

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ
JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: П. Ф. АНТИПИН, А. А. БАЙКОВ, П. П. БУДНИКОВ, С. И. ВОЛЬФОВИЧ, И. В. ГРЕБЕНЩИКОВ, О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ (отв. ред.), М. А. КЛОЧКО (пом. отв. ред.), Н. И. НИКИТИН, А. Д. ПЕТРОВ, Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ, И. Н. ПЛАКСИН, М. Б. ПОПОВА (2-я пом. отв. ред.), А. Е. ПОРАЙ-КОШИЦ, С. А. ТОЛКАЧЕВ

ТОМ XIV
ВЫП. 7—8

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1941

ЛЕНИНГРАД

СОДЕРЖАНИЕ

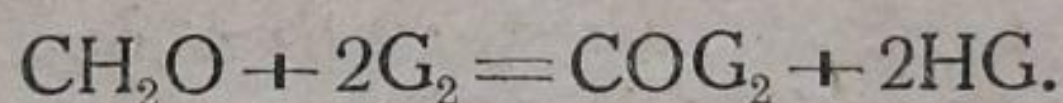
	Стр.
1. Памяти Вячеслава Евгеньевича Тищенко. <i>М. А. Белопольский</i>	879
2. <i>В. Е. Тищенко</i> и <i>М. А. Грехнев</i> . Дегидрогенизация изоборнеола с медным катализатором	889
3. <i>К. И. Бродович</i> . К вопросу кинетики реакции окисления сернистого газа на ванадиевых катализаторах	894
4. <i>Л. В. Радушкевич</i> . К вопросу о сопротивлении для тока газа слоев зеренных материалов. I.	900
5. <i>М. М. Дубинин</i> . К вопросу о сопротивлении току воздуха слоев зеренных материалов. II.	906
6. <i>Е. В. Алексеевский</i> и <i>Н. В. Клемушинская</i> . Роданкалиевая активация угля	914
7. <i>К. К. Колобова</i> . Диаграмма равновесия системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$	928
8. <i>Я. И. Зильберман</i> и <i>П. Т. Иванов</i> . Получение сульфита натрия и хлористого аммония из поваренной соли, сернистого газа и аммиака. I.	939
9. <i>Н. П. Александров</i> . Взаимная система $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии аммиака. I.	947
10. <i>И. И. Корнилов</i> , <i>М. Е. Липец</i> и <i>Г. А. Лебедев</i> . Опытное обогащение хромистых руд	960
11. <i>И. И. Корнилов</i> и <i>И. И. Сидоришин</i> . Коррозионная устойчивость тройных твердых растворов железо — хром — алюминий в азотной кислоте	971
12. <i>А. А. Семионов</i> и <i>А. В. Турковская</i> . Исследование коррозионной устойчивости сплавов системы свинец — сурьма — мышьяк, богатых свинцом	977
13. <i>С. К. Дуброво</i> . Химическая устойчивость глазурей высоковольтных изоляторов	983
14. <i>И. Н. Беляев</i> . Декоративные покрытия металлов соединениями молибдена	992
15. <i>Л. П. Липкович</i> , <i>В. В. Стендер</i> и <i>А. И. Шултин</i> . Аноды из сплавов железа с кремнием	997
16. <i>В. Д. Поляков</i> , <i>М. А. Шашкин</i> и <i>С. И. Беруль</i> . Разделение солей калия и рубидия электролизом	1006
17. <i>М. С. Тартаковский</i> и <i>В. Д. Матвеев</i> . Регенерация осадительной ванны путем электролиза	1011
18. <i>И. Н. Плаксин</i> и <i>С. К. Шабарин</i> . Извлечение платины и палладия хлорированием	1021
19. Памяти академика Владимира Викторовича Шкателова <i>А. И. Скриган</i>	1026
20. <i>А. Шмук</i> и <i>А. Гусева</i> . Синтез α -нафтилуксусной кислоты — вещества, вызывающего образование корней у растений	1031
21. <i>И. Рискин</i> . Изучение кристаллооптических констант органических красителей	1036
22. Критика и библиография	1050

ПАМЯТИ ВЯЧЕСЛАВА ЕВГЕНЬЕВИЧА ТИЩЕНКО
(7 VIII 1861 — 25 II 1941)

Вячеслав Евгеньевич родился 7 августа 1861 г. в Петербурге; по окончании 5-й гимназии в 1879 г. поступил в число студентов Петербургского университета по естественному отделению физико-математического факультета, где окончил курс в 1883 г. В продолжение 1882/83 и 1883/84 учебных годов Вячеслав Евгеньевич работал по органической химии в лаборатории проф. А. М. Бутлерова в области, интересовавшей тогда А. М. Бутлерова, по изучению реакций оксиметилена.

Он предложил Вячеславу Евгеньевичу заняться изучением действия водных галоидоводородных кислот на оксиметилен в надежде вызвать открытое Вюрцем алдольное уплотнение альдегидов, которое привело бы к получению гликолевого альдегида и далее до гексозы. В качестве темы для диссертации А. М. Бутлеров предложил ему написать монографию об оксиметиле.

Открытие И. А. Каблуковым в 1882 г. нового, простого способа приготовления оксиметилена дало возможность готовить его в больших количествах. Вячеслав Евгеньевич по этому способу, пропуская метиловый спирт над особо подготовленным платинированным асбестом, получил 200 г оксиметилена. Такого количества оксиметилена до этого времени никто не имел в лаборатории, и Бутлеров очень гордился этим препаратом. В результате взаимодействия водной галоидоводородной кислоты на оксиметилен были получены галоидметил и муравьиная кислота. Такое отношение формальдегида к водным галоидоводородным кислотам довольно своеобразно и не представляет аналогии с действием тех же кислот на другие альдегиды. Для разъяснения механизма этой реакции Вячеславом Евгеньевичем были предложены две схемы, которые послужили началом для следующих работ в той же области. При действии сухих галоидоводородных кислот на оксиметилен Вячеславом Евгеньевичем впервые были получены симметричные галоидметилевоксиэфир. Если действовать галоидом на оксиметилен, то реакция идет по следующей схеме:



В случае брома и иода реакция идет по той же схеме, но маскируется образованием ряда побочных продуктов.

Последняя работа, посвященная оксиметиле, это изучение действия цинкорганических соединений на оксиметилен. Реакция цинкорганических соединений на альдегиды представляет общий способ получения вторичных спиртов, открытый и разработанный Е. Е. Вагнером. Ход реакции, как известно, выражается двумя уравнениями:



Так как в оксиметиле $\text{R} = \text{водороду}$, то при действии цинкорганических соединений он должен дать вместо вторичных первичные спирты, что и оказалось на самом деле. Таким образом был дан новый способ синтеза первичных спиртов.

По представлении диссертации в феврале 1884 г. Вячеслав Евгеньевич получил степень кандидата естественных наук и был оставлен при университете для подготовки к профессорскому званию.

В этом же году А. М. Бутлеров перенес свою работу из университетской лаборатории в лабораторию Академии Наук, на 8-ю линию Васильевского Острова, и Вячеслав Евгеньевич перешел работать к Д. И. Менделееву. В сентябре 1884 г. Вячеслав Евгеньевич был избран лаборантом* химической лаборатории Д. И. Менделеева. До ноября 1886 г. он состоял личным ассистентом Менделеева и по его поручению вел работы по исследованию нефти, удельным весам растворов серной кислоты, удельным весам спирта (изучение гидрата $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и др. Необходимо отметить, что последние три работы с оксиметиленом были начаты в лаборатории А. М. Бутлерова и закончены в лаборатории Д. И. Менделеева.

Общеизвестен интерес Д. И. Менделеева к нефтяному делу. Работа, порученная Д. И. Менделеевым Вячеславу Евгеньевичу, заключалась в том, чтобы путем многократных повторных разгонок попытаться выделить из нефти индивидуальные углеводороды. К сожалению, эта работа не доведена до конца, хотя потребовала огромного труда и продолжалась два года. Д. И. Менделеев предложил Вячеславу Евгеньевичу ее прекратить. Так, эта работа и осталась неопубликованной, хотя ее результаты в то время имели очень большое значение. Тщательная разгонка бакинской и пенсильванской нефти, сличение кривых этих разгонок показали, что в обеих нефтях содержатся одинаковые углеводороды, хотя природа этих нефтей в то время казалась совершенно различной. Кроме того, было обнаружено, что кривая разгонок (после каждой разгонки фракции собирались в более узких пределах) имеет ряд перегибов, причем количество фракций, отвечающих этим перегибам, по мере увеличения числа перегонки постепенно возрастало. Определение удельных весов фракций, соответствующих этим максимумам на кривых, показало несколько неожиданно, что для некоторых фракций по мере повышения температуры кипения удельный вес их не возрастает, а понижается. Это показывает, что Вячеслав Евгеньевич был близок к выделению индивидуальных углеводородов, но ему казалось, что это недостижимо при условиях их перегонки, и отчасти поэтому работа была оставлена.

До сих пор стоят в лаборатории Вячеслава Евгеньевича две корзины со склянками нефтяных фракций, им разогнанных.

С ноября 1886 г. до конца 1889/90 учебного года, когда Д. И. Менделеев ушел из университета, Вячеслав Евгеньевич состоял при нем лекционным ассистентом и вел хозяйство лаборатории. Нелегко было ассистировать Д. И. Менделееву особенно в первый год ассистентства, когда Д. И. боялся, что опыты не удадутся, пока он не убедился в умении Вячеслава Евгеньевича прекрасно экспериментировать, так как неудачи у него случались крайне редко.

Совместная работа с Д. И. Менделеевым оставила неизгладимый след у Вячеслава Евгеньевича и привила ему определенные вкусы и направление в работе. Под влиянием Д. И. Менделеева у Вячеслава Евгеньевича развился параллельно с теоретическими работами интерес к техническим применениям химических знаний к развитию и укреплению химической промышленности. Вячеслав Евгеньевич чрезвычайно любил рассказывать о Д. И. Менделееве, постоянно собирая нас после обхода лаборатории, и я думаю, что не ошибусь, если скажу, что годы работы у Менделеева были лучшими годами Вячеслава Евгеньевича.

В 1889/90 учебном году Вячеслав Евгеньевич сдал экзамен на степень магистра химии, а в июне 1891 г. назначен приват-доцентом с поручением читать курсы аналитической и технической химии.

Лекции Вячеслава Евгеньевича отличались необыкновенной ясностью изложения и умением выбрать из огромного материала самое необходимое. Он внимательно следил (и не только по литературе) за развитием каждого производства, пополняя каждый год курс различными добавлениями или соответственно изменяя отдельные части. В его записках, напр., попадаетея листок с таким заголовком: „Новости у Дурдина (пивоваренный завод) в 1911 году“.

* Соответствует теперешнему ассистенту.

В 1893 г., по представлению Д. П. Коновалова, Советом Петербургского университета Вячеслав Евгеньевич был командирован на Всемирную Колумбову выставку в Америке для ознакомления с успехами химической технологии и участия в экспертизе в качестве делегата от России.

По совету Д. И. Менделеева Вячеслав Евгеньевич решил изучить терпентинный промысел, который мог иметь важное значение для России с ее обширными хвойными лесами и который тогда был очень мало развит. По окончании экспертизы Вячеслав Евгеньевич поехал в штат Сев. Каролина для изучения промысла добывания сосновой живицы на месте и получения из нее скипидара и канифоли. В качестве отчета об этой поездке была напечатана им книга „Скипидар и канифоль“, которая дала толчок к развитию у нас этой промышленности, широко развернувшейся после революции. В этой книге собран исчерпывающий материал по подсочному хозяйству Америки, Франции и Австрии и указаны пути, по которым должны мы идти для создания у нас подсочного промысла. Книга содержит в себе также обширные статистические и экономические данные. За эту монографию ему была присуждена премия Ильенкова.

Из поездки в Америку Вячеслав Евгеньевич вывез богатые коллекции различных материалов, которые служили ему лекционными экспонатами. Часть этой коллекции демонстрируется и сейчас на лекциях по технической химии.

Поездка в Америку заложила у Вячеслава Евгеньевича прочный интерес к вопросам лесохимии, который не покидал его всю жизнь.

Одной из крупнейших заслуг Вячеслава Евгеньевича перед всеми нашими химиками — это разработка рецептов химического стекла для завода И. Е. Ритинга, * который в то время был единственным, изготавливавшим химическую посуду. Ряд претензий на неудовлетворительное качество стекла и конкуренция новых сортов заграничных стекол заставили И. Е. Ритинга серьезно заняться вопросом о выработке нового рецепта стекла, и в 1896 г. он обратился к Вячеславу Евгеньевичу с просьбой помочь ему в этом деле. Новое стекло должно быть возможно более стойко термически, выдерживать, не трескаясь, резкие перемены температуры, быть устойчивым по отношению к действию химических реагентов, быть не слишком тугоплавким, не респекловываться при продолжительном или повторном нагревании и т. д. Незадолго до предложения Ритинга завод Шотта в Германии выпустил ряд стекол, в том числе и химическое, обладавшее прекрасными свойствами. Чтобы удовлетворить вышеуказанным требованиям, проще всего было произвести точный анализ иенского стекла и по нему составить шихту для нашего нового сорта. Однако от подражания иенскому стеклу Вячеслав Евгеньевич воздержался по различным мотивам. Во-первых, не хотелось пользоваться чужим трудом и хотелось добиться хороших результатов самостоятельно, а во-вторых, иенское стекло было не идеально: давая малую потерю веса при кипячении с водой, оно гораздо сильнее обычных стекол растворялось в едком натре и в аммиаке.

Опыты Вячеслава Евгеньевича продолжались три года, пока, наконец, было решено остановиться на определенных образцах: 27 VII 1896 были сданы заводу первые рецепты. 27 VII 1899 Вячеслав Евгеньевич остановился на стекле № 23, хотя работа продолжалась еще до конца 1901 г.

Оставаясь в рамках нормального стекла (Na_2O , CaO , SiO_2), Вячеслав Евгеньевич ввел в его состав два окисла Al_2O_3 и B_2O_3 . Были составлены шихты для 28 стекол и после различных испытаний остановились на трех стеклах: № 13, 23 и 24. По устойчивости к воде, слабой серной кислоте и соде они оказались близки к тогдашнему иенскому, по отношению к едкому натру и аммиаку лучше иенского. Новые стекла быстро приобрели хорошую репутацию и успешно конкурировали с заграничными. В 1900 г. Вячеслав Евгеньевич состоял экспертом по классу стекла на Всемирной парижской выставке, на которой завод Ритинга получил золотую медаль за химическое стекло.

* Теперь „Дружная Горка“.

Перед заводом „Дружная Горка“ после революции встал вопрос, не отстает ли он со своими стеклами, не пора ли ему переходить на новые рецепты. Тщательно проведенные испытания стекол № 23 и 24 в лаборатории завода (в 1927 г.) и сравнение их с данными Уокера для заграничных стекол показали, что № 23 не уступает американским и европейским стеклам в отношении устойчивости действию химических реагентов. До сих пор стекло для химической посуды „Дружной Горки“ варится по знаменитому рецепту № 23.

В 1899 г. Вячеслав Евгеньевич защитил магистерскую диссертацию на тему „О действии амальгамированного алюминия на алкоголь“. Этой работой Вячеслав Евгеньевич завоевал себе почетное место среди передовых ученых мира. Началом этого исследования послужила работа Вислиценуса и Кауфмана, которые применяли амальгамированный алюминий в качестве нежного восстановительного средства, и между прочим амальгама алюминия была предложена ими в качестве эlegantного средства для полного обезвоживания спирта, однако они тут же замечают, что каким-то образом амальгама действует и на спирт, но выделить алкогольатов алюминия им не удалось. В это же время Д. П. Коновалов сообщил, что по его опытам амальгамированный алюминий на абсолютный спирт совершенно не действует, что шло в разрез с наблюдениями Вислиценуса и Кауфмана, а также самого Вячеслава Евгеньевича. Было решено проверить эти противоречивые данные. Благодаря тщательно поставленным опытам, удалось получить алкогольаты алюминия первичных, вторичных и третичных спиртов, изучить их физические и химические свойства, их отношения к спиртам, термическое разложение и т. д.

Изучая в это же время параллельно с термическим разложением алкогольатов алюминия пиролиз спиртов альдегидов и эфиров, Вячеслав Евгеньевич, совместно со студентом А. А. Григорьевым, сделал открытие исключительно большого значения, которое, к сожалению, не принесло ему заслуженной славы, так как оно часто приписывается В. Н. Ипатьеву, сразу оценившему значение этой реакции и сумевшему очень быстро развить это исследование. Было обнаружено, что глинозем обладает способностью полностью разлагать спирты на этиленовые углеводороды. Эта замечательная работа была напечатана только в виде протокольной заметки.

Докторская диссертация Вячеслава Евгеньевича (1906 г.) посвящена также алкогольатам алюминия, их действию на альдегиды и носит название „О действии алкогольатов алюминия на альдегиды“ (Сложно-эфирная конденсация как новый вид уплотнения альдегидов). Реакция уплотнения альдегидов под действием различных агентов изучалась уже давно. Алкоголяты алюминия как вещества промежуточного характера при подходящих условиях должны оказывать конденсирующее действие на альдегиды подобно кислотам и основаниям. Действительно оказалось, что алкогольаты алюминия действуют своеобразно на альдегиды. Был открыт новый тип сложно-эфирной конденсации альдегидов, которая является первой фазой реакции Канниццаро. Помимо своего теоретического значения, эта реакция находит себе широкое применение на практике при производстве многих сложных эфиров, имеющих широкое применение в ряде химических производств.

Еще в продолжение многих лет Вячеслав Евгеньевич продолжал работать с алкогольатами алюминия, напечатав несколько работ в период от 1906 до 1914 г.

Летом 1910 г. Вячеслав Евгеньевич был командирован в Брюссель опять-таки на всемирную выставку для ознакомления с новейшими успехами химической технологии. В 1915 г. санитарным управлением армии Вячеславу Евгеньевичу было поручено организовать добычу и производство иода из беломорских водорослей. Вместе с С. А. Толкачевым и М. И. Скосаревским Вячеслав Евгеньевич ездил в том же году в Архангельск и на о-в Жижгин для осмотра промысла на месте. В дальнейшем был построен иодный завод, снабжавший иодом отечественную фармацевтическую промышленность.

С 1919 года Вячеслав Евгеньевич принял участие в организации советских научно-исследовательских институтов. Он состоял консультантом в Государ-

ственном Институте прикладной химии (ГИПХ) как один из его членов-основателей. С целым рядом сотрудников им были разработаны методы получения ряда химически чистых реактивов, которые до того времени в России не производились. Сюда относятся сернистый никель, окись меди х. ч., уксусноокислый свинец х. ч., хлористый кальций (из отброса содового производства по Сольве), сернистый цинк, лимонно-аммиачное железо, чистый хромовый ангидрид и много других.

Совместно с С. А. Смирновым им был выработан способ получения жидкого „золота“ и „серебра“ для живописи по фарфору. Для фарфоровой промышленности это был очень важный препарат, так как он был запатентован и находился в руках одной заграничной фирмы, бывшей монополистом во всем мире.

Кроме работ по химическим реактивам, под его руководством выполнялся целый ряд самых разнообразных тем по получению искусственного криолита, фтористого алюминия, титановых белил и т. д.

В ГИПХе же Вячеслав Евгеньевич состоял председателем комиссии, объединявшей работы по исследованию хибинских минералов. В 1930 г. Вячеслава Евгеньевича пригласили в Хибинны для осмотра разработок апатитов, и с 1931 г. он состоял членом технического комитета треста „Апатит“. В последнее время он состоял руководителем лаборатории цианидов, а также консультантом по работам, связанным с утилизацией глауберовой соли Кара-Богаз-Гол. Деятельность Вячеслава Евгеньевича в ГИПХе была необычайно разнообразна, как видно из приведенного краткого обзора. Правильно сказал о нем один из его сотрудников в ГИПХе, что для Вячеслава Евгеньевича не существовало больших и малых проблем. К каждой задаче он относился одинаково добросовестно и с одинаковым интересом.

В начале 20-х годов Вячеслав Евгеньевич начал со студентами-дипломниками в лаборатории технической химии университета крупный цикл работ по лесохимии. Со студентами М. И. Ляшкевич и Л. А. Скульской было произведено исследование кубовой березовой смолы и со студенткой Л. И. Анцус исследование состава белого ацетонового масла. Эти работы по исследованию продуктов сложных смесей, получающихся при сухой перегонке дерева, требовали колоссального труда и необыкновенного упорства. Они проведены в настоящем стиле старинных классических работ, мастером которых был сам Вячеслав Евгеньевич, начиная со своих первых работ по оксиметилену. Докладывая в Химическом обществе работы М. И. Ляшкевич, Л. А. Скульской и Л. И. Анцус, Вячеслав Евгеньевич в заключение доклада сказал, что только благодаря ангельскому терпению его сотрудников (да и руководителя.—М. Б.) можно было довести эти работы до конца.

Сюда же относится работа со студ. А. Г. Евдокимовым (1929 г.) по очистке сульфатного скипидара, обладающего отвратительным запахом меркаптанов и диметил-сульфида. Вячеслав Евгеньевич показал, что очистка от этих вонючих примесей может быть достигнута восстановлением дисульфидов обработкой скипидара железными стружками и соляной кислотой с последующей перегонкой скипидара и фильтрованием его через уголь.

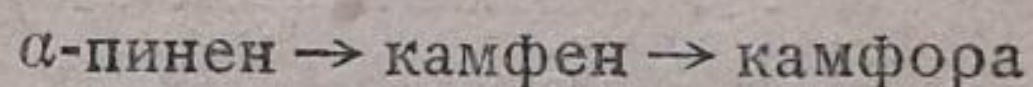
В 1928 г. совместно со студ. В. Я. Марга на заседании Химического общества Вячеславом Евгеньевичем был сделан доклад „О действии флоридина, каолина и боксита на пинен“. Эта чисто теоретическая работа имела целью разъяснить схемы Гурвича и Венабла по поводу превращений пинена под действием флоридина, так как в этих схемах имеется целый ряд противоречий. Эту работу можно считать началом работ по получению синтетической камфоры, за которую Вячеслав Евгеньевич вместе со своими сотрудниками Г. А. Рудаковым, М. А. Грехневым и С. Я. Коротовым удостоен Сталинской премии.

В следующей работе с Г. А. Рудаковым это исследование расширяется и приобретает уже более определенное название „Каталитический способ получения камфена из скипидара“, т. е. уже в самом названии кроется определенная целеустремленность получения возможно больших выходов камфена для перевода его в камфору. Когда Г. А. Рудаков в качестве студента-дипломника пришел

в лабораторию, то сначала он просил Вячеслава Евгеньевича дать ему тему по неорганической химии. Затем при организации Лесохимического института Г. А. Рудакову представилась возможность поступить туда в качестве сотрудника, но для этого надо было в университете начать какую-либо тему, подходящую для тематики института. Вячеслав Евгеньевич сначала (предполагая, что Рудакову придется уйти из университета) дал ему работу по получению камфена действием на пинен щавелевой кислоты и только через два года, в 1931 г., он предложил Рудакову разработать изомеризационный способ получения камфоры уже в Лесохимическом институте.

Существуют два способа получения синтетической камфоры: 1) пиненхлоргидратный, известный с конца прошлого столетия, по которому получали камфору в Германии во время войны 1914—1918 гг., впоследствии оставленный и 2) изомеризационный, разработанный Вячеславом Евгеньевичем с сотрудниками. И в том и в другом случае исходным материалом для синтеза служит скипидар или, точнее, заключающийся в нем пинен. По хлоргидратному методу на пинен, выделенный из скипидара ректификацией, действуют соляной кислотой, при этом получается пиненхлоргидрат, который изомеризуется в борнилхлорид. В известных условиях, под действием различных агентов—стеарата натрия, олеата натрия, асидола, крезола и других, под давлением в автоклавах, при температуре 160—170°, соляная кислота от камфенхлоргидрата отщепляется и он переходит в камфен. Следовательно, реакция идет по следующей схеме: α -пинен $\xrightarrow{\text{HCl}}$ пиненхлоргидрат \rightarrow борнилхлорид \rightarrow изоборнилхлорид \rightarrow камфенхлоргидрат $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ камфен. Путь получения камфена по этому способу длинен и требует сложной аппаратуры. Кроме того, проведение реакции в аппаратурном смысле осложняется применением соляной кислоты.

Изомеризационный способ гораздо проще. По нему камфен из пинена получается в одну операцию под действием активированных глин:



Камфен может быть переведен в камфору двумя способами: либо прямым окислением его хромовой смесью, либо переходя через муравьиный эфир изоборнеола к изоборнеолу, который или окислением или каталитически переводится в камфору. Когда по работе Рудакова (еще не законченной) выяснилась возможность изомеризационного способа получения камфоры, Вячеслав Евгеньевич сразу привлек к ней ряд сотрудников и в 1933 г. в Лесохимическом институте была построена маленькая установка на 12 л, после чего было приступлено к проектированию завода, который вскоре был построен. Завод удовлетворяет потребности народного хозяйства СССР в камфоре как с качественной, так и с количественной стороны, что позволило отказаться от импорта этого продукта. Так, теоретическая студенческая работа из университетской лаборатории легла в основу новой отрасли синтетической химической промышленности. Лесохимические работы продолжались Вячеславом Евгеньевичем до последних дней.

Начиная с 1933 г., в лаборатории технической химии университета был начат новый цикл работ по термическому разложению эфиров, содержащих в своем составе или кислород, или кремний или серу. Особо тщательно был проделан пиролиз ксантогеновых эфиров двухатомных спиртов по аналогии с известной реакцией Чугаева—дегидратации ксантогеновым методом одноатомных спиртов. Было сделано интересное наблюдение, что если действовать каким-либо бромидом на этил-ксантогенат или на сернистый натр, или на тиосульфат натрия, то вместо ожидаемого ксантогенового эфира от бромида отщепляется бромистоводородная кислота и выделяется непредельный углеводород, соответствующий взятому бромиду.

Научная деятельность Вячеслава Евгеньевича была необыкновенно разнообразна. Обладая огромной памятью и колоссальной эрудицией, Вячеслав Евгеньевич работал в самых разных областях. Диапазон его исследований необычайно велик—исследование оленьего сала, выработка рецепта спичек для спичечной

фабрики, улучшение качества пива, после чего была напечатана работа о составе русского пивоваренного ячменя. Ему же было поручено открыть секрет приготовления смирновской водки. Ко всем задачам он подходил одинаково серьезно. Например он тщательно изучил технологию пивоварения и организовал при заводе лабораторию. Необходимо упомянуть о целом ряде аналитических работ, выполненных под его руководством, по разработке методики анализа различных продуктов и т. д.

Вся деятельность Вячеслава Евгеньевича протекала в Ленинградском университете, с которым он был неразрывно связан с 1879 г. Здесь он был студентом, лаборантом, приват-доцентом, профессором, проректором, деканом факультета, председателем отделения химии, председателем предметной комиссии, заведующим кафедрой технической и аналитической химии, заведующим отделением технической химии Химического института университета и директором этого института и, наконец, последние годы он также возглавлял исследовательскую работу Химфака университета.

В 1928 г. Вячеслав Евгеньевич был избран членом-корреспондентом Академии Наук СССР и в 1935 г. действительным членом. В 1941 г., уже после кончины, правительством СССР Вячеславу Евгеньевичу и его сотрудникам присуждена премия имени И. В. Сталина за изомеризационный способ получения камфоры.

Много времени, трудов и забот уделил Вячеслав Евгеньевич Русскому физико-химическому обществу, ныне Ленинградскому отделению В. Х. О. им. Д. И. Менделеева. В 1886—1888 гг. Вячеслав Евгеньевич состоял помощником делопроизводителя и редактора химической части журнала общества, с 1902 по 1908 г. делопроизводителем и редактором протоколов заседаний отделения, которые Вячеславом Евгеньевичем вместе с его помощником С. А. Толкачевым составлялись сейчас же после заседания (часто они сидели до глубокой ночи) и на следующий день отправлялись в типографию. Эти протоколы очень ценились иногородними членами общества. В 1907 г. он был делопроизводителем 1-го Менделеевского съезда. С 1922 г. состоял бессменным ученым секретарем Совета Ленинградского отделения, а в 1928—1929 гг. одновременно был и председателем Отделения прикладной химии. Вся работа по руководству обществом лежала на Вячеславе Евгеньевиче. Все, кому дороги интересы Химического общества, объединяющего химическую общественность нашего Союза, бесконечно благодарны Вячеславу Евгеньевичу за его бескорыстную и многолетнюю работу на пользу общества.

Вячеслав Евгеньевич обладал удивительной работоспособностью. Никто из нас никогда не видел его отдыхающим. Пораженный с начала 1940 г. смертельной болезнью, не имея уже сил выходить из дома, Вячеслав Евгеньевич продолжал напряженно работать над завершением II тома многолетнего труда, совместно с проф. М. Н. Младенцевым, — „Д. И. Менделеев, его жизнь и творчество“. Чувствуя приближение жизненного предела, В. Е. особенно беспокоился о скорейшем выходе в свет своего труда, ему хотелось поскорее видеть его в печати, возможно лучше оформленным, о чем он писал при сдаче рукописи в Академию Наук акад. А. М. Деборину 19 января 1941 г., т. е. за месяц и шесть дней до своей смерти. Вячеслав Евгеньевич до последнего часа интересовался делами лаборатории, и когда мы с ним вместе ехали в больницу за четыре дня до смерти, он в автомобиле расспрашивал меня о том, что делается в лаборатории, в каком положении работа, а уже был настолько слаб, что не мог стоять на ногах.

Вячеслав Евгеньевич обладал необыкновенными душевными качествами. Необычайная отзывчивость его к людскому горю и несчастью, его удивительная доброта и благородство, непоколебимая твердость убеждений создали ему огромный авторитет среди всех, кто его знал от мала и до велика, и если бы когда-нибудь пришлось писать о нем как о человеке, это был бы чудесный рассказ о том, какие бывают прекрасные люди.

М. А. Белопольский

СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ АКАД. В. Е. ТИЩЕНКО

1. О действии галоидоводородных кислот на оксиметилен. ЖРФХО, 15, 381 (1883); 16, 461 (1884).
2. О действии галоидоводородных кислот на оксиметилен. ЖРФХО, 18, 433 (1886); 19, 464 (1887).
3. О действии галоидов на оксиметилен. ЖРФХО, 18, 433 (1886); 19, 479 (1887).
4. О действии цинкорганических соединений на оксиметилен. Синтез первичных спиртов. ЖРФХО, 19, 483 (1887).
5. Заметка о получении оксиметилена. ЖРФХО, 19, 485 (1887).
6. Исследование продуктов перегонки нефтяного гудрона с перегретым водяным паром. ЖРФХО, 25, 48 (1893).
7. О сортах русского пивоваренного ячменя. ЖРФХО, 25, 163 (1893).
8. О действии водорода на красный фосфор. [Совместно со студ. Н. Н. Завойко.] ЖРФХО, 27, 185 (1893).
9. Скипидар и канифоль. Подсочка хвойных, добывание скипидара и канифоли в США и других государствах. Советом СПб. университета удостоена премии им. проф. П. Ильенкова. СПб., 1895.
10. О действии амальгамы алюминия на спирты. ЖРФХО, 28, 412 (1896). Алкоголяты алюминия, их свойства и реакции. (Диссерт. на степень магистра химии.) ЖРФХО, 29, 438 (1897); 31, 694, 784 (1899); ЗЫ., 1900, I, 10, 585 (1896).
11. О составе сала северного оленя. [Совместно со студ. В. С. Карасевым.] Зап. Русск. техн. общ., 1900, Хим. отдел, стр. 63.
12. Новое химическое стекло и его исследование сравнительно с иностранными химическими стеклами. Брошюра на франц. языке, изданная ко Всемирной выставке 1900 г. в Париже.
13. Несколько данных о составе живицы из *Pinus sylvestris* и сравнительное исследование канадского и пихтового бальзамов. [Совместно со студ. В. А. Петровым.] Зап. Русск. техн. общ., 1900, Хим. отдел, стр. 75.
14. О действии флоридина, каолина и боксита на пинен. [Совместно со студ. В. Я. Марга.] ЖРФХО, 60, 1009 (1928).
15. О разложении некоторых простых эфиров при нагревании. ЖРФХО, 33, 173 (1901).
16. О конденсации альдегидов под влиянием алкоголятов алюминия. ЖРФХО, 33, 260 (1901).
17. Новый тип склянок для промывания и сушения газов. ЖХО, 34, 67 (1902), ЗЫ., 1902, I, 1263.
18. Сложно-эфирная конденсация как новый вид уплотнения альдегидов. ЖРФХО, 38, 382, 355 (1906); ЗЫ., 1906, II, 1309.
19. Действие этилата алюминия на энантол. [Совместно со студ. А. Александровым.] ЖРФХО, 38, 508 (1906); ЗЫ., 1906, II, 1552.
20. Действие алкоголята алюминия на хлораль и бромаль. [Совместно со студ. А. А. Григорьевым.] ЖРФХО, 38, 511 (1906).
21. Действие амальгамы магния на уксусный альдегид. [Совместно со студ. М. П. Воронковым.] ЖРФХО, 38, 547 (1906); ЗЫ., 1906, II, 1556.
22. Действие этилата алюминия на бромизомасляный альдегид. [Совместно со студ. М. Н. Вишняковым.] ЖРФХО, 38, 511 (1906).
23. Памяти Г. Г. Густавсона. Статья в газете „Слово“, 1908, 17/30 апр., № 433.
24. Действие амальгамы магния на изомасляный альдегид. [Совместно со студ. Г. Н. Григорьевым.] ЖРФХО, 38, 540 (1906).
25. Действие этилата алюминия на *o*- и *p*-нитробензойные альдегиды. [Совместно со студ. Гужевым.] ЖРФХО, 38, 516 (1906).
26. Действие этилата алюминия на *m*-нитробензойный альдегид. [Совместно со студ. Н. Э. Сум.] ЖРФХО, 38, 513 (1906).
27. К вопросу о механизме реакции Канниццаро. [Со студ. И. Ф. Вельц и Т. К. Рабцевичем-Зубковским.] ЖРФХО, 43, 636, (1911); 44, 138 (1912); J. pr. Ch., 86, 322 (1912).
28. Новый способ получения дибромметилового эфира, бромистого и иодистого метилена. [Совместно со студ. И. К. Рабцевичем-Зубковским.] ЖРФХО, 46, 186, 705 (1914).
29. О некоторых специальных сортах стекла „Ж“. Стеклозаводчик, VIII, № 22 (183), 37 (1915).
30. Памяти С. С. Колотова. ЖРФХО, 48, 1030 (1916).
31. О необходимости скорейшего развития производства специальных стекол „Ж“ в России. Стеклозаводчик, X, № 3, I (1917).
32. Памяти Д. И. Менделеева. Речь, сказанная при открытии III Менделеевского съезда 25 мая 1922 г. Сообщения о научн.-техн. работах в Республике, вып. XI.

33. Глауберова соль в стекольной промышленности. Сб. „Карабугаз и его промышленное значение“, Петроград, 1922, стр. 122.
34. Положение калийной промышленности (обзор). Изв. Гос. Инст. прикл. химии, I, вып. 1, 133 (1922).
35. Рефераты. Изв. Гос. Инст. прикл. химии, I, вып. 2, стр. 118 (1923), 11 обзоров.
36. Обзоры и рефераты (27) по прикл. хим. Журн. прикл. хим., Москва, I, вып. 1—2, 175 (1924).
37. А. Лешателье. Научный метод в промышленности (перевод.) Москва. Журн. прикл. хим., II, вып. 1—2, стр. 171 (1925).
38. Химия и стекольная промышленность. Керамика и стекло. (1925), стр. 12.
39. Речь при открытии статуи Д. И. Менделеева в химической аудитории ЛГУ. Протокол заседания Отд. химии РФХО 1 октября 1925 г.
40. Получение чистого хромового ангидрида. [Совместно с С. А. Смирновым.] Журн. прикл. хим., II, вып. 3—4, Москва (1925).
41. Получение фосфорной и бромистоводородной кислоты. Журн. прикл. хим., II, вып. 3—4, Москва (1925).
42. Об очистке сернокислого никеля. [Совместно с С. А. Смирновым.] Журн. прикл. хим., Москва (1925—1926).
43. Памяти Д. И. Менделеева. Речь, сказанная при открытии IV Менделеевского съезда в Москве. Технич.-эконом. вестн. (1926). Тр. IV Менделеевского съезда 1926 г.
44. Характер и роль заводской химической лаборатории. Технич.-эконом. вестн. (1926).
45. Материалы к оценке белых песков Лужского уезда с точки зрения их пригодности для стекольной промышленности. Тр. Гос. Иссл. керам. инст., вып. 9 (1927).
46. А. М. Бутлеров и Д. И. Менделеев в их взаимной характеристике. Речь на V Менделеевском съезде в Казани. ЖРФХО, 60, 641 (1928).
47. Первая немецкая выставка материалов. Ж. Пр. Х., 1, 152 (1928).
48. Первый пленум Комитета по химизации народного хозяйства СССР. Ж. Пр. Х., 1, 342 (1928).
49. Празднование столетия со дня рождения М. Бертелло. Ж. Пр. Х., 1, 57 (1928).
50. Химические препараты из пентанов (обзор). Ж. Пр. Х., 2, 247 (1929).
51. Химическая промышленность и война (Доклады на III Менделеевском съезде.) ЖРФХО, 54, 601 (1922).
52. Химическое стекло Гос. завода „Дружная Горка“. Ж. Пр. Х., 1 (1928); 2, 3 (1929).
53. А. М. Бутлеров (биографический очерк). Сборник в память А. М. Бутлерова. Ленинград, 1929.
54. Памяти Д. П. Коновалова. Ж. Пр. Х., 2, 1 (1929).
55. Исследование кубовой березовой смолы. [Совместно со студ. М. И. Лишкевич и М. А. Скульской.] Ж. Пр. Х., 3, 375 (1930).
56. Опыт гидрирования фенола. Гексалин его свойства и применение. [Совместно с М. А. Белополюским.] Ж. Пр. Х., 3, 1159 (1930).
57. Второй пленум Комитета по химизации. Ж. Пр. Х., 3, 476 (1930).
58. Об очистке технической соляной кислоты. [Совместно с В. М. Пермяковым.] Ж. Пр. Х., 3, 255 (1930).
59. Глауберова соль в стекольной промышленности. Статья, переделанная и значительно дополненная, изд. 2-е. Сб. „Карабугаз“. Ленинград, 1930, стр. 217.
60. К вопросу о приготовлении жидкого золота. [Совместно с С. А. Смирновым.] Ж. Пр. Х., 3, 1041 (1930).
61. Определение кремневой кислоты в апатитах и фосфоритах. [Совместно с М. М. Райнес.] Ж. Пр. Х., 4, 523 (1931).
62. О составе белого ацетонового масла. [Совместно с Л. И. Андус.] Ж. Пр. Х., 4, 806 (1931).
63. Об очистке сульфатного скипидара. [Совместно с А. Г. Евдокимовым.] Ж. Пр. Х., 4, 640 (1931).
64. Краткий биографический очерк Д. И. Менделеева. Речь, сказанная при открытии I Менделеевского съезда. Тр. I Менделеевского съезда. Основы химии.
65. Сборник „Хибинские апатиты“, т. III (1931). Результаты работ по использованию апатита.
66. Годичный обзор американской химии (рецензия). Ж. Пр. Х., 2, 293 (1929).
67. Мысли Д. И. Менделеева об условиях развития химической промышленности в России и их отражение в современной действительности. Ж. Пр. Х., 10, 771 (1937).
68. Получение двуокиси титана из хибинской апатито-сфеновой породы для производства титановых белил. [Совместно с Э. М. Песиным, А. Б. Костраком, С. С. Фрейдлин.] Ж. Пр. Х., 5, 685 (1932).
69. Получение искусственного криолита для электровыплавки алюминия. [Совместно с М. И. Игнатовичем, К. Г. Круничковой.] Сборник работ лаборатории ГИПХ, № 16, 70 (1932).
70. Получение фтористого алюминия. [Совместно с Ц. А. Левиной.] Сборник работ лаборатории ГИПХ, № 16, 101 (1932).
71. Каталитический способ получения камфена из скипидара. [Совместно с Г. А. Рудаковым.] Ж. Пр. Х., 6, 791 (1933).
72. Отчеты об успехах прикладной химии, издаваемые Обществом химической промышленности (Англия), т. XVII, 1932. Рецензия. Ж. Пр. Х., 6, 384 (1933).

73. Превращение камфена в уксусный и муравьиный эфиры изоборнеола. [Совместно с Г. А. Рудаковым.] Ж. Пр. X., 7, 369 (1934).
74. Способ определения фурфурола с помощью дифенилтиобарбитуровой кислоты. [Совместно с Н. В. Кошкиным.] Ж. Пр. X., 7, 1307 (1934).
75. О действии малонового эфира на дифенилтиомочевину и карбодифениламид. [Совместно с Н. В. Кошкиным.] ЖОХ, 4, 1021, 1024 (1934).
76. Д. И. Менделеев и наш Университет. Газета „Ленинградский университет“, 13 сентября 1934 г.
77. Мои воспоминания о Д. И. Менделееве. Природа, вып. 3, 126 (1937).
78. Александр Иванович Горбов. К полувековому юбилею его службы науке и Родине. Ж. Пр. X., 7, 1329 (1934).
79. Д. И. Менделеев и Химическое общество. Ж. Пр. X., 7, 1527 (1934).
80. Превращение камфена в уксусный и муравьиный эфир изоборнеола. [Совместно с Г. А. Рудаковым.] Ж. Пр. X., 7, 369 (1934).
81. Получение двуокиси циркония из хибинских эвдиалитов. [Совместно с А. П. Сидориной.] Ж. Пр. X., 8, 1117 (1935).
82. Количественное определение камфоры. [Совместно с М. А. Грехневым.] Ж. Пр. X., 9, 1700 (1936).
83. Мысли Д. И. Менделеева об условиях развития заводского дела в России Ж. Пр. X., 10, 771 (1937).
84. Определение азота в комплексных цианистых солях тяжелых металлов. [Совместно с А. М. Самсония.] Ж. Пр. X., 12, 155 (1939).
85. Ксантогеновый метод Л. А. Чугаева в применении к двуатомным спиртам. [Совместно с А. Ф. Костерной.] ЖОХ, 7, 1366 (1937).
86. Еще одна проверка правила Марковникова. [Совместно с И. Г. Чашниковым и Поповой].
87. 120 лет Санкт-Петербургского университета. Природа, вып. VII, 102 (1939).
88. Д. И. Менделеев, его жизнь и деятельность, т. I, Академия Наук СССР, 1938 [Совместно с М. Н. Младенцевым].
89. Воспоминания о первых годах научно-педагогической деятельности А. Е. Фаворского. Усп. хим., 9, 145 (1940).
90. Применение ксантогенового метода Л. А. Чугаева к двуатомным алкоголям или соответствующим им дибромидам. Сообщение II. [Совместно с В. Н. Шабашевой и Н. Д. Сысоевой.] ЖОХ, 10, 1042 (1940).
91. Дегидрирование борнеола и изоборнеола с активированным никелевым катализатором. [Совместно с М. А. Грехневым.] Пром. орг. хим., 7, 238 (1940).
92. Дегидрогенизация изоборнеола с медным катализатором. [Совместно с М. А. Грехневым.] Ж. Пр. X., 14, 7 (1941).
- Кроме перечисленного, ряд рефератов напечатан в ЖХО за 1833—1884 гг. и несколько статей в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Ефрона.

ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИЗОБОРНЕОЛА С МЕДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ*

В. Е. Тищенко и М. А. Грехнев

Всесоюзный Научно-исследовательский институт сульфитно-спиртовой и гидролизной промышленности

Изучая каталитический процесс дегидрогенизации изоборнеола, большое внимание мы уделили медным катализаторам, которые, как оказалось, в этом процессе проявляют себя более активно, чем никелевые.

Медь как катализатор, по сравнению с Ni, Co, Fe и другими металлами, обладает многими преимуществами. Медь, например, действует значительно мягче, чем Ni, Co, Fe и некоторые другие металлы; в некоторых случаях она позволяет проводить реакцию только до определенной стадии, не допуская более глубокого изменения обрабатываемого продукта^[1]; она очень удобна при дегидрогенизации спиртов^[2], особенно при умеренных температурах^[3]; ее можно применять и в порошкообразном виде и в виде стружек^[4]. Эти благоприятные свойства медных катализаторов быстро расширили область их применения. С 1906 г. медь стала применяться и для дегидрогенизации борнеолов.

Впервые на возможность применения меди для дегидрогенизации изоборнеола указано в английском патенте 17573 (Goldsmidt, 1906 г.), согласно которому пары изоборнеола при 300° пропускаются над восстановленной в токе водорода окисью меди, полученной, в свою очередь, прокаливанием азотнокислой меди. Aloy и Brustier^[5] вели дегидрогенизацию изоборнеола в парообразной фазе при 230—250° над мелкоизмельченной медью. Медным катализатором пользовались также Masumoto^[6] и Hara^[7].

Из русских исследователей медным катализатором впервые воспользовался проф. Шорыгин^[8]. Пропуская пары изоборнеола над восстановленным в токе водорода при 390° гидратом окиси меди, он достиг 86% теоретического выхода камфоры. Используя для этой цели бронзовый порошок, ему удалось повысить выход камфоры до 88%.

В период 1933—1935 гг. с медным катализатором одновременно работали в Ленинградском научно-исследовательском институте пластических масс Залькинд и др. и в Ленинградском научно-исследовательском лесохимическом институте — Грехнев. Работа первого опубликована в сборнике работ института в 1937 г.^[9] Работа второго осталась неопубликованной и имеется в библиотеке института в виде отчета. Оба автора, независимо друг от друга, пришли к одинаковым основным результатам.

1. Основная углемедная соль может быть непосредственно применена в качестве катализатора при дегидрогенизации борнеола и изоборнеола.

2. Дегидрогенизация ускоряется, если технический борнеол или изоборнеол предварительно промывается водой и процесс ведется в присутствии окиси кальция. Работы Института пластических масс, кроме того, показали, что „активность углемедного катализатора значительно возрастает при увеличении его поверхности за счет примеси основной углемагниевоы соли“.

Желание получить катализатор, свободный от недостатков, наблюдаемых в случае применения углемедной соли, заставило нас снова вернуться к вопросу подыскания новых катализаторов для каталитического превращения изоборнеола в камфору. Одна из первых работ, выполненных в этом направлении, была проведена по изучению активности медного катализатора, получаемого из азотнокислой меди, без восстановления в токе водорода, что и является предметом настоящего сообщения.

Вначале мы получали катализатор обычным восстановлением окиси меди в токе водорода, но потом, когда предварительными опытами было доказано, что для получения активной меди достаточно простого прокаливания пропитанного раствором азотнокислой меди активированного угля, мы отказались от восстановления окиси меди в токе водорода и стали готовить катализатор следующим способом: активированный или просто хорошо выжженный древесный

* Статья печатается по заданию Научного инженерно-технического общества Союза леса и сплава.

уголь пропитывается раствором азотнокислой меди, затем высушивается и прокаливается в тигельной электрической печи при $500-600^{\circ}$, затем охлаждается до $70-80^{\circ}$ и переносится в пробирку или колбу. Для пропитки обычно употреблялся 50% раствор азотнокислой меди. Более слабые растворы дают менее активный катализатор.

Катализатор, полученный таким образом, как видно из табл. 1, дает возможность провести процесс почти до конца и получить продукт с высоким содержанием камфоры; длительность реакции та же, что и с никелевым и медным катализаторами, восстановленными в токе водорода.

ТАБЛИЦА 1

№№ опытов	Продолжительность реакции, в мин.	Температура реакции	Количество выделившегося H_2 , в % от теории	Температура прокаливания	Примечание
106	167	197°	98.3	550°	Для всех опытов данной и всех последующих таблиц бралось 25 г изоборнеола, 2 мл ксилола, 0.5 г КОН и 3 г катализатора (вместе с носителем); теоретически при этом должно выделиться 3636 мл водорода
107	155	199	98.3	550	
108	138	199	93.7	550	
109	188	202	89.5	500	
110	180	204	93.3	500	
111	106	199	92.0	500	
112	167	195	86.0	400	
113	178	195	85.4	400	

Часть окиси меди при прокаливании восстанавливается углем до металла. Восстановление оставшейся части происходит, повидимому, во время реакции. Об этом можно судить по несколько большему, чем обычно, количеству воды, выделяющейся во время реакции, что, однако, не влияет на нормальный выход камфоры. Этот факт говорит об образовании воды не за счет параллельно идущей реакции дегидратации, а за счет восстановления окиси меди водородом, выделяющимся во время реакции.

Каталитический процесс протекает значительно полнее в присутствии щелочных реагентов, причем с КОН реакция идет лучше, чем с NaOH, а с NaOH лучше, чем с CaO.

Активность катализатора повышается промотированием натрием и барием. Действие калия в одном случае нами не проверено, но по аналогичным работам с никелевым катализатором можно ожидать, что и здесь он может быть использован в качестве активатора. Добавка активирующего металла производилась нами путем смешения определенных объемных количеств растворов азотнокислых солей меди и активирующего металла. Этой смесью затем и пропитывался активированный уголь.

Добавка бария исследована в количествах 0.05, 0.1 и 0.5% по отношению к основному катализатору; этот процент указывает, какое количество раствора азотнокислого бария по объему было добавлено перед пропиткой угля к раствору азотнокислой меди. Наибольший эффект дала добавка 0.1% (рис. 1).

Как видно из табл. 1, реакции с 0.05 и 0.5% Ва развиваются и в дальнейшем идут почти совершенно одинаково, лишь немного отставая от хода реакции с 0.1% Ва. Только к концу процесса они начинают быстро затухать, что можно объяснить более быстрым отравлением этих катализаторов. В реакции с 0.1% Ва обращает на себя внимание очень небольшой начальный (индукционный) период, что ставит ее сразу в наиболее выгодное положение по отношению к остальным реакциям. Кривая 4 дана для сравнения. Все кривые построены по средним результатам нескольких опытов.

Все опыты с медью, активированной барием, проводились, как и раньше, в щелочной среде, для чего вместе с изоборнеолом в аппарат загружалось 2% от веса изоборнеола КОН, NaOH или CaO. Влияние вида щелочи наблюдается и здесь то же самое, которое указывалось выше. Оно представлено в виде

кривых на рис. 2 и не требует особых пояснений. Необходимо только указать, что CaO перед употреблением должна быть хорошо прокалена. В противном случае реакция дегидрогенизации идет с большим выделением воды и затем останавливается. Продукты реакции в этих случаях нами не были исследованы, но по обильному выделению воды можно судить, что это объясняется параллельно идущей реакцией дегидратации.

Зависимость активности катализатора от температуры прокаливания проверена на температурах 250, 400, 500, 550 и 650°. Наилучший катализатор чаще всего получается при прокаливании при 550°, но разница в активности катализаторов, полученных при 500, 550 и 650°, очень небольшая, так что практически для прокаливания угля, пропитанного раствором азотнокислой меди, можно применять температуры от 500 до 650° (табл. 1).

Активированный барием катализатор из азотнокислой меди оказался очень устойчивым по отношению окисления на воздухе. Свежеполученный катализатор выдерживался нами до 5 суток как в закрытых, так и в открытых пробирках, и все же его активность оставалась почти без изменения (табл. 2).

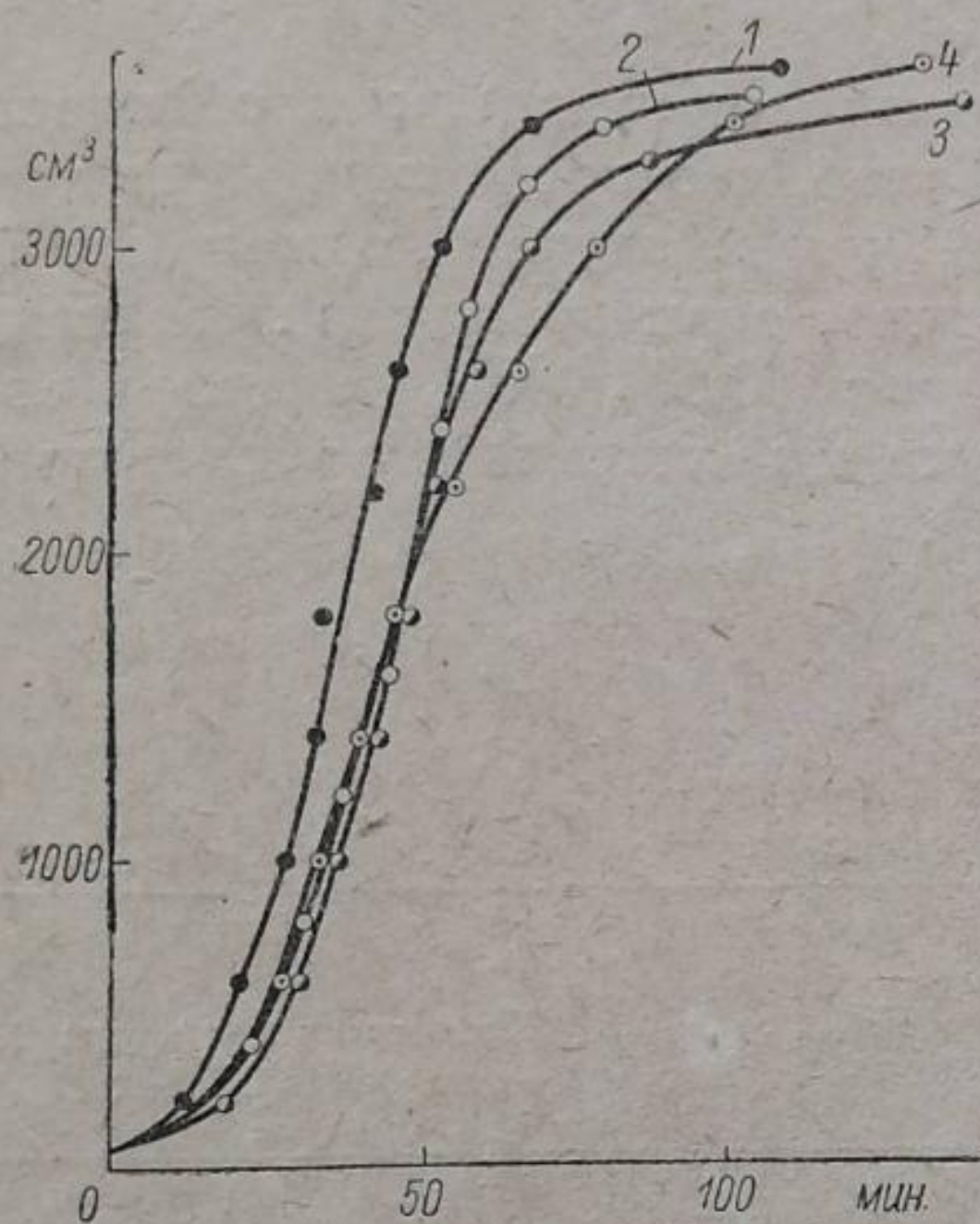


Рис. 1. Зависимость активности катализатора от количества добавляемого Ва.

- 1 — катализатор, активированный 0.1% Ва;
- 2 — катализатор, активированный 0.5% Ва;
- 3 — катализатор, активированный 0.05% Ва;
- 4 — катализатор без бария.

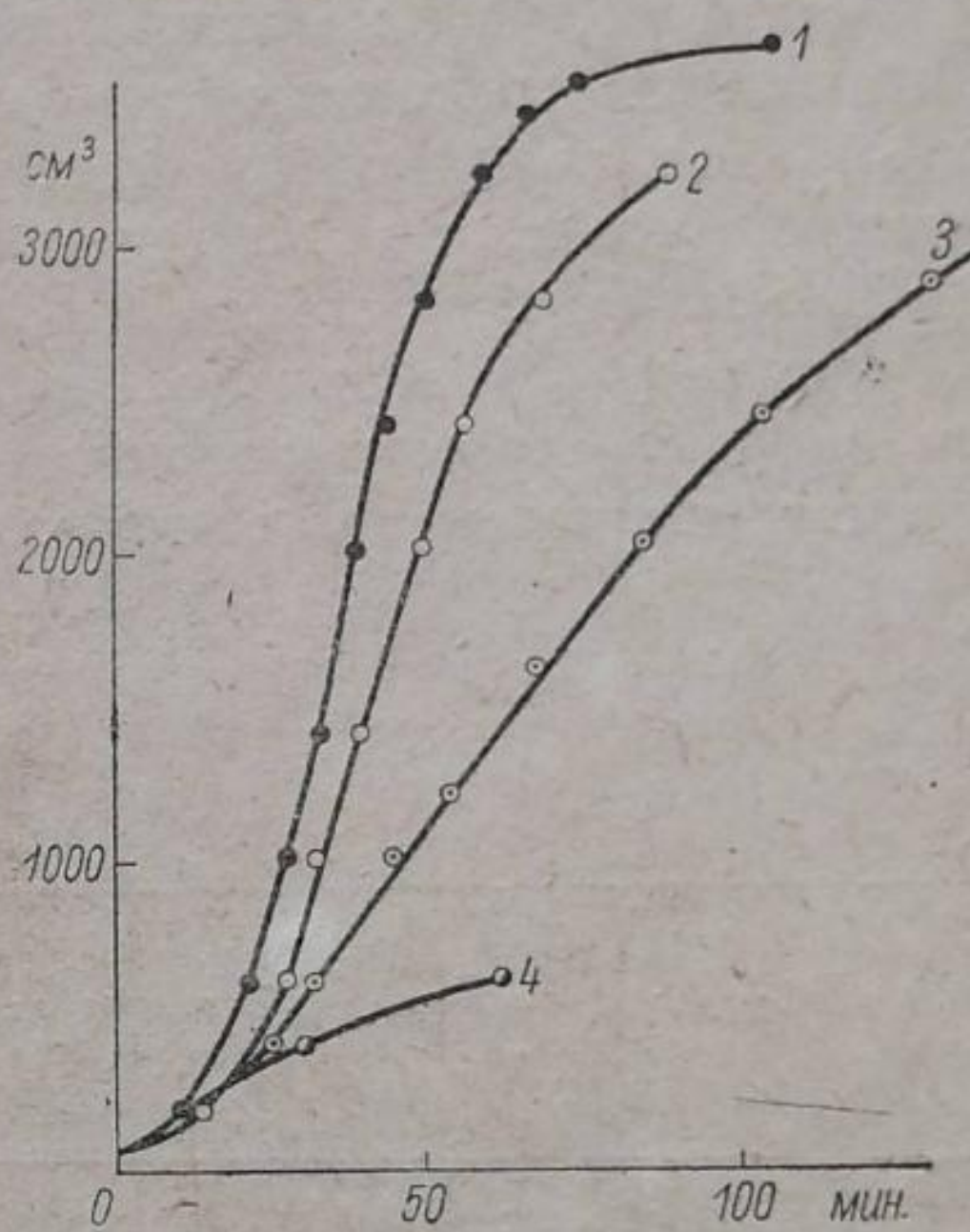


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от вида щелочи.

- 1 — КОН; 2 — NaOH; 3 — CaO прокаленный; 4 — CaO непрокаленный.

ТАБЛИЦА 2

№№ опытов	Продолжительность реакции, в мин.	Температура реакции	Количество выделившегося H ₂ , в % от теории	Способ хранения катализатора
82	125	198°	92.1	В закрытой пробирке 24 час.
83	85	203	92.2	" " 20 "
85	85	198	92.6	" " 72 "
92	99	199	93.2	" " 72 "
87	115	198	95.6	" " 92 "
91	140	198	92.0	" " 93 "
88	157	199	94.3	" " 118 "
84	105	201	93.5	В открытой пробирке 20 "
86	119	197	93.2	" " 20 "
89	150	200	95.8	" " 70 "
90	150	196	93.1	" " 90 "
117	127	197	94.8	" " 141 "

Для всех опытов (табл. 2) применялся катализатор, активированный 0.1% Ва, прокаленный при 550—570° в течение 1.5 часа. Возможность хранения этого катализатора в течение длительного времени без потери его активных свойств является большим преимуществом перед никелевым и кобальтовым катализаторами, восстановленными в токе водорода, активность которых в этом случае быстро падает.

Действие катализатора Cu+0.1% Ва было проверено и на техническом изоборнеоле, реакция с которым протекала вполне нормально. Если в среднем дегидрогенизация перекристаллизованного изоборнеола протекает за 2—2½ часа, то с техническим изоборнеолом за 3—3½ часа.

С загрузкой 100 г технического изоборнеола реакция продолжалась 4 ч. 07 м., водорода выделилось 95.5% по отношению к его теоретическому выходу.

С катализатором, нанесенным на пемзу, предварительно обработанную азотной кислотой, реакция протекает медленнее и требует большей по весу загрузки катализатора, так как количество восстановленной меди, обычно, бывает на пемзе меньше, чем на активированном угле.

Ряд опытов выполнен с целью выяснения возможности промотирования натрием. Из опытов, приведенных в табл. 3, видно, что промотирование натрием возможно, однако результаты несколько ниже, чем в случае применения бария. Наилучшие результаты получаются в том случае, если во время пропитки угля к 50% раствору азотнокислой меди добавляется 0.5% 50% раствора азотнокислого натрия. Промотированный натрием медный катализатор дает хороший выход и с техническим изоборнеолом (оп. 22).

ТАБЛИЦА 3

№№ опытов	Продолжительность, в мин.	Температура реакции	Количество выделившегося H ₂ , в % от теории	Количество промотора
1	140	200°	93.4	С 0.1% Na
2	222	192	91.6	
3	191	198	87.2	
18	145	199	87.4	
19	164	202	90.6	
5	110	193	94.3	С 0.5% Na
6	108	200	93.4	
7	101	199	96.1	
15	168	200	91.1	
16	118	198	91.1	
17	160	—	92.2	С 0.05% Na
8	154	193	87.8	
10	120	193	87.1	
22	157	200	86.2	С техническим изоборнеолом

Калий в качестве промотора дает несколько лучшие результаты, чем натрий, но все же более низкие, чем при промотировании барием.

Выводы

1. Доказано, что при получении медного катализатора для дегидрогенизации изоборнеола, приготовляемого из осажденной на угле азотнокислой меди, можно не прибегать к восстановлению в токе водорода, а ограничиться простым прокаливанием при 500—600°.

2. Активность данного катализатора повышается незначительными добавками натрия, калия и бария.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sabatier et Senderens. C. r., 132, 1254 (1901). — [2] Ibid., 136, 738 (1903). — [3] Ibid. Ann. Chim. Phys. (8), 4, 458 (1905); C. r., 136, 738, 921, 983 (1903). — [4] Bouveault. Bl. Soc. Chim., 4, 119 (1908). — [5] Aloy et Brustier. Bl. Soc. Chim. (4), 9, 733 (1911). — [6] Masumoto. Memoirs Coll. Science Engin., A, 9, 919 (1925). — [7] Hara. C., 1926, II, 2657; A., 9, 405 (1926). — [8] Шорыгин и Макаров-Землянский. Ж. Пр. Х., IV, 69 (1931). — [9] Залькинд, Михелис, Стоянов и Левин-Коган. Сб. Пластмассы, II (1937).

Поступило в Редакцию
19 апреля 1941 г.

К ВОПРОСУ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО ГАЗА НА ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

К. И. Бродович

Государственный Украинский институт прикладной химии (УкрГИПХ)

Вопросам кинетики реакции окисления сернистого газа в серный ангидрид на ванадиевых катализаторах посвящено весьма ограниченное количество работ.

В этих работах [1, 2, 3, 4] вопросы кинетики окисления изучались главным образом в целях выявления влияния температуры, причем обработка материалов, полученных в результате проведенных экспериментов при различных температурах, показала, что вполне пригодным для расчетов является уравнение Taylor и Lenher [5], которое было выведено для этой же реакции в присутствии платинового катализатора.

Так как реакция окисления SO_2 изучалась главным образом под углом зрения ее значения в производстве контактной серной кислоты и так как в этих условиях всегда имеется избыток кислорода, в работах, посвященных кинетике этой реакции, не рассматривались широкие интервалы концентраций реагирующих газов, а потому в соответствии с изучавшимся влиянием концентраций сернистого газа (от 5 до 12%) влияние концентрации кислорода изучено в весьма узком интервале 18.5—20.0%.

В 1937 г. появилась интересная работа Г. К. Борескова и Т. И. Соколовой [6], в которой авторы в целях установления оптимальной концентрации SO_2 в производстве серной кислоты изучали кинетику реакции: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ при значительно расширенном интервале концентраций реагирующих газов.

При обработке цифровых материалов, полученных в результате постановки нескольких серий опытов при различных концентрациях реагирующих газов и при различных скоростях газового потока, авторы нашли, что кинетическое уравнение Taylor и Lenher, установленное для реакции окисления сернистого газа на платине, в случае ванадиевых катализаторов применимо лишь для вычисления констант скорости реакции при большом избытке кислорода; для расчетов же оптимальных концентраций оно совершенно не пригодно.

Рассматривая реакцию $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ в интервалах концентраций сернистого газа от 3.7 до 22.94% и кислорода от 10.94 до 40% при температурах 470 и 500°, в присутствии катализатора „БАН“, авторы нашли, что скорость реакции в исследованных условиях прямо пропорциональна концентрации кислорода, прямо пропорциональна концентрации сернистого газа в степени 0.8 и обратно пропорциональна серному ангидриду в степени 0.8.

Согласно установленным данным, уравнение этой реакции принимает вид:

$$-\frac{dC_{\text{SO}_2}}{dt} = K \frac{C_{\text{SO}_2}^{0.8} \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_3}^{0.8}} \quad (1)$$

При введении обозначений: x — степень превращения во время t , A — начальная концентрация сернистого газа, B — начальная концентрация кислорода, уравнение (1) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = K_1 A^{-1} (1-x)^{0.8} \cdot \left(B - \frac{Ax}{2} \right) x^{0.8} \quad (2)$$

Далее авторы при обобщении результатов пользуются тем же приемом, к которому прибегнули Taylor и Lenher при выводе кинетического уравнения для скорости окисления сернистого газа на платине, т. е. считают скорость реакции пропорциональной не всей концентрации SO_2 , а лишь той ее части, которая может прореагировать до достижения равновесия в данных условиях.

Уравнение (2) тогда принимает следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_1 \cdot (x_{\text{т.}} - x)^{0.8}}{Ax^{0.8}} \cdot \left(B - \frac{Ax}{2} \right) \quad (3)$$

Разделяя переменные и интегрируя, авторы получают следующее уравнение скорости реакции:

$$K_1 t = A \int_0^x \frac{x^{0.8} dx}{(x_{т.} - x)^{0.8} \cdot \left(B - \frac{Ax}{2}\right)}, \quad (4)$$

где $x_{т.}$ — теоретически возможная степень превращения, определяемая уравнением:

$$x_{т.} = \frac{K}{K + \sqrt{\frac{100 - 0.5Ax_{т.}}{B - 0.5Ax_{т.}}}}. \quad (5)$$

В уравнении (5) K — константа равновесия, зависимость которой от температуры, согласно исследованию Bodenstein и Pohl [7], выражается равенством:

$$K = \frac{5186.5}{T} + 0.611 \lg T - 6.7497. \quad (6)$$

Выведенным на основе проведенных экспериментов уравнением (4) авторы и пользовались для расчетов констант скорости реакции окисления SO_2 на ванадиевом катализаторе „БАВ“ при различных концентрациях реагирующих газов и при различных скоростях газовой смеси.

При обработке экспериментальных данных время соприкосновения газовой смеси с катализатором (t) рассчитывалось, как отношение объема контактной массы к секунднему объему газа без учета объема, занимаемого кусками самого катализатора.

Несмотря на отдельные отклонения, постоянство констант, рассчитанных авторами по формуле (4), можно признать удовлетворительным, так как отсутствуют закономерные отклонения, в то время как вычисленные на основе этих же экспериментальных данных константы по уравнению Taylor и Lenher показывали удовлетворительное постоянство лишь в пределах отдельных серий и резко нарушали его при изменении начального состава газовой смеси.

Так как уравнение (4), выведенное авторами вышецитированной работы, являлось новым в области кинетических исследований реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ на ванадиевых катализаторах и было проверено авторами лишь в присутствии одного катализатора „БАВ“, являлось чрезвычайно интересным проверить справедливость выведенного уравнения для этой же реакции в присутствии какого-либо другого ванадиевого катализатора.

Проведение этих проверочных испытаний с последующими расчетами и являлось целью настоящей работы.

Методика экспериментирования

В основу исследований, так же как и в других работах по изучению кинетики реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ [8], был положен динамический метод.

Схема прибора в сущности ничем не отличалась от схемы, приводимой в предыдущей статье [9], с той лишь разницей, что в случае добавления кислорода или разбавления газовой смеси углекислотой по пути сернистого газа через тройник вводился из баллона нужный для данного опыта газ, количество которого регулировалось поставленным на пути реометром.

Температура замерялась в трех точках по слою катализатора, причем пределы допустимых колебаний не превышали $\pm 1.5^\circ$, чем достигалась изотермичность процесса.

Анализы газов до и после контакта производились по методу Рейха, причем степень превращения рассчитывалась с учетом разряжения и температуры в аспираторах.

Во избежание перегревов контактной массы последняя разбавлялась плавным кварцем. В качестве контактной массы был взят образец алюмо-сурьмяно-ванадиевого катализатора [10], свойства которого описаны в вышецитированной предыдущей статье и в ряде отчетов УкрГИПХ [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления применимости нового кинетического уравнения скорости реакции окисления SO_2 при протекании ее на алюмо-сурьмяно-ванадиевом катализаторе в различных условиях содержания кислорода было проведено три серии опытов с начальными концентрациями кислорода: 9.4, 18.96 и 40%, причем в пределах каждой серии варьировалось время соприкосновения газовой смеси с катализатором, т. е. изменялась скорость газового потока.

Концентрация сернистого газа на протяжении всех серий оставалась постоянной и составляла 10% (пределы колебания $\pm 0.75\%$). Температура всех опытов 470° (пределы колебания $\pm 1.5^\circ$).

Концентрация кислорода 9.4% достигалась разбавлением воздушно-газовой смеси углекислотой, концентрация 40% — добавлением кислорода.

Результаты испытаний по сериям приведены в табл. 1, а на рис. 1 изображены построенные на основе полученных экспериментальных данных кривые (в осях: время соприкосновения — степень превращения), позволяющие судить о влиянии концентрации кислорода на процесс окисления.

ТАБЛИЦА 1

№№ опытов	% SO_2	Температура	Время соприкосновения, в секундах	% превращения
I серия. O_2 — 9.4%; SO_2 — 10.0%				
1	10.0	470°	0.5760	66.1
2	9.84	469.5	0.5701	65.9
3	9.84	470	0.8593	79.1
4	10.1	470	0.8602	79.3
5	10.3	469	1.749	92.4
6	9.9	471	1.742	92.1
II серия. O_2 — 18.9%; SO_2 — 10.0%				
7	10.1	470	0.3521	76.2
8	9.9	471	0.3515	76.0
9	10.0	470	0.5430	86.0
10	10.8	470	0.5476	86.2
11	10.59	469	1.231	95.7
12	9.95	470	1.285	95.9
III серия. O_2 — 40.0%; SO_2 — 10.0%				
13	9.95	470	0.1220	63.0
14	9.67	470	0.1112	62.8
15	10.8	470	0.2701	83.0
16	10.1	469	0.2702	83.4
17	10.3	470	0.5301	95.0
18	9.84	471	0.5312	95.0

Полученные экспериментальные данные позволили произвести все необходимые подсчеты и установить применимость уравнения (4) к расчету констант скорости реакции окисления SO_2 на алюмо-сурьмяно-ванадиевом катализаторе. Для расчета констант интеграл был решен графически.

При этом методе решения, задаваясь последовательными значениями x , откладываемого по оси абсцисс, для каждой из серий были подсчитаны соответствующие ему значения подинтегральной функции, которые откладывались по оси ординат. Значение интеграла определялось, как сумма площадей полученных треугольника и трапеций, находящихся между абсциссой, ординатой и кривой.

ТАБЛИЦА 2

x	$\lg x^{0.8}$	$\lg (x_{т.} - x)^{0.8}$	$\lg \left(B - \frac{Ax}{2} \right)$	$\lg \frac{x^{0.8}}{(x_{т.} - x)^{0.8} \left(B - \frac{Ax}{2} \right)}$	$\frac{x^{0.8}}{(x_{т.} - x)^{0.8} \left(B - \frac{Ax}{2} \right)} = M$
-----	---------------	--------------------------	---------------------------------------	--	--

I серия. $A = 10.0\%$; $B = 9.4\%$; $x_{т.} = 0.955\%$

0.2	1.44083	1.90236	0.92428	2.61419	0.04113
0.3	1.58170	1.85299	0.89763	2.83178	0.06788
0.4	1.68165	1.79544	0.86923	1.01698	0.10160
0.5	1.75918	1.72641	0.83885	1.19392	0.15631
0.6	1.82252	1.64019	0.80618	1.37615	0.2377
0.7	1.87708	1.52524	0.77085	1.57999	0.3801
0.8	1.92247	1.35227	0.73239	1.83781	0.6884
0.85	1.94354	1.21696	0.71181	0.01477	1.034
0.9	1.96339	2.99229	0.69020	0.28090	1.909
0.95	1.98220	2.15918	0.66745	1.15657	14.34

II серия. $A = 10.0\%$; $B = 18.9\%$; $x_{т.} = 0.9706\%$

0.2	1.44083	1.90493	1.25285	2.28405	0.01923
0.3	1.58170	1.86117	1.24055	2.48008	0.03020
0.4	1.68165	1.80507	1.22789	2.64869	0.04453
0.5	1.75918	1.74812	1.21484	2.79622	0.06255
0.6	1.82252	1.65513	1.20140	2.96599	0.09247
0.7	1.87608	1.54587	1.18752	1.14279	0.1389
0.8	1.92247	1.38559	1.17319	1.36369	0.2310
0.85	1.94354	1.26508	1.16584	1.51262	0.3256
0.9	1.96339	1.07904	1.15836	1.72609	0.5322
0.95	1.98220	2.65102	1.15076	0.18042	1.515

III серия. $A = 10.0\%$; $B = 40.0\%$; $x_{т.} = 0.9843\%$

0.2	1.44083	1.91559	1.59106	3.93418	0.00859
0.3	1.88170	1.86820	1.58546	2.12804	0.01343
0.4	1.68165	1.81119	1.57978	2.29068	0.01953
0.5	1.75918	1.74809	1.57403	2.43706	0.02673
0.6	1.82252	1.66774	1.56820	2.58658	0.03860
0.7	1.87608	1.56303	1.56229	2.75076	0.05633
0.8	1.92247	1.41243	1.55630	2.95374	0.08990
0.9	1.96339	1.14067	1.55023	1.27249	0.1872
0.95	1.98220	2.92823	1.54716	1.50691	0.3213

В табл. 2 приведен расчет подинтегрального выражения, а на рис. 2 изображен графически решенный интеграл для одной из серий (заштрихованный участок соответствует значению интеграла в опыте 9).

Константы реакции $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ определялись по уравнению (4), решенному относительно K :

$$K = \frac{A}{t} \int_0^{\infty} M \tag{7}$$

где: M — подинтегральное выражение из уравнения (4).

В табл. 7 суммированы результаты всех трех серий и приведены константы, подсчитанные для каждого опыта.

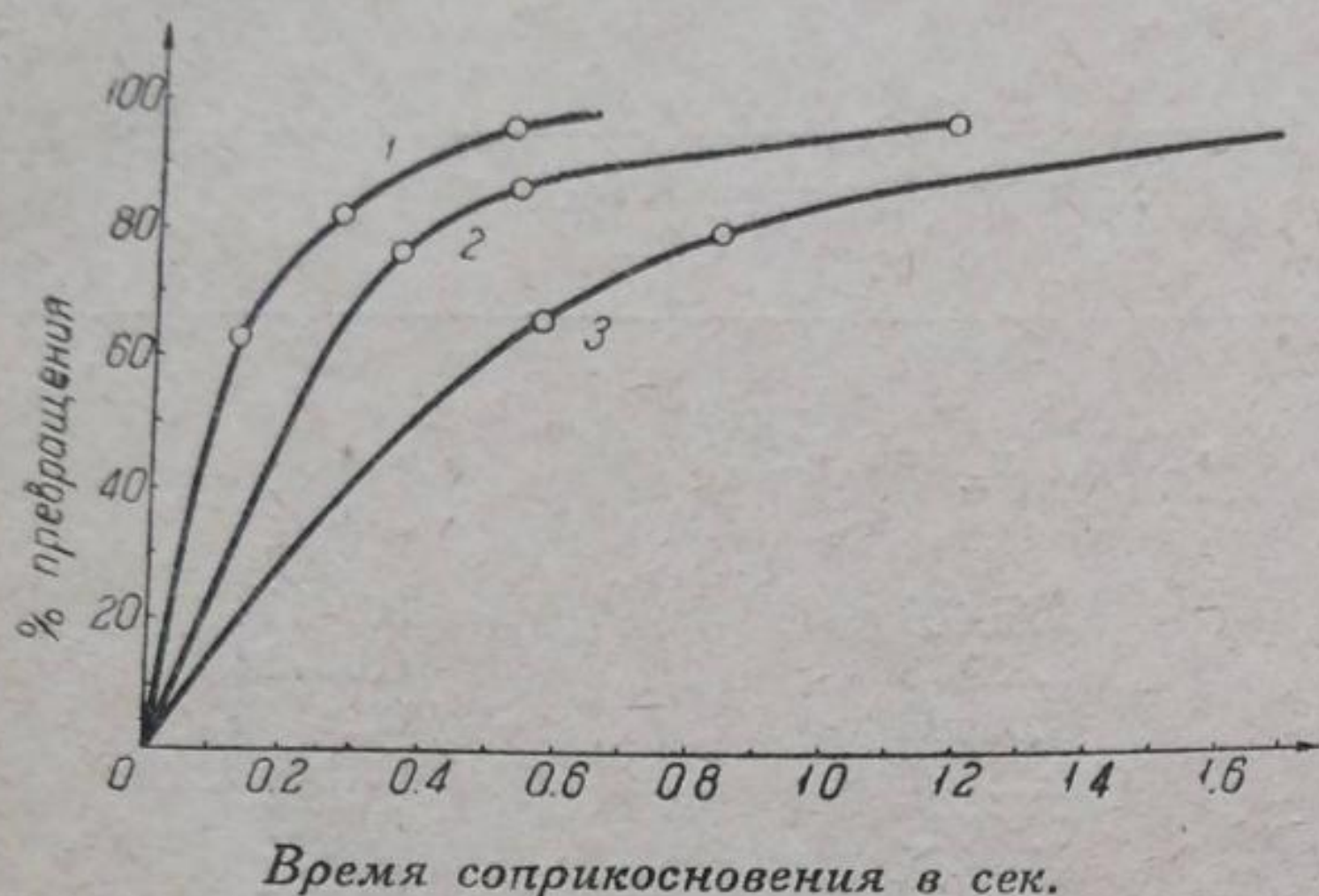


Рис. 1. Влияние концентрации кислорода на степень превращения при концентрации $SO_2 = 10.0\%$.
1 — $40\% O_2$; 2 — $18.9\% O_2$; 3 — $9.4\% O_2$.

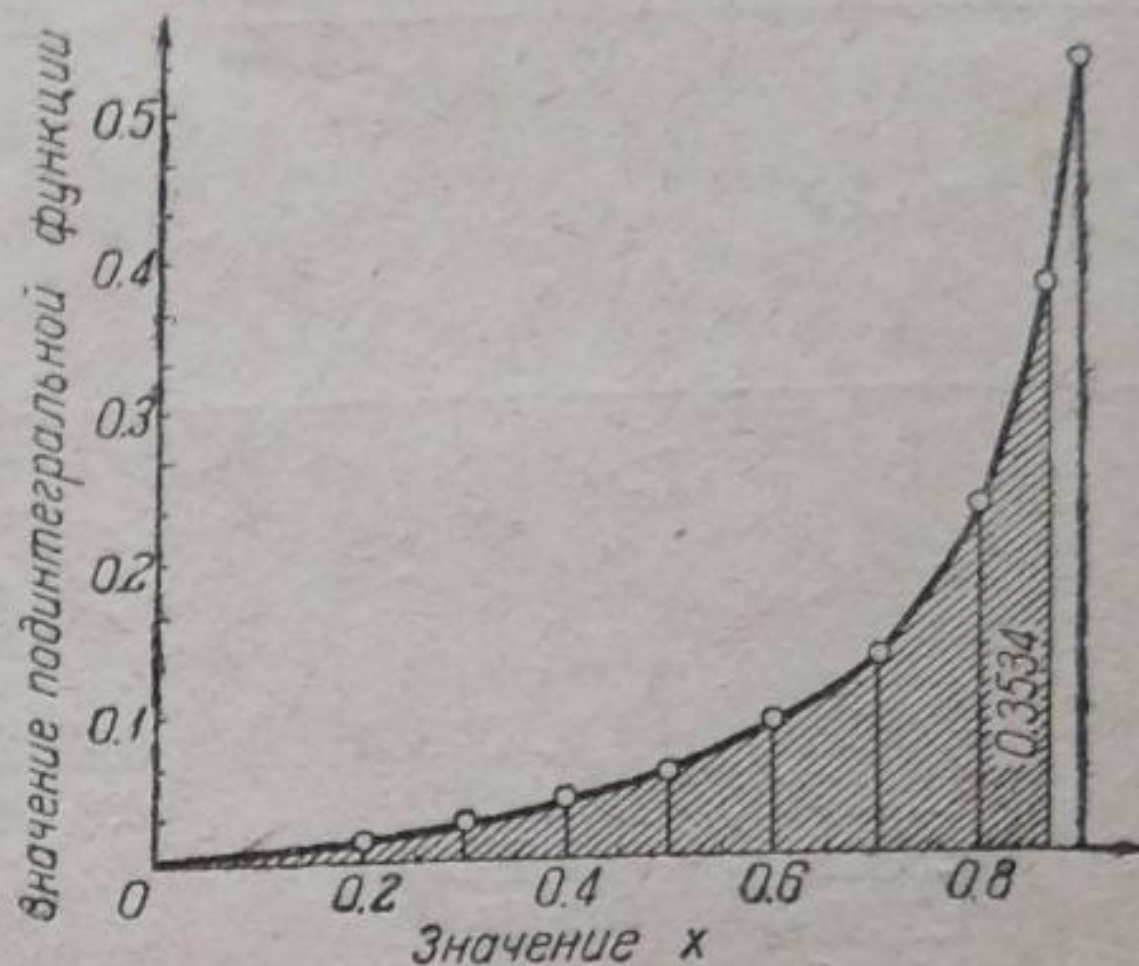


Рис. 2. Значение интеграла

$$\int_0^x \frac{x^{0.8} dx}{(x_{т.} - x)^{0.8} \left(B - \frac{Ax}{2} \right)}$$

при $A = 10.0\%$, $B = 18.9\%$,
 $x_{т.} = 0.9706\%$.

ТАБЛИЦА 3

№№ п/п.	Время соприкосновения, в сек.	% превращения	$x_{т.}$	M	$\int_0^x M$	K
1	0.5760	66.1	0.9550	0.3157	0.06752	11.72
2	0.5701	65.9		0.2458	0.06287	11.02
3	0.8593	79.1		0.6466	0.12824	14.92
4	0.8602	79.3		0.6323	0.12953	14.91
5	1.749	92.4		3.163	0.42903	24.57
6	1.742	92.1		2.920	0.41886	24.04
7	0.3521	76.2	0.9706	0.1908	0.04302	12.21
8	0.3515	76.0		0.184	0.04248	12.08
9	0.5430	86.0		0.3534	0.08252	15.19
10	0.5476	86.2		0.3595	0.08323	15.20
11	1.231	95.6		2.129	0.31540	25.61
12	1.285	95.9		2.424	0.32037	24.90
13	0.1220	63.0	0.9843	0.04301	0.010391	8.51
14	0.1112	62.8		0.04269	0.009512	8.55
15	0.2701	83.0		0.1072	0.02419	8.95
16	0.2702	83.4		0.1321	0.02501	9.25
17	0.5301	95.0		0.3139	0.04331	11.41
18	0.5312	95.0		0.3213	0.060514	11.38

Суммируя результаты всех трех серий опытов, можно сказать, что несмотря на отдельные колебания совершенно отсутствуют закономерные отклонения констант, вследствие чего их постоянство следует признать удовлетворительным.

Полученное удовлетворительное схождение констант подтверждает заключение Г. К. Борескова (НИУИФ)* о том, что кинетика окисления сернистого газа на ванадиевом катализаторе оказывается отличной от таковой на платине в отношении влияния кислорода, содержание которого в степени 0.8 прямо пропорционально скорости реакции.

Эти же данные позволяют заключить, что уравнение (4), выражающее зависимость скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 от концентраций реагирующих газов (включая кислород), оказывается справедливым для алюмо-сурьмяно-ванадиевого катализатора, а это дает возможность предположить о применимости этого уравнения и для других ванадиевых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Г. Боресков и В. Плигунов. Ж. Пр. Х., VI, № 5 (1933). — [2] Н. Маклаков и Н. Архипова. Химстрой, № 6 (1934). — [3] Г. Боресков, М. Гуминская и В. Плигунов. Укр. Хим. Ж. (1935). — [4] Г. Боресков и В. Плигунов. Ж. Хим. Пр., № 7 (1936). — [5] Taylor u. Lenher. Z. phys. Ch. Bodenstein Festband (1931). — [6] Г. Боресков и Т. Соколова. Ж. Хим. Пр., № 17—18 (1937). — [7] Bodenstein u. Pohl. Z. Elektroch. (1904). — [8] К. Бродович. Тр. УкрГИПХ, № 2. — [9] К. Бродович. Тр. УкрГИПХ (1941). — [10] К. Бродович. Сов. авт. свид. № 2962. — [11] К. Бродович. Отчет УкрГИПХ за 1937 и 1938 гг.

Поступило в Редакцию
5 февраля 1941 г.

CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'OXYDATION DU GAZ SULFUREUX SUR CATALYSEURS VANADIQUES

K. Brodovič

La cinétique de la réaction d'oxydation du gaz sulfureux sur catalyseurs vanadiques a été étudiée principalement, jusqu'à des temps assez récents, à l'effet d'élucider l'influence de la température. Ces recherches étaient conduites sans envisager des intervalles étendus de variation des concentrations des gaz en jeu, l'oxygène étant toujours pris en excès. Dans ces conditions, la permanence la plus satisfaisante des constantes était donnée par l'équation de Taylor et Lenher.

Dans le présent travail sont considérés des intervalles de concentration plus étendus des gaz réagissant. La validité de la nouvelle équation cinétique mettant en évidence le rôle de l'oxygène est confirmée. La vérification de l'équation est effectuée avec un catalyseur alumo-antimono-vanadique préparé suivant le procédé de l'Institut de chimie appliquée d'Ukraine.

* Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам.

К ВОПРОСУ О СОПРОТИВЛЕНИИ ДЛЯ ТОКА ГАЗА СЛОЕВ ЗЕРНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ. I

Л. В. Радужкевич

Военная академия химической защиты Красной Армии имени К. Е. Ворошилова

В различных технических установках приходится пропускать ток газа через слой твердых частиц разнообразной формы. Также и в естественных природных условиях можно наблюдать явления подобного рода, например, при просачивании почвенных газов через грунт. В технике слой, снаряжаемый обычно в трубку, камеру или коробку, принято называть шихтой или насадкой. Сюда относятся насадки в промывных башнях, шихта рекуператоров, фильтрующих и изолирующих противогазов, фильтров для газозубежищ, а также шихта доменных печей, печей активации угля и т. п.

Во многих подобных установках представляет интерес задача расчета сопротивления шихты для тока газа, т. е. того перепада давления (статического напора), который создается или который необходимо создать для пропускания газа через шихту.

По этому вопросу имеется обширный экспериментальный материал. Существуют также попытки теоретического освещения вопроса. Однако последние, являясь удачными для отдельных частных случаев, не могут претендовать на достаточную строгость и общность. Впрочем, задача расчета сопротивления шихты для тока газа содержит ряд трудностей, практически непреодолимых при современном состоянии гидродинамики.

В данной работе применяется наиболее общий метод решения задачи о сопротивлении шихты. Он допускает получение общего вида формулы сопротивления, позволяет решать разнообразные частные задачи и дает возможность дальнейших обобщений. Этот путь сводится к анализу размерностей и по существу указывается в распространенной книге Бриджмэна [1].

Принятые обозначения:

Сопротивление шихты	p
Сечение трубки, содержащей слой шихты	S_0
Площадь всех каналов в лобовом сечении слоя	S
Число каналов в лобовом сечении	n
Длина слоя (шихты)	L
Диаметр зерна	d
Расход газа (объемная скорость)	V
Средняя линейная скорость газа в канале	v
Скорость звука в газе при температуре опыта	v'
Плотность газа " " " " "	ρ
Вязкость газа " " " " "	μ
Кинематическая вязкость	ν
Число Рейнольдса	Re

1. Вывод формулы сопротивления шихты

Мы рассмотрим здесь вывод формулы сопротивления шихты, относящийся к шихте из одинаковых зерен приблизительно сферической формы. Каждое зерно может быть охарактеризовано, таким образом, некоторым эффективным диаметром и некоторым безразмерным коэффициентом формы φ_1 . Обобщение выводов для шихты или насадки из элементов другой формы можно выполнить без особых трудностей.

Пусть слой зерен находится в трубке постоянного сечения и сами зерна равномерно расположены по всему слою. Упаковка зерен может быть охарактеризована отношением

$$\alpha = \frac{S}{S_0}.$$

Когда газ протекает с постоянной средней скоростью через упомянутый слой, то потеря давления обусловлена весьма разнообразными причинами. Несомненно, может иметь значение вязкость газа; далее, часть сопротивления может создаваться за счет периодических сжатий и расширений отдельных частей потока; наконец, искривление струек также влияет на величину сопротивления. При очень больших скоростях будет иметь место, кроме того, процесс адиабатного расширения и сжатия газа. Последний характеризуется отношением теплоемкостей газа C_p и C_v или (что все равно) скоростью звука в газе.

На основании этих предварительных рассуждений и имеющегося экспериментального материала мы можем составить следующую таблицу величин, играющих роль в данном процессе, с указанием их размерностей в системе LMT :

$[p]$	$L^{-1} M T^{-2}$	$[\mu]$	$L^{-1} M T^{-1}$
$[v]$	$L T^{-1}$	$[v']$	$L T^{-1}$
$[d]$	L	$[L]$	L
$[\rho]$	$L^{-3} M$	$[S]$	L^2

Так как здесь мы имеем 8 размерных производных величин, а основных единиц у нас три, то должно существовать 5 безразмерных произведений, как того требует π -теорема о размерностях. Пользуясь обычным приемом, составляем эти безразмерные произведения. Первые три мы можем написать сразу: это суть отношения скоростей, длин и сечений. Остальные два напомним в общем виде.

Таким образом получаем:

$$I = \frac{v}{v'}$$

$$II = \frac{L}{d}$$

$$III = \frac{S}{d^2}$$

$$IV = p S v^{\alpha_1} d^{\beta_1} \rho^{\gamma_1}$$

$$V = \mu v^{\alpha_2} d^{\beta_2} \rho^{\gamma_2}$$

Показатели степени двух последних произведений определяем, составляя две системы уравнений и учитывая размерности соответствующих величин:

$$\begin{aligned} -1 + 2 + \alpha_1 + \beta_1 - 3\gamma_1 &= 0 & -1 + \alpha_2 + \beta_2 - 3\gamma_2 &= 0 \\ 1 + \gamma_1 &= 0 & 1 + \gamma_2 &= 0 \\ -2 - \alpha_1 &= 0 & -1 - \alpha_2 &= 0 \end{aligned}$$

Отсюда находим:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -2 & \alpha_2 &= -1 \\ \beta_1 &= -2 & \beta_2 &= -1 \\ \gamma_1 &= -1 & \gamma_2 &= -1 \end{aligned}$$

После подстановки найденных значений показателей в соответственные выражения мы можем определить перепад давления p (сопротивление) как функцию четырех безразмерных произведений и остающихся размерных величин:

$$p = \frac{v^2 d^2 \rho}{S} \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \frac{L}{d}, \frac{S}{d^2}, \frac{\mu}{v d \rho}\right). \quad (1)$$

Эта формула является достаточно общим выражением сопротивления шихты. Пользуясь ею, можно для шихты получить совершенно то же соотно-

шение для сопротивления, как и для всякого тела. Конечно, этого и надо было ожидать потому, что шихта представляет собой собрание отдельных тел в текучей жидкости. Легко видеть, в самом деле, что функция f есть не что иное как т. наз. коэффициент сопротивления. Общепринято называть коэффициентом сопротивления обтекаемого тела безразмерную величину C , входящую в формулу сопротивления:

$$W = CF\rho v^2,$$

где W — сила сопротивления, F — площадь проекции тела на плоскость, перпендикулярную к направлению движения.

Для шихты, состоящей из шарообразных зерен,

$$F = \frac{\pi d^2}{4} = \varphi_1 d^2; \quad \text{кроме того,} \quad W = pS.$$

Поэтому:

$$W = pS = C\varphi_1 d^2 \rho v^2.$$

Сравнивая это выражение с нашей формулой, мы получаем:

$$C = f\left(\frac{v}{v'}, \frac{L}{d}, \frac{S}{d^2}, \frac{\mu}{v d \rho}, \varphi_1\right),$$

что вполне точно передает смысл функции f , если не считать безразмерного коэффициента φ_1 , который мог бы быть введен и в формулу (1).

Таким образом вопрос о сопротивлении шихты нами сведен к изучению ее коэффициента сопротивления f , причем было показано, от каких величин зависит этот коэффициент. Этот путь кажется наиболее простым и он не требует принятия той или иной модели шихты. Формуле (1) можно придать и еще более общий вид, если кроме безразмерного коэффициента формы зерна ввести также безразмерный коэффициент формы каналов между зернами φ_2 и учесть еще влияние формы трубки введением параметра φ_3 . Тогда получаем:

$$p = \frac{v^2 d \rho}{S} \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \frac{L}{d}, \frac{S}{d^2}, \frac{\mu}{v d \rho}, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\right). \quad (1')$$

Формула (1') является не только общим выражением для сопротивления шихты, но и позволяет оценить, когда течения газа определенной плотности в двух шихтах будут геометрически подобны. Очевидно, подобие течений будет иметь место при равенстве множителей f в обоих случаях, т. е. для подобия течений необходимо соблюдение в общем случае 7 условий или, если рассматривать практически важные случаи, то 6 условий:

$$\frac{L_1}{d_1} = \frac{L_2}{d_2}; \quad \frac{S_1}{d_1^2} = \frac{S_2}{d_2^2}; \quad Re_1 = Re_2; \quad \varphi_1' = \varphi_1''; \quad \varphi_2' = \varphi_2''; \quad \varphi_3' = \varphi_3''.$$

Итак, зерна в обоих случаях должны иметь одинаковую форму и упаковку и загружаться в коробки, также одинаковые по форме, так что обе шихты могут различаться лишь общими размерами и величиной зерен. Первые 3 условия показывают, каким образом можно варьировать параметры шихты (S , L и d) и условия опыта (v , μ , ρ), чтобы течения были геометрически подобными.

В этом можно видеть основу для моделирования для целей лабораторного испытания больших сооружений, напр. башен, печей активаций и т. д.

2. Частные случаи формулы сопротивления шихты и сравнение с опытом

а. Шихта конечных размеров

На практике не принято при расчетах сопоставлять размеры шихты с размерами зерен, хотя такое сравнение может иметь существенное значение. Правда, иногда учитывают т. наз. „стеночный эффект“, как это сделано Фар-

насом [2] и др., но здесь ограничиваются лишь поправочным эмпирическим коэффициентом. По существу представления большинства авторов сводятся к шихте, размеры которой много больше размеров зерен. Для такой шихты можно считать сопротивление строго пропорциональным толщине слоя. Но если в трубку уложены шарики диаметром 4—5 мм, то при толщине слоя в 1—2 см уже не приходится ожидать такой простой зависимости p от L .

Таково же значение сечения трубки, снаряженной шихтой. Когда площадь сечения трубки велика по сравнению с максимальным сечением зерна, то сопротивление при прочих равных условиях не зависит от сечения трубки (т. е. при заданной линейной скорости; если же перейти к объемной скорости, то сопротивление должно быть обратно пропорционально сечению трубки). Это также остается верным лишь для предельного случая. Если же шихта из зерен с $d=4$ мм находится в трубке с сечением 3—4 см², то условия могут существенно измениться. Короче говоря, анализируя экспериментальные данные, а также при постановке опытов по измерению сопротивления шихты, надо учитывать граничные условия. Последние могут также отражать изменение формы отверстий у стенок при учете формы трубки.

Роль всех этих факторов весьма мало изучалась до сего времени.

В формуле (1) в коэффициент сопротивления входят безразмерные параметры $\frac{L}{d}$, $\frac{S}{d^2}$ и φ_3 , показывающие, что сопротивление должно зависеть от граничных условий и размеров шихты. Мы видим, что только в предельном случае можно надеяться получить простую зависимость p от L и независимость p от S (при постоянной v). Именно:

при $L \gg d$, т. е. когда $\frac{L}{d} \rightarrow \infty$,

$$p = \frac{v^2 d \rho}{S} L \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \frac{S}{d^2}, \frac{\mu}{v d \rho}, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\right),$$

при $S \gg d^2$, т. е. когда $\frac{S}{d^2} \rightarrow \infty$,

$$p = v^2 \rho \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \frac{L}{d}, \frac{\mu}{v d \rho}, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\right).$$

Наконец, при одновременном выполнении условий: $\frac{L}{d} \rightarrow \infty$ и $\frac{S}{d^2} \rightarrow \infty$:

$$p = \frac{v^2 \rho L}{d} \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \frac{\mu}{v d \rho}, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3\right).$$

Значение формы каналов у стенок, отражаемое параметром φ_3 , учесть труднее. Можно ввести для характеристики в круглой по сечению трубе отношение диаметра зерна d к диаметру трубы D , т. е. положить $\varphi_3 = \frac{d}{D}$, причем, повидимому, $f_{\varphi_3=0} = 1$. Последнее означает, что при достаточно широкой трубе или малых зернах p не зависит от условий близ стенки.

Окончательно получаем формулу сопротивления шихты очень больших размеров:

$$p = \frac{v^2 \rho L}{d} \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \frac{\mu}{v d \rho}, \varphi_1, \varphi_2\right). \quad (2)$$

Мы видим, что это соотношение верно при условии:

$$\frac{L}{d} \rightarrow \infty, \quad \frac{S}{d^2} \rightarrow \infty, \quad \varphi_3 \rightarrow 0.$$

В дальнейшем представляет большой интерес экспериментально исследовать зависимость p от $\frac{L}{d}$, $\frac{S}{d^2}$ и φ_3 .

в. Сопротивление шихты как функция числа Рейнольдса

Как показывают формулы (1) и (2), коэффициент сопротивления при прочих равных условиях есть функция Re . Вид этой зависимости для шихты изу-

чался Чилтоном и Кольборном [3], причем были получены экспериментально подтвержденные результаты. Принято рассматривать три случая: вязкое течение, когда сопротивление зависит от коэффициента внутреннего трения газа и не зависит от плотности; вполне турбулентное течение, когда p уже не зависит от μ ; наконец, рассматриваются промежуточные случаи.

Вполне турбулентное течение приводит к представлению о течении газа как идеальной жидкости.

Формула (2) легко приводит к выводу о зависимости f от Re в предельных случаях:

1. Скорость так мала, что $v \ll v'$, т. е. $\frac{v}{v'} \rightarrow 0$. В этом случае тепловые явления в шихте, связанные с адиабатными сжатиями и расширениями газа, не имеют места. Следовательно, f не зависит от v/v' . Тогда:

$$p = \frac{v^2 \rho L}{d} \cdot f\left(\frac{1}{Re}, \varphi_1, \varphi_2\right) \quad (3)$$

(условие $v/v' \rightarrow 0$).

2. Число Рейнольдса очень мало. Движение ламинарное. В этом случае p должно быть пропорциональным μ . Имеем:

$$p = \frac{\mu v L}{d^2} \cdot f(\varphi_1, \varphi_2) \quad (4)$$

(условие $\frac{1}{Re} \rightarrow \infty$).

3. Число Рейнольдса велико. Вязкость газа уже не сказывается, скорость еще много меньше звуковой:

$$p = \frac{v^2 \rho L}{d} \cdot f(\varphi_1, \varphi_2) \quad (5)$$

(условие: $\frac{1}{Re} \rightarrow 0$).

4. Скорость близка к скорости звука. Здесь получаем

$$p = \frac{v^2 \rho L}{d} \cdot f\left(\frac{v}{v'}, \varphi_1, \varphi_2\right) \quad (6)$$

(условие $v/v' \cong 1$).

5. Скорость газа больше скорости звука. Можно ожидать, что p пропорционально высшим степеням v , напр., кубу, т. е.

$$p = \frac{v^3 \rho L}{d v'} \cdot f(\varphi_1, \varphi_2). \quad (7)$$

На практике эмпирическим формулам сопротивления шихты стараются придать возможно более простой вид. Такие „простые формулы“, как мы видим, могут получаться лишь в исключительных случаях, именно, когда течение газа через шихту носит определенно выраженный характер: оно или вполне ламинарно или столь сильно турбулизовано, что для осредненного движения применимы формулы идеальной (невязкой) жидкости. В этих случаях применимы особенно простые формулы (4) или (5). Они различаются зависимостью p от диаметра зерен и от скорости, а также тем, что в формулу (4) входит вязкость газа, а в (5) — плотность.

Формула сопротивления типа (4) особенно часто встречается в практике. Она была получена еще Дарси [4] и потом применялась многими авторами.

Однако при достаточно больших скоростях наблюдались отступления от формулы типа (4). В этом случае при расчете сопротивления может быть использована формула:

$$p = a L v^n, \quad (8)$$

где a — функция параметров шихты и газа, n — показатель, изменяющийся от 1 до 2.

Очевидно, формула (8) при значении $n=2$ должна переходить в выражение (5). При меньших значениях n формула (8) является приближенным выражением функции числа Re , т. е. она может быть сведена к выражению (3) при допущении, что

$$f\left(\frac{1}{Re}, \varphi_1, \varphi_2\right) = b \left(\frac{1}{Re}\right)^n.$$

В этом случае формула (3) примет вид:

$$p = b \frac{v^{2-n} \rho^{1-n} L \mu^n}{d^{1+n}} = a L v^n, \quad (8a)$$

где

$$a = b \rho^{1-n} \mu^n d^{-1-n} \quad \text{и} \quad n = 2 - a.$$

Аналогичные выражения могут быть получены, если пользоваться уравнением Фаннинга для труб, как это было сделано Чилтоном и Кольборном [5].

Впрочем, вывод этих авторов нельзя признать безупречным, так как в исходной модели слишком много допущений.

Решая задачу о сопротивлении шихты для тока газа методом анализа размерностей, мы находим пути дальнейшего экспериментального исследования в данной области.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бриджмэн. Анализ размерностей (1934). — [2] Furnace. Bureau of Mines Bull., 307 (1929). — [3] T. H. Chilton a. A. P. Colburn. Ind. Engin. Chem., 23, 913 (1931). — [4] Зигель. Фильтрация (1939). — [5] Loc. cit. (3).

Поступило в Редакцию
3 февраля 1941 г.

ZUR FRAGE ÜBER DEN WIDERSTAND VON SCHICHTEN KÖRNIGEN MATERIALS DEM LUFTSTROME. I

L. W. Raduškevič

In der Arbeit wird mit Hilfe der analytischen Gleichmessbarkeitsmethode ein allgemeiner Ausdruck für den Widerstand von Schichten körnigen Materials abgeleitet. Gezeigt wird, dass die in der Praxis angewandten Formeln des Widerstandes als besondere Fälle ein und desselben allgemeinen Ausdrucks erscheinen. Auf Grund der allgemeinen Formel werden Kriterien zur Modellierung der Schichten zwecks Laboratoriumprüfung verschiedener technischer Analogien abgeleitet.

К ВОПРОСУ О СОПРОТИВЛЕНИИ ТОКУ ВОЗДУХА СЛОЕВ ЗЕРНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ. II

М. М. Дубинин

Военная академия химической защиты Красной Армии им. К. Е. Ворошилова

Расчет сопротивления слоев зеренных материалов току воздуха представляет интерес для многих областей техники.

Если слой приблизительно шарообразных зерен находится в трубке постоянного сечения и зерна равномерно расположены по всему слою, то перепад давления при протекании газа с постоянной средней скоростью в общем случае обуславливается рядом причин:

1. Могут иметь значение явления трения, т. е. вязкость газа.
2. Часть сопротивления может создаваться за счет периодических сжатий и расширений отдельных частей потока.
3. Известное влияние на величину сопротивления будет оказывать искривление струек газа.
4. При весьма больших скоростях может иметь место процесс адиабатического сжатия и расширения газа.

Применяя анализ размерностей, Радушкевич показал,* что для слоя зерен достаточно большого сечения и длины при линейных скоростях, много меньших скорости звука (отсутствие тепловых явлений, связанных с адиабатическим сжатием и расширением газа), общее выражение для перепада давления (сопротивления) Δp имеет вид:

$$\Delta p = \frac{u^2 \rho L}{d} f(Re, \varphi_1, \varphi_2), \quad (1)$$

где: u — линейная скорость газа в каналах,
 ρ — плотность газа,
 L — длина слоя приблизительно шарообразных зерен с диаметром d ,
 φ_1 и φ_2 — безразмерные коэффициенты формы зерен и каналов, образуемых зернами,
 Re — число Рейнольдса.

1. В технике наиболее широко применяется предложенный Чилтоном и Кольборном метод анализа течения газа или жидкости через слой зеренных материалов [1]. Авторы пользуются уравнением типа (1):

$$\Delta p = \frac{2fL\rho v^2}{d}, \quad (2)$$

в котором v — линейная скорость из расчета на все сечение слоя (пустую трубку) и f — коэффициент трения, являющийся функцией числа Рейнольдса. Скорость v , вообще говоря, прямо пропорциональна линейной скорости газа u в каналах, образуемых промежутками между зернами в слое.

Чилтон и Кольборн применяют модифицированное число Рейнольдса (Re'):

$$Re' = \frac{dv}{\nu}, \quad (3)$$

в выражение для которого вместо среднего диаметра каналов между зернами входит диаметр зерен, т. е. величина пропорциональная, и вместо скорости газа в каналах u — скорость v , соответствующая полному сечению слоя, т. е. пустой трубке. Через ν обозначена кинематическая вязкость газа или жидкости.

На основании экспериментальных данных авторы устанавливают зависимость коэффициента трения f от модифицированного числа Рейнольдса Re' . В общем случае эта зависимость может быть выражена уравнением:

$$f = k \left(\frac{1}{Re'} \right)^n, \quad (4)$$

где для ламинарного течения $n = 1$ и для турбулентного $n = 0.2$. В обоих случаях коэффициент k имеет различное значение. Критической скорости отвечает условие:

$$Re' = \frac{dv}{\nu} = 40 \text{ до } 80. \quad (5)$$

* Сообщение I, см. предыдущую статью.

Если воспользоваться значениями коэффициента трения f для ламинарного и турбулентного течения газа в каналах, образуемых промежутками между зернами в слое, и подставить эти величины в уравнение (2), то получим следующие уравнения, которые мною пересчитаны для системы единиц CGS и практических единиц, применяемых в противогазовом деле.

Система единиц CGS

а) Ламинарная область

$$\Delta p = 1685 \eta \frac{vL}{d^2}, \quad (6)$$

б) Турбулентная область

$$\Delta p = 76.4 \eta^{0.15} \rho^{0.85} \frac{Lv^{1.85}}{d^{1.15}}, \quad (7)$$

где: Δp — перепад давления в барах, v — линейная скорость в см/сек.
 η — коэффициент вязкости в пуазах, (из расчета на трубку без зерен)
 ρ — плотность газа в г/см³, d — диаметр зерен в см.
 L — длина слоя в сантиметрах,

Области значений d и v , отвечающие уравнениям (6) или (7), определяются условием (5), где кинематическая вязкость

$$v = \frac{\eta}{\rho}.$$

Практические единицы

Δp — мм водяного столба, v — удельная скорость в л/мин. см²,
 L — длина слоя зерен в см, d — диаметр зерен в мм.

Приведем уравнения для частного случая течения воздуха при 15° ($\eta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ пуаз; $\rho = 1.23 \cdot 10^{-3}$ г/см³).

а) Ламинарная область

$$\Delta p = 5.18 \frac{L \cdot v}{d^2} \text{ мм Н}_2\text{О.} \quad (8)$$

б) Турбулентная область

$$\Delta p = 1.87 \frac{Lv^{1.85}}{d^{1.15}} \text{ мм Н}_2\text{О.}^{**} \quad (9)$$

* См. также Радужкевич, loc. cit., формула (8a) при $a = 0.15$.

** Уравнения (6)–(9) выражают перепад давления Δp для слоя зерен весьма большого сечения. Если средний диаметр зерен по величине составляет 1–20% от диаметра трубки D , т. е.

$$\frac{d}{D} > 0.01 - 0.02, \quad (10)$$

то экспериментально найденные значения разности давлений $\Delta p_{\text{оп.}}$ должны быть исправлены „на стеночный эффект“, связанный с пониженным сопротивлением току воздуха периферийного слоя зерен, непосредственно соприкасающегося со стенками трубки. По Фарнесу, коэффициент стеночного эффекта α равен:

$$\alpha = \varphi \left(\frac{d}{D} \right). \quad (11)$$

ТАБЛИЦА 1

$\frac{d}{D}$	Коэффициент α	
	Ламинарная область	Турбулентная область
0.05	0.91	0.82
0.10	0.83	0.72
0.15	0.77	0.65
0.20	0.74	0.60
0.25	0.72	0.58
0.30	0.71	0.57
0.35	0.70	0.56

Эта зависимость различна для ламинарного и турбулентного течения газа или жидкости в слое. Для того чтобы получить величины Δp , входящие в уравнения (6)–(9), надо экспериментально найденные величины разности давления Δp разделить на соответствующие коэффициенты α :

$$\Delta p = \frac{\Delta p_{\text{оп.}}}{\alpha}. \quad (12)$$

В табл. 1 приведены значения коэффициентов стеночного эффекта по Фарнесу для различных отношений $\frac{d}{D}$.

Согласно (5) критическая скорость зависит от диаметра зерен и для воздуха при 15° будет определяться из условия:

$$d^{\text{мм}} \cdot v_{\text{мин. см}^2} = 3.5 \text{ до } 7.0. \quad (13)$$

Если воспользоваться нижним значением произведения (3.5), то для диаметра зерен $d = 2$ мм критическая скорость будет составлять: $v = 1.75$ л/мин. см^2 . Столь высокие удельные скорости могут являться только предельными для адсорбционных установок.

Таким образом, судя по экспериментальным данным Чилтона и Кольборна, интервал удельных скоростей, представляющий интерес для адсорбционных установок, отвечает области ламинарного течения.

2. Уравнение для сопротивления слоя зерен току газа или жидкости при ламинарном течении может быть выведено из рассмотрения модели слоя. Обычно в качестве модели, позволяющей провести достаточно точные расчеты каналов, принимаются слой, состоящие из шариков с определенными системами укладки (шаровые упаковки). По Манегольду^[2] компактность шаровых упаковок характеризуется координационными числами, выражающими число точек соприкосновения для каждого шара. В простейшей правильной упаковке каждый шар соприкасается с 6 соседними шарами (координационное число 6); наиболее компактной гексагональной упаковке отвечает координационное число 12.

Промежутки между зернами шаровой упаковки образуют каналы, сечение которых является некоторой периодической функцией их длины. Для каждой упаковки с заданным координационным числом могут быть вычислены: среднее сечение каналов каждого типа, длина каналов и их число для единицы сечения упаковки.

Общее уравнение ламинарного течения для каждого канала длиной l и со средним сечением A выражается:

$$u = c \frac{A \cdot \Delta p}{\eta \cdot l}, \quad (14)$$

где u — средняя линейная скорость газа или жидкости в канале при разности давления Δp и c — безразмерный коэффициент, учитывающий форму сечения канала. По Буссиньку^[3] коэффициент c имеет следующие значения:

$$\begin{aligned} \text{каналы круглого сечения } c &= \frac{1}{8\pi} = 0.0399, \\ \text{„ квадратного „ } c &= 0.0351, \\ \text{„ треугольного „ } c &= 0.0289 \text{ (равносторонний треугольник)}. \end{aligned}$$

Буссинек также показал, что средняя линейная скорость u не изменяется существенно, если форма канала несколько деформируется без изменения своей величины.

Если N число каналов для единицы сечения слоя шаров, то средняя линейная скорость из расчета на полное сечение слоя v выразится:

$$v = uAN,$$

и в связи с (14)

$$v = c \frac{A^2 N \Delta p}{\eta l}, \quad (15)$$

откуда

$$\Delta p = \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta l v}{A^2 N}. \quad (16)$$

ТАБЛИЦА 2

Координационное число	Форма каналов	Объем свободных промежутков, в %	Среднее сечение каналов A см^2	Длина каналов l см	Число каналов в сечении 1 см^2 $N \frac{1}{\text{см}^2}$	Удельное сопротивление $r_0 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{сек.}}$
6	□	47.6	$0.477 \cdot d^2$	L	$1.00 \cdot d^{-2}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$
8	□	39.5	$0.302 \cdot d^2$	$1.33 \cdot L$	$1.00 \cdot d^{-2}$	$7.55 \cdot 10^{-2}$
8	△	39.5	$0.171 \cdot d^2$	L	$2.30 \cdot d^{-2}$	$9.35 \cdot 10^{-2}$
12	△	25.9	$0.128 \cdot d^2$	L	$1.15 \cdot d^{-2}$	0.332
12	△	25.9	$0.106 \cdot d^2$	$1.50 \cdot L$	$1.15 \cdot d^{-2}$	0.728

В табл. 2 приведены результаты вычислений по Манегольду и Зольфу средних сечений каналов шаровых упаковок A , их длины l и числа каналов N в нормальном сечении слоя шаров с площадью в 1 см^2 . В таблице через d обозначен диаметр шаров в сантиметрах и через L — длина слоя шаров в сантиметрах.

В общем случае

$$A = \beta \cdot d^2, \quad l = \gamma \cdot L \quad \text{и} \quad N = \frac{\delta}{d^2}.$$

Подставляя эти выражения в (16), найдем:

$$\Delta p = r_0 \frac{Lv}{d^2} \quad (17)$$

уравнение для сопротивления слоя шарообразных зерен при ламинарном течении, ранее выведенное Дубининым и Радушкевич [4].

Удельное сопротивление

$$r_0 = \frac{\gamma \cdot \eta}{c \cdot \beta^2 \cdot \delta} \quad (18)$$

зависит от формы каналов и коэффициента вязкости газа или жидкости. В последней графе табл. 2 приведены вычисленные значения удельных сопротивлений r_0 для воздуха при 15° ($\eta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ пуаз).

В наиболее компактной шаровой упаковке с координационным числом 12 встречаются два рода каналов с соответствующими им удельными сопротивлениями $r_0' = 0.33 \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$ и $r_0'' = 0.73 \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$ В действительности течение происходит одновременно через каналы обоих родов. Результирующее удельное сопротивление r_0 может быть найдено из соотношения:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{r_0'} + \frac{1}{r_0''}, \quad (19)$$

откуда

$$r_0 = 0.23 \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$$

Исследуя экспериментально для реальных шаровых упаковок распределение числа шаров по координационным числам, Манегольд и Зольф нашли, что наиболее часто встречаются координационные числа 8, т. е. шары чаще всего соприкасаются с 8 соседними шарами.

Учитывая возможность осуществления компактной укладки шаров, следует считать, что рассмотренные модели упаковок приводят к удельным сопротивлениям для воздуха при 15° , лежащим в интервале $0.1—0.2 \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$ В практических единицах (стр. 739) интервал удельных сопротивлений выразится $1.7—3.4$.*

В дальнейшем мы сопоставим результаты различных методов расчета.

3. Сопротивление шаровых упаковок может быть рассчитано как результат потери давления на периодические расширения и сжатия потока. Как раз в шаровых упаковках сечение каналов является периодической функцией их длины. Каждое сужение канала может быть рассматриваемо в качестве диафрагмы и весь канал как ряд последовательно расположенных диафрагм. Этот способ расчета применяют Чилтон и Кольборн для ламинарного течения, исходя из эмпирического уравнения Иогансена для диафрагмы, расположенной в трубе. Однако с числовым коэффициентом окончательного уравнения авторов и их общими выводами нельзя согласиться.

Иогансен, исследуя течение жидкости через круглые диафрагмы с острыми краями, помещаемыми в цилиндрические трубы на расстоянии 10 диаметров от начала труб и 30 диаметров от их конца, показал, что экспериментальные данные удовлетворяют уравнению [5]

$$V = Ca \sqrt{\frac{2h}{\rho \left[1 - \left(\frac{\delta}{D} \right)^4 \right]}}, \quad (20)$$

где C — коэффициент истечения, являющийся функцией числа Рейнольдса и отношения диаметра диафрагмы δ к диаметру трубы D :

$$C = f\left(Re, \frac{\delta}{D}\right). \quad (21)$$

В уравнениях (20) и (21) применяются следующие обозначения

- a — площадь сечения диафрагмы,
- V — объемная скорость жидкости (газа),
- h — перепад давления,
- ρ — плотность жидкости (газа)

$$Re = \frac{w \cdot \delta}{\nu} \quad (21a)$$

* $r_0' = 17.0 \cdot r_0$, где r_0 удельное сопротивление в $\text{г/см} \cdot \text{сек.}$ и r_0' в практических единицах.

Подставив в (30) приведенные значения, получим удельное сопротивление для течения воздуха при 15° ($\eta = 1.81 \cdot 10^{-4}$ пуаз):

$$r_0'' = 0.20 \text{ г/см} \cdot \text{сек.}$$

Полученное значение удельного сопротивления не слишком значительно отличается от вычисленного по уравнению (18), когда рассматривалось течение воздуха по каналам со средним постоянным сечением ($r_0 = 0.1$ г/см · сек). Очевидно, что в данном случае возможно сравнивать только порядки величин удельных сопротивлений, так как применение к каналам шаровых упаковок уравнения Иогансена (20) имеет полуколичественный смысл. Это уравнение справедливо для круглых диафрагм с острыми краями, расположенным на достаточно больших расстояниях от начала и конца цилиндрических труб. Каналы шаровых упаковок не имеют круглого сечения, сужения сечений каналов расположены на расстояниях, приблизительно равных диаметру шаров, т. е. весьма часто. Поэтому количественное применение уравнения Иогансена для шаровых упаковок и выводы Чилтона и Кольборна о преимущественных потерях давления на расширения и сжатия потока нельзя считать обоснованными.

4. В табл. 3 приведены экспериментальные значения удельных сопротивлений, рассчитанные для воздуха при 15°, по измерениям ряда авторов.

ТАБЛИЦА 3

Объекты исследования	Интервал диаметров зерен, в мм	Удельное сопротивление		Авторы [7]
		$r_0 \frac{\eta}{\text{см} \cdot \text{сек.}}$	$\frac{1}{r_0}$ практ. единицы	
Стеклянные шары	0.24—0.92	0.289	4.92	Green and Ampt
Кварцевый песок	0.18—0.80	0.499	8.48	Green and Ampt
Песок	0.18—0.71	0.383	6.50	Seelheim
Дробь	1.0	0.222	3.60	Fancher and Lewis
Дробь	—	0.163	2.77	Бабошинская
Уголь АГ	{ 1.75—3.0	0.32	5.4	Забезинский
Уголь АГ		0.305	5.18	По уравнению (8)
Уголь АГ		0.1—0.2	1.7—3.4	По уравнению (18)

Удельные сопротивления для опытов Забезинского [8] были вычислены для ламинарной области по уравнению (18). Из таблицы следует, что определенные на опыте величины удельных сопротивлений близки к значению, входящему в уравнение (8) для ламинарной области по Чилтону и Кольборну, что также было отмечено Забезинским [8]. Наблюдающиеся отклонения в величинах r_0 почти в 3 раза (2.77—8.48) объясняются неучетом в уравнениях (8) и (17) факторов формы зерен и каналов (см. уравнение 1). Определенные для дроби (правильных шариков) значения r_0 достаточно близки к вычисленным по уравнению (18). Таким образом применение в качестве модели слоя зерен шаровых упаковок является достаточно целесообразным.

Более детальный анализ экспериментальных данных по зависимости сопротивления слоев зерен от удельной скорости указывает на то, что в пределах ламинарной по условию (13) области результаты опытов точнее выражаются уравнением

$$\Delta p = r \frac{Lv^a}{d^b} \quad (31)$$

Так, для опытов Забезинского в интервале удельных скоростей 0.3—1.5 л/мин · см² $r = 6.76$, $a = 1.145$ и $b = 1.855$. Аналогичная эмпирическая формула была ранее получена Бабошинской. Это указывает на то, что ламинарная область не простирается строго до $v \sim 1.5$ л/мин · см² при $d \sim 2$ мм; более вероятно считать верхние значения скоростей соответствующими некоторой переходной области. В этой переходной области показатель n в уравнении (4) очевидно

должен быть несколько менее 1. Целесообразным допущением будет являться предположение о постоянстве n в переходной области. Тогда, согласно (2), (3) и (4):

$$\Delta p = r \frac{Lv^{2-n}}{d^{1+n}}, \quad (32)$$

где

$$r = 2k\eta^n \rho^{1-n}. \quad (33)$$

Путем логарифмирования уравнения (4) получаем:

$$\lg f = \lg k - n \lg Re', \quad (34)$$

т. е. в графическом изображении прямую линию, если на оси абсцисс откладывать логарифмы модифицированных чисел Рейнольдса по (3), а на оси ординат логарифмы коэффициентов трения, вычисленные из экспериментальных данных по уравнению (2) с поправкой на „стеночный эффект“.

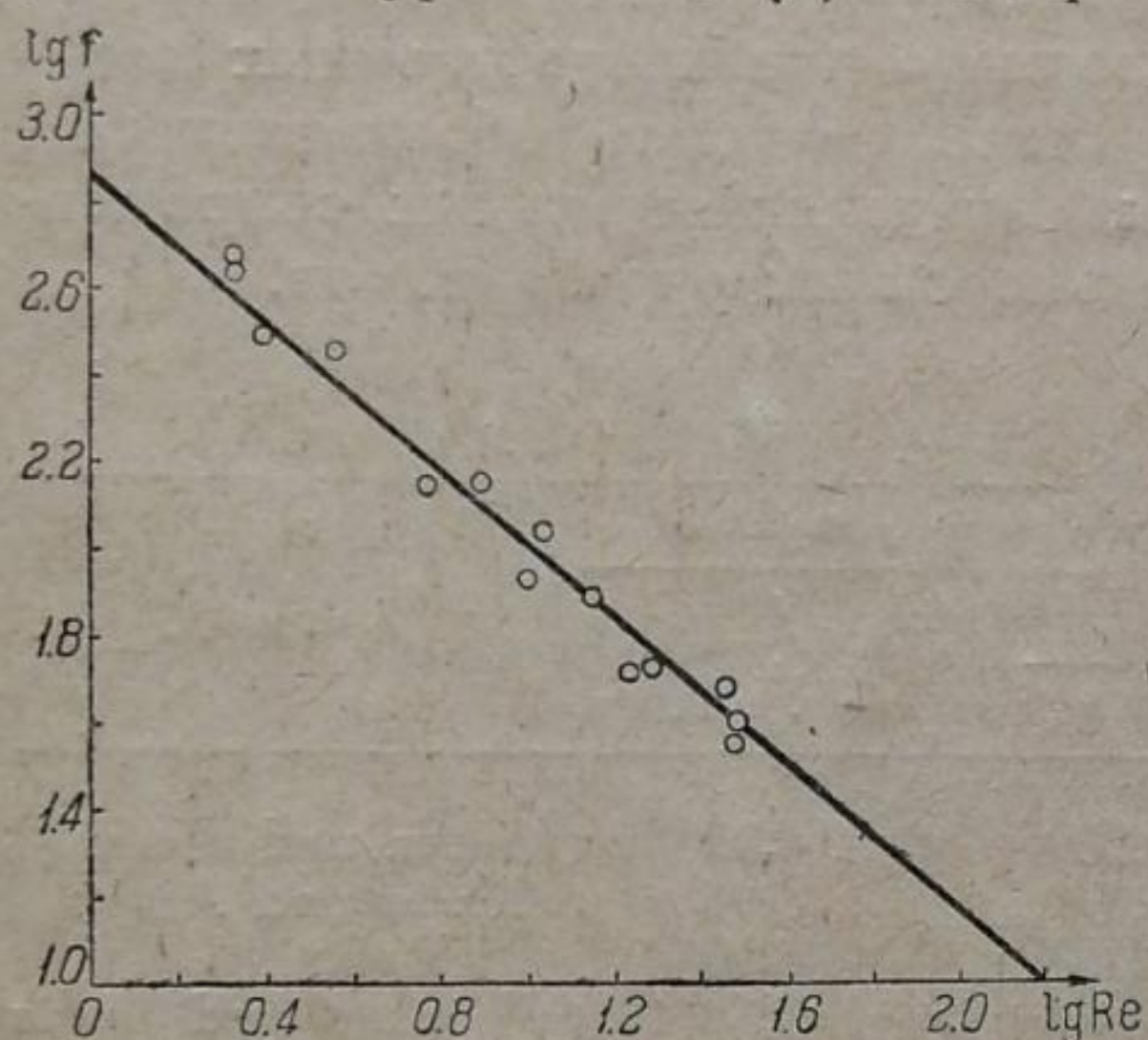


Рис. 1.

На рис. 1 эта прямая построена по экспериментальным данным табл. 1 в статье Забежинского. Экспериментальные точки, соответствующие $\lg Re' \leq 1.5$, т. е. $Re' \leq 32$, ближе располагаются к этой прямой, чем к прямой на рис. 1 автора, отвечающей $n=1$, где наблюдаются систематические отклонения. Из графика рис. 1 следует:

$$n = 0.855 \sim 0.85,$$

$$\lg k = 2.875; k = 750.$$

Подставив n и k в формулы (32) и (33), найдем

$$\Delta p = 0.366 \frac{Lv^{1.15}}{d^{1.85}}, \quad (35)$$

где Δp выражено в системе единиц CGS. В практических единицах, применяемых в промышленности (стр. 739):

$$\Delta p = 6.76 \frac{Lv^{1.15} *}{d^{1.85}}. \quad (36)$$

Таким образом становится понятным, почему в эмпирической формуле типа (31), установленной Бабошинской, сумма показателей $a + b = 3$. Это следствие непосредственно вытекает из уравнения (32).

В уравнении (32) величина n не зависит от размеров и формы зерен, так как практически коэффициент формы зерен оказывает влияние только на удельное сопротивление r . Поэтому уравнение

$$\Delta p = r \frac{L \cdot v^{1.15}}{d^{1.85}} \quad (37)$$

представляет интерес для практического применения в области модифицированных чисел Рейнольдса от 5 до 30, охватывающих переходную область. По сравнению с уравнением (17) оно более точно соответствует экспериментальным данным. Последнее становится эквивалентным (37), если считать, что удельное сопротивление r_0 в (17) в рассматриваемой переходной области является следующей функцией числа Рейнольдса:

$$r_0 = 2k\eta \left(\frac{1}{Re'} \right)^{1-n}, \quad (38)$$

где значения k и n отвечают уравнению (4); η — коэффициент вязкости.

* В данном случае r в практических единицах равно r в единицах CGS $\times 18.5$.

Выводы

1. Рассмотрен метод Чилтона и Кольборна применительно к вычислению сопротивления току воздуха угольной шихты адсорбционных установок. Критическое значение скорости является предельным для интервала удельных скоростей, представляющих интерес для промышленности. Судя по модифицированному критерию Рейнольдса, этот интервал отвечает области ламинарного течения.

2. Вычисление сопротивления по моделям слоя зерен в виде шаровых упаковок при рассмотрении вязкого течения по каналам среднего сечения приводит к значениям, в общем совпадающим с экспериментально измеренными для слоев шарообразных зерен. Для реальных зерен должна вводиться поправка в виде безразмерного коэффициента, учитывающего форму зерен и каналов.

3. Оценка сопротивления как результата потери давления на периодическое расширение и сжатие, основанная на применении уравнения Иогансена, приводит к величинам одного порядка по сравнению с вычисленными в п. 2. Способ расчета позволяет определить только порядок величин сопротивления и не дает возможности сделать обоснованных выводов о преимущественных потерях давления на расширения и сжатия потока.

4. Показано, что интервал удельных скоростей, представляющих интерес для промышленности (диаметр зерен ~ 2 мм), в действительности отвечает переходной области по режиму течения. Рассмотрено уравнение для сопротивления, охватывающее эту переходную область.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Chilton a. Colburn. Ind. Eng. Chem., 23, 913 (1931); см. также исправления формул в работе Friend a. Lobo. Ind. Eng. Chem., 31, 597 (1939). — [2] Manegold u. Solf. Koll. Z., 89, 36 (1939). — [3] C. R., 159, 390 (1914). — [4] Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники, стр. 298, 2-е изд. (1935). — [5] Johansen. Proc. Roy. Soc., A, 126, 231 (1930). — [6] Ж. Физ. Х., 13, 1859 (1939). — [7] См. Manegold u. Solf, loc. cit. — [8] Ж. Физ. Х., 13, 1859 (1939).

Поступило в Редакцию
3 февраля 1941 г.

ZUR FRAGE ÜBER DEN WIDERSTAND VON SCHICHTEN KÖRNIGEN MATERIALS DEM LUFTSTROME. II

M. Dubinin

Besprochen und analysiert werden verschiedene Berechnungsmethoden des Widerstandes von Schichten körnigen Materials dem Luftstrome. Gezeigt wird, dass der Abstand der spezifischen Geschwindigkeiten, welche von Interesse für Adsorptionsanlagen ist, dem Übergangsbereiche nach dem Verlaufregimen entspricht. Es wird eine Gleichung für den Widerstand gegeben, die dieses Übergangsbereich umfasst.

РОДАНКАЛИЕВАЯ АКТИВАЦИЯ УГЛЯ

Е. В. Алексеевский и Н. В. Клемушинская

Лаборатория сорбционной техники Ленинградского химико-технологического института

Применение солевых пропиток при получении активных углей, широко используемых в промышленности на примере хлорцинковой активации угля, позволяет легко регулировать процесс активации в желательной степени и обеспечивает большие выходы готового продукта.

Химизм процессов взаимодействия солевой пропитки с карбонизируемой древесиной, изученный для случая хлорцинковой активации одним из нас совместно с Плаченовым [1], Плаченовым [2] и Дубининым и Завериной [3], а для поташной активации Берлем [4] и одним из нас совместно с Андреевой [5], позволяет расширить в значительной степени ассортимент различных солей, которые могут быть применены в качестве активаторов при получении активного угля. Лотермозер и Ту-Чун-Фу [6] установили, что уголь, полученный при карбонизации древесины, пропитанной роданистым калием, несколько активнее углей хлорцинковой и фосфорной активации при оценке их динамической активности по хлорпикрину. Берль в своем сообщении также упоминает, что роданистый калий является для этой цели самой активной калиевой солью.

Однако имеющийся литературный материал весьма скудно характеризует свойства угля роданкалиевой активации и совершенно не касается препаративной части, в силу чего нет возможности объединить свойства угля с методом его изготовления и представить себе оптимальные условия этого процесса. Тем более, что в одной из работ Завериной [7] имеется не особенно высокая характеристика такого угля, полученного по случайной рецептуре.

Принятый в нашей лаборатории метод подбора оптимальных условий при разработке солевой активации дает возможность рациональным путем определить эти условия и облегчить воспроизводимость свойств готовых препаратов активного угля. Положительная характеристика угля роданкалиевой активации, данная упомянутыми выше исследователями, заставила нас при наших систематических исследованиях различных методов активации угля обратить должное внимание и на этот способ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное изучение KCNS-активации угля было нами осуществлено в три последовательные стадии: 1. Приготовление препаратов угля KCNS-активации. 2. Определение физических свойств полученных препаратов угля. 3. Изучение сорбционных свойств угля KCNS-активации.

1. Приготовление угля KCNS-активации

Исходными материалами для приготовления препаратов угля KCNS-активации являлись сосновая щепа, косточка абрикоса и препарат KCNS химически чистый „Лаборреактивсбыта“. Влажность исходной сосновой щепы была 6—7%, а косточки абрикоса 3—4% по определению толуольным методом и сушкой.

Пропитка исходных растительных материалов проводилась в течение 6 час. выдерживанием их в растворах KCNS различных концентраций (от 10 до 50%) при 95—100°. Концентрации растворов KCNS до пропитки и после пропитки устанавливались ареометрически и проверялись титрованием с помощью AgNO_3 . Сосновая щепа и абрикосовая косточка загружались для пропитки каждый раз в количестве 200 г и заливались 1 л раствора KCNS. Уровень раствора KCNS во время пропитки все время поддерживался неизменными добавками дистиллированной воды для компенсации потерь ее, происходящих от испарения.

Пропитанный материал отделялся от раствора после охлаждения до комнатной температуры с помощью воронки Бюхнера (без бумажного фильтра).

Для определения коэффициентов пропитки мы исходили как из изменения концентраций и объемов исходных и конечных растворов KCNS, так и из изменения веса исходного растительного материала после пропитки во влажном состоянии, согласно тому приему расчета, который был изложен в одной из предыдущих наших работ совместно с Т. И. Андреевой [5].

Пропитанные косточка и сосновая щепа после суточной сушки на воздухе подвергались карбонизации и активации. Эти процессы проводились для каждой отдельной порции материала в два приема. Сначала производилась карбонизация при 400—450° в электротигельной печи. Тигель с карбонизируемым материалом плотно закрывался крышкой, снабженной в середине газоотводной трубкой для удаления продуктов реакции. Внутреннее пространство тигля отделялось от атмосферы гидравликой. Материал, пропитанный KCNS, начинал заметно разлагаться с выделением значительного количества зловонных газов при 170°. Первая стадия (карбонизация) заканчивалась после прекращения выделения газов. Остывший карбонизованный продукт перегружался затем в гессенский тигель, закрываемый плотно крышкой, снабженной газоотводной трубкой, соединенной с гидравликой, и дальнейшее активирующее нагревание проводилось в силитовой печи при температурах от 700 до 1000°.

Полученный углистый материал подвергался затем выщелачиванию с помощью 10% HCl при кипячении. Процесс выщелачивания для всех карбонизованных препаратов сосновой щепы и косточки абрикоса продолжался по 2 часа при двукратной смене растворов HCl. Во время выщелачивания наблюдалось обильное выделение сероводорода.

Выщелоченные препараты угля подвергались затем многократной промывке при кипячении, сначала водопроводной водой и под конец — дистиллированной, до исчезновения в промывных водах иона хлора.

Промытый уголь сушился при 110—120° в течение 2 час., затем измельчался на мелкие зерна, просеивался и классифицированные фракции его после отсева вновь сушились в течение 4 час. при 110—120°. Готовые препараты углей KCNS-активации хранились в эксикаторе в склянках с притертыми пробками.

Для характеристики состава полученных углей была определена их зольность обычным аналитическим приемом.

Результаты препаративной части настоящего исследования сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Коэффициенты пропитки (φ) и зольность углей KCNS-активации

Препарат	Вес щепы (косточки), в г, и температура активации		Вес раствора KCNS до пропитки, в г	Уд. в. KCNS до пропитки	Вес раствора KCNS после пропитки	Уд. в. KCNS после пропитки	φ пропитки	Выход угля, в %	Обгар, в %	% зольности
Сосна	1 с	200 900°	1115.3	1.05	740	1.049	0.206	16	84	0.815
	3 с	200 900	1207	1.162	827	1.158	0.557	12	88	0.98
	400 с	200 400	1207	1.162	827	1.158	0.557	15	85	1.58
	700 с	200 700	1207	1.162	827	1.158	0.557	13.5	86.5	1.30
	1000 с	200 1000	1207	1.162	827	1.158	0.557	7.5	92.5	1.00
	4 с	200 900	1355	1.22	865	1.210	0.935	15.5	85	1.38
	5 с	200 900	1279	1.285	873	1.270	1.070	13.6	86.4	1.45
Косточка	1 к	500 700	916	1.05	782	1.047	0.031	15	85	2.45
	2 к	500 700	942	1.104	798	1.096	0.062	24	76	2.61
	3 к	500 700	999	1.162	844	1.14	0.095	20	80	2.88
	3 K ₁	500 700	999	1.162	844	1.14	0.095	—	—	—
	4 K ₁	500 700	1050	1.22	874.5	1.20	0.165	18	82	3.07
	400 K	500 400	—	—	—	—	0.096	26	74	1.62
	900 K	500 900	—	—	—	—	0.096	25	75	3.10
	1000 K	500 1000	—	—	—	—	0.096	24	76	2.76

Как можно видеть из полученных данных, зольность углей KCNS-активации увеличивается с возрастанием коэффициента пропитки (φ) и уменьшается с повышением температуры карбонизации.

2. Физические свойства углей KCNS-активации

Основными физическими свойствами, характеризующими активные угли, являются: истинный и кажущийся удельные веса, гравиметрическая плотность, суммарная пористость и удельная поверхность.

Определение этих констант для препаратов активного угля KCNS-активации производилось нами обычными способами. Истинный удельный вес определялся пикнометрически. Кажущийся удельный вес определялся по способу Хербста [8]. Гравиметрическая плотность определялась взвешиванием точно измеренного объема определенной фракции зерен препаратов угля.

Суммарная пористость рассчитывалась по формуле:

$$P = \frac{(d - \delta)}{d} \cdot 100,$$

где: d — истинный удельный вес, δ — кажущийся удельный вес.

Определение удельной поверхности производилось по методу Берля и Андресса [9] по теплоте смачивания угля бензолом.

В сводной табл. 2 приведены полученные данные для изученных препаратов угля.

ТАБЛИЦА 2

Физические константы препаратов активного угля KCNS-активации

Препарат	Температура активации	φ пропитки	Истинный уд. вес	Кажущийся уд. в.	Гравиметрическая плотность	Суммарная пористость в %	Удельная поверхность в см ²	
1 с	900°	0.20	2.13	0.34	0.08	84	523	Древесина сосны
3 с	900	0.56	2.15	0.402	0.106	81	582	
4 с	900	0.94	2.17	0.430	0.09	80	360	
5 с	900	1.10	1.91	0.415	0.106	79	336	
400 с	400	0.56	1.61	0.618	0.131	61.5	108	
700 с	700	0.56	2.11	0.450	0.111	78.7	570	
1000 с	1000	0.56	2.23	0.393	0.089	82.5	594	
30 м	1000	0.56	2.21	0.462	0.100	80	576	
1 к	700	0.03	1.90	1.14	0.538	40	108	Косточка абрикоса
2 к	700	0.063	2.05	1.25	0.591	39	78	
3 к	700	0.096	1.99	1.12	0.516	41.5	78	
4 к	700	0.165	2.00	1.14	0.585	43	156	
400 к	400	0.096	1.59	1.00	0.515	37	3	
900 к	900	0.096	1.93	1.12	0.575	43	78	
1000 к	1000	0.096	2.05	1.18	0.580	42	84	

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Истинный удельный вес углей сильно возрастает с повышением температуры активации, а с возрастанием коэффициента пропитки увеличение истинного удельного веса наблюдается только до $\varphi = 1$, в случае сосновой щепы, а для φ , больших 1, величина истинного удельного веса резко уменьшается.

2. С возрастанием температуры активации кажущийся удельный вес углей сильно уменьшается. С увеличением же коэффициента пропитки до $\varphi = 1$ кажущийся удельный вес увеличивается, а при φ , больших 1, — уменьшается.

3. Суммарная пористость углей KCNS-активации возрастает с повышением температуры активации. С увеличением же коэффициента пропитки пористость почти не изменяется.

4. Удельная поверхность углей KCNS-активации возрастает с увеличением коэффициента пропитки φ до 1. Дальнейшее возрастание коэффициента пропитки связано с падением величины удельной поверхности. С повышением температуры активации удельная поверхность углей увеличивается.

5. С повышением температуры активации гравиметрическая плотность углей KCNS-активации падает для препаратов из древесины сосны и увеличивается для косточковых углей.

3. Исследование сорбционных свойств углей KCNS-активации

Для характеристики сорбционных свойств углей KCNS-активации с целью установления оптимальных условий карбонизации, пропитки и активации их, были изучены процессы сорбции парообразных веществ на углях (бензола и хлора) и растворимых веществ из водных растворов иода, метиленовой сини и $KMnO_4$.

А. Сорбция парообразных веществ

а. Сорбция паров бензола

Для характеристики сорбционной активности углей по парам бензола были получены кривые кинетики сорбции в динамических условиях при концентрации паров 3 мг в 1 л воздуха, изотермы сорбции паров при концентрациях от 3 до 61 мг в 1 л в динамических условиях на приборе Дубинина и определена удерживающая способность углей по парам бензола при продувании воздухом навесок угля, насыщенных до равновесных концентраций.

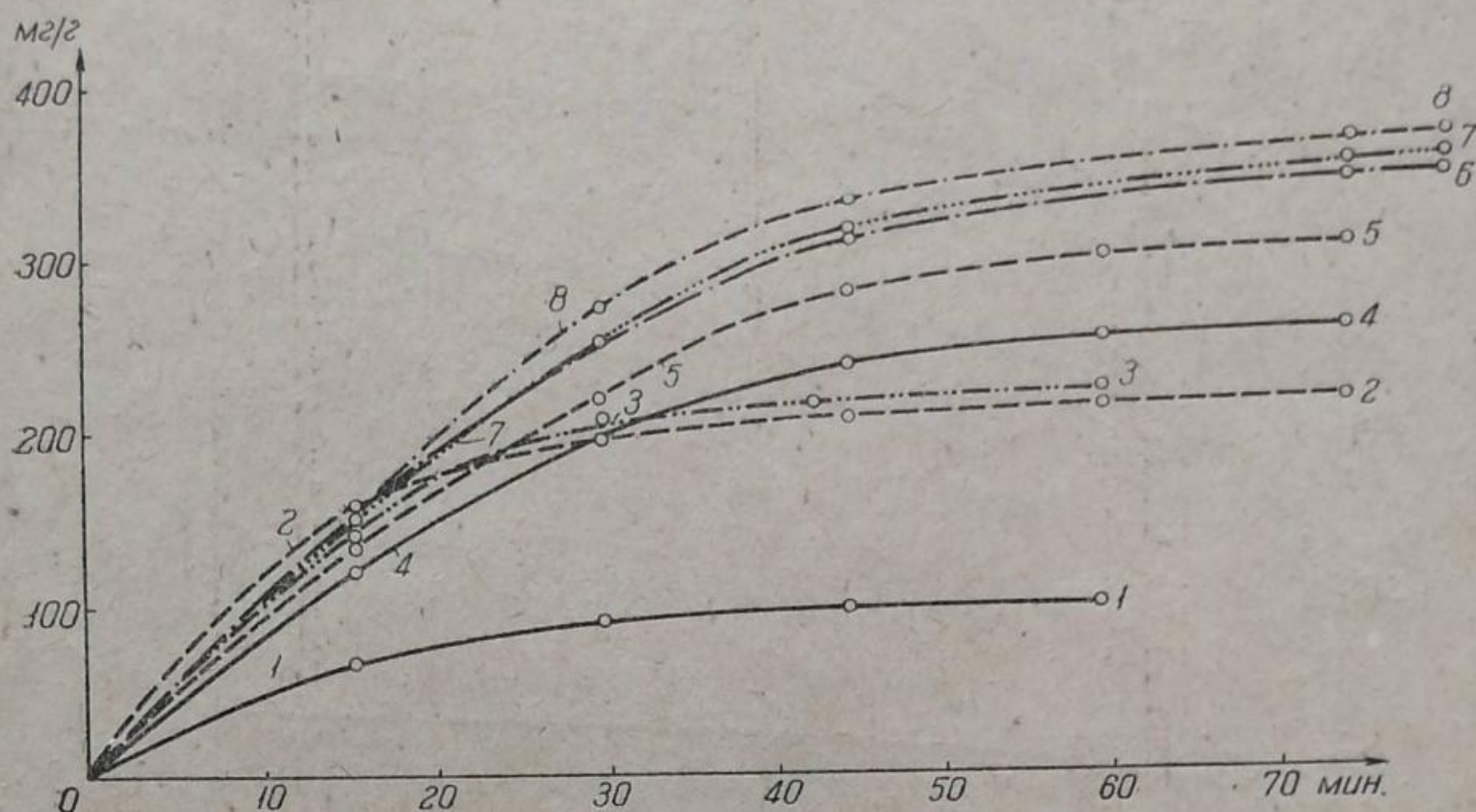


Рис. 1. Кинетика сорбции паров бензола углями KCNS-активации.

1 — 400 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 400^\circ$; 2 — 5 с, $\varphi = 1.10$, $t^\circ = 900^\circ$; 3 — 4 с, $\varphi = 0.94$, $t^\circ = 900^\circ$; 4 — 1 с, $\varphi = 0.20$, $t^\circ = 900^\circ$; 5 — 700 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 700^\circ$; 6 — 30 м, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 1000^\circ$, 4.5 час.; 7 — 3 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 900^\circ$; 8 — 1000 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 1000^\circ$.

Рис. 1 характеризует кинетику сорбции паров бензола на препаратах угля KCNS-активации, полученных из сосновой щепы. Кривые кинетики сорбции показывают, что насыщение большинства исследованных препаратов угля достигается за 1 час. Наилучшую активность при концентрации 3 мг в 1 л показал уголь, полученный при 1000° и при коэффициенте пропитки $\varphi = 0.56$. Наименьшей активностью в этих условиях обладает уголь, полученный при наиболее низкой температуре 400° , но с тем же коэффициентом пропитки. С увеличением коэффициента пропитки до $\varphi = 1$ активность препаратов угля увеличивается. Кинетика сорбции паров бензола на косточковом угле иная: равновесие достигается в тех же условиях для большинства углей за 30 мин., и активность этих препаратов угля много ниже активности углей, полученных из сосновой щепы.

На рис. 2 и 3 представлены изотермы сорбции паров бензола на препаратах, полученных из сосновой щепы и косточки абрикоса, а на рис. 4 представлена зависимость сорбционной активности углей, полученных из сосновой щепы, от температуры активации и коэффициентов пропитки. Анализ полученных результатов показывает, что для препаратов угля, полученных из сосновой щепы:

- 1) структура достаточно мелкопориста, так как уже при концентрации 3 мг паров бензола в 1 л воздуха достигается 70—80% максимальной емкости этих углей, соответствующей 550—580 мг/г (при концентрации 60—65 мг в 1 л);
- 2) с повышением температуры активации увеличивается статическая активность угля по парам бензола;
- 3) с повышением коэффициента пропитки увеличивается величина статической активности угля до $\varphi = 1$. Дальнейшее увеличение связано с падением активности угля;

4) резкий подъем изотерм наблюдается для большинства препаратов угля только до равновесной концентрации в 15 мг в 1 л;

5) изотермы в логарифмированном виде характеризуются для исследованных препаратов малым углом наклона, что может указывать на хорошие сорбционные качества этих углей по парам бензола и позволяет предвидеть заметную удерживающую способность по этим же парам.

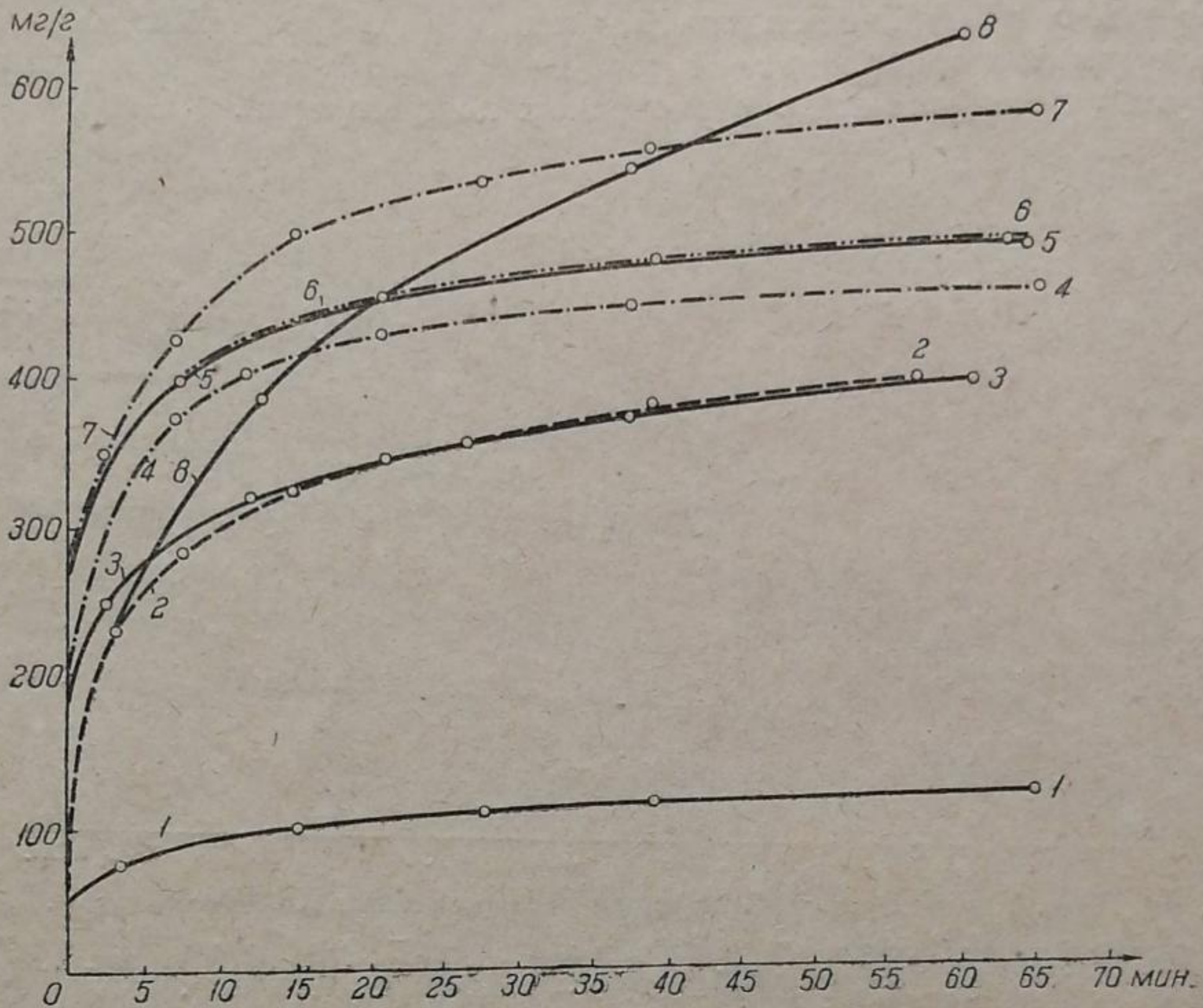


Рис. 2. Изотермы сорбции бензола углями KCNS-активации (сосновая щепа).

1 — 400 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 400^\circ$; 2 — 5 с, $\varphi = 1.10$, $t^\circ = 900^\circ$; 3 — 1 с, $\varphi = 0.20$, $t^\circ = 900^\circ$;
4 — 700 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 700^\circ$; 5 — 30 м, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 1000^\circ$; 6 — 3 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 900^\circ$;
7 — 1000 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 1000^\circ$; 8 — 4 с, $\varphi = 0.94$, $t^\circ = 900^\circ$.

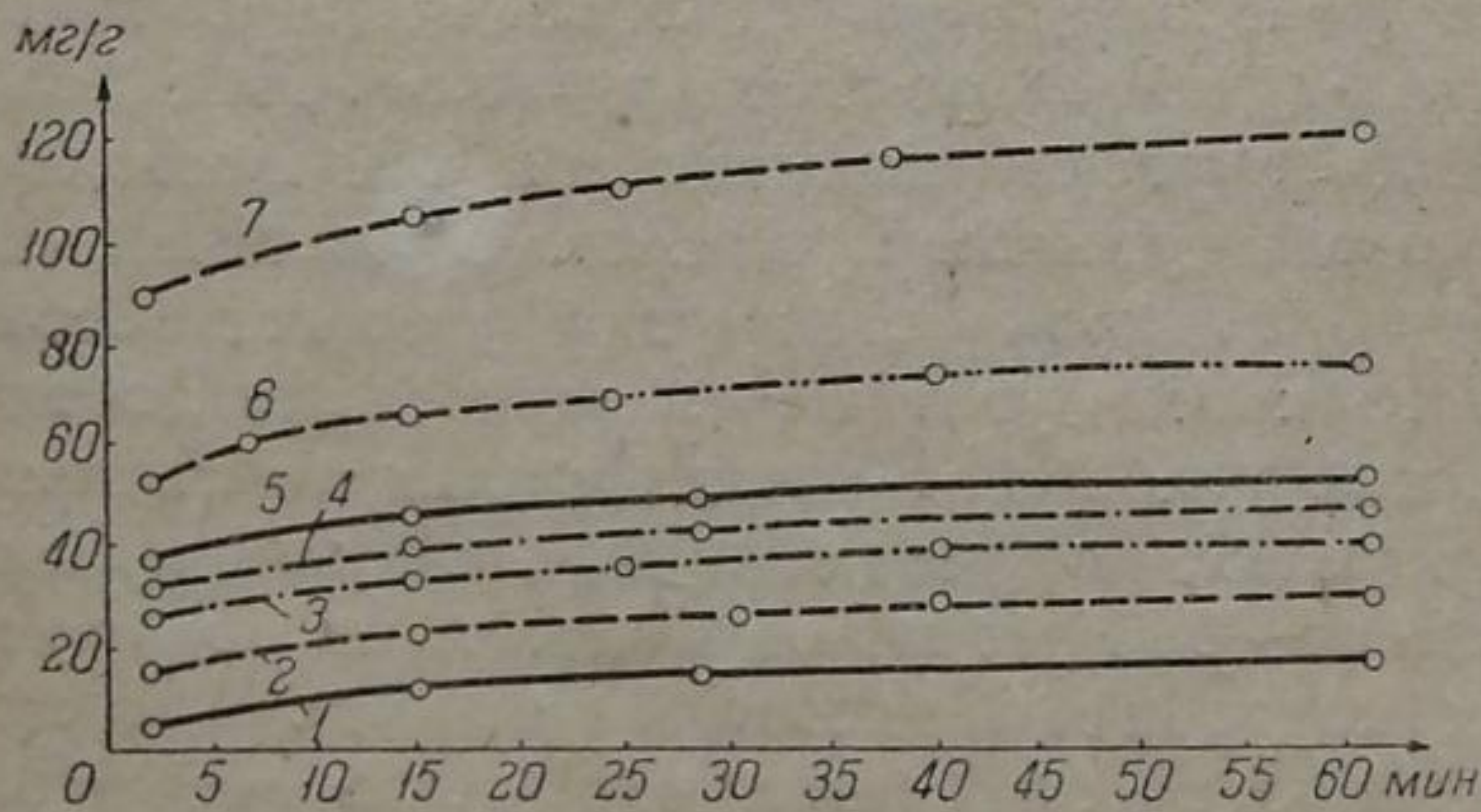


Рис. 3. Изотермы сорбции бензола углями KCNS-активации (косточка абрикоса).

1 — 400 к, $\varphi = 0.096$, $t^\circ = 400^\circ$; 2 — 2 к, $\varphi = 0.063$, $t^\circ = 700^\circ$;
3 — 3 к, $\varphi = 0.063$, $t^\circ = 700^\circ$; 4 — 900 к, $\varphi = 0.063$, $t^\circ = 900^\circ$;
5 — 1000 к, $\varphi = 0.063$, $t^\circ = 1000^\circ$; 6 — 1 к, $\varphi = 0.030$, $t^\circ = 700^\circ$;
7 — 4 к, $\varphi = 0.165$, $t^\circ = 700^\circ$.

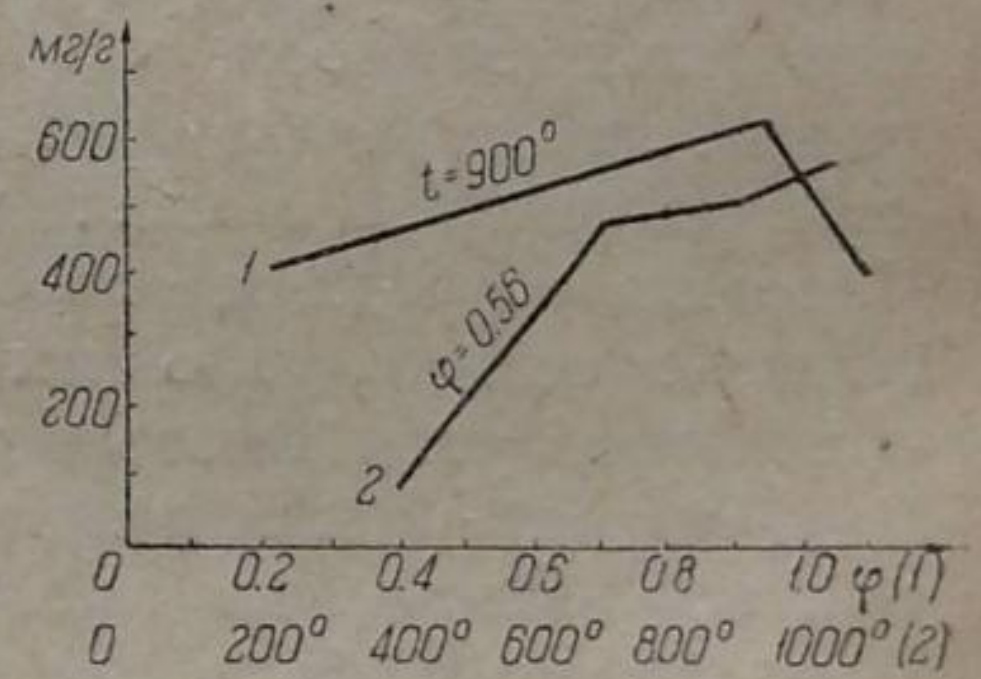


Рис. 4. Влияние φ и температуры активации на сорбцию паров бензола.

б) экспериментально определенная удерживающая способность по отношению к парам бензола, представленная в табл. 3, показала, что при пропускании 30 л воздуха через навеску угля, насыщенного до равновесия парами бензола, десорбция протекает только на 40—50% и не заканчивается даже при затрате 220 л воздуха, когда остаточная активность все еще остается равной 30—35% первоначальной;

ТАБЛИЦА 3

Удерживающая способность препаратов углей KCNS-активации по отношению к парам бензола (уголь из сосновой щепы)

№№ препаратов	Температура активации	φ	Удерживающая способность, в %, при продувании воздуха			
			15.7 л	32.9 л	125.6 л	219.8 л
1 с	900°	0.20	57	49	39	35
700 с	700	0.56	49	43	29	23.5
4 с	900	0.94	30.7	20.7	10.2	7.2
400 с	400	0.56	71	48	43	30
900 с	900	0.56	61.5	52	33	29
1000 с	1000	0.56	54	40	30	24
30 м	1000	0.56	60	47	34	28

7) с увеличением коэффициента пропитки удерживающая способность угля по отношению к бензолу уменьшается: при $\varphi = 0.20$ она равна 50%, а при $\varphi = 0.94$ она соответственно уменьшается до 21%;

8) с повышением температуры активации удерживающая способность угля незначительно уменьшается: при температуре активации 900° она равна 61.5%, а при 1000° соответственно падает до 54%.

Для препаратов угля KCNS-активации из косточки абрикоса изотермы показывают, что

1) сорбируемость паров бензола возрастает с увеличением температуры активации от 20 мг на 1 л при 400° до 50 мг на 1 л при 1000°;

2) с повышением коэффициента пропитки статическая активность угля возрастает от 30 мг на 1 г при $\varphi = 0.063$, до 116 мг на 1 г при $\varphi = 0.165$.

Окончательная оценка сорбционной активности полученных углей по парам бензола производилась испытанием защитной мощности их, согласно указаниям Дубинина, Чмутова и др. [10]. Для этого определялось время защитного действия Θ для слоя угля в 5 см при величине зерна 1.5—3 мм при скорости тока воздуха 500 мл в минуту на 1 см² сечения при 18° и при концентрации паров бензола 18 мг в 1 л и при 50% относительной влажности воздуха — разбавителя. Измерения производились в приборе, описанном Дубининым [11].

Полученные данные приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

№№ препаратов	φ пропитки	Температура активации	Время акти- вации, в час.	Θ , в мин.	Примечание
1 с	0.20	900°	6	15	Из сосновой щепы
3 с	0.56	900	6	21.5	
4 с	0.94	900	6	19	
5 с	1.10	900	6	17	
400 с	0.56	400	6	3	
700 с	0.56	700	6	20.5	
1000 с	0.56	1000	6	23	
30 м	0.56	1000	4.5	23	
1 к	0.03	700	6	22	Из косточки абрикоса
2 к	0.063	700	6	3.5	
3 к	0.096	700	6	4	
4 к	0.165	700	6	8	
400 к	0.096	400	6	0	
900 к	0.096	900	6	4.5	
1000 к	0.096	1000	6	6	

Как можно видеть по этим данным, время защитного действия угля KCNS-активации по парам бензола для сосновой щепы в качестве исходного мате-

риала колеблется в интервале от 15 до 23 мин., а из абрикосовой косточки — от 3.5 до 8 мин.

Оптимальным по времени защитного действия является препарат угля, полученный из сосновой щепы при 1000° с коэффициентом пропитки 0.56.

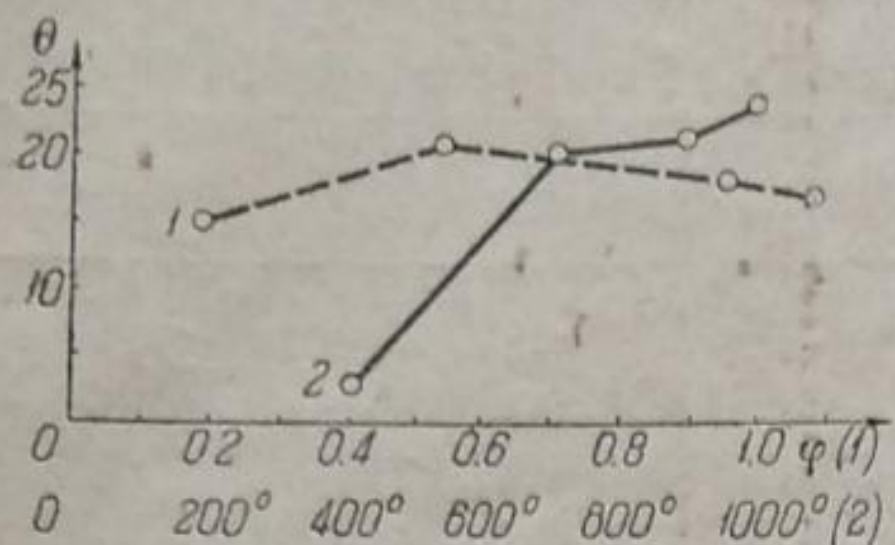


Рис. 5. Зависимость Θ по парам бензола от φ и температуры активации.

На рис. 5 представлена зависимость времени защитного действия Θ от коэффициента пропитки φ и температуры активации t° . Как можно видеть, с повышением температуры активации при постоянном коэффициенте пропитки $\varphi = 0.56$ время защитного действия по парам бензола возрастает. Увеличение же коэффициента пропитки сказывается на увеличении времени защитного действия только до $\varphi = 0.56$.

6. Хлороемкость углей KCNS-активации

Хлороемкость исследуемых препаратов угля определялась общепринятым методом, насыщением навесок угля хлором непосредственно из баллона в динамических условиях до постоянного веса. Исследуемые препараты угля имели зернение 1.5–3 мм. Полученные данные приводятся в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Хлороемкость препаратов угля KCNS-активации

№№ препаратов	Температура активации	Коэффициент пропитки φ	Навеска угля, в г	Адсорбировано хлора, в мг	Поправка на вес хлора в объеме трубы, в мг	$\frac{x}{m}$ мг	
1 с	900°	0.20	0.2224	156.2	28.8	703	Из сосновой щепы
3 с	900	0.56	0.3436	269.6	28.8	735	
4 с	900	0.94	0.2570	176.2	34.2	686	
5 с	900	1.10	0.2868	184.4	32.8	640	
400 с	400	0.56	0.3006	109.6	28.8	365	
1000 с	1000	0.56	0.2740	247.4	32.8	903	
700 с	700	0.56	0.3694	272.6	34.2	740	
30 м	1000	0.56	0.3168	257.0	32.8	811	
1 к	700	0.03	0.7774	175.8	34.8	228	
2 к	700	0.063	1.1980	127.2	32.8	107	
3 к	700	0.096	1.1540	175.2	32.8	153	
4 к	700	0.165	0.9258	365.2	28.8	393	
400 к	400	0.096	1.0352	232	34.2	224	
900 к	900	0.096	1.1516	189.8	28.8	165	
1000 к	1000	0.096	1.2178	277.2	34.2	219	

На основании этих данных был составлен график зависимости хлороемкости угля KCNS-активации от температуры активации и от коэффициента пропитки, представленный на рис. 6.

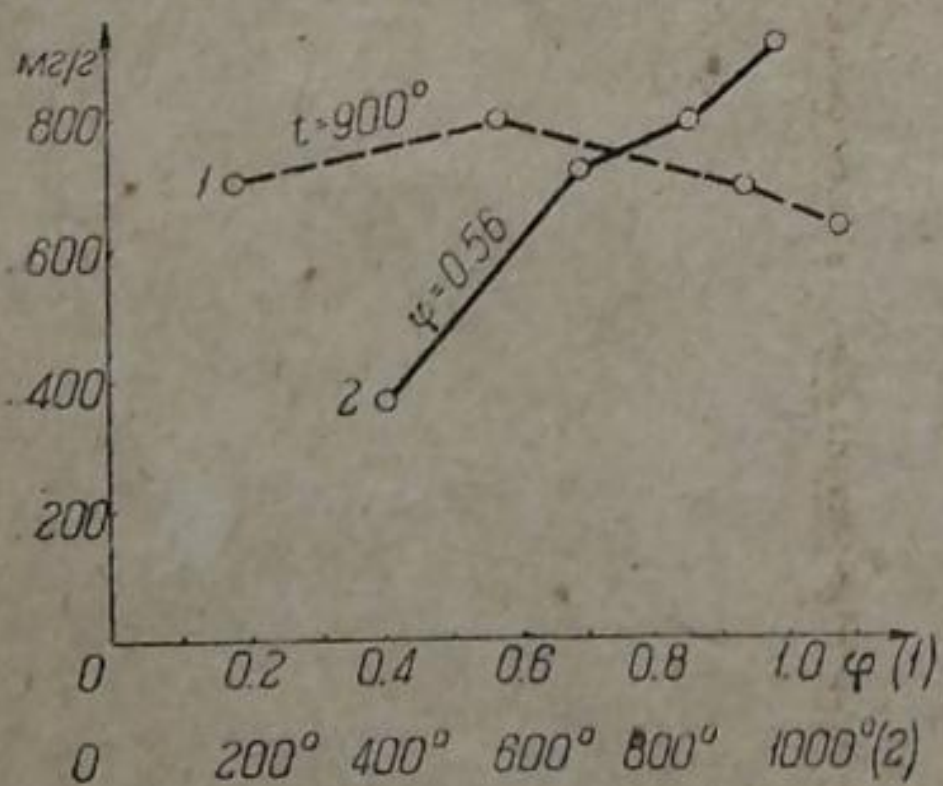


Рис. 6. Зависимость хлороемкости от φ и температуры активации.

Таким образом хлороемкость углей KCNS-активации, полученных из сосновой щепы, колеблется от 365 до 903 мг на 1 г угля, а для углей из косточки абрикоса — от 107 до 393 мг на 1 г угля.

С повышением температуры активации хлороемкость увеличивается для углей из сосновой щепы.

Увеличение коэффициента пропитки до $\varphi = 0.94$ связано с возрастанием хлороемкости, дальнейшее же увеличение φ ведет к падению величины хлороемкости.

Б. Сорбция растворенных веществ

Оценка препаратов угля KCNS-активации по растворенным веществам была произведена нами по отношению к растворам иода в иодистом калии, метиленовой сини и перманганате калия (число Цанкля).

а. Сорбция иода

Препараты угля предварительно измельчались и просеивались. Для сорбции навески угольного порошка (около 0.1 г) взбалтывались на болталке с 25 мл раствора иода в КJ различной концентрации от 1.24 до 15.91 мг J в литре раствора. После 15-минутного взбалтывания уголь отделялся от раствора на центрифуге Экко при 3000 оборотах в минуту и оставшийся иод оттитровывался раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

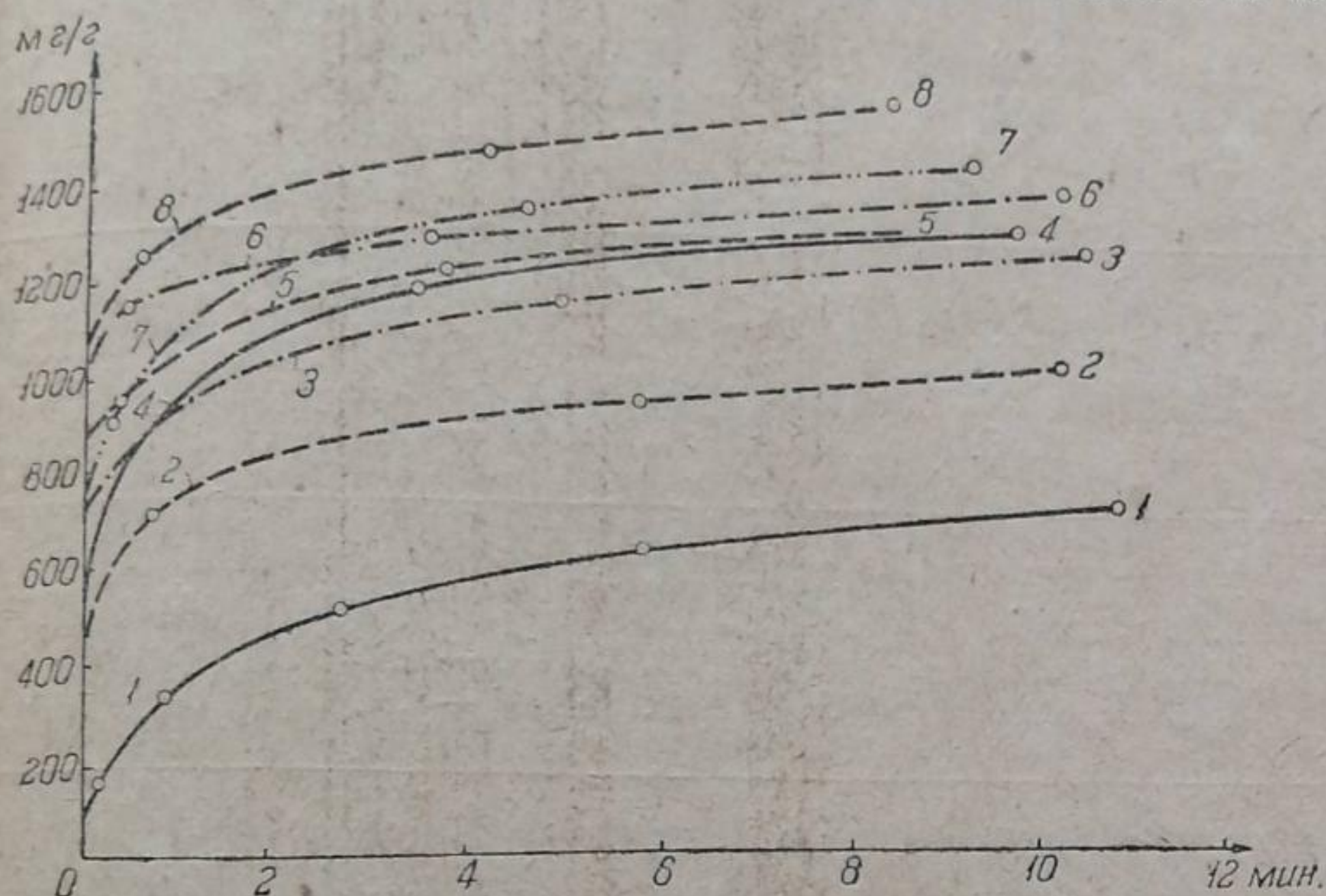


Рис. 7. Изотермы сорбции иода углями KCNS-активации. 1 — 400 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 400^\circ$; 2 — 5 с, $\varphi = 1.10$, $t^\circ = 900^\circ$; 3 — 1 с, $\varphi = 0.20$, $t^\circ = 900^\circ$; 4 — 700 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 700^\circ$; 5 — 4 с, $\varphi = 0.94$, $t^\circ = 900^\circ$; 6 — 30 м, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 1000^\circ$; 7 — 3 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 900^\circ$; 8 — 1000 с, $\varphi = 0.56$, $t^\circ = 1000^\circ$.

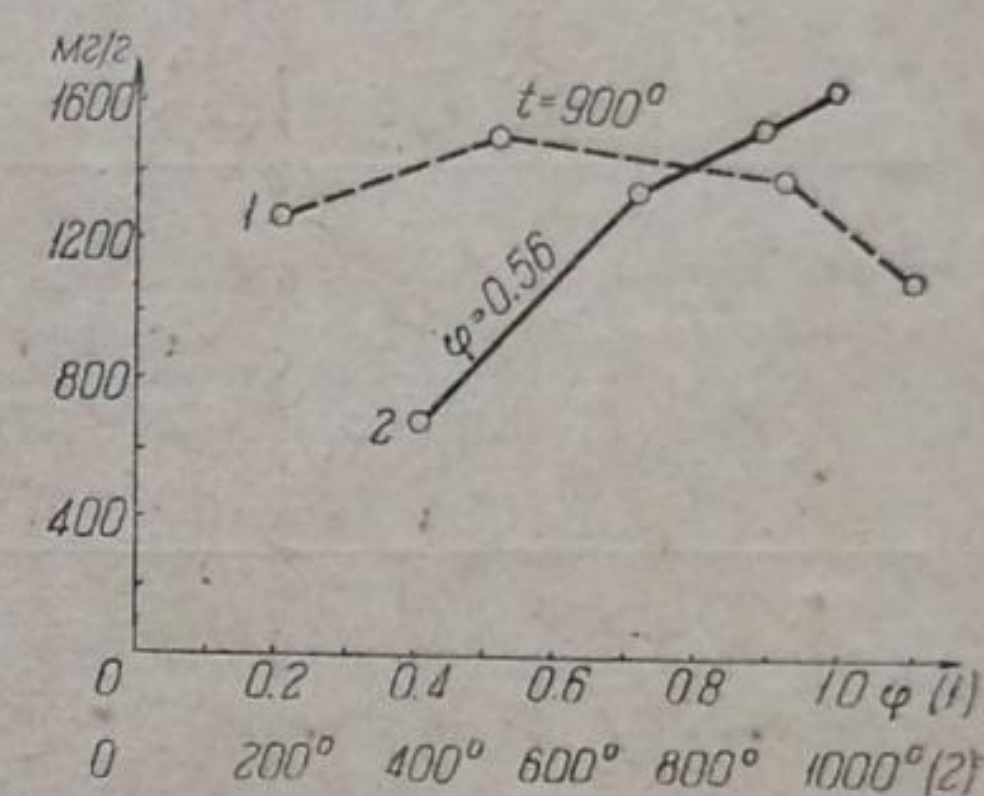


Рис. 8. Влияние φ и температуры активации на сорбцию иода углями KCNS-активации.

Результаты этих исследований представлены на рис. 7 и 8 и в табл. 6.

Препараты угля из сосновой щепы сорбируют от 1300 до 1600 мг иода на 1 г угля, тогда как угли из косточки абрикоса сорбируют иод во много раз хуже, от 36 до 698 мг на 1 г угля.

С повышением температуры активации сорбируемость иода углями из сосновой щепы возрастает. Для косточкового же угля оптимальной температурой является 700° .

С возрастанием коэффициента пропитки сорбируемость иода увеличивается только до $\varphi = 1$ при угле из сосновой щепы, а для косточкового угля она возрастает вплоть до предельной величины полученного коэффициента пропитки.

б. Сорбция метиленовой сини

Для оценки сорбционной активности препаратов угля KCNS-активации по отношению к водному раствору метиленовой сини мы пользовались водными растворами препарата Мерка при интервале концентраций от 0.75 до 1.5 мг в литре. Навески просеянного, измельченного угля по 0.1 г взбалтывались в болталке с 50 мл соответствующего раствора метиленовой сини в течение 15 мин., после чего уголь отделялся от раствора на центрифуге при 3000 оборотах в минуту. Определение концентраций растворов метиленовой сини производилось колориметрически.

Полученные данные приводятся в табл. 7 и на рис. 9.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

Активность препаратов угля KCNS-активации значительна для препаратов, полученных из сосновой щепы, и колеблется для лучших препаратов в интервале 400—550 мг на 1 г, тогда как пре-

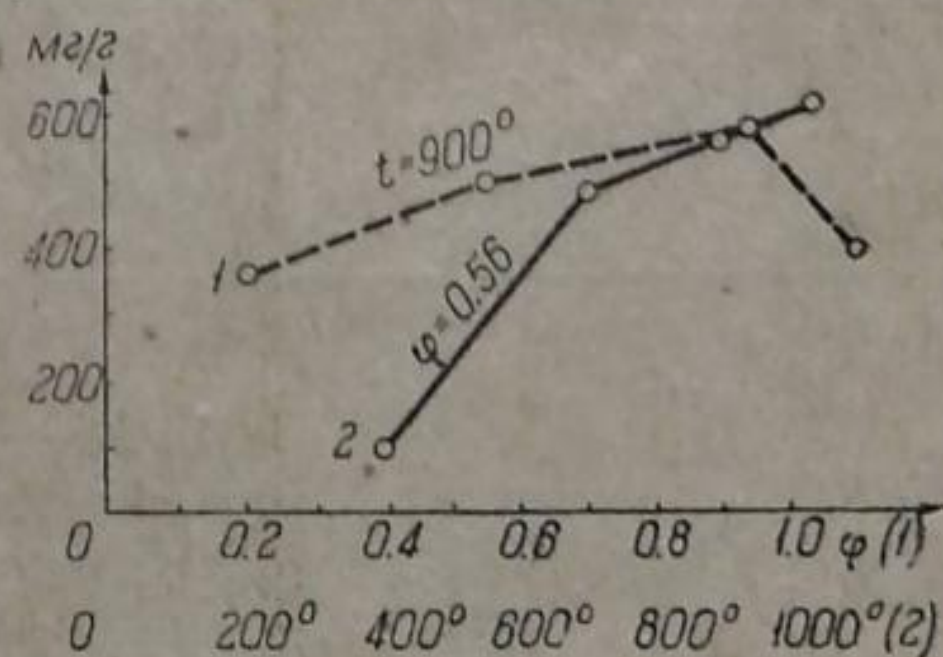


Рис. 9. Влияние φ и температуры активации на сорбцию метиленовой сини.

ТАБЛИЦА 6

Изотермы сорбции иода препаратами угля KCNS-активации

№№ препаратов	Навеска угля, в г	C г/л начальная	C г/л конечная	$\frac{x}{m}$ мг	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C$	β	$\frac{1}{n}$
1 с $\varphi = 0.20$ $t^\circ = 900^\circ$	0.1063	15.91	10.53	1265	3.10209	1.02243	955	0.123
	0.1028	9.92	5.14	1162	3.06521	0.71096		
	0.0828	2.48	0.094	729	2.86386	-1.02187		
3 с $\varphi = 0.56$ $t^\circ = 900^\circ$	0.1052	15.91	9.77	1458	3.16376	0.98078	1048	0.158
	0.0966	9.92	4.68	1356	3.13226	0.67025		
	0.1288	4.96	0.187	928	2.96775	-0.27184		
	0.0950	2.48	0.0468	630	2.79934	-1.32975		
4 с $\varphi = 0.94$ $t^\circ = 900^\circ$	0.1370	15.91	8.75	1307	3.11628	0.94201	1048	0.087
	0.1188	9.92	3.92	1219	3.08600	0.59439		
	0.1252	4.96	0.28	937	2.97174	-0.55284		
	0.1154	2.48	0.046	527	2.72181	-1.33524		
5 с $\varphi = 1.1$ $t^\circ = 900^\circ$	0.1255	15.91	10.29	1040	3.01703	1.01242	832	0.105
	0.1104	9.92	5.71	944	2.974970	0.75664		
	0.1378	4.96	0.56	713	2.85309	-0.74896		
	0.1314	2.48	0.07	457	2.65992	-1.15360		
400 с $\varphi = 0.56$ $t^\circ = 400^\circ$	0.1670	15.91	10.93	730	2.86332	1.03862	390	0.268
	0.1151	9.92	6.88	660	2.81954	0.83759		
	0.1032	4.96	2.808	529	2.72346	0.44840		
	0.1224	2.48	0.702	344	2.53656	-0.15366		
	0.1796	1.24	0.094	158	2.19866	-1.02872		
700 с $\varphi = 0.56$ $t^\circ = 700^\circ$	0.1178	15.91	9.82	1298	3.11126	0.99211	955	0.123
	0.1324	9.92	3.56	1200	3.07918	0.55145		
	0.1146	4.96	0.374	784	2.89432	-0.42713		
	0.1184	2.48	0.046	514	2.71096	-1.33724		
1000 с $\varphi = 0.56$ $t^\circ = 1000^\circ$	0.1155	15.91	8.7	1560	3.19312	0.93952	1388	0.052
	0.0978	9.92	4.25	1447	3.16047	0.62839		
	0.0896	4.96	0.468	1256	3.09934	-0.32975		
	0.1074	2.48	0.0232	572	2.75740	-1.63078		
30 м $\varphi = 0.56$ $t^\circ = 1000^\circ$	0.1010	15.91	8.7	1560	3.19312	0.93952	1203	0.070
	0.1186	9.92	3.84	1281	3.10755	0.58433		
	0.1008	4.96	0.346	1156	3.06296	-0.46092		
	0.1158	2.48	0.0734	530	2.72428	-1.60078		
1 к $\varphi = 0.03$ $t^\circ = 700^\circ$	0.1940	15.91	10.57	698	2.84398	1.02407		
	0.2134	9.92	4.96	581	2.76418	0.30450		
	0.1948	4.96	1.544	440	2.64345	0.18865		
	0.1640	2.48	0.0936	360	2.55630	-1.02872		
	0.2218	1.24	0.0234	238	2.37658	-1.60078		

(Продолжение)

№№ препаратов	Навеска угля, в г	С г/л начальная	С г/л конечная	$\frac{x}{m}$ мг	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C$	β	$\frac{1}{n}$
2 к $\varphi = 0.063$ $t^\circ = 700^\circ$	0.2154	15.91	13.57	271	2.43297	1.13258		
	0.1935	9.92	8.14	230	2.36173	0.91062		
	0.1528	4.96	3.51	170	2.23045	0.54531		
	0.2114	2.48	1.36	130	2.11394	0.13354		
	0.2054	1.24	0.421	102	2.00860	-0.37572		
3 к $\varphi = 0.096$ $t^\circ = 700^\circ$	0.2040	15.91	14.03	224	2.35025	1.14706		
	0.2044	4.96	3.70	155	2.19033	0.56820		
	0.2122	2.48	1.21	143	2.15534	0.10037		
	0.2012	1.24	0.974	107	2.02938	-0.42713		
4 к $\varphi = 0.165$ $t^\circ = 700^\circ$	0.1488	15.91	13.10	470	2.67210	1.11727		
	0.2268	9.92	6.035	437	2.64048	0.78068		
	0.2030	4.96	1.87	380	2.57973	0.27184		
	0.2022	2.48	0.187	280	2.44716	-0.72816		
	0.2110	1.24	0.0468	141	2.14922	-1.32975		
400 к $\varphi = 0.096$ $t^\circ = 900^\circ$	0.1480	15.91	15.54	62.5	1.79588	1.19145		
	0.2214	9.42	9.36	62.1	1.79309	0.97128		
	0.2037	4.96	4.33	60	1.77815	0.63649		
	0.2060	2.48	2.02	56	1.74819	0.30535		
	0.2104	1.24	0.936	36	1.56630	-0.02872		
900 к $\varphi = 0.096$ $t^\circ = 900^\circ$	0.1308	15.91	13.94	300	2.47712	1.14364		
	0.1914	9.92	7.77	276	2.44091	0.89042		
	0.1120	4.96	3.93	230	2.36173	0.59439		
	0.1588	2.48	1.40	170	2.23045	0.14613		
	0.1990	2.24	0.281	120	2.07918	-0.55129		
1000 к $\varphi = 0.096$ $t^\circ = 1000^\circ$	0.2138	15.91	12.91	351	2.54531	1.11093		
	0.1000	9.92	7.86	320	2.50515	0.89542		
	0.2294	4.96	2.62	256	2.40824	0.41830		
	0.2136	2.48	0.749	251	2.31597	-0.32552		
	0.1808	1.24	0.327	126	2.10037	-0.48545		

параты угля из косточки абрикоса в тех же условиях обладают ничтожной активностью (от 0 до 145 мг на 1 г).

Угли, полученные из древесины сосны, увеличивают свою активность по мере повышения температуры активации (от 112 мг на 1 г угля при 400° до 526 мг на 1 г при 1000°).

Для угля из косточки абрикоса оптимальными являются температура активации в 700° и $\varphi = 0.03$.

Увеличение коэффициента пропитки для препаратов, приготовленных из сосновой щепы, связано с увеличением сорбируемости метиленовой сини до $\varphi = 1.10$. Дальнейшее увеличение φ вызывает уменьшение сорбируемости метиленовой сини.

в. Определение числа Цанкля для углей KCNS-активации

Число Цанкля^[12] позволяет определить пригодность активного угля по сорбционной емкости для сахарной промышленности. Для этого 0.2 г исследуемого угля взбалтывается с 25 мг 0.5 н.

ТАБЛИЦА 7

Изотермы сорбции метиленовой сини препаратов угля KCNS-активации

№№ препаратов	Навеска угля, в г	C_1 , в г/л начальная	C_2 , в г/л конечная	x в мг	$\frac{x}{m}$ в мг	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C_2$
1 с $\varphi = 0.2$ $t_{\text{акт.}} = 900^\circ$	0.1144	1.5	0.68	41.0	358	2.55509	-0.16249
	0.1156	1.25	0.447	40.1	347	2.54033	-0.34969
	0.1078	0.75	0.146	30.2	280	2.44716	-0.83565
3 с $\varphi = 0.56$ $t_{\text{акт.}} = 900^\circ$	0.1226	1.5	0.340	58.0	479	2.68034	-0.46852
	0.0978	1.25	0.325	46.2	473	2.67486	-0.48812
	0.0946	1.10	0.189	50.5	430	2.63347	-0.72354
	0.0798	0.75	0.140	30.5	369	2.56703	-0.85387
4 с $\varphi = 0.94$ $t_{\text{акт.}} = 900^\circ$	0.0988	1.5	0.428	53.6	542	2.73400	-0.36856
	0.1020	1.25	0.212	51.9	509	2.70672	-0.67366
	0.0974	1.10	0.121	43.9	451	2.65418	-0.91721
	0.0794	0.75	0.103	32.3	407	2.60959	-0.98716
5 с $\varphi = 1.10$ $t_{\text{акт.}} = 900^\circ$	0.1064	1.5	0.666	41.7	400	2.60206	-0.17653
	0.1086	1.25	0.450	40.0	375	2.57403	-0.34679
	0.1022	1.10	0.266	36.7	359	2.55509	-0.57512
	0.0580	0.75	0.240	25.5	340	2.53148	-0.61979
400 с $\varphi = 0.56$ $t_{\text{акт.}} = 400^\circ$	0.1354	1.5	1.796	15.2	112	2.04922	0.77780
	0.1630	1.25	0.886	18.2	106	2.02119	-0.05257
	0.1212	1.10	0.746	17.7	100	2.00000	-0.12726
	0.1312	0.75	0.437	15.6	98	1.99123	-0.35952
700 с $\varphi = 0.56$ $t_{\text{акт.}} = 700^\circ$	0.0934	1.5	0.628	43.6	467	2.66932	-0.20204
	0.1076	1.25	0.317	46.6	435	2.63849	-0.49894
	0.1226	1.10	0.174	46.3	337	2.52763	-0.75945
	0.0564	0.75	0.234	25.8	400	2.60206	-0.63073
1000 с $\varphi = 0.56$ $t_{\text{акт.}} = 1000^\circ$	0.0976	1.5	0.472	51.4	526	2.72099	-0.32606
	0.0992	1.25	0.270	49.0	490	2.69020	-0.56864
	0.0750	0.75	0.142	30.4	405	2.60746	-0.84771
30 м $\varphi = 0.56$ $t_{\text{акт.}} = 1000^\circ$	0.1098	1.5	0.504	49.8	455	2.65801	-0.29757
	0.0992	1.25	0.413	41.8	435	2.63849	-0.38405
	0.0940	1.10	0.280	41.0	383	2.58320	-0.55294
	0.0824	0.75	0.181	28.4	345	2.53782	-0.74262
1 к $\varphi = 0.03$ $t_{\text{акт.}} = 700^\circ$	0.2140	1.5	0.881	35.9	145	2.16137	-0.05498
	0.2286	1.25	0.699	27.5	121	2.08279	-0.15552
	0.2110	1.10	0.638	23.1	106	2.02531	-0.19518
	0.2174	0.75	0.411	16.9	79.5	1.90037	-0.38616
2 к $\varphi = 0.063$ $t_{\text{акт.}} = 700^\circ$	0.2120	1.5	1.456	2.2	10.9	1.03743	0.16316
	0.2196	1.25	1.208	2.1	9.6	0.98237	0.08207
	0.2112	1.10	0.785	1.57	7.5	0.87506	-0.16431
	0.1968	0.75	0.720	1.50	7.0	0.84510	-0.14267

(Продолжение)

№№ препаратов	Навеска угля, в г	C_1 , в г/л начальная	C_2 , в г/л конечная	x в мг	$\frac{x}{m}$ в мг	$\lg \frac{x}{m}$	$\lg C_2$
3 к $\varphi = 0.096$ $t_{\text{акт.}} = 700^\circ$	0.1948	1.5	1.456	2.2	11.3	1.05308	0.16346
	0.1904	1.25	1.22	1.5	7.9	0.89763	0.08636
	0.1844	0.75	0.729	1.0	7.8	0.89209	-0.13727
4 к $\varphi = 0.165$ $t_{\text{акт.}} = 700^\circ$	0.1151	1.5	1.38	6.0	52	1.71600	0.13988
	0.2122	1.25	1.041	11.4	49	1.69020	0.01745
	0.2294	1.10	0.843	12.8	34	1.53148	-0.07417
	0.2410	0.75	0.650	5.0	32	1.50515	-0.18709
400 к $\varphi = 0.096$ $t_{\text{акт.}} = 400^\circ$	0.1766	1.5	1.5	0	0	—	—
	0.2122	1.25	1.25	0	0	—	—
	0.2033	0.75	0.75	0	0	—	—
900 к $\varphi = 0.096$ $t_{\text{акт.}} = 900^\circ$	0.2206	1.5	1.38	6.0	29	1.46240	0.13988
	0.2034	1.10	1.01	3.8	19	1.27875	0.00903
	0.2242	0.75	0.682	3.5	11	1.04139	-0.16622
1000 к $\varphi = 0.096$ $t_{\text{акт.}} = 1000^\circ$	0.2336	1.5	1.36	7.0	30	1.47712	0.13354
	0.1912	1.35	1.14	5.5	28	1.44716	0.05690
	0.1848	0.75	0.64	5.5	28	1.44716	-0.19382

ТАБЛИЦА 8

Число Цанкля в мг KMnO_4 для препаратов угля KCNS-активации

№№ препаратов	Начальная концентрация KMnO_4 , в г на 1 л	Концентрация KMnO_4 после сорбции, в г на 1 л	Число Цанкля, в мг на 1 г
1 с	15.72	5.06	252
3 с	15.72	2.33	335
4 с	15.72	0.99	368
5 с	15.72	2.41	333
400 с	15.72	8.89	171
700 с	15.72	3.90	295
1000 с	15.72	2.29	336
30 м	15.72	3.03	317
1 к	15.72	13.69	51
2 к	15.72	15.25	12
3 к	15.72	15.29	11
4 к	15.72	14.63	27
1000 к	15.72	15.13	15
900 к	15.72	15.13	15
400 к	15.72	15.25	12

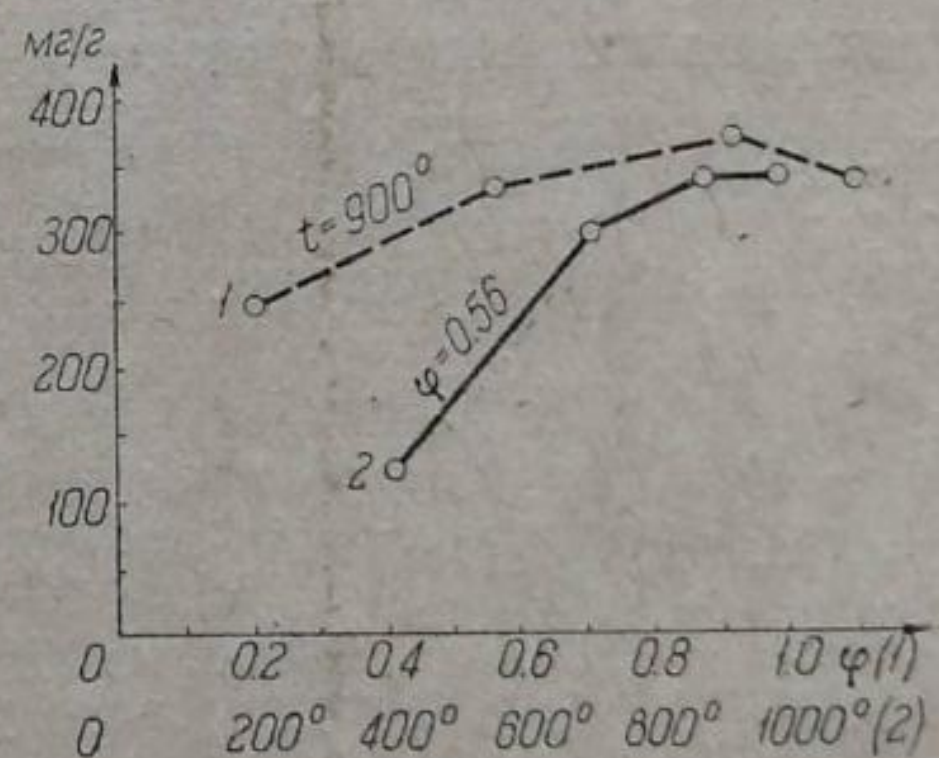


Рис. 10. Влияние φ и температуры активации на величину числа Цанкля.

раствора KMnO_4 в склянках с притертыми пробками в течение 15 мин. Затем уголь отделяется от раствора с помощью стеклянного шоттовского фильтра и уменьшение концентрации раствора KMnO_4 определяется в фильтрате иодометрически.

В табл. 8 и на рис. 10 приведены полученные данные.

На основании анализа полученных результатов можно прийти к следующим выводам:

1. Заметными величинами чисел Цанкля обладают препараты угля KCNS-активации, полученные из сосновой щепы. Для этих препаратов угля числа Цанкля колеблются в интервале от 250 до 370 мг. Согласно указаниям Воричек [13], числа Цанкля для хороших промышленных сортов осветляющих углей в сахарной промышленности (норит, актикарбон, сучар, целокарбон, карборафин 1935) соответствуют 77—330 мг.

Таким образом угли KCNS-активации, полученные из древесины сосны, по числам Цанкля весьма пригодны для сахарной промышленности.

2. Препараты угля KCNS-активации, полученные из косточки абрикоса, имеют числа Цанкля в интервале 11—51 мг, что делает их непригодными для сахарной промышленности.

3. С повышением температуры активации наблюдается увеличение числа Цанкля для препаратов угля, полученных из сосновой щепы.

4. Возрастание коэффициента пропитки до 1 связано с увеличением числа Цанкля для препаратов углей, полученных из сосновой щепы. Дальнейшее возрастание коэффициента пропитки ведет к уменьшению числа Цанкля.

Выводы

1. Исследовано влияние коэффициента пропитки и температуры активации на сорбционные свойства препаратов активного угля, приготовленных из сосновой щепы и косточки абрикоса.

2. Сравнение сорбционных данных, полученных при исследовании различных препаратов углей KCNS-активации, с активными углями хлорцинковой и поташной активации не позволяет считать, что активация с помощью KCNS может иметь какие-либо преимущества перед другими методами активации с помощью пропитки растворами активаторов.

3. При KCNS-активации угля обычный способ пропитки обеспечивает образование активного угля для древесины сосны, но не ведет к получению активных препаратов для косточки абрикоса.

4. Увеличение коэффициента пропитки древесины сосны до единицы сопровождается увеличением сорбционной емкости препаратов угля по парам бензола, хлору, растворам иода, метиленовой сини и $KMnO_4$.

5. Повышение температуры активации при получении углей KCNS-активации из древесины сосны вызывает увеличение активности угля (до 900°). Дальнейшее повышение температуры вызывает падение сорбционной активности угля.

6. Уголь KCNS-активации по своей активности представляет интерес для сахарной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. В. Алексеевский и Т. Г. Плаченев. Ж. Пр. Х., 10, 3 (1937). — [2] Т. Г. Плаченев. Хлорцинковая активация угля (1937). — [3] М. М. Дубинин и Заверина. Ж. Физ. Х., 7, 161 (1937). — [4] Berl. Trans. of Farad. Soc., 34, 1040 (1938). — [5] Е. В. Алексеевский и Т. И. Андреева. Ж. Пр. Х., 14, 379 (1941). — [6] Lottermoser u. Tu-Tschun Foc. Koll. Beih., 46, 425 (1937). — [7] Заверина. Ж. Физ. Х., 11, 629 (1938). — [8] Хербст. Ch. Ztg., 50, 49 (1926). — [9] Berl u. Address. Angew. Chem., 35, 722 (1922). — [10] Дубинин, Чмутов и др. Лабораторные работы по курсу ПХЗ, вып. 1 (1938); Алексеевский, Белоцерковский, Плаченев. Практические работы по химии защиты (1940). — [11] Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники, 2-е изд. (1935). — [12] Zankl. Z. Zuck. Ind. Csl. Rep., 59, 282 (1935). — [13] O. Wohryzek. Die aktivierten Entfärbungskohlen. Stuttgart (1937).

Поступило в Редакцию
18 февраля 1941 г.

ACTIVATION DU CHARBON AU SULFOCYANATE DE POTASSIUM

E. Aleksejevskij et N. Klemušinskaja

On a étudié l'influence du coefficient d'imprégnation et de la température de carbonisation dans l'activation au sulfocyanate de potassium sur le pouvoir sorbant du charbon actif, préparé avec des copeaux de pin et des noyaux d'abri-

cot. La comparaison des qualités sorbantes de pareils charbons avec celles de charbons activés au moyen de chlorure de zinc et de potassium ne donne pas de raison de croire que l'activation au moyen de KCNS puisse présenter des avantages quelconques sur les autres procédés, mettant en oeuvre des solutions d'activateurs.

Dans l'activation du charbon au KCNS le procédé d'imprégnation usuel ne peut assurer la formation d'un charbon actif que pour les copeaux de pin et non pas pour les noyaux d'abricot.

L'accroissement du coefficient d'imprégnation de la lignine de pin jusqu'à l'unité s'accompagne d'une augmentation du pouvoir sorbant du charbon et la hausse de la température d'activation (jusqu'à 900°) fait augmenter l'activité du charbon.

Le charbon activé au KCNS présente par son activité un intérêt appréciable pour l'industrie sucrière.
