，服務於一切國防和生產戰綫的工作。

我們號召全國各地的科學工作者，全國各專門學會，迅速組織起來，響應祖國對於我們的一切號召。全中國的科學工作者！在毛主席光輝的旗幟下勇敢的行動起來，爲抗美援朝的神聖的任務而奮鬥。

（新華社稿1950.12.12）