

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА

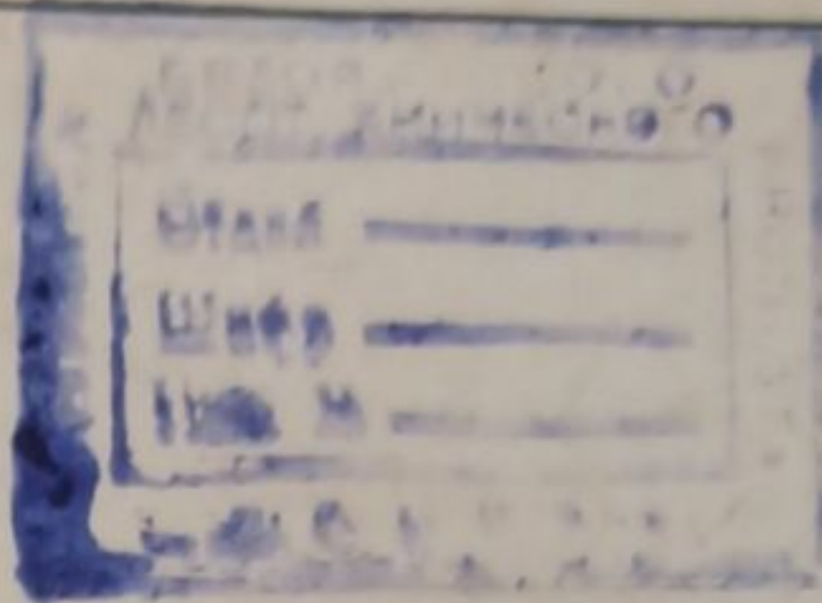
Д. И. КУЗНЕЦОВ

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

<i>Страница</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Должно быть</i>
160	10 снизу	A. M. Samsonifa	A. M. Samsonija
160	8 "	tudes	tubes
160	7 "	vec	avec

Журнал прикладной химии, т. XII, вып. 1.

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р



ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА
Д. И. КУЗНЕЦОВ

ТОМ XII

ВЫП. 2

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1939

ЛЕНИНГРАД

„ТРЕТЬЯ ПЯТИЛЕТКА — ПЯТИЛЕТКА ХИМИИ“

(Молотов)

Историческая дата открытия XVIII Съезда Всесоюзной Коммунистической Партии большевиков подводит черту итогов громадной созидательной работы советского народа и открывает новые перспективы дальнейшего гигантского планового социалистического строительства.

За время второй пятилетки решена главная ее задача — окончательно ликвидированы все эксплуататорские классы, полностью искоренены силы, порождающие эксплуатацию человека человеком, завершена коллективизация сельского хозяйства, вырос и окреп колхозный строй. „Победа социализма законодательно закреплена в новой Конституции СССР“.

Народное хозяйство страны во второй пятилетке завершило техническую реконструкцию. Задание плана второй пятилетки в области промышленности и транспорта выполнено досрочно. Задача подъема материального и культурного уровня трудящихся — также решена.

Химическая промышленность, ее кадры и химическая наука в СССР за время второй пятилетки имеют огромные достижения. Вторая пятилетка была временем, когда вошел в строй ряд новых предприятий: Березниковский комбинат, Сталиногорский комбинат, Соликамский комбинат, целый ряд нефтеперегонных заводов, коксо-химических предприятий, заводы карбидный и синтетического каучука и многие другие. Существующие предприятия химической промышленности значительно выросли, качественно окрепли и увеличили производительность как абсолютную, так и на 1 рабочего.

Стахановское движение на предприятиях химической промышленности широкой волной захватило большое число рабочих. Стахановские методы работы нашли широкое применение в химической промышленности и оказали большое влияние на выполнение и перевыполнение планов химической промышленности за годы второй пятилетки.

Эти производственные успехи в значительной своей части опираются на работу, выполненную научно-исследовательскими институтами страны. Советскими исследователями изучены и положены в основу технологических процессов реакции: получение различных видов искусственного каучука, ожижение угля, получение пластмасс, искусственного волокна, производство ряда красителей, получение металлических магния, алюминия и других металлов, крекинга нефти, получение цианистых соединений, перхлората, перманганата, хромовых соединений и многих других химических производств. Освоение многочисленных уже известных производств и их усовершенствование также шло при постоянном участии научно-исследовательских лабораторий и инсти-

тутов; нужно упомянуть освоение процессов получения синтетического аммиака и сжигания аммиака в азотную кислоту, гидрогенизацию жиров, утилизацию газов металлургических печей и др. Огромные заслуги имеют наши научно-исследовательские учреждения в области исследования и введения в промышленность нового сырья. О размахе этой работы можно судить по разработкам Соликамских и Урало-Эмбенских отложений минеральных солей, по праву считающихся величайшими в мире. Другими примерами могут служить открытия советскими учеными хибинские апатиты, чусовская и ишимбаевская нефть, содовые и сульфатные озера Сибири и Казахстана, никелевые руды Мончегондры и Халиловского района Южного Урала, медные руды Коунрада, угольные богатства Дальнего Востока, фосфориты Кара-тау и многие другие.

В третьем пятилетии перед народным хозяйством СССР встают новые большие и трудные задачи, ибо «СССР вступил в третьем пятилетии в новую полосу развития, в полосу завершения строительства бесклассового социалистического общества и постепенного перехода от социализма к коммунизму...»*

В первую очередь необходимо решение основной экономической задачи: «догнать и перегнать также в экономическом отношении наиболее развитые капиталистические страны Европы и Соединенные Штаты Америки, окончательно решить эту задачу в течение ближайшего периода времени.»*... «Поднять народное потребление в полтора-два раза.»... «Осуществить крупный шаг вперед в историческом деле поднятия культурно-технического уровня рабочего класса, передовой и руководящей силы социалистического общества, до уровня работников инженерно-технического труда».^{1*}

В этом росте промышленной продукции химическая промышленность должна осуществить наибольший рост; ее продукция за 5 лет должна вырасти против 1937 г. в 2.3 раза. Прежде всего должна вырасти продукция основной химической промышленности: серной кислоты, азотной кислоты, синтетического аммиака, соды, являющихся основой других химических производств. Должны значительно возрасти производства синтетических волокна и пластмасс. Для развития производства органических веществ необходимо создать производства основных продуктов: синтетического спирта (метанола) и синтетической уксусной кислоты. Весьма важной частью строительства химических производств является использование побочных продуктов нефтепереработки, синтеза каучука, коксовальных печей и др.

Весьма отстающим участком химической промышленности является у нас лесохимия. Пятилетний план предусматривает всемерное развитие бумажной и лесохимической промышленности, особенно гидролиза древесины.

Советские химики в третьем пятилетии должны приложить особенные усилия для развития газификации всех видов топлива. «Создать промышленность искусственного жидкого топлива на основе гидрирования твердого топлива, в первую очередь, на Востоке, а также синтеза жидкого топлива из газа». Решение последних двух задач должно обеспечить Сибирь и Дальний Восток жидким горючим. Одновременно создается «второе Баку» между Волгой и Уралом. Широкая полоса когда-то существовавшего пермского моря должна стать новым промышленным центром нефтяной, химической и металлургической промышленности на основе месторождений нефти, битумов.

* Третий пятилетний план развития народного хозяйства СССР (1938—1942 гг.). Тезисы доклада тов. В. М. Молотова на XVIII Съезде ВКП(б). Везде курсив подлинника.

солей и гидроэлектрических станций на Волге и Каме. При эксплуатации нефтяных скважин должны быть использованы также и газы.

В третьей пятилетке должно быть осуществлено комбинирование металлургической промышленности с химией: использование газов, содержащих серу, использование доменных и коксовых газов.

Для осуществления всей этой программы необходимо развернуть строительство новых предприятий в различных районах СССР, особенно на Востоке. Необходим также качественный рост химических производств посредством перехода на более совершенные методы работы, неуклонного внедрения новейших достижений: интенсификации производств, перехода с периодических процессов на непрерывные, использования высоких давлений, развития электрохимических методов, введения механизации и автоматизации производств.

В третьем пятилетии должны быть построены специальные заводы химического машиностроения.

Перед химической промышленностью стоит та же задача, как и перед другими отраслями народного хозяйства: всемерного повышения качества продукции, борьбы с потерями и снижения расхода сырья, топлива и электроэнергии.

Из перечисленных выше задач строительства новых и реконструкции старых химических производств вытекают задачи научно-исследовательских институтов и лабораторий, которые призваны вместе со стахановцами, вместе с рабочими и инженерами заводов осуществлять третью пятилетку в химической промышленности.

В области основной химической промышленности в первой линии вопросов, подлежащих разрешению исследователей-ученых, стоит вопрос о катализаторах и катализе. Построение единой стройной теории катализа, изыскание новых катализаторов, замена дорогих и дефицитных материалов для изготовления катализаторов, — все это — задачи сегодняшнего дня.

Не менее важным является вопрос внедрения электрохимии в производство. Электрохимии и электрометаллургии, несомненно, принадлежит в будущем гораздо бóльшая роль, чем им отводит сегодняшняя техника.

Ввод в производство новых видов сырья и сырья из вновь открытых и открываемых источников кладет на плечи исследователей большую задачу и исследования этих видов нового сырья. Необходимо подробное изучение вод, исследований этих видов нового сырья. Необходимо подробное изучение вод, руд, соляных источников и соляных отложений, углей, сланцев, торфов, нефтей и многих других видов минерального и органического сырья. Необходимость введения в баланс народного хозяйства Союза местного сырья диктует важность изучения не только крупных единиц, но и сырья из мелких местных источников.

Одним из крупнейших видов химического сырья в СССР является лес. Развитие лесохимии у нас значительно отстает. Эта отрасль должна привлечь особое внимание исследователей. Древесина может и должна стать крупным ресурсом в нашем народном хозяйстве в качестве химического сырья.

Осуществление задач газификации твердого топлива и получение жидкого топлива из газа и из угля должно базироваться на доброкачественном изучении сырья и процессов облагораживания топлива.

Интенсификация химического производства и переход к непрерывным процессам упираются, в значительной степени, в необходимость постройки новых аппаратов. Разработка конструкций химической заводской аппаратуры и исследования коррозио-устойчивых материалов для нее должны также лечь на научно-исследовательские учреждения. Аппараты с применением высокого давления, очевидно, должны найти свое почетное место в химической технике.

Несомненно, что каждый новый технический процесс должен быть предварительно опробован в полузаводском или укрупненном масштабе. Это есть основное дело для наших промышленно-химических институтов и заводских лабораторий.

Но у исследователей-химиков есть еще одна, весьма важная и крупная задача, связанная почти со всеми производствами: это — химический контроль производства (сырья, процессов, продукции). Организация контрольно-аналитических лабораторий, разработка методов химического анализа, экспресс-анализа и экспресс-лаборатории, наконец, арбитражные анализы, — все это должно быть поставлено на должную ступень культурности.

Это перечень только самых больших задач научно-химических исследований. К ним прибавятся еще многие не менее важные, связанные с металлургией, с редкими металлами, со сплавами, с силикатными производствами, пищевой промышленностью и т. д.

Великие победы, одержанные партией по реконструкции народного хозяйства, вызывали и вызывают злобу у врагов социалистического строя. С какой злобой вели борьбу против Советской власти троцкисты, бухаринцы и их союзники, продавшиеся фашизму, которые делали все, чтобы восстановить капиталистический строй, вернуть к власти фабрикантов и помещиков, но они разгромлены! Разгромлены и остатки враждебных классов и их пособники.

Научный социализм празднует свой величайший исторический триумф, господствуют социалистические производственные отношения, нет больше эксплуатации человека человеком на нашей родине. Все почетные и важные задачи, которые поставлены перед химиками на третье Сталинское пятилетие, будут выполнены. Пусть не думает враг, что мы в столкновении с ним не сумеем отразить его отравленным ядом гранат и стрел. Мы готовимся к отпору любого нападения любыми средствами, в том числе и химическими.

Несмотря на разнообразие задач, которые стоят перед советскими химиками в третьем пятилетии, они будут выполнены.

Да здравствует XVIII Съезд ВКП(б)!

Да здравствует советский народ, сплоченный под великим знаменем партии Ленина—Сталина для борьбы за победу третьего пятилетнего плана!

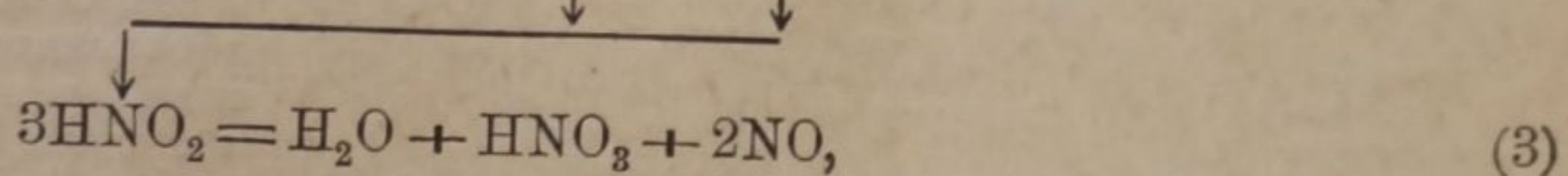
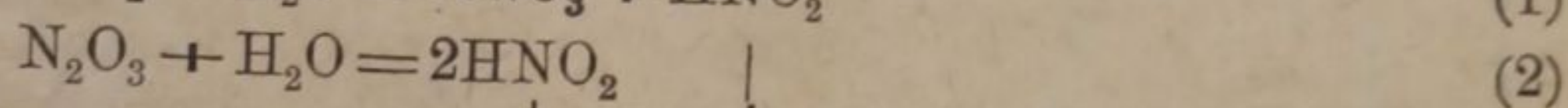
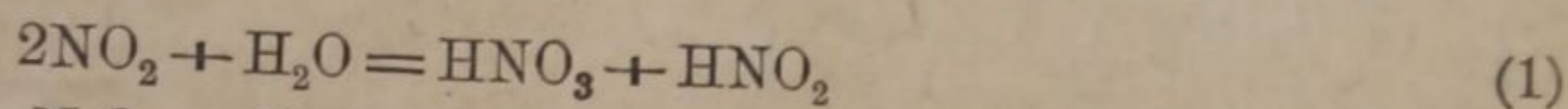
Да здравствует вождь народов товарищ Сталин!

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА РАСТВОРАМИ
ЩЕЛОЧЕЙ*

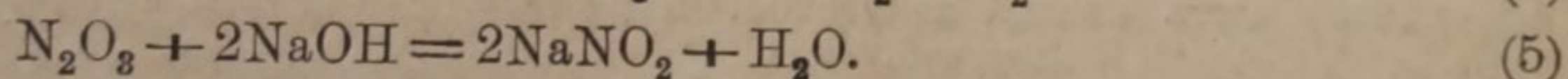
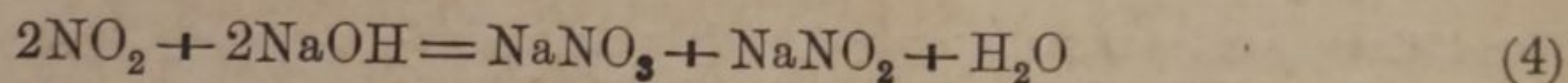
В. И. Атрощенко

Кафедра технологии неорганических веществ Харьковского химико-технологического
института им. С. М. Кирова

Почти на всех мощных установках башенного способа производства азотной кислоты, работающих под атмосферным давлением, остаточные нитрозные газы после азотно-кислотной абсорбции на 87—92% улавливаются щелочами, что позволяет увеличивать скорость поглощения и уменьшать потери окислов азота. При азотно-кислотной абсорбции окислов азота протекают реакции:



а при щелочной абсорбции:



Из этих реакций видно, что щелочная абсорбция устраняет недостатки кислотной абсорбции, связанной с выделением окиси азота, которая должна снова окисляться и, кроме этого, основная выгода применения щелочного поглощения окислов азота заключается и в том, что щелочью может фиксироваться менее окисленный газ, а именно N_2O_3 ($\text{NO} + \text{NO}_2$).

Между тем работы по абсорбции охватывают только некоторые вопросы щелочной абсорбции окислов азота. Le Blanc¹ один из первых указывал, что N_2O_3 , а также смесь $\text{NO} + \text{NO}_2$, ведущая себя как N_2O_3 , значительно легче поглощается, чем NO_2 (N_2O_4).

Foerster, Blich² установили, что N_2O_3 поглощается барботажным путем быстрее, чем NO_2 , но это заключение основывалось на том факте, что при пропускании окислов азота через склянку Дрекселя со щелочью получалось большее отношение $\text{NaNO}_2 : \text{NaNO}_3$, причем получался и больший процент абсорбции.

По данным Burdick³ при растворении N_2O_3 чистого нитрита не образовывалось, а при поглощении $\text{N}_2\text{O}_4(\text{NO}_2)$ получалось достаточно точно эквивалентное количество нитрата и нитрита.

Положительной чертой работы Миркина и Глазовой⁴ является выяснение влияния вида щелочей на скорость абсорбции окислов азота. Одновременно эти авторы допустили ряд неточностей. Так, в их работе к концу опыта отношение нитрита к нитрату в щелочах достигало 5—10%, что, конечно, не могло быть объяснено основными реакциями 4 и 5.

Их ошибка заключалась в том, что у них при малом орошении в местах плохо смоченных, где происходила нейтрализация щелочи, протекал процесс инверсии нитритов окислами азота или образовавшейся азотной кислотой, и, таким образом, на процесс абсорбции накладывался и процесс инверсии, который в настоящее время также хорошо изучен.⁵

* Выдержка из диссертационной работы, проведенной под руководством проф. И. Е. Адурова.

Достоинством работы Непел⁶ является изучение процесса абсорбции содой в условиях, близких к заводским, но им было проведено всего 10 опытов, и им, как и предыдущими авторами, не учитывался процесс окисления окиси азота, который сопровождал процесс абсорбции.

Большой интерес представляет работа Животовского,⁷ который пришел к выводу, что скорость поглощения окислов азота барботажным путем увеличивается с уменьшением концентрации щелочи, а также с накоплением азотно- и азотисто-кислых солей в щелочи.

Поскольку абсорбция окислов азота щелочами для промышленности имеет большое значение, было предпринято изучение кинетики поглощения окислов азота щелочными растворами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В предыдущих работах⁸ было показано, что в зависимости от метода исследования получаются не только различные скорости абсорбции, но даже меняется характер абсорбции. Поэтому для исследования кинетики поглощения нитрозных газов низкой концентрации мною была выбрана установка, представленная на

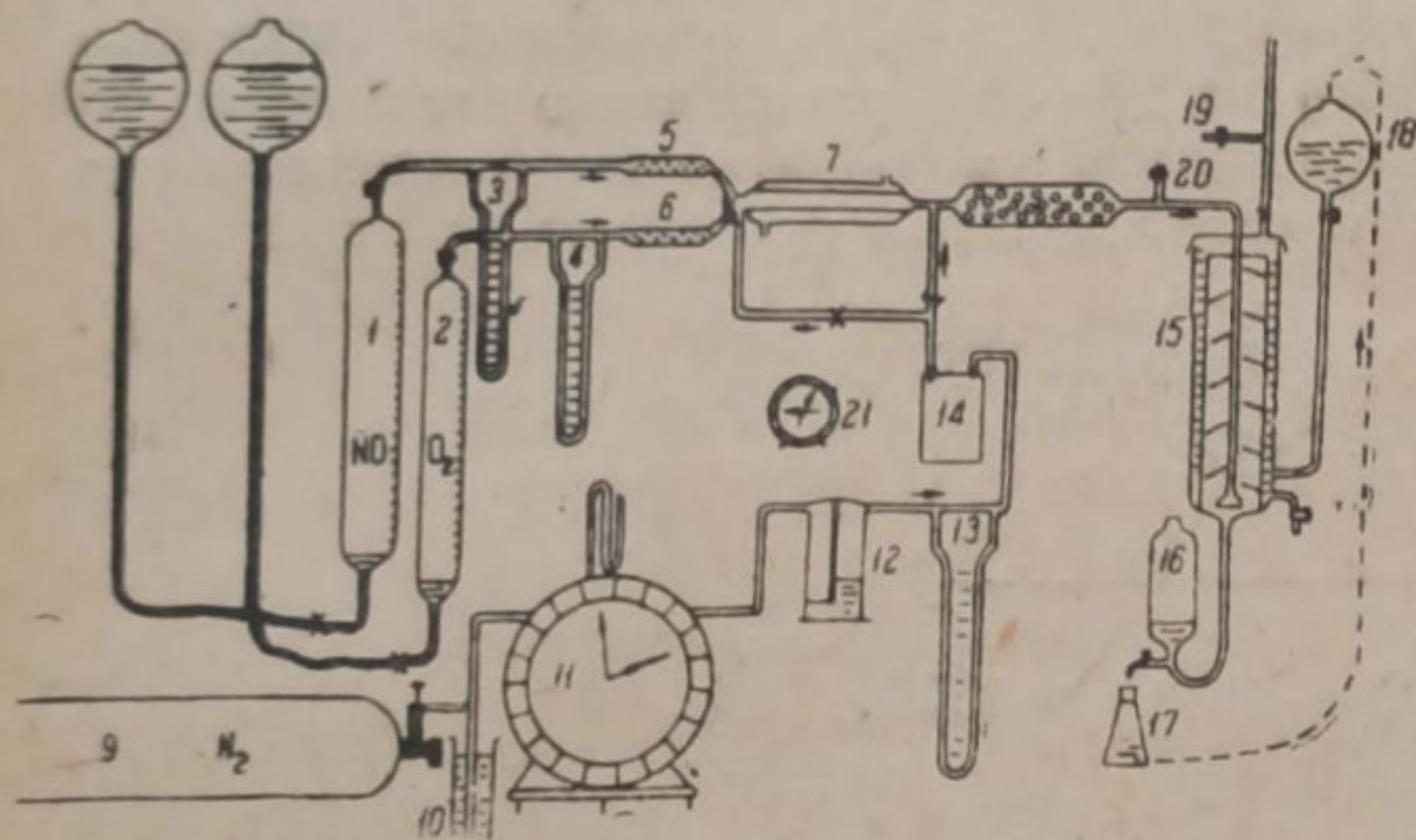


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики абсорбции окислов азота низкой концентрации растворами щелочей.

рис. 1, которая по своим принципам абсорбции наиболее близко отвечала заводским условиям работы щелочных башен и устраняла недостатки предыдущих исследований.

Окись азота из эвдиометра 1, вытесняемая водой, проходила реометр 3, затем осушительную трубку 5 с натронной известью и поступала в окислительную трубку 7. Аналогично этому кислород из эвдиометра 2 проходил реометр 4, осушительную трубку 6 и соединялся в окислительной трубке 7 с окисью азота, где в зависимости от количества поступающей окиси азота и кислорода могли получать NO_2 , а также эквимолекулярную смесь $\text{NO} + \text{NO}_2$ и вообще желаемый состав окислов азота.

Полученные окислы азота в смесителе 8 разбавлялись азотом до желаемой концентрации, перемешивались и поступали в абсорбер 15 и после абсорбции выбрасывались наружу. Азот поступал из баллона 9, проходил регулятор давления и скорости 10, затем газопроводы с часами 11, сепаратор Тищенко со щелочью 12, реометр 13, ресивер 14 и далее поступал в смеситель для разбавления нитрозных газов.

В конце опыта азот пускался и для вытеснения оставшихся окислов азота из окислительной трубки. Введение азота, а не воздуха, устраняло возможность окисления окиси азота в процессе абсорбции и давало возможность изучать только процесс абсорбции.

Щелочь из напорной воронки 18 поступала вниз между кожухом и абсорбером, поднималась вверх и, переливаясь, орошала равномерно стенки абсорбера, стекала в колбу 17 и подавалась вновь на орошение.

Количество пропускаемых газов регулировалось отградуированными эвдиометрами и реометрами. Окись азота получалась из нитрита натрия действием его на сернокислое железо, подкисленное серной кислотой.

Кислород поступал чистотой в 99%.

Анализ полученных щелоков производился по методу Деваарда⁹ на общий азот, соли азотистой кислоты определялись титрованием перманганатом, а соли азотной кислоты определялись по разности.

Зная количество нитратных и нитритных солей, можно было определять количество окислов азота, поглощенных в виде $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$ и $\text{NO} + \text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_3)$.

Например, опыты производились с поглощением двуокиси азота (табл. 1, опыт 1). Общее количество поглощенных окислов азота по анализу в пересчете на NO составило 170 мл, а поглощенных в виде нитритов — 89 мл. Тогда, согласно реакций 4 и 5, поглощено NO_2 :

$$2(170 - 89) = 162 \text{ мл.}$$

а эквивалентного количества $\text{NO} + \text{NO}_2$:

$$170 - 162 = 8 \text{ мл.}$$

Отсюда общая степень поглощения определялась как отношение 170 мл к пропущенной сухой окиси азота, приведенной к $0^\circ = 710$ мл (800 мл при данных условиях), т. е. $170/710 = 0.24$, частная степень поглощения, т. е. поглощения в виде NO_2 — как отношение 162 мл к пропущенной смеси $= 162/710 = 0.228$. Затем, например, опыты производились с поглощением смеси окиси и двуокиси азота (табл. 1, опыт 3). По анализу щелочов общее количество поглощенных окислов азота в пересчете на NO составляло 327 мл, а поглощенных в виде нитритов — 320 мл. Тогда поглощено в виде $\text{NO}_2 = 2(327 - 320) = 14$ мл, и в виде $\text{NO} + \text{NO}_2 = 327 - 14 = 313$ мл. Общая степень поглощения есть отношение 327 мл к пропущенному газу $327/710 = 0.460$, а частная степень поглощения в виде $\text{NO} + \text{NO}_2$ есть отношение 313 к пропущенному газу, т. е. $313/710 = 0.440$.

В качестве поглотителя испытывались едкий натр и сода.

На этой установке изучался только процесс абсорбции и устранялся сопровождающий его процесс окисления окиси азота, хорошо изученный в настоящее время,^{10, 14} что давало возможность говорить только о процессе абсорбции. Затем на этой установке можно было изучать абсорбцию газа, окисленного в различной степени, и изучить абсорбцию NO_2 и $\text{NO} + \text{NO}_2 (\text{N}_2\text{O}_3)$ на такой поверхности (110 м²/м³).

Объем абсорбера равнялся 0.000226 м³,

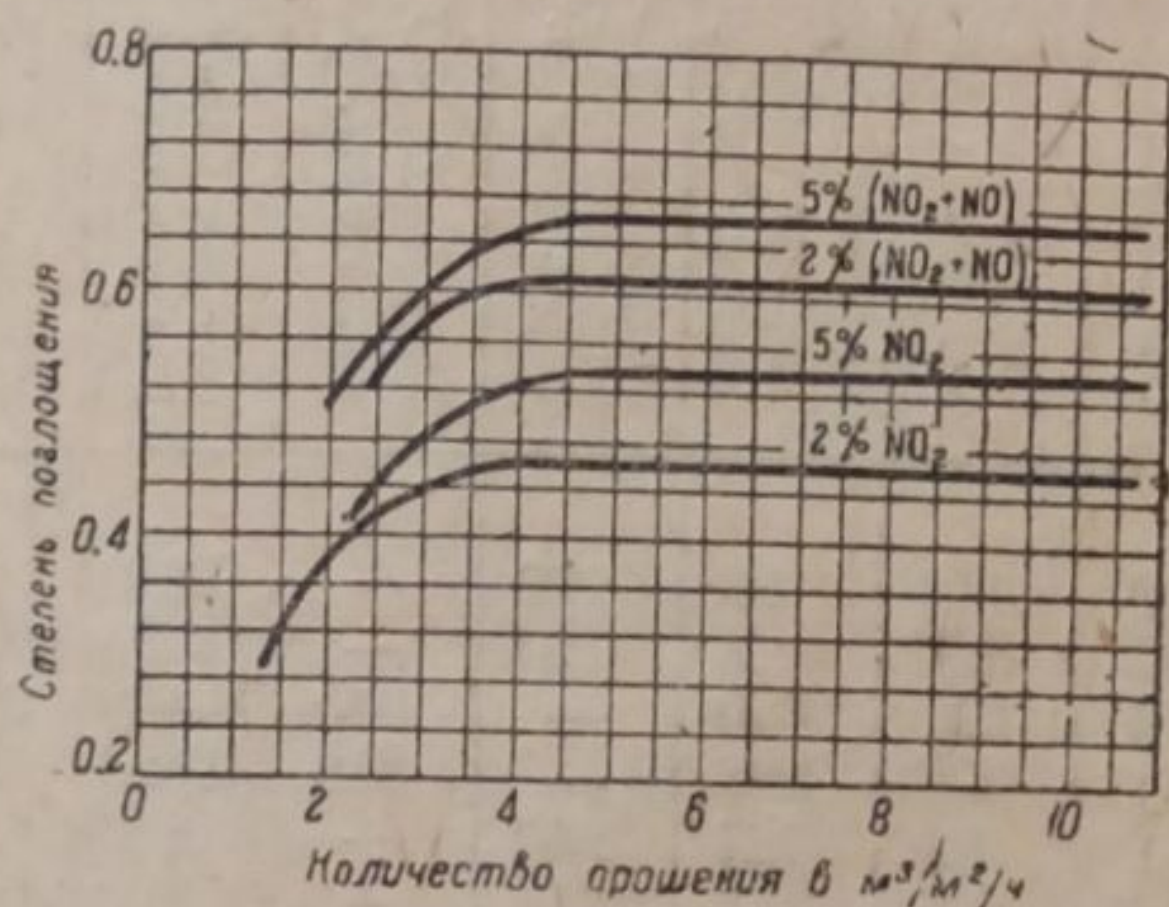


Рис. 2. Влияние количества орошения на степень абсорбции окислов азота 20% едким натром при температуре 25° и времени абсорбции 7 сек.

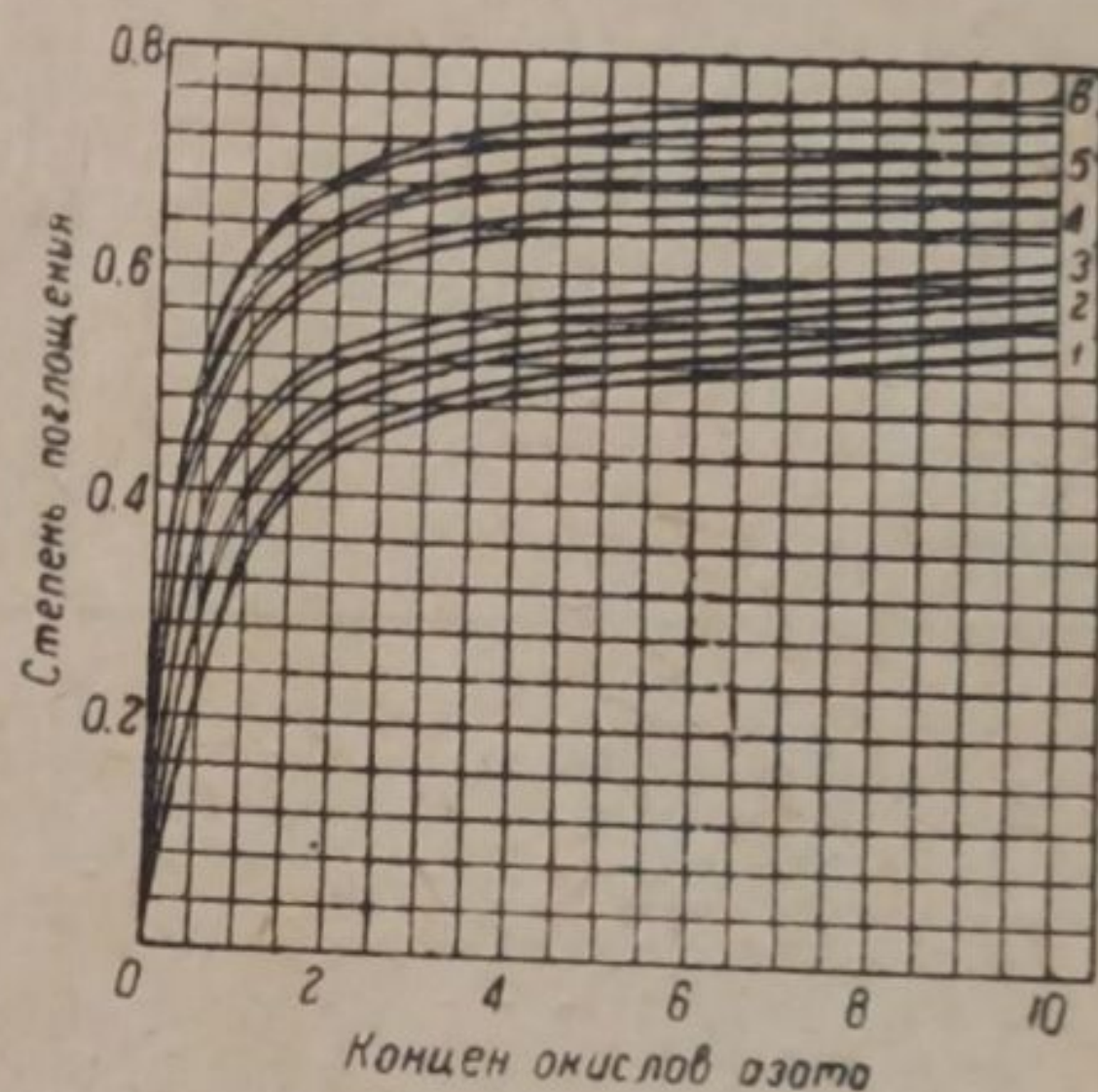


Рис. 3. Влияние концентрации и состава нитрозных газов и времени пребывания на скорость абсорбции окислов азота 20% раствором NaOH , $t = 25^\circ$.

1, 2, 3 — NO_2 , $\tau = 7, 14, 28$ сек.;
4, 5, 6 — $\text{NO}_2 + \text{NO}$, $\tau = 7, 14, 28$ сек.

боковая поверхность и поверхность дна равна 0.0249 м², диаметр 38 мм и высота 200 мм. Общая скорость движения газа вместе с сухим азотом бралась 2000, 1000, 500 и 330 мл/мин., что соответствовало времени пребывания газа в абсорбере 7, 14, 28, 42 сек. и давало возможность производить поглощение окислов азота от 30 до 80%.

Прежде всего было исследовано влияние количества орошения на степень поглощения окислов азота водными растворами едкого натра; результаты представлены на рис. 2.

Диаграмма показывает, что для двухпроцентной концентрации нитрозных газов абсорбция практически не зависит от количества орошения, начиная с 4.5 м³/час на 1 м² площади сечения башни, и для пятипроцентных газов, начиная с 4.5—5 м³/м²/час. Это количество нужно удвоить при расчетах абсорбции в заводских масштабах, поскольку там кольца орошаются с внутренней и внешней стороны. При этом орошении стенки абсорбера полностью смочены.

Для дальнейшей работы было избрано орошение выше 5 м³/м²/час, когда абсорбция уже практически не зависит от количества орошения.

Для выяснения кинетики поглощения нитрозных газов щелочными растворами были исследованы нитрозные газы с концентрацией окислов азота 0.5%; 1%; 2%; 5%; 10%, концентрации щелочи 5%; 10%; 20% и поглощение окислов азота водой при различной скорости газа.

Результаты экспериментальных работ представлены в табл. 1 и диаграмме 3 при работе с 20% NaOH. В таблице дается состав газа, время опыта, результаты анализа щелочов, вычисленное количество поглощенного газа в виде NO₂ для случая, когда работа происходила с двуокисью азота, а также количество поглощенного газа в виде трехокиси азота, когда работа происходила со смесью NO + NO₂. Затем в таблице даются общая степень поглощения и частная степень поглощения.

Таким же образом полученные результаты влияния концентрации нитрозных газов и их состава, времени пребывания газа в абсорбере на скорость поглощения окислов азота 10%, 5% NaOH и водой выражены в общем виде на диаграммах 4, 5, 6. Верхние кривые на них отражают общую степень абсорбции, а нижние — частную степень поглощения для одного и того же газа.

ТАБЛИЦА 1

Скорость поглощения окислов азота 20% раствором NaOH при 23—25°

№№ по порядку	Время пребывания газа в секундах	Состав нитрозных газов	Пропущено всего NO при данных условиях	Время опыта в минутах	Поглощение общего NO мл, норм. услов.	Найдено NO в виде нитрит. мл, норм. услов.	Поглощение NO ₂ мл норм. услов.	Поглощ. NO + NO ₂ мл, норм. услов.	Общая степень поглощения	Частная степень поглощения
1	7	1/2% NO ₂	800	80	170	89	162	—	0.240	0.228
2	28	1/2% NO ₂	400	162	126	65	120	—	0.354	0.338
3	7	1/2% NO + NO ₂	800	79	327	320	—	313	0.460	0.440
4	28	1/2% NO + NO ₂	400	161	370	363	—	356	0.520	0.502
5	7	1% NO ₂	800	41	242	127	230	—	0.340	0.325
6	7	1% NO ₂	800	40	225	117	215	—	0.320	0.300
7	14	1% NO ₂	800	78	277	143	268	—	0.390	0.377
8	28	1% NO ₂	800	156	326	168	314	—	0.458	0.442
9	7	1% NO + NO ₂	800	40	378	374	—	370	0.530	0.520
10	7	1% NO + NO ₂	800	41	395	389	—	383	0.555	0.539
11	14	1% NO + NO ₂	800	80	418	414	—	410	0.588	0.577
12	28	1% NO + NO ₂	800	154	442	439	—	436	0.620	0.613
13	7	2% NO ₂	800	20.5	326	169	314	—	0.458	0.442
14	14	2% NO ₂	770	38	350	181	338	—	0.492	0.474
15	28	2% NO ₂	790	77	379	194	378	—	0.532	0.520
16	7	2% NO + NO ₂	800	20	445	436	—	425	0.625	0.598
17	7	2% NO + NO ₂	800	20	432	427	—	422	0.608	0.593
18	14	2% NO + NO ₂	800	40	470	460	—	449	0.660	0.631
19	28	2% NO + NO ₂	800	79	488	484	—	480	0.687	0.673
20	7	5% NO ₂	800	9	378	196	362	—	0.531	0.508
21	14	5% NO ₂	800	17	399	207	384	—	0.560	0.540
22	28	5% NO ₂	800	32	414	215	398	—	0.582	0.558
23	7	5% NO + NO ₂	800	8	471	462	—	454	0.663	0.623
24	14	5% NO + NO ₂	800	16	506	499	—	492	0.710	0.690
25	28	5% NO + NO ₂	800	32	533	528	—	523	0.750	0.735
26	28	10% NO ₂	800	17	477	238	492	—	0.627	0.593
27	28	10% NO + NO ₂	800	16	547	539	—	531	0.768	0.746
28	42	2% NO ₂	800	116	391	211	374	—	0.560	0.530
29	42	2% NO + NO ₂	810	118	502	488	—	474	0.705	0.680
30	7	10% NO ₂	4000	22	1990	1050	1880	—	0.56	0.53
31	28	10% NO ₂	3000	51	1710	906	1605	—	0.64	0.60
32	7	10% NO + NO ₂	4000	20	2420	2350	—	2270	0.68	0.64
33	28	10% NO + NO ₂	2000	38	1380	1300	—	1270	0.75	0.715
34	14	5% NO ₂	4000	38	1840	970	1740	—	0.52	0.49
35	14	5% NO + NO ₂	4000	40	2700	2660	—	2590	0.76	0.73

В случае поглощения газа водой, она насыщалась окислами азота, и в ней образовывалась азотная кислота. Для нее характерно то, что NO₂ поглощается быстрее, чем NO + NO₂, в то время как щелочи поглощают быстрее NO + NO₂, чем NO₂.

Из таблицы и диаграмм следует, что чем слабее концентрация щелочи, тем больше скорость поглощения окислов азота, что видно из приведенных диаграмм, а также из диаграммы 7, где приведено влияние концентрации едкого натра на скорость поглощения 1%; 2%; 5% концентрации газа, состоящего из NO_2 и из $\text{NO} + \text{NO}_2$ при постоянном времени пребывания газа в абсорбере в 28 сек. и при 25° .

На приведенной диаграмме 7 для 0% концентрации, при поглощении водой окислов азота, кривые даются сплошными и пунктирными линиями. Как уже говорилось, вследствие накопления в поглотителе азотной кислоты характер поглощения резко меняется, и поэтому для слабых растворов щелочи кривая влияния концентрации экстраполирована пунктирными линиями. Чем выше концентрация нитрозных газов, тем скорость поглощения выше, но вначале, до концентрации около 1%, степень поглощения нитрозных газов возрастает очень быстро, а затем это возрастание протекает более медленно. Влияние времени пребывания газа в абсорбере более наглядно видно из диаграммы 8 для отдельного случая при работе с 20% концентрацией щелочи. Чем более концентрирован газ, тем большее значение оказывает линейная скорость на степень поглощения окислов азота. Коэффициент абсорбции пропорционален линейной скорости в степени, лежащей в пределах от 0.75 до 0.85, в зависимости от концентрации нитрозного газа.

До сих пор изучался только состав газа, содержащего NO_2 , или только эквивалентное количество $\text{NO} + \text{NO}_2$. В заводских же условиях может быть различное соотношение между окисью и двуокисью азота. Поэтому интерес представляло изучение влияния различного соотношения окиси и двуокиси азота в газах, хотя бы и для нескольких случаев.

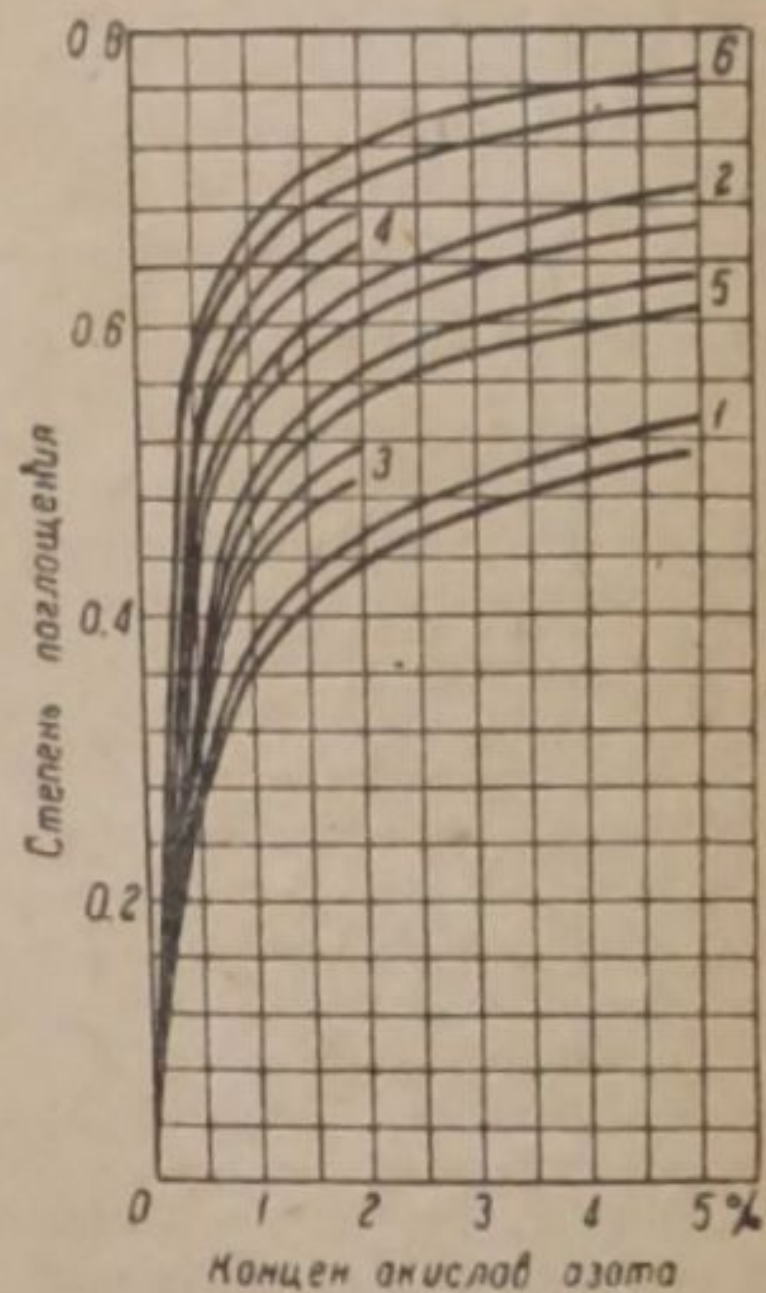


Рис. 4. Влияние концентрации и состава нитрозных газов и времени пребывания на скорость абсорбции их 10% раствором NaOH , $t = 25^\circ$.

1, 3, 5— NO_2 , τ —7, 14, 28 сек.; 2, 4, 6— $\text{NO}_2 + \text{NO}$, τ —7, 14, 28 сек.

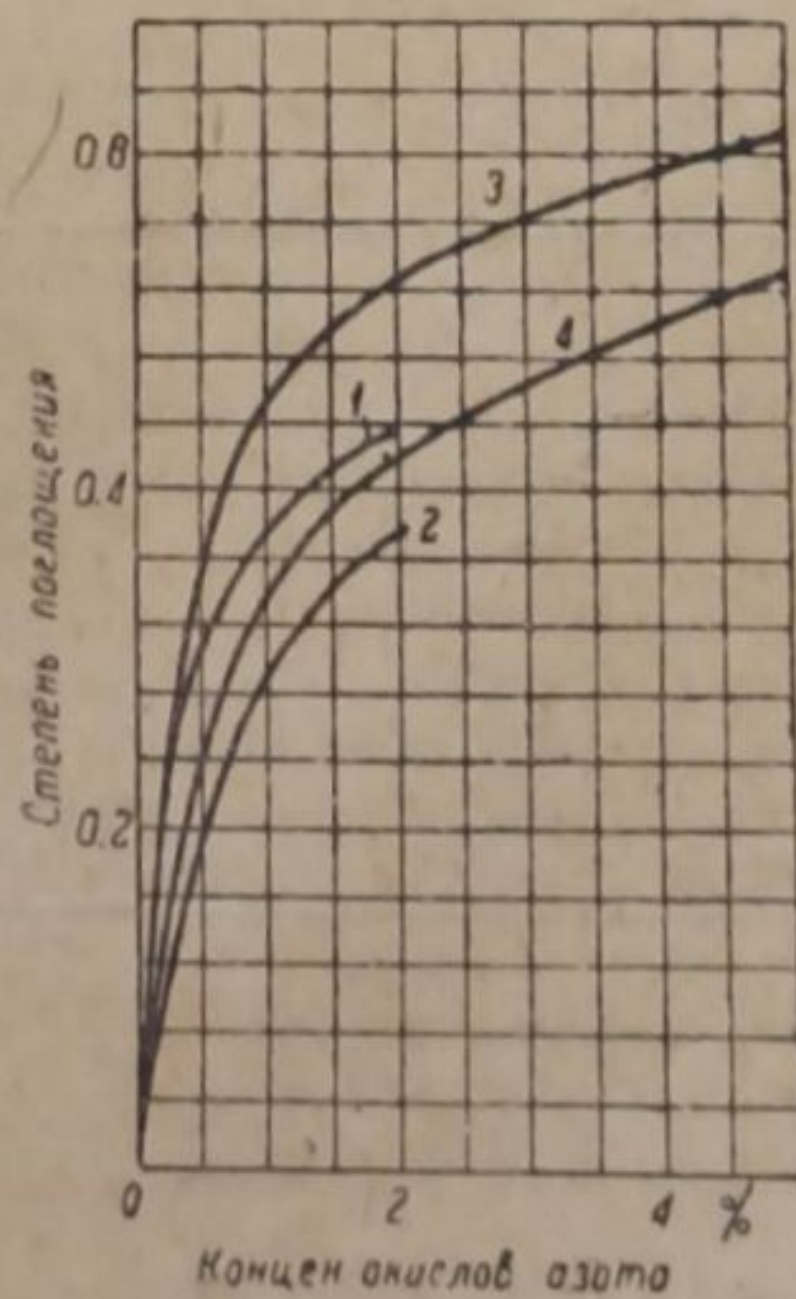
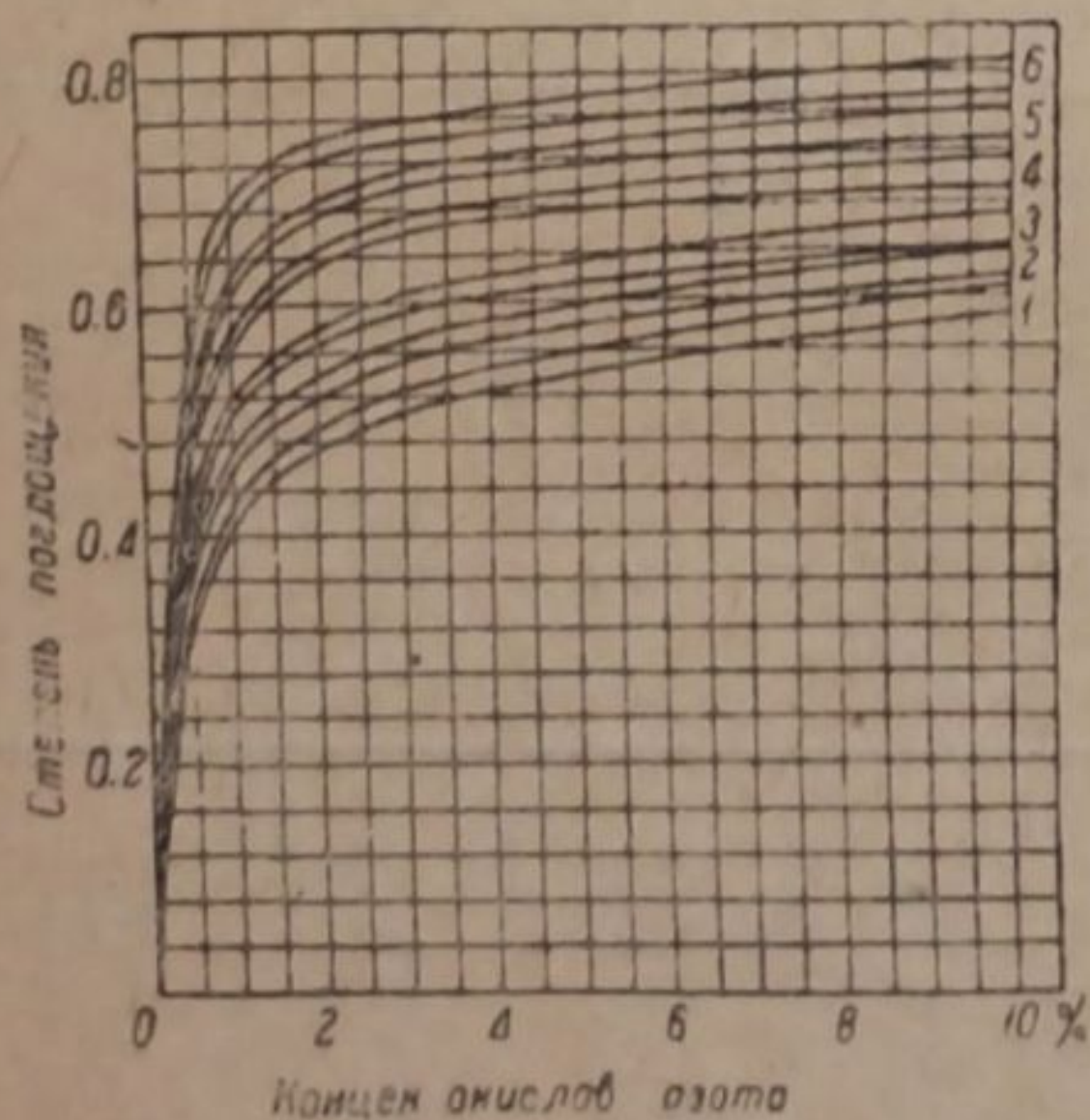


Рис. 5 и 6. Влияние концентрации и состава нитрозных газов и времени абсорбции на скорость их поглощения 5% раствором NaOH (5) и водой (6), $t = 25^\circ$.

(5) 1, 2, 3— NO_2 , τ —7, 14, 28 сек.; 4, 5, 6— $\text{NO}_2 + \text{NO}$, τ —7, 14, 28 сек.

(6) 1, 3— NO_2 , τ —7, 28 сек.; 2, 4— $\text{NO}_2 + \text{NO}$, τ —7, 28 сек.

С этой целью на нашей установке пропускалось различное количество окиси азота и кислорода из эвдиометров и, таким образом, получали различное соотношение $\text{NO} : \text{NO}_2$ в конечном нитрозном газе.

Изучение производилось с 20% концентрацией едкого натра и при времени абсорбции, равном 7 сек. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на диаграмме 9.

Для сравнения скорости поглощения различного состава газа на диаграмме 9 нанесены две кривые. Прямая *a* представляет теоретическую степень поглощения газа в виде N_2O_3 и прямая *b*—в виде NO_2 .

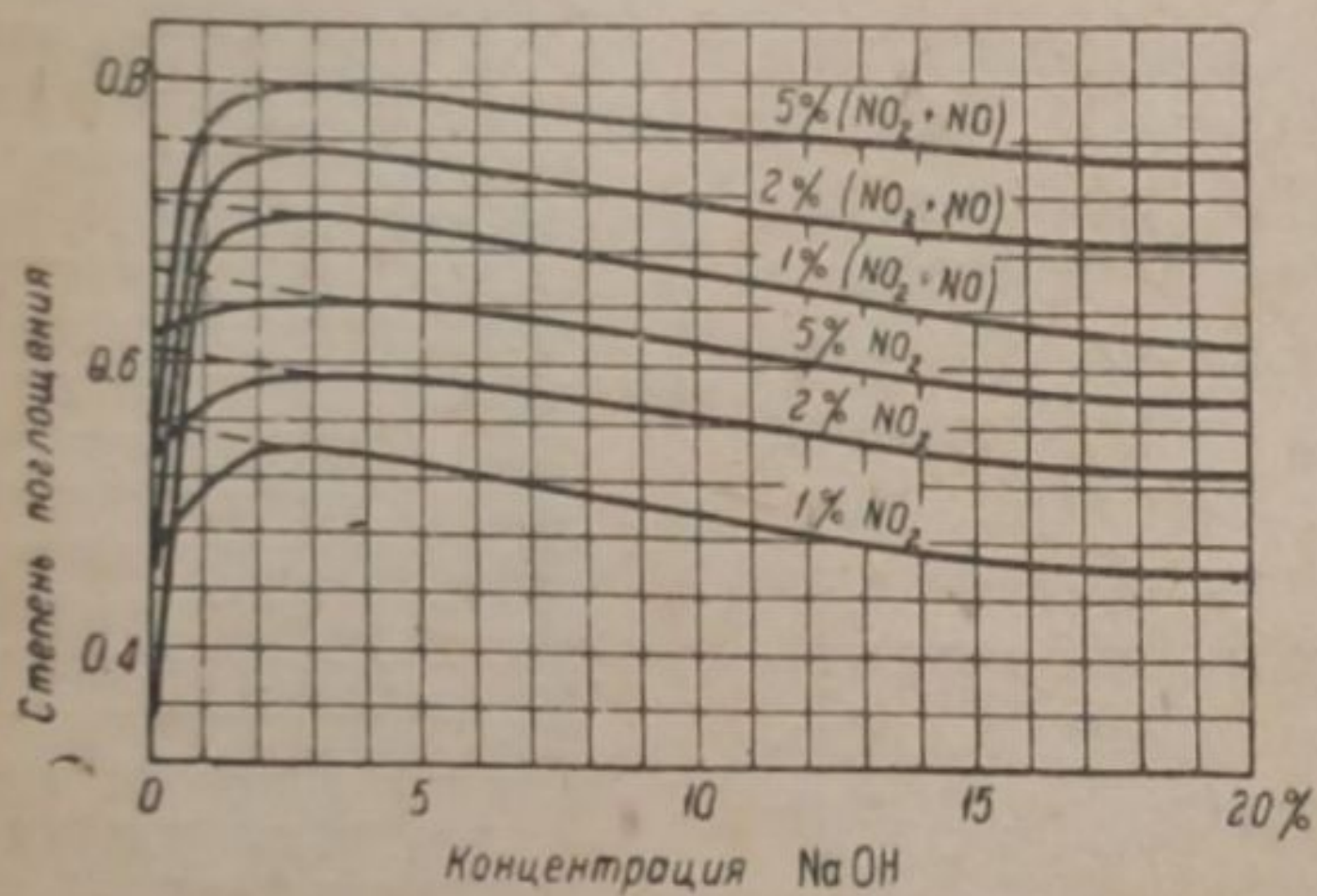


Рис. 7. Влияние концентрации щелочи на скорость поглощения нитрозных газов, $t = 25^\circ$, $\tau = 28$ сек.

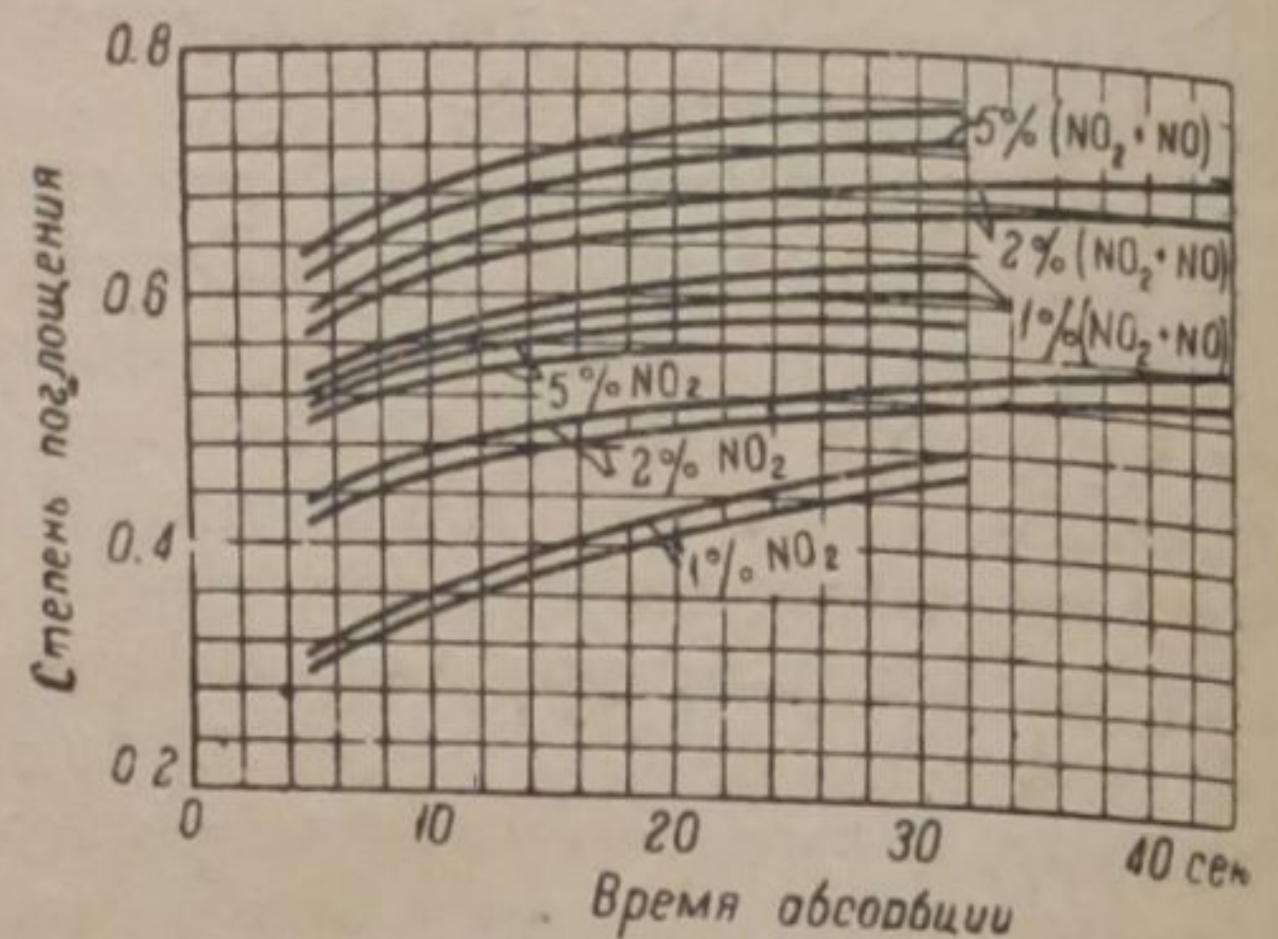


Рис. 8. Влияние времени пребывания газа в абсорбере на степень абсорбции окислов азота, $NaOH - 25\%$, $t = 25^\circ$.

Из диаграммы 9 и табл. 2 следует, что в случае наличия в газе окиси азота, содержащей хотя бы небольшое количество двуокиси азота, поглощение идет исключительно в виде трехокиси азота.

Максимальная скорость поглощения приходится на соотношение

$$NO : NO_2 = 50 : 50.$$

При малой степени поглощения (большой скорости) газ, содержащий двуокись азота, поглощается почти с такой же скоростью, как газ, имеющий отношение: $NO : NO_2$ около 80:20 для 1% концентрации газа и около 75:25 для 2% газа.

ТАБЛИЦА 2

№№ по пор.	Пропущено всего NO мл при данных условиях	Пропущено всего O ₂ при данных условиях	Отношение NO/NO ₂ в газе	Общая концентрация NO + NO ₂ в газе в процентах	Время опыта в мин.	Поглощено общей NO мл при нормальных условиях	Найдено NO в виде нитрита мл при нормальных условиях	Общая степень поглощения	Степень поглощения в виде нитритов
1	800	400	0/100	2	20,5	326	169	0.458	0.238
2	800	400	0/100	2	20	310	160	0.436	0.225
3	800	325	18.8/81.2	2	20	375	241	0.528	0.34
4	800	200	50/50	2	20	445	436	0.625	0.613
5	800	200	50/50	2	20	432	427	0.608	0.60
6	800	140	65/35	2	20	437	421	0.612	0.593
7	800	100	75/25	2	20	392	380	0.55	0.535
8	800	40	90/10	2	20	165	151	0.232	0.213
9	800	400	0/100	1	41	242	127	0.34	0.178
10	800	400	0/100	1	40	225	117	0.32	0.164
11	800	300	25/75	1	40	314	248	0.442	0.349
12	800	200	50/50	1	40	378	374	0.530	0.525
13	800	200	50/50	1	41	395	389	0.55	0.547
14	800	75	81.3/18.7	1	40	272	278	0.382	0.33

Несколько опытов, проведенных при температурах около 60° , показало, что понижение степени абсорбции очень незначительно для NO_2 и почти неизменно для N_2O_3 . Следовательно, повышение температуры будет нежелательно при одновременном окислении и абсорбции окислов азота, но при разделении процессов окисления в абсорбции и поглощения окислов и виде N_2O_3 повышение температуры до 60° не будет отражаться на скорости абсорбции.

В заводской практике большую часть производят поглощение остатков нитрозных газов после кислотной абсорбции еще растворами соды, как более дешевым продуктом. Поэтому интересно было проверить скорость поглощения окислов азота на нашей установке и вывести коэффициенты абсорбции.

Результаты исследования поглощения окислов азота 18% раствором соды при температуре около 25° представлены на рис. 10.

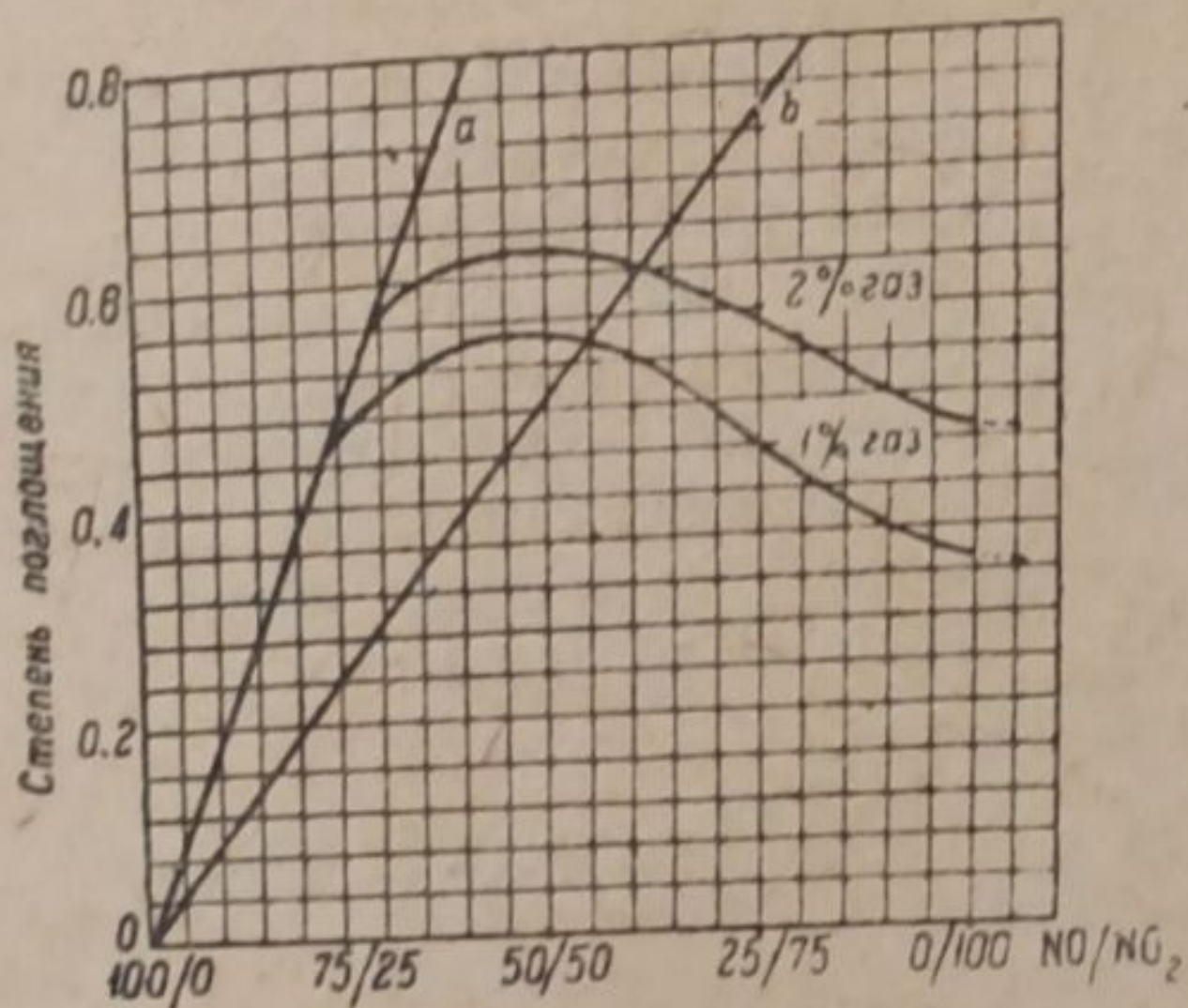


Рис. 9. Степень поглощения окислов азота при различном соотношении $\text{NO}:\text{NO}_2$, $\text{Na OH} - 25\%$, $t = 25^\circ$, $\tau - 7$ сек $\text{NO} + \text{NO}_2$ принято за 100.

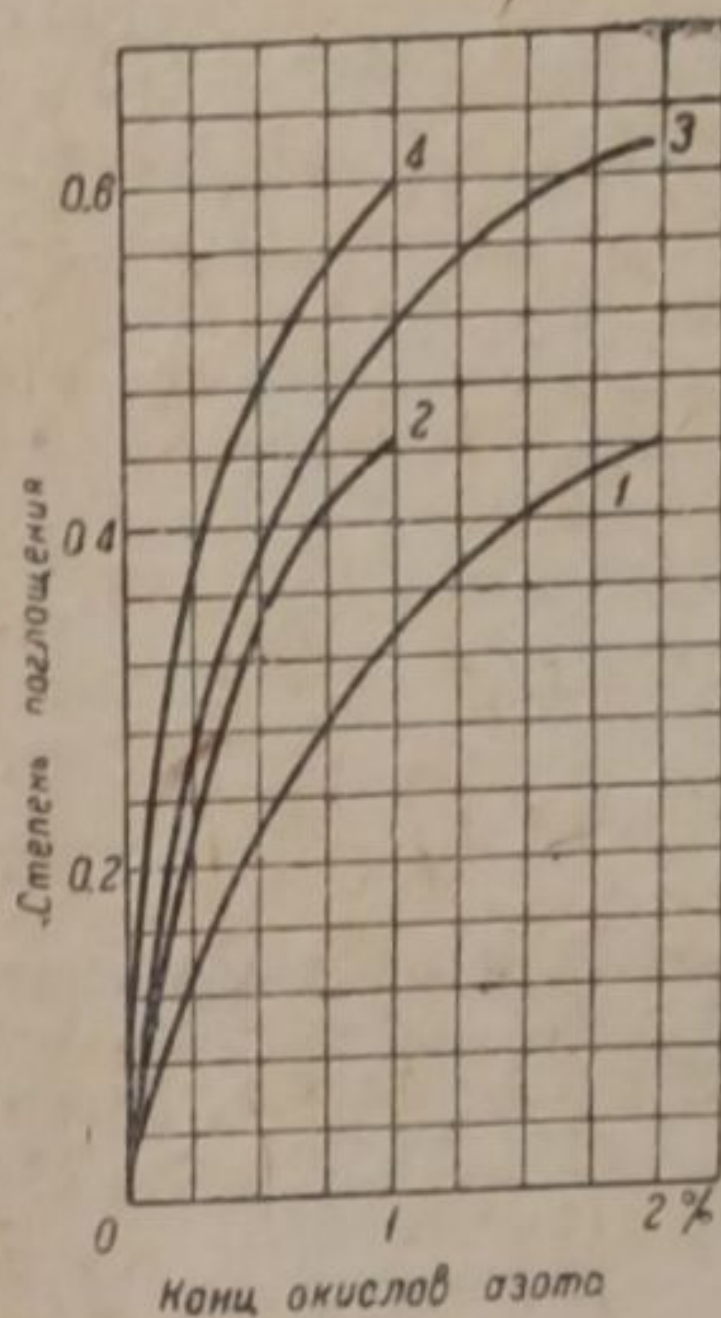


Рис. 10. Диаграмма скорости поглощения окислов азота содой $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 18\%$; $t - 25^\circ$.
1, 2 - NO_2 , $\tau - 7, 28$ сек.;
3, 4 - $\text{NO}_2 + \text{NO}$, $\tau - 7, 28$ сек.

Исследования производились до 2% концентрации нитрозных газов в связи с тем, что общая закономерность кинетики поглощения уже выяснена. Кроме того, в щелочные башни практически и не поступают окислы азота выше 2% концентрации.

До сих пор изучались чистые щелочи, какие поступают на поглощение только вначале, а затем, вследствие поглощения окислов азота, в щелочи постепенно накапливаются нитраты и нитриты.

Для случая поглощения окислов азота содой было изучено влияние накоплений солей нитритов и нитратов. Исследовалось два раствора. Первый раствор: $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10\%$, $\text{NaNO}_2 = 9\%$, $\text{NaNO}_3 = 1\%$, который приближался по своему составу к жидкости, циркулирующей во второй башне по ходу газа. Второй раствор: $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\%$, $\text{NaNO}_2 = 15\%$, $\text{NaNO}_3 = 3\%$ приближался по составу к жидкости, циркулирующей в первой башне по ходу газа в заводских условиях. Понятно, что второй раствор встречал более концентрированный нитрозный газ, а первый менее концентрированный, поэтому для второго раствора исследовалось влияние концентрации окислов азота до 2%, а для первого до 1%. Результаты этих исследований приводятся диаграммами 11 и 12.

Скорость поглощения окислов азота этими растворами незначительно отличается от скорости поглощения их содой.

Эквивалентная смесь NO и NO_2 поглощается быстрее, чем NO_2 , но в случае поглощения эквивалентного количества окиси и двуокиси азота скорость поглощения несколько меньшая, чем для едкого натра, и с накоплением продуктов реакции в соде, повидимому, незначительно уменьшается. Скорость же поглощения NO_2 этими растворами почти одинакова.

Нужно, однако, сказать, что анализ полученных щелоков в этом случае очень трудный и результаты получаются менее точные, чем для предыдущих опытов. Это связано с тем, что количество образовавшихся солей в результате абсорбции окислов азота очень мало по сравнению с тем количеством солей, которые уже имеются в растворе. Поэтому пришлось ограничиться определением только общего количества поглощенных окислов азота.

Вообще точность опытов была около 95%.

Вычисление коэффициентов абсорбции

Полученные результаты исследования кинетики абсорбции окислов азота дают возможность не только судить о скорости поглощения в зависимости от различных факторов, но и вычислить коэффициенты абсорбции.

Подходящим для нашего случая будет уравнение, данное Partington, Parker¹¹ и Henkel:⁶

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = K \cdot q \cdot \frac{Q}{V} \text{ или } \ln(1 - y) = -K \cdot q \cdot \frac{Q}{V} = -K \cdot q \cdot t, \quad (6)$$

Рис. 11 и 12. Диаграммы скорости поглощения окислов азота растворами соды, содержащими нитриты и нитраты натрия.

- (11) Na_2CO_3 — 10%, NaNO_2 — 9%, NaNO_3 — 1%;
 t — 25°.
- (12) Na_2CO_3 — 20%, NaNO_2 — 15%, NaNO_3 — 3%;
 t — 25°.

где: t — время абсорбции в сек.,

C_0 — начальная концентрация нитрозных газов, выраженная в любых значениях,

C_1 — конечная концентрация нитрозных газов,

K — коэффициент абсорбции, показывающий количество окислов азота, поглощаемых в одну секунду 1 м² поверхности насадки, смоченной жидкостью,

y — степень абсорбции,

q — удельная поверхность насадки, т. е. поверхность одного кубометра насадки, выраженная в квадратных метрах,

Q — свободный объем башни в части насадки в кубических метрах,

V — объем проходящих газов в единицу времени в м³/сек.

Коэффициент абсорбции K в нашем случае является функцией нескольких переменных, как то: температуры, концентрации окислов азота, концентрации щелочи, скорости газового потока и интенсивности орошения.

$$K = F(t^\circ, C \text{ газа}, C \text{ щелочи}, W \text{ газа}, * f \text{ жидк.}) \quad (7)$$

Математическая зависимость коэффициента абсорбции от всех перечисленных переменных еще не выведена, поэтому ниже приводятся значения коэффициентов абсорбции в зависимости от различных условий абсорбции окислов азота в виде отдельных таблиц.

* W — линейная скорость газа.

Зная, что активная поверхность в нашем абсорбере была равна 110 м² в кубометре насадки, получим следующее упрощенное уравнение для вычисления коэффициентов абсорбции этих опытов:

$$K \text{ (сек.)} = -0.00299 \log (1 - y) \text{ для } t = 7 \text{ сек.} \quad (8)$$

$$K \text{ (сек.)} = -0.001496 \log (1 - y) \text{ для } t = 14 \text{ сек.} \quad (9)$$

$$K \text{ (сек.)} = -0.000748 \log (1 - y) \text{ для } t = 28 \text{ сек.} \quad (10)$$

ТАБЛИЦА 3

Значение коэффициентов абсорбции окислов азота $K \cdot 1000$ еденим кратом 20% концентрации при температуре 25° и полном орошении

Максимальная концентрация окислов азота в %	t = 7 сек.				t = 14 сек.				t = 28 сек.			
	общая степень абсорбции	частная степень абсорбции	K _{общий}	K _{частный}	общая степень абсорбции	частная степень абсорбции	K _{общий}	K _{частный}	общая степень абсорбции	частная степень абсорбции	K _{общий}	K _{частный}

$K \cdot 1000$ для газа NO₂

0.5	0.240	0.280	0.356	0.341	0.280	0.270	0.215	0.206	0.354	0.340	0.143	0.135
1.0	0.330	0.380	0.520	0.508	0.390	0.377	0.320	0.307	0.458	0.442	0.198	0.189
2.0	0.458	0.441	0.795	0.753	0.492	0.474	0.438	0.417	0.532	0.520	0.246	0.238
5.0	0.531	0.508	0.980	0.920	0.560	0.540	0.533	0.506	0.582	0.558	0.288	0.266
10.0	0.565	0.545	1.080	1.020	0.595	0.570	0.587	0.535	0.625	0.600	0.318	0.298

$K \cdot 1000$ для газа NO + NO₂

0.5	0.460	0.450	0.800	0.774	0.490	0.480	0.438	0.425	0.520	0.510	0.238	0.232
1.0	0.540	0.530	1.010	0.980	0.588	0.577	0.570	0.558	0.620	0.618	0.314	0.306
2.0	0.615	0.593	1.230	1.118	0.650	0.640	0.681	0.665	0.687	0.673	0.374	0.365
5.0	0.655	0.633	1.420	1.340	0.710	0.690	0.808	0.760	0.750	0.735	0.450	0.437
10.0	0.680	0.650	1.480	1.370	0.730	0.710	0.850	0.808	0.770	0.750	0.477	0.450

ТАБЛИЦА 4

Значение коэффициентов абсорбции окислов азота $K \cdot 1000$ 20% раствором едкого натра при температуре 25°, при полном орошении и времени абсорбции, равном 7 сек., при различном соотношении NO/NO₂

Отношение NO/NO ₂	100	18.8	25	50	65	75	81.3	90	Примечание
	0	81.2	75	50	35	25	18.7	10	
Общая степень абсорбции	0.447	0.528	0.540	0.616	0.612	0.510	0.400	0.210	Газ двухпроцентный
Степень абсорбции в виде NO + NO ₂	0.231	0.340	0.580	0.607	0.593	0.500	0.395	0.205	
K общее	0.765	0.97	1.010	1.24	1.23	0.928	0.66	0.303	
K в виде NO + NO ₂	0.359	0.538	0.623	1.21	1.16	0.897	0.65	0.299	
Общая степень абсорбции	0.33	0.41	0.442	0.54	0.53	0.47	0.392	0.21	Газ однопроцентный
Степень абсорбции в виде NO + NO ₂	0.172	0.29	0.349	0.536	0.52	0.465	0.39	0.205	
K общее	0.517	0.682	0.757	1.01	0.97	0.823	0.644	0.303	
K в виде NO + NO ₂	0.245	0.443	0.554	0.993	0.964	0.818	0.64	0.299	

ТАБЛИЦА 5

Значение коэффициентов абсорбции окислов азота $K \cdot 1000$ 18% раствором соды при температуре 25° и полном орошении

Начальная концентрация окислов азота в %	t = 7 сек.		t = 28 сек.	
	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий

$K \cdot 1000$ для газа NO_2

0.5	0.23	0.338	0.35	0.139
1.0	0.33	0.518	0.43	0.182
2.0	0.44	0.754	—	—

$K \cdot 1000$ для газа $\text{NO} + \text{NO}_2$

0.5	0.40	0.664	0.49	0.219
1.0	0.51	0.928	0.60	0.299
2.0	0.62	1.25	—	—

ТАБЛИЦА 6

Значение коэффициентов абсорбции окислов азота $K \cdot 1000$ растворами щелочей при 25° и полном орошении

Начальная концентрация нитрозных газов в %	t = 7 сек.		t = 28 сек.		t = 7 сек.		t = 28 сек.	
	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий

Раствор 20% $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 15\% \text{NaNO}_2 + 3\% \text{NaNO}_3$

	$K \cdot 1000$ для газа NO_2				$K \cdot 1000$ для газа $\text{NO} + \text{NO}_2$			
	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий
0.25	0.14	0.194	0.22	0.081	0.24	0.356	0.36	0.145
0.5	0.24	0.36	0.34	0.135	0.37	0.598	0.48	0.202
1.0	0.36	0.677	0.44	0.189	0.48	0.80	0.56	0.282
1.5	0.42	0.708	0.50	0.225	0.53	0.97	0.61	0.305
2.0	0.47	0.822	0.56	0.268	0.56	1.07	0.63	0.323

Раствор 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\% \text{NaNO}_2 + 1\% \text{NaNO}_3$

	$K \cdot 1000$ для газа NO_2				$K \cdot 1000$ для газа $\text{NO} + \text{NO}_2$			
	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий	общая степень абсорбции	K_0 общий
0.25	0.14	0.194	0.22	0.081	0.22	0.323	0.33	0.130
0.5	0.235	0.348	0.34	0.135	0.40	0.664	0.49	0.219
1.0	0.34	0.538	0.44	0.189	0.51	0.92	0.615	0.31

Так как в наших условиях определялась общая и частная степень абсорбции, то можно вычислять, на ряду с коэффициентами общей абсорбции, и коэффициенты частной абсорбции, т. е. поглощения в виде чистого NO_2 при поглощении двуокиси азота и в виде $\text{NO} + \text{NO}_2$, также в виде одноатомного азота при поглощении трехокиси азота.

Пользуясь приведенными уравнениями и диаграммами, можно рассчитать коэффициенты абсорбции для любых случаев, однако здесь дается несколько таблиц значения коэффициентов поглощения окислов азота щелочными растворами (табл. 3, 4, 5, 6).

Если сравнивать эти коэффициенты абсорбции окислов азота щелочными растворами с несколькими найденными коэффициентами Hoppel, то полученные коэффициенты оказываются в несколько раз большими, и это следует считать правильным, ибо в этом случае исследовался только процесс абсорбции.

Сравнение с коэффициентами Partington, Parker¹¹ для поглощения окислов азота растворами азотной кислоты показывает, что они меньше, чем найденные мною, в несколько раз, что объясняется различной скоростью абсорбции окислов азота щелочами и азотной кислотой, а кроме того, указанные авторы в своих работах также учитывали в коэффициенте абсорбции и окисление окиси азота. А между тем кинетика окисления азота изучена тщательно Bodenstein'ом и другими авторами.¹⁴

При расчете щелочных башен нужно вначале рассчитать степень окисления окиси азота в каждой башне, а затем рассчитать степень абсорбции, пользуясь полученными коэффициентами и уравнением:

$$\ln(1-y) = -K \cdot q \cdot \frac{Q}{V} = -K \cdot q \cdot t. \quad (11)$$

Более точно для расчета необходимо разбить башню на несколько зон и в каждой считать отдельно окисление, а затем абсорбцию.

Если в нашем случае нет рассчитанных коэффициентов, то их рассчитывают, пользуясь диаграммами и уравнениями 8, 9 и 10.

Некоторые замечания к вопросу интенсификации современных щелочных башен

На основании проведенной работы, кроме более ясного понимания всего процесса и возможности использования материала при практическом руководстве на заводах, можно внести ряд рационализаторских предложений в уже существующий метод улавливания остатков окислов азота щелочными растворами в азотнокислотном производстве.

Первое предложение заключается в введении специальной окислительной башни перед щелочной абсорбцией. Хотя это предложение и было высказано еще Берлем¹² и Либинсоном,¹³ но они основывались только на изучении скорости окисления окиси азота.

Имея значение коэффициентов щелочной абсорбции окислов азота и констант скорости реакции окисления окиси азота, можно сравнить скорость протекания этих процессов между собой.

Пользуясь константами скорости Боденштейна,¹⁴ было рассчитано время, необходимое для окисления на различную степень окиси азота по уравнению:

$$t = \frac{1}{K \cdot (b-a)^2} \left[\frac{x(b-a)}{a(1-x)} + \ln \frac{1-x}{1-\frac{ax}{b}} \right], \quad (12)$$

где: $2a$ — начальная концентрация окиси азота в долях единицы,
 b — начальная концентрация кислорода в долях единицы,
 x — степень окисления окиси азота в долях единицы,
 K — константа скорости, равная 47 при 25°,
 t — время в секундах.

Необходимое время для окисления окиси азота различной концентрации на различную степень представлено в табл. 7, причем концентрации были взяты:

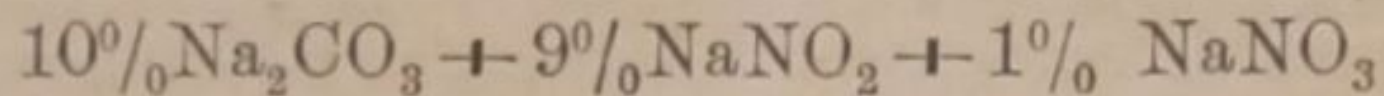
1. NO = 20%; O₂ = 3.5% 2. NO = 10%; O₂ = 3% 3. NO = 0.50%; O₂ = 2.75%

Время, необходимое для абсорбции окислов азота на ту же степень для 1% концентрации окислов азота, представлено в табл. 8.

Для этого из уравнения скорости абсорбции окислов азота щелочами было определено время абсорбции:

$$t = \frac{Q}{V} = -\frac{\ln(1-y)}{K \cdot q} \quad (13)$$

Константы скорости абсорбции были взяты для жидкости



при температуре 25° и 1% концентрации газа для случая с медленной линейной скоростью газа (в наших случаях $t = 28$ сек.), что близко к заводским современным условиям.

ТАБЛИЦА 7

Время окисления окиси азота различной концентрации

% окисления NO	25	40	50	75	95
Время окисления в сек. для					
2% NO	21	42	67	210	1520
То же для 1% NO	48	97	149	467	3100
То же для 0.5% NO	103	210	318	970	6300

ТАБЛИЦА 8

Время абсорбции NO + NO₂ и NO₂ щелочным раствором

% поглощения окислов азота	25	40	50	75
Время абсорбции для 1% концентрации газа NO ₂ , в сек.	13.7	24.5	33	65
Время абсорбции для 1% концентрации газа в виде NO ₂ + NO, в сек. .	8.4	15	20.2	41

находится 60—100 сек., и, следовательно можно без ущерба сделать даже первую щелочную башню окислительной, а вторую абсорбционной (тем более это проще, если есть 3 башни). Тогда, выгрузив из первой башни насадку, можно увеличить еще на 30% окислительный объем, а абсорбция при интенсивном орошении вполне справится с поглощением образовавшихся газов даже в одной башне.

Это даст возможность, как видно из таблицы, повысить выхода на 20—30% или увеличить производительность башен при старых выходах в 1½ раза.

Окислительную башню лучше поставить из хромоникелевого сплава, но если первая башня делается футерованной, то разъедание окислами азота будет незначительное и без особого риска ее можно оставить, особенно если орошать стенки раствором щелочи.

Второе предложение заключается в увеличении линейной скорости газа в абсорберах, поскольку скорость абсорбции эквивалентной смеси окиси и двуокиси азота в нашем случае для 1% концентрации пропорциональна линейной скорости в степени 0.78: $K = W^{0.78}$, где W — линейная скорость газа.

Третий вывод для интенсификации производства следующий: не нужно стремиться к тому, чтобы в щелочах получить как можно больше нитратов. Дело в том, что для получения нитратов нужно было бы вести абсорбцию газа в виде двуокиси азота, при этом все же можно получить только половину нитратов и половину нитритов, но, как видно из табл. 7, время, необходимое

Сравнивая табл. 7 и 8, сразу видно, что скорость окисления окиси азота в несколько раз меньше, чем скорость абсорбции газа 1% концентрации NO₂, а тем более N₂O₃.

Если в щелочные башни поступают нитрозные газы с содержанием около 1% окиси азота, то окислительный объем должен быть в 2—3 раза больше абсорбционного при нашей удельной поверхности.

В современных щелочных башнях газ

для окисления окиси азота, исчислялось бы часами, да и скорость абсорбции двуокиси азота значительно меньше, чем эквивалентной смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$. Поэтому экономически выгодно вести абсорбцию смеси $\text{NO} + \text{NO}_2$, требующую меньшего времени и для ее образования и ее абсорбции, а сама переработка нитритов до нитратов не так сложна.

Если на практике и образуются в щелоках от 5 до 20% нитратов от общего количества солей, то это следует отнести главным образом за счет приноса в щелочные башни паров и брызг азотной кислоты и инверсии нитритов.

Так как в хвостовых газах преобладает окись азота по сравнению с двуокисью азота, то, как мы установили, поглощение самой двуокиси азота будет иметь малое значение. Что касается инверсии, то она могла иметь место в тех местах, где слабо орошается насадка и где на насадке произошла нейтрализация щелочи.

Для того чтобы устранить процесс инверсии, ибо это связано с переводом двуокиси азота в окись азота и уменьшает количество высших окислов азота, вносится четвертое предложение об увеличении количества орошения.

Согласно этим работам для орошения абсорбера необходимо около 10—9 м³/м²/час щелочи. Это, в свою очередь, повысит скорость абсорбции и устранит невыгодный с точки зрения абсорбции процесс инверсии.

Пятое предложение заключается в том, что, в случае раздельного окисления и абсорбции окислов азота, башню для абсорбции нужно насаживать насадкой, имеющей большую поверхность. Во сколько раз больше поверхность, во столько раз увеличивается и скорость абсорбции. Пределом в этом отношении, как и для увеличения линейной скорости газа, является повышенное сопротивление, но выгоды от применения перечисленных факторов в десятки раз больше расходов, вызванных расходом электроэнергии для вентиляторов, отсасывающих остатки газов.

Кроме того, есть прямой смысл ставить вентиляторы для отходящих газов перед щелочными башнями, а не после них, поскольку эти башни делаются металлическими и утечка газа будет отсутствовать. Все указанные выводы будут справедливы и для случая орошения башен известковым молоком.

Выводы

В проведенной работе были устранены недостатки имеющихся работ и намечены пути изучения кинетики абсорбции окислов азота щелочами.

1. Изучено влияние количества орошения на степень и скорость поглощения едким натром окислов азота и установлено, что при орошении в количестве свыше 4.5—5 м³/м²/час (в заводских условиях 9—10 м³) жидкости скорость абсорбции не зависит от количества орошения при данных условиях работы, и этот момент соответствует полному смачиванию стенок абсорбера. С ростом концентрации газа и линейной скорости газа, количество необходимого орошения должно увеличиваться.

2. Изучена скорость абсорбции двуокиси азота и эквивалентной смеси окиси и двуокиси азота едким натром и установлено:

а) что щелочь быстрее поглощает смесь окиси азота и двуокиси азота в эквимолекулярном соотношении, чем двуокись азота, и чем меньше концентрации щелочи, тем больше скорость поглощения каждого из этих газов;

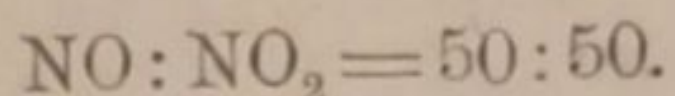
б) чем выше концентрация нитрозного газа, тем скорость поглощения их выше, но вначале при концентрации до 1% скорость поглощения нитрозных газов возрастает очень быстро, а затем это возрастание протекает значительно медленнее;

в) увеличение линейной скорости движения газа увеличивает степень поглощения окислов азота. Коэффициент абсорбции пропорционален линейной скорости в степени от 0.75 до 0.85 в зависимости от концентрации газа.

3. Изучено влияние различных соотношений окиси и двуокиси азота в газе на скорость абсорбции окислов азота едким натром при полном ороше-

нии и установлено, что газ NO, содержащий хотя бы небольшое количество двуокиси азота, поглощается исключительно в виде трехокиси азота.

Максимальная скорость поглощения приходится на соотношение



4. Изучена скорость абсорбции окислов азота раствором соды, и результаты подтверждают выводы ряда авторов, что вид щелочи не играет существенной роли при абсорбции двуокиси азота.

5. Изучена скорость абсорбции окислов азота раствором соды, содержащей различное количество продуктов реакции, приближающейся по составу к заводским щелокам, циркулирующим в башнях.

Скорость поглощения двуокиси азота этими растворами почти не отличается от скорости поглощения окислов азота едким натром или содой, а скорость поглощения смеси окиси и двуокиси азота указанными жидкостями незначительно замедляется.

6. Вычислены коэффициенты абсорбции окислов азота щелочными растворами, с помощью которых можно рассчитывать и проектировать установки щелочной абсорбции окислов азота.

7. На основании проведенной работы указаны пути интенсификации существующих установок и реконструкции их, сводящиеся в основном к следующим предложениям:

а) необходимо ввести окислительную башню перед щелочной абсорбцией и хвостовой вентилятор ставить перед щелочной абсорбцией;

б) на существующих установках можно сделать первые башни окислительными, вынув из них насадку, а остальные сделать абсорбционными, что при более интенсивном орошении повысит выхода на 20—30%, или при сохранении старых выходов повысит производительность башен в полтора раза;

в) необходимо конструирование башен таких размеров, которые позволяли бы работать при большой линейной скорости газа;

г) необходимо применение насадки с более развитой поверхностью при раздельном проведении окисления окиси азота и абсорбции, что даст увеличение скорости абсорбции пропорционально удельной поверхности;

д) исследования показали, что поглощение окислов азота щелочами следует вести в виде эквимолекулярной смеси окиси и двуокиси азота, процесс образования и абсорбции которых является самым большим по сравнению с образованием высшего окисла азота, двуокиси азота, и его абсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Le Blanc. Z. Elektroch., 12, 541 (1906). — 2. Foerster, Blich. Z. ang. Ch., 43, 2017 (1910). — 3. Burdick, Freed. J. Am. Soc., 43, 518 (1921). — 4. Миркин и Глазова. Сборник работ по технологии и анализу азотистых удобрений (1932). — 5. Кричевский и Канторович. Ж. хим. пром., т. XII, 2, 139 (1935); Животовский. Химстрой, 7, 380 (1934); Попович. Химстрой, 4, 202 (1935); Седашева. Укр. хим. журн., т. XI, 4, 327, (1936). — 6. Henpel. Chem. et ind. 29, 787, 1042 (1933). — 7. Животовский, Химстрой 3, 158 (1935). — 8. Атрощенко. Укр. хим. ж., т. XII, 10, 443 (1937). — 9. Берль-Лунге. Спр. основ. хим. пром. (1933). — 10. Ададуров. Азотная кислота (1935). — 11. Partington, Parker. J. Soc. Ch. Ind., 6, 75 (1919). — 12. Берль. Ж. хим. пром., 10 (1932). — 13. Либинсон. Ж. хим. пром., 9 (1934). — 14. Bodenstein. Z. Phys. Ch., 100, 75 (1922).

Поступило в Редакцию
28 апреля 1938 г.

DIE SORPTIONSKINETIK DER STICKSTOFFOXYDE DURCH
ALKALILÖSUNGEN

W. I. Atroschenko

1. Untersucht ist die Absorptionsgeschwindigkeit der Stickstoffoxyde durch Natriumhydroxyd- und Natriumcarbonatlösungen.

2. Festgestellt ist, dass die Absorptionsgeschwindigkeit der Stickstoffoxyde mit der Zunahme der Konzentration und linearen Gasgeschwindigkeit mit der Abnahme der Alkalikonzentration und mit der Zunahme der Rieselungsmenge steigt.

3. Konstatiert ist, dass bei Überschuss in Nitrosegasen NO im Vergleich zu NO₂ in den Lauge Nitrats gebildet werden, bei Anwesenheit von nur NO₂ und Abwesenheit von NO werden äquivalente Mengen Nitrite und Nitrats gebildet. Die maximale Absorptionsgeschwindigkeit kommt dem Verhältnis NO:NO₂ = 50:50 zu.

4. Berechnet sind die Absorptionskoeffizienten der Stickstoffoxyde durch Alkalilösungen.

5. In der Industrie ist Sorption der Nitrosegasereste nach der Salpetersäureabsorption in Form von NO + NO₂ (N₂O₃) zu führen.

6. Die Oxydation des Stickstoffoxyds und die Absorption der Stickstoffoxyde muss einzeln geführt werden und für den ersten Prozess in den Fabriken ein Oxydationsturm vor den Alkalitürmen gesetzt werden.

7. Bei der getrennten Ausführung der Stickstoffoxydation und Stickstoffoxydeabsorption ist in den Alkalitürmen ein Aufsatz mit entwickelterer Fläche zu setzen.

8. Die Türme sind von solchen Dimensionen zu konstruieren, die das Arbeiten mit grösserer linearer Gasgeschwindigkeit zulassen.

9. Die Rieselung der Türme ist auf 9—10 m³ pro Stunde auf 1 m² Durchschnittsfläche des Turmes zu steigern.

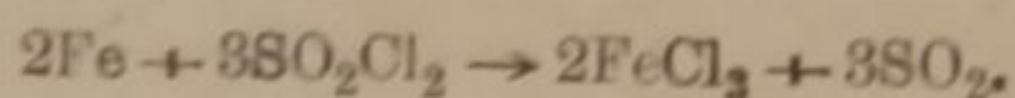
ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО СУЛЬФУРИЛА НА МЕТАЛЛЫ

В. К. Першке и Х. Л. Цейтлин

Научный институт органических полупродуктов и красителей им. Кл. Ворошилова

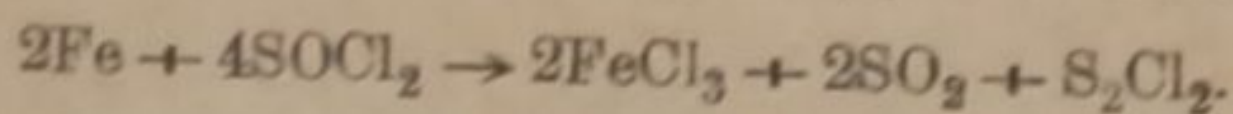
Вопросом о действии хлористого сульфурила на металлы, их окислы и сульфиды, а также на металлоиды, занимался ряд авторов.

Так, Нора¹ указывает, что при комнатной температуре железный порошок почти не реагирует с хлористым сульфурилом; * при 160° реакция идет энергично по уравнению:

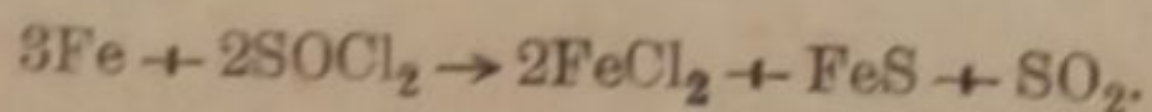


Платина, взаимодействуя с хлористым сульфурилом при 150°, дает коричнево-красные кристаллы PtCl_4 , а золото реагирует очень быстро с образованием темнокрасных игольчатых кристаллов безводного AuCl_3 . Автор отмечает специфическую особенность хлористого сульфурила: на металлы, легко реагирующие в других случаях, как цинк, кадмий и серебро, SO_2Cl_2 не действует даже при 300°; тем более примечательной является способность реагировать с ним у столь инертных металлов, как платина и золото.

В своей работе о действии тионилхлорида на металлы и металлоиды Нора и Хагмен пишут, что железный порошок при 100—250° реагирует с тионилхлоридом по уравнению

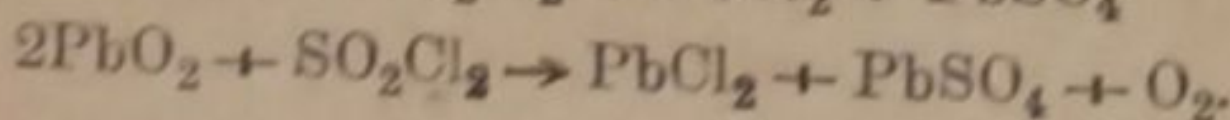
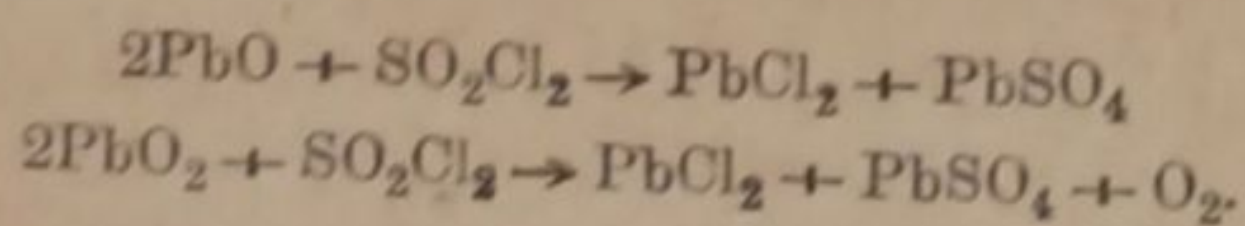


С избытком железа реакция идет так:



Железо реагирует легко как с тионилхлоридом, так и с сульфурилхлоридом и при избытке реагента дает в обоих случаях FeCl_3 .*

Даниель и Гессе³ указывают, что при 250—300° хлористый сульфурил реагирует с окислами свинца по уравнениям:



Fe_2O_3 реагирует с хлористым сульфурилом уже при комнатной температуре. В результате реакции при 300° получается главным образом хлорид железа; прибавление одной капли воды существенно повышает одновременное образование сульфата железа.

Даниель и Шлоттман⁴ пишут, что при комнатной температуре, а также при 200—350°, пропускание SO_2Cl_2 , разбавленного углекислотой, ведет к более или менее полному разложению CdS , CuS , Ag_2S , MnS , NiS , CoS , FeS , ZnS и Na_2S , а также руд: цинковой обманки, медного блеска, киновари, пирита и свинцового блеска. При этом образуются хлориды металлов, SO_2 и сера. Последняя только при 420° заметно переходит в S_2Cl_2 и SCl_2 .

Se и Te переходят в струе $\text{SO}_2\text{Cl}_2 - \text{CO}_2$ при 200—240°, а также при комнатной температуре, в SeCl_2 и TeCl_2 , а при более продолжительном действии — частично в тетрахлориды.

As и Sb в результате обработки парами SO_2Cl_2 , разбавленного углекислотой, при 170—240°, а также при комнатной температуре, переходят в трихлориды. Авторы указывают, что этим же методом удается хлорирование арсенида меди и железа, а также сплавов железа, свинца и сурьмы.

Однако упомянутые авторы не выразили количественно химическое разрушение металлов хлористым сульфурилом. Между тем знание величины коррозии металлов имеет важное значение для техники, отсутствие подобных данных

* Все опыты проводились в запаянных трубках.

затрудняет правильный выбор материалов для аппаратуры при работе с хлористым сульфурилом. Указание Рабальда,⁵ к тому же базирующееся на некоторых приведенных выше работах, о том, что железо для хлористого сульфурила не пригодно, является слишком общим. В нашей работе мы задались целью восполнить и этот пробел.

Методика опытов

Образцы металлов, поверхностью каждый около 10 см², очищались напильником, отшлифовывались тонкой наждачной бумагой, замерялись микрометром, промывались спиртом и эфиром и взвешивались на аналитических весах. Опыты при комнатной температуре проводились в стеклянных банках с притертой пробкой. Применявшийся хлористый сульфурил был перед опытом перегнан при 69°, прозрачен и бесцветен.

После выемки из банки образцы просушивались фильтровальной бумагой и эфиром.

Пленка, получившаяся на черных металлах, растворялась кипячением образцов в течение 30 минут в 20% растворе едкого натра с избытком цинковой пыли. Пленка, получившаяся на свинце, снималась кипячением образцов в воде (при этом растворялся хлорид свинца); остающийся после этого сульфат свинца растворялся в течение полминуты в холодном растворе уксуснокислого аммония. Пленка на меди и латуни растворялась в результате минутного воздействия холодного раствора аммиака, а пленка на алюминии — при кратковременном действии концентрированной азотной кислоты.

После снятия пленки образцы металлов промывались спиртом и эфиром и взвешивались. Разница весов в граммах, отнесенная к квадратному метру поверхности и одному часу, характеризовала величину коррозии металла.

Химический состав испытанных металлов в процентах

1. Чугун № 215. С — 2.70; Si — 1.18; S — 0.15; Mn — 1.36; P — 0.015.
2. Железо котельное № 35. С — 0.06; Si — 0.01; S — 0.05; Mn — 0.42; P — 0.045.
3. Сталь хромистая ЭЖ17 № 241. С — 0.24; Cr — 16.86.
4. Медь № 87. Cu — 99.72; Sb — 0.02.
5. Алюминий № 245. Fe — 1.0; Cu — 0.33; Zn — 0.09.
6. Свинец № 248. Fe — 0.023.
7. Никель № 230. Ni — 98.5; Fe — 0.36.
8. Алюминиевая бронза № 227. Cu — 91.54; Al — 8.62.
9. Мельхиор № 233. Cu — 80.32; Ni — 18.99; Fe — 1.07.
10. Латунь № 50. Cu — 62.33; Zn — 35.47.
11. Магний № 69. Технический (анализа нет).
12. Цинк № 46. Cu — нет; Fe — 0.16; Pb — 0.49.

Результаты опытов

В табл. 1 приведены данные по коррозии металлов перегнанным при 69° хлористым сульфурилом при комнатной температуре; препарат специальной сушке не подвергался, но в дальнейшем именуется сухим, так как мог содержать только следы влаги.

Как видно из табл. 1, величина коррозии металлов в сухом хлористом сульфуриле вообще незначительна. Из отдельных металлов магний, алюминий и никель являются абсолютно стойкими; ничтожную коррозию показывает хромистая сталь; незначительно корродируют котельное железо, чугун, свинец и цинк (в жидкости, в парах он корродирует значительно). Наибольшую коррозию дает медь; из трех медных сплавов алюминиевая бронза и мельхиор показывают только следы коррозии: алюминий и никель, входящие в эти сплавы, по видимому, проявляют в отношении меди защитное действие. Латунь корродирует значительно, так как цинк, не являющийся абсолютно стойким к действию хлористого сульфурила, не способен в достаточной мере защитить медь.

ТАБЛИЦА 1

Коррозия металлов сухим хлористым сульфуром при комнатной температуре

№ оп.	Металл	Продолж. испытан. в часах	Коррозия г/м ² /час		Примечание
			в па- рах	в жид- кости	
1	Чугун № 215	312	—	0.04	Образцы металла слегка потускнели
		390	—	0.07	
		504	—	0.22	
2	Железо котельное № 35 . . .	312	—	0.02	Образцы металла блестящие
		390	—	0.03	
		504	—	0.07	
3	Сталь хромистая № 241 . . .	312	—	0.003	То же
		390	—	0.006	
		504	—	0.007	
4	Медь № 87	312	—	0.77	Образцы металла покрылись толстой темносерой механически малопрочной пленкой
		390	—	0.67	
		504	—	0.60	
5	Алюминий № 245	312	—	0.00	Образцы металла лишь незначительно потускнели
		390	—	0.00	
		504	—	0.00	
6	Свинец № 248	312	—	0.15	Образцы металла покрылись толстой серой механически непрочной пленкой
		390	—	0.19	
7	Магний № 69	312	0.00	0.00	Образцы покрылись через несколько суток тонкой белой пленкой
		404	0.00	0.00	
		502	0.00	0.00	
8	Никель № 230	312	0.00	0.00	Образцы остались блестящими
		404	0.00	0.00	
		502	0.00	0.00	
9	Алюминиевая бронза № 227 .	312	0.01	0.01	Образцы покрылись темнозеленой пленкой, хорошо смывающейся винным спиртом
		404	0.02	0.01	
		504	0.02	0.02	
10	Мельхиор № 233	312	0.01	0.01	Образцы несколько потускнели вследствие образования тонкой пленки
		404	0.01	0.01	
		507	0.00	0.01	
11	Латунь № 50	312	0.52	0.35	Глубокое местное разрушение образцов
		404	0.90	0.30	
		507	0.80	0.30	
12	Цинк № 46	312	0.4	0.19	Образцы потускнели Характер коррозии, в особенности в парах, точечный

Примечание. В опытах 1—6 образцы металлов укладывались на ребро на дне банки; общая поверхность металла в одной банке была около 80 см² на 50 мл хлористого сульфурита; в опытах 7—12 образцы подвешивались на стеклянных крючках, находившихся на стеклянном стержне, впаиваемом в пробку; в банке в жидкой и в паровой фазах находилось по 4 образца с общей поверхностью около 40 см²; жидкости наливалось 100 мл.

Наличие в хлористом сульфурите влаги увеличивает коррозию металлов. При работе с перегретым хлористым сульфуритом, содержащим 1 и 4.75 объемных процента воды, получены данные, сведенные в табл. 2.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что коррозия металлов влажным хлористым сульфуритом по сравнению с коррозией сухим увеличивается у железа, чугуна, хромистой стали, свинца и цинка во много раз. Алюминий, совершенно не корродировавший в сухом хлористом сульфурите, во влажном дал сравнительно

большую потерю в весе. Коррозия этого металла во влажном хлористом сульфурите убывает со временем, что особенно резко проявляется при содержании влаги 4.75 об.%. На меди наличие влаги сказалось незначительно.

ТАБЛИЦА 2

Коррозия металлов влажным хлористым сульфуритом при комнатной температуре

№ оп.	Металл	Продолж. испытан. в часах	Коррозия г/м ² /час		Примечание
			при 1 об. % влаги	при 4.75 об. % влаги	
1	Чугун № 215	312	0.51	1.20	Образцы покрыты черной пленкой. Характер коррозии местный
		404	0.70	1.20	
		503	0.77	—	
		524	—	1.30	
2	Железо котельное № 35	312	0.06	0.20	Образцы покрыты тонкой темносерой пленкой
		404	0.11	0.20	
		503	0.12	—	
		524	—	0.16	
3	Сталь хромистая ЭЖ17 № 241	312	0.10	0.40	Образцы покрыты тонкой коричневой пленкой при 1% влаги и зеленым налетом при 4.75%
		404	0.10	0.40	
		503	0.10	—	
		524	—	0.30	
4	Медь № 87	312	0.87	0.90	Образцы покрыты толстой темносерой пленкой
		404	0.79	1.07	
		503	0.80	—	
		524	—	0.8	
5	Алюминий № 245	312	0.09	0.51	Часть поверхности металла покрыта аморфным белым веществом малой плотности
		404	0.06	0.14	
		503	0.05	—	
		524	—	0.11	
6	Свинец № 248	312	0.40	—	Образцы покрыты серой механически непрочной пленкой
		404	0.38	—	
7	Цинк № 46	312	—	6.9	Образцы покрыты объемистым белым осадком

ТАБЛИЦА 3

Коррозия чугуна и свинца при разгонке хлористого сульфурита

Металл	Продолж. испытан. в часах	Коррозия г/м ² /час.	
		в парах	в жидкости
Чугун № 215	5.5	2.4	0.0
	12.5	2.9	0.7
	20.0	3.3	0.82
	10.0	0.5	3.5
Свинец № 248	30.0	0.7	2.5
	49.5	0.8	2.6

Испытание чугуна и свинца при разгонке технического (прозрачного, слегка желтоватого) хлористого сульфурита при температуре 69°* дало результаты, указанные в табл. 3.

Из этих данных видно, что при разгонке хлористого сульфурита коррозия чугуна в парах равна, примерно, 3 мм/год и с течением времени несколько увеличивается. Возрастающие коррозии чугуна с те-

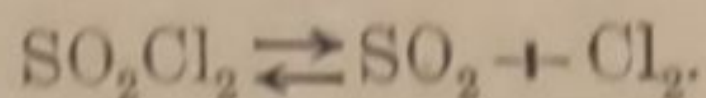
* Опыты проводились в колбе Вюрца; образцы металлов помещались на крючки стеклянной палочки, укрепленной в пробке.

чением времени наблюдается также в жидкости, но абсолютная величина разрушения металла здесь сравнительно невелика. Коррозия свинца при разгонке хлористого сульфурила в парах незначительна и меньше, чем в жидкости.

Таким образом нашими опытами подтверждено специфическое действие хлористого сульфурила на металлы. Такие малоустойчивые во многих средах металлы, как магний и алюминий, оказались в данном случае вполне стойкими; наоборот медь, устойчивая во многих других случаях, показывала результаты худшие, чем чугун, железо и другие металлы. Хромистая сталь, устойчивая во многих других средах, оказалась в данном случае химически менее стойкой, чем алюминий и магний.

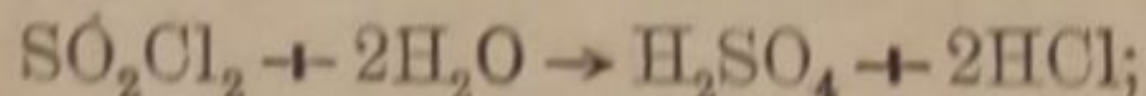
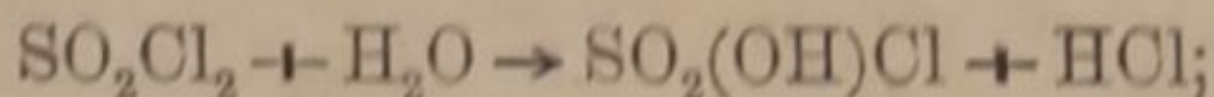
Реакции, происходящие при коррозии металлов хлористым сульфурилом

В сухом хлористом сульфуриле всегда существует небольшое количество продуктов его диссоциации:

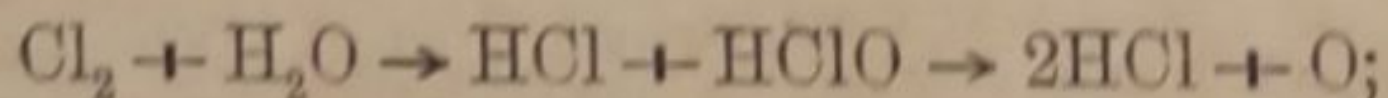


Считается,⁶ что его слабожелтая окраска происходит от растворенного в нем хлора. При наличии металла, способного связывать хлор, равновесие будет сдвигаться слева направо, давая новые количества хлора взамен израсходованных.

При наличии влаги наступает разложение хлористого сульфурила по уравнениям:



Образуются хлорсульфоновая, серная и соляная кислоты (способные в свою очередь вызывать коррозию металлов), а также газообразный хлороводород. Кроме того, в присутствии влаги хлор дает такую реакцию:



полученный атомарный кислород окисляет металл; окись металла реагирует с кислотами, давая соли.

Поведение металла в хлористом сульфуриле будет зависеть от характера пленки, существующей на нем к моменту погружения в жидкость, или же образующейся в результате действия на него корродирующих агентов. Если пленка плотная и хорошо сцепляется с лежащим под нею металлом, то она будет защищать последний от дальнейшей коррозии; в этом случае пленка обычно бывает очень тонкая, и коррозия незначительна. Если пленка плохо сцепляется с металлом и легко от него отстает, то ее защитная способность невелика и коррозия может быть большой.

Во влажном хлористом сульфуриле усиление коррозии вызывается появлением трех кислот; в этом случае оксидная пленка уже не защищает, так как легко реагирует с кислотами, давая соли.

Образующиеся соли в хлористом сульфуриле растворимы мало, а потому защищают частично металл, покрывая его поверхность.

Особенно мало увеличивается коррозия свинца (сульфатная пленка) и меди (пленка хлористой меди).

По нашим наблюдениям, реакции, протекающие при коррозии металлов влажным хлористым сульфурилом, следующие:

1. В случае железных сплавов SO_2Cl_2 делается желтым, и на границе жидкость—пар выделяется твердое вещество желтого цвета; кусочки этого вещества после нагревания приобретают с поверхности окраску окиси железа, а внутри остается сероватый порошок. Полученный после прокалки остаток не весь растворяется в кислоте: часть его, окрашенная в черный цвет, по видимому закись-окись железа, остается не растворенной.

Все эти наблюдения заставляют считать, что при коррозии железных сплавов хлористым сульфурилом образуются FeSO_4 и FeCl_3 ; последняя соль, видимо, несколько растворяется в нем и сообщает ему свою окраску.

2. В случае хромистой стали на образцах образуется расплывающийся на воздухе зеленый налет — очевидно, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; кроме того, конечно, образуются и соли железа.

3. В случае меди продуктом коррозии является темносерая пленка, не растворимая в воде, но растворяющаяся в растворе аммиака и в крепкой соляной кислоте; это вещество, по видимому, является хлористой медью, CuCl_2 .

4. Серый порошок, осыпающийся с поверхности свинцовых пластинок, является смесью PbSO_4 и PbCl_2 .

5. Объемистый белый осадок, образующийся на поверхности цинка и алюминия, представляет собой продукт гидролиза солей этих металлов, сульфатов и, главным образом, хлоридов.

Выводы

1. Сухой хлористый сульфурил при комнатной температуре не действует на алюминий, магний и никель, в то время как медь и латунь при этом значительно корродируют. Ничтожную коррозию показывает хромистая сталь; незначительно корродируют железо, чугун, свинец и цинк. Алюминиевая бронза и мельхиор показывают только следы коррозии.

2. Во влажном хлористом сульфуриле коррозия металлов увеличивается. Разрушающее действие влажного реагента особенно сказывается на цинке, алюминии, чугуне, хромистой стали и железе.

Коррозия меди и свинца возрастает от присутствия влаги сравнительно незначительно, что является результатом защитного действия образующихся на этих металлах пленок продуктов коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. North. Bl. Soc. Ch. de France, (4), 9, 646—649 (1911).—2. North и Hageman. J. Am. Soc., 34, 890—894 (1912).—3. Dannel и Hesse. Z. anorg. u. allg. Ch., 212, 214 (1933).—4. Dannel и Schlottman. Z. anorg. u. allg. Ch., 212, 225 (1933).—5. Rabald. Werkstoffe u. Korrosion, B. I, 430 (1931).—6. Г. Реми. Учебник неорганической химии, т. I, 467 (1933).

Поступило в Редакцию
3 июня 1938 г.

L'ACTION DE SULFURYLE-CHLORURE SUR LES MÉTAUX

V. K. Perške et Ch. L. Ceitlin

1. A la température ordinaire le sulfuryle-chlorure sec n'agit pas sur l'aluminium, le magnésium et le nickel, tandis que le cuivre et le laiton corrodent dans ce cas d'une manière considérable. L'acier au chrome manifeste une corrosion insignifiante, ainsi que le fer, la fonte, le plomb et le zinc. Le bronze à l'aluminium et le mallechort ne montrent que des traces de corrosion.

2. Dans le sulfuryle-chlorure humide la corrosion des métaux s'accroît. L'action destructive du réagent humide se fait surtout sentir sur le zinc, l'aluminium, la fonte, l'acier au chrome et le fer.

La corrosion du cuivre et du plomb s'accroît en présence de l'humidité d'une manière comparativement insignifiante, ce qui est dû à l'action protectrice des couches des produits de corrosion formées sur ces métaux.

ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ВОЗДУХОМ, ОБОГАЩЕННЫМ КИСЛОРОДОМ

III. ОКИСЛЕНИЕ ZnS

Н. П. Диев и Ю. В. Карякин

Уральский индустриальный институт им. С. М. Кирова

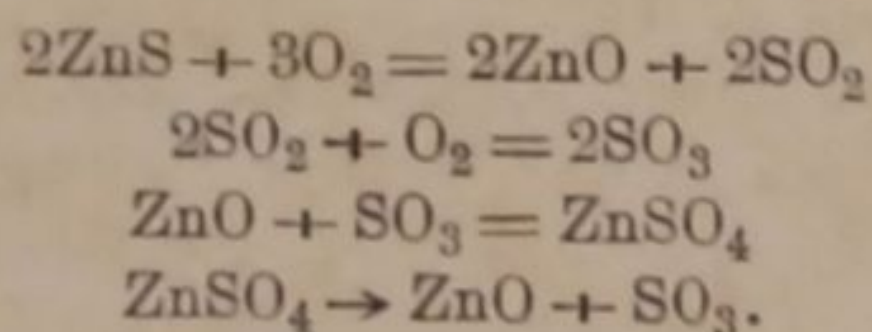
Вопрос окисления сернистого цинка является весьма существенным для случаев обжига большинства уральских медных концентратов, в которых всегда есть некоторое количество сфалерита, для ватер-жакетной пиритной и полуширцовой плавки медных руд и, в особенности, для обжига цинковых концентратов, в которых содержание сфалерита достигает 60—80%. Температура начала окисления сульфида цинка различна и зависит от физических свойств материала. Данные, относящиеся к вопросу начальной температуры окисления сульфида цинка, может быть, отчасти по этой причине, чрезвычайно разноречивы.

По исследованиям Фридриха¹ зерна величиной 0.1 мм начинают окисляться в токе воздуха при 647°, зерна величиной около 2 мм — при 840°; по данным Гофмана,² температура начала воспламенения для бедной железом цинковой обманки *Joplin* — 480°.

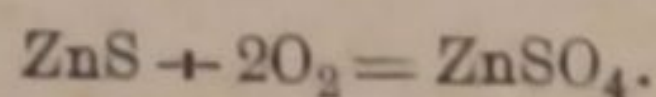
Кранц,³ на основании данных Сэдлона, приводит начальную температуру окисления сульфида цинка 350°.

По данным Кляйна,⁴ при измельчении до 200 меш чистый сульфид цинка начинает окисляться на воздухе при температуре 350°, и полное окисление проходит при температуре свыше 550°. По исследованиям А. Л. Цефт и М. А. Абдеева⁵ выделение SO₂ при обжиге сульфида цинка начинается при температуре 310°.

Большинство исследователей в вопросе окисления сульфида цинка придерживаются точки зрения, что этот процесс протекает следующим образом:



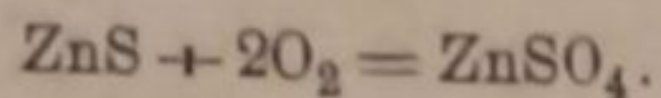
Однако некоторые авторы, например Ханзен, считают возможным также и непосредственное окисление сульфида цинка до сульфата:



В качестве довода Ханзен приводит данные, полученные им при исследовании железистой руды *Buliy Hill*.

Оказалось, что при концентрации SO₂ в газах ниже 10% — 94.5% окислившегося цинка перешло в сульфат.

Такого же мнения придерживается Сэдлон,⁶ утверждающий, что при низких температурах образование сульфата происходит вследствие прямого окисления сульфида по реакции:



Для более высоких температур он считает наиболее вероятным образование сульфата в результате взаимодействия окиси цинка и SO₃.

Однако ряд исследователей приводит данные, не подтверждающие выводов Ханзена и Сэдлона.

А. Дорсей, Лион и Оливер Рэлстон,⁷ обжигая цинковые руды, установили, что в условиях окислительного обжига получается максимум 10% сульфата цинка. Гофман⁸ указывает, что и при обжиге цинковых концентратов в печи Веджа при температуре до 637° сульфата цинка не образуется, и при обжиге при температуре свыше 637° количество образовавшегося сульфата было равно 3%.

Рэлстон указывает, кроме того, на тот факт, что наличие железа в виде окислов способствует образованию большего количества сульфата цинка при одинаковых прочих

условиях обжига. Как известно окись железа является катализатором для перевода SO_2 в SO_3 , т. е. должна способствовать образованию сульфатов цинка, если этот процесс идет путем реакции между окисью цинка и SO_3 .

Таким образом возможность непосредственного окисления сульфида цинка до сульфата не доказана, и наиболее вероятна схема обжига сфалерита до окиси цинка и уже в дальнейшем переход окиси в сульфат вследствие реакции между окисью цинка и SO_3 .

С повышением температуры сульфат цинка начинает разлагаться. Условия диссоциации сульфата цинка изучены рядом исследователей: Фридрихом,⁹ Мостовичем,¹⁰ Гофманом, Ванюковым,¹¹ Гедуэллом, Гейбергером.¹²

По данным Гофмана диссоциация сульфата цинка начинается при 523° ; по данным проф. Мостовича (в струе сухого воздуха) при 600° и полностью протекает при 850° .

ТАБЛИЦА 1

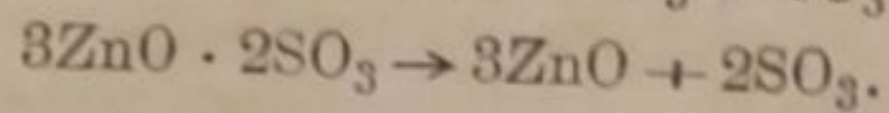
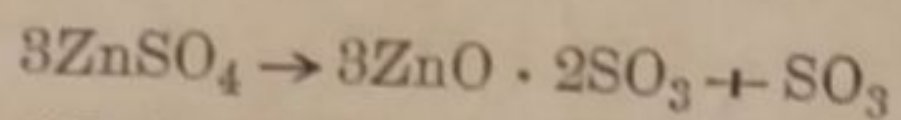
Диссоциация ZnSO_4 (проф. Мостович)

Температура	600°	650°	700°	750°	800°	850°
Выделилось % SO_3	0.4	3.04	9.84	34.6	60.3	99.6

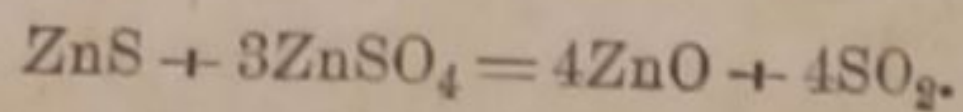
Примечание. Нагревание ZnSO_4 продолжалось в течение часа.

Опыты при 550° показали, что при нагревании сульфата цинка в течение 2 час. никакой диссоциации не наблюдается.

Процесс диссоциации сульфата цинка происходит следующим образом:



Образование $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$, по данным Гофмана и Ванюкова, происходит при температуре 800° ; по данным проф. Мостовича — при 750° . При дальнейшем повышении температуры $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ диссоциирует. Процесс полностью заканчивается при 850° . По данным Фридриха образование $3\text{ZnO} \cdot 2\text{SO}_3$ происходит при 840° и дальнейшее разложение этого соединения с образованием ZnO заканчивается при 930° . Кроме реакций, указанных выше, Сэдлон, Герасимов и Крестовников,¹³ а также Трауц и Пакивер¹⁴ указывают на возможность в процессе окисления реакции между оставшимся сульфидом цинка и образовавшимся сульфатом:



Эта реакция, начинаясь при 450° , приводит к понижению выхода сульфата цинка в продуктах обжига.

А. Окисление ZnS при 500°

При температуре 500° окисление сульфида цинка происходит чрезвычайно медленно. По прошествии 60 мин. степень десульфуризации достигает всего 1.5% и вес огарка почти не изменяется. Скорость процесса не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе (в пределах 10—60%). Полученные нами результаты подтверждают данные Гофмана о начале окисления сульфида цинка при 480° .

Б. Окисление ZnS при 700°

По данным, относящимся к нашим исследованиям при 500° , а также по большей части данных ряда исследователей, изучавших процесс ранее, следует ожидать, что при температуре 700° процесс окисления пойдет достаточно энергично.

Результаты опытов по изучению окисления сульфидов цинка при температуре 700° , приведенные в табл. 2 и на рис. 1, подтверждают это предположение.

Обращает на себя внимание факт, что последние количества серы удаляются из огарка с большим трудом.

ТАБЛИЦА 2
Окисление ZnS при 700°

Время с начала опыта в мин.	Степень десульфуризации при содержании кислорода в газовой фазе				
	воздух	30%	40%	50%	60%
2	0.7	1.8	2.0	2.5	8.5
4	3.6	7.8	12.7	16.5	32.5
8	25.2	35.0	41.6	57.0	81.5
12	51.2	60.0	72.0	85.0	93.0
20	85.15	90.5	93.0	95.5	97.7
28	95.0	97.5	98.0	98.5	98.8
36	97.1	99.5	98.9	99.1	99.2
44	98.6	99.5	—	99.4	—
60	99.1	99.3	—	—	—
76	99.4	—	—	—	—

Результаты окисления сульфида цинка при 700° являются чрезвычайно интересными для суждения о схеме происходящего процесса.

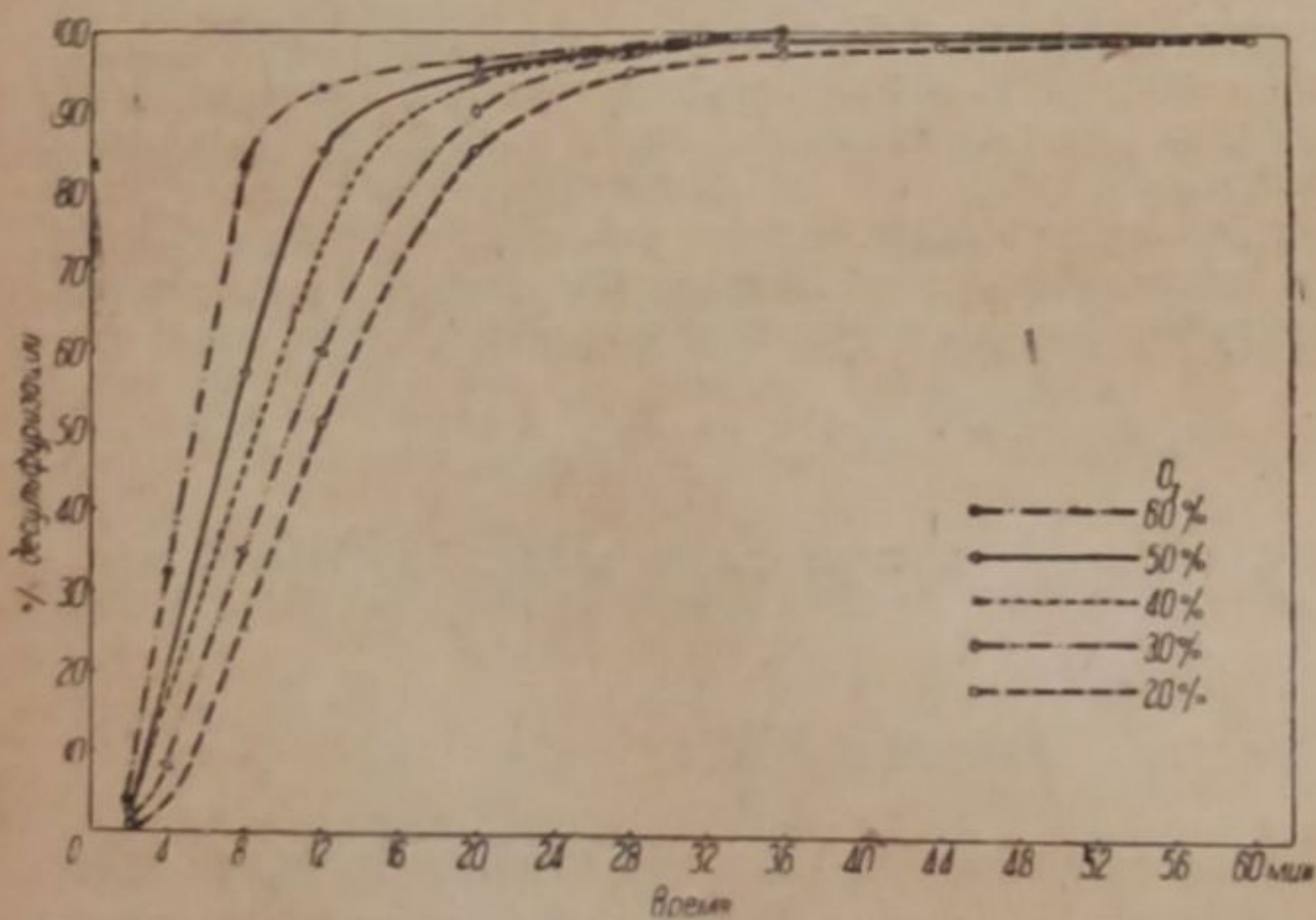
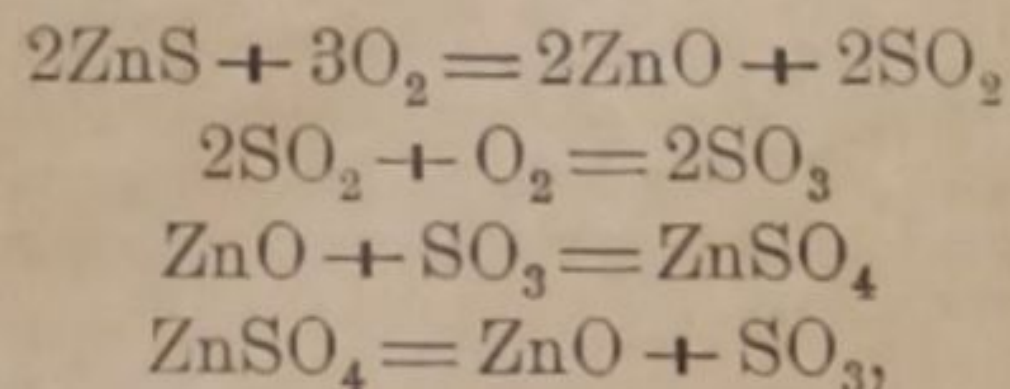


Рис. 1.

Если бы процесс окисления происходил по схеме:



т. е. если бы ZnO в огарке являлась продуктом вторичного происхождения, возникшим в результате диссоциации сульфата, то мы вправе были бы ожидать наличия в огарке значительного количества сульфата цинка, так как, по данным Мостовича, Гофмана и Ванюкова, сульфат

цинка при температуре 700° диссоциирует весьма медленно (табл. 1), а основной сульфат начинает разлагаться при температуре свыше 750°. Кроме того, мы

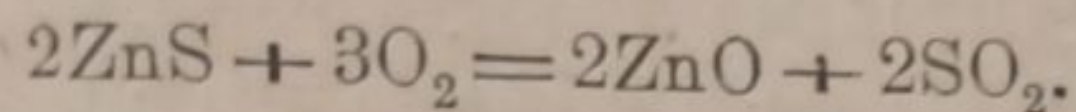
ТАБЛИЦА 3
Состав огарка

Концентрация O ₂ в газовой фазе в %	Воздух	30%	40%	50%	60%
ZnO в огарке в %	98.82	99.21	99.94	99.95	99.97
SO ₃ в огарке в %	1.18	0.79	0.06	0.05	0.03

нраве были бы предполагать, что количество образовавшегося сульфата цинка при концентрации кислорода в газах более высокой, чем в воздухе, будет более значительно, так как в этом случае SO_2 в более значительном количестве переходит в SO_3 ; однако полученные опытные данные противоречат этому (табл. 3).

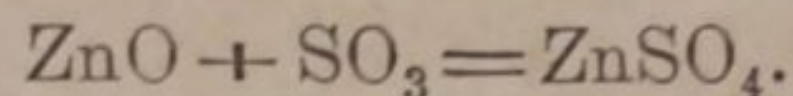
В случае, если бы процесс окисления сульфида цинка шел прямым путем до сульфата, как доказывает Ханзен, количество сульфата было бы еще более значительно.

Очевидно, процесс окисления сульфида цинка идет в основном по реакции:

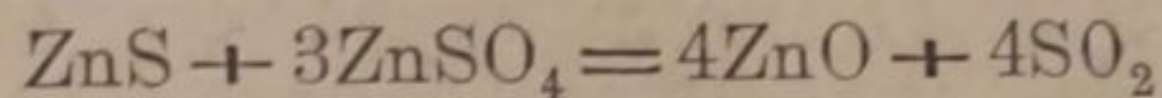


Образующийся SO_2 успеваеет удалиться из шихты, не перейдя в SO_3 и не прореагировав с окисью цинка.

Однако некоторое количество окиси цинка, как показали опыты, проведенные при более высокой температуре, все же сульфатизируется:



Причем сульфат цинка, как доказывают Герасимов и Крестовников, а также Трауд и Пакшвер, быстро реагирует с соседними частицами сульфида:



и только в случае отсутствия такого контакта остается в огарке. Таким образом количество сульфата цинка в огарке, полученном при окислении чистого сульфида цинка, не должно быть значительным. Этому должно также способствовать отсутствие активно действующих катализаторов в реакционном пространстве при окислении чистого сульфида цинка. Повышенное содержание SO_3 в огарке, полученном при низкой концентрации кислорода в поступающем в печь газе можно объяснить либо тем, что при более высокой концентрации кислорода в нем скорость процесса окисления сульфида значительно превосходит скорость сульфатизации, либо наличием местного перегрева в шихте вследствие ее быстрого окисления при повышенных концентрациях кислорода в газовой фазе.

В. Окисление ZnS при 900°

Окисление сульфида цинка, как и следовало ожидать, при температуре 900° протекает быстрее, чем в предыдущих случаях. Однако незначительные остаточные количества серы в огарке удаляются из него также еще с некоторым трудом и только при достаточно продолжительном нагревании: для случаев 10—20% O_2 в газовой фазе 52—56 мин. и для больших концентраций кислорода — до 46 мин. При меньшей продолжительности опыта в огарке остается некоторое количество сульфатной серы (по расчету рационального состава огарка).

Таким образом очевидно, что при процессе окисления сульфида цинка образуется некоторое количество сульфата, который затем медленно диссоциирует, давая окись цинка.

Характер процесса и зависимость между степенью десульфуризации и концентрацией кислорода в газовой фазе видны из приводимых табл. 4 и рис. 2.

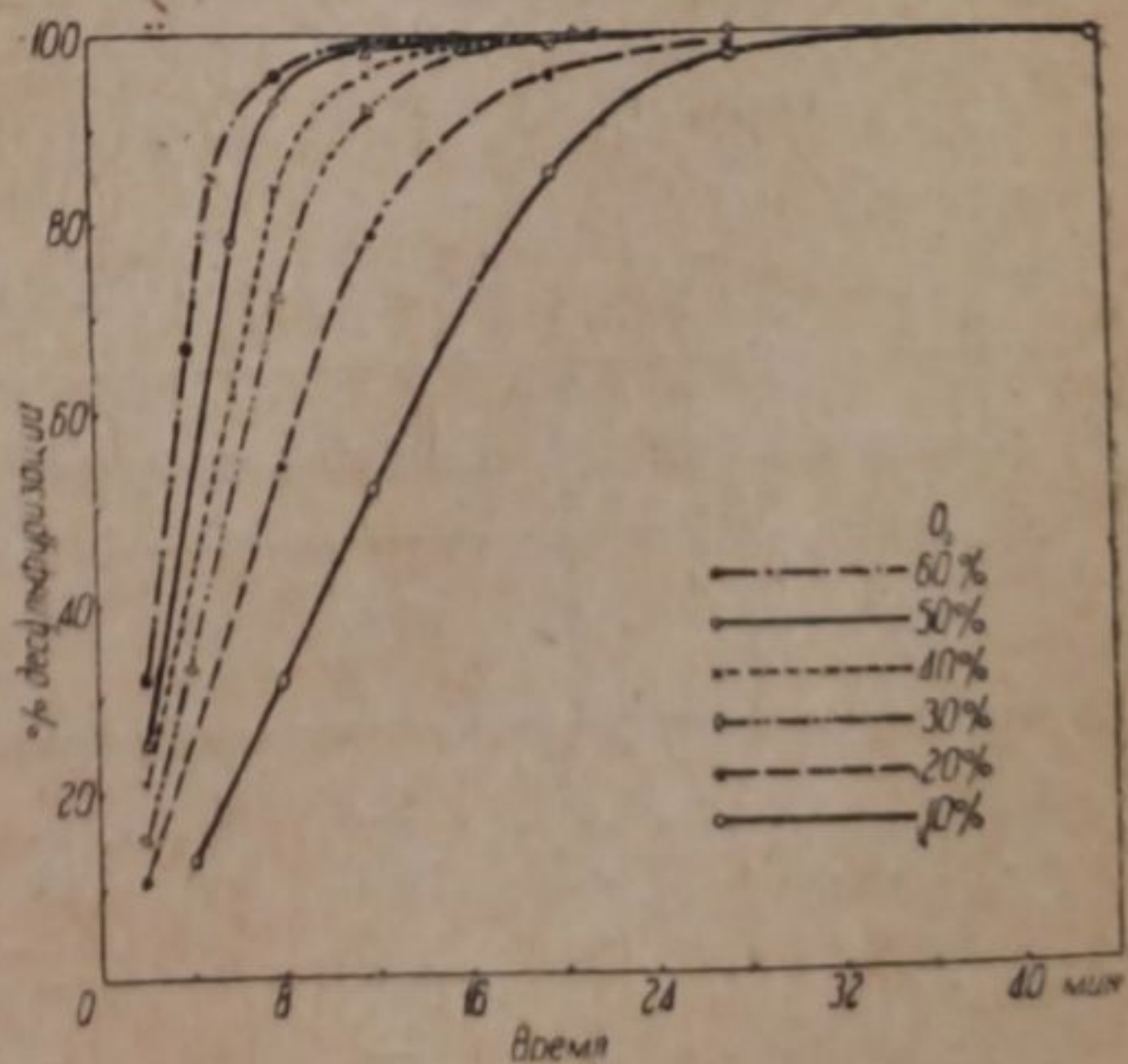


Рис. 2.

ТАБЛИЦА 4

Окисление ZnS при 900°

Время с начала опыта в мин.	Степень десульфуризации при концентрации кислорода						Примечание
	100%	воздух	30%	40%	50%	60%	
2	—	10.3	15.0	20.7	25.0	32.0	* Число относится к 22 мин.
4	13.8	26.8	33.0	47.2	51.0	67.0	
8	29.8	54.6	72.5	84.6	93.0	96.0	
12	52.9	79.1	94.5	97.0	98.8	98.5	
16	—	—	98.1	99.2	—	—	
20	85.4	96.5	99.0	99.9*	99.3	99.6	
28	98.0	99.2	100.0	—	—	—	
36	99.6	—	—	—	—	—	
44	99.85	—	—	—	—	—	

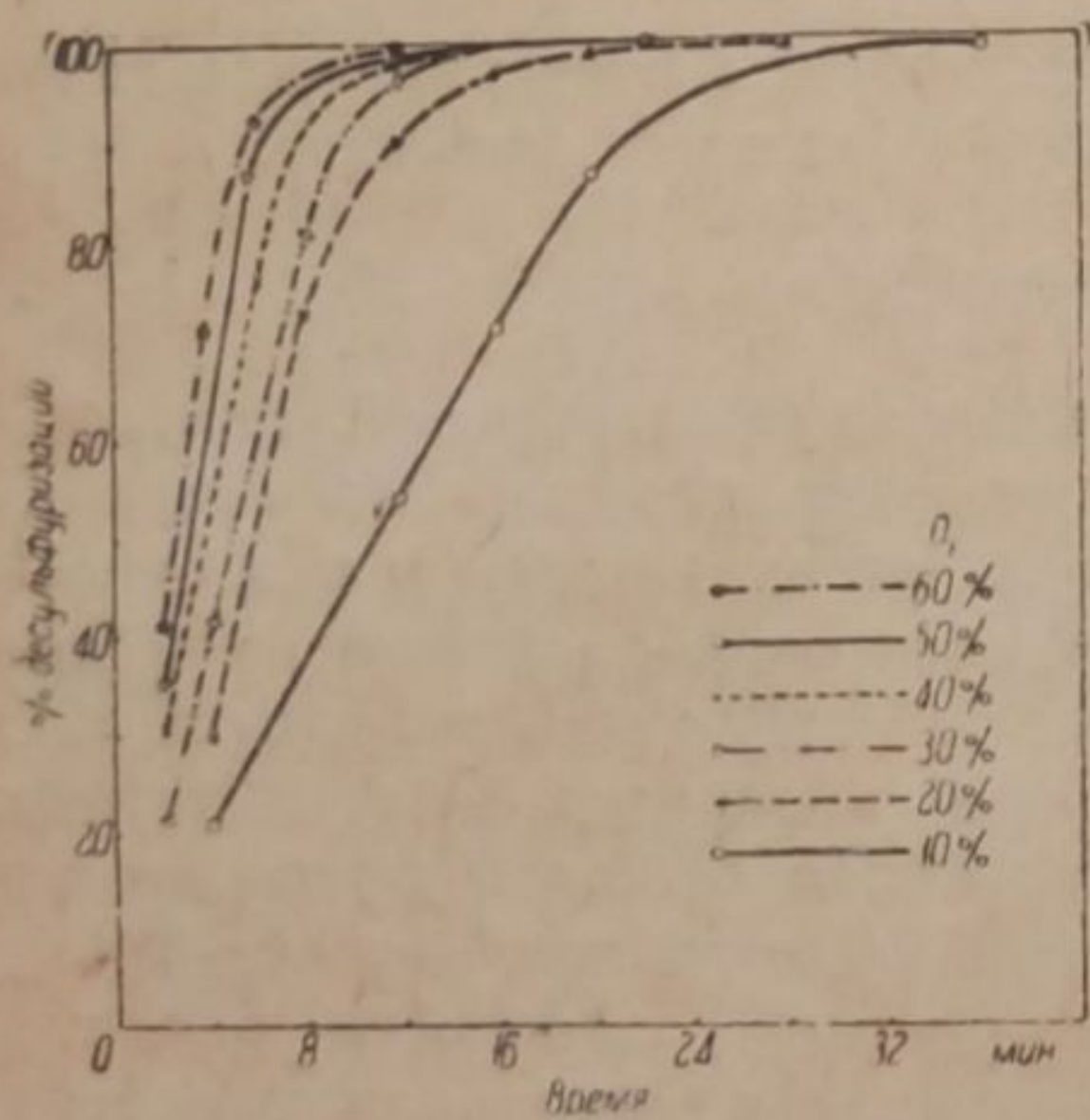


Рис. 3.

Из приведенных данных видно, что с повышением концентрации кислорода в газовой фазе кривые, выражающие зависимость степени десульфуризации от температуры и времени, постепенно сближаются.

Г. Окисление ZnS при 1100°

При окислении сульфида цинка при 1100° сульфатной серы не остается совершенно уже при продолжительности процесса в 36—20 мин. Зависимость между степенью десульфуризации, концентрацией кислорода в газовой фазе и продолжительностью процесса приведена в табл. 5 и на фиг. 3.

Д. Зависимость между степенью десульфуризации, временем и температурой процесса

Влияние температуры на степень десульфуризации при одной и той же концентрации кислорода в газах, поступающих в печь, представлено на рис. 4—8.

ТАБЛИЦА 5

Окисление ZnS при 1100°

Время нагрева с начала опыта в мин.	Степень десульфуризации в % при концентрации O ₂ в газовой фазе					
	100%	воздух	30%	40%	50%	60%
2	—	—	21.0	30.0	35.0	41.0
4	21.2	29.3	44.0	53.0	63.0	75.0
6	—	—	—	77.0	90.0	93.0
8	34.8	73.3	80.9	93.0	96.3	97.5
10	—	—	—	97.0	98.5	—
12	54.6	90.0	97.5	98.5	99.2	99.5
16	—	—	99.0	—	—	—
20	87.5	99.1	99.5	—	—	—
28	98.0	99.9	100.0	100	100.0	100
36	100.0	—	—	—	—	—

Таким образом, чем выше концентрация кислорода в газовой фазе, тем менее значительно влияние температуры на скорость процесса выгорания серы.

Нам кажется, что, с одной стороны, это может быть объяснено изменением скорости процесса окисления и, с другой — увеличением температуры в самом слое шихты, вызванным большим выделением тепла в единицу времени при окислении сульфида цинка воздухом, обогащенным кислородом.

Для более удобного сопоставления результатов опытов по окислению ZnS можно воспользоваться данными табл. 6. В ней приведены степени десульфуризации в процентах по отношению к степени десульфуризации при окислении воздухом (принято за 100%) при той же температуре и продолжительности окисления.

Для ясности в табл. 7 приведены абсолютные значения степени десульфуризации при 20.8 и 60% O₂ в газовой фазе (продолжительность окисления 8 мин.).

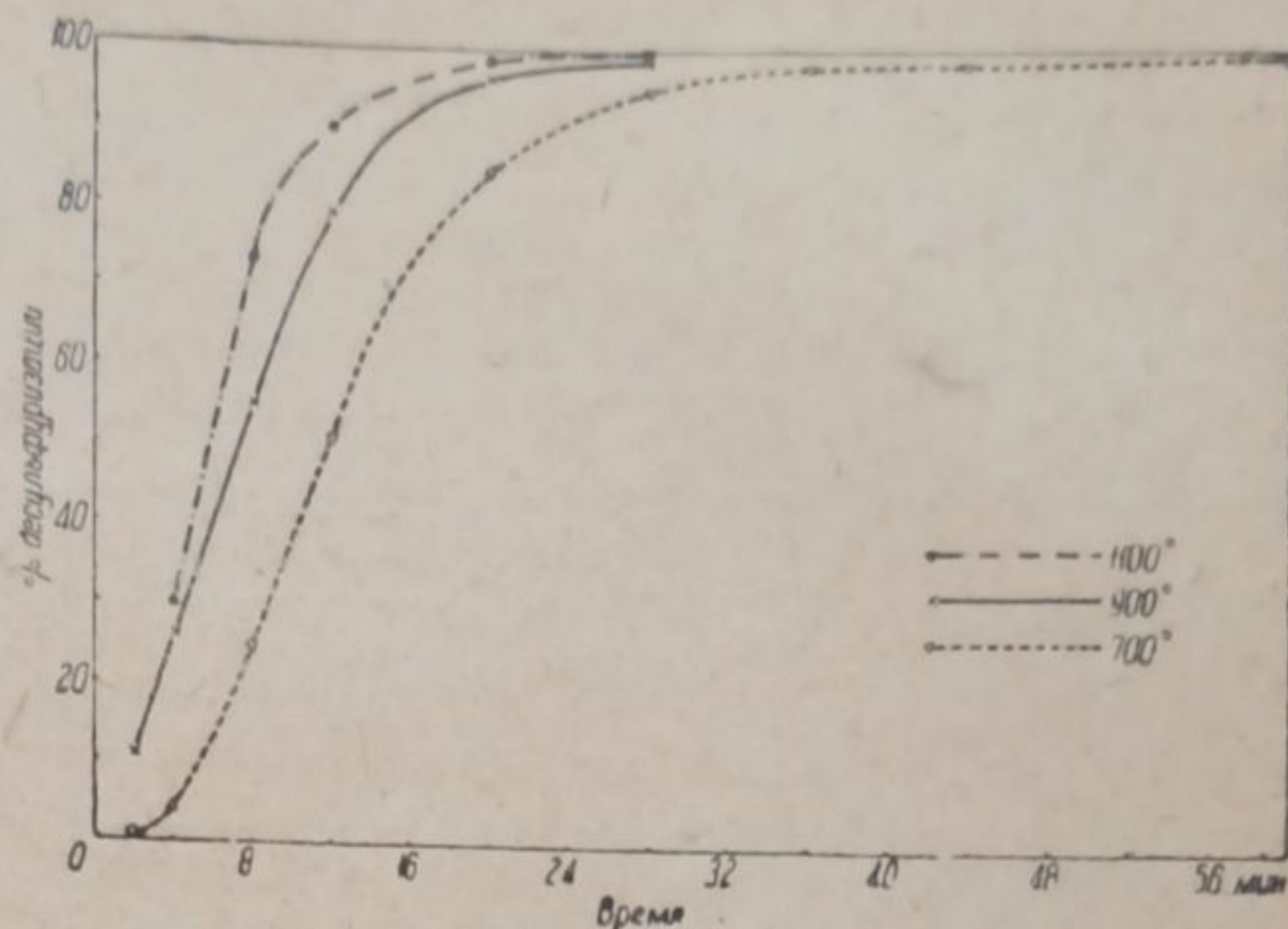


Рис. 4.

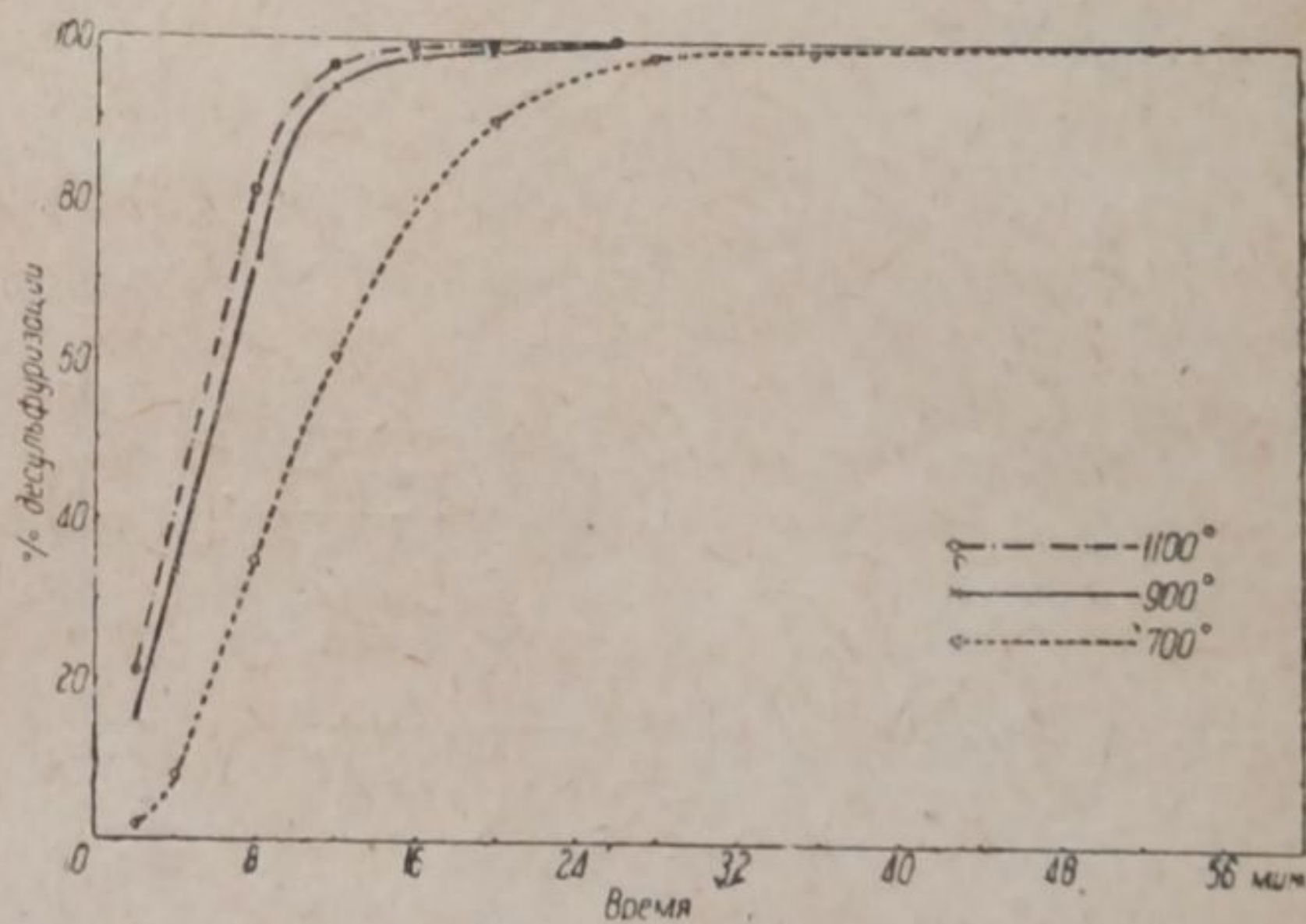


Рис. 5.

ТАБЛИЦА 6

Влияние концентрации кислорода на степень десульфуризации ZnS через 8 мин

Температура	Сравнительная степень десульфуризации (для воздуха = 100%) при концентрации O ₂					
	10%	20.8% (воздух)	30%	40%	50%	60%
500°	100	100	100	100	100	100
700	—	100	189	165	226	324
900	54.6	100	132.9	154.8	170.3	176
1100	47.6	100	110.1	126.8	131.2	133

Примечание. При 500° степень десульфуризации через час достигла всего 1.5%.

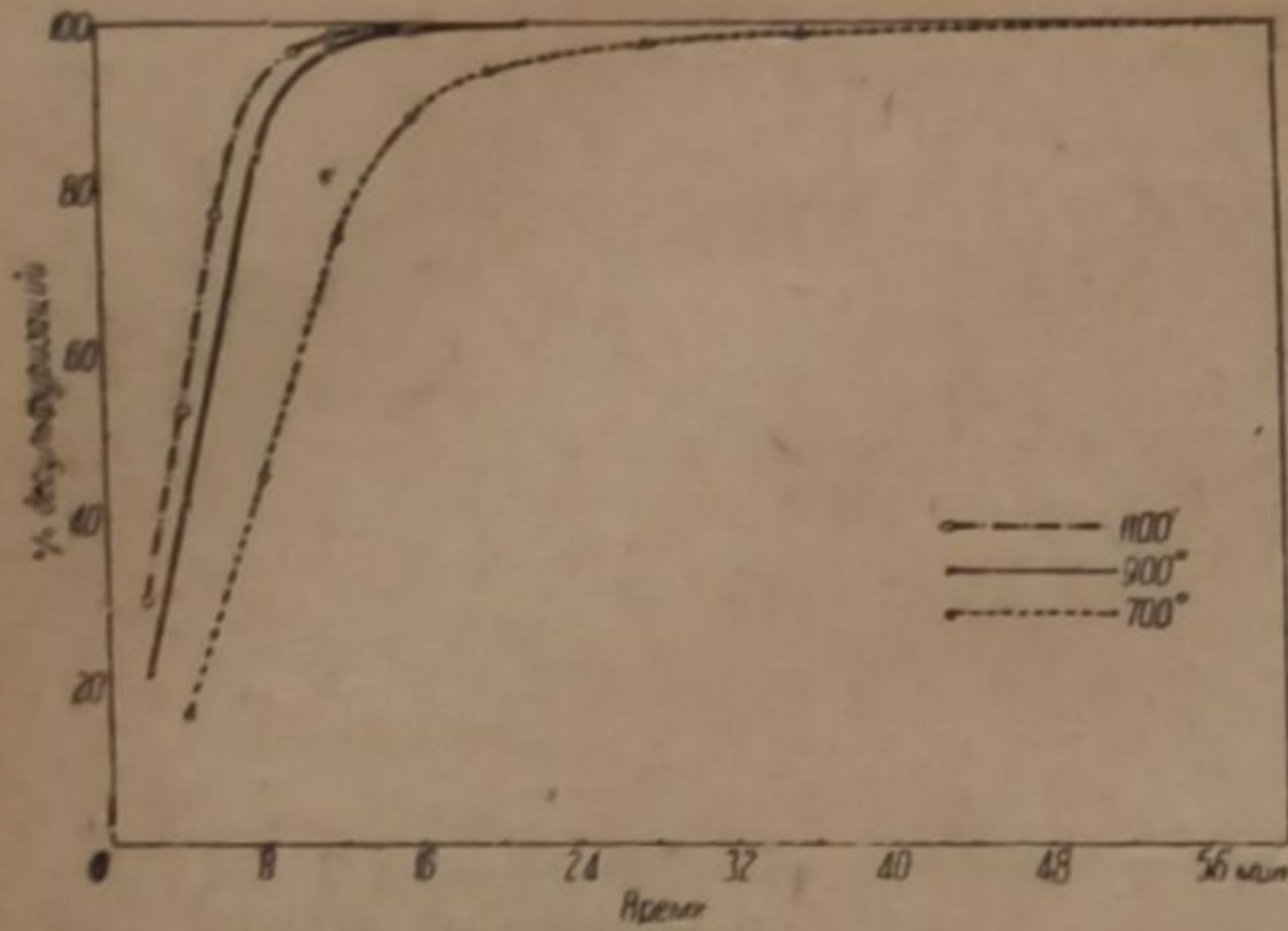


Рис. 6.

Как видно из данных табл. 6 и 7, особо резкое влияние на скорость окисления ZnS оказывает концентрация кислорода в газовой фазе при 700°.

ТАБЛИЦА 7

Температура	Воздух	60% O ₂
700°	25.2	81.5
900	54.6	96.0
1100	78.8	97.5

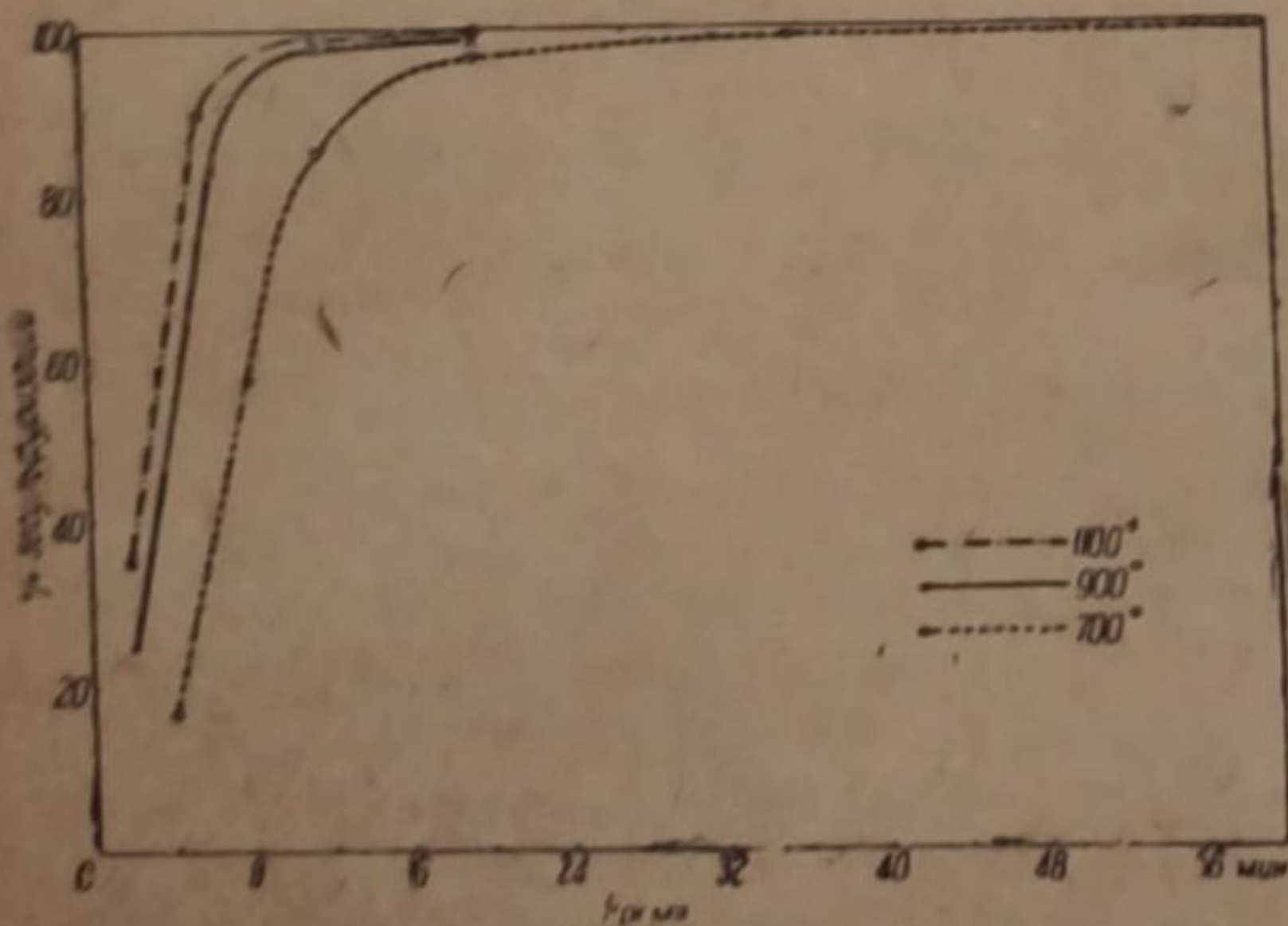


Рис. 7.

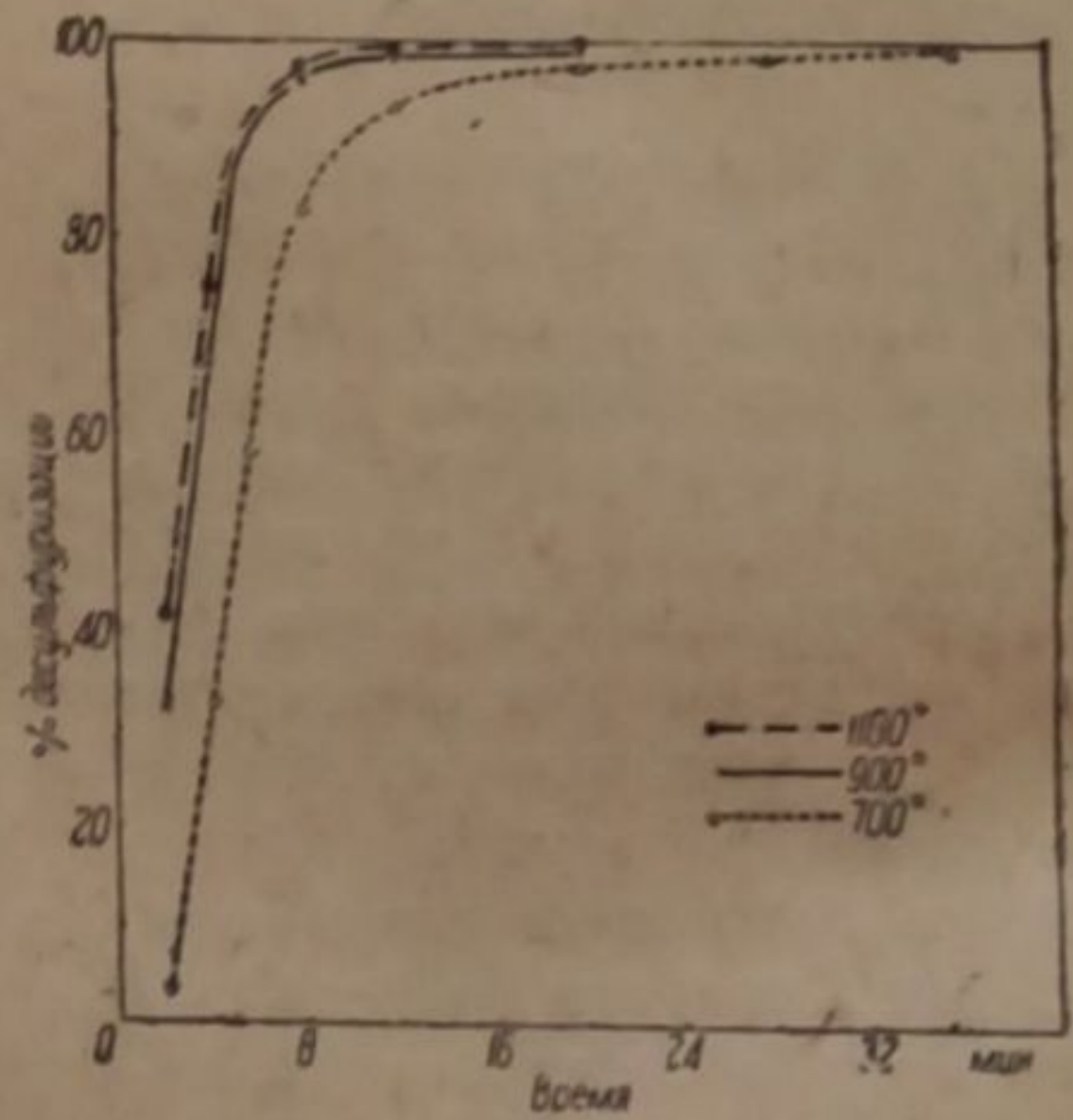
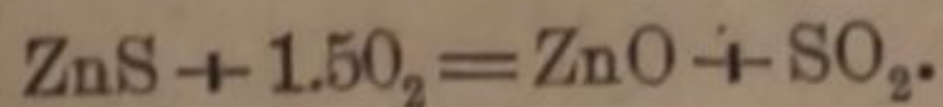


Рис. 8.

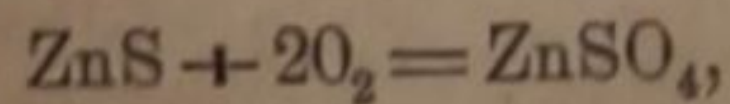
Выводы

Изучение окисления ZnS воздухом, обогащенным кислородом, в указанных ранее условиях показало:

1. Окисление химически чистого ZnS в основном идет по реакции:



2. Процесс непосредственной сульфатизации по реакции:



если и имеет место, то, в конечном итоге, весьма незначительное.

3. При 500° скорость процесса окисления не зависит от концентрации кислорода в газовой фазе и ничтожна — 1.5% в час, что косвенно подтверждает данные Гофмана о начальной температуре окисления ZnS — 480°.

4. Скорость окисления ZnS весьма значительно зависит от концентрации O₂ в газовой фазе и от температуры. Наибольшее влияние концентрации O₂ наблюдается при 700° (изменение скорости на 324% при 60% O₂ по сравнению с воздухом).

5. Уже при 40% O₂ при температуре 900—1100° возможно сокращение продолжительности окисления на 40—50% при достижении почти 100% десульфуризации.

В экспериментальной части работы принимал участие аспирант А. Г. Лошкарев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedrich. Metallurgie, 6, 1909, 169. — 2. Hofman. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 35, 1905, 811. — 3. Krantz. Met. u. Erz., 20, 1923, 65, 85, 104. — 4. Klein. Met. u. Erz., 1929. — 5. Отчет по изучению скоростей окисления сульфидов цинка, меди, железа и свинца. УИИ, 1935, стр. 45. — 6. Sadlon. Диссертация, Берлин, 1903. — 7. A. Dorsey, Lyon и Oliver Ralston. Bull. Bureau of Mines, 168, 1919, 55. — 8. Hoffman. Zink u. Cadmium, 1922, 257. — 9. Friedrich. St. u. E., 31, 1909, 191. — 10. Mostowitsch. Met., 8, 1912, 765. — 11. Bull. Am. Inst. Min. Eng., 1912, 889. — 12. Hedwall, Heuberger. Z. anorg. Ch., 128, 1923, 1. — 13. Хим. термодинамика в цветной металлургии, т. I, 163. — 14. Trautz, Pakschwer, J. prakt. Ch., 122, 1929, 147.

Поступило в Редакцию
15 июня 1938 г.

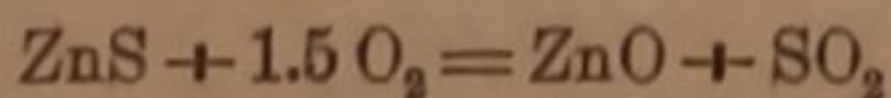
L'OXYDATION DES SULFIDES PAR L'AIR ENRICHÉ PAR L'OXYGÈNE

III. L'OXYDATION DE ZnS

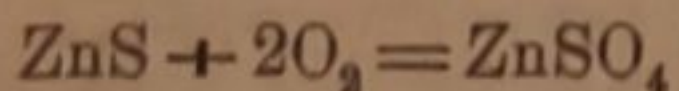
N. P. Djeve et J. V. Karjakin

L'étude de l'oxydation de ZnS par l'air enrichi par l'oxygène dans les conditions précitées a montré que:

1. L'oxydation de ZnS chimiquement pur se produit principalement d'après la réaction:



2. Le procès de sulfuration directe d'après la réaction:



même dans le cas où il a lieu, est en fin de compte tout-à-fait insignifiant.

3. A 500° la vitesse du procès d'oxydation ne dépend pas de la concentration de l'oxygène dans la phase gazeuse et elle est insignifiante: 1.5% par heure, ce qui confirme indirectement les données de Hofmann sur la température initiale de l'oxydation de ZnS = 480°.

4. La vitesse de l'oxydation de ZnS dépend à un haut degré de la concentration de O₂ dans la phase gazeuse et de la température. La plus grande influence de la concentration de O₂ est observée à 700° (le changement de la vitesse de 324% avec 60% de O₂ en comparaison avec l'air).

5. Avec 40% de O₂ et à la température de 900—1100° il est déjà possible d'abrégier la durée de l'oxydation de 40—50% en obtenant presque 100% de désulfuration.

О ВЛИЯНИИ ПРИСУТСТВИЯ ТИТАНОВЫХ СОЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА*

К. Я. Грачев

Лаборатория технической электрохимии Уральского индустриального института
им. С. М. Кирова, г. Свердловск

Введение

Известно, что добавки титановых солей каталитически ускоряют электролитические восстановительные процессы, так как соли трехвалентного титана сами по себе обладают сильно восстановительными свойствами.^{1,2} Например Фихтер и Бернулли,³ добавляя соли титана, получили при электролитическом восстановлении *p*-толуолсульфохлорида выход по току в 80%.^{0/0}

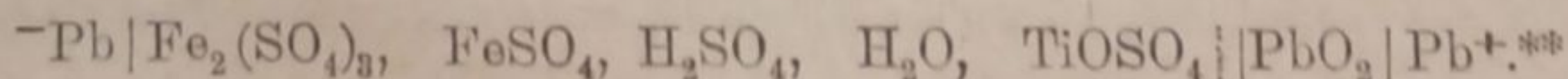
Подобное благоприятное влияние Ферстер⁴ объясняет тем, что четырехвалентный титан быстрее основного вещества восстанавливается на катоде, далее действует во всей массе электролита на восстанавливаемое вещество (не способное быстро восстанавливаться на катоде), переходит при этом в трехвалентный, затем вновь катодно восстанавливается и т. д. Ферстер также указывает, что при этом добавка титана определяет потенциал катода. При подобном действии добавок титановых солей достаточно небольшого их количества, чтобы значительно повысить выход по току.

Как показано Щербаковым и Грачевым,⁵ а также Грачевым и Ремпель,⁶ при полном электролитическом восстановлении сульфатов железа в присутствии сульфата титана выход по току остается постоянным и близким к теоретическому (90—100%) также в силу благоприятного влияния титана.

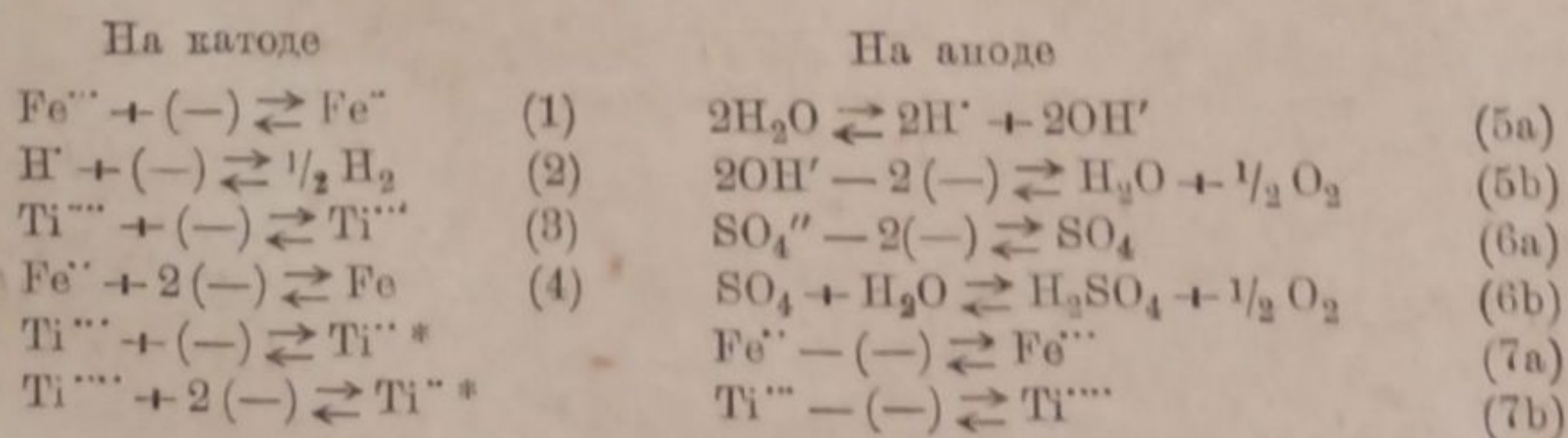
В случае электролиза раствора смеси сульфата трех- и двухвалентного железа, в отсутствии солей титана,⁷ процесс восстановления на свинцовых электродах протекает с понижающимся выходом по току, падающим до нуля к концу электролиза. При этом трехвалентное железо восстанавливается только на 95%.

Ниже описываются результаты более подробного изучения влияния солей титана на выход по току и процент восстановления трехвалентного железа.

Во всех случаях электролиза мы имели следующую электрохимическую систему:



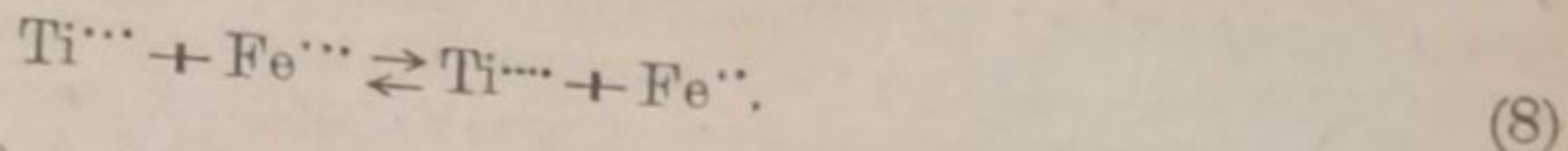
Здесь возможны электродные процессы:



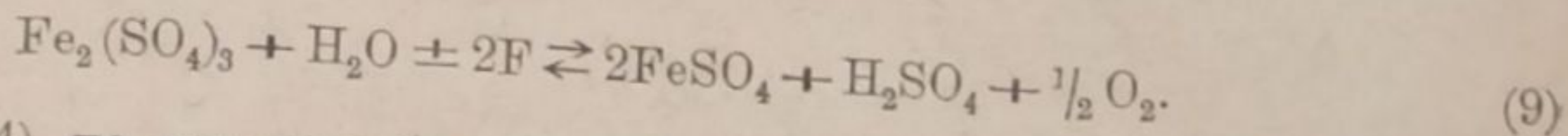
* Публикуемая работа является этапом работы по разработке метода электролитического восстановления растворов сульфата железа в присутствии сульфата титана для получения двуокиси титана.

** Известен нормальный потенциал процесса перехода $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$ равный 10 — 0.86 V. Расчеты показали, что в наших условиях ни процесс $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+}$, ни $Ti^{3+} \rightarrow Ti^0$ практически не имеют места.

В электролите может протекать реакция



Суммируя (1) и (5) или (1) и (6), получаем основную реакцию, протекающую при электролизе:



Реакция (4), по нашим наблюдениям,⁷ может иметь место лишь в случае, когда в растворе отсутствуют соли титана и когда концентрация Fe^{++} велика, а Fe^{+++} мала.

Для того чтобы воспрепятствовать нежелательным реакциям (2) и (7), в качестве катодного материала выбран свинец, на котором велико перенапряжение водорода, и анод обернут асбестовой диафрагмой.^{5, 7, 8}

Потенциалы разряда (1) и (3), в силу наличия равновесной реакции (8), должны выравниваться. Отсюда вытекает, что реакции (1) и (3), по видимому, протекают на катоде совместно. Такой совместный разряд приводит к восстановлению трехвалентного железа по уравнению (9) и (8).

Определим величину константы равновесия реакции (8):

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{+++}} \times a_{\text{Ti}^{++++}}}{a_{\text{Ti}^{+++}} \times a_{\text{Fe}^{++}}}, \quad (10)$$

для чего приравняем полные выражения потенциалов разряда (1) и (3) при 18°:

$$E_{\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}}^0 + 0.058 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Fe}^{++}}} = E_{\text{Ti}^{++++} \rightarrow \text{Ti}^{+++}}^0 + 0.058 \lg \frac{a_{\text{Ti}^{++++}}}{a_{\text{Ti}^{+++}}}.$$

Нормальный потенциал $E_{\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}}^0 = +0.75\text{V}$,

а $E_{\text{Ti}^{++++} \rightarrow \text{Ti}^{+++}}^0$, по определению Дитхельма и Ферстера,⁹ равен в 4н. серной кислоте -0.04V . Подставляя их, после преобразования и подсчетов, получим:

$$K = \frac{a_{\text{Ti}^{+++}} \times a_{\text{Fe}^{+++}}}{a_{\text{Ti}^{++++}} \times a_{\text{Fe}^{++}}} = 2.5 \times 10^{-14} \quad (10a)$$

Величина константы K свидетельствует, что реакция (8) сильно сдвинута слева направо.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электролитическое восстановление производилось в стеклянных сосудах емкостью 250 мл, с объемом электролита 200 мл. Каждый час отбиралась проба электролита и титровалась для определения содержания трехвалентного железа, соответственно чему вычислялись промежуточные выходы по току. Определение концентрации двух- и трехвалентного железа, а также титана производилось так же, как и в прежних работах.^{5, 7} Уровень электролита в течение всего опыта поддерживался постоянным. Неработающая часть свинцовых электродов покрывалась целлулоидным лаком. Поверхности катодов были равны 0.63 и 0.635 дц². Расстояние между электродами 2.5 см. Катодная плотность тока 4 А/дц², анодная 4.8 А/дц². Объемная плотность тока = 12.5 А/л. Температура 49—51°.

Основной рабочий раствор приготавливался из насыщенного раствора FeSO_4 путем анодного окисления. Приготовленный раствор содержал: Fe^{+++} — 44.3; Fe^{++} — 34.7 и H_2SO_4 — 103.3 г/л. Для введения титановых солей использовался раствор сульфата титана, содержащий

TiO_2 — 130.2; Fe^{+++} — 27.9; Fe^{++} — 22.5; $\text{SO}_4^{''}$ — 444.6 г/л.

Растворы для электролиза готовились следующим образом: отмеривалось расчетное количество раствора сульфата титана и доводилось в мерной колбе (при перемешивании) раствором сульфата железа до метки. Приготовленные таким образом растворы содержали Fe^{+++} 43.3—44.5; Fe^{++} 33.4—35.3 г/л и добавку сульфата титана от 1 до 100 г/л в пересчете на TiO_2 .

Результаты опытов

Опыты показали, что добавка сульфата титана в количестве 1 г TiO_2 на литр не оказывает заметного благоприятного действия на выход по току. Добавка в 5 г TiO_2 в литре раствора, не увеличивая заметно выхода по току, позволяет добиться полного восстановления трехвалентного железа. Добавка в 10 г TiO_2 в литре незначительно повышает выход по току. Добавка в 20 г TiO_2 в литре значительно повышает выход по току и скорость, с которой достигается полное восстановление железа. То же можно сказать и о добавке в 100 г TiO_2 в литре. Данные опытов представлены табл. 1 и рис. 1 и 2.

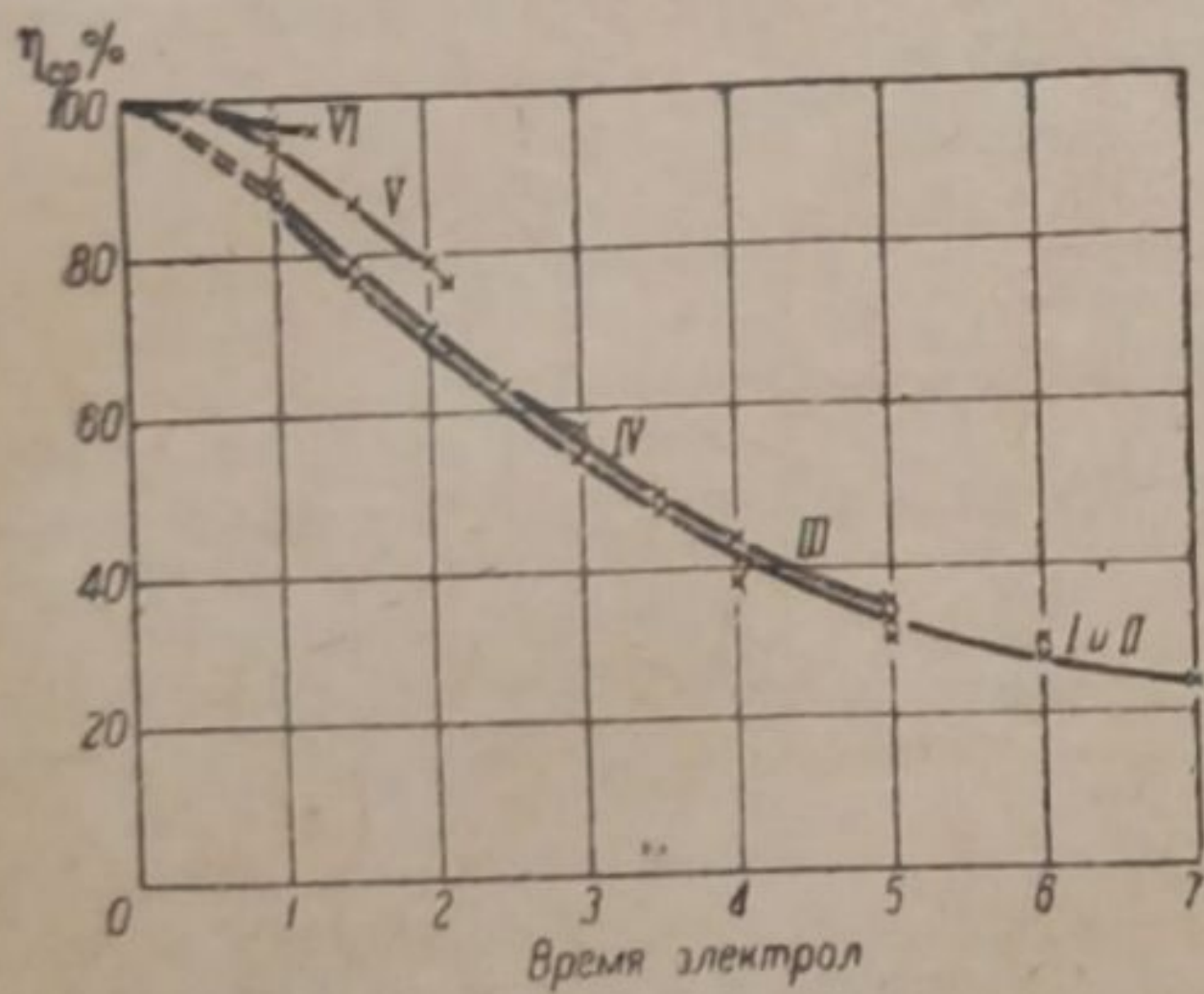


Рис. 1. $D_k = 4 \text{ A/dm}^2$
 $t = 50$

I без добавки IV 10 г/л TiO_2
II 1 г/л TiO_2 V 20 г/л TiO_2
III 5 г/л TiO_2 VI 100 г/л TiO_2

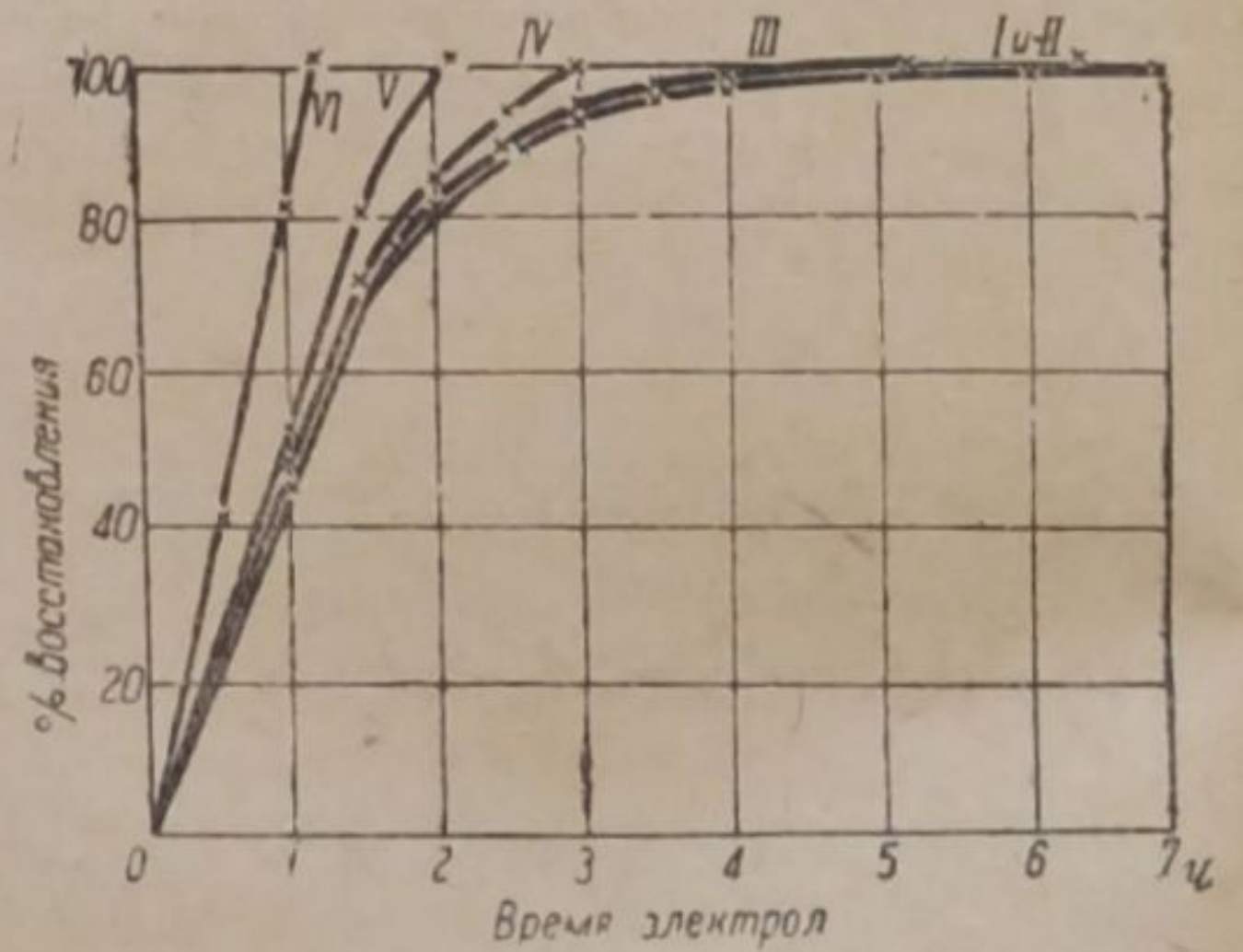


Рис. 2. $D_k = 4 \text{ A/dm}^2$
 $t = 50^\circ$

I без добавки IV 10 г/л TiO_2
II 1 г/л TiO_2 V 20 г/л TiO_2
III 5 г/л TiO_2 VI 100 г/л TiO_2

ТАБЛИЦА 1

$I = 2.5$; без добавки				$I = 2.8$; TiO_2 — 1 г/л				$I = 2.5$; TiO_2 — 5 г/л			
Время от начала опыта в мин.	η_{cp}	η_i	% восстановления	Время от начала опыта в мин.	η_{cp}	η_i	% восстановления	Время от начала опыта в мин.	η_{cp}	η_i	% восстановления
1	87.2	87.2	51.5	1	87.0	87.0	56.8	1	88.7	88.7	52.2
2	72.5	53.1	81.0	2	67.5	47.0	85.2	1.5	78.8	60.0	69.8
3	53.6	15.4	93.0	3	54.0	14.6	94.5	2	69.2	41.7	82.0
5	32.7	3.85	97.4	4	36.8	3.4	96.7	2.5	61.2	25.3	89.5
7	23.5	0.0	97.4	5	29.7	1.4	97.6	3	52.5	15.3	93.8
8	20.5	0.0	97.4					3.5	46.3	9.2	96.6
								4.0	41.5	4.84	97.9
								5.0	33.8	2.96	99.9
								5.2	32.6		100.0

(Продолжение табл.)

$I = 2.5; \text{TiO}_2 = 10 \text{ г/л}$			$I = 2.5; \text{TiO}_2 = 20 \text{ г/л}$			$I = 2.55; \text{TiO}_2 = 100 \text{ г/л}$					
0.5	98.5	98.5	29.5	0.5	100	100	81.4	0.5	99.2	99.2	41.8
1	87.2	69.8	50.3	1	94.9	89.3	59.0	1	96.1	93.7	80.2
1.5	76.8	63.0	69.2	1.5	86.4	70.7	81.0	1.27	96.0	91.2	101.4
2	69.0	47.7	83.5	2	79.0	57.2	97.6				
2.5	61.6	33.1	93.8	2.1	75.9	—	101.0				
3	55.2	22.3	100.1								

Примечание. I — сила тока.

$\eta_{\text{ср.}}$ — средний выход тока от начала опыта до данной точки.
 η_1 — выход тока за время от предыдущей до данной точки.

Как видно из кривых (рис. 2), увеличение концентрации солей титана «выпрямляет» кривые. (Кривая VI приближается к прямой.) Указанное находится в хорошем соответствии с данными Щербакова и Грачева.⁵

Выражаю благодарность заведующему кафедрой технической электрохимии Уральского индустриального института доктору, профессору И. Г. Щербакову, под руководством которого работа выполнялась, а также профессору О. А. Есину за ценные советы.

Краткий вывод

Экспериментальным изучением влияния присутствия сульфата титана на выход по току и процент восстановления сульфата трехвалентного железа (при свинцовых электродах) установлено, что добавка титановых солей только свыше 5 г TiO_2 в литре значительно увеличивает выход по току и позволяет достигнуть полного восстановления железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knecht и Hibbert. Ber., 36, 1549 (1903).
2. Knecht. Ber., 36, 166 (1903).
3. Fichter и Bernoulli, Z. Elektroch. 13, 310 (1907).
4. Foerster. Elektrochemie wässriger Lösungen (1922).
5. Щербаков и Грачев. Ж. Пр. X., 10, 607 (1937).
6. Грачев и Ремпель. Ж. Пр. X., 10, 1355 (1937).
7. Грачев. О влиянии плотности тока на выход по току при электролитическом восстановлении сульфата железа. Тр. Уральского индустр. инст. им. Кирова, сб. 5, Свердловск (1938).
8. Щербаков, Паспелов и Клименко. Электролитическое получение сульфата трехвалентного титана. Работы Уральского отд. Инст. прикл. минерал. (1933).
9. Diethelm и Foerster. Z. phys. Ch., 62, 129 (1908).
10. Дол. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. Москва (1937).

Поступило в Редакцию
29 сентября 1938 г.

L'INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DES SELS DE TITANE SUR LA RÉDUCTION ÉLECTROLYTIQUE DU SULFATE DE FER

K. J. Gračev

L'étude expérimentale de l'influence de la présence du sulfate de titane sur le rendement d'après le courant et le pourcentage de la réduction du sulfate de fer trivalent (avec des électrodes de plomb) a établi que l'addition des sels de titane au-dessus de 5 grammes de TiO_2 par litre rehausse considérablement le rendement d'après le courant et permet d'obtenir une réduction complète du fer.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МАРГАНЦА

Сообщение I

П. Б. Животинский и С. А. Зарецкий*

Харьковский химико-технологический институт

Безуглеродистый металлический марганец высокой степени чистоты является ценнейшим сырьем для некоторых сортов специальных сталей и ряда сплавов цветных металлов. Между тем марганец, получаемый как в СССР, так и за границей алюмотермическим путем, далеко не удовлетворителен по качеству и весьма дорог.

Электролитическое получение марганца привлекало внимание исследователей уже давно. Еще Бунзен¹ пробовал получить марганец электролизом горячего водного раствора $MnCl_2$ при большой плотности тока (6.7 A/cm^2), но выделяющийся при этом металл очень быстро окислялся. Также не вполне удовлетворительные осадки марганца получили Мур,² Смит и Френкель,³ П. П. Федотьев,⁴ Ван-Ардалл и Мейер.⁵ Плотный слой чистого металла впервые, повидимому, получил Грубе. Работа его не опубликована, имеются лишь краткие ссылки на нее у Ферстера⁶ и Либрейха.⁷ Грубе применял электролит, содержащий $3-3.5 \text{ г-мол./л } MnCl_2$, $1-2 \text{ г-мол./л } NH_4Cl$ и $0.05-0.15 \text{ г-мол./л } HCl$. Электролиз проводился им с диафрагмой при комнатной температуре и плотности тока 2000 A/m^2 . По получению марганца из растворов хлоридов в последнее время опубликовали работу Окс и Бред.⁸ Предлагаемые ими условия осаждения металла близки к найденным Грубе. Осаждением марганца из растворов его серноокислых солей занимались Аллманд и Кемпбелл,⁹ Окс и Бред,¹⁰ Колин Финк и Колоднев.¹¹ Всем им, несмотря на проделанную большую работу, удалось добиться получения только весьма тонких слоев металла. Интересные для практики результаты впервые, повидимому, удалось получить Костеру и Шелтону.¹² Они применяли электролит, содержащий $MnSO_4 - 80 \text{ г/л}$, $(NH_4)_2SO_4 - 150 \text{ г/л}$ и $SO_2 - 0.1 \text{ г/л}$. Костер и Шелтон работали при небольшой плотности тока (350 A/m^2), комнатной температуре и pH в пределах от 4.5 до 8. Чтобы избежать влияния анодного процесса на катодный, Костер и Шелтон применяли диафрагму и непрерывное протекание электролита от катода к аноду. Аппаратура была изготовлена ими из дерева. Костер и Шелтон разработали схему производства марганца, исходя из руды, и осуществили небольшую опытную установку по получению электролитического марганца.

В нашей работе мы, в первую очередь, хотели проверить имеющиеся литературные данные и уточнить некоторые условия оптимального режима получения электролитического марганца.

Получение марганца из растворов хлористых солей

а) Методика работы

Электролизером служил продолговатый аккумуляторный сосуд. Две диафрагмы в виде стаканчиков располагались по краям сосуда. В диафрагмы погружались платиновые аноды. (В некоторых опытах — графит.) Диафрагмы менялись либо аллундовые, либо из специально разработанной авторами массы — антофилитового асбестового волокна Сысертского месторождения, замешанного на растворе силиката натрия и обработанного после этого кислотой. Опыт показал, что при применении в качестве диафрагм пористых стаканчиков из обычной слабо обожженной глины возможно некоторое загрязнение электролита.

* Экспериментальная часть работы выполнена при участии химиков тт. И. А. Богдановой и Р. Л. Лившиц.

Кагодами служили медные или железные стерженьки и пластинки. (Опыты с железными, медными и алюминиевыми катодами показали, что осаждение марганца происходит на этих материалах практически одинаково. Интересно лишь отметить, что после снятия слоя марганца с меди она с поверхности всегда остается покрытой тончайшим, серебристым слоем, состоящим, повидимому, из сплава меди и марганца.) Катоде помещались в центре электролизера. Перед пуском опыта катоды шлифовались, обезжиривались горячей 5% щелочью и травились в течение нескольких секунд в разбавленной соляной кислоте. Электролит перемешивался мешалкой. Температура поддерживалась постоянной путем погружения всего электролизера в сосуд с проточной водой. Кислотность электролита определялась титрованием 0.01 н. щелочью в присутствии метилоранжа. рН определялось при помощи хингидронного электрода.

Для приготовления электролита служил химически чистый хлористый марганец завода им. Карпова, дополнительно перекристаллизованный (иногда трехкратно). Уже предварительные опыты показали, что тщательная очистка соли является необходимым условием успешного осаждения марганца.

Анолитом служил раствор, содержащий 350 г/л $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Постоянство состава католита поддерживалось периодическими добавками $MnCl_2$ и соляной кислоты или аммиака.

б) Выбор состава электролита

На основании литературных данных^{6, 7, 8} вначале нами были выбраны следующие основные условия электролиза: электролит, содержащий $MnCl_2$ и NH_4Cl , концентрация $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ порядка 350 г/л, плотность тока $d_e = 2500 \text{ A/m}^2$ и комнатная температура.

Результаты опытов, проведенных для выбора оптимальной концентрации NH_4Cl , сведены в табл. 1. В ней, как и во всех последующих таблицах, цифры даются средние из нескольких опытов.

ТАБЛИЦА 1

Осаждение марганца при различной концентрации NH_4Cl

Катоды — медные стержни; $d_e = 2500 \text{ A/m}^2$; $t = 17-22^\circ$.

Продолжительность электролиза — 1 час.

Состав электролита г/л		Выход по току в %	Содержание металла в осадке в %	Вид осадка
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	NH_4Cl			
350	50	65	86	} Плотный, светлый
350	75	50.5	~100	
350	100	69	~100	
350	150	60.9	~100	

Табл. 1 показывает, что содержание хлористого аммония в электролите может колебаться в довольно широких пределах. Для дальнейших опытов мы остановились на концентрации NH_4Cl — 100 г/л.

Ряд опытов выявил также, что весьма значительные колебания допускает и содержание $MnCl_2$.

Данные опытов, проведенных для определения оптимальной кислотности электролита, помещены в табл. 2. Наилучший результат получился при содержании кислоты около 0.03 г-экв./л.

в) Выбор плотности тока и температуры

Поскольку электролит в процессе работы может разогреваться, представляло интерес выяснить, как будет протекать электролиз при несколько более высоких температурах.

ТАБЛИЦА 2

Осаждение марганца при различной кислотности

Катоды — медные стержни; $d_{\text{к}} = 2500 \text{ А/м}^2$; $t = 10-12^\circ$ Электролит — $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 350 \text{ г/л}$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 100 \text{ г/л}$.

Продолжительность электролиза — 1 час.

Содержание К — кислоты Щ — щелочи г.-эquiv/л по метил-оранжу	pH	Выход по току в %	Содержание металла в осадке в %	Вид осадка
К — 0.1	~0.7	48.5	99.3	Плохо пристает к катоду, отваливается
К — 0.08—0.09	~0.8—0.9	61.5	98.6	
К — 0.077—0.034	—	67.6	~100	Неоднородный, крупнозернистый
К — 0.031—0.027	1.25—1.27	80.0	~100	
К — 0.012—0.003	—	51.2	~100	Плотный, светлый
Щ — 0.005—0.015	—	51.1	~100	
Щ — 0.015—0.026	4.7—5	51.0	98	

В табл. 3 приведены результаты опытов, проведенных с этой целью.

ТАБЛИЦА 3

Осаждение марганца при различной температуре

Состав электролита: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 350 \text{ г/л}$; $\text{NH}_4\text{Cl} - 100 \text{ г/л}$; $\text{HCl} - 0.02 - 0.04 \text{ г-эquiv/л}$;
 $d_{\text{к}} - 2500 \text{ А/м}^2$.

Температура	Продолж. опыта в час.	Выход по току в %	Содержание металла в осадке в %	Вид осадка
8—14°	5.3	67	99.2	Плотный, светлый
20	5.0	72.2	99.2	
25	5.5	68.8	98	Через 3.5 часа начал темнеть по краям Начал темнеть через 1 час Почернел через 10 мин.
29—32	2.25	56	99.7	
40	1.5	6.5	—	

Опыты показывают, что при плотности тока $= 2500 \text{ А/м}^2$ нельзя рекомендо-
вать температуру выше $20-25^\circ$.

Все вышеприведенные опыты проводились с катодами в виде круглых
стержней. При попытках осаждать марганец на пластинках наблюдалось, что
на краях пластины скоро нарастают дендриты, после чего осадок быстро тем-
неет и портится. Это затруднение удалось избежать, снизив при комнатной
температуре плотность тока до 1000 А/м^2 . В таких условиях на пластинках уда-
валось получать светлые, плотные и довольно толстые осадки при выходе по
току порядка 80% .

Плотность тока при осаждении марганца вообще допускает заметные коле-
бания. Но, чем ниже плотность тока, тем ниже становится и верхний предел
допустимой температуры. Некоторые опыты, иллюстрирующие это явление,
обычно при осаждении металлов, помещены в табл. 4.

Таким образом в результате произведенной проверки мы остановились на
следующих условиях осаждения марганца из хлористых растворов: электролит
 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 350 \text{ г/л}$, $\text{NH}_4\text{Cl} - 100 \text{ г/л}$, $\text{HCl} - 0.03 \text{ г-эquiv/л}$ (по метилоранжу),
плотность тока для стержней 2500 А/м^2 , для пластин — 1000 А/м^2 , температура

ТАБЛИЦА 4

Осаждение марганца при различных плотностях тока и температуре

Катод — медные стержни.

Состав электролита: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ — 350 г/л; NH_4Cl — 100 г/л; HCl — 0.03 г-экв./л.

Плотность тока А/м ²	Температура	Продолжительность опыта в час.	Выход по току в %	Содержание металла в осадке в %	Вид осадка
500 . . .	- 2 + 1	3	83.5	~100	Светлый, плотный Через 40 мин. начал темнеть
	+12 +13	3	19	—	
2500 . . .	+17 +18	2.5	11.3	—	Плотный, светлый
	- 5 + 5	0.66	57.3	98.3	
	+14.5	0.66	84.2	~100	
	+22	0.66	76.7	~100	
10000 . . .	+87.5	0.6	16	—	Черный Рыхлый, дендриты Шероховатый Губчатый
	- 1 + 3	0.3	44	98	
	+16 +20	0.5	49.7	98	
	+85.5	0.6	22	—	

10—25°, диафрагма аллундовая или асбосиликатная. В этих условиях были проведены контрольные опыты с электродами площадью 26 см² и получены плотные слои металла толщиной 1—2 мм при выходе по току около 80%. Металл в виде примеси содержал лишь окклюдированный водород и не изменялся при длительном хранении на воздухе.

Получение марганца из растворов сернокислых солей

а) Методика работы

В опытах малого масштаба электролизером служил стеклянный аккумуляторный сосуд, в котором помещались две диафрагмы — пористые керамические стаканчики. В эти стаканчики погружались свинцовые аноды. В укрупненных опытах электролизер был деревянный, а диафрагма из плотной фильтровальной ткани. Электролит типа, рекомендованного Костером и Шелтоном¹² (см. выше), приготавливался из химически чистых $MnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ завода им. Карпова. Сернистая кислота добавлялась перед началом опыта. Количество ее определялось иодометрическим титрованием. рН определялось по Михаэлису и поддерживалось добавлением H_2SO_4 или свежесосажденного $MnCO_3$. Постоянство концентрации католита поддерживалось протеканием его через электролизер. Анолитом служил раствор сульфата аммония. Анолит был не проточным и по мере подкисления нейтрализовался углекислым аммонием. Катодами служили железные пластинки или стержни, помещаемые в центре электролизера между двух диафрагм. Перед опытом катоды шлифовались, обезжиривались раствором едкого натра и сухой негашеной известью и тщательно промывались водой. В электролит они погружались уже присоединенными к источнику тока. Последнее является довольно важной деталью, так как железные катоды, протравленные в течение 1 мин. в растворе сернистой кислоты или в электролите, содержащем сернистую кислоту, при электролизе сразу покрывались черным налетом, и марганец на них не осаждался. Травление в серной кислоте осаждению марганца не препятствует. В случае временных остановок тока воздействие электролита на осевший слой марганца также препятствует дальнейшему осаждению металла. Но, если электрод с осевшим марганцем слегка прочистить наждачной бумагой или сразу после прекращения электролиза вынуть из электролита и тщательно протереть, осаждение новых слоев марганца протекает нормально.

б) Выбор плотности тока

Из всех авторов, занимавшихся осаждением марганца из растворов сернокислых солей, как выше указано, наилучшие результаты получили Костер и Шелтон.¹² Поэтому мы приняли найденные ими условия, как исходные для наших опытов, и, убедившись в их воспроизводимости, попытались установить пределы, в которых можно изменять условия электролиза без вреда для результатов. Данные опытов, проведенных с целью выбора плотности тока, приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Осаждение марганца при различных плотностях тока

Состав католита: $MnSO_4$ — 80 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 150 г/л; SO_2 — 0.1—0.35 г/л; pH = 4—7.

Температура комнатная. Катоды — железные пластины.

Плотность тока А/м ²	Продолжительность электролиза в час.	Выход по току в %	Вид осадка
100	4	0.6	Металл не садится. Катод покрыт тонкой, темной пленкой
200	4	55.8	Плотный, светлый, дендритов нет
350	3.5	60.0	Плотный, светлый. По краям небольшие дендриты
500	3.75	61.6	Плотный, несколько темнее. Дендриты разрастаются
750	3.75	61.7	Плотный, несколько темнее. Много дендритов
1000	3.75	63	Около половины всего металла село в виде дендритов

В пределах от 200 приблизительно до 500 А/м² осаждение марганца идет нормально. При больших плотностях тока необходимо принимать меры для защиты от нарастания дендритов. Осаждение на круглых стерженьках, как это видно из табл. 6, также не спасает от образования дендритов. За исключением этого высокие плотности тока не вызывают каких-либо затруднений.

ТАБЛИЦА 6

Осаждение марганца при различных плотностях тока на круглых стержнях

Состав католита: $MnSO_4$ — 80 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 150 г/л; SO_2 — 0.1—0.35 г/л.

pH = 4—7. Температура комнатная. Катоды — железные стержни.

Плотность тока А/м ²	Продолжительность электролиза в час.	Выход по току в %	Процент металла, осевшего в виде дендритов	Вид осадка
200	4	58.2	Нет	Плотный, светлый
350	4	64.3	Нет	Плотный, с цветами побежалости
500	4	66.5	2.3	Плотный
750	4	69.1	19.4	Дендриты на нижнем конце
1000	4	64.5	32.0	Дендриты по всей поверхности стержня

В электролите с немного более высоким содержанием $MnSO_4$, осаждение марганца протекает аналогично, но образование дендритов становится еще более значительным (см. табл. 7).

ТАБЛИЦА 7

Осаждение марганца при различных плотностях тока

Состав католита: $MnSO_4$ — 135 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 150 г/л, SO_2 — 0.1—0.35 г/л.

pH = 4—7. Температура комнатная.

Катоды — железные пластины. Продолжительность опытов — 3 часа 45 мин.

Плотность тока А/м ²	Выход по току в %	Процент металла, осевшего в виде дендритов	Вид осадка
350	57.7	11.7	Плотный, светлый Темнее по краям
500	56.7	25	
750	59.9	39	
1000	60.4	Много	

в) Выбор состава электролита

Как можно судить по литературным данным, рекомендованный Костером и Шельтоном¹² электролит, состоящий из сульфатов марганца и аммония и сернистой кислоты, является наилучшим из испытанных до сих пор.

Представляло интерес установить оптимальную концентрацию отдельных компонентов электролита. Результаты опытов, проведенных с этой целью, представлены в табл. 8 и 9.

ТАБЛИЦА 8

Осаждение марганца при различных концентрациях $MnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$

pH = 4—7. Температура комнатная. Катоды — железные пластины.

Продолжительность опытов 3 часа 45 мин.

Состав католита в г/л			Плотность тока А/м ²	Выход по току в %	Вид осадка	
$MnSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	SO_2				
83.4	100	0.1—0.35	350	55.5	Темный, плотный. Быстро растет pH То же То же, много дендритов	
83.4	100		500	55.9		
83.4	100		750	56.2		
83.4	100		1000	55.9		
145	100		350	42.3	Осадок не плотный Много дендритов	
224	100		350	17.0		
80	133		350	58.2	Осадки осыпаются Плотный, края темные	
141.2	133		350	57.4		
219	133		350	48.9	Плотный, темный Много дендритов	
219	133		500	37.3		
219	133		750	35.8	Менее плотный, темный. В виде дендритов 95% осадка	
219	133		1000	40.8		
						Рыхлый. Дендритов 36%
						То же
					То же, дендритов 41.5%	

ТАБЛИЦА 9

Осаждение марганца при различных содержаниях SO_2 Состав католита: MnSO_4 — 80 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150 г/л.Температура комнатная. Катоды — железные стержни поверхностью 10 см².Плотность тока 350 А/м². рН = 4—6.4.

Содержание SO_2 в католите г/л	Продолжитель- ность электролита в час.	Расход SO_2 за время опыта в г	Выход по току в %	Вид осадка
Следы	3	—	1.16	Катод покрыт темной пленкой окислов Светлый, плотный, блестящий То же То же, темнее
0.02—0.05	3	0.154	53.0	
0.06—0.13	3	0.266	66.4	
0.2 — 0.3	1.5	0.23	63.0	
0.2 — 0.4	1.75	0.14	57	

Табл. 5, 7, 8 показывают, что снижение концентрации сульфата аммония и повышение концентрации сульфата марганца неблагоприятно отзываются на осаждении марганца. Отклонения от рекомендованных Костером и Шелтоном концентраций (MnSO_4 — 80 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150 г/л) возможны, но не очень большие. Содержание SO_2 может колебаться в пределах от 0.05 до 0.4 г/л. Во время электролиза содержание SO_2 в электролите заметно уменьшается.

Частично SO_2 улетучивается из электролита; некоторое количество серы связывается осаждаемым марганцем. При растворении катодного марганца в кислоте чувствуется запах сероводорода. Анализы полученного металла показали, что содержание серы в нем колеблется от следов до 0.1%. Осаждение марганца проводилось нами при рН в пределах от 4 до 7. Заметно повышать щелочность не целесообразно, так как у катода, где локально рН может быть несколько выше, может начаться образование гидратов марганца. опыты с более кислыми электролитами приведены в табл. 10. Хотя и с несколько меньшим выходом по току, осаждение марганца происходит даже при содержании кислоты около 0.1 г-экв./л.

Таким образом кислотность электролита может колебаться в достаточно широких пределах.

ТАБЛИЦА 10

Осаждение марганца при повышенной кислотности

Состав католита: MnSO_4 — 80 г/л; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 147.5 г/л; SO_2 — 0.1—0.35 г/л.Катоды — железные пластины. Температура комнатная. Плотность тока 750 А/м².

Для защиты от образования дендритов катод заполняет все сечение электролизера.

Продолжительность опытов 4 часа.

Содержание кислоты в католите г-экв./л	Выход по току в %	Содержание серы в катодном осадке в %	Вид осадка
0.01 — 0.03	63.6	0.067	Плотный, светлый. Дендритов 6% " " " 2.2% " " " 13% Плотный, светлый
0.025—0.043	56.9	0.102	
0.07 — 0.1	41.5	0.129	
0.09 — 0.12	48.2	—	

г) Выбор температуры

Для выяснения допустимого повышения температуры при электролизе был проведен ряд опытов, сведенных в табл. 11. Лучшие результаты получаются при температуре в пределах 20—30°, но повышение ее до 40—45° еще допустимо.

ТАБЛИЦА 11

Осаждение марганца при различной температуре
 Состав католита: $MnSO_4$ — 80 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 150 г/л; SO_2 — 0.1—0.35 г/л.
 Катоды — железные пластины. рН = 3.5—7.2.
 Продолжительность опытов — 4 часа.

Плотность тока А/м ²	Температура	Выход по току	Вид осадка
50	17—20	52	Плотный, светлый
	25—30	53.6	
	40—45	44.4	
	50—55	0.3	
70	25—30	59.9	Металл не садится
	40—45	52.5	
	50—55	28.3	Плотный, светлый

В вышеописанных условиях были проведены контрольные опыты получения марганца из сернокислых растворов на железных пластинах размером 12 × 19 см. Электролиз продолжался непрерывно 12—15 час. Выход по току был около 60%. Полученный марганец содержал примесь серы в количестве около 0.1% и небольшое количество окклюдированного водорода. При длительном хранении на воздухе металл не изменялся.

Выводы

1. Были проверены литературные данные и установлен режим электролитического получения марганца из хлористых и сернокислых растворов.

2. Для получения марганца из хлористых растворов можно рекомендовать следующие условия.

Электролит — $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ — 350 г/л; NH_4Cl — 100 г/л, HCl — 0.03 г-экв./л, рН = 1.2—1.3. Температура 10—25°. Плотность тока на пластинах 1000 А/м², на стержнях 2500 А/м².

Катоды — железо, медь или алюминий.

Аноды — графит или платина. Electroды разделены диафрагмой из аллунда или асбосиликатной массы.

3. Для получения марганца из сернокислых растворов можно рекомендовать:

Электролит $MnSO_4$ — 80 г/л; $(NH_4)_2SO_4$ — 150 г/л; SO_2 — 0.05—0.4 г/л, рН = 4—7. Температура 20—30°. Плотность тока 200—750 А/м².

Катоды — железные пластины.

Аппаратура — дерево, свинец. Диафрагма — полотно, керамика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bunsen. Pogg. Ann., 91, 621 (1854). — 2. Moore. Chem. News, 53, 209 (1886). — 3. Smith and Frenkel. J. anal. Chem., 3, 386 (1889). — 4. П. П. Федотьев. Известия Политехн. института, Лгр., 26 (1916). — 5. Van-Ardsall and Meyer. Trans. Amer. El.-ch. Soc., 33, 109 (1918). — 6. Förster. El.-ch. wässr. Lösungen, 650 (1922). — 7. V. Engelhardt. Handbuch der techn. El.-ch., I, T. I., 279; E. Liebreich. Mangan und Chrom. — 8. H. H. Oaks and W. E. Bradt. Trans. Am. El.-ch. Soc., 69, 567 (1936). — 9. A. I. Allmand and

A. N Campbell. Trans. of the Faraday Soc., 19, 559 (1924); 20, 379 (1924). — 10. H. H. Oaks and W. E. Bradt. Trans. Amer. El.-ch. Soc., 71 (1937). — 11. Colin Fink and M. Kolodnew. Trans. Amer. El.-ch. Soc., 71 (1937). — 12. I. Koster and S. Schelton, Eng. and Mining J., 137, 510 (1936). — Шibaев. Америк. техника, XV, 4, 185 (1938).

Поступило в редакцию
27 августа 1938 г.

L'OBTENTION ÉLECTROLYTIQUE DU MANGANÈSE

P. B. Životinskij et S. A. Zareckij

1. Les auteurs ont vérifié les données littéraires et ont établi le régime de l'obtention électrolytique du manganèse des solutions de chlorures et de sulfates.

2. Pour obtenir le manganèse des solutions de chlorures on peut recommander les conditions suivantes:

L'électrolyte $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 350 g/l; NH_4Cl — 100 g/l, HCl — 0.03 g-équ/l, $\text{pH} = 1.2-1.3$. La température $10-25^\circ$. La densité du courant sur les plaques 1000 A/m^2 , sur les tiges 250 A/m^2 .

Les cathodes — fer, cuivre ou aluminium.

Les anodes — graphite ou platine. Les électrodes sont séparés par un diaphragme en alundum ou en masse d'asbosilicate.

3. Pour obtenir le manganèse des solutions de sulfates on peut recommander:

L'électrolyte MnSO_4 — 80 g/l; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 150 g/l; SO_2 — 0.05—0.4 g/l, $\text{pH} = 4-7$. La température $20-30^\circ$. La densité du courant $200-750 \text{ A/m}^2$.

Les cathodes — des plaques de fer.

Les appareils — bois, plomb. Le diaphragme — toile, céramique.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Br' В ВОДНОКАРНАЛЛИТОВОЙ СИСТЕМЕ

С. К. Чирков и М. С. Шнее

Уральский филиал Академии Наук СССР

Публикуемые исследования кристаллизации изоморфных $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из водных растворов, содержащих небольшое количество Br' , и из растворов, содержащих NaCl и KCl , являются продолжением тех работ, которые были нами опубликованы в период 1935—1937 гг. 1—8

Цель исследования опубликованных систем и систем, публикуемых в этой статье, одна и та же:

- Изучить: 1) общие условия кристаллизации изоморфных веществ из водных растворов; 2) распределение брома (Br') в сильвинитовых и карналлитовых системах; 3) распределение брома (Br') при кристаллизации солей из естественных водоемов и миграцию брома (Br') в природных условиях; 4) условия распределения брома в продуктах заводской переработки сильвинитов и карналлитов с целью извлечения из них брома.

Работами прошлых лет выявлены условия кристаллизации изоморфных веществ из водных растворов. Показано, что на распределение изоморфных веществ между фазами влияют степень адсорбции их в междуфазовом слое, скорость кристаллизации и скорость диффузии их в массе кристалла изоморфной смеси. На примере сильвинитовых систем показаны условия распределения Br' (а также и J') при кристаллизации хлористых калия и натрия из водных растворов, содержащих небольшие количества Br' (и J').

Все отмеченные в работах прошлых лет закономерности здесь, в карналлитовых системах, полностью повторяются. Картина распределения Br' в карналлитовых системах кристаллизации изоморфных веществ из водных растворов здесь отмечены те же. Это обстоятельство еще раз указывает на правильность отмеченных в работах прошлого года закономерностей и на правильность теоретических построений общих условий кристаллизации изоморфных веществ. 1

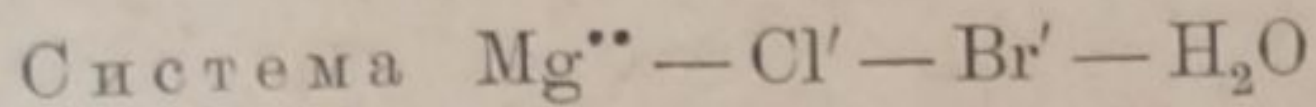
О методике экспериментального исследования

Изотермическое испарение насыщенных растворов солей мы производили в стеклянных кристаллизаторах, которые помещались в шкаф-термостат с электрическим нагреванием (лампочками) и автоматической регулировкой. В шкафу-термостате температура держалась на установленном уровне непрерывно очень продолжительное время, от 1 до 2 месяцев. В шкаф-термостат рядом с кристаллизаторами ставились чашки с крепкой серной кислотой и с гранулированным хлористым кальцием.

Первоначально мы намечали изучить распределение Br' в условиях изотермического испарения насыщенных растворов, содержащих MgCl_2 , $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ и $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$, при 25° , но первые же опыты нам показали, что той разницы упругости водяных паров, которая существует между насыщенным раствором хлористого магния и крепкой серной кислотой (и хлористым кальцием), для испарения насыщенного раствора хлористого магния не достаточно. Процесс испарения совершался настолько медленно, что осуществить его практически не удалось. Распределение Br' нам удалось изучить только при 35° и немного, с большим трудом, при 45° . При 45° на поверхности насыщенных растворов образовывалась тонкая, но очень плотная пленка, которая не только искажала условия выпадения солей, но, кроме того, совершенно прекращала процесс испарения воды.

Количественное содержание Br' в крепких растворах хлористого магния определялось по нашему методу потенциметрического титрования.^{9, 10}

Содержание Br' в твердой фазе находилось по методу Шрейнемакерса.



Изотермическое испарение растворов при 35°

Результаты исследования распределения Br' в процессе испарения при 35° сведены в табл. 1 и показаны на рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

Распределение брома в системе: $\text{Mg}^{**} - \text{Cl}' - \text{Br}' - \text{H}_2\text{O}$ при изотермическом испарении насыщенного раствора при 35°

№ п/п	w % выпар. воды	Жидкая фаза, весовые %				Солевая масса, весов. % содерж. брома		Твердая фаза				K		I	C
		$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MgBr_2	Br'	Br' limit	в кристаллогидрате	в безводной соли	Кристаллогидр., эксперимент. по Шрейнемакерсу				на кристаллогидрат	на безводную соль		
								$\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MgBr_2	Br'	Br' в безводной соли				
1	0	0.400	0.252	0.219	0.219	0.284	0.008	0.201	0.127	0.110 _э	0.235 _э	2.00 _э	0.98 _э	0.39 _э	1.00
2	2.7	0.432	0.272	0.237	0.248	0.307	0.658	0.256	0.161	0.140	0.299	1.69	0.79	0.45	0.96
3	4.4	0.453	0.286	0.248	0.272	0.321	0.689	0.263	0.166	0.144	0.308	1.72	0.81	0.45	0.91
4	5.5	0.477	0.300	0.260	0.288	0.337	0.721	0.318	0.200	0.174	0.372	1.50	0.70	0.52	0.90
5	8.7	0.515	0.323	0.282	0.358	0.355	0.782	0.333	0.210	0.182	0.388	1.55	0.73	0.50	0.79
6	10.5	0.579	0.366	0.317	0.406	0.410	0.879	0.336	0.212	0.184	0.393	1.72	0.81	0.45	0.78

В табл. 1 приводятся следующие величины:

1) Количество выпаренной воды (w), выраженное в весовых процентах от первоначально взятого насыщенного при 35° раствора.

2) Экспериментально найденное содержание Br' в жидкой фазе (и в пересчете на $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и MgBr_2).

3) Предельное содержание Br' в жидкой фазе, вычисленное по уравнению:¹

$$\lim p_{\text{ж}} = \frac{p_0}{1 - 0.01 \cdot w - 0.01 \cdot w \frac{s}{v}} \quad (1)$$

Здесь $\lim p_{\text{ж}}$ — предельное содержание Br' в жидкой фазе; p_0 — содержание Br' в жидкой фазе до выпаривания; w — процент выпаренной воды; s — содержание солей в жидкой фазе и v — содержание воды в жидкой фазе.

За содержание солей в жидкой фазе мы приняли растворимость $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде, допуская, что небольшое содержание Br' на растворимость хлористого магния заметно не повлияет. Для 35° растворимость найдена интерполяцией по данным Chemiker Kalender (1930 г.); принято $s = 77.2\%$ и $v = 22.8\%$.

Напомним, что под предельным содержанием Br' в жидкой фазе мы подразумеваем то его содержание, которое было бы при отсутствии изоморфизма

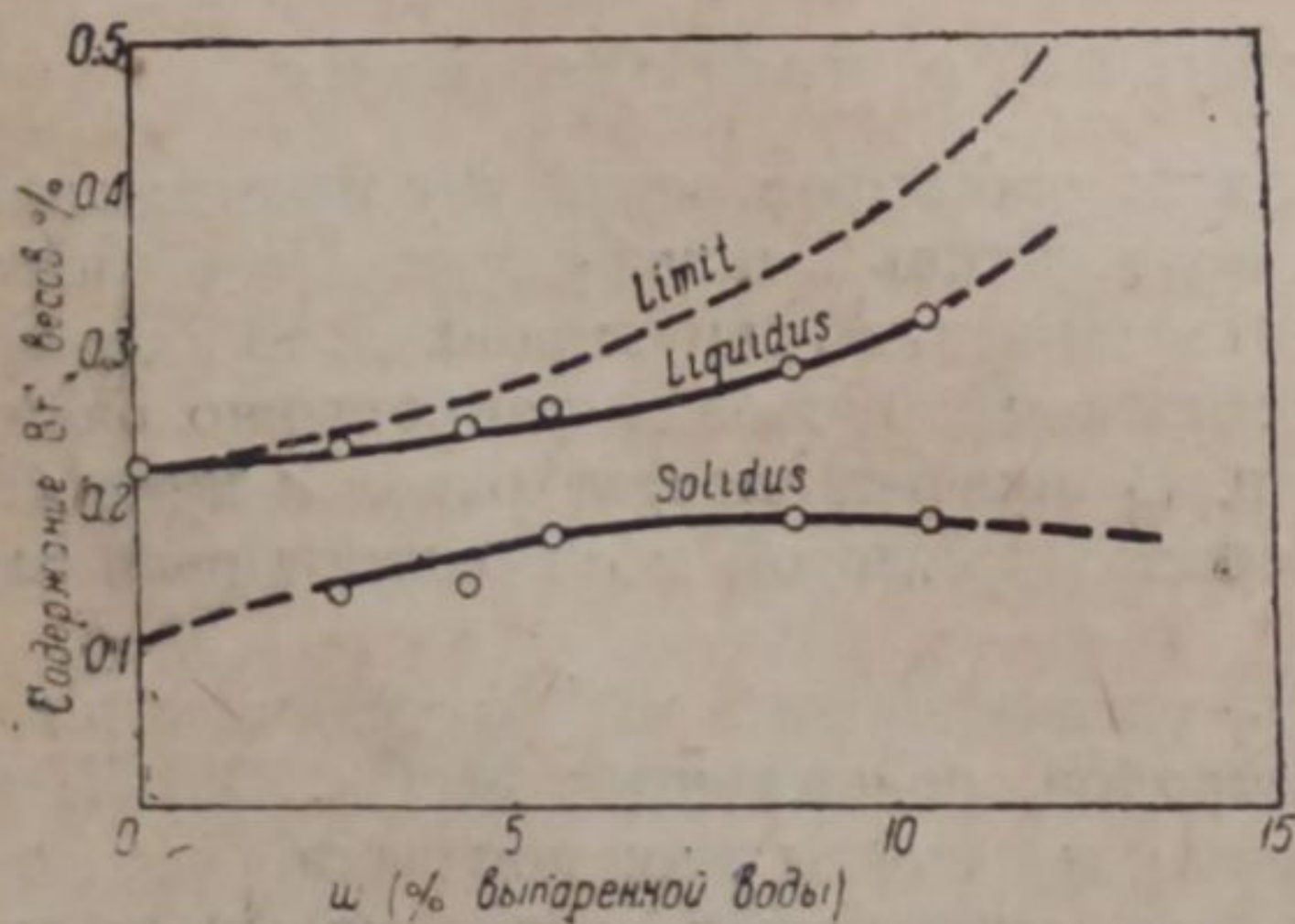


Рис. 1. Распределение Br' в системе: $\text{Mg}^{**} - \text{Cl}' - \text{Br}' - \text{H}_2\text{O}$

между находящимися в жидкой фазе солями, т. е. при отсутствии изоморфизма между $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ или Cl' и Br.

4) Вычислено содержание брома в солевой массе раствора по его содержанию в растворе и растворимости хлористого магния.

5) Содержание Br' (и в пересчете на $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ и $MgBr_2$) в твердой фазе, найденное экспериментально по методу Шрейнемакера.

6) Вычислены:

а) Коэффициент распределения брома:

$$K = \frac{Br_{liq}}{Br_{sol}}$$

б) Коэффициент изоморфного смешения:

$$I = \frac{Br_{sol}}{Br_{s.m.}}$$

в) Отношение концентраций брома, найденных экспериментально к предельной:

$$C = \frac{Br_{liq}}{Br_{lim}}$$

7) Величины, отмеченные знаком „э“, найдены графической экстраполяцией.

В последних трех уравнениях: Br_{liq} — содержание брома в жидкой фазе; Br_{sol} — то же в твердой фазе; $Br_{s.m.}$ — то же в солевой массе и Br_{lim} — теоретически предельное содержание брома в жидкой фазе.

На рис. 1 показано изменение содержания брома в процессе изотермического испарения раствора. На рисунке кривые: limit — теоретически предельное изменение содержания Br в жидкой фазе; liquidus — экспериментально найденное изменение содержания Br' в жидкой фазе и solidus — то же в твердой фазе. Сравнивая кривые этой системы с кривыми сальвинитовых систем 1, 2, 4, мы находим между ними полное сходство.

Кривые ликвидуса и солидуса не представляют большого интереса, они не характеризуют полностью распределения изоморфных веществ в данной системе. Их вид и положение на изотермической диаграмме зависят как от скорости кристаллизации изоморфной смеси, так и от концентрации компонентов, от их количественного соотношения. В этом отношении являются интересными лабильные кривые распределения. Свойства этих кривых описаны нами ранее.¹ На диаграмме вид и положение лабильных кривых распределения зависят только от скорости диффузии изоморфных веществ в массе кристалла изоморфной смеси. А так как при температурах кристаллизации изоморфных смесей из водных растворов скорость диффузии изоморфных веществ в массе кристалла практически неизмерима, то лабильные кривые распределения изоморфных веществ в водно-солевых системах будут практически стабильными. Поэтому в дальнейшем мы будем называть такие кривые „стабильными“. Устойчивость этих кривых и независимость их от концентрации делает их интересными и ценными для теоретических и практических целей. Такие кривые позволяют делать расчеты распределения изоморфных веществ в процессах их кристаллизации.

К сожалению, этими свойствами обладают только „стабильные“ кривые распределения. Экспериментальные кривые распределения зависят, так же как и кривые ликвидуса и солидуса, от скорости кристаллизации. Но в отличие от кривых солидуса и ликвидуса все экспериментальные кривые распределения одной системы имеют начало на одной изотермической „стабильной“ кривой распределения, и все они на ней заканчиваются. Кроме того, все экспериментальные кривые распределения пересекаются в одной точке с „стабильной“ кривой. Таким образом каждая экспериментальная кривая распределения имеет

со „стабильной“ кривой три общих точки: начало кристаллизации, точку пересечения и конец кристаллизации. Это свойство позволяет, во-первых, по экспериментальным кривым находить „стабильные“ кривые распределения, и, во-вторых, с их помощью можно определить на кривых растворимости начало и конец кристаллизации изоморфных смесей любого состава.¹

Кривые распределения имеют следующие координаты: по оси абсцисс содержание изоморфных веществ в твердой фазе, а по оси ординат содержание их в солевой массе жидкой фазы, сосуществующей с твердой фазой.

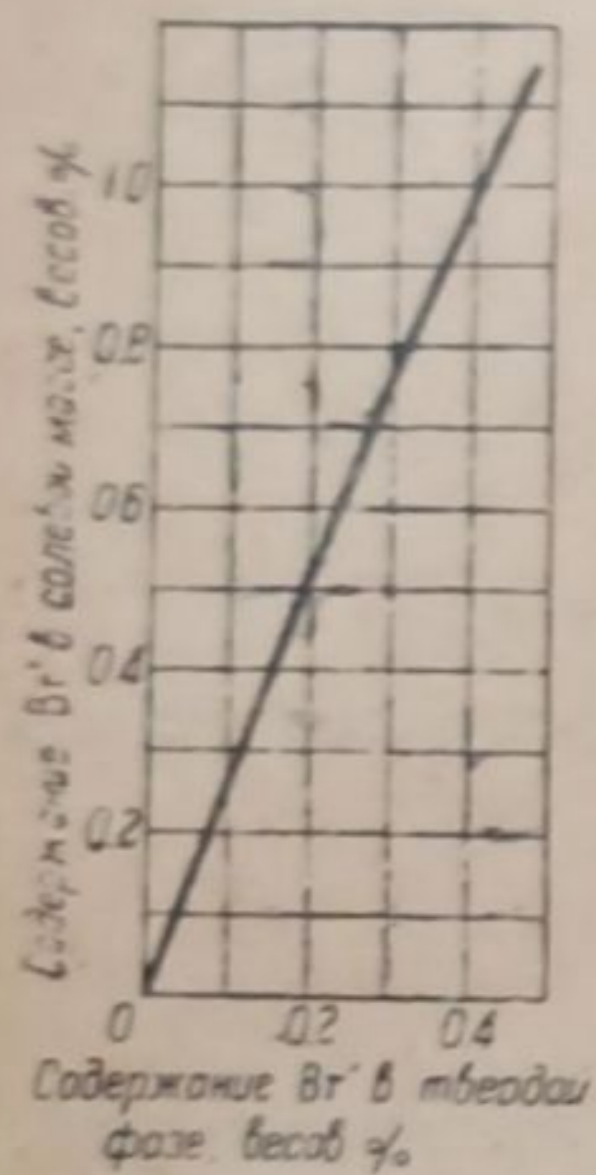


Рис. 2.

Стабильную кривую распределения $B_{r'}$ в этой системе (при 35°) характеризует кривая OA (рис. 2), которую практически можно принять за прямую, имеющую уравнение:

$$y = 2.5 \cdot x. \quad (2)$$

Здесь: y — содержание $B_{r'}$ в солевой массе раствора и x — то же в твердой фазе.

Распределение $B_{r'}$ при охлаждении растворов

Для исследования распределения $B_{r'}$ при кристаллизации в процессе охлаждения растворов был взят раствор хлористого магния, насыщенный при 70° и содержащий небольшие количества $B_{r'}$. Определено распределение $B_{r'}$ при медленном и быстром охлаждении. Медленное охлаждение производилось в термосе, а быстрое — в холодной воде при перемешивании раствора от руки. Процесс охлаждения в термосе, в интервале от 100 до 20° , длился 4—5 дней. Охлаждение быстрое заканчивалось в несколько минут. Содержание $B_{r'}$ в твердой фазе определялось по методу Шрейнемакера. Результаты исследования показаны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Распределение $B_{r'}$ при кристаллизации в процессе охлаждения растворов

№ п/п	Температура взятия пробы	Содержание $B_{r'}$ в жидкой фазе весов. %	Содержание $B_{r'}$ в твердой фазе весов. %	K
Медленное охлаждение				
1	59	0.362	0.250	1.45
2	18	0.404	0.285	1.72
Быстрое охлаждение				
3	17	0.384	0.265	1.45

При медленном охлаждении наблюдается накапливание $B_{r'}$ в жидкой фазе, уменьшение в твердой фазе и увеличение коэффициента распределения (K). Такое же изменение содержания $B_{r'}$ в обеих фазах и изменение величины K найдено нами ранее, при кристаллизации KCl в процессе охлаждения растворов в системе: $KCl - KB_{r'} - H_2O$.^{1, 3}

Для быстрого охлаждения был взят тот же раствор, который служил в опытах при медленном охлаждении. При быстром охлаждении, как и следовало ожидать, получилось уменьшение содержания $B_{r'}$ в жидкой фазе, увеличение в твердой и уменьшение коэффициента распределения. Такая же зависимость распределения $B_{r'}$ от скорости кристаллизации нами была установлена при исследовании системы: $KCl - KB_{r'} - H_2O$ и выше, при исследовании рас-

предела Bg' в процессе изотермического испарения растворов.^{1,3} Во всех случаях, при увеличении скорости кристаллизации, наблюдался увеличенный переход Bg' в твердую фазу.

Влияние скорости кристаллизации на распределение изоморфных веществ объясняется следующим образом:

Из работ прошлых лет¹ мы знаем, что в контактом (междуфазовом) слое существует различная адсорбция изоморфных веществ. В двухфазной системе существует равновесие: жидкая фаза \rightleftharpoons контактный слой \rightleftharpoons твердая фаза. В системах водно-силвинитовых и водно-карналлитовых изоморфными веществами являются Cl' и Bg' . Причем, в этих системах Cl' в контактом слое адсорбирован (относительно Bg') положительно, а Bg' — отрицательно.^{1,2 и 4} Если обозначить через: $C_{ж. Cl'}$ и $C_{ж. Bg'}$ концентрации Bg и Cl в жидкой фазе, $C_{тв. Cl'}$ и $C_{тв. Bg'}$ — в твердой фазе и $G_{Cl'}$ и $G_{Bg'}$ — в контактом слое, тогда в двухфазной системе будут существовать следующие равновесия:

$$C_{ж. Cl'} \rightleftharpoons G_{Cl'} \rightleftharpoons C_{тв. Cl'} \quad (3)$$

$$C_{ж. Bg'} \rightleftharpoons G_{Bg'} \rightleftharpoons C_{тв. Bg'} \quad (4)$$

При продолжительной адсорбции концентрации компонентов будут находиться в следующих соотношениях:

$$C_{ж. Cl'} < G_{Cl'} \leq C_{тв. Cl'} \quad (5)$$

а при отрицательной:

$$C_{ж. Bg'} > G_{Bg'} \geq C_{тв. Bg'} \quad (6)$$

Отрицательно адсорбированный компонент в контактом слое имеет концентрацию меньше, а положительно адсорбированный — больше, чем в жидкой фазе. В процессе кристаллизации первый компонент постоянно диффундирует из контактного слоя в массу жидкой фазы, а второй — в обратную сторону. При скорости кристаллизации, превышающей скорость диффузии компонентов, концентрация отрицательно адсорбированного компонента в контактом слое будет больше, а концентрация положительно адсорбированного меньше равновесной концентрации. С изменением концентрации в контактом слое изменится их концентрация и в твердой и в жидкой фазах. Увеличение концентрации в контактом слое вызовет соответствующее увеличение концентрации в твердой фазе и уменьшение в жидкой, и наоборот. Следовательно, при большой скорости кристаллизации, концентрация отрицательно адсорбированного компонента (Bg') в твердой фазе будет больше, а положительно адсорбированного меньше их равновесных концентраций. Чем больше скорость кристаллизации и меньше скорость диффузии, тем больше будут отличаться их концентрации от равновесных.

Система $Mg^{++} - K - Cl' - Bg' - H_2O$

Распределение Bg' в процессе кристаллизации при изотермическом испарении растворов в системе: $Mg^{++} - K - Cl' - Bg' - H_2O$ изучено при 35 и 45°. В этой системе изучено распределение Bg' в процессе кристаллизации карналлита, на карналлитовой ветви FE изотермической диаграммы (рис. 3) и из эвтонического раствора (в точке E , рис. 3) смеси $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

На рис. 3 изотермические кривые растворимости AF , FE и EB для удобства немного утрированы.

Экспериментальные исследования проводились методикой, принятой нами в предыдущих работах.

Распределение Bg' при 35°

Результаты исследования распределения Bg' в процессе изотермического испарения (при 35°) одной серии растворов сведены в табл. 4 и показаны на рис. 4, а другой серии растворов — в табл. 5 и показаны на рис. 5.

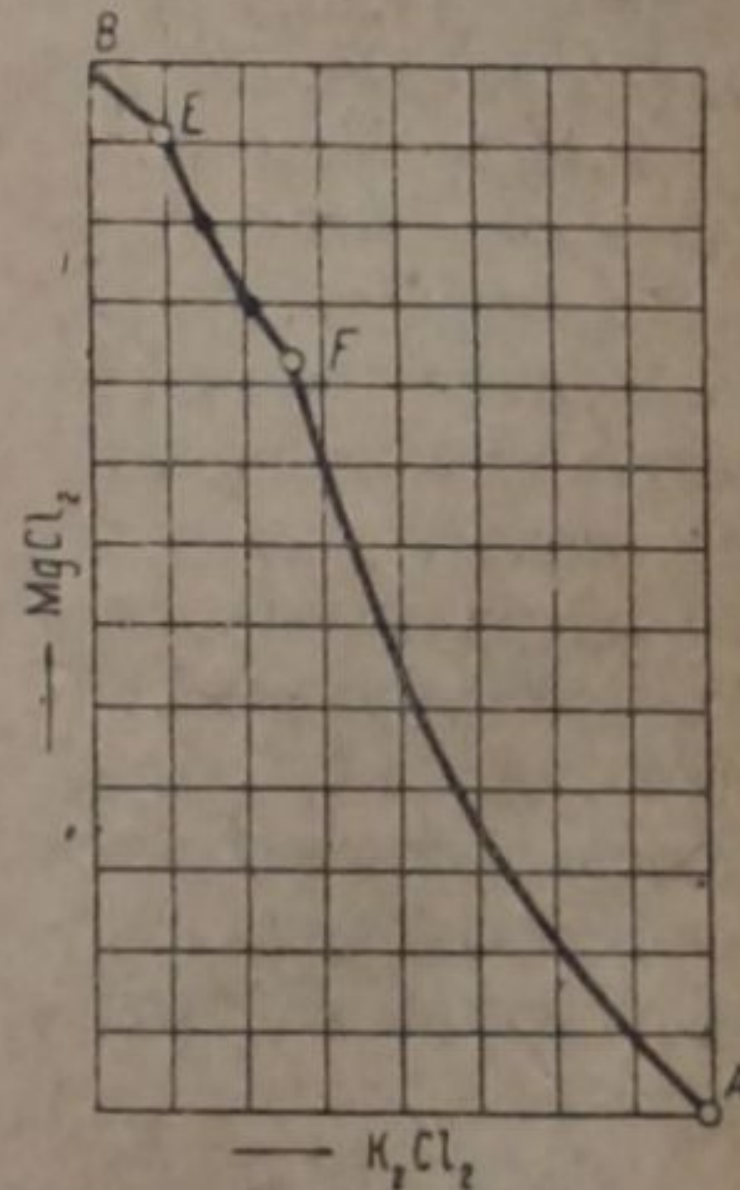


Рис. 3

В первой серии растворов (табл. 4) исследовано распределение $Bг'$ в процессе кристаллизации смеси $MgCl_2 \cdot 6H_2O + KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ из эвтонических растворов, отвечающих, на рис. 3, точке E . При изотермическом испарении растворов этой серии опытов состав твердой и жидкой фаз, по отношению к KCl и $MgCl_2$, практически можно считать постоянным. Небольшие количества $Bг'$ не могли

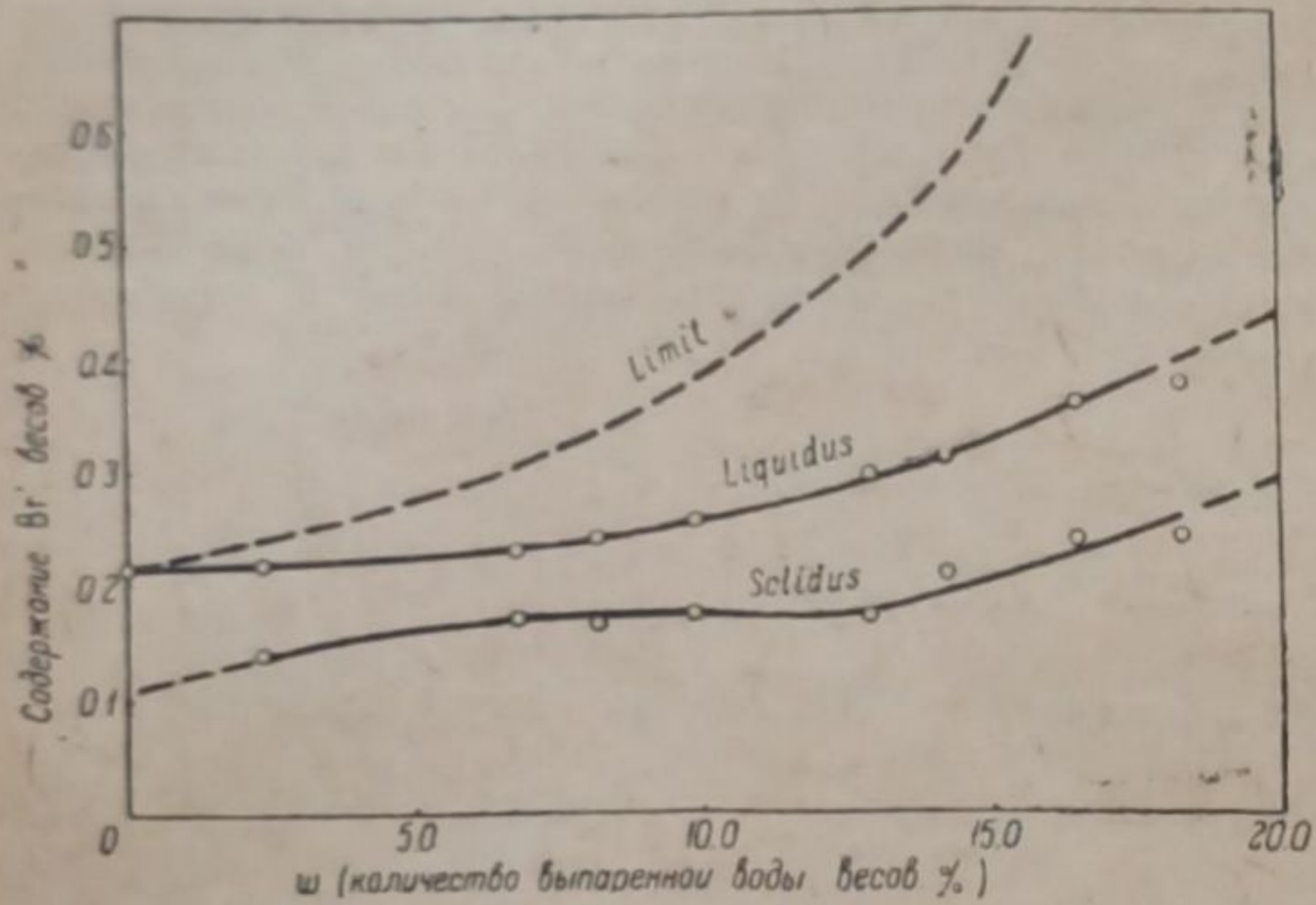


Рис. 4

графической интерполяцией: $MgCl_2 = 36.15\%$ и $KCl = 0.20\%$, а в пересчете на $MgCl_2 \cdot 6H_2O = 77.2\%$ и сумма солей: $\Sigma = 77.2 + 0.2 = 77.4\%$. Из этой цифры (77.4%) мы и исходили при определении содержания $Bг'$ в солевой массе раствора.

Изменение содержания $Bг'$ в жидкой и твердой фазах, найденное экспериментально, показано на рис. 4.

Уравнение „стабильной“ кривой распределения $Bг'$ в процессе изотермического испарения растворов при 35° найдено:

$$y = 2.5 \cdot x,$$

т. е. такое же, какое мы получили для 35° в предыдущей системе.

Из этого мы заключаем, что небольшие количества KCl , находящегося в исследуемых растворах, заметно не влияют на распределение $Bг'$ между фазами.

Во второй серии опытов исходные насыщенные растворы по составу отвечали точке F (рис. 3). При изотермическом испарении состав жидкой фазы непрерывно менялся по карналлитовой кривой FE (рис. 3). В процессе испарения непрерывно менялся также и состав твердой фазы в соответствии с изменением состава жидкой фазы.

Результаты исследований растворов этой серии сведены в табл. 5 и показаны на рис. 6.

заметно влиять на растворимость KCl и $MgCl_2$ и на их соотношение в обеих фазах. В этой серии в исходных насыщенных растворах содержалось $Bг'$ — 0.214% . Состав раствора и соотношение KCl к $MgCl_2$ в твердой фазе нами определены по данным Государственного института прикладной химии (ГИПХ), опубликованным в „Трудах“ этого института за 1932 г. (табл. 3 и рис. 5). На рис. 5 и в табл. 3 показан состав эвтонического раствора в зависимости от температуры. При 35° содержание солей в эвтоническом растворе мы нашли

ТАБЛИЦА 3

Состав эвтонического раствора в системе $MgCl_2 - KCl - H_2O$, равновесного с твердой фазой: карналлит + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

(ГИПХ, 1932 г., вып. 16, 40)

Температура	Состав раствора в весов. %			Твердая фаза
	KCl	$MgCl_2$	Σ	
10°	0.09	34.84	34.93	Карналлит + + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
20°	0.13	35.36	35.49	
25°	0.12	35.56	35.60	
40°	0.23	36.46	36.69	
50°	0.20	37.00	37.20	

ТАБЛИЦА 4

Распределение брома в системе $Mg^{++}-K-Cl'-Br'-H_2O$ при изотермическом выпаривании раствора (при 35°), равновесного с твердыми фазами: карналлит + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

№№ п/п.	W — количество выпаренной воды, в весов. %	Содержание брома в жидкой фазе, в весов. %		Содержание брома в солевой массе раствора, в весов. %	Содержание $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ в солевой массе раствора	Содержание брома в твердой фазе, в весов. %		Содержание $MgBr_2 \cdot 6H_2O$ в твердой фазе	K		I	C	Твердая фаза
		эксперимент	limit			в расчете на кристаллогидрат	в 6-водной соли, по Schreine-makers'у		в пересчете на безводную соль	в растворе на 6-водную соль			
1	0	0.214	0.214	0.277	0.506	0.110 ₃	0.285	0.201	1.95	0.91	0.40	1.00	Карналлит + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
2	2.4	0.220	0.240	0.284	0.519	0.140	0.299	0.256	1.57	0.74	0.49	0.92	
3	6.8	0.229	0.306	0.296	0.541	0.170	0.368	0.311	1.35	0.68	0.57	0.75	
4	8.2	0.238	0.336	0.308	0.564	0.167	0.357	0.306	1.43	0.67	0.54	0.71	
5	9.9	0.254	0.380	0.328	0.600	0.175	0.378	0.320	1.45	0.68	0.53	0.67	
6	12.9	0.294	0.498	0.380	0.695	0.175	0.378	0.320	1.68	0.79	0.46	0.59	
7	14.2	0.309	0.541	0.400	0.731	0.207	0.442	0.378	1.49	0.70	0.52	0.57	
8	16.5	0.357	0.577	0.461	0.843	0.240	0.513	0.439	1.49	0.70	0.52	0.62	
9	18.3	0.372	1.20	0.481	0.879	0.240	0.513	0.439	1.55	0.73	0.50	0.81	

Несмотря на то, что в этой серии растворов кристаллизация совершалась при непрерывном изменении состава обеих фаз, в неконгруентных условиях, кривые солидуса и ликвидуса имеют такой же вид, какой мы наблюдали в предыдущей системе и в первой серии растворов этой системы.

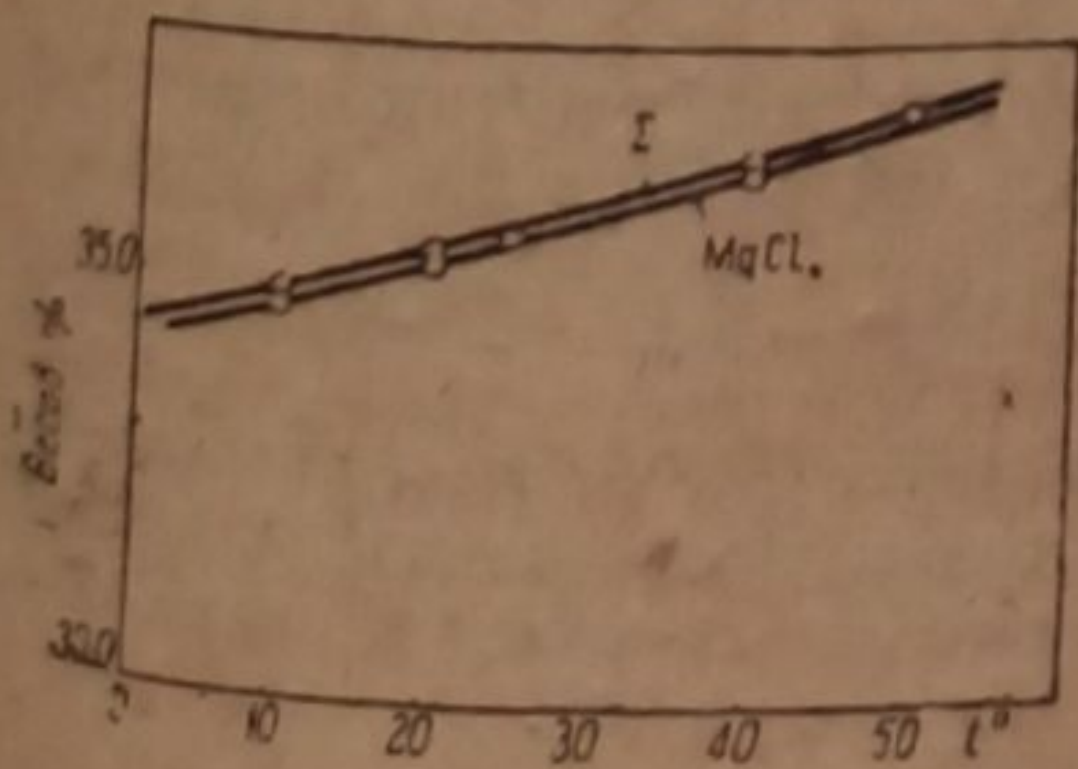


Рис 5.

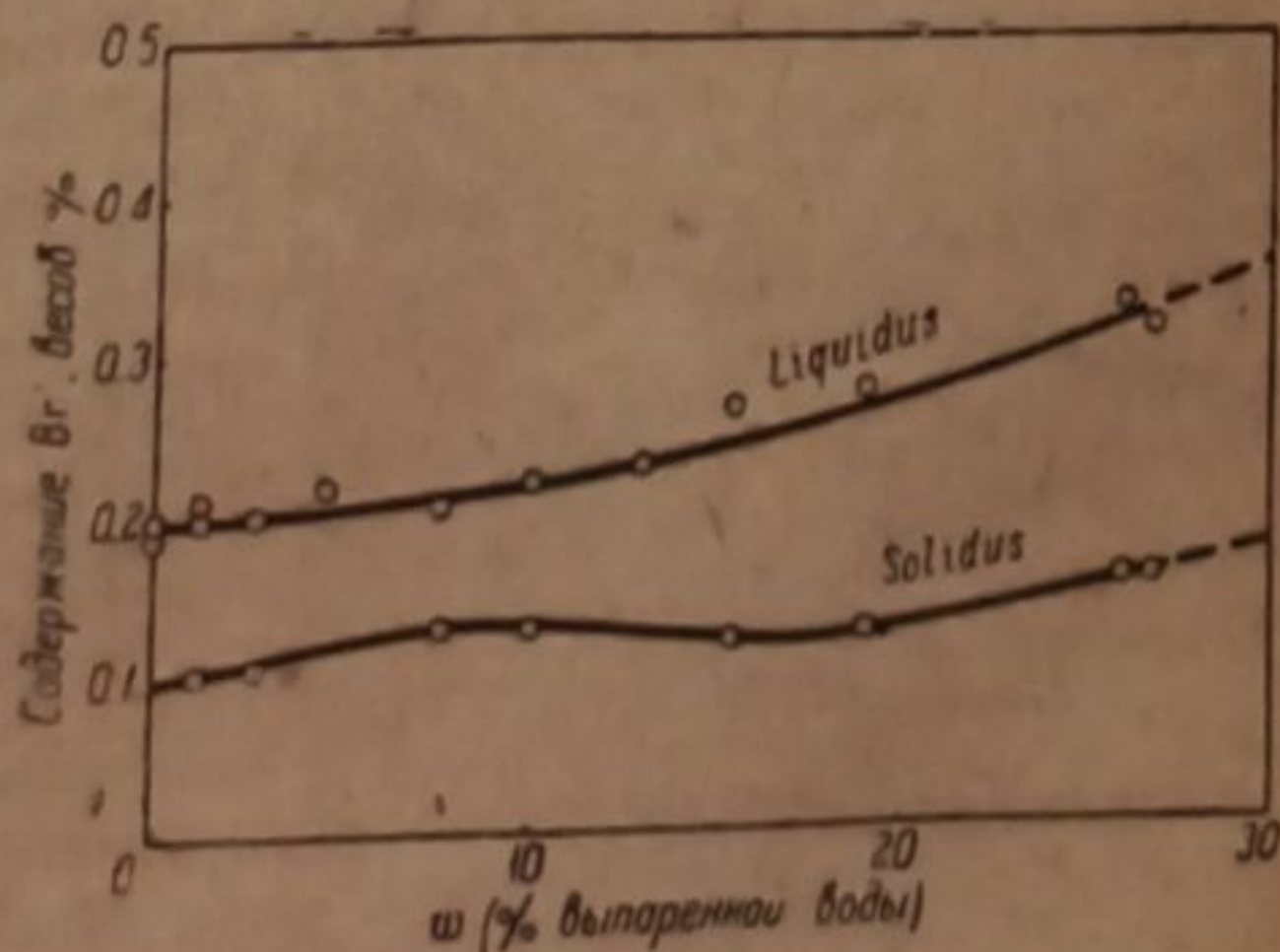


Рис. 6

Распределение Br' при 45°

Распределение Br' в процессе кристаллизации при изотермическом испарении растворов (при 45°) удалось исследовать только на карналлитовой ветви FE (рис. 3). При испарении эвтонических растворов, отвечающих, на рис. 3, точке E, на поверхности растворов образовывалась тонкая, но плотная мелкокристаллическая пленка, препятствовавшая испарению воды. В растворах, отвечающих по составу карналлитовой ветви, этого не наблюдалось или наблюдалось в слабой степени.

ТАБЛИЦА 5

Распределение брома в системе $Mg^{++}-K^+-Cl^--Br^--H_2O$ при изотермическом выпаривании (при 35°).
В твердой фазе — карналлит

№ п/п.	W — количество выпаренной воды, в весов. %	Содержание брома в жидкой фазе, в весов. %	Содержание брома в твердой фазе, в весов. % (по Schreinemaker's'y)	K	Твердая фаза
1	0	0,190	0,095э	2,00	Карналлит
2	1,2	0,201	0,100	2,01	
3	1,3	0,209	—	—	
4	2,7	0,202	0,105	1,92	
5	4,5	0,217	—	—	
6	7,6	0,205	0,130	1,58	
7	10,0	0,218	0,125	1,75	
8	12,9	0,229	—	—	
9	15,4	0,265	0,120	2,21	
10	18,9	0,279	0,125	2,23	
11	26,0	0,332	0,155	2,15	
12	26,7	0,321	0,155	2,07	

Результаты исследования сведены в табл. 6 и показаны на рис. 7.

Распределение Br' при охлаждении

Исследован раствор, который по составу отвечал насыщению обеими солями ($MgCl_2$ и KCl) при 70° . При охлаждении такого раствора до 20° кристаллизовался карналлит.

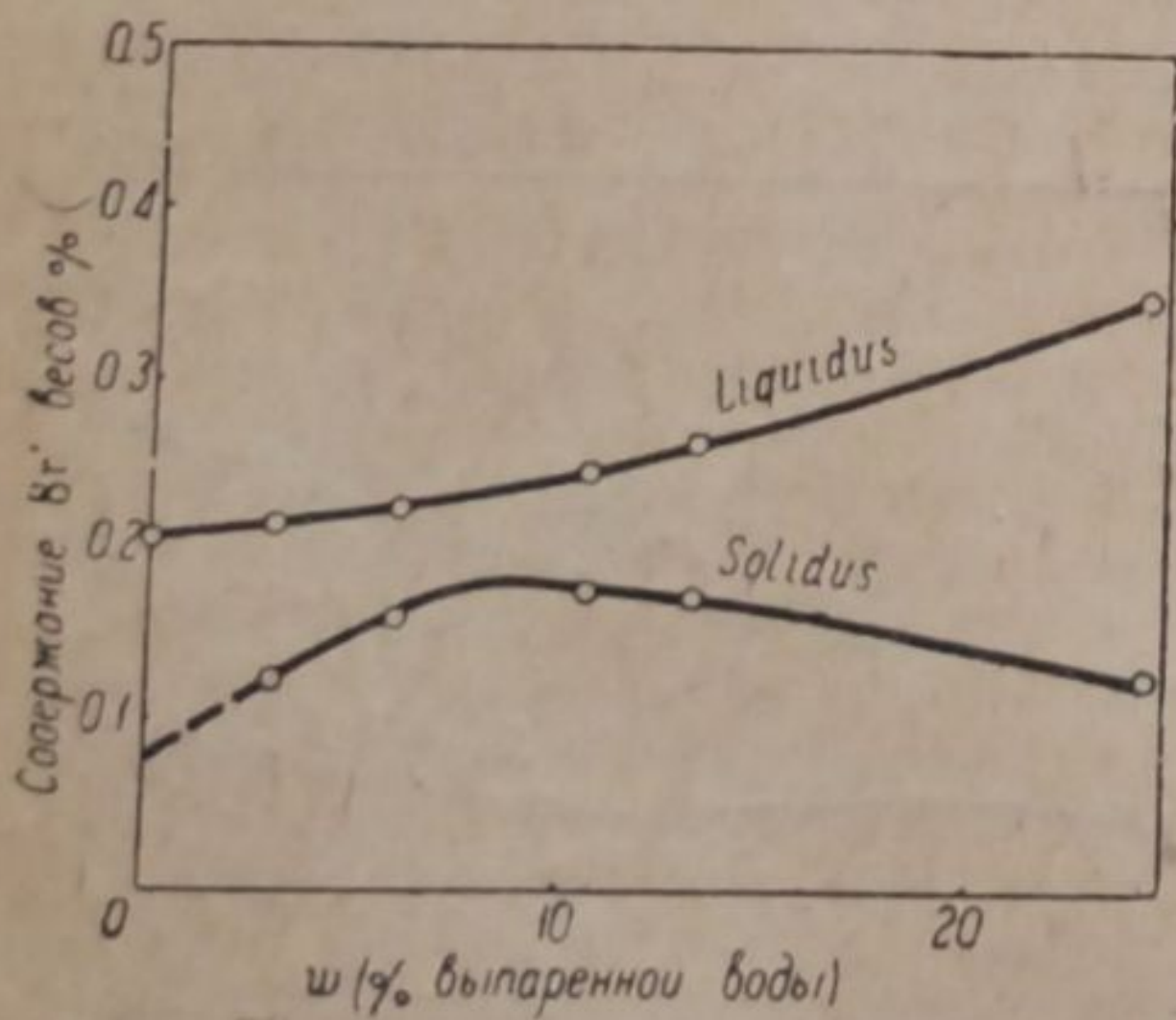


Рис. 7.

Приводим в табл. 7 результаты исследования распределения Br' при медленном (в термосе в течение 5 сут.) и при быстром охлаждении (под струей холодной воды) от 70° до 20° .

Коэффициент распределения при медленном охлаждении найден 2,3, а при быстром — 1,8.

Система $Mg^{++}-Na^+-Cl^--Br^--H_2O$

Распределение Br' в этой системе нами изучалось только в процессе изотермического испарения насыщенных по отношению к $MgCl_2$ и $NaCl$, растворов при 35° .

Распределение Br' при 35°

Содержание Br' в исходных насыщенных растворах было $0,238\%$ (весовых). В процессе кристаллизации выпадающая твердая фаза состояла из изоморфных смесей: 1) $MgCl_2 \cdot 6H_2O + MgBr_2 + 6H_2O$ и 2) $NaCl + NaBr$. Количественное соотношение обеих изоморфных смесей мы приняли равным отношению содержания $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ к $NaCl$ в твердой фазе.

Количественное соотношение $MgCl_2$ и $NaCl$ в насыщенном, при 35° , эвтоническом растворе мы определяли путем интерполяции по данным Государственного института прикладной химии (ГИПХ), касающимся растворимости этих солей в воде.¹¹ Влияние небольших количеств Br' на растворимость $MgCl_2$ и $NaCl$ мы нашли возможным не учитывать. Это влияние находится в пределах

ТАБЛИЦА 6

Распределение брома в системе $Mg^{++}-K-Cl'-Br'-H_2O$ при изотермическом выпаривании, при 45° .
В твердой фазе — карналлит

№№ п/п.	W — количество выпаренной воды, в весов. %	Содержание брома в жидкой фазе, в весов. %	Содержание брома в твердой фазе, в весов. % (по Schreinemaker's'y)	K	Твердая фаза
1	0	0.205	0.075э	2.73	Карналлит
2	3.0	0.215	0.120	1.79	
3	5.9	0.222	0.160	1.39	
4	10.6	0.245	0.177	1.88	
5	13.2	0.263	0.170	1.55	
6	24.4	0.348	0.125	2.78	

ТАБЛИЦА 7

Распределение брома при охлаждении карналлитового раствора

№№ п/п.	Температура взятия пробы	Содержание Br' в жидкой фазе	Содержание Br' в твердой фазе	K
Медленное охлаждение				
1	20°	0.175	0.075	2.3
Быстрое охлаждение				
2	20	0.173	0.095	1.8

погрешности эксперимента. Изменение состава эвтонического раствора от температуры, по данным ГИПХ, показано в табл. 8 и на рис. 8. На рис. 8 верхняя кривая показывает изменение содержания суммы солей, а нижняя — только $MgCl_2$. Для расчетных целей обе кривые мы приняли практически за прямые линии. Интерполяция по этим прямым дает следующий состав насыщенного, при 35° , раствора: $\Sigma = 36.5\%$; $MgCl_2 = 36.0\%$, а в пересчете на $MgCl_2 \cdot 6H_2O = 76.9\%$; и $NaCl = 0.5\%$. При вычислении содержания Br' в солевой массе рас-

ТАБЛИЦА 8

Состав жидкой фазы в системе $Na_2Cl_2 - MgCl_2 - H_2O$, равновесной с твердыми фазами $NaCl$ и $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

(ГИПХ, 16, 39, 1932 г.)

Температура	Состав жидкой фазы, в весов. %			Твердая фаза
	NaCl	$MgCl_2$	Σ	
10°	0.32	34.57	34.89	} $NaCl + MgCl_2 \cdot 6H_2O$
20	0.53	35.01	35.54	
25	0.34	34.44	35.78	
40	0.37	36.28	36.65	
50	0.41	36.94	37.35	
60	0.46	37.65	38.11	

твора и предельного его содержания в растворе мы пользовались приведенными величинами растворимости этих солей.

Результаты экспериментального исследования распределения Br' при 35° , при испарении эвтонических насыщенных растворов, сведены в табл. 9 и показаны на рис. 9.

„Стабильная“ кривая распределения Br' в рассматриваемой системе точно совпадает со „стабильной“ кривой распределения Br' в двух предыдущих систе-

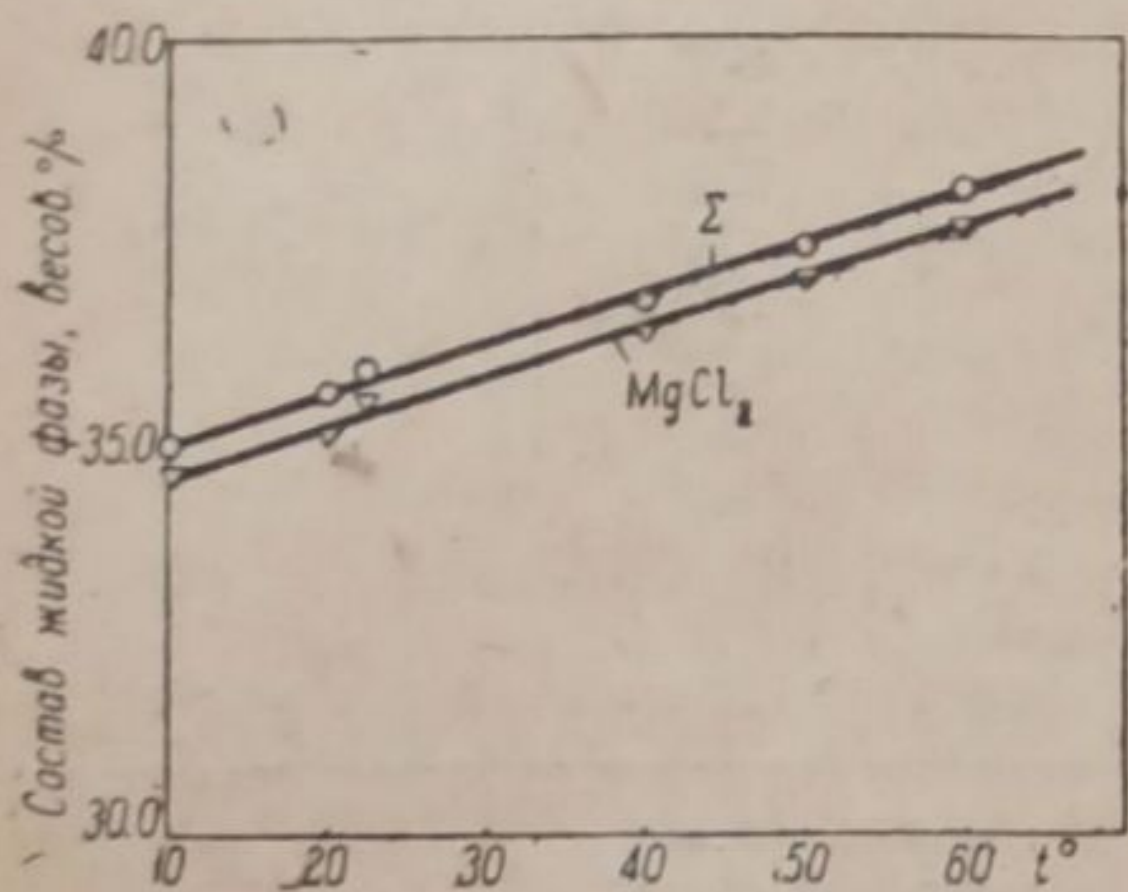


Рис. 8.

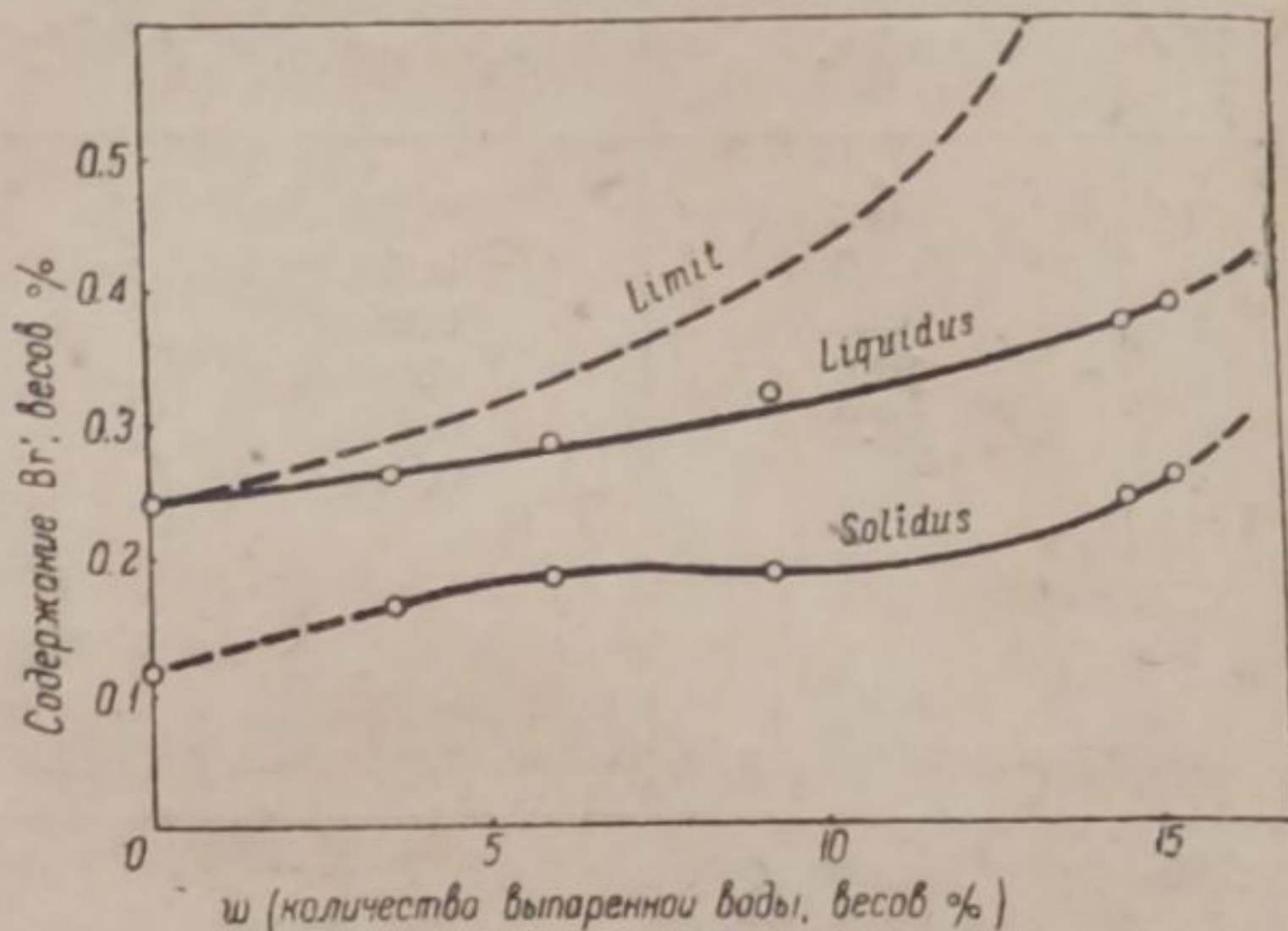


Рис. 9.

мах. Уравнение этой кривой распределения Br' в рассматриваемой системе при 35° будет также:

$$y = 2.5 \cdot X.$$

Практически полное совпадение кривых распределения Br' в трех различных системах указывает на то, что в рассматриваемой системе NaCl (как и KCl) не влияет на распределение Br' . О полном отсутствии влияния NaCl (или KCl) говорить нельзя. Мы допускаем, что его влияние на распределение Br' не обнаруживается только потому, что растворимость NaCl (и KCl) в присутствии MgCl_2 ничтожна, меньше 0.5% . Влияние NaCl (и KCl) на распределение брома находится в соответствии с его количеством, практически оно находится в пределах ошибки эксперимента.

ТАБЛИЦА 9

Распределение брома в системе $\text{Mg}^{++} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{Br}' - \text{H}_2\text{O}$ при изотермическом испарении насыщенного раствора, при 35°C . Состав раствора отвечал эвтонике

№№ п/п.	W — % выпаренной воды	Содержание брома в жидкой фазе, в весов. %		Содержание брома в солевой массе раствора, в весов. %		Содержание брома в твердой фазе, в весов. %		K		I	C	Твердая фаза
		эксперим. найдено	limit	в кристаллогидрате	в безводной соли	в кристаллогидрате, эксперим.	в безводной соли	в расчете на кристаллогидрат	в расчете на безводную соль			
1	0	0.238	0.238	0.307	0.649	0.115 _э	0.246 _э	2.07 _э	0.97 _э	0.38 _э	1.00	$\left. \begin{array}{l} \text{MgCl}_2(\text{Br}_2) \cdot \\ \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \\ + \text{NaCl}(\text{Br}) \end{array} \right\}$
2	3.6	0.260	0.284	0.335	0.715	0.162	0.346	1.61	0.75	0.48	0.92	
3	6.0	0.285	0.325	0.369	0.783	0.187	0.399	1.52	0.71	0.51	0.88	
4	9.3	0.320	0.406	0.412	0.876	0.184	0.391	1.74	0.82	0.45	0.79	
5	14.6	0.368	0.684	0.476	1.011	0.239	0.510	1.54	0.72	0.50	0.54	
6	15.3	0.385	0.752	0.498	1.058	0.254	0.542	1.52	0.71	0.59	0.50	

Выводы

1. Изучено распределение Br' в системах: $Mg^{++} - Cl' - Br' - H_2O$; $Mg^{++} - K' - Cl' - Br' - H_2O$ и $Mg^{++} - Na' - Cl' - Br' - H_2O$ в процессе изотермического испарения и охлаждения растворов.
2. Скорость кристаллизации влияет на распределение Br' между фазами. С увеличением скорости кристаллизации увеличивается переход Br' в твердую фазу.
3. Присутствие в растворе KCl и $NaCl$ заметно не влияет на распределение Br' между фазами.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Чирков. Кристаллизация изоморфных веществ из водных растворов. Тр. Уральского филиала Академии Наук СССР, вып. V, изд. ОНТИ, Свердловск—Москва, 1935, стр. 87. — 2. Калий, 10, 19, 1935. — 3. Калий, 9, 25, 1936. — 4. Калий, 4, 15, 1937. — 5. Калий, 9, 21, 1937. — 6. Калий, 10, 35, 1937. — 7. Калий, 2, 36, 1936. — 8. Калий, 3, 35, 1936. — 9. Ж. Пр. X. 7, 1270, 1934; 8, 511, 1934; 8, 1498, 1935. — 10. Заводская лаборатория, 4, 402, 1935. — 11. Гос. Инст. прикл. хим. Сб. работ лабораторий института, вып. 16, 1932.

Поступило в Редакцию
28 мая 1938 г.

LA DISTRIBUTION DE Br' DANS LE SYSTÈME HYDROCARNALLITIQUE

S. K. Čirkov et M. S. Schnee

1. On a étudié la distribution de Br' dans les systèmes $Mg^{++} - Cl' - Br' - H_2O$; $Mg^{++} - K' - Cl' - Br' - H_2O$ et $Mg^{++} - Na' - Cl' - Br' - H_2O$ dans le procès de la vaporisation isothermique et du refroidissement des solutions.
2. La vitesse de la cristallisation a une influence sur la distribution de Br' entre les phases. Avec l'accroissement de la vitesse de la cristallisation le passage de Br' dans la phase solide augmente.
3. La présence de KCl et de $NaCl$ dans la solution n'a pas d'influence sensible sur la distribution de Br' entre les phases.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ J' МЕЖДУ ФАЗАМИ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ KBr, NaBr И KCl ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

С. К. Чирков и М. С. Шнее

Уральский филиал Академии Наук СССР

Настоящая статья представляет собой результат исследования распределения J' между фазами в системах: 1) KBr—KJ—H₂O; 2) NaBr—NaJ—H₂O и 3) KCl—KJ—H₂O в процессе изотермического испарения водных растворов, содержащих небольшие количества J'.

Эта статья принадлежит к серии работ, посвященных нами изучению распределения J' и Br' в сильвинитовых и карналлитовых системах, результаты исследования которых нами опубликованы в 1935—1937 гг. в журнале „Калий“³ и в „Журнале прикладной химии“.²

Распределение J' между фазами нами изучалось в процессе изотермического испарения насыщенных растворов (в шкафу-термостате) при 25°.

Результаты исследования сведены в табл. 1—6 и показаны на рис. 1—6. В таблицах и на рисунках показано изменение содержания иода в обеих фазах в зависимости от количества выпаренной воды (W). В таблицах дано содержание J' в жидкой фазе, найденное эксперимен-

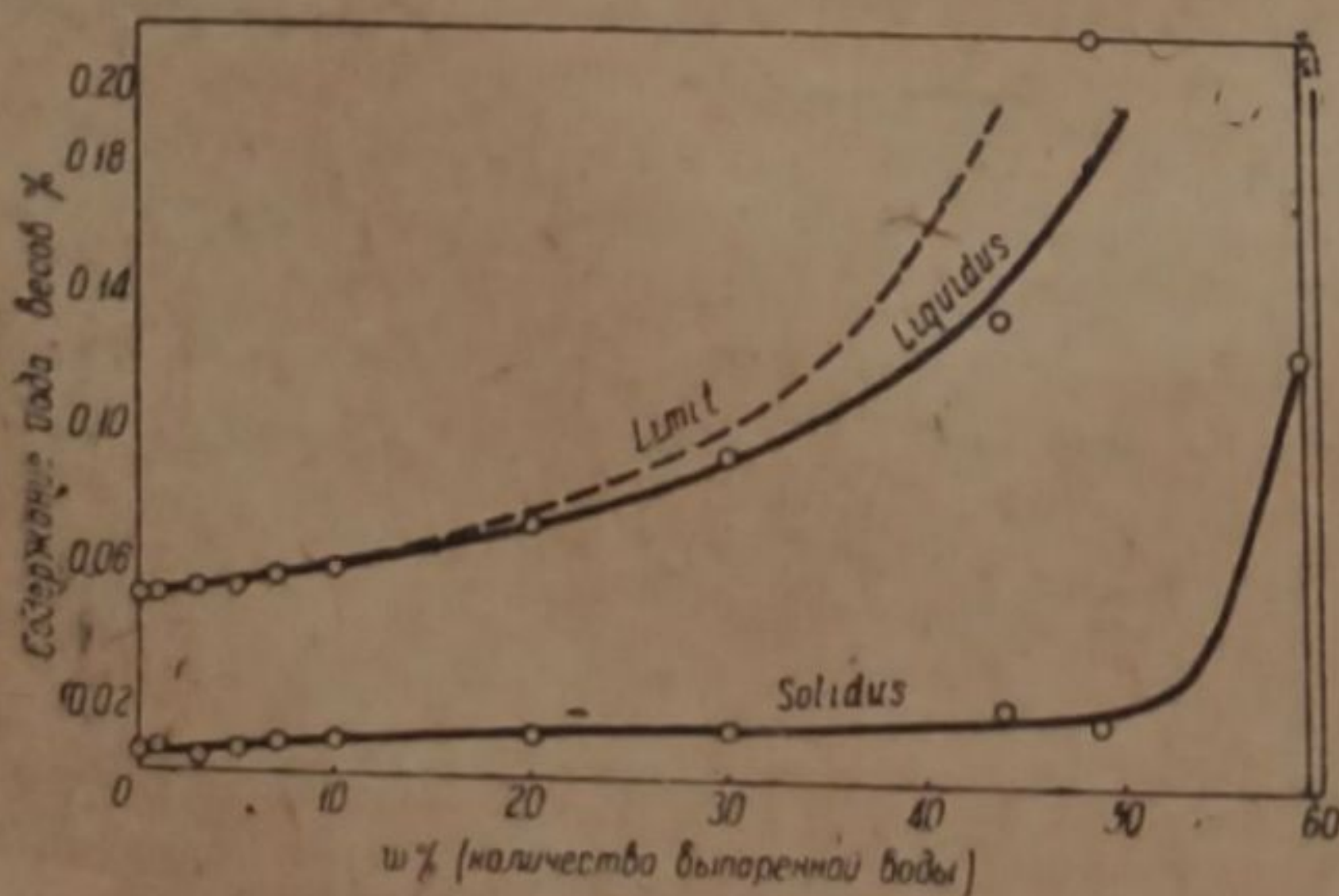


Рис. 1.

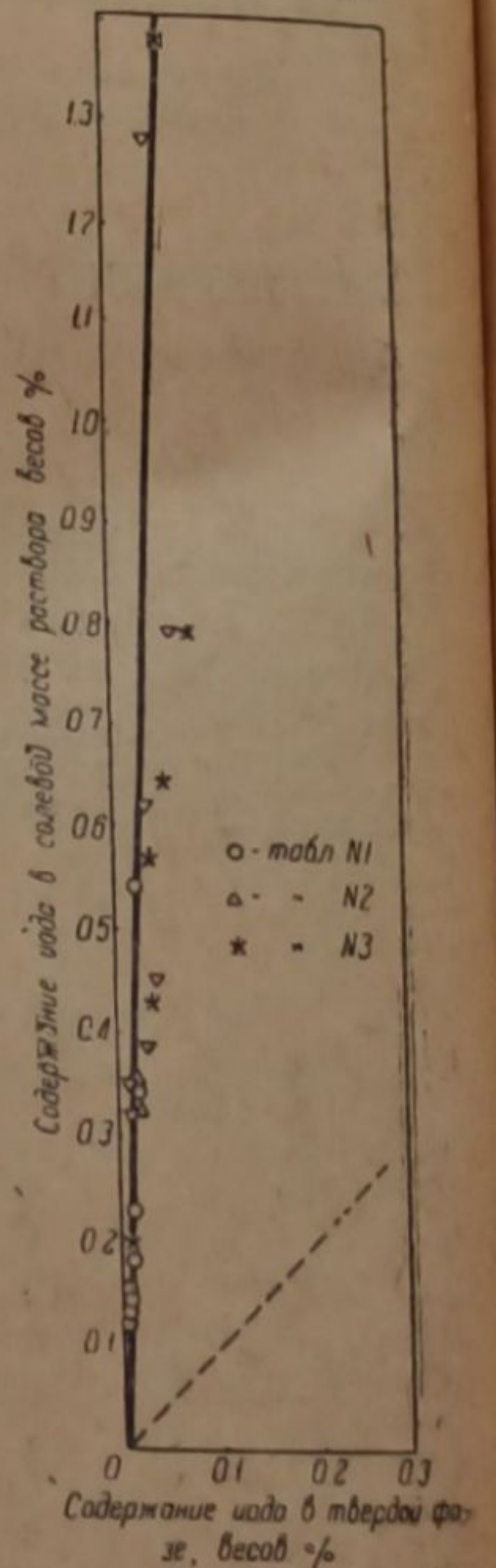


Рис. 2.

тально, и то предельное содержание (limit), которое должно было бы получиться при отсутствии изоморфизма между J' и Br' и J' Cl'.¹

В таблицах даны еще коэффициенты распределения:

$$K = \frac{J' \text{ в жидкой фазе}}{J' \text{ в твердой фазе}}$$