p.6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 198

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ IX

ТАЛЛИН 1962

Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

IX

ТАЛЛИН 1962

Ep. 4717

Eesti NSV
KESKRAAMATUKOGU
Teaduste Akadeemia

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда

О НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ВОПРОСАХ РАЗВИТИЯ СЛАНЦЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ЭСТОНСКОЙ ССР

В развитии сланцеперерабатывающей* промышленности можно отметить несколько этапов. Если в довоенное время направление развития этой отрасли определялось потребностью в жидком топливе, то в послевоенное время главным направлением становится производство бытового газа. В это время были построены два газосланцевых завода и намечалась постройка еще двух аналогичных заводов. Однако, в связи с быстрым ростом добычи нефти и природного газа в СССР осуществление первоначальных планов развития сланцеперерабатывающей промышленности стало нецелесообразным. В поисках новых направлений развития сланцеперерабатывающей промышленности в течение пятидесятых годов был выполнен значительный объем научно-исследовательских и опытно-промышленных работ по разработке новых методов переработки сланцев и химического использования сланцевой смолы, газа и керогена. Возможности и экономическая целесообразность внедрения этих методов в промышленность была предметом обсуждения на нескольких совещаниях работников сланцеперерабатывающей промышленности, этим вопросам посвящен также ряд журнальных статей. В настоящей статье сделана попытка показать развитие взглядов на перспективы дальнейшего развития рассматриваемой отрасли промышленности и проанализировать взаимосвязь отдельных факторов этого развития.

* Говоря о «сланцеперерабатывающей промышленности» мы имеем в виду предыдущее развитие рассматриваемой отрасли. Название «сланцехимическая промышленность» больше соответствует будущему этой отрасли.

Одной из первых работ по экономике переработки сланцевой смолы, опубликованных в печати, является статья Е. Брызгаловой [1], которой была разработана методика сравнения различных вариантов переработки смолы. Применение своей методики Е. Брызгалова показала на примере сравнения вариантов переработки сланцевой смолы по первоначальной схеме ВНИИПС'а, в которой предусматривалось гидрирование смолы с получением значительных количеств жидких топлив. В дальнейшем делались многие попытки расчета экономической эффективности различных схем переработки сланцевой смолы. Основным затруднением в этом деле был недостаточный объем опытно-промышленных работ. Без исходных данных, полученных при длительной эксплуатации опытно-промышленных установок, никакой экономический расчет не может быть достаточно достоверным. На необходимость учета и анализа достоверности исходных данных при изучении экономики переработки сланцевой смолы мы указывали уже в 1959 году [2]. Касаясь вопроса разработки законченной схемы переработки сланцевой смолы Н. Зеленин [3] указывает, что пока такая постановка вопроса нереальна, так как практически невозможно одновременно разрешить все проблемы по производству и применению большинства продуктов переработки сланцевой смолы. Определенная очередность при выполнении этих работ неизбежна. По нашему мнению такая же очередность неизбежна и при выполнении экономических исследований, обобщающих результаты лабораторных исследований и полупромышленных испытаний на отдельных этапах их выполнения. По этой причине мы временно отказались от попыток выполнения полного расчета экономической эффективности какой-либо схемы переработки сланцевой смолы, если для такого расчета нет достаточно достоверных исходных данных. Основное внимание в своих исследованиях мы уделили комплексному изучению влияния отдельных факторов дальнейшего развития сланцехимической промышленности. Мы убедились, что в ряде случаев комплексный анализ этих факторов может показать целесообразность или нецелесообразность постановки какого-либо конкретного вопроса и тем самым сделает ненужным выполнение ряда громоздких экономических расчетов.

До середины пятидесятых годов перспективы развития сланцеперерабатывающей промышленности оценивались с точки зрения топливного баланса страны, особенно ее северо-западной части. После того, как стало ясно, что дальнейшее развитие этой отрасли промышленности должно идти по химическому направлению, возникла проблема выяснения перспектив создания комплекса химических предприятий в сланцевом

бассейне. В дальнейшем эта проблема значительно расширилась. так как стало ясно, что в сланцевом бассейне невозможно создать рациональный комплекс химических предприятий без учета сырьевых и энергетических возможностей развития химической промышленности в соседних районах.

В результате пятилетней работы в области изучения перспектив развития сланцехимической промышленности сейчас среди работников этой отрасли промышленности и соответствующих институтов имеется единое мнение по многим вопросам. Все же представляет интерес рассмотреть, как происходило развитие взглядов в этой области, так как это позволит более определенно ставить вопросы при разработке планов развития народного хозяйства. В проведенных за указанный период времени работах наибольшее внимание было уделено изучению сравнительной экономики, с одной стороны, производства и переработки газа камерных печей и газа установок с твердым теплоносителем и, с другой стороны, производства соответствующих продуктов из нефтяного сырья и природного газа.

Вопрос о химическом использовании газа камерных печей впервые был поставлен в 1957 г. Н. Серебрянниковым. Им был изучен ряд вариантов извлечения непредельных углеводородов из газа камерных печей, нами же была изучена экономическая сторона этого вопроса [4]. Для выделения непредельных углеводородов, ввиду их незначительной концентрации в газе камерных печей, могут быть использованы сорбционные методы, однако в данном случае себестоимость продукции была бы несколько выше, чем при использовании нефтяного сырья. Перспективным казалось выделение непредельных углеводородов методом химического связывания хлором. В этой связи были изучены перспективы создания электролизного производства в сланцевом бассейне. В дальнейшем работники сланцеперерабатывающей промышленности в той или иной связи возвращались к этому вопросу. Предполагалось, что достаточно большие энергетические ресурсы в сланцевом бассейне могут оправдать организацию здесь такого производства. Однако позже выяснилось, что наличие одних только энергетических ресурсов является недостаточным условием для эффективного решения этого вопроса. Последнее достигается в том случае, если месторождения запасов соли территориально совпадают с источниками дешевой электроэнергии [5, 6].

В настоящее время вопрос о выделении непредельных углеводородов из газа камерных печей уже не является предметом обсуждения. Наиболее рациональным путем использования этого газа единодушно признается организация произ-

водства аммиака. Однако не сразу было понято значение такого направления и его место в развитии всей сланцехимической промышленности.

После того, как были получены первые результаты испытаний полупромышленных установок термической переработки сланца в установках с твердым теплоносителем, сразу же возник вопрос о том, какое место эти агрегаты могут занять в дальнейшем развитии сланцехимической промышленности. В 1957 г. возникла идея использовать газ этих установок в качестве сырья для производства аммиака. В это время ошибочно были связаны два самостоятельных вопроса. Состояние опытных работ по освоению новых агрегатов в то время еще не позволяло приступить к проектированию промышленного предприятия (сказанное относится и к настоящему времени). Уже тогда было видно, что на окончательное освоение новых агрегатов потребуется не менее 5—6 лет. Однако, даже после этого невозможно сразу же приступить к строительству азототукового завода. Дело в том, что указанный газ не может быть конвертирован без предварительного выделения из него непредельных углеводородов. По этой причине одновременно со строительством азототукового комплекса пришлось бы вести строительство комплекса цехов по разделению газа и переработке непредельных углеводородов. Следовательно, в результате указанной постановки вопроса решение проблемы организации в Эстонской ССР производства азотных удобрений было поставлено в зависимость от сроков освоения новых методов термической переработки сланцев и решения вопроса об организации переработки непредельных углеводородов, выделенных из сланцевого газа. Все это значительно замедлило бы развитие химической промышленности в республике. В противоположность этому при использовании газа камерных печей для синтеза аммиака вопрос о начале строительства не был бы связан с какими-либо условиями, обусловленными самой сланцехимической промышленностью.

О необходимости использования газа камерных печей для синтеза аммиака мы писали уже в 1959 г. [7]. В этом же году на конференции, посвященной вопросам производства и применения азотных удобрений в Северо-Западной зоне СССР, с такими же заявлениями выступали Н. Серебрянников [8] и А. Савченков [9]. Обстоятельные исследования по этому вопросу имеются также у И. Кагановича [10].

Выступая за первоочередное использование газа камерных печей для развития химической промышленности в сланцевом бассейне, мы отнюдь не умаляем значение развития термической переработки сланца в установках с твердым теплоносителем. Эти установки послужат базой для последую-

щего развития сланцехимической промышленности на более высоком уровне.

В течение пятилетнего периода было рассмотрено несколько вариантов промышленного внедрения этого метода. На первой стадии изучения этого вопроса в 1958 году одним из нас совместно с другими специалистами [11] был изучен вариант переработки 1,3 млн. тонн сланца в год. В качестве аналога для сравнения нами был выбран комплекс, основанный на переработке пропана и бутана, выделенных из попутного газа. Расчеты показали, что при производстве непредельных углеводородов из нефтяного сырья 75% всех затрат на производство сконцентрировано в себестоимости этилена, пропилена и бутилена, а стоимость побочной продукции не оказывает значительного влияния на результаты расчетов. Наоборот, при сланцевом варианте стоимость побочной продукции превышает стоимость непредельных углеводородов. Отсюда следовало, что только в условиях комплексной переработки всех органических продуктов термического разложения сланцев возможно экономичное производство этилена, пропилена и бутилена.

О целесообразном масштабе переработки сланца по новому методу высказывались различные мнения. Упомянутый выше масштаб — переработка 1,3 млн. сланца в год — соответствовал минимально возможному масштабу, исходя из производительности имевшихся в то время установок разделения газа и переработки отдельных фракций. В последнее время разработаны проекты значительно более мощных установок разделения газа, соответствующие выпуску до 60 тыс. тонн этилена в год [12]. Если принять, что на сланцехимическом комбинате будут установлены две такие установки, то масштаб переработки сланца по газовому режиму будет соответствовать 4,3 млн. тонн в год. При этом учитывается, что предельные углеводороды, содержащиеся в сланцевом газе, будут подвергнуты пиролизу. Указанный фактор, конечно, не является единственным при решении вопроса о выборе масштаба переработки сланца. По данному вопросу имелись и другие точки зрения. М. Письмен и В. Ермаков [13] предлагали организовать переработку 7,5 млн. тонн сланца в год. Такой же масштаб предлагали И. Галынкер, А. Кылль, С. Файнгольд и др. [14]. Последними были рассмотрены два варианта переработки сланца, во-первых, по смоляному режиму с глубокой переработкой смолы и, во-вторых, по газовому режиму без глубокой переработки смолы. Возможный годовой объем производства этилена по первому варианту по данным авторов составил бы 38 тыс. тонн, а по второму варианту — 120 тыс. тонн. Следовательно, с точки зрения экономики разделения

газа второй вариант является более приемлемым. Авторы [14] утверждают, что переработка сланца по предлагаемым схемам является «абсолютно эффективной как по эксплуатационным, так и по капитальным затратам». По нашему мнению, оценивая эффективность производства и переработки углеводородных газов, можно руководствоваться классификацией газов, предложенной Н. Тележкиным и В. Фриденбергом [15] на основании анализа экономических показателей большого числа выполненных за последние годы проектов. По этой классификации сланцевый газ, содержащий 285—300 *кг* в сумме этилена и пропилена, относится ко второй категории. Переработка такого газа требует капитальных и эксплуатационных затрат на 15—20% больше, чем переработка наиболее эффективных видов сырья.

Дальнейшие работы показали, что содержание непредельных углеводородов в сланцевом газе может быть значительно повышено. На полупромышленной установке были проведены предварительные испытания, при которых были аппаратурно разделены зоны полукоксования и пиролиза летучих. При этом содержание суммы этилена и пропилена в газе достигало 481 *кг* на 1000 $м^3$. Такой газ с точки зрения экономики разделения газа можно признать высокоэффективным. Выход газа зависит от количества смолы, подвергаемой пиролизу. Если подвергнуть пиролизу всю тяжелую и среднюю смолу, то выход газа достигнет 96 $м^3$ на одну тонну сланца. Минимальный масштаб переработки сланца в таком случае уменьшился бы до 2 млн. тонн.

Следует отметить, что пиролиз не является единственным средством повышения эффективности смоляного варианта. Таким же средством может быть коксование смолы. Ранее вопрос о коксовании смолы ставился главным образом в связи с организацией производства ионообменников на базе смоляного кокса. В последнее время основное внимание уделяется вопросу получения качественного электродного кокса. Особую актуальность проблема коксования приобретает в связи с необходимостью увеличить ресурсы легких фенолов сланцевой смолы, а также ввиду того, что не представляется возможным резко повысить качество сланцевого битума, производство которого ранее предполагалось организовать в весьма большом масштабе.

На первом этапе изучения рассматриваемого вопроса предполагалось, что для внедрения новых методов термической переработки сланцев необходимо построить новый сланцехимический комбинат. Строительство такого комбината потребует значительных капитальных затрат на создание, помимо основных цехов, также комплекса общекомбинатских объек-

тов и служб. Кроме того потребовались бы значительные сопряженные капитальные затраты на расширение добычи сланцев. Возникает вопрос, целесообразно ли сразу приступить к строительству нового комбината, или вместо этого создать новый комплекс производств на базе действующих предприятий? Последний вариант позволил бы: 1) достичь немалую экономию за счет сокращения объема строительства общекомбинатских объектов, 2) уменьшить размер сопряженных капитальных затрат, 3) обеспечить гарантированный объем реализации шпалопропиточного масла, цена которого значительно превышает цену топочного масла (поскольку возможности реализации шпалопропиточного масла ограничены, то в первую очередь будут использованы ресурсы действующих заводов), 4) ускорить развитие химической промышленности в республике. Последнее обстоятельство объясняется тем, что по первому варианту при строительстве нового комбината в течение первых лет предстояло бы выполнить значительный объем подготовительных работ, строительство же основных цехов неизбежно отодвигалось бы на более поздний срок.

Если взять за основу смоляной вариант переработки сланцев, то в условиях комбината Кивиыли не может быть обеспечено эффективное использование непредельных углеводородов. Это объясняется тем, что в условиях комбината можно организовать переработку не более 2—3 млн. тонн сланца в год. Годовой объем газа при этом не превысит 80—120 млн. $м^3$. Этого явно недостаточно для экономичной переработки газа.

Указанные трудности будут преодолены при использовании пиролиза смолы. Прежде всего это позволит значительно увеличить объем производства газа и в то же время использовать любую часть смолы для химической переработки или для получения шпалопропиточного масла, а неиспользуемую часть смолы подвергнуть пиролизу. Поскольку на комбинате Кохтла-Ярве им. В. И. Ленина также может возникнуть проблема замены туннельных печей, то, возможно, окажется целесообразным организовать централизованную переработку газа двух комбинатов.

Выдвигая вопрос о внедрении нового метода переработки сланца в условиях действующих комбинатов, мы отнюдь не возражаем против строительства нового сланцехимического комбината. По нашему мнению необходимость строительства такого комбината возникнет тогда, когда будут исчерпаны возможности реконструкции действующих комбинатов. Этот вопрос требует еще тщательного изучения, чтобы правильно определить последовательность начала строительства новых цехов и заводов сланцехимической промышленности.

Наряду с развитием термической переработки сланцев бу-

дет организована также химическая переработка сланцевого керогена и получение на этой основе насыщенных дикарбоновых кислот, полиэфиры которых могут быть использованы в качестве морозостойкого пластификатора поливинилхлоридной смолы и для получения пенополиуретанов [19]. Разработано два способа окисления сланцевого керогена: 1) окисление слабой азотной кислотой в автоклавах [16] и 2) окисление воздухом водных и воднощелочных суспензий в автоклавах или в окислительных колоннах [17]. Нами изучена экономическая сторона первого метода [18]. В ориентировочных расчетах мы исходили из некоторой аналогии в вероятной технологии получения дикарбоновых кислот из сланцевого керогена с технологией получения адипиновой кислоты из анола, т. е. смеси циклогексанона и циклогексанола, которая в свою очередь получается в результате переработки бензола. Проведенный расчет, достоверность которого на данной стадии изучения экономики достаточна, показал, что себестоимость смеси дикарбоновых кислот из сланцевого сырья будет находиться на уровне 70% от перспективной себестоимости адипиновой кислоты, полученной из бензола, а сумма прямых и сопряженных капитальных затрат в обоих случаях будет почти равной.

Если при термической переработке сланцев экономически оправданный масштаб переработки превышает несколько миллионов тонн сланца в год, то при производстве дикарбоновых кислот масштаб переработки сланцев не превышал бы нескольких сот тысяч тонн в год. Это объясняется тем, что при такой переработке образуется ограниченное количество однотипных соединений, дальнейшая переработка которых будет происходить в одном технологическом цикле.

Поскольку для получения дикарбоновых кислот требуется большое количество азотной кислоты (4 тонны мнг. на 1 тонну), то производство их окажется достаточно эффективным только в том случае, если оно будет организовано вблизи от азототукового завода. Это обстоятельство еще раз подтверждает, насколько важно продумать все стороны вопроса создания комплекса предприятий химической промышленности в сланцевом бассейне.

Систематическое изучение этих вопросов мы начали в конце 1959 года. К этому времени стали известными общие результаты исследования факторов, влияющих на формирование районных комплексов химической промышленности в тех районах СССР, где для развития этой отрасли имеются особо благоприятные условия и оно будет происходить в направлении общесоюзной специализации как, например, в Восточной Сибири, Поволжье, Донбассе и др. [20, 21]. Руководствуясь ме-

тодикой этих работ мы попытались оценить сырьевые, энергетические и др. факторы развития химической промышленности в Эстонской ССР.

Отличительной особенностью химической промышленности является то обстоятельство, что большинство химических продуктов потребляется в виде малотранспортабельных полупродуктов в самой химической промышленности. Отсюда вытекает необходимость формировать целые районные комплексы предприятий химической промышленности. Такой комплекс в пределах административно-экономического района должен включать прежде всего те предприятия, между которыми имеются наиболее тесные (технологические) связи. В пределах крупного экономико-географического района такой комплекс должен формироваться с учетом требования, чтобы в каждом районе в должной мере было развито производство наиболее массовой химической продукции: минеральных удобрений, лакокрасочных материалов, синтетических моющих веществ, изделий из пластических масс, синтетического волокна, резины. При этом следует учитывать, что не во всех случаях может быть организовано производство всех необходимых полупродуктов, особенно там, где отсутствует соответствующая сырьевая и энергетическая база.

Природные и экономические условия в Западном районе СССР не позволяют создать тут достаточно рациональный комплекс химической промышленности. Такой комплекс может быть создан на значительно бóльшей территории, например, в пределах территории, охватываемой создаваемой объединенной Северо-Западной энергосистемой. Рассмотрение перспектив развития химической промышленности в таком территориальном разрезе позволило бы более точно оценить энергетические и сырьевые ресурсы района.

Энергетический фактор является одним из определяющих при размещении химической промышленности. Особенно энергоемким является производство синтетических материалов — суммарный расход топлива и энергии при этом достигает 10—20 тонн условного топлива на 1 тонну готовой продукции. По этой причине производство синтетических материалов целесообразно организовать в районах добычи дешевого топлива. При этом надо исходить из энергетического баланса не только отдельного топливного бассейна, а всего прилегающего района [22]. Уровень производства электроэнергии в Северо-Западной зоне СССР несколько ниже общесоюзного. По этой причине необходимо тщательно взвесить перспективы организации здесь энергоемких химических производств и определить принципы их размещения внутри зоны. В ближайшие годы наиболее крупные энергетические мощности будут со-

зданы на прибалтийских ГРЭС, работающих на сланцах. Возможности расширения других крупных электростанций, работающих на нефти и природном газе, на первых порах будут ограничены ресурсами топлива. По этой причине в сланцевом бассейне складываются более благоприятные условия для развития относительно энергоемких химических производств. Однако этот фактор недостаточно учитывался при составлении семилетнего плана. Проведенный нами анализ расходной части энергобаланса в районном разрезе показал, что в соседних административных районах перспективный уровень расходования электроэнергии для производства химической продукции в расчете на душу населения выше, чем в Эстонской ССР.

Правильный выбор источников сырья для химической промышленности является одним из важнейших условий быстрого развития этой отрасли промышленности. В качестве углеводородного сырья в Северо-Западной зоне СССР могут быть использованы газы нефтеперерабатывающих заводов, природный газ и продукты переработки сланцев.

Природный газ будет использован для производства синтетического аммиака и ацетилена. Комплекс химических предприятий, основанный на переработке ацетилена, целесообразно создать там, где имеются запасы соли или где имеются предпосылки (свободные трудовые ресурсы) для организации производства ацетатного волокна. Поскольку в ЭССР таких условий нет, то, видимо, нецелесообразно ставить вопрос о производстве ацетилена из сланцевой смолы путем ее электрокрекинга [23].

Ресурсы непредельных углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах будут зависеть от масштаба и глубины переработки нефти. Направлением переработки нефти на Северо-Западе СССР будет неглубокая переработка с получением значительного количества топочного мазута, который нужен главным образом для снабжения электростанций.

Максимальный выход непредельных углеводородов на одном нефтеперерабатывающем заводе топливной схемы мощностью 6 млн. тонн по данным Г. Борисовича и др. [24] может достичь 240 тыс. тонн в год. Сравнивая вероятный уровень потребления нефти в этой зоне и вероятную потребность в непредельных углеводородах в Северо-Западной зоне СССР мы пришли к выводу, что ресурсы непредельных углеводородов на нефтеперерабатывающих заводах будут достаточными для покрытия основных потребностей. Этот вывод имеет важное значение при выборе направления развития термической переработки сланцев, так как подтверждает бо́льшую перспективность смоляного варианта переработки сланцев в сочета-

нии с пиролизом и коксованием смолы. В таком случае сланцехимический комбинат, наряду с производством производственных непредельных углеводородов, выпускал бы продукты переработки смолы, которые отличались бы от нефтехимических продуктов.

Подводя итог вышеприведенным рассуждениям можно сделать следующие выводы. Основным звеном формирующейся химической промышленности в сланцевом бассейне должен стать азототуковый завод. При выборе масштаба производства и ассортимента продукции необходимо иметь в виду, что продукция этого завода должна удовлетворять соответствующие потребности сельского хозяйства, а также потребности самой химической промышленности. Основным потребителем азотной кислоты должен стать завод по переработке сланцевого керогена. В 1959 году мы [25] высказали мысль, что в комплексе с азототуковым заводом целесообразно построить еще завод полиамидных волокон на базе переработки сланцевого бензола. Такой завод также явился бы потребителем полупродуктов азототукового завода (водорода, азотной кислоты, аммиака) и в то же время явился бы крупным потребителем электроэнергии. Дальнейшее изучение перспектив развития производства химических волокон показало, что в данных условиях осуществление этого варианта нецелесообразно. Учитывая благоприятные энергетические условия в сланцевом бассейне, вопрос об организации тут производства синтетических волокон не теряет своей актуальности. Следует тщательно изучить факторы (сырьевые ресурсы, энергоемкость, трудоемкость), определяющие целесообразность выбора того или иного типа волокон применительно к местным условиям.

По вопросу о выборе направления переработки непредельных улгеводородов в сланцевом бассейне имелись различные точки зрения. Наиболее вероятным направлением считается организация производства полиолефинов. Ресурсы бутилена могут быть использованы для производства дивинил-стирольных латексов.

В пределах настоящей статьи не представлялось возможным рассмотреть все идеи по вопросу развития сланцехимической промышленности. Жизнь показала, что многие идеи имеют весьма ценные стороны, и в то же время выявилась явная нецелесообразность осуществления других идей. Следует отметить возросшую экономическую зрелость выдвигаемых в последнее время предложений по развитию сланцехимической промышленности. Если в начале пятидесятых годов главное внимание было обращено на разработку различных схем пе-

реработки сланцев, а вопросы экономики, в лучшем случае, рассматривались лишь после составления законченных технологических схем, то в настоящее время разработка технических проблем происходит с одновременным и непрерывным изучением экономической стороны вопроса. Это позволит разработать наиболее рациональные предложения по дальнейшему развитию сланцехимической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Брызгалова. Труды ЛИЭИ, вып. 20, 1957, стр. 5.
2. А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда. Горючие сланцы, 2, 53 (1960).
3. Н. И. Зеленин. Труды ВНИИПС, вып. 8, 1959, стр. 8.
4. А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда. Труды ТПИ, Серия А, № 165, 1959. стр. 225.
5. Н. Некрасов. Вопросы экономики, 12, 33, (1958).
6. В. П. Флейшман. Хим. пром., I, 9, (1959).
7. А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда. Газ. Рахва Хяяль, 1959, 16 апр.
8. Н. Д. Серебрянников. Труды ЛИЭИ, вып. 37, 1961, стр. 107.
9. А. Ф. Савченков. Там же, стр. 96.
10. И. Я. Каганович, Я. Виру. Изв. АН Эстонской ССР, Серия общ. наук, I, 27 (1962).
11. Б. М. Андрианов, Г. Ф. Борисович, П. Р. Лагеда, П. А. Хохряков. Химия и технология топлив и масел, 10, 57 (1959).
12. Д. Я. Шинберг. ЖВХО им. Менделеева, I, 58 (1961).
13. М. Письмен, В. Ермаков. Газовая пром., 9, 21 (1958).
14. И. С. Галынкер, А. Т. Кылль, И. С. Файнголд и др, Горючие сланцы, I, 52 (1961).
15. Н. Тележкин, В. Фриденберг. Плановое хозяйство, 10, 16 (1958).
16. А. С. Фомина, Д. В. Вески, А. И. Ильин и др. Горючие сланцы, 2, 13 (1961).
17. В. А. Проскуряков, Е. Н. Новожилов. Тезисы докладов Научно-технической конференции Ленингр. технол. института им. Ленсовета. Л, Госхимиздат, 1961, стр. 46.
18. П. Р. Лагеда. Горючие сланцы, 2, 44 (1961).
19. Л. П. Панова, А. Ф. Николаев. См. лит. 17, стр. 95.
20. Особенности и факторы размещения отраслей народного хозяйства СССР. М., Изд. АН СССР, 1960.
21. Развитие производительных сил в Восточной Сибири, том Районные и межрайонные комплексные проблемы, том Химическая промышленность. М., Изд. АН СССР, 1960.
22. М. Вилевский. Вопросы экономики, 10, 3 (1959).
23. А. Д. Конкурин, В. Д. Обруков, Э. А. Колодин. См. лит. 17, стр. 114.
24. Г. Ф. Борисович, Н. А. Трутнев, П. А. Хохряков, Углеводородные газы — сырьевые ресурсы нефтехимии. М., Гостоптехиздат, 1960, стр. 68.
25. А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда. Газ. Рахва Хяял, 1959, 31 дек.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

*А. И. Кестнер**

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛОВ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

(Сообщение I)

Выделение и перегонка фенолов

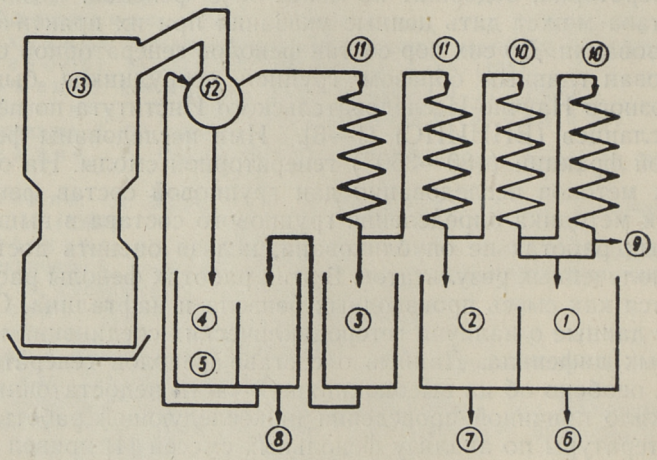
Смола, выделившаяся при переработке горючего сланца в газогенераторах, содержит не менее 30% фенолов. Выявление их состава может дать ценные указания при их практическом использовании. До сих пор состав фенолов генераторной смолы исследован главным образом группой сотрудников бывшего Всесоюзного Научно-Исследовательского Института по переработке сланцев (ВНИИПС) [1—3]. Ими исследованы фенолы широкой фракции (180—350°) генераторной смолы. На основе разных методов исследования дан групповой состав фенолов. Так как методика определения группового состава в вышеприведенных работах не опубликована, нельзя оценить достоверность полученных результатов. В этих работах фенолы рассматриваются как смесь производных бензола и нафталина. Отсутствуют данные о наличии гетероциклических соединений и производных дифенила. Данные о составе фенолов генераторной смолы, особено об их высококипящей части недостаточны, что послужило причиной проведения нижеследующей работы. Обзор литературы по анализу фенольных смесей [4] привел нас к мысли использовать при исследовании фенолов главным образом математические методы структурно-группового анализа. До сих пор математические методы с успехом применялись только при исследовании углеводородных смесей. Примененная нами методика анализа и полученные результаты опубликованы в настоящем сборнике [5, 6]. Ниже приведено описание предвари-

* В работе принимали участие Хэли Э. Раудсепп, К. Сиймер, М. Сийрак, А. Сууртaль, Э. Томан.

тельного этапа исследования состава фенолов генераторной смолы.

В Сланцеперерабатывающем Комбинате им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве работают пять газогенераторных станций, которые различаются по производительной мощности и по типам установленных генераторов. Имея в виду возможные изменения в конструкции и в производительности отдельных газогенераторных станций, мы не считали целесообразным исследовать среднюю пробу генераторной смолы со всех станций. Для взятия пробы была выбрана 4-я газогенераторная станция. 4-ая ГГС имеет достаточно большую производительность и в ней установлены генераторы только одного типа. Для исследования были взяты следующие пробы из разных мест конденсационной системы.

Проба 1 — смола из водяных охладителей.
Проба 2 — смесь смолы из трубчатых водяных и воздушных охладителей (средняя смола).
Проба 3 — смола из воздушного охладителя.
Проба 4 — смола из барильета.



Фиг. 1. Конденсационная система 4 газогенераторной станции СПК им. В. И. Ленина.

1. Смола из водяных охладителей. Место взятия пробы № 1. 2. Средняя смола. Место взятия пробы № 2. 3. Тяжелая смола. Место взятия пробы № 3. 4. Смола из барильета. Место взятия пробы № 4. 5. Пек. 6. Вывод подсмольной воды. 7. Средняя смола в склад. 8. Тяжелая смола в склад. 9. Вывод генераторного газа. 10. Водяные охладители. 11. Воздушные охладители. 12. Барильет. 13. Газогенератор

Схема конденсационной системы и места отбора проб показаны на фиг. 1. Выход средней смолы (проба 2) составляет

~93% от общего выхода смолы, выход тяжелой смолы (проба 3) ~6% и выход пека из барильета (проба 4) меньше 1%. Для дальнейшего исследования была приготовлена «суммарная смола» смешиванием проб 2 и 3 в соответствующих количествах. Имея в виду сравнительно небольшую долю тяжелой смолы в продукции генераторной станции, можно суммарную смолу считать почти идентичной средней смолой.

Взятые пробы подвергались анализу. Кроме обычных анализов проведено аналитическое обесфеноливание смолы 10%-ным раствором *NaOH*. *NaOH* было взято 10% в расчете на сырую пробу. Обрабатываемой смоле было прибавлено 30% бензола, чтобы улучшить процесс разделения слоев. Нейтральные масла выделялись из фенолята трехкратным экстрагированием эфиром. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства проб генераторной смолы

Показатель	Номер пробы			
	1	2	3	4
Приблизительная доля в продукции, %	30	93	6	1
Содержание воды, %	3,85	12,2	4,8	12,9
Показатели осушенной смолы:				
Плотность, d_4^{20}	0,9713	1,0013	1,0237	1,0333
Показатель преломления, n_D^{20}	1,5795	1,5800	1,5802	1,5808
Зольность, %	0,01	0,56	0,70	3,87
Гидроксильных групп, *мг-экв/г*	2,22	2,88	2,78	2,76
Фракционный состав:				
Начало кипения	177°	196°	227°	238°
выкипает до 200°	2,0	0,5	0	0
„ 250°	16,0	6,5	5,0	1,0
„ 300°	26,0	16,5	12,0	13,5
„ 360°	71,0	51,0	50,0	50,0
Получено фенолов, в % от сухой смолы	30,7	33,7	33,8	31,4
Содержание гидроксильных групп в фенолах, *мг-экв/г*	5,15	5,42	5,30	4,72
Выход гидроксильных групп, в % от их содержания в исходной смоле	71	64	65	53

Как видно из табл. 1, обесфеноливание проб 2 и 3 дает довольно сходные результаты. Сравнение данных анализа с заводскими анализами среднемесячных проб показывает, что взятые пробы по своим показателям соответствуют средней продукции 4-ой газогенераторной станции.

Фенолы для дальнейшего исследования были извлечены 10% раствором едкого натрия из средней пробы смолы, состоящей из проб 2 и 3.

Для обработки было взято 41,87 *кг* смолы, что соответствует 40,60 *кг* сухой смолы. Обесфеноливание проводили в реакторе емкостью 30 *л*. Из-за малой вместимости реактора обесфеноливание проводили в три приема. Так как все три опыта были проведены в тождественных условиях, в дальнейшем приведен только суммарный исход обесфеноливания.

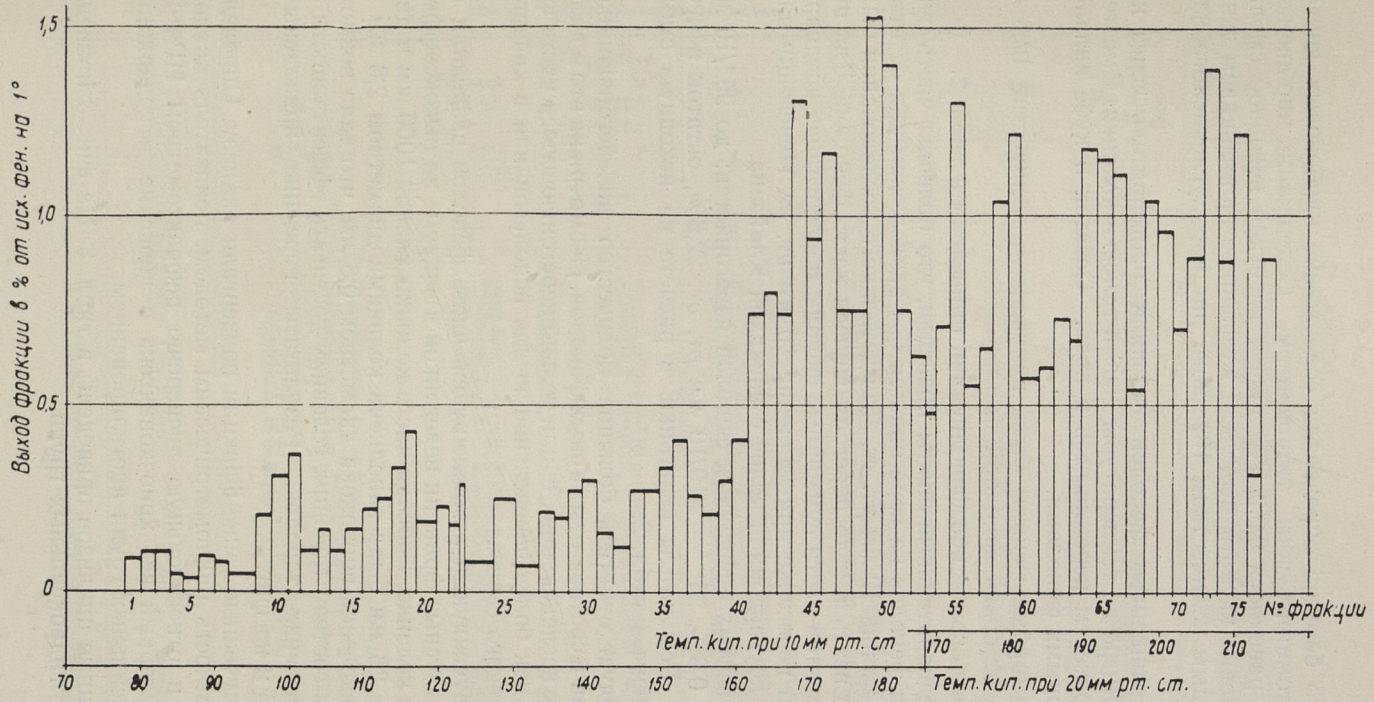
Для обесфеноливания взяли 4,54 *кг NaOH*, что соответствовало эквивалентному количеству гидроксильных групп в исходной смоле. Щелочь прибавили в два приема. При первой экстракции использовали 78%, при второй 22% от общего количества щелочи. Для ускорения разделения слоев исходные вещества были подогреты до 70—80°. После разделения фенолятного слоя последний дважды промывали газовым бензином для выделения нейтральных масел. Расход газового бензина на выделение нейтральных масел составляло по 5% от фенолята. Раствор нейтральных масел промывали раствором щелочи. Полученный водный слой присоединяли к фенолату.

Очищенный фенолят разлагали серной кислотой. Водный слой дважды промывали газовым бензином и полученный раствор присоединяли к фенолам. В полученной смеси фенолов и

Таблица 2

Результаты обесфеноливания средней пробы смолы

Наименование вещества	Количество вещества	
	кг	% от сухой смолы
Взято:		
исходной смолы, ...	41,87	103
в т. ч. сухой смолы	40,60	100
NaOH	4,54	11,2
Получено:		
фенолов	12,8	31,6
обесфеноленной смолы . . .	25,3	62,4
нейтральных масел	9,95	7,3
карбоновые кислоты . . .	0,34	0,8
Разность	+0,8	+2
Перегонка фенолов		
Перегоняется до 95° при 20 *мм рт. ст.*	—	0,2
Перегоняется до 210° при 10 *мм рт. ст.* , ... ,	—	7,2
Не перегоняется	—	23,6
Потери . . . . . ,	—	0,5



Фиг. 2. Весовой выход фенольных фракций

газового бензина определяли содержание карбоновых кислот кондуктометрическим титрованием. Содержание карбоновых кислот равнялось 0,069 *г-экв* на 1 *кг* сухой исходной смолы. Карбоновые кислоты выделяли из фенолов промыванием эквивалентным количеством 10%-ного раствора углекислого натрия.

Из очищенных фенолов отгоняли растворитель через колонку Вигре до температуры 180° в головке колонки. Вместе с растворителем перегонялась и вода. Остаток в кубе являлся суммарными фенолами.

Суммарные фенолы были получены в количестве 12,8 *кг* (31,6% от сухой исходной смолы).

Итоги опытов обесфеноливания приведены в табл. 2.

Предварительные опыты показали, что большая часть суммарных фенолов не перегоняется без разложения при остаточном давлении 10 *мм рт. ст.* Для детального исследования было решено взять только перегоняющуюся часть фенолов. Для выделения этой части суммарные фенолы подвергались предварительной перегонке при давлении 10 *мм рт. ст.* Перегонку провели в круглодонной колбе с насадкой Клайзена.

Из взятых осушенных фенолов перегоняется: до 95°/10 *мм рт. ст.* 0,9%, 95° — 210/10 *мм рт. ст.* 22,6%, остаток в кубе 74,8%. Результаты перегонки в расчете на исходную смолу приведены в табл. 2.

Следует отметить большое количество неперегоняющихся фенолов в составе суммарных фенолов. Несмотря на это в дальнейших исследованиях брали только перегоняющуюся часть фенолов, как более перспективную для использования в качестве химического сырья.

Полученную перегоняющуюся часть фенолов разделили на двухградусные фракции перегонкой в вакууме на высокоэффективной колонке. Рабочая часть колонки длиной 1000 *мм* и диаметром 28 *мм* была заполнена кольцами диаметром 2,8 *мм* из хромникелевой проволоки диаметром 0,3 *мм*, что дала возможность в соответствующих условиях достигать эффективности 30 теоретических тарелок. Результаты перегонки приведены в табл. 3 и на фиг. 2.

Полученные узкие фракции подвергали анализу. Определяли плотность пикнометрическим методом, показатель преломления и относительную дисперсию рефрактометром ИРФ-22, молекулярный вес криоскопически в диоксане и содержание гидроксильных групп ацетилированием.

Данные анализов приведены в табл. 3. На фиг. 3 приведен баланс гидроксильных групп.

Таблица 3

Итоги фракционной перегонки фенолов

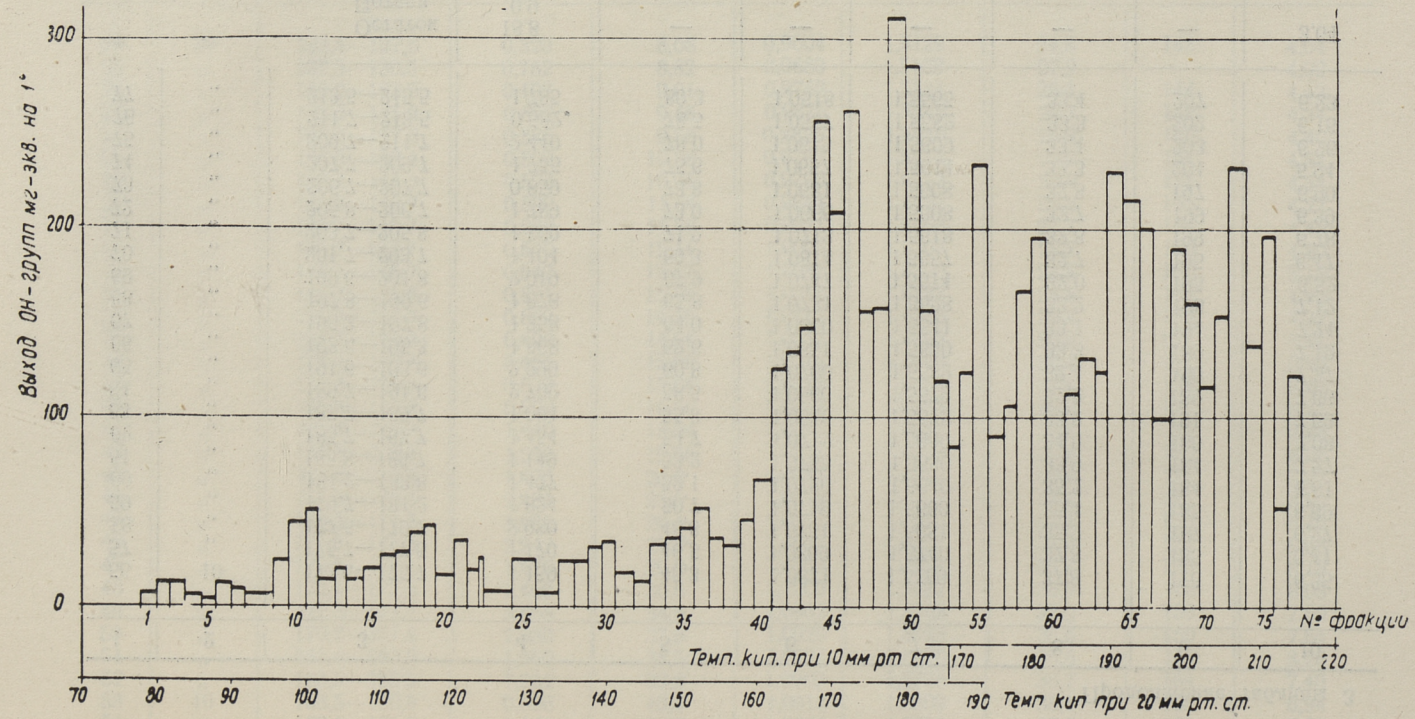
№	Давление *мм. рт. ст.*	Пределы кипения фракции	Выход фракции, в % от исходных фенолов	Перегонялось до данной фракции, в % от исходных фенолов	Плотность $d\ \frac{20}{4}$	Показатель преломления n_D^{20}	Относительная дисперсия ω	Молекулярный вес	Содержание *OH* групп, *мг-экв/г*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	20	77,7—79,8	0,175	0,18	0,9227	1,4915	25,3	109	3,15
2	„	79,8—81,7	0,204	0,38	0,9353	1,4944	25,1	115	4,64
3	„	81,7—83,8	0,228	0,61	0,9428	1,4975	26,1	113	4,24
4	„	83,8—85,7	0,089	0,69	0,9526	1,5005	25,9	116	4,47
5	„	85,7—87,7	0,079	0,78	—	1,5007	26,2	116	4,42
6	„	87,7—90,1	0,245	1,02	0,9628	1,5045	25,5	116	4,58
7	„	90,1—91,7	0,121	1,14	0,9502	1,5081	27,8	118	4,39
8	„	91,7—95,6	0,197	1,34	0,9566	1,5061	25,6	123	4,31
9	„	95,6—97,5	0,398	1,74	0,9677	1,5072	27,8	125	4,42
10	„	97,5—99,8	0,722	2,46	0,9585	1,5107	28,3	122	5,59
11	„	99,8—101,5	0,620	3,08	0,9758	1,5127	28,2	117	5,48
12	„	101,5—103,8	0,241	3,32	0,9750	1,5098	27,0	119	4,67
13	„	103,8—104,3	0,290	3,61	0,9747	1,5108	27,5	120	4,59
14	„	105,3—107,4	0,226	3,83	0,9689	1,5111	26,3	128	4,68
15	„	107,4—109,7	0,391	4,23	0,9674	1,5139	27,2	132	4,53
16	„	109,7—111,8	0,467	4,69	0,9653	1,5122	28,2	135	4,71
17	„	111,8—113,7	0,470	5,16	0,9696	1,5144	28,6	133	4,53
18	„	113,7—115,7	0,657	5,82	0,9701	1,5141	28,6	135	4,70
19	„	115,7—117,1	0,607	6,43	0,9637	1,5088	27,0	133	4,12
20	„	117,1—119,8	0,505	6,84	0,9628	1,5094	25,6	135	4,26
21	„	119,8—121,3	0,493	7,32	0,9657	1,5113	24,6	135	4,13
22	„	121,3—122,9	0,279	7,60	0,9637	1,5124	23,7	139	4,36
23	„	122,9—123,4	0,143	7,74	0,9594	1,5129	19,1	138	3,63

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
24	20	123,4—127,5	0,320	8,06	0,9604	1,5129	24,5	143	4,04
25	„	127,5—130,5	0,752	8,82	0,9680	1,5159	27,9	—	4,02
26	„	130,5—133,5	0,197	9,01	0,9752	1,5184	26,1	144	4,13
27	„	133,5—135,6	0,692	9,46	0,9875	1,5240	26,7	149	4,34
28	„	135,6—137,5	0,375	9,88	0,9825	1,5240	26,9	150	4,40
29	„	137,5—139,4	0,520	10,36	0,9793	1,5213	28,0	151	4,52
30	„	139,4—141,3	0,576	10,95	0,9790	1,5213	28,0	155	4,54
31	„	141,3—143,7	0,390	11,34	0,9844	1,5231	28,2	155	4,27
32	„	143,7—145,7	0,238	11,57	0,9921	1,5263	27,7	154	4,42
33	„	145,7—147,7	0,540	12,11	1,0006	1,5303	28,2	160	4,80
34	„	147,7—149,7	0,547	12,67	1,0046	1,5320	28,5	160	5,15
35	„	149,7—151,6	0,621	13,29	1,0096	1,5333	28,8	161	4,92
36	„	151,6—153,7	0,869	14,16	1,0147	1,5355	29,4	159	4,97
37	„	153,7—155,6	0,490	14,64	1,0233	1,5393	30,0	152	5,51
38	„	155,6—157,6	0,465	15,09	1,0314	1,5429	30,1	152	5,89
39	„	157,6—159,6	0,539	15,64	1,0389	1,5488	31,4	159	5,96
40	„	159,6—161,9	0,952	16,60	1,0464	1,5553	33,6	161	6,31
41	„	161,9—163,9	1,440	18,04	1,0594	1,5642	36,8	154	6,84
42	„	163,9—165,6	1,352	19,38	1,0861	1,5730	39,2	160	6,98
43	„	165,6—167,6	1,476	20,8	1,0843	1,5727	39,2	155	7,82
44	„	167,6—169,5	2,481	23,6	1,0878	1,5712	38,4	157	7,72
45	„	169,5—171,5	1,982	25,4	1,0971	1,5725	37,3	155	8,16
46	„	171,5—173,5	2,342	27,7	1,1095	1,5751	36,9	151	8,68
47	„	173,5—175,4	1,420	29,2	1,1050	1,5738	36,7	155	8,18
48	„	175,4—177,3	1,460	30.6	1,1000	1,5757	36,9	158	8,03
49	„	177,3—179,7	3,658	34,4	1,0982	1,5768	37,0	159	7,60
50	„	179,7—181,4	2,380	37,8	1,0926	1,5695	35,6	159	7,54
51	„	181,4—183,5	1,560	38,5	1,0921	1,5690	35,6	162	8,26
52	„	183,5—185,5	1,262	39,8	1,0909	1,5736	36,7	164	7,40
53	10	168,5—169,8	0,626	40,4	1,0913	1,5809	38,1	165	6,94
54	„	169,8—171,6	1,141	41,6	1,0901	1,5801	37,6	169	6,82
55	„	171,6—173,6	2,590	44,1	1,0899	1,5769	37,6	171	7,06

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
56	10	173,6—175,7	1,159	45,3	1,0871	1,5759	37,8	176	6,35
57	„	175,7—177,5	1,170	46,5	1,0809	1,5740	37,8	185	6,41
58	„	177,5—179,7	2,980	48,8	1,0751	1,5681	35,9	187	6,27
59	„	179,7—181,2	1,824	50,7	1,0719	1,5660	35,4	185	6,69
60	„	181,2—183,8	1,477	52,1	1,0726	1,5640	35,2	184	6,81
61	„	183,8—185,7	1,149	53,2	1,0755	1,5630	33,9	184	7,27
62	„	185,7—187,7	1,454	54,7	1,0712	1,5600	34,0	186	7,08
63	„	187,7—189,7	1,064	55,8	1,0646	1,5572	33,2	191	7,29
64	„	189,7—191,6	2,702	58,5	1,0660	1,5572	32,2	189	7,66
65	„	191,6—193,6	2,290	60,8	1,0700	1,5582	32,4	190	7,37
66	„	193,6—195,3	1,868	62,6	1,0851	1,5650	33,3	189	7,12
67	„	195,3—197,8	1,358	64,0	1,0860	1,5641	33,1	194	7,24
68	„	197,8—199,6	1,878	65,8	1,0731	1,5628	33,2	198	7,12
69	„	199,6—201,8	2,019	67,9	1,0747	1,5614	32,0	195	6,52
70	„	201,7—203,7	1,404	69,3	1,0814	1,5657	32,7	195	6,47
71	„	203,7—205,8	1,860	71,2	1,0713	1,5618	32,8	199	6,78
72	„	205,8—206,7	1,789	73,0	1,0666	1,5608	32,7	199	6,39
73	„	206,7—207,7	0,859	73,8	1,0681	1,5608	32,8	197	6,90
74	„	207,7—209,7	1,755	75,6	1,0657	1,5614	33,3	204	5,94
75	„	209,7—211,7	2,440	78,0	1,0615	1,5609	33,4	203	6,26
76	„	211,7—213,5	0,582	78,5	1,0557	1,5582	33,3	202	6,16
77	„	213,5—215,5	1,785	80,3	1,0518	1,5565	33,4	207	6,23
		Остаток	18,8	—	—	—	—	—	3,64
		Потери	0,9						



Фиг. 3. Выход гидроксильных групп в фенольных фракциях

На основании полученных данных можно сделать некоторые выводы о составе исследуемых фенолов. Уже кривая перегонки указывает на разделение фенолов на две части: на долю нисших фенолов с температурой кипения до 160° 20 *мм рт. ст.* (фракции 1—39) выпадает только 15,6% от исходных фенолов. В пределах одной фракции выкипает в среднем 0,4% от исходных фенолов. На долю высших фенолов с температурой кипения с 160° 20 *мм рт. ст.* до 215° 10 *мм рт. ст.* (фракции 40—77) выпадает 64,8% от исходных фенолов, что соответствует 1,7% на одну фракцию. Разделение фенолов на две отличающиеся части подтверждает и скачок на кривых данных анализа. Во всех кривых отмечается скачок около фр. 40.

Результаты перегонки выражены в виде обычно применяемых широких фракциях фенолов (табл. 4).

Таблица 4

Свойства широких фракций фенолов

Фракция	Составляющие узкие фракции	Пределы кипения при 20 *мм рт. ст.*	Выход в % от исходных фенолов	Средний молекулярный вес	Среднее содержание гидроксильных групп, *мг-экв/г*
I	2—24	80—125	7,9	128	4,59
II	25—37	125—155	6,6	166	4,69
III	38—52	155—185	25,1	157	7,65
IV	52—77	185—233	40,5	190	6,79

Исследуя кривую перегонки, отмечаются некоторые ясно выраженные максимумы. Сравнение соответствующих им температур кипения с температурами кипения известных фенолов дает возможность сделать некоторые выводы.

Максимум, который отвечал бы температуре кипения оксибензола, равную 86° (здесь и в дальнейшем температуры кипения указаны при давлении 20 *мм рт. ст.*), не отмечается. Это указывает на небольшое содержание оксибензола в исследуемых фенолах. Первый максимум в области 90° соответствует *о*-крезолу (т. к. 90,5°). Максимум в пределах 97,7—101,5° соответствует *п*-крезолу (т. к. 101,4), *о*-этилфенолу (т. к. 101,5°) и *м*-крезолу (т. к. 102,3°). Меньший максимум в пределах 103,8—105,3° соответствует 2,4- и 2,5-диметилфенолам (т. к. 105,0°). Следующий больший максимум отмечается в пределах 112—117°. Из индивидуальных фенолов выкипают в этих пределах *м*-этилфенол (т. к. 114,5°), *п*-этилфенол (т. к. 115°), 2,3-диметилфенол (112,0°), 3,5-диметилфенол (117,0°) и *о*-изопропилфенол (111,7°).

Присутствие всех перечисленных фенолов нельзя конечно считать доказанным. Присутствие большинства из них можно все-таки считать достоверным, так как они найдены в продуктах пиролиза горючих сланцев также ранними исследованиями. Имея в виду небольшое значение низших фенолов в общем количестве перегоняющихся фенолов и отсутствие явно доминирующего компонента в них указывает на нерентабельность возможного промышленного выделения индивиудальных фенолов из них. Поэтому исследование присутствия отдельных индивидуальных фенолов в составе низших фенолов считали нецелесообразным.

Анализ кривой содержания гидроксильных групп указывает на большое содержание нейтральных соединений в низших фенолах. Даже в областях максимумов кривой перегонки, где и содержание гидроксильных групп имеет наибольшее значение, необходимо предположить присутствие заметного количества соединений, не содержащих гидроксильных групп.

Выводы

1. Показано, что 10%-ным раствором едкого натрия выделяется из генераторной смолы 31,6% фенолов.

2. Большая часть фенолов не перегоняется без разложения при остаточном давлении 10 *мм рт. ст.* До 210° при 10 *мм рт. ст.* перегоняется 22,6% от суммарных фенолов.

3. Показано, что фенолы, перегоняющиеся до 210° при 10 *мм рт. ст.*, распределяются по широким фракциям следующим образом:

в пределах	80—125°	при 200 *мм* выкипает	7,9%
„	125—155	„	6,6%
„	155—185	„	25,1%
„	185—233	„	40,5%

Данные получены из результатов перегонки фенолов на двухградусные фракции.

4. Перегоняющиеся фенолы можно разделить на низкокипящую (до 160° 20 *мм рт. ст.*) и высококипящую (выше 160° 20 *мм рт. ст.)* части. На границе низших и высших фенолов все химические и физические показатели резко изменяются.

5. Низшие фенолы образуют 15,6% от перегоняющихся фенолов (1,12% от исходной смолы). Выход высших фенолов 64,8% от перегоняющихся фенолов (4,63% от исходной смолы).

6. Высшие фенолы содержат двухатомные фенолы. В фракциях содержится 1,2—1,5 *г-экв* гидроксильных групп на 1 *моль*.

Большая часть (86,2%) гидроксильных групп перегонялась с высшими фенолами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Гарновская. О химическом составе и путях практического использования фенолов средней фракции сланцевой смолы. Диссертация. Ленинград, 1954.
2. Е. Феофилов, Г. Н. Гарновская, Е. П. Паршина. Химия и технология горючих сланцев. Труды ВНИИПС 4, 205 (1955).
3. Г. Н. Гарновская. Отчеты по теме ЗА. Фонд ВНИИПС, 1954.
4. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев (Сообщение II). См. наст. сборник, стр. 29.
5. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев (Сообщение III). См. наст. сборник, стр. 43.
6. А. И. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев. (Сообщение IV). См. наст, сборник, стр. 57.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Т. Раудсепп, А. И. Кестнер

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛОВ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

(Сообщение II)

Обзор литературных данных по исследованию фенолов переработки твердого топлива

Присутствие фенолов является характерной для жидких продуктов термической переработки всех видов твердого топлива. Хотя состав фенолов, выделенных из смол различного происхождения, зависит от природы исходного топлива, существует и некоторая аналогия между фенолами горючих сланцев и других видов топлива. Фенолы каменного и бурого углей изучены гораздо подробнее сланцевых фенолов, поэтому обзор работ по исследованию фенолов каменного и бурого углей может дать ценные сведения для исследователя сланцевых фенолов.

Многочисленные работы по исследованию фенолов подытожены в обзорных статьях [1—3]. Выяснено, что состав фенолов зависит от температуры пиролиза исходного органического вещества твердого топлива [4]. При температуре выше 700° выход фенолов сокращается, их состав упрощается и повышается содержание простейших представителей гомологических рядов.

Перечень индивидуальных фенолов, идентифицированных до сих пор в смолах разных видов топлива, приведен в табл. 1. У каждого соединения дана ссылка на литературу. В большинстве случаев дана ссылка только на статью первого исследователя данного соединения.

Температуры кипения фенолов во многих случаях получены из справочных изданий [129, 130].

Таблица 1

Фенолы, идентифицированные в смолах термической переработки твердых топлив

Название соединения	Температура кипения		Идентифицировано	
	760 *мм рт. ст.*	20 *мм рт. ст.*	из сланцевой смолы	из смол других видов твердого топлива
1	2	3	4	5
Фенол	182	86	5, 6, 20	17
2-метилфенол	191	91	7, 8	18
3-метилфенол	203	101	7, 8	19, 35
4-метилфенол	202	103	7, 8	41
2, 3-диметилфенол	218	112	9	98
2, 4-диметилфенол	212	105	7, 8	53
2, 5-диметилфенол	212	105	7, 8	21 97
2, 6-диметилфенол	203		10, 125	100
3, 4-диметилфенол	225	122	7, 8, 20	19, 51
3, 5-диметилфенол	220	117	11, 20	19, 51
2-этилфенол	208	102	10	23
3-этилфенол	214	115	9	24
4-этилфенол	219	115	9, 12	24, 98
2, 3, 4-триметилфенол	236		—	159
2, 3, 5-триметилфенол	235		—	24
2, 3, 6-триметилфенол			—	32
2, 4, 5-триметилфенол	232		—	26, 157
2, 4, 6-триметилфенол	220		10, 125	27
3, 4, 5-триметилфенол	248		—	30
2-метил-3-этилфенол	227		—	25
2-метил-4-этилфенол	225		13	26, 156
2-метил-5-этилфенол	228		—	43
2-метил-6-этилфенол	214		—	28
3-метил-4-этилфенол	240		13	29, 151
3-метил-5-этилфенол	233—6		—	24
3-метил-6-этилфенол			—	27, 156
4-метил-2-этилфенол	219		—	27, 29, 156
4-метил-3-этилфенол	225		—	25
2-*н*-пропилфенол	223		—	156, 159
3-*н*-пропилфенол	231		—	25, 159
4-*н*-пропилфенол	233	120	—	25, 159
2-*и*-пропилфенол	215	112	—	28, 151, 160
3-*и*-пропилфенол	228	120	—	25
4-*и*-пропилфенол	228	123	—	25, 157
2, 3, 4, 5-тетраметилфенол			—	159
2, 3, 5, 6-тетраметилфенол	248		—	24, 31
2, 3-диметил-6-этилфенол			—	159
3, 5-диметил-4-этилфенол			—	26, 159
2, 4-диэтилфенол			—	159
2, 6-диэтилфенол			—	159
3, 5-диэтилфенол	248		—	26, 157

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
2-метил-4-*н*-пропилфенол	240		—	29
2-метил-5-*и*-пропилфенол			—	25
3-метил-4-*и*-пропилфенол	238		—	159
3-метил-5-*н*-пропилфенол			—	32
3-метил-5-*и*-пропилфенол	237		—	29
4-метил-2-*н*-пропилфенол	234		—	159
3-*н*-бутилфенол	249		—	29
4-*н*-бутилфенол	248		—	29, 25
4-*сек*-бутилфенол	243		13	29
3-метил-2-пропен-1-илфенол			—	32
2-этил-6-*н*-пропилфенол			—	32
3-этил-4-*н*-пропилфенол			—	32
4-этил-3-*н*-пропилфенол			—	32
2,4-ди-*н*-пропилфенол	263		—	32
4-и-пропил-3-*н*-пропилфенол			—	32
2-фенилфенол	275	163	—	26
3-фенилфенол	300		—	33
4-фенилфенол	308	194	—	34
2-циклогексилфенол			—	32
2-бензилфенол			—	132
4-бензилфенол			—	131, 132
2-(β-нафтилфенол)			—	161
2-оксидифенилоксид			—	33
3-оксидифенилоксид			—	35
5, 6, 7, 8-тетрагидронафтол-1			—	32
5, 6, 7, 8-тетрагидронафтол-2			—	32
1-нафтол	283	158	14	36
1-нафтол	288	162	14	36
4-метил-1-нафтол			—	32
1-метил-2-нафтол			—	32
3-метил-2-нафтол			—	29
4-метил-2-нафтол			—	32
6-метил-2-нафтол			—	32
7-метил-2-нафтол			—	32
8-метил-2-нафтол			—	32
2-этил-1-нафтол			—	32
2,6-диметил-1-нафтол			—	32
5, 7-диметил-1-нафтол			—	32
4-инданол	244		—	52
5-инданол	251		—	30
4-инденол			—	32
5-инденол			—	32
3-метил-4-инданол	250		—	29
5-метил-4-инданол	250		—	29
6-метил-4-инданол	257		—	29
7-метил-4-инданол	262		—	29
1-метил-5-инданол	258		—	29
3-метил-5-инданол	257		—	29
4-метил-5-инданол	258		—	29
6-метил-5-инданол	257		—	29
7-метил-5-инданол	269		—	29

1	2	3	4	5
5, 7-диметил-4-инданол		154	—	29
2-оксифенантрен			—	37, 161
4-оксифенантрен			—	161
2-оксифлуорен			—	33
4-метил-9-оксифлуорен			—	46
7-оксикумарон	240		—	52
2-оксидибензофуран			—	33
3-оксидибензофуран			—	3
7-метил-2-оксихинолин			—	45
2, x, y, 6-тетраалкилфенол			—	29
алкенилфенол I			—	32
алкенилфенол II			—	32
алкенилфенол III			—	32
циклоалкенилфенол I			—	32
циклоалкенилфенол II			—	32
2-алкилциклогексилфенол I			—	32
2-алкилциклогексилфенол II			—	32
оксикумарон $C_{11}H_{12}O_2$			14	—
этил-или-диметилинданол		160	—	29
x, y-диметил-4-инданол			—	29
1, 2 или 3-метил-4-инданол			—	32
3,4-двухядерный фенол			—	32
2,5- или 2,7-диметил-1-нафтол			—	32
метил-2, 3 или 4-оксифлуорен			—	32
Многоатомные фенолы и их моноэфиры				
пирокатехин	246	134	13	39
3-метилпирокатехин				40
4-метилпирокатехин	251		—	40
3-этилпирокатехин			—	41
4-*н*-пропилпирокатехин			—	42
3, 4-диметилпирокатехин			—	41
4, 5-диметилпирокатехин			—	41
4-т-бутилпирокатехин			—	42
резорцин	277	168	—	43, 44
2-метилрезорцин	271		—	40
4-метилрезорцин	269		—	40
5-метилрезорцин	290		—	40
2, 4-диметилрезорцин			13	40
2, 5-диметилрезорцин	280		13	—
4, 5-диметилрезорцин			13	—
4, 6-диметилрезорцин	215	106	13	—
2, 4, 5-триметилрезорцин			166	—
гидрохинон	286	175	—	43, 44
2-метилгидрохинон			—	165
2, 6-диметилгидрохинон			15	—

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
2, 2-диоксидифенил	325	185	—	45
1, 4-диоксинафталин			13	—
1, 5-диоксинафталин			13	—
2, 7-диоксинафталин			13	—
пирогаллол	309			46
1, 2, 4-триоксинафталин			—	46
1, 4, 5-триоксинафталин			—	46
2-метоксифенол	205		7,2	100
4-метил-2-метоксифенол			—	100
2-этоксифенол			—	132
3-метоксифенол	244		—	28
3-аллилоксифенол			—	132
4-метоксифенол			—	132
4-пропоксифенол			—	132
тетраметилдифенол			—	33
двухатомный фенол $C_9H_{12}O_2$			14	—
метиловый эфир пирогаллола			—	100

Как видно из табл. I, до сих пор открыто в смолах пиролиза твердых топлив 132 разных фенола, из них структура 17 фенолов установлена приблизительно. В сланцевых фенолах идентифицирован 31 фенол, в фенолах каменных и бурых углей 122 фенола. Такая разница обусловлена небольшим числом работ, посвященных исследованию фенолов горючих сланцев и ни в коем случае не указывает на более простой состав последних.

Большинство исследователей использовали фракционную перегонку как первый этап при разделении суммарных фенолов. Первые исследователи применяли для перегонки колбу Кляйзена или простой дефлегматор. В настоящее время обычно применяются высокоэффективные дистилляционные колонки. Но физико-химическая природа фенолов устанавливает границы, которые нельзя переходить усовершенствованием техники перегонки. Как показано Парантом [47] и Свентославским [48], фенолы образуют полиазеотропные смеси, что причиняет распределение одного компонента между несколькими фракциями с довольно широкими пределами кипения. Наличие в фенолах инородных веществ еще более увеличивает возможность образования азеотропных смесей; это указывает на необходимость предварительной очистки фенолов до перегонки.

Несмотря на это, перегонка является наиболее удобным методом разделения сложных фенольных смесей на узкие

фракции. Кроме самих фенолов с той же целью применена фракционная перегонка их бутиловых [29] и виниловых [131, 132] эфиров. Разделение фенолов на фракции с узкими пределами кипения существенно упрощает их последующий анализ. Для разделения и идентифицирования индивидуальных фенолов ранние исследователи применяли главным образом химические методы. Среди них самым распространенным является синтез арилгликолевых кислот из фенолов и хлоруксусной кислоты в щелочной среде, по уравнению:

$$ArOH + ClCH_2COOH + 2NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow ArOCH_2COONa + NaCl + H_2O.$$

Арилгликолевые кислоты имеют сравнительно высокую температуру плавления, что дает возможность их идентифицирования по температуре плавления. Кроме самих арилгликолевых кислот с той же целью применены их амиды, анилиды и другие производные. Определение точки плавления арилгликолевой кислоты считается классическим методом для идентифицирования фенолов. В литературе имеются данные о температурах плавления арилгликолевых производных многих фенолов. Наметкин, Мельников, Баскаков и Бокарев [49] приводят температуру плавления арилгликолевых кислот и их производных для 154 фенолов.

Сульфокислоты, полученные сульфированием фенолов, разлагаются перегретым водяным паром. Температура разложения оксисульфокислот зависит от структуры исходного фенола, что дает возможность селективно выделить компоненты исходной смеси [38, 41, 42]. Для разделения фенолов применены селективное нитрование [7, 8], получение сложных эфиров бензойной [16], нитробензойной [16] или метоксифталевой кислоты [38] и синтез других их производных. Николаус [50] рекомендует для идентифицирования фенолов эфиры фенилкоричной кислоты и приводит соответствующие постоянные для многих фенолов.

Из работ, которые проведены химическими методами, можно отметить [5—26, 30, 31, 33—46, 51—60, 109].

Трудоемкость и сравнительно малая эффективность химических методов при исследовании сложных смесей привело в последнее время к широкому распространению физических методов.

Среди физических методов для разделения фенолов наиболее распространенные хроматографические. Но адсорбционная хроматография применима главным образом для выяснения индивидуального состава простейших фенолов [61,

133—135] или для разделения фенолов по группам [62, 63, 137, 138]. Для разделения фенолов по группам использованы также их ацетильные производные [64], которые после хроматографирования омылялись. Эффективнее минеральных адсорбентов оказались целлюлоза для разделения двухатомных [65] и полиамиды для разделения одноатомных [66—68, 139]. Для разделения фенолов применены также ионообменные смолы [69] и хроматография на пластинке [144].

Широкое распространение для разделения фенолов получила в последние годы хроматография на бумаге. Отметим из многочисленных работ только некоторые [70—77, 130]. Террес [75] идентифицировал с помощью хроматографии на бумаге в буроугольной смоле 23 индивидуальных фенола. Во многих работах [76—80, 140—142] приведены значения R_F для чистых фенолов, что помогает интерпретировать хроматограммы смесей фенолов. Хроматографией на бумаге разделены также арилгликолевые [81, 82] и 3,5-динитробензойные [143] производные фенолов.

Еще перспективнее для разделения фенолов может являться метод газо-жидкостной хроматографии. Соответствующие работы публикуются начиная с 1958 года [83—89, 127, 128, 145—153]. Кроме самих фенолов нашло применение разделение их триметилсилиловых эфиров [154]. Газожидкостную хроматографию характеризует высокая разрешающая способность и небольшое количество анализируемого вещества.

Хорошие результаты получены разделением фенолов с помощью противоточного экстрактора типа Крейга [32, 90]. Используя установку Крейга эффективностью 100 контактов для селективного извлечения фенолов циклогексаном из фосфатного буфера, Карр, Эстеп и Хэрст [32] выделили из фенолов каменноугольной смолы 81 индивидуальное соединение.

В принципе аналогично разделению фенолов распределительной хроматографией на колонке, заполненной силикогелем, пропитанной буферным раствором [155].

Для идентифицирования индивидуальных соединений в последнее время применяются спектрографические методы [25, 29, 64, 91—93]. Метод применим для идентификации индивидуальных фенолов, выделенных другими химическими или физическими методами. Применение спектроскопических методов при непосредственном анализе многокомплектных смесей не дает удовлетворительных результатов.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию спектральных характеристик индивидуальных фенолов, исследование высших фенолов спектроскопическими методами затруднено недостаточностью подробных данных.

Из различных методов определения состава фенолов следует отметить еще методы измерения температур плавления и кривых перегонки при разных давленях. Применение таких методов ограничено. Методы применимы при определении состава различных узких технических фракций. Раппен [92] прибавил к анализируемой смеси фенола и крезолов определенное количество определяемого компонента. Измерив точку плавления исходной фракции и полученной смеси, можно вычислить при помощи расчетных таблиц содержание определяемого компонента. В качестве прибавки нашли применение также гетероциклические соединения, содержащие азот. Гофтман и Харлампович [93] вычислили состав фенолов, основываясь на сравнении кривых перегонки при нормальном и пониженном давлении.

Исследование фенолов горючих сланцев проведено такими же методами, которые описаны выше.

Исследованию фенолов посвящены многие работы [5—14, 109—125]. Наибольший интерес из опубликованых работ представляют труды Х. Т. Раудсеппа и Г. Н. Гарновской.

Х. Т. Раудсепп [14, 116—120] исследовал фенолы, выделенные из бензин-керосиновой фракции и фракции дизельного топлива тоннельных печей. Раздельно исследовались фенолы, растворяющиеся в 10% растворе *NaOH* и т. н. «криптофенолы», оставшиеся в смоле. Последние выделили метанольноводными растворами щелочи. После очистки полученные фенолы разделили на двухградусные фракции на колонке эффективностью 40 *теор. тар.* По содержанию гидроксильной группы и по данным элементарного анализа вычислили групповой состав, содержание одно- и двухтомных и гетероциклических фенолов во фракциях. Химическими методами были идентифицированы 16 ндивидуальных соединений.

Г. Н. Гарновская, Е. Феофилов, Е. П. Паршина [13, 21] исследовали фенолы генераторной смолы. Из полученных фракций идентифицировали присутствие 9 индивидуальных соединений с высокими температурами кипения. При исследовании использовали химические, хроматографические и спектроскопические методы.

Авторы используют адсорбционную хроматографию на окиси алюминия для определения группового раствора, элуируя фенолы последовательно бензолом, нефтяным бензином и этиловым эфиром, водой и метиловым спиртом.

В заключение дан групповой состав фенолов, однако методы определения и экспериментальные данные, послужившие основой при расчетах количества отдельных групп, не опубликованы.

Как видно из полученных выше данных, главное внимание в анализе фенолов до сих пор обращено на выделение и определение индивидуальных соединений. Такой путь целесообразен только при анализе низкокипящих фракций фенолов. С повышением температуры кипения число возможных изомеров быстро возрастает и в то же время уменьшается относительное содержание отдельных индивидуальных соединений. Данные табл. 1 показывают, что хорошо исследованы только одноатомные алкилфенолы, содержащие до 10 атомов углерода в молекуле. Высшие алкилфенолы и представители других гомологических рядов исследованы менее подробно. По всей вероятности число идентифицированных фенолов составляет только малую долю всего числа фенолов, встречающихся в в продуктах пиролиза твердого топлива.

Вряд ли окажется когда-нибудь целесообразным при промышленном исползовании высших фенолов их разделение на индивидуальные соединения. В соответствии с промышленным использованием фенолов при их анализе является гораздо более целесообразным их структурно-групповой анализ. Целью группового анализа является количественное определение отдельных структурных групп в исследуемой смеси.

Выводы

1. Описаны основные методы, использованные при исследовании состава фенолов смол термической переработки твердых топлив.
2. Основным методом определения состава фенолов в опубликованных исследованиях является выяснение входящих в состав суммарных фенолов индивидуальных соединений.
3. Приведен перечень индивидуальных фенолов, выделенных из смол термической переработки твердых топлив.
4. Показана целесообразность характеристики состава суммарных фенолов определением их группового состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Дирихс, Р. Кубичка. Фенолы и основания из углей. Гостоптехиздат, 1958.
2. И. Калечиц. Изв. физ. хим. НИИ (Иркутский Унив.), 1, 197 (1953),
3. M. Sy, G. Lejeunne. Chim. et Ind. (Paris), 78, 619. (1957).
4. Проблема фенолов, их получение и применение. Изд. АН СССР, 1942.
5. С. Н. Ушаков, Б. И. Иванов, С. И. Кириллова. Хим. пром., 1946, № 9, стр. 11.
6. Б. Иванов. Хим. пром., 1946, № 9.
7. P. Kogerman. J. Soc. Chem. Ind., 46, N 14, 138 (1927).

8. N. Weiderpass. Pharmacia Suppl., **1**, 2 (1924).
9. А. С. Броун, Е. Н. Зеленина, Г. В. Сукачева. Хим. тв. топл., **5**, 771 (1934).
10. R. A. Van Meter, C. W. Bailey, J. R. Smith, R. T. Moore, C. S. Allbright, J. A. Jacobson, V M. Hylton, J. S. Ball· Anal. Chem., **24**, 1758 (1952).
11. Д. Н. Андреевский, А. Ф. Чегис. Хим. тв. топл., **4**, 469 (1933).
12. А. С. Броун, А. С. Цейтлин. Хим. тв. топл., 7, 136 (1936).
13. Г. Н. Гарновская. О химическом составе и путях практического использования фенолов средней фракции сланцевой смолы. Диссертация. Ленинград, 1954.
14. Х. Т. Раудсепп. Исследование фенолов сланцевой смолы. Диссертация. Ленинград, 1954.
15. В. А. Ланин, А. П. Сиверцев, С. И. Будьзко, Т. А. Юрьева, Хим. тв. топл., **6**, 545 (1935).
16. J. Paira. Ann. Off. Nat. Comm. Liquides, **5**, 651 (1930); C. **1931 1**, 1701.
17. F. F. Runge. Ann. Phys. Lpz., **31**, 65 (1834).
18. M. S. Southworth, Lieb. Ann., **168**, 267 (1873).
19. K. E. Schulze, Ber., **20**, 409 (1887).
20. T. Gray, J. Soc. Chem. Ind., **21**, 845 (1902).
21. F. Schütz, W. Buschmann, H. Wissebach. Ber., **56**, 1967 (1923).
22. E. Moehrle. Герм.-пат. 447 540.
23. E. Moehrle, H. G. Franck. Brennst. Chem. **30**, 392 (1949).
24. O. Kruber, A. Schmidt. Ber., **64**, 2270 (1931).
25. L. Irvine, T. J. Mitchell. J. Appl. Chem., 8, 425 (1953).
26. O. Kruber, H. Lauenstein. Ber. **81**, 211 (1948).
27. O. Kruber, A. Raiethel, G. Grigoleit. Erdöl u. Kohle, 8, 637 (1955).
28. E. Terres, Hahn. Erdöl u. Kohle, **12**, 903 (1959).
29. R. E. Dean, E. N. White, D. McNeil. J. Appl. Chem., **9**, 629 (1959).
30. O. Kruber, A. Marx. Ber. **73**, 1175 (1940).
32. C. Karr, P. A. Estep, L. Hirst. Anal. Ch. **32**, 463 (1960).
33. O. Kruber Ber., **69**, 107 (1936).
34. K. Schneider, J. Schonan. US Bur. Min. Rept. Inv. N 2968, 20 (1930); C. A. **24**, 1491 (1930).
35. O. Kruber. J. Appl. Chem., **9**, 629 (1959).
36. H. L. Buff. Lieb. Ann., **227**. 143 (1885).
37. O. Kruber. Ber., **69**, 246 (1936).
38. Н. М. Караваев, А. Н. Башкиров, Л. П. Краева, Хим. тв. топл., 4, 585 (1933).
39. W. Gluud, K. Breuer. Gesamm. Abh. z. Kenntniss d. Kohle, **2**, 236 (1917); **3**, 36 (1918).
40. G. S. Pound. Coke Gas, **14**, 355, 401 (1952).
41. F. Tiemann, C. Schotten, Ber., **11**, 783, (1878).
42. W. Bechering, W. Fowkes. Anal. Chem., **30**, 1336 (1953).
43. G. T. Morgan. Quat. Congr. Chim. Ind. Paris 1934, Comm. 2 (1935); C. **1936 1**, 2257.
44. G. T. Morgan, A. E. Pellet, J. Soc. Chem. Ind. Chem, s. Ind., **5**, 4, 19 (1935).
45. O. Kruber, L. Rappen. Ber., **81**, 483 (1948).
46. R. A. Paris. P. Bonni. Angew. Chem., **67**, 406 (1955); Bull. Soc. Chim. Fr., **1955**, 319.
47. A. Parant. Chimie et Ind., **63**, N 3 bis 434 (1950).

48. В. В. Свентославский. Физическая химия каменноугольной смолы, ИЛ, 1958.
49. С. С. Наметкин, Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев. ЖАХ, **5**, 7 (1950).
50. R. A. Nicolaus. Ann. Chim. Appl., **39**, 542 (1949).
51. H. L. Buff. Ber., **4**, 378 (1870).
52. O. Kruber, W. Schmieden. Ber., **72**, 653 (1939).
53. G. Goldschmidt, Monatsh, 28, 1091 (1907).
54. G. T. Morgan. Fuel, **10**, 183 (1931)
55. E. Kahles. Ber., **75**, 1313 (1942).
56. E. Kahles, G. Adge. Öel u. Kohle, 101 (1944).
57. А. Н. Башкиров, Л. П. Краева. Хим. тв. топл., **5**, 455 (1934).
58. А. Н. Башкиров, Л. П. Краева. Хим. тв. топл., 6, 217 (1935),
59. А. И. Халтурин. Изв. АН Каз. ССР Хим., **1955**, № 8, 154.
60. И. Б. Раппопорт, З. А. Васильева, К. Н. Жирнова. Хим. тв. топл., **6**, 634 (1935).
61. D. White, G. A. Vaughan. Anal. Chim. Acta, **16**, 439; Brennst. Chem., **39**, 154 (1958).
62. И. Калечиц, Ф. Салимгареева, З. Тамбузова. Труды Вост. Сиб. фил. АН СССР, Сер. Хим., **1955**, № 3, 35.
63. T. R. Sweeney, J. D. Bultman. Anal. Ch. 25, 1358 (1953).
64. М. С. Князева. Изв. АН СССР, **2**, 161 (1959).
65. E. Leibnitz, V. Behrens, H. Czech — J. Prakt. Ch., **1960**, 73.
66. V. Carelli, A. Liquori, A. Mele, A. Ripamoti. Chim. e. Ind. (Milan), 1955, 960; C. A., **50**, 6255 (1956).
67. V. Carelli, A. Liquori, A. Mele. Nature, **176**, 70 (1955).
68. W. Grassmann, M. Hörmann, A. Hartle, Macromol. Chem., **21**, 37 (1956).
69. Krampitz, Albersmeyer, Experientia **1959**, N 10, 15,
70. D. Scheede. Brennst. Chem., **36**, 78 (1945).
71. M. Toyoguchi, J. Shimizu. J. Ch. Soc. Jap. Ind. Chem. Sec., **61**, 1471 (1958).
72. J. Green, S. Marcinkiewicz. Nature, **176**, 1172 (1955).
73. S. Hudeček. Chem. Listy, **49**, 60 (1955); C. A. **49**. 5216 (1955).
74. J. Franc. Chem. Listy, 52, 55 (1958) C. A. **52**, 12683 (1953).
75. E. Terres. A. Bull, Brennst. Ch. **41**, 39 (1960).
76. R. A. Ewans, W. H. Parr, W. C. Ewans. Nature, **164**, 647 (1949).
77. T. Kariyone, J. Mashimoto. J. Pharm. Soc, Jap., **71**, 433 (1951); 45, 9799 (1951).
78. R. F. Riley. J. Am. Ch. S., **72**, 5782 (1950).
79. C. A. Wachtmeister. Act. Chem. Scand., **5**. 97; (1951).
80. E. Hofman, G. Hofmann. Naturwiss, **45**. 337 (1958).
81. K. Schlögl. A. Siegel. Microchim ver. Micr. Acta, **40**, 202 (1953); C. A., **47**, 5303 (1953).
82. Kenij Negaro, Koguol, Kagaku Zassñi. **59**, 546; Brennst. Ch. **39**, 60 (1958).
83. C. Karr, P. M. Brown, P. A. Estep, G. L. Humphrey. Anal. Ch., **30**, 1413 (1958); Fuel, **37**, 227 (1958).
84. G. Bergmann, D. Jentzsch. Z. anal. ch., **164**, 10 (1958).
85. J. Janak et al. Chem. Listy, **52**, 2296 (1958).
86. J. Janak, E. Komers. Z. anal. Chem., **164**. 69 (1958).
87. L. Sokol. Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 4361 (1959).
88. D. S. Payn. Chem.. and Ind., **1960**, 1090.

89. L. Sokol. Coll. Crech, Chem. Comm., 25, 906 (1960).
90. R. Husack, C. Golumbic. J. Am. Ch. S., 73, 1567 (1951).
91. E. O. Woolfolk, M. Orchin, M. F. Dull. Ind. Ehg. Chem., 42, 552 (1950).
92. L. Rappen. Brennst., Ch., 39, 65 (1958).
93. М. В. Гофтман, Г. Д. Харлампович. Труды Уральского Полит. ин-та им. С. М. Кирова, 59, 5 (1957),
94. А. Н Башкиров, Б. М, Раппопорт, Хим, тв, топл,, 5, 455 (1934),
95. Ф. П. Казаков, Хим, тв, топл,, 6, 814 (1935),
96. E. Boyen. Z. angew. Chem., 5, 675 (1892).
97. R. Avenarius. Z. angew. Chem., 36, 141, 165 (1923).
98. W. Steinkopp, T. Höpner, J. prakt. Chem., 113, 137 (1926.)
99. И. Б. Раппопорт, М, В, Трушина, И, К, Тимофеева, Хим, тв. топл., 4, (1933),
100. E. Börnstein, F. Bernstein. Z. angew. Chem., 27. 71 (1914).
101. А. С. Броун, Т. В. Сукачева. Хим. тв. топл., 4, 469 (1933).
102. Е. В. Раковский, Д. М. Андреевский, В. А. Кренцель. Хим. тв. топл., 5, 771 (1934).
103. В. И. Кузнецов, А. К. Бледных, А. А. Боброва, Укр. Хим. Ж., 16, 43 (1950).
104. J. Barkovskis, R. Platniece, V. Skele. LPSR Zin. Ak. Vestis, 1956, N 6, 96.
105. А. Г. Фадеичева, В. И. Кузнецов. Укр. Хим. Ж., 23, 266 (1957).
106. М. К. Дякова, Н. А. Давытян. ЖПХ, 31, 1259 (1958).
107. П. А. Мошкин. Труды ВНИИ Иссх. Жидк. Топл. и Газа, 1, 104 (1948).
108. Л. А. Дракин. Исследование фенолов генераторной смолы ткибульских смоляных липтобиолитов. Автореферат. Ин-т Химии АН ГрузССР, Тбилиси, 1955.
109. H. Brückner. Z. angew. Chem., 41, 1043, 1062 (1928).
110. В. А. Ланин, Л. П. Горохомолинская. ЖПХ, 17, 5 (1949).
111. Г. Л. Стадников. Хим. тв. топл., 5, 7 (1934).
112. А. Сиверцев. Отчет по теме 13, Фонд ВНИИПС, 1946.
113. А Ф. Добрянский. Химия сланцевой смолы. Отчет. Фонд ВНИИПС 1946.
114. Б. И. Иванов, А. Сиверцев, Е. Феофилов. Исследование сланцевых фенолов. Отчет Фонд ВНИИПС, 1946.
115. Р. И. Сидоров. Исследование состава фенолов бензиновой и керосиновой фракций дегтя прибалтийских горючих сланцев. Автореферат. Москва, 1954.
116. Х. Т. Раудсепп. ЖПХ, 27, 1010 (1954).
117. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинского полит. ин-та, Сер. А, 63, 90 (1955).
118. Х. Т. Раудсепп. Горючие сланцы. Химия и технология. Ин-т химии АН ЭССР, 2, 107 (1956).
119. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинского полит. ин-та, Сер. А, 73, 120 (1956).
120. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинского полит. ин-та, Сер. А, 73, 133 (1956).
121. Е. Феофилов, Г. Н. Гарновская, Е. П. Паршина. Химия и технол. горючих сланцев. Труды ВНИИПС, 4, 205 (1955).
122. Г. Н. Гарновская. Отчет по теме 3 А. Фонд ВНИИПС, 1954.
123. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова. Химия и технология горючих сланцев. Труды ВНИИПС, 2, 176 (1954).
124. Е. В. Раковский, Д. Н. Андреевский. Хим. тв. топл., 3, 653 (1932).

125. G. U. Dinneen, J. Smith, C. W. Bailey. Ind. Eng. Chem., **47**, 1365 (1953).
126. Н. М. Караваев, А. Г. Фадейчева, В. И. Кузнецов. Химия и техн. топл. и масел. 1957, № 3, стр. 19.
127. Ж. Янак, Р. Комерс. Газовая хроматография. Сборник докладов. ИЛ, 1961.
128. V. T. Brooks. Chem. and. Ind., **1959**, 1317.
129. Т. Кэй, Т. Лэби. Справочник физика-экспериментатора. ИЛ, 1949.
130. J. Mačak, J. Kubeč. Coll. Czech. Chem. Comm., **25**, 301, (1960).
131. В. А. Ларина, А. В. Калабина, Г. Г. Чистякова. Изв. Физ.-Хим. НИ Ин-та при Ирк. Унив., **4**, № 2, 57 (1959).
132. А. В. Калабина, Г. Г. Чистякова. Изв. Физ.-Хим. НИ Ин-та при Ирк. Унив., **4**, № 2, 203 (1959).
133. F. Alderweireldt. J. Chrom, **5**, 93 (1961).
134. И. М. Белова. ЖАХ, **16**, 229 (1961).
135. А. И. Блонская, А. В. Лозова. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, **9**, 15 (1959).
136. Н. А. Давтян, М. К. Дьякова. Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Металлургия и топливо, 1959, № 4, 250.
137. В. А. Ланин, Р. И. Сидоров. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1959, № 12, 65.
138. А. П. Лапан, Н. И. Курочкина, А. А. Верещагина. Изв. Физ.-Хим. НИ ИН-та, Ирк. Унив., **4**, 255 (1959).
139. Z. Prochazka. Chem. Listy, **53**, 922 (1959).
140. J. Gasparič, J. Petranek, J. Borecky. J. Chrom., **5**, 403 (1961).
141. L. S. Bark, R. J. T. Graham. Analyst **85**, 663 (1961).
142. W. N. Martin, R. M. Husband. Anal. Chem. **33**, 840 (1961).
143. J. Gasparič, J. Borecky. J. Chrom. **5**, 466 (1961).
144. T. Furukawa. J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec. **80**, 387 (1959); РЖ Хим., 1960 № 5, 17594.
145. J. C. Hawkes. Vapour phase chromatography, ed. by D. Destry, London, 1957.
146. G. A. P. Tueey. Vapour phase chromatogr., ed. by D. H. Desty, London, 1957.
147. J. E. Stewart, R. O. Brace, T. Johns, W. F. Ulrich. Nature (Engl.), **186**, 628 (1960)
148. J. S. Fitzgerald. Austral. J. Appl. Sci, **10**, 164 (1959); РЖ Хим., 1960, № 12 47245.
149. K. Wrabetz, W. Sassenberg. Fres. Z. Anal. Chem., **179**, 333, (1961).
150. A. Kreyenbuhl, H. Weiss. Bull. Soc. Chim. France, **3**, 603, (1961); C. A. **55**, 16283 (1961).
151. A. Krevenbuhl, H. Weiss. Bull. Soc. Chim. France, **1**, 1880 (1959); РЖ Хим., 1960, № 13, 51760.
152. J. Janak,. R Komers. Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 1960 (1959).
153. L. Irvine, T. J. Mitchell. J. Appl. Chem.. **8**, 3 (1953).
154. S. H. Langer, P. Pantages, J. Wender. Chem. and. Ind., 1958, 1664.
155. Чжунго кэсюэ юнь шию янцзюсо, мейтань яньцзюши яньцзю боагао цзикань, 1958, № 3, 24; РЖ Хим., 1960, № 3, 9003.
156. W. Steinkopf. 1941, цит. по [3].
157. A. Parant. Thesis, 1947; цит. по [3].
158. J. Hardouin. Ann. Off. Nat. Comb. Lig, **10**, 55 (1935).
159. A. Jäger, G. Kattwinkel. Erdöl v. Kohle, 8, 706 (1955).
160. Schulz, Mengele. 1928, цит. по [3].
161. R. Oberkobusch. 1954, цит. по [3].

162. E. Börnstein. Ber., **35**, 4324 (1902).
163. А. П. Лапан и др. Изв. Физ.-хим. НИИ Ирк. Унив., **4**, № 2, 233 (1959).
164. S. V. Subbaro, I. K. Kacker, M. G. Krishna, Z. S Husain. Brennst. Chem., **42**, 212 (1961).
165. L. Barker, N. W. Hollingworth. J. Appl., Chem., **9**, 24 (1959).
166. T. Alumäe, E. Lageda. ENSV TA toim. Tehn. füüs. mat. seer. 8, 234 (1959).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Т. Раудсепп, А. И. Кестнер

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛОВ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

(Сообщение III)

Разработка математических методов структурно-группового анализа фенолов

Обзор литературы [1] покажет, что суммарные фенолы, выделенные из продуктов термической переработки твердых топлив, являются многокомпонентными смесями. Количественное определение всех составляющих является весьма трудоемкой операцией даже при использовании современных методов исследования. Эти трудности возрастают с повышением точки кипения исследуемых фракций.

Поэтому можно более целесообразным считать выявление группового состава фенолов. При групповом анализе исследуемую фракцию условно считают однородной и вычисляют состав т. н. «средней молекулы». Состав средней молекулы можно выразить количеством атомов, связанных в некоторые структурные группировки, или количеством некоторых структурных групп. Так, например, можно вычислить количество алифатических атомов углерода, связанных с бензольным ядром, число бензольных или нафталинных ядер и т. д.

Методы структурно-группового анализа подробно выработаны для углеводородных смесей типа нефтяных фракций. Этот метод анализа выработан на основе работ Корнелиссена, Леендертсе, Ван Неса, Ван Вестена, Влугтера, Ватермана и др. Из большого числа работ в этой области укажем только на сводные [2, 3].

Групповой анализ можно провести прямым или косвенным путями. Прямым — является вычисление среднего числа колец в смеси предельных углеводородов, основываясь на количество атомов водорода и углерода. Косвенным — является

вычисление той же величины, основываясь на некоторые физические свойства данной смеси. Большой экспериментальной работой открыта корреляция между химическим составом и физическими показателями углеводородных смесей. Физическими показателями, связь которых со структурой молекулы исследовано, являются, например, показатель преломления, плотность, различные комбинации из двух предыдущих, дисперсия света кинематическая вязкость, температурный коэффициент вязкости, скорость ультразвука, постоянная Верде, поверхностное натяжение и т. д.

Зависимость структуры от некоторой физической постоянной можно выразить графически. Если, например, построить график, отмечая на одной оси обратную величину молекулярного веса, а на другой плотность, то все углеводородные фракции с одинаковым содержанием колец окажутся на одной прямой. Зная молекулярный вес и плотность фракции, можно на основе такого графика найти число колец в средней молекуле этой фракции.

Удобным для вычисления является метод *n-d-M*, выработанный Тадема. В основе метода лежит зависимость

$$\frac{C_x}{C} = \frac{a}{M} + b\Delta d + c\Delta n, \qquad (1)$$

где

C_x — число атомов углерода в средней молекуле, принадлежащих к определенной структурной группе;

C — общее число атомов углерода в средней молекуле;

a, b, c — эмпирические постоянные;

M — молекулярный вес;

Δd — разница плотности исследуемой фракции и гипотетического «бесконечно длинного» жидкого углеводорода;

Δn — разница показателя преломления данной фракции и «бесконечно длинного» углеводорода.

Постоянные a, b, c вычислены на основе анализов большого числа нефтяных фракций. Следует отметить, что величины a, b, c не являются строго постоянными и могут изменяться в зависимости от состава фракции.

Хотя корреляционные формулы удобны при пользовании и подробно выработаны для анализа углеводородных смесей, их нельзя прямо использовать при анализе фенольных смесей. В принципе возможно вычисление состава фенолов на основе только физических постоянных. В недавно опубликованной работе [11] Карром и Комбериати сделана попытка приспосо-

бить метод *n-d-M* для структурно-группового анализа кислородсодержащих соединений. Выработка для этого надежных уравнений потребовала бы знания физических постоянных большого количества фенолов. Так как таких данных опубликовано немного и доступно только небольшое число индивидуальных фенолов, мы решили при выработке методов структурно-группового анализа фенолов главным образом исходить из прямых соотношений между данными элементарного анализа и составом, а также общеизвестных корреляционных соотношений между физическими постоянными и составом.

Разработка уравнений для вычисления состава фенолов

Сруктурно-групповой анализ фенольных смесей можно разделить на две части: вычисление распределения атомов кислорода по функциональным группам и выяснение состава углеродного скелета. Обе части вычисляются самостоятельно и распределение кислорода по углеродным структурным группам не рассматривается.

Распределение кислорода определяется химическим анализом. Определяя соответствующие функциональные группы, вычисляют число атомов кислорода в средней молекуле, принадлежащих к гидроксильным и карбонильным группам. Найденные величины отмечаем O_{OH} и O_{CO}. Остальные атомы кислорода считаются эфирными. Число их выражается

$$O_{OR} = O - O_{OH} - O_{CO}, \qquad (2)$$

где O — общее число кислородных атомов в средней молекуле.

Для вычисления структурно-группового состава углеродного скелета сперва находят на основе данных элементарного анализа и молекулярного веса общее количество атомов углерода и водорода в средней молекуле.

$$C = \frac{\%C \cdot M}{12{,}01 \cdot 100}, \qquad (3)$$

$$H = \frac{\%H \cdot M}{1{,}008 \cdot 100}, \qquad (4)$$

где

C, H — количество атомов углерода и водорода в средней молекуле;

$\%C$, $\%H$ — содержание углерода и водорода в % от всей фракции;

M — молекулярный вес.

В первом приближении считают, что углеродные скелеты содержат только атомы углерода бензольного характера C_B и алифатические C_A, так что

$$C = C_A + C_B . \qquad (5)$$

C_A можно вычислить на основе содержания водорода. Очевидна правильность следующего уравнения

$$H = C_B + 2{,}00\ C_A . \qquad (6)$$

Если фракция содержит заметное количество карбонильных атомов кислорода, то необходимо ввести исправленную величину числа атомов водорода, так как каждый карбонильный атом кислорода соответствует уменьшению числа атомов водорода на две единицы.

$$H' = H + 2{,}00\ O_{CO} . \qquad (7)$$

Отсюда можно вывести исправленную форму уравнения (6)

$$H' = C_B + 2{,}00\ C_A . \qquad (8)$$

Учитывая предположение (5), можно вывести из (7) следующее

$$\frac{C_A}{C} = \frac{H'}{C} - 1 . \qquad (9)$$

Величину $\frac{C_A}{C}$ можно вычислить также исходя из молекулярной рефракции. Многочисленными опытами показано, что молекулярная рефракция MR равняется

$$MR = \sum_n A_n \cdot R_n , \qquad (10)$$

где A_n — число атомов некоторого вида в данной молекуле,
R_n — атомная рефракция данного атома.

Молекулярная рефракция вычисляется из экспериментальных данных по уравнению

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} . \qquad (11)$$

Учитывая атомные рефракции (см. табл. 1), можно вычислить частную рефракцию углерода

$$MR_C = MR - 1{,}028\ H - MR_O , \qquad (12)$$

где

$$MR_O = 1{,}618\ O_{OH} + 2{,}010\ O_{CO} + 1{,}764\ O_{OR}. \quad (13)$$

В вычислениях используют среднюю атомную рефракцию углерода R_C в исследуемой средней молекуле

$$R_C = \frac{MR_C}{C}. \quad (14)$$

Таблица 1

Атомные рефракции некоторых элементов по Фогелю [4, 5]

Вид атома или структурного элемента	Атомная рефракция
C предельный	2,591
H	1,028
O в гидроксильной группе	1,618
O в карбонильной группе	2,010
O в алкоксильной группе	1,764
O в карбонильной группе	1,804
S в сульфидах	7,921
S в тиолах	8,757
N в аминах	2,38—4,24
двойная связь	1,575
тройная связь	1,977

Обработкой литературных данных показано, что атомная рефракция углерода R_C в алифатических частях молекулы равняется $R_{CA} = 2{,}591$, в бензольном кольце $R_{CB} = 3{,}388$ и в нафталинном ядре $R_{CN} = 3{,}602$ (см. след. часть настоящей статьи).

Если верно (5), можно вывести

$$MR_C = 2{,}591\ C_A + 3{,}388\ C_B. \quad (15)$$

Решением системы из уравнений (5), (14) и (15) получаем

$$\frac{C_A}{C} = \frac{3{,}388 - R_C}{0{,}797}. \quad (16)$$

Уравнения (9) и (16) действительны при отсутствии атомов углерода нафталинного характера. Если в исследуемой молекуле содержатся и атомы углерода нафталинного характера, расчетные данные для $\frac{C_A}{C}$ окажутся заниженными. Простые вычисления показывают, что зная соотношение $\frac{C_N}{C_B + C_N}$,

(C_N — число атомов углерода нафталинного характера), можно уточнять результаты вычислений по уравнениям (9) и (16). Поправочные коэффициенты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Действительные значения $\frac{C_A}{C}$ в зависимости от $\frac{C_N}{C_B + C_N}$

$\frac{C_N}{C_B+C_N}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{C_A}{C}$ расчетные	Действительное значение									
Расчеты по R_C										
0,0 . .	0,03	0 05	0 08	0,10	0,12	0,14	0,16	0 18	0,20	0,21
0,1 . .	0,13	0,15	0,17	0,19	0 21	0,23	0,24	0,26	0,28	0,29
0,2 . .	0,23	0,24	0 26	0,28	0,30	0,31	0,33	0 35	0,36	0,37
0,3 . .	0,32	0,34	0,36	0,37	0 39	0,40	0,41	0,43	0,44	0,45
0,4 . .	0 42	0,43	0,45	0,46	0,48	0 49	0,50	0,51	0 52	0,53
0,5 . .	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61
Расчеты по $\frac{H'}{C}$										
0,0 . .	0 02	0,04	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,5	0,17
0,1 . .	0,12	0,14	0,15	0,17	0,18	0,20	0,21	0 22	0 24	0,25
0,2 . .	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,29	0,30	0,31	0,32	0,34
0,3 . .	0,32	0,33	0,34	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42
0,4 . .	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,49	0,49	0,50
0,5 . .	0,51	0,52	0,53	0,54	0,55	0,56	0,57	0,57	0,58	0,59

Вычисление $\frac{C_N}{C_B + C_N}$ производится из относительной дисперсии по указанному ниже способу.

После вычисления уточненных значений $\frac{C_A}{C}$ найдем число нафталинных атомов

$$C_N = \left(1 - \frac{C_A}{C}\right) \frac{C_A}{C_B + C_N}. \qquad (17)$$

Количество атомов углерода бензольного характера найдем из уравнения

$$C_B = C - C_A - C_N. \qquad (18)$$

Здесь удобно привести обозначения для числа бензольных и нафталинных ядер

$$N_B = \frac{C_B}{6}, \tag{19}$$

$$N_N = \frac{C_N}{10}. \tag{20}$$

Если по полученным данным выявится, что $N_B + N_N > 1$, необходимо предположить наличие в средней молекуле междуядерных связей. Логично предполагать, что в фенольных смесях, перегоняющихся при остаточном давлении 10 *мм рт. ст.*, многоядерные соединения состоят главным образом из производных дифенила.

Вычисление числа двухядерных структур типа дифенила и дифенильного эфира можно произвести по следующей схеме.

Общее число бензольных ядер должно равняться

$$N_B = N_{MB} + 2N_{DB}. \tag{21}$$

Сумма разных структур в средней молекуле должна равняться единице

$$N_{MB} + N_{DB} + N_N = 1. \tag{22}$$

Решая систему из уравнений (21) и (22), получим

$$N_{DB} = N_B + N_N - 1, \tag{23}$$

$$N_{MB} = 2 - 2N_N - N_B. \tag{24}$$

Атомная рефракция углерода в пятичленном кольце кумарона и индена должна приблизительно равняться атомной постоянной углерода в бензольном кольце. Поэтому число бензольных атомов углерода, найденное по R_C, может в действительности выразить общее число бензольных, дифенильных, кумаронных и инденных атомов углерода. Вопрос о действительной природе т. н. «бензольных» атомов углерода, число которых найдено по R_C, может быть решен исходя из конкретных данных исследуемой фракции. Большое значение в решении вопроса имеет отношение $\frac{H'}{C}$, так как каждая связь между двумя «бензольными» атомами вне бензольного ядра влечет за собой уменьшение числа атомов водорода на две единицы.

При вычислении состава какой-нибудь фракции полезно сравнивать температуру кипения данной фракции с темпера-

Вычисление R_{CT}

Таблица 3

Экспериментальные данные по Терресу [6]

№	Вещество	Температура	n	d	MR	R_{CT}	R_{CT} среднее	Отклонение от среднего, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Бензол	20	1,5011	0,8790	26,18	3,332		—1,6
2	Метилбензол	20	1,4969	0,8669	31,15	3,390		+0,06
3	Этилбензол	20	1,4959	0,8620	35,77	3,385		—0,09
4	*н*-пропилбензол	20	1,4920	0,8601	40,45	3,390		+0,06
5	*н*-бутилбензол	20	1,4898	0,8585	44,83	3,346		—1,2
6	1-метил-2-этилбензол	20	1,5045	0,8807	40,43	3,387		—0,03
7	1,3-диметилбензол	20	1,4972	0,8642	35,96	3,417		+0,8
8	1,2-диметилбензол	20	1,5054	0,8802	35,79	3,388		0
9	1,3-диэтилбензол	20	1,4995	0,8607	45,52	3,461	3,388	+2,1
10	1,2,3,4-тетрагидронафталин	20	1,5397	0,9702	42,70	3,333		—1,6
11	1-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	20	1,5230	0,9549	51,27	3,361		—0,5
12	2,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	20	1,523	0,9302	52,63	3,439		+1,5
13	*х-н*-бутил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	20	1,5258	0,9312	52,06	3,462		+2,1
14	нафталин	25	1,5898	0,9752	44,32	3,610		+0,2
15	1-метилнафталин	20	1,6157	1,0120	49,08	3,621		+0,5
16	1-этилнафталин	14,2	1,6089	1,0111	53,49	3,597		—0,1
17	2-этилнафталин	15	1,6028	0,9958	44,31	3,679	3,602	+2,2
18	2-*и*-пропилнафталин	15	1,5775	0,4795	52,46	3,548		—1,5
19	1-сек-бутилнафталин	20	1,5698	0,9746	57,64	3,520		—2,2
20	2-*н*-тексилнафталин	25	1,5673	0,9575	62,01	3,636		+0,9

турами кипения известных индивидуальных соединений, что дает возможность оценивать вероятность присутствия тех или иных компонентов в данной смеси. Подобные сведения можно получить, исходя из физических постоянных исследуемой фракции и индивидуальных фенолов.

Вышеприведенные уравнения нашли применение при анализе фенолов генераторной смолы. Результаты вычислений приведены в следующей нашей статье.

Вычисление вспомогательных постоянных для расчетных формул

Нами предположено, что атомная рефракция углерода в нафталинном ядре отличается от той же величины для углерода в бензольном ядре. Для вычисления этих постоянных нами проведено вычисление молекулярных рефракций индивидуальных углеводородов по литературным данным. Основным источником для физических постоянных явилась статья Терреса [6]. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Расчет молекулярной рефракции проведен по формуле (10). Из полученного значения вычислена частная рефракция углеродной части ядра

$$MR_{\text{СТ}} = MR - 1{,}028\,H - 2{,}591\,C_{\text{А}}. \qquad (25)$$

Из полученного $MR_{\text{СТ}}$ вычислена атомная рефракция углерода в ядре $R_{\text{СТ}}$. Среднее из этих значений взято в основу вышеприведенных расчетных формул.

Многими авторами показано, что величина дисперсии света в органическом веществе связана со структурой вещества. Иоффе [7] привел обзор разных методов вычисления дисперсии. Им же предложено [8] использовать для структурного анализа относительную дисперсию ω. Относительная дисперсия равняется

$$\omega = \frac{n_{\text{F}} - n_{\text{C}}}{n_{\text{O}} - 1} \cdot 10^3. \qquad (26)$$

ω удобно вычислить по показаниям компенсатора рефрактометра одновременно с измерением показателя преломления.

Иоффе [8] показал, что все алифатические предельные соединения имеют относительную дисперсию ω = 17,4. Отклонения от средней величины небольшие и не превышают 0,5. Относительная дисперсия ароматических углеводородов значительно выше (см. табл. 4).

Таблица 4.

Зависимость ω от состава алкилбензолов. Данные из работы Иоффе [12]

Формула	$\frac{C_A}{C}$	число данных	ω среднее	ω по линейн. интерпол.
C_6H_6	0	1	33,3	—
C_7H_8	0,14	1	32,3	31,0
C_8H_{10}	0,25	4	31,3	29,3
C_9H_{12}	0,33	8	30,2	28.1
$C_{10}H_{14}$	0,40	11	28,6	26,9
$C_{11}H_{16}$	0,46	3	27,2	26,1

Из табл. 4 видно, что относительная дисперсия уменьшается меньше, чем относительное количество ароматического углерода в молекуле. Это дает возможность использовать ω для определения ароматических углеводородов в их смеси с предельными алифатическими углеводородами.

Нами предложено использовать ω для определения отношения нафталинных и неконденсированных ядер в фенольных смесях. Так как в литературе нет данных об относительной дисперсии фенолов, нами проведена экспериментальная работа с целью получить нужные данные. Кроме фенолов определены ω некоторых других интересующих нас соединений. Результаты опытов приведены в табл. 5.

Так как большинство исследованных соединений являются твердыми веществами, измерения пришлось проводить в растворе. Подходящим растворителем для измерения оптических свойств фенолов является *м*-крезол. *М*-крезол имеет довольно высокую температуру кипения, что предотвращает изменения концентрации раствора во время измерения. Относительная дисперсия раствора фенолов в растворе *м*-крезола аддитивно складывается из свойств растворенного вещества и растворителя.

Результаты опытов показывают, что относительная дисперсия оксипроизводных с бензольным ядром, примерно равняется той же величине соответствующих углеводородов. Интересно отметить, что оксидифенил имеет ω, примерно равную фенолу. Все производные нафталина имеют заметно высшую относительную дисперсию. На основе приведенных результатов нами предложено уравнение для вычисления относительного содержания нафталинных атомов углерода в фенольных смесях

$$\frac{C_N}{C_N + C_B} = \frac{\omega - \Omega_S}{15}. \qquad (27)$$

Здесь ω — измеренная величина для данной фракции,

15 — разница между относительными дисперсиями бензольных и нафталинных производных,

Ω_S — предполагаемая величина относительной дисперсии производных бензола в данной смеси.

Таблица 5

Относительная дисперсия некоторых соединений

Вещество	Растворитель	Концентрация, %	ω раствора	ω вещества (экстраполяция)
фенол	*м*-крезол	43,9	35,27	36,2
о-крезол	„	46,3	34,78	35,0
м-крезол	—	100	34,50	34,5
тимол	*м*-крезол	54,5	33,78	33,1
метиловый эфир *п-т*-бутилфенола	—	100	29,05	29,1
резорцин	*м*-крезол	37,4	35,27	36 6
пирокатехин	„	22,9	34,89	35,8
гидрохинон	„	13,3	34,27	32,8
диметиловый эфир гидрохинона	„	54,5	33,57	32,8
пирогаллол	„	18 2	33,71	30,2
п-оксидифенил	„	19,4	35 01	37,1
ди-о-крезолпропан	„	22 9	33,79	31,5
1-нафтол	„	23 6	39,16	54,3
2-нафтол	„	18,1	37,75	52,4
Этиловый эфир 2-нафтола	„	51,9	41 84	48,7
1,3-диоксинафталин	„	16,2	36,29	45,4
1,7-диоксинафталин	„	19,8	36,90	46,7
3-ацето-2-нафтол	„	33,2	44,76	65,4
тиофенол	„	40,7	35,68	37,4
хинон	„	14	37,48	56
бензалдегид	—	100	41,10	41,10
ацетофенон	—	100	37,11	37,11
бензол	—	100	34,06	34,06
нафталин	бензол	27,3	38,49	54,0
2-метилнафталин	„	60	42,73	48,5
2,3-диметилнафталин	„	23,4	37,36	47,2

Ω вычисляется исходя из полученного ранее значения R_C по аналогии с данными табл. 4.

При выведении уравнения (27) учтены некоторые предварительные данные о составе фенольных смесей, которые дадут основу предполагать, что алифатические боковые цепи распределяются между нафталинными и бензольными ядрами в первом приближении поровну.

Оценка точности вышеприведенных формул

Достоверность результатов, полученных на основе вышеприведенных расчетов, зависит от правильности исходных положений и точности проведенных анализов.

Кроме химических закономерностей абсолютного характера, в основу расчетов приняты следующие в некоторой мере условные положения.

а) Атомные рефракции определенного вида атомов не изменяются в переходе от одной конкретной молекулы к другой. Молекулярная рефракция слагается из атомных постоянных.

б) Действительны наши соображения о зависимости относительной дисперсии от структуры.

Опытные данные показывают (см. табл. 4), что молекулярная рефракция слагается аддитивно с точностью примерно 1%, если применять употребляемые нами постоянные молекулярной рефракции для атомов углерода в ядре. Некоторые бо́льшие отклонения могут быть результатом недостаточной чистоты исследуемого препарата. Следует отметить, что в сложных смесях вероятна взаимная компенсация отклонений, что приведет к еще большей точности.

Относительная дисперсия является несомненно менее проверенной величиной. Но весьма мало вероятно, что могут существовать основательные различия между нисшими и высшими членами гомологического ряда нафталина. Конечно и здесь вероятна взаимная компенсация случайных отклонений во многокомпонентных смесях.

Точность анализов проверена многочисленными опытами для данной методики. В ходе вычислений ошибки исходных данных слагаются. Ниже приведен расчет относительной ошибки при вычислении C_A для случайно выбранной фракции 60 из исследованных нами сланцевых фенолов. В расчетах применены общеизвестные закономерности теории ошибок [9]. В вычислении максимальной ошибки исходили из следующего: при сложении и вычитании слагаются абсолютные ошибки, при умножении и делении — относительные ошибки. Расчет ошибки приведен в таблице 6.

Расчет показывает довольно большую величину для максимального значения относительной ошибки при вычислении C_A. В действительности в ходе вычислений обычно не слагается максимальная величина ошибок. Кроме того, для ответственных определений можно провести большее число параллельных анализов, что увеличит достоверность исходных данных. Но даже расчет с вычисленной вышеуказанной точностью может дать ценные. сведения о составе фенольных смесей.

Вышеописанные математические методы применены для анализа фенолов генераторной смолы горючих сланцев. Результаты расчетов приведены в следующей нашей статье [10].

Таблица 6

Вычисление относительной ошибки, пример фр. 60

№ п.п.	а		Абс. ошибка Δa	Отн. ошибка δ	Обоснование расчета
	Обозначение	Абс. значение			
1	n	1,5640	0,0002	0,00013	опытные данные
2	d	1,0726	0,0005	0,0005	„
3	M	184	1,8	0,01	„
4	ω	35,2	0,1	0,03	„
5	$\%C$	76,55	0,1	0,0015	„
6	$\%H$	8,51	0,05	0,006	„
7	R_{CB}	3,388	0,01	0,003	„
8	$R_{CB}-R_{CA}$	0,797	0,02	0,025	„
9	R_O	1,66	0,016	0,01	„
10	n^2-1	1,4461	0,0006	0,00042	$\Delta a_{10}=2\cdot a_{10}\Delta a_1$
11	n^2+2	4,4461	0,0006	0,00013	$\Delta a_{11}=2\cdot a_{11}\Delta a_1$
12	r	0,3020	0,0003	0,001	$\delta_{12}=\delta_2+\delta_{10}+\delta_{11}$
13	MR	55,64	0,6	0,011	$\delta_{13}=\delta_3+\delta_{12}$
14	$\%O$	14.94	0,15	0,01	$\Delta a_{14}=\Delta a_5+\Delta a_6$
15	C	11,73	0,14	0,012	$\delta_{15}=\delta_3+\delta_5$
16	H	15,53	0,25	0,016	$\delta_{16}=\delta_3+\delta_6$
17	0	1,72	0,034	0,02	$\delta_{17}=\delta_3+\delta_{14}$
18	MR_H	15,96	0,25	0,016	$\delta_{18}=\delta_{16}$
19	MR_O	2,85	0,1	0,03	$\delta_{19}=\delta_9+\delta_{17}$
20	MR_C	36,83	1,0	0,028	$\Delta a_{20}=\Delta a_{13}+\Delta a_{18}+\Delta_{19}$
21	R_C	3,140	0,1	0,03	$\delta_{21}=\delta_{20}+\delta_{15}$
22	$R_{CB}-R_C$	0,248	0,12	0,5	$\Delta a_{22}=\Delta a_{21}+\Delta a_7$
23	C_A	0,31	0,16	0,52	$\delta_{23}=\delta_3+\delta_{22}$

Выводы

1. Разработан метод структурно-группового анализа смесей фенолов, исходя из определения элементарного состава, гидроксильных и карбонильных групп, молекулярного веса, молекулярной рефракции и относительной дисперсии света.

2. Результаты разработанного метода структурно-группового анализа выражаются на среднюю молекулу исследуемой фракции и дадут числа алифатических, бензольных и нафталинных атомов углерода.

3. Показана возможность применения относительной дисперсии для вычисления количества нафталинных атомов углерода.

4. Показана достоверность применяемых в расчетах эмпирических постоянных. В том числе приняты величины атомной рефракции углерода в бензольных ядрах $R_{CB} = 3{,}388$ и нафталинных ядрах $R_{CH} = 3{,}602$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Раудсепп, А. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев. (Сообщение II). См. наст. сборник, стр. 29.
2. Ван Нес, Х. Ван Вестен. Состав масляных фракций нефти и их анализ. И. Л. 1954.
3. H. Waterman. Correlation between physical constants and chemical structure. Amsterdam, Elsevier, 1958.
4. A. J. Vogel, J. Chem. S., **1948**, 1833.
5. A. J. Vogel et al. J. Chem. Soc., **1952**, 514.
6. E. Terres, Brennst. Chem., **39**, 97 (1958).
7. Б. В. Иоффе. Вестн. ЛГУ. **2**, 31 (1948).
8. Б. В. Иоффе. ЖОХ, **16**, 1121 (1946).
9. А. Уорзинг, Дж. Геффнер. Методы обработки экспериментальных данных. ИЛ, М., 1953.
10. А. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев (Сообщение IV). См, наст. сборник, стр. 57.
11. C. Karr, J. R. Comberiati. Anal. Chem., **33**, 1420 (1961).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

*А. И. Кестнер**

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФЕНОЛОВ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

(Сообщение IV)

Структурно-групповой анализ высших фракций фенолов

В одной из предыдущих работ [1] нами описано выделение и перегонка фенолов генераторной смолы горючих сланцев. Выяснилось, что основная часть фенолов перегоняется при температуре выше 160° при 20 *мм рт. ст.* (фракции 40—77). Ниже сделана попытка охарактеризовать групповой состав этих фракций. При вычислении группового состава соблюдалась предложенная нами схема структурно-группового анализа. [2].

Первой ступенью в исследовании группового состава является химический анализ фракции. Содержание углерода и водорода определено сжиганием в токе кислорода над платиновым катализатором. Содержание кислорода вычислено по разности. Содержание серы и азота в фенолах обычно небольшое, так что их присутствием в данном случае можно пренебречь. Содержание гидроксильных групп определяли ацетилированием по Верлею [3]. Содержание карбонильной группы определяли полуколичественным методом осаждением 2,4-динитрофенилгидразином. Реактив для определения карбонильных соединений приготовляли по Шолтенсу [4]. Количество карбонильных соединений оценивалось по количеству образовавшихся кристаллов 2,4 динитрофенилгидразона. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Там же вычислены числа атомов в средней молекуле.

*) Научный руководитель Х. Т. Раудсепп.

Таблица 1

Данные химического анализа фенольных фракций

№ фракции	Углерода, % C	Водорода, % H	Кислорода, % O	Гидроксильных групп, *мг-экв/г*	Карбонильного кислорода, % O_{CO}	Число атомов на среднюю молекулу						
						Кислорода				Углерода C	Водорода	
						Общего O	Гидроксильного O_{OH}	Карбонильного O_{CO}	Эфирного O_{OR}		Из анализа, H	Исправлено H'
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
40	79,03	8,44	12,53	6,31	2	1,26	1,02	0,2	0,04	10,59	13,48	13,88
41	79,66	8,28	12,06	6,84	1	1,16	1,05	0,1	0,01	10,21	12,64	12,84
42	78,23	7,93	13,84	6,98	2	1,38	1,12	0,2	0,06	10,42	12,59	12,99
43	77,34	7,86	14,80	7,82	0,2	1,43	1,21	0,05	0,17	9,98	12,09	12,19
44	76,93	7,57	15,50	7,72	0,1	1,52	1,21	0,02	0,29	10,08	11,95	11,99
45	76,36	7,59	16,05	8,16	0	1,55	1,26	0	0,29	9,86	11,67	—
46	75,78	7,49	16,73	8,68	0	1,60	1,31	0	0,29	9,53	11,22	—
47	75,44	7,65	16,91	8,16	0	1,64	1,27	0	0,37	9,74	11,78	—
48	75,98	7,75	16,27	8,03	0	1,61	1,29	0	0,32	10,00	12,15	—
49	77,10	7,80	15,10	7,60	0	1,50	1,21	0	0,29	10,21	12,31	—
50	75,41	7,90	16,69	7,54	0	1,66	1,20	0	0,46	9,98	12,47	—
51	74,69	7,81	17,50	8,26	3	1,77	1,34	0,3	0,2	10,07	12,56	13,1
52	77,34	8,02	14,64	7,40	3	1,50	1,21	0,3	0	10,56	13,06	13,7
53	77,81	7,81	14,38	6,94	2	1,48	1,15	0,2	0,1	10,69	12,79	13,2
54	77,63	7,97	14,40	6,82	0	1,52	1,15	0	0,37	10,92	13,33	—
55	77,63	7,96	14,47	7,06	0	1,55	1,21	0	0,34	11,37	13,90	—
56	77,80	7,84	14,36	6,35	0	1,58	1,12	0	0,46	11,40	13,69	—
57	78,16	8,13	13,71	6,41	0	1,58	1,19	0	0,39	12,04	14,93	—
58	77,45	8,41	14,14	6,27	0	1,65	1,17	0	0,48	12,06	15,60	—
59	77,84	8,45	13,71	6,69	0	1,59	1,24	0	0,35	11,99	15,50	—

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
60	76 55	8,51	14,94	6,81	0	1,72	1,25	0	0,47	11,73	15,53	—
61	77.68	8,46	13,86	7,27	0	1,59	1,34	0	0,25	11,90	15,44	—
62	77,59	8 61	13,87	7,08	0	1,61	1,32	0	0,29	12,01	15,88	—
63	77,24	8,73	14,03	7,29	0	1 68	1,39	0	0,29	12,28	16,54	—
64	77,08	8,71	14,21	7,66	0	1,68	1,45	0	0,23	12,13	16,33	—
65	76,73	8,63	14,64	7,37	0	1,74	1,40	0	0,34	12,13	16,26	—
66	76 88	8,48	14,64	7,12	0,2	1,73	1,35	0,02	0,36	12,10	15,89	15,94
67	77,07	8,50	14,43	7,24	0,1	1,75	1,40	0,01	0,34	12,45	16,35	16,37
68	77,64	8 69	13,67	7,12	0	1,69	1,41	0	0,28	12,80	17,07	—
69	77.23	8.74	14,03	6,52	0,1	1,71	1,27	0,01	0,43	12,54	16,91	16,93
70	77,54	8 63	13 83	6,47	0	1,68	1,26	0	0,42	12,59	16,69	—
71	77,66	8,71	13 63	6,78	0	1,70	1,35	0	0,35	12,87	17,19	—
72	77,83	8 87	13,26	6,39	0,2	1,65	1,27	0,02	0,36	12,90	17,51	17,55
73	77,57	8,81	13,62	6 90	0	1,68	1,36	0	0,32	12,72	17,22	—
74	77,84	8,82	13,34	5,94	0	1,70	1,21	0	0,49	13,22	17,85	—
75	78,45	8.83	12,79	6,26	0	1,62	1,27	0	0,35	13,26	17,78	—
76	78,07	9,02	12,91	6,16	0,1	1,63	1,24	0,01	0,38	13,13	18,08	—
77	78,00	8,86	13,14	6,23	0	1,70	1,29	0	0,41	13,44	18,22	—

В той же таблице приведены исправленные значения содержания водорода H' для фракций, содержащих карбонильный кислород.

Результаты вычислений разрешают сделать выводы о распределении кислорода по функциональным группам.

Все исследованные фракции содержат более одной гидроксильной группы на среднюю молекулу. В большинстве фракций 20—40% кислорода принадлежит двухатомным фенолам. Максимальное содержание двухатомных фенолов имеют фр. 63—68 (т. кип. 188—200° при 10 *мм рт. ст.*), где содержание гидроксильных групп доходит до 1,45 на среднюю молекулу, что соответствует содержанию двухатомных фенолов до 45 молярных процентов. Можно указать еще пределы выкипания фенолов с повышенным или пониженным числом гидроксильных групп, однако количество гидроксильных групп не находится в прямой зависимости от температуры кипения.

Почти все фракции содержат заметное количество, 0,2—0,4, атома нейтрального кислорода, что обычно составляет 15—25% от общего кислорода. По всей вероятности этот кислород имеет эфирную функцию. Однако неизвестно, связывают ли эти эфирные связи алкильные группы с бензольными и нафталинными ядрами или образуют замыкающееся с бензольным ядром гетероциклическое кольцо. В высших фракциях можно предполагать наличие соединений типа дифенилового эфира. Возможно, что часть нейтрального кислорода в действительности представляет собой кислород гидроксильных или карбонильных групп, не подлежащих определению обычными методами.

Интересно отметить, что число атомов углерода во фракциях 40—51 поддерживается на уровне десяти и только с фр. 52 начинается увеличение C.

В дальнейшем проведен расчет отношения $\frac{C_A}{C}$ по предложенной ранее схеме. Результаты и вспомогательные величины приведены в табл. 2.

Следует отметить довольно хорошее совпадение значений $\frac{C_A}{C}$, вычисленных по R_C и $\frac{H'}{C}$. Имеются случайные расхождения, которые могут быть обусловлены экспериментальными ошибками. Начиная с фракции 57, расчет по R_C дает большие значения, чем расчет по $\frac{H'}{C}$. Это может быть обусловлено наличием в этих фракциях междуядерных связей.

Так как наличие междуядерных связей заметнее влияет на результаты вычислений по $\frac{H'}{C}$, в дальнейшем распределение

Таблица 2

Вычисление отношения $\frac{C_A}{C}$

№ фракции	MR	MR_C	R_C	$\frac{H'}{C}$	$\frac{C_A}{C}$ первое прибл. по R_C	$\frac{C_A}{C}$ первое прибл. по $\frac{H'}{C}$	ω	Ω_S	$\frac{C_N}{C_B + C_N}$	$\frac{C_A}{C}$ уточненное по R_C	$\frac{C_A}{C}$ уточненное по $\frac{H'}{C}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
40	49,41	33,42	3,254	1,318	0.17	0,32	33,6	32,3	0 09	0 20	0,35
41	47,29	32,38	3,181	1.260	0.25	0,26	36,8	33,0	0,25	0,30	0,30
42	48,53	33,38	3,203	1,258	0,23	0.26	39,2	33,0	0,41	0,30	0,30
43	47,09	32,30	3,236	1,221	0,19	0,22	39,2	33,6	0,37	0 27	0,26
44	47,45	32 66	3 240	1,192	0,19	0,19	38,4	33 8	0,31	0,25	0,24
45	46,52	31,99	3.244	1,184	0,18	0,18	37,3	33,9	0,23	0,22	0 22
46	44,98	30,98	3,251	1,177	0,17	0.18	36 9	34,0	0.19	0.21	0,22
47	46,27	31,44	3,228	1.209	0.20	0,21	36.7	33,6	0 21	0,24	0.25
48	47,51	32,37	3,237	1,215	0.19	0,22	36,9	33,6	0 22	0,23	0,26
49	47,97	32 85	3,217	1,207	0.21	0,21	37,0	33,6	0,23	0,25	0,24
50	47,81	32,24	3.230	1,249	0,20	0,25	35 6	33,6	0,13	0 24	0,27
51	48.60	32,57	3,234	1,30	0 19	0,30	35 6	33.6	0,13	0.23	0,32
52	49,58	33,59	3,181	1,30	0,27	0,30	36,7	33,0	0,25	0,32	0,33
53	50,37	34,78	3,254	1,23	0,17	0.23	28,1	33,8	0.29	0,25	0,28
54	51,60	35,39	3,241	1,221	0,19	0,22	37 6	33,6	0,27	0.25	0,26
55	52,04	35,19	3,095	1,223	0,37	0,22	37 6	33,5	0,27	0,42	0.27
56	53,57	36,88	3,235	1,200	0,19	0 20	37 8	33,7	0,27	0.25	0,25
57	56,48	38,34	3,184	1 237	0.26	0,24	37 8	33,1	0,31	0 32	0,28
58	56,90	38,13	3.162	1,293	0,29	0,29	35,9	32,6	0,22	0,34	0,32
59	56,30	37,73	3,147	1,293	0,30	0,29	35,4	32,6	0,19	0,34	0,32
60	55,64	36.83	3,140	1,322	0 31	0,32	35,2	32 4	0,19	0 35	0,35
61	55,57	37,09	3,096	1,300	0,34	0,30	33,9	32,0	0,13	0,36	0,32
62	56,15	37,18	3,096	1,322	0,37	0,32	34,0	32,0	0,13	0,39	0,34

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
63	57,78	38,02	3,096	1,349	0,37	0,35	33,2	31,8	0,09	0,39	0,37
64	57,10	37,56	3,096	1,346	0,37	0,35	32,2	31,8	0,09	0,39	0,37
65	57,27	37,69	3,107	1,340	0,35	0,34	32,4	31,9	0,10	0,37	0,36
66	56,72	37,53	3,102	1,310	0,36	0,31	33,3	32,2	0,07	0,38	0,33
67	58,10	38,40	3,084	1,313	0,38	0,31	33,1	31,9	0,08	0,40	0,33
68	59,91	39,58	3,092	1,336	0,37	0,34	33,2	31,8	0,09	0,39	0,34
69	58,79	38,58	3,077	1,350	0,39	0,35	32,0	31,7	0,09	0,41	0,37
70	58,79	38,85	3,086	1,324	0,38	0,32	32,7	31,8	6,06	0,40	0,34
71	60,22	39,75	3,089	1,326	0,38	0,34	32,8	31,7	0,07	0,40	0,36
72	60,40	39,72	3,079	1,384	0,39	0,38	32,7	31,2	0,10	0,41	0,40
73	59,71	39,25	3,086	1,353	0,38	0,35	32,8	31,7	0,07	0,40	0,37
74	62,02	40,85	3,090	1,348	0,37	0,35	33,3	31,7	0,11	0,39	0,37
75	61,92	40,97	3,090	1,341	0,37	0,34	33,4	31,7	0,11	0,39	0,36
76	61,71	40,42	3,078	1,377	0,39	0,37	33,3	31,1	0,15	0,41	0,39
77	63,30	41,76	3,107	1,356	0,35	0,36	33,4	31,9	0,10	0,31	0,38

Обозначения:

MR — молекулярная рефракция;

MR_C — частная рефракция углерода;

R_C — атомная рефракция углерода;

C — общее число атомов углерода в средней молекуле;

C_A, C_B, C_N — число алифатических, бензольных и нафталинных атомов углерода в средней молекуле;

H' — число атомов водорода в средней молекуле, исправленное по содержанию карбонильных групп;

ω — относительная дисперсия;

Ω_S — предполагаемая величина ω для производных бензола в данной фракции.

углерода определяется по R_C. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 3

Содержание колец в средней молекуле

№ фр.	C_A	$\frac{C_A}{N_B+N_N}$	C_N	C_B	N_B	N_B+N_N	N_{DB}	N_{MB}	Δ_1%	Δ_2%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
40	2,7	3,3	0,6	6,3	1,05	1,11	0,11	0,83	+75	+75
41	3,1	2,9	1,8	5,3	0,89	1,07	0,07	0,75	0	+3
42	3,1	3,0	3,0	4,3	0,72	1,02	0,02	0,68	0	+3
43	2,7	2,6	2,7	4,6	0,77	1,04	0,04	0,69	—4	+7
44	2,5	2,3	2,3	5,2	0,87	1,10	0,10	0,67	—4	+8
45	2,2	1,9	1,8	5,9	0,98	1,16	0,16	0,66	0	+14
46	2,0	1,7	1,4	6,1	1,02	1,16	0,16	0,70	+5	+19
47	2,3	2,0	1,6	5,8	0,97	1,13	0,13	0,71	+4	+12
48	2,3	2,0	1,7	6,0	1,00	1,17	0,17	0,66	+13	+26
49	2,6	2,3	1,8	5,8	0,97	1,15	0,15	0 67	—4	+8
50	2,4	2,0	1,0	6,6	1,10	1,20	0,20	0,70	+12	+29
51	2,3	1,9	1,0	6,8	1,13	1,23	0,23	0,54	+39	+57
52	3,4	2,7	1,8	6,5	1,08	1,25	0,25	0,57	+3	+6
53	2,7	2,6	2,3	5,7	0,95	1,08	0,08	0,69	+12	+13
54	2,7	2,2	2,2	6,0	1,00	1,22	0,22	0,56	+4	+20
55	3,1	2,5	2,3	6,1	1,02	1,24	0,24	0,54	—36	—19
56	2,8	2,2	2,5	6,3	1,05	1,28	0,28	0,49	0	+20
57	3,9	3,3	2,5	5.6	0,94	1,19	0,19	0 56	—12	0
58	4,1	3,4	1,7	6,2	1,03	1,20	0,20	0,63	—6	+6
59	4,1	3,4	1,5	6,4	1,07	1,22	0,22	0,63	—6	+6
60	4,1	3,5	1,4	6,2	1,03	1,17	0.17	0 69	0	+9
61	4,3	3,6	1,0	6,6	1,10	1,20	0,20	0,70	—11	—3
62	4,7	4,0	0,9	6,4	1,07	1,17	0,17	0,74	—14	—5
63	4,8	4,0	0,7	6,8	1,13	1,20	0,20	0,73	—5	+3
64	4,7	4,0	0,7	6,7	1,11	1,18	0,18	0,75	—5	+3
65	4,5	3,7	0,8	6,8	1,13	1,21	0,21	0,71	—3	+5
66	4,6	3,8	0,5	7,0	1,17	1,22	0,22	0,73	—13	—3
67	5,0	4,1	0,6	6,9	1,15	1,21	0,21	0,73	—18	—7
68	5,0	4,0	0,7	7,1	1,18	1,25	0,25	0,68	—13	0
69	5,2	4,4	0,7	6,6	1,10	1,17	0,17	0,76	—10	—3
70	5,0	4,1	0,5	7,1	1,18	1,23	0,23	0,72	—15	—5
71	5,1	4,0	0,5	7,3	1,22	1,27	0,27	0,68	—10	0
72	5,3	4,4	0,8	6,8	1,13	1,21	0,21	0,71	—3	0
73	5,1	4,2	0,5	7,1	1,18	1,23	0,23	0,72	—8	0
74	5,2	4,1	0,9	7,1	1,18	1,27	0,27	0,64	—6	+3
75	5,2	4,0	0,9	7,2	1,20	1,29	0,29	0,62	—8	+3
76	5,4	4,4	1,2	6,6	1,10	1,22	0,22	0,66	—6	+5
77	5,0	3,7	0,8	7,6	1,27	1,35	0,35	0,57	+3	+8

Обозначения:

C_A, C_B, C_N — число алифатических, бензольных и нафталинных атомов углерода в средней молекуле;

N_N — число нафталинных ядер в средней молекуле;

N_B — число бензольных ядер в средней молекуле;

в том числе:

N_{MB} — число бензольных ядер, не связанных с другими ядрами;

N_{DB} — число бензольных ядер, связанных в двухядерные структуры.

$$\Delta_1 = \frac{C_A \text{ вычисленное по } \frac{H}{C} \cdot 100}{C_A \text{ вычисленное по } R_C} - 100 \text{ без учета двухядерных структур.}$$

$$\Delta_2 = \frac{C_A \text{ вычисленное по } \frac{H'}{C} \cdot 100}{C_A \text{ вычисленное по } R_C} - 100 \text{ с учетом двухядерных структур.}$$

Анализ данных табл. 3 показывает, что содержание нафталиновых ядер наибольшее во фр. 42—44, где можно предположить содержание до 0,3 ядер нафталина в средней молекуле.

Начиная с фракции 61 (т. кип. выше 184° при 10 *мм рт. ст.*) содержание атомов углерода нафталиновых ядер сравнительно небольшое и не превышает одной десятой части от общего углерода.

Число бензольных ядер в средней молекуле примерно до этой же границы ниже единицы. В более высококипящих фракциях содержание бензольных ядер в среднем равно 1,1—1,2 на среднюю молекулу.

Общее число ядер в средней молекуле почти во всех фракциях выше единицы, что свидетельствует о наличии многоядерных структур. Имея в виду сравнительно высокое содержание водорода, можно предполагать существование главным образом связей между бензольными ядрами в соединениях типа дифенила (или дифенилового эфира).

Учитывая общее число ядер в средней молекуле, можно вычислить, сколько бензольных ядер существует без связи с другими ядрами и сколько из них соединено в двухядерные системы. Результаты подобных вычислений приведены в табл. 3.

Расчеты показывают, что особенно в высших фракциях до 50% бензольных ядер связаны в молекулах между собой. Число таких двухядерных структур в средней молекуле достигает 0,3. Содержание двухядерных структур повышается с повышением температуры кипения фракции.

Результаты вычислений двухядерных структур проверялись расчетом C_A из исправленного числа водородных атомов H''. Начиная с фракции 57 расчеты по H'' дадут по сравнению с H' большее схождение с результатами расчетов по R_C. В более низкокипящих фракциях расчет по H' дает лучшее схождение. Это наводит на мысль, что полученные неболь-

Таблица 4

Состав десятиградусных фракций фенолов в пределах кипения 160—233°, 20 *мм рт. ст.* (265°—345°)

Обозначение фракции	Пределы кипения 20 *мм*	Номера соответств. двухград. фракций	Выход в весовых %	Выход, в молярных %	Содержание структурных единиц, в молярных %							Алифатический углерод *атомов / моль*
					Распределение кислорода				Состав ядер			
					Гидроксильные группы	Двухатомные фенолы	Карбонильные соединения	Эфирные соединения	Производные нафталина	Производные бензола	Производные дифенила	
А	160—170	40—44	11,9	13,3	114	14	9	17	22	71	7	2,90
Б	170—180	45—49	17.1	19,4	126	26	0	30	17	68	15	2 32
В	180—191	50—55	15,0,	16,1	122	22	10	29	16	60	22	2,74
Г	191—201	55—60	12.2	11.7	120	20	0	43	18,4	61	21	3,87
Д	201—211	61—65	13,4	12 6	139	39	0	28	8	73	19	4,60
Е	211—221	65—70	13,2	12,0	134	34	0,9	36	6	73	22	4,96
Ж	221—233	70—77	17,1	14,9	128	28	0,4	57	8	65	27	5,17
Всего	160—233	40—77	100	100	126	26	3	35	14	67	19	3,68

шие значения содержания двухядерных структур для низкокипящих фракций могут быть обусловлены ошибками опытов.

Содержание алифатических атомов углерода довольно высокое. Это наводит на мысль, что возможно наличие во фракциях соединений типа кумарана и индана. Предположение о содержании соединений такого типа в больших количествах не вполне соответствует содержанию водорода. Обычно исследователями принято, что наличие соединений с длинными алифатическими боковыми цепями в фенолах не достоверно. В исследованных нами фракциях содержится в среднем от 2 до 4-х атомов алифатического углерода на одно ядро. Такое число алифатических атомов углерода вполне приемлемо, если предполагать наличие нескольких боковых цепей.

Результаты расчетов дадут для соседних фракций довольно близкие значения, что указывает на низкий уровень случайных ошибок. Можно заключить, что средняя ошибка предположенного нами метода структурно-группового анализа значительно меньше возможного максимального значения, приведенного в предыдущей статье [2].

Для более наглядного выражения результатов в табл. 4 приведены данные для десятиградусных фракций и для всей высшей части перегоняющихся фенолов. Суммирование проведено на основе молярных отношений.

Учитывая высокую температуру кипения диоксипроизводных нафталина, можно предполагать, что в основном двухатомные фенолы являются производными бензола. Это позволяет вычислить предполагаемый групповой состав высококипящей (т. к. 160—235° при 20 *мм рт. ст.*) части фенолов генераторной смолы горючих сланцев (табл. 5).

Таблица 5

Групповой состав высококипящей части фенолов генераторной смолы

Тип соединений	Содержание, в молярных %
Производные бензола	
Двухатомные фенолы	23
Фенолы гетероциклические и с эфирной группой	35
Кетоны	3
Остальные	6
Производные дифенила	19
Производные нафталина	
Одноатомные фенолы	11
Двухатомные фенолы	3
Всего:	100

Групповой состав в весовых % не совпадает с составом в молярных %. Имея в виду, что вычисления проведены для двухградусных фракций, где молекулярные веса компонентов не могут сильно отличаться, можно приведенный групповой состав в первом приближении считать равным весовому составу.

Выводы

1. При исследовании высококипящей части фенолов генераторной смолы (пределы кипения от 160° при 20 *мм рт. ст.* до 216° при 10 *мм рт. ст.*) использованы разработанные нами методы структурно-группового анализа. Выявлено распределение кислорода и углерода по основным структурным элементам.

2. Показано, что фракции фенолов генераторной смолы содержат заметное количество двухатомных фенолов. 20—40% кислорода в разных фракциях фенолов принадлежит двухатомным фенолам. Наибольшее содержание двухатомных фенолов имеют фракции с пределами кипения от 184° до 200° при 10 *мм рт. ст.*

3. Показано, что из общего количества кислорода 15—25% имеет нейтральный характер. Большинство нейтрального кислорода по всей вероятности входит в эфирную группу.

4. Из общего количества углерода 20—40% имеет алифатический характер, что соответствует наличию 2,0—4,4 атомов углерода в боковых цепях у бензольных или нафталинных ядер.

5. Содержание углерода в нафталинных ядрах составляет из общего количества углерода 5—30%. Фракции с температурами кипения выше 190° при 10 *мм рт. ст.* не содержат больше 10% нафталинного углерода.

6. В высших фракциях фенолов сланцевой смолы необходимо предполагать содержание заметных количеств двухядерных структур. В такие структуры могут быть связаны до 55% от общего количества бензольных ядер.

7. В результате суммирования дан групповой состав высококипящей части фенолов в молярных процентах.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев (Сообщение I). См. наст. сборник, стр. 15.
2. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кестнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев (Сообщение III). См. наст. сборник, стр. 43.
3. A. Verley, F. Bölsing. Ber., **34**, 3354 (1901).
4. C. Scholtens. Pe-fum. Essent. Oil Rec., **38**. 235 (1947).
   К. Бауер. Анализ органических соединений. Москва, 1953, стр. 178.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет

ОБ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Эпоксидные смолы представляют собой низкомолекулярные соединения с линейной структурой, которые самостоятельно не образуют трехмерных структур. В процессе отвердевания эпоксидные группы реагируют с функциональными группами отвердителя или самой эпоксидной смолы, вследствие чего происходит образование высокомолекулярного соединения с трехмерной структурой.

Процессы отвердевания эпоксидных смол можно разделить на две группы, которые однако частично перекрываются:

1. отверждение при помощи отвердителей,
2. отверждение действием катализаторов.

В первом случае отвердителями являются полифункциональные соединения, применяемые в стехиометрическом соотношении к эпоксидной группе. При этом происходит постепенная конденсация почти всех эпоксидных групп.

Во втором случае отвердители действуют в качестве катализаторов, которые способствуют реагированию других реакционноспособных функциональных групп с эпоксидной группой, содействуют автоокислению и могут также сами реагировать с эпоксидными группами [1].

В процессе отверждения эпоксидных смол с функциональными группами отвердителей реагирует или эпоксидная или гидроксильная группа, но могут реагировать и обе группы. Согласно этому различаем реакции отверждения трех видов.

а. Отвердитель реагирует с эпоксидной группой. Сюда относится отвердевание аминами, с фено- и аминопластами. Отвержденные смолы сохраняют характер полиспиртов.

б. Реагирование отвердителя с гидроксильной группой эпоксидной смолы происходит в процессе отверждения изоцианатами при комнатной температуре. При повышении температуры реакция протекает также с эпоксидной группой смолы.

в. Реакции отвердителя с гидроксильной и эпоксидной группами. Сюда относятся реакции с ангидридами кислот, этерификации жирными кислотами [2].

По температурам процессы отверждения подразделяются:

а) холодное отверждение — 20—60°,
б) теплое „ — 60—100°,
в) горячее „ — 100—200°.

В настоящей работе изучалось отверждение эпоксидных смол, полученных на базе фенолов сланцевой смолы, и исследовались свойства отвержденных смол.

Экспериментальная часть

Использованная смола ЭПФ-1 была синтезирована из фенолов подсмольной воды СПК им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве [4], а смолы ЭПФ-2 и ЭПФ-3 из двухатомных фенолов, выделенных из смолы методом селективного обесфеноливания [5] по разработанной нами раньше методике [4]. Характерные показатели для смол приведены в таблице 1.

Таблица 1

Смолы, синтезированные из сланцевых фенолов

	Показатели \ Смола	ЭПФ-1	ЭПФ-2	ЭПФ-3
1.	Содержание эпоксидных групп, %	22—24	16—18	15—16
	„ , *экв/моль*	1.5—1,7	1,3—1.5	1.3
2.	Молекулярный вес	300—310	340—360	360
3.	Вязкость при 40°, *сп*	1650	1300	2450

В качестве отвердителей были использованы амины, полиэтиленамин, гексаметилендиамин и ангидрид малеиновой кислоты.

Для примешивания отвердителей к смоле смолу и отвердитель подогревали при отверждении полиэтиленполиамином до темп. 30—35°, гексаметилендиамином до 40—45° и ангидридом малеиновой кислоты до 55—60°. Навески смолы и отвердителя перемешивали в течение 5 минут, смеси до 10 граммов вручную, в случае более больших количеств механически лопастной мешалкой. Так как реакционная смесь при темп. 30—35° еще сравнительно вязкая, то пузырьки воздуха при перемешивании могут остаться в отвердеваемой смоле. Наилучшие результаты дало перемешивание в вакууме.

Смешанную с отвердителем смолу разливали в металлические формы, предварительно покрытые кремнеорганическим каучуком СКТ-2. Для этого на поверхность форм наносили

кремнеорганический каучук тонким равномерным слоем. Формы нагревали в термостате в течение 2-х часов при температуре 240°, после остывания формы еще раз покрывали каучуком.

Отверждение аминами

Нужные количества отвердителя при отвердевании смолы ЭПФ-1 полиэтиленполиамином и гексаметилендиамином были найдены опытным путем. Пробы смолы с отвердителем отвердевали при комнатной температуре в течение 24 часов, а затем дополнительно 2 часа при темп. 150°. Для отвержденных смол определяли ударную вязкость и увеличение веса в ацетоне. Определния производили через 24 часа после отвердения. Результаты опытов сведены в таблице 2.

Таблица 2

Свойства отвержденной смолы в зависимости от количества отвердителя

Отвердитель		Удельная ударная вязкость, *кгсм/см²*	Увеличение веса в ацетоне, %	
Название	Количество, в % на смолу		24 часа	72 часа
полиэтиленполиамин	6,5	13,72	0,66	2,85
	10,0	13,71	0,41	0,69
	15,0	11,16	0,55	0,82
гексаметилендиамин	5,0	6,50	разрушение	
	8,0	11,00	0,70	3,0
	10,0	12,00	0,20	0,53
	15,0	11,50	0,35	0,90

Удельную ударную вязкость определяли в аппаратах Шарпа и Динстата, при этом размеры использованных образцов были соответственно 5×10×60 *мм* и 4,5×10×15 *мм*. Определение увеличения веса в ацетоне проводили с образцами аналогичных размеров.

Как известно, водопоглощение смол, отверденных аминами, в общем выше, чем у смол, отверденных ангидридом малеиновой кислоты, поэтому исследовали также изменение водопоглощения в зависимости от количества отвердителя.

Опыты для сравнения водопоглощения проводились с образцами, полученными при вышеупомянутых условиях отверждения. Образцы держали в воде при темп. 20° и затем взвешивали. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3

Водопоглощение отвержденной эпоксидной смолы ЭПФ-1 в зависимости от количества отвердителя

Отвердитель		Водопоглощение, %		
Название	Количество, в % на смолу	24 часа	72 часа	312 часов
полиэтиленполиамин	6 5	0,055	0,148	0,390
	10,0	0,078	0,190	0.450
	15,0	0,103	0,221	0,503

Из проделанных опытов вытекает, что с наибольшей глубиной процесс поликонденсации в данных условиях протекает при использовании 10% количества полиэтиленполиамина.

Режимы отверждения смолы исследовали при смеси 100 весовых частей смолы и 10 весовых частей полиэтиленполиамина. Результаты опытов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства отвержденной смолы в зависимости от режима отвердевания

Режим отвердевания	24 час. при 20° 2 часа при 150°		24 час. при 20° 1 час при 70° 1 час при 125°		24 час. при 20° 4 часа при 70°	
Время в ацетоне и воде, *час*	24	72	24	72	24	72
Увеличение веса, %:						
в ацетоне	0,40	0,90	0,55	1,8	0 76	2,0
в воде	0,07	0,17	0,08	0,19	0,12	0,22

Как показывают опытные данные, наиболее оптимальным режимом отвердевания является — 24 часа при комнатной температуре, 2 часа при 150°. Достаточно хорошие результаты дает также отвердевание — 24 часа при комнатной температуре, 4 часа при 70°. При отвердевании смолы по данному режиму удельная ударная вязкость образцов составляла 11,2 *кгсм/см*^{2}.

Отверждение эпоксидной смолы ЭПФ-1 ангидридом малеиновой кислоты

При использовании в качестве отвердителя ангидрида малеиновой кислоты, количество отвердителя на 100 граммов смолы вычисляли по формуле [6]

$$g = \frac{M \cdot K}{N},$$

где M — молекулярный вес ангидрида малеиновой кислоты — 98,

N — эквивалентный вес эпоксидной группы — 43,

K — содержание эпоксидной группы в смоле, %.

Для смолы ЭПФ-1 (содержание эпоксидных групп 20—24%) рассчитанное количество ангидрида малеиновой кислоты составляет 45,6—54,7 грамма на 100 граммов смолы. Фактически достаточное отвердевание достигается уже при использовании 0,8—0,85 моля ангидрида малеиновой кислоты на одну эпоксидную группу в смоле. Увеличение веса после 24 часового держания в ацетоне составляет 0,45% как в случае использования 1 моля, так и 0,85 молей ангидрида. Однако при дальнейшем уменьшении количества ангидрида малеиновой кислоты наблюдается возрастание увеличения веса отвержденной смолы в ацетоне. Найденное оптимальное количество отвердителя смолы составляет поэтому 45 весовых частей ангидрида малеиновой кислоты на 100 весовых частей смолы. С этими соотношениями смолы и отвердителя изготовили образцы для изучения режима отвердевания. Для смол, отвержденных при различных режимах, определили удельную ударную вязкость и увеличение веса в ацетоне. Результаты определений сведены в таблице 5.

Таблица 5

Свойства эпоксидной смолы ЭПФ-1, отвержденной ангидридом малеиновой кислоты, в зависимости от режима отвердевания

Режим отвердевания	24 часа — —120°		18 часов — —120°		2 часа — —120° 1 час — —150°		2 часа — —180°	
Удельная ударная вязкость, *кгсм/см²*	14,1		13,5		14,3		9,33	
Время пребывания в ацетоне, *час*	24	72	24	72	24	72	24	72
Увеличение веса в ацетоне, % . .	0,46	1,20	0,50	1,40	0,45	1,01	0,81	2,90

Из приведенных данных вытекает, что наиболее благоприятным режимом отвердевания смолы ангидридом малеиновой кислоты является температура 120° в течение 24 часов или же 2 часа при темп. 120°, 1 час при 150°.

Стойкость отвержденных эпоксидных смол к воздействию химических реагентов и механические свойства

Используя найденные в предыдущих опытах оптимальные количества отвердителя и режимы отвердевания, изготовили образцы согласно ГОСТу 4650-49 и определили их стойкость к воздействию химических реагентов. Полученные данные приведены в таблице 6.

Таблица 6

Влияние химических реагентов на отвержденную смолу ЭПФ-1

Отвердитель	Время пребывания в реагенте, *час*	Увеличение веса, %				
		этанол	бензол	автол	H_2SO_4 40%-ый	CH_3COOH 5%-ный
ангидрид малеиновой кислоты	24	0,05	0,02	0,00	0,04	0,06
	72	0,07	0,04	0,02	0,10	0,08
	312	0,38	0,21	0,10	0,45	0,49
полиэтиленполиамин	24	0,09	0,00	0,00	0,09	0,085
	72	0,08	0,04	0,01	0,15	0,20
	312	0,50	0,20	0,08	0,50	0,58

Механические свойства отвержденных смол приведены в таблице 7.

Таблица 7

Механические свойства отвержденных эпоксидных смол

Показатели	ЭПФ-1		ЭПФ-2		ЭПФ-3	
	ангидрид малеин. кислоты	полиэтиленполиамин	ангидрид малеин. кислоты	полиэтиленполиамин	ангидрид малеин. кислоты	полиэтиленполиамин
Статический изгиб, *кг/см²*	1200—1300	1100—1200	950	800	900	800
Твердость по Бринелю, *кг/мм²*	22	19	18	15	19	15
Удельная ударная вязкость, *кгсм/см²*	17,75	13,7	7,00	5,59	6,50	4,55
Прочность на сжатие, *кг/см²*	1500	950	1000	700	1000	680
Модуль упругости на сжатие, *кг/см²*	43600	—	—	—	—	—

Эпоксидная смола ЭПФ-1, отвержденная как ангидридом малеиновой кислоты, так и полиэтиленполиамином, показывает хорошую стойкость к воздействию химических реагентов.

Статистический изгиб и удельная ударная вязкость образцов определены в аппарате Дин-стата. Твердость по Бринелю определили по ГОСТу 4670-49, прочность на сжатие по ГОСТу 4651-49, модуль упругости при сжатии определен по ГОСТу 4651-49. Представленные результаты являются средними результатами 5 опытов.

Для определения склеивающей способности эпоксидной смолы были проведены опыты с разными металлами. Склеиваемые образцы металлов имели цилиндрическую форму, концевые склеиваемые поверхности равнялись 1 $см^2$. Склеиваемые поверхности предварительно очищали тонкой наждачной бумагой, затем ацетоном и нагревали в термостате при 60°. Предварительно подогретые поверхности способствуют наложению клея тонким равномерным слоем. Покрытые клеем поверхности, после кратковременного выдерживания на воздухе, соединяли, клеевой слой отвердевали при вышеназван-

Таблица 8

Прочность склеенных поверхностей на разрыв

Состав смолы в весовых частях	Материал склеенного образца	Режим отвердевания	Прочность на разрыв, $кг/см^2$
ЭПФ-1 — 100 Анг. малеин. кислоты — 45	сталь алюминий латунь	24 ч. — 120°	450 400 280
ЭПФ-1 — 100 Полиэтиленполиамин — 10	сталь алюминий латунь	24 ч. — 20° 2 ч. — 150°	260 325 200
ЭПФ-1 — 100 Анг. малеин. кислоты — 45 Кварцевая пыль — 250	сталь алюминий латунь	24 ч. — 120°	545 500 300
ЭПФ-2 — 100 Анг. малеин. кислоты — 30 Кварцевая пыль — 150	сталь алюминий латунь	24 ч. — 120°	350 300 180
ЭПФ-3 — 100 Анг. малеин. кислоты — 30 Кварцевая пыль — 150	сталь алюминий латунь	24 ч. — 120°	400 350 200
ЭПФ-3 — 100 Полиэтиленполиамин — 6.5 Кварцевая пыль — 150	сталь алюминий латунь	24 ч. — 20° 2 ч. — 150°	70 60 40

ных оптимальных режимах под давлением 0,5 *кг/см*^{2}. Полученные результаты приведены в таблице 8. Представленные результаты являются средними из 5 опытов.

Смола ЭПФ-1 обладает хорошей адгезионной способностью в отношении металлов. Добавление к смоле наполнителя — размельченного пылевидного кварца значительно повышает прочность клеевого слоя на разрыв. Смола проявляет хорошую прилипаемость также в отношении керамических материалов. При склеивании фарфора разрушался фарфор, склеенное же место оставалось целым.

Центральным научно-исследовательским институтом строительных конструкций Академии строительства и архитектуры СССР были проведены опыты по склеиванию эпоксидной смолой ЭПФ-1 асбестоцемента. Определение прочности на скалывание показало, что разрушение происходило 100% по асбестоцементу.

Выводы

1. Установлено, что при отверждении эпоксидной смолы ЭПФ-1, синтезированной из фенолов подсмольной воды горючих сланцев, процесс поликонденсации протекает наиболее полно:

   а) при использовании 0,8—0,85 молей ангидрида малеиновой кислоты на эпоксидную группу в смоле и при режимах отвердевания — 24 часа при температуре 120° или 2 часа при 120° + 1 час при 150°;

   б) при использовании 10 весовых частей полиэтиленполиамина на 100 весовых частей смолы и при отвердевании 24 часа при комнатной темпер. + 2 часа при 150°.
2. Показано, что технохимические показатели эпоксидной смолы ЭПФ-1 соответствуют требованиям, предусмотренным для стандартных эпоксидных смол ЭД-5 и ЭД-6, синтезированных из диана.
3. Показано, что клеевые композиции из эпоксидной смолы ЭПФ-1 обладают хорошими склеивающими способностями, особенно при склеивании стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Успехи химии и технологии полимеров. Сборник 2, Москва, 1957, стр. 270.
2. K. Thiele, P. Colomb. Chimia 9, 104—110 (1955).
3. Kunststoffe, 50, 1, 118 (1960).
4. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет. Труды Таллинского политехн. института. Серия А, № 185, 1960, стр. 132.
5. Х. Т. Раудсепп, В. Я. Михкельсон. Труды Таллинского политехнического института. Серия А, № 185, 1960, стр. 56.
6. К. И. Черняк. Эпоксидные компаунды и их применение. Ленинград, 1959, стр. 16.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Т. Раудсепп, А. П. Майдре

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЛЕЕВЫХ СМОЛ НА БАЗЕ ВЫСШИХ ФРАКЦИЙ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Многими исследователями [1, 2, 3, 4, 5, 6] в течение ряда лет проводились опыты по применению фенолов сланцевой смолы для изготовления лаковых и клеевых смол. Авторы этих работ ограничивались, главным образом, исследованием процесса поликонденсации низкокипящих фракций (180—270°С, 180—300°С фенолов с формальдегидом. Полученные фенолформальдегидные смолы имели ряд недостатков, из которых наиболее существенными являются небольшая жизнеспособность (около 15 суток) и неприятный запах клеевых смол, плохая атмосферостойкость и темный цвет лаковых смол. Поэтому промышленное применение фенолов сланцевой смолы ограничилось лишь ничтожным использованием их, в основном, для производства новолачных лаковых смол.

В то же время фенолы сланцевой смолы являются наиболее важным компонентом продуктов термической переработки сланцев, как по количеству (содержание в генераторной смоле до одной трети), так и высокой реакционной способности. Разработка технологической схемы для рационального использования фенолов сланцевой смолы является поэтому одной из актуальнейших проблем химии сланцев.

Проект цеха фенолформальдегидных смол Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в гор. Кохтла-Ярве предусматривает вакуумную дистилляцию суммарных фенолов. Фракции фенолов, выкипающие в пределах 180—270°С и 180—300°С (в пересчете на давление 760 *мм рт. ст.*) предусмотрено использовать для производства водно-эмульсионных резольных смол СР-270 и СР-300. Оказалось однако, что получаемые резольные смолы были по своей консистенции чрезвычайно густыми и обладали малой жизнеспособностью.

Для практического применения их было необходимо значительно увеличить количество добавляемого ацетона (более 18% от веса фенолов). Попытки уменьшить вязкость клея путем понижения температуры и сокращения времени конденсации привели к образованию смолы с резким запахом формальдегида, малой жизнеспособностью и неудовлетворительными клеющими свойствами. Неприятный запах сохранялся даже у склееных изделий. Не соответствовало действительности также количество получаемых фракций фенолов, выкипающих до 300°С. Их выход составлял только 2% (в пересчете на суммарную сланцевую смолу) вместо 3,6% предусмотренного проектом. Проектом цеха фенолформальдегидных смол не предусмотрено использование фракции фенолов, выкипающих выше 300°. Однако известно, что количество высококипящей части фенолов превышает количество низкокипящих фенолов [7]. Известно также, что в состав высших фракций фенолов входят очень реакционноспособные двухатомные фенолы [3].

Проведенные до сего времени исследования применения высших фракций фенолов сланцевой смолы для производства водно-эмульсионных резольных фенолформальдегидных смол не дали удовлетворительных результатов [6]. Внесенные предложения заменить фенолы сланцевой смолы в количестве до 50% синтетическим фенолом или трикрезолом [3, 4] нельзя считать рациональным. По существу это означает использование фенолов сланцевой смолы, как менее качественного компонента, за счет свойств более ценного и качественного сырья. Кроме того, к этому прибавляется достаточно большой расход этилового спирта, что не требуется при получении водно-эмульсионных резольных смол из синтетического фенола или трикрезола.

Исходя из этих соображений, авторы настоящей статьи поставили перед собой задачу исследовать возможность применения для производства клеевых смол фенолов, выкипающих выше 270—300°С. В случае решения этой проблемы промышленность будет иметь возможность получать тысячи тонн клеевых смол, необходимых для изготовления древесностружечных плит, водостойкой фанеры и изделий из минеральной ваты, а также повысить рентабельность термической переработки горючего сланца.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментальной части в качестве исходного сырья применялись дистиллированные сланцевые высококипящие фенолы, получаемые на опытной установке

по переработке смолы Сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина в гор. Кохтла-Ярве. Технико-химическая характеристика фенолов приведена в таблице I.

Таблица 1

Характеристика фракции высококипящих фенолов

№	Наименование показателя	Найдено	
		в сырых фен.	в сухих фен.
1.	Удельный вес при 20°С	1,0697	1,0750
2.	Содержание воды, в %	6,9	—
3.	Средний молекулярный вес . . .	—	156
4.	Содержание -*COOH*, *в мэкв/г* . .	0,015	0,016
5.	Содержание -*OH*, *в мэкв/г* . . .	7,01	7,53
	„ в %	11,92	12,80
	„ в *экв/моль* . . .	—	1,175
6.	Содержание нейтрального масла, в %	12,3	13,2
7.	Содержание -*OH* в нейтральном масле, *в мэкв/г*	—	3,51
8.	Фракционный состав по Энглеру:		
	начало кипения		220°С
	до 250°С выкипает % (объем) .		6
	„ 260°С „		10
	„ 270°С „		14
	„ 280°С „		24
	„ 290°С „		37
	„ 300°С „		62
	„ 310°С „		83
	„ 320°С „		92
	конец кипения 325,5°С выкипает, %		97
	остаток в колбе, %		2
	потери, %		1

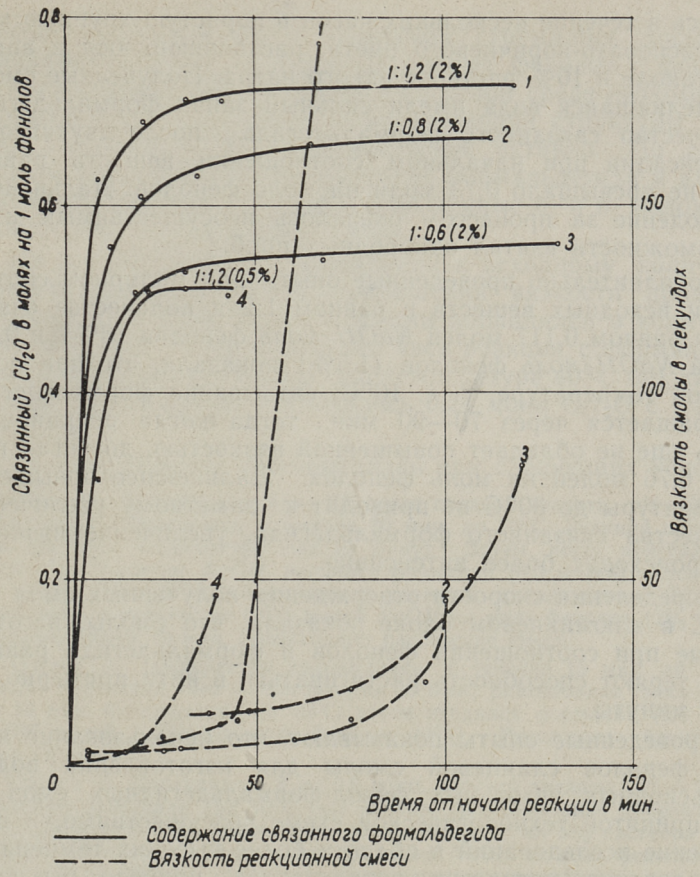
Конденсация фенолов с формалином проводилась в 500 *мл* круглодонной колбе, установленной на водяной бане. Колба была снабжена термометром, турбинной мешалкой с механическим приводом, капельной воронкой и обратным холодильником. В пробке имелось отверстие для взятия проб. Изучение кинетики процесса конденсации проводилось путем периодического взятия проб для определения содержания свободного формальдегида. Увеличение молекулярного веса продуктов поликонденсации определялось по изменению относительной вязкости реакционной смеси. Содержание свободного формальдегида определяли методом по Хасламу [8]. Относительную вязкость реакционной смеси определяли с помощью специального вискозиметра, состоящего из капиллярной

трубки с 2 *мл* шариком, опущенного в реакционную колбу. Вязкость определялась по времени, необходимому для наполнения шарика. Всасывание производилось с помощью аспиратора при постоянном разрежении (260 *мм* H_2O). Так как вязкость в значительной степени зависит от температуры, то, чтобы понижение температуры во время измерения было возможно меньшим, шарик устанавливался прямо на пробке колбы. Точность метода относительно невелика, однако простота метода и возвращение пробы, взятой для определения вязкости, тотчас же в колбу, позволяют в данном случае пользоваться настоящим методом.

Первая серия опытов по исследованию кинетики конденсации высококипящих фенолов проводилась при молярных соотношениях фенола и формальдегида равных 1:1,2, 1:0,8 и 1:0,6. В качестве катализатора применялся водный раствор *NaOH* (с конц. 100 *г/л*) в количестве 0,078 и 0,0195 молей *NaOH* на моль фенолов, или в весовых процентах соответственно 2% и 0,5% *NaOH* (100%).

В колбу помещалось 100,5 *г* сырых фенолов (0,6 молей) и затем при перемешивании добавлялось необходимое количество формалина (конц. 362 *г/л*). Щелочь добавлялась постепенно и в количествах, чтобы удерживать температуру реакционной смеси в пределах 30—35°С. Для сохранения нужной температуры колба охлаждалась холодной водой. После прибавления катализатора температура водяной бани поднималась до уровня нужной для конденсации. После этого отбирались пробы для определения содержания свободного формальдегида и определялась вязкость реакционной смеси. Одновременно велись визуальные наблюдения за изменением реакционной смеси. По данным о содержании свободного формальдегида вычислялось количество связанного формальдегида на моль фенолов, предполагая, что уменьшение количества формальдегида происходит только за счет взаимодействия с фенолами. Как показали опыты и исходя из литературных данных [9], учет происходящей реакции Канниццаро в фенольной среде при столь низкой температуре не имеет практического значения. Полученные результаты приведены на фиг. 1.

Из результатов проведенных опытов следует, что связывание формальдегида с фенолами происходит в условиях данных опытов быстро и практически прекращается уже через 20—30 мин. Тот же промежуток времени характеризуется экзотермией реакции. Дальше протекают реакции поликонденсации, очевидно за счет образовавшихся метилольных производных, что характеризуется резким повышением вяз-



Фиг. 1. Изменение содержания связанного формальдегида и вязкости реакционной смеси в зависимости от молярного соотношения фенола и формальдегида, количества катализатора и продолжительности реакции

кости смолы, начинающемся через 30—75 мин. после начала реакции, и тем раньше, чем большее количество формалина взято для реакции. Этот процесс сопровождается расслоением реакционной смеси — выделяется вода. Только в опыте при молярном соотношении фенола и формальдегида равном 1:0,6 синтезированная смола в течение более чем двух часов сохранялась при комнатной температуре без расслоения, в виде вязкой пастообразной массы. При молярных соотношениях равных 1:1,2 и 1:0,8 синтезированные смолы превра-

щались в течение нескольких часов в пористую хрупкую массу красновато-коричневого цвета, растворяющуюся в ацетоне, этаноле и 10% растворе едкого натра. Полученные смолы и отделившаяся вода имели сильный запах формальдегида. Количество связанного формальдегида после двухчасовой конденсации при начальном соотношении веществ равном 1:1,2 не превышало 0,73 моля на моль фенолов. Дальнейшее наблюдение за процессом оказалось неосуществимым из-за невозможности взятия однородных проб.

Дополнительно проведенные опыты при молярном соотношении исходных веществ в равном 1:2 и количестве едкого натра равном 0,117 молей *NaOH/моль* фенолов (3%) и 0,058 молей *NaOH/моль* фенолов (1,5%) показали, что при пониженной температуре, т. е. 10°С, связывание формальдегида прекращается через 70—90 мин., тогда когда реакционная смесь еще не обладает повышенной вязкостью, достигая предела 0,76 молей на моль фенолов. Дальнейшее повышение температуры до 30°С не приводит к заметному увеличению количества связанного формальдегида, увеличение вязкости же происходит более интенсивно.

Определения скорости отверждения полученных смол при 150°С в алюминиевом блоке показали, что смолы, изготовленные при соотношении фенолов и формальдегида равном 1:1,2, теряют способность растягиваться в нити примерно через 2 минуты.

Проведенные опыты показывают, что использование высших фенолов сланцевой смолы для изготовления водно-эмульсионных резольных фенол-формальдегидных смол по общепринятой технологической схеме неосуществимо, и продолжение исследований в области более высоких температур и увеличение количеств катализатора привело бы лишь к изучению аналогичных, только быстрее протекающих процессов. Содержащиеся в фенолах соединения, обладающие более высокой реакционной способностью, главным образом дифенолы, быстро реагируют с формальдегидом в мягких условиях (даже при комнатной температуре и «без катализатора»), тогда как малоактивные компоненты (алкилированные монофенолы и нафтолы) нуждаются для взаимодействия с формальдегидом в более жестких условиях.

Во второй серии опытов реакция конденсации между фенолом и формальдегидом проводилась в двух ступенях. В начале процесса реакция протекала в кислотной среде «без катализатора» ($pH = 4{,}7—5{,}9$) или в присутствии солянокислого катализатора ($pH = 2{,}7—3{,}7$) при молярном соотношении фенола и формальдегида равном 1 : 0,5. При таком

способе осуществления конденсации стремились достигнуть уравнивания скоростей реакций разных фенолов с формальдегидом, так как образующиеся в кислой среде низкомолекулярные продукты конденсации новолачной структуры реагируют дальше с формальдегидом менее активно. По литературным данным [10] присоединение формальдегида к алкилированным фенолам, имеющим замещенные *о-* и *п-* положения, происходит легче в кислой среде.

На первой ступени конденсации к исходному количеству фенолов (0,6 молей) для уменьшения вязкости продуктов реакции и замедления конденсации добавлялся в количестве 10% этиловый спирт. В течение часа реакция с формальдегидом (0,3 молей) протекала при температуре 40°С без катализатора. За это время связывалось 0,24 моля CH_2O с 1 молем фенолов.

Дальше реакция продолжалась при следующих условиях:

Опыт 1. Добавлялось 4 *мл* 0,5 норм. соляной кислоты, $pH = 3{,}6—3{,}7$, температура поднималась в течение 30 мин. до 70°С. Реакция продолжалась при этой температуре еще 50 минут. Затем, после нейтрализации смеси 1 *мл* 2,5 норм. *NaOH*, вводился формалин (0,6 молей). После этого при температуре 50°С добавлялось в качестве катализатора 2,5 норм. едкий натр. в количестве 0,078 молей *NaOH* на моль фенолов (2% от веса фенолов). Через 10 мин. происходило расслоение смеси.

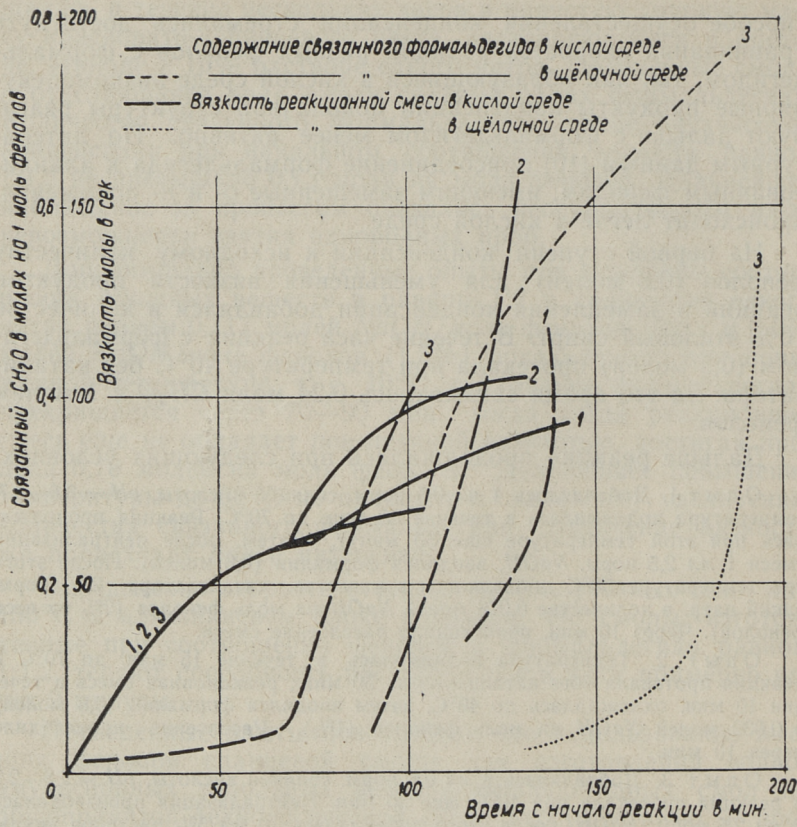
Опыт 2. Температура поднималась в течение 15 мин. до 70°С и реакция протекала «без катализатора» 50 мин.; реакционная смесь в течение 10 мин. охлаждалась до 40°С, затем вводился формалин (0,6 молей) и 0,039 молей *NaOH* на моль фенолов (1%). Расслоение происходило через 10 мин.

Опыт 3. Добавлялись 8 *мл* 0,5 норм. соляной кислоты, $pH = 2{,}8—2{,}9$ и реакция протекала при 40°С еще 30 мин. Нейтрализация производилась 2 *мл* 2,5 норм. *NaOH*, после этого добавлялись 10 *мл* 5% раствора эмульгатора и через 10 мин. формалин (0,6 молей *NaOH* на моль фенолов (1%). По истечении 20 мин. стало заметным некоторое расслоение, для предотвращения которого добавлялись дополнительно 0,117 молей *NaOH* на моль фенолов (3%) и 10% этилового спирта; щелочная конденсация проводилась при 30—35°С в течение 80 минут. Конденсация прекратилась из-за получения трудноперемешиваемой вязкой массы.

Опыт 4. Реакция протекала дальше «без катализатора» при 40°С в течение 100 мин., после этого вводились формалин (0,6 молей), 10 *мл* 5% раствора эмульгатора и 0,156 молей *NaOH* на моль фенолов (4%) и затем после 25 мин. конденсации 20% этилового спирта. Щелочная конденсация проводилась при 35—40°С в течение 60 мин. и была прекращена из-за образования трудноперемешиваемой вязкой массы.

Опыт 5. Добавлялись 8 *мл* 0,5 норм. соляной кислоты, $pH = 2{,}8—2{,}9$, и реакция протекала при 70°С в течение 45 мин. Затем проводилась нейтрализация 3 *мл* *NaOH* и вводились эмульгатор (10 *мл*), 20% этилового спирта, формалин (0,6 молей и 0,117 молей *NaOH* на моль фенолов (3%). Щелочная конденсация проводилась при 30°С в течение 65 мин. и была прекращена из-за образования трудноперемешиваемой вязкой массы.

В отличие от вышеописанных опытов проводился опыт 6. При этом опыте проводилась нейтрализация реакционной смеси при помощи

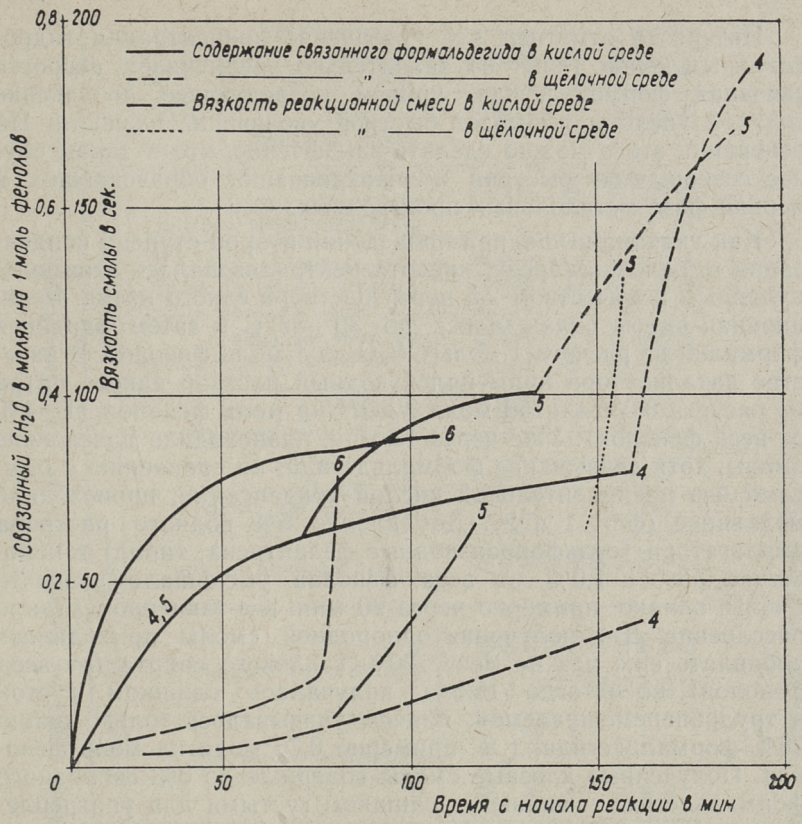


Фиг. 2. Изменение содержания связанного формальдегида и вязкости реакционной смеси при двухступенчатой конденсации в зависимости от условий и продолжительности реакции. Номера кривых соответствуют номерам опытов

1 *мл* 2,5 норм. *NaOH* (0,004 моля на моль фенолов) до $pH = 6{,}4$, и реакция протекала при 40°С в течение 65 мин., затем добавлялось 1,6 *мл* соляной кислоты, $pH = 2{,}7$, и конденсация происходила при 40°С в течение 30 мин. Смола очень быстро приобретала высокую вязкость.

Количества связанного формальдегида и изменение вязкости представлены на фиг. 2 и 3.

Оказывается, что присоединение формальдегида при $pH < 7$ происходит гораздо медленнее, чем в щелочной среде. Можно отметить, что при $pH = 3{,}6$—$3{,}7$ (опыт 1) скорость реакции меньше скорости «бескатализаторной» реакции



Фиг. 3. Изменение содержания связанного формальдегида и вязкости реакционной смеси при двухступенчатой конденсации в зависимости от условий и продолжительности реакции. Номера кривых соответствуют номерам опытов

— pH = 5,3—5,5 (опыт 2), как это свойственно и резорцину [11]. При pH = 2,8—2,9 (опыты 3 и 5) скорости реакции уже близки к скоростям реакции при pH = 3—5,5 (опыты 4 и 2). Вязкость реакционной смеси увеличивается также резко как и при щелочном катализе. Это стало заметным уже при меньших количествах связанного CH_2O (0,25—0,30 моля на моль фенолов) и объясняется отсутствием в смеси фенолоспиртов, которые переходят немедленно в полиметиленфенолы, имеющие новолачную структуру. Вероятно, при данных условиях реакции (pH, температура) конденсации малоактивных фенолов не происходит.

Интересно отметить, что повышение концентрации гидроксильных ионов (опыт 6) значительно увеличивает скорость связания формальдегида, причем последующее добавление соляной кислоты вызывает быстрое увеличение вязкости. На основании этого можно сделать заключение, что в таком случае совершается быстрая поликонденсация образовавших в первой фазе метилольных производных.

Как указано выше, при проведении второй ступени конденсации в щелочной среде, кислота нейтрализовалась эквимолекулярным количеством 2,5 норм. раствора едкого натра. Реакционная смесь охлаждалась до 30—35°С и затем вводился формалин из расчета 1 моль CH_2O на 1 моль фенолов. В качестве катализатора применялся водный раствор едкого натра из расчета 0,039—0,156 моля $NaOH$ на моль фенолов (1—4% от веса фенолов). Уже через 10 мин. происходило расслоение смолы, хотя связывание формальдегида, по сравнению с опытами без предварительной кислой конденсации, происходило медленнее (фиг. 1 и 2). Добавление 5% водного раствора эмульгатора (сульфопроизводные фенантрена, типол) в количестве 0,5% и 1,0% от веса фенолов уменьшало вязкость смолы, однако примерно через 20 мин. все-таки происходило расслоение. Для получения однородной смолы приходилось добавлять еще раз не менее 20% этилового спирта (от веса фенолов), но и тогда смола получалась слишком густой и трудноперемешиваемой, причем увязывалось только около 50% формальдегида, т. е. примерно 0,75 моля на моль фенолов. Полученные клеевые смолы содержат до 6% свободного формальдегида и являются слишком густыми для употребления их в качестве клея. Можно предполагать, что по вышеописанной технологии удастся получить клеи только при добавлении еще большего количества спирта. Однако, имеются данные [3], что даже смола, разбавленная в два раза этиловым спиртом, не обладает удовлетворительной жизнеспособностью. Попытки стабилизовать смолу нейтрализацией 20% фосфорной и 25% уксусной кислотами вели к расслоению смолы при $pH = 8{,}5$.

Из этого можно сделать вывод, что для конденсации высших фенолов с формальдегидом непригоден также и двухступенчатый метод, так как полученные продукты не образуют в воде стойкой эмульсии и обладают густой консистенцией при низких количествах связанного формальдегида. Дальнейшая конденсация возможна только при расходовании больших количеств растворителя (этанола или ацетона), и, как уже было сказано, не обеспечивает достаточной жизнеспособности смолы.

Таблица 2

Результаты поликонденсации фракции высших фенолов с формальдегидом

№ опыта	Состав смолы					Режим конденсации			Характеристика смолы						
	Молярное соотношение фенол: формальдегид	$NaOH$ в молях на моль фенолов	C_2H_5OH в % от веса фенолов	Содержание C_2H_5OH в растворителе, в %	Содержание сухого остатка, в %	Время добавления C_2H_5OH с нач. реакц.	Температура реакции, в °С	Время реакции, в мин.	Удельный вес смолы при 19,7°С	Содержание свободн. CH_2O, в %	Связанный CH_2O в молях на моль фенолов	Связано CH_2O от нач. количества, в %	Вязкость после синтеза смолы при 19,7°С, в *сантипуазах*	Влияние хранения	
														Срок хранения, в сутках	Вязкость при 19,7°С, в *сантипуазах*
3	1:0,45	0,20	30,1	45,0	63,0	46—56	61—66	93	1,077	0,49	0,409	90,9	779	35	1184
1	1:0,5	0,20	30,7	44,2	62,3	56	61—66	75	1,078	0,59	0,448	89,6	1505	28	3814
7	1:0,5	0,20	30,7	44,2	62,3	130—155	41—42 и 60—65	90 90	1,070	0,41	0,452	90,4	1229	76	2383
8	1:0,5	0,20	29,5	31,5	55,0	120—139	40—43 и 62—66	90 90	1,066	0,32	0,466	93,2	1578	21	1938
2	1:0,7	0,20	45,2	49,4	56,5	40—47	62—66	90	1,062	0,83	0,623	89,0	6993	7	16840
4*	1:0,45	0,20	30,1	45,0	63,0	40—50	62—66	92	1,075	0,19	0,432	96,0	538	175	2208
5*	1:0,45	0,20	30,1	45,0	63,0	40—50	63—66	95	1,082	0,19	0,435	96,5	756	142	959
6*	1:0,6	0,15	36,9	48,2	60,1	0	64—65	120	—	0,17	0,581	96,7	23450	5	36650

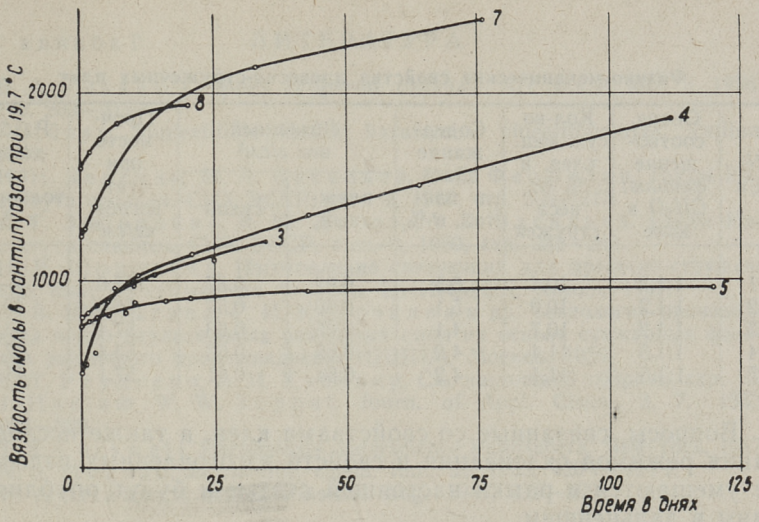
* Нейтральные масла выделены из фенолов экстракцией фенолята бензолом.

Проведенные опыты позволяют сделать вывод, что при конденсации высших фракций фенолов сланцевой смолы в первую очередь придется считаться с ролью двухатомных фенолов, как самых реакционноспособных соединений. Поэтому следующие опыты проводились по методу производства резорцино-формальдегидных смол.

При следующей серии опытов количество формальдегида, взятое для конденсации, составляло меньше одного моля на моль фенолов. Для увеличения стабильности смолы, предотвращения расслоения и уменьшения вязкости добавлялся этиловый спирт. Катализатором служил 30% водный раствор едкого натра, который вводился в фенолы перед добавлением формалина. Для лучшего регулирования режима конденсации и получения менее полидисперсной смолы добавление формалина осуществлялось в течение 30—35 мин. Продолжительность введения формалина целесообразно еще увеличить, так как скорость присоединения формальдегида к дифенолам велика. При возрастании вязкости реакционной смеси медленно из капельной воронки, чтобы избежать понижения температуры смеси, добавлялся спирт. Реакционная среда имела $pH = 9{,}6—10{,}2$. Исходные количества реагентов и результаты опытов приведены в табл. 2.

Присоединение формальдегида к фенолам происходило быстро — количество связанного формальдегида в пробах, взятых через 5 мин. после окончания добавления формалина, равнялось 95—99% от того же количества в конце процесса. Следовательно, можно работать при более низких концентрациях катализатора. После окончания добавления формалина конденсация идет, в основном, в направлении роста молекул смолы, от продолжительности этого же зависит вязкость получаемой смолы. Однако, продолжительность реакции нельзя сокращать, так как в этом случае, из-за продолжающихся процессов поликонденсации страдает стабильность смолы. Существенно также свести к минимуму количество свободного формальдегида. Удовлетворительной и хорошей жизнеспособностью обладали смолы, полученные при молярных соотношениях фенола и формальдегида равных 1 : 0,5 и 1 : 0,45 (фиг. 4).

Для применения смолы в качестве клея производилось добавление в качестве отвердителя формалина, параформа или уротропина. Количество отвердителя бралось таким, чтобы окончательное молярное соотношение фенолы: $CH_2O = 1 : 1{,}2—1{,}5$. Смола с добавкой отвердителя — формалина (готовый клей) имеет более короткие сроки желатинизации (до 2 часов) и для получения клея с большей жизнеспособ-



Фиг. 4. Изменение вязкости смолы при хранении при 20—22°С. Номера кривых соответствуют номерам опытов приведенных в табл. 2

ностью приходится пользоваться полимергидратами формальдегида. Следует отметить, что при применении в качестве отвердителя уротропина наблюдаемая прочность склеивания была ниже прочности склеивания, получаемой при применении формалина из-за более медленного гидролиза уротропина в щелочной среде. Для удлинения жизнеспособности клея, содержащего отвердитель, целесообразно уменьшить количество катализатора, что повышает и водостойкость отвержденного клея.

Следует отметить, что вышеописанные опыты были проведены с фенолами, содержание дифенольной части которых сравнительно низко. Поэтому клеи из этих фенолов непригодны для употребления в качестве клеев холодного твердения; содержащиеся в смоле малоактивные фенолы не реагируют или реагируют слишком медленно с формальдегидом. Изготовленные горячим прессованием (температура 150°С) древесно-стружечные плиты отвечают требованиям, предусмотренным в государственных стандартах, и почти не обладают специфическим запахом, свойственным фенолам сланцевой смолы.

В результате первых опытов получены древесно-стружечные плиты с физико-механическими свойствами, приведенными в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические свойства древесно-стружечных плит

№ п/п	Оконч. соотношение фенолы: CH_2O в клее	Кол-во сух. вещ. клея, в % от веса стружек	Содержание влаги в плитах, в %	Объемный вес $г/см^3$		Прочность при стат. изгибе, $кг/см^2$	Разбухание по толщине, в %
				влажный	сухой		
1	1:1,2	10,4	5,5	0,92	0,87	125,0	—
2	1:1,2	10,0	5,1	0,60	0,57	56,6	45,2
3	1:1,2	10,7	4,1	0,65	0,63	57,4	33,6
4	1:1,5	11,4	4,2	0,65	0,63	53,4	27,7
5	1:1,5	11,4	4,2	0,64	0,61	57,1	41,5

Вопросы, связанные со свойствами клея, а также исследования режимов склеивания и свойств изготовленных изделий не умещаются в рамки настоящей статьи и будут опубликованы в дальнейшем.

Выводы

1. Показано, что получение резольной водно-эмульсионной клеевой смолы путем конденсации высших фракций фенолов сланцевой смолы с формальдегидом в присутствии щелочного катализатора ($NaOH$) неосуществимо из-за расслоения реакционной смеси уже при низкой степени поликонденсации.

2. Показано, что в резольной смоле, полученной из высших фракций сланцевых фенолов, остаются большие количества свободного формальдегида, обуславливающие лабильность смолы.

3. Показано, что из высших фракций фенолов, содержащих дифенольные компоненты, можно получить стабильные клеевые смолы типа резорцино-формальдегидных, применив при конденсации фенолы и формальдегид в соотношениях равных 1:0,45—0,50, в качестве катализатора — едкий натр, и растворителя — водно-спиртовую среду.

4. Показано, что полученные клеевые смолы типа резорцин-формальдегидных смол содержат свободный формальдегид в количестве менее 0,5% и стабильны в течение более 4 месяцев.

5. Показано, что клеевые смолы типа резорцин-формальдегидные, полученные из высших фракций фенолов сланцевой смолы, позволяют получить древесно-стружечные плиты, соответствующие техническим условиям государственных стандартов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Риккен. Сборник «Горючие сланцы», АН ЭССР, вып. 2, 1956, стр. 203—212.
2. J. Hüsse. Sünteetiliste liimide kasutamine vineeritööstuses. Tallinn, 1958.
3. Н. И. Зеленин, М. Л. Васильев, Е. Е. Феофилов. Труды Института сланцев. СНХ ЭССР, вып. 9, 1960, стр. 204—213.
4. А. Г. Забродкин, В. Ю. Лиева, М. Л. Васильев. Труды Института сланцев. СНХ ЭССР, вып. 9, 1960, стр. 236—241.
5. Н. В. Шорыгина. Изготовление связующих для древесно-стружечных плит из суммарных фенолов. ЦНИИМОД, Химки, 1957.
6. Н. В. Шорыгина, Г. И. Курочкина и др. Технология производства водно-эмульсионных резольных смол на основе суммарных фенолов различного происхождения. НИИПМ, Москва, 1959.
7. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кэстнер, См, настоящий сборник, стр. 15.
8. J. Haslam, W. W. Soppet. Journ. of Appl. Chem., 3, 7, 1953, 328—329.
9. T. S. Carswell. Phenoplasts. Interscience Publischers, New-York, 1947.
10. N. J. Megson. Journ. Soc. Chem. Ind., 52, 1933, 420 т—424 т.
11. R. A. Glauert. British Plastics. Aug. 1947, 333—339.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Раудсепп и Э. Раявее

О СОСТАВЕ ФЕНОЛОВ ПОДСМОЛЬНЫХ ВОД РАЗНЫХ СИСТЕМ УСТАНОВОК ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

Фенолы подсмольных вод отдельных систем установок термической переработки горючего сланца еще мало изучены. Б. И. Ивановым и сотрудниками проведено исследование состава фенолов подсмольной воды туннельной печи [1, 2]. Показано, что фенолы подсмольной воды состоят из одно- и двухатомных фенолов. Ими же идентифицированы следующие соединения: фенол, *о*-, *м*-, *п*- крезолы, 1,2,4- и 1,3,4-ксиленолы, 2,4-,2,5-, 4,5- и 4,6-диметил-резорцины. Идентифицированные соединения составляют 24% от суммарной фракции фенолов, выкипающей в пределах 240—330°. В. И. Иванов и сотр. [3] при исследовании состава фенолов суммарной подсмольной воды СПК им. В. И. Ленина установили, что одноатомные фенолы составляют 8% от суммарных фенолов. Дополнительными исследованиями, проведенными Л. С. Худоминской [4], не было обнаружено новых соединений. Т. Э. Алумяэ и Э. Н. Лагеда исследовали состав фенолов подсмольной воды, получаемой на установке переработки сланца с твердым теплоносителем. Ими было показано, что основную часть фенолов подсмольной воды составляет фракция, выкипающая в пределах 270—330°, кроме того ими был идентифицирован 5-метилрезорцин. А. Я. Аарна и К. А. Кийслер [6] при исследовании фракции фенолов подсмольной воды, выкипающей в пределах 270—320°, высказывают предположение о возможности присутствия в ней трехатомных фенолов. Однако проделанные работы оставляют открытыми целый ряд вопросов. До сего времени отсутствуют данные о составе фенолов подсмольных вод отдельных типов установок переработки сланца, что затрудняет оценку ресурсов и качеств водорастворимых фенолов.

Экспериментальная часть

Фенолы подсмольных вод разных систем установок термической переработки горючего сланца были выделены из подсмольных вод производственных установок СПК им. В. И. Ленина в гор. Кохтла-Ярве [8] путем трехступенчатой перекрестной экстракции бутилацетатом. Бутилацетат отгонялся из экстрактов в вакууме. Полученные фенолы фракционировались в лабораторной колонке при остаточном давлении 5—17 *мм рт. ст.* Высота колонны — 1000 *мм,* диаметр — 13 *мм.* Колонна имела насадку из колец из нержавеющей стали. Температура в головке колонны определялась хромель-копелевой термопарой и потенциометром ЭПД-17. Производительность колонны составляла 10—12 *мл* в час. Для характеристики полученных при перегонке фракций определялись следующие показатели: содержание гидроксильной группы, молекулярный вес, кислотное число, коэффициент преломления. Пределы кипения фракции при обычном давлении были определены графическим путем по средним температурам кипения фракции, при 760 *мм рт. ст.* Пределы кипения фракций при 760 *мм рт. ст,* рассчитанные по методу, рекомендуемому А. К. Коллеровым [7], дают результаты, превышающие на 5—10° результаты, полученные экспериментальным путем. В таблице 1 приведена характеристика фенолов подсмольных вод сланцеперегонных генераторов типа Ленгипрогаза (цех № 5).

Как показывают данные таблицы 1, генераторы типа Ленгипрогаза дают фенолы, в которых содержится мало двухатомных фенолов. Фенолы, выделенные при экстракции состоят главным образом из фракций, выкипающих до 236°, следовательно из одноатомных фенолов. (Температуры кипения двухатомных фенолов, пирокатехина 240°, резорцина 277°, гидрохинона 285°). Все фракции содержат большие количества карбоновых кислот. В последних двух фракциях содержание карбоновых кислот доходит до 50%. Содержание двухатомных фенолов, в пересчете на суммарные фенолы, не превышает 10%. Из этого следует, что фенолы подсмольных вод генераторов типа Ленгипрогаза являются, с точки зрения использования их в качестве сырья для синтеза дубителей, весьма малоценными. В таблице 2 приведена характеристика фенолов генераторов Пинча (цех № 2).

Данные таблицы показывают, что основная часть фенолов состоит из двухатомных фенолов. Фракция 1, состоящая из одноатомных фенолов, карбоновых кислот и нейтральных соединений, составляет не более 12,7%. Фракция 2, содержащая до 40% двухатомных фенолов, составляет 12,7%. Фрак-

Таблица 1

Характеристика фракции фенолов подсмольной воды газогенераторов типа Ленгипрогаза (цех № 5)

№№ п/п	Пределы кипения в вакууме °С	Остаточное давление, *мм. рт. ст.*	Пределы кипения фракции в °С при 760 *мм. рт. ст.*	Выход фракции, в %	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание гидроксильных групп, *мгэкв/г*	Молекулярный вес	Содержание *—ОН* в *эквив.* на 1 *моль*	Кислотное число, *мгэкв/г*	Примечание
1	20—60	12	104—167	4,2	1,4070	—	—	—	0,0764	фракции жидкие
2	60—100	12	167—207	28,7	1,4840	0,02	120	—	0,0750	„
3	100—110	12	207—222	21,0	1,5109	5,85	126	0,74	0,258	„
4	110—120	12	222—233	14,4	1,5125	5,43	128	0,69	0,405	„
5	120—126	12	233—236	13,3	1,5190	7,00	139	0,97	0,413	„
6	Кубовый остаток		—	8,4	—	—	—	—	—	
7	Потери		—	10,0	—	—	—	—	—	

Таблица 2

Характеристика фракции фенолов подсмольной воды газогенераторов типа Пинча (цех № 2)

№№ фр.	Пределы кипения в вакууме °С	Остаточное давление, *мм. рт. ст.*	Пределы кипения фракции в °С при 760 *мм. рт. ст.* в °С	Выход фракции, в %	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание гидроксильных групп, в *мгэкв/г*	Молекулярный вес	Содержание *—ОН* групп, в *эквив.* на 1 *моль*	Кислотное число, *мгэкв/г*	Примечание
1	49—103	5	163—238	12,7	1,4570	2,89	105	0,30	0,219	жидкие фракции
2	103—139	5	238—283	12,7	1,5350	8,84	129	1,14	0,166	частично кристал.
3	139—144	5	283—287	13,6	1,5480	14,40	134	1,93	0,096	„
4	144—154	5	287—292	21,3	1,5530	10,58	133	1,41	0,048	„
5	154—156	5	292—296	21,7	1,5660	11,18	144	1,61	0,019	„
6	Кубовый остаток		—	8,2	—	—	—	—	—	„
7	Потери	—	—	9,8	—	—	—	—	—	„

Таблица 3

Характеристика фенолов подсмольной воды туннельных печей

№№ фр.	Пределы кипения в вакууме °С	Остаточное давление, *мм. рт. ст.*	Пределы кипения фракции в °С при 760 *мм. рт. ст.*, в °С	Выход фракции, в %	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание гидроксильных групп, в *мгэкв/г*	Молекулярный вес	Содержание *—ОН* групп в *эквив.* на 1 *моль*	Кислотное число, *мгэкв/г*	Примечание
1	60—69	5	177—192	5,8	1,4585	3,00	127	0,38	0,48	жидкие фракции
2	69—100	5	192—230	9,2	1,5201	6,65	140	0,93	0,010	„
3	100—138	5	230—286	13,4	1,5681	13,2	159	2,1	0,019	частично кристалл.
4	138—143	5	286—289	13,8	1,5700	13,65	160	2,18	0,013	„
5	143—146	5	289—292	11,8	1,5660	14,30	162	2,31	0,012	„
6	146—148	5	292—295	11,6	1,5692	13,60	160	2,18	0,01	„
7	148—157	5	295—301	10,5	1,5640	10,70	161	1,71	0,01	„
8	Кубовый остаток		—	11,3	—	—	—	—	—	
9	Потери	—	—	13,6	—	—	—	—	—	

Таблица 4

Характеристика фракций фенолов подсмольной воды каменных печей

№№ фр.	Пределы кипения в вакууме °С	Остаточное давление, *мм. рт. ст.*	Пределы кипения фракции в °С при 760 *мм. рт. ст.* в °С	Выход фракции, в %	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание гидроксильных групп, в *мгэкв/г*	Молекулярный вес	Содержание —*CH* групп в *эквив.* на 1 *моль*	Кислотное число, *мгэкв/г*	Примечание
1	90—100	17	182—196	9,4	1,4972	4,80	92,5	0,43	0,089	жидкие фракции
2	100—134	17	196—235	10.2	1.5712	12,70	120	1,52	0,050	кристал.
3	134—175	17	235—286	9,8	1,5700	14,28	115	1 64	0,042	„
4	175—178	17	286—289	12.4	1,5710	14,28	141	2,00	0.032	„
5	178—182	17	289—291	14.8	1,5680	15,30	160	2,45	0,037	„
6	182—190	17	191—294	19,2	1,5680	14,18	154	2,18	0,028	„
7	190—194	17	294—302	3,4	1,5680	10,75	160	1,72	0,017	„
8	Кубовый остаток		—	12,4	—	—	—	—	—	
9	Потери		—	8,4	—	—	—	—	—	

ция 3 состоит из двухатомных фенолов. Фракция 4 и 5 содержат некоторые количества нейтральных соединений.

В таблице 3 приведены результаты анализа фракций фенолов подсмольных вод туннельных печей.

Количество одноатомных фенолов составляет 15% от суммарных фенолов. Фракции 3—7 богаты двухатомными фенолами и содержат мало карбоновых кислот. Фракция 5, выкипающая в пределах 289—292°, содержит много гидроксильных групп. Можно предположить, что эта фракция содержит трехатомный фенол пирогаллол (темп. кипения — 293°).

В таблице 4 приведены результаты опытов по перегонке фенолов подсмольных вод камерных печей и анализ полученных фракций.

Фенолы подсмольной воды камерных печей богаты двухатомными фенолами. Количество одноатомных фенолов в первых фракциях равно в пересчете на суммарные фенолы не более 15%. Фракция 289—291° характеризуется высоким содержанием — *OH* группы и в этой фракции можно предположить содержание трехатомных фенолов. Конечные фракции содержат, по всей вероятности, нейтральные соединения.

Как показывают результаты анализа отдельных фракций фенолов подсмольных вод разных установок термической переработки горючего сланца, наиболее качественными, с точки зрения использования их в качестве химического сырья, являются фенолы туннельных и камерных печей. Фенолы подсмольных вод генераторов типа Пинча содержат значительное количество соединений, имеющих низкое содержание гидроксильной группы, (одноатомные фенолы, нейтральные соединения), что снижает качество фенолов. Весьма низкое содержание двухатомных фенолов в фенолах подсмольных вод генераторов типа Ленгипрогаза. Фенолы подсмольных вод генераторов типа Ленгипрогаза выкипают в основном при температуре до 240°. В них содержится также большое количество карбоновых кислот. Из-за незначительного содержания в подсмольных водах генераторов типа Ленгипрогаза [8] фенолов экстракцией бутилацетатом выделяются только одноатомные фенолы.

На основании выхода фенолов при экстракции бутилацетатом подсмольных вод разных систем термической переработки горючего сланца на СПК им. В. И. Ленина и годовой выработки подсмольной воды отдельными системами установок, можно заключить, что количества водорастворимых фенолов распределяются следующим образом:

камерные печи	30%,
генераторы Пинча и Кохтла-Ярве . .	35%,
туннельные печи	8%,
генераторы Ленгипрогаза.	7%

Выводы

1. Представлена сравнительная характеристика фенолов подсмольных вод разных систем термической переработки горючего сланца на СПК им. В. И. Ленина.
2. Показано, что состав фенолов подсмольных вод зависит от типа агрегата термической переработки горючего сланца.
3. Показано, что фенолы подсмольной воды камерных печей и туннельной печи наиболее богаты ценными двухатомными фенолами.
4. Показано, что фенолы подсмольной воды генераторов типа Ленгипрогаза содержат не более 10% двухатомных фенолов и большое количество карбоновых кислот, являясь поэтому низкокачественными.
5. Показано, что в балансе выработки фенолов из подсмольной воды на СПК им. В. И. Ленина видное место занимают фенолы подсмольных вод камерных печей и генераторов типа Кохтла-Ярве и Пинча и незначительное фенолы подсмольных вод генераторов типа Ленгипрогаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова. Труды ВНИИПС, выпуск II. Гостоптехиздат, 1954, стр. 164.
2. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Ю. А. Козак. Труды ВНИИПС, выпуск VII. Гостоптехиздат, 1959, стр. 233.
3. Б. И. Иванов, Н. Ф. Шаронова, Ю. А. Козак. Г. А. Исаков, Е. Т. Грелик. Труды ВНИИПС, выпуск VII. Гостоптехиздат, 1959, стр. 247.
4. Л. С. Художинская. Труды ВНИИТ, выпуск IX, 1960, стр. 173.
5. Т. Э. Алумяэ, Э. Лагеда. Изд. АН ЭССР. Серия техн. и физ. мат. наук, № 4, 1959.
6. А. Аарна, К. Кийслер. Смола ДФК и ее применение. Таллин, 1961.
7. А. К. Коллеров. Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменно-угольных продуктов. Гостоптехиздат, 1951, стр. 210.
8. E. L. Rajavee. Tallinna Polüt. Inst. toimetised nr. 185, 1960, lk. 28.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ВИДЕ КИСЛЫХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При определении содержания фенолов в продуктах термической переработки топлива и выделении их из них, широко используется выделение их водным раствором щелочи. При этом фенолы переходят в хорошо растворимые в воде феноляты. Метод дает достаточно хорошие результаты при определении фенолов в легких фракциях смол полукоксования или коксования. Разработаны и широко используются как весовые, так и объемные методы определения. При определении фенолов во фракциях, выкипающих выше 200—220°, наблюдается уже неполное выделение фенолов [1]. Причина этого явления в равновесном характере реакции

$$ArOH + NaOH \rightleftarrows ArONa + H_2O.$$

Ввиду того, что всегда имеется углеводородная фаза, в которой фенолы хорошо растворимы, необходимо учитывать их распределение между двумя фазами углеводородной и фенолятной [2]. При этом, концентрация фенолов в этих фазах характеризуется следующим уравнением

$$\kappa' = \frac{\text{С углеводор. фаза}}{\text{С водяная фаза}} \cong \frac{k \cdot [H^+]}{K},$$

где κ — коэффициент распределения фенолов между фенолятной и углеводородной фазами,
К — коэффициент диссоциации фенолов.

Значения, как κ, так и K для индивидуальных соединений гомологического ряда фенолов не остаются постоянными. Несмотря на небольшое изменение K (в пределах 10^{-10}—10^{-11})

коэффициент распределения фенолов k изменяется значительно, в пределах 0,5—10000. Вследствие этого концентрация фенолов в углеводородной фазе увеличивается и выделение фенолов становится неполным. Повышение степени выделения фенолов достигается путем увеличения коэффициента диссоциации фенолов, а также уменьшения коэффициента распределения фенолов.

Одной из возможностей, как увеличения коэффициента диссоциации, так и уменьшения коэффициента распределения фенолов между углеводородной и водной фазами, является перевод фенолов в их кислые сернокислые сложные эфиры, что достаточно легко и полно осуществляется при помощи различных методов [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Нами была исследована возможность применения кислых сернокислых эфиров фенолов для выделения и определения фенолов. Для получения кислых сернокислых эфиров была использована реакция фенолов с хлорсульфоновой кислотой в присутствии третичного амина [3, 4, 5, 6]. Был использован диметиланилин, так как доступный третичный амин—пиридин [5, 6] давал с хлоросульфоновой кислотой осадки уже при низких концентрациях аналитического раствора.

Экспериментальная часть

При проведении работы в качестве эталоновых были использованы следующие соединения: 2-нафтол, который очищался перекристаллизацией из водного спиртового раствора, температура плавления 122°; 2-фенилфенол, очищенный перекристаллизацией из водного спиртового раствора, температура плавления 56°; 4-фенилфенол, очищенный перекристаллизацией из водного спиртового раствора, температура плавления 164,5°.

Для проведения реакции были использованы 0,7—1 молярные растворы хлорсульфоновой кислоты в хлороформе. Количество диметиланилина равнялось 2,5 молям на 1 моль хлорсульфоновой кислоты. Для приготовления аналитического раствора диметиланилин растворялся в 30—35% количестве необходимого для приготовления раствора хлороформа. К этому раствору при перемешивании и охлаждении прибавлялся раствор хлорсульфоновой кислоты в хлороформе.

Применение более концентрированных растворов было нецелесообразным из-за высокой вязкости растворов, что затрудняло точное отмеривание их бюреткой. Кроме того, при использовании более концентрированных растворов образовывался осадок. Полученный желтый раствор перели-

вался в бутылку, соединенную при помощи стеклянной трубки с бюреткой. Раствор является достаточно стабильным в течение 3—4 дней. В следующей таблице приведены данные о стабильности раствора хлорсульфоновой кислоты.

Таблица 1

Изменение нормальности раствора хлорсульфоновой кислоты в хлороформе

Время в сутках	0	1	2	3	9
Нормальность раствора	2,508	2,625	2,620	2,620	2,172

I. Методика анализа

К навеске фенолов, (10 *мг* молей) помещенной в 200 *мл* коническую колбу, из бюретки прибавлялось 40 *мл* 3 норм. раствора хлорсульфоновой кислоты. Далее колба закрывалась пришлифованной пробкой и оставлялась при комнатной температуре на 1 час. Реакция образования эфира серной кислоты протекала быстро. В следующей таблице приведены данные титрования 2 *мл* проб отобранных из реакционной смеси.

Таблица 2

Титрование непрореагировавшей хлорсульфоновой кислоты в реакционной смеси

Время от начала реакции, в мин.	3	13	20	30	45	60	150
Количество раствора *NaOH* в *мл* использованного при титровании 2 *мл* пробы	7,40	6,90	6,80	6,80	6,80	6,80	6,80

Затем при интенсивном взбалтывании прибавлялось 50 *мл* 2 норм. раствора щелочи. Избыток щелочи титровался в течение 5—10 минут с 0,25 норм. раствором соляной кислоты. Параллельно проводился глухой опыт без фенола. Содержание гидроксильной группы вычислялось по разности использованного раствора *HCl* при титровании в глухом опыте и опыте с навеской. Так как кислый эфир серной кислоты в щелочной среде постепенно гидролизуется, в нижеследующей таблице приведены данные титрования отдельных 2 *мл* проб, отобранных из реакционной смеси.

Таблица 3

Скорость гидролиза кислого эфира серной кислоты в щелочной среде

Время в минутах после прибавления *NaOH*		5	10	20	30	40	60
Использовано раствора *HCl* в *мл*	Опыт 1	9,1	9,1	9,0	8,9	8,8	8,6
	Опыт 2	9,9	9,9	9,8	9,7	9,6	9,5

Из результатов опыта следует, что титрование растворов необходимо провести в течение 10—12 минут.

Исследование влияния различных факторов на точность определения показало, что для полного протекания реакции образования кислого сернокислого эфира требуется трехкратное количество хлорсульфоновой кислоты. Концентрация хлорсульфоновой кислоты мало влияет на полноту образования сложного эфира. В следующей таблице приведены данные образования кислого сложного эфира 2-нафтола в зависимости от взятого количества хлорсульфоновой кислоты. Концентрация использованного раствора хлорсульфоновой кислоты — 1,09 молей на 1 литр.

Таблица 4

Зависимость выхода кислого сложного эфира серной кислоты от избытка хлорсульфоновой кислоты.

Конц. раствора $ClSO_3H$ — 1,09 молярная

№ опыта	Взято 2-нафтола		Хлорсульфоновой кислоты		Найдено 2-нафтола	
	г	*миллимолей*	*мл*	*миллимолей*	*миллимолей*	%
1	1,4624	10,15	11	12,0	4,1	40,0
2	1,4398	9,96	13	14,2	6,0	60,0
3	1,4678	10,20	16	17,5	6,8	66,6
4	1,4452	10,00	22	24,1	9,3	93,0
5	1,4322	9,93	33	36,2	10,3	104,0

В следующей таблице приведены результаты опытов определения полноты образования сложного эфира, в зависимости от добавленного к реакционной смеси количества хлороформа.

Таблица 5

Зависимость выхода сложного эфира от количества добавленного хлороформа

№ п/п	Взято 2-нафтола		Добавлено хлороформа, в *мл*	Найдено 2-нафтола	
	г	*миллимолей*		*миллимолей*	%
1	1,4250	9 90	0	10	101
2	1,4272	9,92	10	9,8	99
3	1,4274	9,92	20	10	101
4	1,4232	9,95	30	10	101

При повышении температуры опыта можно повышать скорость образования кислого эфира серной кислоты фенолов и уменьшать необходимый избыток хлоросульфоновой кислоты, но ввиду того, что при этом могут протекать другие реакции, мы ограничивались проведением опыта при комнатной температуре.

Разработанный метод определения *-OH* в фенолах контролировался при помощи разных фенолов. Результаты опытов даны в следующей таблице 6.

Таблица 6

Определение количества *-OH* группы методом образования кислого сложного эфира серной кислоты в фенолах

№ п/п	Наименование фенола	Взято фенола		Взято $ClSO_2OH$, *миллимолей*	Найдено фенола	
		г	*миллимолей*		*миллимолей*	%
1	2-нафтол	1,4304	9,92	30,7	9,82	99,0
2	„	1,4520	10,10	33,7	9,80	97.0
3	2-оксидифенил	1,7606	10,30	30,7	9,89	96,5
4	„	1,7964	10,60	33,7	10,70	101,0
5	4-оксидифенил	1,7702	10,50	33,7	10,70	102,0
6	„	1,7950	10,60	33,7	10,75	101,5

Как показывают результаты опыта, точность метода находится в тех же пределах, как и точность метода определения *-OH* группы путем ацетилирования. Преимуществом данного метода по сравнению с ацетилированием является присутствие в растворах только минеральных кислот, что значительно упрощает определение конечной точки титрования и позволяет титровать в присутствии индикаторов, вместо необходимости применения при окрашенных растворах метода потенциометрического титрования.

2. Выделение фенолов раствором щелочи в виде кислых сложных эфиров серной кислоты

Для выделения фенолов в виде кислых сложных эфиров серной кислоты, к нейтральному раствору, полученному после титрования, прибавляется 2 до 2,5-кратное (по отношению к гидроксильной группе исследуемого вещества) количество едкого натрия в виде 10—15% раствора. Отделяется хлороформенный раствор нейтральных соединений и амина. Оставшийся в делительной воронке водный раствор дважды экстрагируется 15 *мл* хлороформа. Соединенные хлороформенные экстракты экстрагируют еще 2 раза 1 *мл* 10% раствора щелочи. Щелочные экстракты прибавляются к ранее полученным водным растворам, содержащим фенол. Полученный раствор солей кислых эфиров серной кислоты нейтрализуется соляной кислотой, проверяется пробой на лакмус и подкисляется 10 *мл* концентрированной соляной кислоты. Затем кипятится в течение 1 часа на водяной бане. После этого выделяются фенолы экстракцией этиловым эфиром. Эфирный слой промывается 2 *мл* воды и сушится безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняется на глицериновой бане, повышая температуру жидкости до 150°. Колба с фенолами охлаждается в эксикаторе и взвешивается. Получается количество фенолов в навеске. Количество нейтральных соединений определяется по разности.

Однако количество нейтральных соединений можно определять и прямым взвешиванием. Для этого хлороформенные экстракты для выделения диметиланилина экстрагируются 4 раза 20 *мл* 10% раствора соляной кислоты. Кислые экстракты промываются 5 *мл* хлороформа. Хлороформенные экстракты соединяются, высушиваются безводным сернокислым натрием. Хлороформ отгоняется на глицериновой бане при температуре 150°, после этого оставшиеся в колбе нейтральные соединения взвешиваются. Прямое определение нейтральных соединений менее точно, чем определение по разности из-за механических потерь.

Для определения в суммарных фенолах нейтральных соединений применяются обычно навеска равная примерно 2,5—3,5 *г*. Нами были проведены определения нейтральных компонентов во фракциях фенолов сланцевой смолы. При опытах были использованы следующие фракции:

фракция I, пределы кипения при 20 *мм рт. ст.* 80—125°,
—„— II, —„— —„— 125—155°.

В следующей таблице приведены результаты определения количества нейтральных соединений во фракциях фенолов.

Таблица 7

Определение содержания нейтральных соединений во фракциях фенолов

№№ п/п	Наименование фракции	Навеска г	Содержание *OH*, в %		Фенолы		Нейтральные соединения			Потери, %
			опр. ацетилированием	опр. хлорсульфоновой кислотой	г	%	г	%	*OH* %	
1	I	1,3660	11,94	11 28	1,1978	87,7	0,1262	9,8	0	—2,5
2		2,9524		11,30	2,5677	87,0	0,3596	12,2	0,5	—0,8
3		3,0116		11,32	2,5588	85,0	0,4021	13,3	\1,3	—1,7
4	II	1,3754	9,23	9,20	1,2404	90,2	0,1182	8,5	0	—1,3
5		3,2907		8,86	3,0058	91,0	0,3952	12,0	0,8	+3,0
6		2,7741		9,10	2,4432	88,0	0,2606	9,4	1,5	—2,6

Как показывают результаты опытов, выделенное нейтральное масло содержит весьма незначительное количество *—OH* группы, что существенно не отражается на точности определения нейтральных соединений. Поэтому метод может найти применение и при определении в фенолах количества нейтральных соединений.

Выводы

1. Разработан метод определения гидроксильной группы в фенолах и фенольных смесях.
2. Показана возможность определения фенолов и нейтральных соединений во фракциях суммарных фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп. Сб. Горючие сланцы, вып. 2, АН Эст. ССР. Таллин, 1956, стр. 107.
2. Х. Т. Раудсепп. Исследование фенолов сланцевой смолы. Автореферат диссерт. докт. хим. наук. Ленинградский ордена Ленина Государственный Университет им. Жданова, Ленинград, 1955.
3. G. N. Burkhardt, A. Lapworth, F. Ashworth. J. Chem. Soc. **1926**, 684—90.
4. R. Nietzki. B. **15**, 305 (1882).
5. E. Czapek. Monatsh. **35**, 638 (1914).
6. J. Feigenbaum, C. A. Neuberg. J. Am. Chem. Soc. **63**, 3529—30 (1941).
7. E. Baumann. B. **11**, 1907 (1878).
8. J. Parrod, L. Robert. C. r. **230**, 450—52 (1950).
9. M. Battegay, L. Denivelle. C. r. **194**, 1505 (1932).
10. L. Denivelle, C. r. **199**, 211—13 (1934).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал

ОБ ОКИСЛЕНИИ НИЗШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КИСЛОРОДОМ ОКИСЕЙ МЕТАЛЛОВ

При исследовании каталитического окисления углеводородов многие авторы установили, что в процессе окисления происходит частичное восстановление окисей металлов [1, 2, 3, 4]. Восстановление окисных катализаторов было более детально изучено с применением в качестве катализатора пятиокиси ванадия при окислении нафталина [1] и антрацена [3], а также закиси меди при окислении пропилена в акролеин [4]. Исходя из полученных данных некоторые авторы [5, 6] дали для окисления углеводородов на катализаторах, состоящих из окисей металлов, восстановительно-окислительный механизм катализа. При дальнейшем изучении вопроса широко использовались меченые атомы. Исследование изотопного обмена кислорода в окисях металлов показало, что кислород в кристаллической решетке окисей металлов в общем малоподвижен и обмен кислорода становится заметным лишь при температурах на 100—200° выше температуры каталитического процесса. Сравнение констант скоростей изотопного обмена O^{18}/O^{16}, сорбции O_2 и каталических процессов показало, что каталитические процессы протекают в среднем в 10 раз быстрее, чем обмен кислорода и сорбция на катализаторе [5]. Следовательно необоснованно объяснение механизма процесса каталитического окисления углеводородов с помощью процессов окисления-восстановления катализатора [5, 7].

Однако кислород окисей металлов можно использовать для окисления углеводородов, пропуская углеводороды без кислорода при более высокой температуре над окисями металлов. Рядом авторов был использован связанный кислород окиси железа при конверсии предельных углеводородов (C_1—C_4) с целью получения смеси CO и H_2 [9, 10, 11]. При таком процессе образуется также значительное количество олефинов. Восстановленное железо и его низшие окиси затем

окисляются водяным паром. Имеются данные по окислению CH_4 в формальдегид и нафталина в ангидрид фталевой кислоты за счет кислорода окиси меди [12].

В настоящей работе исследовались возможности окисления низших предельных углеводородов (C_2—C_4) за счет кислорода окисей металлов, с целью достижения большей селективности окисления по сравнению с каталитическим окислением углеводородов кислородом воздуха.

Опыт проведения процессов в кипящем слое катализатора в нефтяной и химической промышленности позволяет практически осуществить окисление углеводородов за счет кислорода окисей металлов, производя непрерывную регенерацию катализатора кислородом воздуха или водяным паром. Ввиду изложенного окисление углеводородов связанным кислородом окисей металлов представляет практический интерес.

Экспериментальная часть

При исследовании окисления низших предельных углеводородов в настоящей работе применяли этан как наиболее простой и трудно окисляемый углеводородный газ. В качестве окислителей использовали окиси металлов, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Окись	Способ изготовления	Температура регенерации
CuO	Продажная «чда»	600°
MnO_2	$MnCO_3$ («ч») разлагали в токе воздуха при т-ре 350°—400°.	600°
Ni_2O_3	Продажная «ч»	600°
V_2O_5	NH_4VO_3 («чда») разлагали в токе воздуха при т-ре 500°—560°	450°
MoO_3	H_2MoO_4, полученную из раствора $(NH_4)_2MoO_3$ («чда») осаждением концентрированной азотной кислотой, разлагали нагреванием при температуре 250°	500°
WO_3	Осадок, полученный при обработке раствора Na_2WO_4 («чда») соляной кислотой, разлагали в токе воздуха при т-ре 600°	600°

Порошкообразные окиси прессовали в таблетки и затем размельчали. Для опытов брали фракцию размером зерен 1—2 *мм*. Восстановившиеся при опытах окиси окисляли нагреванием в токе воздуха.

Этан изготовили из бромистого этила с помощью реакции Гриньяра и перед использованием высушили безводным хлористым кальцием.

Реактором служила кварцевая трубка (d = 16 *мм*), установленная в вертикальную трубчатую печь длиной 15 *см*. В кварцевую трубку всыпали 5 *мл* гранулированной окиси металла. Температуру опыта измеряли в середине слоя окиси металла хромель-алюмелевой термопарой. Газы, выходящие из реактора, проходили наполненные водой абсорберы (2 колбы с 20 *мл* воды) и собирались в приемниках емкостью по 1 *л*. Образующиеся при реакции кислоты, улавливаемые в абсорберах, определили титрованием 0,05 норм. раствором *NaOH*. Альдегиды определили осаждением димедоном [13]. Газы анализировали газоанализатором ВТИ.

Перед опытом воздух из аппаратуры удалили вакуумным насосом. После наполнения реактора этаном окись металла нагрели до температуры опыта и начали пропускать этан с соответствующей скоростью через слой окиси металла.

Как показали предварительные опыты, кислородсодержащие продукты образуются только в первом этапе пропускания газа над окисями металлов. Примерно после пропускания 3,5—5 *л* этана над окисями металлов, при вышеназванных количествах окисей металла, окисление практически прекра-

Таблица 2

Окисление этана окисями металлов при температурах 300—500°

Название окиси металла	Количество окиси металла, *г*	Температура опыта, °С	Продолжительность контакта, *сек*	Количество пропущенного этана, *литр*	Степень окисления, выход CO_2 на исходный газ, %
CuO	4,2	325	1,0	3,5	0,55
		350	1,0	4,5	1,0
Ni_2O_3	8,2	400	0,8	2,3	6
		„	0,4	1,2	5
		500	0,8	2,3	18
		„	0,4	2,3	7
MnO_2	3,8	300	1,0	2,3	5
		450	1,0	2,3	15

щается, что объясняется использованием кислорода во внешних слоях крупинок окиси металлов.

В таблице 2 приведены данные окисления этана кислородом окисей меди, никкеля и марганца. Приведенные данные относятся к количеству пропускаемого газа, при котором протекало еще окисление. Количество продуктов окисления дано в % в пересчете на исходный газ.

Как показали опыты, при пропускании газа над окисями металлов CuO, Ni_2O_3 и MnO_2 при повышенных температурах образуется только CO_2 и H_2O. В продуктах реакции не удалось обнаружить продуктов частичного окисления.

В случае пропускания этана над окисью никкеля при температурах 400—500° происходит разложение этана на метан, водород и углерод и только примерно 5% количества этана остается непрореагированным (при 500°).

Анализ результатов опытов показывает, что из общего количества кислорода окисей металлов при окислении используется только примерно 20%.

Более интересные данные получены при использовании окисей ванадия, молибдена и вольфрама. Анализ образующихся кислородных соединений показал, что при окислении этана образуются уксусная кислота и формальдегид (темп. плавления продукта конденсации с димедоном 187—189°).

В таблице 3 приведены данные окисления этана пятиокисью ванадия. В последнем столбце таблицы приведены данные о молярном соотношении продуктов неполного окисления к общему количеству продуктов окисления в % — селективность процесса.

Таблица 3

Окисление этана пятиокисью ванадия.
Количество V_2O_5 3,8 г

Температура опыта, °С	Продолжительность контакта, сек	Количество этана, л	Выходы в % в пересчете на пропущенный этан					Степень окисления, %	Селективность, %
			олефины	альдегиды	кислоты	CO	CO_2		
350	1,3	6,7	—	0,02	0,04	0,8	0,45	1,3	4,5
375	1,3	6,9	—	0,007	0,013	0,6	0,40	1,0	2,0
400	1,3	6,7	0,3	0,006	0,01	0,4	0,45	1,0	1,8

Как показывают данные опытов, при исследуемых температурах степень окисления не превышает 1,5%, а продукты неполного окисления (альдегиды, кислоты) не превышают 2—4% от общего количества продуктов окисления. Следует отметить, что селективность процесса уменьшается с повыше-

нием температуры, из чего можно сделать вывод, что селективность процесса может быть еще более высокой при более низких температурах опыта.

При окислении этана трехокисью молибдена наблюдаются первые признаки окисления при температурах выше 450°. В таблице 4 приведены результаты опытов.

Таблица 4

Окисление этана трехокисью молибдена.
Количество MoO_3 4,7 *г*

Температура опыта, °С	Продолжительность контакта, *сек*	Количество этана, *л*	Выходы в % в пересчете на пропущенный этан					Степень окисления, %	Селективность, %
			олефины	альдегиды	кислоты	*CO*	CO_2		
350	1,5	4,5	окисление не происходит						
400	1,5	4,5	„			„			
450	1,5	4,5	2,8	0,008	0,01	—	—	0,02	—
475	1,5	4,5	2 6	0,028	0,1	—	—	0,13	—
500	1,5	9 0	2,0	0,06	0,3	0 2	0,1	0 66	55
500	8,0	9 0	1,0	0,06	0,3	0.3	0,3	0,96	38
550	1,5	4,5	0,8	0.05	0,15	0 5	0,5	1,20	16
600	1,5	4,5	0,6	0,06	0,11	0,6	0,7	1,47	11

Результаты опытов показывают, что хотя окисление этана трехокисью молибдена начинается при температуре 450°, степень окисления очень незначительная. Далее из опытов следует, что при температурах до 500° образуются только продукты неполного окисления. При температурах выше 500° наблюдается образование окиси и двуокиси углерода. В температурном интервале 500—600° с повышением температуры селективность процесса уменьшается, а количество двуокиси и окиси углерода увеличивается. Одновременно увеличивается степень окисления.

В газовых продуктах окисления встречается этилен. Количество этилена с повышением температуры постепенно уменьшается. Из этого можно сделать вывод, что первичным этапом окисления является дегидрирование этана в этилен. Дальше происходит окисление этилена и образование, по всей вероятности, неустойчивого винилового спирта, который сразу же изомеризуется в альдегид уксусной кислоты и окисляется в уксусную кислоту. Возможность образования винилового спирта из этилена, как промежуточного продукта, высказана и другими исследователями [14]. Образование формальдегида, по всей вероятности, происходит непосредственно из этилена. Однако, возможно и его образование при окислении и разло-

жении уксусной кислоты. С повышением температуры постепенно увеличивается степень образования окиси и двуокиси углерода.

Окисление этана на трехокиси вольфрама протекает при более высокой температуре. При этом альдегида не образуется, единственным продуктом окисления являются уксусная кислота и окислы углерода.

В таблице 5 приведены данные окисления этана трехокисью вольфрама при 600° и 700°.

Таблица 5

Окисление этана трехокисью вольфрама.
Количество WO_3 9,1 *г*

Температура опыта, °С	Продолжительность контакта, *сек*	Количество этана, *л*	Выходы в % в пересчете на пропущенный этан					Степень окисления, %	Селективность, %
			олефины	альдегиды	кислоты	*CO*	CO_2		
600°	2	5,6	3,4	—	0,1	0,2	—	0,3	30
700°	2	5,6	5,0	—	0,3	0,2	0,1	0,6	50

Как показывают результаты опыта, селективность процесса высокая, хотя степень окисления и находится в пределах 1%.

Следует учитывать, что при окислении этана происходит восстановление трехокиси вольфрама в низшие окислы $WO_3 \rightarrow W_{10}O_{29} \rightarrow W_4O_{11} \rightarrow WO_2$. Из этого можно заключить, что как степень окисления, так и селективность должны изменяться в течение опыта, когда поверхностные слои окиси уже превратились в низшие окислы. В таблице 6 приведены данные об изменении состава газов, выходящих из реактора. Приведены результаты двух опытов, из них второй опыт проведен с регенерированной окисью вольфрама.

Результаты опытов показывают, что селективность окисления постепенно повышается и достигает максимума. После этого селективность процесса постепенно уменьшается. Это доказывает, что низшие окислы вольфрама имеют более высокую селективность окисления, чем исходная трехокись вольфрама.

Можно сделать вывод, что при окислении этана окислами металлов в некотором интервале температуры кроме продуктов полного окисления образуются также продукты неполного окисления — альдегиды, кислоты и т. д.

Таблица 6

Окисление этана трехокисью вольфрама. Количество WO_3 9,1 г, температура опыта 700°

№ опыта	№ пробы		1	2	3	4	5
1 2	Количество пропущенного этана в *л*		2,2	2,2	1,1	1,1	1,1
1 2	Выход на пропущенный этан, %	олефины	5,6 5,3	5,3 5,1	5,1 5,0	5,2 4,8	5,1 4,5
1 2		кислоты	0,09 0,1	0,23 0,19	0,7 0,5	0,1 —	0,02 —
1 2		*CO*	0,1 0,1	0,4 0,2	0,3 0,2	0,2 0,1	0,1 0,1
1 2		CO_2	0,2 0,1	0,1 0,1	0,1 —	— —	— —
1 2	Степень окисления, в %		0,4 0,3	0,73 0,49	1,1 0,7	0,3 0,1	— —
1 2	Селективность, в %		25 30	30 40	63 70	30 —	— —

Выводы

1. Показано, что при окислении этана окисями V_2O_5, MoO_3 WO_3 наряду с образованием CO_2, CO и H_2O происходит образование формальдегида и уксусной кислоты с селективностью до 50—70%.
2. Показано, что селективными окислителями являются окислы молибдена и вольфрама.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ройтер, Кин. и катализ. 1960, 63.
2. В. П. Ушаков, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Я. В. Жигайло. Укр. хим. журнал **23**, 191, 910 (1957).
3. C. E. Senseman, O. A. Nelson. Ind. Eng. Chem. **15**, 521 (1923).
4. О. В. Исаев, М. Я. Кушнерев, Л. Я. Марголис. ДАН **119**, 104 (1958).
5. Л. Я. Марголис. Усп. химии **28**, 615—38 (1959).
6. A. Benton. J. Am. Chem. Soc. **45**, 887 (1923).
7. Л. Я. Марголис. Изв. АН СССР ОХН, 1959, 225.

8. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский. Пробл. кин. и катализа **9**, 107—116 (1957).
9. И. М. Артюхов. Газовая пром. 1958, 36.
10. И. М. Артюхов. Изв. ВУЗ. Хим. и хим. технология **2**, 784—790 (1959).
11. И. М. Артюхов. Окислительная конверсия углеводородов. Ленинград, 1961, 10—20.
12. Ам. пат. 2616 898 (1952); С. А. 1959, 1421.
13. Дж. Ф. Уокер. Формальдегид. Москва, 1957, 431.
14. Курыленко, Кулькова, Рыбакова, Темкин. ЖФХ **32**, 797, 1043 (1958).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус, И. К. Вяхи

О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛУКОКСА ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЗАПОЛНИТЕЛЯ В АСФАЛЬТОБЕТОНЕ

В качестве заполнителя в смесях асфальтобетона в Эстонской ССР используется кукермит, получаемый путем размола в шаровых мельницах. Кукермит по степени крупности частиц удовлетворяет требованиям, предъявляемым к заполнителям, и кроме того он обладает хорошей прилипаемостью к бетону [1]. Однако, наряду с этими преимуществами кукермит имеет ряд серьезных недостатков. Опыт работы наших дорожников показывает, что кукермит в сильной степени ускоряет старение дорожных покрытий из сланцевого битума. Аксинович [2] отмечает также наличие процесса старения при применении кукермита в асфальтобетонных дорожных покрытиях из нефтяного битума.

Свойство кукермита ускорять процесс старения битумов обусловлено содержанием в нем большого количества свободной окиси кальция. По данным Кикаса [3] кукермит содержит от 9,3 до 17,4% свободной окиси кальция, обладая в результате этого сильно щелочными свойствами. Щелочь, взаимодействуя с кислотными соединениями, содержащимися в сланцевом битуме, образует растворимые в воде соли, способствующие вымыванию битума под действием осадков из дорожного покрытия. Одновременно щелочь является катализатором в процессе окисления сланцевого битума кислородом воздуха. Проведенные нами ранее опыты показали, что добавляя к сланцевому битуму кукермит, повышается растворимость битума в воде и ускоряется процесс автоокисления [4]. Кроме того, растворимость кукермита в воде недопустимо высока. При определении растворимости в воде кукермита по методу, предусмотренному для определения растворимости в воде заполнителя, применяемого в асфальтобетоне, установлено, что растворимость в воде кукермита, в зависимости от

пробы, равна 1,8—5,0% [6]. Технические условия строительства асфальтобетонных дорожных покрытий допускают растворимость в воде заполнителя не выше 0,5%.

В результате всех упомянутых причин можно считать, что применение кукермита в качестве заполнителя в асфальтобетонных смесях с применением сланцевого битума нецелесообразно.

Сырьевые ресурсы для производства в Эстонской ССР заполнителя вполне достаточны. В нашей республике имеются достаточные запасы известняка, из которого можно производить высококачественный заполнитель. Кроме того, заполнитель можно изготовлять на базе полукокса, получаемого при перегонке сланцев в туннельных печах. Температура перегонки сланцев в туннельных печах ниже 500°С и поэтому в процессе перегонки не происходит термического разложения содержащегося в сланце карбоната кальция. Таким образом, полукокс является инертным материалом как в отношении воды, так и битума. Карбонат кальция содержится в сланце, в основном, в виде мелких кристаллов, в результате чего полукокс по своим механическим свойствам является хрупким и его размол в шаровой мельнице требует меньшей затраты энергии, чем размол известняка.

Химический состав полукокса туннельных печей по данным Б. Торпана [5] следующий:

SiO_2	— 17,27%
Al_2O_3	— 4,94
FeO	— 2,08
FeS	— 1,23
CaO	— 34,35
MgO	— 1,21
K_2O+Na_2O	— 2,00
SO_3	— 0,21
CO_2	— 27,30
Органическая часть	— 9,31

Органическая часть полукокса состоит, в основном, из углерода, в меньшем количестве серы, кислорода и водорода.

Для лабораторных исследований производства заполнителя использовался полукокс туннельных печей комбината «Кивиыли». Полукокс подвергался сушке и размолу, до степени крупности заполнителя, в шаровой мельнице.

Технический анализ размолотого полукокса:

Зола, %	— 64,6
CO_2, %	— 27,6
Растворимость в воде, %	— 0,3
Растворимость в бензоле, %	— 0,6

Прилипаемость по Риедель-Веберу, в баллах	— 10
Удельный вес, *г/см³*	— 2,72
Объемный вес, *г/см³*	— 1,39
Пористость при сжатии 300 *кг/см²*, %	— 35
Коэффициент гидрофильности	— 0,85
Скорость капилярного поднятия, *мм/мин*	— 0,031
Ситовой анализ:	
проходит через сито с величиной отверстий до 1 *мм*, %	— 100,0
0,25 *мм*, %	— 96,7
„ 0,074 *мм*, %	— 80,0

Размолотый полукокс, по данным технического анализа, удовлетворяет требованиям, предъявляемым к заполнителям. Часть полукокса, растворимая в бензоле, по своим физическим показателям походит на тяжелую сланцевую смолу и смешиваясь при изготовлении асфальтобетонных смесей с битумом несколько увеличивает количество вяжущего в смеси.

Для исследования влияния заполнителей из некоторых местных материалов на сланцевый битум опыты по определению процесса старения битума производились в везерометре. Использовался окисленный битум, получаемый в туннельных печах битумного цеха Маарду на базе тяжелой смолы с точкой размягчения 36,6°С к и ш. Битум наносился тонкой плен-

Таблица 1

Результаты испытания влияния заполнителя на процесс старения сланцевого битума

Состав пленки	Средняя толщина пленки, *мм*	Температура размягчения, °С к и ш	Повышение температуры размягчения, °С	
			630 часов	1040 часов
Битум . . .	0.086	36,6	34,4	40,9
Битум + 25% заполнителя из известняка	0,079	37,2	41,0	49,1
Битум + 25% заполнителя из сланцевого полукокса . . .	0,079	38,1	38,2	45,4
Битум + 25% заполнителя из кукермита	0,079	38,6	50,8	58,8

кой на металлическую пластинку и помещался в везерометр. Продолжительность цикла в везерометре была 10 минут, из них на обрызгивание 5 минут. В период облучения температура повышалась до 35°С. Параллельно с битумом в везерометр помещались пластинки с нанесенной на них пленкой битума с 25% добавкой заполнителя. Скорость старения битума контролировалась путем определения точки размягчения.

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что старение сланцевого битума происходит быстро. Несмотря на то, что пленка на пластинке оставалась еще неразрушенной, точка размягчения битума сильно повышалась. Наиболее сильное влияние старения на битум оказывал кукермит. Можно предположить, что аналогично происходит и старение битума дорожных покрытий в природных условиях.

С целью выяснения применимости в асфальтобетонных смесях в качестве заполнителя полукокса туннельных печей был произведен полупромышленный опыт по размолу полукокса и построены опытные участки дорог. Строительство опытных участков дорог и контроль за их состоянием осуществлялся совместно с Проектно-исследовательской конторой Министерства автомобильного транспорта и шоссейных дорог ЭССР. Опытные участки дорог на шоссе Таллин-Нарва (81,6—81,7 *км*) были построены из нефтяного битума, разбавленного 10% сланцевого топочного масла и гравия из карьера Пахнимяэ.

Асфальто-бетонные смеси составлялись следующие:

Гравий карьера Пахнимяэ	— 67,3%
Песок карьера Лийгусте	— 20,0%
Заполнитель — полукокс	— 12,7%
Битум	— 8,7%

На сравнительном участке дороги использовалась такая же смесь, только заполнитель-полукокс заменялся кукермитовым заполнителем.

Асфальтобетонные смеси были уложены 28 октября 1958 года при температуре наружного воздуха 7,5°С. Смеси укладывались при помощи укладочной машины и уплотнялись шеститонным катком.

Опытные участки дорог из сланцевого битума были построены в городе Раквере по улице Айа в виде покрытий тротуаров. Минеральная часть песчаного асфальтобетона состояла из 80% песка из карьера Тырмакюла и 20% заполнителя-полукокса. Для сравнения использовались участки, построенные из песчаного асфальтобетона и известняковых высевок.

Строительство дорожных покрытий осуществлялось 13 но-

ября 1958 года при температуре наружного воздуха 4°С. Смеси укладывались вручную и уплотнялись полуторатонным дорожным катком. При укладке смесей можно было заметить, что смеси с заполнителем — полукоксом являются более текучими и легче укладываются, чем смеси с кукермитовым заполнителем.

Таблица 2

Результаты ситового анализа каменных материалов, использованных в асфальтобетонных смесях

	Прошло через сито с величиной отверстия в *мм*								
	15	10	5	2	1	0,5	0,25	0,15	0,074
Щебень карьера Пахнимяэ	96,0	89,6	78,4	57,1	46,1	98,5	9,3	4,2	2,1
Песок карьера Лийгусте	—	—	100	99,7	98,1	87 8	43.0	17,4	1,6
Песок карьера Тыркмакюла	—	100	98.4	94,8	81.2	58,4	22,1	18,5	8,6
Полукокс, полупромышленный опыт	—	—	—	—	100,0	97,2	88,0	84,9	70,7

Контроль опытных участков дороги осуществлялся путем визуальных наблюдений и проведения лабораторных анализов вырубок.

Опытные участки дороги из нефтяного битума сохранились в удовлетворительном состоянии до сего времени. Поверхность дорожного покрытия на опытном участке, где в качестве заполнителя применялся кукермит, имеет тусклосерую окраску и на ее поверхности видны более значительные следы разрушения, чем в случае дорожных покрытий с полукоксовым заполнителем.

В случае дорожных покрытий из сланцевого битума различия в сохранности явно различимы. На дорожном покрытии с кукермитовым заполнителем образовались трещины уже в первую зиму и на третий год дорожное покрытие имеет уже признаки явного разрушения. Участок дороги с полукоксовым заполнителем и участок дороги с применением известняковых высевок сохранились удовлетворительно.

В таблице 4 приведены результаты лабораторных анализов вырубок дорожных покрытий опытных участков дорог..

Таблица 3

Результаты технического анализа битумов, использованных в асфальтобетонных смесях

	Нефтяной битум	Нефтяной битум + 10% сланцевого топочного масла	Сланцевый битум
Температура размягчения, °С кип	45,4	38,5	35,7
Пенетрация при 25°С . . .	126	290	при 20°С 143
Потеря в весе, %	0,27	1,38	2,26
Повышение температуры размягчения (после определения потери в весе), °С	2,0	3,9	6,2
Глубина проникания остатка после определения потери в весе, %	83	48	46

В случае дорожных покрытий на базе нефтяного битума существенных изменений не наблюдается, тогда как в случае дорожных покрытий на базе сланцевого битума явно выражено влияние заполнителя. Дорожное покрытие с кукермитовым заполнителем быстро стареет. Содержание битума в дорожном покрытии понижается, однако увеличивается пористость дорожного покрытия. Быстро повышается точка размягчения битума. Одновременно изменения в вырубках дорожных покрытий с полукоксовым заполнителем и в случае применения известняковых высевок значительно меньше. Визуальное наблюдение за дорожными покрытиями опытных участков и лабораторный анализ вырубок показывают, что кукермитовый заполнитель оказывает на сланцевый битум быстрое старящее влияние, в результате чего сохранность дорожного покрытия снижается. В случае дорожных покрытий из нефтяного битума старящее влияние кукермита так явно не выражено. Кроме того, дорожные покрытия из нефтяного битума построены достаточно плотными, в результате чего влияние внешних факторов проявляется значительно медленнее.

Таблица 4

Анализ вырубок дорожных покрытий

Месторасположение дорожного покрытия	Тип покрытия	Дата вырубки	Показатели вырубок				
			Содержание битума, %	Темп-ра размягчения битума, °С к и ш	Объемный вес, г/см³	Водонасыщение, %	Набухание, %
Опытный участок на шоссе Таллин-Нарва	Асф.-бетон с заполнителем кукермит	29 X 58	8,62	47,0	2,29	1,3	0,2
		21 VII 59	8,28	40,5	2,27	2,3	1,2
		27 VII 60	6,03	45,3	2,27	2,3	0,5
Опытный участок на шоссе Таллин-Нарва	Асф.-бетон с заполнителем сланцевый полукокс	29 X 58	8,80	43,0	2,26	2,8	1,2
		21 VII 59	8,97	42,8	2,26	3,0	1,3
		27 VII 60	7,98	42,8	2,28	1,9	0,7
Раквере, ул. Айа	Песчаный асф.-бетон с заполнителем кукермит	13 XI 58	8,62	44,2	2,22	8,1	1,2
		20 VII 59	6,62	78,2	2,17	10,1	0,7
		27 VII 60	7,05	86,1	2,03	14,4	0,9
Раквере, ул. Айа	Песчаный асф.-бетон с заполнителем сланц. полукокс	13 XI 58	8,80	42,8	2,24	4,2	2,0
		20 VII 59	8,28	49,5	2,26	5,8	2,4
		27 VII 60	8,49	53,0	2,25	3,0	0,7
Раквере, ул. Айа	Асф.-бетон с применением известняковых высевок	20 VII 58	8,22	51,2	2,30	9,3	0,7
		27 VII 60	8,04	53,4	2,27	7,2	1,9

Выводы

1. Лабораторные опыты, а также визуальное наблюдение и лабораторный контроль дорожных покрытий построенных опытных участков показывают, что кукермитовый заполнитель быстро старит асфальтобетонные дорожные покрытия из сланцевого битума, поэтому использование кукермитового заполнителя в асфальтобетонных смесях не рекомендуется.

2. Из местных материалов для производства заполнителя можно использовать известняк и полукокс туннельных печей,

которые являются в отношении сланцевого битума совершенно инертными материалами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Амброс. Труды Таллинск. политехн. ин-та. Серия А. № 69, 1956.
2. Е. В. Аксинович. Применение гравийного асфальтбетона. Автотрансиздат, М., 1955, стр. 9.
3. В. Х. Кикас. Труды Таллинск. политехн. ин-та. Серия А. № 166, 30 (1959).
4. К. Каск, Х. Тамвелиус. Труды Таллинск. политехн. ин-та. Серия А, № 165, 199 (1959).
5. Б. Торпан. См. настоящий сборник.
6 Технические правила устройства дорожных покрытий из асфальтобетона, применяемого в горючем состоянии. Автотрансиздат, М., 1955, стр. 93.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Э. К. Сийрде

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ*

Дистилляция с водяным паром является одним из видов перегонки, известным уже давно и применяемым на многих предприятиях химической промышленности. Органические вещества с высокой температурой кипения невозможно разделять друг от друга или очищать от нелетучих примесей при помощи дистилляции или ректификации, так как они могут разрушаться под воздействием высоких температур. Для этого применяют дистилляцию или ректификацию с пониженным давлением или дистилляцию с водяным паром, что дает возможность понижать температуру кипения разделяемых веществ. Понижение температуры кипения дает возможность использовать пар пониженного давления в качестве источника теплоты и тем самым способствует экономии пара высокого давления и температуры.

При дистилляции с водяным паром последний направляется непосредственно в дистиллируемую смесь так, что теплопередача от пара к жидкости происходит в условиях их непосредственного контакта, являющихся наиболее эффективными.

Однако, дистилляцию с водяным паром можно применять в основном лишь в том случае, если дистиллируемое вещество не растворяется в воде или же растворяется в очень незначительном количестве. В химической промышленности дистилляция с водяным паром применяется при переработке и очистке жирных кислот органических полупродуктов, смол, масел и т. п.

Дистилляция с водяным паром имеет и свои недостатки, к которым относится большой расход водяного пара. Расход пара увеличивается с повышением температуры кипения дистиллируемого вещества. Примесь водяного пара в парах, вы-

* Доклад на Всесоюзной межвузовской конференции по теории и практике ректификации в химической и пищевой промышленности. Киев, октябрь 1960.

ходящих из перегонного куба, обусловливает необходимость конденсации большого количества пара в установке, для чего требуются большие поверхности конденсации и охлаждения и большой расход охлаждающей воды.

В настоящее время в технологии переработки и очистки масел, смол и т. п. используются, а также проектируются новые процессы, в которых одной из промежуточных ступеней является дистилляция с водяным паром при обыкновенном или же пониженном давлении. В связи с этим проблема дистилляции с водяным паром занимает важное место среди вопросов дистилляции вообще.

С точки зрения физического равновесия дистилляцию с водяным паром можно охарактеризовать следующим образом.

Для двухкомпонентной системы, состоящей из нерастворимых друг в друге жидкостей, характерно то, что оба компонента действуют так, будто бы каждый из них только один присутствует в объеме системы. Ввиду того, что давления паров при данной температуре характерны для данных веществ и не зависят от состава жидкой фазы, двухкомпонентная смесь взаимно нерастворимых жидкостей кипит при постоянной температуре, зависящей только от общего давления паров системы. При этом, однако, температура кипения смеси ниже, чем температура кипения соответствующих чистых веществ при том же давлении. Весовое соотношение двух не растворяющихся друг в друге жидкостей в дистилляте, получаемом при дистиллировании, вычисляется по формуле

$$\frac{G_1}{G_0} = \frac{P_1 M_1}{P_0 M_0}. \qquad (1)$$

Формула (1) отвечает теоретическому весовому соотношению между дистиллируемым веществом и водою в дистилляте.

Для практического расчета дистилляции с водяным паром имеется ряд формул. С. Л. Либинсоном и А. Б. Пакшвером [1] для расчета отдистиллированного вещества с помощью потока воздуха предложена следующая формула:

$$dG_1 = 0{,}04468\ \varphi \frac{p_1 M_1}{760 - p_1}\, \mathrm{d}V. \qquad (2)$$

Для расчета количества водяного пара, необходимого для дистилляции, имеется формула Н. И. Гельперина и Э. Н. Гельперина [2]:

$$G_0 = W_м\left[\frac{P}{P_1}\ ln\frac{x_1(1-x_2)}{x_2(1-x_1)} - \frac{P-P_1}{P_1}\left(\frac{1}{1-x_2} - \frac{1}{1-x_1}\right)\right]. \quad (3)$$

Для расчета количества дистиллируемого вещества, получаемого при дистилляции с водяным паром, в зависимости от времени Торманом [3] предложена следующая формула:

$$G_1 = \frac{DPF_\tau}{\delta RT}\ ln\frac{P-p_ш}{P-p_т}. \quad (4)$$

Кроме вышеприведенных формул имеется еще и ряд других методов расчета, как аналитических [4, 5, 6, 7, 8], так и графических [3,9]. Все эти формулы и методы применимы лишь в том случае, если в составе дистиллируемой смеси присутствует только один летучий компонент.

В случае, если дистиллируемая смесь содержит два или более летучих компонента, расчет перегонки можно произвести с помощью формулы:

$$\frac{1}{A_1 - B_1W} + \frac{1}{A_2 - B_2W} + \ldots \ldots + \frac{1}{A_п - B_пW} + \frac{1}{K - \frac{W}{Z_0}} - 1 = 0, \quad (5)$$

где

$$A_п = \frac{Z}{Z_п};\ B_п = \frac{1-\frac{1}{P'_п}}{Z_п};\ K = 1 + \frac{Z}{Z_0};\ P'_п = \frac{P_п}{P},$$

которая разработана в Таллинском политехническом институте.

В расчетных формулах присутствует величина φ — коэффициент насыщения, которая характеризует степень насыщения потока водяного пара парами дистиллируемого вещества. Степень насыщения является отношением действительного и теоретического количества дистиллируемого вещества, приходящегося на данное количество водяного пара.

Многие авторы [5, 7, 8] утверждают, что значение коэффициента насыщения зависит от многих факторов, из которых основными являются скорость прохождения водяного пара, свойства дистиллируемого вещества и конструкция аппаратуры.

Согласно литературным данным [1, 5, 6, 10, 11] практическое значение коэффициента насыщения колеблется от 0,3 до 0,96.

Исследование и обобщение зависимости коэффициента насыщения от различных факторов на основе теории подобия производилось в Таллинском политехническом институте. При

этом процесс перегонки с водяным паром моделировался при различных условиях в аппаратах, как барботажного, так и пленочного типа.

При дистиллядии с водяным паром в аппаратах барботажного типа, водяной пар может проходить через слой жидкости в виде отдельных больших пузырей, может образовывать с жидкостью дисперсную систему — пену, а также может проходить через нее в виде струи [12]. Соответственно этому в зависимости от скорости продвижения пара сквозь слой жидкости при барботаже можно установить три гидродинамических режима: пузырьковый, пенный и струйный.

В отношении кинетики процесса, а также с точки зрения экономичности, пенный режим является наиболее выгодным.

Условие осуществления пенного режима [13]:

$$0{,}84 > Fr^{-0{,}12}\left(\frac{P_1M_1}{P_0M_0}\right)^{-0{,}125}\left(\frac{S_A}{S_S}\right)^{0{,}28}\left(\frac{D_A}{h_S}\right)^{-0{,}48} > 0{,}735. \qquad (6)$$

В случае пенного режима численное значение коэффициента насыщения φ находится в пределах 0,86 до 0,92.

В соответствии с методом приближенного модерилования является целесообразным отразить влияние физико-химических свойств дистиллируемых веществ с помощью одного критерия $\frac{P_1M_1}{P_0M_0}$, названного нами критерием состава.

Критерий состава содержит два таких параметра, как молекулярный вес (M) и упругость паров (P), которые стоят в тесной связи с остальными свойствами жидкостей и поэтому могут отражать их влияние в критериальной зависимости.

При дистилляции с водяным паром в аппаратах пленочного типа наиболее выгодной является конструкция, при которой внешний обогрев трубы — дистиллятора осуществляется отходящими из аппарата парами. При достаточном орошении стенки трубы массопередача в паровой фазе выражается уравнением [14, 15]:

$$Nu'_r = 0{,}19\,Re_n^{0{,}8}\left(Pr'_n\right)^{0{,}3}\left(\frac{d_A}{l}\right)^{0{,}45}. \qquad (7)$$

При дистилляции бинарных смесей с повышенной вязкостью (выше 0,8 *сп*) и малым содержанием летучего вещества, существенное значение имеет также сопротивление переноса в жидкой фазе.

Применение в пленочном аппарате насадки в виде ленточной спирали значительно увеличивает частный коэффициент массоотдачи в паровой фазе.

Дистилляция с водяным паром отличается от обычной дистилляции тем, что в этом случае в слой дистиллируемой жидкости вводится водяной пар. Это различие отражается в конструкции всей дистилляционной установки, особенно же в конструкции дистилляционного куба.

При трехфазной дистилляции с водяным паром, — то-есть тогда, когда в дистилляционном кубе совместно присутствуют как дистиллируемая жидкость, так и вода, если дистиллируемая жидкость по удельному весу легче воды, водяной пар вводится в водяной слой [16]. Для того, чтобы введенный таким образом пар равномерно распределился в дистиллируемой жидкости, дистиляционный куб снабжается решетчатой перегородкой, помещающейся в дистиллируемой жидкости, или перфорированными трубами.

При дистилляции с водяным паром некоторых веществ, как например эфирных масел и веществ, растворимость которых в воде относительно велика, не всегда применяют введение водяного пара. В этом случае смесь вещества с водой дистиллируется за счет теплоты, введенной в куб через теплообменную поверхность [17].

Если температура дистилляции с водяным паром ниже температуры конденсации чистого водяного пара, то в этом случае используется насыщенный водяной пар. В противном случае применяется перегретый пар и подвод дополнительного тепла в куб производится через теплообменную поверхность [16].

В большинстве аппаратов, где используется перегретый водяной пар, рекомендуется вводить в жидкость пар высокого давления и дросселировать его в слое жидкости [18].

При дистилляции с водяным паром применяется также и распыление дистиллируемой жидкости в атмосферу перегретого водяного пара в виде «мелкого дождя» [19].

Взрывоподобное испарение при дистилляции с водяным паром происходит тогда, когда в нагретую дистиллируемую жидкость вводится вода с помощью капилляров. Это делается при дистилляции высококипящих жидкостей [20].

Для дистилляции с водяным паром употребляются также и дистилляционные кубы, снабженные механическими мешалками [21].

В аппаратах пленочного типа, с целью увеличения поверхности массообмена, иногда применяются также и трубы, снабженные с внутренней стороны радиально расположенными пластинками.

Из всего вышеупомянутого следует, что при конструировании дистилляционных кубов стараются обеспечить макси-

мальное насыщение пропускаемого водяного пара парами дистиллируемого вещества.

Основные обозначения

D — коэффициент диффузии.
D_A — диаметр аппарата или диаметр области влияния вводимого пара.
d — диаметр сопла, через которое подается пар.
d_A — внутренний диаметр трубы.
F — поверхность массопередачи.
G — весовое количество.
h — $[h_s = 60]$ — высота слоя дистиллируемого вещества.
$k_г$ — частный коэфф. массоотдачи в газовой фазе.
l — длина трубы.
M — молекулярный вес.
P — общее давление.
$P_{индекс}$ — давление пара при температуре дистилляции.
p — парциальное давление вещества при температуре дистилляции.
p_m — парциальное давление вещества на границе раздела.
p_u — парциальное давление вещества в потоке водяного пара.
R — газовая постоянная.
S_A — площадь сечения аппарата.
S_S — площадь отверстия сопла.
V — объем воздуха.
W_M — количество перерабатываемой смеси.
W — общее количество молей в жидкой фазе.
w — скорость водяного пара.
T — температура вещества на границе раздела.
$t_{ср}$ — средняя температура паров.
Z — количество молей вещества в системе.
δ — толщина пленки.
$\gamma_п$ — удельный вес паров.
$\mu_п$ — вязкость паров.
τ — время.
x_1, x_2 — начальная и конечная концентрация дистиллируемого вещества в перерабатываемой смеси.

$$Fr = \frac{w^2}{gd}; \quad Nu'_г = \frac{k_г d\, 22{,}4\ (273{,}2 + t_{ср})}{D \cdot 273{,}2}; \quad Pr' = \frac{3600\ \mu_п\ 9{,}81}{\gamma_п \cdot D};$$

$\frac{P_1 M_1}{P_0 M_0}$ **критерий состава.**

Индексы:
0 — водяной пар
1,2... n — отдельные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Libinson, A. B. Pakschwer. Chemische Apparatur 15, 277, 1928; 16, 25, 47, 71, 1929.
2. Н. И. Гельперин, Э. Н. Гельперин. Маслобойно-жировая промышленность, № 4, 12, 1954.
3. K. Thorman. Die chemische Fabrik 13 Nr. 1, 3, 1940.
4. А. Л. Захаренко. Нефт. хоз. № 7, 55, 1927.
5. Дж. Перри. Справочник инженера-химика 1. Москва, 1937.
6. Справочник химика. Госхимиздат III — 1952.
7. R. Rigamonti. Chem. Ztg. 80 Jahrg. Nr. 18, 628, 1956.
8. A. E. Bailey. Ind. Eng. Chem. Vol. 33, Nr. 3, 404, 1941.
9. D. F. Othmer. Ind. Eng. Chem. Vol. 32, Nr. 6, 852, 1940.
10. Л. Г. Гурвич. Научные основы переработки нефти. Гостехиздат, 1940.
11. Перегонка. Под ред. М. Г. Гоникберга. Изд. иностр. лит., 1954.
12. Э. К. Сийрде, П. Г. Романков. ЖПХ, Т. 31, № 12, 1817, 1958.
13. Э. К. Сийрде., П. Г. Романков. ЖПХ, Т. 32, № 11, 2197, 1959.
14. Г. Ю. Раяло. Труды Талл. политехн. института, Серия А, № 128, 1957.
15. Г. Ю. Раяло, П. Г. Романков. Труды ЛТИ им. Ленсовета, вып. 46, 1958.
16. E. Kirschbaum. Destillier- und Rektifiziertechnik, Springer Verl., 1940.
17. C. Rechenberg. Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Leipzig, 1923.
18. Немецкий пат. DRP 559628, 1930.
19. Французский пат. 822840, 1936.
20. Английский пат. 358468, 1930.
21. A. I. Keiser. Handbuch der chemisch-technischen Apparate maschinellen Hilfsmittel und Werkstoffe, I Bd. Leipzig, 1934.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

*А. П. Богданов**

ИССЛЕДОВАНИЕ КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ПРОТИВОГНИЛОСТНОЙ ЗАЩИТЫ ДРЕВЕСИНЫ

(Сообщение 1)

Одной из основных причин преждевременного сокращения срока службы древесины является ее гниение — разрушение древесины от дереворазрушающих грибов. По данным В. Г. Скрамтаева [1, стр. 610] ежегодно на ремонт и восстановление зданий и сооружений, пострадавших от гниения, расходуется более 30% всей потребляемой древесины.

Для предохранения древесины от дереворазрушающих грибов, наряду с конструктивными мероприятиями, большое значение имеет ее обработка химическими защитными веществами — антисептиками, то есть консервирование древесины, что увеличивает в несколько раз срок службы древесины.

Самым большим потребителем консервированной древесины является железнодорожный транспорт. Средний срок службы пропитанных антисептиками железнодорожных шпал, по исследованиям Б. Флерова и других [2], составляет 15—18 лет, в то время как непропитанные шпалы выходят из строя в среднем после 5-ти лет эксплуатации.

В связи с огромным ростом строительства в нашей стране непрерывно растут требования народного хозяйства в химических средствах защиты древесины от дереворазрущающих грибов. Для удовлетворения огромных потребностей в антисептиках важное значение приобретает максимальное использование всех местных антисептических ресурсов.

Сланце-химическая промышленность Эстонской ССР обладает антисептическими ресурсами, освоение которых возможно при комплексном использовании всех продуктов переработки сланцев. Из продуктов полукоксования местных сланцев, сланцевое пропиточное масло впервые нашло применение для пропитки железнодорожных шпал.

* Статья составлена коллективом кафедры технологии неорганических веществ на основании материалов кандидатской диссертации А. П. Богданова.

Исследования, связанные с использованием сланцевого масла для пропитки древесины, производились в Эстонии с 1923 года. Было определено, что сланцевое масло обладает токсическими свойствами по отношению к дереворазрушающим грибам, предельная доза его составляла 0,5% (на искусственной питательной среде). В 1931 году шпалопропиточный завод в Валга стал применять для пропитки железнодорожных шпал сланцевое пропиточное масло, поставляемое сланцеперерабатывающими заводами. Завод в Кохтла-Ярве изготовлял два сорта пропиточного масла: марки «С» и марки «Б». Пропиточное масло марки «С» изготовлялось непосредственно из сырого сланцевого масла путем разбавления его соответствующими легкими фракциями до требуемого удельного веса (0,99—1,01) и вязкости (при 50° 3,5—5,5°Э). Пропиточное масло марки «Б» представляло собой продукт крекинга сырого сланцевого масла, являясь промежуточной фракцией между дизельной фракцией и остатком крекинга. Пропиточное масло «Б» по своим качествам стояло выше масла «С», так как содержало меньше легко улетучивающихся фракций и не имело тяжелых смолообразных остатков.

В 1933 году химико-технологической лабораторией Тартуского университета [3] были произведены первые исследования по выяснению глубины проникновения сланцевых пропиточных масел вязкостью около 6°Э при 50°С в древесину.

В 1938 году Институтом по исследованию природных богатств Эстонии были произведены исследования зависимости глубины пропитки железнодорожных шпал от вязкости сланцевого масла при разных режимах пропитки. Результаты этих исследований частично обобщены Э. Трейзальд [4]. Материалы работы показывают, что с повышением вязкости сланцевого масла проникновение его в древесину значительно ухудшается. Масла с вязкостью 7°Э при 50°С при температуре пропитки 80°С проникали в древесину с трудом. Для получения глубокой пропитки необходимо было повысить температуру до 100—105°С. При этой температуре вязкость сланцевого масла падала до соответствующей вязкости каменноугольного креозотового масла при 80°С. Отмечалась также трудность проникновения сланцевого масла в плотную древесину и в древесину с повышенной влажностью.

Исследования И. Н. Нич и Л. М. Михайлова [5] токсических свойств сланцевых масел показали, что токсичность генераторного сланцевого масла в 2—3 раза ниже каменноугольного антраценового масла. Из-за высокой вязкости среднее и тяжелое генераторные масла самостоятельно для пропитки древесины применяться не могут. В соответствии с

ГОСТ-ом 5430-50 пропиточные масла должны отвечать вязкости при 50°С не выше 30*сст* (4,09°Э) и при 80°С не выше 5 *сст* (1,4°Э). Таким требованиям отвечает смесь из 40% среднего генераторного масла и 60% каменноугольного масла. Исследования токсичности отдельных фракций сланцевых масел показали, что наибольшей токсичностью обладает фракция, выкипающая в пределах 275—320°С, максимальное количество которой и обуславливает качество сланцевого пропиточного масла. Летучесть сланцевых масел по данным [5] выше каменноугольного антраценового масла.

Исследования Э. П. Кикерпиля [6] в 1952 году состояния железнодорожных шпал, пропитанных сланцевым маслом и уложенных в путь в тридцатых годах, показали, что шпалы находятся в удовлетворительном состоянии и средний срок их службы составляет 21,5 лет.

Токсической частью сланцевого масла является в основном фенольная часть. Содержание фенолов в сланцевых пропиточных маслах составляет от 20 до 30% и значительно выше содержания фенолов в каменноугольном пропиточном масле. Х. Парис, Э. Кеель и В. Педак [7] исследовали фунгисидные свойства сланцевой смолы действующих систем термической переработки сланцев. Испытания велись на грибе «фузариум лини» и показали, что наивысшими фунгисидными свойствами обладает фракция с пределами выкипания 250°—325°С. После дефеноляции смола свои фунгисидные свойства теряла.

Вопрос о пригодности сланцевого масла для пропитки древесины в настоящее время можно считать решенным. Сланцевое масло является высокотоксичным антисептиком, проверенным практикой. Открытым остается вопрос использования для пропитки древесины тяжелых сланцевых масел, которые трудно проникают в древесину. Применение для пропиточных сланцевых масел легких фракций, необходимых для снижения вязкости, в соответствии с требованиями, предъявляемыми ГОСТ-ом к пропиточным маслам, не рационально, так как легкие фракции в процессе эксплуатации пропитанной древесины улетучиваются. Одной из возможностей использования тяжелых сланцевых масел является повышение температуры пропитки, к чему дает предпосылки Д. Н. Лекторский [8]. Э. А. Томингас [9] предложил циркуляционный метод обогрева масла для поддержания высоких температур в процессе пропитки древесины.

Применение маслянистых антисептиков часто бывает ограничено, вследствие повышенной воспламеняемости пропитанной ими древесины и наличия стойкого специфического запаха. Часто в практике требуется консервировать непосред-

ственно сырую древесину, для чего применение маслянистых антисептиков затруднено. В этих случаях для консервирования древесины применяются водорастворимые антисептики, которые бывают также пригодны и для консервирования древесины открытых конструкций.

Из продуктов переработки сланцев водорастворимый антисептик фенолят натрия впервые был применен для пропитки железнодорожных шпал на шпалопропиточном заводе Валга еще до применения сланцевого масла в период с 1928 года примерно до 1932 года. Исследования Н. Вейдерпас и П. Когерман [10, 11] показали, что фенолят натрия является токсическим средством против дереворазрушающих грибов, причем предельная доза его при определении на искусственной питательной среде составляла 0,125%. Для получения фенолята натрия сланцевая смола обрабатывалась 5% раствором едкого натрия. Извлечение фенолов из смолы производилось не до конца, чтобы уменьшить количество переходящего в фенолят нейтрального масла. Фенолят натрия на шпалопропиточный завод поставлялся в виде 20% раствора и затем на месте разбавлялся водой до 3% концентрации раствора [19]. По данным Э. А. Томингас [13] фенолят натрия в производственных условиях был неустойчив. При разбавлении водой 20% раствора до 3% концентрации происходило образование эмульсии фенолята с нейтральным маслом и с фенолами, частично выделявшимися от углекислоты воздуха. Выделявшиеся фенолы и образовавшаяся эмульсия препятствовали проникновению антисептика в древесину. Для предотвращения вышеуказанного явления к раствору добавлялось избыточное количество едкого натрия. Избыточная же щелочность раствора разрушающе влияла на древесину. По изложенным причинам пришлось отказаться от применения фенолята натрия.

Настоящее исследование направлено на решение задачи использования высококипящих сланцевых фенолов в целях получения эффективного водорастворимого антисептика — фенолята кальция — для консервирования древесины. В данной работе исследовано получение и физико-химические свойства кальциевых солей сланцевых фенолов.

Кальциевые соли фенолов будут иметь различные химические свойства, в зависимости от исходного фенола. Фенолы сланцевой смолы полукоксования, как показали главным образом работы Х. Раудсеппа, состоят из целого ряда индивидуальных фенолов: монофенолов, алкилированных монофенолов, дифенолов и фенолов с конденсированными ядрами.

Исследованию кальциевых солей фенолов посвящено очень незначительное количество работ. Ф. Ф. Селивановым

[14] был получен фенолят кальция действием извести на фенол (оксибензол) в присутствии воды. Полученный кристаллический продукт, отвечающий соединению с формулой $(C_6H_5O)_2 \cdot Ca2H_2O$, при нагревании 100—105°С в струе нагретого воздуха разлагался с выделением фенола и воды. Остаток от термического разложения соответствовал соединению с формулой $CaO \cdot C_6H_6O$. По данным Г. Мерс [15], исследовавшего равновесную систему из воды, фенола и извести, образующей фенолят и насыщенный раствор фенолята кальция при 25°С содержал 14,5% фенолята в форме ангидрида. Ф. Фишер и У. Эрхардт [16] указывают, что для получения нейтральной соли фенолята и крезолята кальция, отвечающей соединению с формулой $(ApO)_2Ca2H_2O$ необходимо брать теоретическое количество фенола и гидроокиси кальция в виде известкового молока, при этом упарку водного раствора фенолята необходимо вести при низких температурах в вакууме. Основная соль фенолята и крезолята кальция с формулой $ApO \cdot Ca — OH$ образуется при избытке фенола и при упарке раствора фенолята при повышенных температурах (ок. 100°С). В Германии химической фабрикой «Ладенбург» описывается патент [17] на способ очистки фенолов каменноугольной смолы от нейтрального масла при помощи кальциевых солей фенолов. Другой патент [18] той же фабрики взят на способ отделения метакрезола от паракрезола с помощью кальциевых солей. Гейденштам и Фридман [19] взят патент на применение кальциевых солей фенола (оксибензола) и крезолов для пропитки древесины. Пропиточный раствор приготовлялся путем обработки при 40°С сырых крезолов каменноугольной смолы гашеной известью и водой. Полученный раствор был неустойчив, мутнел при нагревании и быстро разлагался при стоянии на воздухе от углекислоты воздуха с выделением фенола и крезолов.

В. П. Сумарковым [20] проведено исследование кальциевых солей гваякола и паракрезола. Указывается, что в отличие от растворов крезолятов кальция, раствор гваяколята кальция не гидролизуется при повышенной температуре. В. Мюнх [21] провел исследования крезолята кальция с целью использования его для аналитического метода определения крезолов. Из кальциевых солей дифенолов Беттингер [22] получил кальциевую соль пирокатехина, отвечающую соединению с формулой $HOC_6H_5O \cdot CaOC_6H_5OH$.

Литературных сведений о свойствах кальциевых солей ксиленолов и других высших гомологов фенола не было найдено. По аналогии с натриевыми солями фенолов можно предположить, что у кальциевых солей фенолов с удлинением бо-

ковых цепей будет уменьшаться их растворимость. Учитывая, что кальциевые соли фенолов имеют меньшую растворимость, чем аналогичные натриевые соли, то по всей вероятности кальциевые соли высших гомологов фенолов с длинными боковыми цепями будут нерастворимыми в воде соединениями. В. Е. Раковский [23, стр. 245] указывает, что способ дефеноляции кислых масел при помощи гидроокиси кальция не может быть применен, так как не все кальциевые соли фенолов растворимы в воде.

Экспериментальная часть.

а) Определение максимального выхода водорастворимых кальциевых солей сланцевых фенолов

Из литературного обзора следует, что большинство исследователей получали кальциевые соли фенолов путем обработки фенолов известью в присутствии воды. Для получения кальциевых солей сланцевых фенолов был применен поэтому этот способ.

Первая серия испытаний была произведена на определение зависимости выхода фенолята кальция от соотношения извести к фенолам. В качестве исходного фенольного сырья брались фенолы дизельной фракции сланцевого масла, которые содержат значительное количество высококипящих продуктов, представляющих интерес для консервирования древесины.

Характеристика исходных фенолов дана в таблице 1.

В качестве гидроокиси кальция применялась известь-пушенка с содержанием 98% $Ca(OH)_2$.

Опыты проводились в колбе, снабженной механической мешалкой и термометром, установленными на водяной бане. При температуре около 95°С к фенолу постепенно при перемешивании добавлялось известковое молоко. Вся смесь перемешивалась около 60 минут. После установления равновесия раствор фенолята отделялся от остатка путем декантации. Для полного извлечения водорастворимых фенолов из остатка он обрабатывался снова водой, при нагревании и перемешивании, и образующийся вновь фенолят отделялся аналогичным способом. Для полного извлечения водорастворимых солей необходимо было проводить 4-х кратную экстракцию. Опыты показали, что взамодействие фенола с известковым молоком необходимо вести при нагреве, так как на холоду реакция протекает медленно и трудно перемешивать смеси в результате повышенной вязкости фенола.

Результаты испытаний, которые сведены на фигуре 1, показывают, что максимальный выход водорастворимых кальциевых солей — около 80% образуется при соотношении фе-

Таблица 1

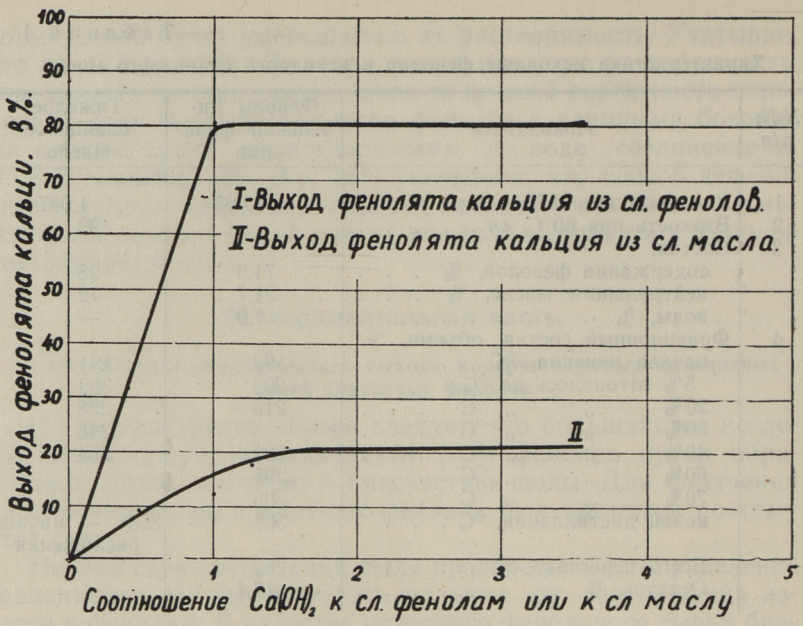
Характеристика исходных фенолов и исходного сланцевого масла

№№ п/п.	Показатели	Фенолы дизельной фракции	Тяжелое сланцевое масло
1	Удельный вес, d_4^{20}	1,063	1,037
2	Вязкость при 60°С, *сп*	—	193
3	Состав:		
	содержание фенолов, % . . .	71,3	28
	нейтрального масла, % . . .	21,7	72
	воды, %	7,0	—
4	Фракционный состав, объемн. %:		
	начало кипения, °С	192	241
	5% отгонялось до °С	203	309
	20% „ „ °С . . .	215	338
	30% „ „ °С . . .		346
	40% „ „ °С . . .	282	354
	60% „ „ °С . . .	295	
	70% „ „ °С . . .	305	
	конец дистилляции, °С	309	350° — начало разложения
	Всего перегнано, %	82	
	Остаток, %	17,4	

нола к извести 1:1 (по весу). Дальнейшее увеличение количества извести выхода не увеличивает. При соотношении фенола к извести 1:1 наблюдалось полное связывание фенола и нейтрального масла известью. Остаток при этом представлял собою сыпучую, порошкообразную массу, легко отделяющуюся от раствора фенолята.

Вторая серия испытаний была произведена на возможность получения фенолята кальция непосредственно из сланцевого масла. Характеристика исходного тяжелого сланцевого масла туннельной печи дана в таблице 1.

Для проведения испытаний применялась методика предыдущих определений. В этом случае необходимо было повысить температуру смеси до кипения раствора, так как с этим уменьшалась вязкость масла, оно лучше распределялось на поверхность извести и облегчалось перемешивание смеси. Как показали результаты испытаний (фиг. 1), максимальный выход водорастворимых кальциевых солей около 21% отвечает соотношению извести к сланцевому маслу 2:3. Следовательно, для максимального выхода фенолята кальция из тяжелого масла требуется больший избыток извести, чем для получения максимального выхода фенолята кальция непосредственно из фенолов. Дополнительная часть извести в этом случае необходима для связывания — адсорбирования масла.



Фиг. 1. Зависимость выхода фенолята кальция от соотношения извести к фенолам или сланцевому маслу

б) Определение фракционного состава сланцевых фенолов, образующих водорастворимые кальциевые соли

Для определения фракционного состава сланцевых фенолов, образующих водорастворимые кальциевые соли, раствор фенолята кальция разлагался соляной кислотой и выделенные фенолы экстрагировались эфиром. Эфирный экстракт высушивался, после чего эфир отгонялся и полученные фенолы подвергались фракционированию из колбы, снабженной елочным дефлегматором длиной 20 *см*, в вакууме 10 *мм* ртутного столба. В тех же условиях для сравнения производилось фракционирование исходных фенолов дизельной фракции.

Характеристика исследованных фенолов дана в таблице 2.

Фракционный состав фенолов, выделенных из фенолята кальция, в основном совпадает с фракционным составом исходных фенолов. Водорастворимые кальциевые соли образуются, как из низкокипящих фенолов, так и из высококипящих компонентов фенолов дизельной фракции. Наблюдаемое некоторое смещение фракционного состава выделенных фенолов в сторону повышения их точки кипения, а также повышенный удельный вес по сравнению с исходными фенолами могут

Таблица 2

Характеристика исходных фенолов

Показатели	Фенолы, выделенные из		
	дизельной фракции	водорастворимых кальциевых солей фенолов дизельной фракции	водорастворимых кальциевых солей фенолов тяжелого масла
1. Удельный вес, d_4^{20} .	1,057	1,115	1,182
2. Содержание нейтрального масла, % . . .	14	менее 0,5	менее 0,5
3. Фракционный состав при вакууме 10 *мм рт. ст.* в объемных процентах:			
начало кипения, °С .	87	102	130
5% отгонялось до °С	110	128	144
10% „ °С	129	143	154
20% „ °С	154	165	168
30% „ °С	169	174	176
40% „ °С	178	184	184
50% „ °С	185	191	192
60% „ °С	194	198	202
70% „ °С	204	203	240
80% „ °С	225	229	260
Конец дистилляции, °С	270	270	280
Всего перегнано, %	92,8	93,0	87,3
Остаток, %	6,2	6,0	11,2

быть отнесены за счет содержания в исходных фенолах нейтрального масла. При получении фенолята кальция нейтральное масло остается адсорбированным на поверхности извести, в результате фенолят кальция и выделенные фенолы практически не содержат нейтрального масла.

Фракционный состав фенолов, выделенных из фенолята кальция, полученного из тяжелого сланцевого масла (см. табл. 2), несколько выше фракционного состава фенолов, выделенных из фенолята кальция фенолов дизельной фракции. Водорастворимые кальциевые соли фенолов могут образовываться и за счет высококипящих компонентов, вплоть до фракций с пределом выкипания 380°С (при пересчете на атмосферное давление).

Для более полного определния фракционного состава фенолов, образующих водорастворимые кальциевые соли, исследовался выход водорастворимых солей фенолята кальция от отдельных узких фракций сланцевого фенола. Для проведения этого определения фенолы дизельной фракции предварительно очищались от нейтрального масла, а затем очищенные, вы-

сушенные фенолы подвергались фракционированию с помощью ректификационной колонны с насадкой из колец Рашига высотой 80 *см* в вакууме при 10 *мм* ртутного столба. Из полученных фракций определялся выход водорастворимых кальциевых солей по ранее приведенной методике, а также содержание активного водорода по способу Верлей [24]. Результаты этих опытов сведены в таблице 3.

Таблица 3

№ фракции	Пределы кипения		Содержание активного водорода, % ОН	Выход водорастворимых кальциевых солей по фенолу, в % %
	при вакууме 10 *мм*, °С	при пересчете на атмосферное давление, °С		
1	76—103	183—220	16,1	107
2	103—130	220—255	12,1	64
3	130—159	255—294	15,4	87
4	159—179	294—319	16,4	114
5	179—190	319—334	14,2	77

Значительный выход водорастворимых кальциевых солей — 107% образует первая фракция, которая по пределам кипения отвечает фенолу, крезолам и ксиленолам. Фенол и крезолы дают высокий выход кальциевых солей. Максимальный выход водорастворимых кальциевых солей — 114% образует четвертая фракция с пределами выкипания при вакууме 10 *мм рт. ст.* 159—170°С. Это может быть объяснимо наличием в ней в большом количестве дифенолов. При сопоставлении выхода фенолята кальция с содержанием активного водорода в отдельных фракциях (табл. 2) отмечается, что с увеличением содержания активного водорода возрастет и выход водорастворимых кальциевых солей фенолов.

в) Определение растворимости фенолята кальция

Важным свойством водорастворимого антисептика является степень его растворимости. Исследования А. Н. Гартмана [25] показали, что вымываемость водорастворимых антисептиков из пропитанной древесины пропорциональна их растворимости. При незначительной растворимости антисептика, с другой стороны, часто создаются трудности при введении в древесину необходимого количества антисептика.

Максимальная концентрация фенолята кальция, полученная от взаимодействия фенолов дизельной фракции с известковым молоком, составляла 8% при 20°С. При повторном взаимодействии фенола с известью в 8% растворе концентрация

фенолята кальция постепенно возрастала. После проведения четырехкратной повторной обработки 8% раствора фенолята кальция смесью фенолов и извести, концентрация фенолята кальция возрастала до 12%. Эта концентрация являлась предельной в условиях образования кальциевых солей, так как дальнейшее повторное взаимодействие фенолов и извести в фенолята концентрации не увеличивало. Суммарная растворимость фенолята при первоначальном соотношении отдельных фенолов — 8%. Постепенное повышение концентрации фенолята от повторного взаимодействия фенолов с известью в растворе фенолята возможно объяснить насыщением фенолята теми отдельными образующимися фенолятами кальция, растворимость которых выше 8%, но количество которых в первоначальной смеси недостаточно для получения насыщенного раствора.

При упарке раствора фенолята кальция были получены растворы более высокой концентрации. Максимальная концентрация раствора фенолята кальция, при упарке его в вакууме 10 *мм* ртутного столба, составляла 45%. Растворы фенолята кальция повышенной концентрации, полученные путем упарки раствора в вакууме, представляли собой сиропообразные, прозрачные жидкости, краснокоричневого цвета, обладающие достаточной устойчивостью и не содержащие растворимых в эфире продуктов. Упаренный раствор фенолята кальция не осаждается от прибавления растворов сильных электролитов, но осаждение хлопьевидного, аморфного осадка наблюдалось от прибавления избытка этилового алкоголя.

В таблице 4 дается зависимость удельного веса раствора фенолята кальция от его концентрации.

Таблица 4

Зависимость удельного веса от концентрации раствора фенолята кальция

Концентрация раствора, в %	Удельный вес при 20°С
2	1,008
3	1,012
5	1,018
7	1,024
10	1,039
16	1,080
20	1,100
30	1,169
40	1,240

Испытание на диализ показало, что растворы фенолята кальция повышенной концентрации легко и полностью проходят через пленку коллодия. Можно предположить, что получение при упарке растворов повышенной концентрации обусловлено образованием некоторыми кальциевыми солями коллоидных частиц. Аналогично некоторым мылам в таких растворах в равновесии находятся отдельные ионы, недиссоциированные молекулы и коллоидные частицы, а такая система может подвергаться диализу за счет смещения равновесия.

При медленном испарении раствора фенолята кальция на воздухе, при температуре 16—18°С, в остатке оставалась сухая соль фенолята кальция — твердая масса, краснокоричневого цвета, легко измельчающаяся в порошок. Аналогичная сухая соль образовалась при медленной упарке раствора фенолята кальция в вакуумном эксикаторе при температуре 16—18°С и остаточном давлении 3 *мм рт. ст.* При растворении твердой соли в воде она полностью вновь в раствор не переходила. Количество нерастворимой части составляло 27,4% в первом случае и 27,0% во втором от веса полученной в вакууме сухой соли. Максимальная концентрация переходящей в раствор части соли составляла 2—3%. В обоих случаях нерастворимая часть сухой соли под действием кислоты разлагалась с выделением фенолов.

Для выяснения фракционного состава фенолов, образующих растворимую часть соли, выделенные из фенолята и высушенные фенолы подвергались дистилляции. Результаты опыта показывали, что водорастворимая часть сухой соли состоит из кальциевых солей, образованных из низкокипящих фракций фенолов, нерастворимый же остаток будет состоять из высококипящих компонентов.

г) Химический состав фенолята кальция

Показателем, по которому до некоторой степени можно судить о составе и структуре кальциевых солей фенолов, является содержание кальция в них. Теоретический подсчет количества кальция в фенолятах показывает, что основные соли фенолята кальция содержат значительно большее количество кальция, чем нейтральные.

Содержание кальция в кальциевых солях фенолов дизельной фракции соответствует примерно 15%, а это указывает на то, что в суммарном фенолята преобладают нейтральные фенолаты и что большая часть сланцевых фенолов, образующих водорастворимые кальциевые соли, являются дифенолами.

Таблица 5

Состав кальциевых солей фенолов дизельной фракции

Элемент	Сухая соль, полученная при медленном испарении фенолята на воздухе	Сухая соль, полученная при медленном испарении фенолята в вакууме
Количество углерода в органической массе соли, в % . . .	75,2	79,4
Количество водорода в органической массе соли, в % . . .	6,75	7,27
Количество кислорода и других элементов на органическую массу соли, в %	18,05	13,33
Количество кальция в сухой соли, в %	14,73	16,28

д) Определение устойчивости раствора фенолята кальция от воздействия температуры

По литературным данным [19] растворы нейтральных солей фенолята кальция (оксибензола) и крезолята кальция при нагревании разлагаются с образованием основных солей и с выделением фенола и крезола. При пропитке древесины раствор приходится нагревать и он не должен сильно разлагаться. Для определения устойчивости раствора фенолята кальция от воздействия температуры, 3% раствор фенолята кальция нагревался и определялось количество фенолов, вы-

Таблица 6

Разложение 3% раствора фенолята кальция при нагревании

Условия испытания	Количество фенолов, перешедших в дистиллят, отнесенных к сухой соли, в %	Примечание
1. Дистилляция раствора при начальной температуре около 100°С	15,7	
2. Упарка раствора на водяной бане при температуре 95°С	3,5	Разложение наблюдалось только в начале нагревания

делившихся при разложении фенолята и перешедших в конденсат. Результаты этих испытаний сведены в таблице 6.

Видно, что разложение фенолята кальция сланцевых фенолов увеличивается с повышением температуры. При температуре 95°С разложение раствора фенолята кальция незначительное. При определении фракционного состава выделенных при разложении фенолята фенолов оказалось, что 85% из них выкипало в пределах 203—220°С. Таким образом, по фракционному составу основная часть фенолов разложившегося фенолята отвечает в основном крезолам и ксиленолам.

Испытание длительного нагревания 3% и 12% растворов фенолята кальция кипячением растворов с обратным холодильником показало, что раствор устойчив и концентрация раствора не изменялась. Кипение сопровождалось обильным выделением из холодильников сероводорода и органических сернистых соединений. Раствор фенолята кальция после кипения освобождается от неприятного специфического запаха сланцевых фенолов.

е) Определение поверхностного натяжения раствора фенолята кальция

Поверхностное натяжение раствора на границе раздела жидкости и газа имеет значение при проникновении раствора в древесину. Определение поверхностного натяжения раствора фенолята кальция на поверхности раздела жидкости и газа производилось на приборе, разработанном П. А. Ребиндером [26].

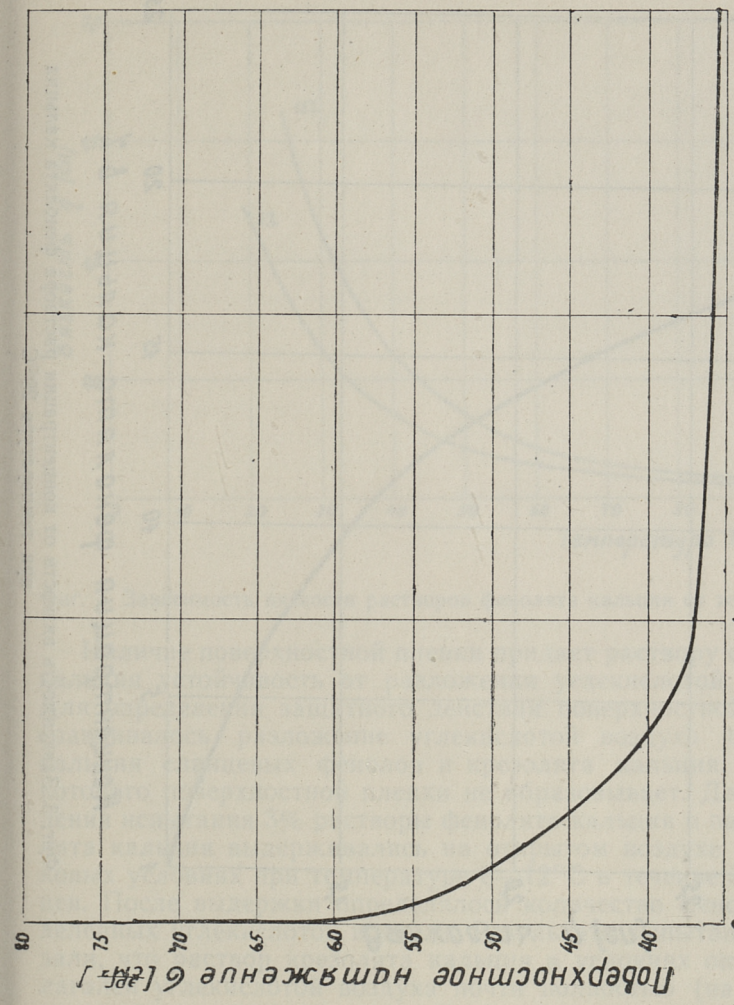
Результаты определения зависимости поверхностного натяжения при температуре 18°С от концентрации раствора фенолята кальция сведены в таблице 7 и на фиг. 2.

Результаты опытов показывают, что фенолят кальция является поверхностно активным веществом. Величина по-

Таблица 7

Зависимость поверхностного натяжения на границе раздела жидкость — газ от концентрации раствора фенолята кальция

Концентрация раствора, в %	Поверхностное натяжение, *эрг/см²*
3,00	35,8
2,00	36,1
1,00	37,0
0,50	43,0
0,25	47,8
0,12	51,8
0,06	55,7

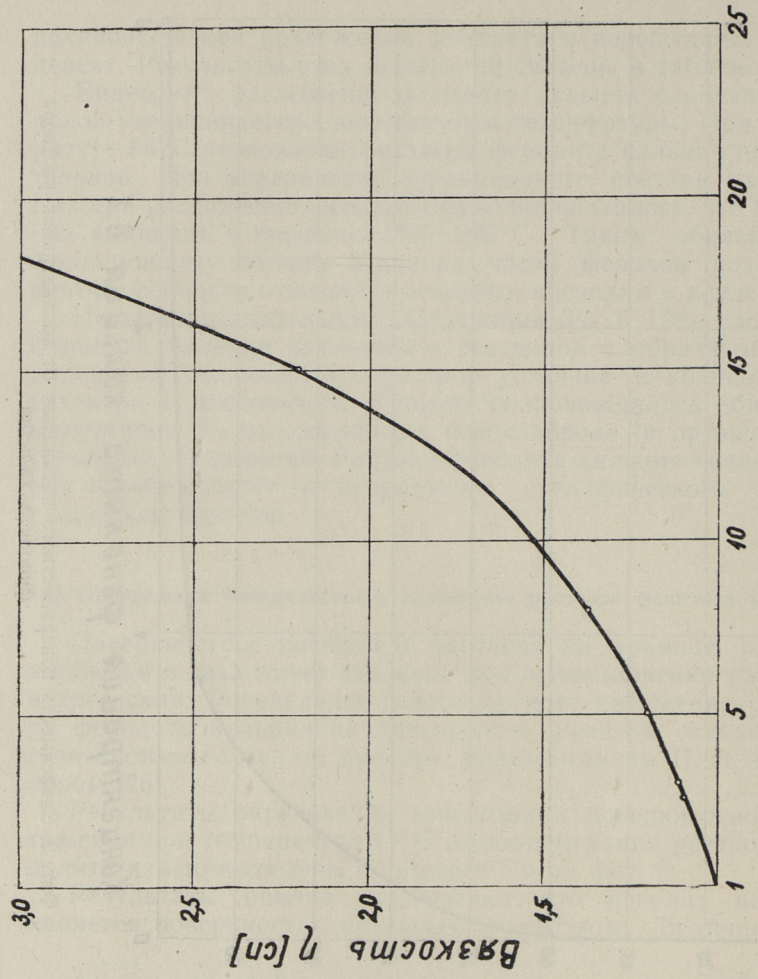


Фиг. 2. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора фенолята кальция

верхностного натяжения 3% раствора фенолята кальция, примерно, в два раза меньше поверхностного натяжения воды.

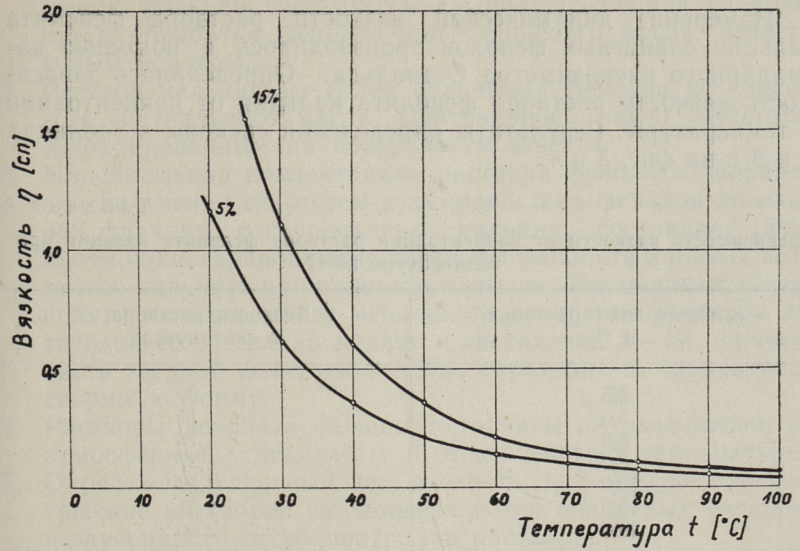
ж) Определение устойчивости раствора фенолята кальция на разложение от атмосферной углекислоты

Характерной особенностью раствора кальциевого фенолята сланцевых фенолов является образование на поверхно-



Фиг. 3. Зависимость вязкости от концентрации раствора фенолята кальция при температуре 20°С

сти раздела фаз твердой, эластичной поверхностной пленки, которая нерастворима в воде, в спирте и в этиловом эфире. Можно предположить, что на поверхности раствора фенолята кальция происходит конденсация частично окисленных продуктов. Исследование растворов фенолятов кальция, полученных из индивидуальных фенолов: оксибензола, крезолов, ксиленолов, гидрохинона, пирокатехина, резорцина, α— и β— нафтолов, показало, что поверхностная пленка образуется только у растворов гидрохинона и пирокатехина, то-есть у фенолов, которые при окислении легко образовывают хиноны.



Фиг. 4. Зависимость вязкости растворов фенолята кальция от температуры

Наличие поверхностной пленки придает раствору фенолята кальция устойчивость от разложения углекислотой воздуха. Для определения защитного действия поверхностной пленки сравнивалось разложение углекислотой воздуха фенолята кальция сланцевых фенолов и крезолята кальция, раствор которого поверхностной пленки не образовывает. Для проведения испытания 3% растворы фенолята кальция и паракрезолята кальция выдерживались на открытом воздухе в одинаковых условиях при температуре 8—12°С в течение 3-х месяцев. После выдержки определялось количество фенолов, выделенных углекислотой воздуха. Результаты испытаний показали, что раствор крезолята кальция в условиях опыта разлагался углекислотой воздуха почти полностью (на 96,9%); при этом на дне и стенках колбы отмечалось выделение крупных капель крезола и образование осадка углекислого кальция. В то же время разложение раствора фенолята кальция сланцевых фенолов происходило незначительно (степень разложения 10,4%). При хранении на открытом воздухе растворы фенолята кальция являются весьма устойчивыми.

з) Определение вязкости раствора фенолята кальция

Вязкость пропиточного раствора оказывает влияние на проникновение раствора в древесину.

Измерение динамической вязкости раствора фенолята кальция сланцевых фенолов производилось с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда. Определилась зависимость вязкости раствора фенолята кальция от концентрации и температуры. Результаты определений сведены в таблицах 8 и 9 и на фиг. 3 и 4.

Таблица 8

Зависимость вязкости от концентрации раствора фенолята кальция при температуре 20°С

Концентрация раствора, в %	Вязкость раствора, в сантипуазах
2,5	1,09
3,0	1,11
5,0	1,18
8,0	1,37
10,0	1,54
15,0	2,21
20,0	3,50

Таблица 9

Зависимость вязкости растворов фенолята кальция от температуры

Температура	Вязкость 5% раствора фенолята кальция	Вязкость 15% раствора фенолята кальция
20	1,160	2,21
25	—	1,55
30	0,610	1,10
40	0,361	0,60
50	0,217	0,36
60	0,140	0,22
70	0,095	0,14
80	0,071	0,10
90	0,057	0,08
100	0,048	0,07

Видно, что по мере увеличения концентрации раствора фенолята кальция вязкость быстро повышается. Повышение температуры резко снижает вязкость раствора фенолята кальция. При 50°С вязкость 15% раствора фенолята кальция равна 0,36 *сп* и является ниже вязкости воды при этой температуре.

Выводы

1. Водорастворимые кальциевые соли сланцевых фенолов могут образовываться с большим выходом из высококи-

пящих фракций фенолов смолы полукоксования сланцев путем обработки фенолов или сланцевого масла известковым молоком.

2. Раствор кальциевых солей сланцевых фенолов не содержит нейтрального масла. Нейтральное масло остается адсорбированным на поверхности извести.
3. Максимальная концентрация раствора фенолята кальция, при получении его путем взаимодействия фенолов дизельной фракции с гидроокисью кальция, составляет 12%. Более концентрированные растворы фенолята кальция возможно получить при вакуумной упарке. Растворимость фенолята кальция, после медленного испарения раствора до твердой соли, сильно падает и составляет 2—3%, причем часть твердой соли, около 27%, переходит в трудно растворимую форму.
4. Растворы фенолята кальция устойчивы на разложение от атмосферной углекислоты и от воздействия температуры.
5. Определены удельный вес, вязкость и поверхностное натяжение растворов кальциевых солей сланцевых фенолов в зависимости от концентрации раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Скрамтаев, Н. А. Попов, Н. А. Герливанов, Г. Б. Мудров. Строительные материалы. (1952).
2. В. Флеров, В. Оршанская, И. Мемаханова. Центральный институт науч. исслед. и реконструкции жел. дор. пути НКПС, Сборник 17, 32, (1932).
3. G. Kopvillem. Keemia teated, 1, 106—114, (1933).
4. Э. Трейзальд. Физико-химическое исследование сланцевой смолы с целью получения пропиточных масел. 1949. Фонд ТПИ.
5. И. Н. Нич, Л. М. Михайлова. Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та жел. дор. транспорта, Вып. 65, 78, (1952).
6. Э. П. Кикерпиль. Исследование возможности использования тяжелых фракций сланцевой смолы для консервирования древесины. Отчет ТПИ, 1952.
7. Х. Парис. О токсичности сланцевых смол как пропиточного материала для древесины. Сб. Трудов Научно-техн. конф. сланце-хим. секции ЭСНИТО, (1952).
8. Д. Н. Лекторский. Лесохимическая промышленность, № 2 (1939).
9. Э. А. Томингас. Циркуляционный метод обогрева древесины в процессе пропитки. Отчет, 1954.
10. N. Weiderpass. Sitzungsberichte d. Naturforscher Gesellschaft Univ. Tartu, 35, (1929).
11. N. Weiderpass, P. Kogerman. Sitzungsberichte d. Naturforscher Gesellschaft Univ. Tartu, 33, (1926).
12. Технические условия на пропиточное вещество для лесоматериалов «Фенолят» или то же «Крезолят». Утв. 14/II-1928.
13. Э. А. Томингас. Технологические процессы пропитки древесины продуктами от перегонки сланцев. Доклад (1952).

14. Ф. Ф. Селиванов. ЖРФХО, ч. Хим., 45, вып. 7, 1535, (1913).
15. G. J. Meurs. Z. Physik. Chem., 313, (1916).
16. F. Fischer, U. Ehrhardt. Ges. Abh. Kenntn. Kohle, IV Bd., 237, (1919).
17. Герм. пат. 147999 (1903).
18. Герм. пат. 152652 (1904).
19. Heidenstam, Friedmann. Öster. Patent 40535, Bub, Bodmar. Die Konservierung des Holzes, 903, (1922).
20. В. П. Сумарков. Лесохимическая промышленность, № 3, 34, (1932).
21. W. Münch. Z. analyt. Chem., 98, 107, (1934).
22. C. Boettinger. Chem. Ztg., Nr. 2, (1895).
23. В. Е. Раковский. Общая химическая технология торфа. Госэнергоиздат, 1949.
24. A. Verley, F. Bölsing. Ber. 34, 3354, (1901); M. Freed, A. M. Wynne. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 27, (1936).
25. А. Н. Гартман, А. М. Михайлова. Центр. науч. ин-т по реконструкции жел. дор. пути НКПС. Сб. 16, (1932).
26. П. А. Ребиндер. Поверхностные явления, адсорбция и свойства адсорбционных слоев. (Глава в кн. Б. Наумова. Химия коллоидов. 1932).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. А. Силланд

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УСТРАНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ СМОЛЫ УСТАНОВКИ С ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ

(Сообщение 2)

В первом сообщении настоящего исследования [1] были опубликованы результаты опытов по устранению механических примесей путем отстаивания и центрифугирования. Эти результаты показывают, что в смоле содержится до 1% механических примесей, которые не оседают даже при длительном центрифугировании. Размеры этих частиц очень малы и по-видимому близки к размерам коллоидных частиц. Для достижения более полного устранения пыли из смолы установки с твердым теплоносителем следовало бы осуществить коагуляцию очень мелких частиц в более крупные агрегаты.

Для коагуляции лиофобных коллоидов широко применяют растворы электролитов [2]. Из теории коллоидов известно, что коагуляция происходит тем быстрее, чем выше валентность ионов электролита. При выборе электролита следует учитывать также стоимость и доступность электролита, его растворимость в воде, удельный вес раствора и склонность к гидролизу. Последнее очень важно с точки зрения коррозии аппаратуры. Наиболее подходящим, с последней точки зрения, являются электролиты, не поддающиеся гидролизу. Вышеприведенным требованиям отвечает, например, сернокислый натрий, который как соль сильной кислоты и сильного основания не подвергается гидролизу. Очень мало гидролизуется также сернокислый аммоний. Использование хлоридов нельзя считать целесообразным, так как выделяющаяся при гидролизе *HCl* обладает сильными корродирующими свойствами.

Экспериментальная часть

По предварительным опытам выяснилось, что наиболее сильными коагулирующими свойствами для механических

примесей смолы среди испытанных сернокислых солей обладает сернокислый аммоний. Несколько слабее в этом отношении двойной сульфат железа и аммония. Очень низкое коагулирующее действие показывает сернокислый натрий. Повидимому коагулирующим ионом для данной системы является ион аммония. На основании предварительных опытов дальнейшие исследования по коагуляции механических примесей были проведены растворами сернокислого аммония.

Методика работы была следующая: водный раствор сернокислого аммония перемешивали с исследуемой смолой при помощи механической мешалки до однородной эмульсии и затем подвергали центрифугированию. В центрифугированной смоле определяли содержание механических примесей. Исследовали влияние количества и удельного веса водного раствора сернокислого аммония, а также продолжительности центрифугирования на степень устранения механических примесей. Полученные результаты приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Таблица 1

Зависимость содержания механических примесей от количества раствора сернокислого аммония. Уд. вес раствора 1,20, продолжительность центрифугирования 60 мин.

№ опыта	Количество раствора, %	Содержание механических примесей в смоле, %
1	0	3,50
2	20	2,06
3	30	1,50
4	40	0,93

По вышеприведенным данным видно, что содержание механических примесей уменьшается с увеличением количества раствора электролита. Такая зависимость совершенно понятна, так как коагуляция мелких частиц происходит при столк-

Таблица 2

Зависимость содержания механических примесей от удельного веса раствора сернокислого аммония. Количество раствора 40%, продолжительность центрифугирования 60 мин.

№ опыта	Удельный вес раствора	Содержание механических примесей в смоле, %
1	1,05	1,76
2	1,10	1,58
3	1,15	1,26
4	1,20	0,97

новении с ионами электролита. Поэтому с увеличением количества электролита уменьшается и содержание механических примесей в смоле.

Снижение содержания механических примесей с увеличением удельного веса раствора объясняется повышением концентрации ионов аммония в смеси. Следовательно, чем выше удельный вес раствора, тем лучше происходит коагуляция и тем меньше содержание пыли в смоле.

Как показывают данные таблицы 3, в начале центрифугирования происходит быстрое оседание пыли, в дальнейшем скорость оседания постепенно уменьшается.

Таблица 3

Зависимость содержания механических примесей от продолжительности центрифугирования. Количество раствора сернокислого аммония 40%, удельный вес 1,20

№ опыта	Продолжительность центрифугирования, мин.	Содержание механических примесей в смоле, %
1	10	4,12
2	20	2,53
3	30	1,61
4	60	0,98
5	90	0,55

Коагулирующее действие электролита зависит от контакта между раствором электролита и смолой. Так как смола и водный раствор электролита между собой не растворимы, то для достижения хорошего контакта требуется интенсивное перемешивание. Хорошее контактирование в данном случае затруднено вследствие большой вязкости и поэтому наименьшие частицы пыли не коагулируются. Чтобы улучшить контакт между раствором и смолой, необходимо принять меры для лучшего диспергирования электролита. Это достижимо использованием соответствующих эмульгаторов.

При перемешивании раствора электролита и смолы образуется эмульсия типа «вода в масле». Такие эмульсии, как известно из практики нефтяной промышленности, устойчивы и расслоение происходит медленно. Быстрее идет разложение эмульсий типа «масло в воде». Эмульсии последнего типа образуются в случае использования гидрофильных эмульгаторов. Учитывая цели настоящей работы, необходимо получить эмульсию типа «масло в воде». Поэтому для улучшения контакта между раствором электролита и смолой необходимо использовать эмульгаторы гидрофильного характера. Из таких эмульгаторов наиболее доступны натриевые и калиевые

соли сульфокислот и жирных кислот. В нефтяной промышленности широко используют в качестве деэмульгаторов так называемый «черный контакт» — «НЧК», нейтрализованный кислый гудрон — «НКГ» и нейтрализованные сульфурированные растительные масла «СУМ».

В настоящей работе в качестве эмульгатора были использованы сульфопродукты, образующиеся при рафинации сланцевого бензина серной кислотой. Предварительные опыты показали, что лучшими эмульгирующими свойствами обладают нейтрализованные сульфопродукты, извлекаемые водой из бензина после обработки последнего серной кислотой. Для получения такого эмульгатора сланцевый бензин обрабатывали 20%-ным (по весу) количеством серной кислоты. После удаления кислого гудрона бензин промывали водой и полученную водную вытяжку нейтрализовали раствором едкого натра. Определение сульфосоединений в полученной вытяжке произведено не было.

Таблица 4

Зависимость содержания механических примесей в смоле от количества электролита и эмульгатора. Удельный вес раствора сернокислого аммония 1,10

Количество раствора, %	Количество эмульгатора, %	Продолжительность центрифугирования, мин.		
		20	30	60
0	0	7,66	5,67	3,32
40	0	3,90	2,18	1,61
40	5	2,21	1,07	0,62
40	10	1,86	0,94	0,50

Таблица 5

Зависимость содержания механических примесей в смоле от количества электролита и эмульгатора. Удельный вес раствора 1,15

Количество раствора, %	Количество эмульгатора, %	Продолжительность центрифугирования, мин.		
		20	30	60
0	0	7,43	5,85	3,46
40	0	3,62	1,92	1,29
40	5	1,71	0,93	0,51
40	10	1,26	0,78	0,34

В дальнейшем были произведены опыты по центрифугированию смолы, обработанной раствором сернокислого аммония в присутствии эмульгатора. Опыты проводились с растворами различных удельных весов и различными количествами эмульгатора. Полученные результаты приведены в таблицах 4—7. Количество эмульгатора дано в %-ах от раствора электролита.

Таблица 6

Зависимость содержания механических примесей в смоле от количества электролита и эмульгатора. Удельный вес раствора 1,20

Количество раствора, %	Количество эмульгатора, %	Продолжительность центрифугирования, мин.		
		20	30	60
0	0	7,51	5,63	3,16
40	0	2,53	1,61	0,98
40	5	1,51	0,83	0,41
40	10	1,17	0,59	0,25

Таблица 7

Зависимость содержания механических примесей от количества эмульгатора. Удельный вес раствора сернокислого аммония 1,20, количество 40%. Продолжительность центрифугирования 60 мин.

Количество эмульгатора, %	Содержание механич. примесей в смоле, %
1	0,58
2	0,36
5	0,37
10	0,29

Приведенные в таблицах 4—7 результаты показывают, что прибавление эмульгатора значительно увеличивает степень устранения механических примесей. Остаточное содержание пыли при центрифугировании в присутствии эмульгатора в 2—3 раза меньше, чем в отсутствии последнего. Положительное действие эмульгатора заключается конечно в создании условий для лучшего контакта между раствором электролита и смолы. В результате этого происходит более полная агломерация мелких частиц и степень устранения механических примесей увеличивается. При этом, как показывают результаты, приведенные в таблице 7, необходимое количество эмульгатора не больше 2%.

Выводы

1. Для агломерации мелких частиц механических примесей в смоле установки с твердым теплоносителем можно со значительным эффектом использовать растворы электролитов, в частности раствор сернокислого аммония.

2. Агломерация под действием раствора сернокислого аммония повышается с увеличением количества и концентрации раствора.

3. Для улучшения контакта между раствором электролита и смолой хорошо рекомендуют себя нейтрализованные сульфопродукты, образующиеся при обессеривании сланцевого бензина серной кислотой. Использование этих сульфопродуктов в качестве эмульгатора значительно уменьшает остаточное содержание механических примесей в смоле при центрифугировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. А. Силланд. Труды Таллинского политехнического института. Серия А, № 185, 1961, стр. 213.
2. N. P. Peskov. Kolloidkeemia. RK Teaduslik Kirjastus. Tartu, 1947.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

М. А. Вейдерма

ЭСТОНСКИЙ ФОСФОРИТ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СУПЕРФОСФАТА

В настоящее время в СССР в качестве фосфоросодержащего сырья большинство суперфосфатных заводов применяет апатитовый концентрат. Местные же фосфориты используются для производства суперфосфата относительно мало — пока еще только фосфориты месторождения Кара-Тау.

Несмотря на большой прирост выработки апатитового концентрата, достигнутый в послевоенные годы, потребность в нем полностью еще не удовлетворяется. Поэтому некоторые суперфосфатные заводы страны, в частности Маардуский химический комбинат Совнархоза Эстонской ССР, работают не на полной мощности.

Более широкое вовлечение местных фосфоритов в общесоюзный баланс фосфоросодержащего сырья дало бы дополнительные ресурсы для производства фосфорных удобрений. Данному вопросу уделяют все большее внимание [1].

Единственным источником фосфоритов на Северо-Западе Европейской части СССР являются месторождения Эстонской ССР и Ленинградской области. Фосфоритоносный горизонт этих месторождений сложен из слегка сцементированного кварцевого песка с фосфатизированными раковинами. Исходная руда содержит 7—13% P_2O_5, чистые раковины и их обломки — 34,5—36,5% P_2O_5.

На базе эстонских фосфоритов на Маардуском химическом комбинате вырабатывается путем сухого грохочения и помола только фосфоритная мука, к тому же с низким содержанием полезного вещества (19—22% P_2O_5). Последняя применяется в виде самостоятельного фосфорного удобрения и в смеси с суперфосфатом, а также как нейтрализующая добавка для снижения свободной кислотности экспедиционного суперфосфата. Применение фосфоритной муки в качестве нейтрализующего средства при производстве апатитового супер-

фосфата ограничено дозами, не превышающими 5—8% от веса суперфосфата. Применение более высоких доз фосфоритных добавок ведет к ухудшению качества экспедиционного суперфосфата.

Фосфориты Эстонии и Ленинградской области обогащаются флотацией наилучшими результатами в сравнении с другими фосфоритами СССР [2]. Еще до Второй Мировой войны из эстонских фосфоритов были получены при опытно-промышленных испытаниях конценнтраты с содержанием до 33% P_2O_5. Институтом «Механобр» разработана схема флотации фосфоритной руды Маардуского месторождения с получением концентрата содержащего 27—30% P_2O_5, при извлечении из руды около 90% P_2O_5. По этой схеме можно получить отдельно богатый (камерный) продукт с содержанием свыше 33% P_2O_5 и извлечением около 70% P_2O_5. Государственным научно-исследовательским институтом горнохимического сырья (ГИГХС) и институтом «Механобр» при флотации фосфоритной руды Ленинградского месторождения получены концентраты, содержащие 32—34% P_2O_5.

Внедрение флотационного метода обогащения создает условия для применения фосфоритов Эстонской ССР и Ленинградской области как сырья для производства фосфорных удобрений и других фосфорсодержащих соединений, имеющих большое народно-хозяйственное значение. Флотационная фабрика строится ныне на Маардуском химическом комбинате.

Критерием пригодности фосфоритного концентрата для производства суперфосфата является, как известно, не только общее содержание в нем P_2O_5, но и количество разлагаемых кислотами карбонатов кальция и магния, окислов железа и алюминия. С точки зрения содержания этих примесей концентраты эстонских фосфоритов также выгодно отличаются от других фосфоритов СССР.

В табл. 1 приведены данные о химическом составе эстонского флотационного концентрата, выведенные автором из анализов, выполненных на кафедре химической технологии Таллинского политехнического института и на Маардуском химкомбинате, и с учетом литературных данных [3, 4, 5, 6]. В ней представлены для сравнения химические составы других наиболее богатых фосфоритных концентратов СССР, а также концентратов фосфоритов Северной Африки [7].

Среди приведенных в табл. 1 фосфоритных концентратов СССР эстонские фосфориты, наряду с кара-таускими являются единственными продуктами, в которых процентное соотношение $Fe_2O_3 : P_2O_5$ не превышает предела, определяющего

Таблица 1

Химический состав фосфоритных концентратов (в %)

Название концентрата	P_2O_5	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2	MgO	F	$\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5} \cdot 100$	$\frac{Al_2O_3}{P_2O_5} \cdot 100$	$\frac{CO_2}{P_2O_5} \cdot 100$	$\frac{CaO}{P_2O_5}$	$\frac{F}{P_2O_5}$
Эстонский фосфорит, флотационный . . .	27,7—30,0	38,1—44,1	0,9—2,6	0,4—1,3	2,4—4,5	0,2—1,1	2,2—3,0	3,4—8,6	1,3—4,3	9,0—14,9	1,41—1,47	0,082—0,102
Актюбинский фосфорит, флотационный . . .	25,0—25,8	40,5—41,8	2,4—2,6	1,0—1,4	4,5—4,9	не опр.	2,9—3,2	9,4—10,4	3,9—5,6	17,4—19,6	1,62	0,120
Вятский фосфорит, флотационный	28,0—28,2	43,9—45,1	3,1—3,4	0,1—0,6	5,7—6,8	„	2,2—3,2	11,0—12,2	2,1—3,9	21,0—24,3	1,58	0,096
Егорьевский фосфорит, флотационный . . .	28,5	43,2	4,0	1,5	5,0	„	2,9	14,0	5,3	17,5	1,52	0,120
Фосфорит Кара-Тау, необогащенный . . .	28,0	46,6	1,0	1,5	5,0—7,0	2,2	2,7	3,5	5,2	17,8—25,0	1,62	0,094
Фосфорит Марокко . .	35,1	53,0	0,6		4,1	—	3,9	1,7		11,7	1,51	0,111
Фосфорит Туниса . . .	27,5	46,0	2,1		7,0	—	3,5	7,6		25,4	1,67	0,127

Таблица 2

Результаты производственных опытов производства суперфосфата из эстонского фосфорита

Местонахождение завода	Система производства	Остат. фосфорита на сите 100 *меш* (в %)	Содерж. P_2O_5 в конц. (в %)	Норма H_2SO_4	Концент. кислоты (в %)	Содержание в камерном продукте (в %)				Коэф. разложения (по водораст. P_2O_5)
						P_2O_5 общ.	P_2O_5 водораствор.	P_2O_5 своб.	H_2O	
Норденхам, ФРГ	период. вагон	16	31,4	60,2	68,8	18,04	16,87	6,49	13,0	93,5
Силвертаун, Англия . . .	Бескова непрер. сист. Бродф.	7—12	30,9	51,3	71,2	19,21	18,03	3,90	7,7	93,8

пригодность фосфоритов для производства простого суперфосфата (8—10%) [7]. Эстонский флотационный концентрат содержит также относительно мало карбонатов и магниевых соединений — в отличие, в том числе и от фосфоритов Кара-Тау. Соотношение $CaO : P_2O_5$, которое в основном определяет расход кислоты при кислотных способах переработки фосфоритов, у эстонского фосфоритного концентрата наиболее низкое. Все это привлекает внимание к эстонским фосфоритам, как на хоршую форму фосфорсодержащего сырья для химической промышленности.

Первые лабораторные опыты получения суперфосфата из эстонских фосфоритов провел в 1937 году Я. Копвиллем в Таллинском политехническом институте [8, 9]. При опытах был применен фосфоритный концентрат с содержанием 28,7% P_2O_5 и остатком на сите 100 *меш* 26%. С применением стехиометрической по содержанию P_2O_5 нормы серной кислоты был получен продукт с хорошими физическими свойствами, содержащий 17—18% водорастворимой P_2O_5 (на сухое вещество). Степень разложения фосфатного сырья составляла по водорастворимой P_2O_5 86—91%, по лимоннорастворимой P_2O_5 90—95%.

В 1937 году на двух суперфосфатных заводах были проведены производственные опыты по изготовлению простого суперфосфата из эстонского фосфоритного концентрата. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Норма кислоты, примененная для разложения эстонского фосфорита, была на 2—4% ниже норм, применяемых на этих же заводах для северо-африканских фосфоритов, содержащих столько же P_2O_5. Полученный суперфосфат имел хорошие физические свойства.

1949—1950 гг. А. И. Шерешевским и А. М. Бичманом были проведены лабораторные опыты получения суперфосфата из эстонского фосфорита с целью, в частности, изучения влияния тонины его помола на технологию производства [5]. Авторами определены оптимальные условия процесса, представленные в табл. 3.

Вычисленный по данным этой работы расходный коэффициент моногидрата серной кислоты на 1 *т* усвояемой P_2O_5 в продукте составляет 1,91—2,16 *т*.

Выделение фтора в газовую фазу оказалось на 7—10% (абсолютных) выше, чем при получении суперфосфата из апатитового концентрата в аналогичных условиях.

На заводских опытах, проведенных в 1949 году на Рижском суперфосфатном заводе с применением концентрата эстонского фосфорита с содержанием 25,5% P_2O_5, был получен после

Таблица 3

Оптимальные условия производства суперфосфата из концентратов эстонского фосфорита

Характеристика концентратов		Оптимальные условия ведения процесса					Содержание в экспедиционном суперфосфате (в %)			
Содерж. P_2O_5 (в %)	Остаток на сите 100 *меш* (в %)	Стехиом. норма H_2SO_4	Рекомен. норма H_2SO_4 в % к стехиометр.	Темпер. кислоты (°С)	Время хранения суперф. (в сутках)	Концент. H_2SO_4 (в %) (при периодич. процессе)	P_2O_5 усв.	P_2O_5 своб.	H_2O	Коэф. разложения
25,70	10,26	52,54	100	40	5	68	15,95	4,45	9,8	95,0
26,43	21,27	48,01	100	40	10	66—68	15,0—15,6	4,2—4,7	8,0—9,0	95,5
26,43	21,27	48,01	105	40	5	66—68	15,0—15,2	6,0—6,6	10,0	97,0—98,0*)
26,43	31,70	48,01	105	40	10	64—66	15,6	4,6	8,7—10,0	94,2—95,3

*) Предусматривается нейтрализация избыточной свободной кислоты эстонской фосфоритной мукой.

трехдневного хранения суперфосфат, содержащий 14,5% усв. P_2O_5, 7,5% своб. P_2O_5 и 14% H_2O (норма кислоты 101—103% от стехиометрической, разложение сырья до 97%). Расходные коэффициенты на 1 тонну усвояемой P_2O_5 в продукте были определены в размере 2,14 т H_2SO_4 и 1,063 *т* P_2O_5 в концентрате [10].

А. И. Шерешевским были проведены лабораторные опыты получения суперфосфата также из образцов флотационного концентрата Ленинградского месторождения фосфоритов относительно грубого помола, содержащих 28,2—32,8% P_2O_5. Физические свойства полученных суперфосфатов были очень хорошие. Готовый суперфосфат при применении стехиометрической нормы серной кислоты и десятидневном хранении содержал 15,7—18,15% усвояемой P_2O_5, 5,2—4,5% свободной P_2O_5 и 13,3—11,0% влаги. Коэффициент разложения составил 95,5—99,1%, расход моногидрата серной кислоты на 1 *т* усвояемой P_2O_5 — 2,18—1,90 *т* [11].

Автором проведено дополнительное изучение технологии производства простого суперфосфата из флотационного кон-

центрата эстонских фосфоритов, а также дана техно-экономическая оценка.*)

В качестве исходного сырья были использованы образцы флотационных концентратов, полученных из института «Механобр». Характеристика этих образцов представлена в табл. 4.

Таблица 4

Характеристика образцов флотационных концентратов

№ образца	Содержание (в %)				Остаток на сите 100 *меш* (в %)	Проходит сито 200 *меш* (в %)
	P_2O_5	R_2O_3	CO_2	F		
1	29,70	3,81	3,02	2,55	24,05	34,56
2	33,52	3,85	3,10	2,81	28,30	37,70

Стехиометрическую норму серной кислоты для образования суперфосфата мы подсчитывали с учетом содержания в концентратах P_2O_5, R_2O_3 и CO_2 [7].

Опыты были проведены следующим образом. Образец фосфоритного концентрата весом 150 *г*, при непрерывном механическом перемешивании, всыпали в течение 1 минуты в фарфоровый стакан с 65,0%-ной серной кислотой, предварительно подогретой до заданной температуры. После этого пульпу в стакане еще перемешивали 2—4 минуты и выдержали 1 час в сушильном шкафу при 105°. Полученный камерный суперфосфат анализировали на содержание в нем влаги, общей, усвояемой и свободной P_2O_5 стандартным методом. Отдельные пробы суперфосфата оставляли для дозревания в закрытых банках на 5 и 10 суток (при комнатной температуре), после чего анализировали так же, как указано выше.

В первой серии опытов изучалось влияние температуры, нормы кислоты и времени пермешивания на разложение фосфатного сырья. Для получения сравнительных данных наряду с образцами эстонского флотационного концентрата был применен и апатитовый концентрат. Аналитические показатели полученных суперфосфатов приведены в табл. 5. Полученные образцы суперфосфата были темносерого цвета и имели хорошие физические свойства.

Разложение эстонского фосфорита при этих опытах, в зависимости от условий их проведения, было несколько ниже, чем в вышецитированных работах. С учетом того, что в промышленных условиях разложение апатитового концентрата

*) В экспериментальной части работы принимала участие Х. Вескимяэ.

Таблица 5

Аналитические показатели суперфосфатов

№ образца (см. табл. 4)	Норма H_2SO_4, в % от стехиометр.	Темпер. кислоты (°С)	Время перемешивания (мин.)	Срок хранения суперф. (в сутках)	Содержание (в %)				Коэффиц. разложения (в %)	Выход суперфосфата
					P_2O_5 общей	P_2O_5 усв.	P_2O_5 своб.	H_2O		
1	90	60	5	1	19,30	16,30	2,74	9,89	84,40	1,54
				5	19,30	16,40	2,55	9,32	84,90	
				10	19,33	16,43	2,52	9,30	85,00	
1	90	50	5	1	19,50	16,60	2,84	9,55	85,10	1,52
				5	19,51	16,65	2,56	9,52	85,40	
				10	19,51	16,66	2,51	9,50	85,40	
1	90	40	5	1	18,93	16,62	2,65	10,15	87,80	1,57
				5	18,90	16,69	2,51	9,56	88,20	
				10	18,90	16,70	2,51	9,55	88,40	
1	95	40	5	1	18,78	16,51	3,50	10,44	88,00	1,58
				5	18,80	16,58	3,42	10,40	88,00	
				10	18,78	16,68	3,08	10,41	88,82	
1	100	40	5	1	18,55	16,54	4,39	11,62	89,10	1,60
				5	18,54	16,74	3,88	11,59	90,29	
				10	18,56	16,80	3,69	11,55	90,52	
1	105	40	5	1	18,55	15,88	5,76	11,60	85,60	1,60
				5	18,60	16,62	3,84	11,60	89,35	
				10	18,60	16,64	3,74	11,57	89,46	
1	100	40	3	1	18,58	16,75	4,07	10,37	90,10	1,60
				5	18,60	16,80	3,95	10,15	90,30	
2	100	40	3	1	20,20	17,53	5,50	12,08	86,80	1,66
				5	20,25	17,60	5,42	12,00	86,90	
Апатитов. концентрат	100	60	3	1	23,00	16,35	11,10	13,16	71,09	1,72
				5	22,95	17,30	8,80	13,10	75,40	

Таблица 6

Гранулометрическая характеристика фосфоритных концентратов и аналитические показатели полученных из них суперфосфатов

№ образца	Гранулометрическая характеристика: классы (в μ) +250	−250+ +175	−175+ +150	−150+ +125	−125+ +100	−100+ + 75	−75	Класс +150μ (100 меш)	Срок хранения суперфосфата (в сутках)	Содержание (в %): P_2O_5 общ.	P_2O_5 усв.	P_2O_5 своб.	H_2O	Коэф. разложения (в %)
	Содержание (в %)													
1	21,80	18,22	8,50	8,38	14,70	4,86	23,54	48,52	1	19,50	14,41	13,71	15,50	74,0
2	8,30	9,95	5,80	12,75	20,44	8,20	34,56	24,05	1	18,58	16,75	4,07	10,37	90,10
									5	18,60	16,80	3,95	10,15	90,30
3	3,25	4,60	3,15	24,00	28,17	7,95	28,88	11,00	1	18,55	16,85	3,98	11,31	90,80
									5	18,60	16,98	3,77	11,20	91,30
4	—	—	—	24,90	35,30	12,12	27,68	—	1	19,00	17,70	4,07	10,61	93,20
									5	19,00	17,73	3,93	10,55	93,40

составляет 92—95% (при наших опытах 75%), нет сомнений в том, что в крупных масштабах производства суперфосфата разложение эстонского фосфорита будет не менее 95%.

Вторая серия опытов была проведена для изучения разложения флотационного концентрата, содержащего 29,70% P_2O_5, в зависимости от тонины его помола. При всех опытах применялась стехиометрическая норма серной кислоты при концентрации ее 65% и температуре 40°С. Время перемешивания реагентов составляло 3 минуты. Гранулометрическая характеристика фосфоритных концентратов и аналитические показатели полученных из них суперфосфатов представлены в табл. 6.

При применении стехиометрической нормы серной кислоты и образцов фосфорита № 2 и 3 (по табл. 6), расходный коэффициент моногидрата на 1 *т* усвояемой P_2O_5 в суперфосфате составлял 2,10—2,12 *т*.

Наличие в фосфоритном концентрате крупных гранулометрических фракций резко снижает скорость и степень его разложения. Это наглядно подтверждают и результаты опытов, проведенных Я. Ансо и С. Касесалу [12] и представленных в табл. 7 и на фиг. 1.

Таблица 7

Коэффициенты разложения фосфорита различных гранулометрических фракций

Класс (в μ)	№№ точек на фиг. 1	Коэффициент разложения после хранения суперфосфата в течение:		
		1 часа	7 суток	13 суток
—520+360	1	42,3	46,4	47,9
—360+230	2	41,0	50,1	52,0
—230+160	3	39,7	54,5	65,0
—160+110	4	65,2	92,0	98,1
—110+ 75	5	74,8	92,8	98,5
— 75	6	94,4	98,2	100

При этих опытах отдельные фракции фосфоритного концентрата подвергались обработке 65%-ной серной кислотой в стехиометрическом количестве для получения суперфосфата. Наиболее резкое изменение коэффициента разложения сырья наблюдается в диапазоне размеров частиц фосфорита 200—150 μ.

Результаты проведенных лабораторных и промышленных опытов получения простого суперфосфата из эстонских фосфоритных концентратов показывают, что суперфосфат из эстон-

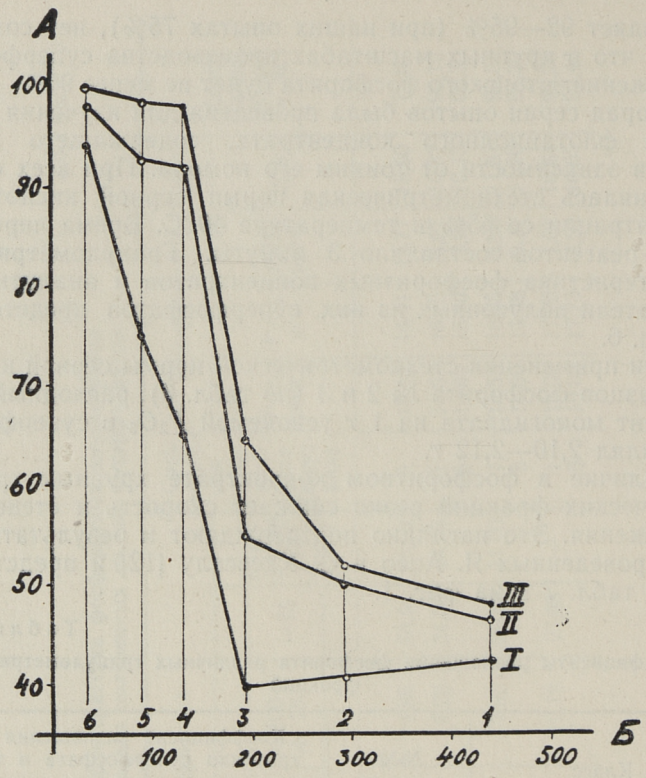


Рис. 1. Зависимость коэффициента разложения фосфорита А (в %) от размеров его частиц Б (в μ) после хранения в течение: I — 1 часа, II — 7 суток, III — 13 суток

ского флотационного фосфоритного концентрата содержит 15,0—17,5% усвояемой P_2O_5 и имеет при соблюдении соответствующих мероприятий хорошие физические свойства (малогигроскопичен, рассыпчатый, не слеживается). На полноту разложения эстонского фосфорита при производстве суперфосфата большое влияние оказывает тонина его помола. Эстонский флотационный концентрат должен для производства суперфосфата соответствовать по тонине помола в меньшей мере стандарту, установленному для фосфоритной муки (остаток на сите 80 *меш* не более 20%). Целесообразность более тонкого помола концентрата должна быть определена экономическими и техническими соображениями.

При разложении эстонского фосфоритного концентрата стехиометрическая норма серной кислоты является вполне достаточной. Процесс разложения происходит полнее при тем-

пературе кислоты 40°С, т. е. при более низкой, чем применяется для апатитового концентрата. Рекомендуемая концентрация серной кислоты 66—68% и больше.

Эстонский фосфорит разлагается серной кислотой значительно быстрее, чем апатитовый концентрат, что благоприятно влияет на увеличение производительности основной производственной аппаратуры и сокращение площади технологического склада суперфосфата, а также ускоряет оборачиваемость оборотных средств. При применении стехиометрической нормы кислоты коэффициент разложения фосфатного сырья в камерном суперфосфате в заводских условиях должен составлять не менее 90%. При 5—10 дневном хранении на складе коэффициент разложения доходит до 95—98%.

В табл. 8 сопоставлены удельные расходы сырья для производства простого суперфосфата из эстонского флотационного концентрата, фосфоритов Кара-Тау и апатитового концентрата.

Таблица 8

Удельный расход сырья для производства простого суперфосфата

Название сырья	Расход на 1 *т* усв. P_2O_5	
	фосфатного сырья, в *т* P_2O_5	серной кислоты, в *т* моногидрата
Эстонский фосфоритный концентрат	1,03—1,10	1,91—2,16
Фосфорит Кара-Тау*	выше 1,06	2,41—2,50
Апатитовый концентрат* . . .	1,03—1,06	1,80—1,84

* — по средним данным заводов, работающих на этих видах сырья.

По составленной нами калькуляции полная себестоимость 1 *т* простого суперфосфата с содержанием 15,5% усвояемой P_2O_5, изготовленного из эстонского флотационного фосфоритного концентрата, составляет в условиях Маардуского химкомбината 12 руб. 95 коп. или в пересчете на 1 *т* усвояемой P_2O_5 — 83 руб. 60 коп. При применении масштабов цен, установленных для суперфосфата из фосфоритов Кара-Тау, отпускная цена такого суперфосфата (в натуре) составляет 13 руб. 06 коп.

При аналогичных объемах производства полная себестоимость 1 *т* усвояемой P_2O_5 в суперфосфате, изготовленном из апатитового концентрата, составляет 73 руб. 50 коп.* Таким образом, полная себестоимость простого суперфосфата из

* По данным проектного задания расширения и реконструкции Маардуского химкомбината (Ленфилиал Гипрохима, 1959).

эстонского флотационного фосфоритного концентрата находится в пределах отпускной цены, установленной для суперфосфата из фосфоритов Кара-Тау, но она значительно выше (в пересчете на условные единицы) себестоимости суперфосфата из апатитового концентрата. Высокая себестоимость простого суперфосфата из эстонского флотационного концентрата объясняется прежде всего более высокой стоимостью этого концентрата.

В данное время изучено также применение эстонского фосфоритного концентрата в производстве двойного суперфосфата [13, 14, 15]. Применение во второй фазе производства двойного суперфосфата легкоразложимых фосфоритов позволяет вести процесс по поточной схеме с использованием неупаренной фосфорной кислоты. В сравнении со старым стадийным методом получения двойного суперфосфата (с упаркой фосфорной кислоты и складской дообработкой) поточный метод дает возможность снизить капзатраты и себестоимость на 1 *т* усвояемой P_2O_5 в продукте, улучшить санитарно-гигиенические условия производства и подготовить его к полной автоматизации [16]. Поточные схемы с использованием во второй фазе фосфоритных концентратов Эстонской ССР и Ленинградской области приняты в основу проектирования некоторых заводов по выпуску двойного суперфосфата, предусмотренных для строительства в будущем.

Выводы

1. На базе эстонского флотационного фосфоритного концентрата может быть изготовлен простой суперфосфат с содержанием 15,0—17,5% усвояемой P_2O_5, имеющий хорошие физические свойства. Простой суперфосфат из эстонского флотационного концентрата по содержанию полезного вещества значительно уступает суперфосфату из апатитового концентрата, содержащему 19,0—19,8% усвояемой P_2O_5, но превосходит суперфосфат из фосфоритов Кара-Тау, содержащего 14—15% усвояемой P_2O_5 и обладающего плохими физическими свойствами.

2. Применение эстонского флотационного фосфоритного концентрата в качестве сырья для производства суперфосфата ограничено высокой себестоимостью получаемого суперфосфата. Оно может быть оправдано в целях полного использования существующих мощностей при недостатке апатитового концентрата.

3. Необходимо продолжить, наряду с увеличением производства фосфоритной муки, работы по изучению переработки

эстонских фосфоритных концентратов в другие виды минеральных удобрений и фосфорных солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Краснушкин. Хим. пром. № 3, 1—6 (1961).
2. Б. М. Гиммельфарб. Сырьевая база фосфатной промышленности СССР. Сб. Промышленность минеральных удобрений, Госхимиздат, 1958.
3. A. Öpik. Der estländische Obolenphosphorit. Tallinn, 1929.
4. J. Kuusk. Acta et Commentationes Univ. Tartuensis, A. 20, 1—79. (1930).
5. А. И. Шерешевский, А. М. Бичман. Фонд трудов НИУИФ, № Т-7907, 1950.
6. Р. П. Кох. Извест. АН Эстонской ССР, сер. техн. и физ.-матем. наук, № 4, 313—329 (1958).
7. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. Суперфосфат, физико-химические основы производства. Госхимиздат, 1958.
8. J. Kopvillem. Tehnika ajakiri, 17, Nr. 3, 44—49 (1938).
9. J. Kopvillem. Agronoomia, Nr. 12, 825—833 (1937).
10. А. Шерешевский, А. М. Бичман, Э. М. Милян. Фонд трудов НИУИФ, Т-7691, 1949.
11. А. И. Шерешевский. Труды НИУИФ, вып. 161, 8 (1958).
12. Я. Ансо, С. Касесалу. Отчет ЦЗЛ Маардуского химического комбината, № 67, 1961.
13. Л. Е. Берлин, Т. И. Завертяева. Фонд трудов НИУИФ, № Т-10003, 1959.
14. Л. Е. Берлин и др. Фонд трудов НИУИФ, № Т-10135, 1959.
15. Е. Е. Зуссер. Фонд трудов НИУИФ, № Т-10420, 1960.
16. В. А. Кононов, С. Д. Эвенчик. Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева, 6, № 1, 2—16 (1961).

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, В. Э. Валликиви

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ГАЗОДИНАМИКИ ЗЕРНИСТОГО СЛОЯ

(Сообщение II)

Химико-технологические процессы, происходящие между веществами, находящимися в газовой и твердой фазе, как-то адсорбция, сушка, катализ, сжигание и др., протекают с большей интенсивностью в условиях газодинамического режима кипящего или взвешенного слоя по сравнению с режимом неподвижного или стационарного слоя.

Хотя газодинамическая картина слоя твердого зернистого материала в зависимости от скорости протекания через этот слой газа хорошо известна по визуальным наблюдениям и фотографическому анализу [1, 2, 3, 4, 5], фазы такого процесса однако не удалось охарактеризовать достаточно точными математическими уравнениями. Основываясь на экспериментальных данных, ряд авторов [6, 7 и др.] дают математические уравнения для расчета скорости газа, обуславливающей в слое твердого зернистого материала гидродинамический режим кипящего слоя. Почти все эти уравнения содержат один или несколько эмпирических коэффициентов, характеризующих частицу и слой твердого материала, что ограничивает применение указанных уравнений в более широких пределах. Вводимые коэффициенты учитывают форму частицы твердого материала, свободный объем между частицами при газодинамическом режиме взвешенного слоя, площадь частиц твердого материала и т. д. Их нахождение и оценка при решении конкретных задач трудоемка и не точна.

Экспериментальное исследование газодинамики слоя твердого зернистого материала и обобщение результатов являются нелегкой задачей, так как не представляется возможным охарактеризовать все физические и механические свойства слоя. Зададимся, например, целью определить размер частиц, составляющих слой твердого материала. Обычно размер частиц твердого материала определяется ситовым анализом. При

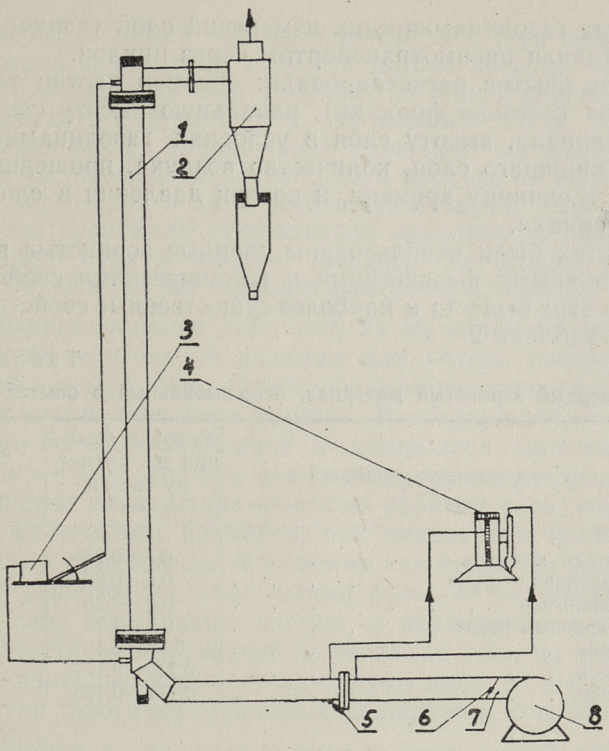
исследовании газодинамики используется фракция частиц, проходящих через сита с определенными размерами отверстий. Для охарактеризования размера частиц при обработке и обобщении опытных данных берется или меньший размер отверстий сита, средняя величина частиц по ситовой фракции или даже эквивалентный диаметр частицы. Однако, ни один из этих учитываемых размеров частицы твердого материала в слое не соответствует фактическому положению. Можно полагать, что отклонение тем больше, чем мельче частицы ситовой фракции, используемой при исследовании гидродинамики слоя и обработке опытных данных. При исследовании газодинамики слоя из мелких частиц определенной ситовой фракции твердого материала нельзя принимать этот слой состоящим из частиц определенного, одинакового размера, так как фактически в состав слоя входят частицы разных размеров. Это является одной из причин, не позволяющих в более широких пределах применять математические уравнения, обобщенные на основе опытных данных, для слоев с частицами разных размеров.

Указанное обстоятельство было выяснено в одной из наших работ [8] и подтверждается результатами исследований В. Ландау и Э. Франца [7]. Как нам, так и названным авторам удалось установить различия в газодинамике слоя твердого материала в зависимости от размеров его частиц. Слой твердого материала с размером частиц меньше 1 *мм* имеет различия в газодинамической картине по сравнению со слоем, состоящим из частиц размером больше 1 *мм*.

Экспериментальное исследование газодинамики такого слоя твердого материала с размером частиц менее 1 *мм* и является задачей настоящей работы.

Экспериментальная аппаратура и методика

Для проведения исследований использовалась установка, схема которой показана на фиг. 1. Установка состояла из стеклянной трубы, соединенной при помощи фланцев с трубой для подачи воздуха. Поток воздуха получали с помощью вентилятора. Количество воздуха, подаваемого в установку, измеряли реометром и регулировали регулировочным клапаном. Воздух направляли в слой твердого материала через очень частую металлическую решетку, служившую одновременно поддоном для слоя твердого материала. Измерение гидравлического сопротивления слоя в трубе производили микроманометром, в случае же бóльших сопротивлений — обычным наполненным водой манометром. По окончании не-



Фиг. 1. Схема опытной установки:

1 — опытная труба; 2 — циклон; 3 — манометр; 4 — манометр; 5 — диафрагма; 6 — воздушный клапан; 7 — воздушная труба; 8 — вентилятор

Таблица 1

Размеры аппаратуры и основные параметры

№№ п. п.	Показатели	Единица измерения	Размеры
1	Пределы линейной скорости газового потока при опытах, в расчете на свободную поверхность поперечного сечения трубы	*м/сек*	0,0105÷0,673
2	Размеры частиц твердого материала	*мм*	0,125 ÷0,63
3	Удельный вес твердого материала	*г/см²*	1,44 ÷2,67
4	Диаметр трубы аппаратуры . . .	*мм*	45; 68; 105
5	Начальная высота слоя твердого материала в трубе	*мм*	50÷200

обходимых газодинамических измерений слой твердого материала удаляли пневмотранспортом через циклон.

В ходе опытов регистрировали: размер частиц твердого материала (ситовая фракция), начальную высоту слоя твердого материала, высоту слоя в условиях газодинамического режима кипящего слоя, количество воздуха, прошедшего через слой в единицу времени, и потери давления в слое твердого материала.

В опытах были использованы твердые зернистые вещества с различными физическими и механическими свойствами. Перечень этих веществ и наиболее существенные свойства приведены в таблице 2.

Таблица 2

Твердый зернистый материал, использованный в опытах

№№ п. п.	Наименование вещества	Ситовая фракция по диаметру частиц, *мм*	Удельный вес *г/см*³
1	Борная кислота	0,5—0,25	1,44
2	Пшеничная крупа	0,5—0,25	1,46
3	Силикогель	0,5—0,25	1,78
4	Кварцевый песок	0,5—0,25	2,63
5	Песок	0,63—0,4	2,67
6	Песок	0,210—0,177	2,67
7	Песок	0,177—0,125	2,67

При обработке опытных данных выясняли действие и степень влияния отдельных факторов на газодинамический режим кипящего слоя и, если представлялось возможным, производили сравнительную оценку результатов данной работы с результатами других исследователей.

О физической картине газодинамического режима кипящего слоя

Изучение и анализ газодинамической картины слоя твердого зернистого материала с размером частиц менее 1 *мм* производили визуально.

Исследования показали, что картина газодинамического режима слоя мелкозернистого твердого материала отличается от картины газодинамического режима слоя с более крупными частицами. Ниже приводим сопоставление различий этих картин.

В случае частиц малых размеров трудно заметить равномерное движение частиц в слое, что придало бы всему слою

равномерно кипящий или взвешенный вид. При медленном и осторожном повышении скорости потока воздуха через слой твердого материала слой набухает не одновременно, а начинает набухать с одного края. В верхней части набухшего слоя наблюдалось вибрирующее движение частиц. При дальнейшем увеличении скорости потока воздуха он начинал проходить через слой в виде отдельных пузырей. Такое местное набухание слоя было относительно меньшим по сравнению с набуханием слоя из частиц твердого материала размером 1 *мм* и более в тех же гидродинамических условиях.

Диафрагмирование отверстий на $^1/_3$ диаметра по периферии распределительной решетки для потока воздуха, помещающейся под слоем, улучшило газодинамическую картину слоя из частиц бо́льшего размера. Благодаря этому было достигнуто более равномерное и однородное «кипение» слоя. Влияние же аналогичного диафрагмирования распределительной решетки на газодинамическую картину слоя, состоящего из частиц меньших размеров, при визуальном исследовании было почти незаметным. В то время как покрытие распределительной решетки в случае частиц больших размеров обусловило в слое циркуляцию частиц в вертикальном направлении, — частицы подымались из середины слоя на его поверхность и двигались вдоль стенки трубы вниз, то в случае мелких частиц такого вертикального движения в слое обнаружить не удалось.

В слое, состоящем из частиц меньшего размера, отмечалось разделение пузыря, протекающего через слой, на два или несколько меньших пузырей, которые проходили через слой различными путями.

Особое внимание в случае слоя из частиц меньших размеров вызвало то обстоятельство, что при умеренной скорости потока воздуха, т. е. когда воздух еще не проходит через слой в виде пузырей, частицы в слое начали двигаться у поверхности в горизонтальном направлении. Количество движущихся в горизонтальном направлении частиц было тем больше, чем выше был слой твердого материала. Движение было тем интенсивнее, чем меньше был размер частиц в слое.

В результате визуальных исследований можно утверждать, что газодинамическая картина слоя, состоящего из частиц меньших размеров, более походит на гидродинамическую картину слоя жидкости, чем в случае слоя из частиц больших размеров.

Исследование условий образования газодинамического режима кипящего слоя

Газодинамическим режимом кипящего слоя твердого материала называется такое состояние, когда образующие слои частицы находятся в динамическом равновесии с проходящим через слой потоком воздуха и все движение слоя по внешнему виду становится похожим на слой кипящей жидкости.

В настоящей работе исследуется скорость потока воздуха ($W_{кр}$), образующего газодинамический режим кипящего слоя мелкозернистого твердого материала, в зависимости от диаметра образующих слой частиц (d), от их удельного веса (γ_0), начальной высоты слоя (H_0) и диаметра аппарата (D_A), т. е.

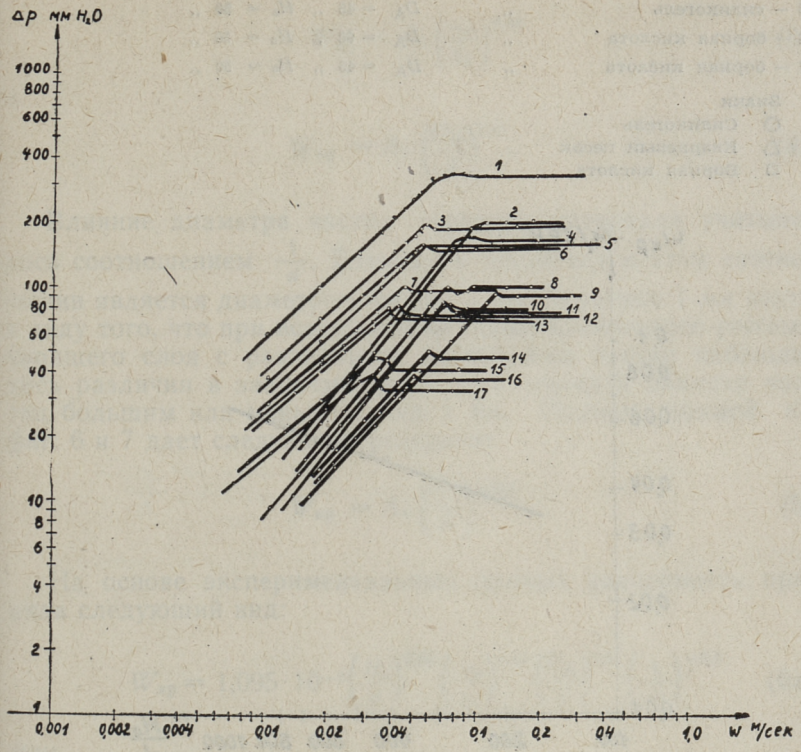
$$W_{кр} = f(d, \gamma_0, H_0, D_A). \quad (1)$$

Переход на газодинамический режим кипящего слоя определяли по потере давления, имеющей место при прохождении потока воздуха через слой твердого материала. Газодинамическим режимом кипящего слоя считали те условия процесса, при которых сопротивление слоя твердого материала оставалось постоянным, несмотря на повышение скорости потока воздуха.

Опыты производились во многих различных условиях. Полученные результаты представлены на фиг. 2 и характеризуют зависимость сопротивления слоя твердого зернистого материала от скорости потока воздуха (W). В пучке линий, характеризующем результаты опытов в различных условиях, все отдельные линии параллельны между собой. Линии располагаются относительно друг друга выше и ниже или вправо и влево, в зависимости от различных условий проведенных опытов, т. е. различного удельного веса частиц, высоты начального слоя и др.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при переходе на газодинамический режим кипящего слоя наряду со скоростью потока воздуха оказывают влияние также начальная высота слоя (H_0), удельный вес частиц (γ_0), диаметр аппарата (D_A) и диаметр частиц (d). Ниже исследуется влияние всех указанных факторов в отдельности относительно диаметра частицы.

На фиг. 3 представлена зависимость скорости воздушного потока ($W_{кр}$) от отношения начальной высоты слоя к диаметру частицы. Сконструированная на фиг. 3 прямая получена с помощью линий 3, 7, 15 на фиг. 2. Ее можно представить как

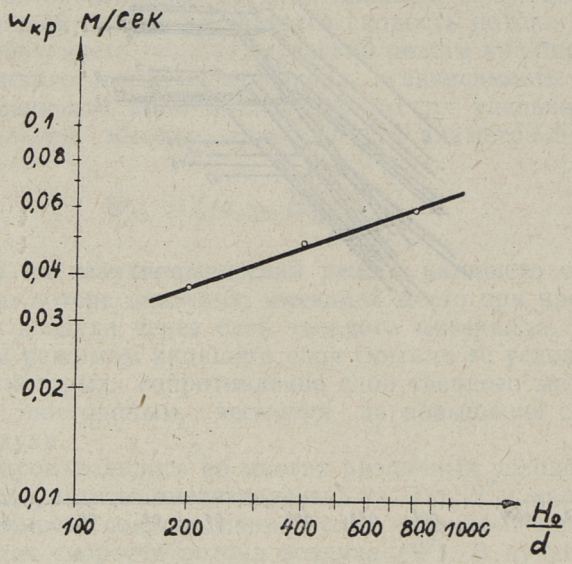


Фиг. 2. Зависимость сопротивления слоя (Δp) твердого зернистого материала от скорости потока воздуха (W):

1 — кварцевый песок	d = 0,5—0,25 мм	D_A	= 45 мм	H_0	= 200 мм
2 — силикогель	,,	D_A	= 68 ,,	H_0	= 200 ,,
3 — силикогель	,,	D_A	= 45 ,,	H_0	= 200 ,,
4 — кварцевый песок	,,	D_A	= 68 ,,	H_0	= 100 ,,
5 — кварцевый песок	,,	D_A	= 45 ,,	H_0	= 100 ,,
6 — борная кислота	,,	D_A	= 45 ,,	H_0	= 200 ,,
7 — силикогель	,,	D_A	= 45 ,,	H_0	= 100 ,,
8 — силикогель	,,	D_A	= 68 ,,	H_0	= 100 ,,
9 — силикогель	,,	D_A	= 105 ,,	H_0	= 100 ,,
10 — кварцевый песок	,,	D_A	= 68 ,,	H_0	= 50 ,,
11 — борная кислота	,,	D_A	= 68 ,,	H_0	= 100 ,,
12 — борная кислота	,,	D_A	= 45 ,,	H_0	= 100 ,,
13 — кварцевый песок	,,	D_A	= 45 ,,	H_0	= 50 ,,
14 — силикогель	,,	D_A	= 68 ,,	H_0	= 50 ,,

15 — силикогель „ $D_A = 45$ „ $H_0 = 50$ „
16 — борная кислота „ $D_A = 68$ „ $H_0 = 50$ „
17 — борная кислота „ $D_A = 45$ „ $H_0 = 50$ „

Знаки
○ Силикогель
△ Кварцевый песок
□ Борная кислота



Фиг. 3. Зависимость скорости потока воздуха ($W_{кр}$) от отношения начальной высоты слоя к диаметру частицы $\left(\frac{H_0}{d}\right)$

$$W_{кр} = A_1 \left(\frac{H_0}{d}\right)^{0,35}. \qquad (2)$$

На фигурах 4 и 5 представлена зависимость скорости воздушного потока ($W_{кр}$) соответственно от диаметра аппарата — диаметра частицы и удельного веса частицы — удельного веса воздуха. Сконструированная на фиг. 4 прямая получена с помощью линий 13, 15, 17, приведенных на фиг. 2, а в случае фиг. 5 использованы соответственно линии 7, 8, 9. Измеренные подъемы прямых на фиг. 4 и 5 дают следующие результаты:

$$W_{кр} = A_2 \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_г}\right)^{0,45} \qquad (3)$$

и

$$W_{кр} = A_3 \left(\frac{D_A}{d}\right)^{1,0}. \qquad (4)$$

Влияние диаметра частиц твердого материала учитывалось соотношением $\frac{1}{d}$. Единица в числителе в этом соотношении является диаметром частиц 1 *мм*. Величина 1 *мм* взята в виду того, что при исследовании газодинамического режима кипящего слоя с различными диаметрами частиц наблюдались различия в зависимости от того, являлся диаметр частиц большим или меньшим, чем 1 *мм*. Подъем прямой на фиг. 6 и 7 дает следующий результат

$$W_{кр} = A_4 \left(\frac{1}{d}\right)^{-2,5}. \qquad (5)$$

На основе экспериментальных данных зависимость приняла следующий вид:

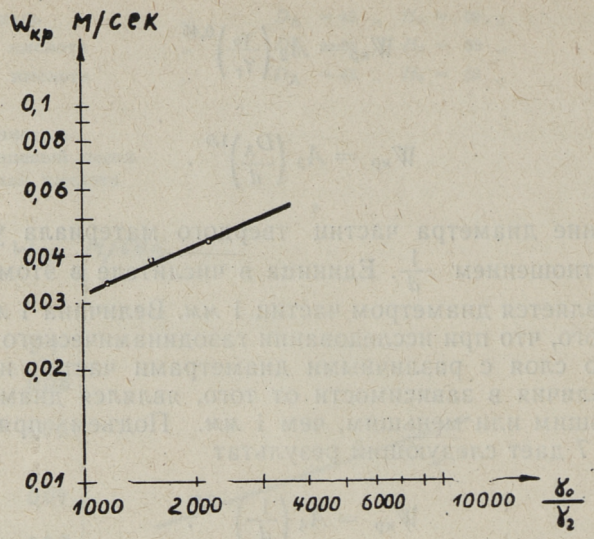
$$W_{кр} = 1{,}095 \cdot 10^{-8} \left(\frac{H_0}{d}\right)^{0,35} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_г}\right)^{0,45} \left(\frac{D_A}{d}\right)^{1,0} \left(\frac{1}{d}\right)^{-2,5} \qquad (6а)$$

или

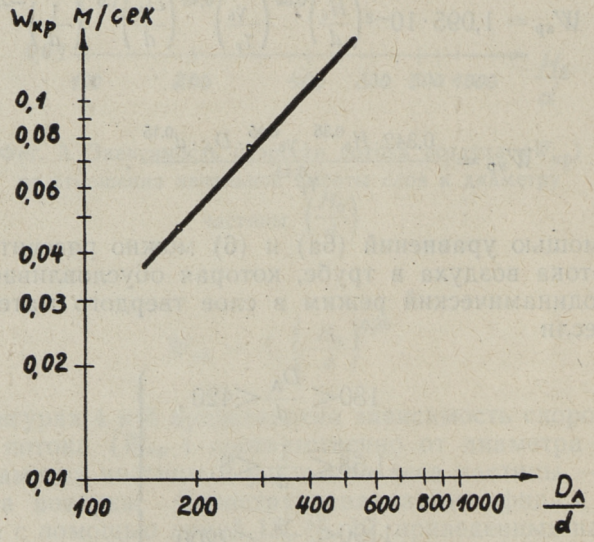
$$W_{кр} = \frac{0{,}342 \cdot H_0^{0,35} \cdot \gamma_0^{0,45} \cdot D_A \cdot d^{0,15}}{\gamma_г^{0,45}}. \qquad (6)$$

С помощью уравнений (6а) и (6) можно рассчитать скорость потока воздуха в трубе, которая обусловливает кипящий газодинамический режим в слое твердого материала в случае, если

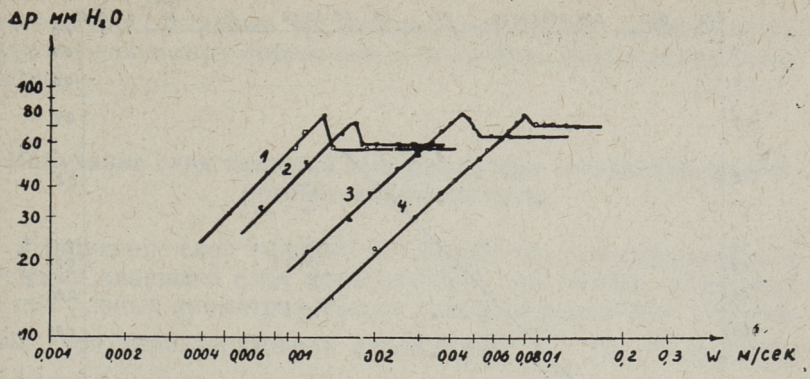
$$\left.\begin{aligned} 180 < \frac{D_A}{d} < 420, \\ 1{,}58 < \frac{1}{d} < 8, \\ 1190 < \frac{\gamma_0}{\gamma_г} < 2200, \\ 200 < \frac{H_0}{d} < 800. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$



Фиг. 4. Зависимость скорости потока воздуха ($W_{кр}$) от отношения удельного веса частицы зернистого материала к удельному весу воздуха $\left(\frac{\gamma_0}{\gamma_г}\right)$

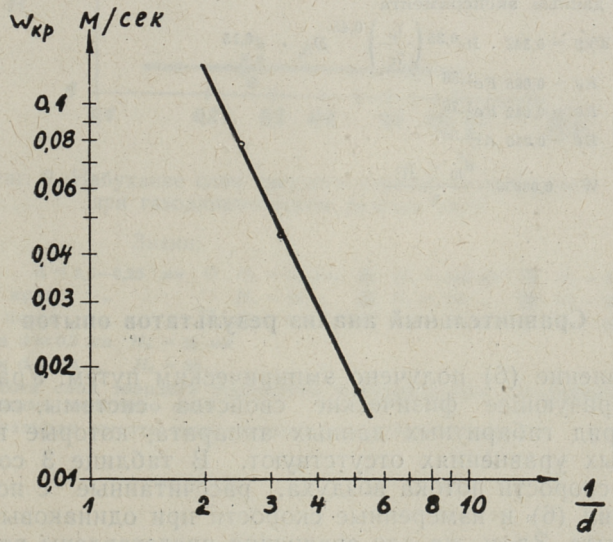


Фиг. 5. Зависимость скорости потока воздуха ($W_{кр}$) от отношения диаметра аппарата к диаметру частицы зернистого материала $\left(\frac{D_A}{d}\right)$

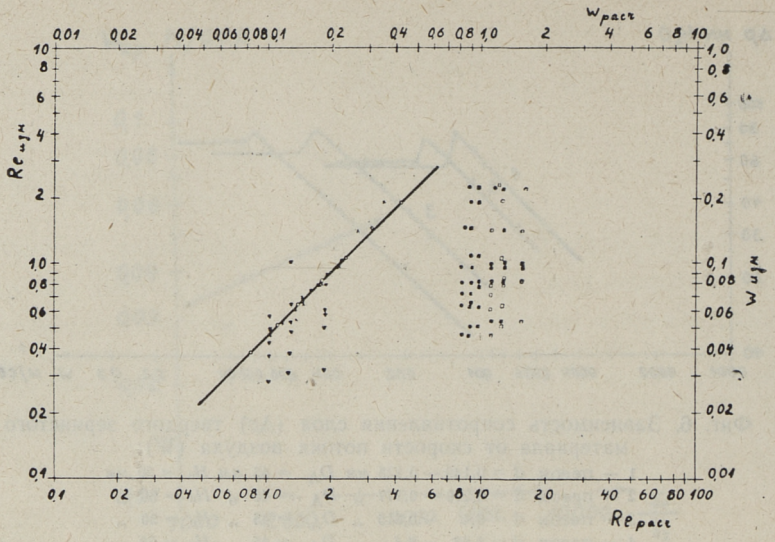


Фиг. 6. Зависимость сопротивления слоя (Δp) твердого зернистого материала от скорости потока воздуха (W):

1 — песок d = 0,149 — 0,125 *мм* D_A = 45 *мм* H_0 = 50 *мм*
2 — песок d = 0,210 — 0,177 ,, D_A = 45 ,, H_0 = 50 ,,
3 — песок d = 0,4 — 0,315 ,, D_A = 45 ,, H_0 = 50 ,,
4 — песок d = 0,63 — 0,4 ,, D_A = 45 ,, H_0 = 50 ,,



Фиг. 7. Зависимость скорости потока воздуха ($W_{кр}$) от отношения $\frac{1}{d}$



Фиг. 8. Сопоставление результатов проведенных опытов и результатов расчетов по уравнениям некоторых авторов

Знаки:

- o данные эксперимента
- x $W_{кр} = 0{,}342 \cdot H_0^{0{,}35} \left(\frac{\gamma_o}{\gamma_г}\right)^{0{,}45} D_A \cdot d^{0{,}15}$
- □ $Re = 0{,}095\ Fe^{1{,}56}$
- ■ $Re = 0{,}042\ Fe^{1{,}76}$
- ● $Re = 0{,}046\ Ar^{0{,}587}$
- ▲ $W = 0{,}00056 \frac{d_m^2 \cdot \gamma_F}{\eta}$

Сравнительный анализ результатов опытов

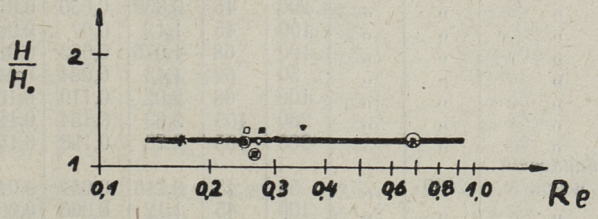
Уравнение (6) получено эмпирическим путем. Уравнение, характеризующее физические свойства системы, содержит также ряд габаритных данных аппарата, которые в ранее известных уравнениях отсутствуют. В таблице 3 сопоставляются скорости потока воздуха, рассчитанные с помощью уравнения (6) и измеренные скорости при одинаковых условиях опыта. Здесь же для сравнения представлены результаты расчетов по уравнениям некоторых авторов [7, 8, 9, 10]. Расчетные и измеренные данные в табл. 3 представлены графически на фиг. 8. На фиг. 8 видно, что скорости воздушного

потока, рассчитанные по многим уравнениям, заметно отличаются как между собой, так и от данных фактических измерений.

Набухание слоя твердого материала при газодинамическом режиме кипящего слоя

Набухание слоя твердого материала при газодинамическом режиме кипящего слоя исследовалось на разных веществах и при разных диаметрах частиц твердого материала. Набухание слоя характеризовали отношением $\frac{H}{H_0}$, где H является высотой слоя при газодинамическом режиме кипящего слоя, а H_0 — начальная высота того же слоя.

Результаты опытов представлены на фигуре 9. Из этих экспериментальных данных явствует, что слой набухает в среднем ~ на 20%, независимо от диаметра частиц, материала и начальной высоты слоя.



Фиг. 9. Набухание слоя твердого зернситого материала при газодинамическом режиме слоя

Знаки:

Силикогель $d = 0{,}5—0{,}25$ *мм* ○ $H_0 = 50$ *мм* ● $H_0 = 100$ *мм* ⊙ $H_0 = 200$ *мм*

Пшеничная крупа „ □ $H_0 = 50$ „ ■ $H_0 = 100$ „ ■ $H_0 = 200$ „

Кварцевый песок „ ▽ $H_0 = 50$ „ ▼ $H_0 = 100$ „ ▼ $H_0 = 200$ „

* Песок $d = 0{,}2$ *мм* $H_0 = 50$ *мм*

* Песок $d = 0{,}4$ „ $H_0 = 50$ „

H — высота слоя твердого зернистого материала при газодинамическом режиме кипящего слоя,

H_0 — начальная высота слоя твердого зернистого материала

№ п.п.	Материал	Удельный вес ($кг/м^3$)	Диаметр частиц материала $\times 10^{-3}$ ($м$)	Высота слоя материала, ($мм$)	Диаметр аппарата ($мм$)	$Re_{кр}$ экспериментальный	$W_{кр}$ экспериментальный	$W_{кр} = 0{,}342 H_0^{0{,}35} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_г}\right)^{0{,}45} D_A \cdot d^{0{,}15}$	Отклонение, %
1	Силикогель	1780	0,5—0,25	50	45	0,696	0,041	0,0416	+1,44
2	„	„	„	200	45	0,850	0,050	0,053	+5,65
3	„	„	„	100	45	1,12	0,07	0,0676	—3,4
4	„	„	„	100	68	1,076	0,063	0,063	0
5	„	„	„	50	68	1,43	0,084	0,08	—4,76
6	„	„	„	100	68	2,02	0,119	0,102	—14,3
7	„	„	„	200	105	2,63	0,154	0,123	—20
8	„	„	„	200	105	3,28	0,193	0,158	—18
9	Кварцевый песок	2630	„	50	45	0,716	0,042	0,0496	+15,3
10	„	„	„	100	45	1,12	0,066	0,0632	—4,24
11	„	„	„	200	45	1,36	0,08	0,0806	+0,74
12	„	„	„	50	68	1,3	0,0765	0,0754	—1,44
13	„	„	„	100	68	1,88	0,110	0,095	—13,6
14	Борная кислота	1440	„	50	45	0,625	0,0368	0,0378	+2,64
15	„	„	„	100	45	0,83	0,049	0,0482	—1,63
16	„	„	„	200	45	1,09	0,0642	0,0615	—4,22
17	„	„	„	50	68	0,965	0,0568	0,057	+0,35
18	„	„	„	100	68	1,3	0,076	0,073	—3,94

Таблица 3

результатов расчетов по уравнениям некоторых авторов

$Re_{кр} = 0{,}095\ Fe^{1{,}56}$ [10]	Отклонение, %	$Re_{кр} = 0{,}042\ Fe^{1{,}76}$ [9]	Отклонение, %	$Re_{кр} = 0{,}046\ Ar^{0{,}587}$ [9]	Отклонение, %	$W = 0{,}00056 \frac{d_m^2 \cdot \gamma F}{\eta}$ [7]	Отклонение, %	$Re = 4{,}33 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{d}\right)^{-1{,}52} \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_г}\right)^{0{,}75}$ [8]	Отклонение, %
7,65	+91	6,0	+88	5,52	+87	0,0772	+47	3,61	+80,7
„	+89	„	+86	„	+84,5	„	+35	„	+76,5
„	+85,5	„	+81	„	+79,5	„	+9,3	„	+69
„	+86	„	+82	„	+80,5	„	+18,4	„	+70
„	+81,3	„	+76	„	+74	„	—8,1	„	+60,5
„	+73,5	„	+66	„	+63,5	„	—35	„	+44
„	+66	„	+56	„	52,5	„	—49,8	„	+27,1
„	+57	„	+45	„	+40,6	„	—60	„	+9,1
9,5	+92,5	7,64	+99,5	6.95	+89,5	0,114	+63	4,75	+85
„	+88	„	+85	„	+84	„	+42	„	+76,5
„	+86	„	+82	„	+80,5	„	+30	„	+71,2
„	+86	„	+83	„	+81,5	„	+33	„	+72,5
„	+80	„	+75	„	+73	„	+3,5	„	+60,5
6,9	+91	5,3	+88	4,92	+87,5	0,0626	+41,0	3,0	+79
„	+88	„	+84,5	„	+83	„	+21,7	„	+72,5
„	+84	„	+79	„	+78	„	—2,5	„	+63,7
„	+86	„	+82	„	+81	„	+9,3	„	+67,5
„	+81	„	+75,5	„	+74	„	—17,7	„	+56,5

Резюме

Опытным путем исследовали газодинамический режим кипящего слоя в условиях, когда слой твердого материла состоял из частиц диаметром менее 1 *мм*.

На основе опытных даных были установлены факторы, обеспечивающие переход к газодинамическому режиму кипящего слоя, а также выяснили, в каких пределах эти факторы зависят друг от друга.

Результаты опытных данных обобщили и произвели их сравнение с ранее полученными расчетными уравнениями.

Опытным путем исследовали набухание слоя твердого материала в газодинамическом режиме кипящего слоя по сравнению с начальной высотой слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. Москва, 1960, стр. 79—88.
2. О. М. Тодес. Методы и процессы химической технологии I. Изд. Академии наук СССР, 1955, стр. 65—99.
3. И. М. Федоров. Теория и расчет процесса сушки во взвешенном состоянии. Госэнергоиздат, 1955.
4. R. E. Kirk. D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Suppl. Vol. I. The Interscience Encyclopedia, New-York, 1957, p, 346—401.
5 Процессы в кипящем слое. Под ред. Д. Ф. Отмера. Москва, Гостоптехиздат, 1958.
6. Я. Беранек и Д. Сокол. Хим. пром. № 1, 62, (1959).
7. W. Landau, F. Franz. Chem, Tecknik, 12, Nr, 4,200, (1960).
8. Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, Э. Л. Пааль, В. Э. Валликиви. Труды Таллинск. политехн. ин-та. Серия А, № 185, (1960).
9. М. И. Бейнин. Хим. и техн. топл. и масел. 6, № 4, 19, (1961).
10. В. Ф. Волков. В сб. «Вопросы энерготехнол. использования топлив Сибири». Новосибирск, Сиб. отд. АН СССР, 1960, стр. 129—136.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус,
В. Э. Валликиви

ИССЛЕДОВНАИЕ МАССООБМЕНА В УСЛОВИЯХ ВЗВЕШЕННОГО СЛОЯ

(Сообщение III)

Массообмен между газовой и твердой фазой является сложным физико-химическим процессом. Исследование этого процесса представляет большой интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В случае всех диффузионных процессов массообмен зависит от газо- или гидродинамического режима процесса и изменяется вместе с последним. Это относится и к массообмену в системе газ—твердое вещество, исследование которого в условиях разных газодинамических режимов и является целью настоящей работы.

Из физико-химических процессов, протекающих в системе газ—твердое вещество, наиболее изучен процесс адсорбции. Исходя из этого массообмен в указанной системе исследовался посредством процесса адсорбции.

Массообмен при адсорбции

Массообмен в процессе адсорбции характеризуется уравнением [1]

$$\frac{da}{d\tau} = K_v (C - C_0), \qquad (1)$$

где a — количество адсорбированного вещества на объемную единицу адсорбента, *кг/м³*;
τ — продолжительность адсорбции, *сек*;
C — концентрация адсорбируемого вещества в смеси водяной пар-воздух, *кг/м³*;
C_0 — концентрация равновесия адсорбируемого вещества в смеси водяной пар-воздух, *кг/м³*;

K_v — коэффициент массопередачи, $\frac{кг}{м^3 \cdot сек \ кг/м^3}$.

Величина коэффициента массопередачи зависит от многих влияющих на процесс условий, в том числе и от газодинамического режима процесса. Численное значение коэффициента массопередачи вычисляется по критериальному уравнению. В результате обработки экспериментальных данных, полученных при адсорбции паров диэтилового эфира на активный уголь, было получено уравнение [2, 3, 4]

$$N'u = 1{,}6\,Re.^{-0{,}54} \qquad (2)$$

Н. И. Смирнов с сотрудниками изучил кинетику адсорбции как теоретически, так и экспериментальным путем [5, 6, 7, 8].

На основе результатов теоретического анализа массопередачи в процессе адсорбции указанными авторами была выведена следующая критериальная зависимость:

$$K'i = f(Re,\ P'r,\ C,\ C_1,\ C_2), \qquad (3)$$

где $K'i = \frac{\beta d^2}{D}$ — критерий диффузии Кирпичева для объема адсорбента;

$C = \frac{c}{\Delta c}$ — симплекс концентрации;

c — концентрация адсорбируемого вещества в исходном газе;

Δc — средняя движущая сила процесса;

$C_1 = \frac{d}{h}$ — геометрический симплекс;

$C_2 = \frac{d_0}{d}$ — геометрический симплекс;

d_0 — диаметр частицы адсорбента.

Определение фигурирующего в критерии диффузии Кирпичева коэффициента массопередачи β относительно поверхности затруднительно ввиду сложности определения активной поверхности адсорбента. Поэтому Смирнов и Любимов [7] предложили выразить коэффициент массопередачи β через величину размерностью $сек^{-1}$, т. е. рассматривать его как количество вещества, адсорбируемое в единицу времени объемной единицей адсорбента в случае, если движущая сила процесса адсорбции равна единице. Среднюю движущую силу процесса адсорбции указанные авторы рекомендуют выразить через статическую и динамическую активность адсорбента

$$\Delta c = \frac{a_d}{2{,}3 \lg \frac{a_s}{a_s - a_d}}, \qquad (4)$$

где a_d — динамическая активность адсорбента, *кг/м*³;
a_s — статическая активность адсорбента, *кг/м*³.

Под статической активностью адсорбента подразумевают количество адсорбируемого вещества, которое полностью насыщает одну весовую единицу адсорбента. Динамическая активность характеризует количество адсорбированного вещества на одну весовую единицу адсорбента в условиях действительного процесса адсорбции, т. е. учитывая гидродинамический режим процесса, концентрацию адсорбируемого вещества и геометрические размеры слоя адсорбента.

При решении практических вопросов основной интерес представляет динамическая активность адсорбента. Вышеупомянутые авторы указывают, что расчет процесса адсорбции с помощью основного уравнения массообмена (1) через коэффициент массопередачи (3) является громоздким. Значительно проще расчет процесса адсорбции и охарактеризование всего процесса в целом осуществляется через динамическую активность адсорбента.

Н. И. Смирнов и И. В. Любимов [8] показали, что динамическая активность адсорбента зависит от статической активности a_s, кинематической вязкости газа v, концентрации адсорбируемого вещества c, скорости потока газа в слое адсорбента w, диаметра установки d, диаметра частицы адсорбента d_0 и высоты слоя h.

$$a_d = f(a_s, v, c, w, d, h, d_0). \qquad (5)$$

Критериальный вид функции (5)

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = f(Re, C_1, C_1, C_2), \qquad (6)$$

где $C = \frac{c}{a_s}$.

Численные значения констант критериального уравнения (6) определены указанными авторами.

В настоящей работе при экспериментальном исследовании процесса массообмена исходили из приведенного критериального уравнения (6). Основное внимание при этом уделялось зависимости массообмена от различных газодинамических режимов процесса.

Методика опытов

При проведении опытов использовали экспериментальную установку, которая уже ранее служила для исследования газодинамического режима взвешенного слоя [9]. Адсорбировали влагу из воздуха на силикогеле.

Навеску силикогеля с определенной статической активностью загружали в трубу опытной установки и с помощью вентилятора начинали продувание влажного воздуха. Предварительно была зафиксирована определенная скорость пропускания газа, которая в течение всего опыта оставалась постоянной. Количество воздуха, проходящего через установку, измеряли диафрагмой. Влагосодержание воздуха до и после прохождения через слой силикогеля определяли аспирационными психрометрами. Началом опыта считали момент включения вентилятора, а окончанием момент, когда показания термометров психрометра отмечали увеличение количества влаги в выходящем воздухе по сравнению с его влагосодержанием в начале опыта, т. е. определяли т. н. точку проскока.

При каждом опыте регистрировали:

1. продолжительность опыта,
2. влагосодержание входящего воздуха,
3. влагосодержание выходящего воздуха,
4. количество воздуха, прошедшее через опытную установку,
5. количество адсорбента,
6. высоту слоя адсорбента,
7. гидравлическое сопротивление слоя.

Для определения динамической активности силикогеля из использованного при опыте количества брали среднюю пробу, взвешивали и высушивали в термостате при температуре 120°С до постоянного веса. По разности веса вычисляли динамическую активность (*кг* влаги на *кг* сухого вещества). Статическую активность для каждого количества силикогеля определяли в отдельности путем насыщения определенной навески силикогеля водяным паром, и по разности веса вычисляли статическую активность (*кг* влаги на *кг* сухого вещества).

Условия проведения опытов представлены в таблице 1.

Опыты проводились при комнатной температуре. Изменения вязкости и удельного веса воздуха в зависимости от температуры и содержания влаги учитывали при вычислении критерия.

Таблица 1

Условия проведения опытов

№ п. п.	Наименование	Един. измер.	Размер
1	Адсорбент: силикогель с диаметром частиц	*мм*	0,25—0,5; 1, 2
2	Диаметр аппарата	*мм*	45
3	Высота слоя адсорбента	*мм*	50; 100
4	Влагосодержание воздуха	*г/кг*	5; 6,5; 10
5	Скорость потока воздуха, рассчитанная на поперечное сечение трубы	*м/сек*	0,02—2,8
6	Статическая активность адсорбента	*кг/кг*	0,326

Экспериментальные данные и анализ полученных результатов

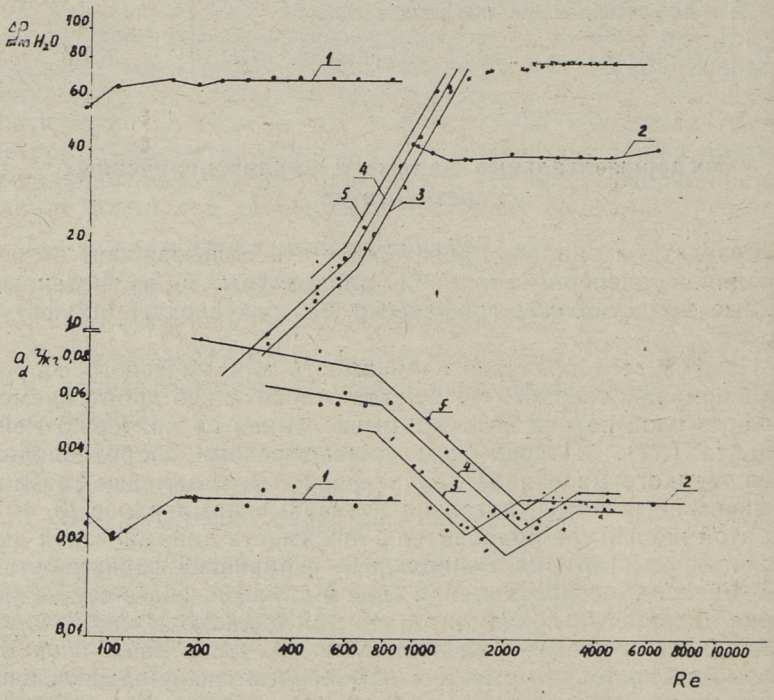
Результаты опытов, проведенных с использованием вышеуказанной экспериментальной аппаратуры и вычисленные данные представлены графически на нижеследующих фигурах.

На фигуре 1 показана зависимость динамического сопротивления слоя твердого материала относительно пропускаемого через слой потока воздуха, вычисленная по критерию Рейнольдса (*Re*). Посредством динамического сопротивления слоя твердого материала характеризуются различные газодинамические режимы, детально изученные нами ранее [9, 10]. На этой же фигуре приводится зависимость динамической активности от критерия Рейнольдса. Сравнение зависимостей динамического сопротивления слоя и динамического сопротивления адсорбента показывает, что при одинаковых критериях Рейнольдса их изменения совпадают. А это в свою очередь указывает на то, что вместе с изменением газодинамического режима в слое твердого адсорбента изменяется и массообмен между газом и адсорбентом. Динамическое сопротивление неподвижного (стационарного) слоя твердого материала с увеличением скорости потока воздуха повышается, в то же время его динамическая активность понижается.

Так как в случае газодинамического режима взвешенного слоя динамическое сопротивление слоя твердого материала остается постоянным и не зависит от скорости потока воздуха, то и динамическая активность в течение указанного газодинамического режима не изменяется. При переходе на режим

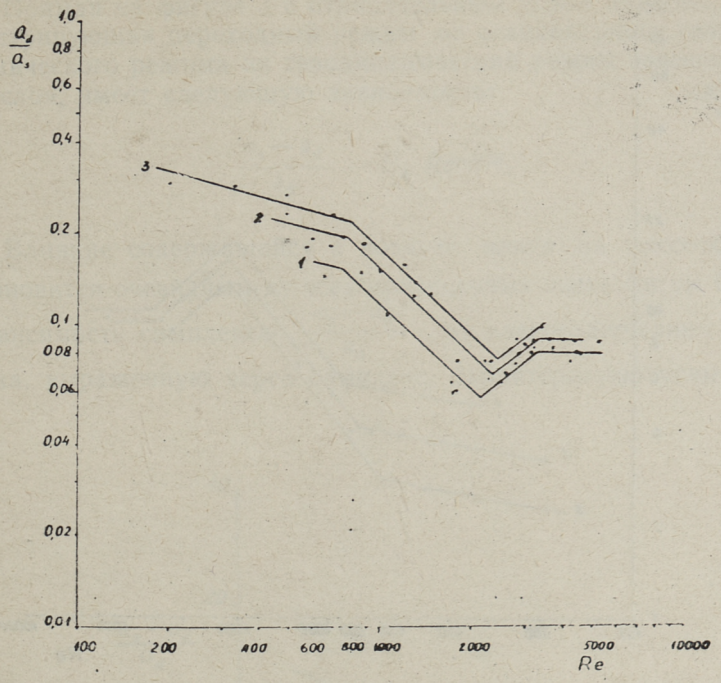
взвешенного слоя наблюдаются соответственно колебаниям гидродинамического сопротивления слоя аналогичные колебания и в значениях динамической активности.

Из графиков на фиг. 1 вытекает, что степень влажности воздуха оказывает влияние на массообмен, а также на переходный процесс от одного газодинамического режима на другой. Чем меньшей была влажность воздуха, тем меньшей оставалась и динамическая активность в условиях проведения опытов.



Фиг. 1 Зависимость гидравлического сопротивления (Δp) и динамической активности (α_d) от критерия Рейнольдса (Re):

1. величина зерна адсорбента 0,25—0,5 *мм*, высота слоя 100 *мм*, влагосодержание воздуха 5 *г/кг*;
2. величина зерна адсорбента 1 *мм*, высота слоя 50 *мм*, влагосодержание воздуха 5 *г/кг*;
3. величина зерна адсорбента 2 *мм*, высота слоя 100 *мм*, влагосодержание воздуха 5 *г/кг*;
4. величина зерна адсорбента 2 *мм*, высота слоя 100 *мм*, влагосодержание воздуха 6,5 *г/кг*;
5. величина зерна адсорбента 2 *мм*, высота слоя 2 *мм*, влагосодержание воздуха 10 *г/кг*.



Фиг. 2. Зависимость отношения $\frac{a_d}{a_s}$ от критерия Рейнольдса (Re):

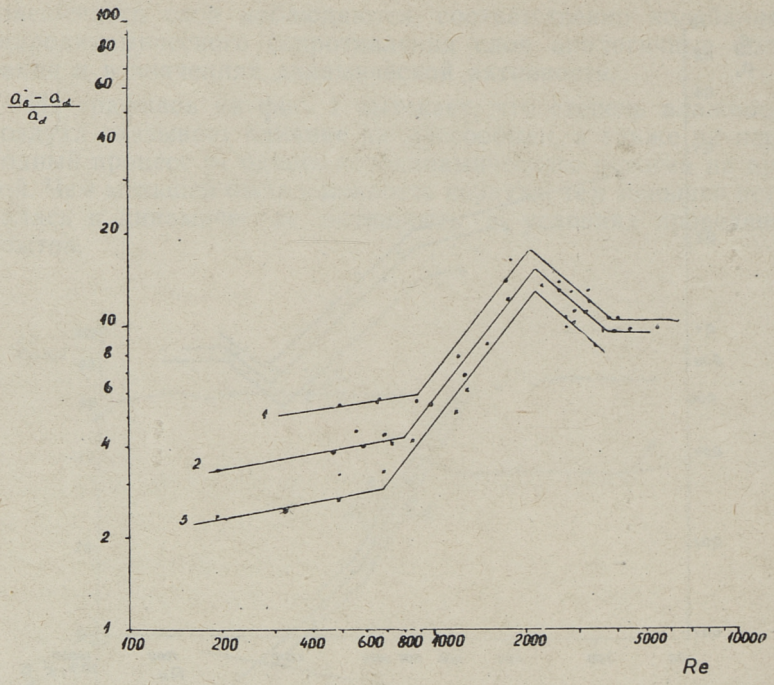
1. влагосодержание воздуха 5 г/кг,
2. ,, ,, 6,5 г/кг,
3. ,, ,, 10 г/кг

Равно как размер частиц твердого материала влияет на газодинамические режимы [9], последние оказывают влияние на численное значение динамической активности.

На фигуре 2 графически изображена вычисленная по опытным данным зависимость отношения динамической и статической активностей от критерия Рейнольдса для газового потока. Измеренный на графике угол наклона прямой дает зависимость:

$$\frac{a_d}{a_s} = A_1 Re,^{-0,2}, \qquad (7)$$

которая соответствует первому периоду. Угол наклона прямой, соответствующий второму периоду, дает зависимость:



Фиг. 3. Зависимость отношения $\frac{a_s - a_d}{a_d}$ от критерия Рейнольдса (Re):

1. влагосодержание воздуха 5 г/кг,
2. „ „ 6,5 г/кг,
3. „ „ 10 г/кг

$$\frac{a_d}{a_s} = A_2 Re.^{-1,1}. \tag{8}$$

Выражая соответствующие этим периодам зависимости через симплекс $\frac{a_s - a_d}{a_d}$, получаем (фиг. 3):

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = B_1 \cdot Re^{0,2} \tag{9}$$

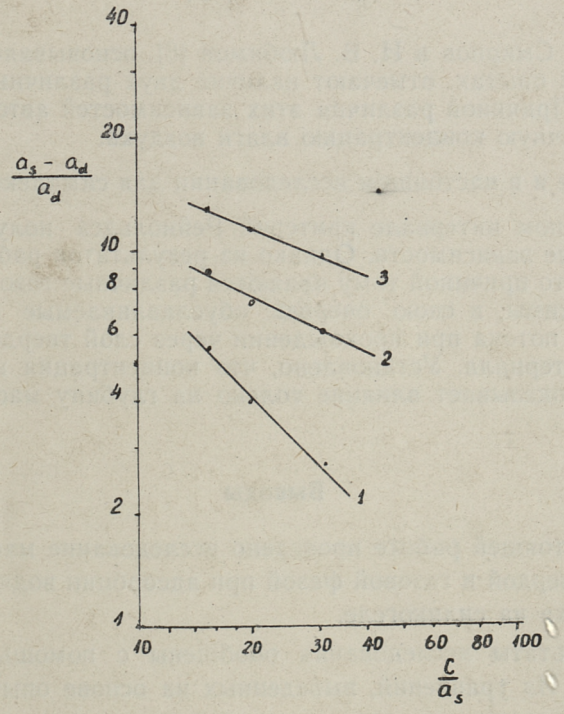
и

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = B_2 \cdot Re^{1,1}. \tag{10}$$

Прямая на фигуре 3 с отрицательным углом наклона, иллюстрирующая переходный режим от стационарного газодинамического режима на газодинамический режим взвешенного слоя, имеет следующую зависимость:

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = B_3 \cdot Re^{-0,85}. \qquad (11)$$

Влияние содержащейся в воздухе влаги на массообмен становится очевидным из всех приведенных выше фигур 1—3. Зависимость симплекса $\frac{a_s - a_d}{a_d}$ от влагосодержания воздуха, выраженную через симплекс, характеризуют углы на-



Фиг. 4. Зависимость отношения $\frac{a_s - a_d}{a_d}$ от симплекса $\frac{c}{a_s}$:

1, 2, при стационарном слое адсорбента, 3, при переходном режиме

клона прямых на фигуре 4. Выражая зависимости математически, получаем:

в первом случае

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = B_4 \left(\frac{c}{a_s}\right)^{-1,0}, \qquad (12)$$

во втором случае

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = B_5 \left(\frac{c}{a_s}\right)^{-0,53}, \qquad (13)$$

при переходном режиме

$$\frac{a_s - a_d}{a_d} = B_6 \left(\frac{c}{a_s}\right)^{-0,41}. \qquad (14)$$

Н. И. Смирнов и И. В. Любимов [8], основываясь на проведенных опытах, отмечают наличие двух различных зависимостей. Причиной различия этих зависимостей авторы считают различную концентрацию влаги воздуха.

Также и в настоящем исследовании для симплекса $\frac{a_s - a_d}{a_d}$ в указанном интервале критерий Рейнольдса получены две различные зависимости. Однако из результатов работы выясняется, что причиной тому являются различные газодинамические режимы, в свою очередь обуславливаемые скоростью газового потока при прохождении через слой твердого зернистого материала. Установлено, что концентрация влажности воздуха оказывает влияние только на глубину массообмена.

Выводы

В настоящей работе проведено исследование массообмена между твердой и газовой фазой при адсорбции водяного пара из воздуха на силикогеле.

Результаты исследования обобщены с помощью теории подобия. Из уравнений, выведенных на основе опытных данных, выясняется, что изменение гидродинамического режима влечет за собой и изменение всех характеризующих массообмен зависимостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. М., Госхимиздат, 1960.
2. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, А. Н. Тихонов. ЖФХ 19, 253 (1945).
3. А. Н. Тихонов, А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский. ЖФХ 20, 1113 (1946).
4. Я. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий, А. Н. Тихонов. ЖФХ 23, 193 (1949).
5. Н. Я. Речак, Н. И. Смирнов. ЖПХ 28, 262 (1955).
6. Н. Я. Речак, Н. И. Смирнов. ЖПХ 28, 433 (1955).
7. И. В. Любимов, Н. И. Смирнов. ЖПХ 30, 1408 (1957).
8. И. В. Любимов, Н. И. Смирнов. ЖПХ 30, 1691 (1957).
9. Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, Э. Л. Пааль, В. Э. Валликиви, Труды Таллинского политехнического института. Серия А, № 185, 1961, с. 278.
10. Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, В. Э. Валликиви. См. настоящий сборник, стр. 173.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде

ПРОЦЕСС ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

(Сообщение II)

К расчету процесса дистилляции двух и трехкомпонентных систем с водяным паром

Данные о дистилляции двух и трехкомпонентных систем с водяным паром имеются в литературе в ограниченном количестве. Ряд авторов [2, 3, 4, 5, 6] исследовали в основном такие случаи, когда с водяным паром происходила дистилляция только одного легколетучего вещества из двухкомпонентной смеси. Обычно принимают, что дистилляция с водяным паром происходит аналогично дистилляции тех же веществ при пониженном давлении — вакууме [2, 5].

Настоящее исследование направлено на выяснение методов расчета простой дистилляции при дистилляции с водяным паром.

Рассмотрим трехфазную дистилляцию с водяным паром, т. е. такую, когда имеется одна парообразная фаза и две жидких, одна из которых является водой, а вторая — дистиллируемой смесью, состоящей из нескольких компонентов, нерастворимых в воде. В этом случае определение количества и концентрации жидкой и паровой фаз может быть произведено по методу, предложенному В. Я. Миккал и Э. К. Сийрде для любой многокомпонентной системы [1].

Предложенная последними авторами формула для определения концентрации и количества жидкой и паровой фаз при дистилляции многокомпонентных систем с водяным паром

$$\frac{1}{A_a - B_a W} + \frac{1}{A_b - B_b W} + \ldots\ldots + \frac{1}{A_n - B_n W} + \frac{1}{k_i - \frac{W}{F}} - 1 = 0, \quad (1)$$

где $A = \frac{F}{F_n}$, $B = \frac{1 - \frac{1}{p'_n}}{F_n}$, $k_i = 1 + \frac{F}{F_i}$, $p'_n = \frac{P_1}{n - P_{см}}$,

может быть упрощена уменьшением степени уравнения на единицу в отношении W — общего числа молей в жидкой фазе, если расчет вести не на произвольное число молей в смеси, а на 1 моль, т. е. пользоваться молярными долями

$$x_a + x_b + x_c + \ldots\ldots + x_n = F = 1. \qquad (2)$$

В этом случае при дистилляции с водяным паром смеси из двух компонентов и известном P_{H_2O} получается не квадратное, а линейное уравнение в отношении молярной доли, находящейся в жидкой фазе

$$x_w = \frac{P_1P_2 - P_{см}(P_1x_2 - P_2x_1)}{P_1P_2 - P_{см}(P_1 + P_2) + P_{см}^2}, \qquad (3)$$

откуда мольная доля первого компонента в жидкой фазе

$$x'_1 = x_w\left(\frac{P_{см} - P_2}{P_1 - P_2}\right), \qquad (4)$$

а второго

$$x'_2 = x_w\left(\frac{P_{см} - P_1}{P_2 - P_1}\right). \qquad (5)$$

В случае трехкомпонентной системы, пользуясь вместо общего давления $П$ давлением $P_{см} = П - P_{H_2O}$, мы получим не кубическое, а квадратное уравнение

$$x_w^2 abc + x_w[bc(x_1 - 1) + ac(x_2 - 1) + ab(x_3 - 1)] + \\ + [bx_2 + cx_3 + ax_1] = 0, \qquad (6)$$

где

$$a = \left(1 - \frac{P_{см}}{P_a}\right), \quad b = \left(1 - \frac{P_{см}}{P_b}\right), \quad c = \left(1 - \frac{P_{см}}{P_c}\right).$$

Это уравнение по форме идентично уравнению простой дистилляции для расчета однократного испарения смеси трех компонентов без водяного пара и приведенного в монографии А. М. Трегубова [2].

Для использования всех этих уравнений (1, 3, 6) необходимо знать упругости паров чистых компонентов при температуре дистилляции. Эта температура, являющаяся при трех-

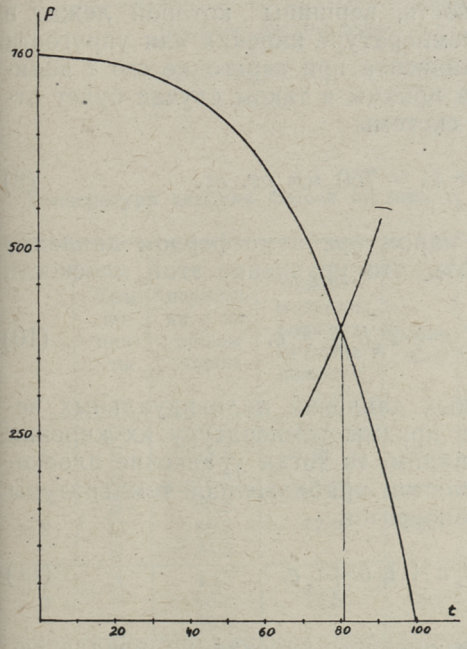
фазной дистилляции смеси определенного состава фиксированной величиной, нам неизвестна, а следовательно мы не можем воспользоваться табличными данными по давлению паров чистых компонентов. Как известно, эта температура должна быть такой, чтобы выполнялось условие

$$p_{t\,см} + p_{t\,H_2O} = П. \qquad (7)$$

Рекомендуется находить ее методом подбора или графическим путем [2]. Действительно, исходя из представления об идеальной многокомпонентной системе, можно расчитать по закону Рауля суммарную упругость паров дистиллируемой смеси над раствором по формуле

$$p_{t\,см} = P_a x_a + P_b x_b + P_c x_c + \ldots P_n x_n. \qquad (8)$$

Задаваясь рядом температур при определенном составе, можно определить ряд упругостей паров дистиллируемого вещества при различных температурах. Очевидно, что система будет кипеть, когда будет удовлетворено условие (7). Эта искомая температура легко определяется графически как точка пересечения кривой упругости пара над смесью определенного состава при различных температурах и кривой разности между атмосферным давлением и упругостью водяного пара при тех же температурах, как это показано на фиг. 1 для смеси бензол, толуол, ксилол при $x_a = x_b = x_c = 0{,}333$ моля. При изменении состава смеси необходимо каждый раз



Фиг. 1. Определение температуры кипения трехкомпонентной смеси при дистилляции с водяным паром (бензол-толуол-ксилол $x_a = x_b = x_c = 0{,}333$)

производить аналогичное построение, что, конечно, громоздко.

В случае двухкомпонентной трехфазной дистилляции с водяным паром можно графически построить кривую изменения упругости паров дистиллируемой смеси в зависимости от состава и по ней графически находить температуру кипения [2]. Упругость дистиллируемой смеси в зависимости от состава при наличии водяного пара даже для идеальной системы меняется криволинейно. Поэтому распространить этот метод определения температуры кипения на трехкомпонентную систему с водяным паром, применяя треугольную диаграмму для изображения состава дистиллируемой смеси и откладывая упругость ее паров на перпендикулярах, восставленных из соответствующих точек состава, затруднительно. Так как в этом случае мы будем иметь дело с поверхностью, расположенной над треугольником состава. Однако во многих случаях с достаточной для инженерной практики точностью мы предлагаем вычислять температуру кипения аналитически или определять ее графически, принимая вместо указанной поверхности плоскость, вершины которой лежат в точках, соответствующих температуре кипения или упругости пара индивидуального компонента при перегонке его с водяным паром. Полная высота призмы в таком случае будет отвечать полному давлению системы

$$p_{t\,см} + p_{t\,H_2O} = П = 760 \text{ мм рт. ст.} \tag{9}$$

при перегонке с водяным паром при атмосферном давлении или 100°С. Можно показать, что уравнение этой плоскости будет

$$p_{см} = P_a a + P_b b + P_c c. \tag{10}$$

Если вместо парциальных давлений индивидуальных веществ отложить на ребрах призмы температуру их кипения при перегонке с водяным паром, то тогда уравнение плоскости будет геометрическим местом приближенной температуры кипения смеси из трех компонентов

$$t = t_a a + t_b b + t_c c. \tag{11}$$

Результаты расчета температуры кипения по предлагаемому приближенному методу для трехкомпонентной идеальной смеси бензол — толуол — ксилол при различном составе приводятся в таблице 1 в сравнении с температурой, полученной графически при построении кривой $P_{tсм}$ для каждой

Таблица 1

Температура кипения смесей бензол-толуол-ксилол

	Состав в молях			t кипения		Расхождение Δt_1	t кипения, расчитанная по формуле (12)	Расхождение Δt_2
	бензол	толуол	ксилол	истинная	расчетная по формуле (11)			
1	0,75	0,125	0,125	73,5	74,2	+0,7	73,2	—0,3
2	0,59	0,01	0,4	77,4	79,05	+1,67	78,05	+0,65
3	0,5	0,25	0,25	77,8	79,2	+1,4	78,2	+0,4
4	0,333	0,333	0,333	80,8	82,2	+1,4	81,2	+0,4
5	0,125	0,125	0,75	88,0	89,1	+1,1	88,1	+0,1
6	0,12	0,87	0,01	82,4	82,78	+0,38	81,78	—0,62
7	0,09	0,9	0,01	83.0	83,18	+0,18	82,18	—0,82
8	0,01	0,9	0,09	85,0	85,04	+0,04	84,04	—0,96
	Среднее расхождение					~ +0,8	~ —0,2	

Таблица 2

Температура кипения смесей состава $x_a = 0{,}333$ $x_b = 0{,}333$ $x_c = 0{,}333$

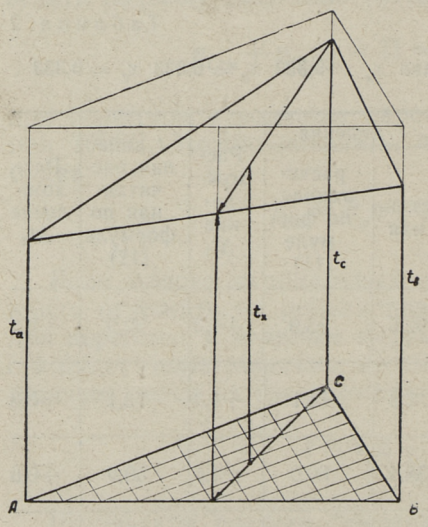
	Компоненты	t перегонки с водяным паром	Максимальная разница кипения веществ	t кипения		Расхождение Δt_1	t кипения, расчитанная по формуле (12)	Расхождение Δt_2
				истинная	расчитанная по формуле (11)			
1	D E F	84,5 98,5 98,8	6	92,6	93,9	+1,3	92,9	+0,3
2	B C D	66,6 69,5 84,5	17,9	72,8	74,1	+1,3	73,1	+0,3
3	A B C	43,5 66,6 69,5	25,5	58,4	60,0	+1,6	59,0	+0,6
4	C E F	69,5 98,5 98,8	29,5	86	88,9	+2,9	87,9	+1,9
5	A B F	43,5 66,6 98,8	55	63,8	69,7	+5,9	68,7	+4,9

смеси по схеме, показанной на фиг. 1. В таблице 2 приводятся данные расчета по тому же правилу для трехкомпонентной системы определенного состава из различных веществ, а в таблице 3 — то же для двухкомпонентных систем. Под компонентами A, B, C... в этих таблицах подразумевались нитробензол, толуол, бензол, сероуглерод и т. д., смеси которых рассматривались как идеальные.

Из анализа таблиц видно, что в том случае, когда разность температур кипения веществ при дистилляции с водяным паром не превышает 25°С, погрешность расчета температуры кипения не ниже 2°С. Так как это отклонение от истинной температуры всегда положительно, то, вычитая из предложенной формулы (11) 1°С, получим расчетную формулу

$$t = t_a a + t_b b + t_c C - 1, \qquad (12)$$

погрешность которой будет ± 1°С. Справедливость этого подтверждается данными таблиц 1—3, где приводится температура смесей, рассчитанная по формуле (12), и указываются расхождения вычислений. Графическое построение для нахождения приближенной температуры кипения видно из фигуры 2.



Фиг. 2. Графическое построение для нахождения приближенной температуры кипения трехкомпонентной смеси с водяным паром (бензол-толуол-ксилол $x_a = x_b = x_c = 0{,}333$)

Если по формулам (1) и (3) мы вычисляли равновесный состав жидкой и паровой фаз при дистилляции с водяным паром смеси определенного состава, то его изменение в процессе дистилляции можно найти по уравнению материального баланса Рэлея графическим интегрированием. Однако для того, чтобы воспользоваться формулой

$$ln \frac{W_1}{W_2} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{y - x}, \qquad (13)$$

Таблица 3

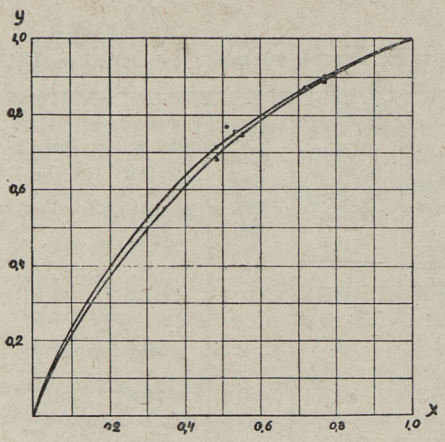
Температура кипения двухкомпонентных смесей состава $x_a = 0{,}5$ $x_b = 0{,}5$

	Компоненты	t кипения при перегонке с водяным паром	Максимальная разница t кипения	t кипения		Расхождение Δt_1	t кипения, рассчитанная по формуле (12)	Расхождение Δt_2
				истинная	расчитанная по формуле (11)			
1	E F	98,5 98,8	0,3	98,6	98,6	0	97,6	—1,0
2	D F	84,5 98,8	14,3	91,0	91,7	+0,7	90,7	—0,3
3	C D	69,5 84,5	15	76,5	76,8	+0,3	75,8	—0,7
4	A B	43,5 66,6	23,1	55	53,8	+1,2	52,8	+0,2
5	C K	69,5 93,0	23,5	79,2	81,2	+2,0	80,2	+1,0
6	A C	43,5 69,5	26	55	56,6	+1,6	55,6	+0,6
	Среднее расхождение					~+1,0		~—0,2

необходимо знать равновесные концентрации жидкой и паровой фаз в любой момент времени. В случае дистилляци и с водяным паром нельзя непосредственно воспользоваться табличными данными по равновесию между паром и жидкостью, т. к. оно меняется в присутствии водяного пара вследствие уменьшения температуры кипения и роста коэффициента летучести [2]. Поэтому необходимо прежде всего вычислить равновесный состав жидкой и паровой фаз при дистилляции с водяным паром. Это можно легко сделать по формуле

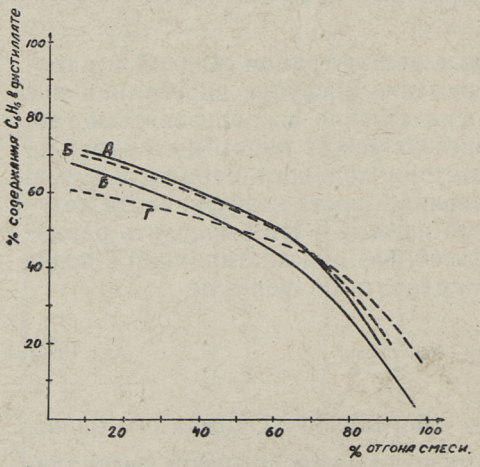
$$\frac{y'}{1-y'} = \alpha \frac{x'}{1-x'}, \qquad (14)$$

где $\alpha = \frac{P_1}{P_2}$ — коэффициент обогащения. Однако его значение постоянно меняется в процессе периодической дистилляции. Поэтому для процесса дистилляции лучше применить графический метод построения кривой равновесия фаз [2]. В случае идеальных систем (бензол-толуол) построенная таким образом кривая равновесия хорошо согласуется с данными опыта, что видно на фиг. 3. Для проверки мы применяли аппарат, позволяющий производить отбор проб из жидкой и паровой фаз после достижения равновесия. Состав определялся



Фиг. 3. Кривые равновесия фаз системы бензол-толуол:

А — с водяным паром,
Б — без водяного пара



Фиг. 4. Расчетные и опытные кривые дистилляции бензол-толуола:

А — расчетная кривая для дистилляции с водяным паром,
Б — расчетная кривая для дистилляции без водяного пара,
В — опытная кривая при дистилляции с водяным паром,
Г — опытная кривая при дистилляции без водяного пар.

рефрактометрически. Используя данные равновесия, по формуле (13) методом графического интегрирования была вычислена кривая простой дистилляции системы бензол-толуол без водяного пара и с водяным паром. Сравнение ее с опытной дистилляцией с водяным паром и без него показало, что характер изменения концентрации бензола в паровой фазе в обоих случаях соответствует теоретическому, как это видно на фиг. 4.

Отклонение экспериментальной кривой без водяного пара от теоретической больше, чем отклонение кривой, полученной при дистилляции с водяным паром от соответствующей теоретической. Это свидетельствует об установлении лучшего равновесия между жидкой и паровой фазами во втором случае, благодаря усиленному перемешиванию двухфазной жидкости мешалкой. Значительные расхождения кривых объясняются несовершенством примененной лабораторной аппаратуры.

Выводы

1. В результате теоретического анализа и проведенных опытов показана применимость формул и методов расчета принятых для простой дистилляции к дистилляции с водяным паром.
2. Разработан метод аналитического определения приближенной температуры кипения двух и трехкомпонентных смесей при дистилляции с водяным паром.

Принятые обозначения

F — общее число молей в системе.
F_n — число молей компонентов A, B, C...
F_i — количество молей пара или инертного газа.
W — общее число молей в жидкой фазе.
x_a, x_b — содержание компонента A, B... в долях моля.
x'_a — доля молей в жидкой фазе после испарения.
y'_a — доля молей компонента в паровой фазе.
x_w — доля молей в жидкой фазе.
P_n — упругость пара компонента при определенной t.
P_{H_2O} — упругость водяного пара при определенной t.
$P_{см}$ — упругость пара дистиллируемой смеси при определенной t.
$P_{a\,H_2O}$ — парциальное давление индивидуального вещества A при перегонке его с водяным паром.
a, b, c — мольные доли веществ A, B и C.
t_a, t_b, t_c — температуры кипения компонентов A, B, C при перегонке с водяным паром.
П — общее давление в системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Определение концентрации и количеств жидкой и паровой фаз при дистилляции с водяным паром. Труды ТПИ, серия А, № 185, 1961.
2. А. М. Трегубов. Теория перегонки и ректификации. Баку, 1946.
3. Н. И. Гельперин. Дистилляция и ректификация. Госхимиздат, 1947.
4. Н. И. Гельперин, Э. И. Гельперин. Маслобойно-жировая промышленность № 4, 12, 1954.
5. E. Kirschbaum. Destillier- und Rektifiziertechnik. Berlin, 1940.
6. R. Rigamonti und A. Gianetto. Berechnung des Wärmebedarfs bei den Destillation in Dampfstrom. Dechema Monogr. 28, (1956), 75.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде

ПРОЦЕСС ДИСТИЛЛЯЦИИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

(Сообщение III)

О коэффициенте насыщения при дистилляции с водяным паром

Изучая процесс дистилляции с водяным паром, А. Науман [1] доказал в 1877 году опытным путем, что два нерастворимых друг в друге вещества A и B дистиллируются в таком объемном соотношении паровой фазы, которое соответствует соотношению давлений насыщенных паров чистых веществ P_A и P_B при данной температуре.

Полученную зависимость можно выразить известной формулой (которая в Технической Энциклопедии [2] называется формулой Ванклина)

$$\frac{G_B}{G_A} = \frac{P_B M_B}{P_A M_A}, \qquad (1)$$

где G_A — весовое количество вещества A в паровой фазе,
P_A — давление насыщенных паров вещества A при температуре дистилляции,
M_A — молекулярный вес вещества A,
G_B, P_B, M_B — то же самое для вещества B.

Формула (1) соответствует формуле соотношения весовых количеств компонентов в газовой смеси, полученной на основе закона Дальтона или на основе формулы состояния идеальных газов. Вместо давления насыщенных паров компонентов в последнем случае употребляют более общее выражение — парциальные давления компонентов.

Практически при дистилляции с водяным паром не достигают теоретического равновесия, потому что водяной пар, пропущенный через слой жидкости, не успевает насытиться па-

рами дистиллируемого вещества. Действительные парциальные давления веществ A и B в паровой фазе P'_A и P'_B отличаются от давлений насыщенных паров этих веществ.

Для выражения действительного отношения между весовыми количествами компонентов в паровой фазе вводят в формулы коэффициент φ.

Значение коэффициента φ в литературе с физической точки зрения дано двояко.

В ряде учебников, справочников и статей [3, 4, 5, 6, 7] под коэффициентом φ понимают отношение действительного парциального давления P'_A к давлению насыщенных паров P_A при температуре дистилляции

$$\varphi = \frac{P'_A}{P_A}. \qquad (2)$$

Здесь коэффициент φ прямо показывает насыщенность паровой фазы веществом A и отвечает своему наименованию — «коэффициент насыщения».

Действительное парциальное давление водяного пара P'_A в в процессе в таком случае равняется

$$P'_B = \pi - \varphi P_A, \qquad (3)$$

где π — общее давление в системе.

Таким образом при помощи φ можно выражать действительные парциальные давления в процессе. Для нахождения требуемого количества водяного пара при перегонке получается следующая формула [3]:

$$G_B = G_A \frac{(\pi - \varphi P_A) \cdot M_B}{\varphi P_A \cdot M_A}. \qquad (4)$$

Часто выражают [8, 9, 10, 11] формулу для нахождения требуемого количества водяного пара при перегонке в виде

$$G_B = G_A \frac{P_B \cdot M_B}{\varphi' \cdot P_A \cdot M_A}, \qquad (5)$$

где под коэффициентом φ′ следует понимать уже «коэффициент полезного действия» процесса. (Здесь и в дальнейшем в статье он обозначен в таком случае как φ′).

Несмотря на то, что и здесь часто P_A и P_B определяют

как парциальные давления, следует понимать под P_A и P_B давления насыщенных чистых веществ при температуре дистилляции. Если бы P_A и P_B выражали действительные парциальные давления, то в формуле (5) не нужно было бы никакого коэффициента.

В формуле (5) принимают

$$P_B = \pi - P_A. \tag{6}$$

Приведенные формулы (4) или (5) являются обычными расчетными формулами для нахождения G_B или G_A.

При применении формул (4) и (5) однако надо следить за различием коэффициентов φ и φ', что не всегда выполняется.

Принимая формулу (5) в виде

$$\varphi' = \frac{G_A}{G_B} \frac{P_B \cdot M_B}{P_A \cdot M_A}, \tag{7}$$

для теоретического состояния полного насыщения, т. е. когда $\varphi = \varphi' = 1$,

$$1 = \frac{G_{A_T}}{G_{B_T}} \frac{P_B \cdot M_B}{P_A \cdot M_A}, \tag{8}$$

где

G_{A_T} и G_{B_T} соответствующие количества веществ A и B при теоретическом равновесии.

После деления выражений (7) и (8) получим

$$\varphi' = \frac{G_A}{G_{A_T}} \cdot \frac{G_{B_T}}{G_B} = \frac{K_A}{K_B}, \tag{9}$$

где

$$K_A = \frac{G_A}{G_{A_T}} \quad \text{и} \quad K_B = \frac{G_B}{G_{B_T}}. \tag{10}$$

Выражение (9) в практике распространено при вычислении коэффициента φ' из опытных данных. Полученный коэффициент обычно не называют «коэффициентом полезного действия», как это следовало бы делать исходя из его физической сущности, а называют «коэффициентом насыщения», не отличая первого от второго или ошибочно допуская их тождественность.

Принимая выражение $\varphi = \frac{P'_A}{P_A}$, то получим в результате аналогичных действий:

$$\frac{G_A}{G_{A_T}} \cdot \frac{G_{B_T}}{G_B} = \frac{\varphi \cdot P_A \cdot M_A}{(\pi - \varphi P_A) \cdot M_B} \cdot \frac{M_B(\pi - P_A)}{M_A P_A} = \frac{\varphi(\pi - P_A)}{\pi - \varphi P_A}, \quad (11)$$

откуда

$$\varphi = \frac{\pi}{P_A + (\pi - P_A)\frac{K_B}{K_A}}. \quad (12)$$

Выражение φ (12) значительно сложнее аналогично полученного для φ' (9). Из-за различного определения φ и φ' имеются различия в их цифровых значениях.

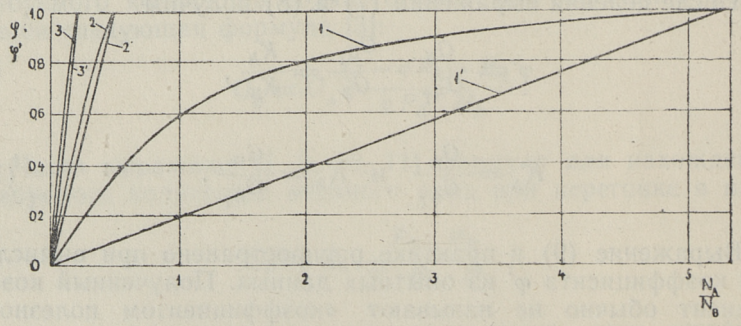
Возможно, что одной из причин большого расхождения коэффициента насыщения по данным различных литературных источников (см. таблицу 1), являются двоякие методы расчета коэффициента.

Зависимость φ и φ' от мольных отношений дистиллируемого вещества (бензол, толуол, скипидар) и воды в паровой фазе представлено на фиг. 1, где

$$\frac{G_B}{M_B} = N_B \quad \text{и} \quad \frac{G_A}{M_A} = N_A. \quad (13)$$

Можно легко доказать, что

$$\varphi' = \frac{N_A \cdot \pi}{P_A \cdot (N_A + N_B)} \quad (14)$$



Фиг. 1. Зависимость коэффициентов φ и φ' от отношения числа молей компонентов в паровой фазе:

1 — φ для бензола, 2 — φ для толуола, 3 — φ для скипидара,
1′ — φ' для бензола; 2′ — φ' для толуола; 3′ — φ' для скипидара;

Таблица 1

Значения коэффициента насыщения φ по литературным данным

Источник	φ
[5]	0,5 —0,96
[8]	0,75—0,8
[9]	0,7 —0,8
[6]	0,5 —0,9
[11]	0,3 —0,7
[12]	0,33
[13]	0,25
[14]	0,33

и

$$\varphi' = \frac{N_A \cdot (\pi - P_A)}{N_B \cdot P_A}. \qquad (15)$$

Как видно из фиг. 1, при определенном $\frac{N_A}{N_B}$, $\varphi > \varphi'$ и различие $\varphi - \varphi'$ зависит от давления пара дистиллируемого вещества.

Зависимость между φ и φ′ можно выразить простым замещением, так как в формуле (12) по выражению (10) можно замещать $\frac{K_A}{K_B} = \varphi'$ и таким образом:

$$\varphi = \frac{\pi}{P_A + \frac{\pi - P_A}{\varphi'}} = \frac{\varphi' \pi}{P_A(\varphi' - 1) + \pi} \qquad (16)$$

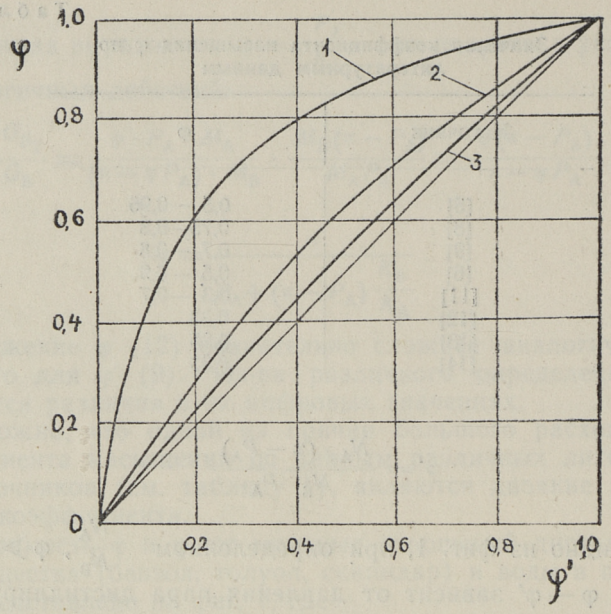
и

$$\varphi' = \frac{\varphi(\pi - P_A)}{\pi - \varphi P_A}. \qquad (17)$$

На основе выражений (16) и (17) рассчитаны и представлены на фиг. 2 значения φ и φ′ для бензола, толуола и скипидара. На фиг. 2 видно, что цифровые значения φ и φ′ различаются тем более, чем больше P_A. Это можно доказать и математически.

Принимаем разность $\varphi - \varphi'$ в виде:

$$\varphi - \varphi' = \frac{\pi}{P_A + (\pi - P_A)\frac{K_B}{K_A}} - \frac{K_A}{K_B} = \frac{\pi \cdot \frac{K_A}{K_B}}{P_A \cdot \frac{K_A}{K_B} + \pi - P_A} - \frac{K_A}{K_B} =$$



Фиг. 2. Зависимость коэффициента насыщения φ от коэффициента полезного действия φ′:
1 — бензол, 2 — толуол, 3 — скипидар

$$= \varphi' \left(\frac{\pi}{P_A (\varphi' - 1) + \pi} - 1 \right). \qquad (18)$$

Так как множитель $\varphi' - 1$ всегда имеет отрицательное значение ($\varphi' < 1$), то вместе с ростом P_A увеличивается и значение дроби $\frac{\pi}{P_A (\varphi' - 1) + \pi}$ и всего выражения, т. е. разности $\varphi - \varphi'$.

Из фиг. 1 и 2 видно, что для бензола, толуола и скипидара $\varphi' < \varphi$. Что это для всех веществ так, следует и из выражения (17), откуда получаем:

$$\varphi' = \frac{\varphi(\pi - P_A)}{\pi - \varphi P_A} = \frac{\pi - P_A}{\frac{\pi}{\varphi} - P_A}, \qquad (19)$$

то есть

$$\varphi' \left(\frac{\pi}{\varphi} - P_A \right) = \pi - P_A, \qquad (20)$$

$$\pi\frac{\varphi'}{\varphi} - P_A \cdot \varphi' = \pi - P_A. \qquad (21)$$

Так как $P_A \varphi' < P_A$, потому что $\varphi' < 1$, то и $\frac{\pi\varphi'}{\varphi} < \pi$, а это имеет место только тогда, когда $\frac{\varphi'}{\varphi} < 1$, то есть $\varphi' < \varphi$.

В цифровых значениях φ и φ' могут таким образом быть большие различия, с чем надо считаться и всегда указывать, что подразумевается под коэффициентом насыщения.

С теоретической точки зрения более строгой формулировкой является уравнение (4).

Выводы

1. Сделан анализ и сопоставление коэффициента насыщения и коэффициента полезного действия процесса дистилляции с водяным паром.

2. Рекомендуется пользование при расчетах процесса дистилляции с водяным паром коэффициентом насыщения φ, что с теоретической точки зрения является более строгим.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Naumann. Ber. **10**, 1421, 1819, 2015 (1877).
2. Техническая Энциклопедия, т. 16, ОГИЗ-РСФСР, 1932.
3. А. Н., Плановский, П. И. Николаев. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Гостоптехиздат, 1960.
4. Я. Циборовский. Процессы химической технологии. Госхимиздат, 1958.
5. J. Perry. Chemical Engineers Handbook, 3-rd ed. McCraw-Hill, New-York, 1950.
6. Н. И. Гельперин. Дистилляция и ректификация. Госхимиздат, 1947.
7. R. Rigamonti. C. r. XXVII. Congr. Chim. Ind. Bruxelles I, 271 (1954); Chem, Ztg. **80**, Nr. 18, 628 (1956); Dechema Monogr. **28**, 75 (1956).
8. А. Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. Госхимиздат 1950; 1955; 1959.
9. К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Госхимиздат, 1959.
10. Э. К. Сийрде, П. Г. Романков. ЖПХ, **32**, № 10, 2197 (1959).
11. Справочник химика, т. III. Госхимиздат, 1952.
12. Л. Г. Гурвич. Научные основы переработки нефти. Гостехиздат, 1940.
13. S. L. Libinson, A. B. Packschwer. Chemische Apparatur. **15**, 277 (1928); **16**, 25, 47, 71 (1929).
14. С. Н. Обрядчиков. Принципы перегонки нефти. Гостоптехиздат, 1940.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

М. М. Раукас, Э. К. Сийрде,
С. Р. Кюлм

СКОРОСТЬ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА В РАЗЛИЧНЫХ ВОДАХ

В связи с использованием озона в водоочистке возникла необходимость определить ряд величин, характеризующих отношение озона к воде. Растворимость озона в воде и скорость разложения озона в воде являются параметрами, которые непосредственно необходимы при проектировании водоочистительного устройства и выборе схемы его работы. Так, например, известно, что разложение озона в воде озера Боденсее, пропущенной через скоростные фильтры, происходит настолько быстро, что не оказалось возможным построить озонирующее устройство, работающее по двухступенчатой схеме [1]. С другой стороны, вода, поступающая в городскую водопроводную сеть, должна быть свободна от озона, поэтому от скорости разложения озона в воде зависит объем резервуаров чистой воды.

Если разложение озона в сухом воздухе протекает сравнительно медленно, то разложение растворившегося в воде озона происходит значительно быстрее [2, стр. 11].

Относительно кинетики разложения озона в водных растворах в литературе высказывается ряд мнений. М. Алдер и Г. Хилл [3], исследовавшие разложение озона в водном растворе надхлорной кислоты в пределах *pH* 1—2,8, установили, что разложение озона протекает согласно реакции первой степени. К такому же заключению пришел В. Штумм [4], проводивший опыты при значениях *pH* от 7,6 до 10,4. Однако В. Ротмунд и А. Бургшталлер [5] считают, что разложение озона в воде протекает согласно реакции второй степени. Одной из позднейших работ по исследованию кинетики разложения озона является работа М. Л. Килпатрика с сотрудниками [6]. Последний пришел к выводу, что в случае разложения озона в кислых растворах следует считать правильным

механизм разложения озона, предложенный Ю. Вейссом [7], согласно которому скорость разложения озона зависит от его концентрации в степени 3/2. Опыты М. Килпатрика проведены весьма тщательно при высоких исходных концентрациях озона: для получения водных растворов использовался жидкий озон со степенью чистоты до 99%; концентрация озона определялась тремя различными методами. Переработав данные Алдера и Хилла, Килпатрик показал, что результаты опытов этих авторов лучше соответствуют случаю, если скорость разложения озона рассматривать зависящей от степени концентрации озона равной 3/2. Однако по данным Килпатрика разложение озона в растворах *NaOH* протекает соответственно реакции второй степени.

Таким образом литературные данные по вопросам кинетики разложения озона в дистиллированной (обычно двухкратно) воде и в растворах, изготовленных на ее базе, достаточно противоречивы. Имеющиеся же данные о скорости разложения озона в природных водах крайне недостаточны.

Ф. Сулцер [8] показал, что кривые разложения озона в дистиллированной, грунтовой и поверхностной воде различны между собой. Однако сам автор добавляет, что пока можно констатировать лишь качественное различие и что теоретическая интерпретация опытных данных связана с большими трудностями.

На скорость разложения озона в природных водах могут оказывать влияние, кроме температуры, также следующие факторы: 1) *pH* воды, 2) содержание в воде нейтральных солей и 3) содержание в ней ограничеких веществ.

В настоящей работе задались целью выяснить влияние вышеприведенных величин на скорость разложения озона. Также определили необходимый для проектирования водоочистительной установки параметр — скорость разложения озона в озерной воде в зависимости от ее температуры. Для сравнения определили скорость разложения озона при различных температурах также в грунтовой и дистиллированной воде.

Кроме свойств воды на скорость разложения озона оказывает влияние также ряд факторов, связанных с постановкой опыта, как-то свет, материал сосуда, перемешивание и пр. Учитывать влияние этих факторов при проведении опытов затруднительно, поэтому опыты проводились в строго одинаковых условиях. Тем самым полученные данные сравнимы между собой и позволяют охарактеризовать скорость разложения озона в зависимости от свойств воды, однако эти данные не могут быть непосредственно перенесены в другие условия.

Методика опытов

Для получения водных растворов озона смесь озона и воздуха барботировали в наполненную водой колонну емкостью 4 *л* и высотой 500 *мм* через пористую насадку на дне колонны. Постоянство температуры во время насыщения озоном обеспечивала водяная рубашка колонны, соединенная с термостатом. Продолжительность озонирования — 45 минут. Соответствующие опыты показали, что с дальнейшим продолжением времени озонирования концентрация озона в воде больше не изменялась.

Озон получили из воздуха в лабораторном озонаторе типа Сименс. До направления в озонатор воздух пропускали через пылеуловитель и реометр, а затем сушили при помощи $CaCl_2$ и $MgClO_4$. Изменение напряжения в озонаторе (в пределах 6000—10000 *в*) и скорости воздуха (0,7—2,1 *л/мин*), а также количества последовательно включенных банок озонатора (1—5), позволяло менять концентрацию озона в воздухе в пределах от 0,6 до 24 *мг/л*.

Через 45 минут пробы воды через кран в нижней части колонны озонирования выпускали в мерные колбы емкостью 500 *мл*. Колбы закрывали притертыми пробками и ставили в ультратермостат, а затем через определенное время измеряли содержание озона в воде. Определяли также начальную концентрацию озона в воде. Во всех опытах концентрацию озона определяли иодометрическим методом [9]. При этом конечно определялись и все промежуточные окислительные продукты.

Для использованных природных вод определили стандартными методами [10] щелочность, окисляемость, содержание иона кальция и общую жесткость воды, а также степень бактериологической чистоты по числу общих колоний и коли-титром.

Для приготовления водных растворов с различными значениями *pH* использовали однократно дистиллированную воду, *pH* которой путем добавления химически чистых Na_2CO_3 и H_2SO_4 приводили к желаемой величине.

В качестве водных растворов с различной удельной электропроводностью использовали 0,001, 0,01 и 0,1 *н* растворы сульфата натрия, которые были приготовлены из однократно дистиллированной воды с добавлением химически чистого сульфата натрия. Для всех исследуемых вод определили *pH* при помощи водородного электрода и удельную электропроводность.

Свойства вод, использованных для опытов, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика водных растворов, использованных при опытах

№ п.п.	Водный раствор	*pH*	Удельная электропроводность, $\frac{1}{\Omega}$
1	Дистиллированная вода . . .	6,78	$5{,}38 \cdot 10^{-5}$
2	Дистилированная вода, подкисленная серной кислотой	5,4	$1{,}53 \cdot 10^{-4}$
3	Дист. вода, с добавкой карбоната натрия	8,45	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$
4	Na_2SO_4 0,1 *н*	7,50	$3{,}72 \cdot 10^{-3}$
5	Na_2SO_4 0,01 *н*	7,43	$9{,}54 \cdot 10^{-4}$
6	Na_2SO_4 0,001 *н*	7,47	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Физико-химическая характеристика природных вод, использованных при опытах

№ п.п.	Наименование определений	Физико-химическая характеристика воды		
		Озерная вода 7/2—61	Озерная вода, фильтрованная 15/9—61	Вода бурового колодца
1	Цветность, в градусах	47	43	—
2	*pH*	7,9	8,4	7,8
3	Удельная электропроводность, $\frac{1}{\Omega}$	$3{,}22.10^{-4}$	$3{,}5.10^{-4}$	$7{,}28.10^{-4}$
4	Жесткость, *мгэкв/л* . .	4,31	3,73	4,35
5	Щелочность, *мгэкв/л* . .	3,15	3,01	2,87
6	Ион кальция, *мгэкв/л* . .	3,82	3,45	2,88
7	Окисляемость, *мг*O_2*/л* . .	12,3	16,2	1,6
8	Коли-титр	91	4,3	—
9	Общие колонии . . .	49	63	—

Результаты опытов

В первой серии опытов определяли скорость разложения озона в растворе сульфата натрия в зависимости от его концентрации, причем значение *pH* раствора оставалось постоянным. Результаты опытов сведены в таблице 3 и на фигуре 1.

Таблица 3

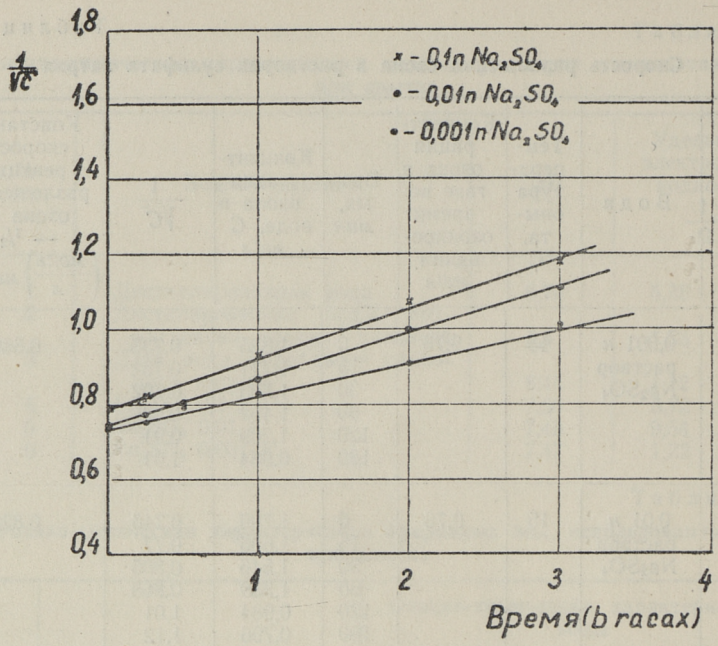
Скорость разложения озона в растворах сульфата натрия

№ п.п.	Вода	Температура опыта, °С	Концентрация озона в газе во время озонирования, *мг/л*	Время, *мин*	Концентрация озона в воде, *C мг/л*	$\frac{1}{\sqrt{C}}$	Константа скорости реакции разложения озона *к*, $-\frac{1}{2}\left(\frac{моль}{л}\right)$ *мин*$^{-1}$
1	0,001 *н* раствор Na_2SO_4	15	9,76	0	1,855	0,735	0,660
				15	1,771	0,751	
				30	1,593	0,792	
				60	1,452	0,83	
				120	1,209	0,91	
				180	0,984	1,01	
2	0,01 *н* раствор Na_2SO_4	15	9,76	0	1,799	0,746	0,823
				15	1,686	0,77	
				30	1,546	0,805	
				60	1,359	0,868	
				120	0,984	1,01	
				180	0,796	1,12	
3	0,1 *н* раствор Na_2SO_4	15	9,76	0	1,64	0,782	0,949
				15	1,476	0,824	
				30	1,265	0,89	
				60	1,158	0,93	
				120	0,867	1,072	
				180	0,722	1,178	

В последующих опытах выясняли зависимость скорости разложения озона от *pH* раствора. Опыты проводились при значениях *pH* 5,4, 6,8 и 8,4, т. е. в пределах, могущих иметь место в природных водах. Результаты опытов представлены в таблице 4 и на фигуре 2.

В последней серии опытов определяли скорость разложения озона в водах трех различных видов: в дистиллированной воде, воде бурового колодца (т. е. грунтовой воде) и в двух пробах озерной воды (поверхностная вода).

Эти опыты проводились при температурах 5°, 10°, 15° и 25°С, тем самым определили также зависимость константы скорости реакции разложения озона от температуры. Результаты опытов представлены в таблицах 5, 6, 7, 8 и на фигурах 3, 4, 5, 6.



Фиг. 1. Разложение озона в растворах сульфата натрия при 15°С

Таблица 4

Скорость разложения озона в растворах с различными *pH*

№ п.п.	Вода	Температура опыта, °С	Концентрация озона в газе во время озонирования, *мг/л*	Время, *мин*	Концентрация озона в воде, С, *мг/л*	$\frac{1}{\sqrt{C}}$	Константа скорости реакции разложения озона k, $-\frac{1}{2}\left(\frac{моль}{л}\right)мин^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Подкисленная дистиллированная вода *pH* = 5,4	15	9,76	0	1,616	0,787	0,965
				15	1,480	0,822	
				30	1,326	0,87	
				60	1,190	0,92	
				120	0,911	1,05	
				180	0,708	1,19	

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7	8
2	Дистиллированная вода с добавкой Na_2CO_3 $pH = 8{,}45$	15	9,76	0 15 30 60 120 180	1,687 1,452 1,335 0,937 0,656 0,469	0,77 0,83 0,866 1,034 1,238 1,46	1,692
3	Дистиллированная вода $pH =$ $= 6{,}78$	15	8,66	0 30 60 120 240	2,581 2,465 2,311 2,054 1,798	0,622 0,636 0,657 0,697 0,745	0,229

Таблица 5

Скорость разложения озона в дистиллированной воде при различных температурах

№ п.п.	Температура опыта, °С	Концентрация озона в газе во время озонирования, *мг/л*	Время, *мин*	Концентрация озона в воде, С, *мг/л*	$\frac{1}{\sqrt{C}}$	Константа скорости реакции разложения озона $к$, $-\,^1/_2 \left(\frac{моль}{л}\right) мин^{-1}$
1	5	13,52	0 30 60 180 300	6,39 5,39 5,03 4.62 4.06	0,396 0,430 0,445 0,465 0,496	0,125
2	10	13,52	0 60 250 350	5,93 5,47 4.14 3.98	0,411 0,428 0,492 0.590	0,212
3	25	13,52	0 30 120 240	3,60 3,34 2 56 2,03	0,526 0,546 0,625 0,701	0,324

Таблица 6

Скорость разложения озона в грунтовой воде при различных температурах

№ п.п.	Температура опыта, °С	Концентрация озона в газе во время озонирования, *мг/л*	Время, *мин*	Концентрация озона в воде, *C*, *мг/л*	$\frac{1}{\sqrt{C}}$	Константа скорости реакции разложения озона k, $-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{моль}{л}\right)^{-\frac{1}{2}}$ *мин*$^{-1}$
1	5	13,52	0	5,03	0,445	1,416
			30	3,47	0,536	
			90	1,85	0,735	
2	10	13,52	0	4,83	0,455	1,697
			60	1,96	0,714	
			120	1,18	0,920	
3	15	13,52	0	3,55	0,530	2,383
			30	2,05	0,698	
			60	1,24	0,896	
			120	0,72	1,180	

Таблица 7

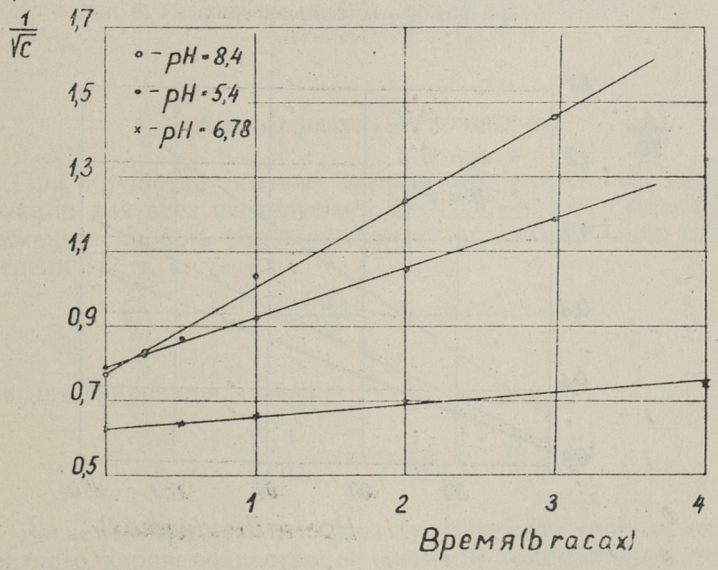
Скорость разложения озона в озерной воде (I) при различных температурах

№ п.п.	Температура опыта, °С	Концентрация озона в газе во время озонирования, *мг/л*	Время, *мин*	Концентрация озона в воде, C, *мг/л*	$\frac{1}{\sqrt{C}}$	Константа скорости реакции разложения озона k, $-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{моль}{л}\right)^{-\frac{1}{2}}$ *мин*$^{-1}$
1	10	13,52	0	4,88	0,453	8,782
			5	3,49	0,535	
			15	2,08	0,694	
			30	0,89	1,055	
2	15	13,52	0	2,61	0,619	10,308
			30	0,57	1,32	
			60	0,24	2,03	
3	25	13,52	0	2,55	0,626	25,75
			15	0,194	2,27	
			30	0,175	2,39	

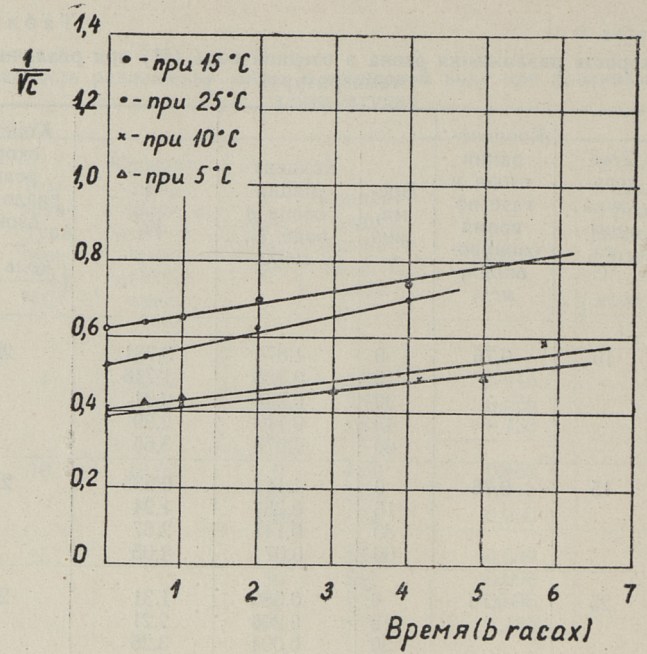
Таблица 8

Скорость разложения озона в озерной воде (II) при различных температурах

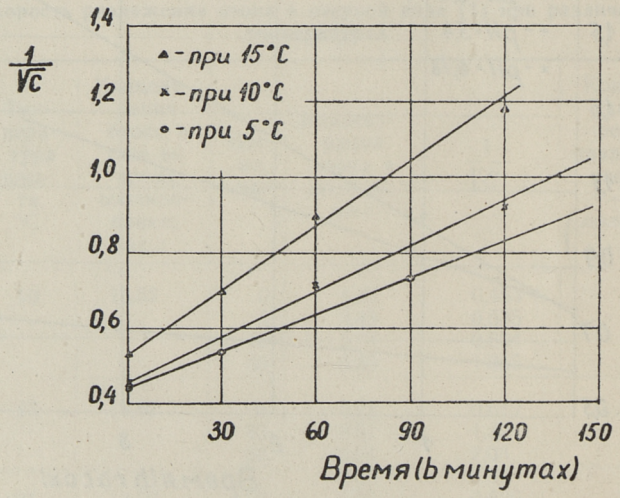
№ п.п.	Температура опыта, °С	Концентрация озона в газе во время озонирования, *мг/л*	Время, *мин*	Концентрация озона в воде, С, *мг/л*	$\frac{1}{\sqrt{C}}$	Константа скорости реакции разложения озона $к$, $-\frac{1}{2}\left(\frac{моль}{л}\right)$ *мин*$^{-1}$
1	10	9,76	0	1,874	0,731	20,67
			15	0,328	1,748	
			30	0,248	2,01	
			45	0,112	2,99	
			60	0,075	3,65	
2	15	9,76	0	1,143	0,935	22,316
			15	0,267	1,94	
			30	0,141	2,67	
			60	0,07	4,05	
3	25	9,76	0	0,586	1,31	28,47
			15	0,206	2,21	
			30	0,094	3,26	



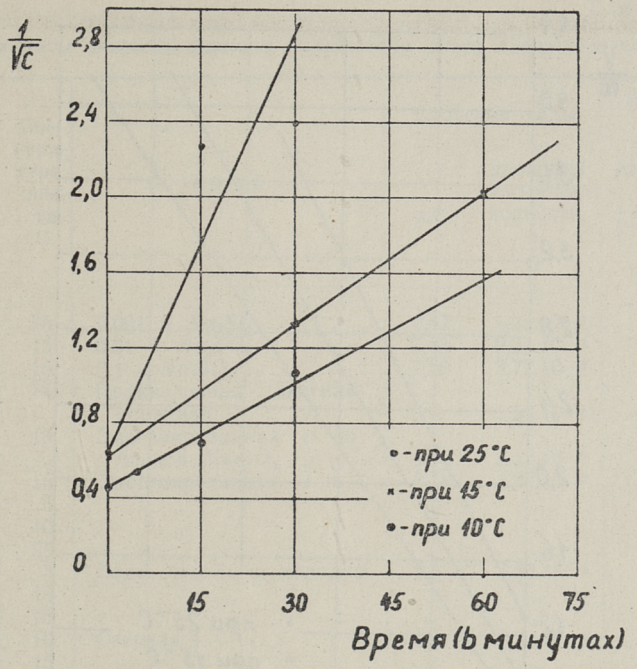
Фиг. 2. Разложение озона в водах с различной pH при 15°С



Фиг. 3. Разложение озона в дистиллированной воде при различных температурах



Фиг. 4. Разложение озона в воде бурового колодца при различных температурах



Фиг. 5. Разложение озона в озерной воде (I) при различных температурах

Анализ результатов опытов

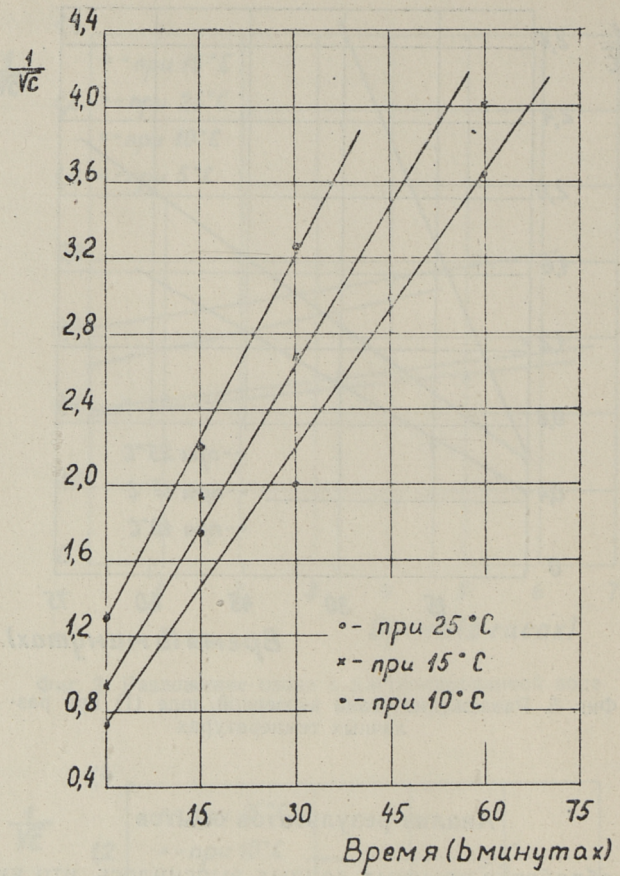
При обработке опытных данных выяснилось, что кинетика реакции для всех исследуемых случаев является одинаковой, а именно скорость реакции зависит от концентрации озона в степени 3/2, т. е.

$$-\frac{d\,[O_3]}{dt} = k\,[O_3]^{3/2},$$

а в интегрированном виде

$$2\left[\frac{1}{\sqrt{[O_3]}} - \frac{1}{\sqrt{[O_3]_0}}\right] = kt.$$

Расчеты показали, что между обратным значением квадратного корня концентрации озона и температурой существует линейная зависимость. По подъему получаемой прямой



Фиг. 6. Разложение озона в озерной воде (II) при различных температурах

расчитывается константа скорости реакции k. По результатам опытов методом средних квадратов вычислили константы скорости реакции разложения озона, которые приведены в таблице 9.

Опыты, проведенные с использованием растворов сульфата натрия различной концентрации, показали, что скорость разложения озона зависит от содержания в растворе нейтральных солей — значение константы скорости изменялось от 0,66 до 0,95 $(моль/л)^{-1/2}$ $мин^{-1}$. При этих опытах установили линейную зависимость между удельной электропроводностью раствора и константой скорости разложения озона.

Таблица 9

Константы скорости реакции разложения озона в различных водах

№ п.п.	Температура опыта, °С	Вода	Свойства воды		Константа скорости реакции разложения озона k, $\left(\frac{моль}{л}\right)^{-1/2}$ $мин^{-1}$
			pH	удельная электропроводность, $\frac{1}{\Omega}$	
1	15	0,001 *н* Na_2SO_4	7,47	1,22.10—4	0,660
2	15	0,01 *н* Na_2SO_4	7.43	9,54.10—4	0,823
3	15	0,1 *н* Na_2SO_4	7,50	3,72.10—3	0,949
4	15	Подкисленная дистиллированная	5,4	1,53.10—4	0,965
5	15	Дистилированная с добавкой Na_2CO_3 . . .	8,45	1,12.10—4	0,692
6	15	Дистилированная . . .	6,78	5,38.10—5	0,229
7	5	„	„	„	0,125
8	10	„	„	„	0,212
9	25	„	„	„	0,324
10	5	Вода бурового колодца	7,8	7.28.10—4	1,416
11	10	„	„	„	1,697
12	15	„	„	„	2,383
13	10	Озерная I	7,9	3,32.10—4	8,78
14	15	„	„	„	10,31
15	25	„	„	„	25,75
16	10	Озерная II	8,4	3,22.10—4	20,67
17	15	„	„	„	22,32
18	25	„	„	„	28,47

Опыты, проведенные при различных значениях pH водных растворов, показали, что скорость разложения озона сильно зависит от pH раствора. В щелочном растворе (pH — 8,45) скорость разложения озона почти вдвое больше, чем в кислом растворе (pH — 5,4) с той же удельной электропроводностью. При проведенных опытах наименьшая скорость разложения озона отмечалась в нейтральных растворах (pH — 7). Так при значениях pH 5,4 константа скорости разложения озона была 0,96 $(моль/л)^{-1/2}$ $мин^{-1}$, в случае же 0,001 *н* раствора Na_2SO_4 с той же удельной электропроводностью и pH 7,5 константа скорости реакции разложения озона составляла 0,66.

Экспериментально определенные значения констант скорости реакции разложения озона в озерной воде примерно в 10 раз больше, чем они были бы в растворах с равной электропроводностью и pH. Следовательно наибольшее влияние на скорость разложения озона оказывают содержащиеся в при-

родных водах органические вещества. Эта точка зрения подтверждается также сравнением констант скорости разложения проб грунтовой воды и проб озерной воды. В озерной воде разложение озона происходит в 10 раз быстрее, чем в грунтовой воде, хотя свойства обеих вод являются достаточно близкими, за исключением содержания органических веществ.

Выводы

1. Определена скорость разложения озона в водных растворах в зависимости от удельной электропроводности и *pH* раствора.
2. В дистиллированной, грунтовой и поверхностной воде скорость разложения озона определена в интервале температур от 5° до 25°С.
3. Установлено, что скорость реакции разложения во всех исследованных случаях зависела от концентрации озона в степени 3/2.
4. Содержащиеся в природных водах органические вещества оказывают решающее влияние на скорость разложения озона.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hofman. Gas- und Wasserfach, 98, 975, (Nr. 38), (1957).
2. В. Ф. Кожинов. Озонирование питьевой воды. М., 1961.
3. M. G. Alder, G. R. Hill, J. Am. Chem. Soc., 72, 1884 (1950).
4. W. Stumm. Helv. Chim. Acta, 37, 773 (1954).
5. V. Rothmund, A. Burgstaller. Monatsh. f Chem., 34, 665 (1913). Ref. M. Moelder. Das Ozon. Braunschweig, 1921.
6. M. L. Kilpatrick, C. C. Herrick, M. Kilpatrick. J. Amer. Chem. Soc., 78, 1784 (1956).
7. J. Weiss. Trans. Faraday Soc., 31, 668 (1935).
8. F. Sulzer. Schweiz. Zeitschrift f. Hydrologie, 20. F. 1, 16 (1958).
9. A. E. Rawson. Water a. Water Engineering, 1953, Febr., 56.
10. С. М. Драчев и др. Методы химического и бактериологического анализа воды. М., Медгиз, 1953.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

М. А. Вейдерма
(Таллинский политехнический институт)
Я. Я. Ансо, С. П. Касесалу
(Маардуский химический комбинат)

О СОДЕРЖАНИИ КАРБОНАТОВ В ФОСФОРИТАХ

Карбонаты являются составной частью почти всех фосфоритов. Количественно их обычно выражают величиной содержания углекислоты, выделяющейся при разложении фосфоритов кислотами. По вопросу о форме вхождения углекислоты в состав фосфоритов имеется два противоположных взгляда. По одному из них (А. В. Казаков и др.) CO_2 в фосфоритах связана целиком в кальците, адсорбированном тонкодисперсным фторапатитом [1], по второму (Г. И. Бушинский, И. Д. Борнеман-Старынкевич и др.) — CO_2 фосфоритов входит в кристаллическую решетку фторапатита, образуя минералы типа карбонатфторапатита [2—7]. Последние представлены франколитом и курскитом, характеризующимися постоянным химическим составом. Предполагают также наличие промежуточных карбонатфторапатитов, образующих непрерывный ряд продуктов замещения фосфора на углерод от фторапатита до курскита. По агрономической эффективности фосфориты, сложенные курскитом, считаются усвояемыми в виде непосредственного фосфорного удобрения, фосфориты, сложенные франколитом — трудноусвояемыми [4].

Химические формулы и процентный состав фосфатов группы апатита приведены в табл. 1 [3].

Для уточнения структурных связей углекислоты с фосфатным веществом фосфоритов СССР использованы химические, рентгенографические, термические и оптические методы определения [1, 4, 7—10]. При этом объектами исследования являлись фосфатные горные породы и их концентраты или пробы, предварительно очищенные от нефосфатных примесей под микроскопом или применением физико-механических методов

разделения. При изучении натуральных проб рентгенографический метод обнаруживает кальцит, если его содержание выше 8%, термический метод — выше 1% [4]. Химическим методом с применением растворов сильных кислот определяется общее содержание CO_2 и поэтому он не может быть использован для разрешения вопроса ее связей. Изготовление очищенных проб фосфатного вещества трудоемко и, несмотря на это, полученные продукты недостаточно чисты для точных определений.

Для более точного отличения неотделимой карбонатной части от кальцита, доломита и других карбонатов, не входящих в фосфатное вещество фосфорита, предложено несколько методов избирательного растворения с применением растворов триаммонийцитрата, лимонной, уксусной и сернистой кислот [11, 18—20].

По методу Ринделля, использованному для изучения фосфоритов Сильверман и др. [11], для разделения кальцита от карбонатфторапатита применяется 0,5 — молярный раствор триаммонийцитрата, в котором растворимость кальцита превышает растворимость карбонатфторапатита в 50 раз. Этим методом избирательного растворения обнаруживается кальцит, если его содержание выше 0,1%. При этом, как показывают исследования Силверман и др., результаты определения практически не зависят от тонины помола фосфорита и являются характерными для данного материала.

Последний метод использован нами для определения в фосфоритах СССР CO_2, связанной в карбонатных минералах (кальцит, доломит и др.). Определив также общее содержание CO_2, выведено количество той части CO_2, которая входит в решетку фторапатита. Результаты опытов приведены в табл. 2.

При изучении нейтрализации простого суперфосфата с эстонской фосфоритной мукой нами ранее отмечено, что карбонаты фосфоритной муки не целиком разлагаются действием содержащейся в суперфосфате свободной фосфорной кислоты [12]. Последующие исследования показали, что действием кислоты в первую очередь и полностью выделяются CO_2, связанная в кальците, а затем — по мере нейтрализации остаточной кислоты карбонатфторапатитом — CO_2, входящая в состав последнего [13]. Стехиометрические расчеты на базе полученных аналитических данных позволяют делать вывод, что соотношение содержаний связанной в карбонатфторапатите CO_2 к P_2O_5 в эстонском фосфорите составляет около 0,1. Таким образом в менее блигоприятных условиях по распределению и взаимодействию реагирующих веществ получен результат, сравнительно близкий к приведенному в табл. 2.

Таблица 1

Состав фосфатов группы апатита (в %)

Минералы	Формулы	P_2O_5	CaO	CO_2	CaF_2	$Ca(OH)_2$	$\frac{F}{P_2O_5}$	$\frac{CO_2}{P_2O_5}$
Фторапатит . . .	$Ca_{10}P_6O_{24}F_2$	42,23	50,03	—	7,74	—	0,09	—
Гидроксилапатит	$Ca_{10}P_6O_{24}(OH)_2$	42,40	50,23	—	—	7,37	—	—
Карбонатапатит .	$Ca_{10}P_5CO_{24}(OH)_3$	39,97	48,31	4,46	—	11,26	—	0,12
Франколит . . .	$Ca_{10}P_{5,2}C_{0,8}O_{23,2}F_{1,8}(OH)$	37,14	48,52	3,54	7,07	3,73	0,09	0,09
Курскит	$Ca_{10}P_{4,8}C_{1,2}O_{22,8}F_2(OH)_{1,2}$	34,52	47,52	5,35	7,91	4,50	0,11	0,16

Таблица 2

Содержание различных форм углекислоты в фосфоритах

	Содержание (в %)				$\frac{CO_2''}{CO_2 \text{ общ.}}$	$\frac{CO_2''}{P_2O_5}$
	P_2O_5	CO_2 общ.	CO_2' (связ. в кальците, доломите)	CO_2'' (связ. в карбонат-фторапат.)		
Фосфорит Кара-Тау	26,53	4,49	2,42	2,07	0,461	0,078
Фосфоритн. концентрат Верхне-Камского рудника обр. I	20,89	5,40	1,43	3,97	0,735	0,190
обр. II	25,40	5,36	1,04	4,32	0,806	0,170
Фосфоритн. концентрат Воскресенск. химкомб.	22,08	4,88	1,08	3,80	0,779	0,172
Фосфоритн. концентрат Брянского завода обр. I	20,30	4,06	0,60	3,46	0,852	0,170
обр. II	20,80	3,95	0,37	3,58	0,907	0,172
Фосфоритн. концентрат эстонский (Маарду)	24,36	3,34	1,02	2,30	0,689	0,094
Фосфоритн. концентрат Ленингр. обл. (Кингисепп)	33,49	3,57	0,55	3,02	0,846	0,090

Постоянство отношения CO_2 к P_2O_5 в фосфатном веществе, определенного различными способами в разных образцах фосфорита, не может быть объяснено наличием CO_2 в виде тонкораспределенного кальцита, и является доказательством реального существования гомогенного карбонатфторапатита.

Полученные нами результаты совпадают с приведенными в литературе [2—4] данными, что фосфоритное вещество желваковых фосфоритов (егорьевских, вятско-камских, брянских и др.) по своему составу близко к курскиту, пластовых фосфоритов (каратауских и др.) — к франколиту. Некоторые отклонения от составов этих минералов могут быть вызваны другими изоморфными замещениями в кристаллической решетке фторапатита. Минералогический состав фосфатного вещества эстонских фосфоритов не определен, поэтому предложено их называть просто оболовым фосфоритом [14].

По нашим определениям отношение $\frac{F}{P_2O_5}$ в эстонских фосфоритах составляет в среднем 0,087, отношение $\frac{CO_2^*}{P_2O_5}$ — 0,094. Следовательно, биогенные ракушечные фосфориты Эстонской ССР по составу фосфатного вещества соответствуют франколиту, однако являются наиболее реакционноспособными и легко усвояемыми среди фосфоритов СССР [17]. Они являются явным исключением от правила, утверждающего пропорциональность между усвояемостью и содержанием связанной в карбонатфторапатите CO_2 в различных фосфоритах [15]. Повидимому, указанные фосфориты могут быть отнесены к минералу франколит или его аморфной разновидности коллофан, обладающему в данном случае высокой пористостью, мелкокристаллической структурой и развитой реакционной поверхностью. Электронно-микроскопическое исследование** действительно показало, что эстонский фосфорит состоит из рыхлых агрегатов (размером 0,1—1,5 микрон) мельчайших пористых частиц, а размер пор около 0,05 μ и имеют среди фосфоритов СССР наиболее мелкокристаллическую структуру.

Выводы

1. Применением метода избирательного растворения определено содержание связанной в кальците CO_2 в разных фосфоритах СССР и показано, что фосфатное вещество этих фосфоритов сложено карбонатфторапатитом.

* связанной в карбонатфторапатите.

** по данным лит. 16 и М. Е. Купермана и З. В. Красильниковой (НИУИФ).

2. При нейтрализации суперфосфата фосфоритной мукой выделяется в первую очередь та часть содержащейся в фосфорите углекислоты, которая связана в кальците.

3. Фосфатное вещество ракушечных фосфоритов Эстонской ССР и Ленинградской области по своему составу соответствует минералу франклит, но отличается от других фосфоритов, сложенных франколитом, высокой усвояемостью и реакционноспособностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Казаков. Фосфатные фации. Труды НИУИФ, вып. 145, (1939).
2. Г. И. Бушинский. ДАН СССР, **47**, № 2, 130 (1945).
3. Г. И. Бушинский. Апатит, фосфорит, вивианит. Изд. АН СССР, 1952.
4. Г. И. Бушинский. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 3 (1954).
5. Г. И. Бушинский. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины. Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 156, (1954).
6. Г. И. Бушинский. Сб. Вопросы геологии агрономических руд. Изд. АН СССР, 1956.
7. И. Д. Борнеман-Старынкевич, Н. В. Белов. ДАН СССР, **90**, № 1, 89 (1953).
8. Б. М. Масленников, Ф. А. Кавицкая. ДАН СССР, **109**, № 5, 990, (1956).
9. Р. П. Озеров, Л. Б. Гриншпан, Г. И. Бушинский. Записки Всесоюзн. Минер. общ., № 3, 303 (1956).
10. А. И. Смирнов, Р. Б. Ивницкая, В. И. Плотникова, Н. Г. Фридман. Труды ГИГХС, вып. 4, 5 (1958).
11. S. R. Silverman, R. K. Fuyat, I. D. Weiser. The Amer. Mineralogist **37**. № 3—4. 211 (1952).
12. М. А. Вейдерма. Хим. пром., № 10, 47 (1961).
13. Я. Я. Ансо, М. А. Вейдерма, С. П. Касесалу. Фонд отчетов работ ЦЗЛ Маардуского химического комбината, № 87, 1962.
14. A. Opik. Der estländische Obolenphosphorit. Tallinn, 1929.
15. I. H. Caro, W. L. Hill. J. Agr. Food Chem., 4, № 8. 684 (1956).
16. С. И. Вольфкович, Л. Б. Гриншпан, А. Б. Шехтер. ДАН СССР, **85**, № 1, 137 (1952).
17. Я. Я. Ансо, М. А. Вейдерма, С. П. Касесалу. Хим. пром., № 7, 71 (1962).
18. K. Scheel, I. Asemissen. Z. anorg. allg. Chem., **286**, № 5—6, 221 (1956).
19. T. Geiger. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., **30**, № 2, 201 (1950).
20. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. Сб. исследования по производству минеральных удобрений. Изд. НИУИФ, 1957, стр. 6.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Х. Арукюла

ЗАРУБКА СЛАНЦЕВ ПО ПАЧКАМ *А* И *В* В УСЛОВИЯХ ШАХТЫ «КИВИЫЛИ»

В отличии от других шахт эстонского сланцевого месторождения в лавах западного крыла шахты «Кивиыли» (участок № 2) зарубка производится по пачке *В*. При зарубке по пачке *В* сланец пачки *А* остается в почве вынутым и дополнительно вынимается нижняя часть пачки «*F*». На восточном крыле шахтного поля (участок № 3) выемка сланца в лавах производится аналогично другим шахтам месторождения, т. е. зарубка производится по пачке *А* и вынимаются пачки сланца от *А* до *Е* включительно.

В 1960 году Таллинским политехническим институтом на шахте «Кивиыли» была выполнена научно-исследовательская работа: Исследование технико-экономической эффективности применения врубовых машин и выемки пачки «*F*» в условиях шахты «Кивиыли».

Из выполненной Таллинским политехническим институтом научно-исследовательской работы в данной статье рассматриваются наблюдения по зарубке лавы. Наблюдения проводились на участке № 2 в лавах 48/49 и на участке № 3 в лавах 203/204.

Зарубка сланца в лавах 48/49 участка № 2 проводилась по пачке *В* врубовыми машинами КМП-2, длиной бара 1,6 *м*. Зарубка сланца в лавах участка № 3 проводилась по пачке *А*. В лаве 204 работала врубовая машина КМП-3, длиной бара 1,8 *м*. В лаве 203 работала врубовая машина КМП-2 длиной бара 1,8 *м*.

Для сравнения эффективности применения врубовых машин при зарубке по разным пачкам сланца (*А* или *В*) было проведено 16 наблюдений (8 по пачке *А* и 8 по пачке *В*) методом фотографии рабочего дня машиниста врубовой машины. Одновременно с фотографией рабочего дня проводились замеры расхода электроэнергии и наблюдения по замене изношенных или поломанных зубков.

Таблица 1

Сводная таблица средних данных по хрононаблюдениям

Наименование операции	Участок № 2				Участок № 3			
	№ лавы			Средняя по лавам 47—49	№ лавы			Средняя по лавам 202—204
	47	48	49		202	203	204	
Подготовительно-заключительные операции	20,17	38,00	17,50	27,42	45,33	35,58	28,83	38,42
Основные операции	172,17	133,33	144,50	151,50	228,42	146,50	208,00	196,50
„ „ на 1 $м^2$	1,33	1,19	1,20	1,23	1,55	1,00	1,40	1,33
Вспомогательные операции	78,00	78,25	67,75	76,75	120,75	118,08	131,83	122,33
„ „ на 1 $м^2$	0,60	0,66	0,56	0,62	0,82	0,81	0,88	0,83
Посторонняя работа	74,42	18,25	—	39 67	3,75	9,75	14,00	8,00
Простои	29,17	60,17	169,00	62,42	6,83	8,83	16,17	9,58
Отдых	—	1,17	11 00	2,08	6,00	2,50	2,00	3,92
Всего продолжительность смены	374,00	329,33	409,75	359,92	411,25	321,00	401,00	378,92

Примечание: время дано в минутах.

Затраты рабочего времени машинистов врубовых машин

Фотографии рабочего дня машиниста врубовой машины проводились в лавах 203/204 с 9 августа по 12 августа 1960 года и в лавах 48/49 с 23 августа по 26 августа 1960 года.

Средние показатели продолжительности операции для каждой лавы определялись только по полным зарубкам лав, т. е. по наблюдениям, когда машинист зарубил всю лаву. Все средние показатели по полным зарубкам лав приведены в таблице 1.

Кроме наблюдений, проведенных работниками Таллинского политехнического института в лавах 48/49 и 203/204, в таблицу 1 включены наблюдения по лавам 47 и 202, проведенные работниками шахты «Кивиыли» в марте 1960 года.

Для составления нормального баланса рабочего времени при зарубке сланца определялись средние прогрессивные значения хронометражных рядов по подготовительно-заключительным, основным и вспомогательным операциям для каждого участка.

Для получения средних прогрессивных значений вычислялись среднеарифметические и средние квадратичные отклонения. Если последние были выше допустимого 15%, то из хронометражного ряда затрат времени на изучаемую операцию исключались значительно отличающиеся от среднеарифметического значения. После исключения вычислялось новое среднеарифметическое значение.

Затем отбрасывались значения, которые были выше этой исправленной середины.

Из оставшихся значений определялось среднее значение ряда, которое являлось основой искомых затрат времени для составления нормального баланса времени и расчета прогрессивных технических обоснованных норм и нормативов. Среднепрогрессивные нормы времени по вычислению приведены в таблице 2.

Таблица 2

Среднепрогрессивные нормы времени по зарубке

Наименование операций	Ед. измерений	Участок № 2	Участок № 3
Подготовительно-заключительные операции	*мин*	24	29,5
Основные операции	*мин/м²*	1.14	1,19
Вспомогательные операции . .	*мин/м²*	0,55	0,78
Итого основные и вспомогательные операций	*мин/м²*	1,69	1,97

Таблица 3

Фактический и нормальный баланс рабочего времени машиниста врубовой машины при зарубке лавы

Наименование операций и групп операций	Участок № 2 (лавы 47, 48, 49)		Участок № 3 (лавы 202, 203, 204)	
	Фактический баланс	Нормальный баланс	Фактический баланс	Нормальный баланс
	мин	*мин*	*мин*	*мин*
1	2	3	4	5
Подготовительно-заключительные операции.				
Осмотр и освещение рабочего места	1,75		3,08	
Осмотр и смазывание врубовой машины	5,83		9,58	
Растягивание кабеля и каната	8,17		5,58	
Уборка кабеля в конце смены	9,75		12,50	
Перегон врубовой машины в запасный штрек	1,92		7,67	
Итого	27,42	24,00	38,42	29,50
Основные операции.				
Ввод бара	8,00		9,83	
Зарубка по линии забоя	134,00		177,00	
Вывод бара	9.50		9,67	
Итого	151,50	207,00	196,50	181,50
Вспомогательные операции.				
Перестановка упорной стойки и растягивание каната	22,58		24,58	
Смена зубков	12,50		34.83	
Проработка бара	1,08		3,67	
Уборка породы с машины	0,08		3,00	
Очистка машинной дороги	1.00		7,08	
Операции с кабелем	7,75		13,42	
Перегон машины	31,50		32,75	
Натягивание режущей цепи	0,17		2,92	
Итого	76,75	99,00	122,33	119,00

Продолж. табл. 3

1	2	3	4	5
Посторонняя работа				
Крепление лавы и передвижка конвейера	35,17		2,67	
Итого	39,67		8,00	
Простои				
Ремонт пускателя и врубовой машины	33,25		1,92	
Отсутствие электроэнергии	4,50		3,33	
Ожидание за другими работами	4,50		1,58	
Итого	62,42		3,58	
Отдых	2,08	30,00	3,92	30,00
Всего за рабочий день	359,92	360,00	378,92	360,00

Износ и замена зубков врубовой машины

При хрононаблюдениях бригадой ТПИ обращалось особое внимание к износу и замене зубков врубовых машин.

За период наблюдений в среднем за смену было заменено зубков: в лаве 203/204 — 7,5 штук и в лаве 48/49 — 3,6 штук. Это показывает, что установленный норматив расхода зубков на участке № 3 (лавы 203/204) — 0,030 *шт/м*^{2} занижен, поскольку фактически на этом участке заменялось два раза больше зубков, чем на участке № 2 (лавы 48/49), где установлен норматив расхода зубков — 0,025 *шт/м*^{2}.

Наибольшему расходу подвергались зубки крайних рядов верхнего и нижнего положения, установленные под углом 45°. Основной причиной выхода зубков из строя был боковой износ, реже встречались поломки или выпадения победитовой вставки.

Энергетические характеристики врубовых машин

Расход электроэнергии для лав 203, 204 и 48 был определен методом построения энергетических характеристик. Для лавы 49 количество замеров из-за неисправности электродвигателя оказалось недостаточным для доказательства прямой корреляционной связи.

Уравнение энергетической характеристики принято в виде

$$W = W_0 + w_п A,$$

где W — расход энергии за один час;
W_0 — постоянная составляющая расхода энергии;
$w_п$ — удельная нагрузочная составляющая расхода энергии;
A — производительность врубовой машины за один час.

Удельный расход энергии составляет

$$W_{уд} = \frac{W_0}{A} + w_п .$$

Определение расхода энергии при зарубке производилось экспериментальным методом при помощи трехфазного счетчика активной энергии, с последующей обработкой результатов испытаний методами математической статистики с целью построения энергетических характеристик.

Одновременно с измерением расхода электроэнергии проводились хрононаблюдения за производительностью и временем включения врубовых машин.

При обработке результатов наблюдений определялись среднечасовые мощности и производительности (отнесенные к непрерывной работе)

$$P = \frac{W_с}{t_{вк}}, \qquad A = \frac{A_с}{t_{вк}},$$

где P — среднечас. мощность за время включения, в *квт*;
$W_с$ — расход энергии по счетчику трехфазного тока, в *квтч;*
$t_{вк}$ — время включения врубовой машины, в часах;
A — среднечасовая производительность врубовой машины за время включения, в $м^2$;
$A_с$ — производительность врубовой машины за время включения между двумя отсчетами по счетчику, в $м^2$.

Количество отсчетов по счетчику трехфазного тока для определения энергических характеристик составляло:

лава 203	— 24,
лава 204	— 9,
лава 48	— 22.
Итого	— 55.

Статической обработке подвергались результаты измерений расхода электроэнергии только во время зарубки лавы, а расход электроэнергии на перегон врубовой машины, на смену зубков и производства начального вруба измерялся отдельно и результаты измерения использованы при определении средних данных.

Средние электротехнические показатели по работе врубовых машин приведены в таблице 4.

По данным таблицы врубовые машины КМП-2 в лавах 48 и 203 были перегружены по мощности. В этих лавах следует либо уменьшить скорость подачи врубовых машин КМП-2, либо заменить их новыми более мощными врубовыми машинами типа УРАЛ-33.

Таблица 4

Средние электротехнические показатели по работе врубовых машин

Показатели	Единица измерения	Лавы		
		48	203	204
Среднечасовая мощность . . .	*квт*	51,8	50,7	45,6
Среднечасовая производительность	$м^2$	60,5	63,3	48,4
Среднечасовая скорость подачи	*м*	40,3	37,2	28,4
Средняя продолжительность включения на одну зарубку лавы	*час*	2,2	2,4	3,5
Коэффициент использования врубовой машины:				
а) по времени . .		0,41	0,46	0,52
б) по мощности .		1,10	1,08	0,85
в) общий . . .		0,45	0,50	0,44

Примечание: Первые три показателя даны за время включения.

Энергетические характеристики для лав по данным статических обработок выражались следующими формулами для определения удельного расхода электроэнергии:

$$\text{лава 203 } W_{уд} = \frac{23{,}4}{A} + 0{,}431 \text{ } квтч/м^2;$$

$$\text{лава 204 } W_{уд} = \frac{31{,}8}{A} + 0{,}286 \text{ } квтч/м^2;$$

$$\text{лава 48 } W_{уд} = \frac{30{,}2}{A} + 0{,}356 \text{ } квтч/м^2.$$

Средний фактический расход электроэнергии на перегон, смену зубков и производства начального вруба составлял:

в лаве 203 — 7,5 *квтч;*
в лаве 204 — 8,0 *квтч;*
в лаве 48 — 6,0 *квтч.*

Средние фактические расходы электроэнергии на зарубку лав приведены в таблице 5.

Таблица 5

Средний расход электроэнергии по полным зарубкам лавы

	Средний расход электроэнергии	
	квтч	*квтч/м²*
лава 203	126,1	0,860
лава 204	154,0	1,030
лава 202	178,0	1,210
средний	155,8	1,055
Лава 48	110,0	0,926
лава 49	116,0	0,967
лава 47	117,3	0,905
средний	114,0	0,924

После окончания хрононаблюдений в некоторых лавах замеры расхода электроэнергии были продолжены. Так, например, в лаве 204 замеры в продолжении 8 циклов показали, что средний расход на одну зарубку лавы составлял 155 *квтч*, что хорошо совпадало с данными, полученными во время проведения хрононаблюдений.

Расходы на зарубку лавы

Расходы на зарубку лавы состоят из следующих видов затрат:

1) заработная плата;
2) расход основных материалов;
3) расход электроэнергии;
4) отчисления на износ оборудования и капитальный ремонт.

Заработная плата машинистам врубовых машин определялась двумя способами:

1) на основе установленных расценок;
2) по данным нормального баланса рабочего времени.

На шахте установлены следующие нормы выработки по зарубке:

участок № 2 — 153 $м^2$;
участок № 3 — 146 $м^2$.

Стоимость зарубки 1 $м^2$ по основной зарплате машиниста и помощника:

участок № 2 $\frac{750+600}{153} = 8{,}8$ коп;

участок № 3 $\frac{750+600}{146} = 9{,}2$ коп.

По данным нормального баланса рабочего времени получаем следующие нормы выработки на зарубку:

лавы 47—49 $\frac{360-24}{1{,}69 \cdot 1{,}1} = 180$ $м^2$;

лавы 202—204 $\frac{360-29{,}5}{1{,}97 \cdot 1{,}1} = 153$ $м^2$.

Соответственно расходы на зарубку 1 $м^2$ по зарплате:

лавы 47—49 $\frac{750+600}{180} = 7{,}5$ коп;

лавы 202—204 $\frac{750+600}{153} = 8{,}8$ коп.

Результаты расчетов включаем в таблицу 6.

Таблица 6

Нормы выработки и расходы на зарубку по зарплате машиниста врубовой машины и его помощника

	Нормы выработки, в $м^2$		Расходы на зарубку 1 м² по основной зарплате в коп.	
	Установленные на шахте	По нормальному балансу рабочего времени	По установленным нормам	По расчетным нормам
Участок № 2				
лавы 47—49	153	180	8,8	7,5
Участок № 3 . . .				
лавы 203—204 . . .	146	159	9,2	8,8

Нормы выработки по зарубке лавы определены на два рабочих: машиниста врубовой машины и его помощника. По данным хрононаблюдений бригады ТПИ фактическая средняя продолжительность работы помощника машиниста врубовой машины в течение смены составляла:

по лавам 48—49 — 107,4 человекоминут;
по лавам 203—204 — 113,0 человекоминут.

Установленные в лавах участков № 2 и № 3 нормы зарубки не соответствуют также данным нормального баланса рабочего времени машиниста врубовой машины (особенно на участке № 2) и поэтому их следует пересмотреть.

В расходы зарубки по материалам включена только стоимость зубков. Стоимость других материалов, как например смазочных и обтирочных, условно приняты одинаковой и не зависящей от расположения вруба.

Расходы зарубки по зубкам определялись по данным таблицы 7.

Таблица 7

Расходы на зарубку по материалам (зубкам врубовой машины)

	Расход зубков *шт/м²* по нормативам	Расходы на зарубку по материалам *коп/м²*
Участок № 2	0,025	20
Участок № 3	0,034	27

Расходы на зарубку по электроэнергии учитываем по фактическому удельному расходу.

Расходы на зарубки 1 $м^2$ по электроэнергии составляли:

по лавам 47—49 — 0,924.1,15 = 11 коп,
по лавам 202—204 — 1,055.1,15 = 12 коп.

Отчисления на износ оборудования и на капитальный ремонт зависят от годового объема работ на одну врубовую машину. Фактические расходы кроме того зависят от качества ухода за врубовыми машинами и от местных условий работ (крепость сланца, наличие твердых включений, перегрузка двигателя и др.). За неимением фактических данных, определение которых требует весьма длительного периода наблюдений, отчисления на износ оборудования и на капитальный ремонт приняты по данным работ ИГД АН СССР 8,4 рубл., в сутки на одну врубовую машину.

Расходы на зарубку по пачкам *А* и *В* приведены в таблице 8.

По данным таблицы 8 средние расходы на зарубку 1 $м^2$ забоя в пачке *А* больше на 13%. Увеличение расходов на зарубку по пачке *А* обуславливалась большей крепостью сланца этой пачки, что увеличивал удельный расход электроэнергии и зубков врубовой машины, а также расход времени на зарубку 1 $м^2$.

Таблица 8

Расходы на зарубку 1 $м^2$ забоя лавы в копейках

Виды расходов	Лавы 47—49	Лавы 202—204
По зарплате	7,5	8,8
По материалам	2,0	2,7
По электроэнергии . . .	1,1	1,2
По износу оборудования .	5,8	5,8
ИТОГО . .	16,4	18,5

Выводы и предложения

1. Сланец пачки *А* (в лавах 202—204) в среднем по зарубаемости крепче по сравнению со сланцем пачки *В* (в лавах 47—49). Это подтверждалось увеличением удельного расхода электроэнергии и зубков, а также уменьшением скорости подачи врубовых машин.

2. Средняя продолжительность основных и вспомогательных операций приведенная 1 $м^2$ подрубки также было выше при зарубке по более крепкой пачке сланца *А*.

3. Установленные в лавах 48—49 (участок № 2) и 203—204 (участок № 3) нормативы расхода зубков не соответствуют их фактическому износу и поэтому их следует пересмотреть.

4. Врубовые машины КМП-2 в лавах 48- и 203 были перегружены по мощности.

5. Установленные в лавах участков № 2 и № 3 нормы зарубки не соответствуют данным нормального баланса рабочего времени машиниста врубовой машины и его помощника и их следует пересмотреть.

6. Средние расходы на подрубку 1 $м^2$ забоя лавы по пачке А на 13% выше.

7. Основные резервы увеличения производительности зарубки:

1) сокращение простоев за счет устранения их причин;
2) уменьшение продолжительности подготовительно-заключительных и вспомогательных операций за счет замены зубков, растягивания каната и других операций;
3) уменьшение продолжительности основных операций за счет замены врубовых машин КМП-2 и КМП-3 более мощными типа УРАЛ-33.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Х. Арукюла.

НАБЛЮДЕНИЯ ЗА УПРАВЛЕНИЕМ КРОВЛЕЙ НА ШАХТЕ «КИВИЫЛИ»

В отличие от других шахт эстонского сланцевого месторождения на западном крыле шахты «Кивиыли» в лавах вынимаются пачки сланца *B—F* (нижняя часть). На восточном крыле шахты «Кивиыли» разработка производится аналогично другим шахтам и в лавах вынимаются пачки сланца *A—E*.

При различных сочетаниях вынимаемых пачек сланца изменяются условия управления кровлей (высота забоя, коэффициент заполнения выработанного пространства, величина и скорости опускания кровли).

Для исследования управления кровлей на шахте «Кивиыли» бригадой ТПИ были выбраны лавы 48/49 (участок № 2 — выемка пачек *B—F*) и лавы 203/204(участок № 3 — выемка пачек *A—E*).

Управление кровли в лавах шахты Кивиыли производится частичной закладкой.

По паспорту управления кровлей количество бутовых полос составляло: в лавах 48, 49 и 203 — 9; в лаве 203 — 10. Ширина бутовых полос было от 5 до 9 метров. Наиболее широкие полосы располагались у сборного и бортового штреков. Расстояние между бутовыми полосами — 3 *м*. Расстояние от бутовых полос до забоя лавы: в лавах 48/49 — 3,9 *м*; в лавах 203/204 — 4,1 *м*.

Призабойное крепление — два ряда металлических стоек ДРКУ — 3 *В*: расстояние между стойками — 1,8 *м* и между рядами стоек — 1,0 *м*. Расстояние первого ряда стоек от забоя: в лавах 48/49 — 1,2 *м*; в лавах 203/204 — 1,0 *м*.

Продвигание за 1 цикл: в лавах 48/49 — 1,5 *м*; в лавах 203/204 — 1,7 *м*.

Деревянные стойки устанавливались в качестве временного крепления и в «карманах» между бутовыми полосами. Крепление сборных и бортовых штреков производилось рамами (расстояние между рамами 1 *м*).

В лавах 203/204 для поддержания сборного штрека в выработанном пространстве по обе стороны штрека через 5 *м* устанавливались деревянные костры с забутовкой.

При исследовании управления кровлей в лавах 48/49 и 203/204 бригадой ТПИ были проведены следующие наблюдения:

1) замеры с помощью реперов для определения абсолютного опускания и скорости опускания кровли;
2) замеры высоты забоя для определения потерь сланца по мощности;
3) замеры ширины, «карманов» между бутовыми полосами для определения коэффициента заполнения выработанного пространства.

Наблюдения за управлением кровли проводились в лавах 203/204 с 9 августа по 26 августа 1960 года и в лавах 48/49 с 23 августа по 9 сентября 1960 года.

Опускание кровли

Опускание кровли определялось по замерам расстояния от деревянных реперов до почвы пласта.

Бурильщики в каждой исследуемой лаве бурили за цикл в кровлю три шпура длиной 20—30 *см*. Шпуры бурились вертикально на расстоянии 1—2 *м* от забоя и в каждой лаве по трем линиям:

I ряд — в первом «кармане» от сборного штрека (расстояние до штрека — 10 *м*);
II ряд — по середине лавы;
III ряд — во втором «кармане» от бортового штрека (расстояние до бокового целика лавы — 20 *м*).

В шпуры забивались деревянные репера (колья). Общее количество реперов характеризуется данными таблицы 1.

Таблица 1

Количество установленных реперов

	Количество реперов		
	I ряд	II ряд	III ряд
Лава 48	17	17	17
Лава 49	16	16	16
Лава 203	17	16	16
Лава 204	17	18	17

Замеры опускания кровли проводились регулярно в каждом цикле. Замерялись расстояния до почвы от всех реперов в призабойном пространстве лав и по возможности реперов в «карманах» между бутовыми полосами. Меньшая высота забоя и бо́льший коэффициент заполнения выработанного пространства породой затрудняли замеры с помощью реперов, расположенных в лавах 203 и 204. Поэтому общее количество замеров по лавам 203/204 меньше, чем по лавам 48/49.

По результатам замеров опускания кровли определялись средние смещения ее по рядам в лавах и по лавам в зависимости от расстояния до забоя (таблицы 2—6).

Таблица 2

Средние смещения кровли в лаве 48

Лава 48	Смещения, в *см*						
	Расстояние до забоя, в *м*						
	2,1	3,6	5,1	6,6	8,1	9,6	11,1
I ряд	3,7	8,7	13,5	18,5	23,9	28,8	33,7
II ряд	4,0	8,9	13 6	19,7	24,7	28 5	33,1
III ряд	3,7	8,1	13,5	17,8	23,4	27,5	32,2
Средние смещения по лаве 48	3,8	8 6	13,5	18,7	24,0	28,3	33,0
Средние максимальные смещения	6,1	11,0	16,9	22,9	28,4	34,1	38,7

Таблица 3

Средние смещения кровли в лаве 49

Лава 49	Смещения, в *см*						
	Расстояние до забоя, в *м*						
	2,1	3,6	5,1	6,6	8,1	9,6	11,1
I ряд	4,2	10,0	14,0	20,1	25,2	29,4	36 2
II ряд	4,3	9,0	16,0	21,6	26,7	33,0	38,8
III ряд	4,2	8,0	14,0	20,8	26,0	31,2	37,0
Средние смещения по лаве 49	4,2	9,0	14,7	20,8	26,0	31,2	37,3
Средние максимальные смещения	7,3	13,4	18,3	25,0	29,1	35,1	40,6

По данным наблюдений характер опускания кровли в лавах различный:

1. В лаве 48 опускание кровли происходило плавно за

каждым циклом. Наиболее интенсивное опускание кровли наблюдалось 27-го и 30-го августа, 8—9-го сентября, когда скорости опускания кровли достигли 5—6 *мм/час*. 1 сентября в призабойном пространстве лавы наклон кровли превышал допустимый 5% и составлял 5,5—5,8%. В характере опускания кровли по рядам существенных различий не наблюдалось.

2. В лаве 49 наблюдались участки кровли с незначительным наклоном. В сторону выработанного пространства, а реже и в сторону забоя от этих участков наклон кровли превышал допустимый. Опасные наклоны кровли в призабойном пространстве наблюдались 26, 29 августа и 7 сентября. Наиболее интенсивное опускание кровли происходило 26-го августа, 1—2-го сентября и 7—8-го сентября. Максимальная

Таблица 4

Средние смещения кровли в лаве 203

Лава 203	Смещения, в *см*					
	Расстояние до забоя, в *м*					
	2,9	4,6	6,3	8,0	9,7	11,4
I ряд	6,3	13,8	22,0	26,7	33,0	38,3
II ряд	5,2	12,5	18,6	23,8	26,8	32,3
III ряд	5,8	11,2	16,6	22,2	27,0	30,4
Средние смещения по лаве 203	5,8	12,5	18,7	24,2	28,9	33,7
Средние максимальные смещения	10,1	15,8	23,8	27,8	32,1	36,6

Таблица 5

Средние смещения кровли в лаве 204

Лава 204	Смещения, в *см*					
	Расстояние до забоя, в *м*					
	2,7	4,4	6,1	7,8	9,5	11,2
I ряд	5,8	13,1	19,0	25,4	33,4	39,5
II ряд	5,2	13,2	19,6	26,8	34,1	39,5
III ряд	3,6	8,9	14,0	17,9	22,2	29,9
Средние смещения по лаве 204	4,9	11,7	17,5	23,4	29,9	36,4
Средние максимальные смещения	8,5	16,7	21,5	28,9	36,4	42,8

Таблица 6

Средние и средне-максимальные смещения кровли по лавам

Номера лав и условия	Смещения, в *см*					
	Расстояние до забоя, в *м*					
	2,5	4,5	6,5	8,5	10,5	12,5
Лава 48 (опережающая)						
Средние смещения	5,0	11,5	18,5	25,2	31,1	36,6
Средние максимальные смещения	7,5	14,9	22,7	29,9	36,9	42,4
Лава 49 (отстающая)						
Средние смещения	5,5	12,5	20,5	25,2	31,1	36,6
Средние максимальные смещения	8,8	16,3	24,5	30,7	38,2	45,5
Лава 203 (опережающая)						
Средние смещения	4,0	12,0	19,4	25,6	31,2	35,5
Средние максимальные смещения	8,7	15,3	24,3	29,0	34,2	39,4
Лава 204 (отстающая)						
Средние смещения	3,9	11,9	18,9	26,1	33,3	40,3
Средние максимальные смещения	7,5	16,9	23,2	32,0	40,0	47,6

Таблица 7

Максимальные скорости опускания и наклоны кровли в призабойном пространстве лав

	Максимальная скорость опускания, в *мм/час*			Максимальный наклон кровли, в %		
	I ряд	II ряд	III ряд	I ряд	II ряд	III ряд
Лава 48	5,00	5,00	5,32	5,8	5,6	5,5
Лава 49	3,78	4,28	5,26	5,5	5,8	5,3
Лава 203	9.60	4,20	5,82	5,6	5,8	4,8
Лава 204	6,55	6,50	2,93	5,0	5,4	4,2

скорость опускания кровли была 5,3 *мм/час*. Максимальные скорости опускания и наклоны кровли по рядам примерно одинаковые.

3. В лаве 203 наиболее интенсивное опускание кровли происходило 12—13-го, 16-го и 24-го августа. Максимальные скорости опускания и наклоны кровли были в первом ряду, где скорость опускания достигла 9,6 *мм/час*. Наклон кровли в призабойном пространстве превышал допустимые 16, 18 и 22 августа.

4. В лаве 204 наиболее интенсивное опускание кровли наблюдалось 13-го, 17-го, 20-го и 26-го августа. Максимальная скорость опускания кровли 6,55 *мм/час* (I ряд). Наклон кровли в призабойном пространстве превышал 5% — 17 и 18 августа. Скорости опускания кровли и наклон кровли в III ряду были меньше, чем в других рядах.

Максимальные скорости опускания и наклоны кровли в призабойном пространстве лав приведены в таблице 7.

Наблюдения за опусканием кровли в лавах 48/49 и 203/204 показали, что:

1) Среднее абсолютное опускание кровли в призабойном пространстве в лавах 48/49 было на 20—30% больше, чем в лавах 203—204.

2. Среднее абсолютное опускание кровли в «карманах» между бутовыми полосами было примерно одинаковое во всех наблюдаемых лавах.

3) Наибольшие средние абсолютные опускания кровли наблюдались по середине лавы (лавы 48, 49 и 204) и у сборного штрека (лава 203). Наименьшие средние опускания кровли наблюдались по III ряду (второй «карман» от бортового штрека).

4) Качество укладки бутовых полос, количество и податливость крепи не всегда обеспечивали надежное и безопасное

Таблица 8

Высота забоя в лаве 48

Дата измерения	Кол-во измерений	Высота лавы		
		Средняя	Минимальная	Максимальная
24 VIII	19	212,8	210,0	217,0
25 VIII	21	214,5	211,5	216,5
26 VIII	20	213,2	210,3	218,5
31 VIII	20	212,3	205,0	215,6
1 IX	22	211,9	209,5	215,0
3 IX	22	214,3	210,2	217,9
5 IX	20	212,9	210,0	218,0
5 IX	20	213,8	212,0	219,2
6 IX	22	214,1	210,4	216,8
7 IX	19	213,1	210,0	216,0
8 IX	22	211,9	210 0	218,0
9 IX	22	213,1	210,0	220,0

Средняя по всем измерениям 213,2.

управление кровлей. Максимальные наклоны кровли в призабойном пространстве во всех наблюдаемых лавах превышали допустимые (5%). Наибольшее количество наклонов кровли выше 5% наблюдалось в лаве 49.

Таблица 9

Высота забоя в лаве 49

Дата измерения	Кол-во измерений	Высота лавы		
		Средняя	Минимальная	Максимальная
23 VIII	21	212,9	209,4	219,7
25 VIII	20	213,3	210,0	218,2
29 VIII	22	212,8	209,0	220,0
30 VIII	18	213,1	210 0	216 0
31 VIII	20	213,2	210,8	220,3
1 IX	21	214.0	211,7	217,4
2 IX	20	212.8	209,0	219,0
3 IX	22	212,7	208.0	217,5
5 IX	20	212,3	201,5	215,2
6 IX	22	213,4	210,0	223,2
7 IX	19	212,8	210,0	220,0
8 IX	13	212,6	210,0	215,0

Средняя по всем измерениям 213,1.

Таблица 10

Высота забоя в лаве 203

Дата измерения	Кол-во измерений	Высота лавы		
		Средняя	Минимальная	Максимальная
9 VIII	20	178,8	171,4	185,2
11 VIII	19	178,4	172 6	199,3
12 VIII	19	180,8	172,2	186,7
12 VIII	21	183,8	175,1	191,2
16 VIII	28	183,3	176,3	191,0
17 VIII	32	183,3	170,7	193,8
18 VIII	21	181,4	167,0	200,0
20 VIII	20	182,7	175,5	193,0
23 VIII	21	185.0	177,0	198,0
24 VIII	21	184,5	173.5	199,4
24 VIII	22	187,7	175,8	216,0

Средняя по всем измерениям 182,5.

Таблица 11

Высота забоя в лаве 204

Дата измерения	Кол-во измерений	Высота лавы		
		Средняя	Минимальная	Максимальная
10 VIII	21	184,0	172,0	204,0
10 VIII	20	187,3	174,3	194,0
11 VIII	21	189,4	177,0	196,0
12 VIII	23	186,0	169,9	195,0
13 VIII	21	190,1	179,0	197 0
13 VIII	27	184,2	178,0	190,5
16 VIII	18	187,7	177,0	195,0
17 VIII	16	187,0	160,0	191,8
18 VIII	21	186,2	174,5	198,0
18 VIII	21	185,2	170,7	195,0
23 VIII	22	186,4	174,0	195,0
24 VIII	31	190,5	176,5	197,7
26 VIII	22	186,3	174,0	197,5

Средняя по всем измерениям 187,0

5) Для достижения надежного и безопасного управления кровлей следовало добиться улучшения качества укладки бутовых полос и уменьшить расстояние между стойками.

Примечание: В январе месяце 1961 года в лавах 48/49 и 203/204 был утвержден новый паспорт, по которому расстояние между металлическими стойками в рядах сокращалось до 1,6 *м*.

Высота забоя

Высота забоя измерилась через каждые 4 м на расстоянии 1 *м* от линии забоя.

Результаты замеров высоты забоя по лавам приведены в таблицах 8—11.

По данным таблиц 8—11 высота забоя в лавах 203/204 колеблется в значительно более широких пределах, чем в лавах 48/49, т. е. кровля при выемке части пачки «*F*» более ровная, чем при оставлении пачки «*F*» полностью невынутой.

Средняя высота забоя во время наблюдений составляла:

в лаве 48 — 213,2 *см*;
„ „ 49 — 213,1 *см*;
„ „ 203 — 182,5 *см*;
„ „ 204 — 187,0 *см*.

По данным пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб суммарная мощность сланцевых пачек и известняковых прослоек была:

в лавах 48/49 — 214,0 *см*;
в лавах 203/204 — 191,0 *см*.

Следовательно потери по мощности во время наблюдений составляли:

Таблица 12

Замеры ширины «карманов» между бутовыми полосами в лаве 48

Дата замера	Ширина «карманов», в *см*							
	Номера «карманов»							
	1	2	3	4	5	6	7	8
25 VIII . . .	380	340	250	320	350	290	380	270
31 VIII . . .	360	350	310	260	300	280	300	300
3 IX . . .	310	325	375	300	320	320	350	285
5 IX . . .	280	350	380	270	250	280	330	280
7 IX . . .	295	310	320	290	300	300	310	300
8 IX . . .	300	310	300	275	350	350	320	275
9 IX . . .	360	330	305	275	260	320	305	282
Средняя ширина «карманов» . .	326	331	320	284	296	306	328	285
K	40	50	48	20	41	58	46	23

K — условная ширина заполнения «карманов» породой, в *см*.
Длина лавы 48 — 79,0 *м*; средняя ширина бортового штрека — 3,10 *м*.

Таблица 13

Замеры ширины «карманов» между бутовыми полосами в лаве 49

Дата замера	Ширина «карманов», в *см*							
	Номера «карманов»							
	1	2	3	4	5	6	7	8
23 VIII . . .	380	250	295	260	270	280	270	300
25 VIII . . .	365	320	285	290	270	310	300	325
29 VIII . . .	300	300	350	300	275	275	250	350
30 VIII . . .	290	289	250	305	280	370	360	310
31 VIII . . .	290	310	300	220	260	230	280	280
2 IX . . .	360	370	320	300	320	260	260	280
3 IX . . .	350	375	350	320	350	250	300	320
5 IX . . .	330	270	350	280	360	240	280	290
7 IX . . .	330	330	320	260	320	260	280	290
8 IX . . .	300	350	320	275	350	320	250	320
Средняя ширина «карманов»	327	315	313	283	305	281	285	306
K	42	63	72	37	55	45	23	28

Длина лавы 49 — 80,0 *м*; ср. ширина бортового штрека — 3,40 *м*.

в лавах 48/49 — 0,4%;
в лавах 203/204 — 3,3%.

Большие потери сланца по мощности в лавах 203/204 были вызваны оставлением местами пачки *Е* невынутой из кровли.

Для уменьшения потерь сланца участковому надзору следует более внимательно проверить качество буровзрывных работ и при необходимости увеличить количество верхних шпуров и количество *ВВ* в этих шпурах.

Таблица 14

Замеры ширины «карманов» между бутовыми полосами в лаве 203

Дата замера	Ширина «карманов», в *см*							
	Номера «карманов»							
	1	2	3	4	5	6	7	8
9 VIII . . .	280	320	260	270	260	340	290	250
11 VIII . . .	200	190	320	270	220	320	300	250
12 VIII . . .	270	180	330	320	280	250	250	250
17 VIII . . .	250	250	270	260	230	270	260	260
26 VIII . . .	292	301	281	246	265	255	300	235
Средняя ширина «карманов» . .	258	248	292	272	210	286	280	250
К	85	112	108	103	80	72	70	125

Длина 203 лавы — 86,5 *м*; ср. ширина бортового штрека — 2,84 *м*.

Таблица 15

Замеры ширины «карманов» между бутовыми полосами в лаве 204

Дата замера	Ширина «карманов», в *см*								
	Номера «карманов»								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12 VIII .	245	280	245	280	175	280	350	210	210
13 VIII .	300	270	250	320	200	260	350	200	225
13 VIII .	213	274	172	310	268	282	425	215	236
17 VIII .	260	260	260	260	190	240	370	150	260
26 VIII .	270	320	260	200	340	230	390	205	300
Средняя ширина «карманов»	257	280	237	274	235	257	376	194	246
К	64	84	71	60	35	64	150	97	115

Длина 204 лавы — 87,5 *м*; средняя ширина бортового штрека 3,48 *м*.

Коэффициент заполнения выработанного пространства

Для определения фактического коэффициента заполнения выработанного пространства породой бригадой ТПИ проводились регулярные замеры ширины «карманов» между бутовыми полосами.

Результаты этих замеров включены в таблицы 12—15.

Средние коэффициенты заполнения выработанного пространства по лавам приведены в таблице 16.

Таблица 16

Заполнение выработанного пространства породой на границе с призабойным пространством

	Коэффициент заполнения выработанного пространства лав породой, в %	
	в бутовых полосах	в бутовых полосах и «карманах»
Лава 48	65,0	69,1
Лава 49	65,5	70,2
Лава 203	70,2	79,0
Лава 204	69,0	77,5

По данным таблицы 16 коэффициент заполнения выработанного пространства породой выше в лавах 203/204. Однако, общее количество отбираемой в лавах породы с 1 $м^2$ ухода забоя несколько выше в лавах 48/49, поскольку высота забоя в этих лавах больше.

Наблюдения в лавах 48/49 (выемка пачек сланца *B—F*) и 203/204 (выемка пачек сланца *A—E*) шахты «Кивиыли» показали, что характер опускания кровли в лавах различный. Короткая продолжительность наблюдений не позволила точно определить зависимости характера опускания кровли от применяемого варианта выемки пачек сланца и расположения лавы.

В лавах 203/204 средняя высота забоя лавы на 13% меньше и коэффициент заполнения выработанного пространства породой на 10% больше, чем в лавах 48/49. По наблюдениям это определяет уменьшение среднего абсолютного опускания кровли в призабойном пространстве лав 203/204 на 20—30% по сравнению с лавами 48/49.

Опасные наклоны кровли в призабойном пространстве наблюдались во всех исследуемых лавах. Это указывает на необходимость улучшения качества укладки бутовых полос и увеличения плотности призабойной крепи.

По наблюдениям нижняя часть пачки *F* по сравнению с пачкой *E* значительно легче отрывается от пород кровли. Это определяет более ровную кровлю и уменьшает потери по мощности при выемке пачек сланца *B*—*F*.

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 198 1962

Х. Х. Арукюла

КАЧЕСТВО СЛАНЦА В ЛАВАХ ШАХТЫ «КИВИЫЛИ»

В лавах участка № 2 шахты «Кивиыли» зарубка производится по пачке сланца *B* и вынимаются пачки сланца *B—F*. Из пачки *F* вынимается только нижняя часть. Выемка нижней части пачки *F* с большим содержанием породных конкреций значительно осложняет породоотборку в забое и поэтому бесбраковочная норма породы (допустимое количество породы) на одну вагонетку составляет на участке № 2 — 180 *кг*, а на участке № 3, где зарубка производится по пачке сланца *A* и вынимаются пачки сланца *A—E*, 170 *кг*.

Зарубка по разным пачкам сланца и выемка пачек сланца *A* или *F* вызывают изменение качества сланца и оказывают влияние на условия и стоимость добычи и переработки сланца в туннельных печах и газогенераторах [1,2].

Определенное влияние на качество сланца оказывает и характеристика промышленного пласта сланца, которая изменяется даже в пределах одного шахтного поля.

Для определения влияния расположения лавы и сочетаний вынимаемых пачек на качество добываемого сланца бригадой ТПИ отобрались пластово-дифференциальные, пластово-промышленные и эксплуатационные пробы. Местами отбора проб были выбраны лавы участка № 2 и участка № 3. Лавы участка № 2 располагаются в западной части шахтного поля и лавы участка № 3 в восточной части шахтного поля.

Пластово-дифференциальные и пластово-промышленные пробы

Пластово-дифференциальные и пластово-промышленные пробы отбирались:

1) 18—20 сентября 1960 года на участке № 3 со стены сборного штрека лав 203/204 в непосредственной близости (2 *м*) от расположения забоя лавы 203;

Таблица 1

Технико-химическая характеристика пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб участка № 2 (лавы 48/49).

а) Пластово-дифференциальная проба

	Пачка	Мощность пачки, *м*	Содержание сланца, % по объему	Содержание сланца, % по весу	Удельный вес, *т/м²*	Производительность по чистому сланцу, *т/м²*	Результаты анализа: Влажность, %	CO_2 %	Зола, %	Органика, %
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
	F	**0,50** / 0,36	71	63	1,58	0,56	8,1	23,9	50,7	25,2
	E	**0,37** / 0,28	75	65	1,43	0,40	8,0	20,6	45,5	33,9
	D	**0,21** / 0,18	85	80	1,60	0,28	7,8	19,5	53,9	25,6
	C	**0,31** / 0,26	84	79	1,68	0,44	8,3	22,5	50,7	26,8
	B	**0,28** / 0,26	91	87	1,42	0,36	9,1	16,7	41,7	41,6
	A	**0,23** / 0,16	70	61	1,57	0,25	8,2	22,5	51,3	26,2
Итого, средняя	*B—F*	**1,67** / 1,33	79	73	1,53	2,04	8,3	21,1	48,4	30,4
Итого, средняя	*A—F*	**1,90** / 1,49	78	71	1,54	2,29	8,2	21,3	48,9	29,9
Итого, средняя	*A—E*	**1,40** / 1,13	81	73	1,53	1,73	8,3	20,5	48,3	31,2

б) Пластово-промышленная проба

	B—F	**1,67** / 1,32	83	76	1,53	2,12	8,1	21,7	49,4	28,9

Примечания: Пачка *A'* включена в пачку *A*; «Чертова кожа» включена в пачку *E*; в числителе приведена общая мощность пачек (с конкрециями), а в знаменателе мощность пачки по чистому сланцу без конкреций.

Таблица 2

Техно-химическая характеристика пластово-дифференциальных и пластово-промышленных проб участка № 3 (лавы 203/204).

а) Пластово-дифференциальная проба

	Пачка	Мощность пачки, *м*	Содержание сланца, % по объему	Содержание сланца, % по весу	Удельный вес, *т/м³*	Производительность по чистому сланцу, *т/м²*	Результаты анализа: Влажность, %	CO_2, %	Зола, %	Органика, %
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
	F	**0,62** / 0,46	75	67	1,58	0,73	9,8	24,8	51,5	23,7
	E	**0,28** / 0,27	96	93	1,43	0,38	11,6	13,9	43,1	43,0
	D	**0,12** / 0,12	97	95	1,60	0,19	9,4	13,2	51,6	35,2
	C	**0,34** / 0,26	77	71	1,68	0,44	10,1	20,3	49,6	30,1
	B	**0,42** / 0,41	93	97	1,42	0,58	10,1	15,2	42,2	42,6
	A	**0,20** / 0,15	76	68	1,57	0,23	14,2	17,7	50,0	32,3
Итого средняя	*A—E*	**1,36** / 1,21	89	87	1,51	1,82	11,0	16,4	46,3	37,4
	A—F	**1,98** / 1,67	84	82	1,54	2,61	10,6	19,0	47,9	33,1
	B—F	**1,78** / 1,52	87	83	1,53	2,37	10,1	19,1	47,7	33,2

б) Промышленная проба

	A—E	**1,36** / **1,17**	86	81	1,51	1,77	9,7	19,3	47,6	33,2

Примечания: Пачка *A'* включена в пачку *A*; «Чертова кожа» включена в пачку *F*; в числителе приведена общая мощность пачек сланца с конкрециями, а в знаменателе мощность пачек по чистому сланцу без конкреций.

2) 21—23 сентября 1960 года на участке № 2, со стены сборного штрека лав 48/49 в 50 метрах от погрузочного пункта лав.

Результаты замеров и анализов, а также соответствующих расчетов по пластово-дифференциальным и пластово-промышленным пробам приведены в таблицах 1 и 2.

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что характеристика промышленного пласта сланца в пределах шахтного поля «Кивиыли» значительно изменяется.

Эксплуатационные пробы

Для определения качества добываемого участками № 2 и № 3 сланца в ОТК шахты «Кивиыли» отбирались эксплуатационные пробы из добычи лав 48/49 и 203/204.

Отбор проб производился с 19 по 23 сентября 1960 года. Для определения выхода III сорта, работниками ОТК был перемонтирован лоток, что дало возможность выдать III сорт отдельным потоком.

Для получения более полной характеристики добываемого сланца пробы из каждой лавы отбирались в течение двух циклов.

Из сланца первого цикла порода не отсортировалась, а из сланца второго цикла отсортировывалась в ОТК шахты. Пробные вагонетки отбирались из каждого состава наблюдаемой лавы через каждые десять вагонеток в течение всего цикла.

Большое содержание влаги затрудняло отбор породы и отделение мелочи из сланца лавы 204, поэтому пробы из этой лавы отбирались в течение 3 циклов.

Одновременно с определением выхода классов сланца +25 *мм*, —25 *мм* (III сорт) и породы работники ТПИ отобрали регулярно (из каждой вагонетки) пробы для технического анализа (определение содержания органического вещества, золы и влаги). Пробы для технического анализа отбирались лопатой с ленточных конвейеров в ОТК шахты и накапливались в течение одного цикла в деревянные ящики по классам. Таким образом из каждого цикла лавы были отобраны две технических пробы средним общим весом 170 *кг*.

Для исследования качества сланца из первого состава после взрывания бригадой ТПИ была отобрана специальная проба из лавы 48 (проба № 3).

Результаты эксплуатационных проб и их технических анализов приведены в таблицах 3 и 3а.

Из данных таблиц 3 и 3а следует, что средний выход III сорта и породы на участке № 2 выше. Однако, для более точ-

Таблица 3

Качество добываемого сланца

№№ п. п.	Место отбора пробы (№ лавы)	Выход классов сланца и породы в ОТК шахты						
		Общий вес кг	Сланец с породой				Порода из класса +25 мм	
			+25 мм		—25 мм			
			кг	%	кг	%	кг	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	48	21032	14808	70,4	6224	29,6	—	—
2.	48	9902	5950	60,1	3952	39,9	1811	18,4
3.	48	2536	1882	74,3	653	25,7	670	26,4
4.	49	16175	12103	74.8	4072	25,2	—	—
5.	49	16003	10534	65,9	5469	34,1	3391	21,2
Ср. по участку № 2								
При обогащении		—	—	64,5	—	35,5	—	20,6
Без обогащения		—	—	72,3	—	27,7	—	—
Ср. по всем пробам		—	—	69,0	—	31,0	—	—
1.	203	25779	16578	64,4	9201	35,6	—	—
2.	203	14126	9212	65,4	4914	34,6	2592	18,5
3.	204	23850	18079	75,8	5771	24,2	—	—
4.	204	30470	24926	81,8	5544	18,2	—	—
5.	204	17531	13459	76,7	4072	23,3	3296	18,8
Ср. по участку № 3								
При обогащении		—	—	71,9	—	28,1	—	18,6
Без обогащения		—	—	74,4	—	28,4	—	—
Ср. по всем пробам		—	—	71,8	—	28,2	—	—

Таблица 3-а

Качество добываемого сланца

№№ п п	Место отбора пробы (№ лавы)	Пробы к техническому анализу					Результаты технического анализа				
		Класс +25 мм Общий вес кг	Класс +25 мм				Класс —25 мм Общий вес кг	Класс +25 мм		Класс —25 мм	
			сланец		порода			Органика %	Влажность %	Органика %	Влажность %
			кг	%	кг	%					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1.	48	108,9	65,4	60,2	43,5	39,8	103,2	28,3	7,3	34,9	10,1
2.	48	67,1	60,8	90,6	6,3	9,4	65,2	38,5	8,7	36,6	9,1
3.	48	9,5	9,0	94,8	0,5	5,2	9,6	32,0	6,6	34,3	7,8
4.	49	93,8	55,0	58,7	38,8	41,3	52,0	26,1	7,4	35,1	9,4
5.	49	73,5	67,7	92,1	5,8	7,9	58,2	38,7	8,8	35,4	9,1
Ср. по участку № 2											
При обогащении		—	—	91,6	—	8,4		38.2	8,6		
Без обогащения		—	—	59,5	—	40,5	—	27,2	7,3		
Ср. по всем пробам		—	—							35,3	9,4
1.	203	97,0	65,5	67,5	31,5	32,5	53,4	29,9	7,9	35,5	9,6
2.	203	64,9	61,1	94,2	3,8	5,8	62,8	38,1	9,2	35,5	11,5
3.	204	106,4	69,4	65,3	37,0	34,7	92,0	28.0	8,7	34,3	17,5
4.	204	105,5	71,5	67,8	34,0	32,2	94,2	30.0	8,6	33,6	17,3
5.	204	91,2	85,2	93,4	6,0	6,6	94,5	36,4	11,4	33,2	13,0
Ср. по участку № 3											
При обогащении		—	—	93,7	—	6,3		37,1	10,5		
Без обогащения		—	—	67,0	-	33,0		29,4	8,3		
Ср. по всем пробам		—	—							34,4	12,9

ного определения выхода III сорта необходимы дополнительные опробования в течение более длительного периода времени, поскольку выход III сорта по данным таблицы колеблется в широких пределах, даже на одном участке и в одной лаве (сравнить лавы 203 и 204, а также отдельные пробы из лав 48 и 49).

Сланец из первого состава после взрывных работ в лаве 48 содержал значительно меньше мелочи и больше породы, чем сланец из следующих составов. Содержание органического вещества и влаги сланца первого состава были ниже, поскольку в первый состав погружался навалоотбойщиками главным образом пачка *F*.

Среднее содержание органического вещества на сухой сланец класса +25 *мм* выдаваемого из лав составляло:

для лав 48/49 — 27,2%;
для лав 203/204 — 29,4%.

Среднее содержание органического вещества на сухой обогащенной в ОТК шахты сланец класса +25 *мм* составляло:

для лав 48/49 — 38,2%;
для лав 203/204 — 37,1%.

По данным ранее проведенных научно-исследовательских работ [2] экономически оптимальное содержание органического вещества перерабатываемого сланца составляет:

для шахтных генераторов — 27—28%;
для туннельных печей — 34%.

Следовательно добываемый участками № 2 и № 3 сланец целесообразно отправить на переработку в шахтные генераторы без обогащения и в туннельные печи с обогащением на поверхности, как это и производится на комбинате «Кивиыли». Однако количество породоотборщиков на поверхности недостаточное и поэтому среднегодовое фактическое содержание органического вещества сланца, отправляемого на переработку в туннельные печи, составляло в 1960 году 30,7% что значительно ниже оптимального.

Для получения сланца с оптимальным содержанием органики следует увеличить количество породоотборщиков или переходить на камерную систему разработки с механизацией навалки сланца и построить цех механического обогащения (по опыту шахты № 10), что ликвидировало бы тяжелый ручной труд при навалке и обогащении сланца и обеспечило бы значительное снижение себестоимости сланца.

По данным таблицы 3-а среднее содержание органического вещества на сухой сланец III сорта, выдаваемого из лав, составляло: для лав 48/49 — 35,3%;
для лав 203/204 — 34,2%.

Большое содержание органического вещества III сорта из лав 48/49 объясняется измельчением части более богатого органическим веществом пачки В зарубкой в III сорт.

Выводы

1. Характеристика промышленного пласта сланца в пределах шахтного поля «Кивиыли» значительно изменяется:

а) содержание органического вещества в сланцевых пачках на западном крыле шахтного поля «Кивиыли» (лавы 48/49) меньше, чем на восточном крыле (лавы 203/204);

б) суммарная мощность пачек сланца и выход горной массы с 1 $м^2$ по участкам № 2 и № 3 (лавы 48/49 и 203/204) примерно одинакова. Однако выход чистого сланца с 1 $м^2$ на участке № 3 (лавы 203/204) выше за счет уменьшения количества конкреций в сланцевых пачках.

2. Выемка нижней части пачки «*F*» и большое количество конкреций в сланцевых пачках на участке № 2:

а) увеличивало среднее количество видимой породы в рядовом сланце до 20,6% (на участке № 3 — 18,6%);

б) уменьшило среднее содержание органического вещества в рядовом сланце класса +25 *мм* до 27,2% (на участке № 3 — 29,4%).

3. На участке № 2 в первый состав после взрывных работ погружается в основном сланец пачки *F* с конкрециями. Поэтому первый состав из лавы 48 содержал значительно меньше мелочи, органического вещества и влаги, а породы больше, чем сланец из следующих составов.

4. Без механического обогащения трудно получить сланец с оптимальным содержанием органического вещества для переработки в туннельных печах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бюллетень «Горючие сланцы» 1961, № 3.
2. Вопросы техники и экономики промышленного полукоксования горючих сланцев, вып. 1. Гостоптехиздат, 1957.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. А. Я. Аарна, П. Р. Лагеда. О некоторых общих вопросах развития сланцехимической промышленности в Эстонской ССР 3
2. А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев. (Сообщение I). Выделение и перегонка фенолов 15
3. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев. (Сообщение II). Обзор литературных данных по исследованию фенолов переработки твердого топлива 29
4. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев. (Сообщение III). Разработка математических методов структурно-группового анализа фенолов 43
5. А. И. Кэстнер. Исследование состава фенолов генераторной смолы горючих сланцев. (Сообщение IV). Структурно-групповой анализ высших фракций фенолов 57
6. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет. Об отверждении эпоксидных смол, синтезированных из фенолов сланцевой смолы . . . 69
7. Х. Т. Раудсепп, А. П. Майдре. Исследование методов получения клеевых смол на базе высших фракций фенолов сланцевой смолы 77
8. Х. Т. Раудсепп, Э. Л. Раявее. О составе фенолов подсмольных вод разных систем установок термической переработки горючего сланца 93
9. Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Определение фенолов в виде кислых сложных эфиров серной кислоты 101
10. Х. Т. Раудсепп, М. Д. Миккал. Об окислении низших углеводородов кислородом окисей металлов 109
11. К. А. Каск, Х. Я. Тамвелиус, И. К. Вяхи. О применении полукокса туннельных печей в качестве заполнителя в асфальтобетоне 117
12. Э. К. Сийрде. Теория и практика дистилляции с водяным паром 125
13. А. А. Богданов. Исследование кальциевых солей фенолов сланцевой смолы для противогнилостной защиты древесины (Сообщение I). 133
14. Х. А. Силланд. Исследование возможностей устранения механических примесей из смолы установки с твердым теплоносителем. (Сообщение II). 153
15. М. А. Вейдермаа Эстонский фосфорит как сырье для производства суперфосфата 159
16. Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, В. Э. Валликиви. Об исследовании газодинамики зернистого слоя (Сообщение 2) . . . 173

17. Э. К. Сийрде, Э. Г. Уус, В. Э. Валликиви. Исследование масообмена в условиях взвешенного слоя. (Сообщение III). . 189
18. Э. Н. Теаро, Э. К. Сийрде. Процесс дистилляции с водяным паром. (Сообщение II). 201
19. В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. Процесс дистилляции с водяным паром. (Сообщение III). 211
20. М. М. Раукас, Э. К. Сийрде, С. Р. Кюлм. Скорость разложения озона в различных водах 219
21. М. А. Вейдерма, Я. Я. Ансо, С. П. Касесалу. О содержании карбонатов в фосфатах 233
22. Х. Х. Арукюла. Зарубка сланцев по пачкам «А» и «В» в условиях шахты «Кивиыли» 239
23. Х. Х. Арукюла. Наблюдения за управлением кровлей на шахте «Кивиыли» 251
24. Х. Х. Арукюла. Качество сланца в лавах шахты «Кивиыли» . 263

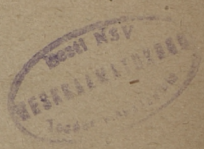
СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
IX

Таллинский политехнический институт

Редактор А. Аарна
Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 15 V 1962. Подписано к печати 3 XII 1962. Бумага 60×90 1/16. Печатных листов 17,0 . Учетно-издательских листов 14,5. Тираж 600 экз. МВ-09620. Заказ № 3878.

Типография «Коммунист», Таллин, ул. Пикк 2.

Цена 1 рубль.

1 руб.