

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМАТОВ ЦИНКА (цинкового крона, цинковой желтой)

Сообщение I

И. В. Рискин

(Работа проведена при участии ст. лаборанта Г. Пугачевой)

Научно-исследовательский институт лаков и красок

Двойное соединение основного хромата цинка с хроматом калия было получено еще Веллером, но не было им анализировано. Позднее Н. Philippson und J. Prüssen¹ получили двойное соединение состава $5\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии водного раствора ZnSO_4 с большим избытком K_2CrO_4 . Одновременно Freese² получил соединение состава $4\text{ZnO} \cdot 3\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ осаждением ZnSO_4 посредством $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Более подробно процесс взаимодействия водных растворов ZnCl_2 и K_2CrO_4 изучал Gröger.³ Он приходит к заключению, что при этом получается соединение состава $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, которое иногда (при избытке K_2CrO_4) адсорбирует некоторое количество K_2CrO_4 .

Двойное соединение основного хромата цинка с хроматом калия обладает интенсивным светложелтым цветом и применяется в качестве пигмента под названием цинковая желтая или цинковый крон. Практическое значение этот пигмент приобрел с тех пор, как Mourdoch⁴ в 1847 г. предложил получать его обработкой окиси цинка (цинковых белил), кислотой и хромпиком. Соотношения им были взяты следующие: 100 ч. ZnO ; 48 ч. H_2SO_4 и 100 ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Weber⁵ применяет 60 ч. H_2SO_4 , причем он считает, что при добавлении хромпика к окиси цинка, обработанной кислотами, часть ZnO переходит в окрашенное соединение состава $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а значительная часть остается в неизменном виде. Freese² приписывает двойному соединению, полученному из окиси цинка, состав $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вообще необходимо отметить, что состав двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия и, в особенности, полученного из окиси цинка нельзя считать установленным. Так, Wagner⁶ изображает его в виде $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$ или $2.5\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$. Vanino und Ziegler⁷ $3\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnCrO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{CrO}_4$ (интересно отметить, что Vanino неправильно рассчитал свои результаты и написал $3\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnCrO}_4 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$; Вагнер в своей статье полемизирует с этой неверно рассчитанной формулой).

В технической энциклопедии Ульмана⁸ приводится формула $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т. д.

Наша работа имеет целью выяснить ход процесса и состав двойных соединений, получаемых при обработке окиси цинка кислотой и хромпиком. В последние годы эти соединения приобрели особое значение в качестве пигментов для окраски (грунтовок) легких металлов (дюр-алюминия, электрола).

Работа распадается на следующие этапы:

1. Выяснение процесса взаимодействия окиси цинка с кислотой.
2. Выяснение процесса взаимодействия сернокислого и хлористого цинка с хроматами калия и натрия.
3. Выяснение условий образования и состава двойных соединений, получаемых взаимодействием окиси цинка с кислотой и хромпиком.

Объекты и методы исследования

Работа проводилась с муфельными цинковыми белилами, содержащими 95.5% ZnO , с х. ч. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, содержащими 22.9% Zn , с х. ч. ZnCl_2 , содержащими 48.1% Zn , и с х. ч. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 и Na_2CrO_4 . Процесс изготовления двойных соединений основных хроматов цинка с хроматом калия

состоял в том, что окись цинка взмучивали в воде и добавляли к ним вначале кислоту, а затем после часового размешивания — раствор калиевого хромпика. По окончании приливания хромпика продолжали размешивание в течение 1—1.5 час., после чего образующийся осадок оставляли стоять с маточным раствором в течение 18 час. Затем осадок отфильтровывали, отмывали водой при температуре 15—20°, сушили и взвешивали. В маточном растворе и в промывных водах определяли количества CrO_3 (пересчет на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и Zn (пересчет на ZnO), остающиеся в этих растворах. Готовый хромат после сушки анализируют на содержание ZnO , CrO_3 , K_2O , SO_3 , Cl гигроскопической, а иногда и гидратной воды.

Часть опытов имела целью выяснить процесс взаимодействия окиси цинка с кислотами. В этих опытах окись цинка размешивали с кислотой различное время и затем определяли количество цинка, Cl и SO_3 в маточном растворе и в высушенных образцах. Образцы перед сушкой отмывались холодной водой до отсутствия ионов Cl' или SO_4'' в промывных водах.

Выяснение процесса взаимодействия окиси цинка с кислотой

Обработка окиси цинка для производства цинковой желтой (цинкового крона) обычно производится серной кислотой, взятой в количестве 48% от веса ZnO . Это количество рекомендуется большинством авторов (Церр-Рюбенкамц,⁹ Воск¹⁰ и др.), а также применяется на практике. Некоторые авторы берут иные количества; так, напр., Weber⁵ рекомендует брать 60%, а Kühne¹¹ — 42—44% H_2SO_4 от веса ZnO . Но никто из авторов не обосновывает необходимость того или иного количества кислоты. Также недостаточно изучены процессы, происходящие при обработке окиси цинка кислотой в условиях получения цинковой желтой.

Weber считает, что при этом образуется основная соль. Freese приписывает ей состав $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$. В последние годы Feinknecht¹² изучал растворимость ZnO в ZnSO_4 и ZnCl_2 и установил, что в этом случае образуются основные соли состава $4\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $3\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnSO}_4$.

ТАБЛИЦА 1
Взаимодействие окиси цинка с кислотой

Соотношение реагентов	Находится в растворе (маточный раствор + промывные воды)		Выход осадка (в г)	Содержание в осадке (в %) к исходному		Баланс (в %)		
	общее колич. воды (в мл)	Содержание (в %) к исходному		Zn	SO_4 или Cl	Zn	SO_4 или Cl	
		Zn						SO_4
$\text{ZnO} - 50 \text{ г} = 39.78 \text{ Zn}$ $\text{H}_2\text{SO}_4 23.5 \text{ г} = 23.2 \text{ SO}_4$ $\text{H}_2\text{O} 150 \text{ мл}$	6500	19.1	53.9	53	79.5	47.2	98.6	101.1
$\text{ZnO} 50 \text{ г} = 39.78 \text{ Zn}$ $\text{HCl} 23 \text{ г} = 22.35 \text{ Cl}$ $\text{H}_2\text{O} 150 \text{ мл}$		41.5	77	38.4	58.5	21.5	100	98.5

В данной работе мы стремились установить оптимальное количество кислоты, необходимое для обработки окиси цинка при получении цинковой желтой, путем изучения хода процесса обработки ZnO кислотами.

Данные опытов приведены в табл. 1 и 2. Эти результаты показывают, что при смешивании окиси цинка с кислотой, взятой в количествах, указанных в таблице, часть цинка переходит в раствор в виде сернокислого или хлористого цинка (опыты 1 и 2, табл. 1), а часть остается в осадке. Осадок, независимо от количества кислоты, представляет собою соль довольно постоянного состава, содержащую 59.5—61% Zn , 16.9—17.3% SO_4 и около 12% гидратной воды при

работе с серной кислотой (опыты 3, 4, 6, 7 табл. 2) или 60.1—60.4 Zn и 12.4—12.6% Cl при работе с соляной кислотой (опыты 11, 12, 13 табл. 2). Состав осадка, полученного при обработке окиси цинка кислотой, наиболее точным образом может быть представлен в виде соединения $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ при работе с серной кислотой и $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при соляной кислоте.

ТАБЛИЦА 2

Взаимодействие окиси цинка с кислотой

№ опыта	Количество кислоты (в % к ZnO)	Длительность разбавления (в час.)	Содержание Zn в желтом растворе (в % к оксиду)	Состав сухого осадка	
				Zn	SO ₄ или Cl

I. Обработка серной кислотой

3	48	10	20.2	59.7	17.8
4	48	1	20.3	59.2	17.2
	48	1	20.3	60.1	16.1
6	32	1	5.5	60.1	17.4
7	24	1	1.0	60.1	16.9
8	16	1	0.20	62.4	13.8
9	12	1	0.10	62.2	11.1
10	8	1	0.10	67.0	

II. Обработка соляной кислотой

11	51	2	40	60.4	12.5
12	36	4	20.8	60.7	12.4
13	24.0	4	7.5	60.1	12.6
14	18	4	1.8	Не определено	

Примечание. Общее количество воды в опытах табл. 2 — 300 мл.

Распределение цинка между осадком и раствором зависит от количества кислоты, взятой для обработки.

Выяснение процесса взаимодействия сернокислого и хлористого цинка с хроматами калия и натрия

Взаимодействие ZnCl_2 и ZnSO_4 с K_2CrO_4 изучалось Gröger'ом³ и Vanino und Ziegler,⁷ а ZnCl_2 с Na_2CrO_4 Gröger'ом и Bock'ом.¹⁰ Сущность их работы заключается в исследовании состава получаемых при этом осадков. Ход же процесса, т. е. распределение реагентов между осадком и раствором, ими исследован не был.

Наша работа состояла в изучении хода реакции между ZnSO_4 с K_2CrO_4 и ZnCl_2 с Na_2CrO_4 , причем последняя система изучалась как в разбавленных, так и в сильно концентрированных растворах в отличие от Gröger'a и Bock'a, которые работали лишь в разбавленных растворах, вследствие чего им и не удалось получить двойную роль основного хромата цинка с хроматом натрия.

При работе с K_2CrO_4 мы пользовались сернокислым цинком, поскольку он представляет больший практический интерес, чем ZnCl_2 . Соотношение реагентов при Na_2CrO_4 было взято $2\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4$ и $\text{ZnCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$, а при K_2CrO_4 — $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{ZnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4$, т. е. мы имели в одних опытах избыток соли цинка, а в других — хромата.

Осаждение производилось при температуре -20° приливанием раствора K_2CrO_4 или Na_2CrO_4 к ZnSO_4 или ZnCl_2 . После осаждения оставляли массу

Распределение цинка между раствором и осадком зависит исключительно от количества кислоты, которой обрабатывается окись цинка. Чем больше кислоты, тем больше цинка переходит в раствор. Так, напр., при 51% HCl от веса ZnO в раствор переходит 40% при 36% HCl — 20%, а при 18% HCl лишь 1.8% ZnO от своего первоначального веса (табл. 2).

При уменьшении количества кислоты ниже 24% H₂SO₄ или 17% HCl (от веса ZnO) цинк в раствор почти совсем не переходит, а состав осадка при этом изменяется: увеличивается содержание в нем ZnO и уменьшается SO₃, что видно из опытов 8, 9 и 10 табл. 2. Изменение состава осадка объясняется тем, что при уменьшении количества кислоты лишь часть цинка переходит в основную соль указанного состава, другая же часть остается в осадке в неизменном виде и разбавляет основную соль цинка. Таким образом при обработке окиси цинка кислотой в условиях, принятых для получения цинковой желтой (цинкового крона), часть цинка переходит в раствор и часть остается в осадке в виде основного соединения состава $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ или $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

оставить 18—20 часов и затем полученный осадок промывали на воронке Бюхнера, причем при работе с Na_2CrO_4 промывка производилась небольшим количеством воды до вымывания всего количества непрореагировавшего хромпика, что обычно достигалось 2—3 промывками. При работе с хроматом калия промывка производилась большим количеством воды до удаления основной массы водорастворимых солей.

Результаты опытов по системе ZnCl_2 с Na_2CrO_4 приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3
Взаимодействие ZnCl_2 с Na_2CrO_4

№ опыта	Соотношение реагентов	Осталось в маточном растворе (в г)		Количество промывной воды (в мл)	Перешло в промывные воды (в г)		Выход (в г)	Сухой осадок		
		ZnCl_2	Na_2CrO_4		ZnCl_2	Na_2CrO_4		содержание (в %)		
								ZnO	CrO_3	Na_2O
15	ZnCl_2 27.2 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 19.2 H_2O 30	15.0	2.2	135	1.2	2.0	17	38.6	44	7.3
16	ZnCl_2 27.2 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 75.8 H_2O 84	0.92	29.6	540	0.90	12.2	39.4	38.4	45.5	6.8
17	ZnCl_2 27.2 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 19.2 H_2O 328	19.0	14.6	300	1.7	1.5	7.0	53.7	20.6	2.4

Из таблицы видно, что при взаимодействии концентрированных растворов ZnCl_2 с Na_2CrO_4 (опыт 15 и 16, табл. 3) образуется двойное соединение основного хромата цинка с хроматом натрия. Это соединение окрашено в интенсивный желтый цвет и содержит 38% ZnO , 45% CrO_3 и 7% Na_2O , т. е. оно вполне аналогично по цвету и по составу с двойным соединением, полученным из калиевого хромата (см. ниже). Состав двойного соединения цинк—натрий получается одинаковым при соотношении как $2\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4$, так и $\text{ZnCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$.

При сливании разбавленных растворов ZnCl_2 и Na_2CrO_4 получается слабоокрашенный блеклый осадок, который содержит значительно меньшее количество CrO_3 и K_2O , чем предыдущие двойные соединения.

Маточный раствор, полученный после сливания концентрированных растворов, взятых в отношении $2\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CrO}_4$, содержит значительное количество цинка и лишь немного хромата.

При отношении реагентов $\text{ZnCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ в маточном растворе, наоборот, остается большое количество хромата натрия и лишь немного Zn .

При осаждении из разбавленных растворов оба реагента—и ZnCl_2 и Na_2CrO_4 —остаются в значительном количестве. Маточный раствор во всех случаях после сливания реагентов приобретал красную окраску, свойственную бихромату.

Результаты опытов осаждения ZnSO_4 посредством K_2CrO_4 приведены в табл. 4. Эти результаты показывают, что при соотношении $\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ (опыт 18) получается светлолимонный, трудно фильтрующийся осадок, имеющий состав: ZnO —37.5%; CrO_3 —45.5%; K_2O —12% и H_2O —5%. При соотношении же $\text{ZnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{CrO}_4$ (опыт 19) получается более желтый, легко фильтрующийся осадок, содержащий большее количество CrO_3 и K_2O , а именно: ZnO —33%; CrO_3 —46.8%; K_2O —14.5%. Этот осадок при длительной промывке (опыт 20) сильно светлеет и приобретает состав лимонно-желтого осадка, полученного при меньшем количестве калиевого хромата.

Маточный раствор, полученный при соотношении $ZnSO_4 + K_2CrO_4$, содержит значительное количество непрореагировавших реагентов как $ZnSO_4$, так и K_2CrO_4 . При соотношении $ZnSO_4 + 2K_2CrO_4$ почти весь цинк выпадает в осадок и в маточном растворе он остается лишь в небольшом количестве; хромата калия при этом, наоборот, остается много. При длительной промывке желтого осадка, полученного при соотношении $ZnSO_4 + 2K_2CrO_4$, цинк в раствор переходит в небольшом количестве, и изменение состава осадка происходит в результате вымывания из него некоторого количества K_2CrO_4 .

ТАБЛИЦА 4
Взаимодействие $ZnSO_4$ с K_2CrO_4

№ опыта	Соотношение реагентов	Осталось в маточном растворе (в г)			Перешло в промывные воды (в г)			Выход сухого хромата (в г)	Состав хроматов (в %)			
		$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	K_2CrO_4	кислотн. на НС. в г	колич. воды в мл.	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	K_2CrO_4		ZnO	CrO ₃	K ₂ O	SO ₃
18	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 110 K_2CrO_4 75 H ₂ O 900	38.5	26.4	2.4	1600	4.4	3.2	52	38.05	44.2	11.2	1.42
19	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 110 K_2CrO_4 150 H ₂ O 900	8.04	53.8	3.4	800	2.8	12.6	91.8	33.02	46.7	15.9	0.7
20	Повторение опыта 19	3.04	54.2	—	2600	9.3	35.7	69.4	40.15	44.02	10.1	0.5

Маточный раствор в опытах с калиевым хроматом также обладал красной окраской, свойственной бихромату. Для выяснения наличия бихромата мы определяли кислотность маточного раствора путем титрования пробы, освобожденной от цинка (осаждением посредством $K_4Fe(Cy)_6$) щелочью в присутствии фенолфталеина. Как видно из таблицы, кислотность маточного раствора весьма велика, что совместно с красной окраской раствора позволяет считать доказанным наличие в нем определенного количества бихромата.

Выяснение состава и условий получения хроматов цинка путем взаимодействия окиси цинка с кислотой и хромпиком

Цинковую желтую (кроме цинковой) получают размешиванием окиси цинка с кислотой и хромпиком. Последний обычно берется в количестве 100% от веса ZnO (т. е. по способу Mourdosch'a).

В излагаемой работе мы выясняли условия получения и состав основных хроматов цинк-калия, получаемых при обработке окиси цинка различным количеством хромпика в пределах 50—180% от веса ZnO. Количество кислоты в этих опытах менялось в пределах 18—36% HCl или 24—48% H₂SO₄, причем большинство опытов было проведено с соляной кислотой. В части опытов мы заменяли соляную кислоту серной с целью выяснения влияния рода кислоты на состав основных хроматов. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Результаты опытов показывают, что окись цинка способна взаимодействовать с значительно большим количеством хромпика, чем по способу Mourdosch'a. С другой стороны, и при меньшем количестве хромпика получают окрашенные соединения определенного состава. Химический состав двойных соединений основного хромата цинка с хроматом калия, получаемых при обработке окиси цинка кислотой, зависит от количества хромпика, взятого для взаимодействия: чем его больше, тем в получаемом соединении больше содержится групп CrO₃ и K₂O, и тем меньше ZnO, гидратной и гигроскопической воды. Это видно из табл. 5.

ТАБЛИЦА 5
Получение основных хроматов из окиси цинка (в присутствии соляной кислоты)

№ опыта	Количество HCl (в мл) (пл. вес 1.183)	K ₂ Cr ₂ O ₇ (в г)	Осаждаемость Объем осадка в маточном растворе (в %)	Остаток в маточном растворе (в г)		Переходит в раствор при промывке хроматов (в г)		Выход основного хромата (в г)	Состав осадка				Гидратная вода	Гигроскопическая вода
				солей цинка в пересчете на ZnO	хромовокислого соединения в пересчете на K ₂ Cr ₂ O ₇	ZnO	CrO ₃		ZnO	CrO ₃	K ₂ O	Cl		
21	10.75	12.5	53	1.40	0.08	1.58	0.67	35.5	61.30	21.6	2.05	Нет	12.2	3.08
22		18.75	89	1.47	0.04	1.77	0.80	40.3	53.5	28.1	4.96			
23		25	40	0.80	0.05	1.50	1.20	45.8	48.92	33.23	7.0			
24		31.25	24	0.52	0.08	1.36	1.10	51.7	45.04	38.07	8.89			
25		37.5	24	0.27	0.12	1.16	1.60	56.9	42.53	41.15	9.96			
26		43.75	23	0.08	0.93	0.94	1.40	62	38.4	43.87	10.84			
27	14.33	12.5	34	2.82	0.04	2.60	1.00	32.7	59.70	22.64	2.86	1.03	—	2.85
28		18.75	81	2.40	0.03	2.00	1.00	38.7	52.48	29.92	5.86			
29		25	24	2.10	0.08	1.90	1.30	44.4	47.85	35.35	7.52			
30		31.25	24	1.64	0.04	1.60	1.10	49.9	41.91	39.95	9.27			
31		37.25	24	1.36	0.06	1.22	1.02	56.6	39.0	42.5	10.37			
32		45.00	20	Не определено				59.5	37.5	45.2	11.5			
33	21.5	12.5	23	6.2	0.051	2.73	0.82	28.6	54.1	26.60	4.60	1.74	11.38	1.72
34		18.75	23	5.6	0.041	2.99	0.80	35.2	47.1	34.9	7.2			
35		25	20	5.2	0.054	1.69	0.95	40.8	45.0	38.1	9.0			
36		31.25	20	5.1	0.057	1.86	0.90	45.8	38.1	43.5	10.9			
37		37.25	17	5.2	4.90	2.25	1.40	44.2	40.2	42.2	10.5			

Примечание. Количество окиси цинка во всех опытах было 25 г; общее количество воды — 300 мл; общее количество промывных вод — 2000 мл.

Соединение с наименьшим содержанием групп CrO₃ и K₂O получается при обработке окиси цинка 18% HCl и 50% K₂Cr₂O₇ от веса ZnO. Состав этого соединения 21.5% CrO₃; 2% K₂O и 61.3% ZnO. С увеличением количества хромпика содержание групп CrO₃ и K₂O увеличивается, и при 175% — 180% K₂Cr₂O₇ от веса ZnO получается соединение, содержащее наибольшее количество CrO₃ и K₂O (опыт 26, табл. 5): 44% CrO₃, 11% K₂O и 38% ZnO.

Количество кислоты, применяемое для обработки окиси цинка, оказывает определенное влияние на состав двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия: чем больше кислоты, тем, при одинаковом количестве хромпика соединение богаче группами CrO₃ и K₂O и беднее — ZnO и H₂O, т. е. кислота действует в том же направлении, что и хромпик.

Увеличение количества кислоты до 24% HCl от веса ZnO сказывается в небольшой степени. Так, напр., соединение, полученное при добавлении 24% HCl и 50% K₂Cr₂O₇ от веса ZnO (опыт 27), содержит 22.6% CrO₃ и 2.86% K₂O вместо 21.5 и 2.05 при меньшем количестве кислоты (18% HCl); для получения соединения с наибольшим содержанием CrO₃ и K₂O достаточно добавить 150% K₂Cr₂O₇ (опыт 31). При увеличении же количества кислоты до 36% содержание групп CrO₃ и K₂O увеличивается весьма сильно: при добавлении 50% K₂Cr₂O₇ от веса ZnO получается соединение, содержащее 26.6 CrO₃ и 4.6% K₂O (опыт 33), а продукт с наибольшим содержанием групп CrO₃ и K₂O получается при добавлении уже 125% K₂Cr₂O₇ вместо 175% от веса ZnO. Но изменение состава двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия путем добавления избытка кислоты не представляет практического интереса, так как при этом значительное количество цинка остается в маточном растворе и теряется при отмывке осадка от водорастворимых солей, причем чем больше кислоты, тем больше цинка остается в маточном растворе. Так, напр., при обработке

оксида цинка 36% HCl от веса ZnO (опыты 33—77, табл. 5) в маточном растворе остается 20—25% цинка от своего веса, независимо от количества добавляемого хромпика. При обработке же 18% HCl от веса ZnO (опыт 21—26) в маточном растворе остается немного цинка, причем это количество уменьшается с увеличением количества хромпика (до 0.3% от своего начального веса).

Как видно, цинк при избытке кислоты частично остается в маточном растворе и не вступает в реакцию. Хромпик же почти во всех опытах, независимо от количества кислоты, полностью вступает в реакцию и в маточном растворе остается лишь в незначительных количествах, обычно соответственно растворимости двойного соединения хромата цинка с хроматом калия в воде (опыты 27—31 и др., табл. 5). Исключение представляет лишь опыт 37, табл. 5, в маточном растворе которого остается значительное количество хромпика, в виду того, что в этом опыте к окиси цинка добавлено больше хромпика, чем требуется для получения двойного соединения с наибольшим содержанием групп CrO₃ и K₂O, а именно 150% K₂Cr₂O₇ при 36% HCl вместо 125% K₂Cr₂O₇ требуемых при этом количестве кислоты.

В общем виде двойные соединения основных хроматов цинка с хроматом калия могут быть представлены как $x\text{ZnO} \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как видно из табл. 5, все группы этого соединения находятся между собой в определенной зависимости, и процентное содержание одной из этих групп определяет и содержание остальных и, если два образца имеют одинаковое или близкое содержание одной из групп, напр. K₂O, то и группы ZnO, CrO₃, H₂O и даже гигроскопическая вода у них также близки. Это, напр., хорошо видно из сопоставления опытов 23, 29 и 34 (табл. 5). Содержание K₂O в них 7; 7.52 и 7.2%; а CrO₃ соответственно 33.23; 35.35; 34.9%; ZnO — 48.92; 47.85; 47.1; гигроскопическая вода — 1.66; 1.33 и 1.25%; то же самое и в других опытах.

Опыты с заменой соляной кислоты серной

Эти опыты проводились аналогично предыдущим. Результаты опытов приведены в табл. 6.

Опыты показали, что процесс образования двойных соединений хромата цинка с хроматом калия при работе с серной кислотой протекает таким же образом, как и при соляной кислоте. Состав же двойных соединений, полученных с серной кислотой, отличается тем, что они содержат значительное количество SO₄ групп. Количество этих групп тем больше, чем больше серной кислоты взято для обработки окиси цинка и чем меньше хромпика добавлено к обработанной ZnO. Наибольшее количество сернокислых групп в наших опытах доходит до 9.4% (опыт 38), а наименьшее — 2.93% (опыт 40), считая на SO₄.

Двойные соединения, полученные в присутствии соляной кислоты, как видно из табл. 5, содержат незначительное количество Cl групп.

ТАБЛИЦА 6

Получение основных хроматов из окиси цинка (в присутствии серной кислоты)

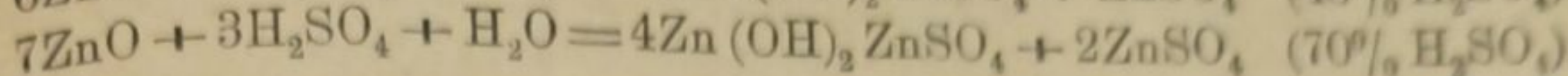
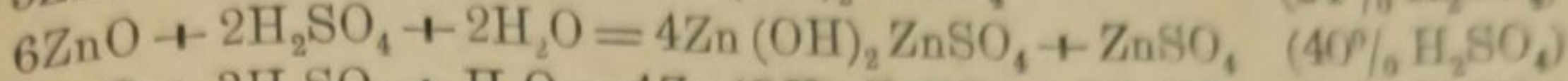
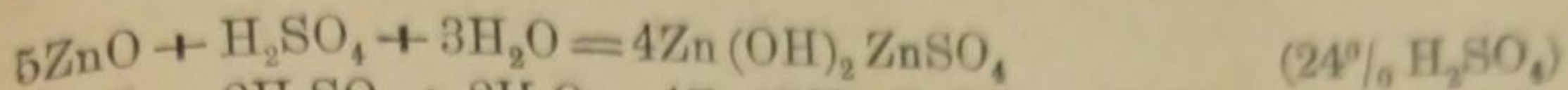
№ опыта	Количество кислоты H ₂ SO ₄ (в г)	Количество K ₂ Cr ₂ O ₇ (в г)	Осталось в маточном растворе (в г)		Выход хромата (в г)	Состав сухого хромата		
			ZnO	CrO ₃		ZnO	CrO ₃	SO ₃
38	12	25	1.50	0.1	48	43.7	29.7	9.4
39	8	25	0.1	0.5	48	45.2	30.9	5.1
40	6	25	0.05	1.25	48	49.2	32.2	2.93
41	8	45	—	4.5	60	39	41	3.06

Примечание. Окиси цинка в опытах — 25 г.

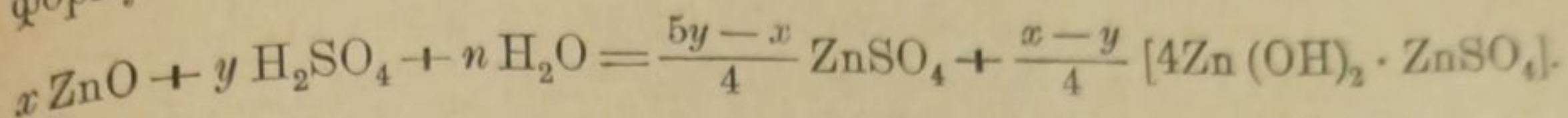
Обсуждение результатов опытов

Количество кислоты при обработке окиси цинка колебалось в наших опытах от 24 до 70% H₂SO₄, при соответствующем эквимолекулярном количестве HCl от веса ZnO. Это отвечает количеству в 0.2—0.6 молей H₂SO₄ или 0.4—1.2 молей HCl на 1 моль цинка. Реакции, происходящие при обработке окиси цинка кисло-

той, на основании полученных результатов (табл. 1 и 2) могут быть представлены следующим образом:



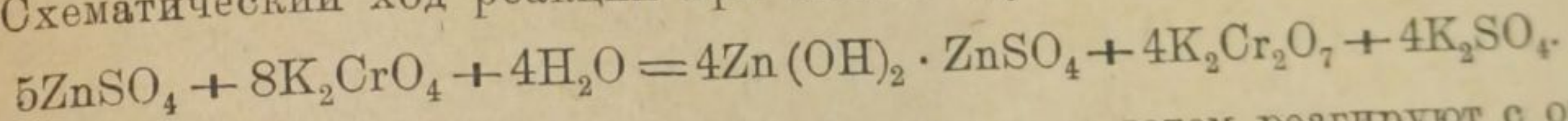
и т. д., т. е. при первой реакции весь цинк остается в осадке в виде основной соли, а в остальных — часть цинка переходит в раствор. В общем виде реакция взаимодействия окиси цинка с кислотой (взятой в отношении до $0.7 \text{H}_2\text{SO}_4$ на 1ZnO) может быть представлена в виде следующей формулы:



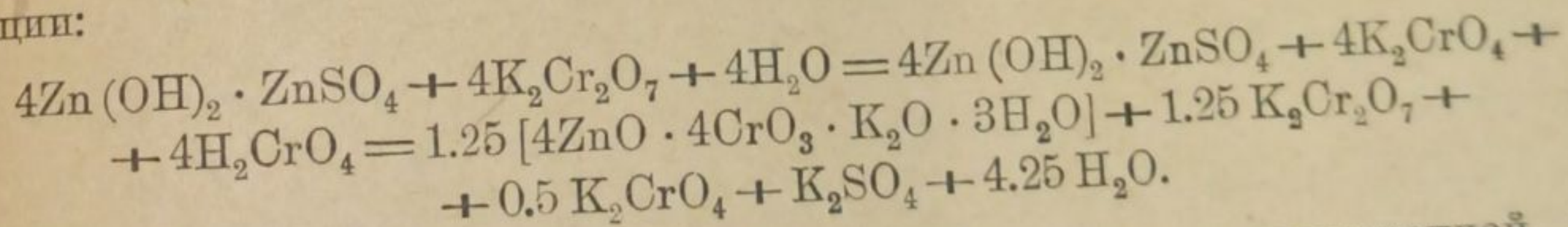
При работе с соляной кислотой значение „ y “ должно быть уменьшено в 2 раза. Значение обработки окиси цинка кислотой при получении цинковой желтой (цинкового крона) заключается в том, что основная сернокислая или хлористая соль цинка, получаемая при этой обработке, является более реакционноспособной и значительно легче, чем ZnO , вступает во взаимодействие с хромпиком, особенно при получении соединений, богатых группами CrO_3 и K_2O .

Процессы, происходящие при взаимодействии водорастворимых солей цинка с хроматом калия или натрия, лучше всего проследить на примере хромата калия, при котором концентрация растворов и условия промывки не влияют сильным образом на состав полученного продукта, как это имеет место при работе с хроматом натрия. Ход процесса образования двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия из ZnSO_4 и K_2CrO_4 может быть представлен таким образом, что вначале сернокислый цинк гидролизуются с образованием основной соли типа $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$; кислота же, выделяющаяся при гидролизе, переводит монохромат калия в бихромат.

Схематический ход реакции при этом следующий:



Основной сернокислый цинк и бихромат калия затем реагируют с образованием двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия по реакции:



Хромат $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, получаемый в концентрированной среде и при наличии большого избытка хромата калия, обладает способностью адсорбировать некоторое количество K_2CrO_4 .

Приведенные формулы довольно точно объясняют результаты наших опытов (табл. 3 и 4) по влиянию соотношения между реагентами (ZnCl_2 и Na_2CrO_4 ; ZnSO_4 и K_2CrO_4) на количество цинка, хромата и кислоты, остающихся в маточном растворе. И в действительности при соотношении $5\text{ZnSO}_4 + 5\text{K}_2\text{CrO}_4$ (опыт 18, табл. 4) в маточном растворе остается значительное количество непрореагировавшего цинка, так как взято недостаточно K_2CrO_4 — 5 молей вместо 8. При этом также остается и некоторое количество бихромата, но он не вступает в реакцию с растворами солей цинка. При соотношении же $5\text{ZnSO}_4 + 10\text{K}_2\text{CrO}_4$ (опыт 19, табл. 4), а также и $5\text{ZnCl}_2 + 10\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (опыт 16, табл. 3) цинк почти полностью реагирует и оседает в виде двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия или натрия.

Наличие бихромата в маточном растворе видно из красной окраски и значительной кислотности этого раствора (опыт 18 и 19, табл. 4).

Vanino и Ziegler⁷ предполагают, что при осаждении $ZnSO_4$ посредством K_2CrO_4 вначале образуется хромовокислый цинк, $ZnCrO_4$, который затем гидролизуется и переходит в соединение, содержащее 42.8% ZnO ; 38.1% CrO_3 и 19.1% K_2O и отвечающее таким образом составу $4ZnO \cdot 3.2CrO_3 \cdot 1.6K_2O$. Свои предположения об образовании $ZnCrO_4$ как промежуточного продукта они обосновывают тем, что соотношение между ZnO и CrO_3 в осадке, не отмытом от водорастворимых солей (и, следовательно, не подвергнутом "гидролизу"), соответствует 1:1 как у $ZnCrO_4$.

Таким образом эти авторы приводят результаты, отличающиеся от наших как по составу получаемого соединения, так и по ходу процесса его образования.

Причина расхождения объясняется тем, что Vanino и Ziegler при анализе осадков не учитывали наличия в них гидратной воды и сернокислых групп, а содержание K_2O они определяли по разности. При определении состава неотмытого осадка они даже не учитывали наличия в нем и K_2O . В виду этого они и приходят к неверным результатам как по составу осадков, так и по представлению о ходе процесса. Необходимо добавить, что в действительно получаемом осадке:

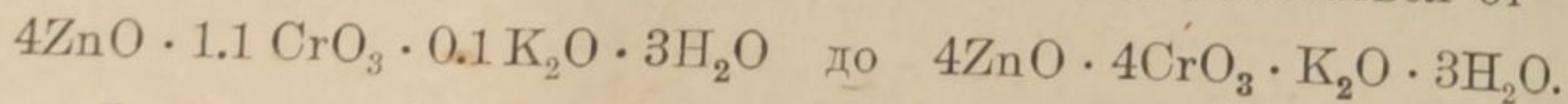
$ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ отношение ZnO к CrO_3 также равно 1:1, но на основании этого нельзя предположить, что мы здесь имеем дело с чистым $ZnCrO_4$.

ТАБЛИЦА 7

№ опыта	Состав двойных соединений хроматов цинка с хроматом калия
21	$4ZnO \cdot 1.12CrO_3 \cdot 0.115K_2O \cdot 3H_2O$
27	$4ZnO \cdot 1.22CrO_3 \cdot 0.165K_2O \cdot 3.3H_2O$
24	$4ZnO \cdot 2.74CrO_3 \cdot 0.68K_2O \cdot 3H_2O$
25	$4ZnO \cdot 3.0CrO_3 \cdot 0.77K_2O \cdot 3.1H_2O$
32	$4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$

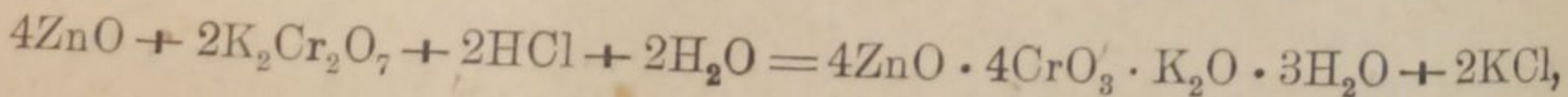
Двойные соединения основного хромата цинка с хроматом калия, как было указано, могут быть в общем виде представлены как соединение, состоящее из групп CrO_3, ZnO, K_2O и H_2O , т. е. в виде $xZnO \cdot yCrO_3 \cdot zK_2O \cdot nH_2O$. Химический состав отдельных соединений, полученных нами в предыдущих опытах, приведен в табл. 7.

Из таблицы видно, что из окиси цинка можно получать двойные соединения различного состава, причем на 1 моль ZnO приходится: от 0.25 до 1 моля CrO_3 , от 0.02 до 0.25 молей K_2O и почти всегда 0.75 молей гидратной воды, т. е. химический состав этих соединений может колебаться от

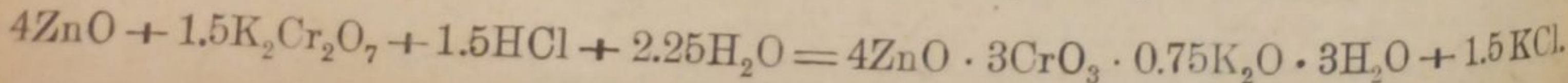


Общая формула двойных соединений основного хромата цинка с хроматом калия может быть представлена в виде $4ZnO \cdot x CrO_3 \cdot \frac{x}{a} K_2O \cdot 3H_2O$, причем x может меняться в пределах от 1 до 4, а a для большинства двойных соединений, имеющих техническое значение в качестве пигментов (содержащих не менее 35% CrO_3 в своем составе), равен 4. Для соединений, более бедных группами CrO_3 , значение a постепенно увеличивается до 4.5; 5; 6 и даже 7.

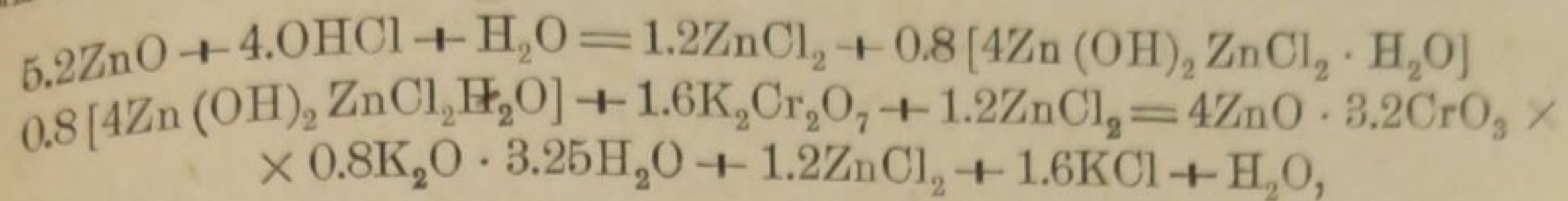
Состав двойных соединений основного хромата цинка с хроматом калия зависит от соотношения между окисью цинка, хромпика и кислотой. Хромпик следует брать из расчета получения соединения необходимого состава. Количество кислоты в основном следует брать из расчета связывания той части калия из хромпика, которая не входит в состав двойного соединения. Например, соединение состава $4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ должно получаться при следующем количестве кислоты:



а соединение состава $4ZnO \cdot 3CrO_3 \cdot 0.75K_2O \cdot 3H_2O$ — при ином:



При увеличении количества кислоты против расчетного часть цинка переходит в раствор и выходит из сферы реакции. Хромпик вследствие этого реагирует с меньшим количеством окиси цинка (находящимся в виде основной соли цинка), чем было задано вначале. Поэтому двойные соединения основного хромата цинка с хроматом калия, полученные в присутствии большого количества кислоты, содержат больше групп CrO_3 и K_2O , чем при меньшем количестве кислоты. Для примера приводим реакцию получения двойного соединения основного хромата цинка с хроматом калия при обработке окиси цинка избыточным количеством кислоты $\sim 35\%$ HCl от веса ZnO :



т. е. большое количество цинка (23%) остается в растворе, отношение хромпика к окиси цинка увеличивается, и получается соединение, более богатое группами CrO_3 и K_2O , чем то, которое должно было бы получаться по первоначальному соотношению между окисью цинка и хромпика ($4\text{ZnO} \cdot 2.5\text{CrO}_3 \cdot 0.6\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O}$).

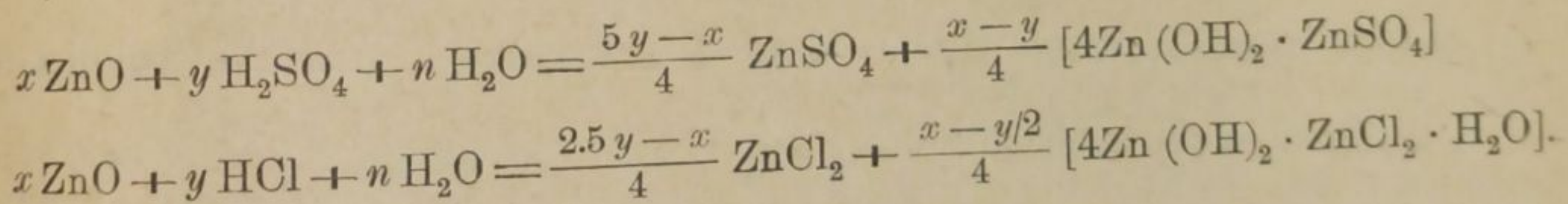
Необходимо отметить, что для технических целей количество кислот для обработки окиси цинка не должно быть меньше количества, требуемого по отношению $5\text{ZnO} + 2\text{HCl}$ или $5\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4$, так как лишь в этом случае в качестве промежуточного продукта получается основная сернокислая или хлористая соль цинка $4\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnSO}_4$ или $4\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая лучше реагирует с хромпиком, чем окись цинка, обработанная меньшим количеством кислоты.*

Выводы

1. При взаимодействии окиси цинка с различными количествами хромпика получаются хроматы цинка различного состава, от $4\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Все эти соединения могут быть выражены общей формулой: $4\text{ZnO} \cdot x\text{CrO}_3 \cdot x/a \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, в которой x колеблется от 1 до 4, а $a=4$ для соединений, представляющих техническую ценность в качестве желтых пигментов (цинковый крон, цинковая желтая).

2. При обработке окиси цинка серной или соляной кислотой, часть цинка переходит в раствор в виде ZnSO_4 или ZnCl_2 , а часть остается в осадке в виде основной соли состава: $4\text{Zn}(\text{OH})_2\text{ZnSO}_4$ или $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Распределение цинка между осадком и раствором зависит от количества кислоты, взятой для обработки, что можно изобразить следующей реакцией:

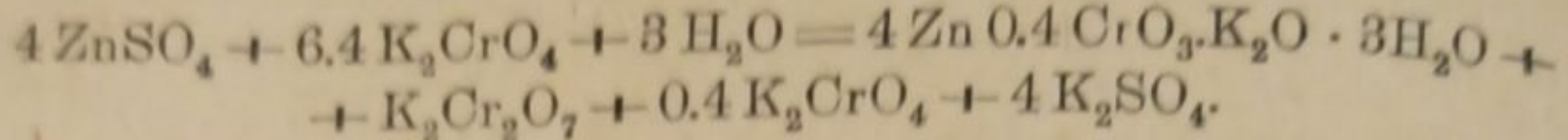


3. Количество кислоты, необходимое для обработки окиси цинка при получении различных хроматов цинка, следует брать из расчета связывания той части калия из хромпика, которая не входит в состав получаемого соединения. При применении серной кислоты необходимо учесть, что часть кислоты связывается с окисью цинка и остается в готовом продукте. С увеличением количества кислоты против расчетного часть цинка переходит в маточный раствор и теряется при отмывке осадка от водорастворимых солей.

4. Ход процесса образования сложных хроматов цинка при взаимодействии водных растворов ZnSO_4 или ZnCl_2 с K_2CrO_4 может быть представлен таким образом, что вначале, в результате гидролиза, соль цинка переходит в основную соль, а хромат — в бихромат. Основная соль цинка и бихромат

* В работе по разделу 1 и частично 3 принимала участие О. Гуляева.

образуют затем соединение состава: $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ход процесса может быть представлен следующей схематической реакцией:



5. Взаимодействие концентрированных растворов ZnSO_4 или ZnCl_2 и Na_2CrO_4 происходит таким же образом, как и при K_2CrO_4 (пункт 4). При этом также образуется двойное соединение состава: $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Необходимо отметить, что состав этого соединения остается постоянным и при наличии в растворе большого избытка Na_2CrO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Philippona u. Prüssen. Ann Ch., 73, 92 (1869). — 2. Freese. Ber., 2, 478 (1869). — 3. Gröger. Monatschr., 25, 520 (1904). — 4. Bock. Koll. Z., 20, 145 (1917). — 5. Weber. Dinglers Polytechn. Journ., 279, 284 (1891). — 6. U. Wagner. Farben-Zeitung, 968, 1933. — 7. Vanino u. Ziegler. Ch. Z., 49, 233 (1925). — 8. Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III, 530. — 9. Церр-Рюбенкамп. Руководство по производству минеральных красок. Лгр., 1932, стр. 303. — 10. Bock. Herstellung von Buntfarben, 1927, стр. 42-46. — 11. Kühne. Farbe und Lack, 230, 1930. — 12. Feinknecht. Helv. Chim. Acta, 13, 22 (1930).

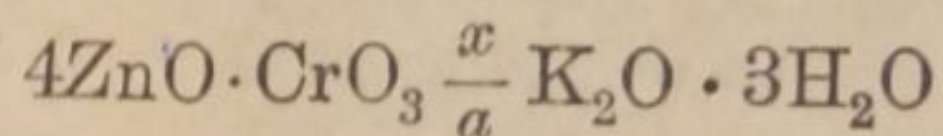
Поступило в Редакцию
26 января 1939 г.

DIE UNTERSUCHUNG DER DARSTELLUNGSBEDINGUNGEN VON ZINKCHROMATEN (ZINKKRON, ZINKGELB)

I. Riskin

Studiert ist der Darstellungsprozess der Zinkchromate durch Behandlung des Zinkoxyds mit Säure und Kaliumbichromat. Festgestellt ist, dass bei der Behandlung des Zinkoxyds mit Säure ein Teil Zink im Niederschlage in Form von basischem Salze $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ oder $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zurückbleibt, und ein Teil als ZnSO_4 oder ZnCl_2 in Lösung übergeht.

Bei Zugabe von Kaliumbichromat zu mit Säure behandeltem Zinkoxyd werden Chromate verschiedener Zusammensetzung erzielt, je nach der Menge von Bichromat. Die Zusammensetzung der Chromate kann durch die Formel



dargestellt werden, wobei x von 1 bis 4 schwankt und a für technische gute Chromate (Zinkkron) gleich 4 ist.

Untersucht ist auch der Gang des Wechselwirkungsprozesses der wässrigen Lösungen von ZnSO_4 oder ZnCl_2 mit Kalium oder Natriumchromat. Festgestellt ist, dass der Prozess recht genau durch bestimmte Gleichung dargestellt werden kann. Wahrscheinlich verläuft der Prozess anfangs unter Bildung von basischem Zinksalz und Bichromat, welche weiter reagieren und Zinkchromat von der Zusammensetzung $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ geben. Letzteres entsteht nur beim Arbeiten mit konzentrierten Lösungen.

СЕЛЕКТИВНАЯ АБСОРБЦИЯ СЕРОВОДОРОДА

Д. В. Безулый и М. М. Рудаков

Харьковский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

В решении проблемы очистки промышленных газов от сероводорода посредством промывных жидкостей ясно обозначаются два направления: 1) методы получения элементарной серы и 2) методы получения соединений серы — сульфата аммония и серной кислоты.

Из методов первой группы, нашедших практическое применение в коксовой промышленности, следует указать общеизвестные модификации методов Thylox и Ferrox I; методы второй группы (Пти, алказидный, фенолятный^{2,3}) до последнего времени пользовались меньшим вниманием со стороны промышленности.

В настоящее время можно полагать, что удовлетворение потребностей народного хозяйства в элементарной сере пойдет по линии утилизации обжиговых газов медеплавильных печей и интенсификации добычи минеральной серы; в таком случае сероводород промышленных газов более целесообразно перерабатывать в серную кислоту методом „мокрого катализа“.⁴

Такая постановка вопроса обуславливает перспективность второй группы способов очистки промышленных газов от сероводорода.

Эти методы, имея в своей основе процесс селективной абсорбции, различаются друг от друга составом абсорбционных жидкостей: в методе Пти — карбонат калия, в фенолятном — раствор фенолята натрия, в алказидном — щелочные соли аминокислот. Указанные продукты вырабатываются в ограниченном количестве и имеют высокую стоимость; даже наиболее доступный из этих реагентов — карбонат калия — все же является дорогим продуктом, к тому же в оформлении Пти 20% раствор карбоната калия при промывке газа, содержащего 0.6% H₂S и 2.5% CO₂, накопляет 10 г сероводорода на литр, снижая концентрацию угольной кислоты в газовой фазе на 0.5%; при таких условиях требуется большое количество оборотной абсорбционной жидкости, что увеличивает потери и эксплуатационные расходы.

Подыскание более дешевого и эффективного абсорбента является актуальной задачей, и настоящая работа имела целью исследовать условия селективной абсорбции сероводорода коксового газа концентрированным раствором смеси щелочных карбоната и сульфида.

При промывке смесей углекислоты и сероводорода, разбавленных инертным газом, абсорбентом указанного состава могут происходить процессы согласно уравнениям:

- 1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$,
- 2) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaHCO}_3$,
- 3) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHS} = \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$,
- 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{NaHS}$,
- 5) $\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3$,
- 6) $\text{H}_2\text{S} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,

т. е. могут происходить процессы абсорбции активных компонентов и процессы их взаимного вытеснения.

Для экономии процесса очистки от сероводорода чрезвычайно важно выяснить условия, при которых реакции 1, 2, 3, в противоположность реакциям 4, 5, 6, будут иметь наименьшую скорость; другими словами, нам надо знать изменения коэффициента абсорбции углекислоты и сероводорода в зависимости от условий технологического оформления процесса абсорбции.

Абсорбция углекислоты щелочными растворами изучалась многими учеными. Раупе and Dodge⁵ установили, что коэффициент абсорбции не зависит от концентрации углекислоты в газовой фазе, четырехкратное увеличение скорости газа не влияет на коэффициент абсорбции; это абсорбции, прибавление бикарбоната к раствору понижает коэффициент абсорбции; это

СЕЛЕКТИВНАЯ АБСОРБЦИЯ СЕРОВОДОРОДА

Д. В. Безуглый и М. М. Рудаков

Харьковский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

В решении проблемы очистки промышленных газов от сероводорода посредством промывных жидкостей ясно обозначаются два направления: 1) методы получения элементарной серы и 2) методы получения соединений серы — сульфата аммония и серной кислоты.

Из методов первой группы, нашедших практическое применение в коксовой промышленности, следует указать общеизвестные модификации методов Thylox и Fettox¹; методы второй группы (Пти, алказидный, фенолятный^{2,3}) до последнего времени пользовались меньшим вниманием со стороны промышленности.

В настоящее время можно полагать, что удовлетворение потребностей народного хозяйства в элементарной сере пойдет по линии утилизации обжиговых газов медеплавильных печей и интенсификации добычи минеральной серы; в таком случае сероводород промышленных газов более целесообразно перерабатывать в серную кислоту методом „мокрого катализа“⁴.

Такая постановка вопроса обуславливает перспективность второй группы способов очистки промышленных газов от сероводорода.

Эти методы, имея в своей основе процесс селективной абсорбции, различаются друг от друга составом абсорбционных жидкостей: в методе Пти-карбонат калия, в фенолятном — раствор фенолята натрия, в алказидном — щелочные соли аминокислот. Указанные продукты вырабатываются в ограниченном количестве и имеют высокую стоимость; даже наиболее доступный из этих реагентов — карбонат калия — все же является дорогим продуктом, к тому же в оформлении Пти 20% раствор карбоната калия при промывке газа, содержащего 0.6% H₂S и 2.5% CO₂, накапливает 10 г сероводорода на литр, снижая концентрацию угольной кислоты в газовой фазе на 0.5%; при таких условиях требуется большое количество оборотной абсорбционной жидкости, что увеличивает потери и эксплуатационные расходы.

Подыскание более дешевого и эффективного абсорбента является актуальной задачей, и настоящая работа имела целью исследовать условия селективной абсорбции сероводорода коксового газа концентрированным раствором смеси щелочных карбоната и сульфида.

При промывке смесей углекислоты и сероводорода, разбавленных инертным газом, абсорбентом указанного состава могут происходить процессы согласно уравнениям:

- 1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$,
- 2) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaHCO}_3$,
- 3) $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHS} = \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$,
- 4) $\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} = 2\text{NaHS}$,
- 5) $\text{H}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3$,
- 6) $\text{H}_2\text{S} + \text{NaHCO}_3 = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$,

т. е. могут происходить процессы абсорбции активных компонентов и процессы их взаимного вытеснения.

Для экономики процесса очистки от сероводорода чрезвычайно важно выяснить условия, при которых реакции 1, 2, 3, в противоположность реакциям 4, 5, 6, будут иметь наименьшую скорость; другими словами, нам надо знать изменения коэффициента абсорбции углекислоты и сероводорода в зависимости от условий технологического оформления процесса абсорбции.

Абсорбция углекислоты щелочными растворами изучалась многими учеными. Рауне and Dodge⁵ установили, что коэффициент абсорбции не зависит от концентрации углекислоты в газовой фазе, четырехкратное увеличение скорости газа не влияет на коэффициент абсорбции, прибавление бикарбоната к раствору понижает коэффициент абсорбции; это

снижение по экспериментальным данным Harte and Baker⁶ для раствора двунаормальной по иону натрия выразится данными:

Нормальность бикарбоната 0; 0.05; 0.1; 0.3
 Коэффициент абсорбции K_g 0.07; 0.05; 0.04; 0.03

Hitchcock⁷ выражает зависимость скорости абсорбции углекислоты для случая чистого газа от химического состава абсорбента уравнениями:

$$\text{Для КОН} \dots y'_0 = \frac{1.210 C_g^{1.171}}{z} \dots (1)$$

$$\text{Для NaOH} \dots y'_0 = \frac{1.207 C_g^{1.111}}{z} \dots (2)$$

$$\text{Для K}_2\text{CO}_3 \dots y'_0 = \frac{0.2016 (0.02 + C_g)^{0.4640}}{z} \dots (3)$$

$$\text{Для Na}_2\text{CO}_3 \dots y'_0 = \frac{1858 (0.01 + C_g)^{0.3715}}{z} \dots (4)$$

При соприкосновении чистого CO_2 со смесью щелочи и карбоната скорость абсорбции (в мл на 1 см^2 поверхности соприкосновения в 1 мин.) выражается суммой соответствующих уравнений 1—4, следовательно, Hitchcock констатирует независимость действия каждого из компонентов смешанного абсорбента.

Иллюстрацией этих формул является табл. 1 сравнительной скорости абсорбции

ТАБЛИЦА 1

Абсорбент	Концентрация абсорбента (в нормалах)					
	0.1	0.5	1	2	3	4
NaOH	0.15	0.58	1.14	2.17	2.80	2.92
Na_2CO_3	0.08	0.155	0.18	0.18	0.175	0.128
$\frac{Y_{\text{NaOH}}}{Y_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$	1.9	3.7	6.3	12	16	22.8
KOH	0.2	0.64	1.38	2.57	3.62	4.51
K_2CO_3	0.09	0.175	0.22	0.255	0.263	0.252
$\frac{Y_{\text{KOH}}}{Y_{\text{K}_2\text{CO}_3}}$	2.2	3.7	6.3	10.0	13.8	18.0

чистого CO_2 растворами щелочных карбонатов и гидратов по экспериментальным данным того же автора.

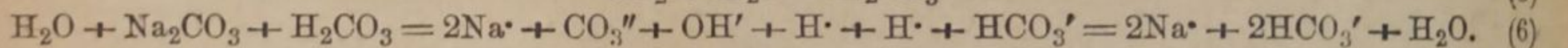
Как уравнения 1—4, так и приведенная таблица показывают, что скорость абсорбции CO_2 растворами щелочей значительно выше, чем для растворов карбонатов калия и натрия; объяснить это различие значением pH растворов нельзя, так как отношение C_{OH} будет значительно больше, напр., для нормальных

$$\text{растворов } \frac{C_{\text{OH}} \text{ КОН}}{C_{\text{OH}} \text{ K}_2\text{CO}_3} = \frac{0.75}{0.012} = 62.5$$

(коэффициент активности для нормального раствора КОН взят по Льюису и Рендаллу „Химическая термодинамика“, стр. 282).

На основании работы Eucken und Grutzner⁸ различие в скорости абсорбции углекислоты гидрокси-

дами и карбонатами щелочей можно объяснить тем, что при употреблении количеств щелочи, достаточных для образования карбоната, реакция $\text{CO}_2 + 2\text{OH}' = \text{CO}_3'' + \text{H}_2\text{O}$ происходит практически моментально; медленная реакция нейтрализации раствора CO_2 наблюдается при образовании бикарбоната, по схеме



Реакция (6), как ионная, происходит моментально, следовательно, скорость всего процесса обуславливается скоростью реакции (5), характеризующейся константой скорости 0.09 сек.^{-1} при 18° .

Отсюда мы можем заключить, что величина коэффициента абсорбции будет зависеть от продолжительности соприкосновения фаз.

Higbie⁹ указывает, что время соприкосновения пузырьков газа с жидкостью в барботажных аппаратах равно 0.01 сек. , в башнях с насадкой 1.07 сек.

Bütefisch¹⁰ приводит примеры практического осуществления принципа селективной абсорбции сероводорода из смеси его с углекислотой в инертном газе (коксовый газ). В деэинтеграторе при продолжительности соприкосновения 0.63 сек. поглощается 90% H_2S и 90% CO_2 в случае применения в качестве абсорбента щелочной соли аминокислоты.

Для газа, содержащего 70% H_2S и 70% CO_2 , при продолжительности соприкосновения в 1 сек. , сероводород связывается на 95% .

Все эти факты показывают, что в основе процесса селективной абсорбции сероводорода в присутствии углекислоты лежит явление гидратации последней; если бы гидрата-

ния была мгновенной реакцией, то можно было бы считать преимущественной абсорбцией угольной кислоты, как более сильной кислоты, константы диссоциации которой меньше из-за. В соотношении с константами диссоциации H_2S ,

K_1^* — константа первичной диссоциации угольной кислоты с учетом степени гидратации уголекислого газа, K_1^b — кажущаяся константа диссоциации угольной кислоты.

Таким образом для определения условий селективной абсорбции сероводорода раствором соды надо знать зависимость коэффициентов абсорбции уголекислоты и сероводорода от температуры, скорости газа.

Методика определения коэффициента абсорбции наиболее обстоятельно разработана для процессов абсорбции газом жидкостями в башнях с насадкой и состоит в определении изменений состава жидкой и газовой фаз по высоте башни с изменением одного фактора при постоянных значениях остальных. Обычно коэффициенты абсорбции могут быть определены из уравнений:

$$K_g = \frac{\frac{dW}{d\delta}}{A \Delta P_{av}} \quad \text{или} \quad K_g a = \frac{\frac{dW}{d\delta}}{v \Delta P_{av}}, \quad \text{где } \frac{dW}{d\delta} \text{ скорость абсорбции (вес в единицу времени), } A \text{ — поверхность соприкосновения, через которую происходит движение абсорбции, } v \text{ — объем башни, } \Delta P_{av} \text{ — средняя движущая сила, определяемая как: 1) разность между парциальным давлением абсорбируемого газа в газовой фазе и соответствующим противодавлением поглощаемого компонента из жидкой фазы снизу башни; 2) такая же разность сверху башни; 3) логарифмическая средняя движущая сила сверху и снизу погло- тельной башни.$$

Некоторые авторы считают, что изучение абсорбции в маленьких лабораторных башнях с насадкой дает ошибочные результаты, другие же утверждают, что слишком большая аппаратура влечет ряд трудностей и понижает точность опытов. Действительно, для обоих типов башен с насадкой трудно определить фактическую скорость газа относительно поверхности насадки вследствие появления в ней каналов и извилистого движения газа, тем более что с изменением типа насадки, как известно, условия протекания жидкости изменяются.

Значительно легче наблюдать характер и поверхность течения жидкости, а также определять скорость газа в безнасадочной цилиндрической башне с орошаемыми стенками.

В своих опытах мы пользовались преимущественно последним принципом, применяя в качестве абсорбера цилиндрические стеклянные трубки, причем для больших скоростей газа в целях его полной однородности оказалось целесообразным пользоваться концентрическими двойными трубками. Площадь соприкосновения газа и жидкости = 0.178 м².

Светильный газ подавался насосом из сети, промывался 40% раствором КОН от кислых составных частей и гидросульфитом от кислорода, увлажнялся, обогащался до нужной концентрации уголекислотой и сероводородом и поступал снизу трубки в абсорбер, а выходил сверху через воронку, служившую для равномерного распределения жидкости по стенкам трубки. Отбор проб газа до и после абсорбции производился через специальные краны.

Анализ газа на содержание H_2S производился 0.1 н. раствором J_2 а CO_2 — раствором $Ba(OH)_2$.

В жидкости до и после абсорбции определялось содержание карбоната, бикарбоната, сульфида, сульфидгидрата по Федотьеву, т. IV.

Необходимые для расчета значения равновесных парциальных давлений явились предметом отдельного исследования.

При постоянной скорости газового и жидкого потока коэффициент абсорбции H_2S будет являться функцией состава абсорбента, в случае K_2CO_3 или Na_2CO_3 абсорбент по мере накопления сероводорода будет обогащаться бикарбонатом и сульфидгидратом с одновременным уменьшением концентрации карбоната. Выразить изменение коэффициента абсорбции в зависимости от этих трех переменных неудобно, поэтому влияние этих трех факторов мы заменили одним — рН раствора. Для вычисления этой величины мы воспользовались уравнением Michaelis'a:¹¹

$$k = \frac{K_1(A_1 - L) + K_2(A_2 - L)}{2L} + \sqrt{\left[\frac{K_1(A_1 - L) + K_2(A_2 - L)}{2L} \right]^2 + \frac{K_1 K_2}{L} (A_1 + A_2 - L)}$$

где K_1 — константа диссоциации H_2S , K_2 — вторая константа диссоциации H_2CO_3 , A_1 , A_2 и L — моли углекислоты, сероводородной кислоты, сумма карбонатной и сульфгидратной щелочей. Это уравнение дает концентрации водородных ионов при нейтрализации смеси двух кислот основанием; хотя мы имеем дело с двухосновными кислотами, но мы можем себе представить процесс абсорбции как распределение основания между сероводородной кислотой первой степени диссоциации и угольной кислотой второй степени диссоциации (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

H_2CO_3		H_2S	H_2CO_3	H_2S
K_1^a	K_1^b	K_1	K_2	K_2
$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$0,9 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$

одновременной абсорбции их растворами поташа в условиях, характерных для предыдущей таблицы.

Экспериментально найденные значения коэффициента абсорбции сероводорода поташом и содой при малых скоростях — 0.03 м/сек. и плотностях орошения 4 мл на 1 см периметра трубки представлены в табл. 3. Как показывает табл. 3, коэффициент абсорбции сероводорода с уменьшением рН раствора убывает. В табл. 4 приведены значения коэффициентов абсорбции H_2S и CO_2 при

ТАБЛИЦА 3

Зависимость коэффициента абсорбции H_2S от рН орошающей жидкости

№ опыта	H_2S в газовой фазе (в %)	Орошающая жидкость				K_g ег атм. час. кв. м	Абсорбент
		A_1	A_2	L	рН		
1	5.54	0.185	0.915	0.935	10.89	2.7	} K_2CO_3
2	6.38	0.315	0.88	0.925	10.63	2.19	
3	4.29	0.3	0.9	0.93	10.59	2.13	
4	6.0	0.32	0.89	0.89	10.49	1.8	
5	6.9	0.3	0.905	0.88	10.47	1.7	
6	4.2	0.4	0.945	0.855	10.19	1.6	
7	3.54	0.445	0.915	0.845	10.114	1.5	
8	3.1	0.425	0.215	0.835	10.13	1.4	
9	1.2	0.19	1.41	1.42	11.10	3.9	

ТАБЛИЦА 4

Взаимное влияние H_2S и CO_2 на коэффициенты абсорбции этих газов

№ опыта	H_2S в газовой фазе (в %)	CO_2 в газовой фазе (в %)	Орошающая жидкость				$K_g H_2S$ ег атм. час. кв. м	$K_g CO_2$ ег атм. час. кв. м
			A_1	A_2	L	рН		
1	2.8	4.14	0.342	1.003	0.807	10.17	0.69	0.27
2	3.0	3.40	0.320	0.945	0.785	10.22	1.08	0.4
3	3.02	4.95	0.14	0.87	0.62	10.31	1.1	0.15
4	3.21	2.2	0.275	0.92	0.865	10.50	1.2	1.17
5	0	6.16	—	—	—	—	0	1.3
6	0	5.89	—	—	—	—	0	—

Сравнивая цифры табл. 4 с данными табл. 3, можно констатировать взаимное уменьшение коэффициентов абсорбции H_2S и CO_2 при совместной абсорбции. Как общее заключение по табл. 3 и 4, можно сказать, что при малых скоростях интенсивность процесса абсорбции сероводорода является функцией рН абсорбента. Влияние скорости газового потока на коэффициент абсорбции сероводорода видно из данных табл. 5

ТАБЛИЦА 5

Влияние скорости газового потока на коэффициент абсорбции сероводорода

№ опыта	H_2S газовой фазы (в %)	CO_2 газовой фазы (в %)	Скорость газа (в м/мин.)	Орошаемая жидкость				кг кг атм. час./кв. м
				A_1	A_2	L	рН	
1	1.18	1.6	2.94	0.20	1.43	1.4	10.96	3.93
2	0.96	1.50	14.70	0.235	1.565	1.565	11.0	20.80
3	0.86	0		0.255	1.525	1.515	10.92	26.2
4	1.0	0		0.285	1.515	1.525	10.92	25.0
5	1.09	0		0.35	1.53	1.52	10.896	25.0
6	1.0	1.5	29.40	0.26	1.50	1.51	10.85	38.1
7	1.08	1.5		0.14	1.57	1.57	11.22	37.6
8	1.01	0		0.205	1.585	1.575	11.023	47.1
9	0.92	1.55		0.185	1.795	1.475	11.0	51.8
10	1.04	0	58.80	0.275	1.49	1.495	11.15	60.8
11	1.09	0		0.255	1.44	1.475	10.92	60.7

Как видно, коэффициент абсорбции сероводорода резко возрастает с увеличением скорости газового потока. При всех исследованных скоростях присутствие в газовой фазе CO_2 снижает коэффициент абсорбции H_2S . При скоростях 29 м/мин. и выше практически прекращается абсорбция углекислоты из газовой смеси.

В противоположность опытам при малых скоростях в настоящих условиях изменение рН абсорбента не имеет значительного влияния на коэффициент абсорбции сероводорода.

Таким образом проведенные эксперименты указывают условия, при которых сероводород может быть селективно отмыт из его смеси с углекислотой; наиболее действительным фактором оказывается продолжительность соприкосновения фаз, находящая свое конкретное выражение в скорости газового потока. Однако для практических целей имеет существенное значение степень накопления сероводорода в абсорбционной жидкости.

Для достижения оптимальных показателей и по этому пункту необходима нейтрализация образовавшихся при поглощении сероводорода кислых солей — сульфгидрата и бикарбоната натрия, благодаря чему снижается равновесное противодавление абсорбируемых газов над абсорбционной жидкостью; в абсорбционных циклах после нейтрализации в качестве абсорбента будет служить смесь сульфида и карбоната натрия. Найденный нами коэффициент абсорбции сероводорода для раствора сернистого натрия при линейной скорости газа 29 м/мин. имеет, примерно, то же значение, как и для раствора соды $\frac{кг}{атм. час. кв. м}$, следовательно, указанные компоненты будут участвовать в абсорбционном процессе в равной мере; однако, пока в растворе присутствует сульфид, образование бикарбоната не может иметь места, так как последний гидроксильными ионами, происходящими от гидролиза сульфида, будет переводиться в карбонат. Селективная абсорбция сероводорода раствором соды с применением принципа нейтрализации кислых солей едким натром осуществлена нами в системе трех скрубберов наполненных насадкой из стеклянного боя; скрубберы монтировались из стеклян-

ных трубок $d=3.92$ см (III скруббер), 3.77 см — (II скруббер) и 4 см (I скруббер); равномерное распределение процесса абсорбции между скрубберами регулировалось высотой насадки, которая для I скруббера по ходу газа равнялась 54 см, для II—54 см, для III—133 см.

Абсорбционная жидкость, стекающая со второго и третьего по ходу газа скруббера, согласно аналитическим данным, смешивалась с расчетным количеством едкого натра и поступала на орошение последующего скруббера.

Скорость газового потока держалась в пределах 0.27—0.3 м/сек., плотность орошения скруббера 4 м³/час. поперечного сечения скруббера.

Экспериментальные данные приведены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6

№ опыта	Сероводород в газовой фазе (в %)					Углекислота в газовой фазе (в %)			Насколько H ₂ S (в молях) на 1 л жидкости
	поступающий на I скруб.	поступающий на II скруб.	поступающий на III скруб.	отходящий газ	суммарный % очистки	поступающая на I скруб.	отходящий газ	суммарный % очистки	
1	1.21	0.67	0.39	0.016	98.7	2.60	2.53	2.7	0.9
2	0.96	0.55	0.24	0.094	90.0	0.93	0.91	1.8	0.93
3	1.00	0.81	0.5	0.12	88	1.47	1.35	8.1	0.85
4	0.94	0.63	0.23	0.09	91.0	1.38	1.25	9.4	0.96
5	0.98	0.58	0.28	0.05	95.0	1.41	1.36	7.0	0.89

Как видно из табл. 6, свести на-нет абсорбцию углекислоты не удается, но в сущности, мы имеем процесс селективной абсорбции, так как очистка газа от сероводорода достигает 90—98%, в то время как очистка от углекислоты происходит всего на 7—9%; расход едкого натра в молях на моль абсорбированного сероводорода показывает, что сероводород связывается едким натром из расчета моль на моль, т. е. внешняя сторона явления такова, как будто мы орошение скруббера производим раствором едкого натра, а присутствие других компонентов предохраняет от абсорбции углекислоты. Процесс десорбции сероводорода из абсорбционной жидкости и одновременная регенерация абсорбента согласно исследованию термической диссоциации водных растворов сульфидрата натрия, выполненному Е. А. Соколовой и Л. М. Литвиновой,¹² могут быть осуществлены кипячением при условии добавки бикарбоната натрия.

В ы в о д ы

При малых скоростях газового потока (0.03 м/сек.) коэффициент абсорбции сероводорода зависит от рН абсорбционной жидкости. В этих условиях при одновременной абсорбции углекислоты и сероводорода наблюдается взаимное снижение коэффициентов абсорбции этих газов, причем для углекислоты это явление выражено более резко. С увеличением скорости газового потока (до 0.5—1 м/сек.) влияние рН абсорбционной жидкости скрадывается, практически наблюдается селективная абсорбция сероводорода: очистка газа от сероводорода достигает 90—98%, от углекислоты — 7—9%. Явление селективности объясняется тем, что абсорбция углекислоты проходит через стадию медленной реакции гидратации углекислого газа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. Хим. Пром., 13, 23, 420 (1936).—2. Chemisch Weekblad., 26, 542 (1929).—3. Chem. & Ind., 19, 4, 187 (1937).—4. Ж. Хим. Пром., 14, 1000 (1937).—5. Payne and Dodge. Ind. Eng. Ch., 24, 630 (1932).—6. Harte and Baker. Ind. Eng. Ch., 25, 1128 (1933).—7. Hitchcock. Trans. of Am. Inst. of Ch. Eng., 347, 1934, 1935.—8. Eucken und Grutzner, Z. phys. Ch., 125, 363 (1927).—9. Higbie. Trans. Am. Inst. of Ch. Eng.

37, 365 (1934—1935). — 10. Вүтефисч. Z. Elektroch., 7a, 373 (1935). — 11. L. Michaelis.
Die Wasserstoffionenkonzentration. J. Springer (1922). — 12. Е. А. Соколова и Л. М. Лит-
винова. Укр. Хим. Ж., XII, 5, 197 (1937).
Поступило в Редакцию
20 января 1939 г.

DIE SELEKTIVE ABSORPTION VON SCHWEFELWASSERSTOFF

D. V. *Besugly* und M. M. *Rudakov*

Untersucht ist der Absorptionsprozess von H_2S und CO_2 in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Gases und vom pH der Absorptionsflüssigkeit. Das pH der wässrigen Lösungen des Gemisches von $NaHS$, $NaHCO_3$, Na_2S und Na_2CO_3 (Absorptionsflüssigkeit) wird nach der Gleichung von Michaelis berechnet. Bei geringen Gasgeschwindigkeiten (0.03 m/s) steigt der Absorptionskoeffizient mit dem Fallen des pH der Absorptionsflüssigkeit an, in Gegenwart von CO_2 wird gegenseitige Abnahme der Absorptionskoeffizienten von H_2S und CO_2 beobachtet. Mit der Zunahme der Gasgeschwindigkeit steigt scharf $K_g H_2S$; die Gegenwart von CO_2 in der Gasphase sinkt $K_g H_2S$ bei Geschwindigkeiten 0.5 m/s und höher hört die Absorption von CO_2 aus dem Gasgemische praktisch auf. Bei grossen Geschwindigkeiten üben die Änderungen von pH des Absorbenten keinen bedeutenden Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten des H_2S aus. Unter den Laboratoriumsbedingungen ist in Röhren mit Aufsatz die selektive Absorption von H_2S unter Anwendung des Neutralisationsprinzips der sauren Salze durchgeführt worden.

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ РЕКУПЕРАЦИИ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

IV. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Е. В. Алексеевский и Я. Д. Мусин

Из лаборатории сорбционной техники Краснознаменного Ленинградского химико-технологического института

В первом сообщении одного из нас совместно с Б. А. Васьковским¹ приведены результаты исследования нашей лаборатории по изучению процессов сорбции и десорбции хлороуглерода на активном угле как в статических, так и в динамических условиях. При этом была выяснена возможность рекуперации CCl_4 на активном угле АГ при широком диапазоне концентрации CCl_4 без всякого омыления и окисления его как при сорбции, так и при десорбции из угля с помощью перегретого водяного пара.

Различные органические галоидопроизводные неоднократно служили в последнее время объектами изучения в качестве адсорбтивов. Один из нас² исследовал величину статической активности ряда галоидопроизводных при концентрации паров, насыщающих пространство, на животном угле Мерка при динамическом насыщении. Кулидж³ изучал изотермы и изостеры сорбции CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 на угле из кокосового ореха. Он наблюдал при сорбции выше 100° разложение CHCl_3 и CCl_4 . Хунтер⁴ исследовал сорбцию CHCl_3 на кокосовом угле при температуре $100-150^\circ$. Гольдман и Поляньи⁵ изучали сорбцию CHCl_3 и CCl_4 на угле при 0° . Олманд и Чаплин⁶ изучали сорбцию CCl_4 на угле в области малых концентраций и наблюдали вытеснение из угля CO_2 и O_2 . Гофман и Лемке⁷ наблюдали явления гистерезиса при сорбции CCl_4 на активных углях в области больших концентраций в динамических условиях насыщения. Пирс и Джонстон⁸ исследовали адсорбцию галоидопроизводных метана на активном угле из кокосового ореха в широком интервале температур от -180° до $+108^\circ$. Они обратили внимание на то, что при высоких температурах адсорбция галоидопроизводных может сопровождаться разложением. CH_3Cl разлагается выше 237° , CH_2Cl_2 выше 184° , CHCl_3 при 143° и CCl_4 при 100° с образованием белого кристаллического соединения. В области малых концентраций сорбируемость увеличивается в ряду $\text{CH}_4 - \text{CH}_3\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{CHCl}_3 - \text{CCl}_4$, а в области больших концентраций зависимость имеет обратное расположение. Полученные ими изобары адсорбции имеют прямолинейный характер в области больших концентраций, и влияние температуры уменьшается по мере увеличения числа атомов хлора в молекуле. Результаты наблюдений совпадают с потенциальной теорией адсорбции Поляньи.

Пирс и Эверсоль⁹ исследовали адсорбцию некоторых жирных галоидопроизводных на угле и установили, что в области малых концентраций имеет место подчинение адсорбции уравнению Лангмюра, а в области больших концентраций — капиллярной конденсации. Они полагают, что увеличение числа атомов хлора и положение атома хлора в молекуле галоидопроизводного оказывают решающее воздействие на величину адсорбции, так как активным местом в молекуле хлоропроизводного при адсорбции на угле является атом хлора, вследствие чего хлористый изобутил сорбируется хуже других изомеров.

При малых давлениях исследованные галоидопроизводные располагаются в ряд $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} > \text{изо} = \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$.

При больших давлениях этот ряд имеет обратное расположение.

Пирс и Тейлор¹⁰ исследовали адсорбцию ряда галоидопроизводных на кокосовом угле и установили разлагаемость при адсорбции следующих галоидопроизводных: CH_3Cl при 236° , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ при 236° , н. = $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ при 182° ; изо = $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ при 137° , н. = $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ при 140° , изо = $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ при 99.5° . Было установлено, что при низких давлениях и любых температурах нормальные галоидопроизводные сорбируются лучше по мере увеличения молекулярного веса и при высоких температурах адсорбируемость увеличивается с увеличением длины цепи углеродных атомов.

Галоидопроизводные изо-строения сорбируются хуже нормальных. Особенно много работ было посвящено изучению адсорбции CCl_4 на угле. Литература посвященная этому соединению, приводится в статье одного из нас, совместно с Б. А. Васьковским,¹¹ исследовавших динамику адсорбции CCl_4 на угле АГ.

Дементьев и Таршилов¹² изучали адсорбцию дихлорэтана на активном угле для очистки газов крекинга от 0.5—2 объемных процентов $C_2H_4Cl_2$ без учета тех особенностей, которые необходимо применять при экспериментальном определении динамики адсорбции. То же имело место в работе Покровского,¹³ работавшего по методу Уразовского и Сенюты¹⁴ и регенерировавшего уголь паром при 200° . Покровский полагал, что часть $C_2H_4Cl_2$ при этом омыляется на угле.

Таким образом из большинства опубликованных работ по вопросу об адсорбции галоидопроизводных жирного ряда на активном угле нет еще достаточно ясного представления о возможности рекуперации важнейших галоидопроизводных жирного ряда на активном угле.

В ряде зарубежных работ (главным образом Пирс с сотрудниками) подмечена разлагаемость хлоропроизводных при повышенных температурах на кокосовом угле. В нашей лаборатории была установлена возможность рекуперации CCl_4 на угле АГ. Что же касается остальных практически важных растворителей, являющихся хлоропроизводными жирного ряда, то ничего реального для суждения о возможности их рекуперации неизвестно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В этом исследовании были изучены условия возможной рекуперации ряда жирных хлоропроизводных CCl_4 , $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$ и C_2HCl_3 и установлены основные коэффициенты для расчета динамики адсорбции их.

Для этого были получены изобары адсорбции этих галоидопроизводных на трех углях: гранулированном АГ, березовом угле паровой активации и косточковом угле хлорцинковой активации. Одновременно было произведено обследование влияния материала адсорбера на рекуперацию, изучена десорбция этих галоидопроизводных и действие повышенных температур на устойчивость галоидопроизводных при контакте с активным углем. Применявшиеся для исследования активные угли имели следующие характеристики:

Гранулированный уголь АГ: 25% гранул размером 1.0—1.75 мм, 55% гранул размером 1.75—2.5 мм, 20% гранул размером 2.5—3.75 мм.

Косточковый уголь хлорцинковой активации: 51% размером 1.0—1.75 мм, 42% размером 1.75—2.5 мм, 7% размером 2.5—3.75 мм.

CCl_4 и C_2HCl_3 были химически чистые Кальбаума, $C_2H_4Cl_2$ и C_2HCl_3 — технические, перегнанные.

I. Исследование изобар адсорбции $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_2HCl_3 и CCl_4

Изобары адсорбции исследованных галоидопроизводных на трех препаратах активного угля были получены на приборе Дубинина¹⁵ для динамических испытаний.

Для производства измерений при различных температурах динамические трубки термостатировались. Для этого динамические трубки были заключены в деревянную камеру с лицевой стеклянной дверцей, емкостью на 20 л. Подогревание воздуха в термостате осуществлялось нихромовым нагревательным элементом внутри камеры. Гусек с изучаемым галоидопроизводным термостатировался в водяном термостате, обогреваемом электрической лампочкой накаливания.

Паровоздушная смесь, поступающая из смесителя в динамическую трубку, подогревалась до температуры опыта путем предварительного подогревания воздуха, содержащего 0.3 мг/л водяных паров, до смесителя в длинной стеклянной трубке, заключавшей нихромовый нагревательный элемент. Температура воздуха измерялась с помощью термометра, вставленного в газопроводную трубку у входа в смеситель. Температура термостата колебалась в пределах $\pm 0.5^\circ$. Динамические трубки имели диаметр 20 мм и длину 100 мм.

Паровоздушная смесь поступала в трубку сверху. При получении отдельных точек изобар адсорбции какого-нибудь галоидопроизводного на одном сорте угля опыт производился с одной и той же навеской. Сначала получалась точка для самой высокой температуры, а затем — при более низких. Точки изобар определялись при температурах 73, 58, 40, 20° .

Для каждой пары адсорбент—адсорбтив исследования производились при двух концентрациях 5—7 мг/л и 50—60 мг/л. На рис. 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 приводятся изобары адсорбции исследованных галоидопроизводных на углях АГ, березовом, косточковом хлорцинковой активации и березовом, пропитанном Na_2CO_3 (табл. 1, 2, 3 и 4).

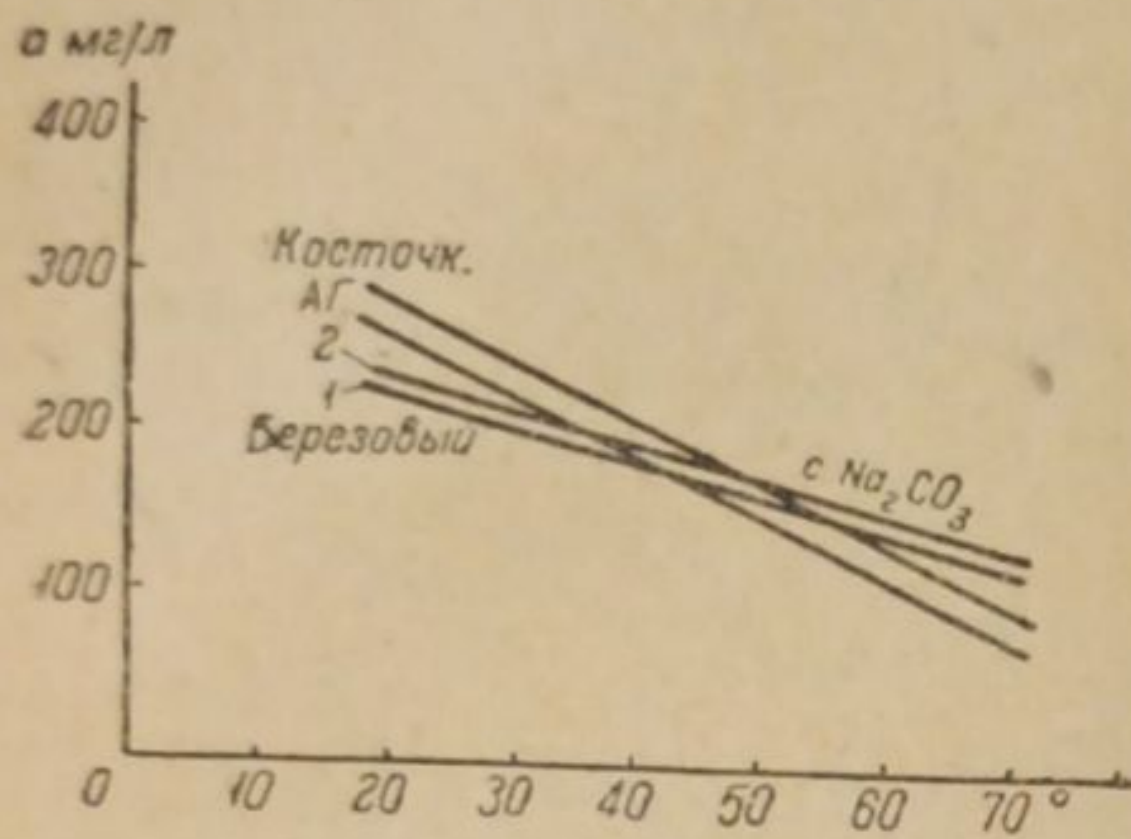


Рис. 1. Изобары сорбции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при $C_0 = 5.5$ мг/л.

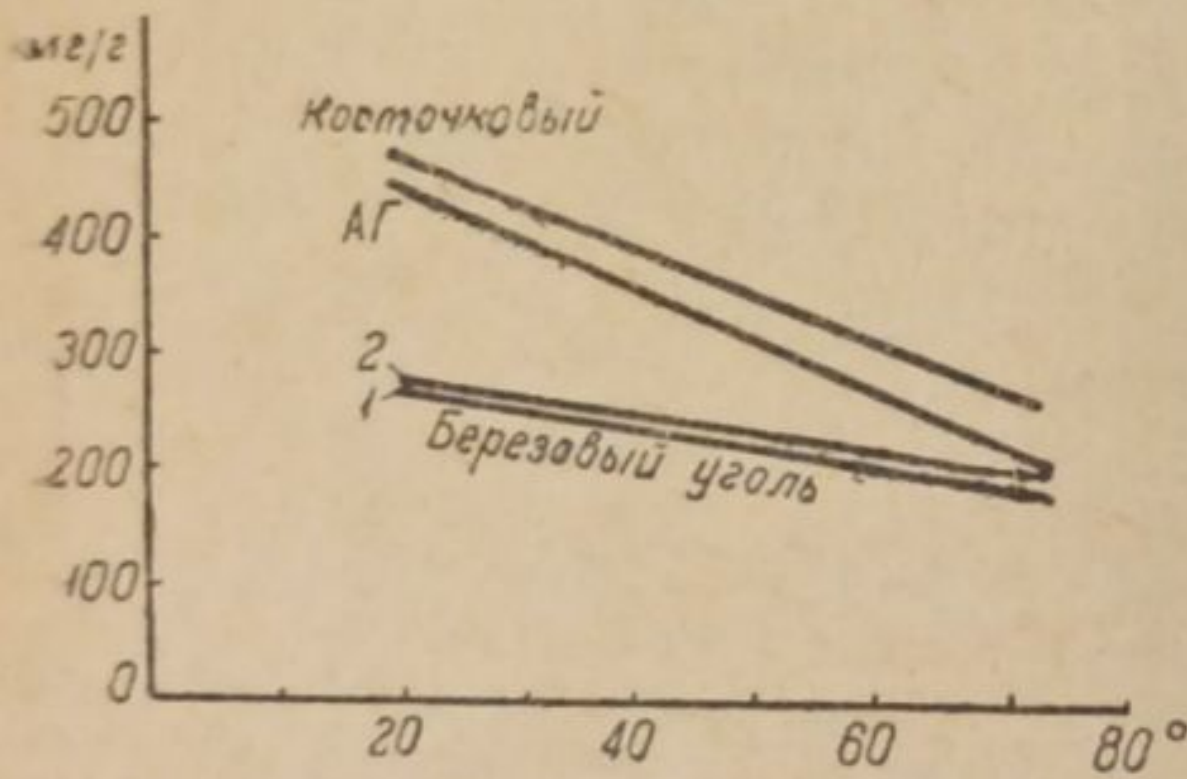


Рис. 2. Изобары сорбции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ при $C_0 = 55$ мг/л.

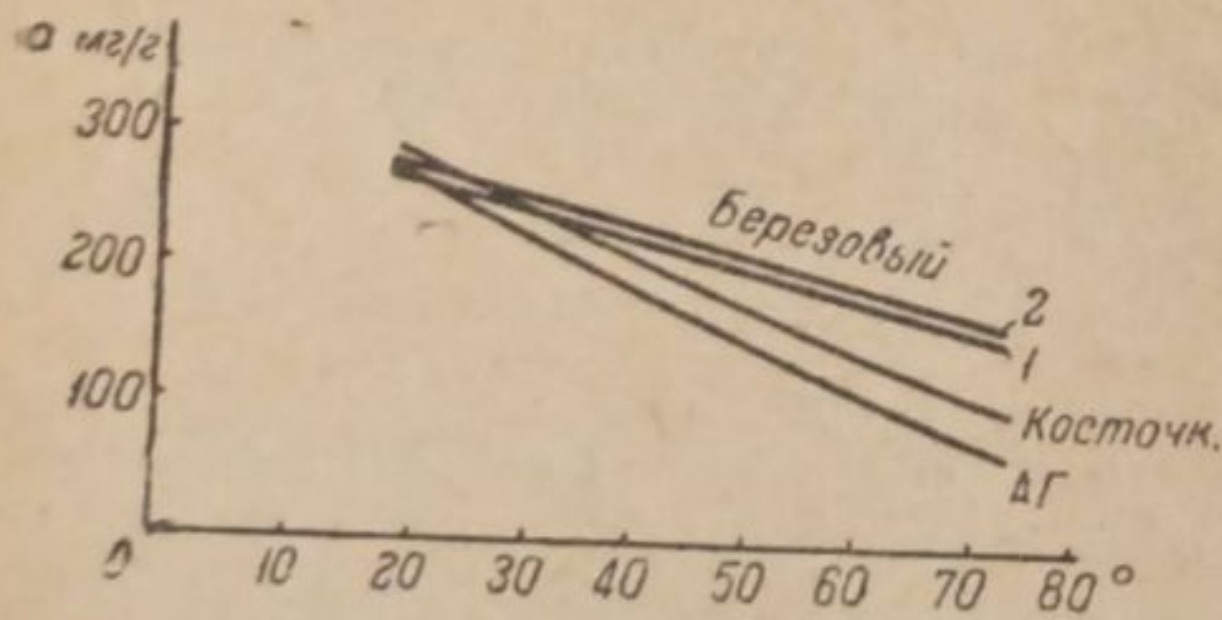


Рис. 3. Изобары сорбции CHCl_3 при $C_0 = 7.3$ мг/л.

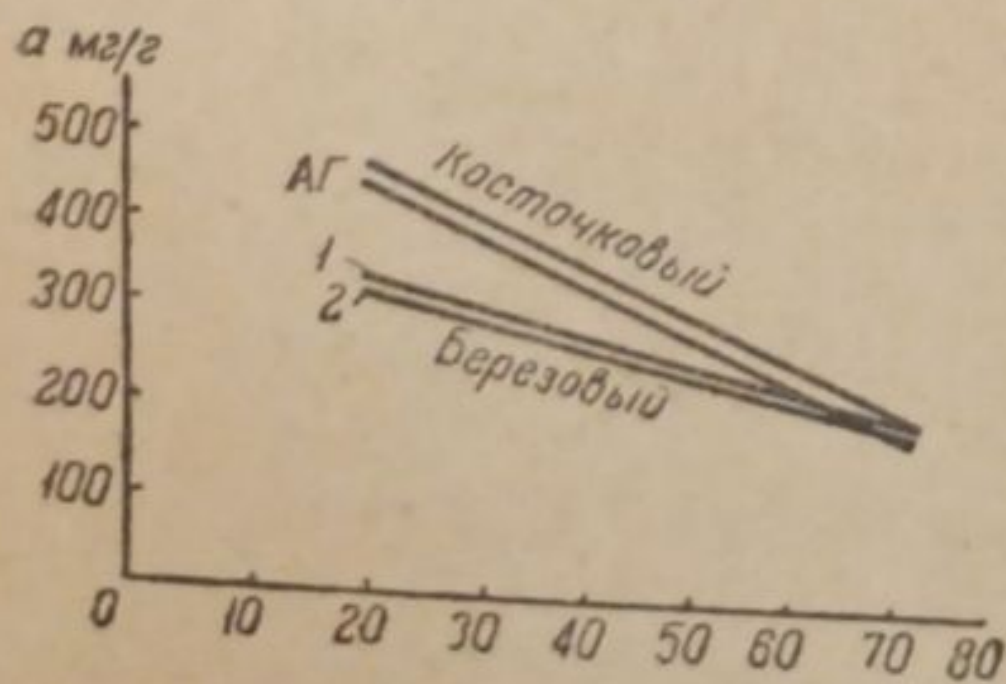


Рис. 4. Изобары сорбции CHCl_3 при $C_0 = 65$ мг/л.

ТАБЛИЦА 1

Изобары сорбции дихлорэтана на различных углях.
Навески угля 1—1.5 г, скорость паровоздушной смеси 1.5 л/мин./см²

t°	C_0 (в мг/л)	Сорбировано (в г) на г угля			
		уголь березовый	березовый, пропит. Na_2CO_3	АГ	косточковый ZnCl_2 -активации
73	55	0.1975	0.2040	0.2160	
58		0.2180	0.2213	0.2750	0.2880
40		0.2430	0.2480	0.3470	0.3460
20		0.2770	0.2752	0.4425	0.4050
73	5.5	0.1415	0.1530	0.0955	
58		0.1735	0.1800	0.1310	0.1230
40		0.2030	0.2100	0.1925	0.1685
20		0.2320	0.2380	0.2670	0.2360

ТАБЛИЦА 2

Изобары сорбции хлороформа на различных углях.
Навески угля 1—1.5 г, скорость паровоздушной смеси 1.5 л/мин./см²

t°	C_0 (в мг/л)	Статическая активность (в г) на г угля			
		уголь березовый	березовый, пропит. Na_2CO_3	АГ	косточковый ZnCl_2 -активации
73	65.0	0.2250	0.2290	0.1880	0.2340
58		0.2530	0.2460	0.2550	0.2860
40		0.2870	0.2780	0.3290	0.3570
20		0.3280	0.3140	0.4320	0.4550
73	73	0.1400	0.1470	0.0805	0.0980
58		0.1785	0.1825	0.1100	0.1210
40		0.2230	0.2260	0.1610	0.1980
20		0.2660	0.2690	0.2700	0.2810

На основании полученных результатов определения изобар адсорбции изученных галоидопроизводных можно прийти к следующим выводам:

1. Пропитка березового угля содой не снижает заметным образом статической активности его.

2. При значительных концентрациях угли АГ сорбируют галоидопроизводные лучше, чем косточковый уголь хлорцинковой активации.
3. При повышенных температурах нет резкой разницы в величине статической активности исследованных углей по парам галоидопроизводных.
4. В исследованном интервале температур изобары имеют прямолинейный характер.

ТАБЛИЦА 3

Изобары сорбции трихлорэтилена на различных углях.
 Навески угля 1—1.5 г. Скорость паровоздушной смеси 0.8 л/мин./см²

t°	C ₀ (в мг/л)	Статическая активность (в г) на г угля			
		уголь березовый	березовый, пропит. Na ₂ CO ₃	АГ	восточковый ZnCl ₂ -активации
73 58 40 20	50	0.2780	0.2730	0.2850	0.2130
		0.2910	0.2870	0.3380	0.2910
		0.3250	0.3170	0.4320	0.3770
		0.3600	0.3480	0.5560	0.5000
73 58 40 20	5.8	0.2050	0.2040	0.1340	0.1430
		0.2390	0.2460	0.1920	0.2000
		0.2750	0.2840	0.2520	0.2770
		0.3050	0.3130	0.3520	0.3600

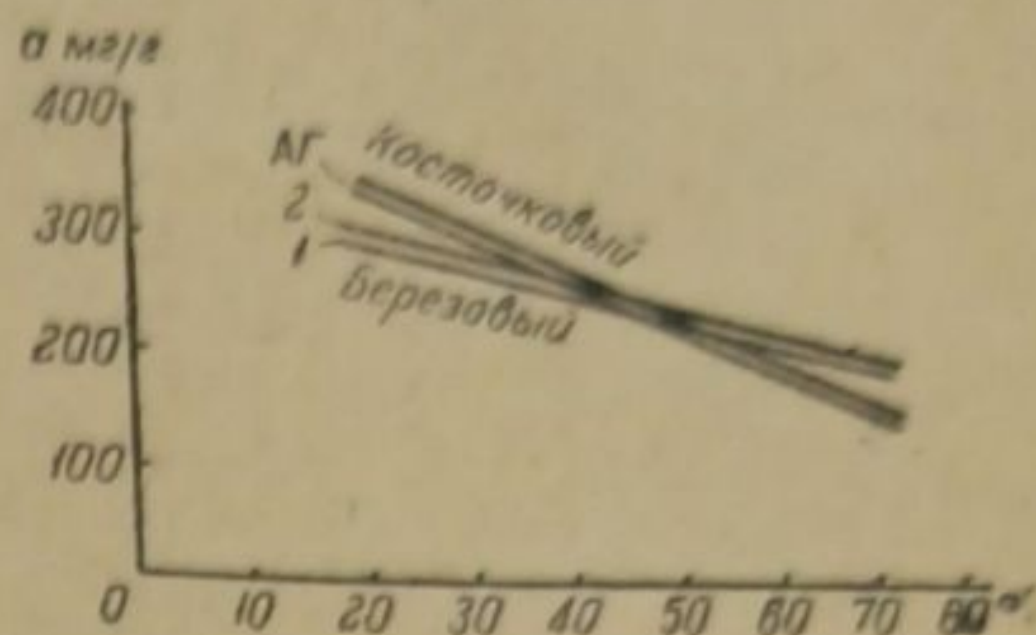


Рис. 5. Изобары сорбции C₂HCl₃ при C₀ = 5.8 мг/л.

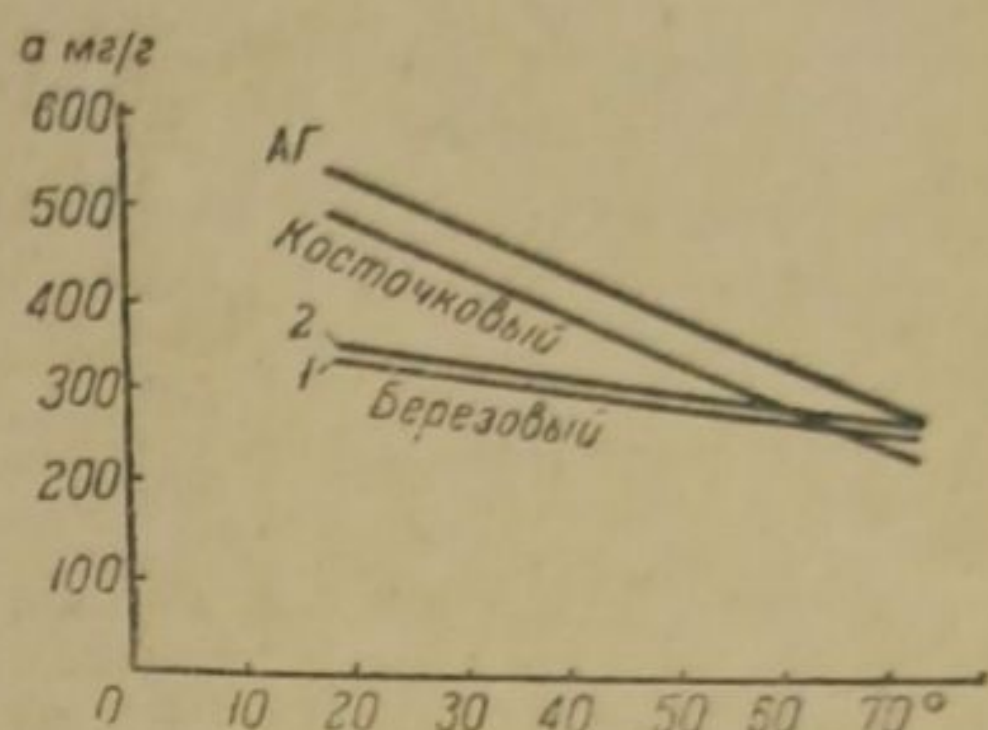


Рис. 6. Изобары сорбции C₂HCl₃ при C₀ = 50 мг/л.

Для определения характера адсорбции исследованных галоидопроизводных был применен критерий Линдау¹⁶ для случая адсорбции дихлорэтана на березовом активном угле (табл. 5).

Применяя метод, опубликованный в предыдущей работе одного из нас с Васьюковским,¹⁷ были получены следующие результаты.

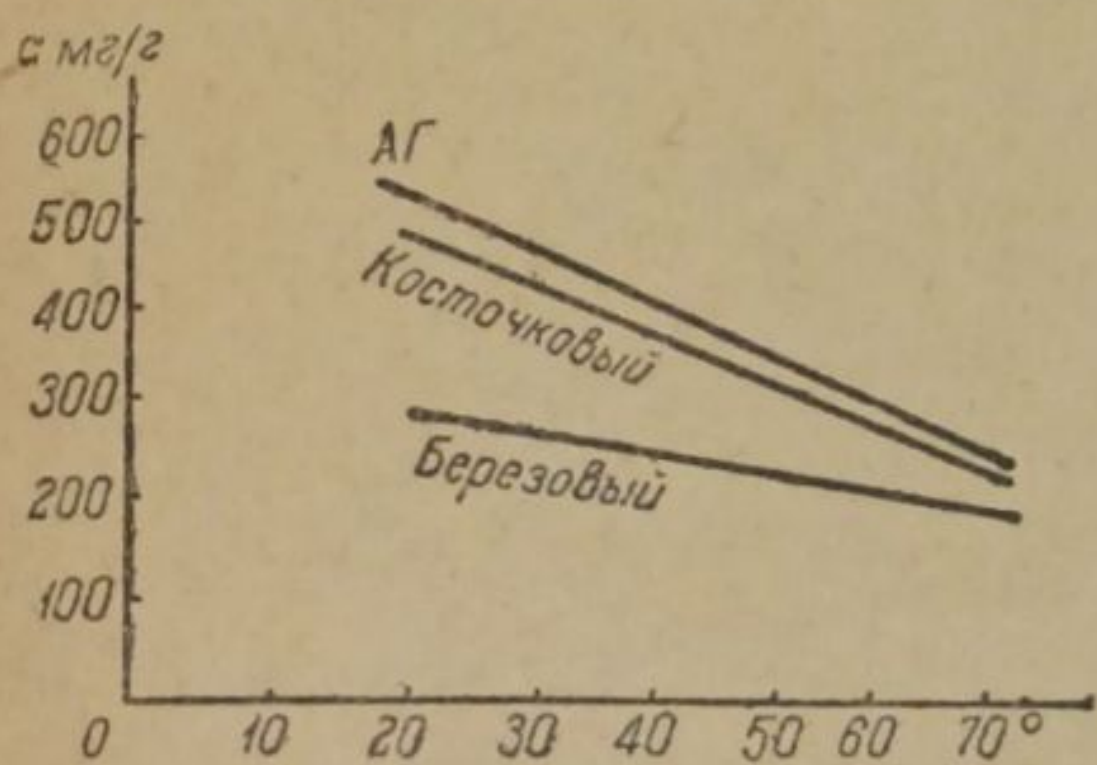


Рис. 7. Изобары сорбции CCl₄ при C₀ = 70 мг/л.

ТАБЛИЦА 4

Изобары адсорбции на различных углях.

Концентрация C₀ = 70 м/л. Навеска угля 1—1.5 г. Скорость паровоздушной смеси 1.5 л/мин./см²

t°	Статическая активность (в г) на г угля		
	уголь березовый	АГ	восточковый ZnCl ₂ -активации
80	0.1860	0.2360	0.2360
62	0.2220	0.3450	0.3200
42	0.2500	0.4500	0.4030
22	0.2960	0.6050	0.5120

Наклон прямой:

экспериментальный	1.37
вычисленный по потенциальной теории	1.095
вычисленный по теории капиллярной конденсации	1.31

Таким образом сорбция C₂H₄Cl₂ на необезгаженном березовом угле протекает согласно теории капиллярной конденсации.

сорбируется в значительной мере на косточковом угле хлорциановой активации как при малых, так и при больших концентрациях. Уголь же АГ превосходит два других по сорбируемости $C_2H_4Cl_2$ и CCl_4 в области малых и больших концентраций.

На основании работы одного из нас совместно с Васильевским¹⁷ и затем работы Митяли и Головченко¹⁸ уголь АГ имеет два максимума пор, которые и накладывают друг на друга: максимум очень мелких пор и максимум крупных пор. Это обстоятельство позволяет идентифицировать уголь АГ с углями Хехет и Урбан, исследованным Кубелка¹⁹ и Кубелка и Мюллером.²⁰

Наихудшими адсорбционными свойствами из исследованных углей при всех концентрациях обладает березовый уголь паровой активации. Объемы адсорбированных при больших концентрациях разных галоидопроизводных

ТАБЛИЦА 8

Изотермы адсорбции CCl_4 на различных углях при 20° и различных концентрациях

C_0 (в мг/л)	Березовый уголь		АГ		Косточковый уголь ZnCl ₂ -активация	
	г/г угля	мл/мл	г/г угля	мл/мл	г/г угля	мл/мл
5.2	0.1980	0.270	0.2750	0.750	0.2650	0.990
10.6	0.2270	0.309	0.3630	0.990	0.3320	1.165
25.1	0.2600	0.354	0.4670	1.275	0.4150	1.455
37.4	0.2900	0.395	0.5850	1.600	0.5000	1.700
70.0	0.3000	0.408	0.6250	1.705	0.5250	1.845

ТАБЛИЦА 9

Статическая активность различных углей при 20° и $C_0 = 10$ мг/л

Уголь	Весовая				Объемы жидкостей (в мл)			
	$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	C_2HCl_3	CCl_4	$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	C_2HCl_3	CCl_4
Березовый . . .	0.227	0.255	0.305	0.223	0.183	0.170	0.207	0.138
АГ	0.300	0.257	0.375	0.360	0.240	0.169	0.255	0.222
Косточковый ZnCl ₂ -активации . . .	0.365	0.285	0.325	0.335	0.292	0.190	0.221	0.207

ТАБЛИЦА 10

Статическая активность различных углей при 20° и $C_0 = 50$ мг/л

Уголь	Весовая				Объемы жидкостей (в мл)			
	$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	C_2HCl_3	CCl_4	$C_2H_4Cl_2$	$CHCl_3$	C_2HCl_3	CCl_4
Березовый . . .	0.275	0.322	0.355	0.300	0.220	0.214	0.241	0.185
АГ	0.445	0.407	0.555	0.560	0.356	0.271	0.377	0.346
Косточковый ZnCl ₂ -активации . . .	0.465	0.440	0.500	0.520	0.370	0.293	0.340	0.322

для данного сорта угля почти равны. При малых концентрациях больше сорбируется тот растворитель, который характеризуется наименьшей упругостью пара и наименьшим молекулярным объемом.

2. Исследование динамической активности угля АГ по парам галондопроизводных

На основании оценки статической активности трех исследованных углей по парам исследуемых галондопроизводных растворителей: CCl_4 , $C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$ и C_2H_5Cl , лучшими сорбционными качествами для работы обладают косточковый уголь хлорцинковой активации и гранулированный уголь АГ. Принимая во внимание значительные удобства применения гранулированного угля для целей рекуперации, для оценки динамической активности активного угля по исследуемым хлороорганическим растворителям, мы остановились на гранулированном угле АГ.

Изучение динамики адсорбции производилось на приборе, описанном выше, с термостатированными динамическими трубками. Индикация проскока паров хлороорганических растворителей за слоем сорбента производилась с помощью реакции Бельштейна,²¹ в условиях, описанных Фильднером и Оберфеллом²² и

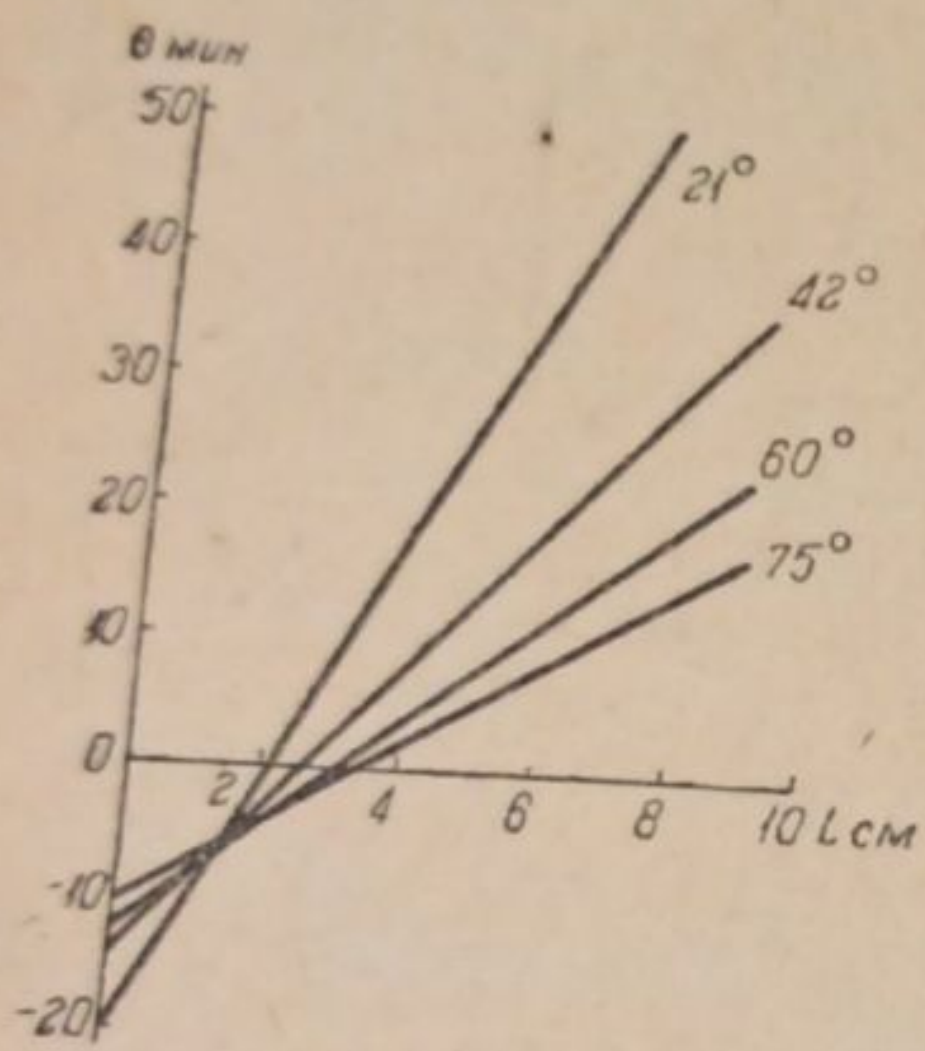


Рис. 12. Динамическая активность АГ по $C_2H_4Cl_2$.

ТАБЛИЦА 11

Динамика адсорбции $C_2H_4Cl_2$ при $V = 1.6$ л/мин./см²

C_0 (в мг/л)	t°	θ мин. при L см				K мин./см	τ мин.	λ см
		3 см	5 см	7 см	9 см			
6.3	75	2	5	11	17	3	10	3.33
	60	4	8	15	22	3.5	11	3.15
	42	6	14	24	34	5	10	2.5
	21	10	27	45	65	9.5	19	2
42	60	0	0	1.3	2.5	0.6	2.9	4.8
	44	0	1.2	3	5	0.95	3.5	3.7
	22	0	4	7.5	11	1.75	4.8	2.74
	75	0	0	0	0	0	0	0

видоизмененных в одной из наших предыдущих работ.²³ Динамическая активность определялась при двух концентрациях 5—10 мг/л и 60—70 мг/л. Одновременно с изотермическими графиками динамики работы АГ представлены графики изобар защитного действия АГ по парам исследованных хлороразтворителей. В табл. 11, 12, 13, 14, 15, 16 и 17 и на рис. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 и 21 приведены результаты исследования.

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

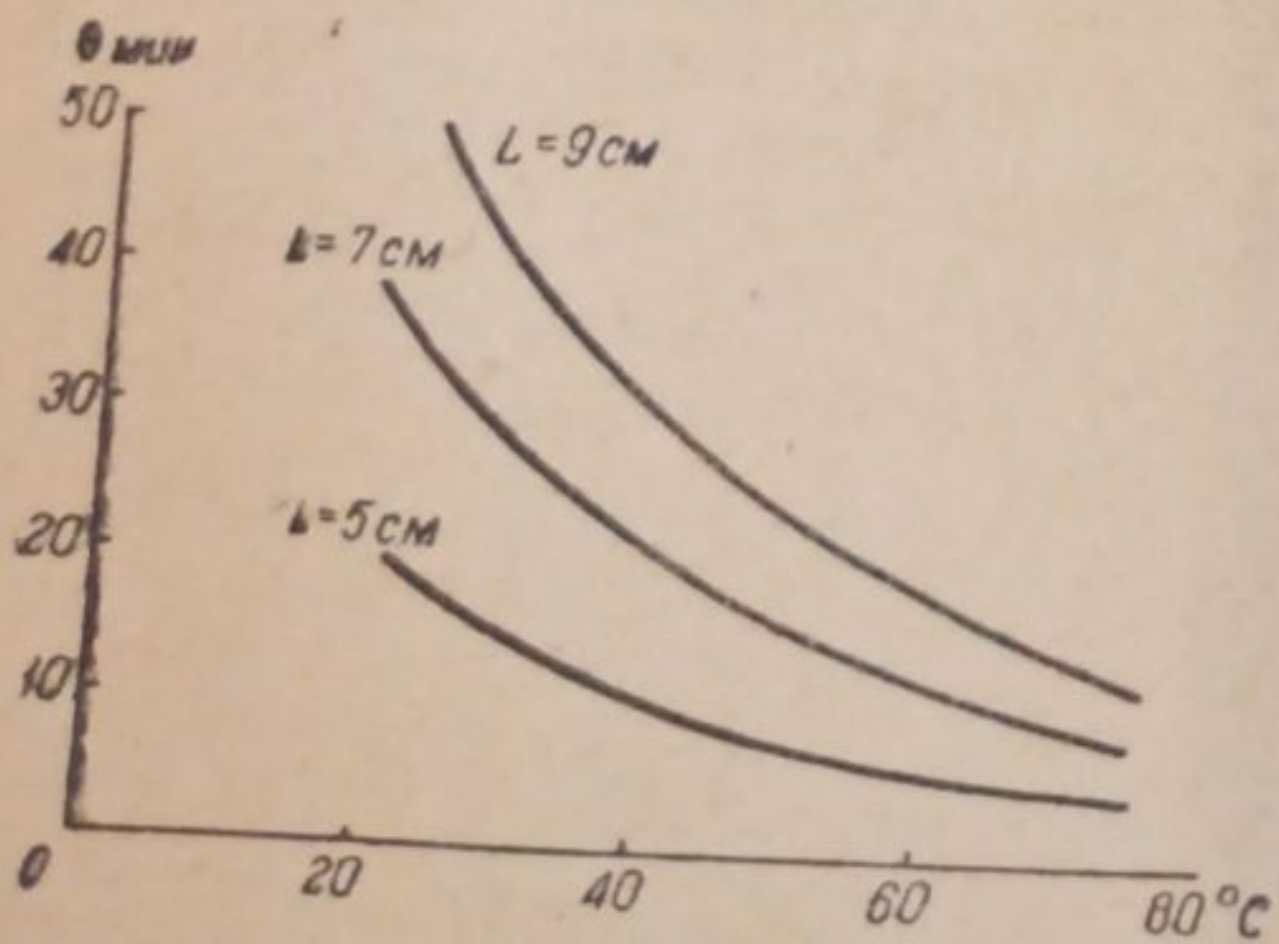


Рис. 13. Динамическая активность АГ по $C_2H_4Cl_2$.

ТАБЛИЦА 12

Зависимость динамики адсорбции $C_2H_4Cl_2$ от концентрации, $t = 22^\circ$, $V = 1.6$ л/мин./см²

C_0 (в мг/л)	θ мин. при L см				K мин./см	τ мин.	λ см
	3 см	5 см	7 см	9 см			
6.3	10	27	45	65	9.5	19	2
23.7	0	7	13	18	2.75	7	2.55
42.0	0	4	7.5	11	1.75	4.8	2.74

ТАБЛИЦА 13

Динамика адсорбции C_2HCl_3 при $V = 1.6$ л/мин./см²

L	C ₀	θ мин. для слоя L см				K мгг./см	τ мин.	λ см
		3 см	5 см	7 см	9 см			
5.3 мг/л	75	2	6	13	20	8.5	11.5	2.3
	60	3	9	19	29	5	15.0	3
	44	6	16	30	45	7.25	20.1	2.8
	21	12	29	50	72	10.75	24	2.2
46 мг/л	75	0	1	3	5	1.1	5	4.5
	60	0	1	4.5	7	1.5	6.4	4.25
	43.0	0	2.5	7.0	12	2.25	9.4	4.0
	22	0	5	12	19	3.5	12	3.43

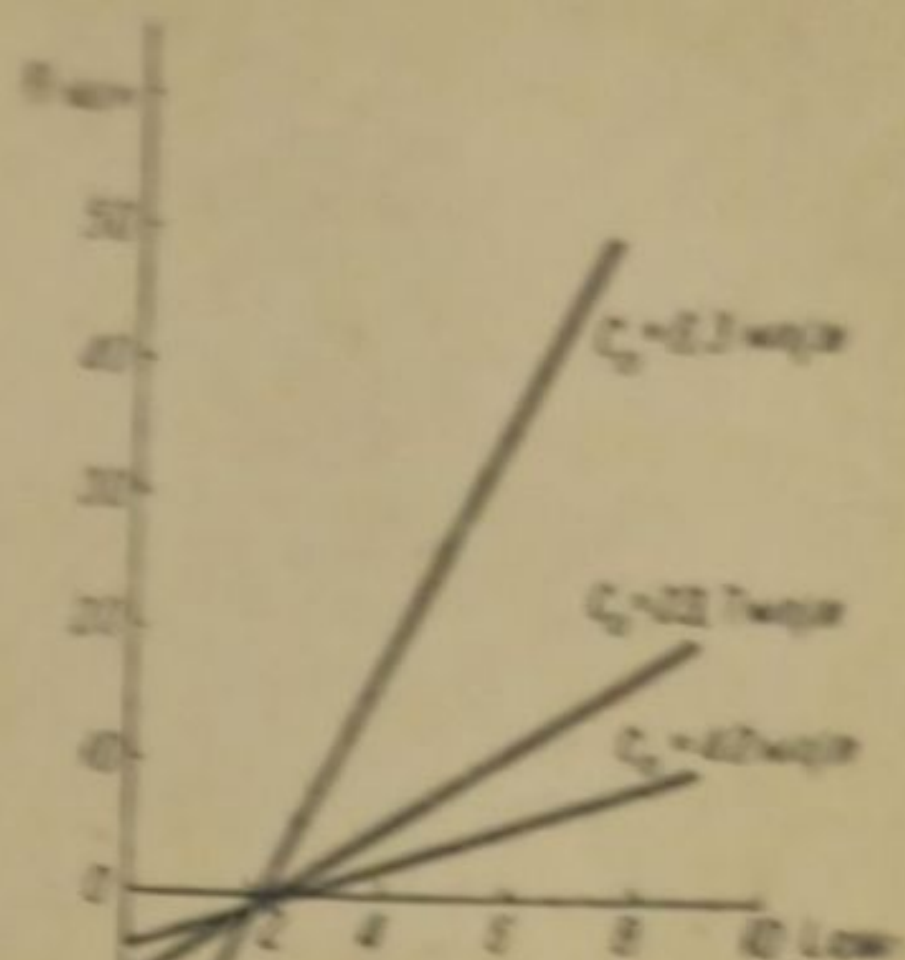


Рис. 14. Динамика АГ по $C_2H_4Cl_2$

ТАБЛИЦА 14

Динамика адсорбции C_2HCl_3 при 22°, $V = 1.6$ л/мин./см² при различных концентрациях

C ₀ (в мг/л)	θ мин. для слоя L см				K мгг./см	τ мин.	λ см
	3 см	5 см	7 см	9 см			
8.3	12	29	50	72	10.75	24	2.3
28.5	0	11	19	27	4	12	3
46	0	5	12	19	3.5	11.7	3.35

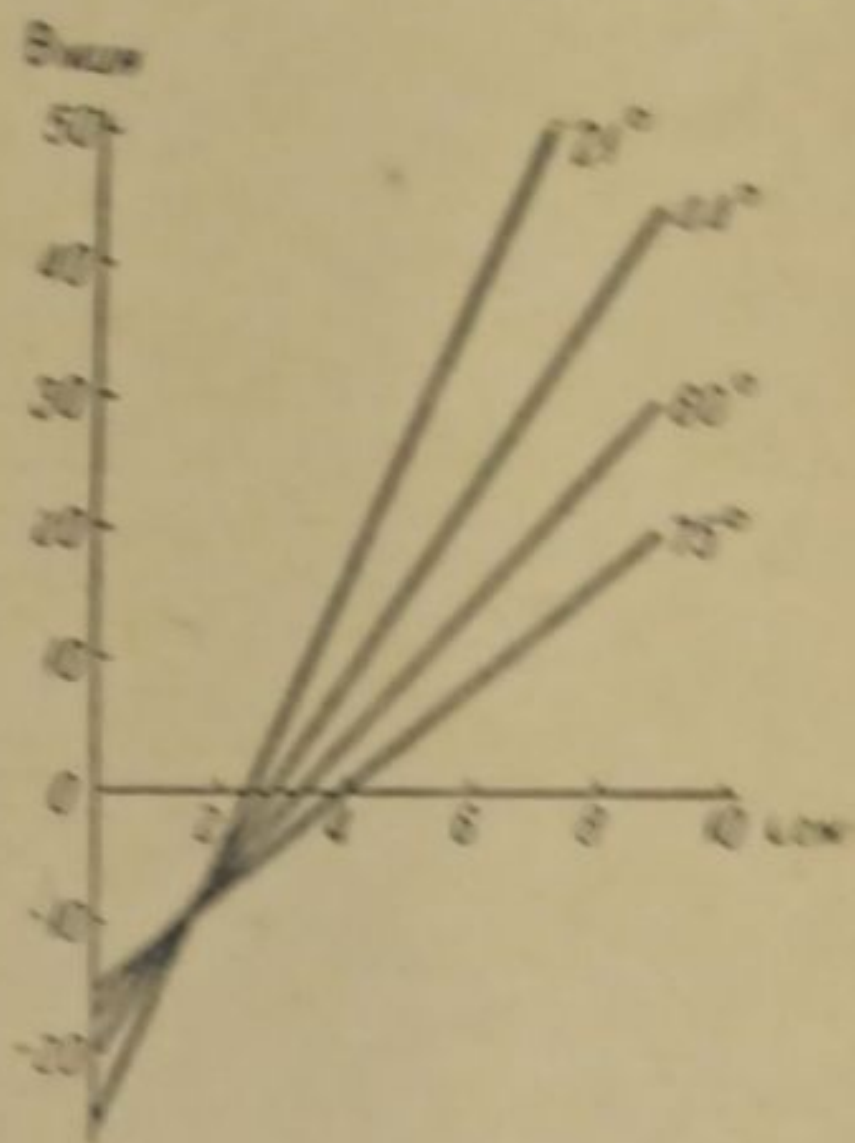


Рис. 15. Динамика сорбции C_2HCl_3

ТАБЛИЦА 15

Динамика адсорбции $CHCl_3$ при $V = 1.6$ л/мин./см²

C ₀ (в мг/л)	t°	θ мин. для слоя L см				K мгг./см	τ мин.	λ см
		3 см	5 см	7 см	9 см			
6.3	75	0	4	8	12	2	5	2.5
	60	0	7	12	18	2.9	7.5	2.6
	44	0	11	18	26	3.75	10	2.7
	21	8	20	38	55	8.5	22	2.6
60	75	0	0.6	1	1.3	0.175	0.4	2.3
	40	0	1	2	3	0.5	1.5	3
	22	1	2	4	6	1	3	3

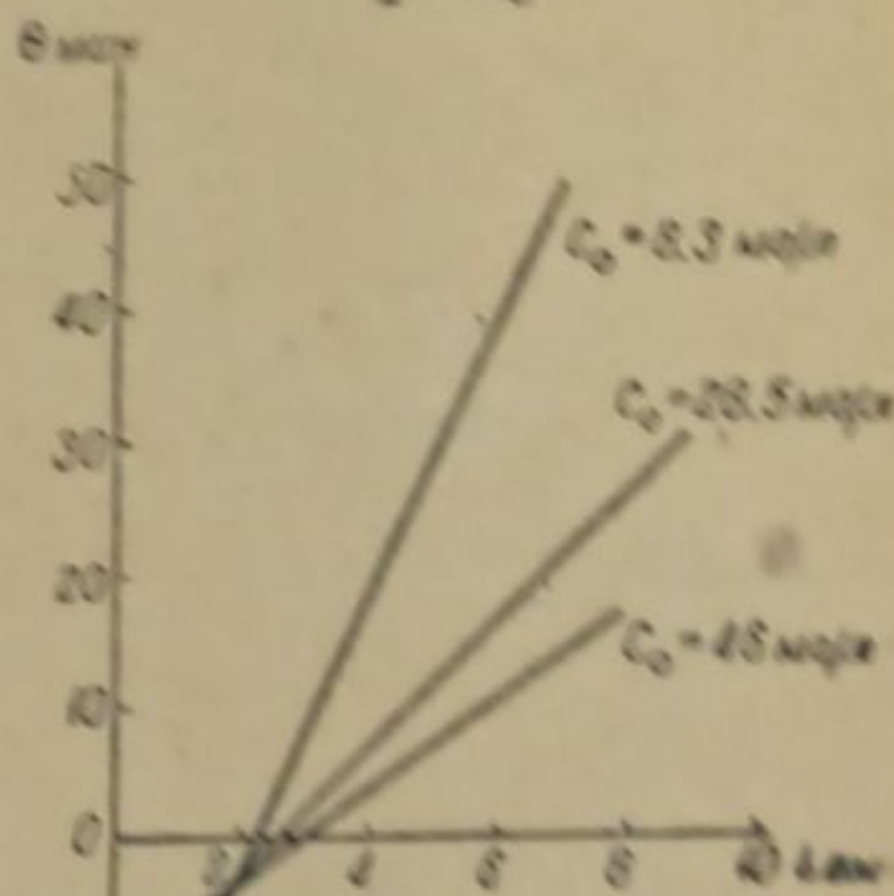


Рис. 16. Динамика сорбции C_2HCl_3

1. С увеличением концентрации или повышением температуры время защитного действия уменьшается и при малых слоях становится бесконечно малым.

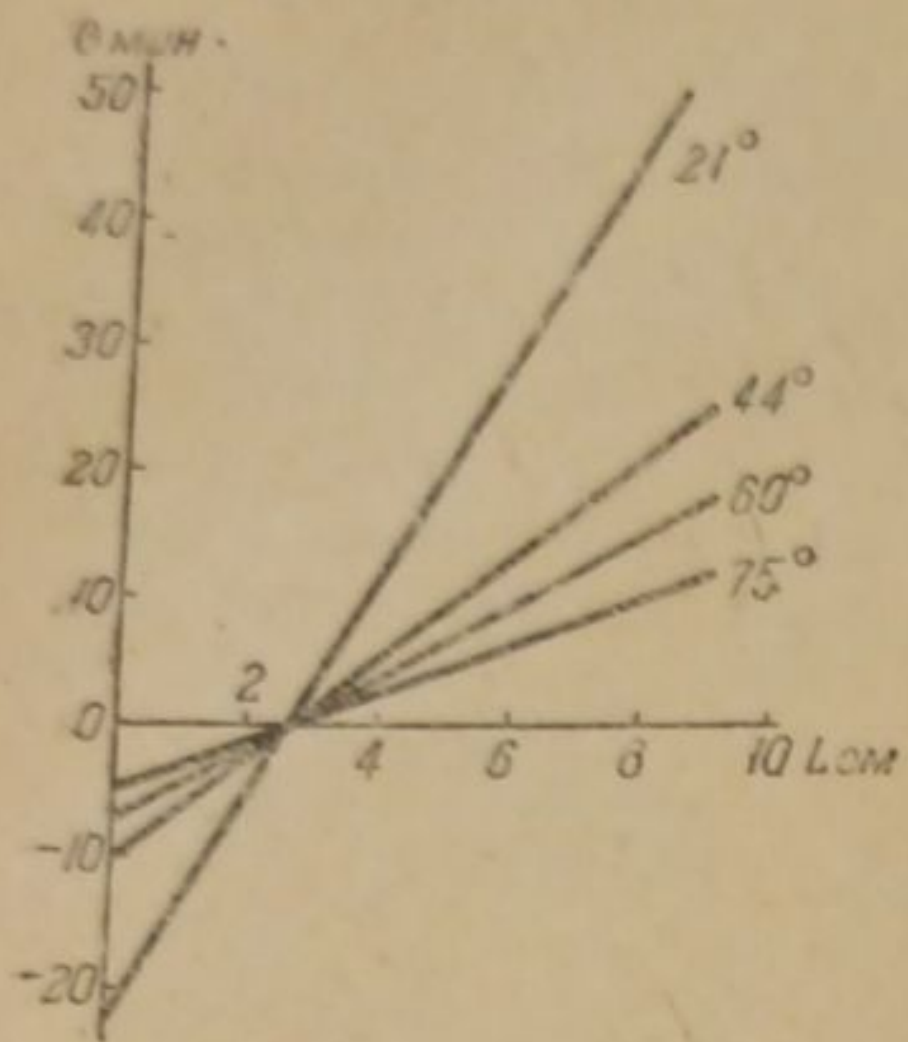


Рис. 17. Динамика сорбции CHCl_3 .

ТАБЛИЦА 16

Динамика адсорбции CHCl_3 при 22° , $V = 1.6$ л/мин./см² в зависимости от концентрации

C_0 (в мг/л)	θ мин. при длине L см				K мин./см	τ мин.	h см
	3 см	5 см	7 см	9 см			
6.3	8	20	38	55	8.5	22	2.6
31	0	4	8	13	2.3	7	3
60	0	2	4	6	1	3	3

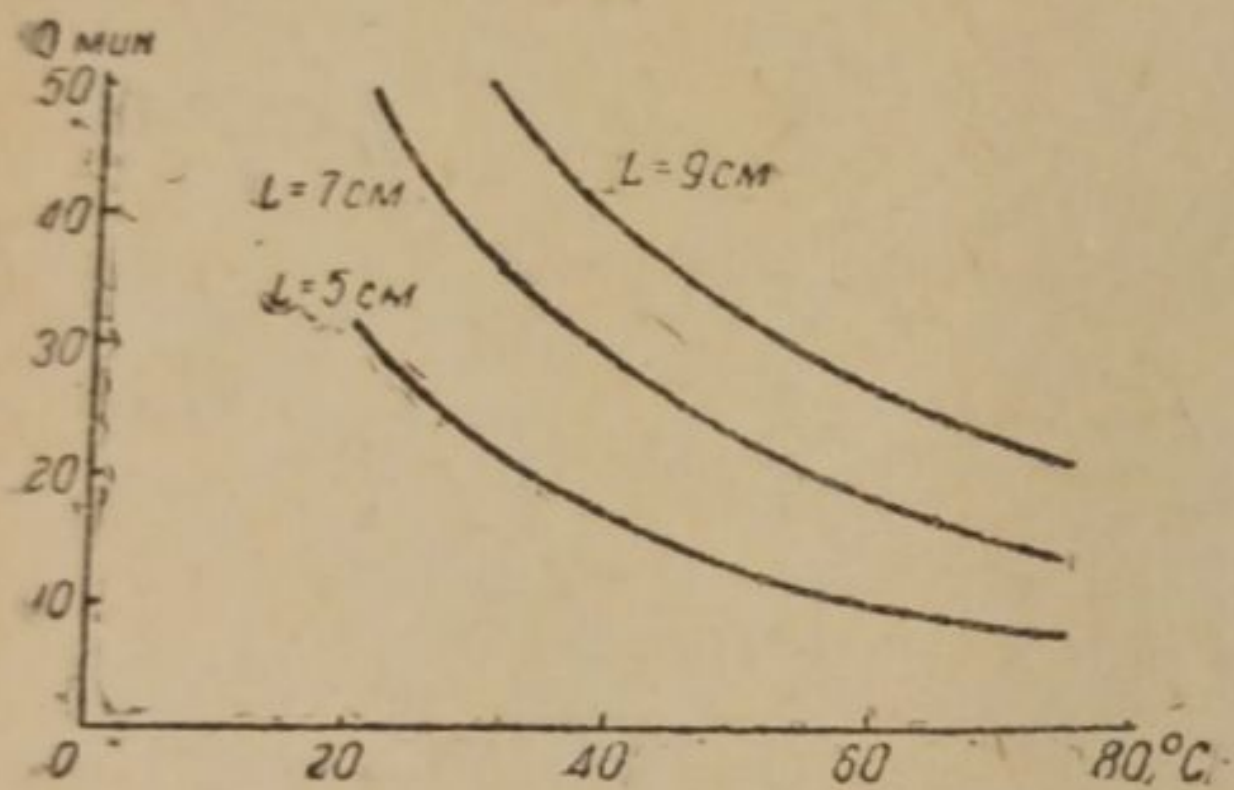


Рис. 18. Динамика сорбции C_2HCl_3 .

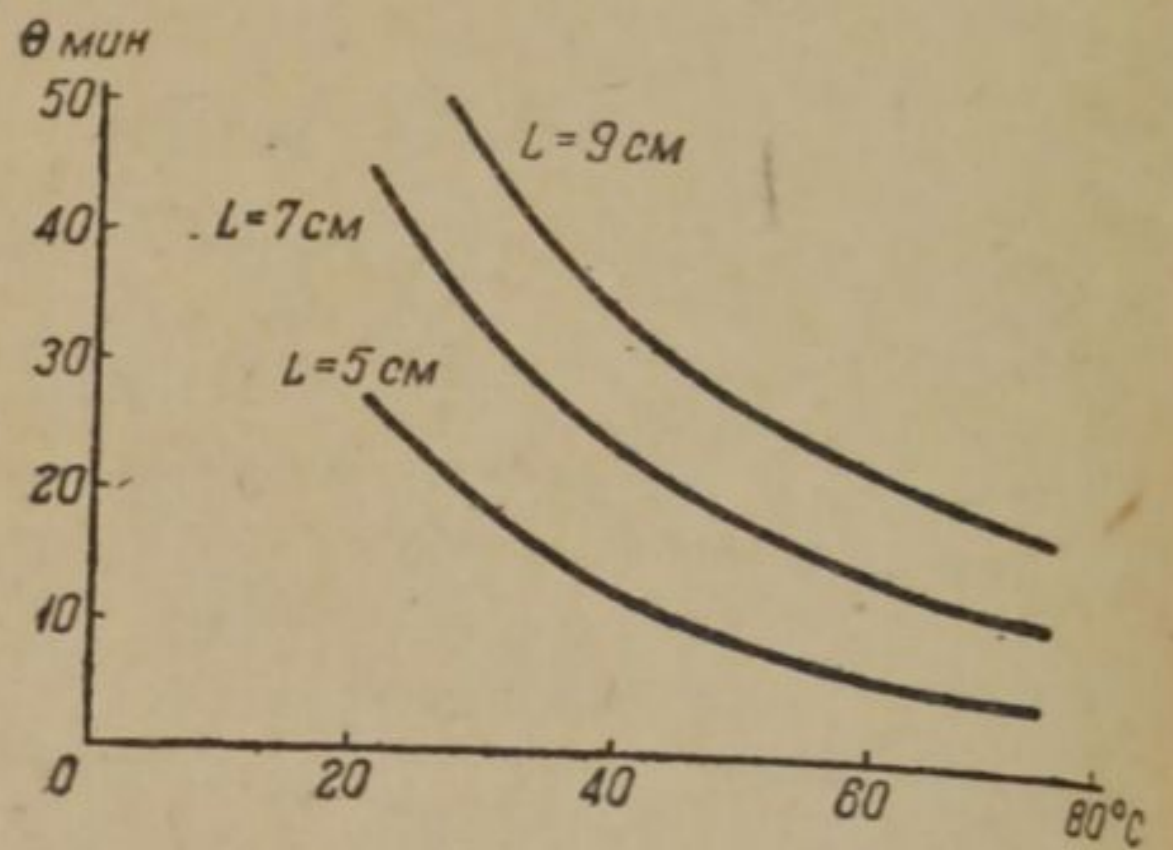


Рис. 19. Динамика сорбции CHCl_3 .

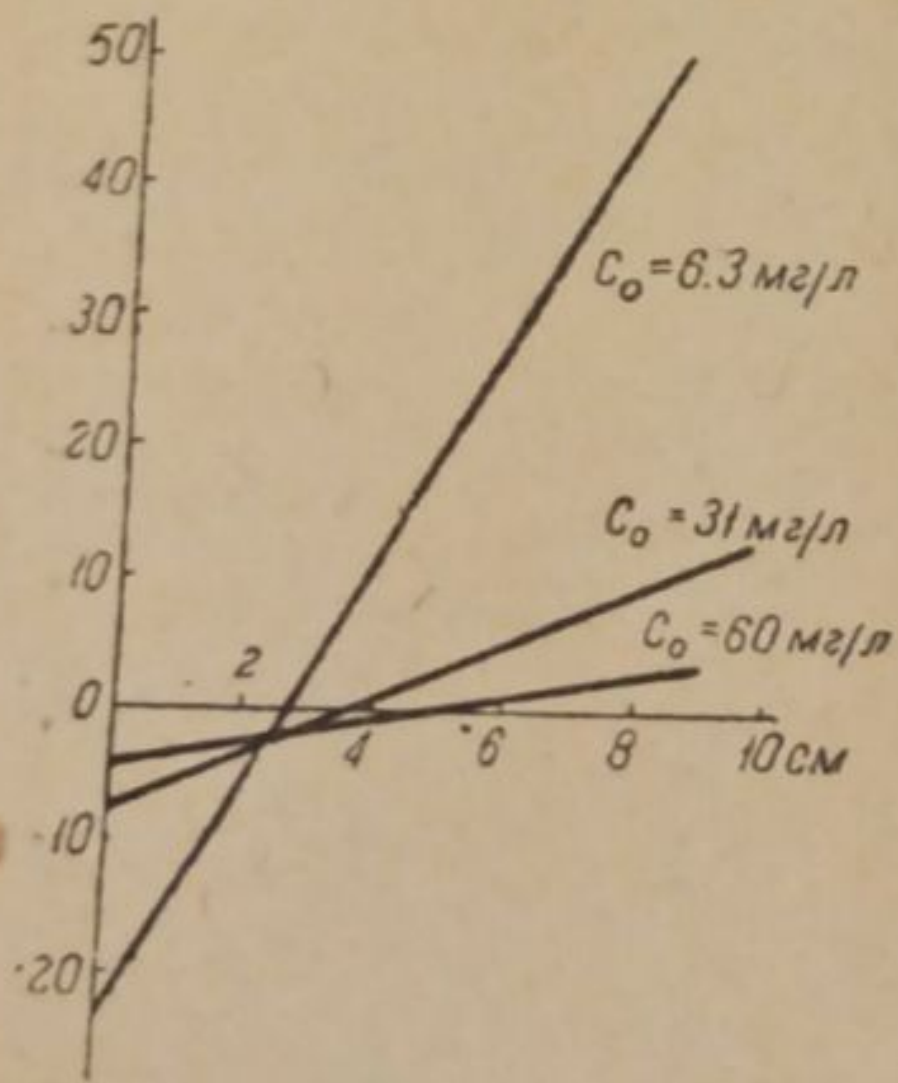


Рис. 20. Динамика сорбции CHCl_3 .

ТАБЛИЦА 17

Динамика адсорбции CCl_4 при 22° , $V = 1.6$ л/мин./см²

C_0 (в мг/л)	θ мин. при длине L см				K мин./см	τ мин.	h см
	3 см	5 см	7 см	9 см			
16.4	0	12	26	41	6.9	23	3.3
39.8	0	5.5	11.5	17.5	3	9	3
84.3	0	1.2	5.0	8	1.43	5	3.5

2. Коэффициент защитного действия при изменении температуры колеблется от 2 до 10 мин. на 1 см, возрастая с понижением температуры. Потеря времени защитного действия с понижением температуры возрастает от 0 до 25 мин.
- Величина мертвого слоя при изменении температуры колеблется в небольших пределах. Значения K, τ с увеличением концентрации заметно уменьшаются. Величина h при этом почти не меняется.
3. Для исследованных хлороорганических растворителей $\theta \cdot C_0 = \text{const}$, что можно видеть из табл. 18.

ТАБЛИЦА 18

$\theta \cdot C_0 = \text{const}$ для хлороорганических растворителей

C_0	$C_2H_4Cl_2$			C_2HCl_3				CCl_4				$CHCl_3$			
	5 см	7 см	9 см	C_0	5 см	7 см	9 см	C_0	5 см	7 см	9 см	C_0	5 см	7 см	9 см
6.3	170	284	410	8.3	241	415	596	16.4	196	426	672	63	126	240	346
20.7	166	308	427	46	230	552	375	39.8	219	457	695	31	124	248	408
42	168	315	462	28.5	315	542	770	84.3	—	422	675	60	120	240	360

ТАБЛИЦА 19

Степень использования угля АГ при адсорбции C_2HCl_3 при $C_0 = 8.3$ мг/л и $V = 1.6$ л/мин./см²

T_0	$L = 5$ см		$L = 7$ см		$L = 9$ см	
	η_1	η_2	η_1	η_2	η_1	η_2
75	0.342	0.340	0.530	0.530	0.635	0.635
60	0.360	0.400	0.540	0.570	0.645	0.666
44	0.440	0.440	0.590	0.600	0.690	0.690
21	0.540	0.560	0.670	0.657	0.740	0.755

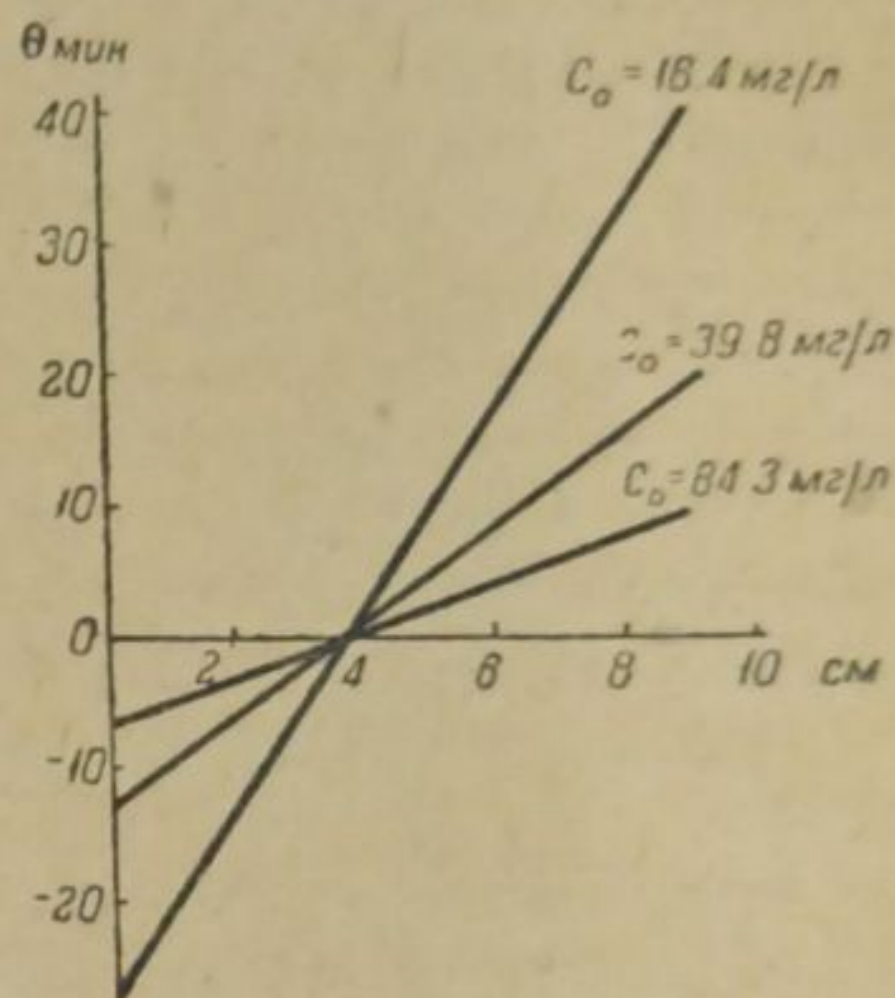


Рис. 21. Динамика сорбции CCl_4 .

Для полноты представления картины динамики адсорбции хлороорганических растворителей на угле приводим в табл. 19 в качестве примера данные для значений степени использования сорбента при сорбции C_2HCl_3 по формулам:

$$\eta_1 = \frac{\theta}{K \cdot L} \text{ и } \eta_2 = \frac{L - h}{L}$$

Степень использования слоя возрастает с понижением температуры и увеличением его длины.

На изобарах статической активности для ультрапористых углей наблюдается большой наклон прямой зависимости $a - t$. При пересечении этой прямой с осью абсцисс при 100—120° уголь будет иметь нулевую статическую активность по хлороорганическим растворителям.

Таким образом при некоторой „критической“ температуре уголь практически не адсорбирует пары растворителя. При исследовании кривой $\theta \cdot T - L$ можно полагать, что $\theta \cdot T = \text{const}$.

3. Исследование каталитического действия активных углей на хлороорганические растворители в цикле сорбция — десорбция и влияние металла адсорбента на стойкость растворителя

При рекуперации летучих растворителей на твердых адсорбентах может происходить изменение растворителя под влиянием каталитического действия адсорбента при повышенной температуре в присутствии железных стенок адсорбера. Вследствие этого при оценке рентабельности рекуперации хлороорганических растворителей на активном угле были поставлены опыты по изучению влияния этих факторов на стойкость хлоропроизводных.

Для этого паровоздушная смесь, содержащая пары исследуемого хлороорганического растворителя, пропускалась через стеклянную динамическую трубку, наполненную активным углем. Динамическая трубка обогревалась до требуемой температуры с помощью тигельной электропечи, снабженной регулятором. Выхлопное отверстие динамической трубки соединялось с стеклянным водяным холодильником, который через форштос присоединялся к приемной колбе Вюрца. От колбы Вюрца отвод соединялся с газометром для приема образующихся газов при разложении хлороорганических растворителей.

Для индикации HCl , Cl_2 и COCl_2 , выделение которых можно было ожидать при разложении исследуемых хлоропроизводных, применялись реактивные бумажки на фосген, аминобензоальдегид — дифениламинная (HCl и COCl_2), 1, 3, 6-нитрозодиэтиламинофенол — диметиламинофеноловая (COCl_2) и калий-иодокрахмальная (Cl_2); HCl для количественного определения улавливался промывалкой Дрекслея с H_2O . Все хлоропроизводные подвергались действию повышенной температуры при одинаковых скоростях паровоздушной смеси через нагретый слой угля. За 25 мин. через уголь проходила паровоздушная смесь, содержащая от 10 до 25 г паров растворителя. Степень разложения растворителя устанавливалась титрованием собранной HCl , рН угля и определением показателя преломления растворителя, конденсирующегося за слоем угля.

В параллельной серии опытов изучалось действие воды при кипячении на исследуемые хлороорганические растворители в присутствии угля и железа. Для этого в колбу с обратным холодильником всякий раз помещалось 10 мл угля, 20 мл хлороорганического растворителя, 100 мл H_2O и 10 г железных стружек.

Нагревание колбы на кипящей водяной бане проводилось в течение 1 часа. Верхний конец обратного холодильника соединялся с газометром для собирания и анализирования выделяющихся газов. Кислота, образующаяся при возможном гидролизе хлоропродукта, титровалась в водном слое с помощью 0.05 н. раствора NaOH в присутствии метилоранжа.

n_D для применявшихся хлоропродуктов, определенные с рефрактором Аббе при 20° , были:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	— 1.4479,
CCl_4	— 1.4618,
C_2HCl_3	— 1.4798,
CHCl_3	— 1.4468.

В табл. 20 приводятся данные, полученные при изучении действия активных углей на хлороформ.

Из полученных данных видно, что каталитическое действие активного угля на CHCl_3 замечается при угле АГ выше 200° , а при косточковом хлорцинковом угле — выше 170° . Присутствие водяного пара и контакт с железом не содействуют разложению CHCl_3 на угле АГ. Косточковый уголь хлорцинковой активации при температуре выше 170° вызывает быстрое разложение CHCl_3 .

В табл. 21 приведены данные по изучению каталитического действия активного угля на трихлорэтилен при $C_0 = 450$ мг/л; $v = 0.35$ л/мин./см² и время — 35 мин. (табл. 21).

Таким образом C_2HCl_3 разлагается на активном угле при температурах более высоких, чем CHCl_3 , а именно, на АГ при 240° . Косточковый уголь хлорцинковой активации действует на C_2HCl_3 разлагающим образом уже при 135° . Наличие железа и влажности не ускоряют разложения.

В таких же условиях было испытано отношение активных углей при повышенных температурах к дихлорэтану (при 20°) (табл. 22). Каталитическое действие АГ на $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ начинается при 210° , а косточкового угля хлорцинковой активации — при 135° . Березовый уголь паровой активации аналогичен АГ. В табл. 23 приводятся результаты исследования каталитического действия активного угля на CCl_4 .

ТАБЛИЦА 20
для CHCl_3

Опыт	Условия	t°	pH угля	pH раствора	n_D	Выход HCl (в %)	COCl_2	Примечания
1	Уголь АГ	235	Кисл.	}	1.4450	0.25	Следы	
2	АГ + Fe	235						
3	АГ + Fe	190	Нейтр.	Нейтр.	1.4460	Нет	}	
4	АГ + Fe	175						
5	АГ + Fe	125						
6	АГ без Fe	125	Нейтр.	Нейтр.	1.4450	Нет	Нет	
7	Fe без угля	235						
8	АГ + влаж- ность воздуха	235	Кисл.	Кисл.	1.4450	Следы	}	
9		200						
10		200						
11	Косточковый уголь ZnCl_2 - активации	195	—	—		41	Большое количе- ство Следы	Через $3\frac{1}{2}$ мин. уголь загорелся
12	То же + Fe	170	Нейтр.	Нейтр.	1.4455	Следы		}
13	То же + влаж- ность воздуха	170						
14	То же + Fe	120						

ТАБЛИЦА 21
 C_2HCl_3 на угле

№ опытов	Условия	t°	pH угля	pH раствора	n_D	HCl	Cl_2	COCl_2	Примечания
1	АГ + Fe	240	}	Нейтр.	1.4775	Следы	}	Нет	Нет
2									
3	АУ березовый + Fe	200	}	Нейтр.	1.4772	Нет	}	Нет	Нет
4									
5									
6	Косточковый уголь ZnCl_2 - акт. + Fe	200	}	Кисл.	1.4770	Кисл.	Следы	Следы	Уголь на- грелся через 12 мин. до 380°
7									
8	То же без Fe	175	Нейтр.	}	1.4770	Следы	}	Нет	Нет
9	То же + Fe	175							
10	Косточковый + Fe + влаж- ный воздух	135							
11	Косточковый + Fe (сухой воздух)	115				Следы			То же, через 15 мин. до 210° То же, через 12 мин. до 140°

На основании этих наблюдений видно, что CCl_4 разлагается на активном угле значительно легче других галоидопроизводных, так как на угле косточковом хлорцинковой активации разложение наблюдается уже ниже 135° , а на АГ — при 165° . Качественно, каталитическое разложение CCl_4 на косточковом угле хлорцинковой активации наблюдалось даже при 110° .

Увеличение объемной скорости паровоздушной смеси с CCl_4 снижает разлагаемость CCl_4 на угле. При сравнении полученных результатов каталитического

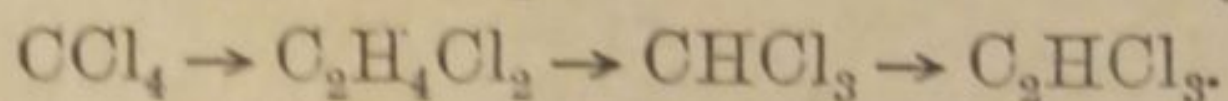
ТАБЛИЦА 22
C₂H₄Cl₂ на угле

№ опыта	Условия	t°	pH угля	pH раствора	n _D	HCl	Cl ₂	COCl ₂	Примечания			
1	АГ	205	Кисл.	Кисл.	1,4448	5,5%	Нет	Следы				
2		200			1,4450							
3		175			1,4445							
4		АГ + Fe + H ₂ O	175	Нейтр.	—	1,4450				Нет		
5			165			1,4452						
6		АГ + Fe	180	Нейтр.	—	1,4445				Следы	Нет	
7		180										
8	Косточковый ZnCl ₂ -акт.	210	—	Нейтр.	—	100%	заметное количество	Нет	Через 2 мин. уголь нагрелся до 150° Через 4 мин. уголь загорелся			
9	То же + Fe	195	Нейтр.	—	1,4450	1,1%	Следы	Следы	То же, через 3 мин. до 208° Почти не нагрелся			
10	АУ березовый	195			1,4450	Следы	Нет	Нет				

ТАБЛИЦА 23
CCl₄ на активированном угле

№ опыта	Условия	t°	pH угля	pH раствора	n _D	Кислоты (в %)	Cl ₂	COCl ₂	Примечания		
1	АГ + Fe	170	Нейтр.	Нейтр.	1,4605	0,86	Следы	Следы	Уголь нагрелся через 3 мин. до 208°		
2	АГ	165				0,87				Нет	То же, через 3 мин. до 311°
3	Косточковый ZnCl ₂ -акт.	190				10					
4	То же	180	Много	Много	—	Более 10	Много	Много	То же, через 2 мин. до 880° То же, через 6 мин. до 880° То же, через 8 мин. до 808°		
5		185									
6		110									
7	То же при скорости 2 л/мин./см ²	180	Кисл.	—	—	Нейтр.	Нет	Нет	То же, через 10 мин. до 208° То же, через 18 мин. до 70°		
8	То же при скорости 1 л/мин./см ²	180				1				Нет	Следы

действия активного угля на разложение галоидопроизводных замечается, что испытанные производные могут быть расположены в следующий ряд:



Наиболее прочными являются C₂HCl₃ и CHCl₃. Для CCl₄ и CHCl₃ имеет место полное подчинение химической активности. Это подтверждается и данными Тронна,²⁵ который наблюдал, что при взаимодействии с пиридином CCl₄ в пятнадцать раз более активен, чем CHCl₃, а при взаимодействии с пиперидином в три раза активнее. Положение C₂HCl₃ на последнем месте можно объяснить тем, что активность галоида при ненасыщенных углеродных атомах ослабляется.

Для проверки возможной омыляемости исследуемых галоидопроизводных на активных углях, мы изучали влияние кипячения с обратным холодильником

в течение 2 час. Изучение производилось с водой, углем и железом. Опыты были поставлены с углем АГ и косточковым хлорцинковой активации. Для каждой комбинации ставилось по четыре параллельных опыта.

Для контролирования изменяемости хлоропроизводных водный слой после опыта исследовался на содержание H^+ и Cl^- . Ни в одном случае не было замечено наличия этих ионов, и поэтому можно полагать, что в условиях опытов гидролиза галондопроизводных не происходит и активные угли не способствуют гидролизу.

Резюмируя весь опытный материал по изучению каталитического действия изученных углей по отношению к CCl_4 , $CHCl_3$, C_2HCl_3 и $C_2H_4Cl_2$, можно считать, что при условиях работы регенерационных угольных установок, особенно с шихтой из угля типа АГ, — не будет происходить потери улавливаемых растворителей вследствие каталитического разложения их на угле.

4. Исследование фазы десорбции

Изучение фазы десорбции хлоропроизводных производилось на установке, описанной одним из нас совместно с Васьковским.²⁶ Для этой части работы мы пользовались углем АГ и косточковым углем хлорцинковой активации. Для каждого растворителя и каждой серии угля было поставлено по четыре опыта. Слой угля был по 40 см. Десорбция проводилась с помощью пара, нагретого до 105° , при обогревании адсорбера до 140° . Концентрация хлоропроизводных при насыщении была 20—35 мг/л.

Фаза сорбции длилась 1—2 часа, фаза десорбции 35—45 мин., за первые 5 мин. десорбировалось до 50% всего растворителя. В табл. 24 представлены данные по кинетике десорбции $C_2H_4Cl_2$ из угля АГ.

ТАБЛИЦА 24

Кинетика десорбции $C_2H_4Cl_2$ на угле АГ

Время (в мин.) от начала десорбции	4	5	6	8	10	15	20	30	40	50
% десорбированного продукта ко всему количеству	44	54	64	72	77	86	91	95.5	98.5	100

ТАБЛИЦА 25

Регенерация $C_2H_4Cl_2$, $CHCl_3$ и C_2HCl_3 на различных углях при слоях угля в 40 см

Растворитель	Уголь	Сорбир. (в г)	Десорбир. (в г)	Выход (в %)	Примечание
$C_2H_4Cl_2$. . .	АГ	24.7	22.9	92.7	Среднее из 4 опыт.
	Косточковый $ZnCl_2$ -активации	28.54	24.45	92.2	
$CHCl_3$	АГ	21.2	20.1	94.9	4 "
	Косточковый $ZnCl_2$ -активации	28.79	25.15	87.1	2 "
	Березовый паровой	8.5	7.7	90.5	2 "
C_2HCl_3 . . .	АГ	31.57	29.7	94.0	4 "
	Косточковый $ZnCl_2$ -активации	33.05	30.99	93.7	2 "

Кинетика десорбции для углей АГ и косточкового хлорцинковой активации одна и та же (табл. 25).

Десорбция водяным паром обеспечивает возврат хлоропроизводных от 87 до 95% в условиях работы лабораторной установки. При десорбции водяным паром не замечается разложения хлоропроизводных (образования HCl и COCl_2).

Выводы

1. Получены изобары адсорбции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 на активных углях АГ, березовом угле паровой активации и косточковом угле хлорцинковой активации при двух концентрациях паров.
2. Из экспериментальных изобар вычислены изотермы адсорбции паров $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 на изученных углях при 20°.
3. Применен критерий Линдау для определения характера адсорбции паров галоводородных на активных углях.
4. Изучена динамика адсорбции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 на активных углях и определены коэффициенты динамики τ , K , θ и η .
5. Изучено влияние температуры на значение коэффициентов динамики адсорбции $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 на различных активных углях.
6. Изучено каталитическое действие активных углей АГ и косточкового хлорцинковой активации на CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_2 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ в различных условиях.
7. Показано, что при условиях рекуперации $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 и CCl_4 не происходит разложения на исследованных сортах активных углей АГ, березовом угле паровой активации и косточковом угле хлорцинковой активации.
8. Изучена десорбция $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 и CHCl_3 из активного угля водяным паром.
9. На основании произведенных исследований установлена практическая возможность рекуперации $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CCl_4 и CHCl_3 на активном угле с применением для десорбции перегретого водяного пара и в качестве материала для адсорбера — железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеевский Е. В., Васьковский Б. А. Ж. Пр. X., 8, 779 (1935).
2. Алексеевский Е. В. Ж. Русск. Физ.-хим. общ., 55, 401 (1924). — 3. Coolidge. Am. Soc., 46, 596 (1924). — 4. Hunter. Soc., 18, 285 (1865); 20, 160 (1867); 21, 186 (1886); цитировано по Мак-Бену. — 5. Goldman u. Polanyi. Phys. Chem., 132 (1928). — 6. Allmand a. Charlin. Proc. Rog. Soc., 129, 235 (1930). — 7. Hofmann u. Lemke. Angew. Chem., 47, 37 (1934). — 8. Pearce a. Jonstone. J. Phys. Chem., 34, 1260 (1930). — 9. Pearce a. Eversol. J. Phys. Chem., 38, 384 (1934). — 10. Pearce a. Taylor. J. Phys. Chem., 35, 1091 (1931). — 11. Алексеевский Е. В. и Васьковский Б. А., loc. cit. — 12. Дементьев и Таршилов. Матер. „Химгаз.“ т. III, 224 (1935), Химтрест. — 13. Покровский В. Пром. орг. хим., II, 473 (1936). — 14. Уразовский и Сенюта. Укр. хем. журнал, 7, 39 (1932). — 15. Дубинин М. М. Физ.-хим. основы, 1935. — 16. Линдау. Koll. Zeit., 60, 2731 (1932). — 17. Алексеевский Е. В. и Васьковский Б. А., loc. cit. — 18. Мигаль и Головченко. Труды инст. химии Харьк. унив., II, стр. 157—173 (1936). — 19. Kubelka. Dissert., 1925. — 20. Kubelka u. Müller. Koll. Z., 58, 189 (1932). — 21. Алексеевский Е. В. Руководство по анал. химии ОВ. 1933, Химиздат. — 22. Oberfell, Fildner, Tegue and Laurence. Ind. Eng. Chem., 11, 513 (1919). — 23. Алексеевский Е. В. и Васьковский Б. А., loc. cit. — 24. Дубинин М. М. Физ.-хим. основы, гл. V, 1935. — 25. Тронов. Ж. Русск. Физ.-хим. общ., 57, 1278 (1926). — 26. Алексеевский Е. В. и Васьковский Б. А., loc. cit.

Поступило в Редакцию
27 января 1939 г.

UNTERSUCHUNG AUF DEM GEBIETE DER WIEDERGEGWINNUNG VON
DÄMPFEN FLÜCHTIGER LÖSUNGSMITTEL AUF FESTEN SORBENTEN
IV. STUDIUM DER SORPTION UND DESORPTION CHLORORGANISCHER
LÖSUNGSMITTEL AUF AKTIVIERTER KOHLE

E. V. Alexejewsky, J. D. Mussin

1. Untersucht sind die Isobaren der Dampfsorption von Dichloräthan, Chloroform, Trichloräthylen und Tetrachlormethan auf aktivierten Kohlen: A. Г., Dampfaktivierung, Kernzinkaktivierung, für zwei Dampfkonzentrationen. Aus den erzielten Daten sind für dieselben Fälle die Isothermen berechnet.
2. Bestimmt sind die dynamischen Koeffizienten der Dampfsorption von Dichloräthan, Chloroform, Trichloräthylen auf aktivierten Kohlen und der Temperatureinfluss auf die Koeffizienten der Sorptionsdynamik der Dämpfe dieser Substanzen.
3. Untersucht ist der katalytische Einfluss verschiedener aktiver Kohlen auf Chloroform, Dichloräthan, Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff unter verschiedenen Bedingungen.
4. Untersucht ist die Desorption von Chloroform, Dichloräthan und Trichloräthylen aus verschiedenen Kohlen durch überhitzten Wasserdampf.
5. Festgestellt ist die praktische Realisierbarkeit der Wiedergewinnung auf Kohlen der Phosphor-, Dampf- und Chlorzinkaktivierung von Tetrachlorkohlenstoff-, Chloroform-, Trichloräthylen- und Dichloräthandämpfen unter den Arbeitsbedingungen der Kohlenwiedergewinnungs Anlagen.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗРЫВЧАТЫХ СВОЙСТВ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ РЕКУПЕРАЦИИ

Н. С. Пуужай

Московский химико-технологический институт им. Менделеева

Успешная работа большого количества рекуперационных установок по улавливанию паров летучих растворителей из воздуха производственных помещений показывает, что техническая и технологическая стороны этой проблемы к настоящему времени более или менее разрешены.

Еще более важным вопросом является безопасность работы рекуперационных установок, если учесть, что смеси паров летучих растворителей в определенных концентрациях с воздухом являются взрывчатыми.

Из заграничной практики известно при рекуперации большое количество случаев пожаров и взрывов, указывающих на недостаточность изученности взрывчатых свойств смесей воздуха с парами растворителей в больших производственных масштабах. Это является причиной того обстоятельства, что разработанные меры против взрывов, повидимому, не всегда создают необходимые условия безопасности.

К этой категории вопросов следует прежде всего отнести неясность и неопределенность нижнего и верхнего пределов взрывчатости смесей паров растворителей с воздухом. Определением этих пределов в небольших объемах, в лабораторных условиях, занимались многие исследователи, и в литературе, как советской, так и иностранной, имеется много сведений, относящихся к этому вопросу^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}. Однако пользование этими сведениями при проектировании рекуперационных установок в некоторых случаях вызывает существенные затруднения и сомнения, так как по одному и тому же растворителю данные о взрывчатых пределах смесей у различных авторов весьма сильно расходятся.

Так, напр., по этиловому спирту и эфиру приводятся следующие результаты:

ТАБЛИЦА 1

	Энциклоп. техн. химии Ульмана ⁸		Рекупер. летуч. раствор. Пиатти ⁹		Проф. Берль		Проф. Сапожников	
	г р а н и ц ы							
	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя	нижняя	верхняя
Этиловый спирт (в г/м ³) . . .	50	365	73.3	256	83	247	107.5	—
Этиловый эфир (в г/м ³) . . .	52	1480	38.6	308	90	255	55	346

Из табл. 1 усматривается, что при точности определений у отдельных авторов до десятых долей грамма расхождения у различных авторов доходят в нижней границе по спирту на 57.5 г/м³ и по эфиру на 51.4 г/м³. По верхней взрывчатой границе расхождения у различных исследователей еще больше. Так же велики расхождения в этих показателях у различных авторов и для других растворителей. Так, по бензолу по тем же источникам для нижней границы указываются 45—58—78 г/м³, для верхней границы — 160—204—308 г/м³.

Если учесть, что в производственных условиях отступления от пределов на 1—2 г/м³ уже может вызвать воспламенение, то естественно, что указанная неопределенность одного из самых важнейших показателей при расчетах рекуперационных установок нуждается в уточнении. Обычно при организации рекуперации, для того чтобы избежать непредвиденных случайностей перехода за допустимый предел, предусматривается некоторый гарантийный запас по концентрациям. Но очевидно, что при столь больших расхождениях в показателях, как это явствует из табл. 1, гарантийный запас вопроса не разрешает.

Еще больше осложняется вопрос с пределами взрывчатости при смесях паров двух или нескольких растворителей с воздухом, как это чаще всего имеет место в производствах. Обычно в таких случаях для расчетов взрывчатых пределов пользуются формулой Ле-Шателье:

$$Q = \frac{100}{\frac{P_1}{N_1} + \frac{P_2}{N_2} + \frac{P_3}{N_3} + \dots}$$

где N_1, N_2, N_3 и т. д. предел взрывчатости каждого компонента, входящего в смесь растворителей. А так как эти пределы, как мы видели выше, у различных авторов различны, то естественно, что, пользуясь этой формулой и подставляя вместо N_1, N_2, N_3 те или другие показатели для индивидуальных растворителей, будем иметь столь же различные показатели взрывчатых пределов и для их смесей. Так, напр., для смесей паров спирта и эфира с воздухом при отношении их 1:2, пользуясь формулой Ле-Шателье и указанными выше показателями для нижней границы взрыва каждого компонента, будем иметь такие показатели для нижней границы взрыва для приведенной смеси: по Ульману 51.8 г/м³, Пиатти 46.3 г/м³ и по Сапожникову 66.3 г/м³.

Основная причина столь существенных расхождений в показаниях взрывчатых пределов у различных авторов заключается в различии условий при экспериментировании, из которых объем, форма сосуда и начальная температура испытываемых паров растворителя особенно сильно сказываются на результатах. Об этом можно судить по следующим данным, полученным в лабораторных условиях:

На результатах также отражаются материал сосуда, способ поджигания смеси, состояние покоя смеси или вихревого движения. Из табл. 2 усматривается, что при сравнительно небольших изменениях объема растворителя изменения в показателях нижнего предела взрывчатости достигают значительных величин. Но в производственных условиях при работе рекуперационных установок имеют дело с трубопроводами диаметром до 1 м и больше, протяженностью иногда 100—200 м и, следовательно, с возможным объемом 100—150 м³ при значительных температурных колебаниях.

При расчете рекуперационных установок исходят из лабораторных результатов, которые, очевидно, не всегда могут отразить действительную картину, и поэтому ориентация на них может повести к неожиданным последствиям.

Кроме того, все приведенные выше данные лабораторных определений взрывчатых пределов относятся к статическому состоянию паровоздушной смеси. При рекуперации же в производственных условиях смесь паров растворителей с воздухом непрерывно движется мощным потоком по газоходам, соединяющим производственные здания с рекуперационной установкой со скоростью 10—12 и более метров в секунду. Столь существенное различие состояния паровоздушной смеси между производственными условиями и теми лабораторными экспериментами, которые производились по указанным выше источникам в состоянии покоя и в количестве не свыше 100—150 мл, не может не отражаться на условиях воспламенения смеси, взрывчатых пределов, скорости горения смеси и взрыва и пр.

Недостатком приведенных сведений, полученных лабораторным путем, является еще и то обстоятельство, что они не отражают динамики горения или взрывной волны в газоходе. При рекуперации имеют место случаи, когда по условиям производства одна рекуперационная установка с помощью отводов

ТАБЛИЦА 2

В чем производилось испытание	Температура	Нижний предел взрыва (в объемных %)	
		спирт 96°	эфир уд. в. 0.724
Закрытый сосуд, объем 110 мл	15	3.07	1.9
Трубка диам. 5 см	15	4.44	2.05
Трубка диам. 2.5 см	15	5.20	2.38
Сосуд в 150 мл	0	3.75	2.38
	85	2.82	1.83
	150	2.32	1.54

связана общим газопроводом с несколькими производственными зданиями, расположенными в различных точках, на больших расстояниях друг от друга. Газопровод при этом получается разветвленным. Остается невыясненным — распространяется ли огонь, возникший в одном из этих зданий или в одной какой-либо точке разветвленного газопровода, на всю эту систему в том случае, когда в остальных зданиях этой системы и в соединяющих их отводах, идущих от главной магистрали, концентрации паровоздушной смеси в этот момент будут не взрывчатыми.

Случаи пожаров и взрывов при рекуперации по „невыясненным причинам“ заставили обратить внимание на эту сторону вопроса,¹³ и уже в 1922 г. генеральный инспектор Демару¹² на пороховом заводе Севран-Ливри во Франции произвел ряд исследований на смеси паров спирта и эфира с воздухом в объеме около 1 дм.³ Этого оказалось недостаточным, и в 1932/33 г. на том же заводе Е. Бюрло и Р. Швоб¹¹ организовали весьма обстоятельные и многочисленные эксперименты по определению верхнего и нижнего взрывчатых пределов смеси паров спирта и эфира (1:2) с инертными газами (СО₂ и N₂) в специальной железной трубе длиной в 2 м и диаметром 1.68 м, с толщиной стенок 10 мм. Рабочий объем трубы, заполнявшейся смесью, составлял 9.150 м³. Труба была закрыта с одной стороны наглухо, а с другой — картонным днищем. Поджигание производилось пороховой лентой, искрой от катушки Румкорфа, вольфрамовой нитью и специальным капсюлем. Основной целью этих опытов являлось определение взрывчатых пределов в закрытом пространстве в инертной среде применительно к тем специфическим условиям, которые существуют на данном заводе. В силу этого, несмотря на громадный интерес к этим работам, результаты их не могут быть использованы при турбулентном состоянии паровоздушной смеси в газопроводах большой протяженности в атмосфере воздуха.

Опыты, описание которых приведено ниже, выполнялись применительно к этим условиям в масштабе, близком к заводскому.

ЧАСТЬ АППАРАТУРНАЯ

А. ЗАМКНУТЫЙ ГАЗОХОД

1. Для экспериментов был устроен круговой замкнутый газопровод из 2 мм оцинкованного железа общей протяженностью в различных опытах от 80 до 150 м и диаметром от 420 до 450 мм. Газопровод состоял из отдельных 10-метровых звеньев, разбортованных с обоих концов. Звенья связывались друг с другом помощью кольцевого фланца из 6 мм железа. Между фланцем и бортами каждого звена помещалась 4-миллиметровая резиновая прокладка. Все это стягивалось болтами; для большей герметичности соединения звеньев обмазывались суриковой замазкой. Весь газопровод помещался на эстакаде высотой 600 мм от уровня земли.

2. Спирт и эфир испарялся в специальной герметической железной будке, имитировавшей собою производственное здание, размерами 2 × 1.5 × 1.5 м. Газопровод входил в эту будку с одной стороны, выходил с другой. Таким образом будка являлась как бы расширенной частью газопровода. В этой будке устанавливался калорифер, нагреваемый водяным паром с температурой 115—120°.

На калорифер устанавливался железный противень, на котором происходило испарение растворителя. На плоскости, служившей потолком будки, вырезалось круглое отверстие диаметром 0.5 м, плотно закрывавшееся крышкой. При больших давлениях воздуха во время взрыва крышка срывалась, что предохраняло будку от разрушений.

3. На расстоянии 15 м от будки на площадке, устроенной на столбах, и на высоте 5 м от уровня земли помещались два мерных сосуда: один — для спирта, другой — для эфира. Каждый сосуд имел мерное стекло, по которому можно было довольно точно определять количество спущенного растворителя из каждого сосуда.

От сосудов снизу протягивались резиновые шланги, оканчивавшиеся наконечниками; шланги входили в будку к противню. Самотеком по шлангам подавалось в будку требуемое по расчету количество растворителя. Подача его

превращалась зажимами на плангах. Учет количества спускаемого в будку на противень растворителя проводился специальным наблюдателем, находившимся на площадке.

4. Испарявшийся в будке растворитель засасывался в газоход и прогонялся по всему его пути специальным вентилятором, устанавливаемым в рас-



Рис. 1. Замкнутый газоход для изучения распространения пламени и взрывной волны паровоздушной смеси.

ширении газохода. Вентилятор с одной стороны газохода всасывал паровоздушную смесь и нагнетал ее с другой стороны и таким образом производил непрерывную циркуляцию паровоздушной смеси по всему газоходу. Этим создавалась равномерность концентраций и температуры во всех точках газохода. Скорость движения смеси в различных опытах была от 4 до 6 м в 1 сек. Электромотор с пусковым приспособлением устанавливался на площадке вне газохода, около будки с вентилятором.

5. Контроль за концентрациями паровоздушной смеси в газоходу осуществлялся тремя путями: 1) расчетным путем по количеству спущенного растворителя и по объему газохода; 2) анализом отобранных проб из газохода в 10-литровые эвакуированные колбы, заранее приготовленные. Отбор проб производился одновременно по сигналу в 3—4 местах газохода специально назначенными лицами. Колбы имели тубусы с надетыми на них резиновыми трубками с зажимом, стеклянным наконечником и с надетой на него пробкой. В момент отбора пробы наконечники с пробкой вставлялись в специальные патрубки газохода, закрываемые пробками. Пробы отбирались перед самым поджиганием смеси, но после достаточной циркуляции ее в газоходу в целях достижения полной однородности; 3) наконец, контроль осуществлялся помощью интерферометра Габер-Леве. Для этой цели предварительно была разработана шкала показаний для различных соотношений смеси спирт-эфир-воздух. По этим показаниям с некоторой приближенностью можно было судить об общем количестве паров растворителя в смеси.

6. Для измерения температуры смеси в газоход вставлялись в двух его местах термометры через специально впаянные в газоход патрубки длиной в 5 см. Термометры вставлялись в патрубки через каучуковые пробки на глубину в 10 см по боковой образующей газохода.

7. Скорость движения паровоздушной смеси в газоходе определялась по расчету, исходя из производительности вентилятора и диаметра газохода, и, кроме того, трубкой Пито.

8. Поджигание смеси в газоходу осуществлялось в большинстве опытов помощью ленты из пироксилинового пороха. В некоторых случаях поджигание производилось непосредственно искрой от индукционной катушки.

Поджигание смеси предпочиталось проводить порохом по соображениям местного характера: в производственных условиях не исключена возможность воспламенения паровоздушной смеси от разрядов статического электричества в газоходу. Однако более вероятно ожидать ее воспламенения от загорания того продукта, который изготавливается на том или другом заводе: кинолента, целлулоид и т. д. Кроме того, импульс для воспламенения помощью нитроклетчатки или продуктов, изготавливаемых из нее, слабее, чем импульс, создаваемый непосредственно электрической искрой. Поэтому в случае воспламенения смеси от горючих веществ надо ожидать, что от искры в этих же условиях воспламенение тем более возможно; этого нельзя сказать в обратном случае.

Для поджигания смеси пороховая лента длиной в 5 см прикреплялась к легкоплавкой проволоке и вставлялась в газоход через патрубок по верхней образующей газохода. Верхний конец пороховой ленты был у самого входа патрубка в газоход, так что общая глубина, на которую опускался порох, равнялась длине ленты, т. е. 5 см. Проволока накалялась ток м от трансформатора. Продолжительность горения пороховой ленты в газоходу не имела значения, так как количество сгорающего пороха при громадных объемах циркулирующей смеси практически не отражалось на ее температуре. В среднем продолжительность горения ленты была 3—5 сек.

9. Контроль за движением пламени в газоходу осуществлялся двояким путем: 1) перед каждым опытом в газоход через патрубки на верхней образующей вставлялись ленты из пироксилинового пороха на глубину в 3—5 см. Расстояние между двумя соседними патрубками с порохом — 15 м. В зависимости от того, сгорел или не сгорел порох, можно было судить о том, произошло ли воспламенение и как далеко распространялось горение в газоходу. Этот контроль имел особенно важное значение в тех случаях, когда горение смеси в газоходу не сопровождалось никакими слуховыми или зрительными ощущениями. Патрубки с порохом осматривались после каждого эксперимента. Сгоревшие ленты заменялись новыми; 2) на газоходу были вырезаны окошечки диаметром в 5 см, на расстоянии друг от друга в 15 м. Окошечки заклеивались пергаментом. При воспламенении смеси в газоходу пергамент либо разрывался с хлопком в том случае, когда создавалось в газоходу давление от взрыва, либо загорался, когда происходило спокойное, медленное горение смеси. И в том и в другом случае разрушение пергаментов, закрывавших окошечки, шло последовательно по ходу взрыва или пламени в газоходу.

Специальными наблюдающими с секундомерами в руках отмечалось время разрыва или загорания пергаментов на каждом окошечке.

Для большинства взрывов при тех концентрациях, которые особенно нас интересовали как наиболее возможные в производственных условиях, этих двух мероприятий обычно было достаточно для определения момента воспламенения и скорости движения пламени или взрывной волны в газоходу.

10. В целях выяснения возможности задержки распространения пламени горячей смеси в газоходу по его диаметру натягивались медные густые сетки на расстоянии около 30 м друг от друга. По длине всего газохода в 140—150 м сетки были натянуты в 5 местах.

Во всех экспериментах применялся этиловый спирт 95—96° и эфир уд. в. 0.724—0.725. Воздух, поступавший в газоход, не сушился и имел различную влажность.

Устроенный таким образом газоход позволял исследование паровоздушной смеси как в спокойном ее состоянии, так и при турбулентном движении ее в газоходу с различными скоростями. Калорифер, вставленный в систему, позволял

поддерживать заранее намеченную температуру летом в пределах до 50—60°С. В зимнее холодное время при температуре наружного воздуха от —15 до —20°С температура смеси в газоходу колебалась в пределах от 2° и выше. Температура фиксировалась при каждом опыте.

Б. Разветвленный газоход

Для изучения распространения пламени и взрывной волны при возникновении их в одной какой-либо точке разветвленной системы опытный газоход имел устройство, показанное на рис. 2. Диаметр газохода 450 мм, общая протяженность 100—120 м. С главным газоходом соединялось несколько отводов, диаметром до 300 мм и протяженностью 8—10 м каждый. Свободные концы этих отводов входили в железные герметические будки, такие же как на круговом газоходе, с выхлопными отверстиями наверху, плотно закрывающимися крышками.

Спирт и эфир самотеком подавались из мерных сосудов отдельно для каждой будки при помощи длинных шлангов. Приток воздуха в будки регулировался шиберами. На свободном конце главного газохода устанавливался вентилятор, который отсасывал паровоздушную смесь из всей системы и выбрасывал ее наружу. Измерения концентрации, температуры, количества воздуха, скорости движения паровоздушной смеси проводились так же, как и в предыдущем газоходе.

Задача сводилась к тому, чтобы в каждой будке и отводе, соединяющем данную будку с главным газоходом, создать к моменту поджигания строго определенную и однородную концентрацию паров спирта и эфира.

Для этого за несколько минут до поджигания смеси на том или другом отводе в каждую будку непрерывно равномерной струей подавалось из мерных сосудов расчетное количество спирта, эфира и воздуха для получения намеченной концентрации, и такое же количество паровоздушной смеси отсасывалось вентилятором с противоположного конца газохода и выбрасывалось наружу. Такая регулировка продолжалась до тех пор, пока интерферометр не показывал однородной заданной концентрации в каждом отводе. Для каждой будки и соединяющего ее отвода намечалась своя собственная концентрация, отличная от концентрации в других будках и соединяющих их отводах, для

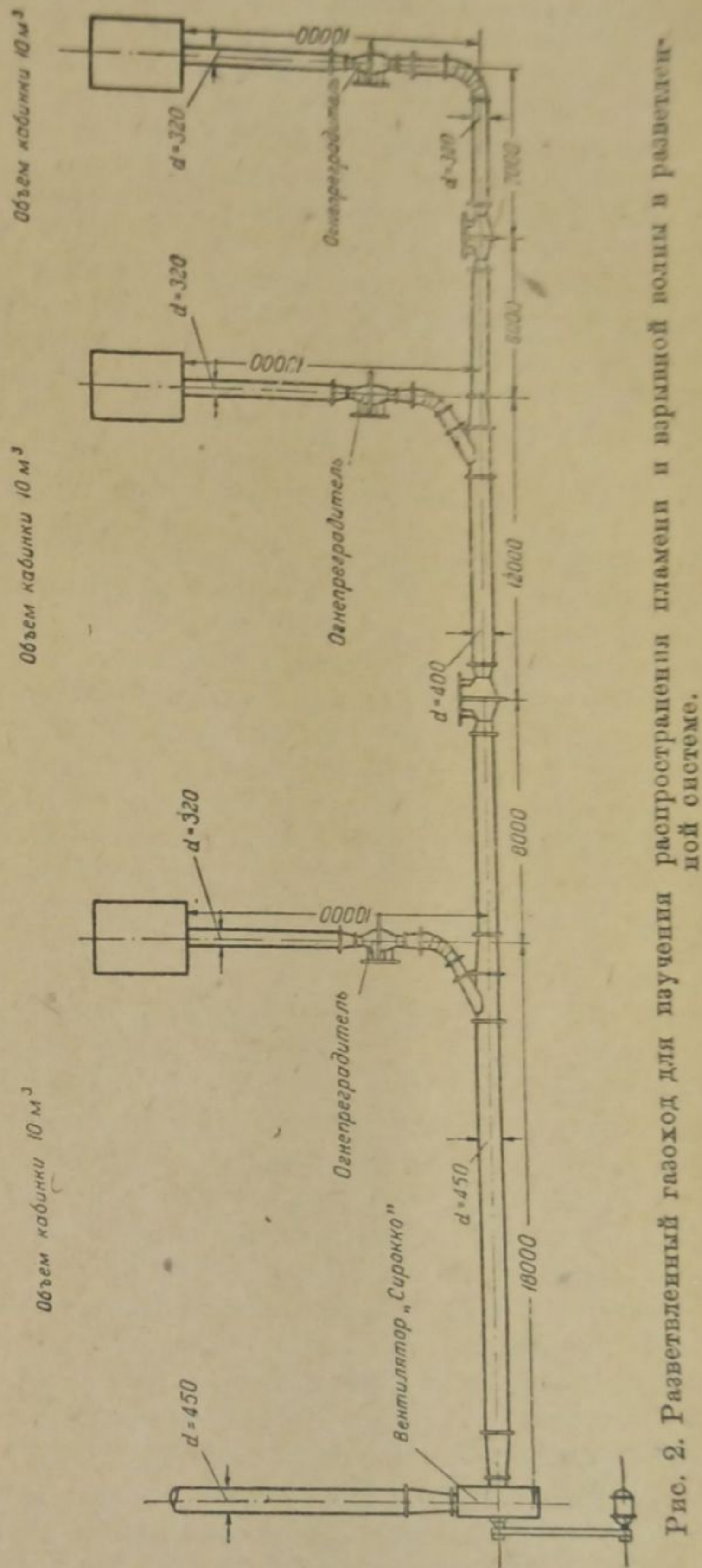


Рис. 2. Разветвленный газоход для изучения распространения пламени и взрывной волны в разветвленной системе.

того чтобы создать между этими системами тот или другой перепад концентраций. Температура во всех будках и отводах поддерживалась, примерно, одинаковая.

Когда таким образом достигалась однородность концентрации для каждой будки и отвода, смесь поджигалась в том или другом отводе при продолжающейся подаче в каждую будку отрегулированного количества растворителя и воздуха и при непрерывной работе вентилятора. Подача растворителя прекращалась, как только происходило воспламенение.

Скорость потока поддерживалась от 4 до 6 м в 1 сек. Спирт, как и в предыдущей установке, применялся крепостью в 95—96°, эфир уд. в. 0.724—0.725. Воздух, поступавший в систему, не высушивался.

Во время опытов описанные установки неоднократно частично или полностью разрушались взрывами. Их вновь восстанавливали, иногда вводили те или иные изменения. В частности, неоднократно менялись направления и протяженность отводов разветвленного газохода, но принцип устройства кругового и разветвленного газоходов оставался неизменным.

Исследования в круговом газоходе

Было проведено за все время 88 опытов при различном содержании спирто-эфирных паров в газоходе, различных температурах, при состоянии покоя или движения паровоздушной смеси. Систематизация опытов проведена по содержанию растворителя в смесях.

Первая серия опытов. В эту серию вошли 8 опытов с концентрациями до 42 г/м³, из них 2 опыта были выполнены при спокойном состоянии смеси в газоходе и 6 — при вихревом движении со скоростью 4—6 м в 1 сек. Максимальная температура паровоздушной смеси в газоходе в одном из опытов была 33°. Поджигание производилось порохом и искрой от индукционной катушки. Ни в одном случае воспламенения смеси не произошло. Можно считать, что в условиях опытов смесь паров спирта и эфира (1:2) при концентрациях до 42 г/м³ и при температурных интервалах до 33° не воспламеняется.

Вторая серия опытов. Концентрация паров растворителя в отдельных опытах была в пределах от 43 до 45 г/м³. Отношение спирта к эфиру 1:2. Паровоздушная смесь в газоходе находилась в состоянии покоя или вихревого движения; температура в газоходе при проведении этой серии экспериментов была в пределах от 1 до 42°.

Из 29 экспериментов 8 было выполнено при спокойном состоянии смеси, причем только в одном случае при температуре 37° и концентрации 45 г/м³ произошло воспламенение, закончившееся спокойным сгоранием смеси только в одном участке газохода на протяжении 30 м. Горение распространилось в обе стороны газохода от точки воспламенения и прекратилось в тех местах газохода, где по его диаметру были натянуты медные сетки, служившие огнепреградителями. Контрольные пороховые ленты на этом участке сгорели. Пергамент на одном окошечке пожелтел, на втором разорвался и обгорел.

Из 21 опыта этой серии, выполненных при динамическом состоянии паровоздушной смеси, воспламенение произошло в 7 случаях при температурах смеси в газоходе от 28 до 35° и в 2 случаях — при температурах 38 и 49°. В последнем случае концентрация по анализу равнялась 43.3 г/м³. В остальных 12 экспериментах, из которых 8 выполнено при температуре от 1 до 4°, и при более высоких температурах воспламенения не произошло. Как и в первом случае, горение было спокойным со скоростью, близкой к скорости движения паровоздушной смеси в газоходе. Видимым проявлением этого горения было воспламенение контрольных пороховых лент, вставленных в газоход на расстоянии 15 м между пучками, пожелтение, обгорание и разрывы пергамента на некоторых окошках. Так же, как и в случае статического состояния смеси, горение прекращалось перед сеткой, служившей огнепреградителем. В двух

опытах, проведенных при температуре 38 и 43°, пергамент местами обгорел и разорвался.

Из всех 9 случаев воспламенений только в одном случае пламя распространилось не только по направлению движения паровоздушного потока, но и против потока, что подтверждалось сгоревшей контрольной пороховой лентой в 5 м от точки поджигания. Во всех остальных случаях пламя распространялось по направлению движения смеси в газоход.

Третья серия опытов. Концентрация паров растворителя поддерживалась в пределах от 46 до 54 г/м³. Паровоздушная смесь находилась в состоянии покоя или вихревом движении. Температура в газоход при опытах была в пределах от 0.6 до 48°.

Всего было проведено 25 экспериментов в различное время года. Из 11 опытов, выполненных при спокойном состоянии смеси, воспламенение, переходящее в некоторых случаях в легкий взрыв, произошло при 7 экспериментах и при температурах в отдельных опытах в пределах от 16 до 48°. В одном случае при температуре опыта 43° взрыв был значительно сильнее, чем в остальных 5 случаях; в 5 экспериментах, проведенных при температурах в газоход от 8 до 27°, воспламенение произошло только в одном случае. Отличительным признаком явлений горения в газоход от взрыва служили звук, механические повреждения сетки или газохода и скорость движения пламени в газоход.

Остальные 14 экспериментов этой серии были выполнены при динамическом состоянии паровоздушной смеси; из них 5 при температурах ниже 5° дали отказ. Из 9 опытов, выполненных при температурах от 29 до 48°, в 2 случаях воспламенения не произошло, а в 7 случаях воспламенение закончилось легким взрывом со скоростью взрывной волны в пределах 40—50 м в 1 сек. При этом явно слышался звук, а пергамент с шумом разрывался последовательно друг за другом по ходу движения волны. В некоторых местах пергамент обгорел и разрывался без шума. Во всех случаях этой серии поджигание производилось пороховой лентой.

В 6 случаях из 8, закончившихся взрывом, огонь прошел медную сетку и распространился по направлению движения смеси на другой участок газохода, протяженностью в 30 м. В остальных 2 случаях сетка выполнила роль огнепреградителя. Никаких механических повреждений газохода или сетки в этой серии опытов не наблюдалось. Пламя на участке газохода против течения смеси не переходило за сетку. В 3 случаях контрольный порох на этом участке газохода не сгорел.

Из приведенных выше результатов экспериментов следует, что смесь паров спирта и эфира с воздухом при отношении компонентов 1:2, с концентрациями от 43 г/м³ и при температуре смеси от 28° и выше, является горючей в газоходах с большим диаметром и большой протяженности.

В тех же условиях смеси от 46 г/м³ и выше являются взрывчатыми.

В соответствии с полученными результатами надо считать, что приведенные выше (табл. 1) показатели нижней границы взрывчатости смеси паров спирта и эфира с воздухом, полученные при экспериментировании в малых объемах в лабораторных условиях, не всегда могут служить данными для пользования при расчетах рекуперационных установок и при разработке мероприятий от пожаров и взрывов в производственных масштабах.

Интересно отметить наблюдавшиеся в указанных выше опытах Бюрло и Швоба явления воспламенения и глухой слабой вспышки при следующих смесях с добавкой инертных газов (в объемн. процентах): растворитель (спирт и эфир 1:2) от 1.4 до 4.2, CO₂ от 0 до 24, кислорода от 14.7 до 19.6.

При еще более низких концентрациях, а именно: растворителя от 0.5 до 10%, CO₂ до 0—24.20%, кислорода от 14.55 до 19.90%, происходит воспламенение, названное ими „альдегидным“ по резкому запаху альдегида при входе в трубу после опытов.

Во всех этих опытах ими установлена глухая весьма слабая вспышка с небольшим плавным подъемом давления и быстрым его падением; пламя обнаруживалось только в некоторых опытах; в большинстве опытов картонная стенка только разрывалась и в редких случаях обугливалась или загоралась.

Альдегидное горение, сопровождающееся голубым пламенем, по мнению авторов, является результатом неполного сгорания эфира в среде альдегида. Эти воспламенения представляют собой чисто местные явления; скорость их распространения весьма ничтожна, причем они возникают только при весьма сильных возбудителях (накаленная вольфрамовая нить и др.). Однако при движении паровоздушной смеси в газоходах альдегидное горение может перейти в бурную реакцию даже в отдаленных точках от возбудителя, где концентрация паров растворителя будет для этого подходящей. Таким образом, по мнению авторов, опасности пожара и взрыва при рекуперации возможно ожидать и в том случае, когда в непосредственной близости с возбудителем будут концентрации явно безопасные, порядка 0,5% объемных.*

Из полученных нами результатов следует, что при равных концентрациях смеси паров спирта и эфира с воздухом, а также при одинаковых температурных условиях нижний предел горючести и взрывчатости в динамическом состоянии более восприимчив к внешнему импульсу, чем в статическом состоянии. Для динамического состояния смеси нижние пределы горючести и взрывчатости лежат ниже, чем для спокойного ее состояния.

Четвертая серия опытов. Концентрация паров растворителя поддерживалась в отдельных экспериментах от 56 до 85 г/м³. Все остальные условия экспериментирования были те же, что и в предыдущих опытах. Температура смеси в газоходе для отдельных опытов колебалась от 1 до 47°.

Всего проведено 26 опытов. Из 10 опытов в статическом состоянии газовой смеси и 6 экспериментах, выполненных при температуре ниже 5°, получился отказ. Также один отказ был получен при температуре 27°. Все остальные случаи закончились взрывом.

8 экспериментов, выполненных при динамическом состоянии смеси и при различных температурах между 8 и 47°, закончились взрывом. В одном случае взрыв произошел при температуре 6°.

Остальные 7 экспериментов не дали воспламенения, причем 2 из них были проведены в следующих условиях:

- 1) Температура смеси 32°, концентрация 81 г/м³.
- 2) " наружного воздуха 28°, концентрация 74 г/м³.

За исключением 3 случаев этой серии воспламенение происходило (с замедлением и оканчивалось взрывом, распространившимся по всему газоходу. В двух случаях (температура опытов 39 и 45°) была помята и в некоторых местах разорвана железная будка, в которую подавался растворитель. Такое разрывался и деформировался в нескольких местах газоход. В остальных случаях будка оставалась неповрежденной, но давлением взрывных газов отбрасывало в верхней части будки откидную крышку диаметром 0,5 м, специально предусмотренную для этой цели. Крышка плотно прижималась к отверстию и для герметичности обмазывалась по краям суриковой замазкой после каждого опыта. Во всех этих случаях взрыв распространялся по газоходу и по другую сторону будки.

В 3 случаях этой серии экспериментов при концентрациях 56, 59 и 65 г/м³ взрыв в газоходе ограничился участком от места поджигания до будки по ходу вращения паровоздушной смеси; в обратную сторону, т. е. против течения смеси, взрыв распространялся до ближайшей натянутой поперек газохода медной сетки. В случаях менее сильно выраженных взрывов замечалось, что продвижение пламени или слабой взрывной волны прекращалось на несколько мгновений перед каждой сеткой, но потом следовал новый взрыв на участке газохода по другую сторону сетки. При сильных взрывах этой серии сетка разрывалась, и взрывная волна распространялась в обе стороны от места поджи-

* Справка.

1% объемный соответствует:
 Эфира 30,3 мг/л
 Спирта 18,8 "

1 мг/л соответствует:
 Эфира 0,033% объемных
 Спирта 0,053 "

ТАБЛИЦА 3

Концентрация (в г/м ³)	t°	Протяженность, на которую распростра- нилась взрыв (в м)	Продолжительность с момента от момента воспламенения* (в сек.)
56 статич.	32	74 (до будки)	10.2
59 динамич.	34		
68 "	19	140	5.7
71 "	25		7.6
76	38		5.8
			4.2

гания. Характер деформаций газохода при каждом опыте непостоянен: в одних местах стенки несколько сдавлены, в других, наоборот, разорваны. Скорость взрывной волны также непостоянна. Зарегистрировано:

ТАБЛИЦА 4

Сводная таблица результатов опытов в круговом газоходе

№ серии опытов	Концентрация (в г/м ³)	Состояние смеси	t° в газоходе	Количество проведенных опытов				
				всего опытов	не воспла- менилось	горение	взрыв	
1	42 и ниже	Статическое	28 и 33	2	2	—	—	
			Динамическое	25—29	6	6	—	—
			Статическое	11—42	8	7	1	—
2	43—45	Динамическое	28—35	9	2	7	—	
			2—4	8	8	—	—	
			37—49	4	2	2	—	
3	46—54	Статическое	16—18	6	—	5	1	
			8—27	5	4	—	1	
			2—5	5	5	—	—	
4	49—52	Динамическое	29—42	7	—	—	7	
			34—48	2	2	—	—	
			ниже 5	6	6	—	—	
4	56—85	Статическое	24—38	4	1	—	3	
			8—47	8	—	—	8	
			3—6	6	5	—	1	
4	81	Динамическое	32	1	1	—	—	
			74	1	1	—	—	

Из четвертой серии опытов, равно как и из всех предыдущих, усматривается, что при температуре 5° и ниже воспламенение смеси паров спирта и эфира с воздухом происходит редко даже при сравнительно высоких концентрациях.

Столь резкое падение количества воспламенений при указанных в табл. 5 пределах концентраций при низкой температуре объясняется не только большим поглощением тепла воспламенителя, но также и частичной конденсацией паров на внутренних стенках неизолированного газохода.

Было замечено несоответствие между расчетными концентрациями в газоходе по количеству спущенного в него спирта и эфира из мерных сосудов и показаниями концентраций при аналитических определениях. Также при этих условиях изменяется и состав паровоздушной смеси в газоходе.

* В эту продолжительность не входит так называемый предварительный период от момента поджигания до воспламенения смеси.

Результаты расхождений между показаниями расчетными и аналитическими приводятся (для некоторых случаев) ниже.

Это явление имеет большое значение при расчетах газоходов для рекуперационных установок. В условиях проведенных опытов газоход имел протяженность 120—150 м, причем паровоздушная смесь в камере, где испарялся спирт и эфир, перед входом в газоход нагревалась до 60—75°. При этих условиях в том месте газохода, где производится поджигание, смесь охлаждалась до 3—5° при наружной температуре —10—15° и при скорости потока 4—6 м в 1 сек. В некоторых случаях будка частично изолировалась войлоком.

ТАБЛИЦА 5

Концентрация (в г/м ³)	Число опытов при t° ниже 5°	Из них воспламенений
43—45	8	0
46—54	5	0
56—85	12	1
93—115	4	2

В условиях производства протяженность газохода в некоторых случаях достигает нескольких сот метров, а начальная температура паровоздушной смеси, направляемой из производственного здания, обычно не превосходит 20—40°. Отсюда надо ожидать, что охлаждение ее в неизолированном газоходе в зимнее время может быть ниже 0° и пары спирта и эфира будут конденсироваться еще в большем количестве. Это и подтверждается на практике, причем конденсат растворителя вместе с конденсатом водяных паров образует в газоходе рыхлую влажную снежную массу, суживая просвет газохода.

Из табл. 4 также можно усмотреть, что при одинаковых концентрациях, температуре, объеме и способе поджигания воспламенение при движении смеси в газоходе происходит значительно чаще, чем при покое, т. е. воспламенение облегчается.

По этому вопросу среди авторов не имеется единого мнения.

Тизар и Пай 10 считают, что при вихревом движении температура паровоздушной смеси должна быть выше для получения воспламенения, чем при спокойном ее состоянии, так как при движении смеси будут большие потери тепла, и, хотя скорость реакции увеличивается, все же этим не компенсируется расход тепла через стенки сосуда. Сапожников считает, что при движении воспламенение будет облегчено благодаря ускорению реакции.

Нами были проведены определения концентраций испытуемой смеси в газоходе диаметром 420 мм в различных слоях по сечению газохода. Так как пары спирта и эфира значительно тяжелее воздуха, то естественно ожидать, что при спокойном их состоянии в нижних слоях, в данном случае по нижней образующей газохода, плотность паров будет больше, чем в верхних слоях, т. е. у верхней образующей газохода. Подобное явление наблюдается в производствах, где происходит испарение спирта, эфира, бензола и пр. Пары, выходящие из аппаратов, где происходит испарение, опускаются вниз, плотным слоем расстилаются по полу, в то время как в верхних слоях помещений, примерно на уровне 1.5—2 м, воздух содержит относительно мало паров. Такое распределение паров остается в помещениях даже в случаях частичного перемешивания воздуха движением людей, слабого ветра через открытые двери и окна. Известны случаи из практики, когда невидимые потоки паров выходили через дверь помещения, двигались по земле по направлению ветра и при встрече с огнем на расстоянии 30—40 м от первоисточника загорались, давали взрывы, и огонь в обратном направлении по этому потоку доходил до того здания, где они испарялись, вызывая пожар и взрыв в помещении.

Исследования показали, что неоднородность концентрации смеси возможна также и в газоходе. Паровоздушная смесь перемешивалась вентилятором, а затем оставлялась в покое в течение 5 мин., после чего отбирались образцы в эвакуированные колбы из верхних и нижних слоев смеси в газоходе.

Пробы, взятые в тех же местах в газоходе, при вихревом движении смеси отличались на величину в пределах ошибки определения. Во всех испытаниях

пороховая лента вставлялась в газоход по верхней образующей, примерно, на глубину 5 см, а отбор проб и эвакуированные колбы производился через патрубки газохода на глубине 20—25 см. Можно ожидать, что концентрации паров в местах поджигания были ниже в случае спокойного состояния паровоздушной смеси, чем в местах отбора проб, и еще ниже, чем в нижних слоях газохода.

При вихревом движении смеси неоднородность ее в газоходе исключалась, что должно дать более высокий процент воспламенений против условий ее статического состояния.

Кроме указанных экспериментов, было проведено несколько опытов с концентрацией паровоздушной смеси в пределах 100—115 г/м³. Целью этих опытов было изучение характера взрывной волны в газоходе, ее разрушительного действия, скорости распространения и пр. Все они закончились взрывами большой разрушительной силы. В данной статье мы их не приводим, так как трудно допустить столь большие отклонения от нижнего взрывного предела и в производственных условиях. Интересно отметить, что во всех этих, а также в предыдущих опытах, когда взрыв распространялся по всему газоходу, наблюдалось всегда несколько ударов друг за другом. Это отражалось и на характере деформаций газохода: в одних местах газоход сплющивался, в других — разворачивался и разрывался. Всегда сплюснутость и разворот чередовались. В различных случаях число таких периодов было различно и колебалось от 4 до 10 на протяжении газохода в 100—120 м. На прилагаемой фотографии ясно видны сплюснутости — результат сильного разряжения в этих местах газохода и следующих за ними разворотах.

Исследования в разветвленном газоходе

На этом газоходе выяснялись вопросы, касающиеся характера распространения пламени и взрывной волны по всем отводам в случае возникновения их в той или другой будке или в каком-либо одном из отводов, а также влияние перепадов в концентрациях на характер распространения огня. В каждом отводе была натянута медная сетка; две такие же сетки установлены были в главной магистрали. На каждом отводе находилось по два люка, плотно закрываемых пергаментом.

Из большого количества экспериментов, выполненных на этом газоходе, приводим результаты наиболее характерные.

Выше было установлено, что, примерно, в аналогичных условиях состояния спирто-эфирной смеси с воздухом нижний предел воспламенения лежит около 43 г/м³. Ниже этой концентрации нам не удалось получить воспламенения ни электрической искрой, ни пироксилиновым порошком. В соответствии с этим следует признать, что в экспериментах 1, 2, 3 табл. 9 распространение пламени на те части системы, где концентрации были ниже 43 г/м³, является результа-

ТАБЛИЦА 6

Расчетная концентрация		Концентрация, полученная анализом; средняя из 3 мест		t°	
г/м ³	спирт/эфир	г/м ³	спирт/эфир	наружная	в газоходе в месте поджигания
84	1 : 2	71.8	1 : 2.6	—10.1	4.3
66	1 : 2	58.2	1 : 2.5	—14.4	2.9
73	1 : 2	60.3	1 : 2.9	—11.7	4.1
104	1 : 2	86.4	1 : 3.3	—12.5	5.3

ТАБЛИЦА 7

Концентрация (в г/м ³)	Всего экспериментов при t° выше 5°		Число воспламенений при t° выше 5°	
	вихревое движение	состояние покоя	вихревое движение	состояние покоя
43—45	13	8	9	1
46—54	9	11	7	7
56—85	10	4	8	3

ТАБЛИЦА 8

Г° смеси	Расчетная средняя концентрация (в г/м³)	Концентрация паров в газоходу № 450 мм через 5 мин. после его наполнения	
		у верхней образующей на глубине 5 см (в г/м³)	у нижней образующей на уровне 5 см (в г/м³)
21	68	67.1	60.2
17	85	81.6	86.6
9	56	55.4	57.0

ТАБЛИЦА 9

№ опыта	Средняя Г° в газоходу	Концентрация спирто-эфирных паров (в г/м³)			Результаты
		отвод, ближайший к вентилятору	средний отвод	крайний отвод	
1	32	61*	56.4	40.8	Варыв: } Во всей системе В 2 отводах В 1 отводе
2	27	41.5	58*	63.5	
3	48	38.4	64	58*	
4	18	27.0	46	52*	
5	9	27.6	28	59*	

Примечание. Звездочками обозначены отводы, в которых проводилось поджигание при каждом опыте, а черточки обозначают, что в данном отводе воспламенения не произошло.

менее сильным взрывом в связанной с ним будке. В экспериментах 2 и 3 взрыв распространился по всей системе в течение 0.9 сек. и 0.7 сек., так что фактически огнем были охвачены все три будки в одно и то же время. Медные сетки огня не задерживали. В тех отводах, на которые распространялось пламя, пергамент, закрывающий отверстие в газоходу, во всех случаях разрывался и обгорал.

Отбор проб для анализа при каждом опыте производился одновременно во всех отводах. Содержание спирта и эфира определялось окислением их $K_2Cr_2O_7$. Смесь предварительно пропускалась через раствор $NaOH$ для нейтрализации CO_2 и затем через колонку с прокаленным медным купоросом, перемешанным с асбестовой ватой для задержания влаги. После этого смесь пропускалась через 2 трубки Лунге; первая трубка содержала разбавленную H_2SO_4 (1:1) для поглощения паров спирта; пары эфира проходили во вторую трубку и задерживались крепкой H_2SO_4 уд. в. 1.84. Определенные навески из каждой трубки окислялись хромликом при кипячении до образования уксусной кислоты. Избыток хромлика после разбавления водой определялся прибавлением раствора KI и титрованием избытка выделившегося иода гипосульфитом в присутствии крахмала.

Предвзрывной период

За исключением нескольких экспериментов, выполненных при концентрациях выше 100 г/м^3 и высокой температуре, когда воспламенение смеси и взрыв большой разрушительной силы происходили почти мгновенно, во всех остальных опытах предвзрывной период продолжался от нескольких десятых долей секунды до 1 мин. Чем ближе концентрация смеси к нижнему пределу взрыва

том изменения температурных условий под влиянием взрыва в соседних связанных с ними участках газохода.

Теплотворная способность спирта равна 7080 ккал/г и эфира 8807 ккал/г. Выделяющаяся теплота от взрыва в одной части газохода, а также от сильного сжатия смеси в других частях, на которые взрыв еще не распространился, повышает общую температуру системы, с чем понижается нижний предел взрыва, и смеси, не горючие и не взрывчатые в момент поджигания, становятся горючими.

Воспламенение в том или другом отводе всегда сопровождалось более или

и чем ниже температура, тем больше период задержки воспламенения. При равных условиях для статического состояния паровоздушной смеси он длиннее, чем для динамического.

Однако были случаи, когда продолжительная задержка воспламенения наблюдалась при высоких концентрациях с последующим разрушительным взрывом.

Приводим два случая динамического состояния смеси:

- 1) Концентрация 65 г/м³, температура в газоходу 33°;
- 2) " 79 " " " 33°.

Когда обслуживающий персонал (из опасения могущего быть взрыва отсчитав, что воспламенение не произошло, в этот момент и в том и в другом случае произошли взрывы с повреждением газохода.

Такие задержки, по менее продолжительные, наблюдались и при более высоких концентрациях.

На ряду с этим, имели место случаи, когда при значительно меньших концентрациях и более низкой температуре задержка воспламенения практически сводилась к нулю.

Из большого количества результатов замеров предвзрывного периода, в общем, приходим к выводу, что задержка воспламенения тем больше, чем ниже температура смеси и ниже концентрация. При движении смеси предвзрывных. Однако необходимо отметить, что случаи резкого отклонения от этих выводов не дают возможности установить какой-либо последовательности между состоянием смеси и задержкой воспламенения. Надо думать, что более глубокое изучение механизма тех процессов, которые происходят при термической разложении растворителей, поможет в дальнейшем установить зависимость предвзрывного периода от этих процессов.

К этой же области мало изученных явлений относятся и те случаи из выполненных экспериментов, при которых, несмотря на высокие концентрации и высокую температуру, воспламенения вовсе не происходило.

Одновременное испытание на газоходах огнепреградителей различных систем и конструкций показало возможность в некоторых ограниченных случаях локализации возникшего огня в газоходе.

Однако состояние технических знаний в этом вопросе к настоящему времени не позволяет в расчете на действия огнепреградителей переходить в нижний предел горючести и взрывчатости смесей. Эти приспособления могут рассматриваться только как вспомогательные средства борьбы с возникшей опасностью.

Выводы

1. Исследованы свойства горючести и взрывчатости смеси паров спирта и эфира с воздухом в газоходах большого объема и протяженности при различных температурах, а также при состоянии вихревого движения смеси и при спокойном ее состоянии.

2. Доказано, что в условиях работы рекуперационных установок возможно воспламенение и горение смеси паров спирта и эфира (1:2) с воздухом при концентрациях от 43 г/м³ и температуре 28° и выше при поджигании как искрой от индукционной катушки, так и лентой пироксилинового пороха.

3. Подтверждено, что при разветвленном газоходе горение и взрыв, возникшие в любой точке системы, могут распространиться по всей системе газохода даже в том случае, если в остальных местах системы концентрации паров

ТАБЛИЦА 10

Предвзрывной период (в сек.)	t° смеси	Концентрация (в г/м ³)
0,6	34	53
1,7	27	68
3,6	11	54
Мгновенно	35	80
14	8	68

растворителей в момент поджигания были ниже нижнего предела взрывчатости, но близкие к ним.

4. При равных концентрациях, температуре и внешнем импульсе воспламенение происходит скорее и чаще, а скорость распространения горения и взрывной волны больше при вихревом состоянии смеси, чем при спокойном ее состоянии.

5. При низкой температуре в газоходе снижение процента воспламенения смеси и увеличение предвзрывного периода происходит не только в силу поглощения большого количества теплоты, но и за счет снижения содержания растворителя в паровой фазе вызываемого частичной их конденсацией.

6. При наличии в газоходах большой протяженности взрывных концентраций возникает от внешнего импульса не один, а несколько последовательных взрывных ударов; благодаря этому облегченность прочности газохода способствует снижению разрушительного действия ударов на здания, связанные этим газоходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Загулин. Границы воспламенения газовых смесей. — 2. Соколик. Горение и детонация в газах. — 3. Ройзен. Борьба с взрывами пыли и газов в промышленности. — 4. Семенов. О механизме взрывных процессов. — 5. Он же. Ж. Ф.-Х. О., 60, 241 (1928). — 6. Акад. Семенов. Цепные реакции. Изд. ГХТИ, 1934. — 7. Техническая энциклопедия. — 8. Энциклопедия технической химии Ульмана. — 9. Пиатти. Рекуперация летучих растворителей. — 10. Тизар и Пай. Aut. Eng., 13, 136 (1923). — 11. Бюрло и Швоб. Изучение рекуперации воспламеняющихся газовых смесей. Mem. des Poudres, т. 25 1932/33. — 12. Демару. Mem. des Poudres, т. 21, стр. 227. — 13. Уайт. Пределы распространения пламени в смесях воздуха и паров растворителей, J. Chem. Society, т. 121, 122, июль 1922, стр. 1244.

Поступило в Редакцию
23 октября 1939 г.

L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS EXPLOSIVES DES VAPEURS DES DISSOLVANTS DANS LES CONDITIONS DE LA RÉCUPÉRATION

N. S. Pužaj

On a étudié les mélanges des vapeurs d'alcool et d'éther (1:2) avec l'air dans le but d'établir la limite inférieure de leur explosibilité en état de repos et de mouvement, dans les conduites de gaz de grand volume, à de différentes températures.

1. On a établi la possibilité de la combustibilité du mélange et de l'expansion du far dans toute la conduite de gaz à des concentrations de 43 g/m³ et au-dessus.

2. Dans les conduites de gaz à embranchements l'inflammation du mélange dans un de ses points se répand sur tout le système, y inclus les coudes à concentration au-dessous de 43 g/m³.

3. La concentration, la température et l'impulsion extérieure étant égales, le mouvement du mélange dans la conduite de gaz contribue à la vitesse de l'inflammation et de l'expansion de l'onde explosive.

4. A de basses températures le nombre d'explosions du mélange baisse fortement à cause de la condensation partielle des vapeurs du dissolvant sur les parois de la conduite de gaz.

КИНЕТИКА КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

II. КРЕКИНГ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

М. Д. Тиличев

Кинетика крекинга нафтеновых углеводородов представлена весьма небольшим количеством работ. Чемберс и Кистяковский¹ изучали кинетику крекинга циклопропана статическим методом в колбах из стекла пирекс, в пределах температур 470—519°. При крекинге циклопропана происходит разрыв углеводородной связи С—С, и образующийся дивалентный радикал триметилен изомеризуется в пропилен. Энергия активации реакции крекинга циклопропана оказалась равной 65 500 кал./моль. Реакция крекинга циклопропана имеет первый кинетический порядок. Тиличев и Щитиков изучали кинетику крекинга декалина под давлением. Опыты крекинга производились в автоклаве, в пределах температур 425—500°. Энергия активации реакции крекинга декалина равна 65 500 кал./моль.

Таким образом для циклопропана и декалина, несмотря на значительную разницу как в молекулярном весе, так и в строении, величина энергии активации оказалась практически одинаковой и равной 65 000 кал./моль. Этого можно было ожидать, так как, по Сиджвику,² энергия связи С—С для парафиновых и нафтеновых углеводородов одинакова и равна 71.14 ккал./моль.* С этой точки зрения кажется сильно преувеличенной величина энергии активации (80 000 кал./моль), найденная Динцесом и Фростом (цитируется по³) для реакции крекинга циклогексана. Трудно допустить, чтобы величина энергии активации реакции крекинга могла превышать величину энергии связи.** К сожалению, экспериментальные данные указанной работы остались неопубликованными и не могут быть подвергнуты критическому рассмотрению. Поэтому временно, до получения более точных данных, мы принимаем величину энергии активации реакции крекинга всех нафтеновых углеводородов (без боковых алкильных цепей) одинаковой и равной 65 000 кал./моль (для декалина — 65 500 кал./моль).

Кинетику крекинга циклогексана и циклопентана изучал также Фрей⁴ динамическим методом в медной трубчатке. Константу скорости крекинга циклогексана при 575° Фрей нашел равной $0.8 \cdot 10^{-3}$ сек.⁻¹, а Динцес и Фрост — почти в два раза меньшей величине,

ТАБЛИЦА 1

Константы скорости крекинга нафтеновых углеводородов

№ п/п.	Наименование углеводорода	Условия крекинга		Константа скорости крекинга $k \cdot 10^3$ сек. ⁻¹	Автор
		температура (в °С)	давление		
1	Циклопентан	575	70 мм	0.5	Фрей ⁴
2	Циклогексан	575	70 "	0.8	
3	Тетралин	450	50—100 атм.	0.017	
4	Фенилциклогексан	425	50 атм. *	0.0031	Тиличев, настоящая работа

Примечание. Здесь и в дальнейшем константы скорости крекинга нафтеновых углеводородов вычислялись по известному уравнению для реакций I кинетического порядка.

* Как известно, энергия активации реакции разрыва какой-либо связи имеет обычно несколько меньшее значение, чем энергия связи.

** Первичная реакция крекинга циклогексана заключается главным образом в разрыве углеводородной связи С—С, а не связи С—Н.

а именно $0.44 \cdot 10^{-3}$ сек.⁻¹. Данные указанных авторов по кинетике крекинга нормального гексана находятся, примерно, в таком же соотношении (см. табл. 8 предыдущей статьи), причем данные Фрей ближе к унифицированным данным по кинетике крекинга парафина, чем данные Дингеса и Фроста. Поэтому в дальнейшем изложении для кинетики крекинга циклогексана и циклопентана мы принимаем данные Фрей. Следует отметить также работы по крекингу под давлением фенилциклогексана и тетралина. Последний углеводород, строго говоря, не является нафтеновым углеводородом, однако близость его к декалину побуждает нас рассмотреть кинетику крекинга его в настоящем разделе.

В основу дальнейших вычислений мы приняли константы скорости крекинга нафтеновых углеводородов, указанные в таблице 1.

На основании приведенных в табл. 1 констант скорости крекинга (k) и с помощью уравнения (1)

$$B = \lg k + \frac{E}{4.571 \cdot T} \quad (1)$$

вычислены значения константы B уравнения Аррениуса:

$$\lg k = B - \frac{E}{4.571 \cdot T}, \quad (2)$$

приведенные в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Данные по кинетике крекинга нафтеновых углеводородов

№ п/п.	Наименование углеводорода	Пределы температуры (в °C)	B	E	Автор
1	Циклопропан	470—519	15.17	65 000	Чемберс, Кистаковский ¹
2	Циклопентан	(400—600)	13.47	(65 000)	Вычислено в настоящей работе
3	Циклогексан	(400—600)	13.67	(65 000)	То же
4	Декалин	425—500	15.11	65 500	Тиличев, ⁶ Щитков
5	Тетралин	(400—600)	14.90	(65 000)	Вычислено в настоящей работе
6	Фенилциклогексан	(400—600)	14.86	(65 000)	То же

В табл. 3 приведены константы скорости крекинга декалина, вычисленные с помощью уравнения (2) по данным табл. 2 и найденные экспериментально (2).

ТАБЛИЦА 3

№ п/п.	Температура крекинга (в °C)	Константа скорости крекинга $k \cdot 10_5$ сек. ⁻¹	
		вычисленная по уравнению (2)	найденная экспериментально
1	425	0.39	0.38
2	450	2.0	1.8
3	475	9.1	9.2
4	500	37	30; 45; 56

Совпадение величин, вычисленных по данным табл. 2 и найденных экспериментально, является вполне удовлетворительным, за исключением констант скорости крекинга при 500°. Однако при 500° глубина превращения декалина была чрезмерно большой, достигая 95—96%, и уменьшенная точность найденных экспериментально при этой температуре констант скорости крекинга является вполне естественной.

Данные табл. 2 дают возможность вычислить константы скорости крекинга нафтеновых углеводородов при различных температурах (табл. 4). Хотя кинетика крекинга большинства нафтеновых углеводородов изучена в более узких температурных пределах, мы сочли возможным, в первом приближении, вычислить константы скорости крекинга для температурных пределов 425—600°.

В табл. 5 приведены также продолжительности крекинга, необходимые для превращения 10% углеводорода.

ТАБЛИЦА 4

Константы скорости крекинга нафтеновых углеводородов

№ п/п	Наименование углеводорода	Константы скорости крекинга при различных температурах					
		425°	450°	500°	550°	575°	600°
		$k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	$k \cdot 10^5 \text{ сек.}^{-1}$	$k \cdot 10^4 \text{ сек.}^{-1}$	$k \cdot 10^3 \text{ сек.}^{-1}$	$k \cdot 10^3 \text{ сек.}^{-1}$	$k \cdot 10^2 \text{ сек.}^{-1}$
1	Циклопропан	0.63	3.2	5.9	7.8	25	—
2	Циклопентан	0.013	0.063	0.12	0.15	0.5	0.15
3	Циклогексан	0.020	0.10	0.19	0.25	0.8	0.24
4	Декалин	0.39	2.0	3.7	5.0	16	4.9
5	Тетралин	0.34	1.7	3.2	4.2	13	4.1
6	Фенилциклогексан	0.31	1.5	2.9	3.8	12	3.7

В табл. 6 сопоставлены константы скорости крекинга при 575° нафтенов и парафинов с одинаковым числом углеродных атомов.

ТАБЛИЦА 5

Продолжительности крекинга, необходимые для превращения 10% нафтеновых углеводородов при различных температурах

№ п/п	Наименование углеводорода	Продолжительности крекинга при температурах (в °C)										
		425		450		500		550		575		600
		часы	часы	часы	мин.	мин.	сек.	мин.	сек.	сек.		
1	Циклопропан	4.6	0.9	—	3.0	—	13	—	4.2	—	—	
2	Циклопентан	220	46	2.4	—	11	—	3.6	—	66		
3	Циклогексан	140	29	1.5	—	6.9	—	2.2	—	44		
4	Декалин	7.4	1.4	—	4.7	—	21	—	6.6	2.1		
5	Тетралин	9.6	1.7	—	5.5	—	25	—	7.8	2.6		
6	Фенилциклогексан	9.3	1.9	—	6.0	—	28	—	8.7	2.8		

За исключением циклопропана, нафтеновые углеводороды оказываются значительно более устойчивыми в термическом отношении, чем соответствующие парафиновые углеводороды. Так, при температуре 500° циклопентан в 19 раз устойчивее нормального пентана, а циклогексан в 53 раза устойчивее нормального гексана. При этой же температуре декалин и тетралин оказываются соответственно в 20 и в 23 раза устойчивее н-декана, а фенилциклогексан

ТАБЛИЦА 6

Сравнение констант скорости крекинга при 500° нафтеновых и нормальных парафиновых углеводородов

Число углеродных атомов	Константа скорости крекинга при 500°: $k \cdot 10^4$ сек. ⁻¹		$\frac{k_2}{k_1}$
	нафтены (k_1)	парафины (k_2)	
C ₃	5.9	0.29	
C ₅	0.12 (циклопентан)	2.3	0.05 19
C ₆	0.19 (циклогексан)	10	53
C ₁₀	3.7 (декалин)	74	20
C ₁₀	3.2 (тетралин)	74	23
C ₁₂	2.9 (фенилциклогексан)	76	26

в 26 раз устойчивее нормального додекана. Таким образом можно считать, что в среднем нафтеновые углеводороды крекируются в 20—25 раз медленнее нормальных парафиновых углеводородов с тем же числом углеродных атомов.

Причина повышенной термической устойчивости нафтенов по сравнению с парафинами в настоящее время остается неясной. Если принять теорию Райса, то меньшая термическая устойчивость парафинов может быть объяснена тем, что крекинг последних носит цепной характер, в то время как нафтены разлагаются, по Райсу, непосредственно на составляющие молекулы без цепного механизма.⁷

Выше мы говорили о нафтеновых углеводородах без боковых цепей. К сожалению, надежные данные по кинетике крекинга алкилированных нафтеновых углеводородов в настоящее время отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей статье мы приводим впервые публикуемые экспериментальные данные по крекингу фенилциклогексана. Крекинг проводился в автоклаве при повышенном давлении. Методика крекинга описана в предыдущей статье.

Фенилциклогексан был получен путем конденсации циклогексена с бензолом в присутствии безводного бромистого алюминия.* Для синтеза фенилциклогексана была применена следующая методика. Смесь из циклогексена с пошвиной всего количества взятого в реакцию бензола медленно приливалась по каплям в энергично перемешиваемую смесь из остального бензола и безводного бромистого алюминия при комнатной температуре (21°). В реакцию было взято 400 г бензола, 249 г циклогексена и 30 г бромистого алюминия. Во время реакции температура поднялась и держалась в пределах 30—40°. Смесь циклогексена с бензолом непрерывно прибавлялась в течение 6 час. По окончании реакции и отделения выделившегося смолистого слоя (64 г) остальной продукт реакции был обработан слабой соляной кислотой (для разрушения растворенного бромистого алюминия) и водой, после чего был оставлен над безводным хлористым кальцием. Из продукта реакции путем фракционированной перегонки была выделена фракция 117—119° при 19 мм давления ртутного столба. Полученная фракция имела уд. вес (при 21°) 0.942 и температуру застывания +5.8°, ** т. е. была

* Работа выполнена научным сотрудником А. Г. Жердовой.

** По литературным данным⁸ фенилциклогексан имеет следующие константы: уд. вес (20°) 0.944, температура застывания +7—8°.

чистым фенилциклогексаном. Выход фенилциклогексана — 76.2% теоретического, в расчете на взятый в реакцию циклогексен.
Условия крекинга фенилциклогексана и состав полученных продуктов крекинга даны в табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Баланс продуктов крекинга фенилциклогексана
Условия крекинга: 425°, ок. 50 атм., 179 мин., загрузка — 200 г

№ в/п.	Пределы кипения фракции (в °С)	Давление (в мм рт. ст.)	d_4^{15}	Иодное число	Выход, вес. %	
					фактиче- ский	исправлен- ный
1	Газы и потери	—	—	—	0.7	0.7
2	95—122	—	—	51.2	0.2	0.2
3	122—150	—	—	48.2	0.8	0.8
4	152—200	—	—	81.1	0.7	0.7
5	До 140	15	0.943	4.9	95.2	96.7
6	Остаток выше 140	15	—	15.5	1.4	1.4
7	Потери при перегонке	15	—	—	1.5	—

Судя по температуре кипения и удельному весу 5-й фракции, в последней содержался весь непрореагировавший циклогексилбензол. Таким образом в приведенном опыте превратилось всего 3.3% фенилциклогексана.

Выводы

1. На основании существующих экспериментальных данных энергия активации реакции крекинга нафтеновых углеводородов, как моно-, так и полициклических, может быть принята равной 65 000 кал./моль (для декалина 65 500).
2. Константы скорости крекинга изученных нафтеновых углеводородов могут быть выражены следующими уравнениями:

$$\text{Циклопропан} \dots \lg k = 15.17 - \frac{14220}{T};$$

$$\text{Циклопентан} \dots \lg k = 13.47 - \frac{14220}{T};$$

$$\text{Циклогексан} \dots \lg k = 13.67 - \frac{14220}{T};$$

$$\text{Декалин} \dots \lg k = 15.11 - \frac{14330}{T};$$

$$\text{Тетралин} \dots \lg k = 14.90 - \frac{14220}{T};$$

$$\text{Фенилциклогексан} \lg k = 14.86 - \frac{14220}{T}.$$

3. Нафтеновые углеводороды (не считая трех- и четырехчленных нафтенов) крекируются в среднем в 20—25 раз медленнее нормальных парафиновых углеводородов с тем же числом углеродных атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Chambers and G. B. Kistiakowsky. J. Am. Chem. Soc., 56, № 2, 399—405.— 2. Н. В. Сиджвик. Природа связей в химических соединениях. Лгр., ОНТИ, Химтеорет, 98, 1936.— 3. А. В. Фрост и В. Г. Моор. Современное состояние знаний по крекингу индивидуальных углеводородов. Сборник «Крекинг углеводородов», 1935, 316—374. Гл. ред. Горно-топл. литературы.— 4. F. E. Frey. Ind. chem., 26, № 2, 19—208, (1934).— 5. М. Д. Тиличев. Ж. Пр. X., 12, 1, 105—112 (1939).— 6. A. N. Sacha nen und M. D. Tilitischev. Ber., 62, № 3, 65—677 (1929).— 7. F. O. Rice and K. K. Rice. The Aliphatic Free Radicals. Baltimore (1935) 159. The Johns Hopkins Press.— 8. Beilstein's Handbuch der Org. Chem. (1923), V. Berlin, Verlag von Julius Springer.

Поступило в Редакцию
14 ноября 1938 г.

LA CINÉTIQUE DU CRACKING DES HYDROCARBURES SOUS PRESSION
II. LE CRACKING DES HYDROCARBURES NAPHTÉNIQUES

M. D. Tiličev

En se basant sur les données littéraires disponibles et les matériaux supplémentaires de caractère expérimental on a élaboré des données unifiées sur la cinétique du cracking sous pression des hydrocarbures naphténiques. Les constantes de vitesse du cracking des hydrocarbures naphténiques étudiés peuvent être exprimées par les équations suivantes: Le cyclopentane — $\lg k = 13.47 - \frac{14220}{T}$; le cyclohexane — $\lg k = 13.67 - \frac{14220}{T}$; la décaline — $\lg k = 15.11 - \frac{14330}{T}$; la tétraline — $\lg k = 14.90 - \frac{14220}{T}$; le cyclohexane phénylique — $\lg k = 14.86 - \frac{14220}{T}$. Le cracking des hydrocarbures naphténiques (sans compter les naphténes à trois et à quatre membres) dure 20—25 fois environ plus longtemps que celui des hydrocarbures de paraffine normaux au même nombre d'atomes de carbone. On a calculé les constantes de vitesse du cracking pour les hydrocarbures naphténiques étudiés à des températures de 425, 450, 500, 550, 575 et 600°.