

10079-01-027

PS78.9

1443

7

《省天然沸石会议交流材料》

缙云天然沸石软化水改型条件选择的

试 验 报 告

张世良

树脂、它们成本高。试验表明，天然沸石软化水交换能力与软化效果不多，但升压处理，其成本要二万元左右，而树脂成本要五万元左右，故采用天然沸石软化水，在节约能源方面具有重大意义。

1979年我厂化验室，利用缙云天然沸石进行软化水取得较好的效果。本试验旨在讨论缙云天然沸石改型处理条件改变（不同矿种、不同粒度、不同改型温度、不同改型溶液、不同改型时间、不同浓度要求）对软化水能力的影响，从而得出最佳的工艺操作条件，为工业化生产提供试验依据。

一、试验装置及仪器测定

1. 试验装置和方法

将天然沸石原矿粉碎到试验要求的粒度，称取样品50克，用水洗净残留粉末，放置杯中，固液比为1:4，加处理液，处理时间24小时，用蒸馏水洗净残渣，装入10×100mm交换柱，测其硬度为1.2 mg/L，测出其软化水能力为1.2 mg/L。

浙江省缙云七二六厂

一九八四年三月

78.9
43

早在本世纪初,在工业上制备软水一般采用合成沸石、磺化煤、及树脂、它们成本高、产量少、价格高。磺化煤每吨壹千元、合成沸石、树脂价格更高,每吨达五千至一万,经过试验证明,天然沸石制备软水交换能力与磺化煤差不多,但是价格便宜,每吨只要二百元左右,而且开采容易,加工方便,能够满足工业发展需要。天然沸石取代磺化煤,为国家节省大量为加工磺化煤所需要的优质烟煤和发烟硫酸及纯碱等重化工原料,在节约能源方面具有重大意义。

1979年我厂化验室,利用缙云天然斜发沸石进行软化水取得较好的效果,本试验着重论述缙云天然沸石改型处理条件改变(不同矿样不同粒度、不同改型温度,不同改型溶液、不同改型时间、不同浓度硬水)对软化水能力的影响,从而得出最佳的工艺操作条件,为工业化生产提供试验数据。

一、试验装置及数据测定

1. 试验装置和方法:

将天然沸石原矿粉碎到试验要求的粒度,称取样品50克,用蒸馏水洗净残留粉末,放置杯中,固液比为1:4加热搅拌、经过一定时间处理,用蒸馏水洗净残液,装入 $\varnothing 10 \times 600 \text{ mm}$ 交换柱,通入总硬度为 1.8 meq/l ,流速为 $70 \sim 100 \text{ ml/分}$ 的自来水进行离子交换,测出交换柱流出液的体积,(总硬度小于 0.05 meq/l 为软水标准),即可计算沸石软化能力。

2. 数据分析测定和计算:

(1) 总硬的测定: (EDTA法)

$$\text{总硬度} = \frac{M \times 2 \times 100}{V} \quad \text{毫克当量 (meq) / l (e)}$$

式中: M —— EDTA 标准克分子浓度

V_1 —— 消耗 EDTA 标液的体积

V —— 测定液的体积

例 1: EDTA 标液 M 为 0.02134, V_1 为 42.2 ml,

V 为自来水体积 100 (ml)

$$\text{自来水总硬度} = \frac{0.02134 \times 42.2 \times 2 \times 100}{100} = 1.80 \text{ meq/l}$$

例 2: EDTA 标液 M 为 0.02134, V_1 为 0.1 ml,

V 为软水体积 100 ml

$$\text{软水总硬度} = \frac{0.02134 \times 0.1 \times 2 \times 100}{100} = 0.043 \text{ meq/l}$$

(2) 沸石软化水能力的计算:

即单位体积沸石的软化水量 (meq/l 或克当量/m³)

例: 自来水硬度为 1.8 meq/l 通过沸石体积为 48.5 ml, 制得 < 0.05 meq/l 软水为 7500 ml,

$$\text{沸石软化水能力 (或交换能力)} = \frac{1.8 \times 7500}{48.5} = 278 \text{ meq/l}$$

三 试验数据及讨论

1. 不同矿样对软化能力的影响:

试验条件: 矿样粒度 20~40 目、25% NaCl 液、沸腾 2 小时、

表 (一) 1.8 meq/l 硬度自来水

试验 编号	矿点矿样名称	代号	沸石交换容量 meq/100g	计算沸石 含量%	软化能力 meq/l
05	岱石口丝光沸石	D	177.15	79.4	167
06	天井山丝光沸石	T4	181.18	81.1	173
07	老虎头斜发沸石	L4	182.18	74.0	278
08	刘庵斜发沸石	R	164.94	67.0	265

表中计算沸石含量%：以纯丝光沸石 NH_4^+ 交换容量为 $2.23 \text{ meq}/100\text{g}$ 纯斜发沸石 NH_4^+ 交换容量为 $2.46 \text{ meq}/100\text{g}$ 为基准。

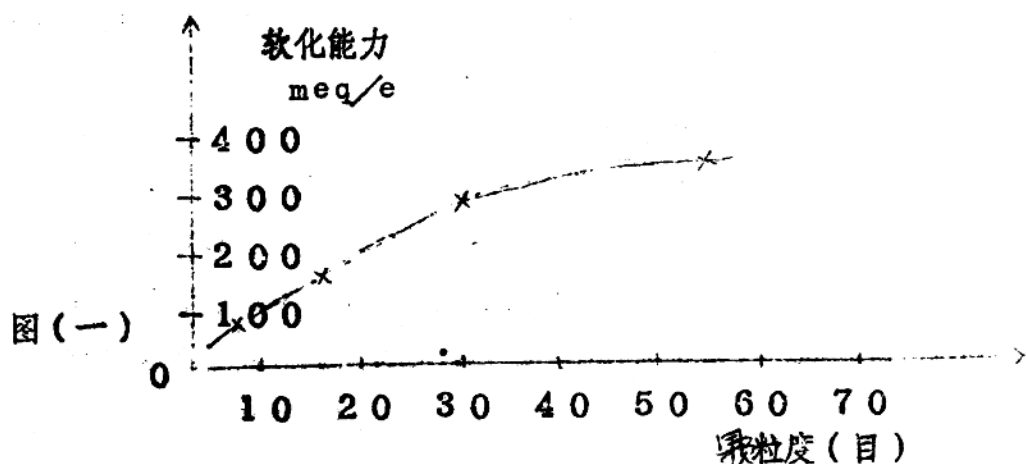
从表一看出：软化能力斜发沸石比丝光沸石强，而沸石含量越高，其软化能力越大。

2、沸石颗粒度对软化能力的影响：

试验条件：斜发沸石 4，25% NaCl 液，沸腾 2 小时， $1.8 \text{ meq}/\text{g}$ 硬水；

表(二)

试验编号	沸石颗粒度(目)	软化能力 meq/g
09	6~8	96
10	12~20	144
11	20~40	285
12	40~70	376



从表二、图一看出，软化能力与颗粒度成反比，颗粒越细、其表面积越大，分子进入沸石孔机会越多，故软化能力越大，但是、颗粒越细，交换柱内阻力增大，给工业化生产带来消耗动力大，且宜产生堵塞现象，所以要二者兼顾，选择适当粒度，又保证有一定软化能力，一般选用

20~40目粒度较宜。

3、不同处理溶液浓度对软化能力的影响：

试验条件：斜发沸石 $\angle_4$ ，粒度20~40目，

沸腾2小时， 1.8 meq/e 硬水；

表(三)

试验编号	处理溶液及浓度	软化能力 meq/e
13	原矿不改型处理	59
14	0.5 N HCl	107
15	1.5 N HCl	79
16	3.0 N HCl	70
17	$0.5 \text{ N NH}_4\text{Cl}$	241
18	$1.0 \text{ N NH}_4\text{Cl}$	327
19	$2.0 \text{ N NH}_4\text{Cl}$	312
20	$5\% \text{ NaCl}$	215
21	$15\% \text{ NaCl}$	274
22	$25\% \text{ NaCl}$	291

从表三看出：原矿不改型处理，其软化能力极低，经过改型后，沸石不时酸组分（杂质）被溶解，疏通了沸石孔穴，提高了沸石有效含量，软化能力显著提高。用HCl处理后变H型沸石，其软化能力较差，且浓度越高，软化能力越低，这主要是沸石中部分铝被酸溶解，减低了离子交换能力， NH_4^+ 型沸石比 Na^+ 型沸石交换量略高，但工业上因 NH_4Cl 价格比 NaCl 高，又 NH_4Cl 对设备腐蚀较严重，操作条件也较差，故采用25% NaCl （基本上饱和）处理沸石已能达到软化要求。

4、改型温度对软化能力的影响：

试验条件：斜发沸石 $\angle_4$ ，粒度20~40目，处理时间2小时

P~4~

meq/e 硬水;

表(四)

试验编号	处理 溶液	温 度	软化能力 meq/e
23	2.5% NaCl	室温 27°C	172
24	2.5% NaCl	沸腾 100°C	284
29	1.5 HCl	室温 27°C	62
33	1.5 HCl	沸腾 100°C	76
30	1.0 NH ₄ Cl	室温 27°C	106
34	1.0 NH ₄ Cl	沸腾 100°C	319

从表四看出, NH_4^+ , Na^+ 型沸石对处理温度影响较大, 温度高、分
 解碰撞接触机会增多, 提高了改型效果和软化能力, 一般选择 100°C
 沸腾 2 小时为宜。

5. 改型时间对软化能力的影响:

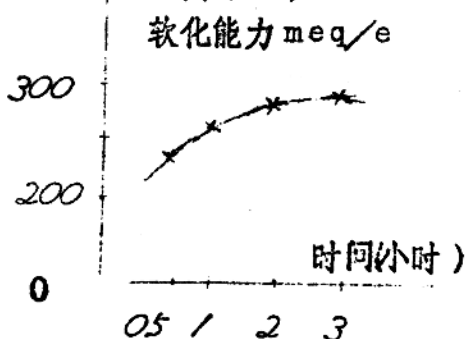
试验条件: 斜发沸石 $\angle_4$, 粒度 20~40 目,

改型温度 100°C 沸腾, 1.8 meq/e 硬水;

表(五)

试验编号	改型时间	软化能力 meq/e
25	半小时	235
26	1 小时	257
27	2 小时	287
28	3 小时	291

图(二)



从表五、图二曲线看出: 软化能力随着改型时间增加略有增长, 但
 幅度不大, 过长时间改型, 增加热量消耗, 经济上不合算, 一般选择 2
 小时为宜。

6、不同浓度硬水对沸石软化能力的影响:

试验条件: 斜发沸石 $\angle_4$, 粒度20~40目; 25% NaCl 沸騰2小时;

表(六)

试验编号	硬水浓度 meq/l	软化能力 meq/l
35	1.80	288
31	4.61	143
32	7.25	129

从表六看出: 通入沸石交换柱硬水浓度越高, 其软化能力有下降。

三 试验初步结论:

1. 通过上述试验表明, 缙云老虎头矿区4#矿斜发沸石作为硬水软化剂, 粒度20~40目为宜, 最佳改型处理操作条件为25% NaCl 溶液, 100°C沸騰处理2小时。

2. 缙云老虎头矿区天然斜发沸石具有较强的软化水能力, 与磺化煤差不多。它以矿产资源丰富, 质量稳定, 开采加工容易, 价格低廉等特点来取代磺化煤, 经丽水地区浙南制药厂三台锅炉, 产汽量为7.5 T/时, 采用装填4 T沸石交换柱, 已能满足生产需要, 并收到了一定的经济效益, 在工业是可以推广使用的。

一九八二年十月

主要参考资料:

- | | | | |
|---------|-----|---------|-------|
| 1. 沸石、 | 古阶祥 | 中国建工出版社 | 1980年 |
| 2. 工业分析 | | 石化工业出版社 | 1975年 |