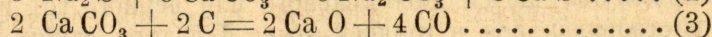
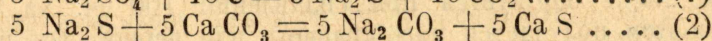
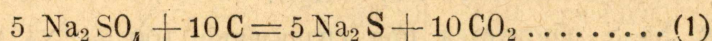


Проф. В. И. Минаев.

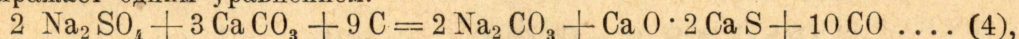
Адъюнкт химической технологии.

Оптимум температуры и времени восстановительного плавления натриевого сульфата с углем.

1. Тема. Процесс содовой плавки по Леблану выражается такой схемой:



Теоретическая сторона этого классического процесса освещена исследованиями Госсая, Кольба и в особенности работами Шерер—Кестнера. Читая эти уравнения, мы видим, что прежде всего происходит восстановление сульфата натрия (Na_2SO_4) в сернистый натрий (Na_2S) при одновременном выделении угольного ангидрида (CO_2); образовавшийся Na_2S в момент плавления пропитывает углекислую известь и, вступая с нею в двойное разложение, дает сернистый кальций и соду. Кроме того, от действия жара, часть Ca CO_3 разлагается на известь и углекислый газ, а последний с избытком угля дает окись углерода, что в конце разложения становится очевидным, вследствие появления синего пламени. Всю сумму реакций содовой плавки Д. И. Менделеев выражает одним уравнением:



указывая на то, что количество смешиваемых веществ в заводском производстве действительно подходит к отношению, требуемому этим уравнением и отмечая особую важность избытка извести в содовом плаве в виде почти неизменяемой водою системы $\text{Ca O} \cdot 2 \text{ Ca S}$. Это соединение имеет особо важное значение в последующем выщелачивании содового плава ¹⁾.

Для нашего исследования из всей совокупности химических превращений, имеющих место в содовой плавке по Леблану, мы взяли лишь первую реакцию в обособленном виде, т. е. так, как она изображена уравнением (1). Несомненно, конечно, что чем полнее протекает эта реакция, т. е. чем большим выходом Na_2S она сопровождается в подходящих условиях, тем выгоднее будет и дальнейший процесс образования соды; с другой стороны эта реакция и выяснение условий ее течения представляют интерес безотносительно к содовой плавке, тем более, что имеющаяся здесь в нашем распоряжении русская и немецкая справочная химическая литература не давала нам вполне ясных и исчерпывающих материалов по интересующему нас вопросу. Поэтому мы думаем, что предлагаемое небольшое исследование имеет некоторый общий интерес.

Побудительной причиной для данного исследования было с одной стороны вполне естественное для нашего времени стремление будировать государственную и частно-общественную промышленную инициативу к поднятию производительных сил обширной Сибири путем использования местных сырьевых ресурсов в виде громадных запасов природной самосадочной глауберовой соли (мирабилит) и сульфата (тенардит), именуемых на местном наречии «гуджиром» ²⁾ и с другой стороны профессиональный долг и академическая

¹⁾ См. «Основы Химии» Д. И. Менделеева. 8 изд. 1906, стр. 207 и доп. [340]

²⁾ Этому вопросу был посвящен мой доклад «О содовой промышленности для Сибири» в Обществе Сибирских Инженеров (ноябрь 1917 г.), напечатанный в виде отдельной «Записки об организации содового дела на запасах природной самосадочной глауберовой соли», 1918.

Второй доклад о том-же был прочитан в Сибпромбюро В. Н. Х. (ноябрь 1921 г.) и представлена в Сиб. Гос. План. Комиссию докладная записка в переработанном виде «Об основной химической индустрии для Сибири» (декабрь 1921).

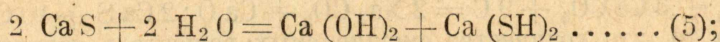
обязанность вовлечь живым образом в это дело своих учеников—будущих деятелей отечественной химической промышленности ¹⁾).

2. Литературные данные, касающиеся реакции образования Na_2S , мы находим у Любавина (Техническая химия), Менделеева (Основы химии) и др. Наиболее полные сведения дает Даммер (Anorganische Chemie). Так, по Кирхеру, Na_2S в виде вещества мясо-красного цвета с выделением тепла образуется в лабораторных условиях при пропускании H_2S через измельченный Na OH . Из раствора Na OH , на половину насыщенного сероводородом, при испарении и охлаждении выпадает $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

По Бертье Na_2S обрзывается при сплавлении 100 чч. Na_2SO_4 с 20 чч. угля (5:1); при этом получается мясо-красного или черного (от избытка угля) цвета масса, растворяющаяся в горячей воде. Для того, чтобы предупредить приставание плава к стенкам сосуда, в котором ведется плавление, Жан при-мешивает к смеси сульфата и угля Ba SO_4 в значительном количестве, что делает массу пористой. Этому требованию должна отвечать и магнезия. Бельгуру удалось найти в сильно спрессованной смеси коксового порошка с графитовым хорошо сопротивляющийся материал для сосудов под плавку.

Вельдон приводит вместе сульфат натрия и уголь сначала в раскаленное состояние, после чего реакция идет гладко и быстро и получается почти только Na_2S .

Заслуживает внимания данный Дельбигом способ получения Na_2S из содовых остатков; а именно,—смесь последних с Na_2SO_4 извлекается водой, при чем сначала возникает гидрат окиси кальция и сульфгидрат кальция:



далее гидрат окиси кальция, реагируя с содой, дает Na ON , который с сульфгидратом кальция образует Na_2S .

У Даммера кроме вышеотмеченной пропорции Na_2SO_4 : уголь = 5:1 (по Бертье) встречается указание на пропорцию 4:1, а также на физические свойства плава,—его цвет и пористость.

У Любавина находим указание на то, что Леблан в своем рецепте приготовления соды употреблял древесный уголь, который вследствие своей пористости и малого содержания золы очень пригоден для данной цели, но теперь он слишком дорог и поэтому обыкновенно берется каменный уголь. Для плавки идет также и кокс; последнего впрочем следует брать несколько больше, чем каменного угля, и плавку вести дольше (в $1\frac{1}{2}$ раза против обыкновенного), потому что кокс труднее вступает в реакцию. Материалы должны быть измельчены и перемешаны.

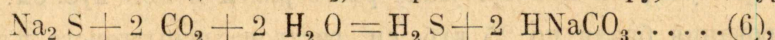
Что касается пропорций сульфата натрия и угля (не считая мела или известняка), то в Леблановском процессе по данным Любавина применялись следующие количества:

- а) по Леблану: на 100 чч. прокаленного Na_2SO_4 —50 чч. древесного угля,
- б) по Кольбу: на 106 чч. продажного Na_2SO_4 —52,5 чч. жирного каменного угля,
- в) по Мактью: на 100 чч. Na_2SO_4 —40 чч. угля,
- г) по Лунге: на 100 чч. Na_2SO_4 —46-52 чч. каменного угля,
- д) заводские пропорции (по Лунге): на 100 чч. Na_2SO_4 —от 30 до 75 чч. каменного угля, а в среднем отношение названных материалов берется 6. или м. близко к 2:1, что отличается от вышеприведенных данных, взятых у Даммера.

¹⁾ В 1916—17 уч. году по поручению Хим. фак-та Т. Т. И. я читал специальный курс химической технологии минеральных веществ. Из числа студентов, специализировавшихся в данной области,—А. П. Селиванов и М. Н. Михайлов принимали живейшее участие в разработке нашей темы.

Литературные данные, касающиеся температурных условий Леблановского процесса, также не отличаются полнотой. Помимо того, что выше было указано о доведении смеси сульфата с углем до раскаленного состояния (по Вельдону), Ф. Фишер дает для Леблановского процесса более точные указания на то, что температура на первом поду содовой печи, где жар доходит до светлого красного каления, достигает 713° и к концу процесса повышается до 932° .

Менделеев, описывая процесс превращения сернонатриевой соли в соду, говорит только о «сильном накаливании» смеси Na_2SO_4 с углем и углекислосточковой солью и т. д. Считаю особенно важным отметить здесь, что Д. И. Менделеев из множества разнообразнейших способов получения соды останавливается¹⁾ на способе Госсая, который готовит из Na_2SO_4 при накаливании с углем Na_2S , растворяет его в воде и раствор в коксовых башнях подвергает действию избытка CO_2 , при чем образуется H_2S (газ, могущий при полном сжигании давать SO_2 , а при неполном серу) и двууглек. сода:



из нее при накаливании получается сода и CO_2 . Способ этот, по мнению Д. И. Менделеева, пригоден для переработки природной Na_2SO_4 , тем более, что H_2S дает серу в виде побочного продукта.

Имея в своем распоряжении вышеприведенный литературный материал, можно лишь констатировать, что столь важные вопросы, как вопросы о наиболее выгоднейшей температуре плавки, продолжительности процесса, влиянии времени и температуры на ход данной реакции и на ее окончательный эффект, т. е. на физические свойства плава и на выход Na_2S , освещены далеко неполно, а вместе с тем разрешение этих вопросов имеет не только большой теоретический интерес, но также и интерес практический. Для освещения отмеченных влияний температуры и времени на ход реакции и на ее окончательный эффект была предпринята наша работа в лабораторных условиях; вместе с тем нам удалось подметить некоторые характерные признаки течения названной реакции, которые могут иметь приложение в практике при ведении процесса и контроле над ним.

3. Исходными материалами для нашей работы были: природный сибирский сульфат, каменный уголь, а потом и древесный березовый уголь. Сульфат был предоставлен нам из образцов, имевшихся в одной из лабораторий Института, одного из озер (нам неизвестного) Кулундинской степной озерной цепи. Этот сульфат имел состав:

Na_2SO_4	95,63%	} 99,80% + 0,20 нерастворимого осадка.
NaCl	1,86%	
H_2O	2,31%	

Заметим здесь кстати, что впоследствии мы имели мирабилит из высохшего озера Тусколь с содержанием до 98% сернонатриевой соли, считая на обезвоженный продукт, с ничтожным содержанием NaCl (0,14—0,18% в водном соединении) и CaSO_4 (0,34—0,45%) и также при отсутствии магниевых солей, что очень важно для Леблановского содового процесса.

Что касается каменного угля, то для его характеристики приводим здесь его анализ:

С максимум.....	92,32	Н максимум.....	4,72
минимум.....	90,32	минимум.....	4,05
О : N максимум.....	5,46	Тепл. способность	
минимум.....	3,39	максимум.....	8824
Кокса максимум.....	86,61	минимум.....	8591
минимум.....	82,84	Летучих веществ от 14,16 до 16,35%	
Золы.....	4,79	H_2O	0,75
S.....	0,63	N.....	1,10

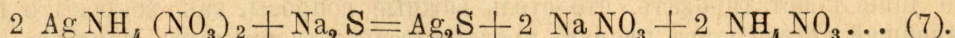
¹⁾ Основы химии, 8 изд. (1906), стр. 578 в доп. [340].

Соответственно приведенному составу нашего сульфата и каменного угля в количественные соотношения $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C}$ в их смеси и соответственно в расчет выхода Na_2S вводилась поправка на чистоту.

4. Определения Na_2S в получаемых плавах производились по методу Лестеля (Lestelle). Основанием этого способа служит нерастворимость Ag_2S в аммиаке. Приготовление необходимого для титрования аммиачно-серебряного раствора предписывается следующим рецептом: 13,345 гр. чистого Ag растворить в чистой HNO_3 , прибавить 250 куб. см. раствора аммиака и разбавить водой до 1 литра. Каждый куб. см. такого раствора соответствует 0,005 гр. Na_2S .

Мы для приготовления аммиачно-серебряного раствора брали чистое AgNO_3 в соответствующем по расчету количестве (21,006 гр.). Раствор сохранялся в закрытой склянке, одетой черной глянцевой бумагой. Весь обычный наш плав (из 4 гр. сульфата и 1 гр. угля) растворялся в 500 куб. см. воды.

Для титрования брали по 25 куб. см. раствора испытуемого плава, помещали в коническую колбу, нагревали до кипения, прибавляли аммиака и приливали из бюретки по каплям аммиачно-серебряный раствор до тех пор, пока не прекращалось образование черного осадка Ag_2S . Схему реакции титрования можно изобразить так:



Чтобы точнее заметить конец реакции, следует через короткие промежутки времени энергично взбалтывать титруемый раствор; мелкие частички образующегося Ag_2S собираются в черного цвета крупу, отчего раствор становится снова прозрачным, хотя и окрашен в желтоватый цвет. Конец титрования замечается отчетливо и при некотором навыке очень легко: от одной излишней капли раствор сразу приобретает (всегда после взбалтывания) фиолетово-коричневый оттенок, что свидетельствует о конце реакции образования Ag_2S , т. е. еще одна-другая осторожно прилитая капля уже не изменяет окраски. Если раствор оказывается перетитрованным, то в этом нетрудно убедиться обратным титрованием, последствием чего обязательно снова должна появиться желтая окраска.

5. Предварительные опыты. Не имея никаких указаний относительно продолжительности и температурных условий плавления, мы первые опыты ставили с ориентировочной целью. Для опытов брали смесь нашего сульфата и угля в пропорции 4:1¹⁾. Отвешенные части компонентов тщательно перемешивались и помещались в фарфоровые тигли с крышками. Все тигли одной емкости с одинаковыми зарядами (5 гр. смеси) подвергались прокаливанию и плавлению на бунзеновских горелках, тщательно подобранных по одинаковости силы их пламени, при чем каждый тигель был на огне разное время от 2¹/₂ до 6¹/₂ часов. Этот *первый* опыт нельзя считать удачным, но он дал ценные указания на то, что продолжительное стояние плава на огне не только не увеличивает выхода Na_2S , но прямо сводит количество его к нулю. Причиной этого явления, повидимому, служит процесс окисления Na_2S и переход его в более устойчивые соединения— Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др. Температура плавления в этом первом опыте не определялась, но предполагалось, что она была во всех случаях одинакова. Результаты определений и подсчетов выхода Na_2S сведены в таблицу I и, соответственно, на диаграмме изображены кривой I—I.

¹⁾ Теоретически по уравн. (1) на 4 части Na_2SO_4 для сплавления требуется 0.7 части углерода, или по расчету 0.78 частей угля вышеприведенного состава. В соответствии с чистотой нашего сульфата (95.63% Na_2SO_4) в указанном соотношении вместо 4 частей нужно было бы брать 4.2 части. Некоторый избыток угля (напр., 1.00 часть вместо 0.78) практически необходим, т. е., несомненно, частью он сгорит, не успев восстановить Na_2SO_4 в Na_2S , а частью просто не войдет в реакцию.

Первый опыт.

Таблица I.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата (= 3,8 гр. Na_2SO_4): 1 гр. угля.						
№№ плава.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. амм.—серебр. раст- вора, пошедшего при титровании		Выход Na_2S		Темпер. плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава, ра- створен. в 500 к. см. (вычислено по предыдущему).	в грам.	в ‰	
1	2 ч. 30 м.	1.00 к. см.	20 к. см.	0.10	4.78	Не опреде- лялась.
2	3 ч. 30 м.	2.65 >	53 >	0.265	12.68	
3	4 ч. 30 м.	1.90 >	38 >	0.19	9.09	
4	5 ч. 30 м.	0.10 >	2 >	0.01	0.47	
5	6 ч. 30 м.	0.00 >	0 >	0.00	0.00	

Теоретически из 4 гр. нашего сульфата (= 3.8 гр. Na_2SO_4) должно получиться 2.69 гр. Na_2S (100‰); наивысший выход, достигнутый здесь, составляет лишь 0.265 гр. (12.68‰).

Так как жара бунзеновской горелки было очевидно не достаточно, чтобы прогреть и сплавить всю насадку тигля в короткий промежуток времени и б. или м. одновременно-равномерно (в тиглях первого опыта оставались очаги смеси сульфата и угля совершенно не прореагировавших), второй опыт с 10 тиглями и с насадкой того же состава был изменен в том смысле, что каждый тигель, простояв положенное время на бунзеновской горелке, и т. об. прогревшись, подвергался еще дополнительному 15-минутному прокаливанию на горелке Теклю. Дополнительные тигли имели целью выяснить поведение плава в более короткие промежутки времени, начиная от одного часа и до четырех часов. Результаты этого опыта приводятся в таблице II и изображены на диаграмме кривой II—II.

Второй опыт.

Таблица II.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата (= 3,8 гр. Na_2SO_4): 1 гр. угля.						
№№ плава.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. амм.—серебр. ра- створа, пошедшего при титровании		Выход Na_2S		Т-ра плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава, ра- створен. в 500 к. см. (вычислено по предыдущему)	в гр.	в ‰	
1	1 ч. —	11.3 к. см.	226 куб. см.	1.13	54.06	Т-ра, измеренная пирометром Леша- телье, была — а) в верхнем слое плава 370°, б) в середине плава — 500-500°, в) еще ниже около 650-680° и у стенок тигля, очевидно, еще выше.
2	1 ч. 30 м.	13.0 >	260 >	1.30	62.20	
3	1 ч. 45 м.	10.9 >	218 >	1.09	52.15	
4	2 ч. —	8.75 >	175 >	0.875	41.86	
5	2 ч. 30 м.	7.8 >	156 >	0.78	37.32	
6	2 ч. 45 м.	5.2 >	104 >	0.52	24.88	
7	3 ч. —	4.31 >	86.2 >	0.431	20.62	
8	3 ч. 15 м.	2.85 >	57 >	0.285	13.64	
9	3 ч. 30 м.	2.5 >	50 >	0.25	11.90	
10	4 ч. —	2.0 >	40 >	0.20	9.57	

Все плавы были проделаны по два раза, а плавы 5, 6 и 7 по три раза. Вид плавов был различен; различно были окрашены и их растворы. Наибольший выход Na_2S был в плавах с красноватым оттенком, дававших при выщелачивании желтоватые растворы. В общем здесь можно было подметить такую последовательность: желтые растворы (из красноватых плавов) давали наивысший выход Na_2S ; далее следовали в убывающем порядке растворы — слабо-желтые, густо-зеленые, зеленые и слабо-зеленые. Все плавы второго опыта были мало пористы, хотя в этом отношении наилучшими были плавы № 1, 2 и 3, т. е. плавы с наивысшим содержанием в них Na_2S .

Второй опыт уже дал в значительной мере удовлетворительный результат, так как выход Na_2S в тигле № 2 составляет 62,2% против 12,68% опыта первого. Из сопоставления результатов этих опытов и условий их воспроизведения явствует, что в тиглях первого опыта смесь сульфата с углем, прилегающая к стенкам тигля, успевала за 1 — 1½ часа нагреться до плавления, так что реакция восстановления в этой части плава проходила полно, но тепла бунзеновской горелки не было достаточно, чтобы проплавить всю массу, поэтому середина насадки едва лишь спекалась. При долгом стоянии на жару плав у стенок постепенно загустевал и начинал окисляться; таким образом — единственно прореагировавшая часть, которая и содержала Na_2S , в плавах, бывших на огне 5½ и 6 часов, уже не обнаруживала искомого продукта.

Тигли же второго опыта в этом отношении были в лучших условиях, особенно тот, который простоял на огне 1½ часа; 15-минутное прогревание на Теклю заставило массу прореагировать полнее, окисление же наружной части плава не успело произойти в полной мере в виду малого промежутка времени.

Третий опыт был поставлен в таких же условиях нагревания, как и второй, но смесь сульфата с углем была взята в отношении 5 частей первого на 2 части второго. Этот опыт должен был выяснить влияние на выход Na_2S избыточного количества угля. Результаты сведены в таблицу III и изображены кривой III—III.

Третий опыт.

Таблица III.

Пропорция смеси: 5 грам. сульфата (= 4.8 гр. Na_2SO_4) : 2 гр. угля.						
№ плава.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. амм.—серебр. раствора, пошедшего при титровании		Выход Na_2S		Т-ра плавки.
		на 25 к. см.	всего плава, растворенного в 500 к. см. (вычислено по пред.)	в гр.	в %	
1	1 ч. 15 м.	7.75 к. см.	155 куб. см.	0.775	37.08	Особо не определялась. См. опыт II.
2	1 ч. 45 м.	9.3 »	186 »	0.930	44.20	
3	2 ч. 15 м.	9.6 »	192 »	0.960	45.90	
4	3 ч. 40 м.	5.0 »	100 »	0.500	23.92	

Вывод, что повышение содержания угля в смеси ведет к понижению выхода Na_2S , был бы неправилен, т. к. введение большего количества угля требует повышения температуры печи; мы же, увеличив количество угля в насадке, тепловых условий плавки не изменили, оставаясь при тех же горелках, что были и во втором опыте, а потому выход Na_2S у нас понизился. Опыт третий снова подтверждает, что долгое прокаливании ведет к понижению выхода Na_2S . При выщелачивании плавов третьего опыта оказался большой остаток угля, не вошедшего в реакцию; кроме того характерно, что собственно плава, как такового, мы здесь не получили, а имели черную схватившуюся массу с ясно видимым свободным углем. В виду явной невыгодности и нецелесообразности взятого

в третьем опыте соотношения сульфата с углем (5:2), мы этот опыт возобновлять не стали, но предприняли с прежней смесью (4:1) новый опыт — *четвертый* — с плавлением в электрической печи, в которой, во—1-х, можно было точно измерять температуру печи и плава и, во—2-х, помещая фарфоровый тигель с насадкой в шамотовый тигель печи, предупреждать доступ воздуха к расплавленной реагирующей смеси. К сожалению, наша печь допускала загрузку лишь по 1 тиглю.

При нагревании плава № 1 спай пирометра, помещенный в печное пространство, показывал температуру в 900° , температура же плавящейся насадки была пирометром определена в $790-800^{\circ}$; т. обр. скачек между температурой печного пространства и насадки в $100-110^{\circ}$ Ц, очевидно, прихотился на толстые стенки шамотового тигля. Плавление в тигле № 1 шло весьма бурно; плава получился чрезвычайно плотным и трудно выщелачивался даже горячей водой; тигель пропитался плавом на некоторую глубину, так что потребовалось вываривание его в течение продолжительного времени;— это в свою очередь ведет к уменьшению количества Na_2S и т. д., а посему и самое определение, а следов., и цифра содержания Na_2S , потеряли свой смысл.

Плав № 2 и № 3 при температуре печного пространства в 800° Ц показали внутри себя температуру в $700-720^{\circ}$, при чем плавление шло очень спокойно и равномерно. Это наблюдение и определение температуры в плаве можно считать главным ценным результатом опыта четвертого. В виду невозможности в любое время дня пользоваться током и медленности работы с 1 тиглем пришлось от электрической печи отказаться и в дальнейшем вести работу по намеченным предварительными опытами путям в муфельной печи, дающей t -ру до 1000° , хотя и труднее регулируемой.

6. Главные опыты. Опыт *пятый* с шестью тиглями с принятой загрузкой в 5 гр. смеси (4 части сульфата : 1 часть кам. угля) был проведен в муфельной печи при температурах, колебавшихся от 950 до 890° С. Тигли помещались в муфель, когда в последнем температура достигала указанных выше пределов. Результаты сведены в таблицу IV и изображены на диаграмме кривой IV—IV.

Опыт пятый:

Таблица IV.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата ($=3,8$ гр. Na_2SO_4): 1 гр. угля.						
№ плав.	Продолжит. плавки.	Число куб. см. амм.-серебр. раствора, пошедшего при титровании		Выход Na_2S .		Т-ра плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава растворен. в 500 к. с. (вычислено по предыдущему).	в гр.	в $\%$	
1	37 мин.	16.4 куб. см.	328 куб. см.	1.64	78.5	950° —
2	40 »	16.5 »	330 »	1.65	78.96	— 890°
3	43 »	16.3 »	326 »	1.63	78.0	—
4	44 »	15.7 »	314 »	1.57	75.2	—
5	46 »	14.6 »	292 »	1.46	69.9	—
6	49 »	14.2 »	284 »	1.42	67.95	—

Как видно из приводимой таблицы разница в продолжительности сидения главов в печи была незначительна; это было сделано с целью точно определить перелом кривой, а затем убедиться в том, —заметно-ли понижает пережог, даже в несколько минут, выход Na_2S . Особенности полученных плавов были таковы:

Плавки № 5 и № 6 имели почти черный цвет, хорошо проплавились и трудно выщелачивались горячей водой; плавки № 3 и № 4 были изчерна—желтого цвета и выщелачивались легче; наконец плавки № 2 и № 1—красновато-зеленого цвета, выщелачивались очень хорошо. Из таблицы видно, что наибольший выход отвечает 40-минутному пребыванию плава в муфеле; разница в продолжительности пребывания плавов в печи при температуре 950—890° в 9 минут влечет за собою потерю выхода Na_2S в 11% (!-Ср. плавки № 2 и № 6).

Выход, достигнутый в этом опыте в 78.96% Na_2S , представляется уже достаточно высоким и это повидимому объясняется равномерностью жара и восстановительной или, по крайней мере, нейтральной атмосферой печи (в муфеле лежали угли).

Так как в опыте с электрической печью было установлено, что плавление идет спокойнее при температуре плава в 720° С или, что тоже, при температуре печи в 780°, мы провели *шестой* опыт:

Опыт шестой.

Таблица V.
(См. кривую V—V.)

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата: 1 гр. угля.						
№ плавки.	Продолж. плавки.	Расход амм.—серебр. раствора при титровании.		Выход Na_2S .		Т-ра плавки.
		На 25 куб. см.	На весь плав.	В гр.	В %/о	
1	30 мин.	16.4 кб. см.	328 кб. см.	1.64	78.47	} Точно 780° С
2	45 »	16.65 »	333 »	1.67	79.9	
3	1 час.	15.4 »	308 »	1.54	73.69	

Из этого опыта следует, что понижение температуры в печи до 780° не влечет за собою понижения выхода Na_2S . Из сопоставления результатов опыта пятого и шестого видно, что при более высокой температуре течение реакции идет быстрее и передержка плава в более высоком жару ведет к быстрому понижению выхода Na_2S ; следовательно, практически вести плавку и регулировать время плавления при высоких температурах печи будет очень трудно. Кроме того плав № 2, давший выход Na_2S в 79.9%, легко выщелачивается и опять имеет красноватый цвет с зеленоватыми очагами.

Так как практически, в смысле сбережения топлива, выгоднее работать с возможно низкими температурами в печи, был поставлен *седьмой* опыт с печью, нагретой до 700° С.

Опыт седьмой.

Таблица VI.
(См. кривую VI—VI)

Пропорция смеси. 4 грамма сульфата: 1 гр. угля камен.						
	Продолж. плавки.	Расход амм.—серебр. раствора при титровании.		Выход Na_2S .		Т-ра плавки.
		На 25 куб. см.	На весь плав.	В гр.	В %/о	
1	20 мин.	15.2	304	1.52	72.73	700°
2	30 »	16.35	327	1.64	78.05	700°
3	45 »	16.5	330	1.65	78.95	700°
4	1 час.	16.5	330	1.65	78.95	700°

Седьмой опыт, давший очень хорошие результаты, подтверждает, что выход Na_2S достигает максимума при стоянии плава в печи в среднем около 40—45 мин. (ср. опыты пятый, шестой и седьмой); до истечения этого промежутка времени высокая температура печи не сильно в отрицательном смысле влияет на выход, но зато после этого срока высокая температура ($950-890^\circ$) сказывается заметнее в понижении выхода Na_2S , чем температура в 700° , необходимая и достаточная для нашего плавления (ср. в опыте седьмом плавы № 2, 3 и 4).

Плавление смеси в тиглях седьмого опыта было очень спокойное; плавы выщелачивались очень легко, но плав № 4 выщелачивался уже несколько труднее и, совершенно очевидно, только потому, что против плава № 3 просидел в печи лишних 15 мин. при 700° , хотя и не понизил при этом в себе содержания Na_2S . Плавы № 2 и № 3 имели опять красноватый цвет с зеленоватыми местами, а плав № 4—коричневый, плав № 1—зеленовато—серый. Остаток непрореагировавшего угля был ничтожен.

7.—Эти опыты выяснили в достаточной мере картину восстановительного плавления сульфата с каменным углем. Далее были предприняты опыты плавления сульфата с древесным березовым углем. Здесь сразу же была отмечена интересная неожиданность: смесь сульфата с древесным углем (4:1), внесенная в тиглях в муфельную печь при 700°C по прошествии 20 мин. не начала плавиться, в то время как во всех предыдущих опытах плавление обычно начиналось через 8—10 минут от посадки тиглей в печь. Так как нельзя было предположить, что истекших 20 мин. времени было недостаточно, чтобы смесь успела прогреться,—нужно было допустить, что температура в 700° при древесном угле в смеси была недостаточна для плавления (вероятно по причине отсутствия плавней в древесном угле по сравнению с углем каменным, содержащим в себе больше минеральных веществ, Fe, S и пр.) Поэтому тигли были извлечены из печи; последняя была установлена на $890-900^\circ\text{C}$,—после чего тигли снова были внесены в муфель. Результаты этого восьмого опыта сведены в табл. VII, на диаграмме—кривая VII—VII.

Опыт восьмой.

Таблица VII.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата : 1 гр. древесного угля.							
	Продолжительность плавки.		Расход амм. серебр. раствора		Выход Na_2S .		Т. ра плавки.
	При 700° .	+ при 900° .	на 25 кб. с.	на весь плав.	В гр:	В $\% / 0 / 0$.	
1	20 мин.	35 мин.	16.7	354	1.67	80.0	} около 900° .
2	20 >	50 >	17.4	348	1.74	83.25	
3	20 >	65 >	15.4	308	1.54	73.68	

Плав № 1—очень порист, красно-зеленого цвета. Плав № 2 внутри мяско-красного цвета, очень порист; снаружи желтого цвета, отстал от стенок тигля. Плав № 3—бурого цвета, не порист, сплавился полностью.

Десятый опыт (поверочный)

Таблица VIII.

(Смесь та же, что и в опыте восьмом).

(см. кривую VIII—VIII).

1	25 мин.	16.9	338	1.69	80.9	} 900° .
2	35 >	17.1	342	1.71	81.82	
3	50 >	17.4	346	1.74	83.25	

Этот опыт вполне подтверждает результат восьмого опыта, если их отнести к температуре 900°C , т. е., другими словами, нагревание в течение 20 мин. плавов в опыте восьмом при 700°C не имело на конечный результат никакого влияния, т. к. очевидно, что при 700° сплавление сульфата с древесным углем не происходит и даже не начинается частично.

Опыт *десятый*, проведенный при температуре 880°C дал результаты нацело совпадающие с результатами двух предыдущих: наивысший выход ($=83.22\%$ Na_2S) был получен из плава, пробывшего в печи 50 минут.

Видоизменив соотношение сульфата к древесному углю в пропорции 4:0,8, мы поставили опыт *одиннадцатый* при 800°C . Результаты помещаем в таблице IX (см. также на диаграмме кривую IX—IX):

Одиннадцатый опыт.

Таблица IX.

Пропорция смеси: 4 гр. сульфата: 0,8 гр. др.в. угля.	Т-ра	№№	Продолжит.	Выход в	№№	Продолжит.	Выход в
		плава.	плавки.	‰/о.	плава.	плавки.	‰/о.
	плавки = 800°C .	1	15 мин.	76.08	5	40 мин.	76.53
		2	20 »	80.00	6	50 »	75.2
		3	25 »	81.1	7	1 час.	73.08
		4	30 »	82.3			

Все плавы этого опыта—пористы. Плавы № 3 и № 4 снаружи зеленовато-желтого цвета, внутри—мясо-красного. Сравнивая результаты девятой и одиннадцатой плавки, мы видим, что понижение содержания древесного угля отразилось очень слабо на понижении выхода Na_2S (— на 0.95%), но за то температура печи была понижена на $80\text{—}100^{\circ}$.

8. Заключение. Так как во всех опытах с пропорцией сульфата к углю $=4:1$ замечается в плаве часть непрореагировавшего угля, ясно, что избыток угля в смеси бесполезен и всегда убыточен, т. к. помимо непроизводительной затраты на него в смеси—влечет повышенный расход топлива и потерю времени на его выжигание; последнее, будучи связано с понижением выхода Na_2S , будет делать избыток угля в смеси вредным. В лабораторных условиях работы рациональное соотношение сульфата к углю, очевидно, должно быть близко к $4:0.8$ и во всяком случае не дальше $4:0.9$. В технических условиях работы, вследствие неизбежных потерь угля, такое соотношение, вероятно, будет близким к $4:1$ и м. б. не ниже $4:0.9$.

Наибольшему выходу Na_2S из плава, определенному в вышеописанных опытах в 83.25% , всегда отвечает *пористость* плава и характерный мясо-красный цвет с зеленоватыми оазисами; эти признаки являются показателями доброкачественности плава и, следов., могут быть использованы в техническом контроле производства.

Вышеописанные опыты вполне выяснили *скорость* хода реакции рассмотренного восстановительного плавления; а именно, мы видим, что 25-30—минутное нахождение смеси в пропорции 4:0.8 в нагретой печи или 45-50—минутное—для смеси 4:1—достаточно для окончания реакции, ибо дальше не только не наблюдается повышения выхода, но идет постепенное понижение содержания Na_2S в плаве. В технических условиях работы найденное здесь время наивыгоднейшей плавки, вероятно, несколько изменится в зави-

смости от времени, потребного на подогрев насадки до начала плавления.— и, следов., будет находиться в зависимости от величины загружаемой в печь смеси, степени ее охлаждения (от времени года), размеров печи (ее теплоемкости) и т. п.

Что касается *оптимума температуры* в условиях рассматриваемого восстановительного плавления, то найдена наивыгоднейшей температура печи $700-780^{\circ}$ при плавке сульфата с каменным углем и $800-880^{\circ}$ при плавке с древесным углем. Повышение содержания угля в смеси с сульфатом влечет за собою требование на повышение жара в печи; более низкая температура (на 100°) при работе с каменным углем в смеси, вероятно, зависит от присутствия в нем плавней, что облегчает плавление.

Для подтверждения всех наметившихся выводов был проделан опыт с большим количеством смеси, чем это допускали тигли. Смесь сульфата с древесным углем в пропорции $4:0.8$ и в количестве 190 гр. (160 гр. сульфата + 32 гр. дрее. угля) была сразу в фарфоровой чашке с крышкой помещена в печь, нагретую до 810° С. Смесь была выдержана в печи *20 минут* и затем вынута. Полученный плав был *порист* и по цвету сходен с плавом № 4 в опыте одиннадцатом. Такой же опыт со смесью $4:1$ в количестве 200 гр. (160 гр. сульфата + 40 гр. дрее. угля) дал прекрасные результаты при сидении в печи в течение *50 минут* при температуре 850° (согласно данным опыта девятого).

При этих опытах, как и при всех предыдущих, наблюдается еще одно характерное явление, заслуживающее быть отмеченным: через 5—6 минут от посадки тиглей и чашек в печь, из-под крышек последних неизменно появлялись *язычки пламени*, которые гасли через определенный промежуток времени; из наблюдений было установлено, что этот момент соответствует наивысшему содержанию Na_2S в плаве и, следов., окончанию реакции восстановления. Со всею вероятностью можно полагать, что гореть здесь может СО да мельчайшие частички угля, увлекаемые током выделяющейся углекислоты (цвет огоньков—не синеватый, а желтый). Таким образом, весьма вероятно, что реакция идет несколько сложнее, чем это выражается уравнением 1). Вместе с тем очевидно, что наблюдаемое явление горения и момент прекращения его могут также служить признаками в контроле течения реакции, что важно в практике, ибо передержка плава в печи неизменно ведет к понижению выхода Na_2S .

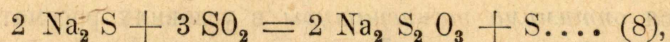
Что касается *выхода Na_2S* при описываемом восстановительном плавлении, то мы достигли в наших условиях *max.* 79.9% в плавке с каменным углем и 83.25% —с дрее. углем; как дело обстоит практически в заводской обстановке, мы точных сведений не имеем, но кажется, что выход обычно держится не выше $60-65\%$ ¹⁾.

9. Дополнение. В дальнейшем работа сводилась к получению кристаллического $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и к изучению условий использования маточных щелочков (после кристаллизации указанной девятиводной соли) для получения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В цикле содовой индустрии Леблановского типа, при утилизации серы из содовых отвалов, сернистые соединения— $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др. занимают видное место. Наконец, при установлении производства соды по схеме Госсая (уравн. 6), утилизация S найдет свое место.

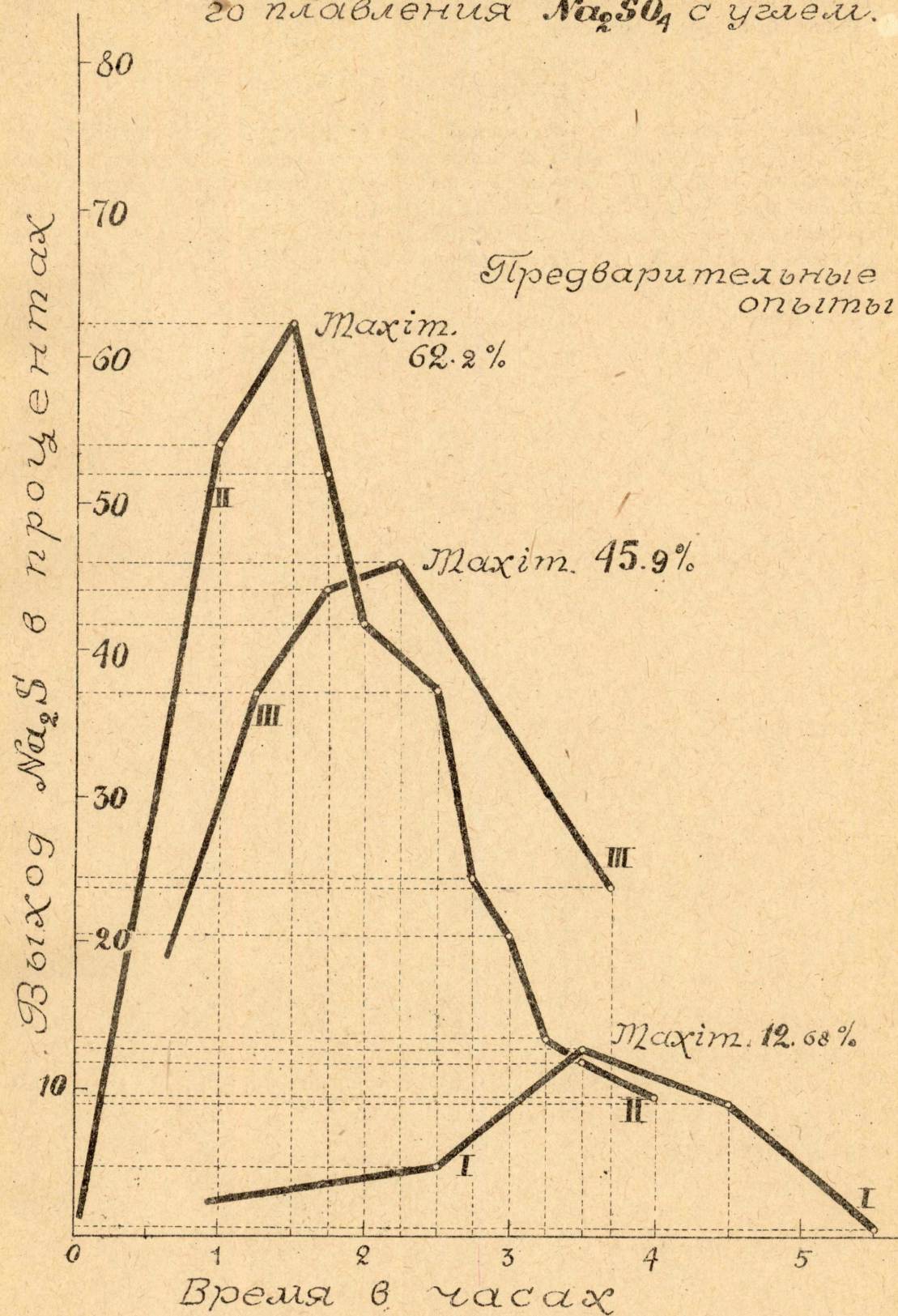
¹⁾ В «Техн. Химии» проф. Н. Н. Любавина, отличающейся общезвестной полнотой данных, в отделе о гипосульфите есть лишь *краткое* указание на получение Na_2S : «прокаливают Na_2SO_4 с углем в печи с восстановительным пламенем 6 часов и извлекают Na_2S водой. При этом, однако, получается немного подсернистого натрия, сульфидрата натрия и сернокислого натра».—Данных о выходе Na_2S нет; продолжительность плавления (6 час) вряд-ли целесообразна...

Получение серноватисто-натриевой соли идет так, как указано в литературе. Нужно лишь отметить, что, добившись нейтральной реакции, избегая избытка сернистой кислоты в реакции:



и удалив выпавшую серу, осветленный раствор следует концентрировать при температуре не выше 70°C , т. к. более высокая температура влечет разложение гипосульфита с выделением серы. Возникновение и рост мелких кристаллов идет быстро без вакуума. Полученный гипосульфит отвечал всем требованиям на чистоту: не содержал Na_2SO_4 и Na_2S , давал слабо-щелочной раствор и имел т. пл. 48° (по Даммеру—от 45° до 50°).

Минаев, В.И. Оптимизация температуры и времени возстановительного плавления Na_2SO_4 с углем.



Главные опыты

