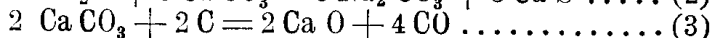
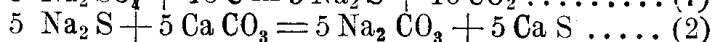
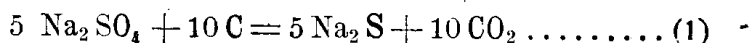


Проф. В. И. Минаев.

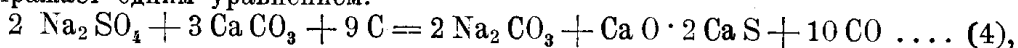
Адъюнкт химической технологии.

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. Вся сумма 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.НХ (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 Гирхеру, Na_2S в виде вещества мяско-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 Бертю Na_2S обрзуется при сплавлении 100 чч. Na_2SO_4 с 20 чч. угля (5 : 1); при этом получается мяско-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 Дельбиггом 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 Бертю) 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.

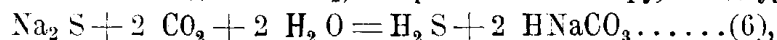
Что касается пропорций сульфата натрия и угля (не считая мела или известняка), то в Леблановском процессе по данным Любавина применялись следующие количества:

- 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 Мактьюру: 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 светло-красного каления, достигает 713° и в конце 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

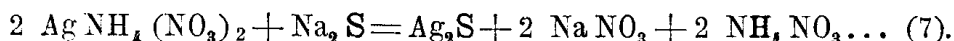
¹⁾ Основы химии, 8 изд. (1906), стр. 578 в доп. [340].

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 аммиаку 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 вышеназванного 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. раствора, пошедшего при титровании		Выход Na_2S		Темпер. плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава, растворен. 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	Неопределенная.
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. раствора, пошедшего при титровании		Выход Na_2S		Т-ра плавки.
		на 25 куб. см.	всего плава, растворен. 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 Ленателе, была — а) в верхней слое плава 370°, б) в среднем 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.						
№ плавки.	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. е. 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 прокаливание 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 неужности 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 $790\text{—}800^{\circ}$; т. обр. скачек между температурой печного пространства и насадки в $100\text{—}110^{\circ}$ Ц, очевидно, приходился на толстые стенки шамотового тигля. Плавление в тигле № 1 шло весьма бурно; плав 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.

Плавы № 2 и № 3 при температуре печного пространства в 800° Ц показали внутри себя температуру в $700\text{—}720^{\circ}$, 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 путем в муфельной печи, дающей t_{p} 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.						
№№ плава.	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 %/о.	
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:

Плавы № 5 и № 6 имели почти черный цвет, хорошо проплавились и трудно выщелачивались горячей водой; плавы № 3 и № 4 были изчерна—желтого цвета и выщелачивались легче; наконец плавы № 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. плавы № 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.						
№ плав.	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 куб. см.	328 куб. 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°) 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° С 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° С,—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 куб. с.	на весь плав.	В гр:	В %/о.	
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.

Девятый 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. угля.	Т-ра	№№	Продолжит.	Выход в	№№	Продолжит.	Выход в
		плава.	плавки.	%/о.	плава.	плавки.	%/о.
плавки = 800° С.		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. Плавки № 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 доброкачества 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 наиболее выгодной плавки, вероятно, несколько изменится в зави-

емкости 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. др. 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. др. 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 CO 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 .

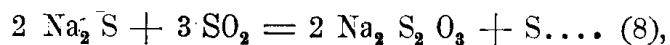
Что касается *выхода Na_2S* при описываемом восстановительном плавлении, то мы достигли в наших условиях *max.* 79.9% в плавке с каменным углем и 83.25% —с др. углем; как дело обстоит практически в заводской обстановке, мы точных сведений не имеем, но кажется, что выход обычно держится же выше $60-65\%$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

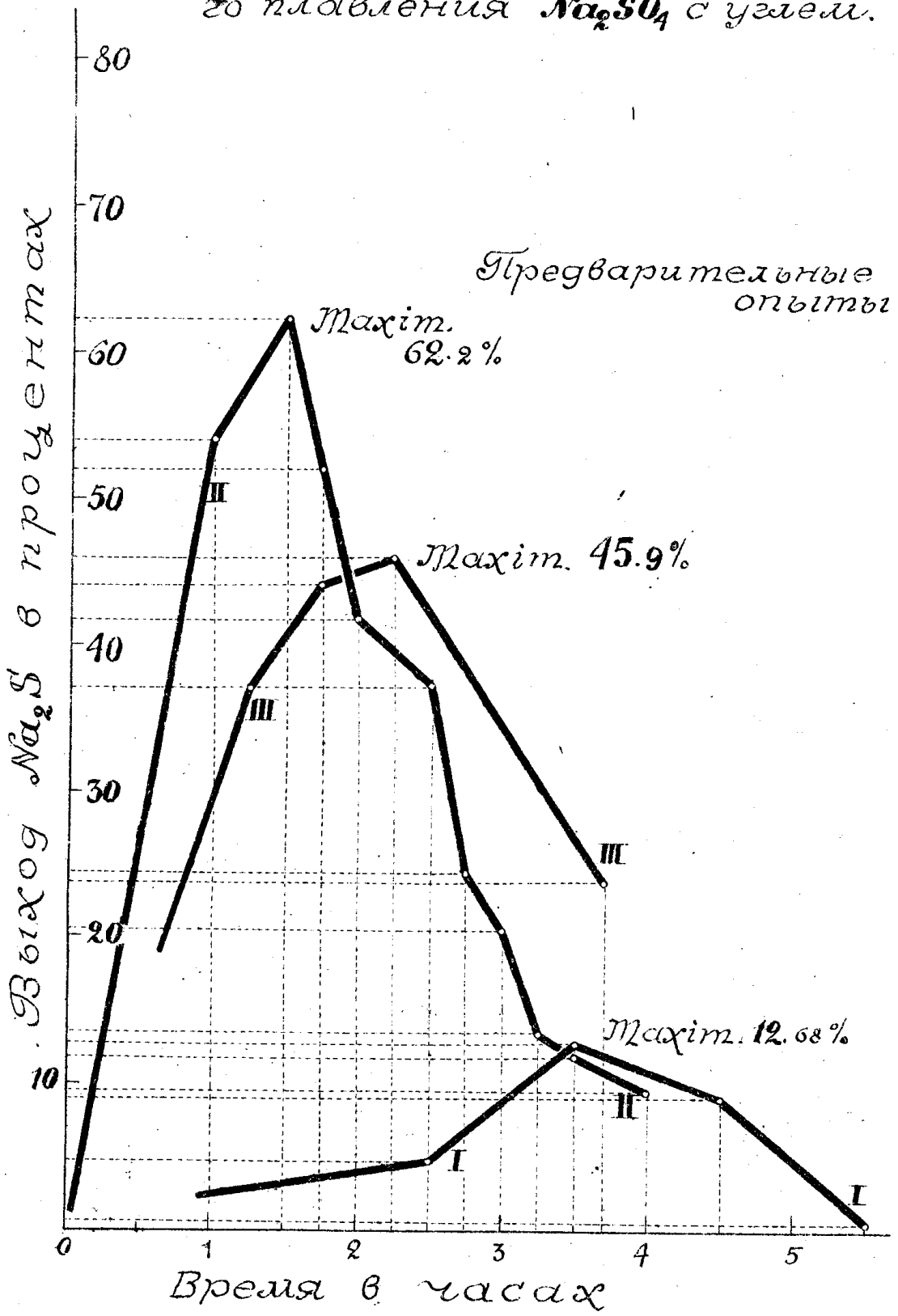
¹⁾ В «Техн. Химии» проф. Н. Н. Любавина, отличающейся общезвестной полнотой данных, в отделе о гипосульфите есть лишь *краткое* указание на получение Na_2S : «прокаливают Na_2SO_4 с углем в печи с восстановительным пламенем 6 часов и извлекают Na_2S водой. При этом, однако, получается немного подсернистого натрия, сульфидрата натрия и сернистого 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. П. Оптимизация температуры и времени возстановительного плавления Na_2SO_4 с углем.



Главные опыты

