

ГУМАТЫ КАК КОАГУЛЯНТЫ

И. В. ГЕБЛЕР

При гидролизе некоторых солей в кислых растворах, например FeCl_3 (РН 3), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (РН 4) и в особенности солей титана, циркония (РН 2—3), образующиеся осадки гидроокисей и основных солей в виде суспензий очень трудно фильтруются, протекая крайне медленно и давая мутные фильтраты.

В некоторых случаях это имеет настолько серьезное значение, что в практике во избежание трудного фильтрования подобных осадков (при невозможности отделения их также и на центрифуге) приходится изменять самую схему производства, избирая другую, хотя бы в остальном и более сложную. Применение в таких случаях в качестве коагулянта столярного клея или желатина либо не приводит к цели, либо этих веществ требует очень большое количество.

Автором обнаружены хорошие коагулирующие свойства для кислых суспензий водорастворимых гуматов — натровых или аммонийных солей гуминовых кислот, получаемых из торфа или гумусового бурого угля при обработке их раствором едкого натра или аммиака.

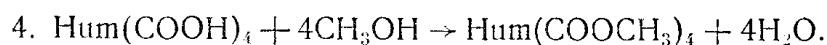
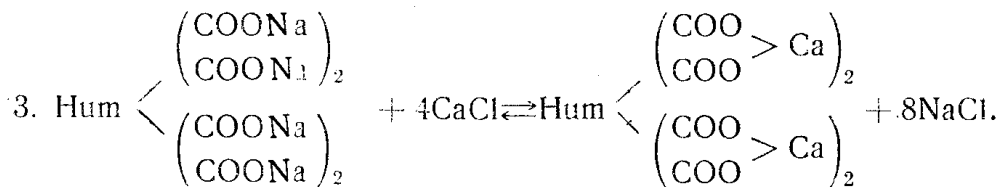
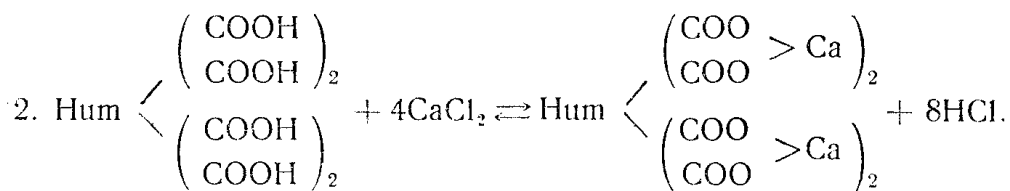
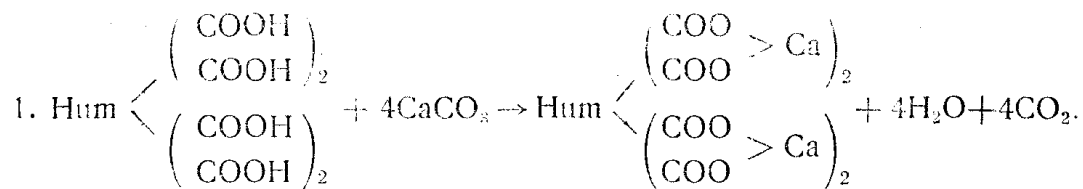
Гуминовые кислоты, входящие в значительном количестве (до 50%, а иногда и более) в состав торфов и гумусовых бурых углей, имеют конденсированно-ароматическую структуру и представляют собой окси-карбоновые кислоты высокого молекулярного веса.

Кроме карбоксильных и фенольных групп, имеются и другие периферические группы: метоксилы, карбонилы, алифатические гидроксилы.

Наиболее подвижным является водород карбоксильной группы, за счет которого образуются соли, из которых растворимы только щелочные, получаемые при взаимодействии гуминовых кислот с едкими или углекислыми щелочами; с последними реагирует только карбоксильный водород, а с гидратами щелочей также и фенольный, в соответствии с чем гуминовые кислоты имеют двоякий эквивалентный вес: в первом случае порядка 330 ($\text{C}_6\text{H}-\text{Оден}$), а при замещении и фенольных водородов — 147 [4].

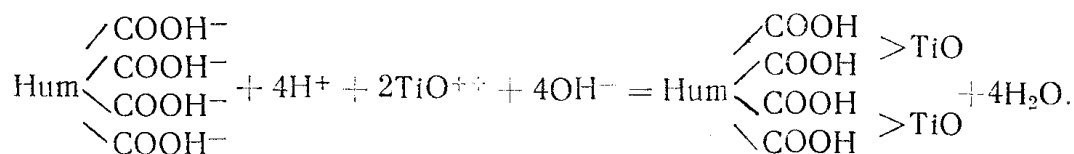
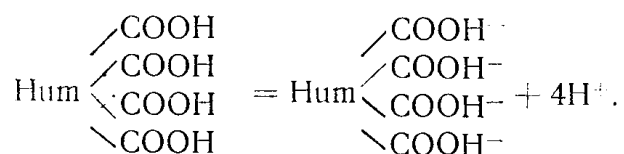
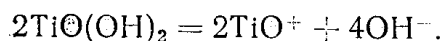
Гуминовые кислоты разлагают также карбонаты щелочно-земельных и тяжелых металлов с образованием соответствующих нерастворимых в воде солей (схема 1) и образуют сложные эфиры с кислотами (схема 4). Как сами кислоты, так и их соли обладают пермутитовым характером, будучи способными к катионному обмену (главным образом по карбоксильному водороду) (см. стр. 47).

Молекулярный вес гуминовых кислот в водных растворах принимают 1000—1400 и в их молекуле по четыре карбоксильных и гидроксильных группы.



Вышеуказанные реакции осуществляются в разбавленных растворах тем полнее вправо, чем меньше концентрация растворов. В большей концентрации сильные кислоты разлагают гуматы с выделением свободной гуминовой кислоты, т. е. для второй схемы реакция идет только справа налево.

Действие гуматного коагулянта проходит следующим образом. В кислой суспензии гумат разлагается и выделяется свободная гуминовая кислота в виде дисперсного осадка, обладающего большой поверхностью частиц, обладающих вместе с тем склонностью к флокуляции; в образующиеся при этом более крупные агрегаты увлекаются малые частицы катионов, несущих положительный заряд и теряющих его под влиянием отрицательно заряженных частиц гуминовой кислоты, что и приводит к коагуляции осадка, который и становится крупнозернистым и легко фильтрующимся, давая прозрачный фильтрат. Нагревание до 50—60° ускоряет процесс коагуляции, но не является обязательным. Необходимо, чтобы до и после прибавления гумата к суспензии реакция последней оставалась кислой (рН=1), что достигается без затруднений вследствие малого потребного количества гумата, которое составляет от 1 до 3% по отношению к весу твердого в суспензии и зависит от характера последней.



Соли натрия удаляются из осадка при его промывке, а органическое вещество гуминовых кислот сгорает при прокаливании осадка.

Для коагуляции, например, метатитановой кислоты процесс может быть выражен так (по карбоксильной группе) (см. стр. 47).

Получение гуматного коагулянта из торфа

Торф подсушивается до содержания влаги примерно 20—25%, затем грубо измельчается и подвергается анализу на содержание «условной» гуминовой кислоты с примесью небольшого количества смоляной кислоты, входящей в состав торфяного битума.

От грубого измельченного и подсушенного торфа отбирается средняя проба — 200 г и измельчается до прохождения через сито с отверстиями в 1 мм. От этой пробы берется средняя проба, точно 1 г, и помещается в коническую колбу емкостью 750 мл, куда наливается 150 мл дистиллированной воды и 50 мл 0,1 Н едкого натра. Колба помещается на кипящую водяную баню и нагревается при взбалтывании до двух часов. По охлаждении содержимое колбы количественно переносится в литровую колбу, дополняется водой до метки и оставляется в покое на 24 часа. После этого осторожно, не взмучивая осадка, из колбы отбирается пипеткой 50 мл раствора и сколько нужно наливается в один из стаканчиков колориметра Дюбоска; в другой стаканчик наливается типичный раствор, содержащий 0,1 г условной гуминовой кислоты в литре.

После уравнивания окрасок делается отчет по шкалам колориметра и содержание гумата (Γ) в исследуемом торфе подсчитывается в процентах по следующей формуле

$$\Gamma = \frac{c \cdot h_T}{h_x} \cdot 100\%,$$

где c — концентрация типичного раствора, г/л;

h_T — высота столба типичного раствора по шкале колориметра;

h_x — высота столба исследуемого раствора по шкале колориметра.

Так как концентрация типичного раствора всегда равна 0,1 г/л, то предыдущая формула принимает вид

$$\Gamma = 10 \cdot \frac{h_T}{h_x} \%,$$

Примечание 1. Вместо колориметра Дюбоска можно пользоваться другими колориметрами, например, колориметром Эгерца или цилиндрами Генера.

Примечание 2. Типичный раствор условной гуминовой кислоты готовится аналогичным путем, но навеска торфа берется 10 г и 0,1 Н раствор NaOH — 500 мл. Из литровой колбы отбирается 100 мл и в этом растворе содержание свободной гуминовой кислоты определяется весовым способом [5] и далее устанавливается на концентрацию 0,1 г/л.

Приготовление рабочего раствора коагулянта

Подсушенный торф (с влажностью 20%) при варке с разбавленным раствором едкого натра впитывает очень большое количество раствора и, разбухая, не отдает его при отстаивании. Поэтому торф в измельчении 3—0 мм помещается в мешки из прочной хлопчатобумажной ткани того или иного размера (в зависимости от требуемых количеств коагулянта) в объеме приблизительно 50% полной емкости мешка в предупреждение сильного уплотнения при разбухании торфа. Мешки с торфом ставятся в вертикальном положении в цилиндрический котел, обогреваемый голым огнем, на дырчатое второе дно котла (рис. 1). На

каждый килограмм содержащейся в торфе гуминовой кислоты в котел заливается 20 литров 1%-ного раствора едкого натра. Количество едкого натра берется уменьшенное против того, что требуется по эквивалентному весу гуминовой кислоты (147) для гарантирования свободной щелочи в растворе. Кипячение продолжается 8—10 часов с периодическим добавлением испаряющейся воды так, чтобы мешки с торфом все время были под уровнем жидкости. По окончании кипячения раствор через кран между днищами котла спускается в отстойный резервуар, оборудованный затвором «Плавающая трубка» (рис. 2), а в котел для вымывания гумата из шлама дается столько воды, сколько было дано раствора едкого натра; после часового кипячения жидкость спускается в тот же отстойник и присоединяется к первому раствору.

После суточного отстаивания жидкость спускают с верхнего уровня через шланг с поплавком, оставляя в отстойнике шлам, идущий в отброс.

Концентрация полученного раствора, зависящая от влажности взятого торфа и содержания в нем гуминовой кислоты, определяется колориметрически по тому же типичному раствору гумата.

Путем упаривания раствора он может быть установлен на желательную концентрацию гумата или же, будучи выпаренным досуха, с последующим размалыванием в порошок употребляется в сухом виде.

Упаривание гуматного раствора должно производиться в конусном железном чрене с паровым нагревом при постоянном перемешивании жидкости при помощи мешалки или весла с металлическими щетками.

Аммонийный гумат имеет то преимущество, что весь удаляется при прокаливании осадка без отмывания катиона и по эквивалентному весу выделяет гуминовой кислоты на 43% больше, нежели гумат натрия, в соответствии с чем для коагуляции осадка аммонийного гумата требуется меньше.

Его получение из торфа производится следующим образом.

Подготовленная проба торфа (как описано выше) в количестве 5 г помещается на часовом стекле с шлифованными краями в эксикатор с 20% раствором аммиака в его нижней части; аналогично этому такая же навеска торфа (5 г) помещается в эксикатор с водой и оба эксикатора оставляются рядом на 24 часа. После этого оба стекла (покрытые вторыми стеклами) взвешиваются; разница в весе проб торфа из эксикаторов с аммиаком и водой показывает количество аммиака, поглощенное торфом, в процентах.

Эта проба переносится в коническую колбу 750 мл, куда наливает-

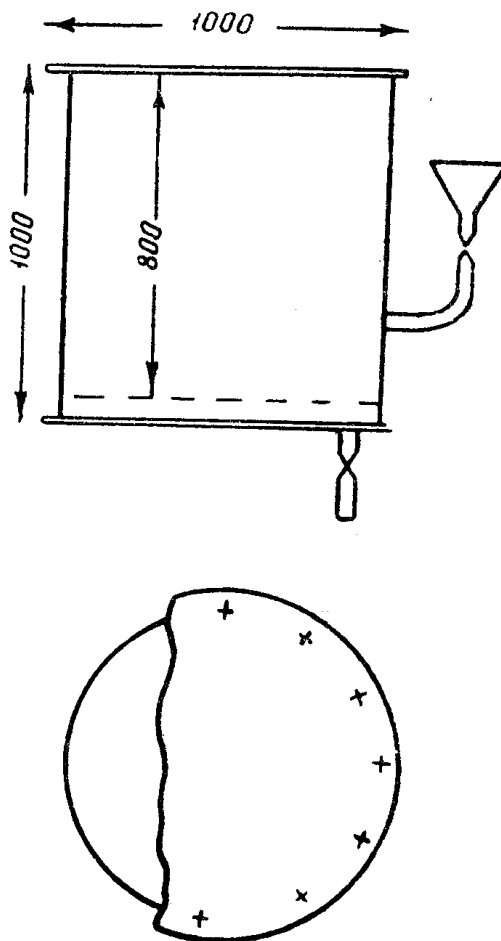


Рис. 1. Варочный котел на 100 кг торфа с влажностью 20%.

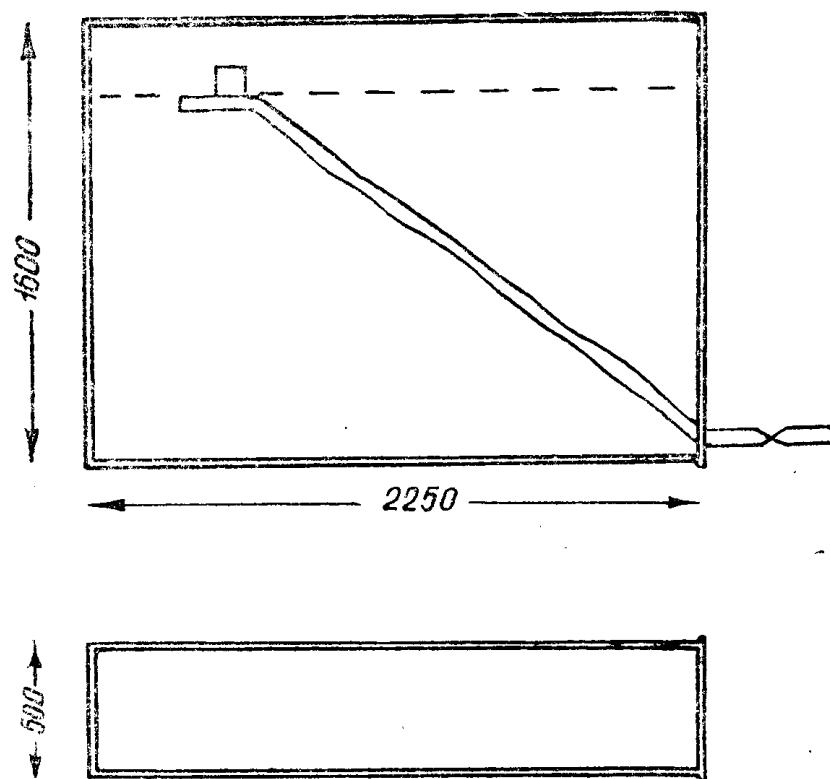


Рис. 2. Отстойный резервуар с затвором «Плавающая трубка».

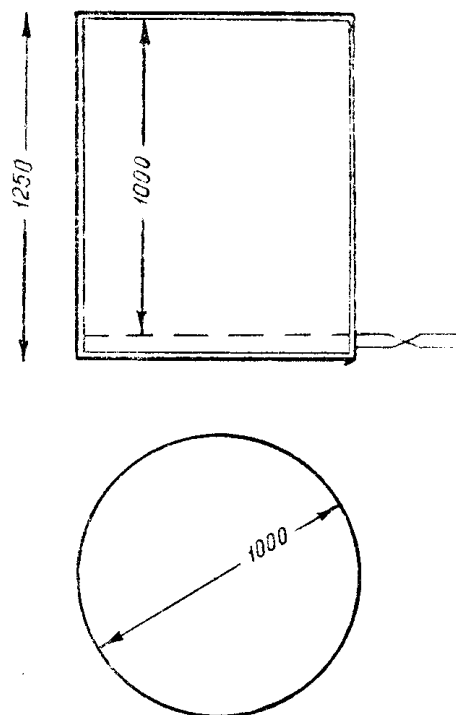


Рис. 3. Резервуар для насыщения торфа аммиаком.

ся 200 мл дистиллированной воды. После часового нагревания на кипящей водяной бане содержимое колбы переносится в литровую колбу и оставляется на 24 часа. Определение содержания гумата делается, как указано выше, колориметрически по аммонийному типичному раствору. Последний получают аналогичным путем, но с весовым определением гумата, увеличивая, если нужно, навеску торфа, помещаемую в эксикатор.

Приготовление рабочего раствора аммонийного гумата

Для этого служит цилиндрический сосуд с двойным дном, из которых второе — решетка с отверстиями в 10 мм (рис. 3). На эту решетку ставятся мешки с торфом (крупность 3—0 мм). На нижнее дно сосуда наливается водный 10-процентный аммиак в количестве 10 литров на 100 кг торфа. Торф для поглощения аммиака остается в сосуде 3—5 суток, после чего поступает на варку с водой в таком же котле, какой описан для варки торфа с едким натром, и в тех же условиях ведения процесса, как это описано выше.

Концентрация раствора устанавливается также колориметрически по типичному раствору аммонийного гумата.

Как показали отчеты, аммонийный гуматный коагулянт дает хорошие результаты при фильтровании суспензий гидратов окисей титана, циркония и железа, образующихся при гидролизе солей с расходом 0,5—2,0% от веса твердого в суспензии.

К раствору аммиачного гумата во избежание появления плесени (особенно в разбавленных растворах) следует прибавлять небольшое количество (0,5 г/л) фенола или тимола.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Веселовский. Химическая природа горючих ископаемых. Изд. АН СССР, Москва, стр. 145—155, 1955.
2. Sven Oden. Die Huminsäure, 1919.
3. Fuchs W. Die Chemie der Kohle, 1931.
4. Г. А. Стадников. Химия угля, М.-Л., 1932.
5. Г. Л. Стадников. Анализ и исследование углей, Изд. 2, АН СССР, 1936.
6. Коагулянты для очистки питьевой воды, под ред. проф. В. Т. Тургиновича, М.-Л., 1948.