

П. 161/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

2

НОВОСИБИРСК

1959

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

②

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1959

П-167/2 П 23482
 59 | Известия
 №2 | АН СССР

 _____ 7р.

П 23482

ЗА ДАЛЬНЕЙШИЙ РАСЦВЕТ НАУКИ В СИБИРИ И НА ДАЛЬНОМ ВОСТОКЕ

Внеочередной XXI съезд КПСС определил величественную программу развития народного хозяйства, науки и культуры нашей Родины на 1959—1965 годы. Решения съезда знаменуют собой начало новой эры в развитии человеческого общества — эры развернутого строительства коммунизма.

Весь советский народ, а вместе с ним и все советские ученые с огромным воодушевлением включились в решение основной задачи семилетки, поставленной съездом, — «добиться перевеса социалистической системы над капиталистической системой в мировом производстве, превзойти наиболее развитые капиталистические страны по производительности общественного труда, по производству продукции на душу населения и обеспечить самый высокий в мире жизненный уровень».

Н. С. Хрущев, отмечая, что выполнение контрольных цифр семилетнего плана потребует нового напряжения сил, подчеркнул в своем докладе на XXI съезде КПСС: «Успех семилетнего плана будет решаться непосредственно на предприятиях и стройках, в колхозах и совхозах, в научных учреждениях».

Восточным районам страны, особенно Сибири и Дальнему Востоку, предстоит сделать огромный вклад в дело выполнения семилетнего плана. А это, в свою очередь, определяет особо важное значение Сибирского отделения АН СССР как ведущего комплекса научных учреждений в восточных районах страны.

Страна ждет от ученых-сибиряков достойного вклада в развитие науки и в дело гигантского развития производительных сил Сибири и Дальнего Востока.

Коллектив ученых Сибирского отделения АН СССР стремится с честью оправдать оказанное ему доверие.

Период 1958—1961 годов является организационным для вновь создаваемых институтов, но они уже теперь все шире и шире развертывают комплексные научные исследования, а получаемые при этом ценные результаты стремятся немедленно внедрить на производстве.

В прошедшем, 1958, году институтами и филиалами Отделения проводились исследования в области физико-математических, технических, химических, геолого-географических, биологических, экономических, исторических и филологических наук.

Несмотря на то, что 1958 год был первым годом работы Сибирского отделения, а значительная часть институтов к тому же начала свое формирование в середине года, в нем начаты исследования по большому числу комплексных проблем, и в ходе работы над ними в ряде случаев уже получены существенные результаты.

По физико-математическим и техническим наукам выполнено исследование о смешанных задачах для уравнений в частных производных с двумя независимыми переменными, позволяющее надеяться на создание систематической теории смешанных задач.

Разработаны новые применения методов теории функций к решению различных задач анализа, в частности к теории квазиконформных

п 23482
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. М. Киргизского ССР

Редакционная коллегия

Д-р хим. наук В. Т. Быков, член-корр. Т. Ф. Горбачев (зам. главного редактора), член-корр. Н. П. Дубинин, д-р физ.-мат. наук Л. В. Киренский, д-р техн. наук К. Н. Коржавин, проф. В. А. Кротов, член-корр. А. В. Николаев, член-корр. И. И. Новиков, член-корр. Г. А. Пруденский, акад. С. Л. Соболев (главный редактор), д-р биол. наук К. А. Соболевская.

Адрес редакции: г. Новосибирск, ул. Советская, 20.

отображений. Не менее интересные новые результаты получены в области геометрии, математической логики и др.

В процессе изучения волновых движений жидкости было открыто и исследовано явление гравитационного волновода. Получены первые ценные результаты при изучении явления взрыва в грунте и спиновой детонации, возникающей на переходе горения в детонацию. Начаты исследования прочности металлов при высоких температурах, а также изучение некоторых проблем динамической прочности машин. Разработана схема парогазовой силовой установки большой мощности для тепловых электростанций. Производятся разработки, связанные с проектированием нового оборудования для аэродинамических исследований потока с очень большими сверхзвуковыми скоростями.

Продолжаются теоретические исследования явления внезапного выброса угля и газа.

Разрабатываются научные основы электроизмерительной техники и автоматизации производственных процессов, ищались новые принципы построения приборов автоконтроля в радиотехнической промышленности.

Создаются новые и совершенствуются существующие геофизические методы поиска и разведки полезных ископаемых.

Завершены исследования, являющиеся важным разделом общей теории волноводов с медленно меняющимися сечениями. Продолжаются исследования в области электроники сверхвысоких частот, в результате которых созданы новые электронно-волновые приборы. Создана опытная конструкция нового типа газоразрядного прибора с весьма быстрым зажиганием.

В процессе дальнейшего совершенствования щитовой системы добычи угля разработан новый тип щитов для выемки угля из пластов наклонного падения в условиях Кузбасса. Создана новая комбинированная камерно-щитовая система отработки крутопадающих пластов угля. Ищутся пути создания высокопроизводительной системы разработки рудных месторождений. Закончено конструирование новых мощных пневматических молотков с двумя ударниками. Успешно прошел промышленные испытания самоходный бурильный агрегат БА-150, предназначенный для эксплуатации при открытых разработках полезных ископаемых.

Проводятся широкие исследования в области установления режимов, схем и параметров сибирских протяженных межсистемных связей. Установлены пути рационального использования энергетических ресурсов Тюменской области. Внесены предложения по развитию транспортной сети Красноярского края. Ищутся методы извлечения редких элементов в процессе энергетического сжигания углей.

Проведены исследования в области физики магнитных явлений, спектроскопии и биофизики.

Найдены условия оптимальной термообработки и изучено влияние хрома и марганца на хладноломкость низколегированных сталей.

Выполнены исследования по комплексному использованию стока реки Амура и его притоков и разработаны принципиальные основы регулирования стока. Продолжаются исследования в соответствии с программой Международного геофизического года по проблемам «Физика солнца» и «Исследования вариаций космических лучей». Установлены пути повышения эффективности обогащения якутских алмазных руд.

Закончено изучение вяжущих веществ, полученных на основе извести и диатомовых пород южной части острова Сахалин.

В области химических наук в содружестве с рядом центральных институтов АН СССР и Министерств создана оригинальная конструкция автомата противоточного распределения, позволяющая применять метод многократной экстракции для разделения редких земель, антибиотиков, высших спиртов. Найден способ выделения хлоридов таких редких элементов, как вольфрам и индий, а попутно с ними и хлоридов алюминия, висмута, цинка, олова, железа и титана из промышленных отходов (шламов). Разработана технология получения силикатного кирпича и строительного гипса из гипсовых пород Кулунды и кварцевых песков Западно-Сибирских месторождений.

Проводится комплексное изучение соляных озер Кулунды. Ищутся новые пути использования живиц хвойных пород Сибири.

При окислении пропилена установлены условия максимального выхода акролеина — исходного вещества для синтеза полимеров.

В процессе исследований по проблеме «Комплексное использование твердого топлива» найдены пути получения кокса и брикетов из некоторых новых марок сибирских и дальневосточных углей с одновременным использованием выделяющихся при их получении жидких и газообразных продуктов.

По геолого-географическим наукам завершено комплексное изучение железорудных месторождений Алтае-Саянской области. На основе выявления ряда новых черт тектоники, магматизма и металлогении этого района установлены закономерности размещения ртутных месторождений.

Определены наиболее перспективные направления поисков нефти и газа, угля, железных руд и других полезных ископаемых на территории Западно-Сибирской низменности. Закончена разработка методических указаний по составлению карт распределения редких элементов в угленосных бассейнах.

Установлены закономерности размещения коренных и россыпных месторождений в Якутии и на юге Сибирской платформы. Составлена сводка геологической изученности западной части Ленского угольного бассейна. Исследована сейсмичность Байкало-Монгольской зоны и обоснована схема ее сейсмического районирования.

На юге Сибирской платформы выявлена новая площадь, перспективная на алмазы, и предложена рабочая гипотеза поисков алмазов в этом районе.

Совместно со специалистами Корейской Народно-Демократической республики изучена геология ряда месторождений полезных ископаемых южной части Дальневосточного края.

Составлена карта эпицентров и изучено глубинное распределение очагов землетрясений в районе Курило-Камчатской дуги.

Завершено изучение литологии и фосфатности третичных отложений южной части острова Сахалин.

Биологами на основе полученных тетраплоидов ведется работа по созданию триплоидной сахарной свеклы, обладающей повышенной сахаристостью и урожайностью. В результате испытаний индивидуальных гибридов кукурузы выявлены гибриды с резко повышенной урожайностью зеленой массы и початков.

Начата углубленная работа в области регенерации и восстановительных процессов в сердечно-сосудистой системе человека при некоторых важнейших заболеваниях сердца и сосудов. Исследуются физиологические механизмы компенсации при нарушениях сердечно-сосудистой системы.

Разработаны хирургические методы лечения коарктации и аневризмы аорты с применением каркасного протезирования и метод борьбы с острым отеком легких у сердечных больных.

Успешно продолжается изучение флоры и фауны Западной Сибири.

Завершены многолетние комплексные исследования, позволившие установить рациональные методы освоения целинных и залежных земель в условиях степных и лесостепных районов Западной Сибири.

Разработаны дифференцированные приемы орошения в условиях засушливых районов Кулундинской степи.

Успешно продолжается работа по интродукции и акклиматизации ценных растений в условиях Ботанического сада. Завершается разработка научных основ создания широкого ассортимента растений для нужд озеленения населенных пунктов Западной Сибири.

Закончены многолетние исследования биологии женьшеня. Из корней этого растения выделены биологически активные вещества стероидного типа. Разработан метод биологической стандартизации препаратов женьшеня. В опытах на животных изучается действие препарата корней женьшеня.

Выявлены характерные черты экологии сибирского шелкопряда и разработаны различные методы борьбы с этим опасным вредителем.

Изучается биология морских котиков, сивучей и каланов.

В области экономических наук начаты исследования по проблеме «Резервы роста производительности труда и использование трудовых ресурсов в отраслях тяжелой промышленности Сибири и Дальнего Востока».

Совместно с Госпланом ЯССР закончены исследования по проблеме «Развитие производительных сил Западной Якутии в связи с созданием алмазной промышленности».

Разработаны научные основы районирования, размещения и специализации сельского хозяйства Приморского края, а также методика определения себестоимости продукции в колхозах этого края.

Совместно с СОПСом АН СССР, Госпланом СССР и местными советскими и партийными органами проведена конференция по развитию производительных сил Восточной Сибири, которая позволила научно обосновать перспективы развития ведущих отраслей народного хозяйства этого богатейшего района страны.

По историческим и филологическим наукам. Как результат исследований подготовлена к печати монография «Родовая организация нанайцев в XIX — начале XX веков».

Закончено изучение истории развития коллективизации сельского хозяйства в Якутской АССР. В процессе исследований языка и письменности бурятского народа начато составление грамматики и переводных словарей бурятского языка.

Приведенные данные о важнейших результатах исследований, проводившихся в 1958 году в лабораториях, институтах и филиалах Сибирского отделения АН СССР, свидетельствуют о значительном развитии научной работы.

Однако, если сопоставить этот объем работы с тем, что Отделению необходимо сделать в соответствии с решениями XXI съезда КПСС, то достигнутый уровень научных исследований можно считать лишь скромным началом того широкого размаха творческих научных изысканий, который будет достигнут уже в ближайшие годы.

В своем докладе на XXI съезде КПСС товарищ Н. С. Хрущев подчеркнул: «Создание материально-технической базы коммунизма требует расцвета науки, активного участия ученых в решении проблем, свя-

занных с дальнейшим всесторонним развитием производительных сил нашей страны. Семилетний план открывает перед нашими учеными и научными учреждениями широчайшее поле деятельности. Есть где применить свои силы и знания!» Это указание имеет для ученых Сибирского отделения АН СССР особое значение. Именно коллектив Отделения должен научно обеспечить бурное развитие производительных сил Сибири и Дальнего Востока.

Ученые-сибиряки должны будут внести достойный вклад в дело развития теории важнейших разделов науки — физики, математики, химии, биологии, экономики и решить многие практические вопросы, возникающие в связи с освоением огромных природных ресурсов восточных районов страны.

Нашей первоочередной задачей является быстрее вводить в действие всех институтов Отделения с тем, чтобы уже в текущем году значительно расширить начатые и развернуть новые комплексные исследования.

В качестве важнейшей задачи ученых нашей страны Н. С. Хрущев в своем докладе назвал «овладение управляемыми термоядерными реакциями с целью получения практически безграничного источника энергии».

Все ведущие институты Сибирского отделения должны будут проводить исследования в этом направлении. Нам предстоит внести свой вклад и в «обеспечение широкого применения атомной энергии для энергетических и транспортных двигателей».

Одновременно необходимо расширять работу по определению путей дальнейшего развития энергетической базы Сибири и Дальнего Востока за счет ввода в эксплуатацию мощных тепловых и гидравлических станций.

Институты химического профиля должны усилить работы по изысканию путей и способов более широкого использования в народном хозяйстве синтетических материалов, продуктов ядерного расщепления и радиоактивных изотопов.

Коллективы институтов математики, теоретической и прикладной механики, радиофизики и электроники, а особенно автоматики и электрометрии, должны будут решить многие задачи, встающие в связи с комплексной механизацией и автоматизацией производственных процессов.

Ученые Института гидродинамики в тесном содружестве с химиками, механиками, геофизиками и другими специалистами должны будут значительно расширить начатые теоретические и экспериментальные исследования по проблеме взрыва. Уже в ближайшие годы необходимо так дополнить теорию взрыва, чтобы иметь возможность давать практические рекомендации по дальнейшему повышению эффективности взрывных работ в различных грунтах и жидкостях. Для объединения усилий ученых различных специальностей инженеров и техников многочисленных учреждений Союза следует организовать при Отделении Объединенный ученый совет по проблеме взрыва.

Перед учеными-геологами одновременно с дальнейшим расширением работ по выявлению различных полезных ископаемых на территории Сибири и Дальнего Востока должна быть поставлена задача изучения геологического строения этого обширного района до больших глубин, что, безусловно, позволит значительно полнее раскрыть неисчерпаемые подземные «кладовые» природы.

Физики, горняки, энергетики и другие специалисты должны изыскать возможности исследования и использования тепла, таящегося в недрах земли.

Ученым Сибирского отделения АН СССР предстоит расширить объем работ по созданию новых эффективных методов добычи различных полезных ископаемых как в подземных, так и при открытых работах; дать новые конструкции мощных горных машин различного назначения для горной промышленности; обеспечить дальнейшее развитие горной науки, в том числе разрешение таких принципиальных проблем, как теория горного давления, явление внезапных выбросов угля и газа; помочь в решении теоретических проблем, связанных с новым прогрессивным гидравлическим методом добычи угля.

Учитывая, что освоение природных богатств на огромных пространствах Сибири требует быстрого развития всех видов транспорта, коллектив Отделения должен будет и в этом направлении дать свои рекомендации народному хозяйству.

Перед институтами химического и технического профиля стоит ряд больших проблем, направленных на создание новых технологий переработки специфического сибирского сырья, которые явятся основой для проектирования новых химических, алюминиевых, магниевых и других заводов в восточных районах страны, проблем переработки и химического использования огромных угольных запасов страны.

Совместными усилиями химиков, физиков, биологов и других специалистов необходимо выработать комплекс мер для нейтрализации и утилизации всех газообразных, жидких и твердых отходов промышленных предприятий с тем, чтобы территория вокруг них была здоровой.

Ряд крупных проблем стоит перед специалистами-биологами, призванными всемерно способствовать дальнейшему подъему всех отраслей сельского хозяйства Сибири и Дальнего Востока и, в первую очередь, подъему урожайности зерновых культур и развитию животноводства.

Продолжая комплексное, углубленное изучение флоры и фауны Сибири и Дальнего Востока, биологи должны уже в ближайшее время найти эффективные способы борьбы с вредными насекомыми.

Н. С. Хрущев в своем докладе подчеркнул необходимость глубокого исследования учеными-экономистами, философами и историками закономерностей перехода от социализма к коммунизму.

В связи с этой важнейшей задачей ученые-экономисты Сибирского отделения должны развернуть углубленное изучение вопросов использования имеющихся резервов роста производительности труда, рационального использования трудовых ресурсов и рабочего времени в отраслях тяжелой промышленности Сибири и Дальнего Востока.

Историки должны подготовить фундаментальные работы по истории народов Сибири и Дальнего Востока и, в первую очередь, малых народов.

Перед учеными-языковедами и литераторами стоят ответственные задачи по созданию капитальных работ в области художественной литературы и языкознания народов Сибири и Дальнего Востока.

Перечисленные выше научные направления и проблемы далеко не исчерпывают всех вопросов, которые должны будут решать ученые-сибиряки в ближайшие годы.

Коллектив Сибирского отделения сейчас уточняет свой семилетний проблемный план научных исследований на 1959—1965 годы в соответствии с историческими решениями XXI съезда Коммунистической партии Советского Союза. Нет сомнения в том, что каждый научный сотрудник и весь коллектив Отделения в целом мобилизуют все свои силы и возможности для того, чтобы внести весомый вклад во всенародное дело построения коммунизма в нашей стране.

Л. В. КИРЕНСКИЙ, А. И. ДРОКИН, Д. А. ЛАПТЕВ

ВЛИЯНИЕ СЖАТИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ МАГНИТНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС НИКЕЛЯ

Введение

Явление температурного магнитного гистерезиса (ТМГ), заключающееся в необратимом изменении намагниченности ферромагнитного образца, помещенного в слабое магнитное поле, при циклическом изменении его температуры, исследовано рядом авторов [1—4]. В указанных работах ТМГ изучался на образцах, находившихся в свободном от внешних механических напряжений состоянии. При этом было установлено, что ТМГ наблюдается в области тех полей, при которых процесс технического намагничивания осуществляется смещением границ между доменами.

Исследования на никелевых образцах, подвергнутых упругим растяжениям [5], показали, что ТМГ в таких образцах может быть исключен во всем интервале полей, в том числе и в тех полях, где он наблюдается на образцах, не подвергнутых внешним напряжениям.

Исчезновение ТМГ легко объяснить тем, что в данном случае сходит на нет роль смещения границ между доменами, так как известно, что при достаточно больших упругих растягивающих напряжениях техническое намагничивание никеля осуществляется исключительно благодаря процессам вращения.

Поскольку при увеличении растягивающих напряжений величина ТМГ падала, так как уменьшалась роль процессов смещения границ, то естественно, представляет интерес исследовать ТМГ при таких воздействиях на образец, в результате которых роль процессов смещения границ не уменьшается, а увеличивается. Последнее может быть осуществлено внешними механическими напряжениями двояким путем: а) растяжением образцов с положительной магнитострикцией, б) сжатием образцов с отрицательной магнитострикцией.

В настоящей работе приводятся результаты исследования ТМГ на образцах никеля, подвергнутых сжатию, а также на образцах 65-пермаллоя, подвергнутых растяжению.

Методика и ход измерений

Исследования проводились на образцах из электролитического холодноотянутого никеля, прошедших высокотемпературный отжиг в вакууме при 1100°С в течение 4 часов. Образцы имели форму проволоки диаметром 2,5 мм и длиной 100 мм. Измерения велись на вертикальном астатическом магнитометре методом автоматической фотозаписи [6]. Сжатие осуществлялось с помощью рычага, давление которого передавалось на образец через латунный стержень. Во избежание изгиба образца в процессе сжатия помещался в специально приготовленную латунную форму (рис. 1).

Перед началом измерений исследуемый образец в исходном состоянии сжимался соответствующей нагрузкой и размагничивался нагреванием до температуры выше точки Кюри с последующим охлаждением до -183° . При этой температуре включалось магнитное поле заданной величины и исследовалась температурная зависимость намагниченности

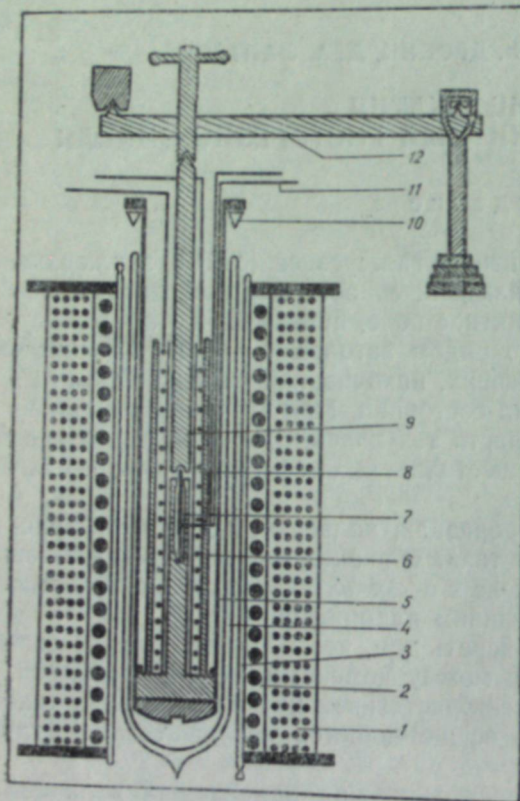


Рис. 1. Схема упаковки образца.

1 — намагничивающая обмотка, 2 — компенсационная обмотка, 3 — рубашка водяного охлаждения, 4 — сосуд Дюара, 5 — латунная трубка, 6 — асбестовая теплоизоляция, 7 — образец, 8 — бифилярная обмотка печи, 9 — сжимающий стержень, 10 — опора, 11 — термомпара, 12 — сжимающее устройство.

по известному циклу «А» в интервале температур -183° — $+360^\circ$ — -183° . В течение всего температурного цикла внешнее магнитное поле и сжимающая нагрузка оставались строго постоянными. После окончания цикла выключалось внешнее магнитное поле и на образец накладывалась дополнительная нагрузка. Далее производилось указанное способом размагничивание, и цикл повторялся вновь в том же поле. Результаты исследования каждого температурного цикла получались в виде магнитотермограмм автоматической фотозаписи намагниченности и соответствующей ей температуры. Употреблявшийся способ размагничивания одновременно давал возможность контролировать состояние компенсации [7] вертикальной составляющей магнитного поля земли и других паразитных полей в ходе измерений.

Изучение влияния сжатия на ТМГ никеля проводилось в постоянных магнитных полях: 0,013; 0,065; 0,13; 0,52; 1,3; 3,9; 10,24 эрстед. Так как с увеличением нагрузки достигался предел текучести образца, то проводить исследования на том же образце в полях различной напряженности не представлялось возможным. Поэтому была изготовлена серия образцов из одного куска никелевой проволоки. Повторные исследования на различных образцах показали достаточно хорошую воспроизводимость результатов измерений.

ТМГ 65-пермаллоя в зависимости от растягивающих напряжений исследовался по аналогичной методике.

Результаты измерений и их анализ

На рис. 2 представлены графики температурного изменения намагниченности никелевого образца в поле $H = 0,13$ эрстед, подвергнутого различной силы сжатию σ .

На этих графиках видно, что с ростом нагрузки ТМГ убывает вплоть до $\sigma = 2,5 \text{ кг/мм}^2$, при котором гистерезис оказывается минимальным. Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к увеличению ТМГ. Сравни-

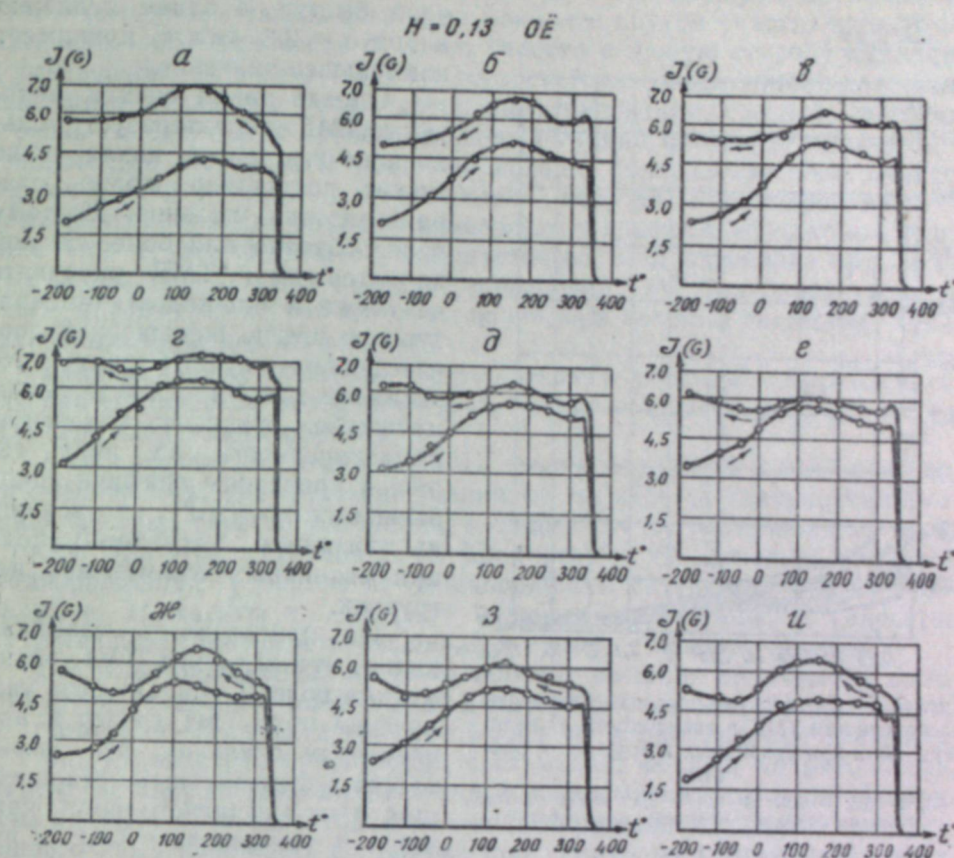


Рис. 2. Графики температурного изменения намагниченности никелевого образца, подвергнутого сжатию.

Величина сжатия σ равна: А — 0; Б — 0,33, В — 0,87, Г — 1,5, Д — 2,0, Е — 2,5, Ж — 3,0, З — 4,0, И — 5,5 кг/мм^2 .

вая ветви нагрева при различных нагрузках, нетрудно обнаружить, что вплоть до $\sigma = 2,5 \text{ кг/мм}^2$ начальная намагниченность и намагниченность при соответственных температурах возрастают с ростом σ . Дальнейший рост сжимающих усилий, превышающих $\sigma = 2,5 \text{ кг/мм}^2$, приводит к снижению намагниченности, особенно в области температур, близких к $+100^\circ$. Как на ветви нагрева, так и на ветви охлаждения наблюдаются максимумы при температуре около $+150^\circ$; с ростом σ до $2,5 \text{ кг/мм}^2$ эти максимумы на ветви охлаждения сглаживаются, а сами кривые проявляют тенденцию к выпрямлению.

Интересно также отметить наличие гопкинсоновского максимума, который появляется при нагрузке не только на ветви нагрева, но и на ветви охлаждения. Такого максимума в отсутствии нагрузки на ветви охлаждения не наблюдается.

На рис. 3 представлены кривые относительного изменения намагниченности $\frac{I - I_0}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0}$ в зависимости от величины внешнего магнитного поля при различных сжимающих нагрузках (здесь I_0 — исходное значение намагниченности, I — намагниченность после окончания цикла). Из этих кривых следует, что величина $\frac{\Delta I}{I_0}$ уменьшается с ростом поля и в поле $H = 10,24 \text{ Оэ}$ становится исчезающе малой. Относительное изменение намагниченности падает по мере возрастания σ сна-

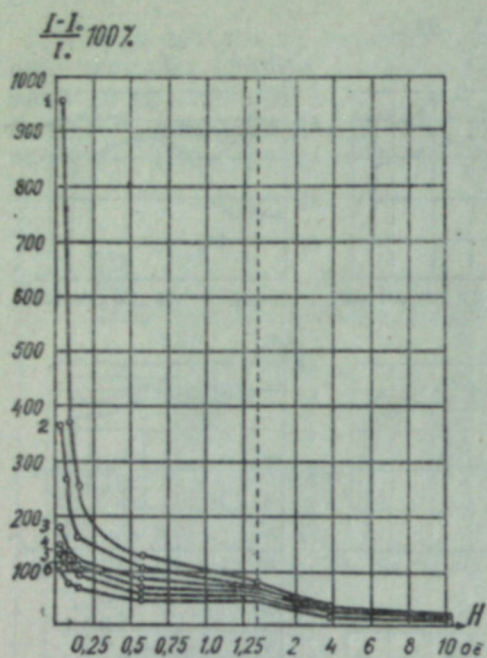


Рис. 3. Ход относительного изменения намагниченности ТМГ в зависимости от величины поля при различных нагрузках σ , равных:

1—0; 2—0,33; 3—0,87; 4—1,5; 5—2,0; 6—2,5 кг/мм² (пунктир означает перемену масштаба).

ТМГ, оцененная указанным способом, существенно зависит и от формы образца: она оказывается наибольшей для тонких образцов.

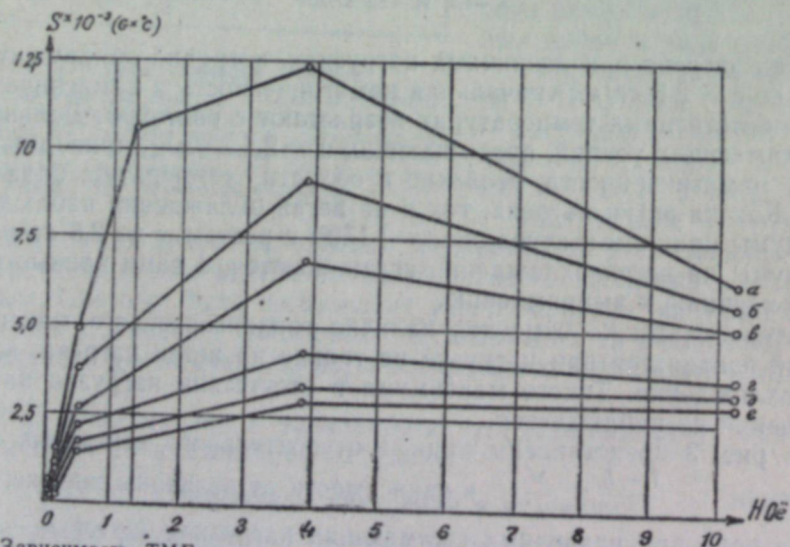


Рис. 4. Зависимость ТМГ от величины внешнего магнитного поля при различных нагрузках, выраженная площадью температурного цикла (гаусс \times градус). Величина сжатия σ равна: а—0; б—0,33; в—0,87; г—1,5; д—2,0; е—2,5 кг/мм².

Сопоставляя ход технической кривой намагничивания с характером изменений величины S (гаусс \times градус) ТМГ в зависимости от измене-

чала быстро, а затем медленно и при $\sigma = 2,5$ кг/мм² принимает наименьшее значение.

Однако такая оценка величины ТМГ характеризует только конечные точки цикла и не может достаточно полно охарактеризовать явление. Поэтому целесообразно для более полной характеристики ТМГ оценивать ее также и площадью температурного цикла, выраженной произведением—гаусс \times градус, что эквивалентно, в определенном масштабе, среднему изменению намагниченности за цикл. На рис. 4 приведены графики такой зависимости ТМГ от величины внешнего магнитного поля при различных сжимающих нагрузках.

На приведенных графиках видно, что величина ТМГ равна нулю в поле $H = 0$. По мере увеличения поля ТМГ растет и при некотором значении его оказывается максимальным. Дальнейший рост магнитного поля приводит к уменьшению ТМГ. Следует отметить, что величина

ния поля, нетрудно обнаружить следующую закономерность: величина ТМГ оказывается максимальной на наиболее крутом участке кривой намагничивания. Отклонение от этого участка в любую сторону приводит к уменьшению величины ТМГ, что согласуется с современными представлениями о механизме технического намагничивания, согласно которым в очень слабых полях процесс смещения границ протекает обратимо, в относительно же сильных полях происходит уменьшение роли процессов смещения и переход к вращению вектора с самопроизвольной намагниченности. Как видно из приведенного графика, абсолютная величина ТМГ с увеличением σ уменьшается во всем интервале применяемых полей. Наибольший процент уменьшения ТМГ благодаря увеличению σ приходится на тот интервал полей, при которых гистерезис ненагруженных образцов максимален.

Беря за основу процессы, протекающие в реальных ферромагнетиках при техническом намагничивании, можно объяснить полученные результаты следующим образом.

Как и эффект Баркгаузена, ТМГ связан с необратимыми процессами смещения границ. Значение граничной энергии [4], являющейся функцией местных свойств материала, в общем случае изменяется от точки к точке. При этом, согласно Е. И. Кондорскому [8], основной причиной неоднородностей γ являются неоднородности внутренних напряжений. Сильные градиенты σ_i создают высокие энергетические барьеры, исключающие обратимость смещений в процессе намагничивания.

Создание однородных по всему образцу внешних напряжений вызовет перераспределение напряжений в материале, тем самым видоизменится «геометрия» градиента граничной энергии в направлении смещения.

Магнитная структура, создаваемая механическими напряжениями, зависит от направления напряжения и знака магнитострикции. Например, для $Ni (\lambda < 0)$ одностороннее сжатие приводит к созданию оси легчайшего намагничивания в направлении напряжения, превращая образец в практически одноосный магнитный материал. Создаются, с одной стороны, условия для преимущественного намагничивания путем процессов смещения, с другой стороны, внешние напряжения создают условия, при которых увеличивается фактор обратимости явления, выражающийся в том, что амплитудные значения градиента граничной энергии уменьшаются с ростом σ . Этим можно объяснить уменьшение ТМГ для нагрузок, лежащих ниже предела текучести [9].

Как видно на рис. 2, ТМГ уменьшается для нагрузок, не превосходящих 2—2,5 кг/мм². Дальнейшее увеличение нагрузок, превосходящих указанный предел, вызывает в никеле пластические деформации, которые не только разрушают магнитную текстуру, но и приводят к увеличению внутренних неоднородностей, что, естественно, сопряжено с возникновением в этих местах большого градиента граничной энергии $d\tau/dx$. Этим можно объяснить возрастание абсолютной величины ТМГ при нагрузках, превышающих $\sigma = 2,5$ кг/мм².

Как указывалось выше, уве-

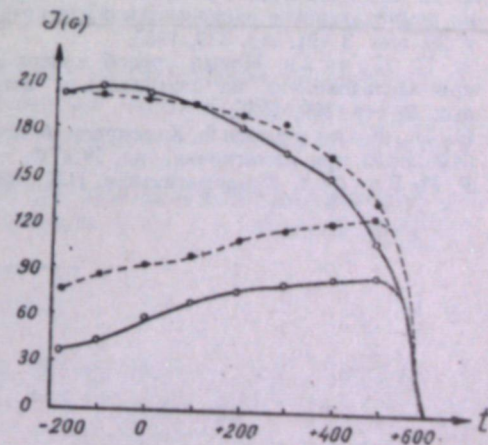


Рис. 5. ТМГ 65-пермаллоя, подвергнутого упругому растяжению. Сплошная линия $\sigma = 0$, пунктирная $\sigma = 3,0$ кг/мм².

личение роли процессов смещения при намагничивании можно создать растяжением магнитного материала с положительной магнитострикцией. На рис. 5 приведены результаты измерений ТМГ в поле $H = 0,26$ эрстед 65-пермаллового образца, подвергнутого упругому растяжению. Из приведенных графиков следует, что ТМГ растянутого 65-пермаллоя, как при упругом сжатии никеля, уменьшается.

Выводы

1. При растяжении образцов с отрицательной магнитострикцией или одностороннем сжатии образцов с положительной магнитострикцией уменьшается роль смещения границ, что приводит к уменьшению ТМГ.

2. При одностороннем сжатии образцов с магнитострикцией меньшей нуля или при растяжении образцов с положительной магнитострикцией градиент граничной энергии уменьшается, что приводит к уменьшению необратимого смещения границ, в результате чего ТМГ также уменьшается.

3. Эти закономерности справедливы для нагрузок, не превышающих предела текучести. Выше этого предела в образце возникают резкие неоднородности, что ведет к увеличению градиента граничной энергии и к возрастанию ТМГ.

Институт физики
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
12/VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. С. Шур, В. И. Дрожжина, О температурном магнитном гистерезисе. ЖЭТФ, т. 17, стр. 607, 1947.
2. Я. С. Шур, Н. А. Баранова, О температурном магнитном гистерезисе в ферромагнетиках. ЖЭТФ, т. 20, стр. 183, 1950.
3. Я. С. Шур, Н. А. Баранова, В. А. Зайкова, Температурный магнитный гистерезис в высокоэрицтивных сплавах. ДАН СССР, т. 81, стр. 557, 1951.
4. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм, М., 1948.
5. Н. А. Баранова, Я. С. Шур, О процессах намагничивания, обуславливающих явления температурного магнитного гистерезиса в ферромагнетиках. ДАН СССР, т. 94, стр. 825, 1954.
6. А. И. Дрокин, В. Л. Ильющенко, Влияние способа размагничивания образца на температурную зависимость намагниченности никеля в слабых полях. ЖЭТФ, т. 29, вып. 3 (9), стр. 339, 1955.
7. А. И. Дрокин, Новый способ контроля компенсации земного магнитного поля при исследованиях на вертикальном астатическом магнитометре. ЖЭТФ, т. 28, вып. 2, стр. 199, 1955.
8. Е. И. Кондорский, К вопросу о природе коэрцитивной силы и необратимых изменений при намагничивании, ЖЭТФ, т. 7, стр. 1117, 1937.
9. Р. М. Бозорт, Ферромагнетизм. ИЛ, 1956.

А. Я. ВЛАСОВ, В. А. САФОНОВ, И. А. САФОНОВ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОСТРИКЦИИ НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Теория температурной зависимости четных эффектов, разработанная Н. С. Акуловым [1], в применении к магнитострикции приводит к соотношению:

$$\lambda_S^{(T)} = \lambda_S^{(0)} \left(1 - \frac{T}{\Theta} \right), \quad (1)$$

где $\lambda_S^{(0)}$ и $\lambda_S^{(T)}$ — магнитострикция насыщения при абсолютном нуле и температуре T ,
 Θ — точка Кюри.

Экспериментальные исследования температурной зависимости магнитострикции, произведенные на чистом никеле [2, 3], показали, что результаты измерений согласуются с соотношением (1) в достаточно широком интервале температур.

Для поликристаллических образцов из железа эта зависимость носит более сложный характер [4, 5].

Зависимость магнитострикции от температуры для ферромагнитных сплавов изучена еще недостаточно. Измерения, проведенные Д. А. Штуркиным [6] на монокристаллах кремнистого железа, дали для этого сплава довольно сложную зависимость констант магнитострикции от температуры. Исследование температурной зависимости магнитострикции насыщения ферромагнитных сплавов из неферромагнитных компонентов (Mn, Sb), проведенные Д. И. Волковым [7], показало, что вдали от точки Кюри λ_s изменяется не по линейному закону. Более поздние исследования [8] на сплавах с никелевой основой дали результаты, согласующиеся с соотношением (1).

Таким образом, в силу разноречивости получаемых выводов, вопрос о применимости соотношения (1) к сплавам остается в полной мере не выясненным.

Целью настоящей работы и является исследование температурной зависимости магнитострикции насыщения ферромагнитных сплавов Ni—Cu различного состава в достаточно широком интервале температур.

Н. С. Акулов и Е. И. Кондорский [9], используя статистический метод, установили квадратичную зависимость λ от I в области процесса смещения:

$$\lambda = \frac{3}{5} \lambda_{[111]} \frac{I}{I_S}. \quad (2)$$

Исследования В. К. Джиренчина [10] на никеле показали справедливость этого соотношения. Представляет интерес выяснить, распространяется ли оно на ферромагнитные сплавы типа Ni—Cu.

Известно, что при экспериментальном исследовании линейной магнитострикции необходимо всегда исходить из размагниченного состоя-

ния образца. Анализ работ различных авторов показывает, что выбору способа размагничивания образца не всегда уделяется должное внимание. Поэтому в настоящей работе изучается также влияние способа размагничивания Ni—Cu образцов на величину магнитоотрицания при различных температурах.

Образцы. Измерения

Объектами исследования являлись проволочные образцы из сплавов Ni—Cu: 5, 10, 15 и 25 атомных процентов меди, остальное — никель. Образцы получены путем плавки в высокочастотной печи. Все они отжигались в вакууме при 1000°С в течение 2 часов с последующим охлаждением вместе с печью.

Длина каждого образца составляла 20 см, диаметр первых трех образцов был равен 1,06 мм, а образца с 25-процентным содержанием меди — 1,75 мм. Измерения проводились прибором, работающим по методу механо-оптического рычага.

Намагничивающий соленоид давал возможность в пределах 30 см создавать однородное поле напряженностью до 3000 эрстед.

Основным способом размагничивания (способ 1) было нагревание образца выше точки Кюри, с последующим охлаждением его в магнитной защите. По другому способу (способ 2) размагничивание осуществлялось путем коммутации постоянного тока с переходом на переменный ток убывающей амплитуды. Последний способ размагничивания (способ 3) заключался только в коммутации тока с убывающей до нуля амплитудой.

Снятие кривых интенсивности намагничивания производилось обычным баллистическим методом.

Результаты измерений и их анализ

Снятие при различных температурах изотерм магнитоотрицания сплавов с разным содержанием меди показало, что общий вид их подобен изотермам чистого никеля [3].

Установлено также, что величина магнитоотрицания сплава существенно зависит от содержания ферромагнитной компоненты. Чем больше ее в сплаве, тем больше магнитоотрицания сплава.

На рис. 1 представлена температурная зависимость магнитоотрицания насыщения сплавов Ni—Cu и для сравнения дана кривая, снятая на чистом никеле. Результаты измерений $\lambda_S(T)$ для всех сплавов Ni—Cu, с различной концентрацией меди, согласуются с теоретическим соотношением (1) в области температур от —75° до точки Кюри. Очевидно это имеет место и при еще более низких температурах, но из полученных данных такого вывода сделать нельзя, так как поле в 3000 эрстед не обеспечивает при

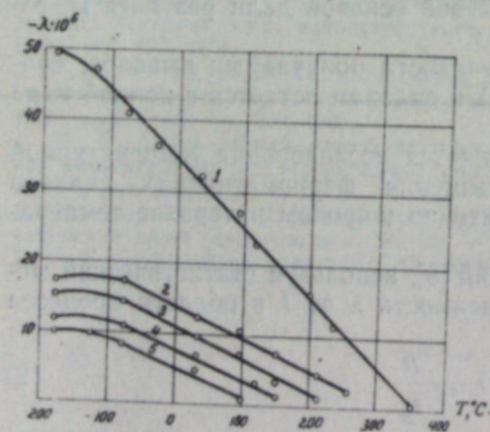


Рис. 1. Температурная зависимость магнитоотрицания насыщения никель-медных сплавов и чистого никеля.

1 — чистый никель, 2 — 5 атом. % меди, остальное — никель, 3 — 10 атом. % меди, остальное — никель, 4 — 15 атом. % меди, остальное — никель, 5 — 25 атом. % меди, остальное — никель.

этих температурах технического насыщения образцов. Такие же выводы были получены и для чистого никеля [3]. Поскольку вывод соотношения (1) основан на классической статистике, при температурах, близких к абсолютному нулю, следует ожидать отклонения экспериментальных данных от этого соотношения.

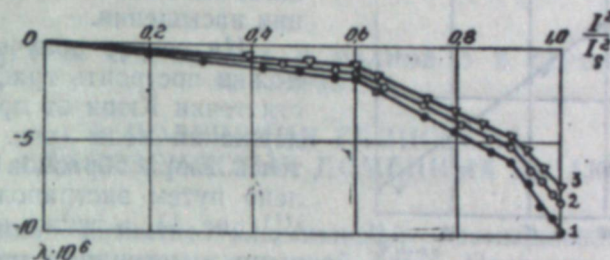


Рис. 2. Магнитоотрицания никель-медных сплавов в функции квадрата намагниченности. 1 — 5 атом. % меди, 2 — 10 атом. % меди, 3 — 15 атом. % меди.

На рис. 2 видно, что для никель-медных сплавов в области смещения имеет место квадратичная зависимость λ от I . Следует отметить,

что по данным [10] в точке излома $\frac{I^2}{I_S^2} = 0,58$, по нашим данным

$\frac{I^2}{I_S^2} = 0,60$, т. е. численные значения

хорошо согласуются. Для области вращения квадратичная зависимость λ от I также имеет место, но при значениях $\frac{I^2}{I_S^2}$, близких к единице, появляется излом.

Кривые магнитоотрицания для каждого из указанных выше способов размагничивания были получены на всех образцах в интервале температур от 250 до —183°. Взаимное расположение этих кривых имеет явно закономерный характер. Значение λ_S , будучи максимальным при размагничивании по способу 1, последовательно уменьшается при размагничивании по способам 2 и 3. Таким образом, способ размагничивания оказывает влияние и на температурную зависимость магнитоотрицания, особенно в области низких температур (рис. 3). В области температур, близких к точке Кюри, это влияние или совсем не сказывается, или сказывается в незначительной мере. К такому же выводу пришли Д. И. Волков и В. И. Черников [8]. На рис. 3 видно, что

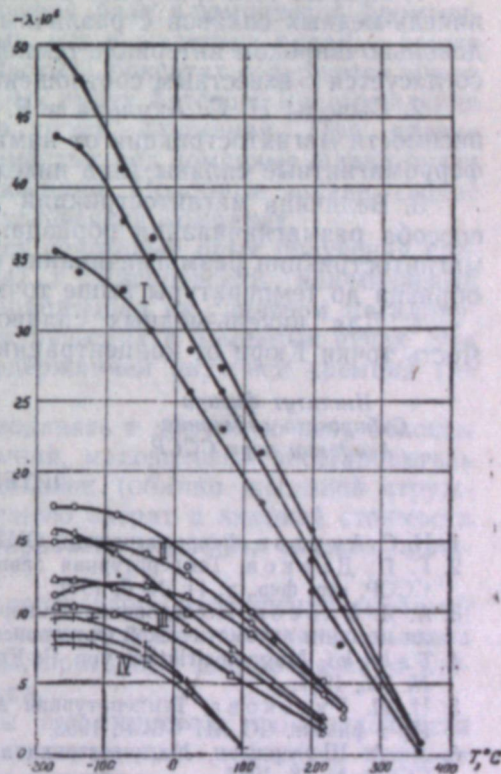


Рис. 3. Температурная зависимость магнитоотрицания насыщения никель-медных сплавов и чистого никеля при различных способах размагничивания:

I — чистый никель, II — 5 атом. % меди, остальное — никель, III — 10 атом. % меди, остальное — никель, IV — 25 атом. % меди, остальное — никель. В сериях из трех кривых верхняя — способ 1, средняя — способ 2 и нижняя — способ 3.

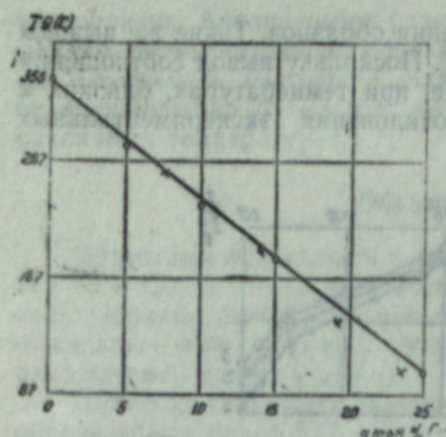


Рис. 4. Зависимость точки Кюри никель-медных сплавов от процентного содержания меди (+ данные работы [8]).

лучшим способом размагничивания является нагревание образцов до температуры выше точки Кюри. Другие способы приводят к магнитной текстуре, а следовательно, к заниженным значениям магнитоотрицания насыщения.

На основе полученных данных можно построить график зависимости точки Кюри от процентного содержания меди (рис. 4). Значение точек Кюри образцов было определено путем экстраполяции прямых $\lambda_s^{(T)}$ (рис. 1), а также непосредственными измерениями на магнитометре. Оба метода дали совпадающие результаты.

Выводы

1. Кривые температурной зависимости магнитоотрицания насыщения никель-медных сплавов с различным процентным содержанием меди в довольно широком интервале температур имеют линейный характер, что согласуется с известным соотношением (1).
2. Выводы Н. С. Акулова и Е. И. Кондорского о квадратичной зависимости магнитоотрицания от намагниченности распространяются и на ферромагнитные сплавы типа никель-медь.
3. Величина магнитоотрицания никель-медных сплавов зависит от способа размагничивания образца. Для получения истинных значений магнитоотрицания размагничивание следует проводить путем нагревания образца до температуры выше точки Кюри.
4. Для никель-медных сплавов подтверждена линейная зависимость точки Кюри от концентрации ферромагнитной компоненты.

Институт физики
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10/IX 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Акулов, Ферромагнетизм, ОНТИ, М.—Л., 1939.
2. Г. П. Дьяков, Температурная зависимость магнитоотрицания никеля, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 11, № 6, 1947.
3. А. Я. Власов, Исследование температурной зависимости магнитоотрицания никеля методом автоматической фотозаписи, Изв. АН СССР, сер. физ., т. 16, № 6, 1952.
4. Такаки, Magnetostriktion von Fe-Kristalle bei hohen Temperaturen, Zs. f. Phys., № 105, 1937.
5. И. Л. Гуськова, Температурная зависимость магнитоотрицания железа, Дисс., Ин-т физики СО АН СССР, 1958.
6. Д. А. Штуркин, Магнитоотрицание монокристаллов кремнистого железа, ДАН СССР, № 58, 1947.
7. Д. И. Волков, Температурная зависимость магнитоотрицания ферромагнитных сплавов из ферромагнитных компонентов Mn, Sb, Уч. зап. МГУ, т. 162, кн. 6, 1952.
8. Д. И. Волков, В. И. Чечерников, Магнитоотрицание сплавов типа Ni—Cu, Ni—Mn вблизи точки Кюри, ЖЭТФ, т. 27, № 2 (8), 1954.
9. Н. С. Акулов, Е. И. Кондорский, Теория кривой намагничивания монокристаллов, ЖЭТФ, № 3, 1933.
10. W. K. Giranchin, Magnetostriction of nickel as function of square of the intensity of magnetisation, Sow. Phys., № 69, 1931.

Л. П. ХОДАК, С. И. КУЗНЕЦОВ, А. И. ИВАНОВ, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА,
Н. Г. МОЛЕВА

О ПОЛУЧЕНИИ ГЛИНОЗЕМА ИЗ ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ

Непрерывное развитие алюминиевой промышленности требует дальнейшего расширения ее сырьевой базы. Последнее может быть достигнуто не только путем увеличения добычи бокситов, нефелинов и алунитов, но и путем вовлечения в производство новых видов сырья, в частности глиноземистых металлургических шлаков (запасы глиноземистых железных руд в нашей стране огромны). Разработке методов получения глинозема из шлаков в последние годы уделяется большое внимание [1—7].

При использовании шлаков сырьевая база алюминиевой промышленности расширяется благодаря тому, что в железных рудах, а также в некондиционных (железистых, сернистых) бокситах содержится много окиси алюминия. Например, в железных рудах Аятского месторождения сосредоточено огромное количество окиси алюминия. При плавке агломератов из концентратов глиноземистых руд доменные шлаки будут содержать около 25—30% окиси алюминия. Подобные шлаки сейчас получает Орско-Халиловский металлургический комбинат.

Наша промышленность уже имеет некоторый опыт получения глинозема из шлаков. С 1933 по 1941 г. Днепровский алюминиевый завод им. С. М. Кирова (ДАЗ) перерабатывал на глинозем металлургические шлаки, получавшиеся в электрических и доменных печах. Эти шлаки отличались весьма низким содержанием двуокиси кремния (не более 7,5% [8]).

Для получения их приходилось подавать в доменную печь бокситы с малым содержанием двуокиси кремния, малозольный восстановитель и значительное количество металлодобавок (обычно железной стружки), что приводило к резкому повышению затрат и высокой стоимости шлаков. Поэтому от получения и переработки подобных шлаков пришлось отказаться.

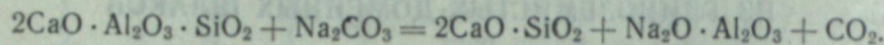
Кроме того, в данном случае не достигалось расширения сырьевой базы алюминиевой промышленности, поскольку для получения шлаков использовались кондиционные бокситы, пригодные для извлечения глинозема более дешевым способом Байера.

Для расширения сырьевой базы алюминиевой промышленности желательнее использовать шлаки, получаемые как побочный продукт при доменной плавке глиноземистых железных руд, при алюмотермическом получении некоторых ферросплавов, при обессеривании и обесфосфоривании стали по способу Перрена и т. п.

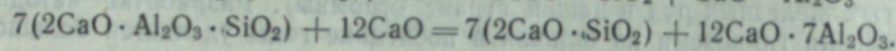
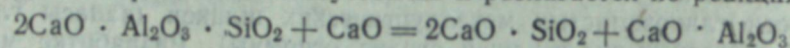
В отличие от шлаков ДАЗа эти шлаки содержат значительные количества двуокиси кремния (до 30% и выше), вследствие чего имеют иной вещественный состав. В шлаках ДАЗа двуокись кремния была преимущественно связана в двухкальциевый силикат, окись алюминия — в алюминаты кальция, в высококремнистых шлаках преоблада-

ют тройные соединения SiO_2 с Al_2O_3 и CaO (в основном геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), инертные по отношению к щелочным и содовым растворителям. Поэтому использовать высококремнистые шлаки для производства глинозема невозможно без предварительного разложения в них тройных соединений. Для этой цели можно применять различные известные методы: 1) спекание или сплавление шлаков с содой или другими солями щелочных металлов, 2) спекание или сплавление с известью (известняком) и др. [9—11].

В процессе спекания или сплавления шлаков с содой геленит разлагается с образованием алюмината натрия и двухкальциевого силиката:



Известь или известняк для разложения геленита нужно вводить в таких количествах, чтобы обеспечить перевод шлака из области геленита в область двухкальциевого силиката или моноалюмината кальция (рис. 1), в которых геленит неустойчив и разлагается по реакциям:



Исходя из указанных соображений, мы попытались изыскать рентабельные методы извлечения глинозема из высококремнистых шлаков.

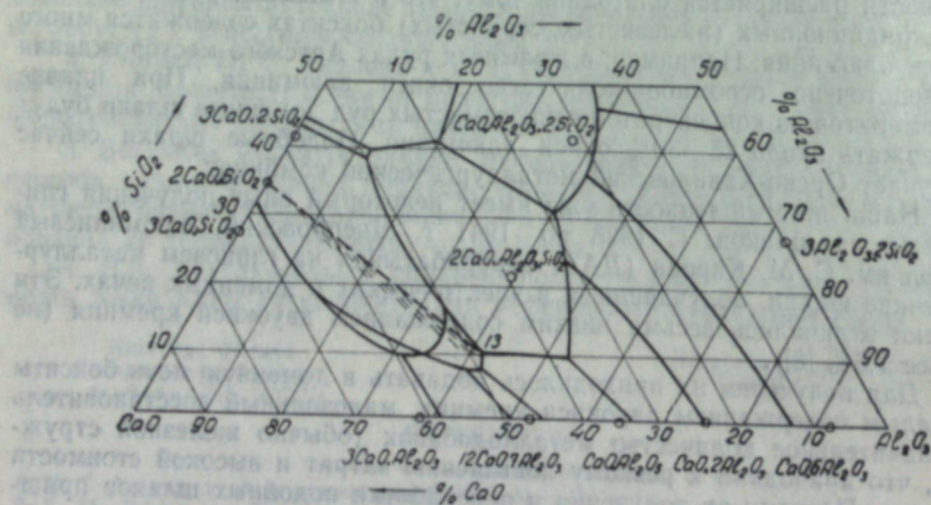


Рис. 1. Участок диаграммы состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (заштрихована область оптимальных составов саморассыпающихся шлаков).

В первой серии опытов опробовались высококремнистые доменные шлаки отдельных плавов Пашийского цементно-металлургического завода*. Как известно, этот завод производит высокоглиноземистые доменные шлаки из бокситов для получения быстрохватывающегося цемента. Содержание в шлаках глинозема нередко достигает 50—52%. Кремнезема же в них обычно 7—12%, но иногда до 14—15%. В последнем случае шлаки не могут быть использованы для изготовления глиноземистого цемента вследствие повышенного содержания в них геленита и поэтому являются отходами производства, не находящими применения.

* Следует отметить, что подобные шлаки в дальнейшем в значительных количествах будут получаться при плавке красных шламов алюминиевых заводов.

Опробованные нами высококремнистые доменные шлаки Пашийского завода, а также синтетические содержали 44,6—45,4% Al_2O_3 ; 15,9—17,5% SiO_2 ; 32,9—33,7% CaO ; 0,76—0,85% MgO ; 0,93—1,08% TiO_2 ; 0,37—0,48% S . Изучение фазового состава этих шлаков показало, что они в основном содержали моноалюминат кальция, двухкальциевый силикат в β -форме и геленит [12].

Спекание шлаков с содой проводилось в шамотовых тиглях, помещавшихся в силитовую печь с терморегулятором. В отдельных случаях использовались никелевые и платиновые тигли. Температура спекания в каждом опыте поддерживалась постоянной.

Полученные спеки содержали 26—32% Al_2O_3 , 9—11% SiO_2 , 18—21% CaO (по техническим причинам содержание Na_2O в спеках не определялось). Эти спеки подвергались выщелачиванию 2,00—4,58-процентными растворами NaOH . Выщелачивание проводилось в стальных стаканах, снабженных мешалками, в течение 40 мин. при температуре 80° С. По окончании выщелачивания твердая фаза отделялась от жидкой на вакуум-фильтре. В каждом случае шлак подвергался четырехкратной промывке репульпацией одним и тем же объемом горячей воды. Фильтрат и промывные воды сливались вместе, переносились в мерную колбу и анализировались. Цементации шлама не наблюдалось.

Результаты опытов по спеканию приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость степени извлечения глинозема из шлаков от температуры и продолжительности спекания (молярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте спекания — 1,15)

Температура спекания, °С	Продолжительность спекания, час.	Отношение Ж:Т в пульпе выщелачивания	Характеристика раствора после выщелачивания			Извлечение Al_2O_3 в растворе, %
			Al_2O_3 , г/л	$\alpha_{\text{общ.}}^{**}$	$\alpha_{\text{кст.}}^{**}$	
1000	0,5	4,0	77,6	1,91	1,88	85,6
1000	1,0	4,0	77,8	1,77	1,73	86,0
1000	2,0	4,0	76,8	1,83	1,79	84,9
1000	3,0	4,0	70,0	2,36	2,32	77,0
1100	0,5	4,0	80,1	1,81	1,73	87,3
1100	1,0	4,0	80,5	1,78	1,72	88,2
1100	2,0	4,0	80,0	1,71	1,69	87,5
1100	3,0	4,0	78,0	1,74	1,71	86,3
1150	0,5	4,0	83,0	1,81	1,71	88,2
1150	1,0	4,0	80,4	1,78	1,73	88,8
1150	2,0	4,0	79,2	1,73	1,68	87,5
1150	3,0	4,0	79,0	1,71	1,70	86,4
1165	0,5	4,0	79,8	1,86	1,74	88,0
1165	1,0	4,0	73,2	2,03	1,92	80,7
1165	2,0	4,0	81,0	1,74	1,69	89,5
1200	0,5	4,0	83,8	1,90	1,80	92,4
1200	1,0	4,0	70,0	2,24	2,15	77,0
1200	2,0	4,0	70,8	2,18	2,11	78,0
1200	3,0	4,0	68,6	2,35	2,30	76,0
1300	1,0	5,0	56,5	1,66	1,63	89,0
1300	1,5	5,0	54,5	1,83	1,73	92,3
1300	2,0	5,2	47,5	2,18	—	91,0
1330*	1,5	5,2	55,5	1,95	1,89	94,2
1330	1,5	5,2	54,0	2,07	2,00	92,0

* При 1330° шихта плавилась.

** $\alpha_{\text{общ.}}$ и $\alpha_{\text{кст.}}$ — соответственно молярные отношения $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}} : \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кст.}} : \text{Al}_2\text{O}_3$. $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$ — Na_2O в растворе в виде щелочи, алюмината натрия и соды, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кст.}}$ — Na_2O в растворе в виде щелочи и алюмината натрия.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения глинозема из шлаков от молярного отношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте спекания (температура спекания 1150°)

Молярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте спекания	Продолжительность спекания, час.	Отношение Ж:Т в пульпе выщелачивания	Характеристика раствора после выщелачивания			Извлечение Al_2O_3 в раствор, %
			Al_2O_3 , г/л	$\alpha_{\text{общ.}}$	$\alpha_{\text{кст.}}$	
0,65	1,0	4,5	40,7	3,31	3,11	45,0
0,66	1,5	4,5	36,8	3,66	3,56	40,5
0,66	2,0	4,5	35,3	3,58	3,47	39,0
0,8	1,0	4,4	79,0	1,78	1,71	87,0
0,8	1,5	4,4	79,5	1,82	1,75	87,6
0,8	2,0	4,4	81,0	1,83	1,78	89,2
0,9	0,5	4,25	77,5	1,93	1,90	85,6
0,9	1,5	4,25	78,3	2,07	1,97	86,5
1,0	1,0	4,15	86,25	1,94	1,87	95,0
1,0	1,5	4,15	85,50	1,98	1,92	94,7
1,0	2,0	4,15	80,15	2,09	2,05	88,3
1,10	1,0	4,0	75,5	2,05	1,97	83,3
1,10	2,0	4,0	75,5	1,97	1,92	83,3

Данные табл. 1 и 2 показывают, что спекание высококремнистых доменных шлаков с содой даст возможность достаточно полно извлечь из них окись алюминия. Наилучшее извлечение глинозема достигается при температурах спекания не ниже 1150° и продолжительности 0,5—1 час. Оптимальное молярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте спекания равно 1. Избыток соды сверх указанного отношения или недостаток ее приводят к снижению извлечения глинозема из шлаков.

Специально поставленные опыты по сплавлению шлаков с содой показали, что наилучшие результаты достигаются при смещении расплавленной соды с расплавленным шлаком. В этих условиях сплавы получаются более однородными. Извлечение глинозема при выщелачивании сплавов, имеющих молярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, слабо щелочными растворами составило 74—77%.

Алюминатные растворы, полученные в результате выщелачивания шлако-содовых спеков или сплавов, имели следующий состав:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}} = 80 - 100 \text{ г/л}, \quad \text{Na}_2\text{O}_{\text{кст.}} = 80 - 95 \text{ г/л}, \\ \text{Al}_2\text{O}_3 = 70 - 80 \text{ г/л} (\alpha_{\text{общ.}} = 1,8 - 2,3; \alpha_{\text{кст.}} = 1,7 - 2,2).$$

Кремневый модуль был равен 30—35. Следовательно, эти растворы после выщелачивания необходимо обескремнивать.

Следует отметить, что в некоторых опытах выщелачивание спеков производилось растворами, близкими по составу к промывной воде, получающейся при промывке гидроокиси алюминия на заводах, работающих по способу Байера. Этот раствор содержал 29 г/л Al_2O_3 и 67 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}}$. Остальные условия выщелачивания сохранялись прежними. При этом извлечение окиси алюминия из спеков, полученных при 1150° и молярном отношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте спекания, равно 1, составило 88—89%. Содержание Al_2O_3 в растворе после выщелачивания составляло 109,0—109,5 г/л и $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ.}} = 125 - 126 \text{ г/л}$.

Следовательно, при выщелачивании шлако-содовых спеков можно получать растворы, близкие по составу к направляемому на декомпозицию на заводах, где используется способ Байера. Это дает возможность

комбинировать извлечение глинозема из кремнистых доменных шлаков рассматриваемым способом с переработкой низкокремнистых бокситов по способу Байера [12].

Остающиеся от выщелачивания шлако-содовых спеков шламы по составу сходны с нефелиновым шламом Волховского алюминиевого завода и, следовательно, могут быть использованы для получения цемента.

Кремнистые доменные шлаки указанного выше состава подвергались также спеканию и сплавлению с известью и известняком [12]. Количество окиси кальция, вводимой в шлак, бралось из расчета на полное разложение содержащегося в шлаках геленита на двухкальциевый силикат, моноалюминат кальция и двенадцатикальциевый семиалюминат по приведенным ранее реакциям.

Спекание и сплавление шлаков с известью и известняком проводилось в графитовых тиглях, помещенных в криптольную или высокочастотную печь. Температура спекания поддерживалась равной 1300° . При сплавлении же известь вводилась в жидкий шлак при 1620° . После ввода извести температура шлака понижалась до 1520° . При этом шлак оставался еще жидкотекучим.

Полученные в процессе спекания или сплавления с известью и известняком шлаки содержали 23—32% Al_2O_3 , 14—16% SiO_2 и 50—55% CaO .

Анализ фазового состава этих шлаков показал, что они состояли в основном из β - и γ -двухкальциевого силиката, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Иногда в них обнаруживались небольшие количества геленита.

Шлаки, полученные сплавлением с известью или известняком, способны к саморассыпанию. Причина этого заключается в том, что при охлаждении шлака содержащийся в нем двухкальциевый силикат претерпевает модификационное превращение из β -формы в γ -форму, это превращение сопровождается увеличением объема его кристаллов и вызывает рассыпаемость шлаков.

Ситовые анализы показали, что после охлаждения шлаки имели следующий фракционный состав: +104 μ — 3,4—5,30%; +74—104 μ — 10,78—11,45%; +53—74 μ — 6,15—8,60%; —53 μ — 73,3—79,0%.

Поскольку в саморассыпающихся шлаках подавляющая часть окиси алюминия связана в алюминаты кальция ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), эти шлаки могут быть переработаны наиболее дешевым методом — содового выщелачивания. Указанные шлаки выщелачивались содовыми растворами различных концентраций — от 30 до 150 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл.}}$ и при разных температурах — от 30 до 95° .

Опыты показали, что наибольшее извлечение глинозема в раствор наблюдается при выщелачивании шлаков содовыми растворами, содержащими 60—90 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл.}}$, температуре выщелачивания 70— 90° и продолжительности перемешивания 40—90 мин. При этих условиях извлечение глинозема в раствор составило 85—95%.

При изучении условий выщелачивания саморассыпающихся шлаков было установлено сильное влияние содержания окиси кальция в шлаке на извлечение окиси алюминия в раствор (рис. 2). Из диаграммы состояния системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1) видно, что чем выше над линией « $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — точка 13» находится состав шлака, тем больше в нем при охлаждении будет образовываться геленита. Последний же практически не выщелачивается содовыми растворами. Однако, как это видно на рис. 2, при снижении содержания окиси кальция в шлаке потери окиси алюминия растут значительно быстрее, чем увеличивается содержание геленита в застывшем и рассыпавшемся шлаке.

Причина указанного явления была вскрыта при петрографическом исследовании саморассыпающихся шлаков. Исследования показали, что при достаточном содержании извести алюминаты кальция и двухкальциевый силикат в шлаке образуют отдельные, изолированные зерна — кристаллы, благодаря чему выщелачивание происходит достаточно полно. При недостатке извести наблюдается большое количество зерен, представляющих по своей структуре сложные эвтектические прорастания всех составляющих фаз. Прослойки нереакционноспособных геленита и двухкальциевого силиката затрудняют доступ раствора к частицам алюминатов кальция и приводят к резкому снижению извлечения окиси алюминия в раствор [12].

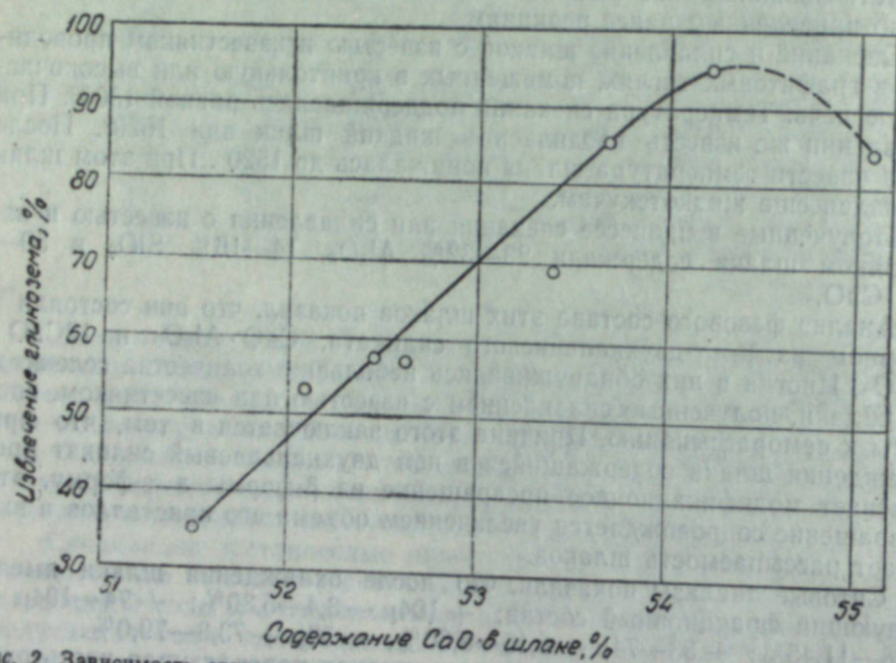


Рис. 2. Зависимость степени извлечения глинозема из саморассыпающихся шлаков от содержания в них окиси кальция.

Таким образом, отрицательное влияние геленита в саморассыпающихся шлаках на извлечение из них глинозема заключается не только (и даже не столько) в связывании окиси алюминия в нерастворимые тройные соединения, а главным образом в неблагоприятном его влиянии на процесс кристаллизации шлака.

Полученные при указанных выше условиях растворы имели кремневый модуль, равный 26—45. Остатки от выщелачивания — шламы содержали 3—14% Al_2O_3 , 50—56% CaO , 14,5—16,5% SiO_2 , 0,25—1,3% Na_2O . Эти шламы вполне могут быть использованы для получения цемента.

Вторая серия опытов проводилась с кремнистым глиноземистым шлаком Орско-Халиловского металлургического комбината, содержащим 26,6% Al_2O_3 , 35,0% SiO_2 , 31,0% CaO , 4,2% MgO , 0,78% TiO_2 [13]. Пробы этого шлака спекались или сплавлялись с кальцинированной содой и углекислым кальцием (марки Ч). Шихта составлялась с таким расчетом, чтобы молярные отношения $Na_2O : Al_2O_3$ и $CaO : SiO_2$ в спеке были равны соответственно 1,07 и 2,0.

Спекание проводилось в платиновых тиглях, помещенных в силито-

вую печь (снабженную терморегулятором) при 960, 1100, 1220, 1270 и 1315° С (в последнем случае шихта плавилась). Точность регулирования температуры составляла $\pm 10^\circ$. Спекание продолжалось 0,5 часа, так как предварительные опыты показали, что увеличение выдержки пробы в печи при температуре спекания с 0,5 до 2,0 часов не оказывает заметного влияния на степень извлечения окиси алюминия и щелочи из спека.

Полученные спеки выщелачивались раствором едкого натра, содержащего 5,4 г/л Na_2O , при температуре $90 \pm 2^\circ$ в течение 40 мин. Отношение Ж : Т в исходной пульпе составляло 5,0.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, спекание высококремнистого шлака с содой позволяет достаточно полно извлечь из него окись алюминия.

Наилучшее извлечение как окиси алюминия, так и щелочи достигается при повышенных температурах спекания — 1200—1300° [13].

Ряд опытов показал, что на степень извлечения глинозема из шлака большое влияние оказывает отношение $CaO : SiO_2$ в шихте. Наиболее высокое извлечение окиси алюминия достигалось при молярном отношении $CaO : SiO_2$, равном 2, то есть в тех случаях, когда имеющийся в шлаке кремнезем практически полностью связывался в двухкальциевый силикат.

Таким образом, обе серии опытов показали, что высококремнистые глиноземистые доменные шлаки могут служить сырьем для производства глинозема.

Весьма заманчиво то, что металлургические заводы могут поставлять шлаки в расплавленном виде и притом по низкой цене. Известь и соду можно вводить в жидкие шлаки в стационарных аппаратах, что позволяет резко сократить затраты на подготовку шихты и заменить спекание ее в дорогостоящих вращающихся печах более дешевым сплавлением.

Современной технике известны методы известкования расплавленных доменных шлаков. В частности, ввод известняка в шлак для разложения геленита и связывания двуокиси кремния в двухкальциевый силикат с целью получения цементного клинкера производится на опытном заводе НИИЦемент [14, 15] в Туле, где для этого установлен специальный конвертер. Испытания дали положительные результаты. Они показали, что возможно проектировать конвертеры производительностью 30—50 т сплава в час.

Наши опыты показали принципиальную возможность ввода соды в расплавленные шлаки. В дальнейшем этот вопрос должен быть обстоятельно изучен. Особое внимание при его разработке следует обратить на уменьшение потерь соды в процессе сплавления ее со шлаком. Вполне возможно, что операцию ввода соды в расплавленный шлак наиболее целесообразно будет осуществлять в ковшах.

Разработанный и промышленно освоенный в последние годы метод полусухой грануляции жидких шлаков [16] позволит сравнительно

Таблица 3

Результаты опыта по спеканию кремнистого шлака с содой и известняком

№ опыта	Температура спекания, °С	Извлечение при выщелачивании спека, %	
		Al_2O_3	Na_2O
11а	960	50,5	66,0
7в	1100	75,0	84,2
13а	1220	85,5	77,0
14а	1270	86,5	88,5
16б	1270	86,5	90,5
16в	1270	89,0	96,5
16а	1315	89,5	81,0

Примечание. В опыте 11а отношение Ж : Т в пульпе, направляемой на выщелачивание, составляло 15. В опыте 16а продолжительность выщелачивания была равна 60 мин.

просто получать из шлако-содового расплава сухой гранулят, содержащий до 80% фракции минус 5 мм до 98% фракции минус 10 мм. Следовательно, измельчение затвердевшего шлака перед выщелачиванием можно будет осуществлять сравнительно просто.

Важно также, что шламы, образующиеся при переработке доменных шлаков на глинозем, можно будет использовать для получения цемента. Следовательно, с осуществлением производства глинозема из доменных шлаков металлургический завод сможет работать без шлаковых отвалов, а глиноземный завод — без отвалов шлама.

Материальный поток (по спеку или сплаву) на 1 т товарного глинозема при переработке высококремнистых глиноземистых шлаков будет сравнительно небольшой. Так, для шлаков Орско-Халиловского металлургического комбината он составит около 6,5—7,0 т по сравнению с 5,07 т на Богословском алюминиевом заводе, производящем глинозем из бокситов, и 9,3 т на Волховском алюминиевом заводе, перерабатывающем нефелины [17]. Стоимость основных материалов при производстве 1 т глинозема из шлаков будет на 140—170 руб. меньше, чем при переработке бокситов, в результате чего (несмотря на некоторое удорожание передела) себестоимость глинозема, полученного из шлаков, будет примерно такая же, что и глинозема, производимого из бокситов. Сырьевая же база глиноземной промышленности расширится благодаря использованию глиноземистых железных руд.

В качестве примера в табл. 4 приводим расчетные данные стоимости отдельных переделов при производстве глинозема из шлаков Орско-Халиловского комбината.

Затраты по переделам, указанные в табл. 4, рассчитаны согласно методике и данным, приведенным в статье Г. Д. Кузнецова [17]. При расчете было принято, что шлак имеет типичное для того периода содержание окиси алюминия, двуокиси кремния, окиси кальция, закиси железа (доменный шлак Орско-Халиловского комбината плавки 3070, представленный нам в августе 1956 г.). Извлечение окиси алюминия в товарный глинозем, расход соды на 1 т глинозема, содержание окиси кальция в известняке принято также типичным. Цена шлама определена из предположения, что стоимость 1 т окиси кальция в шламе такая же, как и в известняке.

Таблица 4

Затраты по переделам при производстве 1 т глинозема из шлаков и бокситов (способ спекания)

Передел	Материальный поток		Относит. увеличение материального потока	Затраты, %	
	боксит	шлак		боксит	шлак
Подготовка шихты и размол	6,3 т	8,53 т	1,35	13,3	18,0
Спекание	5,07 т	6,68 т	1,37	42,0	57,5
Выщелачивание, обескремнивание и сгущение	8,04 м ³	10,0 м ³	1,24	19,4	24,3
Выпарка	—	2,5 м ³	—	—	11,8
Карбонизация и кальцинация	1,0 т	1,0 т	1,0	25,3	25,3
Итого затрат	—	—	—	100	136,9
Реализация шлама цементным заводом	—	5,0 т	—	—	13,2
Всего затрат	—	—	—	100	123,7

Превышение затрат на передел при шлаках даже несколько меньше экономии за счет удешевления сырья. Общая же себестоимость глинозема как из указанных шлаков, так и из бокситов будет приблизительно одинаковой. При более высоком содержании окиси алюминия в шлаке себестоимость глинозема из него, естественно, будет еще ниже.

Выводы

1. Показано, что высококремнистые глиноземистые доменные шлаки можно рентабельно перерабатывать на глинозем, что значительно расширяет рудную базу алюминиевой промышленности благодаря использованию глиноземистых железных руд, запасы которых велики.

2. Выяснены условия спекания и сплавления высококремнистых глиноземистых шлаков с содой и известью (известняком), а также условия выщелачивания спеков и сплавов щелочными и содовыми растворами. Эти данные должны быть в дальнейшем проверены в крупнолабораторных и промышленных условиях.

3. Установлено, что в случае образования в саморассыпающихся шлаках геленита последний оказывает весьма неблагоприятное влияние на процесс кристаллизации этих шлаков. В данном случае наблюдается образование сложных эвтектических прорастаний всех составляющих фаз, вследствие чего извлечение окиси алюминия при выщелачивании резко падает.

Для обеспечения достаточно высокой степени извлечения окиси алюминия (90—95%) при содовом выщелачивании саморассыпающихся шлаков необходимо, чтобы составы их, нанесенные на диаграмму состояния системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, должны лежать на линии "двухкальциевый силикат — точка 13" ("точка 13" — реакционная точка на стыке трех полей: геленита, двухкальциевого силиката и моноалюмината кальция) или немного ниже этой линии. При охлаждении шлаков подобного состава геленит не выделяется и не оказывает вредного влияния на процесс кристаллизации.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Schmidt, L. Stuckert, S. G. Feng, Tonerdezement aus künstlichem Bauxit. Zement, bd. 31, 1942.
2. Magne Haistaд, Electrothermal preparation of calcium aluminate slags with over 10% of silica containing aluminum oxide, Норвежский патент № 68773 от 22 января 1945 г.
3. Société Anon de Commentry Fourchambault et Decazeville, Aluminum recovery from slag, Британский патент № 693612 от 1 июля 1953 г.
4. Société anon des manufactures des glaces et product chimiques di Saint, Gobian Chang et Cirey, Alumina, Британский патент № 697283 от 16 сентября 1953 г.
5. Klöckner — Humboldt — Deutz A. — G., Alumina, Бельгийский патент № 448520, июнь 1943 г.
6. Otto Diettrich, Западно-германский патент № 906218 от 11 марта 1954 г. (Способ получения глинозема).
7. W. Krebs, Transactions of the Mining, Geological and Metallurgical Institute of India, vol. 48, № 2, July, 1952.
8. В. А. Мазель, Производство глинозема. Металлургиздат, М., 1955.
9. П. Будников, Л. Гулинова, М. Шматько, Производство шлакоцемента и алюминия в Донбассе, Изд. «Хозяйство Украины», Харьков, 1932.

10. А. И. Сушков, И. А. Троицкий, М. А. Эйдензон, *Металлургия легких металлов*. Metallurgizdat, Свердловск, 1957.
11. А. Я. Старицын, *Шлаковые цементы*. ОНТИ, Свердловск — Москва, 1939.
12. Л. П. Ходак, С. И. Кузнецов, А. И. Иванов, О. В. Серебренникова, *Усовершенствование метода получения глинозема из высокоглиноземистых доменных шлаков*. Отчет за 1954—1955 гг., УФАН СССР, Свердловск.
13. Л. П. Ходак, А. И. Иванов, В. И. Коротич, О. А. Архипов, *Получение глинозема из алюмосиликатных доменных шлаков с повышенным содержанием кремнезема*. Отчет за 1956 г., УФАН СССР, Свердловск.
14. *Опытная установка по производству цементного клинкера из огненно-жидких доменных шлаков*. Строительные материалы, изделия и конструкции, № 11, 1955.
15. *Установка для обогащения доменных шлаков*. Промышленно-экономическая газета, № 46, за 16 мая 1956 г.
16. В. Ф. Крылов, *Доменный шлак полусухой грануляции как гидравлический компонент шлаковых цементов*, Тр. НИИЦемент, вып. 7, Промстройиздат, М., 1953.
17. Г. Д. Кузнецов, *Себестоимость глинозема по переделам*. Бюллетень № 17/70 Центр. ин-та информации МЦМ СССР, 1956.

В. М. МАЕВСКАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИМ СОСТАВОМ УГЛЯ И СТЕПЕНЬЮ ЕГО СКЛОННОСТИ К САМОВОЗГОРАНИЮ

Изучение углей Донецкого и Кузнецкого бассейнов показало, что угли различной степени метаморфизма имеют одинаковую склонность к самовозгоранию. Наряду с этим изометаморфные угли могут иметь различную склонность к самовозгоранию. Все это указывает на то, что если метаморфизм и оказывает влияние на самовозгорание углей, то лишь в связи с другими факторами.

Как показали наши исследования, степень самовозгораемости угля зависит от его вещественного, петрографического состава, зная последний, можно установить степень склонности угля к самовозгоранию, или группу самовозгораемости, и, следовательно, своевременно принять меры к предупреждению подземного эндогенного пожара.

Склонность угля к самовозгоранию по простиранию пласта изменяется зонально. При этом зоны одинаковой степени самовозгораемости по отдельным пластам не совпадают. Стратиграфическое положение угольных пластов не определяет их степени самовозгораемости. В разрезе угленосной толщи пласты самовозгорающиеся могут залегать стратиграфически ниже, чем несамовозгорающиеся, и наоборот.

Это дает основание предполагать, что склонность угля к самовозгоранию, по-видимому, обуславливается процессами, протекавшими в торфяную стадию углеобразования, и связана с фаціальными условиями, при которых происходило накопление и разложение материнского вещества и которыми определяется разнообразие петрографического состава.

Метаморфизм угля, видимо, является вторичным, налагающимся фактором, вуалирующим первоначальное свойство угля. Вследствие этого при оценке склонности угля к самовозгоранию по показателям, характеризующим интенсивность развития процесса окисления угля, необходимо дифференцировать угли по степени их метаморфизма, чтобы исключить влияние последнего.

Для подтверждения этих предположений ВостНИИ исследовал взаимосвязь между петрографическим составом и степенью склонности его к самовозгоранию. Были изучены Мощный, Горелый, Прокопьевский, I и IV Внутренние пласты Прокопьевско-Киселевского района Кузбасса, различающиеся по петрографическому составу и склонности к самовозгоранию.

Пробы отбирались в свежесделанных забоях, в местах, где не было тектонических нарушений: по всей мощности пласта делалась бороздка шириной и глубиной 15 см и из каждого макроскопически отличного слоя угля отбирались пробы для микроскопического анализа и испытания на самовозгораемость. При этом производилось макроскопическое описание выделенных слоев.

Испытание углей на самовозгораемость производилось на аппарате автора [1].

Склонность угля к самовозгоранию оценивалась по классификации ВостНИИ, основанной на дифференциации углей по степени метаморфизма и определении значения показателя S . Последний представляет собой некоторую функцию от количества поглощенного кислорода и выделившейся углекислоты при нагревании угля от 150 до 200° или от 175 до 225°, в зависимости от степени его метаморфизма [1].

Угли Кузнецкого бассейна по степени метаморфизма разделены на 7 классов, а каждый класс по степени склонности к самовозгоранию разбит на три группы: опасные, малоопасные и неопасные (табл. 1).

Таблица 1

Степень метаморфизма по классам	Степень склонности угля к самовозгоранию			Характеристика угля			
	I группа (опасные)	II группа (малоопасные)	III группа (неопасные)	выход летучих веществ УГ, %		толщина пластического слоя (У), мм	
				от	до	от	до
	Значение показателя S^*						
I—Д	30 и более	30—20	20 и менее	более 42	—	—	—
II—Г ₁ —Г ₂	20	20—18	18	более 37	13	25	—
III—КЖ—КЖ ₁	10	10—7	7	24	31	14	25
IV—КЖ ₂ —К ₁ К ₁ —К ₂	5	5—2,5	2,5	17	25	7	13 и более
VI—С—С ₁	10	12—6,5	6,5				
VI—С—С ₂	4,5	10—7	7	19	28	6 и менее	6 и менее
VII—Т	12	4,5—2,5	2,5	11	19		
	3	12—6,5	6,5	12 и менее	6 и менее		

* Для классов IV и VI определялись при 175—225°, для остальных пяти классов — при 150—200°С.

Петрографические пробы угля подвергались макроскопическому исследованию в аншлифах и брикетах при $\times 450$. Для каждой пробы углететрографом ВостНИИ А. П. Тюфякиной дано макроскопическое описание и произведен подсчет микрокомпонентов по вещественному составу угля и морфологическим признакам. При этом была использована общеизвестная классификация микрокомпонентов по вещественному составу с выделением в самостоятельные группы гелефицированного, ксиленизированного, фюзенизированного вещества, спор и минеральных примесей, а также классификация А. Б. Травина, предусматривающая разделение микрокомпонентов по степени первичной окисленности и сохранности клеточного строения [2].

Исследования показали, что между макроскопическим типом угля и степенью его склонности к самовозгоранию наблюдается менее четкая зависимость, чем между последней и вещественным составом угля (табл. 2).

Чем меньше содержится в угле гелефицированного и больше ксиленизированного и фюзенизированного вещества, тем он более склонен к самовозгоранию, и наоборот.

Самовозгорающиеся пласты Мощный, IV Внутренний и Горелый, разрабатываемые шахтой Коксовая-2, содержат меньше гелефицированного и больше ксиленизированного и фюзенизированного вещества, чем несамовозгорающиеся пласты I Внутренний и Прокопьевский, разрабатываемые этой же шахтой.

Подсчет микрокомпонентов по степени выраженности клеточной структуры (табл. 2) также показал, что чем больше в угле содержится микрокомпонентов с отчетливо выраженной клеточной структурой и

Таблица 2

Пласты шахты Коксовая-2	Вещественный состав угля (микрокомпоненты), %					Степень выраженности клеточной структуры, %					Степень склонности угля к самовозгоранию	
	гелефицированные	ксиленизированные	фюзенизированные	споры и кутикулы	минеральные примеси	структурные микрокомпоненты		гомогенные	споры и кутикулы	минеральные примеси	показатель S	группа степени самовозгорания
						отчетливо выраженные	слабо выраженные					
Мощный	50,8	22,5	23	0,1	3,6	32,3	24,8	39,2	0,1	3,6	11,2	I
Горелый	61,5	14,1	18,4	—	6,0	21,3	18,6	54,1	—	6,0	6,8	I
IV Внутренний	64,4	13,8	17,4	1,2	3,2	23,6	14,7	57,3	1,2	3,2	6,8	I
I Внутренний	71	13,2	14,5	—	1,3	15,8	8,7	74,2	—	1,3	5,6	III
Прокопьевский	71,3	11,8	15	—	1,9	18,4	17,0	62,7	—	1,9	4,1	III

меньше гомогенных микрокомпонентов, тем уголь более склонен к самовозгоранию, и наоборот.

В самовозгорающихся пластах Мощном, IV Внутреннем и Горелом содержится больше микрокомпонентов с отчетливо выраженной клеточной структурой и меньше гомогенных компонентов, чем в несамовозгорающихся пластах I Внутреннем и Прокопьевском.

Чтобы подтвердить эту зависимость, был произведен подсчет микрокомпонентов по вещественному составу и степени выраженности клеточной структуры в пробах угля, набранных по простиранию исследованных пластов.

Результаты исследования (табл. 3) показали, что с изменением вещественного состава и структурных компонентов в угольном веществе по

Таблица 3

Пласты	Шахты	Вещественный состав угля (микрокомпоненты), %					Степень выраженности клеточной структуры, %					Степень склонности угля к самовозгоранию	
		гелефицированные	ксиленизированные	фюзенизированные	споры и кутикулы	минеральные примеси	структурные микрокомпоненты		гомогенные	споры и кутикулы	минеральные примеси	показатель S	группа
							отчетливо выраженные	слабо выраженные					
Мощный	3-3-бис	56,2	19,0	23,1	—	1,7	28,5	24,9	44,9	—	1,7	5,7	I
	Коксовая-1	56,9	21,3	19,5	—	2,3	29	26,5	42,2	—	2,3	5,8	I
	Коксовая-2	50,8	22,5	23,0	0,1	3,6	32,3	24,8	39,2	0,1	3,6	11,2	I
IV Внутренний	3-3-бис	65,4	13,2	17,8	—	3,6	24,2	11,2	63	—	1,6	6,7	I
	Коксовая-1	63,0	15,4	18,7	—	2,9	24,2	14,1	59,7	—	2,0	5,4	I
	Коксовая-2	64,4	13,8	17,4	1,2	3,2	23,6	14,7	57,3	1,2	3,2	6,8	I
I Внутренний	3-3-бис	62,7	16,2	17,7	—	3,4	23,3	18,2	55,1	—	3,4	8,2	I
	Коксовая-1	68,9	10,8	14,3	—	6,0	18,8	11,3	63,9	—	6,0	5,3	I
	Коксовая-2	71,0	13,2	14,5	—	1,3	15,8	8,7	74,2	—	1,3	5,6	III
Прокопьевский	3-3-бис	68	9,8	16,2	—	6,0	18	10	66,0	—	6,0	2,6	III
	Коксовая-1	65,7	14,7	15,7	—	2,9	20,7	19,9	66,5	—	2,9	2,8	II
	Коксовая-2	71,3	11,8	15,0	—	1,9	18,4	17,0	62,7	—	1,9	4,1	III

простиранию пласта изменяется и степень его склонности к самовозгоранию.

Так, в угольном веществе пласта I Внутреннего шахты Коксовая-2 содержится больше гелефицированного и меньше ксиленизированного и фюзенизированного вещества, а также меньше структурных компонентов с отчетливо выраженной клеточной структурой и больше гомогенных микрокомпонентов, чем в районе отвода шахты 3-3-бис. Соответственно с этим пласт I Внутренний имеет на шахте Коксовая-2 меньшую степень самовозгораемости (II группу), чем на шахте 3-3-бис (I группу).

Зависимость склонности угля к самовозгоранию от вещественного состава угля и содержания в нем структурных компонентов подтверждает правильность предположений, что склонность угля к самовозгоранию в основном обусловлена процессами, протекающими до влияния метаморфизма.

Полученные результаты исследования показывают, что значение вещественного, петрографического состава углей и степени выраженности клеточных структурных микрокомпонентов позволяет судить о степени их склонности к самовозгоранию. Чтобы произвести классификацию углей по степени их склонности к самовозгоранию, основываясь на петрографических признаках, необходимо продолжить исследования и получить больше данных о вещественном составе углей других районов Кузбасса.

Восточный научно-исследовательский
институт по безопасности работ
в горной промышленности

Поступила в редакцию
26/III 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Печук, В. М. Маевская, Эндеогенные пожары в Донецком бассейне. Углетехиздат, 1954.
2. А. Б. Травиц, К методике петрографического исследования каменных углей в связи с изучением их склонности к самовозгоранию. Тр. ГГИ ЗСФАН СССР, вып. 18, 1956.

Б. И. КОРОТКОВ

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ФИЛЬТРАЦИИ В СЛУЧАЕ «ЧИСТОГО ШПУНТА» (ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ОТМЕТКАХ ДНА НИЖНЕГО И ВЕРХНЕГО БЬЕФОВ)

Введение

До настоящего времени при расчете фильтрации под напорными гидротехническими сооружениями, как правило, предполагают отсутствие щелей вдоль горизонтальных участков подземного контура. Вместе с тем в технической литературе неоднократно обращалось внимание на то, что в построенных сооружениях вдоль горизонтальных участков контура образуются щели. Практика гидростроительства показывает, что даже при правильно построенном сооружении (с соблюдением соответствующих технических условий) по линии контакта жестких частей сооружения с грунтом основания в отдельных случаях раскрываются щели.

Таким образом, расчеты фильтрации в ряде случаев не отражают действительной картины фильтрации под сооружениями и, что особенно важно, не позволяют учитывать влияние раскрытия щелей на фильтрационную прочность основания.

Образуются такие щели в следующих случаях: а) при неравномерной осадке основания плотины (или основания жесткого понура), б) когда при подготовке поверхности основания плотины не достигнуто плотное сопряжение бетонного массива с основанием, в) если конструкция имеет вид тонкого железобетонного флютбета, не отрезанного от быков (имеется в виду, что под нагрузкой со стороны быков флютбет в средней своей части может подняться и оторваться от поверхности основания)* и т. д.

При правильно построенном сооружении раскрытие щелей вдоль вертикальных участков подземного контура, по-видимому, быть не может. Мы считаем, что горизонтальная нагрузка от сооружения не должна передаваться на верх шпунтовых рядов. Контактная суффозия здесь исключается в связи с тем, что грунт основания в данном случае прижат к вертикальным граням флютбета и шпунтов.

Учитывая сказанное, можно сделать вывод, что при раскрытии щелей вдоль горизонтальных элементов контура последний будет представлять собой систему так называемых «чистых шпунтов» (рис. 1)**.

Горизонтальные участки контура в данном случае, с точки зрения гидравлики, представляют собой замкнутые промежуточные бьефы. Для расчета такого подземного контура необходимо иметь решение для одного «чистого шпунта» при различных отметках дна нижнего и верхнего бьефов (см. рис. 1)***.

* На данное обстоятельство указывал В. С. Баумгарт.

** На рис. 1 система состоит из трех «чистых шпунтов».

*** Без учета влияния соседних шпунтов.

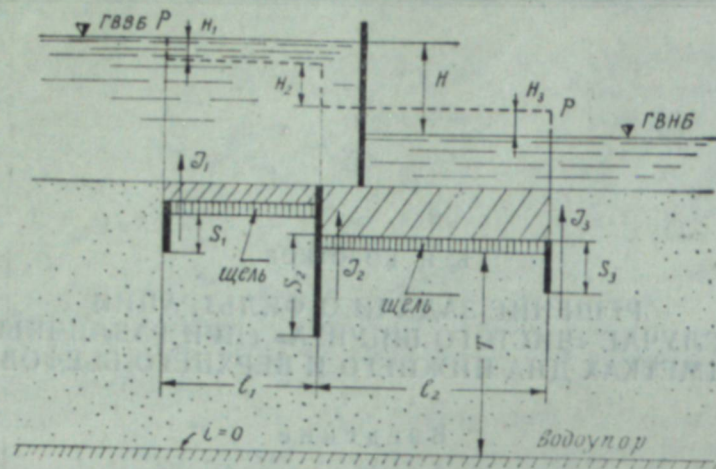


Рис. 1. Раскрытие щелей вдоль горизонтальных элементов контура.

В настоящее время в литературе отсутствует какое-либо окончательное, приемлемое для практических целей, решение поясненной фильтрационной схемы.

В технической литературе имеется работа М. И. Базанова [1], в которой автор рассматривает задачу о фильтрации воды под перепадами, и исследование группы французских инженеров [2], посвященное обтеканию грунтовым потоком шпунтовой стенки.

Рассматриваемый нами случай фильтрации является частным случаем схемы фильтрации, рассмотренной М. И. Базановым. Однако легко показать, что для него практически невозможно использовать решение М. И. Базанова.

О работе, выполненной группой французских инженеров, необходимо сказать следующее. Фильтрационная схема решается авторами с помощью метода суперпозиции источников и стоков. В этой работе получено решение только для фильтрационного расхода; решения для выходного градиента $I_{\text{вых}}$ и остаточного напора на острие шпунта отсутствуют. Заметим, что график для фильтрационного расхода построен авторами без учета наиболее часто встречающихся в практике отношений водопроницаемого слоя под бьефами.*

Следуя гидромеханическому методу Н. Н. Павловского, мы пытались дать точное решение вопроса, приемлемое для практики.

Расчетные зависимости основных параметров фильтрационного потока

Решение поставленного вопроса выполняется нами на основе гидромеханического метода с применением конформных преобразований.

При решении задачи, рассматривая «плоскую» фильтрацию, принимаем общие предпосылки теории ламинарной фильтрации: справедливость закона Дарси для грунта основания, несжимаемость воды. Кроме того, считаем: 1) грунт основания однородным, 2) поверхность дна верхнего и нижнего бьефов, а также поверхность водоупора горизонтальными, 3) шпунты водонепроницаемыми.

* Упомянутая книга [2] была получена в СССР, когда эта задача нами уже решалась.

Решение выполняется в приведенных условиях (действующий напор $H = 1$, коэффициент фильтрации грунта основания $k = 1$).

Рассматриваемый случай фильтрации представлен на рис. 2. На этом рисунке указаны граничные условия для напорной функции h и приведенной функции тока ψ_r для рассматриваемой области фильтрации. Кроме того, для поверхности шпунта и водоупора имеем:

$$\frac{dh}{dn} = 0, \quad (1)$$

где n — нормаль к указанным поверхностям.

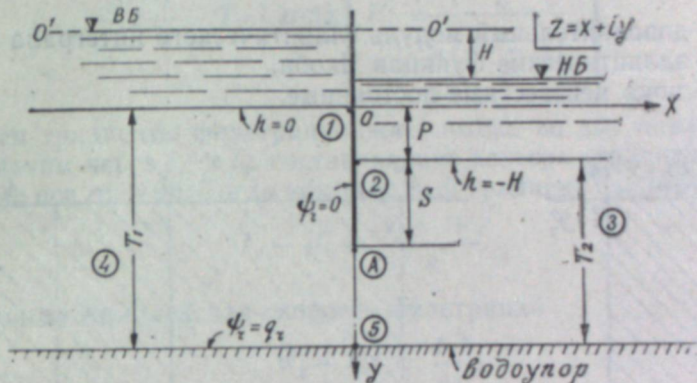


Рис. 2. Граничные условия для напорной функции и функции тока ($o-o'$ — плоскость сравнения напоров).

Из указанных пограничных условий следует, что область приведенного комплексного потенциала фильтрации ω_r представляет собой область плоскости ω_r , ограниченную четырьмя прямыми линиями:

$$\varphi_r = 0, \quad \varphi_r = H, \quad \psi_r = 0, \quad \psi_r = q_r, \quad (2)$$

где φ_r — приведенный потенциал скорости фильтрации; q_r — приведенный фильтрационный расход (рис. 3, а).

Для нахождения приведенного комплексного потенциала фильтрации ω_r необходимо произвести конформное отображение области z на область ω_r (или наоборот — ω_r на z). Для этого отобразим как самую область фильтрации, так и область модели фильтрации (область плоскости ω_r) на вспомогательную полуплоскость ζ .

Первым этапом работы считаем отображение на вспомогательную полуплоскость области модели фильтрации, вторым — отображение на вспомогательную полуплоскость исследуемой области фильтрации.

Отображение первого этапа можно выполнить путем ряда последовательных сравнительно простых отображений (см. рис. 3).

На втором этапе отображаем исследуемую область фильтрации (рис. 2) на полуплоскость ζ^2 (рис. 3, в).

В связи с этим применяем формулу Кристоффеля — Шварца, которая при наших условиях принимает вид:

$$z = A \int_0^{\zeta} (\zeta^2)^{-\frac{1}{2}} (\zeta^2 - \alpha^2)^{-\frac{1}{2}} (\zeta^2 - 1)^{-\frac{1}{2}} \left(\zeta^2 - \frac{1}{\lambda^2}\right)^{-1} d(\zeta^2) + B. \quad (3)$$

или

$$z = 2A\lambda^2 \int_0^{\xi} \frac{(a^2 - \zeta^2) d\zeta}{\sqrt{1 - \zeta^2} \cdot (1 - \lambda^2 \zeta^2)} + B. \quad (4)$$

Коэффициент B , определяемый из условия соответствия при изображении характерных точек плоскости z и ζ^2 , равен нулю ($B=0$).

Зависимость (4) после некоторых преобразований можно представить в виде

$$z = a \cdot \operatorname{arctg} \left(\lambda' \frac{Sn}{Cn} \right) + b \cdot \operatorname{arctg} \left(\frac{Sn}{Cn} \right), \quad (5)$$

где λ' — дополнительный модуль эллиптического интеграла 1-го рода, Sn и Cn — эллиптические функции Якоби, a и b — пока неизвестные постоянные.

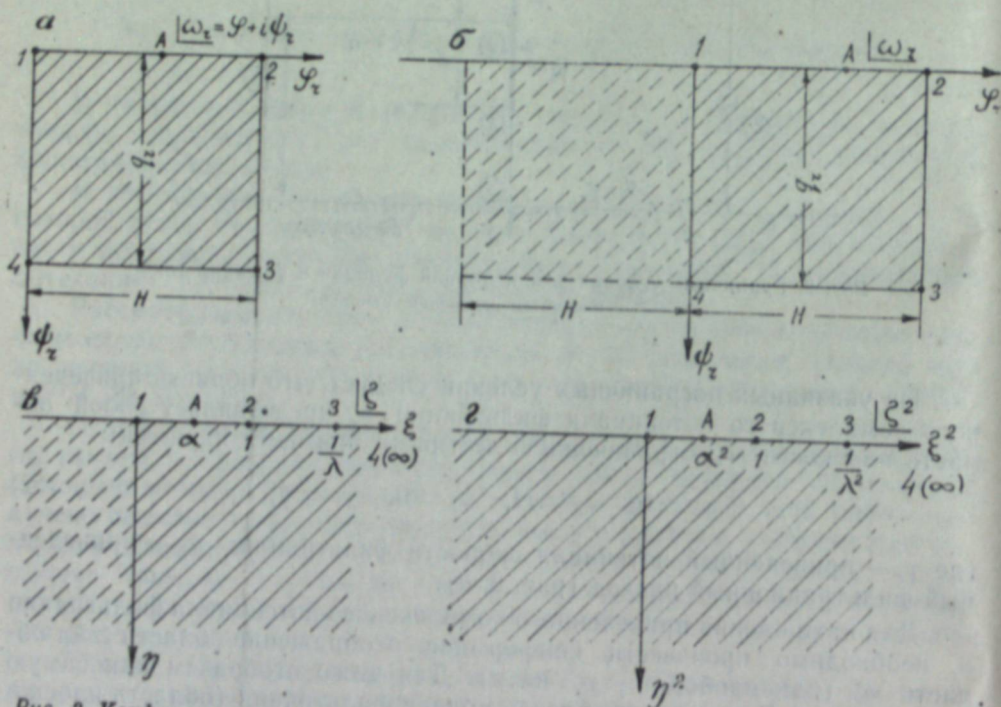


Рис. 3. Конформное отображение области модели фильтрации на вспомогательную полуплоскость.

Коэффициенты a и b находятся при обходе точек 3 и 4 на плоскости ξ , при этом обход точки 3 осуществляется по полуокружности бесконечно малого радиуса, а точки 4 — по полуокружности бесконечно большого радиуса.

Обход точки 3 дает соответственно в плоскости z скачок на величину iT_2 , а обход точки 4 — скачок, равный iT_1 .

В связи с этим для определения коэффициентов a и b имеем следующие зависимости:

$$b = \frac{2iT_1}{\pi}, \quad (6)$$

$$a = -\frac{2iT_2}{\pi}. \quad (7)$$

Подставляя значения коэффициентов a и b , найденные соответственно по (7) и (6), в уравнение (5), получим выражение для функции, отображающей заданную область фильтрации (на плоскости z) на область прямоугольника (плоскости ω_r), то есть

$$z = i \frac{2}{\pi} \cdot T_1 \cdot \operatorname{arctg} \left[\frac{Sn \left(K \frac{\omega_r}{H}, \lambda \right)}{Cn \left(K \frac{\omega_r}{H}, \lambda \right)} \right] - i \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \cdot \operatorname{arctg} \left[\lambda' \frac{Sn \left(K \frac{\omega_r}{H}, \lambda \right)}{Cn \left(K \frac{\omega_r}{H}, \lambda \right)} \right]. \quad (8)$$

Найдем градиенты фильтрационного потока по дну нижнего бьефа. Обозначим через I_x и I_y составляющие вектора градиента I на координатные оси ox и oy . Тогда комплексный градиент фильтрации будет:

$$I_x - iI_y = \frac{V_x - iV_y}{k}. \quad (9)$$

Поскольку комплексная скорость фильтрации

$$V_x - iV_y = \frac{d\omega^*}{dz}, \quad (10)$$

то зависимость (9) может быть представлена как

$$I_x - iI_y = \frac{1}{k} \cdot \frac{d\omega}{dz} = \frac{d\omega_r}{dz}. \quad (11)$$

Представим зависимость (11) в виде

$$\frac{dz}{d\omega_r} = \frac{1}{I_x - iI_y}. \quad (12)$$

Найдем значение производной от выражения (8) по приведенному комплексному потенциалу фильтрации ω_r , прибегая к сокращенной записи эллиптических функций Якоби:

$$\frac{dz}{d\omega_r} = i \frac{2}{\pi} \cdot T_1 \left(\operatorname{arctg} \frac{Sn}{Cn} \right)' - i \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \left(\operatorname{arctg} \lambda' \frac{Sn}{Cn} \right)'. \quad (13)$$

Решая это уравнение и произведя некоторые преобразования, получим:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\omega_r} &= \frac{1}{I_x - iI_y} = i \frac{2}{\pi} \cdot T_1 \frac{K}{H} dn - i \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \frac{K}{H} \cdot \lambda' dn^{-1} = \\ &= i \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K}{H} \left[T_1 dn \left(K \frac{\omega_r}{H}, \lambda \right) - T_2 \lambda' dn^{-1} \left(K \frac{\omega_r}{H}, \lambda \right) \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Найдем дополнительный модуль эллиптического интеграла λ' , входящий в зависимость (14). В связи с этим рассмотрим точку A на плоскости z , которая соответствует острию шпунта (см. рис. 2).

В данной точке скорость фильтрации теоретически равна бесконечности («фокус размыва»), а следовательно, и градиент фильтрационного потока в точке A также равен бесконечности.

* См., например, [3], стр. 149.

Тогда левая часть уравнения (14) будет:

$$\frac{1}{I_x - iI_y} = 0. \quad (15)$$

Отсюда зависимость (14) может быть представлена в виде

$$T_1 \operatorname{dn} \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right) - T_2 \frac{\lambda'}{\operatorname{dn} \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)} = 0 \quad (16)$$

или

$$T_1 \operatorname{dn}^2 \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right) = T_2 \lambda', \quad (17)$$

откуда

$$\operatorname{dn}^2 \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A = \frac{\lambda' T_2}{T_1}. \quad (18)$$

Согласно зависимости между эллиптическими функциями Якоби можем написать, что

$$\operatorname{Sn}^2 \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A = \frac{1 - \operatorname{dn}^2 \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A}{\lambda^2} = \frac{1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1}}{\lambda^2}, \quad (19)$$

откуда

$$\operatorname{Sn} \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A = \frac{\sqrt{1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1}}}{\lambda}, \quad (20)$$

$$\operatorname{Cn} \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A = \sqrt{1 - \operatorname{Sn}^2 \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A} = \frac{\sqrt{\lambda' \left(\frac{T_2}{T_1} - \lambda' \right)}}{\lambda}. \quad (21)$$

Согласно (8), (20) и (21), а также учитывая положение точки A на плоскости z (рис. 2), получим:

$$z_A = i(T_1 - T_2 + S) = i \frac{2}{\pi} \cdot T_1 \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1}}{\lambda' \left(\frac{T_2}{T_1} - \lambda' \right)}} - i \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \cdot \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\lambda' \left(1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1} \right)}{\frac{T_2}{T_1} - \lambda'}}. \quad (22)$$

Известно, что

$$\operatorname{arctg} x = \frac{\pi}{2} - \operatorname{arccctg} x. \quad (23)$$

Тогда уравнение (22) можно представить в следующем виде:

$$z_A = i(T_1 - T_2 + S) = i \frac{\pi}{2} \cdot T_1 \cdot \frac{2}{\pi} - i \frac{2}{\pi} \cdot T_1 \cdot \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1}}{\lambda' \left(\frac{T_2}{T_1} - \lambda' \right)}} - i \frac{\pi}{2} \cdot T_2 \cdot \frac{2}{\pi} + i \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \cdot \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{\lambda' \left(1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1} \right)}{\frac{T_2}{T_1} - \lambda'}}. \quad (24)$$

После некоторых преобразований зависимость (24) примет вид:

$$S = \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \cdot \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{\lambda' \left(1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1} \right)}{\frac{T_2}{T_1} - \lambda'}} - \frac{2}{\pi} \cdot T_1 \cdot \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1}}{\lambda' \left(\frac{T_2}{T_1} - \lambda' \right)}} \quad (25)$$

(при $\lambda' \leq T_2 : T_1$)

Зависимость (25) позволяет найти искомую величину λ' . Действительно, разделив обе части уравнения (25) на величину T_1 , получим:

$$\frac{s}{T_1} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{\lambda' \left(1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1} \right)}{\frac{T_2}{T_1} - \lambda'}} - \frac{2}{\pi} \operatorname{arccctg} \sqrt{\frac{1 - \lambda' \frac{T_2}{T_1}}{\lambda' \left(\frac{T_2}{T_1} - \lambda' \right)}}. \quad (26)$$

Принимая различные значения λ' , определяем по зависимости (26) соответственные значения $\frac{s}{T_1}$ при различных отношениях $\frac{T_2}{T_1}$ (расчетные таблицы ввиду их громоздкости в данной работе не приводятся).

а) определение приведенного фильтрационного расхода

Используя связь приведенного фильтрационного расхода q_r с полным эллиптическим интегралом, то есть

$$\frac{q_r}{H} = \frac{K'}{K}, \quad (27)$$

а также данные упомянутых выше расчетных таблиц, можно построить график зависимости приведенного фильтрационного расхода q_r по аргументу $\frac{s}{T_1}$ при различных отношениях $\frac{T_2}{T_1}$. Такой график дан на рис. 4.

Уравнение (26) при подстановке в него величины $\lambda' = \frac{T_2}{T_1}$ дает зна-

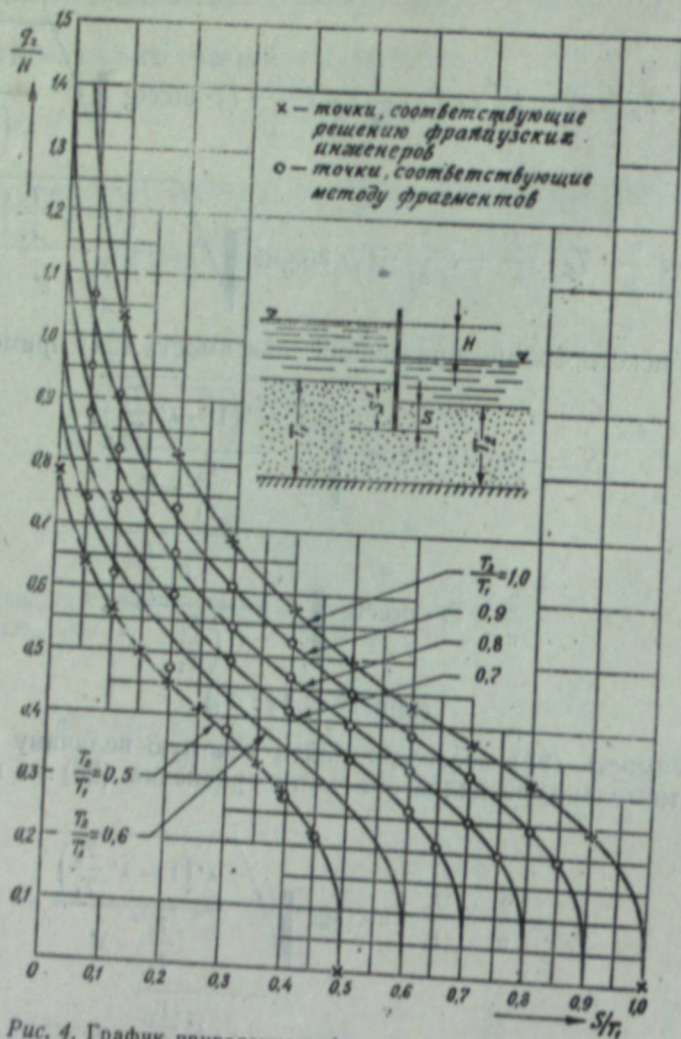


Рис. 4. График приведенного фильтрационного расхода.

чение $\frac{s}{T_1} = 0$. Следовательно, точки кривых, соответствующие приведенному фильтрационному расходу на оси ординат, определяются при дополнительном модуле эллиптического интеграла, равном $\lambda' = \frac{T_2}{T_1}$.

При значениях λ' , близких к нулю, или (что то же самое) при значениях λ , близких к единице, не представляется возможным пользоваться таблицами эллиптических интегралов [4] для нахождения отношений $\frac{K}{K'}$. Поэтому, пользуясь такими таблицами, мы не можем построить нижние ветви кривых графика на рис. 4.

В таком случае, как известно, в теории эллиптических интегралов прибегают к приближенному решению задачи.

Действительно, зависимость (25) приближенно может быть представлена следующим образом:

$$s \approx -\frac{2}{\pi} T_1 \sqrt{\lambda' \frac{T_2}{T_1} + T_2} - \frac{2}{\pi} \cdot T_2 \sqrt{\lambda' \frac{T_1}{T_2}} \approx T_2 - \frac{4}{\pi} \sqrt{T_1 \cdot T_2} \cdot \sqrt{\lambda'} \quad (28)$$

откуда

$$\frac{4}{\pi} \sqrt{T_1 \cdot T_2} \cdot \sqrt{\lambda'} \approx T_2 - s, \quad (29)$$

или

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda'}} \approx \frac{4 \sqrt{T_1 \cdot T_2}}{\pi (T_2 - s)} \quad (30)$$

Зависимость (30) представим в виде:

$$\frac{4}{\lambda'} \approx \frac{64 T_1 \cdot T_2}{\pi^2 (T_2 - s)^2} \quad (31)$$

Известно, что при λ , близких к 1,

$$\frac{K}{K'} \approx \frac{2}{\pi} \ln \frac{4}{\lambda'}, \quad (32)$$

откуда, учитывая зависимость (27),

$$\frac{q_r}{H} = \frac{K'}{K} \approx \frac{\pi}{2 \ln \frac{4}{\lambda'}} \quad (33)$$

Учитывая зависимость (31), получим

$$\frac{q_r}{H} \approx \frac{\pi}{4 \ln \frac{8 \sqrt{T_1 \cdot T_2}}{\pi (T_2 - s)}} \quad (34)$$

По зависимости (34) строится упомянутый выше график приведенного расхода q_r при малых значениях его (рис. 4).

б) определение выходных градиентов фильтрационного потока

Для рассматриваемого случая фильтрации на линии дна нижнего бьефа (участок 2—3) имеет (см. рис. 2):

$$\left. \begin{aligned} I_x &= 0, \\ -I_y &= I_{\text{расч.}} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Тогда зависимость (14) может быть представлена в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{-I_y} &= \frac{1}{I_{\text{max}}} = -\frac{i}{I_{\text{max}}} = i \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K}{H} [T_1 \operatorname{dn}(K, \lambda) - T_2 \lambda' \operatorname{dn}^{-1}(K, \lambda)] = \\ &= i \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K}{H} (T_1 \lambda' - T_2) = -i \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K}{H} \cdot T_2 \left(1 - \lambda' \frac{T_1}{T_2}\right). \end{aligned} \quad (36)$$

Учитывая зависимость (27) и сделав некоторые очевидные преобразования, будем иметь:

$$\frac{1}{I_{\text{max}}} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{K'}{q_r} \cdot T_2 \left(1 - \lambda' \frac{T_1}{T_2}\right), \quad (37)$$

или

$$I_{\text{max}} = \frac{\pi q_r}{2 K' \cdot T_2 \left(1 - \lambda' \frac{T_1}{T_2}\right)} \quad (38)$$

В окончательном (удобном для расчета) виде зависимость (38) можно представить так:

$$\frac{I_{\max} \cdot T_2}{q_r} = \frac{\pi}{2K' \left(1 - \lambda' \frac{T_1}{T_2}\right)} \quad (39)$$

По зависимости (39) и (26), можно построить график функции $\frac{T_2 \cdot I_{\max}}{q_r}$ по аргументу $\frac{s}{T_1}$ для различных значений $\frac{T_2}{T_1}$.

Такой график представлен на рис. 5.

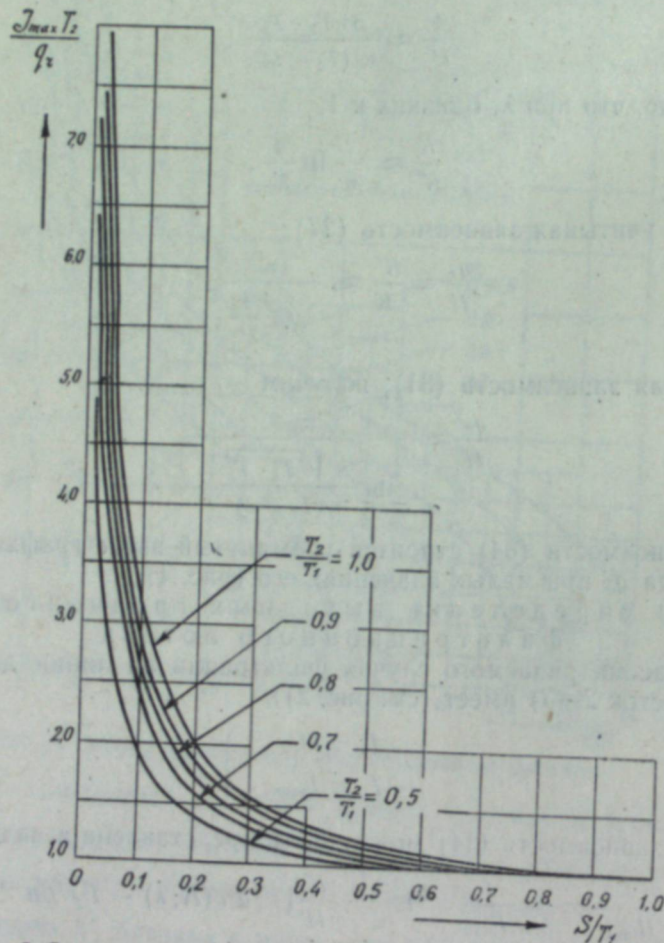


Рис. 5. Значения выходных градиентов фильтрационного потока.

Заметим, что уравнение (26) при подстановке в него $\lambda' = \frac{T_2}{T_1}$ дает значение $\frac{s}{T_1} = 0$. Далее, если в уравнение (39) подставить $\lambda' = \frac{T_2}{T_1}$, то знаменатель дроби в правой части этого уравнения обращается в нуль, а сама дробь — в бесконечность. Отсюда ясно, что при $\frac{s}{T_1} = 0$ (отсутствие шпунта) величина $\frac{I_{\max} \cdot T_2}{q_r}$ будет равна бесконечности при всех значениях $\frac{T_2}{T_1}$, указанных на графике рис. 5.

Обращаясь к рассматриваемой схеме фильтрации (см. рис. 2), видим, что при отсутствии шпунта (при $s=0$) данная схема фильтрации

переходит в схему «чистого уступа» с плоским выходом. В связи с этим, как известно, максимальные выходные градиенты фильтрационного потока будут равны бесконечности («фокус размыва»).

Отсюда следует, что расчетная зависимость (39), полученная теоретическим путем, соответствует физической картине рассматриваемого случая фильтрации.

в) определение напора на острие шпунта
Выше нами была получена зависимость (18), по которой

$$dn^2 \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A = \frac{\lambda' T_2}{T_1} \quad (40)$$

Зависимость (40) представим в виде:

$$dn \left(\frac{K\omega_r}{H}, \lambda \right)_A = \sqrt{\lambda' \frac{T_2}{T_1}} \quad (41)$$

Обозначим аргумент эллиптической функции Якоби dn через

$$\frac{(\omega_r)_A \cdot K}{H} \quad (\text{аргумент } dn_A). \quad (42)$$

Подставляя в (42) значение комплексного потенциала ω , в точке A на плоскости ω_r (рис. 3, а), получим:

$$\frac{(\omega_r)_A \cdot K}{H} = \frac{h_A \cdot K}{H} = \frac{h_A \cdot K'}{q_r} \quad (43)$$

или

$$\frac{(\omega_r)_A \cdot K}{H} = f_A \cdot K', \quad (44)$$

где

$$f_A = \frac{h_A}{q_r} \quad (45)$$

Тогда зависимость (41) может быть представлена в виде:

$$dn \left(K' f_A, \lambda \right) = \sqrt{\lambda' \frac{T_2}{T_1}} \quad (46)$$

Равенство (46) позволяет построить график функции $f_A = \frac{h_A}{q_r}$ по аргументам $\frac{s}{T_1}$ и $\frac{T_2}{T_1}$ (рис. 6).

При определении значений функции f_A при $\frac{s}{T_1} = 0$ в зависимости (46) следует полагать $\lambda' = \frac{T_2}{T_1}$.

Графики, представленные на рис. 4—6, построены для случая, когда дно нижнего бьефа расположено ниже дна верхнего.

В практике может встретиться и обратный случай, когда дно верхнего бьефа расположено ниже дна нижнего.

Что касается двух первых графиков (рис. 4 и 5), то они применимы в обоих случаях. Третий же график (рис. 6) применим только в первом случае.

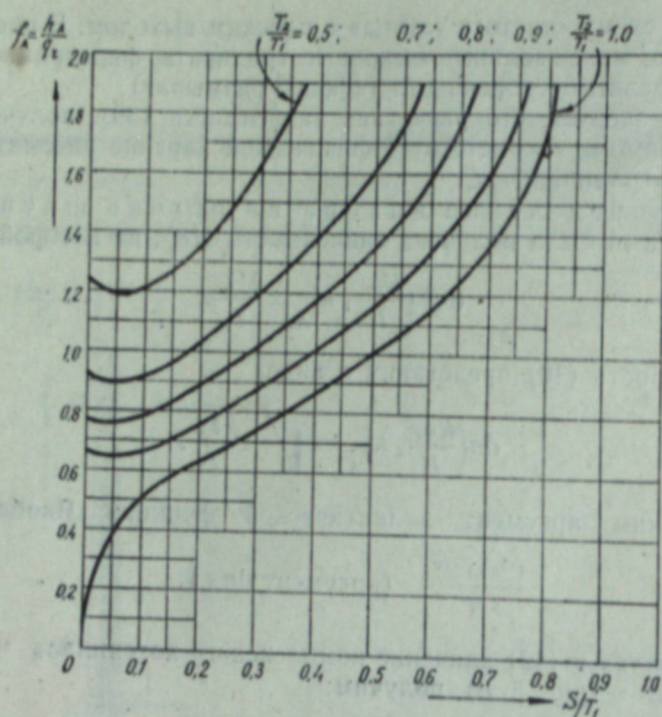


Рис. 6. Остаточный напор на острие шпунта.

Выводы

1. Учитывая, что вдоль горизонтальных элементов подземного контура напорных сооружений раскрываются щели, фильтрационный расчет основания надлежит проводить: а) без учета указанных щелей и б) с учетом их.
2. Используя приведенный в данной работе расчет фильтрации в случае «чистого шпунта», а также дополняя способ «коэффициентов сопротивления», предложенный Р. Р. Чугаевым [5, 6], можно провести фильтрационный расчет основания в случае раскрытия указанных щелей, а также оценить влияние раскрытия щелей на фильтрационную прочность основания сооружения.
3. Метод гидромеханического решения позволяет точно решить схему фильтрации в случае «чистого шпунта» при разных отметках дна верхнего и нижнего бьефов.
4. Можно показать, что схема «чистого шпунта» является основной схемой в области фильтрационного расчета. Решив эту схему, по формулам Р. Р. Чугаева [5], легко можно установить численные значения коэффициентов сопротивления для любого случая расположения шпунта (входной шпунт, промежуточный и т. д.)

Новосибирский институт
инженеров железнодорожного
транспорта

Поступила в редакцию
15/III 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Базанов, О фильтрации под перепадами в условиях плоской задачи, Изв. ВНИИГ, т. 28, 1940.
2. Quelques Ingenieurs du Laboratoire Dauphinois d'Hydraulique Neyrpic, Debit d'infiltration sous un rideau de palplanches. La Houille Blanche, № 1, 1955.
3. В. И. Аравин, С. Н. Нумеров, Теория движения жидкостей и газов в недеформированной пористой среде. ГТИ, 1953.
4. Я. Н. Шпильрейн, Таблицы специальных функций, ч. II, ГТИ, 1934.
5. Р. Р. Чугаев, Проектирование подземного контура плотин, расположенных на не скальных грунтах. Изв. ВНИИГ, т. 53, 1955, т. 57, 1957.
6. Р. Р. Чугаев, Проектирование и расчет подземного контура бетонных плотин, расположенных на не скальных основаниях. Техническая информация, ВНИИГ, 1956.

А. С. БЕРГЕР, И. С. ЛИЛЕЕВ

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ β -ДВУХКАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТА С РАСТВОРАМИ ЕДКОГО НАТРА

β -двухкальциевый силикат в процессе гидрохимической переработки глиноземсодержащих спеков является источником появления кремнезема в алюминатных растворах, что приводит к потерям из растворов окиси алюминия и щелочи при вторичных реакциях.

Поведение β -двухкальциевого силиката в алюминатных растворах изучалось рядом исследователей [1—9]. В результате этих работ, носивших в основном технологический характер, было установлено, что при обработке двухкальциевого силиката разными реагентами, при прочих равных условиях, конечная концентрация кремнезема различна: в содовых растворах она выше, чем в щелочных, а в алюминатных выше, чем в содовых. На основе этих данных рядом исследователей сделан вывод, что из числа всех компонентов, входящих в состав алюминатных растворов, двухкальциевый силикат разлагается под действием растворов щелочи в наименьшей степени. Этим, вероятно, следует объяснить то, что реакция взаимодействия двухкальциевого силиката с растворами едкого натра, как наименее эффективная в смысле разложения двухкальциевого силиката, до сих пор систематически не изучалась.

И. С. Лилеев [1] впервые высказал мысль о том, что основное разлагающее действие на двухкальциевый силикат в алюминатных растворах оказывает щелочь, роль остальных компонентов сводится к сдвигу равновесия, устанавливающегося между β -двухкальциевым силикатом и жидкой фазой.

М. Н. Смирнов [6] пришел к выводу, что взаимодействие двухкальциевого силиката с едкими щелочами и карбонатами щелочей алюминатного раствора протекает очень быстро, так что алюминатные растворы пересыщаются в отношении кремнезема в первые же минуты взаимодействия.

М. Ф. Малышев [8], изучая природу потерь глинозема и щелочи при гидрохимической переработке алюминатных спеков, пришел к заключению, подтверждающему выводы И. С. Лилеева относительно основной роли щелочи в процессе разложения двухкальциевого силиката в алюминатных растворах.

Целью настоящей работы является изучение процесса взаимодействия двухкальциевого силиката с растворами едкого натра.

Экспериментальная часть

β -двухкальциевый силикат синтезировался по методике С. Д. Окорокова [10] с добавкой борного ангидрида в качестве стабилизатора β -формы.

Данные химического анализа полученного препарата (β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) следующие: п.п.п. — 0,00%, CaO — 64,55%, SiO_2 — 34,79%. Σ — 99,34%, CaO : $\text{SiO}_2 = 1,99 : 1$. Содержание свободной извести в

препарате, определявшееся этилово-глицератным методом [11], равно 0,03%, что много ниже нормы, допустимой методикой синтеза. Микроскопический просмотр показал, что препарат достаточно однороден, свободен от загрязнений и примесей γ -формы. Показатели преломления его анизотропных кристаллов следующие: $N_g = 1,735—1,737$, $N_g = 1,715—1,717$, что полностью соответствует литературным данным [12].

Методика опытов заключалась в следующем: β -двухкальциевый силикат подвергался измельчению до полного прохождения через сито с размером стороны отверстия 53 μ (остаток на сите с размером стороны отверстия 44 μ составляет около 80%).

Растворы едкого натра заданной концентрации готовились растворением едкого натра марки ХЧ в дистиллированной воде, предварительно освобожденной кипячением от углекислого газа. Растворы хранились в парафинированных изнутри сосудах и перед употреблением фильтровались. Несмотря на предпринятые предосторожности, они содержали карбонат натрия (до 1 г/л) и кремнезем (до 0,1 г/л).

Навеска измельченного двухкальциевого силиката в 7—7,5 г загружалась в стеклянный реакционный сосуд емкостью 80—85 см³, снабженный винтовой мешалкой, трубкой для отбора проб и ртутным затвором для изоляции содержимого сосуда от атмосферного воздуха. Сосуд помещался в ультратермостат с точностью регулировки температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$ и выдерживался в нем при заданной температуре опыта в течение 20 минут. Затем в сосуд наливался отмеренный объем щелочи (70—75 см³), предварительно нагретой до нужной температуры, и в ход пускалась мешалка. Момент пуска в ход мешалки считался временем начала опыта. По ходу опыта отбирались пробы пульпы через 1, 2, 3, 4 и 6 часов от начала опыта. Отобранная проба отфильтровывалась через сухой стеклянный фильтр на вакуумной воронке. В совершенно чистом прозрачном фильтрате определялось содержание кремнезема в растворе: весовым методом, выпариванием растворов с серной кислотой, — для больших количеств кремнезема и фотоколориметрически — для малых.

Предварительные опыты с целью выяснить возможно ли загрязнение растворов за счет разрушения стекла сосудов показали, что стекло сосудов под действием растворов едкого натра, употребляемых нами концентраций, разрушается с выделением кремнезема в жидкую фазу в такой ничтожной степени, что при максимальном объеме пробы в 10 мл этим разложением можно пренебречь.

Во всех опытах соблюдалось постоянное Т : Ж = 1 : 10 и одинаковая продолжительность опыта — 6 часов. Концентрация растворов едкого натра менялась в широком интервале: 20, 40, 75, 150, 225, 375 и 450 г/л Na_2O . Обработка двухкальциевого силиката раствором едкого натра каждой концентрации проводилась при температурах 50, 70 и 90°.

Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Обсуждение результатов

Данные опытов позволяют сделать следующие выводы.

Переход кремнезема из двухкальциевого силиката в раствор в абсолютном отношении невелик. При концентрациях щелочи до 150 г/л Na_2O при всех температурах он чрезвычайно мал — не выше 3%, при более высоких концентрациях (225 г/л Na_2O и выше) он резко возрастает, но даже при самых «жестких» условиях (90°, 450 г/л Na_2O) составляет

Таблица 1

t, час.	50°			70°			90°		
	SiO ₂ , г/л	Σ, %	Δ% / Δt	SiO ₂ , г/л	Σ, %	Δ% / Δt	SiO ₂ , г/л	Σ, %	Δ% / Δt
450 г/л Na ₂ O									
1	2,53	7,3	7,3	2,81	8,1	8,1	5,87	16,8	16,8
2	3,65	10,5	3,2	3,83	11,0	2,9	7,10	20,3	3,5
3	3,95	11,4	0,9	4,21	12,1	0,9	7,70	22,1	1,8
4	4,22	12,1	0,8	4,39	12,6	0,5	8,15	23,4	1,3
6	4,45	12,8	0,4	4,55	13,0	0,2	8,24	23,6	0,1
375 г/л Na ₂ O									
1	1,63	4,7	4,7	2,05	6,0	6,0	3,82	10,9	10,9
2	2,15	6,2	1,5	2,86	8,2	6,0	5,51	15,8	4,9
3	2,60	7,4	1,2	3,21	9,5	1,3	6,35	18,2	2,4
4	2,94	8,4	0,6	3,45	10,0	0,5	6,73	19,3	1,1
6	3,16	9,1	0,3	3,71	10,6	0,3	6,92	20,0	0,7
225 г/л Na ₂ O									
1	1,20	3,4	3,4	1,69	4,8	4,8	1,81	5,2	5,2
2	1,79	5,1	1,7	2,00	5,8	1,0	3,5	10,0	4,8
3	2,15	6,2	0,9	2,33	6,7	0,9	4,35	12,5	2,5
4	2,23	6,4	0,2	2,41	6,9	0,2	4,70	13,4	0,9
6	2,37	6,8	0,2	2,46	7,1	0,1	4,91	14,4	1,0
150 г/л Na ₂ O									
1	0,28	0,80	0,8	0,30	0,9	0,9	0,76	2,2	2,2
2	0,34	1,0	0,2	0,48	1,4	0,5	0,89	2,5	0,3
3	0,47	1,3	0,1	0,56	1,6	0,2	0,87	—	—
4	0,54	1,5	0,2	0,63	1,8	0,2	0,88	2,5	—
6	0,52	1,5	0,0	0,76	2,2	0,2	1,04	3,0	0,1
100 г/л Na ₂ O									
1	0,1	0,3	0,3	0,12	0,3	0,3	0,27	0,7	0,7
	0,25	0,7	0,4	0,31	0,9	0,6	0,51	1,5	0,8
	0,38	1,1	0,4	0,45	1,3	0,4	0,64	2,0	0,5
6	0,41	1,2	0,1	0,56	1,6	0,3	0,77	2,2	0,7
	0,45	1,3	0,05	0,66	2,0	0,2	0,85	2,5	0,3
40 г/л Na ₂ O									
1	Следы SiO ₂			Следы SiO ₂			0,25	0,4	0,4
2	Следы SiO ₂			Следы SiO ₂			0,37	1,1	0,7
3	Следы SiO ₂			Следы SiO ₂			0,46	1,3	0,4
4	Следы SiO ₂			Следы SiO ₂			0,57	1,6	0,2
6	Следы SiO ₂			Следы SiO ₂			0,76	2,2	0,2
20 г/л Na ₂ O									
1	SiO ₂ в растворе отсутствует			SiO ₂ в растворе отсутствует			0,10	0,3	0,3
2	SiO ₂ в растворе отсутствует			SiO ₂ в растворе отсутствует			0,23	0,7	0,4
3	SiO ₂ в растворе отсутствует			SiO ₂ в растворе отсутствует			0,37	1,1	0,4
4	SiO ₂ в растворе отсутствует			SiO ₂ в растворе отсутствует			0,46	1,3	0,2
6	SiO ₂ в растворе отсутствует			SiO ₂ в растворе отсутствует			0,58	1,7	0,2

Примечание. В табл. 1 для каждой концентрации раствора и щелочи при данной температуре приведены 3 графы: 1-я — концентрация SiO₂ (г/л) в растворе к данному моменту времени от начала опыта; 2-я — суммарный процент (Σ, %) перехода кремнезема в раствор к данному моменту времени от начала опыта (считая от общего количества кремнезема в растворе к данному моменту времени от начала опыта); 3-я — скорость перехода (Δ% / Δt) кремнезема в раствор, характеризующая разностью процентов перехода между двумя соответствующими отрезками времени, отнесенной к единице времени — 1 часу.

приблизительно четвертую часть (23,6%) от общего содержания кремнезема в навеске. С ростом концентрации раствора едкого натра и увеличением температуры опыта переход кремнезема из двухкальциевого силиката в раствор увеличивается, что подтверждает результаты предыдущих работ [1]. Скорость перехода кремнезема в раствор возрастает с повышением температуры опыта неравномерно. При 50 и 70° соответственные значения ее близки друг к другу, при 90° значительно возрастают.

Скорость перехода кремнезема в раствор достигает наибольшего значения в первый час взаимодействия двухкальциевого силиката с растворами едкого натра (см. рис. 1). Начиная со второго часа, она резко снижается и к концу опыта (исходу шестого часа от начала взаимодействия) становится ничтожно малой — 0,2—0,3%.

Появление кремнезема в растворе приводит к выводу, что молекула двухкальциевого силиката разрушается под действием щелочного раствора полностью с образованием силиката натрия, находящегося в растворе, и плохо растворимого гидрата окиси кальция. Общеизвестно, что кремнезем хорошо растворим в едком натре, а растворы силиката натрия с высоким содержанием SiO₂ (до 20 г/л) при концентрации Na₂O 60—70 г/л вполне устойчивы. В нашем опыте содержание SiO₂ не превышает 8,5 г/л при концентрации Na₂O 450 г/л, то есть предел насыщения растворов кремнеземом далеко не достигнут, и с этой точки зрения нет оснований для торможения процесса.

Тормозящее влияние оказывает нерастворимый продукт реакции, накапливающийся по мере течения процесса на поверхности двухкальциевого силиката в виде пленки. В подтверждение приводим следующие экспериментальные данные. Навеска двухкальциевого силиката обрабатывалась раствором едкого натра по описанной выше методике при T : Ж = 1 : 10; 450 г/л Na₂O; 90° в течение 6 часов. При этом в раствор перешло 8,27 г/л SiO₂. Раствор был отделен от твердого остатка и разделен на две части. Одной частью была обработана в тех же условиях порция свежего, неупотреблявшегося двухкальциевого силиката, в результате чего содержание кремнезема в растворе возросло до 14,17 г/л. Другой частью раствора была обработана навеска двухкальциевого силиката, уже подвергавшегося действию щелочи во время первого опыта, но поверхность силиката после промывки и высушивания была обновлена растиранием в агатовой ступке. В этом случае содержание кремнезема в растворе возросло до 13,56 г/л. Увеличение концентрации кремнезема в растворе, уже содержащем максимальное для однократной шестичасовой обработки количество кремне-

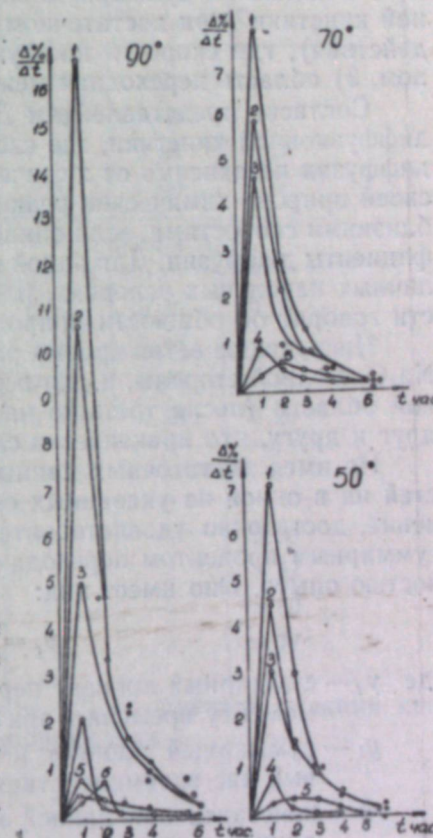


Рис. 1. Зависимость скорости перехода кремнезема в раствор от продолжительности опыта.

Концентрация растворов едкого натра (Na₂O) в г/л: 1—450, 2—375, 3—225, 4—150, 5—100, 6—40, 7—20.

зема, свидетельствует об образовании на поверхности двухкальциевого силиката нерастворимой пленки продуктов реакции, которая является причиной торможения и, в конечном счете, прекращения процесса.

Поскольку для образования пленки требуется определенное время, в кинетике процесса должны наблюдаться три области: 1) область химической кинетики, соответствующаяначальному периоду реакции, когда пленка чрезвычайно тонка (или пориста) и не оказывает серьезного влияния на суммарную скорость процесса, 2) область диффузионной кинетики (при достаточном удалении во времени от начала взаимодействия), где скорость диффузии определяет скорость процесса в целом, 3) область переходная между двумя названными.

Согласно представлениям Д. А. Франк-Каменецкого [13], в области диффузионной кинетики, где скорость процесса определяется скоростью диффузии независимо от химического механизма реакции, различные по своей природе химические реакции могут протекать с одинаковыми или близкими скоростями, если одинаковы или близки соответственные коэффициенты диффузии. Для одной и той же реакции, но протекающей в различных начальных условиях, близость скоростей в диффузионной области говорит об общности природы тормозящего влияния.

Нисходящие ветви кривых рис. 1 для концентраций 450, 375 и 225 г/л Na_2O , с одной стороны, и для всех более низких, с другой, в диффузионной области (после третьего часа от начала опыта) настолько близки друг к другу, что практически сливаются в одну.

Не имея достаточных данных для точного расчета констант скоростей ни в одной из указанных областей, мы нашли эмпирическое уравнение, достаточно удовлетворительно описывающее зависимость между суммарным процентом перехода кремнезема в раствор и продолжительностью опыта. Оно имеет вид:

$$y_t = y_1 + \sqrt{kt}, \quad (1)$$

где y_t — суммарный процент перехода кремнезема в раствор к данному моменту времени t при данной температуре,

y_1 — суммарный процент перехода кремнезема в раствор за первый час взаимодействия при данной температуре,

k — константа при данной концентрации раствора едкого натра и данной температуре.

Правильность применения этого уравнения подтверждается постоянством значения k в разные моменты времени при данных концентрациях едкого натра и температуре. Уравнение (1) решено нами относительно \sqrt{k} (y_t , y_1 и \sqrt{t} известны из опыта), и полученные значения сведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что условие $\sqrt{k} = \text{const}$, начиная с третьего часа взаимодействия, в большинстве случаев выполняется вполне удовлетворительно.

Более общим, охватывающим экспериментальные данные для всех концентраций едкого натра при всех температурах, за исключением точек, относящихся к первому часу взаимодействия, является уравнение для самотормозящихся реакций, предложенное Б. В. Дроздовым [14]:

$$M = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} - \beta \frac{x}{t}, \quad (2)$$

где a — начальная концентрация реагента,
 x — концентрация реагента, прореагировавшего ко времени t от начала опыта,

β — коэффициент торможения реакции,
 M — суммарная скорость реакции.

Таблица 2

\sqrt{k}	50°	70°	90°	50°	70°	90°
	450 г/л Na_2O			375 г/л Na_2O		
$\sqrt{k_2}$	2,27	2,06	2,48	1,04	1,28	3,40
$\sqrt{k_3}$	2,37	2,32	3,06	1,56	2,02	4,22
$\sqrt{k_4}$	2,40	2,25	3,10	1,85	2,00	4,20
$\sqrt{k_6}$	2,25	2,00	2,90	1,80	1,90	4,00
	225 г/л Na_2O			150 г/л Na_2O		
$\sqrt{k_2}$	1,20	0,71	3,40	0,14	0,35	0,21
$\sqrt{k_3}$	1,61	1,09	4,20	0,29	0,40	—
$\sqrt{k_4}$	1,50	1,05	4,19	0,34	0,45	0,12
$\sqrt{k_6}$	1,40	0,95	4,01	0,30	0,49	0,20
	100 г/л Na_2O			40 г/л Na_2O		
$\sqrt{k_2}$	0,28	0,43	0,57	—	—	0,50
$\sqrt{k_3}$	0,46	0,59	0,75	—	—	0,52
$\sqrt{k_4}$	0,45	0,65	0,75	—	—	0,60
$\sqrt{k_6}$	0,41	0,68	0,79	—	—	0,77

Показателем применимости уравнения (2) к кинетике реакции является прямолинейная зависимость в координатах

$$\frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x} \text{ и } \frac{x}{t},$$

где a , x и t известны из опыта.

В табл. 3 представлены соответственные значения координат (только для трех концентраций во избежание перегрузки цифровым материалом), а на рис. 2 — соответствующие им прямые.

На рис. 2 видно, что прямолинейная зависимость в указанных координатах соблюдается вполне удовлетворительно. При 450 и 225 г/л Na_2O для 50° и 70° точки настолько близки, что практически лежат на одной прямой. Не-

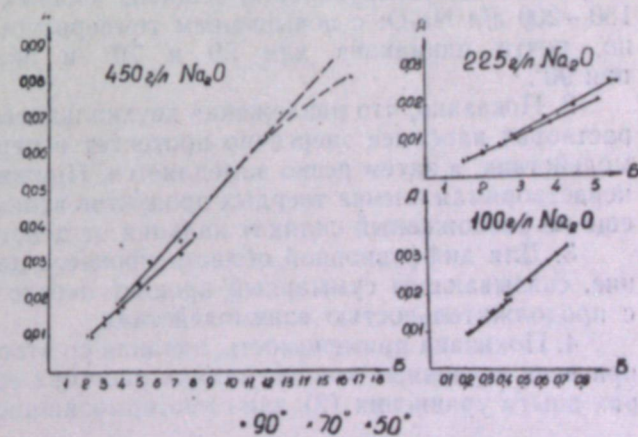


Рис. 2. Прямолинейная зависимость в координатах А и Б.

$$\left(A = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}, B = \frac{x}{t} \right)$$

соответствие точек, относящихся к первому часу взаимодействия, общему

Таблица 3

Na ₂ O, г/л	90°				70°				50°			
	t	x	$\frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$\frac{x}{t}$	t	x	$\frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$\frac{x}{t}$	t	x	$\frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$\frac{x}{t}$
450	1	16,8	0,080	16,80	1	8,10	0,037	8,10	1	7,3	0,033	7,30
	2	20,3	0,055	10,15	2	11,0	0,023	5,5	2	10,5	0,024	5,25
	3	22,1	0,036	7,4	3	12,1	0,018	4,03	3	11,4	0,017	3,80
	4	23,4	0,030	5,68	4	12,6	0,015	3,12	4	12,1	0,014	3,02
	6	23,6	0,019	3,93	6	13,0	0,010	2,17	6	12,8	0,010	2,13
	225	1	5,2	0,023	5,2	1	4,8	0,021	4,80	1	3,4	0,015
2		10,0	0,023	5,00	2	5,8	0,013	2,90	2	5,1	0,011	2,55
3		12,5	0,019	4,06	3	6,7	0,010	2,33	3	6,2	0,0092	2,07
4		13,4	0,016	3,35	4	6,9	0,0078	1,72	4	6,4	0,0072	1,60
6		14,4	0,011	2,40	6	7,1	0,0053	1,20	6	6,8	0,0051	1,13
100		1	0,7	0,0031	0,70	1	0,3	0,0013	0,30	1	0,3	0,0013
	2	0,5	0,0033	0,75	2	0,9	0,0019	0,45	2	0,7	0,0015	0,35
	3	2,0	0,0029	0,66	3	1,3	0,0019	0,43	3	1,1	0,0016	0,37
	4	2,2	0,0024	0,55	4	1,6	0,0017	0,40	4	1,2	0,0013	0,30
	6	2,5	0,0020	0,42	6	2,0	0,0008	0,33	6	1,3	0,00095	0,21

ходу прямой нужно объяснить, вероятно, тем, что в области химической кинетики, при отсутствии заметного тормозящего влияния пленки нерастворимых продуктов реакции, реакция не является еще самотормозящейся.

Выводы

1. Изучено взаимодействие двухкальциевого силиката (β -модификации) с растворами едкого натра в широком интервале концентраций последнего при 50, 70 и 90° С. Скорость перехода кремнезема двухкальциевого силиката в раствор изменяется в зависимости от концентрации раствора едкого натра и температуры опыта следующим образом: с увеличением концентрации раствора щелочи увеличивается, особенно сильно, начиная с концентраций 150—200 г/л Na₂O; с повышением температуры возрастает неравномерно, почти одинакова для 50 и 70° и значительно увеличивается при 90°.
2. Показано, что разложение двухкальциевого силиката в щелочных растворах наиболее энергично протекает в первый час от начала взаимодействия, а затем резко замедляется. Причиной торможения является нерастворимая пленка твердых продуктов взаимодействия, изолирующая еще не разложенный силикат кальция от действия щелочи.
3. Для диффузионной области процесса дано эмпирическое уравнение, связывающее суммарный процент перехода кремнезема в раствор с продолжительностью взаимодействия.
4. Показана применимость, начиная со второго часа взаимодействия, при всех изученных концентрациях раствора едкого натра и температурах опыта уравнения (2) для самотормозящихся реакций.

Западно-Сибирский филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
9/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Лилеев, О роли кремнезема в процессе получения окиси алюминия. Дисс., Ленинград, ЛХТИ, 1948.
2. И. С. Лилеев, Я. М. Песин, А. Ф. Думская, Происхождение и форма SiO₂ в производственных алюминатных растворах. Тр. ГИПХа, вып. 28, ч. II, 1936.
3. Л. А. Кострак, Я. М. Песин, К вопросу о поведении силикатов кальция при действии различных реагентов. Тр. ГИПХа, вып. 28, ч. II, 1936.
4. Ф. Н. Строков, В. А. Мусяков, В. С. Волков, О реакциях взаимодействия при термической обработке смесей CaCO₃ и SiO₂ и гидрохимической переработке получаемых соединений. Тр. ГИПХа, вып. 32, 1940.
5. Н. Ф. Строков, К вопросу о химических реакциях при выщелачивании известково-нефелиновых спеков. Тр. ГИПХа, вып. 32, 1940.
6. М. Н. Смирнов, Н. В. Галицкий, А. А. Вязова, Усовершенствование технологии комплексной переработки нефелинов. Отчет ВАМИ, Л., 1952.
7. В. А. Мазель, Производство глинозема, Гос. изд. лит. по черной и цветной металлургии, М., 1955.
8. М. Ф. Малышев, О природе вторичных потерь глинозема и щелочи при гидрохимической переработке алюминатных спеков. Дисс., ВАМИ, Л., 1955.
9. М. Ф. Малышев, Взаимодействие β -2CaO · SiO₂ с растворами алюмината натрия. Цветные металлы, № 1, 1958.
10. С. Д. Окороков, Взаимодействие минералов портландцементного клинкера в процессе твердения. Стройиздат Наркомстроя, М.—Л., 1945.
11. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ. Гос. изд. лит. по строительным материалам, М., 1953.
12. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптическая минералогия. Изд. 2-ое, ИЛ, М., 1953.
13. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
14. А. Л. Ротинян, Б. В. Дроздов, Кинетика процессов обжига, выщелачивания, промывки и цементации. ЖПХ, т. XIX, вып. 10, 1949.

Ф. Ф. БАРКОВА, А. П. БУНТИН

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДОГО КАРБОНАТА ЛИТИЯ
С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ И ХЛОРОМ**

Взаимодействие твердого карбоната лития с хлористым водородом в литературе не описано.

Взаимодействие карбоната лития с хлором исследовалось Фузао Исикава и Хироши Хагисава [1]. Авторами установлено, что при 300—350° карбонат лития, реагируя с хлором, дает небольшое количество хлорида лития, перхлораты при этом не образуются. Описание исследований кинетики этого взаимодействия в литературе отсутствует.

Настоящее исследование проводилось с целью изучить кинетику взаимодействия твердого карбоната лития с газообразными хлористым водородом и хлором при 300, 400 и 500°, а также выяснить влияние на реакцию с хлором влаги, угля и воздуха. Работа является продолжением исследования химической активности твердого карбоната лития с различными газообразными реагентами [2].

Исходными материалами были карбонат лития марки ХЧ [2], просеянный через сито с 3600 отверстиями на 1 см², хлористый водород и хлор, полученные во время опытов обычными способами [3].

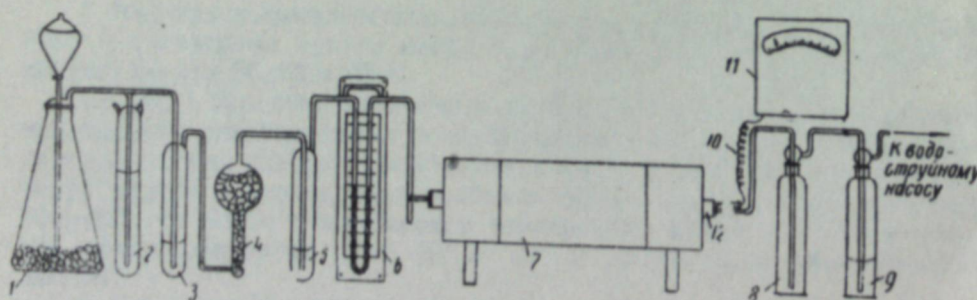


Рис. 1. Схема опытной установки.

1 — источник газа, 2 — моностат, 3, 5 — осушители с H₂SO₄, 4 — колонка с CaCl₂, 6 — реометр, 7 — трубчатая печь, 8 — предохранительная склянка, 9 — поглотительная склянка с раствором NaOH, 10 — термомпара, 11 — гальванометр, 12 — фарфоровая трубка.

Методика исследования. Исследования проводились на опытной установке, схема которой изображена на рис. 1. Ток газа в системе поддерживался благодаря давлению, создаваемому источником хлористого водорода или хлора, кроме того, отходящие газы отсасывались водоструйным насосом. Опыт начинался с заполнения системы газом при одновременном нагревании печи до определенной температуры. После этого в фарфоровую трубку помещалась фарфоровая лодочка с навеской карбоната лития в 1 г. Скорость газа устанавливалась 10 л/час. Через заданный отрезок времени лодочка с продуктом извлекалась из печи и вследствие гигроскопичности продукта помещалась в пробирку из молибденового стекла с притертой пробкой. В этой про-

бирке и взвешивался продукт. Далее он подвергался химическому анализу, состоявшему из определения карбоната лития, не вступившего в реакцию, и хлорида лития, образовавшегося в процессе реакции.

Взаимодействие карбоната лития с хлористым водородом

Исследовалось взаимодействие при 300, 400 и 500°.

Полученные данные, являющиеся средними из 4 опытов и более, приведены в табл. 1 и на рис. 2.

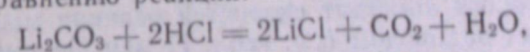
Таблица 1

Степень взаимодействия и скорость реакции между карбонатом лития и хлористым водородом (навеска Li₂CO₃=1 г)

Длительность реакции, мин.	Вес продукта, г	Степень превращения Li ₂ CO ₃		Скорость реакции $\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Среднее значение константы скорости реакции	
		в % к исходному количеству	в эквивалентах $x \cdot 10^{-4}$			
При 300°						
1	1,0105	7,66	20,70	20,70	0,04695	
2	1,0143	12,7	34,31	13,61		
3	1,0188	15,55	42,01	7,71		
5	1,0220	20,43	55,20	6,60		
10	1,0352	26,84	72,52	3,46		
15	1,0446	32,78	88,57	3,21		
20	1,0521	38,43	103,83	3,05		
30	1,0572	41,68	112,61	0,88		
60	1,0729	51,44	138,98	0,88		
120	1,0824	58,07	156,90	0,30		
При 400°						
1	1,0153	12,6	34,04	34,04		0,1201
3	1,0408	32,49	87,78	26,87		
5	1,0609	45,35	122,56	22,29		
10	1,0900	65,42	176,76	10,85		
15	1,1153	81,86	221,45	8,94		
20	1,1232	87,79	237,20	3,15		
30	1,1290	91,35	246,82	0,96		
60	1,1374	96,24	260,03	0,44		
120	1,1348	96,62		0,006		
При 500°						
1	1,0161	13,52	36,53	36,53	0,1875	
3	1,0453	35,83	96,86	30,16		
5	1,0696	52,19	141,01	22,08		
10	1,1138	80,37	217,15	15,23		
15	1,1328	97,30	262,89	9,17		
20	1,1325	99,24	268,14	1,05		
30	1,1304	99,78	269,59	0,15		
60	1,1348	99,88	269,86	0,01		
120	0,6888*					

* Значительная часть продукта вследствие испарения оказалась выброшенной из лодочки.

Согласно уравнению реакции:



одним из ее продуктов является вода, составляющая 24% к весу превращенного карбоната лития. Наличие воды в сфере реакции обуславливает ионный характер и высокую скорость взаимодействия.

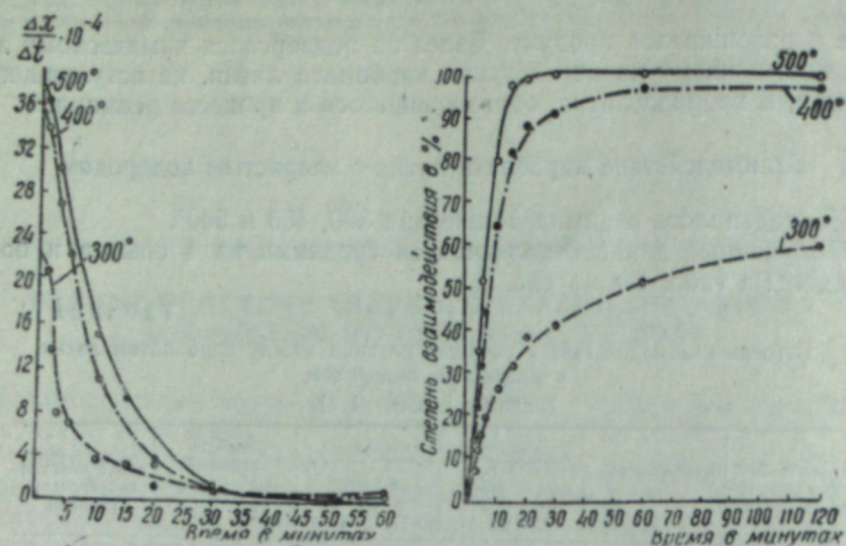


Рис. 2. Взаимодействие карбоната лития с хлористым водородом.

Реакция между карбонатом лития и хлористым водородом начинается с максимальной скоростью, что характерно для топохимических реакций, когда взаимодействие сразу начинается на всей поверхности кристаллов [4, 5]. Далее скорость реакции резко снижается.

Выход хлористого лития достигает за 1 час взаимодействия при 500° практически 100%, при 400° — 96,24% и при 300° — 51,44%. Интересно отметить, что дальнейшее действие хлористого водорода при 300 и 400° не приводит к заметному повышению выхода хлористого лития: при 300° в течение второго часа взаимодействия выход увеличивается на 6,5%, а при 400° — лишь на 0,38%. Это можно объяснить тем, что при наличии в реакционной зоне значительных количеств влаги образующийся хлористый литий, будучи очень гигроскопичным, становится влажным, а отчасти растворяется в воде. В конце взаимодействия, когда влага в основном уже испарилась, он образует плотную корку кристаллов, которая закрывает доступ хлористому водороду и лежащему ниже, еще не вступившему в реакцию, карбонату лития.

Продукт реакции, извлеченный из печи в начале взаимодействия, был влажным, при продолжительности процесса 1 час и более влага удаляется, и хлористый литий остается сухим. В наших опытах продукты реакции, независимо от длительности процесса, перед взвешиванием сначала выдерживались в сушильном шкафу.

При 500° энергичное выделение CO_2 , O_2 и H_2O приводит к частичному разбрызгиванию продукта реакции. Имеет значение и близость точки плавления эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{LiCl}$ (507°) [6], так как погрешность в показаниях термометра составляла $\pm 5^\circ$. При 300 и 400° реакция протекает без вспенивания.

Константы скорости реакции между карбонатом лития и хлористым водородом вычислены по формуле для реакций первого порядка. Ее применимость для этой реакции обусловлена тем, что концентрация одного из реагентов (хлористого водорода) на протяжении всего взаимодействия остается постоянной.

Средние величины констант скоростей реакции между карбонатом лития и хлористым водородом (см. табл. 1) меньше констант скоростей реакции с хлористым аммонием для соответственных температур [2]. Графическое изображение значения $\ln K$ в функции $\frac{1}{T}$ дает прямую

линию. Энергия активации, вычисленная с учетом тангенса наклона прямой, равна 5869 кал, а найденная по формуле $E = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{K_1}{K_2}$, равна 5960 кал. Среднее значение энергии активации 5915 кал.

Взаимодействие карбоната лития с хлором

Эта реакция изучалась при 300, 400 и 500°, исследовалось также влияние на нее влаги, угля и воздуха.

Продукт хлорирования, полученный при 300°, имеет вид порошка, при 400° — вид плотного конгломерата кристаллов и при 500° — вид спека белого цвета.

Экспериментальные данные о степени взаимодействия и скорости реакции между карбонатом лития и хлором представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

Степень взаимодействия и скорость реакции между карбонатом лития и хлором
(навеска $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 1 \text{ г}$)

Длительность реакции, мин.	Вес продукта, г	Степень превращения Li_2CO_3		Скорость реакции $\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Среднее значение константы скорости реакции
		в % к исходному количеству	в эквивалентах $x \cdot 10^{-4}$		
При 300°					
5	1,0004	2,81	7,59	1,52	0,00907
10	1,0093	9,11	24,61	3,40	
15	1,0203	17,65	47,69	4,62	
20	1,0245	20,47	55,23	1,51	
30	1,0277	22,66	61,22	0,6	
60	1,0365	31,03	83,94	0,75	
120	1,0596	46,00	124,28	0,67	
При 400°					
1	1,0004	1,77	4,78	4,78	0,05148
2	1,0049	5,26	16,91	12,13	
3	1,0057	14,27	38,55	21,64	
5	1,0407	31,21	84,33	22,89	
10	1,0685	50,06	135,26	10,19	
15	1,0870	61,68	166,65	6,28	
20	1,0920	66,71	180,24	2,72	
30	1,0991	71,48	193,13	1,30	
60	1,1144	82,10	222,82	0,96	
120	1,1379	99,57	269,00	0,61	
При 500°					
1	1,0006	3,13	8,45	8,45	0,16830
2	1,0230	18,90	51,06	42,61	
3	1,0384	31,70	84,22	33,16	
5	1,0670	50,40	136,17	25,97	
10	1,1140	92,00	248,57	22,48	
15	1,1376	99,52	268,89	4,06	
20	1,1392	99,73	269,46	0,11	
30	1,1428	99,88	269,86	0,08	
60	1,1417	99,88	269,86	—	
120	—	99,98	270,13	0,004	

Результаты опытов свидетельствуют об очень большом влиянии температуры на степень взаимодействия реагентов. Через 15 мин. с начала взаимодействия, превращение претерпевают при 300° 18% карбона-

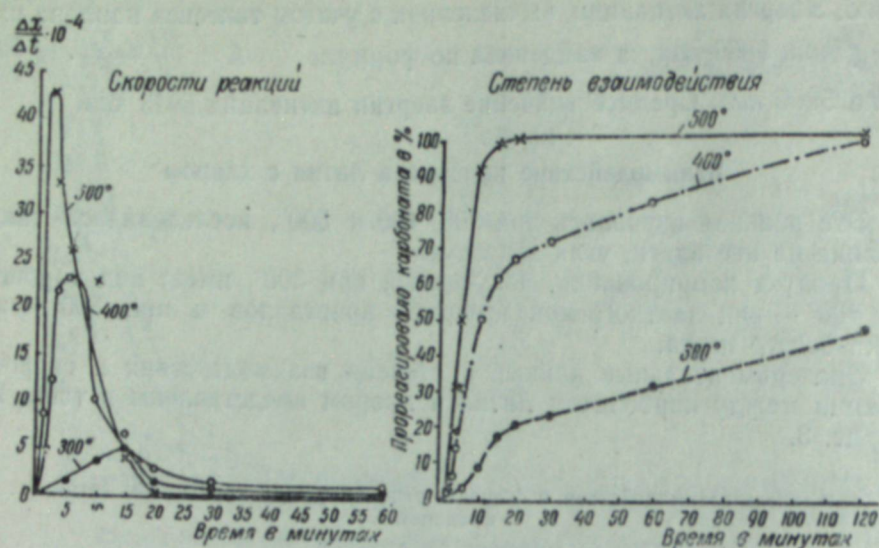


Рис. 3. Взаимодействие карбоната лития с хлором.

та, при 400° — 62% и при 500° — 99,5%. При 300 и 400° степень взаимодействия и далее, с увеличением времени, продолжает интенсивно нарастать, достигая через 2 часа соответственно 46% и 99,5%.

Скорость реакции проходит через максимум. В пределах ошибки опыта максимум наступает независимо от температуры при одном и том же значении степени превращения, приблизительно равном 20%.

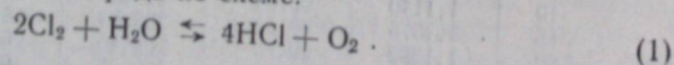
Константы скоростей реакций вычислены по формуле для реакций первого порядка, применимость которой обусловлена постоянством концентрации хлора, а также высокой дисперсностью карбоната лития.

Энергия активации взаимодействия карбоната лития с хлором, определенная графическим методом, оказалась равной 13143 кал, а рассчитанная по формуле — 13095 кал. Среднее значение энергии активации равно 13120 кал.

Влияние влаги на взаимодействие карбоната лития с хлором

С сухим хлором не вступают в реакцию даже такие химически активные вещества, как щелочные металлы [7].

Хлор становится активным в присутствии ничтожных следов влаги. Водяной пар (в ничтожных количествах) необходим как активатор для начала хлорирования металлов и окислов [8]. Наличие заметных количеств влаги при хлорировании в условиях высоких температур ведет к образованию хлористого водорода по схеме:



Практически влага в процессе хлорирования может участвовать в случае использования влажного хлора или влажного карбоната лития. Поэтому и влияние влаги на взаимодействие карбоната лития с хлором изучалось нами в двух направлениях: а) в условиях поступления в реакционную камеру водяных паров вместе с хлором и б) при хлорировании влажного карбоната лития.

а) Взаимодействие карбоната лития с хлором в присутствии паров воды

В этих опытах в фарфоровую трубку, служившую реакционной камерой, через тройник наряду с хлором нагнетались пары воды. Ток паров воды создавался следующим образом. Струя воздуха, идущая из газометра с постоянной скоростью, барботировала через воду, нагретую до 100°, и увлекала с собой пар в реакционную камеру. Весовое количество пара, выделившегося во время опыта, определялось путем взвешивания промывной склянки с водой до и после опыта. Скорость воздуха была равна 3 л/час, это позволяло за 1 час превращать в пар 4 г воды и создавало в фарфоровой трубке состояние насыщения водными парами.

Опыты взаимодействия карбоната лития с хлором в присутствии паров воды проводились при 300, 400 и 500°.

Продукты хлорирования после извлечения из трубки были влажными, поэтому перед взвешиванием высушивались в сушильном шкафу.

В реакции при 500° происходило вспенивание, и продукт поднимался за края лодочки.

Данные опытов приведены в табл. 3 и на рис. 4. Интересно отметить, что степень превращения при 500 и 400°, начав интенсивно расти, через некоторое время немного замедляется, но через 10 мин., с начала реакции вновь резко увеличивается. При 300° степень превращения в присутствии паров воды на всем протяжении реакции больше, чем при реакции без паров воды.

Выход хлорида лития при 300 и 400° в реакции с парами воды на 11—12% выше, чем в реакции без паров воды.

Не менее интересно изменение скоростей реакции. При 500 и 400° они имеют по два максимума. Первые максимумы появляются через те же отрезки времени с начала взаимодействия, что и в реакции без паров воды: через 2 мин. при 500° и через 5 мин. при 400°. Далее после первого максимума наступает снижение скорости, но после 10 мин. взаимодействия скорость реакции вновь начинает расти и через 15 мин. от начала реакции достигает второго максимума, после чего вновь резко снижается.

При 300° максимум скорости один и наступает он через тот же отрезок времени от начала взаимодействия, что и в реакции без паров воды, т. е. через 15 мин., но имеет вдвое большую величину, чем в реакции без паров воды.

Указанное своеобразие взаимодействия карбоната лития с хлором в присутствии паров воды можно объяснить следующим.

Как указывалось выше, при высоких температурах в смеси хлора с водяными парами происходит образование хлористого водорода. Реакция эта обратима, и при температуре около 400° выход хлористого водорода близок к 30%. В первые минуты взаимодействия хлорирующее действие осуществляется, видимо, только хлором (первый максимум на кривых скоростей), так как хлористого водорода в системе мало. После максимума наступает снижение скорости реакции, которое продолжается до того момента, пока в сфере реакции не накопится достаточное количество хлористого водорода, и тогда он, вступая в реакцию с карбонатом, начинает заметно влиять на скорость образования хлорида лития. Благодаря этой реакции вновь начинается увеличение скорости образования хлористого лития.

Таким образом, вторые максимумы, наблюдающиеся при 400 и 500°, обусловлены реакцией взаимодействия карбоната лития с хлористым водородом, выделившимся в результате реакции (1).

Таблица 3

Влияние паров воды на взаимодействие карбоната лития с хлором
(навеска $\text{Li}_2\text{CO}_3=1 \text{ г}$)

Длительность реакции, мин.	Вес продукта, г	Степень превращения Li_2CO_3		Скорость реакции $\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Среднее значение константы скорости реакции
		в % к исходному количеству	в эквивалентах $x \cdot 10^{-4}$		
При 300°					
5	1,0043	6,06	16,35	3,27	0,01737
10	1,0353	19,31	52,17	7,16	
15	1,0456	33,77	19,24	7,81	
30	1,0497	36,5	98,62	0,49	
60	1,0577	42,22	114,07	0,51	
При 400°					
1	1,0009	2,13	5,75	5,75	0,05459
2	1,0064	8,47	22,88	17,13	
3	1,0158	16,12	43,54	20,66	
5	1,0386	28,05	75,76	16,11	
10	1,0545	42,49	114,80	7,21	
15	1,0900	66,06	178,49	12,74	
20	1,0978	73,38	198,15	4,03	
30	1,1095	84,58	228,54	3,04	
60	1,1235	93,32	252,13	0,79	
При 500°					
1	1,0085	4,6	12,43	12,43	0,15187
2	1,0123	14,43	38,99	26,56	
3	1,0286	23,92	64,63	25,64	
5	1,0327	35,38	95,59	15,48	
10	1,0896	58,36	157,68	12,42	
15	1,0735*	95,06	256,84	18,83	
20	—	99,56	269,0	2,43	
30	—	99,87	269,84	0,084	
60	—	99,92	269,97	0,013	

* Вес продукта неточен вследствие потери части продукта из-за вспенивания.

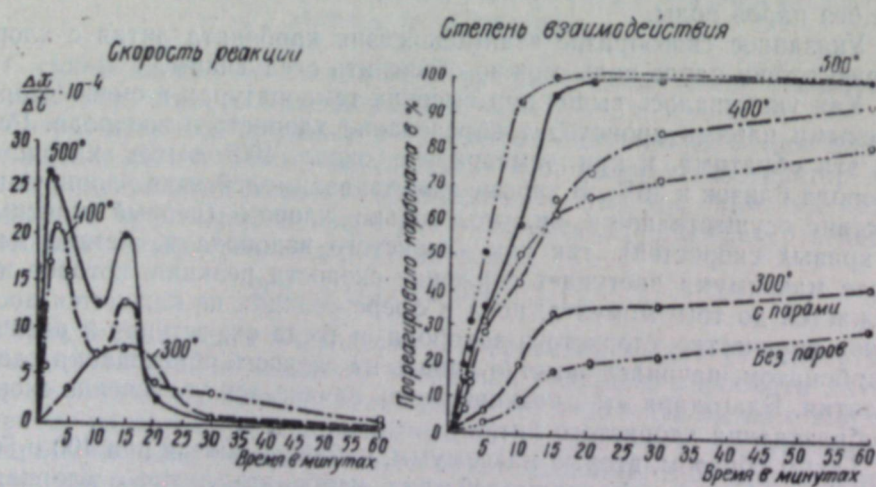


Рис. 4. Взаимодействие карбоната лития с хлором в присутствии паров воды.

При 300° происходит сложение максимумов двух реакций (с хлором и хлористым водородом), в результате чего появляется один, но вдвое более высокий максимум, чем в реакции без паров воды.

Энергия активации, рассчитанная из тангенса наклона этой прямой, равна 9940 кал. Вычисление по формуле дает значение, равное 9992 кал. Среднее значение энергии активации реакции взаимодействия карбоната лития с хлором в присутствии паров воды равно 9966 кал. Энергия активации этого процесса ниже, чем энергия активации реакции взаимодействия карбоната лития с хлором без паров воды (13120 кал), и выше, чем энергия активации реакции взаимодействия карбоната лития с хлористым водородом (5914 кал). Если взять среднюю арифметическую из двух последних, то получим величину 9514 кал, близкую к энергии активации реакции $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{пары воды}$. Из этого можно сделать вывод, что доли участия хлора и хлористого водорода в превращении карбоната лития в хлорид в этой реакции примерно равны.

б) Хлорирование влажного карбоната

Опытами, описанными в предыдущем разделе, были выявлены условия протекания реакции между карбонатом лития и хлором в присутствии паров воды, поступающих в сферу реакции в течение всего времени взаимодействия.

Нами были также поставлены опыты, при которых извне влага не подавалась. Но карбонат лития поступал в сферу реакции с определенным содержанием влаги: в одних опытах карбонат содержал ее 4,4%, в других — 11,5%. Опыты проводились при 400°. Результаты их представлены в табл. 4 и на рис. 5.

Таблица 4

Степень взаимодействия и скорость реакции между влажным карбонатом лития и хлором
(навеска $\text{Li}_2\text{CO}_3=1 \text{ г}$, температура 400°)

Длительность реакции, мин.	Вес продукта, г	Степень превращения Li_2CO_3		Скорость реакции $\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Среднее значение константы скорости реакции	
		в % к исходному количеству	в эквивалентах $x \cdot 10^{-4}$			
При влажности карбоната 4,38%						
2	1,0061	2,65	7,16	3,58	0,04439	
3	1,0146	11,04	29,83	21,67		
5	1,0372	26,88	72,63	21,40		
10	1,0697	48,02	130,23	11,52		
15	1,0798	61,86	167,14	7,38		
20	1,0866	65,34	176,54	1,88		
30	1,0932	66,92	180,81	0,33		
60	1,1041	75,72	204,59	0,79		
При влажности карбоната 11,45%						
1	0,8884	0,79	2,13	2,13		0,04329
2	0,9130	5,91	13,22	13,22		
3	0,9245	16,95	45,81	30,46		
5	0,9310	28,64	76,84	15,51		
10	0,9543	48,03	129,77	11,00		
15	0,9614	52,37	141,50	2,35		
30	0,9648	56,98	158,95	0,83		
60	0,9783	64,94	175,50	1,1		

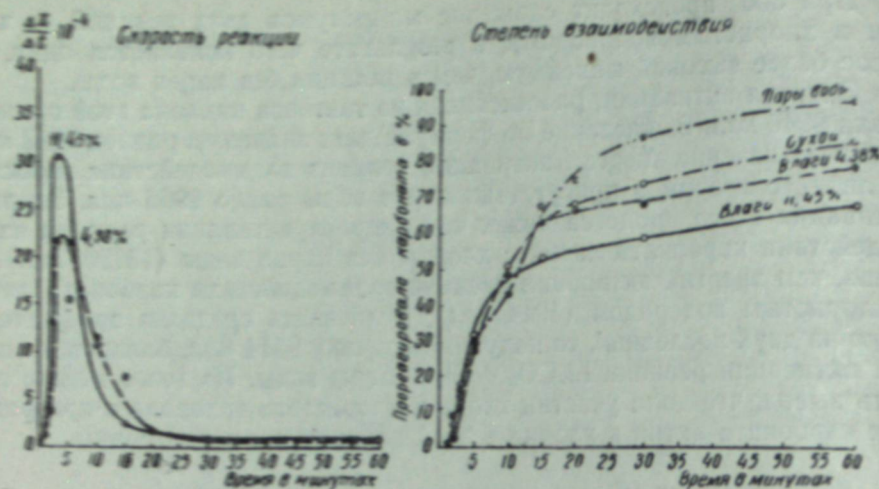


Рис. 5. Взаимодействие влажного карбоната лития с хлором.

Из приведенных данных следует, что скорости реакции при влажности карбоната 4,4% примерно такие же, что и в реакции с сухим карбонатом. Степень взаимодействия влажного карбоната лития в начале реакции равна степени взаимодействия сухого карбоната, а далее становится ниже ее, причем понижение тем больше, чем больше влажность карбоната.

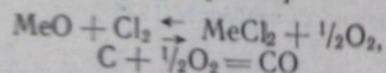
Выход хлорида лития за 1 час действия хлора на карбонат лития при влажности последнего 4,4% ниже выхода в реакции с сухим карбонатом на 6%, а при влажности 11,45% — меньше на 18%.

Понижение выхода хлористого лития в реакции хлорирования влажного карбоната, по сравнению с выходом при хлорировании сухого карбоната, нами объясняется следующим образом.

Влага в карбонате в условиях реакции (400°) практически сохраняется примерно в течение 10 мин. За это время в хлорид превращается около 50% карбоната, причем превращению подвергается вначале главным образом верхний его слой, как более доступный действию хлора. Из влажного карбоната, естественно, образуется влажный хлорид, который при удалении влаги создает плотную корку кристаллов, затрудняющую проникновение хлора в более глубокие слои карбоната. Это ведет к замедлению хлорирования, и тем в большей степени, чем больше было влажного хлорида лития.

Хлорирование карбоната лития в смеси с углем

Роль угля в процессах хлорирования окислов состоит в связывании кислорода, вытесненного хлором, вследствие чего равновесие смещается в сторону образования хлоридов [9—12].



Выделявшаяся в реакции окись углерода способствует активации хлора благодаря возможности образования с ним термически неустойчивого фосгена COCl_2 , диссоциирующего на активные в момент выделения атомы хлора и CO [8]. По мнению Г. Эфраима [7], уголь, взаимодействуя с хлором, может образовывать CCl_4 , который далее действует как агент, снижающий температуру хлорирования.

Изучая реакцию между карбонатом лития и хлором, мы считали

необходимым выяснить, наряду с другими вопросами, и характер влияния восстановителя на эту реакцию.

В качестве восстановителя был взят карболен, т. е. активированный древесный уголь. Сначала он измельчался истиранием в ступке, затем просеивался через сито с величиной отверстий 0,0098 мм (— 150 меш.) и выдерживался в сушильном шкафу для удаления гигроскопической влаги. Смешение карбоната лития с порошком угля производилось в склянке с притертой пробкой путем продолжительного встряхивания. При этом уголь было взято столько, сколько по стехиометрическому уравнению его нужно, чтобы весь кислород, выделяющийся в реакции хлорирования карбоната лития, связать в окись углерода. В весовом отношении уголь составлял около 16% к весу карбоната лития.

Хлорирование смеси карбоната лития с углем осуществлялось по той же методике, что и хлорирование одного Li_2CO_3 в опытах, описанных выше. Температура поддерживалась равной 500°. В продукте хлорирования уголь в значительной степени выгорал с поверхности и оставался почти нетронутым на дне лодочки.

Титровать продукт хлорирования сразу после растворения в воде было нельзя, так как черная известь угля не позволяла различать цвет индикатора. Поэтому принятая в предыдущих опытах методика анализа в опытах с углем была изменена.

К продукту хлорирования с углем после взвешивания приливался титрованный раствор серной кислоты в количестве, заведомо достаточном для растворения остатка карбоната, не вступившего в реакцию. При этом все составные части продукта хлорирования за исключением угля переходили в раствор, который отделялся от угля фильтрацией. Осветленный таким образом раствор затем титровался раствором соды для определения избытка введенной кислоты.

Фильтрация производилась через предварительно взвешенный фильтр с пористой стеклянной пластинкой. После фильтрации и промывки водой фильтр вместе с углем просушивался до постоянного веса в сушильном шкафу.

Полученные данные (табл. 5, рис. 6) показывают, что в течение первых минут степень взаимодействия в реакции с углем на 10—25% выше, чем в реакции без угля. Но через 10—12 минут степень взаимодействия без угля, достигая 98%, становится равной степени взаимодействия в присутствии угля.

Таблица 5

Хлорирование карбоната лития в смеси с углем
(навеска $\text{Li}_2\text{O}_3=1$ г, угля = 0,1621 г, температура 500°)

Длительность реакции, мин.	Вес продукта, г	Степень превращения Li_2CO_3		Скорость реакции $\frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot 10^{-4}$	Константа скорости реакции	Расход угля, %
		в % к исходному количеству	в эквивалентах $x \cdot 10^{-4}$			
1	1,0224	19,85	53,63	63,63	0,2211	27,88
2	1,0554	40,95	107,30	53,68	0,1379	37,90
5	1,0912	75,36	203,61	13,10	0,2801	58,09
10	1,1090	98,13	265,15	12,14	0,3991	74,22
15	1,1271	98,20	265,25	0,02	—	71,75
30	1,1658	98,64	266,52	0,08	—	76,4
60	1,1423	99,80	269,62	0,10	—	
					среднее	
					0,2595	

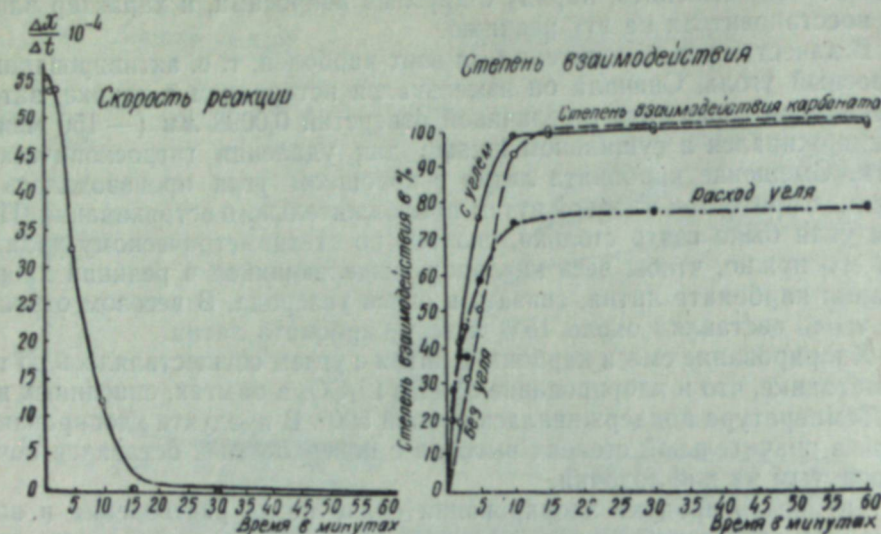


Рис. 6. Хлорирование карбоната лития в смеси с углем.

Реакция хлорирования карбоната лития в смеси с углем начинается с максимальной скоростью (которая приблизительно на 30% выше максимальной скорости без угля) и резко снижается до нуля.

С максимальной скоростью начинаются те реакции, которые возникают сразу на всей или на большей части поверхности вещества. Легкий, пористый угольный порошок, будучи смешанным с карбонатом, способствует его разрыхлению, а следовательно, и проникновению хлора сразу ко всей поверхности карбоната.

Константа скорости реакции взаимодействия хлора с карбонатом лития в смеси с углем (0,2595) больше, чем константа скорости хлорирования без угля (0,1683).

Расход угля в течение первых двух минут взаимодействия происходит приблизительно в соответствии со стехиометрическим уравнением образования окиси углерода из кислорода, выделенного из карбоната лития в процессе хлорирования, и равен 40% исходного количества угля. Далее расход угля отстает от степени превращения карбоната лития и, достигнув 75% через 10 минут с начала реакции, больше не увеличивается.

Расход угля в первые минуты реакции в количестве, необходимом по стехиометрическому уравнению для образования с вытесненным кислородом окиси углерода, свидетельствует о том, что уголь в реакции хлорирования карбоната лития играет роль восстановителя, связывающего кислород.

Остаток угля, составляющий 25% от исходного количества его, находился главным образом на дне лодочки, вследствие чего его соприкосновение с выделяющимся кислородом было затруднено.

Общее ускоряющее влияние угля на хлорирование карбоната лития невелико и имеет значение лишь в первые минуты взаимодействия. Это свидетельствует о том, что кислород в процессе хлорирования карбоната лития, являющегося щелочным металлом, не играет такой отрицательной роли, как при хлорировании магнезия, бериллия и тяжелых металлов, где возможна обратная реакция кислорода с хлоридом металла.

Реакция же между хлористым литием и кислородом невозможна. Поэтому ускоряющее влияние угля на процесс хлорирования в первые минуты взаимодействия может быть объяснено лишь разрыхляющим

действием угля, облегчающим доступ хлора ко всему объему карбоната лития, и, возможно, его активирующим действием на хлор через образование термически неустойчивого фосгена.

По мнению Г. Эфраима [7], при хлорировании в присутствии угля вначале образуется CCl_4 , который далее действует на хлорируемый объект. Чтобы выяснить справедливость этого суждения для условий наших исследований, были поставлены глухие опыты взаимодействия хлора с углем.

Уголь, как и в предыдущих опытах, был взят в виде измельченного карболена. Навеска его в 0,2 г помещалась во взвешенную фарфоровую лодочку и подвергалась действию хлора при 500° по описанной выше методике. Через определенный промежуток времени лодочки с углем извлекались из реакционной камеры, часть из них охлаждалась (на воздухе или в струе хлора) и взвешивалась, другая часть выдерживалась при 100° в течение 3 часов на воздухе для удаления CCl_4 ($t_{кип.} = 76,6^\circ$) в случае его образования, а затем также взвешивалась.

Полученные данные приведены в табл. 6. Они свидетельствуют о том, что вес угля под действием хлора при 500° не уменьшился, в противоположность очень большой убыли веса угля при хлорировании смеси $Li_2CO_3 + C$. Следовательно, уголь в химическое взаимодействие с хлором в указанных условиях не вступает.

Таблица 6

Действие хлора на уголь
(навеска угля = 0,2000 г, температура 500°)

Длительность действия хлора, мин.	Вес продукта, г	Привес, %	Примечание
1	0,2214	10,7	Охлаждение на воздухе
1	0,2194	9,6	>
1	0,2114	5,7	>
2	0,2160	8,0	>
2	0,2180	9,0	>
2	0,2164	8,2	>
3	0,2246	12,3	>
3	0,2240	12,0	Выдержан 3 часа при 100° на воздухе
3	0,2234	11,7	Охлаждение на воздухе
3	0,2230	11,5	Выдержан 3 часа при 100° на воздухе
3	0,2256	12,8	Охлаждение на воздухе
3	0,2252	12,6	Выдержан 3 часа при 100°
10	0,2282	14,1	Охлаждение в струе хлора
10	0,2300	15,0	>

Привес угля может быть объяснен свойством угля адсорбировать хлор. Выдержка трех проб угля, имеющих привес примерно 12%, при 100° в течение 3 часов на воздухе к десорбции не привела, привес практически не уменьшился. Эти данные обусловлены свойством активированного угля прочно удерживать адсорбированный хлор [13].

Применение хлоровоздушных смесей

Проведены опыты хлорирования с использованием хлоровоздушных смесей двух составов: с содержанием хлора 50 и 70%.

Для одновременной подачи хлора и воздуха был использован тройник, как в опытах с парами воды. Вследствие этого смешение хлора с воздухом происходило перед их поступлением в реакционную камеру.

Таблица 7
Применение хлоровоздушных смесей
(температура в первый час 400°, во второй 500°)

Состав смеси в об. %		Степень превращения, %
хлор	воздух	
50	50	99,50
50	50	98,70
50	50	96,70
70	30	96,40
70	30	97,90
70	30	97,80

Выход хлористого лития в случае применения и первой и второй хлоровоздушной смеси в отдельных опытах колеблется от 96,5 до 99,5% и в среднем равен 98% (табл. 7).

Обсуждение результатов

Сравнивая результаты исследования взаимодействия карбоната лития с хлористым аммонием, хлористым водородом и хлором, можно отметить следующее.

Температурные коэффициенты $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ скоростей реакций карбоната лития с хлористым аммонием, хлористым водородом и хлором близки по своим величинам и изменяются от 1,05 до 1,19, т. е. они значительно меньше температурных коэффициентов гомогенных реакций, для которых в среднем $\frac{K_{t+10}}{K_t} = 3$.

Значения тепловых эффектов, полученные расчетным путем (см. табл. 7), указывают на то, что реакция карбоната лития с хлором протекает как эндотермическая, а с хлористым аммонием и хлористым водородом как экзотермическая. При этом в реакции с хлористым водородом количество выделяющегося тепла во много раз больше, чем в реакции с хлористым аммонием.

Величины тепловых эффектов реакций карбоната лития с хлористым водородом, хлористым аммонием и хлором находятся в обратной зависимости от величины энергии активаций этих реакций: для осуществления реакций с хлористым водородом требуется наименьшая энергия активации (из трех сравниваемых), ей соответствует наибольший тепловой эффект; реакция с хлором характерна наибольшей энергией активации и наименьшим (эндотермическим) тепловым эффектом. Реакции с хлористым аммонием свойственны средние между указанными значения энергии активации и теплового эффекта, рассчитанного для газообразного хлористого аммония (табл. 8).

Таблица 8
Энергии активации, тепловые эффекты и константы скоростей взаимодействия карбоната лития с газообразными NH_4Cl , HCl и Cl_2

Энергия активации, ккал	Тепловой эффект реакции, ккал на моль	Константы скорости при температурах, °C			
		200	300	400	500
5914	-23110 (экзотерм.)	Для реакции Li_2CO_3 с HCl			
		—	0,04695	0,12011	0,1875
8645	-1310 (экзотерм.)	Для реакции Li_2CO_3 с NH_4Cl			
		0,02045	0,1166	0,25835	0,6582
13120	1090 (эндотерм.)	Для реакции Li_2CO_3 с Cl_2			
		—	0,009071	0,05148	0,1683

Выявленная закономерность свидетельствует о взаимосвязи энергий активации и тепловых эффектов.

Исходя из приведенных величин энергии активации и тепловых эффектов реакций, можно сделать вывод, что из трех хлорирующих реагентов (HCl , NH_4 и Cl_2) наибольшую химическую активность в реакции с карбонатом лития проявляет хлористый водород, менее активен хлористый аммоний, еще менее активен в этой реакции хлор.

Для величин констант скоростей реакций с хлористым водородом и хлором сохраняется такая же зависимость. В реакции же с хлористым аммонием значения констант больше констант реакций и с Cl_2 , и с HCl , что противоречит данным о его химической активности. Однако это становится понятным, если учитывать особенности реакции с участием твердых веществ.

Скорость топохимической реакции пропорциональна не только химической активности реагента, но и площади реакционной зоны, величина которой зависит от величины поверхности реагирующего твердого вещества, от контакта взаимодействующих веществ.

Хлористый аммоний вступает в реакцию, находясь в тесной смеси с карбонатом лития. Это обеспечивает хороший контакт между ними и отсутствие влияния процессов диффузии почти на всем протяжении реакции (до 91—97% превращения, когда продукт реакции начинает препятствовать ее завершению). В реакцию же с хлористым водородом и хлором вначале вступает лишь верхний слой карбоната, взаимодействие начинается с внешнего слоя порошкообразного карбоната лития, и распространение его в нижние слои зависит от скорости диффузии газообразного хлорирующего реагента.

Разница в скоростях реакций с хлористым аммонием, с одной стороны, с HCl и Cl_2 , с другой, больше при низких температурах, когда скорость диффузии этих газов невелика и меньше при высоких температурах, когда скорость диффузии газов возрастает (рис. 7).

Во всех изучавшихся нами реакциях твердый карбонат лития, не изменяя своего агрегатного состояния, превращается в твердый хлорид лития. Призматические кристаллы Li_2CO_3 превращаются в кристаллы LiCl с кубической решеткой типа NaCl .

Согласно М. Тромбе [14], эквивалентный объем вещества равен мо-

лекулярному объему $\frac{M}{d}$ (M — молекулярный вес, d — плотность), деленному на число валентных связей. Для бинарного соединения, например Li_2CO_3 , эквивалентный объем равен $\frac{M}{2d}$. Подставляя в эту форму-

лу молекулярный вес и плотность карбоната лития, получаем его эквивалентный объем:

$$\frac{M}{2d} = \frac{74}{2 \cdot 2,11} = 17,53.$$

У хлористого лития валентность равна единице, поэтому его молекулярный объем (20,50) равен эквивалентному.

Отношение эквивалентного объема твердого продукта реакции к эквивалентному объему исходного твердого вещества больше 1 и равно 1,17:

$$\Gamma = \frac{V_{\text{LiCl}}}{V_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} = \frac{20,50}{17,53} = 1,17.$$

При отношении эквивалентных объемов $\Gamma > 1$, например в реакции получения хлорида лития из карбоната, твердый продукт реакции образует сплошной слой, полностью покрывающий исходное твердое вещество [14], поэтому контакт между последним и газообразным реагентом происходит только посредством диффузии газа через слой продукта.

Однако карбонат лития представляет собой легкий пушистый

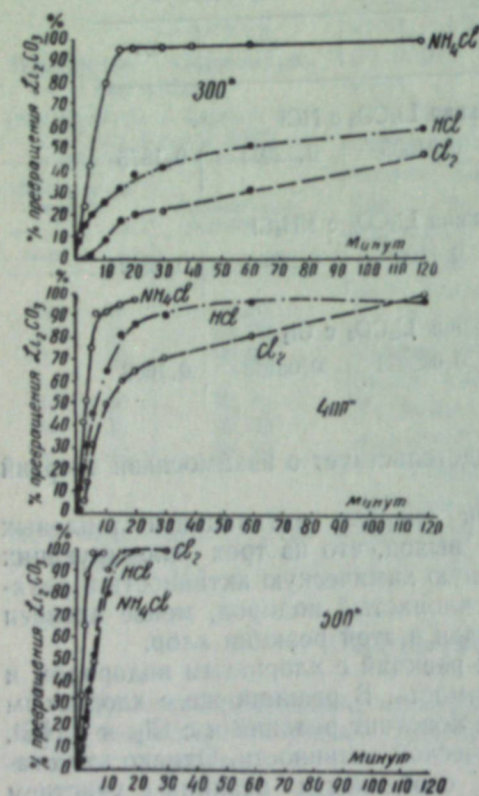


Рис. 7. Зависимость хлорирующей активности хлористого аммония, хлористого водорода и хлора от температуры.

порошок, поэтому хлористый литий, получаемый из него при отсутствии влаги, создает пористое образование кристаллов, мало препятствующих проникновению газообразных реагентов, например хлора, к поверхности карбоната лития. Поэтому степень взаимодействия карбоната лития с хлором равномерно увеличивается, со временем достигая 100%.

При наличии влаги хлористый литий, будучи веществом очень гигроскопичным, образует плотную корку кристаллов, препятствующих проникновению газообразного реагента к поверхности исходного вещества, что наблюдалось в реакции с влажным карбонатом. Выход продукта из реакции с влажным карбонатом тем меньше, чем больше карбонат содержит влаги.

Выводы

1. Изучено взаимодействие твердого карбоната лития с хлористым водородом и хлором при 300, 400 и 500°.
2. Вычислены энергии активации и тепловые эффекты реакции.
3. В результате изучения влияния различных факторов на взаимодействие твердого карбоната лития с хлором установлено следующее:

а) реакция карбоната лития с хлором в присутствии паров воды имеет два максимума скорости; второй максимум скорости реакции объясняется взаимодействием карбоната лития с хлористым водородом, образующимся в сфере реакции;

б) хлорирование влажного карбоната приводит к пониженным выходам продукта реакции;

в) уголь ускоряет взаимодействие карбоната лития с хлором, однако это ускорение невелико;

г) химическое действие хлоровоздушных смесей (50—70% хлора) на карбонат лития не отличается от действия на него чистого хлора.

4. Приведено сравнение кинетических данных, полученных при изучении реакции карбоната лития с хлористым аммонием, хлористым водородом и хлором.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20/XI 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Fusao Ishikawa, Hiroshi Nagisawa. Реакция хлора с твердыми карбонатами. Bull. Inst. Phys.-Chem. Research, 11 Tokyo, 1932, (ссылка дана по Chem. Abstracts, № 4003, 1932).
2. Ф. Ф. Баркова, И. С. Лилеев, Взаимодействие карбоната лития с хлористым аммонием. Изв. СО АН СССР, № 7, 1958.
3. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы. М.—Л., 1947.
4. М. М. Павлюченко, Кинетические и спектральные исследования механизма реакций окисления абиетиновой кислоты. ЖФХ, т. 18, вып. 7—8, 1944.
5. М. М. Павлюченко, Г. А. Лазерко, Кинетика образования аммиаков хлористого цинка. ЖФХ, т. 28, вып. 1, 1954.
6. Н. А. Решетников, Г. Г. Диогенов, Тройная система из хлоридов, карбонатов и сульфатов лития. Изв. Физ.-хим. НИИ при Иркутском ун-те, т. II, вып. 1, 1953.
7. Г. Эфраим, Неорганическая химия, М., 1953.
8. А. А. Черепнев, Проблемы хлорирования в области редких и рассеянных элементов, Металлургиздат, 1940.
9. Х. Л. Стрелец, А. Ю. Тайц, Б. С. Гуляницкий, Металлургия магния, 1950.
10. В. И. Спицын, О. М. Гвоздева, Хлорирование окислов и природных соединений, М., 1931.
11. Д. М. Чижиков, Г. С. Балихина, Действие газообразного хлора на сульфиды, окислы и сульфаты свинца, цинка, меди, серебра и железа в зависимости от температуры. Цветные металлы, № 4, 1935.
12. В. И. Спицын, Н. З. Шостак, Получение безводного хлористого бериллия на расширенно-лабораторной установке хлорированием смеси окиси бериллия с углем. Химия редких элементов, вып. 2, Ин-т общей и неорг. химии АН СССР, 1955.
13. L. H. Reyerson, A. W. Wishart. The sorption of chlorine by activated charcoal. J. Phys.-Chem., v. 42, № 5, 1938.
14. M. F. Trombe. Sur quelques aspects des reactions entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse. Bulletin de la Societe Chimique France, № 3—4, 1949.

ЧЖАН ДА-ЮЯ

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ В ОБЛАСТИ ИСКУССТВЕННЫХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ В ИНСТИТУТЕ НЕФТИ АКАДЕМИИ НАУК КИТАЯ

Введение

Прошло девять лет со дня основания Китайской Народной Республики. За этот относительно короткий срок благодаря поддержке Коммунистической партии Китая и Народного правительства китайские ученые добились важных успехов в естественных, технических и общественных науках.

В развитии промышленности жидкого топлива в КНР принят курс, с одной стороны, на расширение добычи и переработки нефти, с другой — на рост производства искусственного жидкого топлива. Это основано на том, что хотя в Китае имеются огромные перспективы развития добычи нефти, но территория страны очень велика и не во всех провинциях есть запасы нефти.

Такое положение во многом аналогично обстановке с производством жидкого топлива в Сибири: хотя СССР обладает практически неограниченными запасами нефти, на огромной территории Сибири во многих удаленных от нефтяных источников областях несомненный интерес может представить производство искусственного жидкого топлива. Поэтому автор надеется, что для сибирских ученых будет интересно познакомиться с основными результатами, достигнутыми Институтом нефти Академии наук Китая в производстве искусственного жидкого топлива и химического сырья методом синтеза из окиси углерода и водорода, путем переработки сланцевой смолы, путем полукоксования углей и переработки угольной смолы.

Синтез жидкого топлива и химического сырья из окиси углерода и водорода

В последние годы много обсуждался вопрос о целесообразности синтеза жидких углеводородов из окиси углерода и водорода на псевдооживленных катализаторах. Этот метод привлекал внимание возможностью добиться высокой производительности благодаря быстрому отводу тепла из реакционного пространства. Но сразу после создания такого синтеза возникли серьезные препятствия. Например, при ведении процесса при низких температурах часто нарушалось состояние псевдооживления катализаторов в результате отложения тяжелых продуктов на их поверхности, а при высоких температурах катализатор быстро ухудшался и выдувался из системы вследствие отложения на его частицах углерода [1]. Ограниченная стабильность обычных железных катализаторов, приготовленных сплавлением или спечением, обуславливала существенные трудности выбора удовлетворительных условий процесса.

Андерсон с сотрудниками [2] обратил внимание на ряд преимуществ применения в качестве катализаторов нитридов железа; важнейшие из них — устойчивость против отложений углерода и высокая механическая прочность. Продукты, получаемые на таких катализаторах, характеризовались низким молекулярным весом, что также явилось преимуществом, позволявшим применять низкие температуры в реакторах с псевдооживленным катализатором. На этом основании Андерсон и рекомендовал применение этих катализаторов в синтезе с псевдооживленным слоем.

В нашем институте впервые исследования в области синтеза жидкого топлива начались в 1950 г. Сначала изучались осажденные железные катализаторы [3]. В последние три года разрабатывался синтез на псевдооживленных нитридных катализаторах. Исследования велись в различных установках: в небольших (7—30 мл) со стационарным слоем, в маломасштабных (2 л) и специальных опытных (30 л). Общей целью исследований было улучшение селективности катализаторов. Изучалось влияние на синтез условий процесса и состава катализаторов, разрабатывались методы изготовления катализаторов.

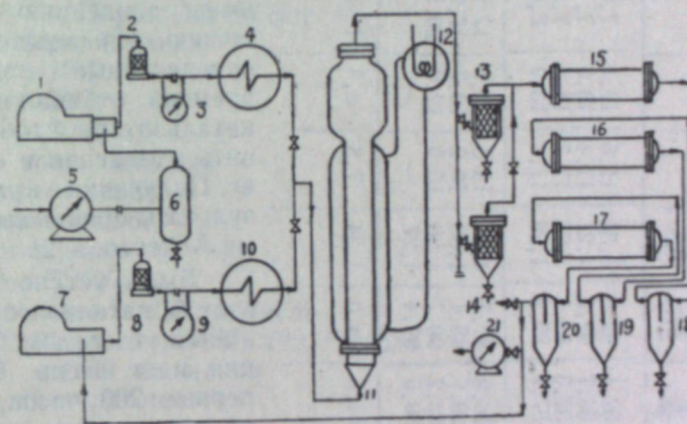


Рис. 1. Схема опытной установки.

1 — компрессор, 2, 8, 13, 14 — фильтры, 3, 9 — измерители скорости газового потока, 4 — подогреватель, 5, 21 — газодоводящие часы, 6 — буфер, 7 — циркуляционный насос, 10 — подогреватель циркуляционного газа, 11 — реактор, 12 — подогреватель теплоносителя, 15 — холодильник, 16, 17 — конденсаторы, 18, 19, 20 — отделители.

Опытная установка (рис. 1) была сооружена в 1953 г. В день она потребляла 500 м³ свежей исходной газовой смеси. В установке применялась схема с «жирным» обратным газом: циркуляционный газ был насыщен при комнатной температуре углеводородами C₃ и выше. Реактор сделали из нержавеющей стальной трубы 150 × 4000 мм, соединенной наверху с циклоном размером 300 × 2000 мм, и снабдили охлаждающей рубашкой. Тепло реакции отводилось с помощью циркуляции нафталин-дифенилоксидной смеси. Вдоль реактора на разных расстояниях располагалось 26 боковых отводов, служивших карманами для термометров, для присоединения манометров и отбора проб реагирующих газов и катализатора.

В опытной установке уже проведено 10 пробегов. В табл. 1 сопоставляются данные двух пробегов, а также данные одного опыта в маломасштабной установке с алкализованным катализатором.

Полученные результаты показывают, что устойчивость катализатора вполне удовлетворительна и изменения в объемной скорости не

Реактор	Катализатор	Продолжи- тельность, час	Температура, °C	Давление, атм	Объемная скорость, ч ⁻¹	Кратность циркуляции	Контракция, %	Преобразование CO, %	Отношение H ₂ /CO	Распределение продукта, вес. %									
										C ₁	C ₁ +C ₂ *	C ₃ *	C ₃	C ₄ *	C ₄	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂	кислород- ные соеди- нения	потери
30-литровая установка	азотиро- ванный	120	260	15	850	4	62,1	92,2	1,36	11,6	12,1	7,0	7,8	7,2	4,9	35,1	5,6	8,7	—
		530	260	15	1060	4	58,7	92,2	1,21	17,4	13,0	7,7	7,2	6,7	4,4	31,0	3,7	8,9	—
		780	260	15	1200	4	57,3	90,1	1,24	17,7	13,6	7,5	7,5	8,4	3,0	32,3	3,1	6,9	—
		1120	260	15	1000	4	57,7	89,2	1,28	17,4	13,4	6,0	9,0	7,5	3,5	33,5	3,4	6,3	—
		90	260	15	800	4	56,9	87,7	1,28	15,5	9,7	17,2	—	9,9	—	34,9	7,7	7,4	0,7
	азотиро- ванный	420	275	15	800	6	59,7	88,1	1,30	16,2	10,7	17,9	—	11,0	—	31,4	5,8	6,4	0,6
		910	260	15	800	6	62,2	90,7	1,26	16,9	12,0	20,5	—	11,2	—	29,5	4,8	4,3	0,8
		1530	260	15	1800	2,5	60,5	92,4	1,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		600	260	25	863	4	64,8	94,0	1,34	7,8	8,8	11,5	—	8,4	—	35,2	11,3	15,9	1,1
		928	260	25	863	4	64,8	94,0	1,34	7,8	8,8	11,5	—	8,4	—	35,2	11,3	15,9	1,1

вливают существенно на превращения окиси углерода. Оба пробега даже в конце не сопровождались какими-либо нарушениями режима. Довольно заметно изменился состав продукта синтеза в пользу более легких фракций. Однако это изменение существенно только в начальной стадии синтеза. Точно так же образование метана быстро возрастает в первые 500 часов, а затем остается постоянным. Увеличение образования этана во времени весьма незначительно. Выход кислородсодержащих соединений в ходе синтеза имеет тенденцию к уменьшению. Из реактора через определенные промежутки времени отбирались пробы катализатора, чтобы установить изменения в его составе. Полученные при этом результаты сравнимы с данными Андерсона [2].

Было установлено, что азот в катализаторе вытесняется углеродом. Эта реакция идет очень быстро в первые 200 часов, а затем протекает равномерно. Отношение $\frac{C+N}{Fe}$ остается в ходе синтеза постоянным, отношение O : Fe постепенно повышается.

Холл и Тэйлор [4] считают крайне нежелательным обратное смешение газов при работе с псевдооживленным катализатором и обращают внимание на важность отношений высоты и диаметра при пропорциональном увеличении реактора. В нашем институте показано, что этому не следует придавать особого значения при процессах с циркуляцией: именно вследствие циркуляции составы газов на входе и выходе из псевдооживлен-

ного слоя очень близки, так что влияние обратного смешения понижается до минимума. Было подсчитано, что если принять реакцию синтеза за мономолекулярную, то падение превращения окиси углерода даже при полном смешении газов при кратности циркуляции 4 составит 3,5%. В опытах отбирались пробы из различных частей шестидюймового и полудюймового реакторов. Анализы показали, что в первом характер потоков приближается к полному смешению, а во втором смешения почти нет. Разница в превращении CO в этих двух параллельных пробегах в двух реакторах составляла 3,4—4,6%, что хорошо совпадает с предсказанной величиной [5]. Распределение продуктов в параллельных опытах постоянно совпадало, а если и были отклонения, то большая установка давала лучшие результаты. Это очень важные выводы, так как они доказывают, что дальнейшее увеличение реакторов не должно дать падения активности и селективности.

Приводим характеристику бензиновой фракции из типичного первичного продукта. Эта фракция пригодна для непосредственного использования в качестве моторного топлива.

Характеристика первичного бензина (C₅⁺—200)

Перегонка по Энглеру:	
первая капля	39° C
10%	53°
50%	78°
90%	152°
конец кипения	177°
Упругость паров	424 мм рт. ст.
Октановое число:	
в чистом виде	62
с 1,3 г ТЭС/кг	77
Бромное число, г/100 г масла	111
Кислотное число, г КОН/100 г масла	2,8
Смоли, мг/100 мл масла	2
Проба на коррозию	отрицательная

Продукты синтеза отличаются от описанных в литературе [2] главным образом небольшим выходом кислородсодержащих соединений. При широком варьировании условий процесса содержание углерода в водорастворимых соединениях никогда не превышало 10% выхода продуктов C₃ и выше, а содержание кислорода в масле составляло лишь около 1%. Однако добавка щелочи в катализатор удваивает выход кислородсодержащих продуктов.

В табл. 2 представлен состав кислородных соединений, содержащихся в водном слое продуктов синтеза.

Кислородные соединения составляют 8,96% водного слоя, когда применяется азотированный катализатор, и 18,09% при использовании азотированного катализатора с добавкой щелочи.

Кроме катализаторов, применяемых в псевдооживленном слое, в институте исследовались стационарные кобальтовые катализаторы. Было установлено, что во время приготовления катализатора часть CoCO₃ реагирует с поверхностью носителя (кизельгура) и образует поверхностный комплекс, который имеет решающее влияние на активность. Активные катализаторы должны содержать 5—30% кобальта в форме этого поверхностного комплекса.

В итоге работ института в основном решены все вопросы, связанные с внедрением в народное хозяйство нового синтеза жидкого топлива из окиси углерода и водорода — на азотированных железных катализаторах.

Таблица 2

Анализ кислородных соединений водного слоя

Компоненты	Содержание компонента, вес %	
	на азотированном катализаторе	на азотированном и алкалирированном катализаторе
Метанол	10,4	1,1
Этанол	49,0	40,0
Пропанол	20,9	8,2
Бутанол и высшие спирты	7,2	2,3
Ацетон	3,4	1,6
Бутанон	2,1	0,8
Пентанон	1,9	0,2
Гексанон и высшие кетоны	0,1	0,1
Уксусная кислота	3,3	28,6
Пропионовая кислота	1,0	6,3
Масляная и высшие кислоты	0,7	10,8

Этот процесс может осуществляться не только на крупных заводах, но и на небольших предприятиях уездного и районного масштаба, что окажет большую помощь в снабжении топливом и химическими продуктами местной промышленности.

Переработка сланцевой смолы

В новом Китае быстро развивается крупная промышленность переработки сланцев. В области химии и технологии сланцевой смолы работает ряд коллективов ученых, в том числе и наш институт. Среди важнейших направлений работы института следует отметить изучение состава и свойств смолы, переработку ее с помощью растворителей и деструктивную гидрогенизацию.

Ян Лень-пин с сотрудниками [6] дал подробную технологическую оценку фушуньской сланцевой смолы из двухступенчатой печи, составив исчерпывающий справочный материал по кривым однократного испарения, ИТК, фракционному, групповому и элементарному составу ее. Такая же работа выполнена по маоминской сланцевой смоле Чень Чинином с сотрудниками [7]. Эти исследования явились частью научного обоснования технологии переработки смолы.

Для очистки смолы обычно применялась ее перегонка при атмосферном давлении и в вакууме, затем дистилляты для получения товарных продуктов промывались кислотой и щелочью. Иногда в эту простейшую схему включался процесс термического крекинга средних погонов. Недостатками такой схемы являются большие потери при очистке и плохая стабильность продуктов. Поэтому в институте систематически изучалась экстракция смолы растворителями, чтобы отделить углеводороды от неуглеводородов, а затем раздельно перерабатывать их, что более эффективно.

Вначале изучалась экстракция фурфуролом [8]. Было установлено, что можно обеспечить высокое качество продуктов и их стабильность, но в этом процессе имели место большие потери (5—10%) и образовывались продукты осмоления (конденсации). Поэтому стали подбирать другие растворители. Чжу Хун с сотрудниками [9] добился лучших результатов, применяя в качестве растворителя водный спирт и нитрометан (табл. 3—5).

Данные табл. 3—5 показывают, что есть все основания для улучшения качества товарных продуктов при неглубокой переработке сланцевой

Таблица 3

Характеристика погонов фушуньской сланцевой смолы

Показатели	Сырое легкое масло	
	№ 1	№ 2
Удельный вес	0,857	0,865
Содержание азота, вес. %	1,12	1,07
Содержание серы, вес. %	0,58	0,51
Содержание углеводородов, вес. % (хроматографический метод)	75,5	75,7
Перегонка по Энглеру:		
начало кипения	190°C	208°C
10%	225°	255°
50%	262°	286°
90%	307°	333°
конец кипения	327°	359°

Таблица 4

Результаты очистки фушуньского легкого масла № 1 водным спиртом

Показатели	Очистка растворителем и затем малым количеством 75-процентной H ₂ SO ₄		Обычная очистка кислотой и щелочью
	2	4	
Отношение объемов растворителя и масла	2	4	—
Выход продукта, об. %	78	76	78,5
Удельный вес, d_{4}^{20}	0,822	0,818	0,828
Цвет	золотисто-желтый	желтый	оранжевый
Углеводороды, вес. %	95,0	96,7	—
Содержание азота, вес. %	0,10	0,04	0,17
Содержание серы, вес. %	0,46	0,43	0,51
Кокс по Конрадсону, %	0,02	0,01	—
Результат опытного хранения в течение двух лет	осадка нет	осадка нет	через два месяца осадок, через полгода смолистая масса

Таблица 5

Результаты очистки фушуньского легкого масла нитрометаном

Показатели	Очистка растворителем и затем малым количеством 75-процентной H ₂ SO ₄		Обычная очистка кислотой и щелочью
	2,5	74,0	
Отношение объемов растворителя и масла	2,5	74,0	—
Выход продукта, об. %	74,0	74,3	—
Удельный вес, d_{4}^{20}	0,821	—	—
Цвет	оранжевый	—	темно-красный
Содержание азота, вес. %	0,04	—	0,19
Содержание серы, вес. %	0,26	—	0,44
Опытное хранение	После полугода изменений нет	—	—

вой смолы описанными методами; эти методы просты, дешевы и доступны для любого, в том числе и небольшого, предприятия.

Однако вполне естественно, что методы экстракции не смогут дать наиболее высококачественных продуктов, особенно зимних дизельных

топлив и авиакеросина. Для глубокой переработки сланцевой смолы необходимо применять методы деструктивной гидрогенизации. Работы по гидрогенизации сланцевых смол велись в нашем институте с 1950 г., их ранние результаты обобщены в обзорной статье [10]. Изучение процесса привело к разработке новой технологии гидрирования сырой сланцевой смолы непосредственно на высокоэффективных стационарных катализаторах [11]. Подробно результаты этой важной работы излагаются в статье Цзян Бин-наня и соавторов, публикуемой в этом номере. Мы ограничимся лишь краткой характеристикой результатов и их сопоставлением с показателями других методов переработки.

Гидрирование сырой сланцевой смолы (опыты проводились с фушуньской и маоминской смолами) может проводиться по двум схемам: гидроочистки или гидрокрекинга. В первом процессе над молибденовым катализатором при температуре 400°С и давлении 260 атм из сырой сланцевой смолы с содержанием 62—70% остатка выше 325° получается 62,8% дизельного топлива, 16,6% веретенного масла, 15,3% парафина, 2,6% тяжелого масла. Опыты продолжались 1315 часов, и снижения активности не наблюдалось. Процесс отличался высокой производительностью переработки сырья (объемная скорость 1,2 объема на объем катализатора в час), которая может быть удвоена повышением температуры до 420°.

Было также обнаружено, что скорость процесса прямо пропорциональна давлению и при соответствующем снижении производительности можно работать и при давлении 170 атм, что очень важно на случай затруднений с изготовлением аппаратуры высокого давления — на 300 атм и более.

Для получения высококачественных дизельных топлив и авиакеросина необходимо более глубокое расщепление и изомеризация сырья. Тогда удастся снизить температуру застывания дизельного топлива до —10 или —20°, а авиакеросина — до —60°. Исследователи [11] выяснили взаимосвязь интенсивности расщепления и изомеризации с глубиной гидроочистки, установили причины отравления катализаторов и пути его предотвращения. Процесс по схеме гидрокрекинга ведется на двух катализаторах: молибденовом в первом реакторе и вольфрамовом во втором, температура 400—405°, общая объемная скорость 0,5—0,62. В опыте длительностью 1000 часов не наблюдалось снижения активности катализатора. Процесс дает (на сырую смолу) 11,4—28,2% бензина, 36,9% авиакеросина, 37,1—52,2% дизельного топлива (—10°). Расход водорода 4,0—4,3%.

Следует отметить, что оба предлагаемых процесса и по производительности и по качеству продуктов превосходят известный процесс IG [12] и процесс, разработанный фирмой Лурги для испанского завода в Пуэртоллано [13] (табл. 6).

Таблица 6

Сопоставление процессов гидрирования сланцевых смол на стационарных катализаторах

Показатели	Процесс, разработанный Институтом нефти АНК [11]	Процесс IG [12]	Процесс, применяемый заводом Пуэртоллано [13]
Давление, атм	260	220—300	250
Температура, °С	400	400—480	390
Производительность, т/м ³ /час	1,2	0,47—0,78	0,5
Число ступеней	1	2—3	1
Выход целевых продуктов, %	98,1	81,0—83,7	97,0—98,2

Таким образом, Институтом нефти АНК в настоящее время разработаны оригинальные методы как неглубокой (растворители), так и глубокой (гидрогенизация) переработки сланцевой смолы.

Переработка низкотемпературных каменноугольных смол

Производство низкотемпературных (полукоксовых) смол стало развиваться в Китае в последние один-два года. Необходимо было быстро разработать (как и для сланцевых смол) процессы упрощенной и глубокой переработки. К настоящему времени в обоих направлениях достигнуты существенные результаты.

Типичной низкотемпературной смолой является смола, получаемая из гученьцзыских углей (Фушуньский бассейн). Приводим ее характеристику.

Характеристика второго конденсата гученьцзыской низкотемпературной угольной смолы

Удельный вес, d_4^{20}	0,979
Содержание асфальтенов, вес. %	7,98
Содержание карбоидов, вес. %	1,59
Температура застывания, °С	30
Перегонка по Энглеру:	
начало кипения	192°
10%	238°
20%	267°
30%	302°
40%	324°
50%	348°

Для упрощения переработки в основу была положена схема Хан-зена [14] с рядом усовершенствований, внесенных сотрудниками нашего института.

Схема переработки смолы показана на рис. 2. Смола смешивается с бензином в отношении 1 : 1, экстракцией щелочью выделяются все кислые компоненты. Остаток перегоняется при атмосферном давлении. Фракция, кипящая до 350°, после промывки серной кислотой дает 36% (от исходной на смолы) тяжелого дизельного топлива. Его фильтрование дает 6% парафина. В качестве разбавителя применяется промоторный юймыньский бензин (100—150°), содержащий 91,5% алканов и 8,5% ароматики. Состав бензина сильно сказывается на деасфальтизации: чем выше содержание ароматики, тем в меньшей степени удаляются асфальтены. В табл. 7 приводится характеристика получаемого дизельного топлива.

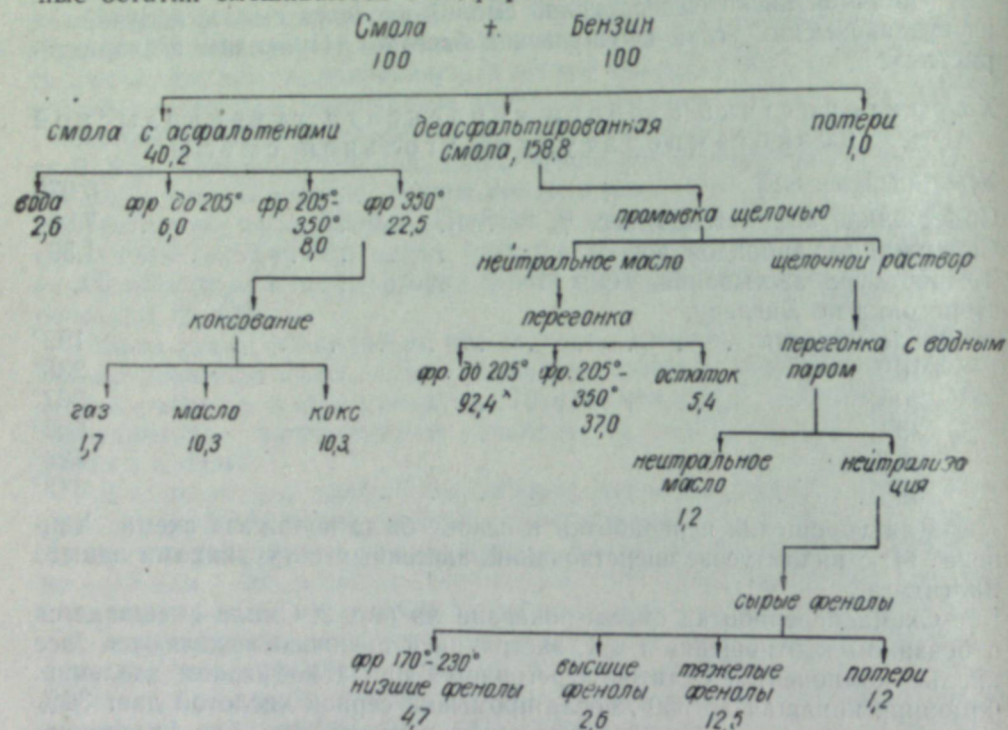
Таблица 7

Характеристика дизельного топлива, получаемого из гученьцзыской низкотемпературной смолы

Показатели	Показатели		Показатели	
	Промывка H ₂ SO ₄ без депарафинизации	Промывка H ₂ SO ₄ и депарафинизации	Промывка H ₂ SO ₄ без депарафинизации	Промывка H ₂ SO ₄ и депарафинизации
Анилиновая точка, °С	52,3	41	0,05	0,12
Удельный вес, d_{15}^{15}	0,8993	0,9121		
Дизельный индекс	32,7	25,1		
Температура застывания, °С	+21	+6	165°	150°
Температура вспышки, °С	54	55	228°	219°
Вязкость, сантистоксы	5,48	8,82	229°	283°
	1,45	1,72	30%	319°
			50%	331°
			70%	365°
				352°

Данные табл. 7 и рис. 2 показывают, что получаемое по упрощенной схеме дизельное топливо и другие продукты отличаются недостаточно высоким качеством, а выход их низок. Для повышения выхода и качества продуктов, без применения дорогостоящей аппаратуры, в институте нефти исследовалось гидрирование смолы в среднем давлении.

Метод гидрирования при среднем давлении в присутствии переносчиков водорода был предложен Варгой [15] для переработки нефти асфальтенового основания и буроугольных смол при 70 атм. Из смолы получалось до 80% целевых продуктов при двухступенчатой переработке. Стюарт [16] предложил процесс НДДС, в котором мазуты и нефтяные остатки смешиваются с гидрированной полициклической аромати-



* В опыте имели место потери бензина

Рис. 2. Упрощенная схема переработки гученьцзской смолы.

кой (переносчиком водорода), затем эта смесь крекируется. В результате крекинга получается повышенный выход легких продуктов. Оба эти процесса показывают целесообразность проведения деструкции в присутствии переносчиков водорода.

Работами нашего института показано, что приложение этого принципа к гидрированию полукоксовой смолы дает очень хорошие результаты. Дальнейшим развитием метода явилась разработка схемы с циркуляцией остатка.

В этих процессах применялось более тяжелое сырье: смесь обоих конденсатов гученьцзской смолы или ее остаток, кипящий выше 325°. Приводим их характеристики.

Характеристика сырой гученьцзской
низкотемпературной угольной смолы

Асфальтены, %	9,0
Твердые компоненты, %	1,9

Фракция до 230°, об. %	9	
Фракция до 325°, об. %	45	
Анализ фракций, %		
Кислые компоненты	до 230° 40,9	230—325° 34,4
Основные компоненты	1,9	2,5
Непредельные компоненты	11,8	14,4
Ароматика	19,8	27,0
Предельные компоненты	26,1	21,8
Характеристика остатка (>325°)		
Асфальтены, %	17,8	
Твердые компоненты, %	9,5	

Предложенная схема включает две стадии. Жидкофазная гидрогенизация проводится в реакторе 200 мл при 450°, давлении 50 атм с объемной скоростью 0,8 мл/мл/час. Средние данные по нескольким опытам показали, что в жидкой фазе выход жидких продуктов составляет 93%, выход газа 6%, расход водорода 1%. Жидкие продукты на 86% выкипают до 350°, что соответствует выходу широкой фракции (на смолу) 68,7%.

Широкая фракция 230—350° гидрируется на молибденовом катализаторе при 420°, 50 атм с объемной скоростью 0,5 мл/мл/час. Получены следующие результаты: выход жидких продуктов 90%, газов 7%, воды 3%, расход водорода 0,8%. Гидрогенизат содержит 25% фракции до 230°, остальное выкипает до 350°. Суммарная схема материальных потоков показана на рис. 3.

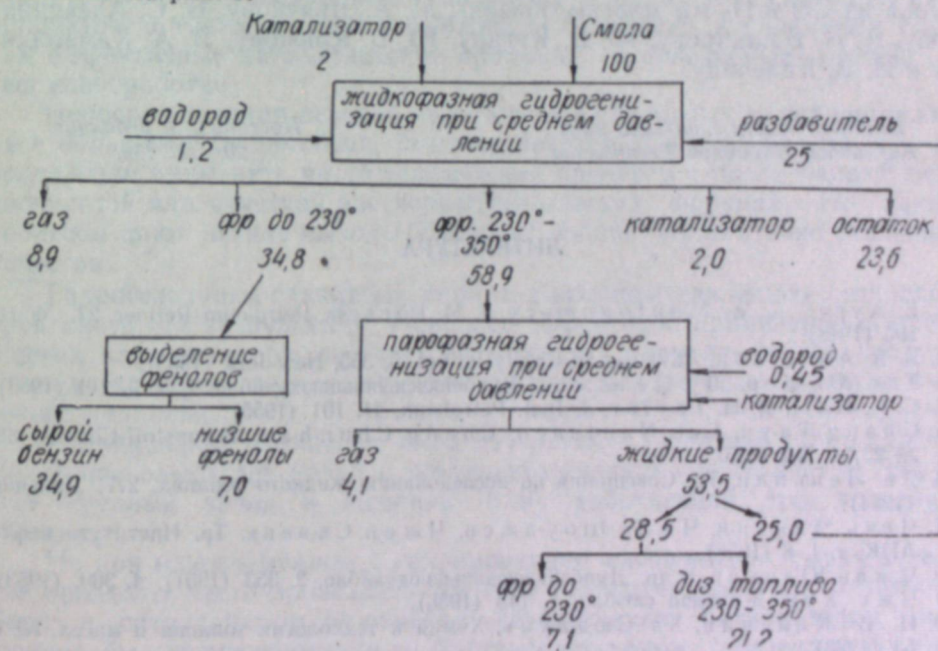


Рис. 3. Упрощенная схема двухступенчатой гидрогенизации при среднем давлении с разбавителем.

Характерными чертами этого нового, упрощенного процесса являются малый расход водорода, значительный выход низших фенолов, высокий выход легких продуктов при большом содержании в них ароматики. Все это положительная сторона процесса.

Чтобы еще больше увеличить выход легких продуктов и низших фенолов, была испытана схема гидрогенизации смолы при среднем давлении с рециркуляцией остатка, она дала лучшие результаты.

Продукты одноступенчатой гидрогенизации на молибденовом катализаторе обрабатываются дальше следующим образом: фракция до 230° экстрагируется с выделением низших фенолов, являющихся товарным продуктом, фракция 230—350° освобождается от высших фенолов, которые добавляются к разбавителю, а нейтральное масло соединяется с другими нейтральными продуктами и используется в качестве дизельного топлива.

По этой схеме выход продуктов значительно повышается, составляя для низших фенолов 12,1%, легкого дизельного топлива — 65,2%, остатка — только 8,7%, газообразных продуктов — 13,6%. Потребление водорода настолько невелико, что подавляющее количество его может быть компенсировано за счет конверсии метана и этана, входящих в состав образующихся газов.

Получаемое дизельное топливо удовлетворяет всем требованиям государственного стандарта, кроме дизельного индекса. Температура застывания его — 2°, вязкость 4,32 сантистокса; цетановое число 27,3; 10% перегоняется до 183°, 50% — до 277°, 90% — до 330°.

Положительные результаты опытов переработки полукоксовых смол позволяют считать, что и это, третье, направление получения искусственного жидкого топлива сможет сыграть важную роль в снабжении страны моторным горючим.

В заключение хочется отметить, что большую всестороннюю помощь коллективу Института нефти АНК оказали советские ученые. В частности, в разработке методов синтеза моторных топлив и химического сырья из СО и Н₂ мы многим обязаны М. А. Дьячкову, В. С. Александрову, А. Н. Башкирову, Ю. Б. Кагану, Ю. Б. Крюкову, В. А. Камзолкину и И. В. Калечицу.

Институт нефти Академии наук
Китайской Народной Республики

Поступила в редакцию
20/VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ayres, C. W. Montgomery, J. H. Hirsch, *Petroleum Refiner*, 27, № 11, 103 (1948).
2. R. V. Anderson, *Advances in Catalysis*, vol. 5, 355, New-York (1953).
3. Тао Юй-шен, Лу Пей-джан, *Дунбэйкэсюэяньцзюхуэйбао*, 4, № 3, 214 (1953).
4. C. C. Hall, A. H. Taylor, *J. Inst. Petroleum*, 41, 101 (1955).
5. Chang Tai-yu, Leo Nan-tsuen, Chang Chun-hao, *Brennstoff-Chemie*, 38, № 23/24, 362 (1957).
6. Ян Лень-пин, Тр. Совещания по исследованию жидкого топлива, 277, Дальний (1954).
7. Чень Чин-нин, Чжан Шоу-джен, Чжен Си-вень, Тр. Института нефти АНК, т. 1, 8 (1958).
8. Чжан Юань-чи и др. *Дунбэйкэсюэяньцзюхуэйбао*, 2, 353 (1951), 4, 300, (1953).
9. Чжу Хун, Жаньяо сюэбао, 1, 148 (1956).
10. И. В. Калечиц, Хэ Сюэ-лунь, *Химия и технология топлива и масел*, № 7, 53 (1958).
11. Цзян Бин-нань, Лин Ли-у, Чжоу Фын-лен, И. В. Калечиц, *Кэсюэтуэбао*, № 16 (1957).
12. Report on the Petroleum and Synthetic oil Industry of Germany (1947).
13. Р. Санчес, Ж. Р. Журадо, *Международный нефтяной конгресс*, т. 4, 569, М. (1956).
14. C. J. Hansen. *Brennstoff-Chemie*, 34, 4 (1953).
15. J. Varga, G. Rabo, A. Zalai, *Brennstoff-Chemie*, 37, 244 (1956).
16. T. Stewart, U. S. Patent 2, 772, 221; 2, 772, 222.

ЦЗЯН БИН-НАНЬ, ВЕЙ ШИ-ПИН, ЛИН ЛИ-У, ГУАН ЧЖЭ,
ЧЖОУ ФЫН-ЛЕН, И. В. КАЛЕЧИЦ

К ВОПРОСУ О ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ НА СТАЦИОНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Введение

В настоящее время в Народном Китае производство нефтепродуктов, даже при быстром его росте, не удовлетворяет еще более быстро растущих потребностей социалистического строительства. Но Китай располагает огромными ресурсами горючих сланцев и мощной сланце-перегонной дромышленностью, которая может восполнить недостаток нефтепродуктов.

Однако сланцевые смолы содержат много азотистых, серных и кислородных соединений и отличаются непредельным характером. Это приводит к низкой стабильности и невысокому качеству получаемых из них продуктов, а также не дает возможности применить к сланцевым смолам эффективные каталитические процессы, используемые обычно в нефтепереработке.

Непосредственная переработка тяжелых сланцевых масел сопряжена с большими трудностями, поэтому некоторые исследователи [1—3] предлагали применять чисто термические процессы с последующей гидроочисткой или очисткой растворителями легких фракций. Но такие процессы дают низкие выходы моторных топлив недостаточно высокого качества.

Гидрогенизация сланцевых смол под высоким давлением позволяет преодолеть эти затруднения. Наиболее эффективно применение стационарных катализаторов, оно дает возможность повысить выход продуктов и их качество, а также производительность дорогой аппаратуры высокого давления.

Гидрирование сланцевых смол изучалось в Германии [4] и США [5—7], несколько лет назад с помощью немецких специалистов сооружен крупный завод в Испании [8, 9], работающий при давлении 325 атм.

Но при одновременном с гидрированием расщеплении сырья в легкие продукты часто происходит быстрая дезактивация катализатора. Смит с сотрудниками [5], отмечая дезактивацию катализатора, вынужден был компенсировать ее быстрым подъемом температуры (по 0,3°С в день), Каржев [10] наблюдал полную дезактивацию катализатора в течение двух дней при гидрировании тяжелых нефтяных остатков, Крецелиус [11] и Коттингхэм с сотрудниками [12] вынуждены были применять для гидрокрекинга сланцевой смолы в лабораторных опытах регенерируемые катализаторы. Однако Крениг [13] и Стивенсон [14] утверждают, что применение последних в процессах высокого давления экономически невыгодно.

Приведенные выводы исследователей подтверждают трудность осуществления прямой гидрогенизации сланцевой смолы в легкие высоко-

качественные продукты (авиакеросин, низкозастывающие дизельные топлива, бензин и др.).

Необходимо было изучить механизм отравления катализаторов, научно обосновать меры его предотвращения, найти оптимальные условия процесса для различных его модификаций.

В настоящей статье описываются эксперименты, выполненные в лабораторных и опытно-промышленных масштабах, которые дали необходимые данные для проектирования самого большого в мире завода для гидрогенизации сырой сланцевой смолы на нерегенерируемом стационарном катализаторе.

Исходное сырье и методика экспериментов

В опытах применялась сырая смола из фушуньских и маоминских сланцев. Ее подготовка заключалась только в удалении твердых примесей, путем фильтрования. Характеристика смолы приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходной сырой сланцевой смолы

Показатели	Маоминская смола (I)	Фушуньская смола (II)
Удельный вес	0,906	—
Содержание фракций 325°, об. %	38,8	30
Асфальтены вес. %	1,1	0,7
Зола, вес. %	0,003—0,008	0,006—0,017
Азот, вес. %	1,04	1,22
Сера, вес. %	0,45	0,32
Экстракция H ₂ SO ₄ и NaOH, фракции <325°, об. %:		
экстрагируется 10% NaOH	3,5	7,2
> 10% H ₂ SO ₄	6,3	5,6
> 60% H ₂ SO ₄	4,5	4,4
> 90% H ₂ SO ₄	33,9	28,1
> 100% H ₂ SO ₄	27,6	17,6
Не экстрагируется	24,2	37,0

Эксперименты проводились в лабораторной проточной установке с реактором емкостью 50—100 мл, подача сырья и водорода в реактор осуществлялась сверху вниз, водород брали электролитический.

Давление обычно применялось 260 атм, в некоторых экспериментах (отмеченных особо) оно понижалось.

Предварительные эксперименты

Предварительные эксперименты проводились со смолой I с целью изучить изменения активности катализатора в ходе длительного опыта и влияние условий процесса и изменения активности катализатора на отдельные слагающие реакции.

Данные опытов показали, что при 250°С еще нет заметного гидрирования асфальтенов и восстановления азотистых соединений; при 300°С асфальтены гидрируются полностью и начинается восстановление азотистых, сернистых и кислородных соединений, начинается также гидрирование ароматики и олефинов. Все эти реакции усиливаются с повышением температуры процесса. При 400°С и объемной скорости 1,2 кг/л/час реакции восстановления протекают полностью, но гидро-

крекинг тяжелых фракций и изомеризация нормальных парафинов незначительны. Обе эти реакции протекают достаточно интенсивно при температуре около 400°С. Вообще гидрирование ароматики, гидрокрекинг и изомеризация нормальных парафинов усиливаются с ростом температуры и ослабляются с увеличением объемной скорости.

Был проведен длительный опыт, продолжительностью 718 часов, в ходе которого температура поддерживалась попеременно 400, 420 и 440°. Оказалось, что изменение активности молибденового катализатора на различных реакциях сказывается по-разному. Результаты опытов показали, что реакции гидрирования ароматики и гидрокрекинга быстро ослабляются и почти прекращаются. В ходе длительного опыта активность катализатора в реакции восстановления изменялась мало, в процессе гидрирования олефинов и гидродесульфуризации не менялась совсем. Если молибденовый катализатор перегреть до 480°С, то активность его падает во всех перечисленных реакциях.

Из этих наблюдений следует, что существует два рода дезактивации катализатора. Первый наблюдается при 440—400° и ниже, второй — при высокой температуре — примерно 460—480°. Первый род дезактивации сказывается только на реакциях гидрирования ароматики, гидрокрекинга и изомеризации, второй — на всех реакциях.

По легкости протекания отдельных реакций процесса и изменению их интенсивности при дезактивации катализатора все эти реакции можно разбить на 3 группы. С гидрирования асфальтенов, сернистых соединений и олефинов начинается процесс; эти реакции легко проходят и на них не сказывается дезактивация катализатора. Следующую группу составляют реакции восстановления азотистых и кислородных соединений. Гидрирование ароматики, гидрокрекинг тяжелых фракций и изомеризация нормальных парафинов протекают наиболее трудно, и на них в наибольшей степени сказывается изменение активности катализатора.

При описанных условиях процесса после падения активности катализатора интенсивность этих трех наиболее трудных реакций может быть увеличена подъемом температуры. Однако после такого увеличения интенсивность быстро спадает, и достаточно глубокое превращение не может поддерживаться длительное время.

Чтобы выяснить причины дезактивации катализатора в этих трех реакциях, наиболее важных для получения качественных продуктов, были изучены вопросы конкуренции отдельных реакций. Результаты опытов показали [15], что при самых различных условиях остаточное количество азотистых соединений в реагирующей смеси оказывает большое влияние на гидрирование ароматики и гидрокрекинг. Если это количество превышает определенный предел, данные реакции существенно тормозятся, а при содержании азота, приближающемся к его полному превращению, они протекают в значительной степени. Как показано ниже, гидрокрекинг тяжелых масел или сырой сланцевой смолы имеет место только в случаях, когда содержание азота в сырье не превышает 0,03—0,05%. Это относится и к молибденовым, и к вольфрамовым катализаторам. При соблюдении этого условия активность катализатора в отношении гидрокрекинга может поддерживаться в течение длительного времени.

Как видно на рис. 1, при температуре процесса 400 и 420° в полученном гидрогенезате постепенно падает содержание фракции, выкипающей до 325°, но активность катализатора в отношении восстановления азотистых соединений почти не изменяется длительное время.

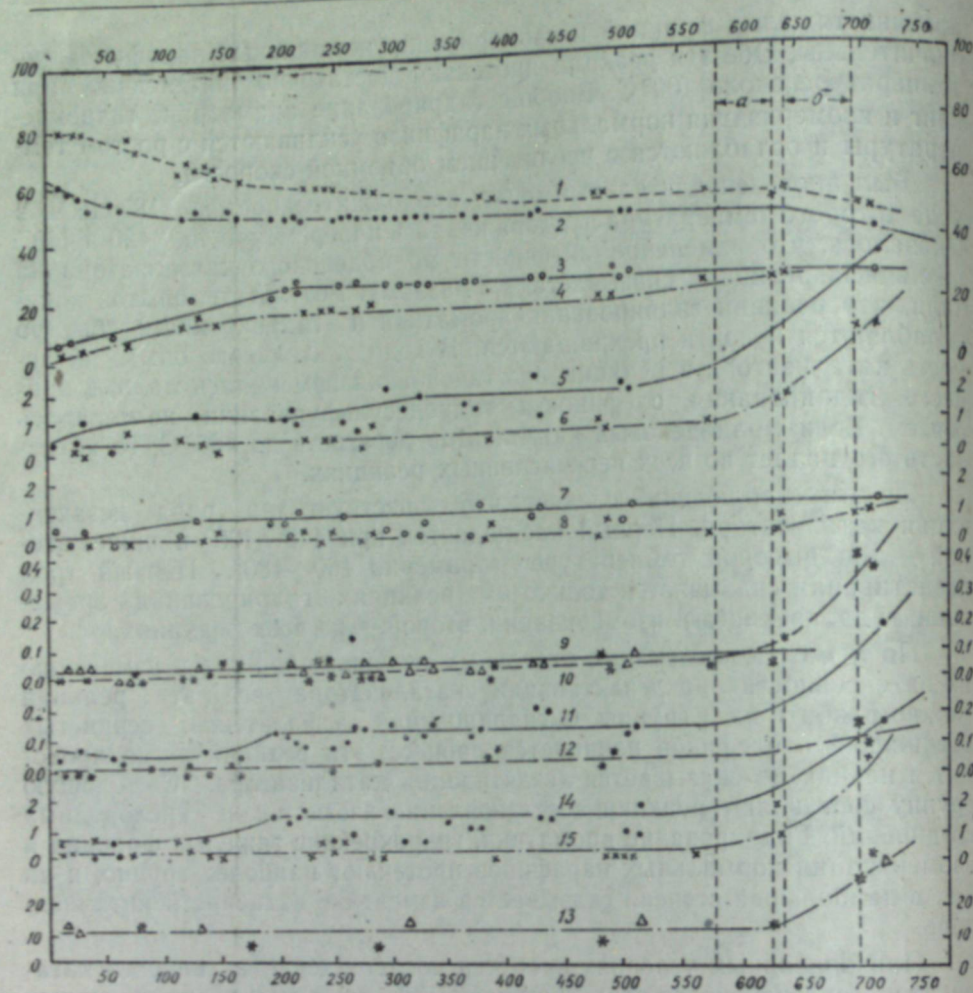


Рис. 1. Влияние продолжительности опыта на глубину отдельных реакций процесса гидрирования маоминской сланцевой смолы на катализаторе MoS_2 . По осям абсцисс — продолжительность опыта в часах, участок *a* — температура 460° , участок *b* — температура 480° ; по осям ординат — процентное содержание соответствующих компонентов. 1 — выход фракции до 325° при 420° , об. %, 2 — то же при 400° , 3 — содержание компонентов, экстрагируемых 100-процентной H_2SO_4 из широкой фракции, полученной при 400° , об. %, 4 — то же при 420° , 5 — суммарное содержание основных и слабосольных компонентов, экстрагируемых 10-и 50-процентной H_2SO_4 из широкой фракции, полученной при 400° , об. %, 6 — то же при 420° , 7 — содержание кислых компонентов, экстрагируемых 10-процентной NaOH из широкой фракции, полученной при 400° , об. %, 8 — то же при 420° , 9 — содержание серы в гидрогенизате, полученном при 420° , вес. % (Δ), 10 — содержание азота в том же гидрогенизате, вес. %, 11 — содержание азота в гидрогенизате, полученном при 400° , вес. %, 12 — содержание серы в том же гидрогенизате, вес. %, 13 — водное число широкой фракции (Δ — 400° , * — 420°), 14 — содержание компонентов, экстрагируемых 90-процентной H_2SO_4 из гидрогенизата, полученного при 400° , об. %, 15 — то же при 420° .

Данные рис. 2 показывают, что азотистые соединения сланцевой смолы оказывают тормозящее действие на гидрирование ароматики и гидрокрекинг тяжелого масла.

В свете этих сопоставлений первый род дезактивации катализатора может быть объяснен тем, что азотистые соединения обладают большей способностью к адсорбции и прочно адсорбируются на активной поверхности катализатора. Вследствие этого молекулы углеводородов вытесняются с активной поверхности, и реакции гидрирования ароматики, гидрокрекинга и, вероятно, изомеризации тормозятся. Это предположение было подтверждено анализом отработанного катализатора, который содержал значительно больше азота, чем свежий. Было найдено, что пониженная до минимума активность катализатора в отноше-

нии гидрокрекинга может быть восстановлена обработкой водородом при 400° и давлении 260 атм. в течение 8—10 часов. Это также подтверждает предположение о дезактивации катализатора в результате прочной адсорбции азотистых соединений. В самом деле, обработка чистым водородом приводит к полному восстановлению последних и удалению продуктов восстановления (углеводородов), вследствие чего катализатор вновь восстанавливает свою активность, в том числе для реакций гидрирования ароматики и гидрокрекинга.

Подтверждение гипотезы о механизме отравления первого рода приводит к заключению, что целесообразно процессы восстановления и гидрокрекинга разделить во времени, что должно обеспечить сохранение активности катализатора в процессе гидрокрекинга.

Дезактивация второго рода наблюдается после нагрева катализатора до 480° и после того, как произошла дезактивация первого рода. Как указывалось выше, она сказывается на всех реакциях. Исследование дезактивированного катализатора с помощью дифракции лучей Рентгена показало, что в нем не

произошло перекристаллизации — на рентгенограмме линии гексагональной структуры MoS_2 были очень нечетки. Удельная поверхность его уменьшилась вдвое. Эти данные показывают, что дезактивация была вызвана отложением на поверхности катализатора продуктов конденсации, образовавшихся при высокой температуре, в результате чего активная поверхность его оказалась блокированной. Снижение активности катализатора явилось следствием уменьшения его активной поверхности. Эти данные позволили также определить верхний предел допустимого нагрева катализатора в случае, если его активность будет падать при длительной эксплуатации. Этим пределом является температура 460° .

Гидроочистка сырой сланцевой смолы под давлением 260 кг/см

Результаты предварительных экспериментов показали, что активность катализатора в реакциях восстановления может поддерживаться длительное время. Следовательно, в данных условиях можно осуществить процесс гидроочистки с получением дизельных топлив, смазочных масел и парафина.

Было проведено сравнение активности некоторых промышленных катализаторов в опытах с хинолином и с сырой сланцевой смолой. Первые проводились в автоклаве, вторые — в проточной установке. По выходу

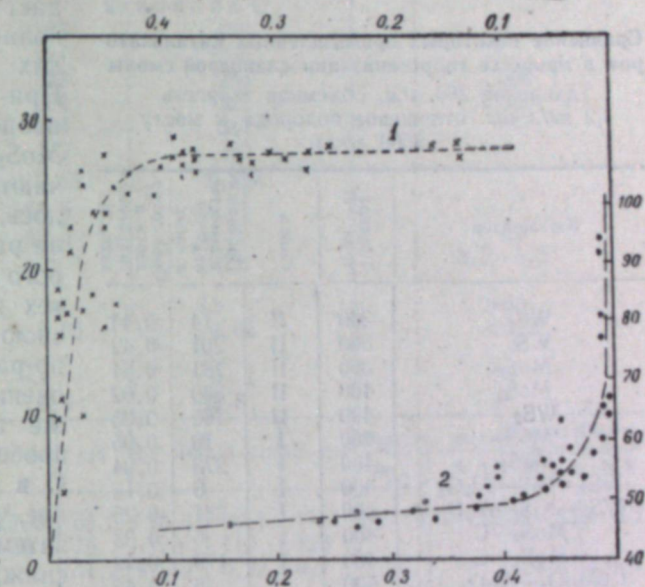
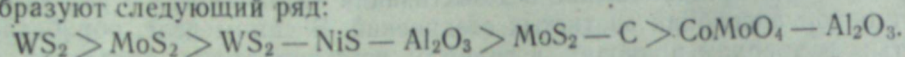


Рис. 2. Зависимость глубины гидрирования ароматики и гидрокрекинга от полноты удаления азотистых соединений.

По осям абсцисс — остаточное содержание азота (вес. %); по левой ординате — остаточное содержание ароматики (об. %) во фракции гидрогенизата до 325° (1); по правой — содержание фракции до 325° в гидрогенизате (об. %) (2).

аммиака и температуре, при которой начинается превращение, было установлено, что испытанные катализаторы по их начальной активности образуют следующий ряд:



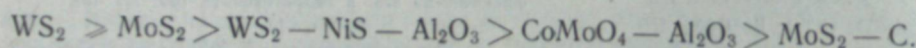
Данные экспериментов по гидрогенизации сырой сланцевой смолы приведены в табл. 2. Порядок начальных активностей катализаторов в

Таблица 2

Сравнение некоторых промышленных катализаторов в процессе гидрогенизации сланцевой смолы (давление 260 атм, объемная скорость 1,2 кг/л/час. отношение водорода к маслу 2500 л/кг)

Катализатор	Температура, °C	Смола	Продолжительность опыта в часах	Сред. содерж. азота в гидрогенизате, %
WS ₂	360	II	14	0,44
WS ₂	360	II	201	0,42
MoS ₂	360	II	781	0,54
MoS ₂	400	II	860	0,02
WS ₂	400	II	160	0,05
MoS ₂	400	I	19	0,05
MoS ₂	400	I	273	0,04
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	400	I	6	0,15
WS ₂ -NiS-Al ₂ O ₃	400	I	381	0,25
MoS ₂ -C	400	I	6	0,33
MoS ₂ -C	400	I	179	0,42
CoMoO ₄ -Al ₂ O ₃	400	I	6	0,45
CoMoO ₄ -Al ₂ O ₃	400	I	170	0,31

активнее, чем MoS₂ — C. Таким образом, по установившейся активности катализаторы образуют ряд:



Активность всех этих катализаторов в процессе обессеривания весьма велика (не испытывался WS₂), содержание серы во всех опытах снижалось до 0,09—0,02%. Несколько менее активным, по сравнению с другими, оказался катализатор MoS₂ — C.

Таким образом, лучшими катализаторами для гидроочистки следует признать WS₂ и MoS₂.

Чтобы подробно охарактеризовать качество продуктов, получаемых при гидроочистке, был проведен опыт при температуре 400°, давлении 260 атм с катализатором MoS₂. Результаты его приведены в табл. 3.

Было установлено, что качество продуктов существенно зависит от глубины гидроочистки. Если принять за показатель глубины гидроочистки остаточное содержание азота в гидрогенизате, то при 0,12% азота дизельный индекс дизтопливной фракции составит только 49,3, а индекс вязкости фракции смазочного масла 375—448° только 70. При глубине очистки до 0,04—0,06% эти показатели возрастают соответственно до 58,6 и 120.

Изменение в свойствах продуктов может быть объяснено конкурированием реакций восстановления азотистых соединений и гидрирования ароматики (см. рис. 2). Последнее протекает в достаточной степени толь-

этих опытах хорошо совпадает с данными опытов с хинолином, особенно при низких температурах (360°). При подъеме температуры процесса до 400° активности MoS₂ и WS₂ почти не различаются между собой. Оказалось, что катализаторы после работы в течение некоторого времени при одних и тех же условиях изменяют свою активность, при этом по-разному. WS₂ и MoS₂ очень мало изменяются даже в течение длительного пробега. Катализатор MoS₂ — C в начале пробега активнее, чем CoMoO₄ — Al₂O₃, но затем активность первого снижается, а второго увеличивается. В результате длительной работы катализатор CoMoO₄ — Al₂O₃ становится

Таблица 3

Свойства продуктов гидроочистки сырой сланцевой смолы

Продукт	Показатели	Опыт с остаточным содержанием азота		Государственный стандарт						
		0,12%	0,04—0,06%							
Дизельное топливо	Перегонка по Энглеру, °C:									
	начало кипения	193	105	—						
	10%	224	236	—						
	50%	322	286	< 300						
	85%	334	325	< 350						
	90%	364	344	—						
	98%	372	380	—						
	Удельный вес, d ₁₅ ¹⁵	0,852	0,834	—						
	Анилиновая точка, °C	61,6	66,7	—						
	Дизельный индекс	49,3	58,6	> 52						
	Вязкость, cSt	—	5,0	3,5—8,5						
	Температура вспышки, °C	—	75	> 65						
Содержание серы, %	0,05	0,05	< 0,2							
Температура застывания, °C	—4	0—1	< 0							
Выход продукта, %	59,9	62,8	—							
Смазочные масла	Пределы кипения фракций, °C	375—448	448	375—448	448—510	375—510	Веретен. масло № 2	Машин. масло № 3	Машин. масло № 4	Цилинд. масло № 2
	Вязкость, cSt	17,0	65,5	13,4	36,4	17,4	10—14	17—23	38—52	9—13
	Индекс вязкости	70	75	120	110	120	—	—	< 0,3	< 0,8
	Кокс, %	—	1,28	0,012	0,22	0,2	—	—	< 0,05	< 0,3
	Кислотное число, мг КОН/г	0,012	—	0,0005	0,0006	0,002	< 0,14	< 0,14	< 0,05	< 0,3
	Температура вспышки, °C	185	240	190	190	194	> 165	> 170	> 190	> 215
	Температура застывания, °C	—18	—13	—12	—2	—9	—15	—10	—10	+5
Выход продукта, %	15	—	12,4	4,2	16,6					
Парафин	Температура плавления, °C	49	—	46	57	51—52				
	Выход продукта, %	—	—	11,0	4,3	15,3				

ко при значительном понижении содержания азотистых соединений, которые тормозят гидрирование, если присутствуют в заметном количестве. Это объяснение подтверждается также анилиновыми точками, приведенными в табл. 3. Понижение содержания ароматики благодаря гидрированию улучшает качество как дизельного топлива, так и смазочного масла.

Для оценки стабильности катализатора были проведены продолжительные опыты гидроочистки маоминой (740 часов) и фушуньской (1315 часов) смол. Установлено, что при давлении 260 атм и температуре 400° активность молибденового катализатора в отношении гидроочистки не изменяется и, следовательно, процесс гидроочистки может проводиться в течение длительного периода.

Данные материального баланса гидроочистки маоминой смолы показали, что выход жидких продуктов составляет 98,1%, а поглощение водорода — около 2,5%. Из продукта может быть получено 62,8% дизельного топлива с высоким дизельным индексом и низким содержанием серы. Температура застывания дизельного топлива 0—1°. Кроме того,

получается 16,6% веретенного масла с высоким индексом вязкости. Выход твердого парафина с т. пл. 57° составляет 4,7%, мягкого с т. пл. 47° — 11,0%.

Так как степень удаления азота оказывает большое влияние на ход процесса гидрокрекинга и на качество продуктов гидроочистки, была изучена кинетика этого процесса. Результаты показали, что процесс восстановления азотистых соединений является реакцией первого порядка и выражается уравнением:

$$K\omega = \ln \frac{N}{N_0} \quad (1)$$

где K — константа скорости реакций,
 ω — фиктивное время реагирования,
 N_0 и N — содержание азота в начале и конце процесса.

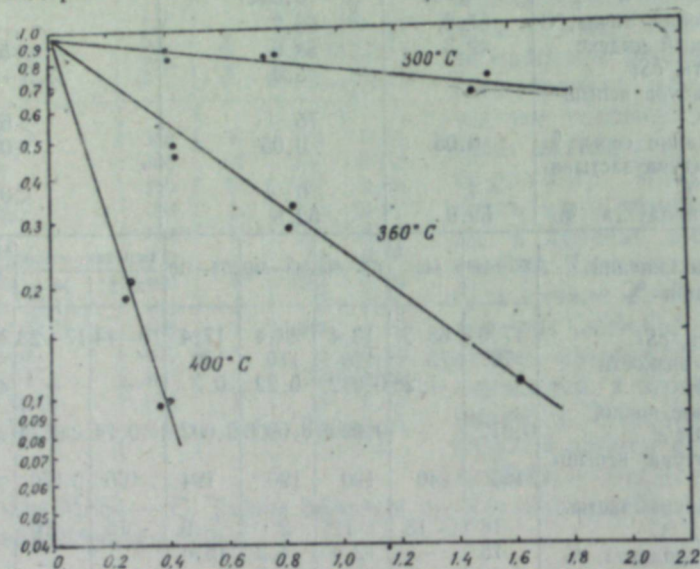


Рис. 3. Кинетика процесса восстановления азотистых соединений.

По оси абсцисс — фиктивное время реагирования, по оси ординат — логарифм остаточной концентрации азота.

На рис. 3 показаны результаты гидроочистки маоминской смолы. Температурный коэффициент этой реакции с маоминской смолой 1,4, а с фушуньской еще выше. Следовательно, повышение температуры должно весьма значительно увеличивать скорость гидроочистки.

Для проверки был проведен эксперимент на катализаторе, проработавшем 950 часов. Опыт продолжался 350 часов, при температуре 420° и давлении 260 атм, с объемной скоростью 2,4 кг/л/час, и активность катализатора была такой же, что и раньше. Следовательно, можно утверждать, что катализатор способен работать длительное время даже при температуре 420°. Все это время поддерживалась высокая производительность процесса. На заводе Пуэртоллано, как сообщают Санчес и Журадо [8], объемная скорость равна 0,5 л/л/час. В нашей работе показана возможность применения в несколько раз больших объемных скоростей.

* Фактически величина N_0 несколько меньше содержания азота в сырье (ср. рис. 3 и табл. 1). Это объясняется, вероятно, тем, что часть азота удаляется помимо процесса восстановления.

Гидроочистка сырой сланцевой смолы при пониженных давлениях

Чтобы выяснить возможность проведения процесса гидроочистки при более низких давлениях, были поставлены опыты под давлением 260, 200 и 80 атм и при температуре 360 и 400°. Установлено, что влияние давления весьма существенно. Если выразить графически зависимость остаточного содержания азота в гидрогенизате от давления, то в полулогарифмических координатах она выражается в первом приближении прямой линией (рис. 4).

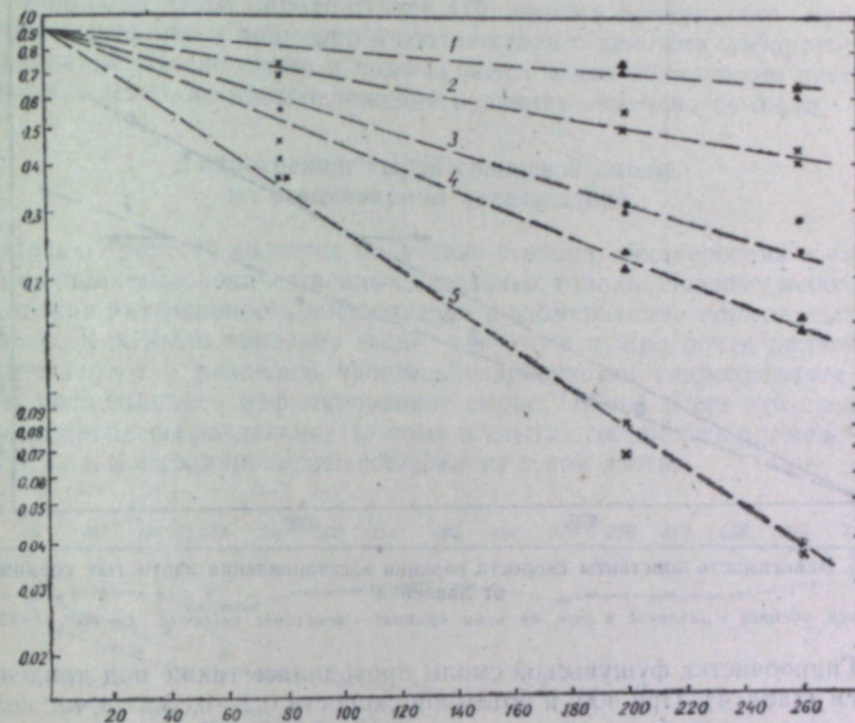


Рис. 4. Влияние давления на кинетику восстановления азотистых соединений.

По оси абсцисс — давление в атм, по оси ординат — логарифм остаточной концентрации азота. 1 — 360°; 2,4 кг/л/час, 2 — 360°; 1,2 кг/л/час, 3 — 360°; 0,6 кг/л/час, 4 — 400°; 1,2 кг/л/час, 5 — 400°; 2,4 кг/л/час.

На основании этого уравнение (1) может быть преобразовано в уравнение

$$K_1 \omega P = \ln \frac{N}{N_0} \quad (2)$$

где K_1 — константа скорости реакции с учетом давления процесса, т. е. $K_1 = \frac{K}{P}$.

Это доказывается тем, что константа скорости процесса гидроочистки при различных температурах прямо пропорциональна давлению (рис. 5). Следовательно, при прочих равных условиях, объемная скорость и производительность процесса гидроочистки могут быть увеличены путем увеличения давления.

При всех упомянутых выше давлениях процесс обессеривания идет достаточно глубоко. Так, при 80 атм, 400° и объемной скорости 1,2 кг/л/час удаление азота явно неудовлетворительное (остаточное содержание 0,40%). Однако содержание серы в этих условиях составляло только 0,07%.

Под давлением 170 атм был проведен длительный опыт гидроочистки сырой фушуньской сланцевой смолы. Опыт продолжался 530 часов, при температуре 410°С, с объемной скоростью 0,6 кг/л/час. В ходе опыта не отмечено изменения активности катализатора, содержание азота в продукте все время было 0,05% или ниже. Таким образом, была показана возможность проведения гидроочистки при давлении 170 атм в течение длительного времени.

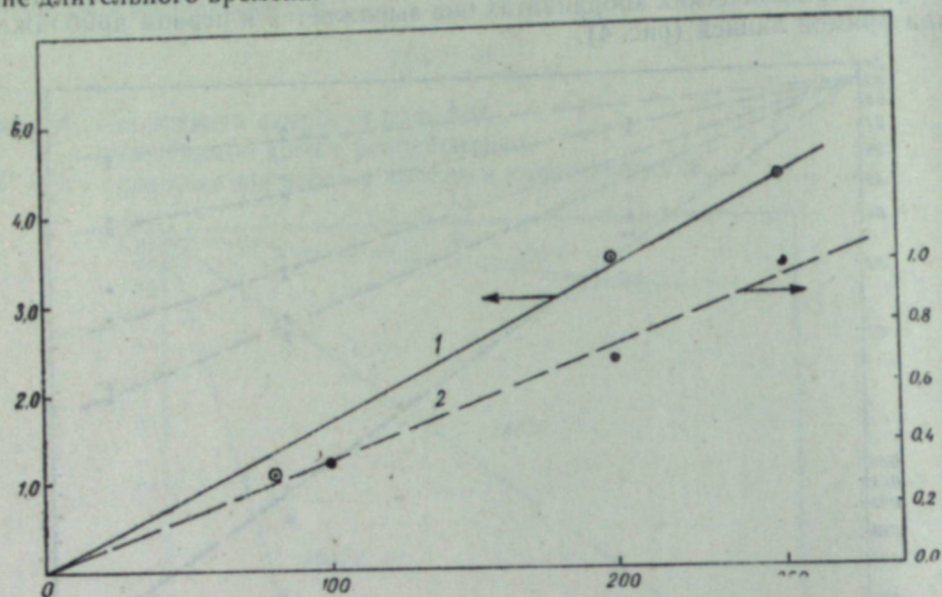


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции восстановления азотистых соединений от давления.

По оси абсцисс — давление в атм, по осям ординат — константа скорости, 1 — 400°, 2 — 360°.

Гидроочистка фушуньской смолы проводилась также под давлением 70 атм (табл. 4). При 400° и объемной скорости 0,2—0,35 кг/л/час содержание азота колебалось в пределах 0,13—0,20%. Гидрогенизат имел желтый цвет, хотя характерного запаха сырого сланцевого масла у него не было. Интересно отметить, что введение циркуляции суммарного гидрогенизата (1 : 1) позволяет добиться показателей, гораздо лучших, чем показатели однопроводного процесса.

Таблица 4

Гидроочистка сырой фушуньской смолы под давлением 70 атм при 400°С

Сырье	Объемная скорость, кг/л/час		Остаточное содержание азота, %
	на рабочее сырье	на сырую смолу	
Сырая фушуньская смола	0,35	0,35	0,20
»	0,36	0,36	0,19
»	0,22	0,22	0,16
»	0,27	0,27	0,13
Смола и гидрогенизат (1 : 1)	0,42	0,21	0,03
»	0,43	0,22	0,06

Длительные эксперименты гидроочистки фушуньской смолы под давлением 70 атм показали, что в этих условиях активность катализатора все же постепенно падает.

Для подтверждения всех отмеченных выше закономерностей были проведены опытно-промышленные испытания процесса гидроочистки*.

* Опыты проводились совместно с сотрудниками Фушуньского института Министерства нефтяной промышленности КНР Хун Жуэй-фын, Гу Чунь и Тао Цзун-чень.

Реактор опытной установки имел объем 45 л, загрузка катализатора составляла 30 л, сырьем служила фушуньская смола. Давление процесса поддерживалось 200 атм, парциальное давление водорода — 170 атм. Смола нагревалась до 350° на выходе из подогревателя. Температура в реакторе по ходу сырья поднималась от 350 до 420°, средняя арифметическая составляла 390—396°. Когда в этих условиях объемная скорость составляла 0,4 кг/л/час, содержание азота поддерживалось на уровне 0,05% и ниже. Тепловой эффект процесса был значительным, но после установления режима отвод тепла легко регулировался подачей холодного водорода. Опыт продолжался 479 часов и доказал, что процесс протекает успешно и примерно в соответствии с данными лабораторных исследований. После опыта в подогревателе было обнаружено пастообразное вещество, но коксоотложения в линиях замечено не было.

Гидрокрекинг сырой сланцевой смолы на стационарном катализаторе

Целью процесса является получение бензина, авиакеросина и низкозастывающих высококачественных дизельных топлив. Поэтому необходима высокая интенсивность расщепления и изомеризации нормальных парафинов. Как было показано выше, для этого нужно почти полностью удалить азот, т. е. разделить процессы гидроочистки, гидрокрекинга так, чтобы расщеплялось рафинированное сырье. Проще всего это сделать, проводя процессы отдельно. Поэтому в опытах собиралось промежуточное сырье и контролировалось содержание в нем азота.

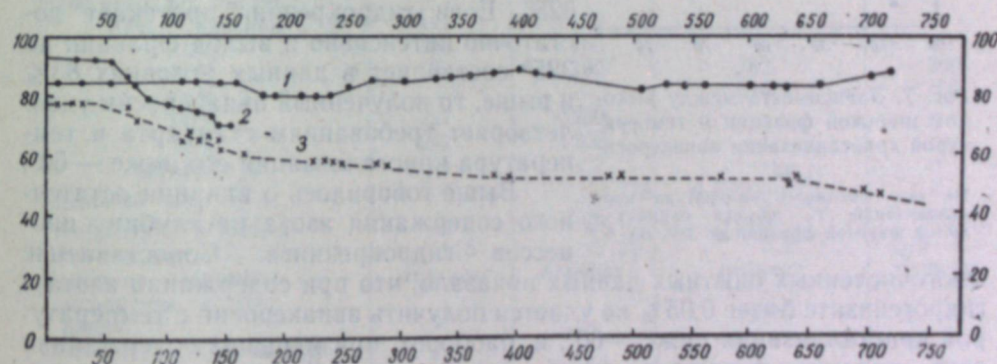


Рис. 6. Выход широкой фракции в длительном опыте с предварительной гидроочисткой сырья.

По оси ординат — выход широкой фракции, об. %, по оси абсцисс — продолжительность опыта, часы; 1 — содержание азота < 0,05%, 2 — содержание азота 0,13—0,21%, 3 — без предварительной очистки.

Опытным путем было показано, что если промежуточное сырье содержит 0,13—0,21% N, расщепляющая активность молибденового катализатора падает. При содержании азота меньше 0,05% активность катализатора меняется очень мало даже в течение длительного периода (рис. 6). Эти данные совпадают с наблюдениями относительно конкуренции реакций гидроочистки и гидрокрекинга (см. рис. 2). Опыт гидрокрекинга проводился в течение 710 часов, при 440—445°, с объемной скоростью 1,2 кг/л/час.

Как видно из данных рис. 6, катализатор и в конце опыта давал выход фракции до 325° примерно 80% и выше. Следовательно, процесс гидрокрекинга предварительно очищенной сырой сланцевой смолы может

протекать достаточно длительное время. Были изучены свойства получаемых продуктов, особенно температура кристаллизации авиакеросина, которую трудно довести до требований стандарта. В ряде опытов температура кристаллизации колебалась от -52 до -55° . Фракция $200-250^\circ$ авиакеросина была разделена на ароматику, смесь изопарафинов и нафтенов и нормальные парафины. Первые две смеси не кристаллизовались даже при -100° , а последняя — выше -15° .

Таким образом, было подтверждено, что причина неудовлетворительных показателей по температуре кристаллизации авиакеросина обусловливается недостаточной глубиной изомеризации нормальных парафинов. Но контролировать глубину изомеризации в ходе промышленного процесса трудно: для этого нужна сложная процедура группового анализа с применением хроматографии и комплексообразования с мочевиной. Но как было показано выше, изомеризация и гидрокрекинг принадлежат к одной группе реакций и, видимо, протекают одновременно после завершения гидроочистки. Поэтому была сделана попытка оценивать глубину изомеризации по глубине расщепления (рис. 7).

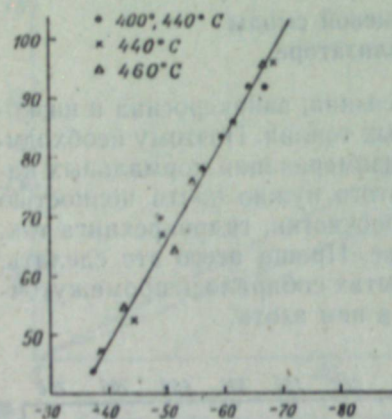


Рис. 7. Зависимость между выходом широкой фракции и температурой кристаллизации авиакеросина.

По оси абсцисс — температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$, по оси ординат — выход широкой фракции до 325° , об. %.

Оказалось, что существует прямолинейная зависимость между температурой кристаллизации авиакеросиновой фракции и выходом фракции, выкипающей до 325° . Если гидрокрекинг протекает достаточно интенсивно и выход фракции до 325° составляет в данных условиях 83% и выше, то полученный авиакеросин удовлетворяет требованиям стандарта и температура кристаллизации его ниже -60° .

Выше говорилось о влиянии остаточного содержания азота на глубину процессов гидрокрекинга. Сопоставление

многочисленных опытных данных показало, что при содержании азота в гидрогенезате более 0,05% не удается получить авиакеросин с температурой кристаллизации ниже -60° , и, наоборот, при меньших содержаниях азота продукт удовлетворяет этому требованию. Тем самым подтверждается предположение, что присутствие азотистых соединений тормозит не только гидрирование ароматики и расщепление, но и изомеризацию нормальных парафинов.

К этому следует добавить, что параллельно с глубиной гидрокрекинга понижается температура застывания дизтопливной фракции и повышается октановое число бензина, что также, несомненно, связано с глубиной изомеризации.

Таким образом, норма остаточного содержания азота, равная 0,05%, необходима не только для сохранения длительной жизни катализатора гидрокрекинга, но и для обеспечения высокого качества его продуктов, подобно тому, как это показано для процесса гидроочистки.

Продукты гидрокрекинга длительного опыта смешивались, определялись их выходы и оценивалось качество. Считая на сырую сланцевую смолу, выход легкого бензина (с температурой в конце кипения 115°) составляет 10,9%, авиакеросина ТС-1 — 31,2% и дизельного топлива —

37,2%. Выход тяжелого масла, которое может быть возвращено в цикл, — 9,3%, а общий выход жидких продуктов после двух ступеней — 88,6%. Все продукты удовлетворяют требованиям стандартов.

Молибденовый катализатор требует для гидрокрекинга высокой температуры, поэтому его целесообразнее применять в процессах гидроочистки, так как в промышленных условиях удобно, если оба реактора (гидроочистки и гидрокрекинга) имеют одну и ту же температуру. Установлено, что этим требованиям отвечает вольфрамовый катализатор, обладающий большей активностью в отношении гидрокрекинга рафинированной сланцевой смолы и гидрирования ароматики. На вольфрамовом катализаторе можно осуществлять процесс гидрокрекинга при $400-405^\circ$, т. е. на 40° ниже, чем на молибденовом. Продукты, полученные на вольфрамовом катализаторе, отличаются более низкими точками кристаллизации и застывания. На этом катализаторе был проведен также длительный пробег продолжительностью 830 часов, который показал, что данный катализатор может работать практически без снижения активности. Характеристика полученных продуктов приведена в табл. 5.

Таблица 5

Характеристика продуктов гидрокрекинга
(вариант с авиакеросином, $p=260$ атм, $t=400-405^\circ$, об. скорость 1,0 кг/л/час)

Показатели	Авиакеросин		Дизельное топливо	
	фракция 122—248° ИТК	ГОСТ на ТС-1	фракция 248—371° ИТК	ГОСТ на дизельное топливо № 10
Перегонка по Энглеру, $^\circ\text{C}$:				
начало кипения	141	< 150	—	—
10%	159	< 165	—	—
50%	191	< 195	282	< 300
85%	—	—	310	< 350
90%	227	< 230	—	—
98%	242	< 250	—	—
остаток, %	1	< 2	—	—
Удельный вес, d_4^{20}	0,776	> 0,775	0,8127 (d_{15}^{15})	—
Температура вспышки, $^\circ\text{C}$	32	> 28	105	> 65
Вязкость при 20° , cSt	1,5	> 1,25	5,6	3,5—8,5
Проба на коррозию	отрицат.	отрицат.	отрицат.	отрицат.
Температура застывания, $^\circ\text{C}$	—	—	-10,5	< -10
Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	-61	< -60	—	—
Содержание ароматики, %	3,8	< 22	—	—
Дизельный индекс	—	—	81	> 52
Содержание серы, %	0	< 0,25	0	< 0,2

В ходе длительного пробега был снят материальный баланс. Выход жидких продуктов благодаря более низкой температуре составил 92,6% на очищенное рабочее сырье, или 90,9% на сырую сланцевую смолу. Если учесть сжижаемые газы, то выход продуктов C_4 и выше составляет 96,5% на рабочее сырье. Потребление водорода около 1,8%.

Из сырой сланцевой смолы (маоинской) можно получить следующие продукты: 36,9% авиакеросина, 31,7% дизельного топлива (-10°), 11,4% легкого бензина и 10,9% возвратного тяжелого масла. В другом варианте, с бензином, можно получить 28,2% бензина с октановым числом 69 (с 1,5 мл Р-9/кг), 52,2% дизельного топлива (-10°) и 10,5% тяжелого масла. Если понизить конец отбора дизтопливной фракции, то можно получить несколько меньше (44,5%) дизельного топлива (-20°), но

больше тяжелого масла (18,2%). Характеристика продуктов по варианту с бензином приведена в табл. 6.

Таблица 6

Характеристика продуктов гидрокрекинга
(вариант с бензином, условия те же, что и в табл. 5)

Показатели	Бензин		Дизельное топливо		
	фракция начало кипения, 194° ИТК	ГОСТ	фракция 194-376° ИТК	фракция 194-330°	ГОСТ
Перегонка по Энглеру, °C:					
начало кипения	61	—	206	200	—
10%	100	< 79	227	224	—
50%	140	< 145	260	250	< 300
85%	—	—	300	288	< 350
90%	175	< 195	—	—	—
конец кипения	199	< 205	—	—	—
Остаток, %	1,0	< 1,5	—	—	—
Температура вспышки, °C	—	—	80	75	> 65
Вязкость при 20° C, cSt	—	—	4,0	3,5	3,5-8,5
Температура застывания, °C	—	—	-12	-23	< -10 или -20
Проба на коррозию	отрицат.	отрицат.	трицат.	отрицат.	отрицат.
Содержание серы, %	0	< 0,15	0	0	< 0,2
Октановое число (моторный метод с 1,5 мл Р-9/кг)	69	66 или 70	—	—	—
Дизельный индекс	—	—	81	80	> 52.

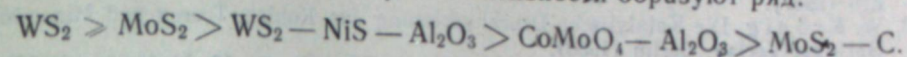
Гидрокрекинг фушуньской смолы дал аналогичные результаты.

Чтобы показать возможность совмещения процесса, был проведен опыт, в котором реакторы гидроочистки и гидрокрекинга соединялись последовательно. В первом был помещен молибденовый катализатор, во втором вольфрамовый. Общая объемная скорость составляла 0,5 кг/л/час, температура 400—405°. В качестве сырья применялась сырая фушуньская смола. Результаты опыта показали, что активность катализаторов на протяжении всего длительного опыта (1001 час) оставалась удовлетворительной. После работы в течение 830 часов, хотя катализатор и не снижал активности, температура была поднята до 405° и поддерживалась на этом уровне до конца эксперимента. После подъема температуры интенсивность гидрокрекинга заметно увеличилась. Продукты по качеству были подобны полученным в отдельных опытах. Если принять предельной температурой процесса 460°, то результаты данного опыта, доказывая возможность длительного осуществления процесса, позволяют ориентировочно считать, что пробег может длиться более года.

Выводы

1. Изучены особенности гидрирования сланцевых смол на стационарных катализаторах: сравнительная легкость реакций, составляющих процесс, их взаимосвязь и конкуренция, а также механизм отравления катализатора. Установлено, что важнейшим показателем процесса является полнота удаления азотистых соединений, которые вызывают обратимое отравление катализатора в отношении реакций гидрокрекинга, гидрирования ароматики и изомеризации нормальных парафинов.

2. Определена активность некоторых промышленных катализаторов в отношении процесса гидроочистки и восстановления азотистых соединений. Испытанные катализаторы по активности образуют ряд:



3. Показано, что скорость процесса восстановления азотистых соединений прямо пропорциональна парциальному давлению водорода; путем повышения давления можно повышать производительность процесса, а если необходимо работать при низких давлениях, снижение давления можно компенсировать понижением объемной скорости или повышением температуры. Однако при средних давлениях (70 атм) наблюдается постепенная дезактивация, а при повышении температуры выше 460° наступает необратимая дезактивация катализатора вследствие отложения на его поверхности продуктов конденсации.

4. На основании установленных закономерностей определены условия проведения процесса гидроочистки и гидрокрекинга, которые обеспечивают длительную стабильность катализатора, высокую производительность процесса и высокое качество продуктов. Для этого в процессе гидроочистки необходимо достигать удаления азота до $\leq 0,05\%$, а в процессе гидрокрекинга глубина расщепления должна быть такой, чтобы выход фракции $< 325^\circ$ составлял не менее 83%.

5. В длительных опытах продолжительностью от 479 до 1315 часов, частично в опытно-промышленных масштабах, а также с отдельным и одновременным последовательным проведением гидроочистки и гидрокрекинга доказана возможность осуществления процесса без существенного снижения активности катализатора, сняты материальные балансы. Процесс гидроочистки сырой маоминской сланцевой смолы при давлении 260 атм, температуре 400° и объемной скорости 1,2 кг/л/час при расходе водорода около 2,5% дает (на смолу) 62,8% дизельного топлива, 16,6% веретенного масла и 15,3% парафина при общем выходе жидких продуктов 98,1%.

Процесс гидрокрекинга при тех же условиях потребляет около 1,8% водорода и дает 11,4% легкого бензина, 36,9% авиакеросина ТС-1, 31,7% дизельного топлива (-10°) при общем выходе жидких продуктов 90,9%. Все полученные продукты удовлетворяют требованиям стандартов.

Институт нефти
Академии наук Китая

Поступила в редакцию
20/VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Carpenter, C. B. Horkins, K. E. Kelly, W. I. R. Murphy, Ind Eng. Chem., 48, 1138 (1956).
2. E. L. Clark, R. W. Hiteshue, H. J. Kandiner, Boyd Morris, Ind Eng. Chem., 43, 2178 (1951).
3. Chu Hung, Acta Focalia Sinica, 1, № 2, 148 (1956).
4. M. Pier, Oil shale and cannel coal, vol. 1, 395 (1938).
5. W. M. Smith, T. C. Landrum, G. E. Phillips, Ind. Eng. Chem., 44, 586 (1952).
6. M. G. Pelipetz, W. L. Wolfson, H. Ginsberg, E. L. Clark, Chem. Eng. Progress, 48, 353 (1952).
7. H. Hoog, J. Koome, K. A. Weeda, Oil shale and cannel coal, vol. 2, 562 (1951).
8. R. Sanchez, J. R. Jurado, Международный нефтяной конгресс, т. 4, 469 (1956).
9. O. Reitz, H. H. Kohrt, Erdöl und Kohle, 11, 18 (1958).
10. В. И. Каржев, Тр. ВНИГИ, т. 4, 87 (1952).

11. R. L. Crecelius, E. O. Knidsky, E. R. White, P. L. Cottingham, W. I. R. Murphy, *Petroleum Refiner*, 35, № 6, 171 (1956).
12. P. L. Cottingham, E. R. White, C. M. Frost, *Ind. Eng. Chem.*, 49, № 4, 679 (1957).
13. W. Krönig, *Die Katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen*, Springer-Verlag, Berlin (1950).
14. D. H. Stevenson, H. Heinemann, *Ind. Eng. Chem.*, 49, № 4, 644, (1957).
15. Цзян Бин-нань, Лин Ли-у, Чжоу Фын-лен, И. В. Калечиц, Кэсюэ Ту-бао (Научный Вестник), № 16, 503 (1957).

БАО ХАН-ШЕН

ВОПРОСЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
КИТАЙСКИХ УГЛЕЙ

Богатейшие запасы угля имеет Китайская Народная Республика, по ориентировочным данным,— 1200 млрд. т. С каждым годом добыча угля в Китае возрастает. В 1957 г. она вдвое превысила самый высокий уровень добычи, существовавший до освобождения страны.

На второй сессии VIII съезда Коммунистической партии Китая было решено в течение 15 лет (или в более короткий срок) догнать Англию по объему промышленной продукции. Китайская угольная промышленность осуществит эту задачу гораздо быстрее — за 1 или 2 года.

Естественно, что китайские углехимики большое внимание уделяют вопросам эффективного использования добываемых углей.

Автор настоящей статьи ставит целью кратко охарактеризовать угли Китая, рассказать о научном изучении этих углей и о работах по комплексному использованию их.

По данным на 1 января 1957 г., в общих запасах углей Китая основное место занимают каменные. Антрацитов гораздо меньше, а бурых углей совсем немного. Каменные угли с большим содержанием летучих составляют большую часть всех запасов углей. Это создает особенно благоприятные условия для комплексного использования их.

Среди каменных углей имеются очень своеобразные, например угли Лопинского месторождения (лопинаты), отличающиеся высоким (до 30%) выходом смолы и низкой температурой размягчения. Для таких углей нужны специальные пути переработки.

В промышленности Китая принят курс на одновременное развитие государственной и местной промышленности, одновременное развитие крупных, средних и мелких предприятий. Для углехимиков это означает необходимость, с одной стороны, осваивать новейшие достижения мировой науки и всемерно развивать новые схемы комплексного использования углей, с другой — обобщать опыт народных масс и вносить предложения комплексного использования углей путями, доступными небольшим предприятиям местной промышленности, чтобы заводы и мастерские уездного и районного масштаба могли простейшими методами получать кокс, газ, жидкое топливо, сырье для химической переработки.

Главной задачей исследовательской работы в области высокотемпературного коксования является решение проблемы получения доменного топлива из любых сортов углей и повышения выходов коксохимических продуктов. Весьма актуален в настоящее время вопрос о подборе простейшей конструкции мелких местных доменных печей.

На Аньшанском металлургическом комбинате сконструирована небольшая показательная коксовая печь производительностью 1500 т в год, которая послужит образцом для тысяч домен уездов и районов. Эта печь сделана из обычных кирпичей, на ее сооружение требуется

7—8 дней. Подсчитано, что стоимость ее составит всего 3 тыс. юаней и эти капиталовложения окупятся в течение трех месяцев. Печь дает 3% смолы — вдвое больше, чем давало кустарное местное коксование. Благодаря перечисленным преимуществам эта простейшая коксовая печь будет играть большую роль в развитии местной металлургии.

Однако эта печь, как и современная крупная коксовая, требует углей определенного сорта. А между тем распределение углей по районам страны неодинаковое: в некоторых районах (например на Северо-Востоке) совсем мало коксовых и паровичноспекающихся углей, но очень много газовых. Для местной металлургической промышленности основной рентабельности является производство металла на базе местного сырья — железной руды и кокса. Поэтому здесь весьма перспективно применение непрерывного ускоренного метода коксования и метода брикетирования коксовой мелочи, извести и железной руды. Эти методы разработаны в ИГИ АН СССР. Работа в этом направлении сейчас интенсивно ведется в Китае. Как известно, опытные установки, работающие по методу Л. М. Сапожникова (производительностью 5—50 т в сутки), уже дали положительные результаты в СССР. В Китае они могут применяться для нужд местной промышленности.

Применение в современных коксовых батареях углей с повышенным содержанием летучих, позволяет повысить выход химических продуктов. Например, выход сырого бензола в Северо-Восточном Китае на 0,3% выше (на сухой уголь), чем в Северном Китае, так как шихты первого района содержат больше летучих. При уровне производства кокса примерно 10 млн. т это дает дополнительно 10 тыс. т важнейшего сырья — бензола.

Большая работа по повышению в шихте доли углей с большим содержанием летучих проведена на Аньшанском металлургическом комбинате, где применялись шихты с 30% летучих.

Лаборатория углей Академии наук КНР совместно с Дальнинским политехническим институтом исследовала термическое разложение углей, нагреваемых ускоренно. Было установлено, что некоторые газовые угли после предварительного кратковременного и ускоренного нагрева улучшают свою коксуемость. Этот способ открывает возможности более широкого использования газовых углей для шихтовки.

В Китае немало месторождений угля со сложным петрографическим составом. Вероятно, перспективным путем подготовки углей к коксованию будет их обогащение по петрографическим ингредиентам.

Главные задачи в области полукоксования следующие: быстрое решение проблемы комплексного использования углей для электростанций (т. е. наиболее целесообразного сочетания полукоксования со сжиганием полукокса под котлами); нахождение методов полукоксования зернистых и спекающихся углей, а также разработка процессов полукоксования и переработки смолы для предприятий разного масштаба.

Тепловые электростанции в Китае уже сейчас потребляют значительное количество углей. В связи со строительством электростанций это количество возрастает из года в год. В связи с этим открываются огромные возможности одновременного получения энергии, химического сырья и топлива из смолы. Работы китайских ученых в этом направлении являются развитием известных исследований советского ученого З. Ф. Чуханова. Схема полукоксования с твердым теплоносителем, пригодная для комплексирования с электростанциями, уже проработана в лабораторном и укрупненном масштабах. Закончено проектирование опытной промышленной установки.

Бытовое потребление углей в 1957 г. составило 45% общей добычи. Если полукоксовать эту массу угля и снабдить население полукоксом, то можно, во-первых, получить огромное количество смолы, а во-вторых, коренным образом улучшить санитарное состояние городов и поселков. Кроме того, полукокс можно будет широко использовать для производства удобрений, для синтеза топлива и химических продуктов из СО и Н₂ для нужд механизации сельского хозяйства. Поэтому необходимо создать большое количество средних и мелких предприятий полукоксования.

В настоящее время на мелких предприятиях широко распространены методы полукоксования в кучах и в трехзонных печах определенной формы с внутренним обогревом. Эти методы не требуют больших капиталовложений, но быстро дают эффект. Однако их недостатком является трудность применения спекающихся углей, а при полукоксовании в кучах — большая трудоемкость и необходимость использования больших площадей земли. Так как в нашей стране мало бурых углей (кроме того, они дают мало смолы), а среди каменных наиболее эффективны по выходу смолы спекающиеся угли, широко разрабатываются методы полукоксования именно спекающихся углей.

На одном из заводов сконструирована квадратная полукоксовая печь для сланцев с газовым обогревом. Выход смолы в ней составляет 90% от выхода в алюминиевой реторте, что даже лучше, чем показатели промышленного процесса в фушуньских газогенераторных передачах. Особенно ценно, что эта печь, вероятно, сможет применяться и для полукоксования углей, в том числе спекающихся. Кроме того, данная печь имеет ряд других важных преимуществ: она конструктивно проста, не требует больших капиталовложений, процесс в ней ведется непрерывно с небольшими трудовыми затратами, она не занимает большой площади.

Некоторые усовершенствования были введены и в простейший способ полукоксования в кучах: добавка к углю кокса улучшает газопроницаемость, и благодаря этому удается полукоксовать спекающиеся угли. Однако еще не удалось найти метод повышения прочности полукокса, получаемого при полукоксовании в кучах.

Обе работы (разработка новой универсальной печи и улучшение полукоксования в кучах) ведутся и в настоящее время.

Быстрое и массовое развитие полукоксования уже в ближайшие годы даст огромные количества угольных полукоксовых смол, так как основным сырьем будет каменный уголь. Выбор и разработка простых, дешевых и эффективных путей использования этих смол требуют серьезных усилий исследователей.

В прошлом обычно считали, что единственным путем получения качественных продуктов из полукоксовых смол является гидрогенизация под высоким давлением. Научным коллективам Института нефти и лаборатории углей АНК, Института нефтепереработки Министерства нефтяной промышленности и Нефтяного института МВО пришлось пойти вразрез с установившимися канонами и искать новых методов переработки. В настоящее время этими коллективами предложено много методов упрощенной переработки. Разработана схема гидрогенизации при среднем давлении, не требующая дорогой и сложной аппаратуры высокого давления.

В области газификации углей стоят следующие основные задачи: создание методов получения дешевых газов для синтеза (с целью снижения доли стоимости приготовления исходного газа в стоимости синтетических продуктов), а также расширение возможностей комплексного использования сырья и газификации.

Большой интерес представляет газификация под давлением, так как этот процесс позволяет получать больше генераторной смолы. Газификация под давлением особенно подходит для переработки китайских бурых углей и некоторых типов неспекающихся углей. Такие угли полукоксовать невыгодно, а при газификации под давлением они дают значительное количество смолы. Кооперация газификации под давлением с процессом синтеза из СО и Н₂ позволяет сэкономить энергию компримирования газов. Подсчитано, что эта кооперация даст 12% экономии по сравнению с обычной схемой, включающей полукоксование, газификацию полукокса и синтез при среднем давлении.

Методы газификации с жидким шлакоудалением и газификации в псевдооживленном состоянии (с попеременным сжиганием и газификацией) весьма перспективны: первый — для углей с низкой температурой плавления золы, второй — для порошкообразных или зернистых углей и полукоксов (в том числе полукокс, полученных в процессе с твердым теплоносителем). Эти методы дают для синтеза газа с более высоким содержанием ценных компонентов. Поэтому изучению их, а также метода газификации с жидким шлакоудалением и одновременным получением чугуна и метода «универсальной» газификации с вихревым потоком уделяется большое внимание. Лаборатория углей АНК в сотрудничестве с некоторыми заводами приступает к разработке промышленной аппаратуры по этим методам газификации. Нужно отметить, что в СССР перечисленные методы уже освоены, и поэтому помощь советских ученых несомненно ускорит их освоение в Китае.

Подземная газификация и подземное полукоксование углей и сланцев привлекают к себе внимание перспективами освобождения людей от тяжелого подземного труда. Как известно, пионерами в развитии этих методов являются советские ученые, добившиеся блестящих достижений не только в опытных, но и в промышленных масштабах. Пример советских ученых помогает освоению подземного полукоксования в Китае. Лаборатория углей совместно с Институтом нефти и одним из заводов создала опытную станцию, которая уже начала производить сланцевую смолу.

В настоящее время проводятся и постепенно будут усилены работы в области генезиса и структуры органической массы углей. Важность этих исследований в наше время постоянно возрастает, так как человечество вступает в век атомной энергии, когда уголь и нефть станут не топливом, а только химическим сырьем. Для более полного использования углей в целях химической переработки потребуются глубокие знания их химической природы.

Проблема комплексного использования углей имеет огромное народнохозяйственное значение. Она включена в число проблем, координируемых Академиями наук Китая и СССР. Это, несомненно, поможет молодому коллективу китайских углехимиков осуществить научно-техническую революцию в использовании важнейшего народного богатства — углей.

Лаборатория углей Академии наук
Китайской Народной Республики

Поступила в редакцию
20/VIII 1958

Б. А. ТИХОМИРОВ

НЕКОТОРЫЕ ИТОГИ И ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА СЕВЕРА СИБИРИ*

«Угрюм и дик с первого взгляда Крайний Север, но он в то же время обладает могучею прелестью простора для приложения всяких сил. Пусть же обследование севера ведется широко, обстоятельно и планомерно, тогда скорее его значение и польза для остальной страны станут ясны, приобретут свое настоящее значение и ценность, не только на словах, но и на деле».

(Ю. М. Шокальский, Север СССР и его значение для республики. Изв. РГО, т. LVI, вып. 1, стр. 161, 1924).

Огромные территории СССР, лежащие к северу от границы сплошных таежных лесов (редкостойные леса, тундры вместе с лесотундрой, полярные пустыни), имеют исключительное народнохозяйственное значение, так как они граничат с Северным Ледовитым океаном, по которому проходит величайший в мире Северный морской путь, соединяющий порты запада нашей страны с морскими портами, расположенными в устьях сибирских рек, а также на Дальнем Востоке.

Более одной трети территории СССР лежит за северным полярным кругом. Почвы этих районов скованы вечной мерзлотой. Тундровая зона (включая лесотундру и полярные пустыни) занимает свыше 3 млн. км², или около 15% сухопутной площади СССР. Северный Ледовитый океан и материковые пространства, примыкающие к нему с юга, составляют единый природный комплекс, обладающий огромными естественными ресурсами, изучение и освоение которых представляет большой интерес.

Нельзя не указать, что аборигенное население на этой территории занято совершенно специфической формой хозяйства — кочевым оленеводством, а также рыбным, пушным и морским зверобойным промыслами. Такого сочетания в хозяйственной деятельности человека на земном шаре нигде, кроме Арктики, нет.

За годы Советской власти в северную тайгу и лесотундру, а места и в тундру проникло земледелие, домашнее животноводство и звероводство, граница которых резко продвинулась к северу. В связи с этим расширились и усложнились формы использования природных, в этом числе и растительных ресурсов Крайнего Севера. Поэтому изучение флоры и растительности Арктики имеет огромное практическое значение. Вместе с тем познание закономерностей растительного покрова Севера вызывает и глубокий теоретический интерес. Природа Арктики

* В основу настоящей статьи положен доклад автора на XII отчетной научной сессии Западно-Сибирского филиала АН СССР 18 марта 1958 года.

ки настолько своеобразна, а воздействие физико-географического процесса на органическую жизнь здесь настолько специфично, что ни в одной из географических зон земного шара мы не найдем сколько-нибудь полного аналога этой страны.

II

Отечественные ученые давно проявляли интерес к природе Крайнего Севера. Проблемам Севера уделяли большое внимание такие выдающиеся натуралисты, как М. В. Ломоносов, К. М. Бэр, А. Ф. Миддендорф, Д. И. Менделеев и др. После Октябрьской революции на разработку проблем Севера и организацию его изучения затратили немало усилий А. П. Карпинский, В. Л. Комаров, В. А. Обручев, А. Е. Ферсман, О. Ю. Шмидт, П. П. Ширшов, Н. М. Книпович, В. Ю. Визе, Ю. М. Шокальский, Б. Н. Городков, В. Н. Сукачев, А. А. Григорьев, Д. И. Щербаков, Е. К. Федоров и др. При Совете по изучению производительных сил АН СССР работает Комиссия по проблемам Севера. Полярная комиссия организована и при Географическом обществе СССР. В ряде институтов АН СССР имеются секторы Севера. Недра Арктики изучает специальный Институт геологии Арктики (Ленинград), ее природные условия — Арктический научно-исследовательский институт (Ленинград), сельское хозяйство — Институт сельского хозяйства Крайнего Севера (Норильск).

Не останавливаясь подробно на истории исследования растительного покрова севера Сибири, кратко укажем на основные ее этапы. Прежде всего следует упомянуть знаменитую сибирскую экспедицию А. Ф. Миддендорфа (1843 г.), впервые открывшего для научного мира север и восток Сибири с их своеобразной природой. В более чем столетний период, прошедший со времени этого путешествия, растительный покров тундр Сибири изучался неравномерно.

В конце прошлого и начале нашего столетия отмечается некоторое оживление ботанических исследований, главным образом в западной части тундровой зоны России. Ботаники в этот период проникают и в Сибирскую Арктику (Чильман, 1883 г. — полярное побережье Сибири; Каяндер, 1902 г. — р. Лена; Кузнецов и Ревердатто, 1914 г. — р. Енисей). Однако ко времени Октябрьской революции растительность Крайнего Севера Сибири была изучена очень слабо. Ботанические исследования были сосредоточены лишь на флоре, а ботанико-географические описания носили фрагментарный характер.

За первые полтора десятилетия после Октябрьской революции проведены исследования флоры и растительности тундр Таймыра (Толмачев, Шумилова), бассейна р. Анадырь (Сочава, Овсянников, Тюлина, Васильев) и р. Пенжина (Сочава, Саверкин, Городков, Тихомиров, Кильдюшевский и др.).

Исключительно важное значение для всестороннего познания растительного покрова тундр СССР имела инвентаризация естественных кормовых угодий, проведенная в 1932 г. под руководством Б. Н. Городкова. Изучение оленьих пастбищ и растительности севера Сибири продолжалось и в последующие годы — в южной части Таймыра (Самбук, Александрова, Тюлина, Аврамчик, Виноградова и др.), в низовьях р. Лена (Городков, Тихомиров), на севере Якутии (Душечкин); на Чукотке (Городков). Стационарные исследования развернулись на станциях Института полярного земледелия*, в результате которых были

* Ныне Институт сельского хозяйства Крайнего Севера Министерства сельского хозяйства РСФСР.

разрешены многие вопросы рациональной организации использования оленьих пастбищ (методика изучения прироста лишайников, характеристика кормовых растений северного оленя и др.).

Особенно следует отметить внимание ботаников к высоким широтам арктической суши. Благодаря работам Б. Н. Городкова и Е. С. Короткевича в последние годы изучена растительность полярных пустынь архипелага Северная Земля, островов Котельный и Врангеля. В. Д. Александрова познакомилась с растительностью Ляховских островов, Б. А. Тихомиров в течение ряда лет изучал флору и растительность центрального и северного Таймыра.

В последнее время обращалось внимание и на ряд восточных районов, недостаточно исследованных в ботаническом отношении: низовья р. Лена (Тихомиров, Толмачев, Норин, Кильдюшевский, Василькова, Юрцев, Дорогостайская, Шамурин, Пигулевская, Штепа, Петровский), р. Яна (Яровой), р. Индигирка (Шелудякова, Тыртыков), район горячих ключей на Чукотке (Тихомиров, Гаврилюк).

Несмотря на обширные работы, проведенные ботаниками в различных частях Советской Арктики, до сих пор еще остаются малоизвестные районы, главным образом в Восточной Сибири, которые должны изучаться в первую очередь (например, территория от низовьев р. Лена до Чаунской губы, Восточное побережье Таймыра, Среднесибирское плоскогорье, хребты Черского, Верхоянский, Анадарский, Корякский, Гыдан и др.).

Исследования, проведенные в Советской Арктике, позволили нашим тундроведам выяснить общие закономерности распределения растительного покрова и достаточно подробно нанести основные растительные группировки Крайнего Севера на геоботаническую карту СССР (издана Ботаническим институтом АН СССР в масштабе 1 : 4000000). Советскими тундроведами разработаны и многие другие проблемы, имеющие большое теоретическое и практическое значение (причины безлесья тундры, происхождение флоры и растительности Арктики, кормовая характеристика растений Крайнего Севера, вопросы пастбищного хозяйства северного оленеводства, вопросы защитного лесоразведения в южных частях тундры и т. д.).

Вместе с тем для повышения продуктивности естественной растительности севера Сибири и ее рационального использования необходимо расширение научных исследований. Общей проблематике таких исследований и посвящена последующая часть статьи.

III

Одним из вопросов, требующих наиболее активной разработки, следует признать инвентаризацию флоры Арктики, особенно ее восточных секторов. Для обширной территории Крайнего Севера СССР можно назвать лишь пятитомную «Флору Мурманской области» (три тома ее опубликованы). В настоящее время Ботаническим институтом им. В. Л. Комарова АН СССР предпринято издание «Арктической флоры СССР» [см. 1], куда войдут и многочисленные материалы по флоре отдельных участков Арктики. Конечно, это не только не исключает, но вызывает необходимость публикации флористических материалов по различным районам Крайнего Севера СССР и особенно его сибирского сектора, флора которого наименее изучена. Исследования растительности Севера, к сожалению, не сопровождаются у нас публикацией флористических списков, определителей, популярных иллюстрированных

флор, подобных изданным, например, за последние годы по Гренландии и Канадскому Архипелагу [2, 3]. Этот пробел должен быть восполнен в ближайшее время. Подобные работы нужно организовать не только в Ботаническом институте им. В. Л. Комарова АН СССР, но и в ботанических секторах институтов и филиалов Сибирского отделения АН СССР.

При изучении флоры Арктики необходимо шире применять цитологический анализ. Характеристику систематических особенностей видов арктической флоры следует считать неполной, если не приведены сведения о количестве хромозом (см., например, сводку по Гренландии [4]). Данные о количестве хромозом могут быть важным диагностическим критерием для отличия одних видов от других, этот признак может быть использован и для установления генетических связей между видами. Надо полагать, что дальнейшими исследованиями в этом направлении могут быть выявлены интересные закономерности генезиса арктической флоры и географического распространения растений. Систематические исследования арктической флоры должны быть усилены биологическими, биохимическими и палинологическими анализами.

Изучение флоры Арктики даст возможность подвести итоги и сделать соответствующие выводы об использовании растений Крайнего Севера в практических целях. В этом плане назрела необходимость составления монографии «Кормовая характеристика растений Крайнего Севера». Однако было бы неправильным ограничиваться изучением лишь кормовых видов растений Арктики. На Крайнем Севере немало пищевых, лекарственных и других полезных растений, которые издавна применяет аборигенное население Сибири [5]. Ботаники-ресурсоведы должны обратить внимание на эти растения.

Изучение приспособленности растений к крайне суровым условиям среды имеет огромное общеприкладное значение, далеко выходящее за рамки экологии арктических растений, но до сих пор очень слабо изучены основные особенности жизнедеятельности арктических растений. В дальнейшем представляется необходимым исследовать и выяснить следующее:

- 1) характер дневного ритма фотосинтеза важнейших растений и степень их устойчивости по отношению к резким изменениям температуры, освещенности и других факторов среды;
- 2) связь ритма фотосинтеза с дневными изменениями химического состава листьев растений;
- 3) связь между фотосинтезом и осмотическим давлением клеточного сока (в целях установления основных типов водного режима в условиях Арктики);
- 4) особенности минерального питания растений Арктики;
- 5) причины морозоустойчивости и зимостойкости растений Крайнего Севера.

Можно было бы наметить ряд других вопросов по изучению биологии растений и среды их обитания, однако они в значительной степени освещены нами в специальной работе [6].

Результаты территориальных исследований Крайнего Севера, а также сводки имеющихся геоботанических материалов в ближайшие годы должны послужить основой для написания очерков растительного покрова отдельных естественно-исторических районов сибирской Арктики. В перспективе необходимо опубликование специальных типологических монографий по отдельным растительным формациям или группам формаций.

Хотя тундровая зона еще мало освоена человеком, его влияние на растительный покров проявляется здесь весьма многообразно (пожары,

вырубка леса на его границе, пастьба оленей и домашнего скота, занос новых растений во флору Арктики в связи с развитием сельского хозяйства и др.). Изучение влияния человека на трансформацию тундровой растительности и учет его роли в динамике растительного покрова тундры должны стать одним из важнейших разделов в работе советских тундроведов.

Следует особо отметить необходимость изучения растительного покрова в специфических условиях среды, каковыми являются участки термальных источников, а также засоленные местообитания полосы морских приливов.

Специфическая природная обстановка горячих ключей делает эти участки даровыми естественными лабораториями для постановки эколого-физиологических экспериментов, которые в других условиях могут проводиться только при наличии специального дорогостоящего оборудования [7]. Особенно пригодны районы выхода горячих источников в тундре для организации исследований влияния теплового фактора, а также солености термальных вод на биологию и экологию растений Арктики.

Береговые галофиты Крайнего Севера, виды, распространенные в особой экологической обстановке, также заслуживают гораздо большего внимания, чем было до сих пор. Береговая полоса вдоль морей Северного Ледовитого океана в пределах Советской Арктики достигает более 25000 км [8], при этом большая часть приходится на Сибирское побережье. Следовательно, имеется исключительная возможность для выяснения особенностей географии и путей расселения этой специфической экологической группы растений. Своеобразная геологическая история Сибирского побережья, с трансгрессиями и регрессиями морей, вызывает необходимость детального анализа современного распространения арктических галофитов, а также сравнительного изучения экологии и биологии ряда близких видов, встречающихся вне солевого дольствия. Покрывая полосой побережье морей Северного Ледовитого океана, группировки береговых галофитов имеют и значительный практический интерес как летнее пастбище северного оленя и станция водоплавающей дичи.

IV

Среди проблем изучения растительного покрова Крайнего Севера особенно актуальное значение имеют вопросы взаимоотношения леса и тундры. Природные условия для хозяйственной деятельности человека в тундре и в лесотундре крайне различны. Наличие леса, хотя бы и разреженного, перемежающегося в виде перелесков с безлесными тундровыми пространствами, избавляет население от многих природных невзгод Крайнего Севера. В лесотундре, например, пастьба оленей проводится почти в течение всего года, тогда как в тундре она приурочена лишь к периоду короткого полярного лета. Вместе с тем лесотундра является в известной мере естественной границей земледелия в открытом грунте.

Все это заставляет нас признать, что граница леса и полоса лесотундры выступают как важнейший биогеографический рубеж, имеющий первостепенное значение для хозяйства народов Крайнего Севера СССР. Отсюда видно, насколько важны исследования растительного покрова лесотундры и взаимоотношения леса и тундры.

Задачи этих исследований можно сформулировать в следующих кратких положениях:

1. Определение понятий «лесотундра», «редколесья», «редкостойные леса» и их география. Подробная геоботаническая характеристика различных частей лесотундры, особенно в сибирском секторе;

2. Характеристика биологических особенностей основных древесных пород на северном пределе и уточнение границ их распространения;

3. Характеристика биоценологических связей различных растительных сообществ лесотундры и северного предела лесов (куртины деревьев, группировки кустарничков, мхов, лишайников, травянистых растений) и выяснение их роли в развитии лесных сообществ в лесотундре. В частности, биоэкологическая, фитоценологическая и климатическая характеристика опушки леса на крайних северных форпостах в целях выяснения ее роли в завоевании лесом тундры;

4. Изучение роли животных в жизни лесотундры;

5. Выяснение эколого-физиологических, биологических и ценологических причин отсутствия леса в тундре с постановкой широких экспериментов на северной границе леса;

6. Выяснение роли человека в динамике северной границы деревьев и лесных сообществ;

7. Выяснение истории развития растительности лесотундры на основе палеоботанических данных, в том числе пыльцевого анализа;

8. Изучение особенностей флоры лесотундры в связи с движением границы леса в послеледниковое время;

9. Изучение растительных ресурсов лесотундры и путей их рационального использования;

10. Проблема охраны лесов на их крайнем пределе, точная фиксация отдельных островов леса в тундре в целях их сохранения и наблюдения за ними;

11. Проблема возобновления лесов, повышения биологической продуктивности и увеличение темпов роста деревьев на их крайнем пределе и искусственное расширение лесотундры к северу (защитное лесоразведение);

12. Разработка комплекса мероприятий по рациональному использованию природных ресурсов лесотундры в целях подъема благосостояния аборигенных народов Крайнего Севера СССР.

Намеченный круг задач и вопросов настолько обширен, что выполнение его под силу лишь коллективу исследователей. Необходимы долготлетние, стационарные исследования с применением новейших экспериментальных методов; для этого на огромных пространствах лесотундры должны быть созданы стационарные пункты.

Как показал В. Н. Андреев [9], в Восточноевропейской тундре имеются лесные острова, которые были точно зафиксированы исследователями прошлого столетия. Эти острова и должны изучаться стационарно. В сибирской Арктике желательна организация таких пунктов (кроме имеющегося Салехардского стационара Уральского филиала АН СССР) по крайней мере на севере Восточной Сибири и Якутии. Такие стационары могли бы, например, быть созданы на крайнем пределе леса на участке Ары-Мас (р. Новая, приток р. Хатанга) и на лесном острове в низовьях р. Лена (остров Тит-Ары). Организацию лесотундровых стационаров нельзя откладывать, так как вопрос о взаимоотношении леса и тундры из области умозрительных заключений должен перейти на строго экспериментальную основу.

V

За годы Советской власти, и в особенности за последние 25 лет, в связи с организацией Главсевморпути, арктические районы нашей стра-

ны подверглись всесторонним маршрутным исследованиям. Побережье Северного Ледовитого океана покрылось сетью полярных станций (более 100), ведущих круглогодичное комплексное изучение атмосферы и гидросферы, главным образом в целях обслуживания полярного судоходства и авиации.

В более южных, субарктических районах работают 22 станции и опорных пункта Института сельского хозяйства Крайнего Севера, в задачу которых входит выяснение сельскохозяйственных возможностей этих районов.

Но дальнейшее развитие биологических исследований в Арктике маршрутными методами не может вскрыть целого ряда природных закономерностей, чтобы использовать их в интересах развития производительных сил края. Назрела задача организации биологической станции для стационарного изучения биологических вопросов на Крайнем Севере.

В качестве основных вопросов программы полярной биологической станции можно наметить следующие:

1. Изучение экологии, биологии и физиологии арктических растений и животных;

2. Изучение почвенных процессов в связи с растительностью и животным миром;

3. Определение роли растительного покрова в теплообороте: атмосфера — биосфера — геосфера;

4. Выяснение влияния снежного покрова, вечной мерзлоты и других природных факторов Арктики на распределение растительного покрова и животного мира;

5. Изучение биогеоценозов и их динамики;

6. Изучение фенологических явлений в Арктике.

Разрешение этих вопросов может успешно осуществляться при условии круглогодичных комплексных (биогеоценологических) многолетних наблюдений и при оснащении станции новейшим научным оборудованием.

Наиболее удобной территорией для организации полярной биологической станции, по-видимому, следует считать центральный Таймыр, в частности, северное побережье Таймырского озера (бухта Ожидания, 74°37' с. ш., 101°25' в. д.), где с 1943 г. функционирует метеорологическая станция Главсевморпути [10]. Это место подходит как по природным условиям (комплекс равнинных и горных тундр, наличие крупного пресноводного арктического озера и др.), так и по хозяйственным (водный транспорт, наличие вблизи каменного угля).

Кроме самой биологической станции, в качестве ее филиала здесь может быть создан и упомянутый выше лесной стационар на самом северном в мире лесном острове (участок Ары-Мас на р. Новая, притоке р. Хатанга). Организация биологической станции и лесного стационара на Таймыре вполне согласуется с предстоящим созданием Таймырского государственного арктического заповедника.

В связи с тем, что территориально и по проблематике станция должна обслуживать главным образом интересы развития производительных сил севера Восточной Сибири, можно полагать, что ее целесообразно учредить в составе Сибирского отделения АН СССР.

Попутно хочется отметить почти полное отсутствие исследований растительности Крайнего Севера в филиалах Академии наук СССР, за исключением Якутского, Кольского, Коми и Уральского. Растительным покровом Арктики пока совершенно не занимаются Западно-Сибирский, Восточно-Сибирский и Дальневосточный филиалы. Вместе с тем терри-

тории, которые обслуживаются этими филиалами в научном отношении, имеют огромные арктические пространства с крайне разнообразными природными условиями. Успех намеченных работ в значительной степени будет зависеть от правильной организации и координации исследований всех учреждений, занятых изучением природы Крайнего Севера. Особенно желательна координация работ Арктического института, Института сельского хозяйства Крайнего Севера, институтов Академии наук СССР (Ботанического, Леса, Физиологии растений, Микробиологии, Почвенного, Мерзлотоведения) и ее филиалов.

В заключение хочется еще раз подчеркнуть, что только комплексный (биогеоэкологический) подход к изучению растительного покрова Крайнего Севера СССР позволит полнее использовать его в интересах развития экономики этого края.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8/VII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Толмачев, К изучению арктической флоры СССР. Бот. журн. СССР, т. XLI, № 6, 1956.
2. H. Böcher, K. Holmen, K. Jacobsen, Grønlands flora, København, 1957.
3. A. E. Porsild, Illustrated flora of the Canadian arctic archipelago. Ottawa, 1957.
4. C. A. Jørgensen, Th. Sørensen, M. Westergaard, The flowering plants of Greenland (A. Taxonomical and cytological survey). Biol. Skr. Dan. Vid. Selsk., vol. 9, № 4, 1958.
5. Б. А. Тихомиров. Данные о полезных растениях эскимосов юго-восточного побережья Чукотки. Бот. журн. СССР, т. XLIII, № 2, 1958.
6. Б. А. Тихомиров, Современное состояние растительного покрова Крайнего Севера СССР и очередные проблемы его изучения. Бот. журн. СССР, т. XL, № 4, 1956.
7. Б. А. Тихомиров, К характеристике флоры и растительности термальных источников Чукотки. Бот. журн. СССР, т. XIII, № 9, 1957.
8. Ю. М. Шокальский, Север СССР и его значение для республики. Изв. РГО, т. LVI, вып. 1, 1924.
9. В. Н. Андреев, Заселение тундры лесом в современную эпоху. Сб. Растительность Крайнего Севера СССР и ее освоение, вып. 1, Изд. АН СССР, 1956.
10. М. И. Зотин, Развитие сети полярных станций. Проблемы Арктики, № 1, Изд. «Морской транспорт», Л., 1957.

О. И. ГАЛУЗА

ВЛИЯНИЕ ТОРФЯНЫХ УДОБРЕНИЙ НА СВОЙСТВА ТЕМНО-СЕРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВ И УРОЖАЙ КАРТОФЕЛЯ В ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Важным условием получения высоких и устойчивых урожаев в черноземной полосе Западной Сибири является систематическое внесение в почву органических и минеральных удобрений.

Наиболее распространенным местным удобрением является соломенный навоз. Однако даже при возрастающем уровне животноводства он не может удовлетворить большую потребность в удобрениях. В Томской области недостающее количество навоза может быть восполнено торфом, залежи которого имеются на территории большинства колхозов и совхозов этой области.

С целью изучить влияние торфяных удобрений на свойства темно-серой лесной почвы, урожай и качество картофеля нами в 1953 г. в колхозе им. Хрущева, Бакчарского района был заложен опыт в трехкратной повторности на делянке размером 100 м². Исследовалась темно-серая лесная почва со вторым гумусовым горизонтом.

Краткая морфологическая и химическая характеристика разреза этой почвы, заложенного на опытном участке в 400 м юго-восточнее пос. Сухое, следующая:

- A_n , 0—25 см, — средний суглинок темно-серого цвета, равномерно окрашенный, комковато-зернистой структуры;
- $A_n A_2$, 25—43 см, — второй гумусовый горизонт, более тяжелый по механическому составу суглинок, грязно-бурого цвета, комковатой структуры, с заметной кремнеземистой присыпкой;
- $A_2 B_1$, 43—65 см, — тяжелый суглинок грязно-бурого цвета, мелко-ореховатой структуры;
- B_1 , 65—92 см, — того же механического состава суглинок, красно-бурого цвета, комковато-ореховатой структуры с блестящим поливом на гранях структурных отдельностей;
- B_k , 92—116 см, — глина палевого цвета, комковатой структуры со светло-коричневым отливом на гранях структурных отдельностей;
- C_k , 116 см и ниже, — карбонатная материнская порода палевого цвета, слабооглеенная.

Переходы во все горизонты ясные. Карбонаты обнаруживаются на глубине 93 см.

В тесной связи с морфологическими признаками темно-серой почвы со вторым гумусовым горизонтом находится ее химический состав (табл. 1).

Результаты исследований показали, что эта почва обладает мощным гумусовым горизонтом (58 см), невысокой кислотностью, обеспечена гумусом, общим азотом, поглощенными основаниями. Однако наряду с положительными качествами она имеет и ряд отрицательных, к которым прежде всего относятся неблагоприятные физические свойства

Таблица 1

Химические свойства темно-серой лесной почвы со вторым гумусовым горизонтом

Горизонт	Глубина взятия образца, см	pH солевой вытяжки	Гумус, по Тюрину, %	Азот валовой, % (вычислено)	Сумма поглощенных оснований, по Каппену, мл-экв	Подвижные формы, мг на 100 г	
						P ₂ O ₅ по Кирсанову	K ₂ O по Пейве
A _п	5—15	5,4	7,49	0,37	33,55	7,5	7,4
A _п A ₂	30—40	4,6	4,63	0,23	29,68	6,0	8,3
A ₂ B ₁	48—58	4,8	4,98	0,20	32,60	—	—
B ₁	68—80	5,5	1,16	0,06	37,55	—	—
B _к	100—110	6,2	1,24	0,05	44,70	—	—

ва: сравнительно тяжелый механический состав и плохая структура. По нашим данным, в слое почвы 0—10 см содержится водопрочных агрегатов 25,6%. Водный режим в таких почвах постоянно колеблется. В период выпадения осадков вода длительное время застаивается на поверхности, создавая неблагоприятные условия для растений и микрофлоры почвы. По степени обеспеченности растений доступными элементами питания темно-серая лесная почва со вторым гумусовым горизонтом (см. табл. 1) относится к группе почв, нуждающихся в фосфоре и в калии.

В изменении свойств исследуемой почвы, наряду с другими мероприятиями, важная роль принадлежит внесению удобрений.

В опыте, поставленном нами в 1953—1954 гг., в качестве удобрений испытывался карбонатно-железистый торф, взятый на четвертом межканаве осушенной части Суховского болота на расстоянии 1 км южнее пос. Сухое. Мощность добываемого слоя торфа 40 см. В ботаническом отношении это гипновый торф (85%) с примесью разнотравья (10—15%). По данным химического анализа, он имеет повышенную зольность (14,4—24,2%), среднюю степень разложения (30—35%), богат общим азотом (2,84—3,79%), карбонатами (CaCO₃ = 7,7—12,4%). Реакция разнотравно-гипнового торфа слабокислая (6,5). Содержание калия небольшое (0,29—0,58%). Фосфор находится в торфе, главным образом, в виде прослоек вивинита и на 87—98% закреплен в малодоступных для растений соединениях.

Подготовка торфа перед внесением в почву заключалась в проветривании его в кучах в течение 15 дней. В начале июня торф был вывезен на опытное поле и запахан в темно-серую почву конным плугом на глубину 15—18 см под картофель. Варианты опыта были следующие: без удобрения; торф 40 т/га; торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га; торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га; торф 30 т/га + перегной 10 т/га.

Перед уборкой урожая — 9 сентября 1953 г. и 22 сентября 1954 г. в каждом варианте опыта брались смешанные образцы с пахотного горизонта 0—25 см. В них определялась структура по Робинзону, влагоемкость и водоудерживающая способность по методу, предложенному Н. Ф. Тюменцевым. Суть метода состоит в высушивании почвы, насыщенной до полной влагоемкости (в комнатных условиях), до постоянного веса и определении потерь воды. Из физико-химических свойств нами определялись pH солевой вытяжки универсальным индикатором, гидролитическая кислотность и сумма поглощенных оснований по Каппену. Для характеристики химических свойств темно-серой почвы брались гумус по Тюрину, подвижный фосфор по Кирсанову, калий по Пейве, гидролизующий азот по методу Тюрина и Кононовой.

Действие удобрений на физические и химические свойства почвы

Результаты структурного анализа темно-серой лесной почвы со вторым гумусовым горизонтом (табл. 2) показали, что под влиянием торфяных удобрений ее распыленность снизилась на 2,4—7,5% по сравнению с неудобренным вариантом этой почвы.

Сравнивая данные табл. 2 по вариантам, нетрудно заметить, что доза торфа в 40 т/га оказала наиболее сильное действие на структурные свойства исследуемой почвы. Это обстоятельство может быть связано с более медленным вовлечением образующихся при разложении торфа гумусовых веществ в новые биологические процессы, на что указывает М. М. Кононова [1].

С улучшением структурного состояния удобренной почвы изменились и ее водные свойства. Так, в варианте с торфом 40 т/га влагоемкость была наиболее высокой. При высушивании в комнатных условиях в течение 28 дней эта почва потеряла воды на 9,4% меньше, чем неудобренная. Аналогичные результаты получили П. Р. Купреенок [2], Г. И. Протасина [3].

В литературе встречаются указания многих авторов [4—6 и др.] на то, что в связи с применением торфяных удобрений в почвах увеличивается содержание элементов питания, уменьшается кислотность и амплитуда ее колебаний. В опытах Н. Ф. Тюменцева [7] при внесении 18 т/га торфа в темно-серую лесную почву Томского района сумма поглощенных оснований возросла с 26,4 до 28,8 мл-экв. В табл. 3 приведены результаты анализа темно-серой почвы со вторым гумусовым горизонтом на второй год после заделки удобрений.

Таблица 3

Действие торфяных удобрений на некоторые физико-химические свойства пахотного горизонта темно-серой почвы со вторым гумусовым горизонтом под картофелем (1954 г.)

Вариант опыта	pH солевой вытяжки	Сумма поглощенных оснований по Каппену, мл-экв	Гидролитическая кислотность по Каппену, мл-экв
Без удобрения	5,0	26,5	6,30
Торф 40 т/га	5,5	28,5	7,26
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	5,8	27,5	6,27
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	5,8	26,9	6,27
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	5,8	27,0	6,28

Таблица 2

Влияние торфяных удобрений на структуру и водный режим пахотного горизонта темно-серой лесной почвы со вторым гумусовым горизонтом (1954 г.)

Вариант опыта	Содержание фракций 25 м.м., %	Влагоемкость, %	Количество воды, испарившейся за 28 дней, в % от полной влагоемкости
Без удобрения	76,4	52,4	95,1
Торф 40 т/га	68,9	60,9	75,7
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	73,5	59,5	81,0
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	74,0	58,7	82,0
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	71,2	60,8	—

По данным табл. 3, кислотность почвенного раствора снизилась с $pH = 5,0$ в неудобренной почве до $pH = 5,8$ в почве, удобренной смесью торфа с перегноем, суперфосфатом или древесной золой. При этом увеличилась также насыщенность удобренной почвы поглощенными основаниями благодаря переходу их из необменного состояния в обменное, но главным образом в связи с внесением оснований вместе с торфом. Повышение обеспеченности удобренной почвы основаниями сопровождалось уменьшением кислотности, однако не всегда. При заделке в темно-серую почву карбонатно-железистого торфа 40 т/га ее гидролитическая кислотность возросла, очевидно, благодаря гуминовым кислотам. В условиях слабокислой реакции вносимого карбонатно-железистого торфа они действуют, как сильные кислоты.

Данные ряда исследователей [5, 8 и др.] свидетельствуют о повышенной гумусированности почв, удобренных торфом, которая, по мнению А. Загорской [5], в первый год частично может быть обусловлена простой механической примесью органического вещества. В наших опытах в удобренной темно-серой почве со вторым гумусовым горизонтом содержание гумуса увеличилось с 9,46 до 10,66% (табл. 4).

Таблица 4

Влияние торфяных удобрений на содержание гумуса и гидролизующего азота в пахотном горизонте темно-серой лесной почвы со вторым гумусовым горизонтом (1954 г.)

Вариант опыта	Гумус, по Тюрину, %	Гидролизующий азот, по Тюрину, мг на 100 г почвы
Без удобрения	9,46	10,36
Торф 40 т/га	10,66	10,89
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	10,12	11,38
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	9,67	13,04
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	10,00	12,39

и увеличению содержания гидролизующего азота в исследуемой почве.

Основная часть фосфора в карбонатно-железистом торфе находится в минеральных и органических соединениях (фосфаты железа, кальция, фитин и др.). Поэтому положительное действие торфяных удобрений на содержание подвижного фосфора в данной почве проявилось не сразу. В варианте с карбонатно-железистым торфом 40 т/га в первый год наблюдалось снижение подвижности фосфорной кислоты (табл. 5).

Аналогичное явление отмечал также С. Кацнельсон [9] при постановке опытов с железистыми торфами на песчаных почвах Центральной торфяной опытной станции, связывая это с закреплением фосфора железом.

Калий в карбонатно-железистом торфе менее связан, поэтому уже в первый год содержание его в удобренной почве значительно увеличилось во всех вариантах (см. табл. 5). Положительное действие удобрений на содержание в почвах калия отмечено и на второй год.

Таблица 5
Влияние торфяных удобрений на содержание подвижных форм фосфора и калия в пахотном горизонте темно-серой почвы со вторым гумусовым горизонтом под картофелем (1954 г.)

Вариант опыта	P ₂ O ₅ , по Кирсанову, мг на 100 г почвы		K ₂ O, по Пейве, мг на 100 г почвы	
	1-й год действия	2-й год действия	1-й год действия	2-й год действия
Без удобрения	7,5	6,2	7,4	6,2
Торф 40 т/га	6,2	7,5	7,8	7,4
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	7,5	7,5	9,2	8,0
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	20,0	15,0	8,6	8,0
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	7,5	10,0	8,9	7,8

Таблица 6
Влияние торфяных удобрений на формирование урожая картофеля

По данным ряда авторов [10—12], с внесением торфяных удобрений в тяжелые подзолистые почвы урожай картофеля повышался в среднем на 21%. Г. И. Протасеня [3] в течение нескольких лет ставил опыты с внесением торфяных удобрений под картофель на суглинистых почвах Белорусской ССР. Прибавка урожая картофеля при этом составила: по торфу (36 т/га) — 6—38%, по торфяноазотной смеси — 34—42%.

В наших опытах торфяные удобрения повышали урожай картофеля как в первый, так и в последующие годы их действия (табл. 6).

Таблица 6
Влияние торфяных удобрений на формирование урожая картофеля

Вариант опыта	Урожай			Прибавка урожая	
	ц/га	%	точность опыта ±P	ц/га	%
Первый год действия (1953 г.)					
Без удобрения	156,5	100,0	2,7	—	—
Торф 40 т/га	192,8	123,2	3,3	36,3	23,2
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	193,1	123,4	5,1	36,6	23,4
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	210,2	134,3	3,8	53,7	34,3
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	204,2	130,5	4,3	47,7	30,5
Второй год действия (1954 г.)					
Без удобрения	228,6	100,0	0,2	—	—
Торф 40 т/га	245,0	107,2	3,8	16,4	7,2
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	268,1	117,3	2,1	39,5	17,3
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	319,3	139,7	5,0	90,7	39,7
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	251,7	110,1	7,3	23,1	10,1

В первый год на удобренных почвах, по сравнению с неудобренными, общая прибавка урожая картофеля была следующая: в вариантах с карбонатно-железистым торфом — 36,3 ц/га, с торфозольной смесью — 36,6 ц/га, с торфосуперфосфатной смесью — 53,7 ц/га, с торфоперегнойной — 47,7 ц/га. На второй год эффективность действия торфозольной, торфоперегнойной смеси и особенно торфа 40 т/га снизилась (см. табл. 6). В то же время заметно возросло положительное влияние торфосуперфосфатной смеси. Полученные данные согласуются с результатами исследований С. С. Ильина [8] и В. В. Щиченкова [13].

Действие удобрений на качество картофеля

При возделывании картофеля на торфяных, торфяно-болотных почвах многие исследователи [14 и др.] отмечают снижение содержания сухого вещества и крахмала в клубнях. В опытах Г. И. Протасени [3] при внесении лугового торфа под картофель на сильнооподзоленных суглинках совхоза Атолино-Прилуки Белорусской ССР количество крахмала в клубнях возросло в первый год с 16,7 до 17,0%.

Результаты наших исследований качества собранного картофеля приведены в табл. 7.

Таблица 7

Действие торфяных удобрений на качество картофеля

Вариант опыта	Сухое вещество, %	Содержание крахмала, %	Размер крахмальных зерен, микрон	Прибавка крахмала, %
Первый год действия (1953 г.)				
Без удобрения	22,72	17,29	106,7	—
Торф 40 т/га	22,03	18,14	113,4	0,85
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	23,98	18,25	—	0,96
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	24,50	18,80	116,6	1,54
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	23,98	18,28	114,0	0,99
Второй год действия (1954 г.)				
Без удобрения	22,70	17,00	—	—
Торф 40 т/га	22,85	17,81	—	0,81
Торф 30 т/га + древесная зола 5 ц/га	23,98	18,04	—	1,04
Торф 30 т/га + суперфосфат 5 ц/га	24,08	18,30	—	1,30
Торф 30 т/га + перегной 10 т/га	24,37	18,06	—	1,06

Из табл. 7 видно, что содержание крахмала в клубнях при внесении удобрений увеличилось в первый год с 17,29 до 18,80%, во второй — с 17,00 до 18,30%.

Больше всего крахмала было в клубнях картофеля, удобренного смесью торфа с суперфосфатом.

По данным В. Ф. Раздорского [15], размер крахмальных зерен в клубнях картофеля колеблется в пределах от 5 до 145 микрон. Прямых указаний на их укрупнение под влиянием торфяных удобрений в литературе не встречалось. Однако некоторые исследователи — А. Вилер [16], В. Ф. Раздорский [15] — отмечали, что при повышении крахмалистости простые крахмальные зерна сливаются в полусложные и сложные. Размер крахмальных зерен может увеличиться и путем отложения на их поверхности новых слоев крахмала. В наших опытах рост содержания крахмала в клубнях картофеля с удобренных почв сопровождался увеличением размера крахмальных зерен с 106 микрон в клубнях с не-удобренных почв до 113—114 микрон при внесении под картофель торфа 40 т/га и торфоперегнойной смеси и до 116 микрон при внесении торфосуперфосфатной смеси (см. табл. 7).

Выводы

1. Одним из дополнительных источников повышения урожайности сельскохозяйственных культур в условиях Томской области являются залежи торфа.

2. Результаты наших исследований показали, что при внесении торфяных удобрений в темно-серую лесную почву со вторым гумусовым горизонтом ее распыленность снизилась, влагоемкость и водоудерживающая способность возросли.

3. Под влиянием торфяных удобрений в данной почве улучшились условия для питания растений: увеличилась степень насыщенности оснований, содержание гумуса, гидролизуемого азота, калия. Реакция почвенного раствора сместилась в сторону нейтрализации. Положительное действие торфяных удобрений на гидролитическую кислотность исследуемой почвы проявилось слабо. В отдельном случае при заделке в почву карбонатно-железистого торфа 40 т/га в чистом виде отмечено некоторое увеличение гидролитической кислотности, очевидно, благодаря органическим кислотам.

4. На содержание подвижных форм фосфора в темно-серой почве со вторым гумусовым горизонтом положительное действие торфяных удобрений сказалось не сразу. В вариантах с карбонатно-железистым торфом в первый год наблюдалось снижение подвижности фосфорной кислоты.

5. Прибавка урожая картофеля с удобренных почв составила в первый год после внесения удобрения 36,3—53,7 ц/га, во второй — 16,4—90,7 ц/га.

6. Положительное действие торфяных удобрений сказалось и на качестве урожая: в клубнях картофеля стало больше крахмала, укрупнились крахмальные зерна.

7. Карбонатно-железистый торф является слабым источником доступного для растений фосфора, поэтому дополнительное внесение суперфосфата особенно сильно повысило эффективность его действия как удобрения. При внесении карбонатно-железистого торфа в чистом виде уже на второй год его эффективность снизилась более чем в два раза.

Убинская
опытно-мелиоративная станция

Поступила в редакцию
22/V 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Кононова, Влияние обменных оснований на процессы разложения органического вещества в почве. Тр. Почвенного ин-та им. В. В. Докучаева, М.—Л., 1937.
2. П. Р. Купреенок, Торф и торфяной навоз как удобрение. М., 1924.
3. Г. И. Протасени, Эффективность торфа и торфяных удобрений на подзолистых почвах БССР. Торф и его использование в народном хозяйстве. Изд. Белорусской АН ССР, Минск, 1935.
4. А. А. Куприянов, Н. С. Розанов, Торфяные удобрения, Тр. ЦТОС, вып. 2, М.—Л., 1930.
5. А. Загорская, Изменение емкости поглощения почвы при внесении торфов различного ботанического состава. Тр. ЦТОС, т. 8, М., 1939.
6. З. В. Логвинова, Действие на урожай растений новых органико-минеральных удобрений, полученных из торфа и угля. Докл. Моск. с.-х. Академии им. К. А. Тимирязева, М., 1948.
7. Н. Ф. Тюменцев, Роль удобрений в земледелии нечерноземной полосы Приобья. Дисс., Томск, ТГУ, 1952.
8. С. С. Ильин, Торфяные богатства Татарии — на повышение урожайности. Казань, 1934.

9. С. Кацнельсон. Удобрительная ценность торфов, богатых железом. Тр. ЦТОС, т. 8, М., 1939.
10. Б. А. Кабанов. Торфяные почвы. М., 1933.
11. Н. С. Розанов, Повышение урожая картофеля при помощи торфа. Научный отчет ЦТОС за 1941—1942 гг., М., 1946.
12. И. И. Самойлов, Торф — на службу высоких урожаев. Киров, 1943.
13. В. В. Щиченков, Торф в овцеводстве. Тр. ЦТОС, т. 10, 1940.
14. А. С. Бардеева, А. А. Бычков, Г. И. Можаяев, Н. З. Станков, Выращивание семенного картофеля на торфяных почвах. Земледелие, № 1, 1955.
15. В. Ф. Раздорский, Анатомия растений. М., 1949.
16. A. Wieler, Die Sphäritnatur der Stärkekörner und einiger anorganischen Verbindung Protoplasma. Berlin, 1939.

Н. Н. ЛАЩИНСКИЙ, Н. Ф. РЕЙМЕРС

РОЛЬ ЖИВОТНЫХ В ЖИЗНИ ЛИСТВЕННИЧНЫХ И КЕДРОВЫХ ЛЕСОВ АЛТАЯ

Почвенный запас семян — одна из возможных основ возобновления леса на гарях и вырубках, поэтому без оценки закономерностей процесса гибели семян нельзя давать рекомендаций по проведению лесохозяйственных мероприятий. Опасность уничтожения опавших или высеянных семян животными или грибными заболеваниями совершенно реальна. Это хорошо известно лесоводам. Однако далеко не всегда мы знаем, сколько же семян уничтожают животные в природе и как скоро это происходит. Не имея возможности оценить роль вредителей, лесовод чисто эмпирически выработывает приемы лесопосева, и не удивительно, что очень часто лесокультуры гибнут, так сказать, еще не родившись. Выяснению причин гибели семян лиственницы и кедра мы и посвящаем настоящую статью.

Материалы, изложенные в статье, были получены в 1956—1957 гг. при исследовании состояния лесовозобновления в Усть-Канском и Верх-Катунском лесхозах Горно-Алтайской автономной области. Время работы — июнь — август каждого из указанных лет, т. е. период до опадения семян лиственницы.

Изучение роли позвоночных животных в уничтожении семян лиственницы и кедра, как и вообще в жизни таежных лесов Сибири, только начинается. Взаимоотношению позвоночных с кедром уже посвящено немало статей [1—4 и др.]. Литература о значении обитателей лиственничных лесов намного беднее. Самое раннее упоминание о вреде грызунов на посевах лиственницы мы находим у Б. Альтума [5]. Некоторые указания есть в общих лесоводственных и зоологических работах. Наконец, недавно А. А. Меженный [6] опубликовал заметку о влиянии каменного глухаря на архитектуру кроны лиственницы. В общей сложности сумма опубликованных данных настолько мизерна, что вопрос о взаимоотношении позвоночных животных и лиственницы можно считать пока что открытым.

Для выяснения закономерностей в уничтожении семян лиственницы мы проводили учеты их на площадках размером в $0,25 \text{ м}^2$. Семена подсчитывались в трех слоях: на поверхности подстилки, в самой подстилке и на поверхности почвы под подстилкой. Полученные данные сведены в табл. 1 и 2.

Несколько слов о методике определения семян (вернее, их скорлупы), поврежденных различными животными. Выделение здоровых, пустьх и т. д. семян не представляет трудностей. Поврежденные же позвоночными и беспозвоночными животными семена отличаются друг от друга значительно менее заметными признаками. Насекомые и другие беспозвоночные оставляют крошечное отверстие. Большее отверстие, часто с неровными краями, или своеобразный боковой скус делают мышевидные грызуны. Труднее всего отличать поеди бурундука от семян,

Таблица 4

Роль различных агентов в уничтожении опавших семян лиственницы

Место и год учетов	Общее к-во заложен- ных площадок	Единица измерения	Найдено семян:							
			всего в средн. на 1 площадке	здоровых	пустых	гнилых	поврежденных			
							грызунами	птицами	насекомыми	грибными заболеваниями
Л е с										
1956	20	шт. %	18,20 100,0	—	10,30 56,6	0,15 0,8	5,60 30,8	1,80 9,9	—	0,35 1,9
1957	12	шт. %	69,25 100,0	0,08 0,1	26,74 38,7	1,01 1,4	13,0 18,8	28,17 40,6	0,25 0,3	—
Р е д и н ы										
1956	8	шт. %	10,62 100,0	—	5,88 55,4	—	4,62 43,5	—	—	0,12 1,1
1957	6	шт. %	33,50 100,0	1,0 3,0	15,17 45,3	—	10,33 30,8	6,34 18,9	0,66 2,0	—
В ы р у б к и г а р и										
1956	7	шт. %	11,71 100,0	0,14 1,2	7,29 62,3	—	2,99 25,5	—	—	1,29 11,0
1957	2	шт. %	16,50 100,0	1,0 6,1	5,5 33,4	0,5 3,0	7,0 42,4	2,5 15,1	—	—

Таблица 5

Результаты учетов семян лиственницы под пологом кедрово-лиственничных лесов Алтая

Место учета и состав леса	Дата учета	Всего найдено семян в пересчете на 1 га, шт.	В том числе в %				
			здоровых	пустых	уничтоженных насекомыми	расколотых*	поврежденных мышевидны- ми грызунами
Семинский перевал, 4К5Е1Л Окрестности с. Онгудай (Онгудайский р-н), 3Л7Б+К	25 июня	132 500	11,3	60,5	1,9	15,0	11,3
Окрестности с. Белый Бом (Онгудайский р-н), 5Л15К	25 июня	472 500	12,7	67,3	3,7	1,6	14,7
Курайский перевал, 6Л4К+Е	4 июля	232 500	6,5	42,0	нет	2,0	49,5
	7 июля	37 500	нет	73,4	нет	20,0	6,6

*) «Расколотые» семена — уничтоженные птицами и бурундуками.

данном случае намечается закономерность: в природе создаются условия, благоприятные для восстановления леса на безлесных участках — сохраняется большее число здоровых семян. Значит, и посевы семян на вырубках и гарях в меньшей степени, чем в лесу, будут страдать от вредной деятельности животных.

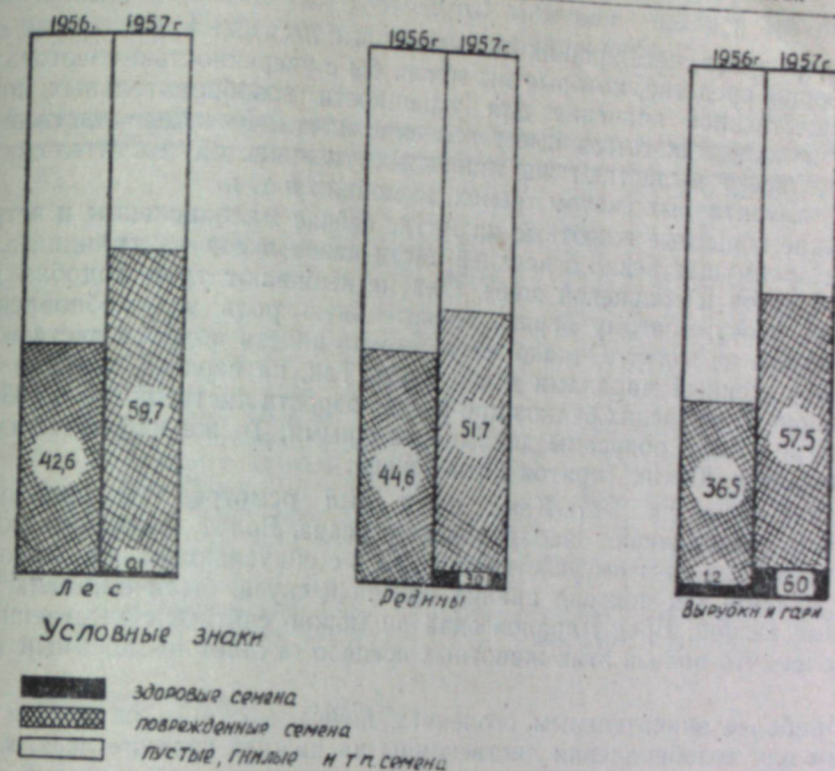


Рис. 1. Соотношение здоровых и поврежденных семян лиственницы, найденных на поверхности подстилки, в подстилке и на поверхности почвы.

Несколько слов об этих посевах. При обследовании в 1957 г. небольшого питомника, расположенного на опушке леса в Куратинском урочище (Верх-Катунский лесхоз), было установлено, что гибель посевов лиственницы сибирской была вызвана мышевидными грызунами, которые не только поедали проросшие семена, но также и повредили корешки всходов. Такая же картина наблюдалась и в других урочищах на площадках содействия естественному возобновлению как на вырубках, так и под пологом леса.

Нужно отметить, что подобная закономерность наблюдается и в отношении семян кедра. Всякое нарушение лесной подстилки вызывает у грызунов ориентировочный рефлекс, и они быстро находят и уничтожают семена.

В связи с этими нашими наблюдениями приходится вспомнить дискуссию, возникшую в 1951—1952 гг. между П. А. Свириденко и Б. Ю. Фалькенштейном о значении зрительного и обонятельного рецепторов у грызунов [12—16]. Не вдаваясь в подробности, отметим, что как обонятельный, так и зрительный рецептор в жизни грызунов тайги играет важную роль, дополняя друг друга. Практически лесоводы уже давно это подметили. Так, А. А. Першаков в незаслуженно забытой заметке [17] рекомендовал возможно глубже заделывать семена, избегать прямолинейного расположения посевных точек, пользоваться «дикой» почвой, не делая маленьких площадок, и ни в коем случае не прорубать для посева узких коридоров. Этот комплекс мероприятий как раз и дезориентирует обоняние и зрение грызунов.

Что касается практических рекомендаций по непосредственной защите семян лиственницы от грызунов, то в настоящее время мы их дать не можем. Дело в том, что до сих пор не известны ни биология мыше-

видных грызунов, населяющих лиственничные леса, ни эффективные отпугивающие средства, которые мы могли бы с уверенностью советовать.

Существенное значение для успешности возобновительных процессов в листвягах Алтая имеет оголение почвы. Молодые лиственницы чаще всего вырастают на лишенных травянистой растительности местах, вытоптанном скотом тропках, вымоинах и т. п.

Дикие копытные животные на Алтае сейчас малочисленны и встречаются преимущественно в верхней части пояса лесов на границе альпийских лугов и гольцевой зоны. Они не выбивают троп подобно домашнему скоту, поэтому играть значительную роль в возобновлении лиственницы не могут. Однако часто можно видеть подрост лиственницы, поврежденный маралами и косулями. Так, на верхней границе леса в районе Тюнгурских белков при учете подростка лиственницы в 1956 г. все деревца были обкусаны дикими копытными. То же наблюдалось и в верховьях р. Юстик (приток Усть-Коксы).

В окрестностях Усть-Кана нами был осмотрен усохший очаг массового размножения забайкальского усача. Более половины молодых лиственниц на этом участке оказались с обкусанными верхушками. Повреждения, как показал анализ помета и скуса, были нанесены копытными весной. Вред маралов едва ли можно считать существенным, тем более, что польза этих животных всецело окупает приносимый ими урон.

Наиболее значительным оголением почвы, могущим оказаться полезным для возобновления лиственницы на нижней границе леса, можно было бы считать выбросы кротов. Однако старые кротовины, в силу высокой температуры поверхности почвы и сухости выброшенной кротами почвы, не создают благоприятных условий для появления всходов лиственницы. Нами в течение двух лет осмотрено около 300 кротовин и ни у одной из них мы не нашли возобновления лиственницы. Находимые тут семена лиственницы или повреждены животными, или не проросли и погибли.

Значительную роль в уничтожении семян лиственницы сибирской местами играет бурундук, который при неурожае семян кедр, а в северо-западной части Горного Алтая из-за отсутствия значительных площадей кедровников питается осенью исключительно лиственничными семенами. Поедать семена лиственницы бурундук начинает задолго до их созревания — в конце июля — начале августа. 8 сентября 1956 г. в тридцатилетнем насаждении лиственницы мы насчитали под одним деревом 287 поврежденных шишек. Таким образом, почти все шишки на этом дереве были уничтожены бурундуком.

В защечных мешках бурундуков, убитых в первых числах сентября 1956 г. на границе леса с островными степями, мы находили до 10 г полнозернистых семян лиственницы. Следует заметить, что бурундук повреждает наиболее крупные шишки, расположенные в верхней части кроны, т. е. с семенами наибольшего веса и наилучшей всхожести.

Бурундуки и мышевидные грызуны, если и переносят семена и шишки лиственницы, то поедают их полностью, поэтому их нельзя считать распространителями семян этой породы.

Из птиц наибольшее положительное значение в жизни лиственничных лесов Горного Алтая имеет кедровка, играющая роль агента распространения семян лиственницы на верхней границе леса. Это, по сути дела, единственный распространитель семян лиственницы из пернатых.

Роль позвоночных животных в уничтожении семян кедр оценива-

лась нами с помощью уже упомянутой методики подсчета орехов [3, 7] на площадках. Полученные данные сведены в табл. 6.

Результаты учетов семян кедр под пологом кедрово-лиственничных лесов Алтая

Таблица 6

№ п. п.	Место учета и состав леса	Дата учета	Всего найдено семян в пересчете на 1 га, шт.	В том числе в %			
				здоровых	пустых	расколотых*	поеданных мышевидными грызунами
1	Окрестности с. Абай (Усть-Канский р-н), 7ЛЗК+С	19 июня	32 500	нет	нет	46,1	53,9
2	Семинский перевал, 4К5Е1Л	25 "	207 500	8,4	14,4	12,0	65,2
3	Окрестности с. Онгудай (Он-гудайский р-н), 3Л7Б+К	27 "	27 500	нет	9,1	27,2	63,7
4	Среднее течение реки Онгудайки (Онгудайский р-н), 9К1Л	30 "	172 500	10,1	3,0	23,2	63,7
5	Окрестности с. Белый Бом (Онгудайский р-н), 5Л5К	4 июля	240 000	нет	20,8	5,2	74,0
6	Курайский перевал, 6Л4К+Е	7 "	440 000	8,0	6,2	45,8	40,0

* Уничтоженные итицами и бурундуками.

Анализ материалов, помещенных в табл. 6, показывает, что мышевидные грызуны уничтожают наибольшее количество семян кедр. Птицы уничтожают не более 30% урожая кедровых орехов. Увеличение же процента «расколотых» семян в учетах 1 и 6 объясняется в первом случае тем, что исследованный участок кедрового леса мал (менее полгектара) и изолирован (орехи поедают концентрирующиеся здесь птицы), а во втором случае тем, что на Курайском перевале очень много бурундуков (две-три пары на 1 га).

Семена кедр на Алтае уничтожает ряд млекопитающих и птиц. Перечень их опубликован Ф. Шапошниковым [2]. Следует лишь отметить, что в районе наших работ медведь не производит в кедровниках таких опустошений, какие описывает указанный автор. Очевидно, ошибочно и указание автора на то, что медведь может стать агентом распространения семян кедр. Нам не приходилось видеть всходов кедр на копанках медведей.

Наиболее подробно мы изучили интенсивность возобновления кедр на Курайском перевале одноименного хребта. Методика исследования описана ранее [3, 7], поэтому на ней не останавливаемся. Полученные результаты сведены в табл. 7, в которой для сравнения приведены и средние значения аналогичных чисел в Саянах. Из табл. 7 видно, что соответственные значения в обоих районах весьма близки.

Несмотря на существенный

Таблица 7

Сравнение интенсивности возобновительных процессов в кедровниках Алтая и Саянов

Место исследования	Возобновление кедр, шт.	Общий коэффициент выживаемости*	К-во семян для выращивания одного дерева
Курайский перевал	5,9 тыс.	75	120
Саяны	3—5 тыс.	75—100	100—150

вред грызунов, кедровые гари на Алтае восстанавливаются успешно. На горельниках Курайского хребта возобновление кедр составляет 3—5 тысяч.

Основной агент распространения кедр на Алтае — кедровка. Мы находили в июле «клады» этой птицы, в которых обыкновенно оказывалось 7 орехов. Однажды в куче старых опилок удалось обнаружить гнездо с 40 всходами, однако это, несомненно, редкий случай. Кедровки выносят значительное количество орехов за пределы кедровников. Этим объясняется появление молодых кедров выше границы древесной растительности и под пологом лиственничных насаждений.

Лишь весьма незначительное, практически ничтожное, количество семян кедр переносит мышевидные грызуны. Они затаскивают орехи в ходы подо мхом и нередко на такую глубину, что семена ни в коем случае не могут прорасти. Так, один из соавторов, Н. Н. Лашинский, закладывая почвенный разрез, нашел целые орешки кедр на глубине 1,5 м. Наблюдения показывают, что подавляющее количество семян, занесенных в ходы мышевидных грызунов, бывает уничтожено уже к весне следующего года. Орешки же, спрятанные кедровками, сохраняются до августа.

Таким образом, общие выводы, сделанные ранее одним из соавторов для кедровников Саян, можно распространить и на горные кедровые леса Алтая. Мы не будем здесь на них останавливаться.

Выводы

1. Наибольший урон почвенному запасу семян кедр и лиственницы из позвоночных животных приносят мышевидные грызуны и бурндук.

2. Наибольшее количество здоровых семян лиственницы сохраняется в подстилке и на поверхности почвы, т. е. в глубоких слоях. Ко времени созревания нового урожая в подстилке практически не остается здоровых лиственничных семян урожая прошлого года.

3. Заделка лиственничных семян на любую глубину (в пределах допустимого для посева) не спасает их от вредной деятельности мышевидных грызунов. Тем не менее следует рекомендовать посев семян в ненарушенную, «дикую» почву, чтобы лишить грызунов ориентиров для отыскания семенного материала. Частичной подготовкой почвы может служить усиленный выпас скота в осенний период.

4. Семена лиственницы и кедр на вырубках и гарях сохраняются лучше, чем под пологом леса. Природа как бы сама создает предпосылки для успешного возобновления древесных пород.

5. Основной, по сути дела единственный, агент распространения кедр на Алтае — кедровка. Эта же птица способна переносить и семена лиственницы, однако в этом отношении ее роль заметна лишь в неурожайные для кедр годы. Мышевидные грызуны, хотя и переносят семена кедр и лиственницы, не могут способствовать распространению этих пород, так как либо полностью уничтожают свои запасы, либо уносят их так глубоко в подстилку или землю, что прорастание семян исключается.

Западно-Сибирский филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
4/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Скалон, П. П. Тарасов, О роли кедр в жизни таежных зверей и птиц. Уч. записки Монгольского гос. ун-та им. Чойбалсана, т. II, вып. 3, Улан-Батор, 1946.
2. Ф. Шапошиков, О связях между кедром и животными в горной тайге Алтая. Научно-методич. записки Гл. упр. по заповедникам, вып. 12, 1949.
3. Н. Ф. Реймерс, Роль млекопитающих и птиц в возобновлении кедровых лесов Прибайкалья. Зоологич. журн., т. XXXV, вып. 4, 1956.
4. Н. Ф. Реймерс, Роль кедровки и мышевидных грызунов в кедровых лесах южного Прибайкалья. Бюлл. МОИП, отд. биол., т. LXI, вып. 2, 1956.
5. Б. Альтум, Мыши и значение их в лесном хозяйстве. Приложение к вып. 7—8 Лесного журн., 1884.
6. А. А. Меженный, Влияние каменного глухаря на архитектуру кроны лиственницы. Ботанич. журн., т. 42, № 1, 1957.
7. Н. Ф. Реймерс, Уничтожение сибирского шелкопряда зверями и птицами, населяющими кедровые леса, и восстановление «шелкопрядников» и гарей. Тр. по лесн. хоз-ву, вып. 4, Новосибирск, 1958.
8. В. А. Иванов, Кедр и кедровый промысел. М.-Иркутск, 1934.
9. В. В. Попов, Орехопроизводительность кедровников Сибири. Лесное хозяйство, № 3, 1939.
10. В. А. Поварницын, Леса и лесовозобновление в бассейне р. Б. Белая в Восточных Саянах. Тр. СОПС АН СССР, сер. сибирская, вып. 7, 1934.
11. Е. П. Верховцев, Плодоношение и качество семян лиственницы сибирской. Лесное хозяйство, № 3 (9), 1938.
12. П. А. Свириденко, Теоретические разногласия о роли обонятельного рецептора у грызунов и практическое их преломление. Зоологич. журн., вып. 4, 1951.
13. П. А. Свириденко, Л. Л. Гиренко, Значение обонятельного рецептора при разыскивании грызунами корма. Тр. Ин-та зоологии АН Украинской ССР, т. VI, 1951.
14. И. П. Ершова, Б. Ю. Фалькенштейн, О роли зрения при отыскивании пищи некоторыми дикими грызунами. Журнал общей биологии, т. XII, № 4, 1951.
15. Б. Ю. Фалькенштейн, О так называемых теоретических разногласиях по вопросу о роли обонятельного рецептора у грызунов. Зоологич. журн., вып. 1, 1952.
16. Н. И. Ларина, О роли обонятельного и зрительного рецепторов у грызунов. Зоологич. журн., вып. 3, 1952.
17. А. А. Першаков, Борьба с мышами в лесном хозяйстве. Лесное хозяйство, № 5, 1940.

Г. Ф. БРОМЛЕЙ

СОСТОЯНИЕ ПОПУЛЯЦИИ ДИКОГО ПЯТНИСТОГО ОЛЕНЯ И ГОРАЛА НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ

Амурский горал (*Nemorhaedus caudatus raddeanus* Heude, 1894) и пятнистый олень (*Cervus nippon hortulorum* Swinhoe, 1864) — редкие виды фауны Приморского края. Выяснению причин, сокративших их ареалы и численность на северо-восточном пределе их распространения в Азии, посвящена настоящая статья, являющаяся результатом исследований, проводившихся на юге Дальнего Востока с 1940 по 1957 г.

В конце XIX и начале XX столетия горалы и пятнистые олени на юге Дальнего Востока были распространены значительно шире, чем в настоящее время. В 1858 г. Г. И. Радде [1] обнаружил горалов по рекам Лагар и Дотшун в Буренских горах. Р. К. Маак [2] пишет, что жители долины р. Уссури хорошо знали горалов и указывали, что они обитают на скалистых берегах Улахэ, Даубихэ и в горах к юго-западу от оз. Ханка.

Л. Шренк [3] в конце XIX в. приобрел рога горалов у ольчей, живших в стойбищах Ауре (недалеко от оз. Кизи) и Ади (расположенном около Нижне-Тамбовска). Но в этих пунктах, как показали более поздние исследования, горалов не было и, очевидно, рога охотники доставили с морского побережья или из более южных мест. Беседуя с гиляками, Л. Шренк установил, что горалы обитают и на скалах берегов Амурского лимана. А о нахождении их в те времена около устья р. Уссури и в истоках Хора было известно гольдам. По всей вероятности, горалы в большом количестве обитали повсеместно к югу от 50°30' с. ш. среди скалистых образований горной системы Сихотэ-Алинь.

Северная граница распространения пятнистых оленей в прошлом столетии проходила несколько южнее, чем у горалов. По данным Р. К. Маака [2], они встречались в долине р. Суйфун, в окрестностях мест слияния рек Даубихэ с Улахэ и вдоль берегов Уссури вплоть до водораздела Бикица и Хора (рис. 1). На берегах Японского моря пятнистые олени обитали в лесах прибрежной морской полосы, начиная от корейской границы до бухты Ольги [4] и, как показали более поздние исследования, до устья Кхуцина (см. рис. 1).

Везде к югу от указанных границ и вплоть до Приморья горалы и пятнистые олени обитали разрозненными, островными группами, с наибольшей плотностью населяя берег Японского моря от залива Посыета до бухты Хонтуеза.

Ареалы данных видов сильно изменились, и северные границы их распространения значительно сместились к югу. В тех местах, где Л. Шренк, Г. И. Радде и Р. К. Маак в прошлом столетии наблюдали горалов и пятнистых оленей, теперь их уже нет.

Основное количество горалов на юге Приморья в настоящее время обитает среди прибрежных скал. В северных же его частях держатся редкие одиночные особи по притоку р. Кхуцин — ключу Чинку, откуда некоторые особи, пересекая Сихотэ-Алинь, выходят на берега притока

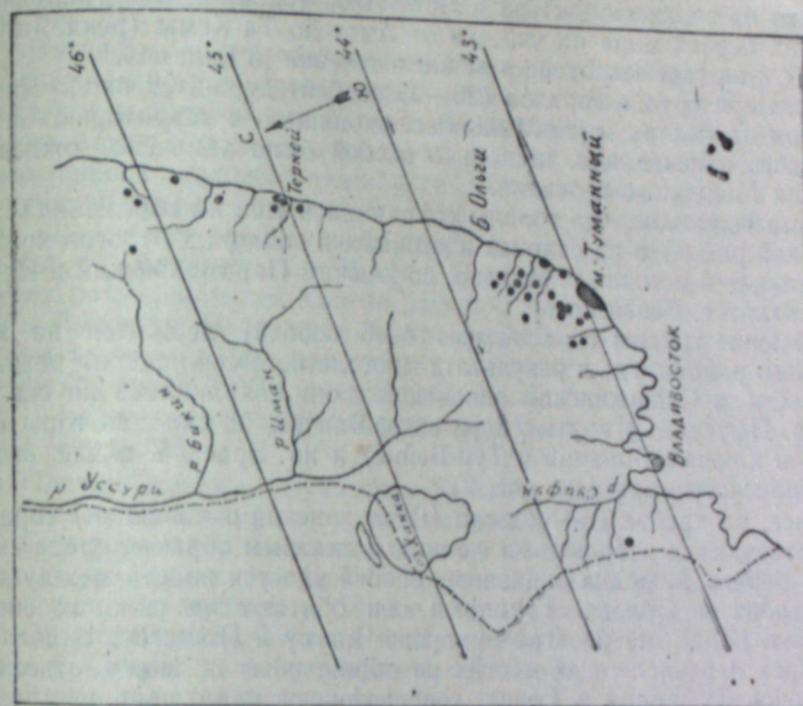


Рис. 2. Карта современного распространения горала на юге Приморья.
1 — места распространения.

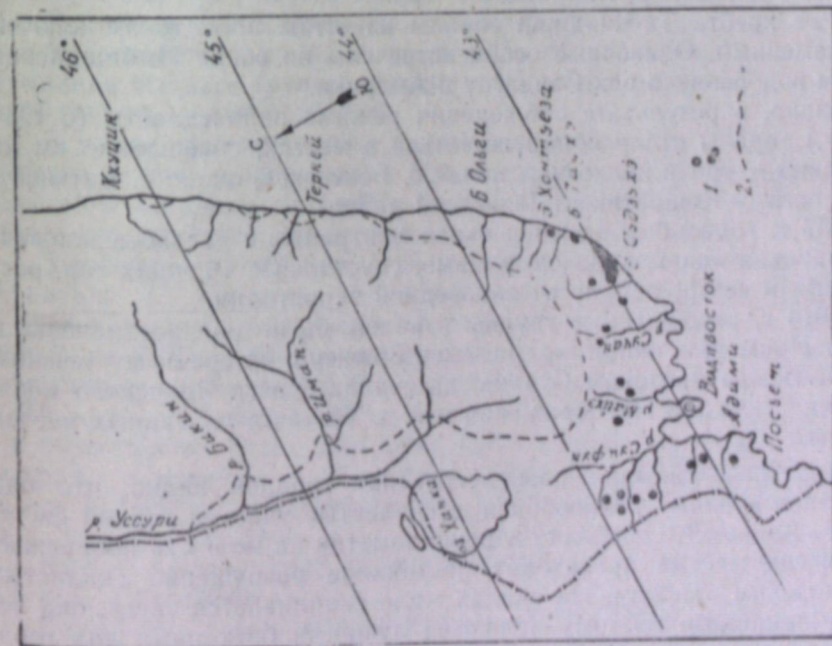


Рис. 1. Карта распространения пятнистого оленя на юге Приморья.
1 — современное распространение, 2 — северная граница распространения в конце прошлого столетия.

Бикина — р. Улянгоу (рис. 2). Южнее горалы сохранились в верховьях р. Даубихэ на горах Лабо-Лаза и Лане-Лаза (около с. Виноградовка), на склонах берега моря на участке от Амгу до Та-Кемы (реки Яшу и Момукчи) и на горе Носорева в нижнем течении р. Белембэ.

Небольшая группа горалов (20—25 особей) держится около Японского моря на скалах мыса Мысолова, входящего в территорию Сихотэ-Алинского заповедника, несколько особей было замечено южнее — на склонах Моленного перевала.

Весьма возможно, что горалы сохранились еще на горе Чиндалазе (Чугуевский район) и на склонах восточных и западных отрогов хребта Та-Чингуань — в истоках р. Малаза, по ключам Парамоновский и Перевальный около с. Беневское.

Небольшие группы горалов (из 4—6 особей) держатся на юге Ольгинского района, где в результате многолетнего соблюдения режима заповедности в Судзукхинском заповеднике они сохранились на скалах истоков р. Пфусун, на крутых берегах р. Ванчин, на склонах горы Канхеза (по ключам Бараний и Тун-Бейце) и на Красной скале около берега Японского моря (см. рис. 2).

Южнее, на хребте Та-Чинджан (Судзукхинский заповедник) горалы сейчас встречаются небольшими группами, главным образом среди скал морского берега. Изредка одиночных особей удается видеть между мысами Хитрова и Орлова. Группами они обитают на склонах сопки Туманная и Горал, на берегах бухт Сяо-Чингоу и Пашагоу. В последних четырех перечисленных местах на обращенных к морю отвесных скалах сопки Туманная и Горал, сосредоточены наилучшие резерваты горалов в Советском Союзе.

Горалы сейчас встречаются не только на участках морских побережий, но и на водораздельных вершинах хребта Та-Чинджан, сопках Нагеевская, Ифам, Изюбрь 1-й и горе Черная. На последней горалы замечены на прибрежных склонах ключа Соболиный, р. Синанчи-Таухинская и по истокам р. Америка.

На юге хребта Та-Чинджан горалы известны по истокам ключей Сухой, Каменный. Одиночные особи встречены на сопке Имбишинская по скалам водораздела рек Сандагоу и Америка.

Очевидно, в результате соблюдения режима заповедности (с 1934 по 1950 г.) горалы стали обнаруживаться в местах, совершенно им не свойственных, — среди колхозных полей с. Беневское, около с. Батюки и в окрестности с. Кишиневка (Лазовский район).

В 1957 г. горал был замечен около центральной усадьбы заповедника «Кедровая падь», куда он, видимо, спустился с Оленьих гор, расположенных к северо-западу от заповедной территории.

До 1914 г. разобщенные группы горалов были распространены в ряде мест Приморья, например на мысе Брюнера, по среднему течению Имана, по левым притокам Сучана, на скалах берега Японского моря, около бухт Судзукхэ и Преображения и т. д. Теперь в названных местах горалов нет.

Из краткого описания распространения горалов видно, что они населяют в основном разнообразные скалистые участки горной системы Сихотэ-Алинь. Это особенно хорошо заметно на морском побережье, где во многих местах происходит постоянное разрушение скалистых берегов морским прибоем. На скалах мало скапливается снега, они недоступны хищникам, поэтому являются лучшими биотопами для горалов. Сглаженные каменистые выступы, расположенные среди пологих склонов и в тех местах, где выпадают большие снега, например на западных склонах Сихотэ-Алинь, менее благоприятны для горалов. Вот

почему они обитают в основном на отвесных берегах Японского моря (см. рис. 2).

Пятнистые олени сохранились только в южных районах Приморья. Их совершенно нет в прибрежных лесах, начиная от р. Кхуцин до бухты Ольги, в долинах рек Уссури, Иман, Бикин, на западных склонах Сихотэ-Алинь и в окрестностях оз. Ханка. Самое северное место их современного нахождения — бухта Хонтуеза (см. рис. 1). Основное количество оленей размещается южнее — на склонах хребта Та-Чинджан (Лазовский район) среди прибрежных дубрав бухт Тасавай, Кит, Та-Чингоу, Малангоу, Сяо-Чингоу, Пашагоу и в удаленных от моря местах по долинам рек Ханган, Ифам, Тяпигу, Сяухэ, Канхеза, Низгоу и Паленгоу. Небольшая группа оленей сохранилась на западном склоне хребта Та-Чинджан около с. Кишиневка и по ключам Кириловский и Сигули. В 1952 г. оленей наблюдали несколько к югу от этих урочищ — на крутых склонах около курорта Вангоу (восточный склон хребта Та-Чинджан).

Олени замечены в Сучанском районе у слияния рек Сучан и Малаза, по Стариковскому ключу и Имановской пади.

Они уцелели в следующих местах Шкотовского района: на водоразделе р. Стеглянуха и ключа Горбатый, по ключу Ясенева, в Цемуховой пади, по долинам р. Сица и ключей, впадающих в р. Батальянза.

Около 30 пятнистых оленей охраняется сейчас в лесах верхнего течения р. Супутинка в Супутинском заповеднике.

Далее к юго-западу олени еще держатся около государственной границы с Китаем в истоках рек Шуфан, Сандуга, Эльдуга (притоки р. Суйфун) и южнее, в охраняемой территории заповедника «Кедровая падь», по долинам Кедровки и смежных речек Сидими, Брусья и Адими.

Во всех перечисленных местах пятнистые олени держатся разрозненными группами, причем самые многочисленные из них отмечены на участках морского берега между бухтами Кит и Пашагоу.

Раньше в Уссурийском крае численность горалов и пятнистых оленей была значительно выше, чем теперь. На прибрежных склонах горы Туманная имелись группы горалов в 30 голов, пятнистые олени держались стадами до 50 особей [4].

В конце прошлого столетия в Уссурийском крае было около 2000 горалов, в настоящее время в Приморском крае их насчитывается 450. При этом половина находится на восточных склонах хребта Та-Чинджан с его отрогами, где встречаются группы максимум в 5—6 особей.

Значительно сократилось количество и диких пятнистых оленей. В начале XX столетия их насчитывалось примерно 10 000 голов. К 1934 г. в Приморском крае количество диких пятнистых оленей снизилось до 2500 особей (ориентировочно). Из них 1200 держались на территориях заповедников. В настоящее время численность определяется в 460 голов, из которых 200 находится на склонах хребта Та-Чинджан и в окрестностях бухты Хонтуеза, 140 — в южных районах Приморского края с заповедником «Кедровая падь», 54 — в Шкотовском районе, 56 — в Сучанском и Партизанском и 10 — на правом берегу р. Судзукхэ в Лазовском районе.

Вместо крупных стад теперь встречаются, и то редко, группы оленей в 5—10 особей.

Снижение численности пятнистых оленей в Приморском крае происходит быстрее, чем снижение численности горалов. Это объясняется, как увидим, более плохой приспособленностью оленей к условиям снежности и последствиям сукцессии.

Следует заметить, что горал и пятнистый олень — стенофобы. Они

очень неохотно совершают переходы даже в пределах освоенных ими урочищ, причем непременно возвращаются на избранные места, даже после долгого преследования. Протяженность одного перехода обычно не превышает 7—10 км по прямой. В Приморском крае в связи с освоением земель под сельскохозяйственные угодья от рубок, а также от случайных и преднамеренных палов сократились лесные площади, в особенности в предгорьях, где произрастают смешанно-широколиственные леса — основные станции пятнистых оленей. Это вынудило оленей постепенно переместиться в расположенные выше ландшафтные зоны, где видовой состав растительности и условия снежности для них менее благоприятны. В результате большая часть популяции оказалась рядом с обжитыми человеком местами, где подвергается отстрелу, травле собаками и преследованию волками. С лучших угодий морских берегов пятнистые олени были вынуждены уйти в предгорья на высоты 200—400 м, расположившись в 20 и даже 40 км от берега.

На горалов последствия, вызванные сокращением лесов и пожарами, повлияли в меньшей степени, поскольку они заняли скалистые угодья, непригодные для освоения. Кроме того, скалистые склоны в значительно меньшей степени подвергаются воздействию огня, по сравнению с пологими склонами, в которых в изобилии скапливается сухая подстилка из листьев широколиственных лесов.

В начале XX столетия одной из главных причин снижения численности рассматриваемых копытных принято было считать вымирание их в результате недостаточной приспособленности к условиям среды. На самом же деле у названных видов нет признаков, указывающих на наличие процесса вымирания. Правда, нельзя отрицать известной примитивности пятнистых оленей, по сравнению с группой *Elaphus*. К признакам примитивности можно отнести свойственные пятнистым оленям четырехконечные рога, сохраняющуюся пятнистую окраску в летнем и иногда в зимнем наряде даже у взрослых особей, удлиненный, по сравнению с группой *Elaphus*, хвост, увеличенные слезные ямки, слабые челюсти, не позволяющие использовать, как это свойственно группе *Elaphus*, грубые корма зимой, плохую приспособленность к условиям многоснежья и узкий ареал в пределах востока Азии. Пятнистые олени, не получив адаптивных черт, свойственных группе *Elaphus*, не смогли из общего центра радиации [5] широко распространиться по Азии и Европе, как изюбрь, марал, кавказский олень, олени Европы и прилежащих островов. Однако наряду с перечисленными признаками примитивности у пятнистых оленей можно отметить ряд признаков, характерных для жизнестойкого вида: отсутствие яловости, случаи рождения двух телят, большое видовое разнообразие поедаемых растений, очень редкие в естественных условиях заболевания, образование индивидуальных вариаций, быстрота бега, хорошо согревающий волосяной покров и т. д. Все это говорит о прогрессирующих возможностях вида, но не о вымирании.

К стойкому, не вымирающему виду следует отнести и горала, ареал которого простирается по всей южной нагорной части Азии. Помимо отмеченных для пятнистого оленя, горалу еще свойственны и другие положительные признаки: способность свободно двигаться среди скал и полностью использовать растительные корма на небольших участках, что очень важно при скальном образе жизни зимой на ограниченных площадях.

О достаточной приспособленности названных копытных к различным условиям среды говорят и результаты экологических исследований последних лет [6, 7]. И до сих пор в Приморском крае совершенно не

зарегистрировано хотя бы несколько случаев гибели пятнистых оленей и горалов от причин, связанных с вымиранием.

Сопоставляя современные ареалы пятнистых оленей и горалов с распространением употребляемых ими основных кормовых растений, не удается обнаружить каких-либо географических связей. Основные кормовые древесные породы пятнистых оленей и горалов — дуб монгольский, аралия, липы, деспедца, разнообразные клены и другие — произрастают значительно севернее границ их ареалов. Перечисленные широколиственные породы встречаются даже на 50° с. ш., тогда как ареалы обоих видов копытных теперь заканчиваются южнее 47° с. ш. Следовательно, сокращение ареала нельзя объяснить каким-либо изменением естественных кормов.

Ареалы горалов и пятнистых оленей не совмещаются и с границами климатических районов: оба копытных благополучно обитают в совершенно различных тепловых зонах и поясах влажности.

Как известно, серьезной причиной, определяющей у копытных границы ареалов и их распределение, является снежный покров. В жизни пятнистых оленей и горалов, как показали исследования [7, 8], он имеет большое прямое и косвенное значение. Оба эти вида обладают значительной весовой нагрузкой на опорную площадь. У пятнистых оленей она является предельной для копытных Дальнего Востока — 980 г/см², значительно ниже она у горалов — 365 г/см². Но необходимо иметь в виду, что способность зверей перемещаться на снегу зависит и от расстояния груди от земли. Поэтому горалы даже при более низкой весовой нагрузке, чем у пятнистых оленей, как правило, проваливаются по грудь даже в снежном покрове в 50 см.

При снежном покрове в 10—15 см оба вида теряют возможность собирать корм с земли, так как они не умеют извлекать его из-под снега. Поэтому своеобразный образ жизни горала среди скал, где меньше бывает снега, можно рассматривать как черту приспособления, выработавшуюся не только ради спасения от хищников, а и как результат плохой приспособленности к глубокому снегу.

Пятнистые олени, имея высокую весовую нагрузку, обычно избегают мест с глубоким снегом. Они стараются сосредоточиться зимой на южных склонах гор, где снежный покров лежит менее 100 дней и даже в марте не бывает более 40 см; но и в этом случае обязательно наличие хотя бы небольших участков, лишенных снега. Более суровый режим снежности, как показали наблюдения [6], вызывает гибель животных.

Территории с незначительным снежным покровом на юге Приморского края расположены вдоль морского берега [9]. На рис. 3 изолинии, отделяющие участок с 100—120-дневным снежным покровом в 20 см, совпадают с современными границами распространения и местами локализации горалов и пятнистых оленей.

Большие снегопады, отмеченные в конце XIX и начале XX столетий, вызвали первые резкие сокращения ареала и численности пятнистых оленей. До 1877 г. пятнистые олени были весьма многочисленны на юге Уссурийского края [4]. Их крупные стада в 30—40 голов встречались даже в окрестностях Владивостока [10]; оленье мясо на рынке расценивалось значительно дешевле говяжьего. После же многоснежной зимы 1877 г., сопровождавшейся варварской охотой, в ряде мест Уссурийского края олени пропали. Весной 1878 г. их трупы без следов насильственной смерти удавалось находить на большей части теперешнего Приморского края. А в последующие годы они уже повсеместно встречались в небольших количествах.

В многоснежный 1877 г. сократились ареал и численность не только

пятнистых оленей, но и горалов, в особенности в северных частях Уссурийского края, где условия снежности и в обычные годы более сложны для копытных.

В последующие годы сильные снегопады стали повторяться чаще и раньше. Большие снега, в некоторых случаях с начала ноября, были отмечены в зимы 1909—1910, 1914—1915, 1924—1925, 1932—1933, 1941—1942 и 1947—1948 гг. Из этих зим наиболее тяжелыми для горалов и пятнистых оленей оказались первая, вторая и последняя.

На рис. 4 приведена диаграмма, составленная на основании наблюдений за режимом снега и численностью копытных на хребте Та-Чинджан с 1944 по 1949 г.

Из нее видно, насколько велико влияние данного фактора среды на описываемые популяции. В одну из зим (1947—1948 гг.) снежный покров средней высоты в 70 см на 50% уменьшил количество пятнистых оленей и на 8% горалов. Следовательно, горалы легче переносят зимовку среди скал, на крутых склонах, где снег обваливается, обнажая небольшие площади с сухими кормовыми травами.

В 1947 г., с момента образования снега в 70 см высоты, в окрестностях бухты Та-Чингоу, где были сосредоточены пятнистые олени, они потеряли возможность свободного передвижения и, сосредоточившись около ключей, принялись ходить по их незамерзающему руслу. Некоторые олени вышли к морскому берегу, лишенному снега. Вдоль русел ключей и морского берега голодные животные начали объедать все ветви древесно-кустарниковых пород, даже у черемухи и розы ругозы, которые в обычные годы ими не употребляются. Олени, не успевшие выйти к руслам ключей и морскому берегу, через некоторое время переставали вставать с лежек и гибли от истощения.

Горалы при многоснежье по-прежнему продолжали лазать среди скал, отыскивая лишенные снега участки с растительностью, которую выгрызали до мерзлой земли. Их гибель при большом снеге происходила не от истощения, а от неосторожных движений среди крутых скал, с которых некоторые из них падали вместе с небольшими лавинами.

Охота на горалов и пятнистых оленей в местах их прежнего северного обитания была незначительна. Горалов охотники отстреливали неохотно при наличии более ценных мясных видов — кабана, изюбря, лося, медведя и др. Пятнистых же оленей отлавливали главным образом на юге Приморья, где они были наиболее многочисленны. Нагляднее всего об этом еще недавно напоминали многочисленные остатки ловчих ям «лу-деу», не размытые осадками на берегу моря, начиная от бухты Ольги и до залива Посыета. В этих местах пятнистых оленей постоянно вылавливали китайцы, малые народности и русские, приезжавшие на юг Приморья к сезону пантовки.

Продолжавшийся много лет подряд ненормированный отлов пятнистых оленей ради пантов и на мясо для индивидуальных хозяйств и отстрел горалов ради целебной крови при частом чередовании многоснежных зим в значительной степени сократили их численность к 1920 г. А в 1928 г. оба вида уже можно было причислить к редким в Приморском крае.

Запрет отлова и отстрела, узаконенный в 1924 г., несомненно оказал заметное влияние на сохранение численности описываемых копытных. Но все же и сейчас еще наблюдаются случаи браконьерства. Убитые в результате браконьерства горалы и пятнистые олени составляют 4% от общего числа найденных трупов этих животных. Следует заметить, что добычу браконьеры обычно уносят с места преступления; поэтому реальный процент гибели этих копытных от браконьеров гораздо выше.

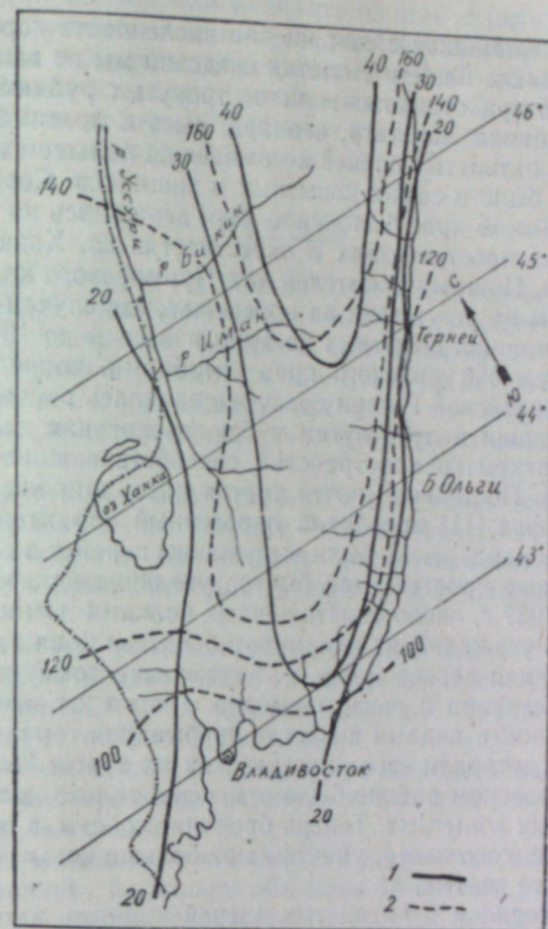


Рис. 3. Карта снежного покрова Приморского края.
1 — средняя высота снежного покрова, 2 — число дней со снегом в году.

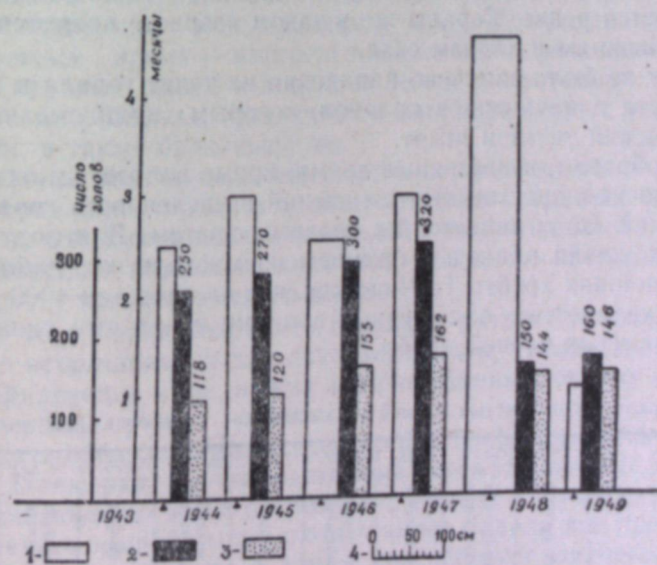


Рис. 4. Зависимость численности горалов и пятнистых оленей от характера снежного покрова.

1 — высота снега и число месяцев со снегом, 2 — количество пятнистых оленей, 3 — количество горалов, 4 — масштаб высоты снежного покрова в см.

О значении хищников в сокращении численности горалов и пятнистых оленей в начале нашего столетия сведений мы не имеем. Но можно утверждать, что при существовании не тронутых рубками и пожарами лесов такие хищники, как тигр, леопард, рысь и красный волк, уничтожали горалов и пятнистых оленей несомненно в большем количестве, чем сейчас: больше было и самих копытных и хищников. Серых волков в то время в Уссурийском крае было мало. Они держались на обжитых человеком безлесных пространствах в окрестностях оз. Ханка, по долинам Уссури и Амура. Поэтому у жителей юга Приморского края создавалось мнение о полном их отсутствии на побережье, где случаи гибели от волков диких и домашних копытных не были известны до 1910 г.

С заселением Уссурийского края китайцами, корейцами и переселенцами из Европейской России сразу же началась расчистка площадей под огороды, пашни и луга путем рубок, выжигания лесов. Образовались редины и открытые пространства, способствовавшие быстрому расселению волков. Постепенно почти третья часть широколиственных лесов юга Приморья [11] приобрела пирогенный характер. Все крупные кошки (тигр, леопард, рысь) были вынуждены перейти в глухие массивы, уступая безлесные пространства быстро увеличивающимся в численности волкам. С 1937 г. число уничтоженных волками домашних копытных стало достигать угрожающих для животноводства края размеров. Постепенно волки заняли первое место в уничтожении домашних и диких копытных. Тигр, леопард и рысь примерно с этого же времени (1937 г.) стали более редкими видами в местах пребывания горалов и пятнистых оленей и почти потеряли свое значение как их враги. Например, с 1937 по 1950 г. в Лазовском районе было отмечено только два случая гибели от них названных копытных. Теперь бродячие собаки, в особенности при образовании крепкого наста, уничтожают больше копытных, чем все виды кошек, вместе взятые.

К врагам горалов и пятнистых оленей принято причислять лисицу и харзу, якобы способных ловить телят, имеющих возраст до 30—40 дней. Но следует иметь в виду, что такие случаи возможны только тогда, когда самка оленя далеко отходит от телят, что в первые дни после отела случается редко. Горалы же в таком возрасте прячутся среди недоступных лисицам и харзам скал.

Ни разу не было замечено нападения на телят горала и пятнистого оленя беркута и двух видов орланов, которым приписывают возможность похищения телят и ягнят.

Таким образом, в настоящее время, кроме волков, ни один из хищников не вносит существенных изменений в численность горалов и пятнистых оленей. Волк является их главным врагом. Для подтверждения данного положения приведем примеры из многолетних наблюдений на восточных склонах хребта Та-Чинджан, где на площади 4000 га удалось установить количество задушенных волками и прочими хищниками горалов и пятнистых оленей (табл. 1).

Таблица 1

Гибель горалов и пятнистых оленей от хищников (в абсолютных числах)

Виды	1937—1939 гг.		1941—1942 гг.		1944—1948 гг.		Всего за 10 лет		Среднее за год	
	от волков	от прочих хищников	от волков	от прочих хищников	от волков	от прочих хищников	от волков	от прочих хищников	от волков	от прочих хищников
Горалы	10	—	7	1	9	—	26	1	2,6	0,1
Пятнистые олени	15	1	4	—	39	1	58	—	5,8	0,2

Если эти данные экстраполировать на всю площадь, занимаемую горалами и пятнистыми оленями на хребте, то окажется, что на его склонах ежегодно в среднем гибнет от волков 7—8 горалов и 16 оленей. Заметим, что на долю волков приходится до 84% найденных трупов пятнистых оленей и горалов, 12% падает на долю прочих хищников, зверовых собак и браконьеров.

Выводы

1. Пятнистых оленей и горалов приходится причислить к постепенно исчезающим видам. Поэтому необходимо по возможности скорее и подробнее изучить экологию и биологию этих копытных.

2. Ареалы горала и пятнистого оленя, всегда островного характера, сильно уменьшились к настоящему времени, по сравнению с прошлым столетием. Одновременно снизилась численность этих двух видов.

3. Горал оказывается более стойким к различным воздействиям среды, чем пятнистый олень, поэтому численность первого за последние годы снизилась незначительно. Численность пятнистого оленя продолжает быстро снижаться даже при существующих мерах охраны и запрете отстрела.

Горалы населяют труднодоступные скалы в самых глухих и неудобных для освоения массивах тайги, где их редко тревожит человек. Несомненно, в Приморье есть еще ряд занятых горалами скалистых «островов», которые пока не обнаружены.

Пятнистые олени занимают предгорья с широколиственными лесами, которые приобрели пирогенный характер или совершенно исчезли в ряде мест, освоенных человеком.

4. Сокращение ареалов и численности пятнистого оленя и горала не вызвано вымиранием, поскольку оба вида обладают рядом признаков прогрессивного характера (отсутствие яловости, случаи рождения двух телят, случаи наступления половой зрелости в возрасте до двух лет, разнообразный состав используемых растений, наличие хорошо согревающего волосяного покрова, слабая подверженность паразитарным и массовым инфекционным заболеваниям и т. д.). Причины этих явлений иные: в прежнее время — многоснежные зимы, перепромысел, частые нападения крупных кошек и красного волка; в настоящее время — периодическое многоснежье, хищническое нападение серых волков и бродячих собак, а также браконьерство.

Постепенная замена первичных лесов пирогенными и рединами оказывает на популяции горала и пятнистого оленя огромное влияние, так как влечет за собой сокращение площадей с широколиственными лесами, необходимыми для названных копытных и в то же время способствует быстрому росту поголовья серого волка.

5. Для того чтобы сохранить горала и пятнистого оленя с целью возможного использования для акклиматизации, усиления пантовых хозяйств, гибридизации и пр., нужно в корне изменить охрану этих редких видов следующим путем:

а) усилить охрану силами егерей Госохотинспекции и лесной стражи тех угодий Приморья, где сосредоточены рассматриваемые виды,

б) организовано вести истребление волков в Приморском крае, а также запретить зимний выпас скота и вывоз падали вне пределов скотских кладбищ, поскольку то и другое способствует увеличению численности волков,

в) усилить патрулирование лесов и борьбу с пожарами, в первую

очередь, в районах пребывания горалов и пятнистых оленей, одновременно приступив к широкому лесовозобновлению,

г) запретить ружейную охоту, сохранив капканный лов пушных видов, на юге Ольгинского района, в Лазовском, Партизанском, Сучанском, Шкотовском, Артемовском, Славянском, Владивостокском, Хасанском и Пограничном районах Приморского края, где расположены лучшие местообитания пятнистых оленей и горалов; в пределах названных районов разрешать охоту с ружьем на водоплавающую птицу только на территории охотничьих обществ,

д) запретить охоту на косялу в Ольгинском, Октябрьском, Михайловском и Ивановском районах Приморского края, поскольку вместо косялу часто убивают преследуемых собаками пятнистых оленей,

е) запретить повсеместно в Приморье отстрел загнанных в море копытных с берега, лодок, катеров и стрельбу с воды по зверям, находящимся на берегу,

ж) ввести жесткие нормы рубок и частично совсем запретить рубку леса в местах, где постоянно обитают стада пятнистых оленей и горалов,

з) не допускать собак в уголья, занятые горалом и пятнистым оленем.

Только таким путем мы сможем в настоящее время прекратить снижение численности этих двух редких видов копытных юга Дальнего Востока.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
24/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. I. Radde, Reisen im Süden von Ost-Sibirien in Jahren 1855—1859, b. I. Petersburg, 1862.
2. P. K. Maak, Путешествие по долине реки Уссури. СПб., 1861.
3. L. Schrenk, Reisen und Forschungen im Amur-Lande in den Jahren 1854—1856. b. I. Petersburg, 1858.
4. М. И. Янковский, Пятнистые олени, барсы и тигры Уссурийского края. Изв. Вост.-Сиб. отделения. Русск. геогр. об-ва, т. XIII, № 3, Иркутск, 1882.
5. В. Г. Гептнер, В. Н. Шалкин, Олени СССР. Изд. МОИП, М., 1948.
6. Г. Ф. Бромлей, Экология дикого пятнистого оленя в Приморском крае. Сб. матер. по млекопитающим в госзаповедниках, М., 1956.
7. Г. Ф. Бромлей, Горал (*Nemorhaedus caudatus raddeanus* Neude, 1894), Зоол. журн., т. XXXVI, № 9, 1956.
8. К. Г. Абрамов, Амурский горал. Научно-метод. записки Гл. упр. по заповедникам, вып. IV, М., 1939.
9. А. А. Цвид, Наледи в Приморском крае и борьба с ними. Магадан, 1957.
10. Н. М. Пржевальский, Путешествие в Уссурийском крае в 1867—1869 годах. СПб., 1870.
11. Г. Ф. Бромлей, Опыт уничтожения волков в заповедниках Приморья. Сб. МОИП, М., 1953.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. С. ШАЛАМОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ХАРАКТЕРИОГРАФ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТРИОДОВ

При проектировании различных радиотехнических и электронных устройств, включающих в себя цепи с полупроводниковыми триодами, в первую очередь возникает необходимость знания их статических характеристик. Имея последние, можно измерить параметры триода в любой рабочей точке. Метод снятия статических характеристик на постоянном токе — наиболее простой, однако ему присущ ряд недостатков. Во-первых, в процессе снятия характеристик триод может изменить величину своих параметров от перегрева, так как находится в длительной и трудоемкой операции. Все это вынуждает прибегать к другим способам получения статических характеристик.

Удобен при исследовании триодов осциллографический метод. Семейство характеристик триода при этом методе фотографируется с экрана осциллографа. Описан ряд схем, предназначенных для осциллографирования характеристик кристаллических триодов.

Осциллографический метод дает возможность быстро получить серию семейств характеристик триода при различных температурах, проверить исправность триода, подобрать близкие по параметрам триоды и т. д.

Нами рассматриваются данные осциллографического метода получения статических характеристик триодов. В приборе имеется ряд узлов, отличающих его от ранее сконструированных (система измерения токов, генератор ступенчато изменяющегося напряжения).

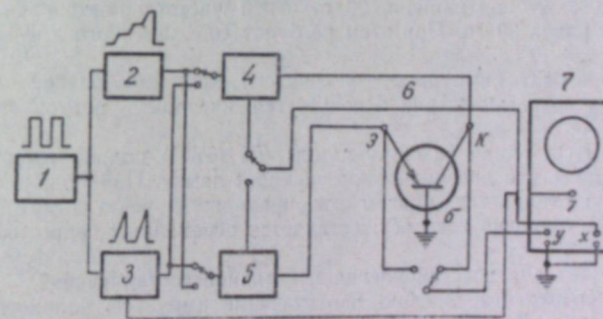


Рис. 1. Блок-схема прибора.

На рис. 1 приведена блок-схема прибора, при помощи которого на экране осциллографа получается семейство статических характеристик.

Описываемый прибор позволяет получить 4 семейства характеристик для включения триода с заземленной базой:

- а) $U_k = f(i_k)$ при $i_s = \text{const}$ — семейство выходных характеристик,
- б) $U_s = f(i_s)$ при $i_k = \text{const}$ — семейство входных характеристик,
- в) $U_s = f(i_k)$ при $i_s = \text{const}$ — семейство характеристик обратной связи,
- г) $U_k = f(i_s)$ при $i_k = \text{const}$ — семейство переходных характеристик.

Для получения характеристик (б) и (г) — $U_s = f(i_s)$ при $i_k = \text{const}$ и $U_k = f(i_s)$ при $i_k = \text{const}$ — в цепь эмиттера должны подаваться импульсы линейно изменяющегося тока, в цепь коллектора — импульсы ступенчато изменяющегося тока, а для получе-

ния характеристик (а) и (б), наоборот, в цепь эмиттера и импульсы ступенчато изменяющегося тока, в цепь коллектора — импульсы линейно изменяющегося тока. Таким образом, в основу схемы положен известный принцип ступенчатого изменения величины тока, принятого за параметр, и линейного изменения величины тока, принятого за независимую переменную.

Блок-схема прибора содержит следующие основные узлы: мультивибратор (1), генератор ступенчато изменяющегося напряжения (2), генератор пилообразного напряжения (3), блок питания цепи коллектора (4), блок питания цепи эмиттера (5), исследуемый триод (6), электронный осциллограф (7). Блоки питания цепи коллектора и цепи эмиттера представляют собой катодные повторители, которые преобразуют поступающие на их вход импульсы ступенчато изменяющегося или линейно изменяющегося напряжения в токи и вводят их соответственно в цепь коллектора и эмиттера.

На рис. 2 представлена принципиальная схема всего устройства для снятия статических характеристик триодов.

Мультивибратор (лампа L_1) собран по симметричной схеме с положительной сеткой. Частота релаксации 600 гц. Генератор ступенчато изменяющегося напряжения образуют лампы L_3, L_4, L_5 и L_6 . Работа схемы основана на прерывании линейно подающегося напряжения, которое генерируется частью схемы, собранной на лампах L_5 и L_6 . В момент включения схемы тиристор вспыхивает, заряжает конденсатор C_1 лампы L_6 . В момент включения лампы L_6 конденсатор C_1 разряжается через диод до величины, близкой к E_a , и гаснет. После этого конденсатор C_1 разряжается через пентод 6Ж8. Напряжение на тиристоне возрастает, и в некоторый момент времени, определяемый смещением на сетке тиатрона, последний снова вспыхивает. На сетку лампы L_6 (6Ж8) с частотой следования 600 гц подаются импульсы отрицательной полярности с амплитудой порядка 40 в. Они периодически запирают лампу, и разряд конденсатора во время действия импульса приостанавливается. На аноде L_6 получается ступенчато изменяющееся напряжение. Нужное число ступеней можно подобрать, изменяя величину конденсатора C_1 . Плавное изменение числа ступеней достигается изменением сопротивления в катод ламп L_5 .

Для получения запирающих импульсов симметричная волна прямоугольного напряжения, получаемая на аноде мультивибратора, формируется лампой L_2 и подается на диодный ограничитель (L_4), пропускающий лишь отрицательную часть полупериода прямоугольного напряжения. Импульсы с мультивибратора также используются и для синхронизации генератора ступенчато изменяющегося напряжения. Для этого напряжение с анода лампы L_2 подается на дифференцирующую цепь, а затем положительные импульсы порядка 2 в — на сетку тиатрона.

Частота повторения импульсов мультивибратора выбрана равной 600 гц. При таких частотах осциллограмма не имеет заметных искажений вследствие паразитных емкостей.

Вместе с тем даже при наличии 20 ступеней частота повторения ступенчатого напряжения будет равна 30 гц. При этом не будет еще заметного для глаза мерцания осциллограммы.

Чтобы преобразовать импульсы ступенчатого или пилообразного напряжения в ток и ввести их в цепь эмиттера, используется катодный повторитель (лампы L_9 и L_{10}).

В нормальном состоянии на сетку лампы L_{10} (6Ж4) подано отрицательное смещение такой величины, что оно полностью запирает лампу. При подаче положительного импульса лампа отпирается, причем ток, проходящий через лампу, изменяется от нуля до 10 мА. Регулировка тока осуществляется переменным сопротивлением в цепи катода лампы.

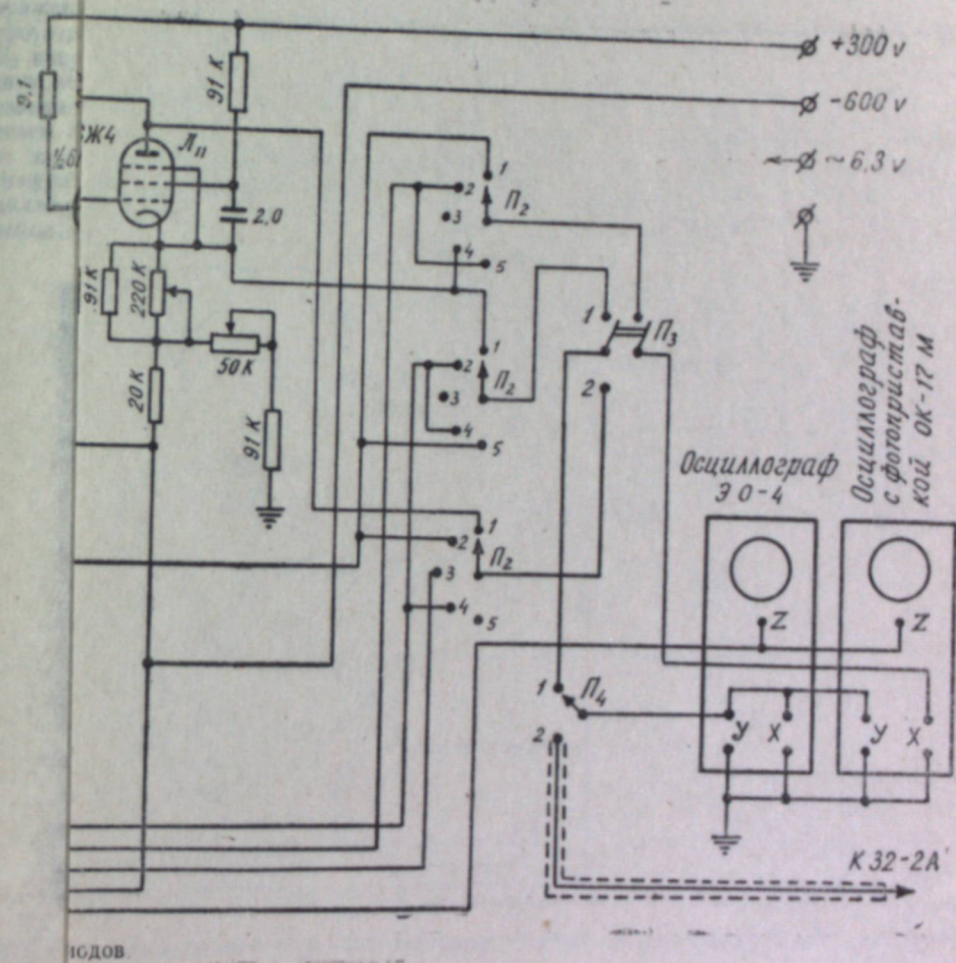
Диод L_9 служит для восстановления постоянной составляющей.

В схеме, генерирующей линейно нарастающие импульсы положительной полярности, работают лампы L_7 и L_8 ($1/2$ бхб, 6Ж8). Отрицательная полуволна прямоугольного напряжения, снимаемая с анода мультивибратора, поступает на сетку лампы 6Ж8 и запирает ее. В это время потенциал анода линейно нарастает со скоростью, определяемой РС сеточной цепи. При положительной полуволне потенциал анода L_8 быстро возвращается в исходное положение (обратный ход). Катодный повторитель (L_{11}) служит для преобразования пилообразных или ступенчатых импульсов напряжения в токи и для введения их в цепь коллектора триода.

Снятие характеристик

При отключенных генераторах ступенчатого и пилообразного напряжения (положение 3 переключателя P) устанавливаем нулевые токи эмиттера и коллектора: установка нуля производится по миллиамперметру, включенному в цепь основания триода. (При снятии характеристик закорочен). После этого подаем пилообразное и ступенчатое напряжение на входы катодных повторителей цепи эмиттера и цепи коллектора и устанавливаем на экране осциллографа картину семейства характеристик.

1. Характеристики $\dot{U}_k = f(i_k)$ при $i_e = const$. Ступенчатое напряжение подается на вход катодного повторителя цепи эмиттера, пилообразное — на вход катодного повторителя цепи коллектора (положение 1, 2 переключателя P_1). Сигнал на горизонтальный вход осциллографа подается с коллектора триода, а на вертикальный вход — с катода L_{11} (положение 1, 2 переключателя P_2).
2. Характеристики $U_e = f(i_e)$ при $i_k = const$
 P_1 — позиция 4, 5, P_2 — позиция 2.
3. Характеристики $U_e = f(i_k)$ при $i_e = const$
 P_1 — позиция 1, 2, P_2 — позиция 4.
4. Характеристики $U_k = f(i_e)$ при $i_k = const$
 P_1 — позиция 4, 5, P_2 — позиция 5.



снимались характеристики точечных и плоскостных триодов типа 1П1 и 1П2, 6П1 и 6П2. Точность измерения токов ~ 5%. Число ступеней — до 15. Прибор разработан для исследования действия некоторых импульсных схем на полупроводниковых триодах в широком интервале температур, а также для использования его в лабораторной практике.

Якутский филиал Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию 27/III 1958

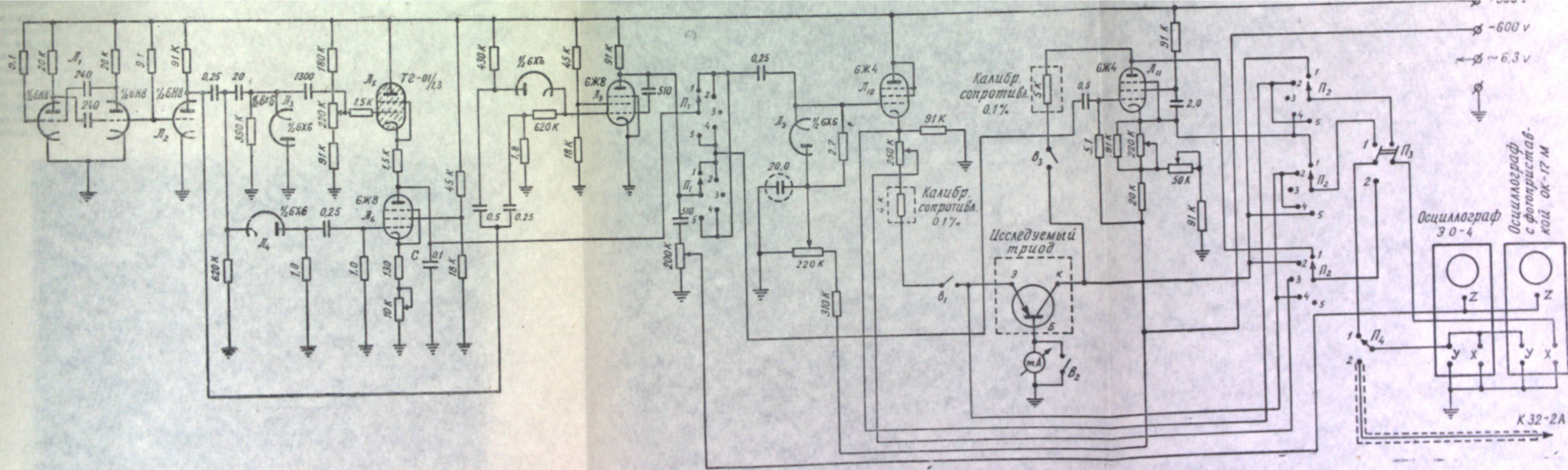
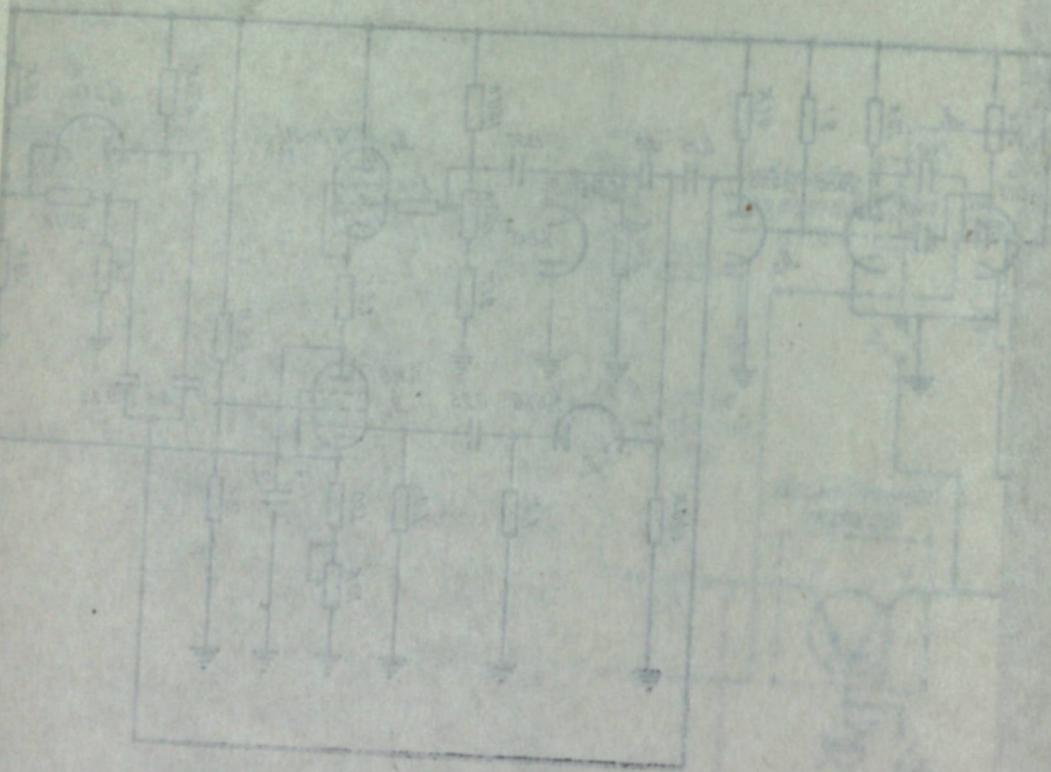


Рис. 2. Принципиальная схема прибора для осциллографирования семейств характеристик полупроводниковых триодов

ния характеристик (а) и (б), наоборот, в цепь эмиттера и импульсы ступенчато изменяющегося тока, в цепь коллектора — импульсы линейно изменяющегося тока. Таким образом, в основу схемы положен известный принцип ступенчатого изменения величины тока, принятого за параметр, и линейного изменения величины тока, принятого за независимую переменную.

Блок-схема прибора содержит следующие основные узлы: мультивибратор (1), генератор ступенчато изменяющегося напряжения (2), генератор пилообразного напряжения (3), блок питания цепи коллектора (4), блок питания цепи эмиттера (5), исследуемый триод (6), электронный осциллограф (7). Блоки питания цепи коллектора и цепи эмиттера представляют собой катодные повторители, которые преобразуют ступенчато изменяющегося или линейно изменяющегося



Снятие характеристик

При отключенных генераторах ступенчатого и пилообразного напряжения (положение 3 переключателя P) устанавливаем нулевые токи эмиттера и коллектора: установка нуля производится по миллиамперметру, включенному в цепь основания триода. (При снятии характеристик закорочен). После этого подаем пилообразное и ступенчатое напряжение на входы катодных повторителей цепи эмиттера и цепи коллектора и устанавливаем на экране осциллографа картину семейства характеристик.

1. Характеристики $\dot{U}_k = f(i_k)$ при $i_e = \text{const}$. Ступенчатое напряжение подается на вход катодного повторителя цепи эмиттера, пилообразное — на вход катодного повторителя цепи коллектора (положение 1, 2 переключателя P_1). Сигнал на горизонтальный вход осциллографа подается с коллектора триода, а на вертикальный вход — с катода L_{11} (положение 1, 2 переключателя P_2).
2. Характеристики $U_e = f(i_e)$ при $i_k = \text{const}$. P_1 — позиция 4, 5, P_2 — позиция 2.
3. Характеристики $U_e = f(i_k)$ при $i_e = \text{const}$. P_1 — позиция 1, 2, P_2 — позиция 4.
4. Характеристики $U_k = f(i_e)$ при $i_k = \text{const}$. P_1 — позиция 4, 5, P_2 — позиция 5.

Измерение токов в цепи эмиттера и коллектора триода производится методом сравнения. В катодах ламп L_{10} и L_{11} стоят калиброванные сопротивления, падения напряжений на которых пропорциональны i_e и i_k . После того как характеристики сфотографированы, на вертикальный вход осциллографа подаются через переключатель P_2 напряжения с калиброванных сопротивлений и сравниваются с напряжением от звукового генератора ЗГ-2А, амплитуда которого известна. Переключателем P_3 производится переключение от съема характеристик к измерению амплитуд. Переключателем P_4 производится подача на вертикальный вход измеряемого сигнала и сигнала от звукового генератора. Для измерений используется осциллограф ЭО-4, для фотографирования — осциллограф ОК-17, оборудованный фотопроставкой. Пластины осциллографа ОК-17 подключены параллельно пластинам ЭО-4. Усилители ОК-17 не используются.

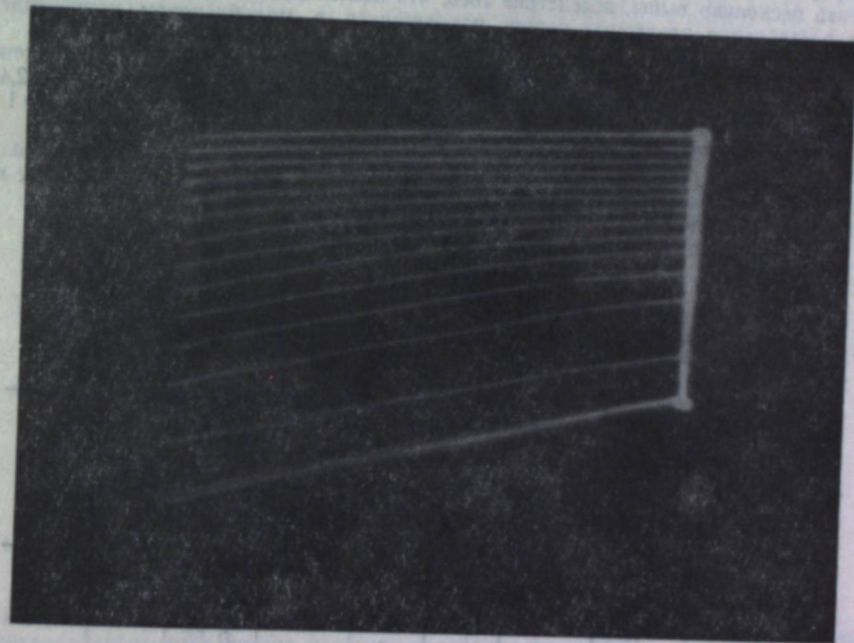


Рис. 3. Семейство характеристик $U_e = f(i_k)$ при $i_e = \text{const}$ (триод С/Г $i_k = 9 \text{ mA}$, $U_e = 1,2 \text{ V}$, $i_e = 10 \text{ mA}$).

На рис. 3 приведена фотография семейства характеристик $U_e = f(i_k)$ при $i_e = \text{const}$ триода С/Г, полученная при помощи данного устройства. При помощи характеристики снимаются характеристики точечных и плоскостных триодов типа П1 и П2, С1 и С2. Точность измерения токов ~ 5%. Число ступеней — до 15. Прибор разработан для исследования действия некоторых импульсных схем на полупроводниковых триодах в широком интервале температур, а также для использования его в лабораторной практике.

Якутский филиал Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
27/III 1958

Ф. А. БАРЫШНИКОВ

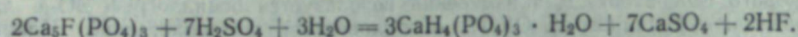
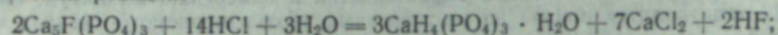
УДАЛЕНИЕ ФОСФОРА ИЗ МОЛИБДЕНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПУТЕМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ ИЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ*

Известно, что молибденовые концентраты иногда содержат фосфора больше, чем это допустимо по кондиционным требованиям.

В некоторых молибденовых концентратах фосфор находится в виде минерала апатита ($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$). В частности, таким концентратом, содержащим апатит, является чикойский, в котором содержание фосфора равно 0,24%, т. е. превышает количество, допускаемое кондиционными требованиями.

Исследовательские работы, проведенные автором, не позволили подобрать флотационный режим для удаления апатита из молибденового концентрата, но в результате этих исследований впервые в июне 1941 г. разработан оригинальный метод выщелачивания фосфора из указанного концентрата водными растворами соляной и серной кислоты соответственной концентрации.

Условия выщелачивания создавались, исходя из стехиометрических норм основных уравнений реакции:



Практически же расход кислот на одну весовую единицу молибденового концентрата несколько выше, вследствие того, что значительная часть кислоты расходуется на растворение различных пород, находящихся в молибденовом концентрате, и окисленного молибдена.

Выработанный метод выщелачивания фосфора состоит в том, что молибденовый концентрат, содержащий апатит, при непрерывной агитации обрабатывается 2—2,4-процентным (не ниже) водным раствором соляной или серной кислоты при Т:Ж = 1:5—1:6 и комнатной температуре в течение 30 минут.

После выщелачивания насыщенный фосфором раствор декантируется и отфильтровывается, осадок молибденового концентрата подвергается двукратной промывке водой для полного удаления насыщенных фосфором растворов.

Результаты опытов представлены в табл. 1—3.

Таблица 1

Результаты выщелачивания фосфора из молибденового концентрата водными растворами соляной кислоты (Т:Ж=1:6, время агитации 30 мин., температура раствора 16—18°C)

Содержание HCl в растворе, %	Выход концентрата после выщелачивания, %	Содержание P, %		Извлечение P из концентрата, %	Выход хвостов в раствор концентрата, %	Содержание Mo, %		Потери Mo (перешло в раствор), %	Расход HCl, кг/т концентрата
		в исходном концентрате	после выщелачивания			в исходном концентрате	в растворе, $\frac{z/A}{z}$		
1,2	95,2	0,24	0,12	52,4	4,8	51,28	$\frac{0,54}{0,16}$ 0,55	0,63	71,4
2,4	93,6	0,24	0,012	95,32	6,4	51,28	$\frac{0,26}{0,99}$ 0,99	1,01	142,8
3,6	93,6	0,24	0,007	97,27	6,4	51,28	$\frac{0,3}{1,82}$ 1,82	1,17	214,2
6	92,8	0,24	0,01	96,13	7,2	51,28	$\frac{0,55}{2,07}$ 2,07	2,14	357,0
12	92,6	0,24	0,01	96,12	7,4	51,28	$\frac{0,63}{0,63}$ 0,63	2,46	714,0

Примечание: 1. Исследованный концентрат имел крупность: 21% класса — 30 меш. → 200 меш. и 79% класса — 200 меш.
2. Переход Mo в растворы подсчитан из расчета 50 г навески концентрата.

* В экспериментальной части работы участвовала инж. А. Н. Сабодыш.

Таблица 2
Влияние Т:Ж на выщелачивание фосфора из концентрата (содержание HCl в растворе 2,4%, время агитации 30 мин., температура раствора 16—18°C)

Т:Ж	Выход концентрата после выщелачивания, %	Содержание P, %		Извлечение P из концентрата, %	Выход хвостов в раствор концентрата, %	Содержание Mo		Потери Mo, (перешло в раствор), %	Расход HCl, кг/т концентрата
		в исходном концентрате	после выщелачивания			в исходном концентрате	в растворе, $\frac{z/A}{z}$		
1:3	95,24	0,24	0,11	56,32	4,76	51,28	$\frac{0,71}{0,21}$ 0,21	0,82	71,0
1:4	95,40	0,24	0,10	60,25	4,60	51,28	$\frac{0,24}{0,67}$ 0,67	0,83	95,20
1:5	95,0	0,24	0,04	84,17	5,0	51,28	$\frac{0,20}{0,85}$ 0,85	0,78	119,0
1:6	93,60	0,24	0,012	95,32	6,40	51,28	$\frac{0,26}{0,80}$ 0,80	1,01	142,8
1:10	90,94	0,24	0,01	96,21	9,06	51,28	$\frac{0,24}{0,24}$ 0,24	0,83	238,0

Таблица 3

Влияние времени агитации на растворимость фосфора в водных растворах соляной кислоты (содержание HCl в растворе 2,4%, Т:Ж=1:6, температура раствора 16—18°C)

Время агитации, мин.	Выход концентрата после выщелачивания, %	Содержание P, %		Извлечение P из концентрата, %	Выход хвостов в раствор концентрата, %	Содержание Mo		Потери Mo, (перешло в раствор), %	Расход HCl, кг/т концентрата
		в исходном концентрате	после выщелачивания			в исходном концентрате	в хвостах, $\frac{z/A}{z}$		
10	95,0	0,24	0,07	72,3	5,0	51,28	$\frac{0,85}{0,26}$ 0,82	1,01	142,8
20	94,8	0,24	0,04	84,20	5,2	51,28	$\frac{0,25}{0,85}$ 0,85	0,97	142,8
30	93,6	0,24	0,012	95,32	6,4	51,28	$\frac{0,26}{0,26}$ 0,26	1,01	142,8

Из таблиц видно, что наиболее полное выщелачивание фосфора из молибденового концентрата происходит только при определенной концентрации в растворе соляной кислоты, определенных времени агитации и соотношении Т:Ж для данного содержания фосфора в молибденовом концентрате, иначе выщелачивание фосфора будет неполным вследствие насыщения им раствора. Некоторое количество кислоты расходуется на растворение других минералов (карбонатов) в количестве 4,76—9,06% (см. табл. 2), поэтому всегда водный раствор соляной или серной кислоты должен быть в процессе в избыточном количестве.

Влияние температуры на результаты выщелачивания показано в табл. 4.

При подогреве выщелачивание фосфора происходит более энергично, вследствие чего сокращается время обработки концентрата, но растворение молибдена в водных растворах соляной или серной кислот достигает более 2%, поэтому подогрев раствора необязателен.

Результаты опытов выщелачивания фосфора серной кислотой показаны в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что водные растворы серной кислоты так же хорошо выщелачивают фосфор, как и водные растворы соляной кислоты; следовательно, и серная кислота может быть использована для выщелачивания фосфора из молибденовых концентратов.

Таблица 4

Влияние температуры на растворимость фосфора в водных растворах соляной кислоты (содержание HCl в растворе 2,4%, T:Ж=1:6, время агитации 30 мин).

Температура раствора, °C	Выход концентрата после выщелачивания, %	Содержание P, %		Извлечение P из концентрата, %	Выход хвостов в раствор концентрата, %	Содержание Mo		Потери Mo (перешло в раствор), %	Расход HCl, кг/т концентрата
		в исходном концентрате	после выщелачивания			в исходном концентрате	в хвостах, г/л		
16—18	93,0	0,24	0,012	95,32	6,4	51,28	$\frac{0,85}{0,26}$	1,01	142,8
45—55	93,8	0,24	0,01	96,10	6,2	51,28	$\frac{1,66}{0,50}$	1,95	142,8
65—75	94,0	0,24	0,017	93,35	6,0	51,28	$\frac{1,59}{0,48}$	1,87	142,8
100	92,4	0,24	0,015	94,23	7,6	51,28	$\frac{1,89}{0,57}$	2,22	142,8

Таблица 5

Результаты выщелачивания фосфора из молибденового концентрата водными растворами серной кислоты (T:Ж=1:6, время агитации 30 мин., температура раствора 16—18°C).

Содержание H ₂ SO ₄ в растворе, %	Выход концентрата после выщелачивания, %	Содержание P, %		Извлечение P из концентрата, %	Выход хвостов (растворимость концентрата), %	Содержание Mo, %		Потери Mo (перешло в раствор), %	Расход H ₂ SO ₄ , кг/т концентрата
		в исходном концентрате	после выщелачивания			в исходном концентрате	в растворе, г/л		
3,6	97,0	0,24	0,02	91,92	3,0	51,28	$\frac{1,45}{0,44}$	1,71	220,8
5,4	97,4	0,24	0,02	91,90	2,6	51,28	$\frac{1,50}{0,45}$	1,72	331,2
9,0	97,2	0,24	0,02	91,90	2,8	51,28	$\frac{1,59}{0,48}$	1,87	552,0
18,0	96,4	0,24	0,01	95,99	3,6	51,28	$\frac{2,25}{0,68}$	2,65	1104,0

Выводы

Из молибденовых или других концентратов, содержащих фосфор в виде апатита, из которых флотационным способом не представляется возможным удалить апатит из-за весьма незначительного его содержания, фосфор может быть удален путем обработки концентратов водными растворами соляной или серной кислоты.

Оптимальными условиями для наибольшего удаления фосфора, меньшего расхода молибдена и наименьшего расхода кислоты являются следующие: содержание кислоты в растворе 2—2,4%, T:Ж = 1:5—1:6, продолжительность обработки 30 мин. и температура раствора 16—18°C. Подбор T:Ж зависит от содержания фосфора в концентрате. Получение молибдена из соляно- и сернокислых растворов можно осуществить методом Грейвера.

Западно-Сибирский филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23/V 1958

С. Н. СЕЛЯКОВ

ПРОИЗРАСТАНИЕ БЕРЕЗЫ НА ЗАСОЛЕННЫХ ПОЧВАХ КУЛУНДЫ

Вопрос о развитии леса на засоленных почвах приобрел в последнее время большое значение в связи с полезащитным лесоразведением в засушливых районах. Необходимость создания лесных полос на засоленных почвах привела к более широкой на лесные породы. В данной статье описывается оригинальный случай развития бородавчатой березы на сульфатных солончаках.

Развитие на засоленных почвах Сибири березы (*Betula kirgisorum*, *Betula verrucosa* Ehrh., *Betula Baranovis*) зафиксировано В. И. Барановым [3—4] и другими исследователями. Установлено ([2] и др.), что киргизская береза выдерживает 0,24—0,6 Cl⁻ и 1% SO₄, а бородавчатая береза растет при 0,09—0,2% Cl⁻, 0,39% SO₄ (в нижних горизонтах почвы) и 0,4—0,5% HCO₃.

Естественные березовые насаждения, развивающиеся на сульфатных солончаках, встречены нами в 1950—1951 гг. на древней террасе Бурлинской долины стока в 12 км юго-западнее с. Панкрушиха (Алтайский край Панкрушихинский район). Они представлены молодым березняком (высотой 2—4 м), окаймляющим осиново-березовый колок лентой шириной 2—4 м. Лесной колок расположен в слабо выраженном понижении, занятом заболоченными солями. Молодой березняк (бородавчатая береза, по определению лесовода Г. В. Крылова) развивается на расселяющихся луговых сульфатных солончаках. На периферии его развиты те или иные луговые солончаки.

Все почвы имеют тяжелый механический состав. Они подстилаются водоносными песками на глубине 160—180 см, довольно сильно гумусированы (6—10% гумуса в слое 0—20 см) и имеют слабощелочную реакцию (pH 7,5 на 8 сентября 1950 г.).

Характер засоления этих почв изучался в 1950—1951 гг. В данной статье рассматривается состав солей на 30 мая 1951 г. В этот день были заложены разрезы на окраине колка (P-209), на внутреннем крае (P-206), в середине (P-207) и на внешнем крае (P-205) молодого березняка, а также на лугу (P-208). Приводим данные анализа водных вытяжек при полном вымывании хлоридов и сульфатов из почвы. Общее содержание солей колебалось в широких пределах (сухой остаток исчислялся в 0,1—21,7% от веса почвы). По этому признаку можно расположить разрезы в следующий ряд: P-208 > P-205 > P-206 > P-207 > P-209. Максимум солей приурочен к слою 15—100 см. Почвы основного колка не засолены; почвы центра молодого березняка содержат значительные количества солей, но меньше, чем почвы краевых частей того же березняка; последние менее засолены, чем луговой солончак (P-208). Содержание HCO₃ колеблется в пределах 0,4—24,3 м-экв на 100 г почвы (0,5—1,4%). Максимум HCO₃ наблюдался в P-208 (24,3 м-экв), а минимум — в разрезах 205, 206 и 207. Основная масса HCO₃ находится на глубине 0(20)—120 см. Изучаемые почвы слабо засолены хлором. Количество Cl⁻ не превышает 5—6 м-экв на 100 г почвы. Почвы березняка содержат мало хлоридов, по сравнению с луговым солончаком.

Содержание SO₄ достигает очень больших величин (340 м-экв на 100 г почвы, или 16,2%). Сульфаты концентрируются в основном в луговом солончаке (P-208), на краях молодого березняка (P-205, P-206). Почвы центральной части березняка менее засолены сульфатами, а почвы колка содержат минимальные количества SO₄ (2—5 м-экв). Сульфаты располагаются на глубине 17—120 см. Для детализации приводим некоторые данные о содержании HCO₃, SO₄ и Cl⁻ (табл. 1).

Большое значение для развития березы имеет форма солей. Карбонаты представлены Ca(HCO₃)₂ и, следовательно, не представляют опасности для березы. Малое содержание NaCl, по-видимому, также не приносит ей особого вреда. SO₄ связан с Ca, Mg и Na. Гипс установлен во всех разрезах в количестве 0,4—311 м-экв на 100 г почвы. Особенно много его в P-208 на глубине 17—70 см. Следовательно, гипс образовался при нормальном развитии процессов засоления рассматриваемых почв, а не в ходе влияния березы на почвы.

Сульфат магния встречен там же, где есть гипс в том или ином количестве, но почти отсутствует в P-209. Количество MgSO₄ на 30 мая 1951 г. не превышало 35 м-экв. на 100 г почвы (или 1,68% SO₄). Максимумы содержания его совпадали с максимумами гипса (исключая P-209). Сульфат натрия встречен в значительных количествах в P-208, P-205, P-206 (до 100—180 м-экв на 100 г почвы или до 4—8% SO₄) и в меньших массах — в P-207, P-209. Максимальные скопления Na₂SO₄ находятся на глубине 20—80 см, т. е. сравнительно близко к поверхности почвы. Вредное действие сульфатов магния и натрия ослаблено здесь повышенной влажностью почвы.

Таблица 1

Пределы содержания HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- в почвах разрезов 205—209

	Максимум					Минимум				
	Р-209	Р-206	Р-207	Р-205	Р-208	Р-209	Г-206	Р-207	Р-205	Р-208
HCO_3^-	$\frac{9-16,5}{25}$	$\frac{8-11,5}{17-80}$	$\frac{16,5}{95-105}$	$\frac{9,5-10,9}{35-80}$	$\frac{24}{40-70}$	$\frac{0,4}{15-25}$	$\frac{4,8}{0-17}$ $\frac{1,8-2,1}{105}$	$\frac{7-5}{0-50}$	$\frac{2,8-4,5}{0-30}$ $\frac{0,9-1}{>80}$	$\frac{4-5}{0-10}$
Cl^-	$\frac{1,47-6}{100-130}$	$\frac{1-2}{0-75}$	$\frac{1,1}{15}$	$\frac{2,1}{50-80}$ $\frac{6,0}{0-10}$	$\frac{5-6}{30-70}$	$\frac{0,8-0,9}{100}$	$\frac{0,8-0,7}{75}$	$\frac{0,8-0,9}{20-95}$	$\frac{0,5}{30}$ $\frac{0,3-0,5}{95}$	$\frac{1,3}{0-10}$
SO_4^{2-}	$\frac{5-6}{120}$	$\frac{150-210}{17-100}$	$\frac{14-95}{17-95}$	$\frac{73-218}{17-90}$	$\frac{190-340}{17-90}$	$\frac{2-3}{100}$	$\frac{0,8-13}{>100}$	$\frac{5-7}{0-10}$ $\frac{4}{100}$	$\frac{5}{0-10}$ $\frac{1,3}{90}$	$\frac{5-8}{0-5}$

Следовательно, почвы молодого березняка сильно обогащены Na_2SO_4 и MgSO_4 при малом содержании хлоридов и значительных количествах гипса и карбонатов кальция.

Большой интерес представляет распределение CaCO_3 по профилю этих почв. Максимум CaCO_3 (12—16%) находится в Р-209 на глубине 20—80 см и 120—170 см. Почвы центральной части молодого березняка выщелочены на глубине 20—30 см, но значительно окарбоначены на глубине 30—170 см. Луговые солончаки (Р-208) и почвы окраины молодого березняка (Р-206, Р-205) сравнительно слабо окарбоначены. Следовательно, степень окарбоначенности почв обратно пропорциональна степени засоления их, что связано с развитием березы.

Грунтовые воды исследованного участка имеют тот же тип засоления, что и почвы, но содержание солей в них более низкое (табл. 2).

Содержание солей в грунтовых водах

Таблица 2

Разрез	Глубина, см	Содержание ионов, мг/л						
		CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
206	180	30,0	244,0	64,6	2263,8	350,7	315,6	229,77
208	185	30,0	355,5	1873,4	2228,8	438,9	353,0	258,5

Анализ приведенных выше данных о засолении изучаемых почв ясно показывает, что молодой березняк образовался на луговых солончаках, возникших благодаря сильному испарению почвенных и грунтовых вод, и при своем развитии активизировал процессы расслоения их. Появление березняка на солончаках возможно объяснить следующим образом. На окраине лесного колка наблюдается скопление снега. Это обуславливает сильное увлажнение почв периферии лесного колка весной и в начале лета. Семена берез, разносимые ветром, имели возможность прорасти, а высокая влажность почв способствовала уменьшению концентрации почвенного раствора и создавала условия для развития берез. Дальнейшее развитие полосы березняка, окаймляющей лесной колк, способствовало еще в большей степени зимнему накоплению снега и увлажнению почв весной и летом. Повышенная влажность почв в летний период обусловлена также высоким положением грунтовых вод (160—180 см от поверхности почвы) и возможностью капиллярного поднятия вод в глинистой почве. Высокое содержание гипса ограничило развитие процессов засоления почв. Почвы молодого березняка, закрытые густым травянистым и древесным покровом, защищены от солнечных лучей и достаточно увлажнены даже в середине лета (табл. 3).

Естественно, все это вместе взятое и обеспечило возможность развития березы, образования полосы молодого березняка на окраине лесного колка и процесс прогрессивного расслоения солончаков под березняком.

Наблюдение над развитием молодых берез на окраинах лесных естественных колков Кулунды, Барабы показывает, что обычно березняки появляются на сравнительно слабо засоленных луговых, лугово-болотных почвах и солонцах. Однако описанный выше случай развития березы на сульфатных солончаках показывает, что проникновение лесных насаждений на засоленные почвы, т. е. наступление леса на степь возможно.

Гибель естественных лесных массивов от засоления в условиях Кулунды нам не приходилось наблюдать. Однако мы наблюдали гибель леса из-за повышенного засоления почв в искусственных насаждениях. Например, в Волчихинском лесопитомнике (Алтайский край) клен погиб на солонцах, содержащих соду в количестве 0,19 м-экв на 100 г почвы в трехминутных водных вытяжках и 5,11 м-экв на 100 г почвы в декантационных водных вытяжках.

Вредное влияние соды на клен, по-видимому, сочетается с возможным отрицательным действием на него сульфата натрия и обменного натрия.

Аналогичную картину можно было наблюдать в Купинском лесопитомнике, где береза и другие породы погибли в лесных полосах при очень малых количествах соды в почве и значительном содержании сульфатов натрия и магния в почве (до 1,5% SO_4^{2-}).

Таблица 3
Влажность исследуемых почв (30 мая 1951 г.)

Разрез	Глубина, см	Влажность, %
209	5—10	36,0
	40—45	37,93
206	0—10	38,5
	38—48	29,03
	65—75	33,45
208	5—10	18,7
	30—35	26,0
	45—50	21,33

Приведенные выше данные позволяют предполагать возможность создания березовых насаждений на засоленных сульфитами почвах при условии достаточной увлажненности почв в летний период. Но они указывают также и на возможность гибели березы при сильном летнем пересыхании засоленных почв.

Западно-Сибирский филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Хренова, Отношение древесных пород к солям почвы. Записки Воронежского с.-х. ин-та, т. II, 1935.
2. И. А. Крупеников, Эколого-биохимические особенности киргизской березы как результат ее приспособленности к высокому содержанию солей в почве. ДАН СССР, т. 46, № 1, 1946.
3. В. И. Баранов, Заметка о березах из лесостепи Западной Сибири. Изв. Зап.-Сиб. отд. РГО, т. IV, вып. 1, 1924.
4. В. И. Баранов, К систематике берез Западной Монголии, Записки Казанского ун-та, т. 95, кн. 7, 1935.
5. А. А. Шахов, Отношение древесных и кустарниковых пород к засолению почв. Сб. Научные вопросы полезащитного лесоразведения, вып. 1, АН СССР, М., 1951.

Ю. В. ХУДОМЯСОВА

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ВЕСЕННЕГО СТАИВАНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА В БАССЕЙНЕ Р. СЕМА (ГОРНЫЙ АЛТАЙ)

Весной 1957 г. лабораторией гидрологии и гидротехники ЗСФАН СССР были проведены наблюдения за снегонакоплением и снеготаянием в бассейне небольшой горной реки Сема (левый приток р. Катунь) с целью изучить формирование весеннего половодья. В настоящей статье приводятся некоторые результаты полевых наблюдений.

Река Сема берет начало на Семинском перевале. Водосбор ее охватывает районы с различными высотами. Высшая точка водораздела расположена в верховьях Сарлыка — правого притока Семы — и достигает 2500 м. Отметка устья — 330 м. Площадь водосбора Семы составляет 2020 км².

Низкогорная часть с отметками 300—800 м сосредоточена в низовьях реки. В растительном покрове этой зоны преобладают ель, береза и луговая растительность.

Основная часть бассейна реки расположена в среднегорном районе с отметками 1000—2000 м. Лес в этом районе состоит из лиственницы и кедра, граница его доходит до высоты 2000 м. Зона с отметками выше 2000 м (высокогорная) представлена небольшими участками, или вершинами, частью совсем не покрытыми растительностью.

Профили промеров были расположены на высотах 1000—2000 м, т. е. в основном на среднегорном участке.

Одним из важных условий, характеризующих сезонную и годовую водность реки в условиях Алтая, являются снегозапасы на ее водосборе.

Для установления закономерностей распределения и особенностей режима снеготаяния нами были проведены маршрутные снегосьемки на различных высотах (в основном в верховьях бассейна) по шести поперечным профилям долины (рис. 1). Протяженность каждого поперечника составляла 1,5—2 км.

Снегомерные работы велись на участках с различным растительным покровом, высота снежного покрова определялась через каждые 10—15 м, плотность измерялась через каждые 10 м (в отдельных точках производились двукратные измерения плотности).

Осадки в горах, как известно, распределяются крайне неравномерно, что обусловлено рядом климатических и физико-географических факторов, из которых наиболее важным являются высотные разности.

Данные по снегозапасам в зонах с отметками 700—800 м получены на гидрометпосту Шебалино. Здесь снег лежит до второй половины марта (20/III—26/III). В верхних зонах он лежит гораздо дольше и окончательно стает в июне, а в отдельных местах (выше 2000 м) снежинки наблюдаются почти все лето.

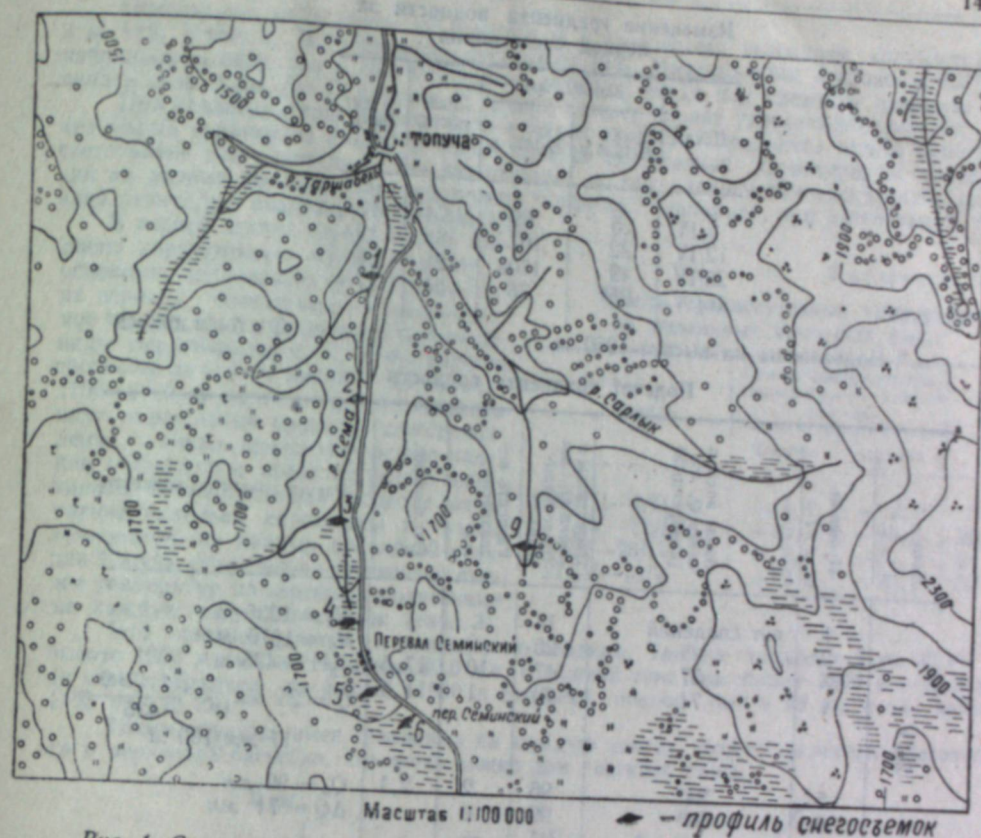


Рис. 1. Схема расположения профилей снегосьевок в верховьях р. Сема.

Между данными об осадках и снегозапасах по Шебалино и перевалу существует определенная зависимость. В горных условиях даты схода снежного покрова запаздывают при перемещении снизу вверх. Сопоставление дат схода снежного покрова за 1957 г. и за предыдущие годы (1945—1956 гг.) показало, что дата схода снежного покрова в 1957 г. близка к средней дате за весь период наблюдения. То же можно сказать об осадках. Таким образом, все дальнейшие рассуждения в первом приближении можно отнести к 1957 г., как одному из средних лет.

Несмотря на наблюдающуюся неравномерность распределения снегозапасов, можно выявить определенные закономерности, характерные для бассейна р. Сема.

Прежде всего обращает на себя внимание своеобразный характер выпадения осадков. Максимальные за период наблюдений снегозапасы в зоне высотой 1000 м и более (по данным 1957 г.) приходились на конец апреля (26/IV). Обусловлено это тем, что после частичного схода зимнего снежного покрова бывают довольно сильные снегопады и возникают временные сплошные покровы, что особенно хорошо прослеживается в нижних уровнях зоны. Так, на профиле 1 с отметкой 1100 м до 12/IV не было снега, но благодаря последующим интенсивным снегопадам к 25/IV покрытие площади снегом составило 100%.

Проведение снегосьевок, особенно в горах, требует больших затрат средств и труда. В связи с этим отдельные научные организации (Тяньшанская физико-географическая станция, Ташкентская геофизическая обсерватория и др.) разрабатывают методы расчетного определения величины снегозапасов в верхней зоне.

Одним из них является градиентный метод, позволяющий по снегозапасам в нижней зоне определить снегозапасы в верхней.

Нами по результатам снегосьевок были рассчитаны градиенты водности. На основании предварительных расчетов для всех высот приняты (в первом приближении) одинаковые средние градиенты. Градиенты значительно меняются во времени, особенно в период разновременных процессов снеготаяния, на различных высотах и, кроме того, в связи с процессом снегонакопления на высоких уровнях. Вследствие этого нами были подсчитаны градиенты для каждой декады апреля и мая.

Значения градиентов γ меняются в пределах 17—27 мм/100 м (табл. 1) в сторону увеличения в период интенсивного схода снежного покрова; разность между водозапасами в верхней и нижней зонах в этот период достигает максимума еще и вследствие новых снегопадов.

Таблица 1

Изменение градиента водности за период снеготаяния

Дата	Запасы, мм		Разность, мм	γ мм/100 м
	H-1235 м	H-1670 м		
2/IV	25	99	74	17
12/IV	22	107	85	19
25/IV	49	170	121	27
10/V	25*	76	51	17

* Водозапасы на высоте 1360 м.

Таблица 2

Подсчет градиента водности

Дата	Профили	Запас воды в снеге Q, мм (измеренный)	Запас воды в снеге Q ₁ , мм (подсчитанный) **	Разность водозапасов, мм	Отклонение, %	Расчет градиента водности	
							Расчет градиента водности
2/IV	1	нет сведений	14			$H_2 = 1235 \text{ м}$ $H_6 = 1670 \text{ м}$ $\Delta H = 435 \text{ м}$ $Q = 25 \text{ мм}$ $\gamma = \frac{74 \times 100}{435} = 17 \text{ мм/100 м}$	
	2	25	25	0			
	3	57	47	10	17,5		
	4	71	70	1	1,4		
	5	94*	96	2	2,1	$Q_6 = 99 \text{ мм}$ $\Delta Q = 74 \text{ мм}$	
	6	99*	99	0			
	9	нет сведений	241				
	12/IV	1	нет сведений	10			$\Delta H = 435 \text{ м}$ $Q_2 = 22 \text{ мм}$ $Q_6 = 107 \text{ мм}; \gamma = 19 \text{ мм/100 м}$
	2	22	22	0			
3	52	46	6	11,6			
4	81	73	8	9,9			
5	95*	100	5	5,2	$\Delta Q = 85 \text{ мм}$		
6	107*	105	2	1,9			
9	нет сведений	263					
25/IV	1	31	31			$H_1 = 1170 \text{ м}$ $H_3 = 1670 \text{ м}$ $\Delta H = 500 \text{ м}$ $Q_1 = 31 \text{ мм}; \gamma = 27 \text{ мм/100 м}$	
	2	49	48	1	2,0		
	3	58	82	24	41,0		
	4	111*	120	9	8,1		
	5	155*	161	6	3,9	$Q_6 = 170 \text{ мм}$ $\Delta Q = 139 \text{ мм}$	
	6	170*	166	4	2,3		
	9	нет сведений	391				
	10/V	1	нет сведений				$H_3 = 1360 \text{ м}$ $H_6 = 1670 \text{ м}$ $\Delta H = 310 \text{ м}$ $Q_3 = 25 \text{ мм}; \gamma = 17 \text{ мм/100 м}$
	2	25	25	0			
3	59	49	10	17,0			
4	59	49	10	17,0			
5	104	75	29	27,0			
6	76	78	2	2,6			
9	нет сведений	220					

* Запас воды получен с учетом запаса в ледяной корке.
 ** Расчет градиента произведен от отметки 1100 м.

Отклонение, вычисленное по отношению к измеренным величинам, колеблется от 2 до 17% (табл. 2). В среднем оно составляет 10%. Максимальное отклонение (27%*) наблюдалось один раз и соответствовало периоду, когда под снежным покровом появился слой воды. Из 15 случаев 12 можно считать вполне удовлетворительными.

При сравнении хода температуры с ходом изменения градиента можно отметить, что малый градиент в начале и конце периода изменения градиента характеризует процессы снеготаяния как однотипные или разнотипные, но при наличии компенсирующих влияний на разных высотах. При однотипных процессах (например, при интенсивном таянии) разности в водозапасах уменьшаются.

В первой декаде апреля малый градиент характеризует малую разность в основных снеготаяниях — одновременное таяние. Рост градиента в третью декаду свидетельствует о разнотипности процессов на разных высотах. На высотах 1700—2000 м наряду со снеготаянием идут интенсивные процессы снегонакопления, а также происходит резкое падение температуры, препятствующее снеготаянию. В нижних зонах процессы снеготаяния наиболее интенсивны и суммы температур, по данным временной станции Топуча, значительно превышают суммы температур по перевалу, полученные на каждую дату снегосъемки (табл. 3).

Это подтверждается и данными по осадкам. Так, за период с 2 по 26/IV на высоте 1900 м выпало осадков 40,0 мм, в нижней зоне на высоте 1100 м — 20,0 мм (к этому времени на высоте 1900 м снежный покров был в 70 см, а на высоте 1100 м — 10 см).

Таким образом, имея градиенты на каждую декаду, можно высчитать снеготаяния в верховьях бассейна, что очень важно для прогноза стока.

Таблица 3

Суммы среднесуточных температур на различных высотных зонах

Период	Суммы среднесуточных температур по данным станций		Разность
	Топуча	перевал	
29/III—1/IV	+ 1,4	- 2,4	3,8
2/IV—12/IV	-16,7	-45,8	29,1
13/IV—26/IV	+ 3,6	-6,1	65,7
27/IV—10/V	+72,3	+20,2	52,1

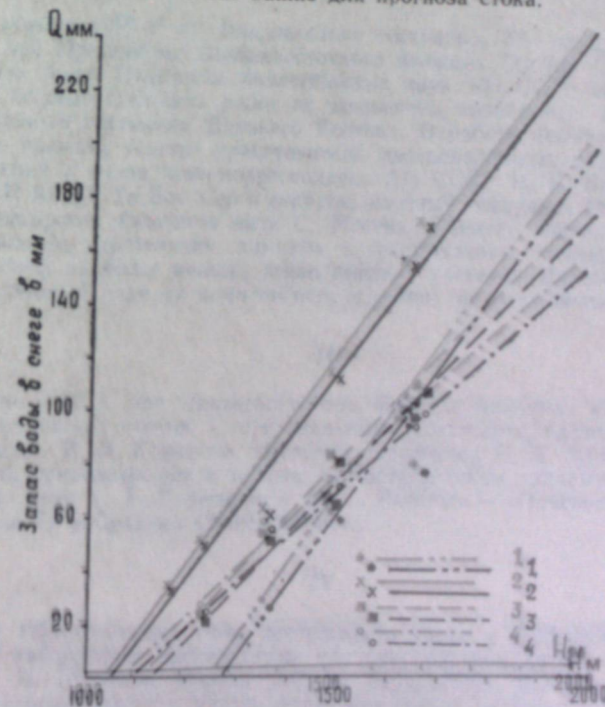


Рис. 2. Изменение запасов воды в снеге с высотой. 1 — на 2/IV, 2 — на 12/IV, 3 — на 25/IV, 4 — на 10/V.

Приводим график (рис. 2) изменения снеготаяния с высотой, построенной по данным измерений за весь период.

* Отклонение в 41% не учитывалось, поскольку полученные данные несколько занижены из-за подтаявшего верхнего слоя наледи под снегом.

Линии связи за 2/IV и 10/V имеют незначительный наклон, что свидетельствует о небольшой разнице в водозапасах в нижней и верхней зонах.

Линия связи за 26/IV характеризуется большей крутизной, что вызвано, как уже говорилось выше, с одной стороны, резкой разницей процессов снегонакопления (к концу апреля снег в нижней зоне стаяет, в верхней стаяние происходит в июне — июле), с другой — резкой разницей в количестве выпадающих осадков и их характере (твердые и жидкие) в верхней и нижней зонах.

Подобную работу желательно проделать в нескольких районах Алтая для установления зависимостей процессов снегонакопления от высоты и установления градиентов, отвечающих условиям определенной группы рек.

Однако на основании уже имеющихся данных можно сделать следующие выводы:

1) снеготопасы распределяются по высоте с определенной закономерностью, что нашло свое отражение в градиентах,

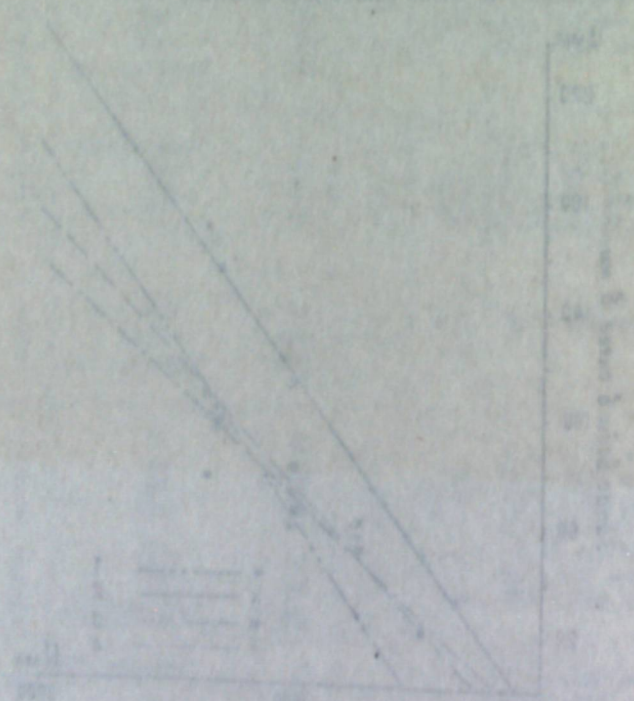
2) градиенты водности значительно варьируют во времени, при однотипных процессах происходит постепенное изменение градиентов; в случае снегопадов возможны скачкообразные изменения,

3) градиенты в начале и конце периода могут быть очень близки друг к другу или даже равны вследствие однотипных или разнотипных процессов (У-17 2/IV и 10/V).

4) для уточнения полученных результатов следует исследовать снеготопасы в более ранние месяцы (февраль, март) для малых высот, а для больших высот — и в более поздние сроки и увеличить диапазон высот.

Западно-Сибирский филиал
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16/V 1958



ХРОНИКА

В ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ ФИЛИАЛЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

I

В декабре 1958 г. при Дальневосточном филиале СО АН СССР состоялось научное совещание, посвященное подведению итогов геологических исследований, проведенных совместно геологами филиала и Китайской Народной Республики, работавшими в составе Уссурийского геологического отряда Амурской экспедиции СОПСа АН СССР. В обсуждении девяти докладов научных сотрудников филиала приняли участие представители Дальневосточного и Приморского геологических управлений, геологоразведочных партий, Дальневосточного политехнического института и других организаций. Совещание одобрило работы геологов филиала, отметило большой научный и практический интерес материалов Уссурийского отряда как для советской, так и для китайской сторон.

II

20—21 ноября 1958 г. во Владивостоке состоялось XV заседание Женьшеневого комитета при Президиуме Дальневосточного филиала СО АН СССР, на который постановлением бюро Отделения биологических наук АН СССР возложены функции координации исследовательских работ по женьшеню, китайскому лимоннику и другим лекарственным растениям Дальнего Востока. В работе комитета, кроме работников филиала, приняли участие представители дальневосточных научно-исследовательских учреждений и вузов, член-корреспондент АН СССР Н. Н. Ворожцов, член-корреспондент АН КНДР То Бон Себ и старший научный сотрудник Им Рок Зе, научный сотрудник Болгарской Академии наук С. Ильева. Комитет подвел итоги работ по изучению биологии, агротехники, химизма и фармакологии женьшеня, лимонника и некоторых других наиболее ценных лекарственных растений Дальнего Востока и наметил перспективный план их комплексного изучения на ближайшие годы.

III

В декабре 1958 г. при Дальневосточном филиале Академии наук СССР состоялись VIII Комаровские чтения. С оригинальными докладами, развивающими теоретическое наследие В. Л. Комарова, выступили профессор П. Я. Ярошенко — «О вековых смещениях природных зон и поясов по ботаническим данным», и кандидаты биологических наук Г. Э. Куренцова и Н. Г. Васильев — «Поясность растительного покрова на горе Ко в Среднем Сихотэ-Алине».

IV

9 января 1959 г. начала свою деятельность новая в Дальневосточном филиале СО АН СССР лаборатория электрохимии под руководством доктора химических наук профессора А. И. Шлыгина. Первой работой лаборатории является разработка оригинального электрохимического метода получения серной кислоты. В дальнейшем лаборатория будет проводить исследования во всех основных направлениях электрохимии. Лаборатория оснащается новейшим оборудованием.

В. М. Майоров.

СОДЕРЖАНИЕ

За дальнейший расцвет науки в Сибири и на Дальнем Востоке	3
<i>ТЕХНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ</i>	
Л. В. Киренский, А. И. Дрокин, Д. А. Лаптей, Влияние сжатия на температурный магнитный гистерезис никеля	9
А. Я. Власов, В. А. Сафонов, И. А. Сафонов, Температурная зависимость магнитострикции никель-медных сплавов	15
Л. П. Ходак, С. И. Кузнецов, А. И. Иванов, О. В. Серебrenникова, Н. Г. Молева, О получении глинозема из глиноземистых доменных шлаков	19
В. М. Маевская, Зависимость между петрографическим составом угля и степенью его склонности к самовозгоранию	29
Б. И. Коротков, Решение задачи о фильтрации в случае «чистого шпунта» (при различных отметках дна нижнего и верхнего бьефов)	33
<i>ХИМИЯ</i>	
А. С. Бергер, И. С. Дилеев, Кинетика взаимодействия β -двухкальциевого силиката с растворами едкого натра	46
Ф. Ф. Баркова, А. П. Бунтин, Взаимодействие твердого карбоната лития с хлористым водородом и хлором	54
Чжан Да-юй, Некоторые итоги научно-исследовательских работ в области искусственных жидких топлив в Институте нефти Академии наук Китая	70
Цзян Бин-нань, Вей Ши-пин, Лин Ли-у, Гуан Чжэ, Чжоу Фын-лен, И. В. Калечиц, К вопросу о гидрогенизации сланцевых смол на стационарных катализаторах	81
Бао Хан-шен, Вопросы комплексного использования китайских углей	97
<i>БИОЛОГИЯ</i>	
Б. А. Тихомиров, Некоторые итоги и основные проблемы изучения растительного покрова севера Сибири	101
О. И. Галуза, Влияние торфяных удобрений на свойства темно-серых лесных почв и урожай картофеля в Томской области	109
Н. Н. Лашинский, Н. Ф. Реймерс, Роль животных в жизни лиственничных и кедровых лесов Алтая	117
Г. Ф. Бромлей, Состояние популяции дикого пятнистого оленя и горала на Дальнем Востоке	128
<i>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</i>	
Б. С. Шаламов, Лабораторный характериограф для полупроводниковых триодов	139
Ф. А. Барышников, Удаление фосфора из молибденовых концентратов путем выщелачивания водными растворами соляной или серной кислоты	142
С. Н. Селяков, Произрастание березы на засоленных почвах Кулунды	145
Ю. В. Худомясова, Некоторые закономерности распределения и весеннего стаяния снежного покрова в бассейне р. Сема (Горный Алтай)	148
<i>ХРОНИКА</i>	
В Дальневосточном филиале Сибирского отделения Академии наук СССР	153

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение 1

2. Глава I 10

3. Глава II 20

4. Глава III 30

5. Глава IV 40

6. Глава V 50

7. Глава VI 60

8. Глава VII 70

9. Глава VIII 80

10. Глава IX 90

11. Глава X 100

12. Глава XI 110

13. Глава XII 120

14. Глава XIII 130

15. Глава XIV 140

16. Глава XV 150

17. Глава XVI 160

18. Глава XVII 170

19. Глава XVIII 180

20. Глава XIX 190

21. Глава XX 200

22. Глава XXI 210

23. Глава XXII 220

24. Глава XXIII 230

25. Глава XXIV 240

26. Глава XXV 250

27. Глава XXVI 260

28. Глава XXVII 270

29. Глава XXVIII 280

30. Глава XXIX 290

31. Глава XXX 300

Технический редактор *Н. М. Потоцкая*.
Корректоры: *В. А. Просвирина, К. Б. Раутман, И. М. Савинская*.

МН 02752. Подписано к печати 11 марта 1959 г. Тираж 1200. Заказ № 16. Формат бумаги
70 × 108/16 = 4,87 бум. л. 13,35 печ. л. 14,75. + 1 вклейка. изд. л.

Издательство Сибирского отделения Академии наук СССР, Советская, 20.
Типография № 1 Полиграфиздата. Новосибирск, Красный проспект, 20. Цена 7 руб.

Цена 7 руб.