

К ВОПРОСУ О КАТИОНИТОВЫХ СВОЙСТВАХ ГУМУСОВЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ И О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ ДЛЯ ВОДОУМЯГЧЕНИЯ

И. В. ГЕБЛЕР и К. К. СТРАМКОВСКАЯ

Рост социалистической промышленности, освоение и внедрение наиболее современных производственных методов и агрегатов, необходимость сохранения оборудования, борьба за высокое качество продукции предъявляют особые требования к качеству потребляемой воды.

Умягчению должна подвергаться вода, идущая: 1) на хозяйственно-питьевые нужды; 2) на охлаждение того или иного оборудования (химической аппаратуры, доменных, мартеновских и других печей, цилиндров двигателей внутреннего сгорания, конденсаторов паровых машин, турбин и т. д.); 3) на питание паро-силовых установок (ТЭЦ и ГРЭС, паровозов на транспорте); 4) на снабжение производств, в которых вода входит в состав продукции или непосредственно соприкасается с последней.

Умягчение воды имеет целью полное или частичное устранение из воды катионов жесткости. Это может быть достигнуто, во-первых, переводом растворимых солей жесткости—солей Ca^{++} , Mg^{++} и Fe^{+++} в соединения малорастворимые, вследствие чего большая часть содержащихся в воде кальция, магния и железа выпадет в осадок, во-вторых, замещением кальция, магния и железа другими катионами, присутствие которых не делает ее жесткой. Обмен растворенных в воде Ca^{++} и Fe^{+++} на Na^+ или K^+ достигается фильтрованием умягчаемой воды через катиониты, способные к обмену катионов.

В настоящее время практическое применение нашли три основных метода умягчения воды: 1) метод осаждения солей жесткости реагентами; 2) метод катионного обмена (катионирование); 3) термический метод.

Наиболее широкое распространение имеет метод катионирования.

Материалы, способные к ионному обмену

Известно очень большое число твердых, практически нерастворимых веществ, обладающих способностью к реакциям ионного обмена. Все эти вещества делятся на неорганические и органические, а по характеру обмениваемых ионов они делятся на катиониты и аниониты.

Из неорганических веществ, способных к катионному обмену, можно остановиться на следующих:

- 1) группа природных минералов, объединяемых названием цеолитов;
- 2) алюмосиликаты группы каолина. К ним относятся бентонитовые глины, морские глины и некоторые другие.

Однако все эти вещества не получили практического применения в качестве катионитов вследствие главным образом малой величины обменной способности.

Из других минералов, способных к катионному обмену, широкое применение получил глауконитовый песок или глауконит, представляющий

собой ферро-алюмосиликат. Он встречается в природе в виде глауконитового песка, или мелких зерен размером 0,2—0,6 мм [2].

Для целей умягчения воды применяются глауконитовые пески только некоторых месторождений, так как зерна не всех глауконитовых песков водостойки. Глауконит обладает сравнительно с другими катионитами высоким удельным весом (2,2—2,85). Насыпной вес глауконита колеблется от 1,35—1,55 т/мм³. Ввиду того, что глауконит обладает незначительной пористостью, обмен катионов протекает на нем преимущественно экстрамицелярно, т. е. на внешних поверхностях зерен. Практически в производственных условиях обменная способность глауконита не превышает 200 т град./м³ [2].

Большим недостатком глауконита является его пептизируемость, т. е. разрушение зерен с выделением соединений алюминия и кремния в коллоидном виде. Это явление особенно сказывается после регенерации глауконита.

Кроме глауконита, обменной способностью обладает волконскоит, представляющий собой водный хромомagneзиевый силикат, состава $MgO \cdot Cr_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$. По величине обменной способности волконскоит стоит на первом месте из минералов, давая 3000—3700 т град./м³.

Волконскоит не получил практического применения в силу недостаточности разведанных его запасов. Кроме этих природных ионитов, известны также искусственно приготовленные алюмосиликаты, способные к ионному обмену, так называемые „пермутиты“.

Однако до сих пор основным потребителем ионитов была теплоэнергетика, где обогащение обрабатываемой воды кремнекислотой, как это имеет место при умягчении воды алюмосиликатными катионитами, совершенно не допустимо. В настоящее время в СССР не имеется промышленного производства этих катионов.

Вторую группу веществ, способных к процессу ионного обмена, составляют органические вещества. Часть из них является приготовленной искусственно, другую же часть составляют природные вещества. Группу искусственных катионитов представляют:

1. Сульфоуголь. Исходным сырьем для приготовления сульфоуглей служат предпочтительно малозольные, спекающиеся каменные угли.

Подготовка исходного сырья перед сульфированием состоит в дроблении и высеивании „крупки“ (зерна 0,3—1,5 мм), подвергающейся в дальнейшем сульфированию олиумом, содержащим 20% свободного SO₂. Количество олиума расходуетс я четырех, пятикратное по весу угля. Реакции, происходящие с органическим веществом углей при воздействии на них олиума, сложны и не изучены. Приобретение катионитовых свойств, по видимому, должно быть объяснено обогащением вещества сложными карбоновыми кислотами, а так же сульфокислотами. Водород этих активных групп и определяет в дальнейшем способность получаемых материалов к катионному обмену [4].

2. Катиониты—искусственные смолы—представляют собой продукт конденсации ароматических сульфо или карбоновых кислот (или их смеси), а также фенолов с альдегидами. При такой конденсации получается нерастворимая в воде смола-пластмасса. Сюда относятся сульфофенольный катионит, резорциновый (вофатит С), вофатиты Р К_s К_n С (табл. 1).

Природными веществами, способными к ионному обмену, являются гумусовые вещества, т. е. главным образом гуминовые кислоты и их соли—гуматы, присутствующие в черноземе, торфе и бурых углях.

В настоящее время не вызывает сомнения то положение, что во всех угольных катионитах активной частью, способной к катионному обмену, являются гуминовые кислоты и их соли. Причем обмен катионов идет за счет катионов карбоксильных, а при повышенном значении Рн и гидроскисельных групп этих кислот [2].

Таблица 1

Технологическая характеристика некоторых катионитов (1, 4, 5, 2)

Наименование катионита	Активная группа	Объемный вес t/m^3		Размер зерен в мм	Пористость в %	Обменная способность в $t.град/m^3$		Обменная способность по H^+ -иону в $t.град.$ на m^3 сухого ионита (2)
		воздушно сухого	разбухшего в рабочем составе			при катионировании на Na^+ -катион	при катионировании на H^+ -катион	
Сульфуголь	SO_3H^-	0,67	0,5—0,55	0,5—1,1	35—40	900—700	800—600	1300
Сульфифенольный катионит	SO_3H^-	0,8	0,42	0,5—1,5	35—40	1700	—	—
Вофатит Р	SO_3H^-	0,67	0,41	0,3—2,0	35—40	800	740	1200
Резорциловый катионит Водгео	$COOH^-$	0,72	0,52	0,5—1,5	35—40	2200	—	—

В качестве катионитов испытывались:

1) гуминовые кислоты, выделенные из торфа или бурого угля. Хотя обменная способность этих катионитов достаточно высока, они не нашли практического применения ввиду их малой механической прочности и некоторой растворимости в воде;

2) торф различных месторождений, измельченный и рассеянный на нужные фракции, обладает способностью к катионному обмену; однако торф недостаточно механически прочен и обладает способностью сильно разбухать в фильтре до невозможности прохождения через него воды;

3) бурые угли, характеризующиеся высоким содержанием гумусовых веществ, называемых иногда гумоуглями, были предложены в качестве катионитов В. П. Астафьевым.

Количественные технические показатели гумоуглей, найденные Астафьевым, следующие [3]:

1. Обменная способность подмосковных углей при величине зерна от 0,3 до 3 мм колеблется в пределах от 400 до 800 $t.град/m^3$, а при величине зерна от 0,3 до 1 мм—от 600 до 1200 $t.град/m^3$. Угли Башкирских месторождений показывают такую же величину обмена. Обменная способность углей Богословского месторождения при величине зерна от 0,3 до 1,5 мм колеблется от 1200 до 2000 $t.град/m^3$.

2. Объемный вес подмосковных углей колеблется от 0,6 до 0,7 t/m^3 , башкирских от 0,5 до 0,6 t/m^3 , богословских от 0,7 до 0,8 t/m^3 .

3. Расход поваренной соли на регенерацию 75 $г/т.град.$

4. Средняя скорость водоумягчения 10 $м/час.$

Г. П. Слудский [6], проверяя обменную способность богословского угля в промышленных условиях, отбирал фракцию требуемого гранулометрического состава, используя отсеивы угля, находившегося продолжительное время на складе и подвергнувшегося значительному разрушению под влиянием естественных факторов. Для загрузки фильтра была взята фракция угля 0,3—3 мм.

Рабочая обменная способность на Na^+ -катион при скорости фильтрования 8—10 $м/час$ установлена 180—200 $t.град/m^3$ при работе катионита до жесткости умягчаемой воды 0,2°.

В. А. Клячко, А. А. Кастальский [1] для гумоугля Богословского же месторождения указывают обменную способность при Na—катионировании 350 т.град/м^3 (фракция 0,5—1,5 мм).

Столь разноречивые сведения по обменной способности одного и того же богословского угля, а вместе с тем желательность замены дорого стоящих катионирующих материалов дешевыми и доступными бурыми углями представило интерес проверить катионитовые свойства вообще бурых гумусовых углей с определенным содержанием гуминовых кислот.

При обмене ионов возможны процессы как объемного, так и поверхностного характера, а также и их сочетание. При этом может быть два случая:

1. Обменивающиеся ионы или адсорбируемые молекулы являются слишком большими по сравнению с внутренней дисперсностью ионита и поэтому оказываются не в состоянии проникнуть в его поры.

В этом случае процесс обмена протекает только на внешней поверхности ионита и носит название экстрамицелярного или экстракристаллического. Таким образом, внутренняя поверхность ионита оказывается недосягаемой для ионов данного размера.

2. Объемы обменивающихся ионов настолько малы по сравнению с внутренней дисперсностью ионита, что они способны проникнуть внутрь его. Ионит в отношении таких ионов оказывается пористым, и процесс обмена протекает преимущественно интермицелярно или интеркристаллически.

В связи с этим не безинтересно проверить влияние набухания угля на его обменную способность, при котором должна появиться возможность ионного обмена как на его внешней, так и на внутренней поверхности.

Экспериментальная часть

Всякий ионит характеризуется следующими показателями:

I Физическими:

- 1) объемным весом воздушно сухого вещества;
- 2) объемным весом влажного разбухшего и процентом увеличения его объема от разбухания;
- 3) объемом пор между зернами ионита;
- 4) ситовым анализом.

II Механической прочностью и химической стойкостью.

III Гидравлическими показателями:

- 1) потерей напора при фильтровании;
- 2) показателем взрыхления.

IV Обменной способностью.

Для исследования был взят бурый гумусовый уголь Иршинского месторождения, находящегося в Рыбинском угленосном районе Канского бассейна. Возраст угленосных отложений юрский, технический анализ которого приведен в табл. 2.

Таблица 2

Проба	W %	A ^c %	V ^c %	Кол-во гумин. кислот на гор. массу %
Иршинский бурый уголь	9,80	6,93	48,00	28,5

Катионитовые свойства бурого угля определялись по стандартной методике, принятой для испытания ионитов [2].

Физические показатели испытуемого угля приведены в табл. 3.

Таблица 3

Фракционный состав	Объемный вес		Увеличение объема при разбухании $\Delta V = \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_v} - 1 \right) 100$
	воздушно-сухого γ_c	влажного γ_v	
Класс 1—0,5—10,0 %	0,72	0,59	21
0,5—0,25—86,8 %			
0,25—0—3,2 %			

Механическая прочность.

Важным фактором для оценки технологических качеств является их механическая прочность. Она определяет износ материала в процессе эксплуатации катионитовых фильтров. До сего времени, однако, не разработано достаточно объективных методов для оценки механической прочности катионитов. О последней судят по косвенным показателям. Таким косвенным показателем может служить коэффициент условного износа. Он характеризует выход в процентах более мелких фракций катионита по сравнению с исходным материалом после проведения не менее 50 нормальных циклов умягчения.

Определение механической прочности данного угля произведено по методу, предложенному проф. Геблером И. В. По этому методу проба помещается в дробилку, представляющую собой барабан с диаметром 200 мм и шириной 75 мм. На внутренней поверхности барабана имеются симметрично расположенные на каждой четверти окружности 4 железных полоски, изогнутые в виде желоба для захватывания кусков материала. Ротор дробилки состоит из трех молотков, шарнирно укрепленных на валу. Скорость вращения барабана дробилки 60 об/мин. Угловая скорость вращения ротора 810 об/мин, окружная скорость вращения самих молотков

$$V = \frac{\pi n R'}{30} = \frac{\pi \cdot 810 \cdot 0,08}{30} = 6,8 \text{ м/сек}$$

при $R' = 0,08 \text{ м}$.

Куски подлежащего испытанию угля при помощи зубила и молотка раскалываются до такой величины, чтобы они проходили через сито с круглыми отверстиями диаметром 25 мм и задерживалась бы на сите с отверстиями диаметром 15 мм.

Таким образом, для механического испытания всегда берется класс 25—15 мм в количестве 100 г, такие куски помещаются в дробилку, где они подвергаются дроблению в продолжении 10 сек. После этого уголь рассеивается на ситах с отверстиями 15, 10, 7, 5, 3 и 1 мм. Так как весьма характерным является количество класса больше 15 мм, то крепость угля может быть кратко выражена количеством этого класса в процентах, что и принимается как коэффициент механической крепости угля K . Дополнительным признаком, характеризующим крепость угля на истираемость, служит выход мелкого класса под сито с отверстиями 1 мм.

Испытанные этим методом различные угли дали следующие показатели (табл. 4).

По сравнению со спекающимися углями, идущими на получение сульфоглей, данный уголь имеет близкую к ним механическую крепость.

В качестве гидравлической характеристики определена потеря напора при фильтровании. Испытание проводилось в стандартной трубке диамет-

Таблица 4

У г о л ь	К	Выход класса 1—0 мм
1. Коксовый Прокопьевский, шахта им. Сталина	55	3.5
2. Газовый Кузнецкий	21	5.3
3. Иршинский бурый уголь	32	2.7
4. Анжерский ПС	39	4

ром 25 мм и высотой 1350 мм. Трубка заполнялась углем указанного ситового состава на высоту 250 мм предварительно набухавшим в воде 48 часов и регенерированным пятипроцентным раствором NaCl из расчета 150 г на один тонно-градус ожидаемой обменной способности. Получены следующие данные (табл. 5).

Таблица 5

Скорость фильтрования м/час	Потеря напора в мм вод. столба		Потеря напора в мм сульфоуглем слоем 1 м [1]
	в слое высотой 250 мм	в слое высотой 1 м	
4,35	110	440	1500
7,5	200	800	2600
15,3	545	2180	5100
29,3	800	3220	10000—12000
33	900	3600	
41,6	1100	4400	

При сравнении полученных данных с имеющимися в литературе для распротраненного в настоящее время катионита сульфоугля следует, что по потери напора при фильтровании бурый уголь Иршинского месторождения не превышает, а наоборот, дает низкую величину потерь.

Обменная способность

После определения потери напора при фильтровании фильтр был заполнен на высоте 410 мм уже разбухшим в воде углем и промыт однопроцентной серной кислотой для удаления ионов Al^{+++} , Fe^{+++} и Ca^{++} , связанных в соли гуминовых кислот до исчезновения реакции на соответствующий катион, а затем—дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу.

После 30 минутного взрыхления угля в фильтре проведено катионирование по H^{\pm} катиону. Раствор для определения обменной способности жесткостью $12,3^{\circ}$ приготовлен путем растворения в дистиллированной воде хлористого кальция. Фильтрование проводилось со скоростью 7,5 м/час до появления в фильтрате остаточной общей жесткости $0,15^{\circ}$.

Получена обменная способность по H^{\pm} катиону при умягчении воды с $CaCl_2$, равная 420 т. град./м^3 воздушно сухого угля. После этого уголь регенерирован однопроцентной серной кислотой, промыт водой. Для того чтобы провести испытание на Na -катион через уголь, до его регенерации раствором NaCl—пропускалась вода с бикарбонатом кальция жесткостью 29° до тех пор, пока жесткость вытекающей из фильтра воды не сравнялась с жесткостью воды, поступающей на фильтр.

Затем проведена регенерация этого угля пятипроцентным раствором поваренной соли, взятой в количестве 150 и 70 г, на тонно-градус жесткости из расчета на ожидаемую обменную способность в 500 т. град./м^3 .

После взрыхления проведено умягчение воды с растворенным в ней CaCl_2 жесткостью 12,3° при скорости фильтрования 7,5 м/час. Получены следующие данные (табл. 6).

Таблица 6

Количество NaCl в г/т. град. при регене- рации	Обменная способность в т. град.	
	на м ³ мокрого угля	на м ³ воздушно сухого угля
150	420	496
70	387	460

Обменная способность угля по карбонатной жесткости и по Н—катион должна быть значительно больше. На Н—катион и карбонатную жесткость реакция должна пройти до конца, вследствие того что образующаяся CO_2 будет удаляться из сферы реакции.

Для этого уголь, в котором ранее определялась обменная способность по Na—катионированию, регенерирован однопроцентным раствором H_2SO_4 , промыт дистиллированной водой до нейтральной реакции и проведено умягчение жесткой воды с карбонатной жесткостью 29,3°.

Бикарбонат кальция приготовлен пропусканьем CO_2 через известковую воду до ее осветления. Затем образовавшийся раствор был профильтрован от следов осадка CaCO_3 .

Получены следующие результаты (табл. 7).

Таблица 7

№ опыта	Обменная способность в т/град.	
	на м ³ мокрого угля	на м ³ воздушно-сухого угля
I	526	625
II	510	605
Средняя	518	615

Для того чтобы реакции прошли интермидилярно, проведена обработка угля с целью его набухания в пяти-десяти- и пятидесятипроцентном водном растворе пиридина.

Увеличение объема веса от набухания получено следующее (табл. 8).

Таблица 8

Концентр. пири- дина в растворе в %	Объемный вес		Увеличение объема от разбухания $\Delta v = \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_b} - 1 \right) 100$
	сухого γ_c	разбухшего γ_b	
5	0,72	0,41	73
10	0,72	0,40	80
50	0,72	0,26	177

Следует заметить, что при обработке угля раствором пиридина при концентрации 5 и 10% экстракт был светлый, при концентрации же в 50%—экстракт сильно окрашен.

Пробы разбухшего в пиридине угля, промытые однопроцентной серной кислотой и дистиллированной водой, показали следующую обменную способность на Н—катион при умягчении воды с карбонатной жесткости 26° при скорости фильтрования 6 м/час.

Таблица 9

П р о б а	Обменная способность угля в м. град	
	на м ³ разбухшего	на м ³ воздушно сухого
Без обработки пиридином	518	615
Обработанная 5% пиридином	534	874
Обработанная 10% пиридином		
Обработанная 50% пиридином		

Меньшая скорость фильтрования в данном случае принята потому, что при экстрамицелярном обмене реакция идет быстрее, чем при предполагаемом интермицелярном, так как в первом случае исключаются для обменивающихся ионов длинные пути диффузии. Отсюда видно, что набухание угля в растворе пиридина сильно увеличивает обменную способность. Пиридин же, потребный для его набухания, может быть регенерирован путем высаливания. Процесс набухания можно рекомендовать вести следующим образом. Сухой уголь замачивается раствором пиридина, выдерживается в нем в течение суток, затем избыточный раствор пиридина спускается. Так как пиридин хорошо растворяется в воде, то уголь следует промыть небольшим количеством воды. Из полученного раствора пиридин может быть регенерирован путем высаливания поваренной солью.

Вывод

Угли этого типа обладают достаточно высокой механической крепостью и низким показателем потери напора при фильтровании.

Их обменная способность на Na—катион и общую жесткость достигает до 500 т.град/м³ воздушно сухого угля, на Н-катион и карбонатную жесткость—около 600 т.град/м³ воздушно сухого угля. Могут быть рекомендованы для умягчения по Н-катиону вод с большой карбонатной жесткостью, обычно преобладающей в природных водах.

Предварительная обработка угля водными растворами пиридина вследствие разбухания зерен и увеличения реакционной поверхности за счет проникновения солевых растворов внутрь угольных частиц увеличивает его обменную способность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клячко В. А., Кастальский А. А. Очистка воды для промышленного водоснабжения. Ст. 177, 196, 199. Москва. Государственное издательство стоительной литературы 1950.
2. Апельцин И. Э., Клячко В. А., Лурья Ю. Ю., Смирнов А. С. Иониты и их применение. стр. 72, 250. Государственное издательство „Стандартгиз“, 1949.
3. Астафьев В. П. и Астафьева М. Ф. Опыт умягчения гумусовыми углями. За экономию топлива, № 1, стр. 32—34, 1946.
4. Прохоров Ф. Г. и Коршева И. Г. Характеристика основных органических катионитов. Известия ВТИ, № 6, 1947.
5. Демин В. С. Химическая очистка воды сульфоглай „К“. За экономию топлива, № 4, 1949.
6. Слуцкий Т. П. Результат промышленного использования богословского угля в качестве катионита. За экономию топлива. № 3, 1947.