

全民办化学工业参考資料

磺化煤的土法生產

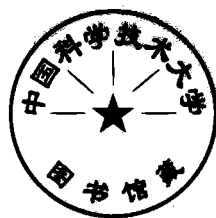
白濬仁 編

化学工业出版社

磺化煤是一种制备容易、价格低廉、原料来源普遍的离子交换树脂,它有着較好的抗酸性,又有較大的交换鈣离子、鎂离子的能力,所以是很好的軟水剂。亦可用作脫色剂和催化剂。

这本书介紹磺化煤制备原理、原料选择、制备条件、土法生产方法,磺化煤交换能力的測定以及簡單使用方法。

本书可供生产磺化煤或使用磺化煤的工人和技术干部閱讀。



全民办化学工业参考資料

磺化煤的土法生产

白濬仁 編

化学工业出版社 出版 北京安定門外和平街

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 787×1092毫米 $1/32$ 1960年6月第1版

印张: $1\frac{6}{32}$ 插頁: 2 1960年6月第1版第1次印刷

字数: 26千字 印数: 1—1,000

定价: (8)0.15元 书号: 15063·0668

目 录

第一章 概說	79
第一节 磺化煤及其用途	8
第二节 磺化煤交换阳离子的原理	4
第二章 磺化煤的制备原理	6
第一节 煤的形成	6
第二节 煤的組成	9
第三节 煤的工业分析	10
第四节 磺化煤的制备原理	12
第三章 不同制备条件对磺化煤性能的影响	14
第一节 酸的浓度、用量对磺化煤质量的影响	14
第二节 磺化時間对磺化煤交换能力的影响	17
第三节 磺化温度对磺化煤交换能力的影响	19
第四节 催化剂对磺化煤交换能力的影响	20
第五节 煤的品种对磺化煤交换能力的影响	21
第四章 磺化煤的土法生产	23
第一节 原料的选择以及制备的条件	23
第二节 操作过程	24
第三节 土法生产磺化煤的设备	26
第四节 劳动組合及成本核算	28
第五章 磺化煤交换能力的測定	29
第一节 动态交换法測定磺化煤的交换能力	29
第二节 静态交换法測定磺化煤的交换能力	38
第六章 磺化煤在軟水过程中的使用方法	35
第一节 氢型磺化煤的处理	35
第二节 磺化煤的使用方法	36
第三节 影响磺化煤交换能力的因素	37

序 言

在多快好省的总路綫光輝照耀下，在党的一整套建設社会主义的两条腿走路的方針指导下，我国的各項工业飞跃发展，而工业的軟水問題，也成为一個很重要的問題，特別是农业的电气化，中小型的火力发电站在全国人民公社中遍地开花，因此軟水剂的問題更为急需。磺化煤由于有較高的軟水能力，所以广泛地用来作为軟水剂，但是目前我国的“洋法”生产的磺化煤，其产量远远不能滿足工业之需，为了使磺化煤的产量能滿足需求，必須貫徹土洋結合的方針。

这本书是在我校党委的正确领导下，經過了一年的生产的經驗而編写出来的，希望它有助于目前磺化煤的土法生产。

由于水平較低，对这方面的工作摸索得不够，因此这本书难免不完整的地方，希望讀者加以指正。

白濤仁

于山东煤炭工业专科学校

第一章 概 說

第一节 磺化煤及其用途

磺化煤是烟煤、褐煤经过发烟硫酸或浓硫酸处理（这个过程称为磺化）后的产物。它是黑色的小颗粒，直径在0.3~1.5毫米之间，对各种稀酸都很稳定，对强碱则不很稳定，在强碱溶液中煮沸，有形成胶体之趋势。它在水中不溶，但在水中其体积略有膨胀。

磺化煤大体上可分为二类：一类是氢型磺化煤，另一种是钠型磺化煤。

自然界内的水都含有一定量的钙离子、镁离子，有的含量还很大，这种水称为硬水。它不能用作锅炉用水，因为要生成大量的锅垢，既消耗很多的燃料，又会损坏锅炉，特别是高压的锅炉，更为危险，易肇爆炸事故，这种水在印染工业上，在人造纤维工业上也不能用，所以为了使硬水能用于工业那就必须经过处理的过程，这个过程称为软化。磺化煤就是硬水的很好软化剂。硬水经过磺化煤的处理，钙离子、镁离子能被磺化煤中的别的阳离子所交换，因此使水的硬度大大地减小，通常硬水经过磺化煤处理后的剩余硬度，不超过0.1度（德国度）。同时因为制造磺化煤的原料容易取得，而且它的成本较之一般合成的阳离子交换剂低得多，加了它有较高的软水能力，所以目前已在工业上广泛地用作硬水的软化剂，也称为软水剂。

在工业上、磺化煤除了用作软水剂外，还可用来富集金属离子，例如在有些化学工厂中，所排出的污水，含有一定量的价格昂贵的金属离子，弃之可惜，同时含有这些金属离子的污水

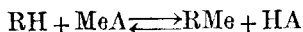
往往对农作物有一定的毒害，因此不能排出，但是如果用磺化煤处理后，污水中的一些金属离子，可以几乎完全被磺化煤吸附住，而使污水中不含这些金属离子，这样既能回收金属离子，同时污水的排出也得到了解决，而吸附了金属离子的磺化煤，经过适当的处理，它仍能应用。再如自1958年大跃进以来，我国的炼焦工业迅速发展，焦化厂的污水内含有相当量的酚类，这种污水也无法排出，排入海、湖中去，因为有酚类在对鱼、虾等有毒害，同时对农作物也有毒害，可是这种污水经过磺化煤的处理，这些酚类就被磺化煤吸附住，使污水对农作物既无害处相反成了肥料，而且，酚类也得到了回收，所以磺化煤的用途很多很广。

软水后的磺化煤失去了它原来的能力，但只要用一定量的盐酸，硫酸或食盐处理后，仍能恢复其原来的能力，这个过程就是通常称为再生。

第二节 磺化煤交换阳离子的原理

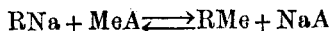
离子交换剂是一种具有能电离官能团的高分子化合物，这种官能团可与溶液中的离子起交换作用，而对交换剂本身结构没有物理变化，离子交换剂，按其对象换离子的类别可以分为二类：一类是阳离子交换剂，那就是这类离子交换剂可以交换溶液中的正离子或阳离子，称为“阳离子交换剂”，另一类是能交换溶液中的负离子或阴离子，称为“阴离子交换剂”；另外还有一种专供在实验室中净水用的称为“阴阳型离子交换剂”。

磺化煤因为能从溶液中交换阳离子，所以它是个阳离子交换剂，其交换阳离子的过程可以用下式表示之：



式中RH表示氢型磺化煤

MeA表示可溶性盐，但Me不一定是一价的金属离子



式中RNa表示鈉型磺化煤

关于离子交换剂之所以能交换离子，大体上有三个学說，1. 晶格学說，2. 两层学說，3. 道南薄膜学說，对磺化煤的交换离子以两层学說較為妥当。

两层学說是認為一些阳离子交换剂是一种凝固的胶体物质，这些胶体物质是由胶体颗粒，也就是胶体离子所組成，而每一胶体颗粒是由分子和四周的二层带电量相等而电荷相反的电荷层构成，所有胶体本身是电中性的。

离子交换剂胶体颗粒的二层电荷层中的里面一层，是由胶体颗粒的核心分子牢固地連系着的离子組成，外面一层則是由相反电荷的离子所組成，其中一部分离子被里层吸引着，成为所謂吸附层，另一部分离子由于其本身运动的关系而形成所謂扩散层，因此交换剂可以看成是胶体颗粒系統，交换离子是在扩散层中，以及吸附层中进行的，例如磺化煤的交换如图1。

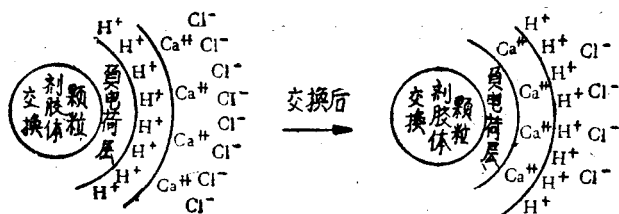


图1 磺化煤的交换

这是氢型磺化煤的交换，鈉型磺化煤也是一样，不过在交换后的溶液中有 Na^+ 。值得提出的，磺化煤对各种阳离子的交换能力不是匀等的，而是有差别的，磺化煤对 Hg^{+2} 的吸附能力較大， Ag^+ 次之，对 Fe^{+2} 的交换能力較小，因为这个差别，所以可以用来分离和富集金属离子。

第二章 磺化煤的制备原理

第一节 煤的形成

煤的来源，根据对煤的研究，已经公認是石炭紀和其相近地質年代，最繁茂的植物和生长在湖沼中死后堆积起来的微生物，浮游生物变化而成，由高級植物变化而来的煤叫做陆植煤，由低級植物及浮游生物变化而来的叫做腐藻物，高級植物主要是由纖維素和半纖維素以及木质素、树脂、蛋白質、脂肪等組成。纖維素，在微生物的作用下，容易分解成为二氧化碳 CO_2 ，甲烷 CH_4 ，水和一些有机酸。

半纖維素則分解成为最简单的醣类

木质素則在微生物的作用下生成腐植酸

植物萎枯后，堆积起来，初期在有水存在下而氧不足情况下，开始发生了变化，以后又在空气断絕下，进行变化，經過二个阶段煤就形成，这二个阶段是：

第一阶段：这一过程，称为腐植过程，植物开始在这过程中，在微生物的作用下，轉化成为腐植物質，也就是纖維素，木质素、果胶、蛋白質、脂肪等在长期緩慢的氧化作用（腐植作用）而生成腐植物質，在这个过程也就是植物轉化成泥炭的过程。

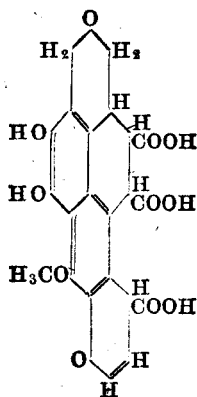
第二阶段，这一过程是由于水的冲刷将矿石复沒在泥炭上，泥炭开始轉化为煤的过程，在这过程中使碳的含量增加而氧的含量减少，因此称为碳化过程，由于碳化程度的不同，就生成了各种煤，例如泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤。

因此植物成煤过程是：

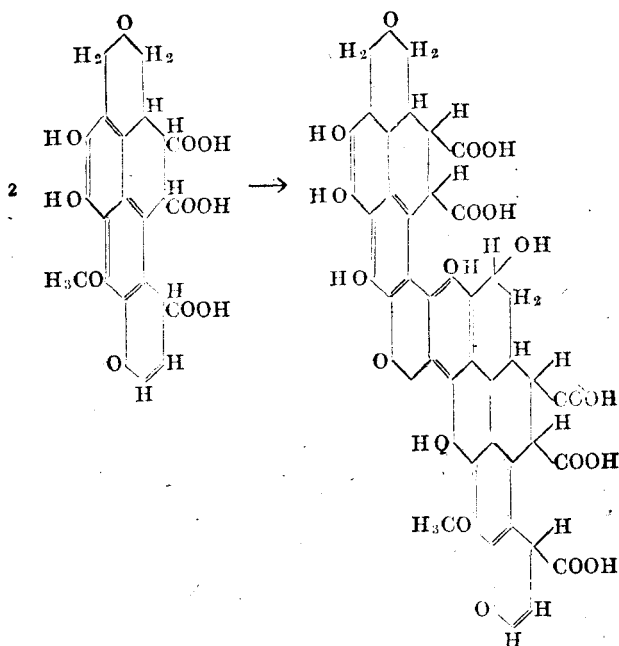
植物 → 腐植物質 → 泥煤 → 褐煤 → 烟煤 → 无烟煤

腐植物質中溶于碱者为腐植酸，不溶于碱者为腐植質，或为腐黑物。

腐植酸是个多环状芳香族的衍生物，我国福建一带产的胡敏酸就是腐植酸，它是从泥炭中制取出来的。在腐植酸的分子組成中有羧基— COOH ，羟基— OH 和甲氧基— OCH_3 ，因此腐植酸是有着許多側鏈的，环状芳香族化合物，它的結構大概可以下式表示：



T. A. 哈廉柯就煤中腐植酸的光学性質进行了研究，証明了随着碳化过程的进行腐植酸中氧的含量逐渐减少，而芳核的重合程度則增长，由于重合的結果，腐植酸的分子就更加复杂起来，腐植酸失去甲氧基而富有了羟基，这便是泥煤和褐煤的特征，腐植酸的重合使它在碱性溶液中溶解度逐渐减小，轉变为腐黑物，这种腐黑物是烟煤的特征。



腐黑物是黑色的物质，根据上面所述，它是个高分子重合的多环状化合物，随着碳化程度的增加，腐黑物分子中侧链减少。

所以煤的形成是随着植物的初期腐植化生成腐植酸，腐植酸的重合成腐植质腐黑物以至后期的碳化而形成的，根据各种煤内的腐植酸的含量也能了解这一点，如表 1

各种碳化程度不同的煤中腐植酸含量

表 1

泥	煤	褐	煤	烟煤、无烟煤
大	量	少量	1 ~ 6 %	无

第二节 煤的組成

为了制备磺化煤，一定要选择适当的煤，因此对煤的組成應該有个大概的認識，根据工业分析，煤中除了有C、H、O等元素組成的有机物外，还有水、矿物质，硫及磷等存在。

水分：煤所含的水分，一般的指煤所吸附的水分，随了碳化过程的加深，煤对水的吸附能力也降低，因此含水量也低，例如无烟煤的含水量就較其他的煤为低些。

矿物质：煤中的矿物质，主要是指煤在燃烬后的炉灰中的組成和含量，炉灰一般含有下列物质：

氧化鉄 Fe_2O_3 二氧化硅 SiO_2 氧化鈣 CaO
氧化鋁 Al_2O_3 氧化鎂 MgO

这些物质在煤燃烧的温度下不挥发，所以构成了灰分。

硫：硫在煤中以磺鉄矿 FeS_2 ，硫酸盐以及其他含硫有机物的形态存在，灰分高的煤中，硫主要以磺鉄矿及硫酸盐的形式存在。

磷：从炉灰中来测出的含磷量是极微細的，那因为在炉灰中，由于煤的充分燃烧而磷也同时成为磷的氧化物如 P_2O_5 而逸出，在炼焦时，即使微量的磷也会轉入焦炭中去而影响焦炭质量。

至于煤炭中的有机物，則主要由C、H、O等元素构成，它們組成了煤的多环状芳香族化合物，在加热时，这些多环状芳香族化合物的側鏈破裂而构成所为揮发性的物质，所为揮发物，就是煤在隔絕空气下热解出来的气态及液态产物。当煤中揮发物逸出后，残留下来就是焦炭。随着碳化程度的增加，揮发分的含量逐漸减少，因而泥炭、褐煤含揮发分較多，而烟煤次之，至于无烟煤則更少。同时随着煤的碳化程度的增高，煤的顏色也有显著的变化，例如褐煤呈褐色，其原因是可能含有

腐植酸，因为腐植酸正是这样的颜色；烟煤是黑色，可能是因腐植质，腐黑物而定，无烟煤呈黑灰色，可能是由于石墨而定，除此以外煤的光泽也和煤的碳化程度有关，一般地说，随着煤的碳化加深而煤的光泽也加强，特别是对烟煤来说更是这样，当然煤的光泽不完全决定于碳化程度，例如和矿物质含量也有关，和其岩相组成也有关，由于煤的组成不一样，所以制备磺化煤，也不是所有的煤都可以做为原料煤，至于究竟应该用怎样的煤，这将在后面讨论。

第三节 煤的工业分析

为了制备磺化煤不是所有的煤都能用于原料煤，因此必须对煤样进行分析，一般进行工业分析就可以了。

煤的工业分析，除了测定煤的热值（发热量）外，还需进行对水分、灰分、挥发分含硫量等进行分析，因为灰分、水分、挥发分，含硫量对于磺化煤的制备有很大影响，所以这里分别陈述，至于发热量则不作介绍。

煤的取样：取样是在分析煤样时应注意的问题，因为煤是不固体，同时，每块煤中包含的杂质和其量不一样，所以造成取样中的困难，如果从煤堆中取出一块煤样，它是不能代表整个煤堆，为此在取样时应该注意，在煤堆的上、下、左、右、中各个方位上，各取若干试样，分别粉碎至直径约1毫米，然后予以充分掺和，必须完全均匀混和，同时勿使外面杂质进入试样中，混和后应立即进行分析。

水分的测定：正确称取5克试样，放入已称量过的加热后恒重的坩埚中，在 $102\sim 105^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内加热一小时，取出放在干燥箱内，待冷至室温称量，前后量之差即为水分。例如，试样连坩埚共重19.495克，烘干后的重量为19.37克。

$$\text{水分} = \frac{19.495 - 19.37}{5} \times 100\% = 2.5\%$$

灰分的測定：將上述烘干的煤樣盛坩堝中，揭去坩堝蓋，放入馬弗爐中，溫度升至 850°C ，此後將爐門閉上，在 800°C 維持40分鐘後，取出冷卻，數分鐘後再放入干燥器中冷卻，稱量並記下重量，再將坩堝放入 800°C 的馬弗爐中，如此反復操作數次，直至灰分重量不變時為止。

例如：4.37克試樣，灼燒後灰分重量為0.31464克，

$$\text{灰分} = \frac{0.31464}{4.37} \times 100\% = 7.2\%$$

在測定灰分時，必須注意在燃燒時應在通風下進行，否則會生成焦炭。燃燒時必須沒有火焰，否則會使部分灰分帶走，如果有火焰立即用坩堝蓋蓋住。

揮發分的測定：將馬弗爐加熱到 850°C ，在加蓋的坩堝內放1克試樣，把坩堝放在坩堝架上推入爐內，放置20分鐘取出，冷卻數分鐘後移入干燥箱內冷至室溫，稱量，兩量之差為揮發分與水分之總和，如果已測得水分，則減去水分即得。

$$\text{揮發分} = \frac{\text{兩量之差} - \text{水分}}{\text{試樣重量}} \times 100\%$$

含硫量的測定：取1克試樣放入坩堝中，然後拌入2克氧化鎂和碳酸鎂的混合物（氧化鎂：碳酸鎂 = 2 : 1），拌和後再在面上放1克氧化鎂和碳酸鈉的混合物，放妥後，將坩堝置入馬弗爐中，溫度升至 $800 \sim 850^{\circ}\text{C}$ ，加熱3~4小時後，使坩堝冷卻。如果物質呈淺灰色，把燒結粉碎放入400cc燒杯內，用100cc熱水沖洗坩堝，把杯內液體加熱至沸騰，硫酸鹽、碳酸鈉成為溶液而氧化鎂以及灰分仍為沉淀，將溶液倒入另一燒杯內，用熱水洗滌沉淀，洗液和溶液合併，用鹽酸中和，以甲基橙為指示劑加熱至沸，然後，倒入10cc熱的 BaCl_2 溶液，在

60°C 水浴上靜置 2 小时，次日將 BaSO_4 滤出，并洗滌至无 Cl^- ，灼热 BaSO_4 至恒量，冷却后称量。

$$\text{硫}\% = \frac{32 \times \text{BaSO}_4 \text{重量}}{233 \times \text{試样的重量}} \times 100\%$$

第四节 磺化煤的制备原理

腐植酸是有交换阳离子能力的，但其化学性能不稳定，在碱性溶液中可溶，因而不适宜用来作为阳离子交换剂，前面已經談过植物在土壤中进行腐植作用而生成腐植酸，腐植酸之所以能交换阳离子，因为它具有羧基及羟基之緣故，可以想象如果改变其化学性能，那么腐植酸将是一个合适的离子交换剂，磺化煤就在这个基础上制备出来的。

磺化煤的制备是以发烟硫酸或浓硫酸来处理，泥煤、褐煤或烟煤，但泥煤、褐煤的机械强度較差，所以以硫酸或发烟硫酸来磺化烟煤較為合适。

用硫酸来磺化烟煤并不是磺化煤中的固定碳，也不是磺化煤中的矿物质或其他物质，而是磺化烟煤中的所謂腐黑物，而这些腐黑物也正是在热裂时生成焦油的物质，前面已講过腐黑物是多环状芳香族化合物，因此磺化煤就是以发烟硫酸或浓硫酸来磺化这些多环状芳香化合物，使磺酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 引入芳核及側鍵上而构成含有一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}-\text{CH}_2-$ 的基。同时因为硫酸是个氧化剂，因此在温度較高时也有可能使甲基 CH_3 氧化成为羧基 $-\text{COOH}$ ，而硫酸被还原成 SO_2 放出来，所以在磺化过程中，也伴随着氧化，产物中除了含有一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 磺酸基外，也有羧基 $-\text{COOH}$ 。

磺化煤的制备过程如下：

煤的粉碎 → 磺化 → 洗滌 → 干燥 → 过篩 → 包装

1. 烟煤的粉碎 應該是掌握顆粒的大小，因为顆粒的大

小，影响到磺化进行完全与否以及磺化煤的顆粒，大顆粒的烟煤，只是磺化了表面一层，在煤粒的中心却未能磺化，因而产物的交换能力不会很大；顆粒太小，磺化是能完全一些，但是产物顆粒也小造成交换柱內不能使用，同时軟水时，阻力大，根据实验結果，煤粒直径約在2~4毫米之間較為合适。

2. 烟煤的磺化是一个很主要的过程，它不仅关系着磺化产物的交换能力、顆粒度，而且还关系着磺化煤的产量。为此必須妥善掌握磺化条件，使能得到具有既高的交换能力，又有良好的顆粒度，更有最大的产量，而原料的消耗最少，是磺化过程中的一个主要关键，必須指出，在磺化的过程中，煤粒的结构，会受到一定的破坏而形成粉末。

3. 洗滌 磺化后的产物內含有大量的余酸，余酸的洗净是必須的，生产的单位，不将余酸处理淨，必然为使用磺化煤的单位增添麻煩，同时余酸又可利用。洗滌余酸大体上可分二个方法，一种是使用水洗，另一种是使用化学品来中和余酸，使用化学品，一般是用碳酸鈉，这样既中和了余酸，同时又使氢型磺化煤轉为鈉型磺化煤，除了使用碳酸鈉外，还有使用氨水来中和，使氢型磺化煤轉为銨型磺化煤。無論使用碳酸鈉或氨水，虽然能将不适宜鍋炉軟水用的氢型磺化煤轉成为鈉型，但在經濟意义上，其价值不大，因为既要化費这些宝贵的化工原料，又未使余酸作更多的利用。

用水洗，在經濟意义上較前者优越，既不化費其他化工原料，而且还能将余酸回收以作更多的用途，但其缺点是耗水量大，略使磺化煤交换能力降低，時間較长，然而使物尽其用，及降低生产成本，以及不用其他化工原料来講，水洗还是有很大意义的。

4. 干燥 磺化煤的干燥温度，不宜过高，实验証明，同样的磺化煤，干燥温度高則交换能力較干燥温度低的来得小，

一般干燥温度宜保持在40~50°C之間。

5. 过篩 由于在磺化的过程中煤粒的结构受到一定的破坏，必然产生粉末，这些粉末虽有較大的交换能力，但因在交换塔內不适用，因此在制成后的磺化煤必須过篩，因为交换塔內的流水口的直径一般小于0.3毫米，因此篩孔的直径应在0.3毫米，篩去0.3毫米以下的水顆粒，同时篩去1.5毫米以上的大顆粒。

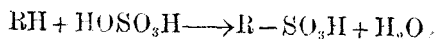
用浓硫酸或发烟硫酸都可以上述步骤来制备磺化煤，但使用发烟硫酸也有分二部磺化，第一部以发烟硫酸磺化后，第二部再以亚硫酸鈉进行第二次磺化，用这个方法能制备交换能力較高的磺化煤，然而其成本以及原料来源都比不上用浓硫酸磺化来得好。

第三章 不同制备条件对 磺化煤性能的影响

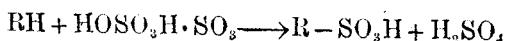
第一节 酸的浓度、用量对磺化煤質量的影响

1. 酸的浓度对磺化煤交换能力的影响

对磺化来講，硫酸的浓度越大越好，最好是发烟硫酸，因为随着磺化的进行，生成的水，必然会将酸稀释，而使酸的浓度减小，磺化能力也就减弱。例如：



如果用发烟硫酸，則：



式中RH代表煤

但是因为发烟硫酸的价格昂贵，来源不普遍，所以也可以用浓硫酸来代替，不过硫酸的浓度应该在90%以上，这样的酸用来磺化虽不如发烟硫酸好，然而实验证明，可以用来制备磺化煤，如果酸的浓度低那是不合适的，表2为各种不同浓度的酸所制备的磺化煤交换能力的比较。

不同浓度的硫酸所制备的磺化煤交换能力比较 表 2

酸的浓度	酸与煤的重量比	反应时间	反应温度	对 Ca^{++} 的交换能力毫克当量/克
发烟硫酸20%	3:1	3 小时	110°C	1.86
98% H_2SO_4	4:1	3 小时又静置 6 小时	110°C	1.8
95% H_2SO_4	4:1	"	110°C	1.625
92.5% H_2SO_4	4:1	3 小时又静置 12 小时	110°C	1.6
90%	4:1	"	110°C	1.4
85%	4:1	3 小时又静置 24 小时	110°C	1.12
75% 塔硫	4:1	"	110°C	0.8

从上表可以看出酸的浓度与磺化产物的交换能力成正比，同时因为酸的浓度大，磺化时间也可以缩短。

2. 酸的用量对磺化煤交换能力的影响

硫酸的用量对磺化煤的交换能力当然有着极大的影响，硫酸用量少，磺化不完全，交换能力也就低，硫酸用量多，磺化较完全，交换能力也较高，但是过多的酸，既造成浪费，同时也造成洗涤时的困难，曾以92.5%的浓硫酸(永利宁厂产)作了一系列的实验，其结果如表3。

在这些实验中5~9号，煤粒结构，有着较大变化，大粒的煤在反应后期都成了细末状，自2号以后都有 SO_2 放出，4号以后 SO_2 较多，而1号因硫酸用量较少，仅能润湿煤粒，不易搅拌，反应情况不好。