

п-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

9

1958

НОВОСИБИРСКОЕ КНИЖНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

В. Л. Зязев, О. А. Есин. Вязкость и плотность систем V_2O_5-CaO и V_2O_5-MgO	3
Н. И. Шергина, Н. Г. Первалова. О возможности спектрофотометрического анализа фенолов C_6-C_2	10
М. В. Смирнов, Л. А. Цюпкина. Анодное растворение титана в солевых расплавах	17
В. С. Мальцев, Е. И. Хазанов. Влияние двуокиси титана на растворимость алюмокальциевых шлаков	26
Л. Б. Фишер, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский. Дегидрирование дизамещенных бутанов (Изучение первой стадии дегидрирования 2,3-диметилбутана)	32
А. В. Калабина, Т. И. Бычкова, Г. М. Мондодоев, Н. Н. Васильева. Синтез ацеталей двухатомных фенолов	39
<i>ТЕХНИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ</i>	
Б. В. Войцеховский, Б. Е. Котов, В. В. Митрофанов, М. Е. Топчий. Оптические исследования поперечных детонационных волн	44
И. Г. Легченко. К вопросу обтекания эллипсоидного цилиндра потоком несжимаемой жидкости	52
Г. А. Музыкин. Вихри в беспорядочном движении	60
Л. Шнейдер. В беспорядочном движении	69
П. Оффлюс. В беспорядочном движении	75
М. Б. М. Б. В беспорядочном движении	88
Е. В. Байкальцев. В беспорядочном движении	92
Т. А. Т. А. В беспорядочном движении	100
Т. Е. Т. Е. В беспорядочном движении	109
В. И. В. И. В беспорядочном движении	119
А. А. А. А. В беспорядочном движении	126
Е. Ф. Е. Ф. В беспорядочном движении	136
И. Н. И. Н. В беспорядочном движении	138
В. Д. В. Д. В беспорядочном движении	141
Конференция. В беспорядочном движении	142

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

9

02781 П

НОВОСИБИРСКОЕ
КНИЖНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
1958

П-167/2 П-19750
1958 Известия
№ 9 Сибирск. отделения
АН СССР
Др.
17/41/42 МБА 73
П-19750

В. Л. ЗЯЗЕВ, О. А. ЕСИН

ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ СИСТЕМ $V_2O_5 - CaO$ и $V_2O_5 - MgO$

Введение

Совместные измерения вязкости η , плотности ρ и электропроводности χ расплавленных окислов позволяют, как известно [1, 2], делать определенные заключения о природе этих окислов. Такие данные для ванадийсодержащих оксидных расплавов отсутствуют. Это побудило нас провести соответствующие определения для систем $V_2O_5 - CaO$ и $V_2O_5 - MgO$, исследуя простейшие синтетические шлаки, содержащие пятиокись ванадия в сочетании с окисью кальция или магния.

В настоящей работе приведены результаты исследований вязкости и плотности и дано сопоставление их с результатами измерений электропроводности, ранее полученными нами.*

Методика опытов

При изучении электропроводности систем нами была отмечена подвижность расплавов $V_2O_5 - CaO$ и $V_2O_5 - MgO$, богатых пятиокисью ванадия. В связи с этим измерения кинематической вязкости ν проводились методом Е. Г. Швидковского [3] с решением внутренней гидродинамической задачи.

Как показала проверка по формуле

$$R \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\tau \cdot \nu}} > 8,$$

где R — средний радиус тигля,
 τ — период колебаний системы.

Корундизовые тигли № 6 в исследуемом интервале составов $V_2O_5 - CaO$ и $V_2O_5 - MgO$ вполне пригодны для измерения ν -вязкости. Чтобы увеличить чувствительность прибора, был максимально снижен вес подвижной системы путем применения, вместо керамики [3], облегченных опорного кольца с траверзой и ведущего стержня из нержавеющей стали. Длина стальной нити подвеса составляла 30 см, что обеспечивало устойчивые колебания пустой и нагруженной системы с малым периодом, не превышающим 3 сек.

Опыты велись в вертикальной закрытой селитровой печи с пространством $100 \times 100 \times 200$ мм³ при градиенте температур ± 1 град./см. по ее высоте. Платино-платинородиевая термомпара вводилась снизу, горячий спай помещался непосредственно под дном тигля. Периоды колебаний системы фиксировались секундомером, а декременты — по показаниям на шкале стрелки, закрепленной на подвесе. Опытами при раз-

* Результаты исследований электропроводности обобщены нами в отдельной статье, посланной в «Журнал неорганической химии».

11 18750
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. КОЛЛЕКЦИОНА 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. П. Коржаков, проф. В. А. Кротов, член-корр. А. В. Николаев, член-корр. И. И. Новиков, д-р геол.-мин. наук М. М. Одинцов, канд. геол.-мин. наук Г. Л. Поспелов, д-р геол.-мин. наук И. С. Рожков, акад. С. Л. Соболев (главный редактор), д-р биол. наук К. А. Соболевская, акад. А. А. Трофимук.

Адрес редакции: г. Новосибирск, ул. Советская, 20, комн. 428.

личных температурах для пустой системы была показана стабильность температурных условий работы нити. Замеры для нагруженной системы велись, начиная с третьего колебания. Для каждой температурной точки было пять серий колебаний. Отсчеты осуществлялись вначале при нагревании расплавов, а затем при охлаждении. Скорость изменения температуры составляла 60—80 град./час. Исходными препаратами служили окислы марки ЧДА, навески перед опытами тщательно перемешивались.

Принятая методика позволила получить температурную зависимость ν -вязкости при разбросе точек, не превышающем 5—7%. Воспроизводимость значений декрементов при нагревании и охлаждении была вполне удовлетворительной.

Плотность расплавов ρ , необходимая для расчета динамической вязкости ($\eta = \nu \cdot \rho$), измерялась методом электрической фиксации уровня расплава. Для этого в корундовый тигель с расплавом известного веса опускались платиновые электроды, замыкающие электрическую цепь в момент касания поверхности жидкости. Замеры производились через каждые 100° как при нагревании, так и при охлаждении расплавов. Полученные данные имели удовлетворительную воспроизводимость. Тигли градуировались по воде при комнатной температуре до и после опытов. При расчетах величин плотности учитывались температуры изменения тиглей и платиновых электродов.

Результаты и их обсуждение

1. Система V_2O_5-CaO

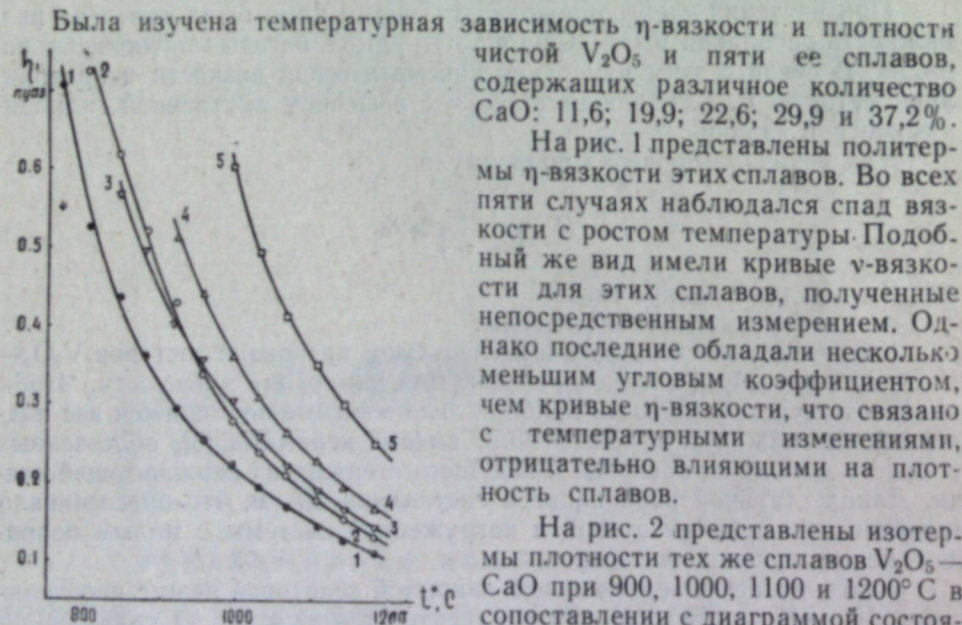


Рис. 1. Политермы η -вязкости системы V_2O_5-CaO при различном содержании CaO :

1 — 11,6% CaO , 2 — 19,9%, 3 — 22,6%, 4 — 29,9%, 5 — 37,2%.

ее максимум. Дальнейший рост содержания CaO до 29,9% мало меняет значения ρ . При 37,2% CaO происходит резкое увеличение плотности.

Была изучена температурная зависимость η -вязкости и плотности чистой V_2O_5 и пяти ее сплавов, содержащих различное количество CaO : 11,6; 19,9; 22,6; 29,9 и 37,2%.

На рис. 1 представлены политермы η -вязкости этих сплавов. Во всех пяти случаях наблюдался спад вязкости с ростом температуры. Подобный же вид имели кривые ν -вязкости для этих сплавов, полученные непосредственным измерением. Однако последние обладали несколько меньшим угловым коэффициентом, чем кривые η -вязкости, что связано с температурными изменениями, отрицательно влияющими на плотность сплавов.

На рис. 2 представлены изотермы плотности тех же сплавов V_2O_5-CaO при 900, 1000, 1100 и 1200° С в сопоставлении с диаграммой состояния, полученной А. Н. Морозовым [4]. Как видно, добавка окиси кальция в количестве до 22,6% резко увеличивает плотность расплавов, при этом при 22,6% CaO отмечается слабый

Максимум значения ρ при 22,6%, а также увеличение при 37,2% CaO соответствуют соединениям $V_2O_5 \cdot CaO$ и $V_2O_5 \cdot 2CaO$, что может служить указанием на присутствие в расплаве подобных упорядочений атомов. Это подтверждают и данные, полученные нами при изучении электропроводности.

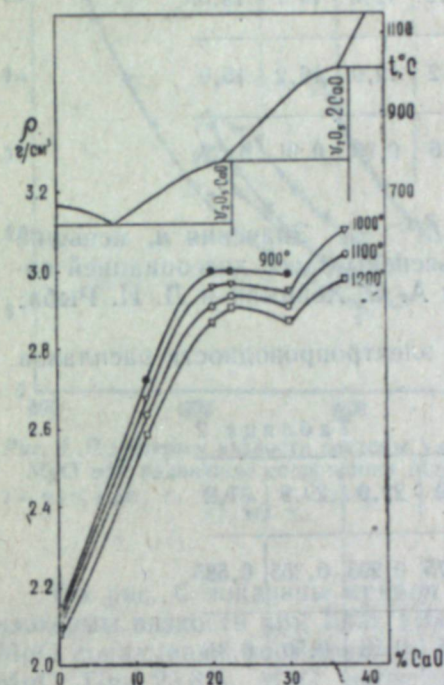


Рис. 2. Изотермы плотности системы V_2O_5-CaO при 900, 1000, 1100 и 1200° в сопоставлении с диаграммой состояния.

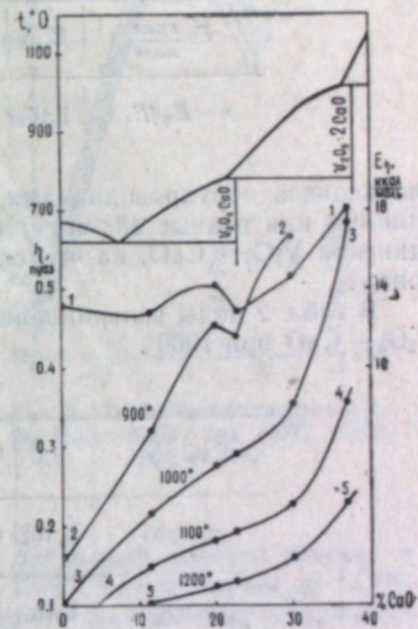


Рис. 3. Энергия активации вязкого течения 1, изотермы вязкости (при 900° — 2, 1000° — 3, 1100° — 4, 1200° — 5) и диаграмма состояния системы V_2O_5-CaO .

На рис. 3 приведены значения энергии активации вязкого течения, изотермы вязкости при 900, 1000, 1100 и 1200°, а также диаграмма состояния системы. На изотерме 2, наряду со значительным ростом η при повышении процентного содержания CaO , имеется слабый минимум при 22,6% CaO , соответствующий соединению $V_2O_5 \cdot CaO$. Остальные изотермы имеют в этой точке перегиб, четко выраженный при 1000—1100°.

Кривая 1 показывает, что энергия активации вязкого течения E_η имеет при 20% CaO максимум и резкий подъем при 37,2% CaO . В первой точке состав расплава близок к соединению $V_2O_5 \cdot CaO$, во второй — к $V_2O_5 \cdot 2CaO$.

Полученные ранее энергии активации электропроводности E_x имели, начиная с 22,6% CaO , замедление роста с повышением процентного содержания CaO , а при 37,2% CaO наблюдался минимум. Таким образом, E_η и E_x вблизи составов соединений $V_2O_5 \cdot CaO$ и $V_2O_5 \cdot 2CaO$ обладают экстремальными значениями, по-видимому, вследствие определенного упорядочения атомов расплава. Значения энергии активации вязкого течения и электропроводности в системе V_2O_5-CaO показаны в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что абсолютные величины E_η обычно выше E_x , поэтому коэффициент n в формуле $x^n \cdot \eta = const$, как правило, больше единицы. Это совпадает с данными К. С. Евстропьева [5] для ионных расплавов. Очевидно, и для расплавов, богатых V_2O_5 (до 20% CaO) и

Таблица 1

CaO, %	0,0	11,6	19,9	22,6	29,9	37,2
$E_{\eta} \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	13,2	12,8	14,2	12,8	14,7	18,39
$E_x \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	12,3	9,5	12,2	12,9	16,2	15,0
$n = E_{\eta} / E_x$	1,07	1,35	1,16	0,99	0,91	1,22

являющихся полупроводниками, также $E_{\eta} > E_x$. Значения n , меньшие единицы или равные ей, могут быть объяснены здесь диссоциацией соединения $V_2O_5 \cdot CaO$, на что ссылаются А. С. Хейнман и Л. И. Рыбакова [1].

В табл. 2 даны величины вязкости и электропроводности расплавов V_2O_5-CaO при 1000° .

Таблица 2

CaO, %	0,0	11,6	19,9	22,6	29,9	37,2
η , пуаз	0,102	0,217	0,275	0,293	0,355	0,585
$\chi, \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	1,10	1,08	0,66	0,58	0,50	0,31

Табл. 2 показывает большие величины χ и сравнительно малые η при 1000° для расплавов V_2O_5-CaO . Это подтверждает наше предположение об ионно-полупроводниковом характере этих расплавов.

2. Система V_2O_5-MgO

Измерялись плотность и вязкость пяти сплавов V_2O_5 с различным количеством MgO : 9,4; 18,8; 23,8; 28,7 и 38,1%.

На рис. 4 показаны политермы η -вязкости этих сплавов. По той же причине, что и в системе V_2O_5-CaO , наклон кривых η -вязкости больше, чем кривых χ -вязкости. Соответственно энергия активации η -вязкости немного выше энергии активации χ -вязкости.

На рис. 5 представлены изотермы плотности ρ сплавов V_2O_5-MgO при $1000, 1100, 1200$ и 1300° . Диаграмма состояния системы неизвестна, поэтому мы руководствовались приближенными данными Г. Люкаса и соавторов [6], которые отмечают наличие химических соединений $2V_2O_5 \cdot 3MgO$ и $V_2O_5 \cdot 3MgO$.

С повышением содержания окиси магния до 18,8% наблюдается сильный рост плотности (при 1000° от $2,15 \text{ г/см}^3$ для V_2O_5 до $3,07 \text{ г/см}^3$). Последующие добавки MgO вначале снижают плотность, а затем следует новый подъем ее. Возрастание кривых при 38,1% MgO , а также наличие максимума примерно при 23,8% MgO , т. е. вблизи составов, соответствующих химическим соединениям $2V_2O_5 \cdot 3MgO$ и $V_2O_5 \cdot 3MgO$, дают основание предполагать существование в расплаве соответственных упорядочений атомов. Соединение $2V_2O_5 \cdot 3MgO$ проявилось и при измерениях электропроводности.

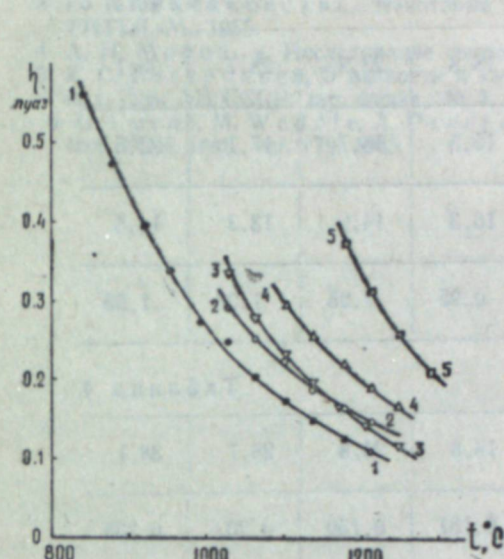


Рис. 4. Политермы вязкости системы V_2O_5-MgO при различном содержании MgO : 1 — 9,4% MgO , 2 — 18,8%, 3 — 23,8%, 4 — 28,7%, 5 — 38,1%.

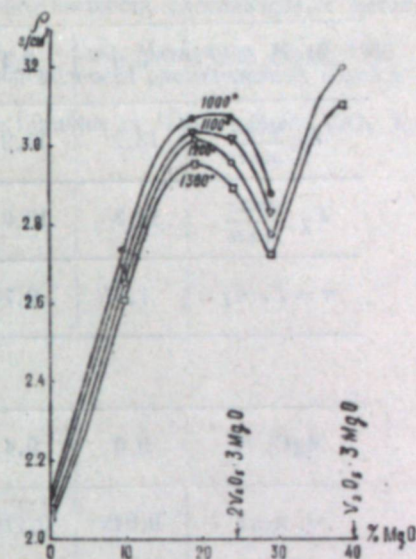


Рис. 5. Изотермы плотности системы V_2O_5-MgO при $1000, 1100, 1200$ и 1300° .

На рис. 6 показаны кривая энергии активации вязкого течения и изотермы вязкости при $1000, 1100, 1200$ и 1300° . Все изотермы до 18,8% MgO показывают рост вязкости с увеличением процентного содержания MgO . При 23,8% MgO происходит замедление роста η (кривая 3) или появляется ее минимум (кривые 4—5). Исключением является изотерма 2, показывающая рост η при 23,8% MgO . Он обусловлен, по-видимому, близостью температуры в этой точке к температуре отвердевания сплава. Дальнейший рост содержания MgO ведет к значительному увеличению вязкости (кривые 3—5). Энергия активации (кривая 1) имеет при 23,8% MgO максимум, а при 38,1% MgO — сильно повышенное значение E_{η} .

Следовательно, как на изотермах вязкости, так и на кривой энергии активации вблизи химических соединений вновь отмечены аномальные изменения.

Сравнение величин энергии активации вязкого течения и электропроводности расплавов V_2O_5-MgO дано в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что E_{η} в большинстве сплавов больше E_x , что отмечено и для системы V_2O_5-CaO .

Значение n , меньшее единицы при 18,8% MgO , может быть объяснено влиянием соединения $2V_2O_5 \cdot 3MgO$. Однако остается неясным, почему n равно 0,75 для сплава с 9,4% MgO .

В табл. 4 приведены значения η и χ для расплавов V_2O_5-MgO при

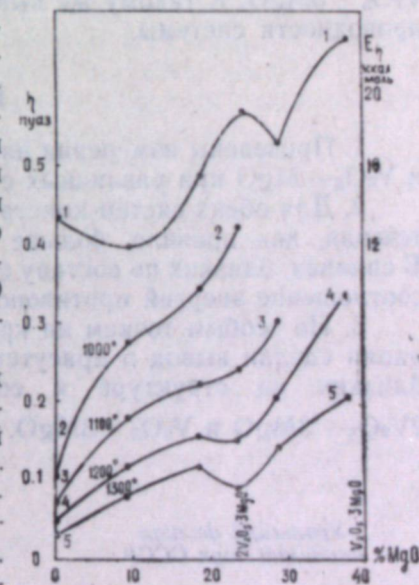


Рис. 6. Энергия активации вязкого течения 1 и изотермы вязкости (при 1000° —2, 1100° —3, 1200° —4, 1300° —5) системы V_2O_5-MgO .

Таблица 3

MgO, %	0,0	9,4	18,8	23,8	28,7	38,1
$E_{\gamma}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	13,2	11,9	15,5	18,7	17,1	22,5
$E_{\chi}, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	12,3	16,0	16,3	14,9	13,3	14,5
$n = E_{\gamma}/E_{\chi}$	1,07	0,74	0,95	1,25	1,28	1,55

Таблица 4

MgO, %	0,0	9,4	18,8	23,8	28,7	38,1
η , пуаз	0,048	0,118	0,157	0,150	0,202	0,335
$\chi, \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	5,5	2,40	1,38	1,18	1,12	1,08

1200°. Как видно, эти расплавы имеют относительно малую вязкость и высокую проводимость.

Таким образом, результаты исследований плотности и вязкости системы V_2O_5 —MgO указывают на существование в расплаве упорядочений атомов, соответствующих структурам соединений $2V_2O_5 \cdot 3MgO$ и $V_2O_5 \cdot 3MgO$. К такому же выводу мы пришли и при изучении электропроводности системы.

Выводы

1. Проведены измерения вязкости и плотности расплавов V_2O_5 —CaO и V_2O_5 —MgO при различных составах и температурах.
2. Для обеих систем констатировано, что энергия активации вязкого течения, как правило, больше энергии активации электропроводности. В сплавах, близких по составу соединениям $V_2O_5 \cdot CaO$ и $2V_2O_5 \cdot 3MgO$, соотношение энергий противоположное.
3. По особым точкам на кривых плотности вязкости и энергии активации сделан вывод о присутствии в расплавах группировок атомов, близких по структуре к соединениям: $V_2O_5 \cdot CaO$, $V_2O_5 \cdot 2CaO$, $2V_2O_5 \cdot 3MgO$ и $V_2O_5 \cdot 3MgO$.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19/VIII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Хейнман, Л. И. Рыбакова, Молекулярное состояние и электропроводность силикатных расплавов. Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1949.
2. O. M. Bockris, I. A. Kitchener, S. Ignatowicz, I. W. Tomlinson, The Conductivity of Silicate Melts. Discus. Farad. Society, № 4, 1948.

3. Е. Г. Швидковский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. ГИТТЛ, М., 1955.
4. А. Н. Морозов, Исследование системы V_2O_5 —CaO. Металлург, № 12, 1938.
5. К. С. Евстропьев, О вязкости и электропроводности расплавленных солей и стекол. Изв. АН СССР, сер. физич., № 3, 1937.
6. G. Lucas, M. Weddle, A. Preece, The Liquidus of Metal—Oxide V_2O_5 . Jour. Iron Steel Inst., vol. 179, 1955.

Н. И. ШЕРГИНА, Н. Г. ПЕРЕВАЛОВА

О ВОЗМОЖНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ФЕНОЛОВ C₆—C₈

В результате термической переработки твердого топлива ежегодно получается большое количество смол. Одной из составных частей смол являются фенолы, представляющие собой сложную смесь сотен соединений. Их содержание в смоле доходит иногда до 50%.

Фенол и его низшие гомологии применяются в различных отраслях промышленности, в медицине. Главный их потребитель — промышленность пластических масс. Большое количество фенолов используется для производства синтетических дубителей, инсектофунгицидов, гербицидов, химико-фармацевтических препаратов и т. д.

Использованию фенолов смол в промышленности препятствует отсутствие удовлетворительных методов выделения фенолов смол в промышленности. Поэтому изыскание новых методов определения состава фенолов имеет большой практический интерес.

В настоящее время широко применяются для исследования состава фенолов оптические, в частности спектрофотометрические, методы анализа [1—4].

Спектрофотометрический метод анализа имеет ряд преимуществ перед химическими методами: 1) он позволяет определять отдельные компоненты смеси при их совместном присутствии; 2) этот метод значительно проще, чем химические, и требует меньше времени; 3) для анализа спектрофотометрическим методом нужно незначительное количество исходных веществ.

Однако необходимо указать, что ультрафиолетовые спектры просты в работе до тех пор, пока система не содержит больше 3—4 компонентов; когда число компонентов больше, лучше пользоваться инфракрасными спектрами.

В настоящей работе, являющейся продолжением исследования, начатого в 1954 г. [5], мы ставили целью разработать спектрофотометрический метод анализа индивидуального состава узких ксиленольных фракций на примере искусственных синтетических смесей, аналогичных по составу узким фракциям, получающимся при ректификации.

Аппаратура

Измерения производились дифференциальным методом на спектрофотометре СФ-4 в области спектра от 230 до 300 *mμ* при температуре 18—22° С. На приборе непосредственно замерялись величина оптической плотности *D* с точностью до 1,5% относительно измеряемой величины. Точность установки длины волны по шкале 0,1 *mμ*. Геометрическая ширина щели изменялась от 1,35 до 0,35 *мм*, что соответствует, согласно кривой дисперсии прибора, оптической ширине щели порядка 15 Å. Исследуемые

растворы помещались в кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 *см*. В качестве растворителя применялся оптически чистый изооктан. Эталонный изооктан очищался от всех примесей до полного отсутствия поглощения в исследуемой области спектра на колонке с силикагелем.

Для съемки калибровочных кривых готовили растворы концентрации от 0,02 до 0,05 *г/л*.

Образцы для анализа

Пара-крезол был синтезирован по методике Тиммена и Шоттена (см. [6]). Полученный продукт перегонялся на колонке при 20 *мм* рт. ст. Выделялась фракция, кипящая при 101°. Продукт конденсации с монохлоруксусной кислотой плавился при 135°, что соответствует литературным данным [7].

Мета-крезол марки Ч очищался перегонкой на вакуумной ректификационной колонке при 20 *мм* остаточного давления; отбиралась фракция, перегонявшаяся при постоянной температуре кипения, затем она идентифицировалась конденсацией с монохлоруксусной кислотой.

1, 2, 5-ксиленол был взят в виде чистого препарата, константы которого в сравнении с константами по литературным данным [7] приведены в табл. 1.

1, 2, 4-ксиленол был получен диазотированием соответствующего ксилидина. Полученный продукт перегонялся на ректификационной колонке при 20 *мм* рт. ст. Отбиралась фракция, по температуре кипения соответствующая 1, 2, 4-ксиленолу.

1, 2, 3-ксиленол был синтезирован из о-ксилола нитрованием с восстановлением соответствующего нитроксилола и диазотированием полученного ксилидина. Образовавшийся после перекристаллизации из петролейного эфира в виде белых тонких игл 1, 2, 3-ксиленол плавился при 73°, что близко к литературным данным [7].

1, 3, 5-ксиленол марки Ч был перекристаллизован из петролейного эфира; т. пл. полученного 1, 3, 5-ксиленола 63,0—63,5°, что соответствует литературным данным [7].

Пара-этилфенол синтезирован из этилбензола сульфированием по методике, описанной Л. Гаттерманом и Г. Виландом [8] для сульфирования бензола с последующим сплавлением полученной сульфокислоты с едким натрием.

Константы, характеризующие использованные фенолы, приведены в табл. 1. Результаты измерения поглощения для перечисленных фено-

Таблица 1

Характеристика использованных фенолов

Вещество	Т кип. при P=20 мм		Т. пл.		Т. пл. ариланколевых кислот	
	эксперимент.	литерат.	эксперимент.	литерат.	эксперимент.	литерат.
m-крезол	101	101 [7]	—	—	100—102	102—103 [7]
л-крезол	101	101 [7]	—	—	135	135—136 [7]
1,2,4-ксиленол	—	—	жидк.	25—26 [7]	142	142 [10]
1,2,5-ксиленол	—	—	76,5	74,5 [7]	118	118 [10]
1,2,3-ксиленол	—	—	73,0	75,0 [7]	187	185 [10]
л-этилфенол	—	—	43,0	46,5 [7]	94	96—97 [10]
1,3,5-ксиленол	—	—	63,5	64,0 [7]	110,5	111 [10]

лов представлены в виде кривых поглощения (рис. 1, 2), которые хорошо совпадают с кривыми по литературным данным [9].

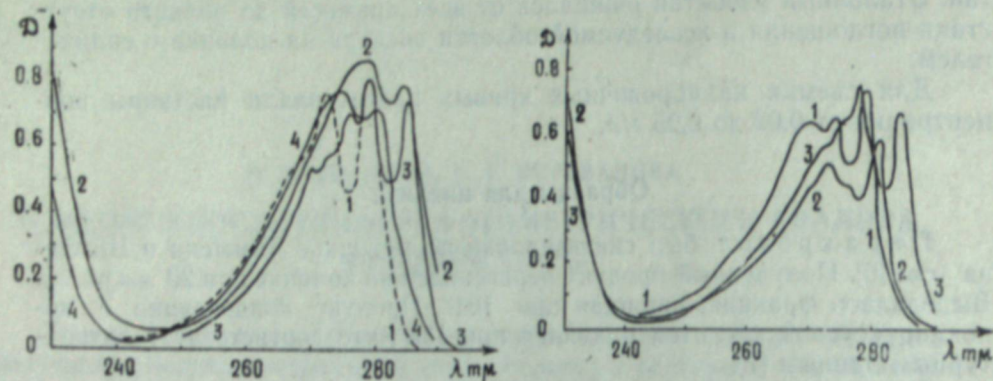


Рис. 1. Кривые поглощения:

1 — м-крезол, 2 — 1, 2, 4-ксиленол, 3 — п-крезол, 4 — 1, 2, 5-ксиленол.

Рис. 2. Кривые поглощения:

1 — 1, 2, 3-ксиленол, 2 — 1, 3, 5-ксиленол, 3 — п-этилфенол.

В табл. 2 приведены средние (из 11 измерений) значения удельных коэффициентов поглощения для ряда длин волн, рассчитанные из кривых поглощения индивидуальных фенолов.

Таблица 2

Результаты измерений коэффициентов поглощения

Вещество	Положение макс в мμ	Удельный коэффициент поглощения в л. г ⁻¹ . см ⁻¹
м-крезол	272,0	15,70
	279,0	16,00
п-крезол	270,0	12,10
	272,8	13,62
	276,0	15,41
	279,0	18,43
	285,0	17,15
1, 2, 4-ксиленол	279,0	15,22
	285,0	13,83
1, 2, 5-ксиленол	275,0	14,74
	281,0	13,88
п-этилфенол	272,0	11,30
	278,0	14,62
	284,5	13,22
1, 2, 3-ксиленол	270,6	10,55
	274,0	11,14
	279,0	12,62
1, 3, 5-ксиленол	273,0	10,17
	280,5	11,47

лонке. Сопоставляя кривую поглощения фракций с кривыми поглощения индивидуальных веществ, учитывая при этом температуру выкипания данной фракции, устанавливали ее приблизительный состав. Затем приготавливали искусственную смесь аналогичного состава, и если ее кривая поглощения совпадала с таковой для фракции, то состав последней считался установленным.

По закону Ламберта — Беера, в случае смеси не реагирующих друг

Методика исследования. Уравнения для расчета искусственных смесей

Для определения индивидуального состава фенолов, входящих в состав ксилонольной фракции ($T_{кип} = 200 - 225^\circ$), составлялись искусственные смеси из тех веществ, которые были использованы для съемки калибровочных кривых.

Искусственные смеси составлялись на основании качественного анализа кривых поглощения отдельных фенольных фракций, полученных путем разгонки смеси фенолов на ректификационной ко-

с другом веществ, оптическая плотность смеси D аддитивно складывается из оптических плотностей отдельных компонентов [11]:

$$D = \sum_{i=1}^n D_i = \sum_{i=1}^n K_{\lambda_i} c_i d = d \sum_{i=1}^n K_{\lambda_i} c_i, \quad (1)$$

где D — оптическая плотность,

d — толщина поглощающего слоя в см,

K_{λ_i} — коэффициент поглощения i -вещества при длине волны λ ,

c_i — концентрация i -вещества в n -компонентной смеси.

Для определения концентрации отдельных составляющих в n -компонентной смеси измеряют оптическую плотность (D) не менее чем при n различных длинах волн и составляют соответствующее число уравнений типа (1).

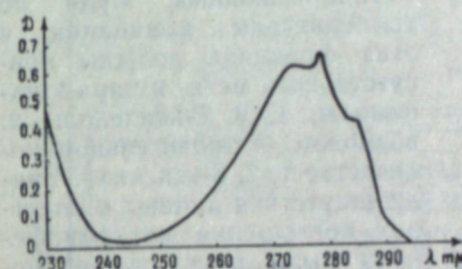


Рис. 3. Кривая поглощения искусственной смеси состава:

п- и м-крезолы, 1, 2, 4- и 1, 2, 5-ксиленолы ($c = 0,05$ г/л).

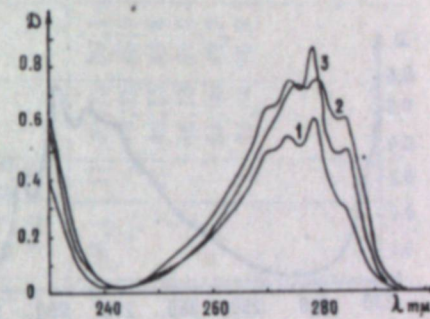


Рис. 4. Кривые поглощения искусственных смесей составов:

1 — 1, 2, 3-, 1, 2, 4- и 1, 2, 5-ксиленолы ($c = 0,05$ г/л), 2 — 1, 2, 4- и 1, 2, 5-ксиленолы ($c = 0,055$ г/л), 3 — 1, 2, 4- и 1, 2, 3-ксиленолы ($c = 0,065$ г/л).

Для анализа смеси состава м- и п-крезолы, 1, 2, 4- и 1, 2, 5-ксиленолы (кривая поглощения смеси показана на рис. 3) были выбраны длины волн 275, 276, 279, 285 мμ. Уравнения (1) для определения концентрации имеют вид:

$$\begin{aligned} c_{м-кр.} &= 0,201 D_{275} - 0,319 D_{276} + 0,115 D_{279} + 0,007 D_{285}, \\ c_{п-кр.} &= -0,902 D_{275} + 0,920 D_{276} + 0,080 D_{279} - 0,146 D_{285}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$c_{1,2,4-кс.} = 1,336 D_{275} - 1,455 D_{276} - 0,070 D_{279} + 0,332 D_{285},$$

$$c_{1,2,5-кс.} = -0,525 D_{275} + 0,779 D_{276} - 0,094 D_{279} - 0,188 D_{285}.$$

Эти же уравнения пригодны и в том случае, когда заранее известно, что смесь содержит не четыре, а три компонента, например, м-крезол, 1, 2, 4- и 1, 2, 5-ксиленолы. Смесь состава 1, 2, 4- и 1, 2, 5-ксиленолы (кривая поглощения смеси показана на рис. 4) рассчитывалась при длинах волн 275, 276, 279, 280, 285 мμ по уравнениям:

$$\lambda = 276; 280 \text{ мμ} \quad c_{1, 2, 4-кс.} = -0,737 D_{276} + 0,789 D_{280} \quad (3)$$

$$c_{1, 2, 5-кс.} = -0,771 D_{280} + 0,786 D_{276};$$

$$\lambda = 275; 279 \text{ мμ} \quad c_{1, 2, 4-кс.} = 0,353 D_{275} - 0,393 D_{279} \quad (4)$$

$$c_{1, 2, 5-кс.} = 0,376 D_{279} - 0,406 D_{275};$$

$$\lambda = 276; 285 \text{ мμ} \quad c_{1,2, 4-кс.} = -0,046 D_{276} + 0,121 D_{285} \quad (5)$$

$$c_{1, 2, 5-кс.} = -0,118 D_{285} + 0,112 D_{276}.$$

Расчет смесей состава 1, 2, 4-, 1, 2, 5- и 1, 2, 3-ксиленолы и 1, 2, 4- и 1, 2, 3-ксиленолы (рис. 4) производился при длинах волн 270, 274, 275, 279, 285 $m\mu$ по уравнениям:

$$c_{1, 2, 4-кс.} = -0,109 D_{274} + 0,089 D_{279} + 0,070 D_{285} \quad (6)$$

$$c_{1, 2, 3-кс.} = -0,207 D_{274} + 0,266 D_{279} - 0,096 D_{285}$$

$$c_{1, 2, 5-кс.} = -0,334 D_{274} - 0,297 D_{279} + 0,011 D_{285},$$

$$\text{или } c_{1, 2, 4-кс.} = 0,639 D_{275} - 0,213 D_{285} - 0,579 D_{270}$$

$$c_{1, 2, 3-кс.} = 0,527 D_{275} + 0,108 D_{285} + 0,569 D_{270} \quad (7)$$

$$c_{1, 2, 5-кс.} = 0,639 D_{275} - 0,213 D_{285} - 0,579 D_{270}.$$

Качественный анализ кривых поглощения фенольных фракций, выкипающих в пределах 113—118° при 20 мм рт. ст., указывает на наличие

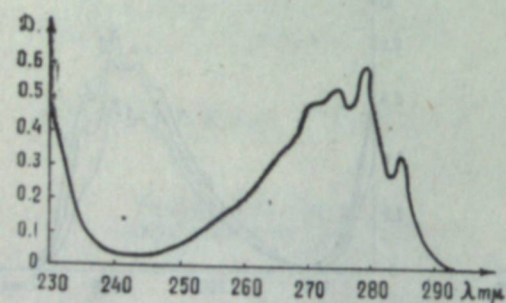


Рис. 5. Кривая поглощения искусственной смеси состава: *n*-этилфенол, 1, 2, 3- и 1, 3, 5-ксиленолы ($c = 0,05$ г./л.).

в них большого количества мета-производных. Судя по температурам выкипания, в этих фракциях должны присутствовать мета- и пара-этилфенолы, 1, 3, 5-ксиленолы и, возможно, в значительном количестве 1, 2, 3-ксиленол. Ввиду отсутствия данных о спектрах поглощения мета-этилфенола были приготовлены искусственные смеси, состоящие только из *n*-этилфенола, 1, 2, 3- и 1, 3, 5-ксиленолов (кривая поглощения смеси показана на рис. 5). Смеси рассчитывались при длинах волн 273, 279 и 285 $m\mu$ по уравнениям:

$$\lambda = 273, 279, 285 \text{ м}\mu \quad c_{1, 2, 3-кс.} = -0,193 D_{273} + 0,246 D_{279} - 0,078 D_{285} \quad (8)$$

$$c_{1, 3, 5-кс.} = 0,338 D_{273} - 0,280 D_{279} - 0,014 D_{285}$$

$$c_{n\text{-этилф.}} = -0,035 D_{273} + 0,023 D_{279} + 0,84 D_{285};$$

$$\lambda = 273, 279 \text{ м}\mu, \quad c_{n\text{-этилф.}} = -0,206 D_{273} + 0,243 D_{279} \quad (9)$$

$$c_{1, 3, 5-кс.} = -0,278 D_{279} + 0,332 D_{273}.$$

Данные анализа искусственных смесей представлены в табл. 3. В графе «найдено» приведены средние значения четырех параллельных измерений. Как видно из таблицы, рассчитанные значения концентраций находятся в хорошем соответствии с найденными; относительная ошибка в основном не превышает 10%. Однако необходимо учитывать, что при наличии в смеси веществ с некоторыми перекрывающимися полосами поглощения точность определения концентраций значительно снижается. Этим можно объяснить большую ошибку при определении *m*-крезола в смесях 1 и 3: полоса поглощения его при длине волн 279 $m\mu$ перекрывается полосами поглощения *n*-крезола и 1, 2, 4-ксиленола, количество которых в смесях значительно превышает количество *m*-крезола. В смесях 2 и 4, где *n*-крезола меньше, чем других компонентов, наблюдается большая ошибка при его определении. Следовательно, при наличии в смеси компонентов с некоторыми перекрывающимися полосами поглощения точность определения концентрации выше для того компонента, количество которого больше.

Таблица 3

Результаты анализа искусственных смесей (в %)

№ смеси	Длина волн, взятые для расчета, в $m\mu$	<i>m</i> -крезол		<i>n</i> -крезол		1, 2, 4-ксиленол		1, 2, 5-ксиленол		1, 2, 3-ксиленол		<i>n</i> -этилфенол		1, 3, 5-ксиленол		
		найдено	относит. ошибка	найдено	относит. ошибка	найдено	относит. ошибка	найдено	относит. ошибка	найдено	относит. ошибка	найдено	относит. ошибка	найдено	относит. ошибка	
1	275, 276	12,50	23	5,30	2	13,90	13	39,1	4	40,73	11	40,73	39,1	4	8,7	12
2	279, 285	36,06	2	7,69	6	21,04	12	46,15	3	46,15	11	46,15	46,9	1,6	51,44	5
3	279, 285	19,56	14	4,17	5	28,53	1	46,15	3	46,15	11	46,15	44,8	3	59,11	4
4	274, 279, 285	-	-	10,95	2	27,75	10	46,15	3	46,15	11	46,15	44,6	3	59,11	4
5	275, 276, 279	-	-	-	3	20,05	11	51,08	5	51,08	11	51,08	48,2	5	59,11	4
6	280, 285	-	-	-	3	37,41	0,8	24,64	5	24,64	11	24,64	25,8	5	59,11	4
7	280, 285	-	-	-	3	10,87	8,0	24,64	5	24,64	11	24,64	25,8	5	59,11	4
8	270, 275, 285	-	-	-	3	34,8	3	39,1	4	39,1	11	39,1	48,2	5	59,11	4
9	270, 275, 285	-	-	-	1,4	53,1	1,4	46,15	3	46,15	11	46,15	44,8	3	59,11	4
10	274, 285	-	-	-	2,5	55,2	2,5	46,15	3	46,15	11	46,15	44,6	3	59,11	4
11	270, 285	-	-	-	3	55,4	3	46,15	3	46,15	11	46,15	44,6	3	59,11	4
12	273, 279, 285	-	-	-	-	-	-	42,0	5	42,0	11	42,0	42,0	5	59,11	4
13	273, 279, 285	-	-	-	-	-	-	23,92	5	23,92	11	23,92	25,2	5	59,11	4
14	273, 279	-	-	-	-	-	-	40,89	6	40,89	11	40,89	38,4	6	59,11	4
15	273, 278	-	-	-	-	-	-	40,89	5	40,89	11	40,89	38,4	5	59,11	4
16	273, 284, 5	-	-	-	-	-	-	40,89	7	40,89	11	40,89	43,7	7	59,11	4
17	273, 278, 279, 284, 5	-	-	-	-	-	-	42,67	7	42,67	11	42,67	45,5	7	59,11	4

Приложение метода к исследованию состава фенолов гидрогенизатов смол

При гидрогенизации угля в промышленном масштабе получается значительное количество сырых фенолов. Располагая спектрофотометрическим методом изучения состава низших фенолов, мы считали интересным исследовать фенолы гидрогенизатов. Фенолы выделялись из гидрогенизатов щелочной экстракцией и после разложения фенолятов разгонялись на узкие фракции на ректификационной колонке при 20 мм рт. ст. Исследовались фенолы двух гидрогенизатов 450° и 470° при давлении 500 атм.

В результате анализа в гидрогенизате 450° определены следующие фенолы: *m*-крезол — 4,12%, *p*-крезол — 2,74%, 1, 2, 4-ксиленол — 1,68%, 1, 2, 5-ксиленол — 1,00%, 1, 2, 3-ксиленол — 2,71%, *p*-этилфенол — 1,79%, 1, 3, 5-ксиленол — 2,15%; в гидрогенизате 470°: *m*-крезол — 3,98%, *p*-крезол — 2,26%, 1, 2, 4-ксиленол — 1,25%, 1, 2, 5-ксиленол — 0,24%, 1, 2, 3-ксиленол — 2,68%, *p*-этилфенол — 2,15%, 1, 3, 5-ксиленол — 3,08%.

Ряд авторов [1, 12 и др.], исследовавших фенолы C_6 — C_8 продуктов термической переработки угля, указывает, что в их составе, помимо найденных нами веществ, присутствует значительное количество метатилфенола. Нами не обнаружен 1, 2, 6-ксиленол, однако известно [1], что следы его найдены в фенолах каменноугольной смолы.

Выводы

1. Получены спектры поглощения и вычислены удельные коэффициенты поглощения для отдельных длин волн следующих фенолов: *m*- и *p*-крезолов, 1, 2, 4-, 1, 2, 5-, 1, 2, 3- и 1, 3, 5-ксиленолов, *p*-этилфенола.
2. На примере анализа искусственных синтетических смесей показана возможность спектрофотометрического определения состава узких ксиленольных фракций.
3. Проведен спектрофотометрический анализ гидрогенизатов 450° и 470° при 500 атм.

Восточно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28/1 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Fridel, L. Pierce, Infrared analysis of phenols, cresols, xylenols and ethylphenols. Anal. Chem., vol. 22, 1950.
2. R. A. Van Metter, C. W. Bailey, I. R. Smith and others, Oxygen and Nitrogen Compounds in shale — oil Naphtha. Anal. Chem., vol. 24, 1952.
3. M. I. Murray, Total phenols in Gasolinés and in Cresylic Acids. Anal. Chem., vol. 21, 1949.
4. I. K. Sanfordy, Ultraviolet Analysis of Isomeric Cresol Mixtures. Anal. Chem., vol. 25, 1417, 1953.
5. Отчет лаборатории жидкого топлива и катализа Ин-та химии Восточно-Сибирского филиала АН СССР за 1954 год.
6. Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Aufl., B. V, Berlin, 1943.
7. К. Бауер. Анализ органических соединений. ИЛ, М., 1953.
8. Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практические работы по органической химии. Госхимиздат, 1948.
9. R. A. Fridel, M. Orchin, Ultraviolet spectra of Aromatic Compounds, New-York, John Wiley Sonst, London Champan Hall, 1951.
10. С. С. Наметки, Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, Идентификация фенолов. ЖАХ, № 1, 1950.
11. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ. Л., 1950.
12. E. Woolfolk, M. Orchin, M. F. Dull, Phenols in oils, obtained from hydrogeneration of coal. Ing. Eng. Chem., vol. 42, 3, 552, 1950.

М. В. Смирнов, Л. А. Циовкина

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ТИТАНА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает электролитическое рафинирование титана. В патентных сообщениях предложены некоторые его способы [1—5]. Этому процессу посвящены специальные работы [6, 7]. Однако ни в одной из них не затрагивается вопрос поляризации титанового анода, имеющий существенное значение для эффективной очистки металла от электроположительных примесей. Дело в том, что при возрастании анодной поляризации (превышения потенциала анода над равновесным потенциалом титана в расплаве данного состава) они могут переходить в электролит, а затем немедленно попадать в катодный осадок металла.

Рафинирование следует вести в таких условиях электролиза, при которых во время поляризации анода не достигается потенциал растворения нежелательной примеси титана. Но, чтобы выбрать оптимальный режим процесса, нужно знать, как потенциал титанового анода меняется с изменением плотности тока при заданных температуре и составе электролита. Целью настоящей работы и было выяснение этой зависимости.

Экспериментальная часть

Поляризация металлических титановых анодов изучена нами как в чисто хлоридных (эквимольная смесь хлоридов натрия и калия), так и в смешанных фторидно-хлоридных (эквимольная смесь хлоридов натрия и калия с добавкой 5,10 и 20 вес. % NaF) расплавах, не содержащих в исходном состоянии солей титана. Электролит приготавливали сплавлением чистых солей. Перед опытами солевые расплавы продували сухим хлористым водородом для удаления возможных следов влаги и воздуха, затем выдерживали под уменьшенным давлением, примерно 0,1 мм рт. ст., до прекращения выделения пузырьков растворенных газов.

Опыты проводили в приборе, устройство которого показано схематически на рис. 1. Прибор состоял из широкой кварцевой пробирки, закрываемой герметически резиновой пробкой, в которой крепили электроды и термометр. При работе с хлоридными расплавами электролит помещали непосредственно на дне пробирки, а со смешанными фторидно-хлоридными расплавами — в алуновом тигле. Газовое пространство пробирки заполняли аргоном, предварительно очистив его от примеси кислорода и влаги. Прибор помещался в электрической печи с автоматическим регулированием температуры.

Были исследованы титановые аноды двух видов: 1) изготовленные из губчатого металла магниев-термического производства путем прессования в матрицах цилиндрической формы (диаметром 8—9 мм) под давлением 1500—2000 кг/см² с последующим спеканием в вакууме при 1250° в течение 2—3 часов, 2) из прутков иодидного металла высокой чистоты.

Первые содержали до 0,1% Mg и 0,1% Na, в иодидном же металле Na, Ca, Mg и другие электроотрицательные примеси, которые могли бы сказаться на величине потенциала, спектральным анализом не обнаружены. Аноды крепили на молибденовых токоподводах. Поверхность электродов подвергали механической очистке. Катодом служила молибденовая проволока. Чтобы предотвратить попадание щелочного металла на анод, ее помещали в кварцевую пробирку с небольшим отверстием на дне. В качестве электрода сравнения был взят хлорный электрод [8]. Он представлял собой погруженную в электролит трубку из спектрально чистого углерода, через которую непрерывно шел хлор, получаемый электролизом расплавленного хлорида свинца. Хлорный электрод был также заключен в отдельную кварцевую пробирку с небольшим отверстием в стенке, закрытым диафрагмой.

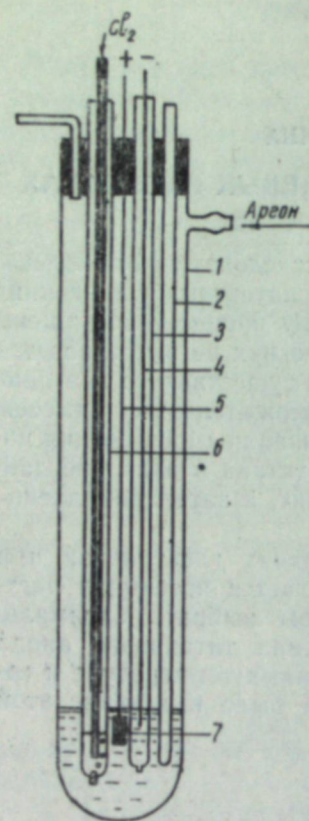


Рис. 1. Ячейка для изучения поляризации титановых анодов.

1, 3 — кварцевая пробирка, 2 — термопара, 4 — молибденовая проволока (катод), 5 — молибденовый токоподвод к аноду, 6 — кварцевая пробирка с хлорным электродом, 7 — титановый анод.

Поляризация титановых анодов в хлоридных расплавах

Аноды, спрессованные и спеченные из губки магний-термического титана, очень сильно разрушались во время электролиза. Проведенные на них измерения плохо воспроизводимы не только потому, что за время опытов сильно менялась величина поверхности анодов, но и в результате наличия в анодах больших количеств электроотрицательных примесей (Mg, Na). Так, относительное расположение поляризационных кривых, снятых на этих электродах при разных температурах, было обратным тому, которое следовало ожидать, исходя из термодинамики электродных реакций.

Более устойчивые результаты получены на анодах из иодидного титана. На рис. 2 по оси ординат в логарифмическом масштабе отложены плотности тока, рассчитанные по отношению силы поляризующего тока к единице геометрической поверхности электрода; по оси абсцисс — потенциалы анода, измеренные относительно потенциала хлорного электрода.

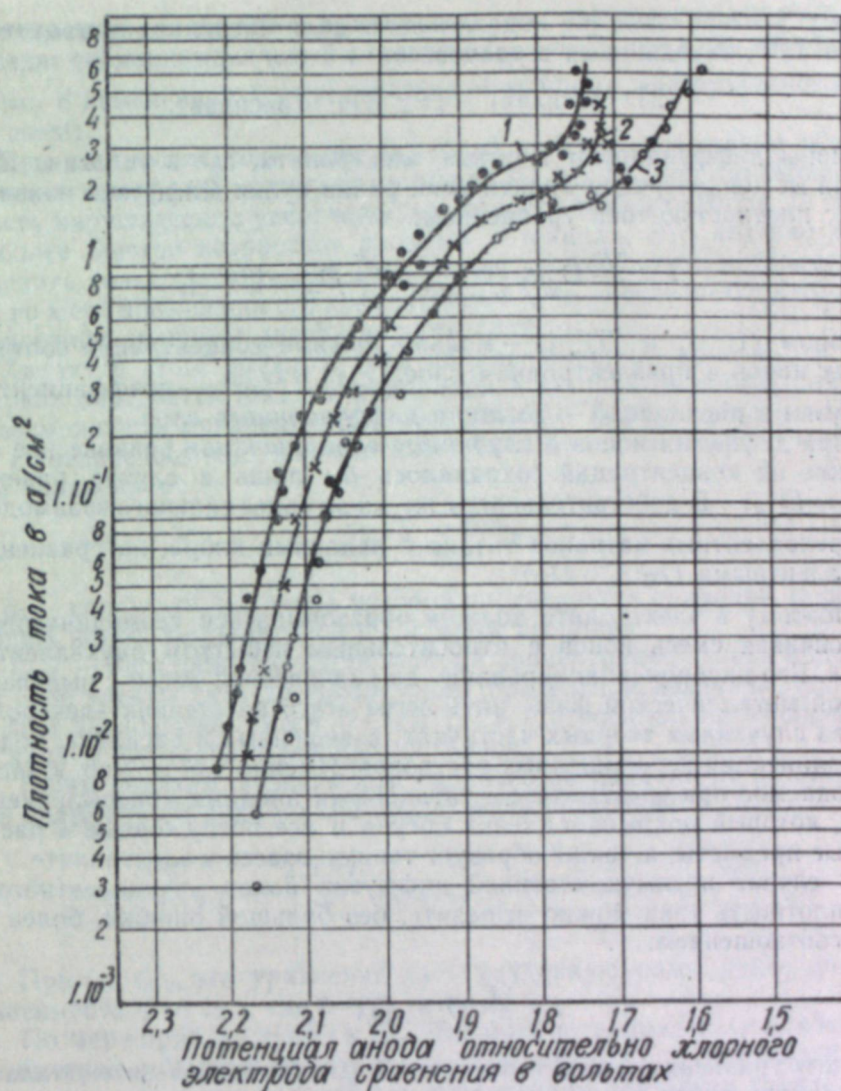


Рис. 2. Поляризация титановых анодов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия при 700 (1), 750 (2) и 800°С (3).

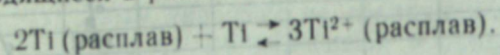
На всех поляризационных кривых в интервале плотностей тока примерно от 5×10^{-3} до $(1 \div 2) \times 10^{-1}$ а/см² наблюдается линейная зависимость между логарифмом плотности тока i и анодным потенциалом φ :

$$\varphi = \text{const} + b \lg i.$$

Здесь коэффициент перед логарифмом близок по величине к $2,3 \frac{RT}{2F}$ (0,097 при 700° и 0,107 при 800°).

Такая зависимость соответствует концентрационной поляризации анодов, когда в объем электролита из прианодного слоя преимущественно диффундируют ионы двухвалентного титана. Действительно, в силу отсутствия затруднений в актах перезаряда и разряда ионов при высоких температурах, в слое расплава, прилегающего непосредственно к поверхности анода, всегда есть термодинамическое равновесие между металлической фазой и ионами титана разных валентностей. Как пока-

зывают исследования [9], подавляющая доля последних приходится на Ti^{2+} и Ti^{3+} , находящиеся в равновесии:



Эти ионы диффундируют в объем электролита, где в условиях наших опытов их концентрация практически равна нулю. Диффузия ионов связана с плотностью тока уравнением:

$$i = \frac{2F}{\delta} D_{Ti^{2+}} [Ti^{2+}]_s + \frac{3F}{\delta} D_{Ti^{3+}} [Ti^{3+}]_s,$$

в котором $[Ti^{2+}]_s$ и $[Ti^{3+}]_s$ — мольно-долевые концентрации соответственных ионов в приэлектродном слое, $D_{Ti^{2+}}$ и $D_{Ti^{3+}}$ — коэффициенты их диффузии в расплаве, δ — толщина диффузионного слоя.

При диффузии ионов в глубинные слои расплава равновесное соотношение их концентраций сохранялось бы лишь в случае равенства $D_{Ti^{2+}} = D_{Ti^{3+}}$. В действительности же, из-за более сильного взаимодействия трехвалентных катионов титана с анионами хлора, по сравнению с двухвалентными, $D_{Ti^{2+}} > D_{Ti^{3+}}$.

Поэтому в электролите должна образовываться термодинамически неустойчивая смесь ионов с относительным избытком двухвалентного титана. Его диспропорционирование до равновесной смеси с выделением твердой металлической фазы идет легче всего на стенках электролизера и на случайных твердых частичках, взвешенных в расплаве, подобно кристаллизации пересыщенных растворов. Именно так можно объяснить наблюдаемое при электролизе с титановыми анодами «распыление» металла, который покрывает стенки сосуда и все погруженные в расплав твердые предметы, а также образует тонкую взвесь в электролите.

В случае преимущественной диффузии ионов двухвалентного титана плотность тока можно выразить, без большой ошибки, более простым соотношением:

$$i = \frac{2F}{\delta} D_{Ti^{2+}} [Ti^{2+}]_s.$$

Из этого уравнения следует выражение для анодного потенциала как функции плотности тока:

$$\varphi = E_{Ti/Ti^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{\delta}{2FD_{Ti^{2+}}} f_{Ti^{2+}} + \frac{2,3RT}{2F} \lg i.$$

Здесь $E_{Ti/Ti^{2+}}^0$ — постоянная в термодинамическом уравнении для равновесного электродного потенциала титана:

$$E = E_{Ti/Ti^{2+}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln f_{Ti^{2+}} [Ti^{2+}],$$

а $f_{Ti^{2+}}$ — коэффициент активности ионов Ti^{2+} в приэлектродном слое электролита.

Как уже говорилось, в интервале $0,005-0,2 \text{ a/cm}^2$ наблюдается линейная зависимость φ от $\lg i$, причем найденный коэффициент перед логарифмом близок к теоретическому. Очевидно, что при этих плотностях тока

$$E_{Ti/Ti^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{\delta}{2FD_{Ti^{2+}}} f_{Ti^{2+}} = \text{const},$$

т. е. концентрация титана в прианодном слое еще невелика и расплав в нем ведет себя как идеальный раствор ($f_{Ti^{2+}} = 1$), пока что не меняется заметно с изменением плотности тока и толщина диффузионного слоя ($\delta = \text{const}$).

При плотностях тока выше $0,2 \text{ a/cm}^2$, когда концентрация титана в приэлектродном слое достигает примерно $0,1 \text{ вес. \%}$, эта линейная зависимость нарушается: с увеличением плотности тока вплоть до $2-3 \text{ a/cm}^2$ все более быстро возрастает анодный потенциал. Это явление нельзя объяснить только возможным изменением коэффициента активности титана по мере повышения его концентрации. Оно определяется в основном увеличением толщины диффузионного слоя.

Характер этого эффекта (вид поляризационных кривых), а также интервал плотностей тока и потенциалов, в котором он наблюдается, дают возможность предположить, что толщина диффузионного слоя растет с увеличением анодной плотности тока i в соответствии с эмпирическим уравнением:

$$\delta = \delta_0 \frac{i_{\text{пред.}}}{i_{\text{пред.}} - i},$$

где δ_0 — константа, величина которой определяется природой диффундирующих ионов, температурой и составом расплава.

$i_{\text{пред.}}$ — плотность тока, при которой концентрация титана в прианодном слое электролита достигает своей предельной величины, соответствующей равновесной смеси $TiCl_2$ и $TiCl_3$ с относительно небольшим содержанием хлоридов щелочных металлов.

Таким образом, зависимость анодного потенциала от плотности тока в более общем виде можно представить уравнением:

$$\varphi = E_{Ti/Ti^{2+}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{f_{Ti^{2+}}}{2FD_{Ti^{2+}}} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{i_{\text{пред.}} \delta_0 i}{i_{\text{пред.}} - i}.$$

При $i \ll i_{\text{пред.}}$ это уравнение дает найденную нами ранее линейную зависимость φ от $\lg i$, где $\delta = \delta_0 = \text{const}$.

По мере приближения i к $i_{\text{пред.}}$ анодный потенциал должен возрастать все быстрее и быстрее вплоть до ∞ . На самом же деле он практически перестает меняться с дальнейшим повышением плотности тока ($i > i_{\text{пред.}}$), когда концентрация титана в прианодном слое достигает предельной величины, поскольку в чистых расплавленных солях металлы растворяются без заметной поляризации [10]. Такую зависимость мы наблюдали также на анодах из других металлов (бериллия, тория) [11].

Из полученных нами экспериментальных данных следует, что электролиз расплавленных хлоридов щелочных металлов сопровождается значительной концентрационной поляризацией титановых анодов, достигающей $0,5 \text{ в}$. Вполне очевидно, что эта поляризация уменьшается в электролитах, содержащих титан. Начальные участки поляризационных кривых в областях малых плотностей тока смещаются в сторону более положительных потенциалов (примерно на $0,1 \text{ в}$ при увеличении концентрации двухвалентного титана в 10 раз; общая концентрация титана при этом меняется несколько меньше в соответствии с константой равновесия $K = \frac{[Ti^{2+}]^2}{[Ti^{3+}]}$).

Для наиболее эффективной очистки титана от электроположительных примесей рафинирование следует вести в электролите, содержащем око-

до 1 вес. % Ti (с добавкой 2,5 вес. % $TiCl_2$ или 3,2 вес. % $TiCl_3$) при анодных плотностях тока не выше $0,5 \text{ a/cm}^2$. Окончательный выбор режима электролиза определяется характером примесей, от которых хотят избавиться.

Поляризация титановых анодов в смешанных фторидно-хлоридных расплавах

Нами измерялись поляризации титановых анодов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавками 5, 10 и 20 вес. % NaF при 700° . Результаты представлены графически на рис. 3. На этом

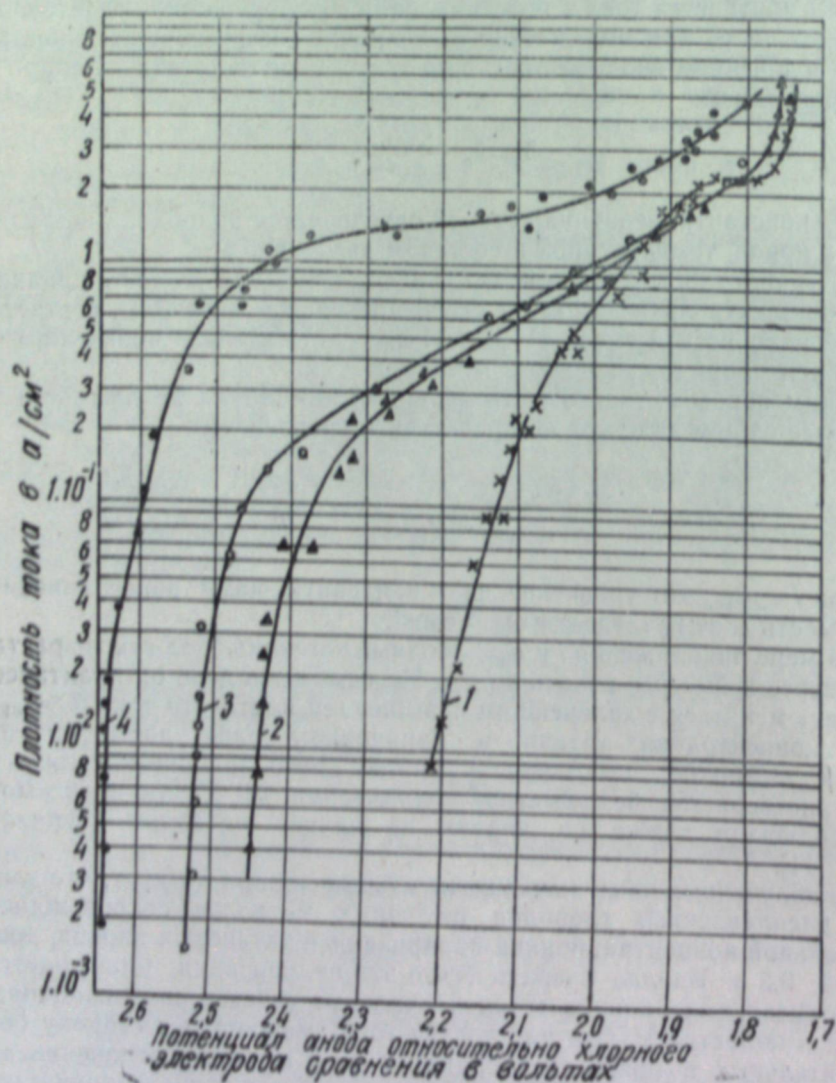
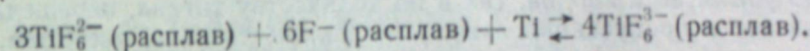


Рис. 3. Поляризация титановых анодов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия (1) с добавкой 5 (2), 10 (3) и 20 (4) вес. % NaF при 700° .

графике для сопоставления нанесена поляризационная кривая, снятая при той же температуре для смеси без добавки фторида.

Как видно, введение в электролит ионов фтора вызывает сильное смещение потенциала титанового анода в сторону отрицательных значений при плотностях тока ниже 1 a/cm^2 . Это явление вызвано образованием в таких расплавах комплексных группировок ионов титана с ионами фтора, энергия связи которых значительно больше, чем у хлоридных комплексов. В связи с этим во фторидно-хлоридных расплавах, в отличие от хлоридных, большая часть титана находится в трех- и четырехвалентном состоянии в форме комплексных ионов:



Это подтверждается как нашими исследованиями, так и данными других авторов [12, 13]. В частности, за это предположение говорит и то, что для фторидно-хлоридных расплавов наклон прямолинейных участков поляризационных кривых близок по величине к $\frac{2,3RT}{3F}$ ($0,064$ при 700°).

Очевидно, из прианодного слоя в объем электролита здесь в основном диффундирует трехвалентный титан.

То, что прямолинейные участки с указанным выше наклоном появляются на поляризационных кривых при более высоких плотностях тока, чем соответствующие участки кривых для хлоридных расплавов, обусловлено значительным возрастанием диффузионного тока саморастворения титана. Как и в случае с бериллием, введение в расплав фторидов способствует снятию пассивирующих оксидных пленок с анода и тем самым увеличивает его активную поверхность. Возможно, что действительная плотность тока саморастворения и не претерпевает при этом существенных изменений.

Смещение потенциала титанового анода в сторону более отрицательных значений с увеличением концентрации ионов фтора в электролите можно объяснить концентрационной поляризацией, обусловленной диффузией ионов фтора в прианодный слой, где они связываются в комплексы с ионами титана. В зависимости от соотношения скорости растворения титана (т. е. плотности тока) и скорости поступления ионов фтора, определяемой их концентрацией в электролите, около анода образуются комплексные ионы разного состава: от $TiFCl_5^{2-}$ и $TiFCl_5^{3-}$ до TiF_6^{2-} и TiF_6^{3-} соответственно для четырех- и трехвалентного титана с различными энергиями связи.

В области высоких плотностей тока поляризация титановых анодов в смешанных фторидно-хлоридных расплавах резко возрастает и приближается к поляризации, наблюдаемой в чисто хлоридных расплавах. Это свидетельствует о достижении предельной скорости диффузии ионов фтора в прианодный слой расплава, где их уже не хватает для связывания всех поступающих из металла ионов титана. При дальнейшем повышении плотности тока, наряду с фторидными комплексами, начинают образовываться во все больших количествах хлоридные, и потенциал анода вследствие этого быстро возрастает до величин, характерных для хлоридных расплавов.

Концентрационная поляризация титановых анодов в смешанных фторидно-хлоридных расплавах достигает $0,9 \text{ в}$. Естественно, что с повышением концентрации титана в электролите она будет соответственно уменьшаться (примерно на $0,064 \text{ в}$, когда концентрация возрастает в 10 раз при 700°). Такой большой эффект можно использовать при рафинировании для очистки титана от тех электроположительных примесей, на потенциал растворения которых добавки фторида оказывают меньшее влияние.

О выходе по току при растворении титановых анодов в хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных расплавах

В некоторых опытах мы интересовались выходом по току при анодном растворении титана в хлоридных и смешанных фторидно-хлоридных расплавах. Электролиз проводили в ячейках с разделенными анодными и катодными пространствами (анодит находился в пористом корундовом тигле, стенки которого служили диафрагмой). Выход по току определяли как по убыли веса анодов, так и по количеству титана, перешедшего в расплав после пропускания известного количества электричества.

Во всех опытах величина анодного выхода по току в $\Gamma_{\text{Ti}, \text{a-час}}$, найденная по убыли веса, превышала рассчитанную по количеству титана в электролите. Это несоответствие обусловлено тем, что при электролизе солевых расплавов с титановыми анодами происходит «распыление» металла. Последнее связано не только с возможным частичным механическим разрушением анодов или образованием пирозолей [14, 15], но и с тем, что в объеме электролита идет частичное диспропорционирование двухвалентного титана.

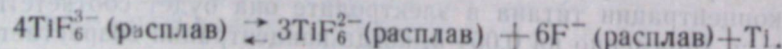
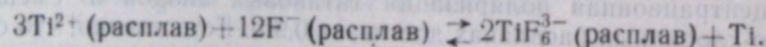
В чисто хлоридных расплавах относительный избыток ионов двухвалентного титана в объеме электролита возникает в результате того, что они диффундируют туда из прианодного слоя значительно быстрее, чем трехвалентные ионы. Выделяющийся при этом металл распыляется по электролизеру (осаждается на его стенках, а также на твердых частицах, находящихся в электролите) и тем самым снижает анодный выход по току титана в электролит. Относительная убыль ионов двухвалентного титана определяется соотношением диффузионных токов, т. е. коэффициентов диффузии и градиентов концентраций ионов Ti^{2+} и Ti^{3+}

$$\frac{i_{\text{Ti}^{2+}}}{i_{\text{Ti}^{3+}}} = \frac{2}{3} \left(\frac{D_{\text{Ti}^{2+}}}{D_{\text{Ti}^{3+}}} \right) \left(\frac{\Delta C_{\text{Ti}^{2+}}}{\Delta C_{\text{Ti}^{3+}}} \right)$$

При неизменной концентрации титана в электролите величина отношения $\frac{\Delta C_{\text{Ti}^{2+}}}{\Delta C_{\text{Ti}^{3+}}}$ должна уменьшаться с повышением плотности тока, так

как с ростом общей концентрации титана в прианодном слое доля трехвалентного титана увеличивается в соответствии с константой равновесия быстрее, чем двухвалентного. Распыление титана в результате реакции диспропорционирования также будет уменьшаться.

В смешанных фторидно-хлоридных расплавах, наоборот, распыление металла должно быть наибольшим при высоких анодных плотностях тока, когда из прианодного слоя в объем электролита, наряду с комплексными фторидными ионами трех- и четырехвалентного титана, диффундируют также ионы двухвалентного титана. Попадая в среду, содержащую ионы фтора, они в силу комплексообразования дают равновесную смесь с преобладанием фторидных комплексных ионов трех- и четырехвалентного титана, причем выделяется металл:



Когда в расплаве нет свободных фторидов щелочных металлов, например при электролизе фтортитаната калия, распыление титана может происходить лишь в результате реакции диспропорционирования относительного избытка трехвалентного титана в объеме электролита.

Выводы

1. Изучена поляризация титановых анодов в расплавленной эквивалентной смеси хлоридов натрия и калия при 700, 750 и 800°С в широком интервале плотностей тока — от 10^{-2} до $6-8 \text{ a/cm}^2$. Установлено, что анодный потенциал возрастает при этом в результате концентрационной поляризации на 0,5 в. В интервале $0,01-0,1 \text{ a/cm}^2$ наблюдается линейная зависимость: $\varphi = \text{const} + \frac{2,3RT}{2F} \lg i$. При более высоких плотностях тока, вплоть до $2-3 \text{ a/cm}^2$, потенциал анода возрастает значительно быстрее вследствие увеличения толщины диффузионного слоя.

2. Исследована поляризация титановых анодов в расплавленной эквивалентной смеси хлоридов натрия и калия с добавкой 5, 10 и 20 вес. % NaF при 700°. Установлено, что введение в расплав ионов фтора сильно смещает потенциал титановых анодов в сторону более отрицательных значений. В смешанных фторидно-хлоридных расплавах концентрационная поляризация титановых анодов возрастает до 0,9 в.

3. На основании экспериментальных данных высказаны соображения относительно механизма процесса анодного растворения титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. I. Schultz, T. M. Buck, Амер. патент № 2734856 от 14/II 1956.
2. B. C. Raynes, M. E. Sibert, Амер. патент № 2773023 от 4/XII 1956.
3. R. S. Dean, Амер. патент № 2783192 от 26/II 1957.
4. B. V. Rapey, Амер. патент № 2786808 от 26/III 1957.
5. S. Takeuchi и др. Японск. патент № 2655 от 11/IV 1956.
6. R. S. Dean, Electrolytic Titanium. Metal Ind., vol. 90, 1957.
7. J. R. Nettle, D. H. Baker, F. S. Wartman, U. S. Bur. Mines Rept. Invest. № 5315, 1957.
8. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгубев, Л. Е. Ивановский, Хлорный электрод сравнения в расплавленных хлоридах. ЖФХ, т. 29, 1955.
9. S. Mellgren, W. Opie, Equilibrium between titanium Metal, titanium dichloride, and titanium trichloride in molten Sodium Chloride—Strontium chloride melts. J. Metals, vol. 9, 1957.
10. М. В. Смирнов, Л. Е. Ивановский, Напряжение разложения расплавленных хлоридов свинца и тория. ЖФХ, т. 31, 1957.
11. Л. Д. Юшина, М. В. Смирнов, Анодное растворение тория в солевых расплавах. ДАН СССР, 115, 1957.
12. P. Drossbach, E. Rosberger, Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kaliumtitanfluorid in geschmolzenen Mischung mit Kaliumchlorid—Natriumchlorid. Z. Elektrochem., Bd. 60, 1956.
13. I. G. Wurm, L. Gravel, R. I. A. Potvin, Mechanism of titanium production by electrolysis of fused halide baths containing titanium salts. J. Electrochem. Soc. vol. 104, 1957.
14. C. B. Gill, M. E. Straumanis, A. W. Schlechten, Deposition of titanium coatings from pyrosol. Corrosion of titanium in fused chlorides. Formation of pyrosol. J. Electrochem. Soc., vol. 102, 1955.
15. M. E. Straumanis, S. T. Shih, A. W. Schlechten, The mechanism of deposition of titanium coatings from fused salt baths. J. Electrochem. Soc., vol. 104, 1957.

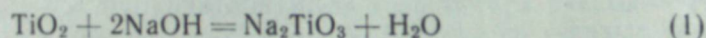
В. С. МАЛЬЦЕВ, Е. И. ХАЗАНОВ

ВЛИЯНИЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА
НА РАСТВОРИМОСТЬ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ ШЛАКОВ

В первом сообщении [1] были рассмотрены минералогический состав и структура алюмокальциевых шлаков с повышенным содержанием окислов титана.

Ниже излагаются результаты исследования влияния двуокиси титана на растворимость алюмокальциевых шлаков в содово-щелочных растворах.

Известно [2], что в отсутствие извести двуокись титана с едким натром при нагреве образует нерастворимый метатитанат натрия по реакции:



В связи с этим в процессе Байера 1 кг TiO_2 приводит к потере 1 кг щелочи.

Вредное действие двуокиси титана в присутствии извести резко снижается.

Однако данных о влиянии двуокиси титана в процессе гидрометаллургической переработки алюмокальциевых титансодержащих шлаков мало.

Чтобы выяснить влияние двуокиси титана на извлечение глинозема, шлаки, полученные из химически чистых глинозема, кремнезема, углекислого кальция и двуокиси титана плавкой при 1500°C , подвергались гидрохимической переработке в содово-щелочных растворах в стандартных условиях.

Результаты определения фазового состава шлаков и извлечения из них глинозема растворением в содово-щелочных растворах представлены в табл. 1. Выход глинозема из шлаков, лежащих в поле C_2A , составил от 93,8 до 98,0%, в поле C_3A — от 73,8 до 85,0% и в поле C_2S — от 61,2 до 83,0%.

Растворимость алюмокальциевых шлаков определяется не столько химическим составом их, сколько минералогическим, фазовым.

Согласно тройной системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, в исследованных шлаках (см. табл. 1) должно кристаллизоваться некоторое количество трехкальцевого алюмината C_3A и тройной эвтектики $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_5\text{A}_3$, малорастворимых в содово-щелочных растворах. Но фактически они не обнаружены в шлаках.

Все проплавленные шихты по своему составу должны были дать шлаки, лежащие вне поля геленита — C_2AS , тем не менее в некоторых из них наблюдалось некоторое количество геленита (шлаки 12, 23 и др.).

Отсутствие кристаллов C_3A , тройной эвтектики $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_5\text{A}_3$ и образование $\text{C}_2\text{A} \cdot \text{S}$ указывают на неравновесный характер кристаллизации исследованных шлаков, что обычно бывает в производственных условиях при электроплавке бокситов.

Существенную роль, как известно, играет скорость охлаждения шлаков. Так, извлечение глинозема из шлаков 1 и 2 при закалке составило соответственно 41,0 и 34,4%, при охлаждении со скоростью 5—8 град./мин. — 78,4 и 57,4%, а со скоростью 1—2 град./мин. — 98,0 и 93,08%. В связи с этим опыты проводились при постоянной скорости охлаждения шлаков — 1—2 град./мин.

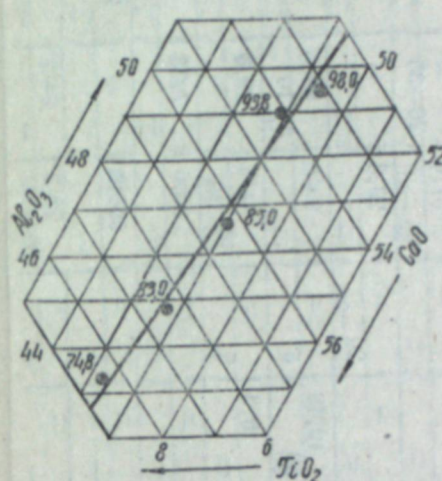


Рис. 1. Зависимость извлечения глинозема от содержания TiO_2 в шлаке при $\text{SiO}_2 = 4,0\%$.

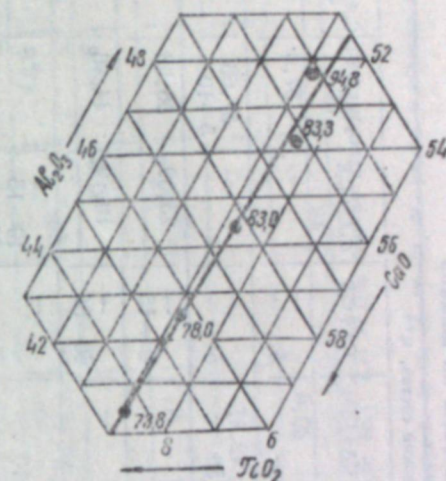


Рис. 2. Зависимость извлечения глинозема от содержания TiO_2 в шлаке при $\text{SiO}_2 = 6,0\%$.

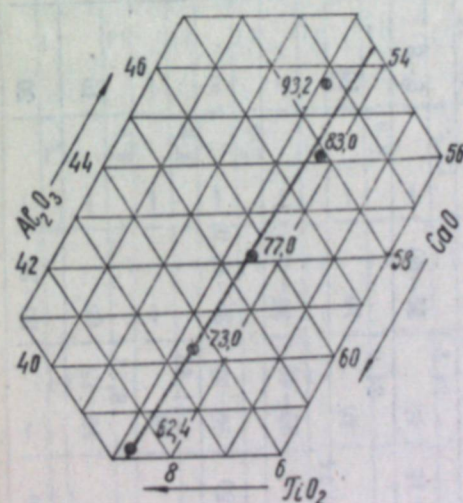


Рис. 3. Зависимость извлечения глинозема от содержания TiO_2 в шлаке при $\text{SiO}_2 = 8,0\%$.

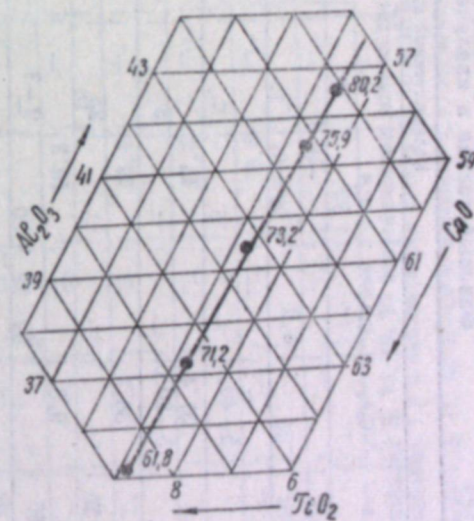


Рис. 4. Зависимость извлечения глинозема от содержания TiO_2 в шлаке при $\text{SiO}_2 = 10,0\%$.

При постоянном содержании кремнезема с увеличением добавок двуокиси титана (рис. 1—4) увеличиваются потери глинозема со шлаками (для нанесения на графики точек составы шлаков пересчитывались на три компонента: Al_2O_3 , CaO , TiO_2).

Извлечение глинозема с увеличением содержания двуокиси титана от 1,0 до 8,0% при $\text{SiO}_2 = 4,0\%$ снижается с 98,0 до 74,8%, при $\text{SiO}_2 = 6,0\%$ — с 94,8 до 73,8%, при $\text{SiO}_2 = 8,0\%$ — с 93,2 до 62,4%, при $\text{SiO}_2 = 10,0\%$ — с 80,2 до 61,8%.

Таблица 1

Фазовый состав и извлечение глинозема из шлаков

№ шлака	Химический состав, %*		Количественный минералогический состав, %**												Титано-окислы	К-фаза	Классификация
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	C-A	C ₂ A ₃	C ₃ A***	C ₂ S	C-T	C ₂ AS	CA+C ₂ A ₃	CA+C ₂ S	C ₂ A ₃ +C ₂ S	C ₂ A ₃ +CS+C ₂ A ₃ +CS+C ₂ A				
1	47,9	48,1	4,0	4,7	—	5,0	—	—	—	39,6	—	—	57,0	—	—	98,0	
2	47,5	48,5	4,1	—	5-40,0	—	—	—	—	42,47	—	—	57,66	—	—	93,8	
3	46,9	49,2	4,2	—	37,4 15-20,0	—	—	5	—	—	10-15	25,39	36,96	—	40-50	85,0	
4	45,6	50,2	4,2	5,0	—	—	—	25	—	—	60-65	19,12	44,46	—	—	83,0	
5	44,6	51,1	4,3	5,5	60	—	—	2-3	—	10	—	10-15	—	63,29	—	74,8	
21	47,1	47,9	5,0	8,85	—	—	—	5	—	—	20-25	—	84,85	—	16,3	83,0	
22	45,1	49,7	5,2	—	—	24,5	—	5-8	—	—	—	37,0	20-35	44,8	—	80,2	
23	44,1	50,6	5,3	—	—	24,0	—	10	20-25	—	20	22,8	—	24,9	—	78,5	
6	44,6	49,4	6,0	—	—	35-40	—	—	—	10,49	5	—	89,6	—	—	94,8	
7	44,3	49,5	6,1	15-20	—	—	—	—	—	6,3	5	10-15	93,8	—	—	83,3	
8	43,4	50,4	6,2	—	—	11,65	—	—	10	—	—	80,6	7,75	—	—	83,0	
9	42,5	51,1	6,4	—	—	8,55	60	—	—	—	—	68,40	—	27,86	—	78,0	
10	41,5	52,2	6,4	5	10	—	—	20	30	—	—	30-35	—	—	—	73,8	

24	42,8	49,8	7,4	—	—	10-15	—	—	—	—	—	50	—	34,3	61,3	—	83,0
25	40,6	51,9	7,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29,0	—	—	77,0
11	41,9	50,0	8,1	—	—	25-35	—	—	—	—	10	—	94,2	—	—	—	98,2
12	40,0	50,8	8,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41,2	53,5	—	—	83,0
13	39,0	51,5	8,3	6,74	40	—	—	15	10,0	15-20,0	30	—	—	89,0	—	—	78,0
14	37,7	52,5	8,5	10-15	40	—	—	—	—	—	—	—	27,4	—	—	—	73,0
15	38,8	53,5	8,8	10	—	20-25	—	—	—	—	—	—	35-40	—	—	—	64,4
26	36,6	52,0	9,4	10	—	—	—	—	—	11,2	20	—	—	60	—	—	77,0
16	38,8	51,0	10,1	15-20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	80,2
17	38,0	51,8	10,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	75,2
18	36,7	52,8	10,5	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66,0	—	—	73,2
19	35,7	53,7	10,6	8-10	35	—	—	—	—	—	—	—	—	65	—	—	71,5
20	34,5	54,8	10,8	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—	62,4

ПРИМЕЧАНИЯ: В шлаках 5, 15, 19, 20 теоретическое количество C₂A—26,6; 16,7; 7,7; 27,0% соответственно. В шлаках 1 и 2 наблюдалось стекла до 10 и 15%.

* Содержание TiO₂ в шлаках 1, 6, 11, 16, 21—1,0%/; в шлаках 2, 7, 12, 17—2,0%/; в шлаках 3, 8, 13, 18, 22, 24, 26—4,0%; в шлаках 4, 9, 14, 19, 23, 25—6,0%.

** Верхние числа — теоретический фазовый состав шлаков, нижние — фактически полученные.

*** Неустойчивая форма.

Растворимость алюмокальциевых титаносодержащих шлаков определяется отношением $\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$, причем снижение этого отношения, как правило, приводит к увеличению потерь глинозема со шлаками (табл. 2, рис. 5).

Таблица 2
Зависимость извлечения глинозема от отношения

№ шлака	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$ в шлаке		№ шлака	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$ в шлаке	
	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$	Извлечение Al_2O_3 , %		$\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$	Извлечение Al_2O_3 , %
1	9,5	98,0	16	3,48	80,2
2	7,75	93,8	5	3,42	74,8
21	7,74	97,2	9	3,33	78,0
6	6,4	94,8	13	3,21	77,0
3	5,6	85,0	10	2,72	73,8
7	5,5	83,3	17	3,10	75,9
22	4,8	83,0			
4	4,3	83,0	14	2,61	73,0
8	4,16	83,0	18	2,50	70,0
12	4,05	83,0	15	2,16	62,4
23	3,76	80,2	19	2,10	68,9

Оптимальными по составу следует считать шлаки, в которых содержание кремнезема не больше 8% и двуокиси титана не больше 2,0%; выход глинозема из таких шлаков превышает 90,0%.

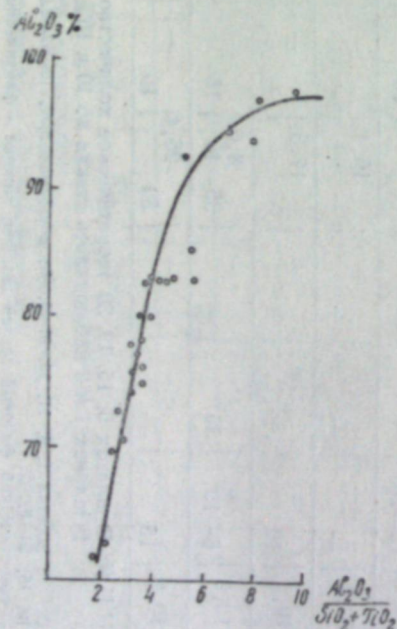


Рис. 5. Зависимость извлечения глинозема от отношения $\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$ в шлаке.

пока нет достаточных данных считать, что указанная фаза (х-фаза, табл. 1) является твердым раствором двуокиси титана в двукальциевом силикате.

Влияние SiO_2 в шлаке на выход глинозема более значительно, чем двуокиси титана. Снижение выхода глинозема происходит при повышении содержания кремнезема как за счет образования эвтектических смесей силикатов кальция с алюминатами кальция в процессе кристаллизации шлаков, так и в результате образования гидронатриевого алюмосиликата в процессе гидрохимической переработки шлаков. Например, при увеличении количества кремнезема в шлаках 7 и 13 с 6,0 до 8,0% содержание кремнезема в растворе повысилось с 0,238 до 0,344 г/л.

В исследованных шлаках была обнаружена титаносодержащая мелкозернистая силикатная фаза, количество которой в шлаках 3, 8, 24, 26 значительно. Двуокись титана [3] может входить в состав белита в виде твердого раствора, нарушая строение кристаллической решетки и повышая показатель преломления белита до 1,767. Однако

Алюмокальциевые силикатные шлаки с повышенным содержанием окислов титана обладают ограниченной растворимостью в содово-щелочных растворах.

Двуокись титана в шлаках кристаллизуется в основном в форме перовскита [1, 4] и при обработке шлаков содово-щелочными растворами переходит в шлам. Однако повышенное содержание двуокиси титана снижает выход глинозема в раствор в результате увеличения общего количества эвтектических смесей (шлаки 4, 15, 16, 20, 21, табл. 1).

Известно, что потери глинозема в шлаках эвтектического состава выше, чем в шлаках неэвтектического состава, имеющих явно кристаллическую структуру.

Отрицательная роль двуокиси титана в процессе растворения алюмокальциевых шлаков объясняется тем, что кристаллы перовскита, тесно проникая в кристаллическую массу алюмината кальция, особенно пятикальциевого трехалюмината, препятствуют свободному доступу содово-щелочных растворов к поверхности растворяемых минералов. Например, из алюмокальциевого титаносодержащего шлака состава 45,0% C_5A_3 45,0% CA и 10,0% CT , имеющего явно кристаллическую структуру, при гидрохимической переработке в стандартных условиях извлечено глинозема только 76,0%. Отмытый слабым раствором HCl (1 : 10) шлам содержал кристаллы C_5A_3 с тесно вросшими зёрнами перовскита, что явилось причиной пониженного извлечения глинозема.

Указание [5] на растворение двуокиси титана в неустойчивой форме пятикальциевого трехалюмината (что, вероятно, также снижает растворимость C_5A_3 в содово-щелочных растворах) петрографическим анализом исследованных шлаков не подтвердилось.

Выводы

1. Повышенное содержание окислов титана ограничивает область оптимальных составов алюмокальциевых шлаков, из которых при выщелачивании содово-щелочными растворами можно извлечь максимальное количество глинозема.
2. Степень извлечения глинозема из титаносодержащих алюмокальциевых шлаков определяется отношением $\frac{Al_2O_3}{SiO_2+TiO_2}$, причем повышение содержания двуокиси титана в шлаках влияет на извлечение глинозема в меньшей степени, чем повышение содержания кремнезема.
3. Для высокого извлечения глинозема высокотитанистые бокситы следует перед плавкой подвергать обогащению так, чтобы содержание двуокиси титана в шлаках было не выше 2%.

Восточно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8/II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Мальцев, Г. В. Олейникова, Е. И. Хазанов, Минералогический состав и структура алюмокальциевых шлаков с повышенным содержанием окислов титана. Изв. вост. фил. АН СССР, № 7, 1957.
2. В. А. Мазель, Технологию производства глинозема. ОНТИ, НКТП, Л.— М., 1937.
3. Л. Д. Ершов, Влияние фазового состава и петрографической структуры клинкера на свойства цементного камня. Тр. совещ. по химии цемента, т. 14, Промстройиздат, М., 1956.
4. Д. С. Белякин, Г. П. Дмитриев, Двуокись титана в клинкере глиноземистого цемента. Тр. Ленинград. хим. техн. ин-та, вып. 5, 1937.
5. О. М. Астреева, Минералогический состав и структура некоторых глиноземистых цементов. Тр. НИИцемент, вып. 7, М., 1953.

Л. Б. ФИШЕР, М. П. ТЕРПУГОВА,
и Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ

ДЕГИДРИРОВАНИЕ ДИЗАМЕЩЕННЫХ БУТАНОВ
(ИЗУЧЕНИЕ ПЕРВОЙ СТАДИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
2,3-ДИМЕТИЛБУТАНА)

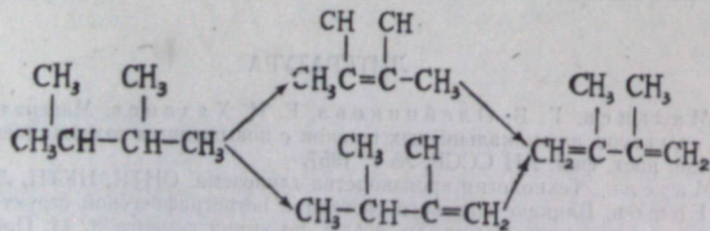
В предыдущей работе [1] сообщены результаты исследования реакции дегидрирования 2,3-диметилбутана с применением смешанного алюмохромового катализатора, в котором 50% окиси алюминия заменено трошковским каолином. Установлено, что при проведении реакции при температуре 550°C и объемной скорости подачи 2,3-диметилбутана 2 л в час на 1 л катализатора выход катализата составляет 72% от количества исходного продукта. Иодное число полученного катализата 184, содержание диена 12%.

Для исследования возможности повышения выхода непредельных в первой стадии процесса нами проведено дегидрирование 2,3-диметилбутана с применением этого же катализатора при 530, 550 и 570° и различных объемных скоростях (1,5; 2; 2,5; 3; 4 л/л/час) и уточнен состав катализата.

Для сравнения было также исследовано дегидрирование 2,3-диметилбутана с промышленным катализатором К-5, применяемым для дегидрирования бутана в бутены, и с алюмохромовым катализатором, приготовленным из активной окиси алюминия и хромовых солей (активную окись алюминия и катализатор приготавливали по прописи, которая была нам сообщена сотрудником Института органической химии АН СССР М. Н. Марушкиным в 1953 г.).

Продукты реакции, накопленные при дегидрировании 2,3-диметилбутана в оптимальных условиях с различными катализаторами, были разогнаны на колонке. Содержание в них 2,3-диметилбутена-1 и 2,3-диметилбутена-2 примерно одинаковое. В катализате имеется также 2,3-диметилбутадие-1,3 (5—8%).

Следовательно, превращения 2,3-диметилбутана можно представить следующей схемой:



В первой стадии дегидрирования бутана [2], изопентана [3—5] и пентана [6] диеновые углеводороды не образуются или образуются в незначительных количествах [6].

Таким образом, нами установлено, что введение в средние атомы бутановой системы $(-\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}-\text{C})$ симметрично расположенных двух метильных групп резко облегчает способность к образованию диеновых углеводородов, и они образуются уже в первой стадии дегидрирования 2,3-диметилбутана.

Экспериментальная часть

Реакция дегидрирования 2,3-диметилбутана проводилась в условиях, описанных в предыдущей работе [1]. В кварцевую каталитическую трубку, помещенную в трубчатую печь, загружалось 10 мл катализатора. 2,3-диметилбутан подавался из дозатора с заранее заданной скоростью. Продукты реакции собирались в приемник, охлаждаемый смесью льда с солью (до $[-18^\circ] - [-20^\circ]$).

Методики определения иодных чисел и диеновых углеводородов даны в предыдущей работе [1].

Опыты с катализатором из местного сырья

Результаты дегидрирования 2,3-диметилбутана с катализатором из местного сырья сведены в табл. 1 и даны как средние из нескольких опытов, проведенных в одинаковых условиях.

Таблица 1

Температура реакции, °С	Объемная скорость, л/л/час	Выход катализата, %	Характеристика катализата			Выход непредельных в % к исх. продукту
			иодное число	непредельные углеводороды, вес. %	диеновые углеводороды, вес. %	
530	1,5	80,5	170	56,0	—	45,1
530	2,0	84,0	152	50,2	8,9	42,2
530	2,5	83,5	153	50,6	—	42,2
550	2,0	72,9	187	60,8	12,0	44,7
550	2,5	74,9	182	60,1	—	45,0
550	3,0	76,5	173	56,4	—	43,1
570	2,0	57,5	195	64,5	14,2	37,1
570	2,5	62,9	194	64,1	15,4	40,3
570	3,0	66,6	191	63,1	—	42,0
570	4,0	66,4	180	59,5	—	39,5

Как видно из табл. 1, при 550° и объемных скоростях 2 и 2,5 л/л/час содержание непредельных углеводородов в катализате составляет 60,1—60,8%, а диеновых углеводородов — 12%, причем выход непредельных за проход составляет 44,7—45,0%. При 570° и объемных скоростях 2 и 2,5 л/л/час содержание непредельных в катализате поднимается до 64,1—64,5, а диенов до 14,2—15,4.

Однако вследствие повышенного крекинга выход катализата при этой температуре падает.

Катализат в количестве 270 г был разогнан на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок при давлении 730—733 мм. Результаты разгонки и характеристика фракции приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ фракции	Пределы выкипания, °С	К-во продуктов разгонки		n_D^{20}	Иодное число	Непределельные углеводороды, вес. %	Диеновые углеводороды, вес. %
		г	%				
1	22—40	19,0	7,22	1,3816	331	91,2	15,1
2	40—51	12,5	4,75	1,3810	188	62	2,2
3	51—56	36,0	13,69	1,3798	112	36,3	—
4	56—56,8	77,5	29,46	1,3767	37	12,2	—
5	56,8—57	62,0	23,57	1,3760	16,8	6,1	—
6	57—58	8,0	3,04	1,3784	51	16,86	—
7	58—63	4,0	1,52	1,3817	88	28,4	—
8	63—70	22,0	8,36	1,4230	337	110,2	49,8
9	70—72	22,0	8,36	1,4240	305	100,7	18,2

ПРИМЕЧАНИЕ: В первых двух фракциях содержание непределельных и диенов рассчитано на C_8 , а в остальных на C_9 . Завышенные величины непределельных углеводородов во фракциях 8 и 9 объясняются частичным присоединением брома по обеим двойным связям диена.

Исследование катализатора

88% разогнанного катализатора (фр. 3—9) выкипает в пределах 51—72°.

Фракция 1. 11 г продукта и раствор 2,4 г малеинового ангидрида в 36 мл сухого толуола оставляли при комнатной температуре на 24 часа, толуол отгоняли в вакууме и после двукратной перекристаллизации из лигронна (т. кип. 150—200°) выделяли 4-метилтетрагидрофталевый ангидрид с т. пл. 63—64° (по литературным данным [7], т. пл. также 63—64°). Это свидетельствует о том, что в первой фракции имеется изопрен, образующийся в результате отрыва метильной группы от продуктов реакции.

Найдено % С — 65,3; Н — 6,31; $C_9H_{10}O_2$. Вычислено, %: С — 65,06; Н — 6,02.

Фракция 2, как промежуточная, не исследовалась детально.

Фракция 3. 18,5 г продукта разбавленного CCl_4 (1 : 1), бромировалось при механическом перемешивании и температуре —14, —15°. После отгонки CCl_4 бромиды подвергались вакуумной разгонке.

1 фр. 63—81°/19 мм, 1,11 г, $n_D^{20} = 1,5092$.

2 фр. 81—84°/19 мм, 7,47 г, $n_D^{20} = 1,5108$.

3 фр. 130—135°/19 мм, 3,69 г, $n_D^{20} = 1,5608$.

При вторичной разгонке 7 г второй фракции выделено 4,5 г, 1,2 дибром-2,3-диметилбутана с т. кип. 81,5—82° при 18 мм, $n_D^{20} = 1,5105$, $d_4^{20} = 1,6084$. Литературные данные [8] для 1,2-дибром-2,3-диметилбутана — т. кип. 80° при 17 мм, $n_D^{20} = 1,5105$, $d_4^{20} = 1,6033$.

MR_D вычисленное 45,44, найденное 45,41.

Найдено, %: Вг — 65,5; 65,24; $C_6H_{12}Br_2$. Вычислено, %: Вг — 65,24.

Фракции 4 и 5 были повторно разогнаны с целью выделения исходного продукта.

Фракции 6 и 7 являются промежуточными и детально не исследовались.

Фракция 8. 5,5 г фракции прибавляли к раствору 3,25 г малеинового ангидрида в 40 мл толуола и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. После такой же обработки продукта конденсации, как и для

фракции 1, был выделен 4,5-диметилтетрагидрофталевый ангидрид. Дважды перекристаллизованный из петролейного эфира, он имел т. пл. 78—79° (по литературным данным [7], т. пл. также 78—79°). Установлено, что 49,8% этой фракции состоит из 2,3-диметилбутадиена-1,3.

Найдено, %: С — 66,56; 66,79; Н — 6,79; 6,87. $C_{10}H_{12}O_2$.

Вычислено, %: С — 66,86; Н — 6,66.

Фракция 9 представляет собой смесь 2,3-диметилбутадиена-1,3 и 2,3-диметилбутена-2. Отделение 2,3-диметилбутена-2 от 2,3-диметилбутадиена-1,3 проводилось нагреванием фракции 9 с малеиновым ангидридом. Кристаллический продукт конденсации 2,3-диметилбутадиена-1,3 с малеиновым ангидридом отделялся, а жидкий перегонялся. Из жидкого продукта (т. кип. 70—72°/729 мм, $n_D^{20} = 1,4109$) бромированием на холоду CCl_4 получен 2,3-дибром-2,3-диметилбутан. После двукратной перекристаллизации из спирта он имел т. пл. 165—166°. Смешанная проба с образцом, полученным фотохимическим бромированием 2,3-диметилбутана [9], депрессии не дала.

Таким образом, исследование катализатора показало, что он в основном состоит из 2,3-диметилбутена-1; 2,3-диметилбутена-2; 2,3-диметилбутадиена-1,3 и исходного 2,3-диметилбутана.

Опыты с промышленным катализатором К-5

Данные по дегидрированию 2,3-диметилбутана с катализатором К-5 приведены в табл. 3.

Таблица 3

Температура реакции, °С	Объемная скорость, л/л/час	К-во исх. продукта, мл	Выход катализатора		Характеристика катализатора			Выход непределельных в % к исх. продукту
			мл	%	n_D^{20}	иодное число	непределельные углеводороды, вес. %	
530	1,0	8,59	7,15	83,2	1,3880	146,5	48,4	40,30
530	1,5	8,59	7,55	87,9	1,3870	138,0	45,6	40,08
530	2,0	8,64	7,70	89,1	1,3865	134,0	44,3	39,47
530	2,5	8,55	7,65	89,4	1,3855	121,0	40,0	35,76
550	0,5	8,50	6,25	73,5	1,3897	151,0	50,0	36,75
550	1,0	8,59	6,60	76,8	1,3888	153,0	50,6	38,86
550	1,5	8,59	6,85	79,7	1,3888	152,0	50,2	40,00
550	2,0	8,50	7,10	83,5	1,3886	148,0	48,9	40,86
550	2,5	8,68	7,35	84,6	1,3877	140,0	46,3	39,17
570	1,0	8,59	5,70	66,3	1,3908	164,0	54,3	36,00
570	1,5	8,59	6,00	70,0	1,3905	165,5	54,7	38,29
570	2,0	8,55	6,30	73,6	1,3899	158,0	52,2	38,45
570	2,5	8,64	6,60	76,4	1,3885	156,0	51,6	39,42
570	3,0	8,55	6,60	77,2	1,3885	154,0	50,9	39,29
600	3,0	8,64	5,50	63,6	1,3886	153,0	50,6	32,18

Как видно из табл. 3, оптимальными условиями дегидрирования на этом катализаторе являются температура 550° и объемная скорость 1,5—2 л/л/час. При этом в катализаторе содержится 48—50% непределельных и 7—8% диенов. Газ, выделяющийся при реакции в этих условиях, имел следующий состав: водорода — 76%, непределельных — 4,8% и парафиновых углеводородов — 19,2%.

При 570° содержание непределельных выше, чем при 550°, однако общий выход катализатора ниже из-за увеличения крекинга.

Катализат, накопленный из многочисленных опытов, в количестве 425 г был разогнан на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. 92% его перегоняется в пределах 51—72° (3—12 фр.) и состоит из 2,3-диметилбутена-1, 2,3-диметилбутена-2; 2,3-диметилбутадиена-1,3 и исходного продукта. Результаты разгонки и анализы полученных продуктов представлены в табл. 4.

Таблица 4

№ фракции	Пределы выкипания, °С	К-во продуктов разгонки		n_D^{20}	Иодное число	Непредельные углеводороды, вес. %	Диеновые углеводороды, вес. %
		г	%				
1	25—40	18,9	4,77	1,3809	268,0	73,8	10
2	40—51	12,5	3,15	1,3809	200	55,1	10,9
3	51—53	10	2,52	1,3830	186	61,5	0
4	53—55	33	8,32	1,3810	129	42,6	—
5	55—55,3	35	8,83	1,3792	83	27,4	—
6	55,3—55,5	48	12,10	1,3770	42	13,9	—
7	55,5—55,6	62	15,64	1,3762	17	5,6	—
8	55,6—56	75	18,92	1,3753	6,5	2,1	—
9	56—57,3	20	5,04	1,3754	14	4,6	0,37
10	57,3—63	9	2,27	1,3828	114	61,9	5,2
11	63—68	13	3,28	1,4230	336	109,8*	56,8
12	68—72	60	15,13	1,4230	319	104,0*	28,8

* Завышение объясняется частичным присоединением брома по обеим двойным связям диена.

Промышленный катализатор К-5 в реакции дегидрирования 2,3-диметилбутана оказался несколько менее активным, чем алюмохромовый катализатор из местного сырья, и крекинг на катализаторе К-5 был меньшим (см. табл. 4 и 5).

Чтобы проверить применяемый нами метод определения содержания непредельных в катализате, некоторые фракции были проанализированы с помощью спектров комбинационного рассеяния света. Получены хорошие совпадения. Так, количество непредельных в пятой фракции (табл. 4), определенное методом бромирования, составляет 27,4%, а методом комбинационного рассеяния — 28,6%*.

Опыты с алюмохромовым катализатором

Серия опытов дегидрирования 2,3-диметилбутана была проведена также с алюмохромовым катализатором, результаты их показаны в табл. 5.

Установлено, что оптимальными условиями реакции являются 530° и объемная скорость 2. Продукты реакции собирались в приемник, охлаждаемый сухим льдом в метаноле (до [—50°] — [—55°]). В этих условиях выход катализата достигает 86—87% с содержанием непредельных 59—62%.

Для уточнения состава диеновых углеводородов в продуктах реакции катализат в количестве 97,5 г (из опытов при 550° и объемной скорости 2 л/л/час) был разогнан на колонке эффективностью 30 теорети-

* Спектр комбинационного рассеяния снимала сотрудник Института химии ВСФАН СССР В. П. Кузнецова.

Таблица 5

Температура реакции, °С	Объемная скорость, л/л/час	К-во исх. продукта, м.л	Выход катализата		Характеристика катализата				Выход непредельных в % к исх. продукту
			м.л	%	иодное число	непредельные углеводороды, вес. %	n_D^{20}	диеновые углеводороды, вес. %	
530	2	8,59	7,5	87,31	179	59,2	1,3909	—	51,69
530	2	8,55	7,4	86,54	189	62,5	1,9920	—	54,08
550	2	8,59	6,9	80,32	204	67,4	1,3951	—	54,14
550	2	8,60	6,8	79,07	200	66,1	1,3939	10,9	52,26
570	2	8,59	6,3	72,75	206	68,1	1,3966	13,2	49,54
570	2	8,55	6,1	71,34	201	66,4	1,3999	15,5	47,37
570	3	8,50	6,3	74,11	203	67,9	1,3960	—	50,32
570	3	8,64	6,1	70,60	206	68,1	1,3965	15,0	48,08

ческих тарелок (табл. 6). Катализат выкипал в пределах 22—72° и имел следующие свойства: $n_D^{20} = 1,3939$, иодное число 117, содержание диенов 10,7%.

Таким образом, как следует из таблиц 4 и 6, получающиеся в реакции диеновые углеводороды в основном представлены 2,3-диметилбутадиеном-1,3.

При сравнении содержания диеновых углеводородов в катализатах (полученных при катализаторах с разной активностью) установлено, что с увеличением количества непредельных увеличивается и содержание диенов в катализате, однако не поднимается выше 15—16%.

Зависимость содержания углеводородов в катализате от количества непредельных в различных опытах была следующая:

Непредельные углеводороды, вес. %	23,6	34,8	38	41	60	65,1	66,4
Диеновые углеводороды, вес. %	4,1	6,05	7,0	8,2	12	15,4	15,5

Выводы

1. Изучена первая стадия дегидрирования 2,3-диметилбутана с тремя катализаторами и показана возможность каталитического дегидрирования 2,3-диметилбутана в 2,3-диметилбутен-1, 2,3-диметилбутен-2, 2,3-диметилбутадиен-1,3.

Установлено, что введение в средние атомы бутановой системы (С—С—С) двух метильных групп резко облегчает способность этой системы к образованию сопряженных двойных связей.

ЛИТЕРАТУРА

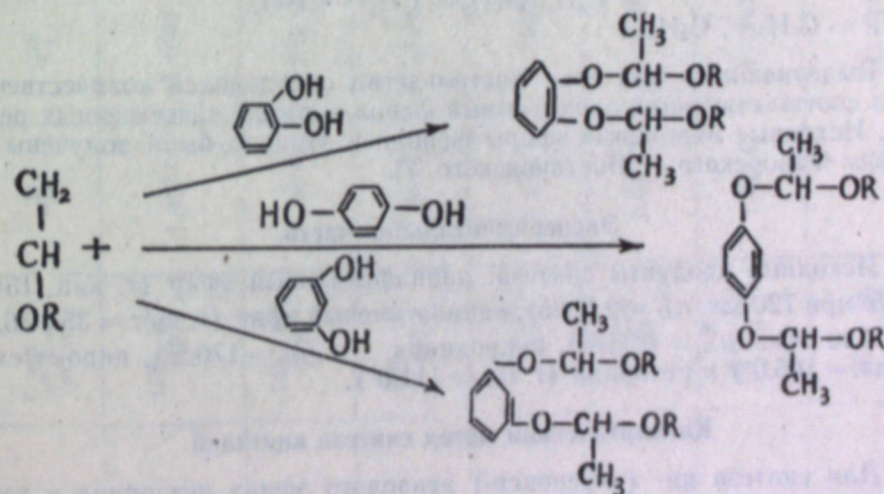
1. Л. Б. Фишер, М. П. Терпугова, И. Л. Котляревский, Каталитическая дегидрогенизация 2,3-диметилбутана. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 9, 1957.
2. А. А. Баладин, Н. Д. Зеленский, М. Н. Марушкин, А. Н. Павлов, О каталитической дегидрогенизации *n*-бутана, ДАН СССР, т. 32, 1941.
3. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева, Ю. П. Егоров, Каталитическая дегидрогенизация изопентана. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 5, 1955.
4. Ю. Г. Мамадалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов, Каталитическая дегидрогенизация изопентановой фракции. ДАН Азерб. ССР, т. 11, № 1, 1955.
5. Ю. Г. Мамадалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов, Дегидрирование изопентановой фракции газового бензина, ДАН Азерб. ССР, т. 12, № 1, 1956.
6. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова, Дегидрогенизация *n*-пентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 7, 1957.
7. O. Diels, K. Alder. Die Synthese in der hydroaromatischen Reihe. Annalen der Chemie, 47, № 1, 1929.
8. И. Хейлброн, Г. Бэнбери, Словарь органических соединений, ИЛ, 1949.
9. A. V. Grosse, V. N. Ipatieff. The alkylation of paraffins with olefins. The identification of the paraffins formed. J. Org. Chem., vol. 8, 1943.

А. В. КАЛАБИНА, Т. И. БЫЧКОВА,
Г. М. МОНДОДОВ, Н. Н. ВАСИЛЬЕВА

СИНТЕЗ АЦЕТАЛЕЙ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ

Продолжая предыдущие работы [1, 2], мы изучили реакцию конденсации виниларилловых эфиров с двухатомными фенолами и исследовали свойства полученных при этом ароматических диацеталей ацетальдегида. Для сопоставления реакционной способности виниловых эфиров жирного и ароматического рядов данную реакцию осуществляли также и с винилалкиловыми эфирами.

Проведенное исследование позволяет проследить взаимное влияние различного расположения гидроксильных групп на реакционную способность двухатомных фенолов и наиболее полно изучить химические свойства последних. Известно, что многоатомные фенолы в определенных условиях вступают в химические реакции за счет одной или всех имеющихся в молекуле гидроксильных групп. Исходя из этого, для получения ароматических диацеталей реакцию конденсации проводили каталитическим путем [3] в соотношении 1 моль двухатомного фенола на 2 моля винилового эфира по уравнению:

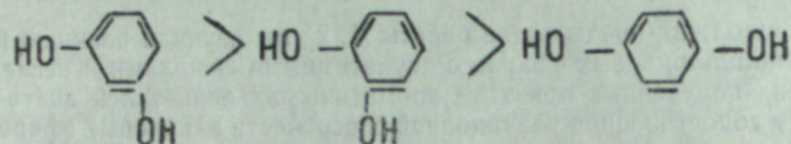


где R = C₆H₅ —, C₂H₅ —

Взаимодействие винилфенилового эфира с двухатомными фенолами осуществлялось, как и другие ионные превращения виниларилловых эфиров, при более высокой температуре по сравнению с температурой для виниловых эфиров жирного ряда. Причина этого в пониженной электронной плотности π -связи винильной группы в виниларилловых эфирах. Несмотря на указанные в приведенной схеме соотношения реагентов, наряду с основными продуктами реакции были выделены и побочные, более высококипящие ароматические триацетали. Образование подобных соединений жирного ряда, по мнению М. Ф. Шостаковского и Н. А. Герштейн [4], происходит благодаря диспропорционированию диацеталей.

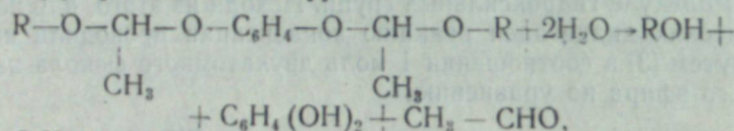
Существенное влияние на условия реакции синтеза указанных выше ацеталей оказывает местоположение гидроксильных групп в бензольном ядре. Например, реакция конденсации винилэтилового эфира с резорцином, несмотря на охлаждение реакционной смеси, протекает очень бурно, тогда как для реакции с гидрохиноном требуется нагревание. Аналогичная закономерность наблюдается и при взаимодействии резорцина и гидрохинона с винилфениловым эфиром.

Таким образом, в результате изучения данной реакции показано, что реакционная способность двухатомных фенолов падает в ряду:



На примере взаимодействия гидрохинона с винилэтиловым эфиром показана возможность получения ацеталей и термическим методом, разработанным в Институте органической химии АН СССР [5]. Однако выход ацеталей при этом значительно ниже.

Основные константы полученных ацеталей приведены в табл. 1. Строение жирноароматических ацеталей подтверждено путем реакции гидролиза [6], протекающей по уравнению:



где R = C₆H₅-, C₂H₅-.

Выделившийся при этом ацетальдегид определялся количественно [6], а соответствующий двухатомный фенол — путем качественных реакций. Исходные виниловые эфиры фенола и этанола были получены по методу Фаворского — Шостаковского [7].

Экспериментальная часть

Исходные продукты синтеза: винилфениловый эфир (т. кип. 154—154,5° при 720 мм, $n_D^{20} = 1,5225$), винилэтиловый эфир (т. кип. = 35—35,5° при 740 мм, $n_D^{20} = 1,3378$), гидрохинон (т. пл. = 170,5°), пирокатехин (т. пл. = 105,0°) и резорцин (т. пл. = 111,0°).

Каталитический метод синтеза ацеталей

Для синтеза ди-(α -фенокси-) этилового эфира резорцина в трехгорлую круглодонную колбу с механической мешалкой и термометром помещалось 13,5 г (0,12 моля) резорцина, 30 г (0,24 моля) винилфенилового эфира и 4 капли 33-процентной соляной кислоты. Содержимое колбы нагревалось до 55°. В дальнейшем из-за экзотермичности процесса, несмотря на охлаждение (лед с солью), температура реакции повышалась до 80°. Для завершения реакции перемешивание смеси продолжалось в течение 2 часов при 55°.

Полученный продукт промывался 10-процентным раствором NaOH, сушился над поташом и фракционировался, в результате были получены следующие три фракции:

- 1) т. кип. = 53—60° при 9 мм, 8 г, $n_D^{20} = 1,5215$;
- 2) т. кип. = 150—155° при 9 мм, 3 г, $n_D^{20} = 1,5610$;
- 3) т. кип. = 220—255° при 8 мм, 20 г, $n_D^{20} = 1,5730$.

Таблица 1

Основные константы синтезированных ацеталей

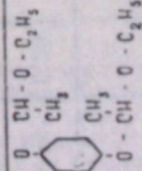
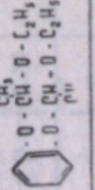
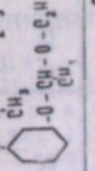
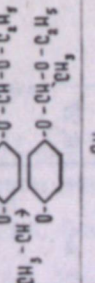
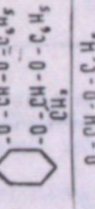
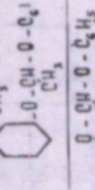
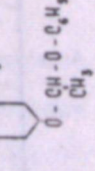
№ п. п.	Формула ацетали	Т. кип. в°С (Р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Эквивалентность	M		C, %		H, %		Гидрокси-группы в аце-тале, %
					най-депо	вычис-лено		най-депо	вычис-лено	най-депо	вычис-лено	най-депо	вычис-лено	
1		156—157 (10)	1,4874	1,0382	70,41	69,82	0,59	248,8 239,7	66,33 66,12	8,53 8,27	8,65	92,20		
2		143—144 (10)	1,4803	1,0220	70,70	69,82	0,88	245,3 245,9	66,11 66,36	8,30 8,42	8,65	87,86 90,95		
3		157—159 (10)	1,4846	1,0301	70,70	69,82	0,88	246,0 248,4	65,89 66,20	8,71 8,68	8,65	76,60 74,30		
4		228—229 (11)	1,4722	1,0018	106,54	106,45	0,09	384,6 371,0	60,97 61,08	7,81 7,75	7,69			
5		243—244 (8)	1,5733	1,1433	100,70	99,78	0,92	347,7 344,3	75,21 74,98	6,26 6,27	6,28			
6		250—251 (8)	1,5744	1,1443	100,93	99,78	1,14	350,4 345,2	75,41 74,94	6,30 6,28	6,28			
7		251—252 (8)	т. пл.	113—114°				345,6 344,3	75,70 75,38	6,30 6,59	6,28			

Таблица 2

Условия синтеза и выход ацеталей

Исходный виниловый эфир	К-во в молах	Исходный фенол	К-во в молах	Формула строения полученных ацеталей	Темп. реакции		Время нагревания в часах (при темп. в °С)	Выход ацетала в %
					нач.	кон.		
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,54		0,27		45	80	3 (50)	91,0
Тот же	0,27		0,13	Та же	25	60	1 (40)	74,4
Тот же	0,27		0,13	Та же	2	40	0,5 (40)	67,3
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	0,24		0,1		55	80	2 (55)	59,2
Тот же	0,30		0,15	Та же	60	90	2 (55)	34,8
Тот же	0,30		0,15	Та же	20	110-115	2 (115)	26,0

Константы первой фракции соответствуют константам винилфенилового эфира, второй — дифенилового ацетала ацетальдегида. Третья фракция сушилась натрием и разгонялась в вакууме. Выделено 19 г ацетала, константы которого приведены в табл. 1 (соединение 6). Температура вспышки его 202°.

Исследования изменения вязкости ди-(α -фенокси-) этилового эфира резорцина в зависимости от температуры показали, что при 20° вязкость 1732,0 сантипуаза, при 30°—358,0, при 40°—92,0, при 50°—37,8.

Каталитическим методом были получены все 6 ацеталей, условия синтеза которых приведены в табл. 2.

Температура вспышки ди-(α -фенокси-) этилового эфира пирокатехина 208°. Изменения вязкости его в зависимости от температуры следующие: при 20° вязкость 1368 сантипуаз, при 30°—453,6, при 40°—39,2, при 50°—38,2.

Термический метод синтеза ацеталей

Для синтеза ди-(α -этокси-) этилового эфира гидрохинона смесь 30 г (0,27 моля) гидрохинона и 39,0 г (0,54 моля) винилэтилового эфира нагревалась в автоклаве в течение 3 часов при 140—160° С. Выгруженный из автоклава продукт очищался так же, как и при каталитическом методе синтеза.

В результате фракционирования выделено 46,2 г (66,8%) ацетала (табл. 1, соединение 1). Гидролиз его проводился 10-процентным водным раствором H_2SO_4 при 100—102° в течение 7 часов, количество выделившегося ацетальдегида определялось бисульфитным методом [6]. Присутствие гидрохинона, выделившегося при гидролизе, доказано появлением синего окрашивания от прибавления FeCl_3 . При получении данного ацетала каталитическим путем в качестве побочного продукта был выделен триацеталь (табл. 1, соединение 4) в количестве 4,8%.

Описанным методом были получены также второе и третье соединения (табл. 1).

Выводы

1. Изучена реакция конденсации двухатомных фенолов с виниловыми эфирами фенола и этанола, приводящая к образованию диацеталей ацетальдегида.

2. Синтезированы каталитическим и термическим методами 7 не описанных в литературе ароматических ацеталей ацетальдегида и исследованы их свойства.

3. Изучена зависимость вязкости ди-(α -фенокси-) этиловых эфиров резорцина и пирокатехина от температуры.

Иркутский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию 11/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

- М. Ф. Шостаковский, А. В. Калабина, Синтез аралкил- и диарилацеталей. Сб. статей по общей химии, т. II, Изд. АН СССР, М.—Л., 1953.
- А. В. Калабина, В. Ф. Борисова, Синтез ацеталей тимола. Изв. физ.-хим. НИИ при Иркутском ун-те, т. III, вып. 1, 1953.
- М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Синтез ацеталей на базе простых виниловых эфиров. ЖОХ, т. 16, вып. 6, 1946.
- М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, З. С. Волкова, Синтез ацеталей этиленгликоля. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 1952.
- Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, К превращениям простых виниловых эфиров. ЖОХ, т. 18, вып. 3, 1948.
- М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры. Изд. АН СССР, М., 1952.
- А. Е. Фаворский, М. Ф. Шостаковский. Авт. свид. 59308, 1941.

Б. В. ВОЙЦЕХОВСКИЙ, Б. Е. КОТОВ,
В. В. МИТРОФАНОВ, М. Е. ТОПЧИЯН

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛН

Детонационная волна, распространяющаяся во взрывчатой газовой смеси, представляет собой комплекс, состоящий из ударной волны, нагревающей газ до высокой температуры, и зоны горения, следующей за ударной волной. Такое объяснение процесса детонации предложил и обосновал в 1940 г. Я. Б. Зельдович [1]. Он показал, что давление за фронтом ударной волны приблизительно вдвое превышает давление в точке Жуге, т. е. в зоне химического превращения существует повышенное давление — химический пик. Экспериментальное подтверждение этот вывод получил в работах С. М. Когарко [2].

О структуре зоны химического превращения до настоящего времени не существует установившегося представления. В классической теории детонации, в связи со стационарностью процесса, структура зоны химического превращения вообще не рассматривается. Принимается во внимание состояние газа только на двух контрольных поверхностях — перед фронтом детонационной волны и за фронтом в точке Жуге. В расчетных схемах, основанных на классической теории детонации, весь промежуток между контрольными поверхностями заменяется одним бесконечно тонким разрывом состояния газа.

Эта схема позволяет правильно рассчитывать большинство детонационных процессов, поскольку толщина зоны горения для легкодетонирующих веществ весьма мала. (Для газовой смеси $C_2H_2 + 2,5O_2$ при 750 мм рт. ст. эта величина приблизительно равна 0,1 мм). В труднодетонирующих веществах зона горения растягивается на значительное

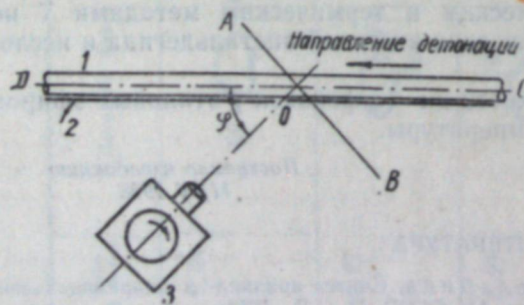


Рис. 1. Схема установки для фоторегистрации поперечных детонационных волн с применением компенсационного метода.
1 — детонационная трубка, 2 — экран со щелью, 3 — фоторегистр.

расстояние, при этом становятся заметными местные повышения давления, достигающие весьма больших величин, даже по сравнению с химическим пиком.

Для изучения структуры детонационной волны за ударным фронтом нами проведена серия экспериментов по схеме, изображенной на рис. 1. Вдоль стеклянной трубки CD в направлении, указанном стрелкой, распространяется фронт детонационной волны, фотографируемый на вращающуюся

пленку через щель, перпендикулярную образующей трубки. Фотографирование производится по методу компенсации проекции перемещения фронта соответственным перемещением

щелью и центром объектива фоторегистра устанавливается такое, чтобы выполнялось соотношение:

$$D \sin \varphi = kv,$$

где k — коэффициент уменьшения объектива фоторегистра,

D — скорость детонации,

v — скорость пленки.

Направление движения пленки по отношению к направлению распространения детонации устанавливается таким, как указано на рис. 1. Различные точки детонационной волны, покоящиеся в системе координат, связанной с фронтом, последовательно проходят поле зрения щели и проектируются с соблюдением масштаба в соответственно различные точки пленки.

Таким образом осуществляется компенсация проекции скорости детонации на направление АВ. Ширина щели для компенсации несущественна, но оказывает влияние на четкость изображения. В отличие от других методов покадровой съемки, компенсационный метод, при всей своей несложности, позволяет регистрировать в несколько сотен раз более слабосветящиеся объекты. Серия фоторегистраций, произведенных по схеме, изображенной на рис. 1, представлена на рис. 2.

В левом столбце помещены снимки, полученные при $\varphi = 90^\circ$ для газовой смеси $C_2H_2 + 2,5O_2$.

Оптическая ось фоторегистра в этом случае была направлена перпендикулярно детонационной трубке. Как видно на снимках а, б, область яркого свечения имеет четко очерченный фронт и, по-видимому, прилежит непосредственно к фронту ударной волны. На снимках а, б, в видно, что ширина светящейся зоны возрастает с уменьшением давления и приобретает при этом неупорядоченные очертания.

Для изучения структуры круга, проекцию которого в виде отрезка прямой наблюдаем при $\varphi = 90^\circ$, естественно возникает мысль повернуть его на некоторый угол, чтобы была видна поверхность круга. Это осуществлено путем применения компенсационного метода при $\varphi = 45^\circ$. На снимках, помещенных во втором и третьем столбцах рис. 2, видно, что отрезок прямой после перехода от $\varphi = 90^\circ$ к $\varphi = 45^\circ$ превратился в эллипс, покрытый сеткой линий, пересекающих его в различных направлениях. Размеры ячеек (а), образованных пересекающимися линиями, возрастают с уменьшением начального давления в газовой смеси. Эта зависимость, с точностью, которую позволяло измерение ячеек, изображена в табл. 1.

Для газовой смеси 90% ($2CO + O_2$) + 10% ($2H_2 + O_2$) при давлении 50 мм рт. ст. размеры ячеек возросли в такой степени, что внутри эллипса не сохранилось ни одной светящейся линии. Яркое освещение осталось только вдоль периметра эллипса.

При постоянном давлении средний размер ячеек, независимо от диаметра d трубы, остается почти постоянным, если $\frac{d}{4} > a$, и несколько

возрастает при $\frac{d}{4} < a$.

По аналогии с исследованной ранее [6] структурой спиновой детонационной волны, фоторегистрограммы, приведенные на рис. 2, могут получить следующее объяснение: ударная волна, распространяющаяся впереди фронта детонационной волны, хотя и нагревает газ до высокой температуры, но не может вызвать мгновенное сгорание смеси. В течение нескольких микросекунд газовая смесь, сжатая ударной волной, не воспламеняется, но, благодаря высокому давлению и температуре, она под-

Таблица 1

Состав газовой смеси	Давление, мм рт. ст.	Размер ячеек, мм	Состав газовой смеси	Давление, мм рт. ст.	Размер ячеек, мм
90% (2CO + O ₂) + 10% (2H ₂ + O ₂)	500	4,5	CH ₄ + 2O ₂	100	17
	300	7		700	0,4
	200	10		450	0,5
..	150	12	C ₂ H ₂ + $\frac{5}{2}$ O ₂	150	1
	130	14		50	3
	110	17		30	4
	100	20		18	8
	50	40		13	14
				8,5	17
				3,5	40

готовлена к возникновению в ней вторичных детонационных волн [4], распространяющихся в направлениях, почти перпендикулярных оси детонационной трубки.

Поперечные детонационные волны состоят из ударной волны и зоны горения, следующей за поперечным ударным фронтом. Таким образом, исходная газовая смесь сгорает после двукратного ударного сжатия: первый раз — в ударной волне, распространяющейся впереди фронта детонации, во второй раз — в поперечном ударном фронте. При каждом ударном сжатии температура возрастает более чем на 1000°. Я. Б. Зельдовичем и А. С. Компанейцем [5] приведен расчет толщины зоны горения, основанный на изучении кинетики химической реакции, но поскольку в основу выкладок положено предположение об однородности состояния газа вдоль любого поперечного сечения за фронтом ударной волны и не принимаются во внимание неоднородности в виде поперечных детонационных волн, то, по-видимому, этот расчет следует считать неверным.

Сетка линий, заполняющих внутренность эллипсов, изображенных на рис. 2, характеризует расположение фронтов поперечных детонационных волн в плоскости впереди идущей ударной волны, но не является точной копией одного из мгновенных расположений фронтов, поскольку в процессе фоторегистрации различные участки фронта детонационной волны в различное время пересекают поле зрения щели.

Расчет характеристических углов течения в плоскости, перпендикулярной одиночной поперечной детонационной волне, может быть произведен по схеме, приведенной ранее в работе [6] для расчета поперечной детонационной волны в спиновой детонации.

Размер ячеек, наблюдаемых на фоторегистрограммах, существенно зависит от реакционной способности данной газовой смеси. При любом способе перемещения внутрь от пределов детонации (по составу смеси, давлению или размерам трубки) размеры ячеек, выраженные в диаметрах трубки, уменьшаются в связи с тем, что поперечная детонационная волна при этом может распространяться по более тонким, чем до перемещения, слоям газа, сжатого ударной волной. Скорость поперечной детонационной волны для большинства газов смеси незначительно отличается от скорости D всей детонационной волны в целом. Поэтому выполняется соотношение

$$h \approx a \frac{\gamma-1}{\gamma+1},$$

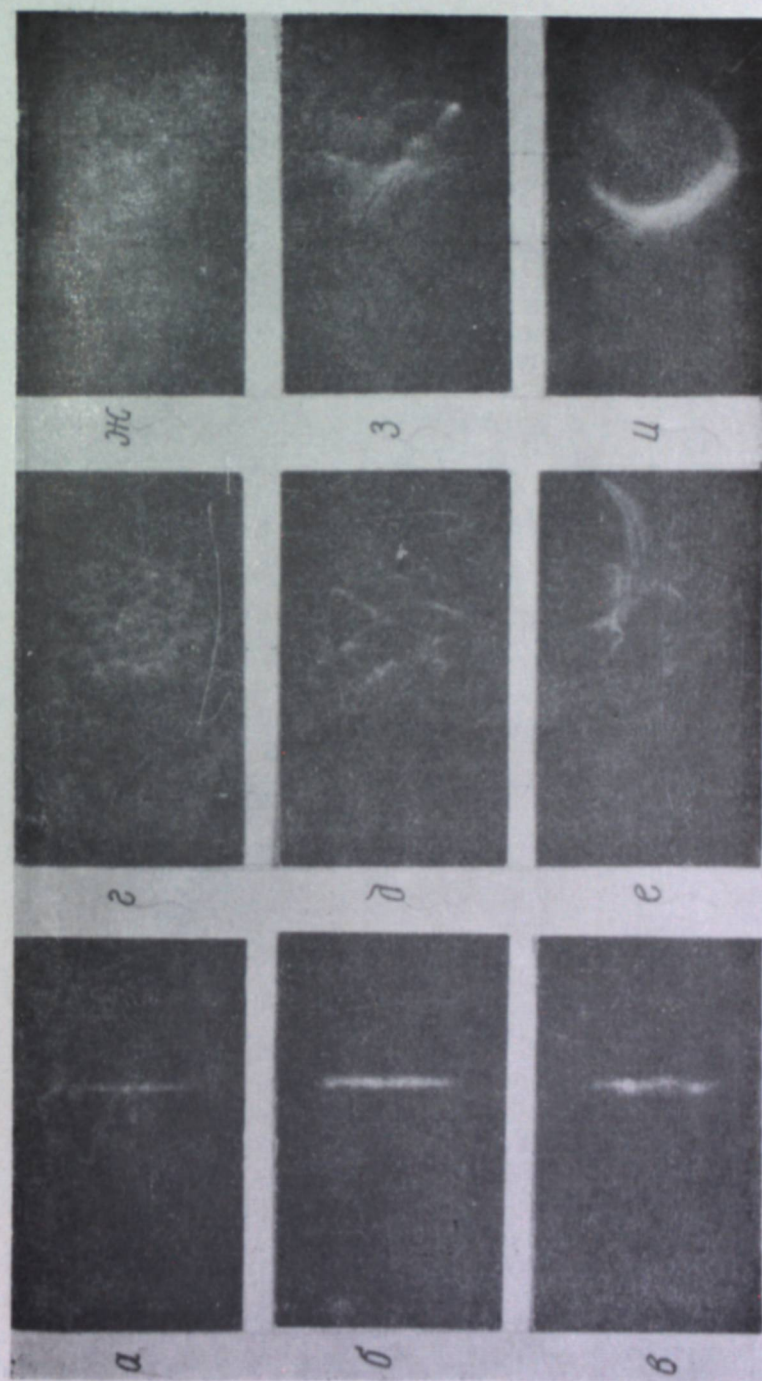


Рис. 2. Типичные фоторегистрограммы, получаемые по схеме, изображенной на рис. 1.

I столбец: $\gamma = 90\%$, смесь $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2$, нач. давление в мм рт. ст.: а — 32, б — 13, в — 8,5. II столбец: $\gamma = 45\%$, смесь $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2$; нач. давление в мм рт. ст.: г — 26, д — 13, е — 8,5. III столбец: $\gamma = 90\%$ (2CO + O₂) + 10% (2H₂ + O₂), нач. давление в мм рт. ст.: ж — 200, з — 110, и — 50.

где h — толщина детонирующего слоя,

a — размер ячейки,

γ_2 — показатель адиабаты газа, сжатого первичной ударной волной.

В каждой газовой смеси устанавливается предельно большое количество ячеек. Величина h для установившейся детонации приближается к минимальному пределу, при котором еще возможно распространение поперечных детонационных волн. Хотя последние распространяются в условиях, близких к пределу их затухания, это не влияет на устойчивость всей детонации в целом, поскольку затухание нескольких поперечных волн немедленно приводит к повышению устойчивости оставшихся в связи с увеличением среднего размера ячейки и соответственным утолщением детонирующего слоя. С другой стороны, чрезмерное увеличение толщины детонирующего слоя ведет к возникновению новых поперечных детонационных фронтов.

Таким образом, процесс установления числа поперечных детонационных фронтов является саморегулирующимся. Скорость бимолекулярной химической реакции определяется множителем $\rho^2 e^{-\frac{A}{kT}}$.

Отсюда ясно, что во всех случаях сгорание одного и того же объема газа произойдет быстрее после вторичного ударного сжатия, несмотря на то, что путь пламени за поперечной волной в $\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1}$ длиннее и ширина зоны во столько же раз уже, по сравнению с прямым фронтом.

Множитель ρ^2 показывает, что скорость реакции возрастает в $\left(\frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1}\right)^2$ раз, этим компенсируется удлинение пути и сокращение зоны реакции за поперечным фронтом.

Дополнительное сильное увеличение скорости реакции за вторым ударным фронтом определяется множителем $e^{-\frac{A}{kT}}$, особенно при $A \gg kT$.

Поскольку двукратное ударное сжатие свойственно даже такой легкодетонирующей газовой смеси, как $C_2H_2 + 2,5O_2$, то можно предполагать, что детонация всех устойчивых газовых смесей, встречающихся в лабораторной практике, сопровождается образованием поперечных детонационных волн. С приближением к пределам детонации размеры ячеек, образованных пересекающимися поперечными фронтами, в такой степени возрастают, что поперечные детонационные волны сохраняют устойчивость только вдоль стенок трубки (рис. 2), благодаря дополнительному нагреву из-за трения в пограничном слое.

Таким образом, переход от нормальной детонации к спиновой заключается в затухании, вследствие приближения к пределам, всех поперечных детонационных волн, кроме тех, которые распространяются вдоль стенок.

При больших диаметрах трубы одновременно вдоль стенок может распространяться несколько поперечных детонационных волн. В этом случае наблюдается многоголовая спиновая детонация. Пути поперечных детонационных волн в спиновой детонации могут одновременно образовывать правую и левую спирали, что приводит к их столкновению и расхождению в разные стороны.

Я. К. Трошин (Институт химической физики АН СССР) производил опыты с газовой детонацией в стеклянных трубках, покрытых изнутри тонким слоем копоти. При этом он наблюдал «пересекающиеся» пути голов спиновой детонации на внутренней поверхности трубки. Это явление он объяснял столкновениями «уступов» вопереди идущей ударной

волне, предполагаемых в схеме Я. Б. Зельдовича [5]. В опытах Я. К. Трошина наблюдались также отпечатки в виде сетки поперечных детонационных волн при их столкновениях со стенками трубки.

Представление о поле давлений в детонационной волне существенно изменяется с учетом поперечных детонационных волн, в которых давление P_3 приблизительно в четыре раза превышает давление P_2 в «химическом пике»:

$$P_3 = \frac{P_2}{\gamma_2 + 1} (D^2 - C_2^2).$$

Область, охватываемая давлением p_3 мала, по сравнению с площадью поперечного сечения трубки, так как она распространяется только в виде узких полос вдоль фронтов поперечных детонационных волн. Еще более высокое давление достигается в местах двойных столкновений поперечных детонационных волн. С учетом наклона плоскостей последних под углом $\psi = \text{arcsctg} \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1}$ к оси трубки выражения для определения давления в местах двойных столкновений поперечных детонационных волн, если предположить постоянство γ_2 , везде за фронтом имеют вид:

$$P_4 + \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} P_3 = \frac{2P_2}{\gamma_2} D^2 \left[\left(\frac{\gamma_2}{\gamma_2 + 1} \right)^2 + \text{ctg}^2 \psi \right] \sin^2 \varphi;$$

$$\frac{\gamma_2 \text{tg} \varphi \text{tg}^2 \psi + (\gamma_2 + 1) \text{tg} \varphi - \text{tg} \psi}{\text{tg} \varphi [\gamma_2 \text{tg}^2 \psi + \gamma_2 + 1 - \text{tg} \varphi \text{tg} \psi]} = \frac{\gamma_2 - 1}{\gamma_2 + 1} + \frac{2\gamma_2^2}{(\gamma_2 + 1) [\gamma_2^2 + (\gamma_2 + 1) \text{ctg}^2 \psi \sin^2 \varphi]}$$

Из приведенных уравнений исключаем φ и определяем p_4 . В местах тройных столкновений давление p_5 еще выше, чем в местах двойных столкновений — p_4 .

Таким образом, максимальное давление в детонационной волне может в десятки раз превосходить давление в химическом пике — $p_5 > p_4 > p_3 > p_2$. Для газовой смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ давления равны:

$$p_2 = 20 \text{ атм}, p_3 = 90 \text{ атм}, p_4 = 220 \text{ атм}.$$

Благодаря частым столкновениям между поперечными детонационными волнами, процесс распространения детонации сопровождается мощным ультразвуковым излучением с широким спектром частот.

Частота основного тона определяется из выражения

$$\nu \approx \frac{D}{a}.$$

Излучаемые ультразвуковые колебания имеют существенно негармоническую зависимость давления от времени.

Следы поперечных детонационных волн могут быть сфотографированы путем съемки процесса распространения детонации в плоском накали на неподвижную пленку с постоянно открытым затвором фотоаппарата. Схема эксперимента изображена на рис. 3.

Детонационный канал представляет собой плоскую призму с размерами поперечного сечения $1 \times 25 \text{ мм}$ и длиной 700 мм . Одной из стенок канала является стеклянная пластина, через которую происходит фотографирование следов поперечных детонационных волн.

В канале исследовалась газовая смесь $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2$.

Детонация инициировалась искровым разрядом, производимым в специальном расширении в конце канала. Благодаря малой толщине ка-

нала, поперечные детонационные волны распространялись исключительно вдоль большего размера поперечного сечения.

Следы поперечных детонационных волн фиксировались на пленке фотоаппарата в виде сетки линий, покрывающих все изображение детонационного канала. Серия фотоснимков, сделанных этим методом, представлена на рис. 4. На снимках изображено распространение детонации в различных условиях. При плавном сужении канала размеры ячеек уменьшаются в связи с образованием пережатой детонационной волны. (Необходимо отметить, что уменьшение ячеек происходит при любом способе облегчения процесса детонации). После выхода из сужающегося горла в прямолинейный отрезок канала (снимок 3) ячейки сохраняют постоянную величину, но несколько большую, чем в сужающемся отрезке.

Дальнейшее распространение детонации в расширяющемся участке канала зависит от характера этого расширения. Если расширение происходит достаточно плавно, то нарушение детонационного процесса выражается только в увеличении размеров ячеек (снимок 1).

Совершенно другая картина наблюдается при резком увеличении сечения канала. В этом случае фланги ударной волны теряют опору на стенках узкого канала и срываются в открытое пространство, что сопровождается резким снижением давления на флангах. Поперечные детонационные волны, распространяющиеся вдоль фронта ударной волны, попадают в область разрежения и затухают (рис. 4, снимки 2, 3). Таким образом, причина затухания детонационной волны при выходе ее из узкой трубки в объем — в потере поперечных детонационных волн через фланги ударной волны в объем с пониженным давлением.

Детонация при выходе из трубки в объем может не затухать [7], если потеря поперечных детонационных волн будет компенсироваться возникновением новых поперечных фронтов вблизи продолжения оси трубки, что может происходить только в легкодетонирующих взрывчатых газовых смесях. После выхода ударной волны за пределы горла трубки потеря поперечных фронтов приводит к увеличению размеров ячеек и соответственному утолщению слоя газа h , сжатого ударной волной. Таким образом, вероятность возникновения новых поперечных фронтов возрастает и устанавливается равновесие между потерей и восстановлением числа фронтов.

Можно утверждать, что детонационная волна даже такой легкодетонирующей смеси, как $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2} \text{O}_2$, при выходе из трубки в объем имеет крупноячеистую структуру. На снимке 4 (рис. 4) зафиксирован

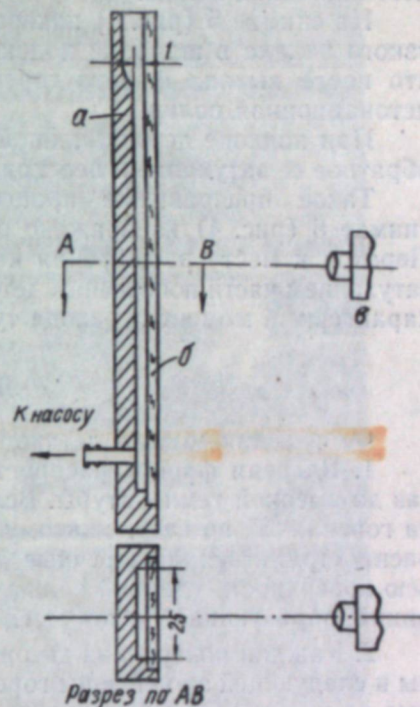


Рис. 3. Схема метода оптической регистрации следов поперечных детонационных волн.

1. Детонационный канал: а — корпус канала, б — покровное стекло, в — фотоаппарат.

переход детонации из узкой трубки в широкую с небольшим относительным расширением. Как видно на снимке, после соударения поперечных детонационных волн со стенками происходит восстановление основной детонационной волны.

На снимке 5 (рис. 4) показано положение, когда к месту выхода из узкого канала в широкий подошел фронт горения. Интересно отметить, что после выхода фронта горения в широкий канал устанавливается детонационная волна.

При подходе детонационной волны к месту расширения происходит обратное ее затухание и переход к горению.

Такое превращение процесса наблюдается систематически. На снимке 6 (рис. 4) изображено обтекание ромба детонационной волной. Переход к месту расширения канала за углами ромба сопровождается затуханием части поперечных детонационных волн. На снимке 7 (рис. 4) — характерный момент перехода турбулентного горения в детонацию.

Выводы

Физическая модель детонационной волны представляется нам так:

1. Впереди фронта распространяется ударная волна, нагревающая газ до высокой температуры. Вследствие неустойчивости плоского фронта горения [8], по газу, сжатому и нагретому ударной волной, начинают распространяться поперечные детонационные волны, перекрывающие всю поверхность ударной волны в различных направлениях в виде сетки линий, образующих систему меняющихся во времени ячеек.

2. Каждая поперечная детонационная волна состоит из ударной волны и следующей за ней зоны горения. Давление в точке Жуге за ее фронтом примерно в четыре раза превышает давление в химическом ядре основной детонационной волны. В местах двойных и особенно тройных столкновений поперечных детонационных волн давление в несколько раз выше, чем за фронтом впереди идущей ударной волны.

3. Устойчивость поперечных детонационных волн объясняется резким увеличением скорости горения (определяемой множителем $p^2 e^{-\frac{A}{RT}}$ после вторичного ударного сжатия.

4. В нормальной детонационной волне весь газ проходит стадию вторичного ударного сжатия.

5. Размеры детонационных ячеек (при детонации по Жуге) определяются составом и давлением в газовой смеси и очень слабо зависят от диаметра трубки (несколько возрастают при малых диаметрах).

6. Переход от нормальной детонации к спиновой происходит в том случае, если диаметр трубки незначительно отличается от размеров ячейки. При этом поперечная детонационная волна сохраняется исключительно вдоль стенок, где условия детонации облегчаются, благодаря дополнительному нагреву газа из-за трения.

Таким образом, в спиновой детонации слой газа, прилегающий к стенкам, сгорает в поперечной детонационной волне, а внутренний объем газа — благодаря турбулентному горению.

7. Схема расчета характеристических углов одиночной поперечной детонационной волны в нормальной детонации не отличается от схемы расчета спиновой поперечной детонационной волны [6].

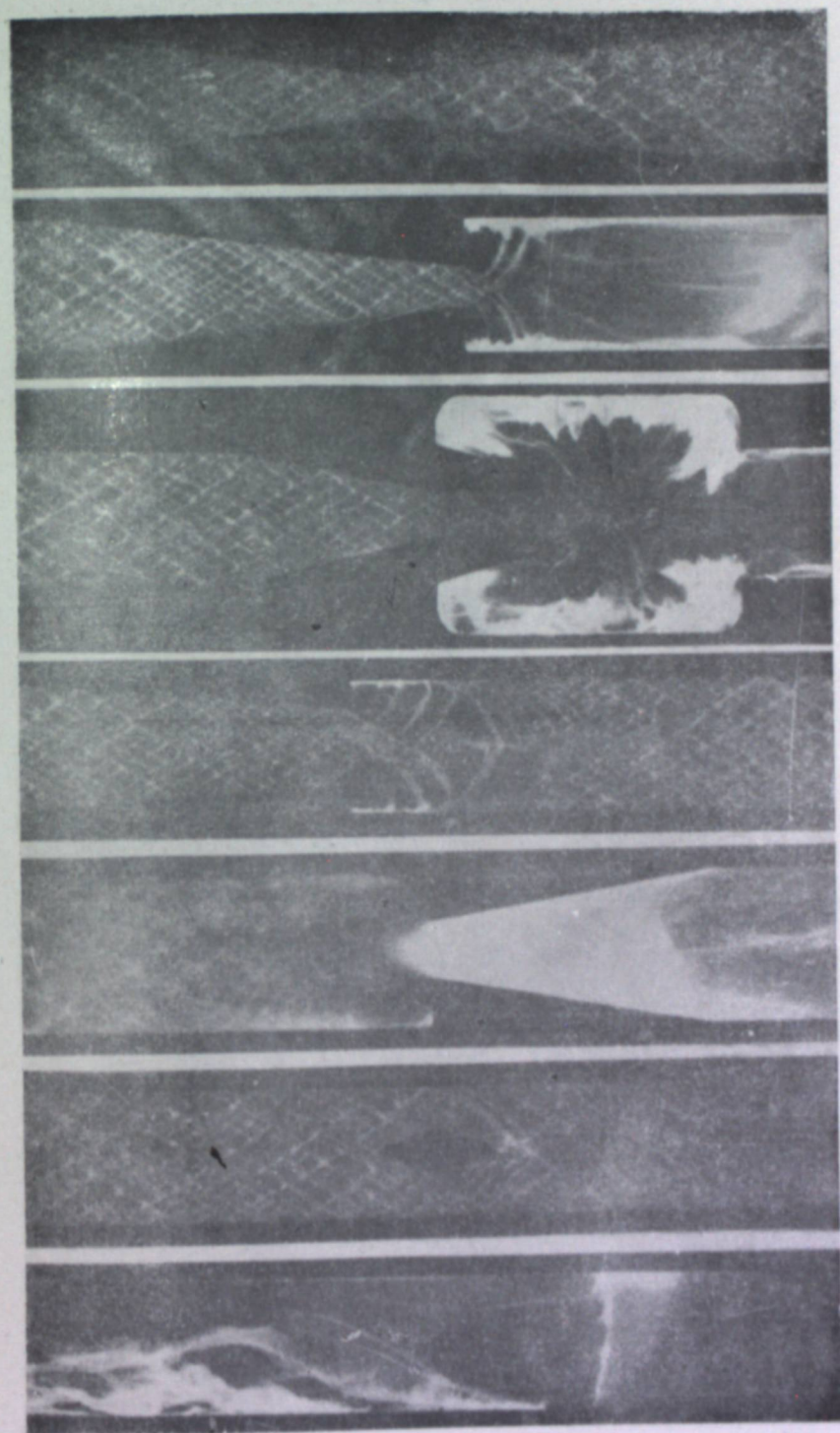


Рис. 4. Фотоснимки следов поперечных детонационных волн, сопровождающих детонационную волну в газовой смеси $C_2H_2 + 2,5O_2$, взятой под давлением 65 мм рт. ст. и заполняющей канал с переменным сечением.

1 — канал с плавно изменяющейся шириной, 2, 3 — затухание детонационной волны при выходе из узкого канала в широкий, 4 — восстановление детонационной волны при небольшом относительном расширении канала, 5 — возникновение детонации при выходе фронта горения из узкого канала в широкий, 6 — обтекание ромба детонационной волной, 7 — переход турбулентного горения в детонацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, К теории распространения детонации в газообразных системах. ЖЭТФ, т. 10, 1940.
2. С. М. Когарко, Исследование давления методом отлетающего стержня при детонации топливо-кислородных смесей. ЖТФ, т. 27, вып. 4, 1957.
3. К. И. Шелкин, Быстрое горение и спиновая детонация газов. Воениздат, 1947.
4. А. Н. Воинов, О механизме возникновения детонационного спина. ДАН СССР, т. 73, № 1, 1950.
5. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанеев, Теория детонации. ГИТТЛ, 1955.
6. Б. В. Войцеховский, О спиновой детонации. ДАН СССР, т. 114, вып. 4, 1957.
7. Я. Б. Зельдович, С. М. Когарко, И. И. Симонов, Экспериментальное исследование сферической газовой детонации. ЖТФ, т. 26, вып. 8, 1956.
8. К. И. Шелкин, О переходе медленного горения в детонацию. ЖЭТФ, т. 24, № 5, 1953.

И. Г. ЛЕГЧЕНКО

К ВОПРОСУ ОБТЕКАНИЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ЦИЛИНДРА
ПОТОКОМ НЕСЖИМАЕМОЙ ЖИДКОСТИ
С ПАРОЙ ПРИСОЕДИНЕННЫХ ВИХРЕЙ

Задача обтекания эллиптических цилиндров с парой присоединенных вихрей за ними рассматривалась А. А. Космодемьянским [1] в связи с исследованием вихревого сопротивления теоретических профилей. Применяя теорию конформных отображений и используя данные экспериментов, А. А. Космодемьянский получил ряд интересных результатов.

Анализируя их, Б. Долапчиев [2] доказал справедливость введенных А. А. Космодемьянским гипотез и показал, что постановка задачи, при которой рассматривается одна-единственная вихревая пара, связанная с цилиндром, приводит к удовлетворительному результату, когда не требуется большой точности.

Решение этой задачи имеет большое практическое значение, например, для транспорта. При движении по высокой насыпи поезд подвергается сильному воздействию поперечного ветра. Поэтому в связи с проблемой увеличения скоростей поездов вопросы обтекания поперечных профилей пути приобретают важное значение.

В настоящей работе рассматривается обтекание плоско-параллельным потоком однородной несжимаемой жидкости, препятствия в виде эллиптического цилиндра с парой вихрей за ним.

В первом приближении насыпь можно рассматривать как эллиптический полуцилиндр. При обтекании высокой насыпи ветровым потоком наблюдается вихрь за препятствием.

Продольное обтекание эллипса

Пусть на эллиптический цилиндр нормально к образующей набегают плоский поток несжимаемой жидкости, скорость которого V_∞ направлена вдоль большой оси эллипса (сечения цилиндра), и за эллипсом образуются два симметричных устойчивых вихря. Поставим задачу найти распределение скоростей около этой преграды. Для решения воспользуемся методом конформных отображений.

Комплексный потенциал потока, обтекающего круглый цилиндр с парой вихрей за ним в плоскости комплексного переменного ζ , как известно [3], выражается формулой:

$$W = U_\infty \left(\zeta + \frac{R^2}{\zeta} \right) + \frac{\Gamma i}{2\pi} \ln \frac{(\zeta - \zeta_1) \left(\zeta - \frac{R^2}{\zeta_1} \right)}{(\zeta - \bar{\zeta}_1) \left(\zeta - \frac{R^2}{\bar{\zeta}_1} \right)}, \quad (1)$$

где $\zeta = \xi_1 + i\eta_1$, $\bar{\zeta}_1 = \xi_1 - i\eta_1$ — комплексные координаты центров присоединенных вихрей;

U_∞ — скорость набегающего потока;

Γ — циркуляция вихрей.

Функция

$$z = \frac{c}{2} \left(\zeta + \frac{1}{\zeta} \right) \quad (2)$$

отображает внешность круга радиуса R в плоскости $\zeta = \xi + i\eta$ на внешность эллипса в плоскости $z = x + iy$ с полуосями a и b , направленными соответственно по оси x и y , и эксцентриситетом $c^2 = a^2 - b^2$, причем $a > b$.

Из конформной связи областей следует:

$$R^2 = \frac{a+b}{a-b}, \quad U_\infty = \frac{V_\infty c}{2}.$$

Применяя к (1) преобразование (2), найдем, что комплексный потенциал $W = \varphi + i\psi$ при обтекании эллипса в плоскости z примет вид:

$$W = \frac{V_\infty}{a-b} (az - b\sqrt{z^2 - c^2}) + \frac{\Gamma i}{2\pi} \cdot \left[\ln \frac{z + \sqrt{z^2 - c^2} - z_1 - \sqrt{z_1^2 - c^2}}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - \bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 - c^2}} + \ln \frac{z + \sqrt{z^2 - c^2} - R^2(z_1 - \sqrt{z_1^2 - c^2})}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - R^2(\bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 - c^2})} \right], \quad (3)$$

где $z_1 = x_1 + iy_1$, $\bar{z}_1 = x_1 - iy_1$ — комплексные координаты центров вихрей за эллипсом.

Комплексная скорость потока будет выражаться формулой:

$$V_x - iV_y = \frac{dW}{dz} = \frac{V_\infty}{a-b} \left(a - \frac{bz}{\sqrt{z^2 - c^2}} \right) + \frac{\Gamma i}{2\pi} \left(1 + \frac{z}{\sqrt{z^2 - c^2}} \right) \cdot \left(\frac{1}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - z_1 - \sqrt{z_1^2 - c^2}} - \frac{1}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - \bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 - c^2}} + \frac{1}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - R^2(z_1 - \sqrt{z_1^2 - c^2})} - \frac{1}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - R^2(\bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 - c^2})} \right). \quad (4)$$

Для удобства отделения вещественной части от мнимой в уравнении (4) перейдем к эллиптическим координатам по формулам

$$x = c \cdot \operatorname{ch} \tau \cdot \cos \theta, \\ y = c \cdot \operatorname{sh} \tau \cdot \sin \theta$$

$\tau_0 = \operatorname{arctg} \frac{b}{a}$ — обтекаемый эллипс.

Тогда получим следующие выражения для проекций скоростей потока на оси координат xoy :

$$\begin{aligned}
 V_x = & \frac{V_\infty}{a-b} \left(a - \frac{b \operatorname{ch} \tau \operatorname{sh} \tau}{\operatorname{ch}^2 \tau - \cos^2 \theta} \right) + \\
 & + \frac{\Gamma}{2\pi c (\operatorname{ch}^2 \tau - \cos^2 \theta)} \left[\frac{\frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \sin 2\theta + \Phi_1 (e^\tau \sin \theta - e^{-\tau} \sin \theta_1)}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta - \theta_1)} - \right. \\
 & - \frac{\frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \sin \theta + e^{-\tau} \sin \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta + \theta_1)} + \\
 & + \frac{\frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau} \cos \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \sin \theta + R^2 e^{-\tau} \sin \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos(\theta + \theta_1)} - \\
 & \left. - \frac{\frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau} \cos \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \sin \theta - R^2 e^{-\tau} \sin \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos(\theta - \theta_1)} \right] \quad (5)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_y = & - \frac{b V_\infty \sin 2\theta}{2(a-b)(\operatorname{ch}^2 \tau - \cos^2 \theta)} - \\
 & - \frac{\Gamma}{2\pi c (\operatorname{ch}^2 \tau - \cos^2 \theta)} \left[\frac{\frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta - e^{-\tau} \sin \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta - \theta_1)} - \right. \\
 & - \frac{\frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta + e^{-\tau} \sin \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta + \theta_1)} + \\
 & + \frac{\frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta + R^2 e^{-\tau} \sin \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau} \cos \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos(\theta + \theta_1)} - \\
 & \left. - \frac{\frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta - R^2 e^{-\tau} \sin \theta_1) \sin 2\theta + (e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau} \cos \theta_1) \Phi_1}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos(\theta - \theta_1)} \right] \quad (6)
 \end{aligned}$$

где $\Phi_1 = e^\tau \operatorname{ch} \tau - \cos^2 \theta$.

Распределение скоростей на эллипсе получим из этих формул, положив $\tau = \tau_0$.

На плоскости симметрий $\operatorname{hoz} \theta = \pi$ до препятствия и $\theta = 0$ за препятствием; тогда

$$\begin{aligned}
 V_x = V = & (a - b \cdot \operatorname{cth} \tau) - \\
 & - \frac{\Gamma e^\tau \sin \theta_1}{\pi c \cdot \operatorname{sh} \tau} \left(\frac{e^\tau}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} \pm 2e^{(\tau+\tau_1)} \cdot \cos \theta_1} - \right. \\
 & \left. - \frac{R^2 e^{-\tau_1}}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} \pm 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cdot \cos \theta_1} \right), \quad (7)
 \end{aligned}$$

где знак (+) перед $2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos \theta_1$ соответствует точкам до препятствия и знак (-) — точкам за препятствием.

На эллипсе существуют две критические точки, где происходит разветвление потока и скорость равна нулю. Эти точки лежат на концах большой оси эллипса.

Поперечное обтекание эллипса

Рассмотрим теперь задачу обтекания эллипса тем же потоком, что и в предыдущем случае, но со скоростью V_∞ , направленной вдоль малой оси эллипса. Положим $b > a$, ось x направим по a , ось y по b .

Формула, отображающая внешность круга радиуса $R = \sqrt{\frac{b+a}{b-a}}$ плоскости ζ на внешности эллипса в плоскости z , в этом случае будет:

$$z = \frac{c}{2} \left(\zeta - \frac{1}{\zeta} \right), \quad (8)$$

где $c = \sqrt{b^2 - a^2}$.

Применяя к (1) преобразование (8), получим комплексный потенциал поперечного обтекания эллипса с парой вихрей за ним в следующем виде:

$$\begin{aligned}
 W = & \frac{V_\infty}{a-b} (az - b \sqrt{z^2 + c^2}) + \\
 & + \frac{\Gamma i}{2\pi} \left[\ln \frac{z + \sqrt{z^2 + c^2} - z_1 - \sqrt{z_1^2 + c^2}}{z + \sqrt{z^2 + c^2} - \bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 + c^2}} + \right. \\
 & \left. + \ln \frac{z + \sqrt{z^2 + c^2} + R^2 (z_1 - \sqrt{z_1^2 + c^2})}{z + \sqrt{z^2 + c^2} + R^2 (\bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 + c^2})} \right] \quad (9)
 \end{aligned}$$

В случае пластинки $a = 0$, $c = b$, $R = 1$, тогда

$$W = V_\infty \sqrt{z^2 + b^2} + \frac{\Gamma i}{2\pi} \ln \frac{\sqrt{z^2 + b^2} - \sqrt{z_1^2 + b^2}}{\sqrt{z^2 + b^2} - \sqrt{\bar{z}_1^2 + b^2}},$$

что было найдено еще Н. Е. Жуковским [4].

Комплексная скорость потока, согласно (9), выражается следующей формулой:

$$\begin{aligned}
 V_x - iV_y = & \frac{dW}{dz} = \frac{V_\infty}{a-b} \left(a - \frac{bz}{\sqrt{z^2 + c^2}} \right) + \\
 & + \frac{\Gamma i}{2\pi} \left(1 + \frac{z}{\sqrt{z^2 + c^2}} \right) \left[\frac{1}{z + \sqrt{z^2 + c^2} - z_1 - \sqrt{z_1^2 + c^2}} - \right. \\
 & - \frac{1}{z + \sqrt{z^2 + c^2} - \bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 + c^2}} + \frac{1}{z + \sqrt{z^2 + c^2} + R^2 (z_1 - \sqrt{z_1^2 + c^2})} - \\
 & \left. - \frac{1}{z + \sqrt{z^2 + c^2} + R^2 (\bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 + c^2})} \right] \quad (10)
 \end{aligned}$$

Для отделения вещественной части от мнимой в уравнении (10) вос-

пользуемся эллиптическими координатами τ , θ , связанными с координатами x , y формулами:

$$\begin{aligned}x &= \operatorname{ch} \tau \cos \theta, \\y &= \operatorname{cch} \tau \sin \theta.\end{aligned}$$

Тогда получим проекции скорости на оси координат xoy в виде

$$\begin{aligned}V_x &= \frac{V_\infty}{a-b} \left(a - \frac{b \operatorname{sh} \tau \operatorname{ch} \tau}{\operatorname{ch}^2 \tau - \sin^2 \theta} \right) + \\&+ \frac{\Gamma}{2\pi c (\operatorname{ch}^2 \tau - \sin^2 \theta)} \left[\frac{(e^\tau \sin \theta - e^{-\tau} \sin \theta_1) \Phi_2 - \frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta-\theta_1)} - \right. \\&- \frac{(e^\tau \sin \theta + e^{-\tau} \sin \theta_1) \Phi_2 - \frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta+\theta_1)} + \\&+ \frac{(e^\tau \sin \theta + R^2 e^{-\tau_1} \sin \theta_1) \Phi_2 - \frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau_1} \cos \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta+\theta_1)} - \\&\left. - \frac{(e^\tau \sin \theta - R^2 e^{-\tau_1} \sin \theta_1) \Phi_2 - \frac{1}{2} (e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau_1} \cos \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta-\theta_1)} \right]. \quad (11)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V_y &= \frac{b V_\infty \sin 2\theta}{2(a-b)(\operatorname{ch}^2 \tau - \sin^2 \theta)} - \\&- \frac{\Gamma}{2\pi c (\operatorname{ch}^2 \tau - \sin^2 \theta)} \left[\frac{(e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \Phi_2 + \frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta - e^{-\tau} \sin \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta-\theta_1)} - \right. \\&- \frac{(e^\tau \cos \theta - e^{-\tau} \cos \theta_1) \Phi_2 + \frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta + e^{-\tau} \sin \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} - 2e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta+\theta_1)} + \\&+ \frac{(e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau_1} \cos \theta_1) \Phi_2 + \frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta + R^2 e^{-\tau_1} \sin \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta+\theta_1)} - \\&\left. - \frac{(e^\tau \cos \theta - R^2 e^{-\tau_1} \cos \theta_1) \Phi_2 + \frac{1}{2} (e^\tau \sin \theta - R^2 e^{-\tau_1} \sin \theta_1) \sin 2\theta}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} - 2R^2 e^{(\tau+\tau_1)} \cos(\theta-\theta_1)} \right], \quad (12)\end{aligned}$$

где $\Phi_2 = e^\tau \operatorname{ch} \tau - \sin^2 \theta$,
 $\tau_0 = \operatorname{arctg} \frac{a}{b}$ — обтекаемый эллипс.

На плоскости симметрии xoz $\theta = \pi$ или $\theta = 0$, тогда

$$\begin{aligned}V_x = V &= \frac{V_\infty}{a-b} (a - b \cdot \operatorname{th} \tau) - \\&- \frac{\Gamma e^\tau \sin \theta_1}{\pi \operatorname{ch} \tau} \left[\frac{e^{\tau_1}}{e^{2\tau} + e^{2\tau_1} \pm 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos \theta_1} - \right. \\&\left. - \frac{R^2 e^{-\tau_1}}{e^{2\tau} + R^4 e^{-2\tau_1} \pm 2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cos \theta_1} \right], \quad (13)\end{aligned}$$

где знаки (+) и (-) в знаменателе выражения, заключенного в квадратные скобки, имеют значения, аналогичные (7).

При поперечном обтекании, как и в предыдущем случае, существуют две критические точки на эллипсе, лежащие на концах малой оси эллипса. Одна находится за преградой на оси x , где разветвляется поток. Между вихрями, по обе стороны оси x , от критической точки до эллипса, токи имеют обратное направление.

Определение циркуляции и координат центров вихрей

Для практических расчетов поля скоростей потока по формулам (5) — (7) и (11) — (13) необходимо знать интенсивность вихрей и координаты их центров. Эти величины не представляется возможным найти, оставаясь в рамках теории идеальной жидкости, так как они связаны не только с геометрической конфигурацией обтекаемых тел, но и с вязкостью жидкости.

Пользуясь данными опытов, А. А. Космодемьянский [1] определил приближенно интенсивность (циркуляцию) и ширину вихревой дорожки при продольном обтекании эллипсов в зависимости от отношения полуосей. По его данным, с увеличением отношения полуосей $\lambda = \frac{a}{b}$ интенсивность присоединенных вихрей быстро уменьшается. На графике А. А. Космодемьянского (см. [1]) видно, что интенсивность Γ в зависимости от λ изменяется приблизительно по закону:

$$\Gamma = \frac{RU_\infty}{a_1 \lambda^3 + a_2 \lambda + a_3},$$

где a_1 , a_2 , a_3 — постоянные коэффициенты,

$R = \sqrt{\frac{a+b}{b-a}}$ — радиус отображаемого круга.

Применяя метод средних, получим аналитическую зависимость Γ от λ в виде:

$$\Gamma = \frac{7,36RU_\infty}{\lambda^2+1} = \frac{3,68(a+b)V_\infty}{\lambda^2+1}. \quad (14)$$

Ширина вихревой дорожки, согласно графику Космодемьянского, может быть выражена приближенной формулой:

$$h = \frac{18b}{\lambda + 8,66}. \quad (15)$$

Пользуясь условием отрыва струй А. А. Космодемьянского [1], мы вычислили координаты точек срыва струй и углы отрыва для эллипсов с соотношением полуосей $\lambda = \frac{2}{3}$ и $\lambda = \frac{1}{2}$. В первом случае $\varphi_{\text{отр.}} = 97^\circ 30'$, во втором $\varphi_{\text{отр.}} = 92^\circ$. Проведенные нами экспериментальные исследования обтекания эллиптических цилиндров в гидротомке дают примерно

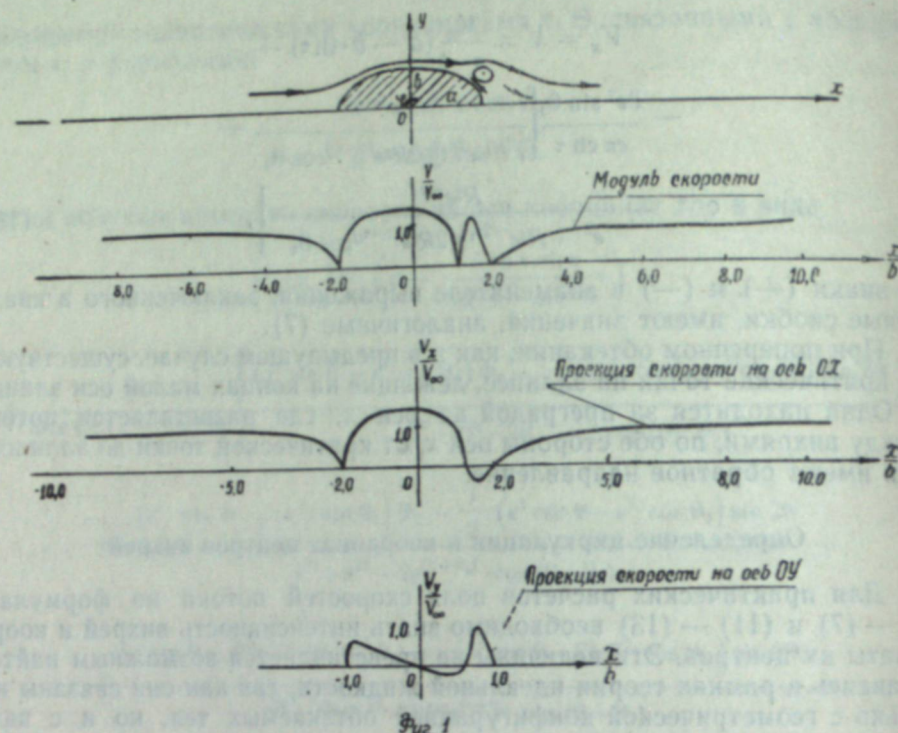


Рис. 1. Распределение скоростей потока по контуру эллипса ($b : a = 0,5$) и на оси симметрии около преграды при продольном обтекании.

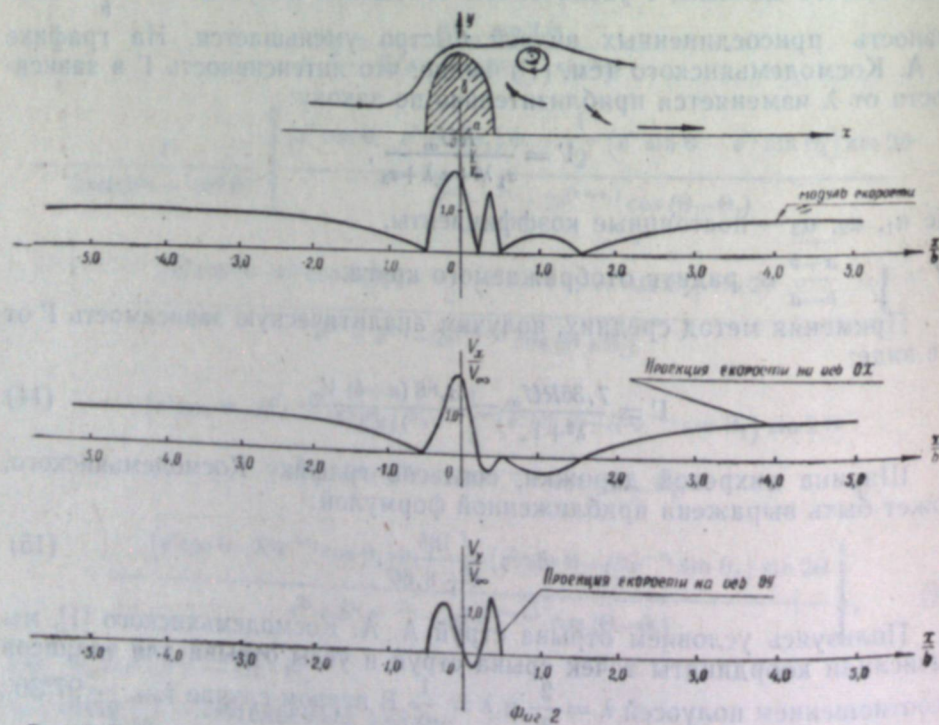


Рис. 2. Распределение скоростей потока по контуру эллипса ($a : b = 0,5$) и на оси симметрии до преграды и за преградой при поперечном обтекании.

те же результаты. Точки, соответствующие найденным значениям $\varphi_{отр.}$, лежат на продолжении кривой зависимости $\varphi_{отр.}$ от отношения эллипсов, построенной А. А. Космодемьянским [1]. Полученные значения координат y точек отрыва струй близки к тем, что дает формула (15), разница около 1% в большую сторону. Если учесть, что координата y центра вихря должна быть практически несколько меньше координаты точки отрыва струй, то вычисления по формуле (15) дают достаточно точные значения ширины вихревой дорожки для эллипсов и при поперечном обтекании.

Координата x центра вихря найдется из условия неподвижности вихрей в направлении, перпендикулярном к дорожке, т. е. из условия $V_y = 0$ для центра вихря.

Значения циркуляции вихря Γ для эллипсов с соотношением полуосей $\frac{1}{2}$ и $\frac{2}{3}$, найденные по методу А. А. Космодемьянского, а также для сплошного вертикального забора по другим методам [5] довольно хорошо приближаются к значениям, полученным по формуле (14); таким образом, эта формула может быть использована и для случаев поперечного обтекания эллипсов.

Заключение

Полученное решение позволяет построить поле осредненных скоростей ветра при обтекании лежащих на поверхности земли препятствий в виде эллиптических цилиндров с различными отношениями полуосей.

Рассматривая высокие железнодорожные насыпи приблизительно как эллиптические цилиндры, можно определить воздействие ветра на насыпь по характеру распределения скоростей по контуру обтекания (рис. 1, 2).

Наблюдения за снежными отложениями у насыпей показывают, что характерные гребни и конденсирование снега у верхней части насыпи объясняются именно существованием вихревого ядра за насыпью с обратными токами на поверхности земли и точкой срыва струй на насыпи. Наоборот, с наветренной стороны, где скорости ветра для насыпи с уклоном 1 : 1,5 достигают 150% от V_∞ , снег сносится и выдувается. Можно предположить, что вредное действие ветра на насыпь будет уменьшено, если с подветренной и наветренной сторон посадить особые лесные полосы, которые бы улучшали условия обтекания насыпи. Конструкции этих полос должны несколько отличаться от конструкций обычных снегозащитных полос. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Более точное решение задачи обтекания насыпей может быть получено, если использовать функцию комплексного переменного, отображающую контур поперечного сечения насыпи (трапеции) на эллипс.

Новосибирский институт
инженеров железнодорожного
транспорта

Поступила в редакцию
12/XII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Космодемьянский, Вихревое сопротивление теоретических профилей. Тр. ЦАГИ, вып. 317. Изд. ЦАГИ, М., 1937.
2. Б. Л. Долапчиев, О приближенном определении вихревого сопротивления. ДАН СССР, т. ХСVIII, № 5. Изд. АН СССР, М., 1954.
3. Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе, Теоретическая гидромеханика, ч. 1. ОГИЗ, М.—Л., 1943.
4. Н. Е. Жуковский, О присоединенных вихрях. Собр. соч., т. IV. ГИТТЛ, М.—Л., 1949.
5. И. Г. Легченко, Обтекание приземным потоком воздуха препятствий в виде эллиптического цилиндра и сплошного забора. Тр. НИИЖТ, вып. XII, Новосибирск, 1955.

Г. А. МУЗЫЛЕВ

ОБ ОПТИМАЛЬНОМ ЦИКЛЕ ДВИЖЕНИЯ ВОДЫ В БЕСПОРШНЕВОЙ ОТСАДОЧНОЙ МАШИНЕ

В последние годы в отечественной и иностранной литературе большое внимание уделяется характеру цикла движения воды и частоте пульсаций ее в отсадочной машине, как факторам, определяющим производительность и эффективность процесса отсадки.

По Б. Берду (см. [1]), оптимальный цикл движения воды в отсадочной машине при обогащении неклассифицированного угля (рис. 1) должен характеризоваться постоянной скоростью восходящего потока и интенсивным всасыванием на нисходящем ходе.

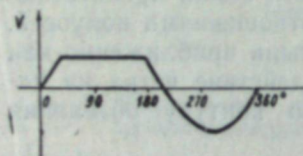


Рис. 1. Оптимальный цикл отсадки, по Берду.

Такой цикл обеспечивает полное разрыхление постели на восходящем ходе и полное ее уплотнение на нисходящем. Интенсивное всасывание улучшает условия стратификации по удельному весу мелкого угля в составе неклассифицированной смеси. Особое значение при-

дает Берд, как и ряд других авторов, выбору частоты пульсаций в беспоршневой отсадочной машине, отмечая, что отклонение от оптимальной частоты пульсаций в сторону увеличения ее может привести к снижению производительности отсадочной машины в 1,5—2 раза или к сильному снижению эффективности процесса отсадки.

По данным ряда исследователей [2—4], для новой конструкции отсадочной машины с золотником, обеспечивающим особый режим подачи воздуха, оптимальная частота находится в пределах 22—28 пульсаций в минуту. При этом подчеркивается, что выбор оптимального режима подачи воздуха весьма затруднителен.

Таким образом, имеются вполне определенные указания на высокую эффективность работы беспоршневых отсадочных машин при низкой частоте, а вместе с тем не дается каких-либо принципиальных предложений по выбору оптимальной частоты пульсаций и режима подачи воздуха.

С целью разработки научно обоснованного метода выбора оптимальных параметров режима работы беспоршневых отсадочных машин в Сахалинском комплексном научно-исследовательском институте АН СССР в 1955—1956 гг. в лабораторных и производственных условиях были проведены исследования процесса отсадки неклассифицированного угля. Некоторые результаты работы изложены в настоящей статье.

Характерная особенность беспоршневой отсадочной машины состоит в том, что частота пульсаций воды является основным фактором, опре-

деляющим характер цикла движения воды в этой машине, тогда как в машинах с двусторонним приводом (например, поршневых) характер цикла определяется законом движения поршня и не имеет прямой связи с частотой пульсаций. В беспоршневых машинах вынужденное движение воды под действием сжатого воздуха происходит только в период восходящего хода, вниз же вода движется под действием силы тяжести, благодаря превышению уровня воды в отсадочном отделении в конце восходящего хода. Характер изменения скорости движения воды за период одного цикла в машинах беспоршневого типа определяется соотношением между вынужденной и собственной частотами колебаний воды. По этому признаку все циклы отсадки в беспоршневых машинах могут быть разделены на две группы: дорезонансные (вынужденная частота меньше собственной) и зарезонансные (вынужденная частота больше собственной).

Особое место занимают резонансные режимы (вынужденная частота совпадает с собственной).

При равенстве периодов впуска и выпуска воздуха дорезонансные режимы характеризуются тем, что нисходящий ход заканчивается до очередной подачи воздуха в подзолотниковое пространство и под действием инерции жидкости начинается восходящий поток при нулевом избыточном давлении. Вследствие большого сопротивления постели угля на решетке инерционное движение воды гасится и в период от окончания нисходящего хода до начала очередной подачи воздуха имеет место пауза с нулевой скоростью. Пауза будет тем больше, чем больше разница между вынужденной и собственной частотами колебаний. Период нисходящего хода во всех дорезонансных режимах, а также в резонансном, одинаков и равен полупериоду собственной частоты колебаний воды в данной отсадочной машине. При малом сопротивлении (работа отсадочной машины без нагрузки) изменение скорости на нисходящем потоке имеет синусоидальный характер, однако увеличение сопротивления (работа с нормальной нагрузкой) приводит к уменьшению положительных ускорений нисходящего хода, и цикл движения воды на нисходящем ходе становится несимметричным.

Изменение характера цикла на нисходящем потоке при наличии сопротивления показано на рис. 2.

Восходящий ход дорезонансных циклов характеризуется большими положительными ускорениями. При постепенном увеличении числа пульсаций в дорезонансной области величина положительных ускорений убывает, а отрицательных возрастает. С приближением к резонансной частоте отрицательные ускорения (восходящего и нисходящего ходов) превосходят положительные, а при резонансном режиме величина отрицательных ускорений достигает максимума, как и превышение отрицательных ускорений над положительными. С переходом в область зарезонансных частот происходит постепенное увеличение положительных и уменьшение отрицательных ускорений. При определенной частоте цикл становится симметричным, а затем несимметричным, с большими значениями положительных ускорений.

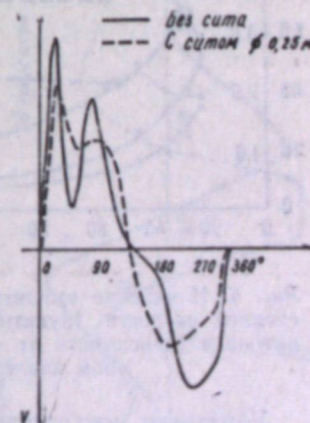


Рис. 2. Изменение цикла отсадки при введении дополнительного сопротивления.

Образцы осциллограмм * при дорезонансном, резонансном и зарезонансном режимах приведены на рис. 3.

Гидродинамический анализ движения зерен в отсадочной машине показывает, что полнота и скорость стратификации постели по удельному весу возрастают с увеличением отрицательных ускорений и разницы между отрицательными и положительными ускорениями [5, 6].

С этой точки зрения предпочтительны несимметричные циклы, в которых отрицательные ускорения больше, чем положительные. Именно такого рода цикл достигается при резонансном режиме работы беспоршневой отсадочной машины.

Стратификация постели по удельному весу произойдет только в том случае, если на восходящем ходе будет нужно разрыхление постели, зависящее от амплитуды пульсаций и скорости восходящего потока воды. Оба параметра определяются размером максимальных кусков обогащаемого угля.

Разрыхление в момент восходящего хода должно допускать возможность взаимного перемещения всех кусков угля и породы, в том числе

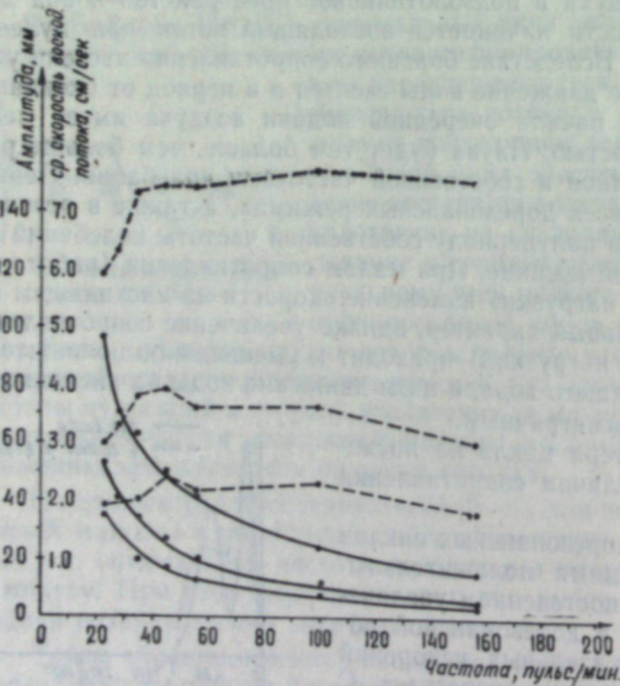


Рис. 4. Изменение амплитуды (сплошные графики) и средней скорости (пунктирные графики) восходящего потока в зависимости от числа пульсаций при различном давлении воздуха.

и наиболее крупных, для чего амплитуда пульсаций должна быть достаточно близка к максимальному размеру частиц обогащаемого класса угля. Поскольку существует гиперболическая зависимость изменения амплитуды от увеличения числа пульсаций (рис. 4), то с увеличением частоты сверх некоторого определенного предела величина амплитуды становится недостаточной для достижения нужного разрыхления на восходящем ходе и скорость стратификации постели, а следовательно, и производительность отсадочной машины резко уменьшаются.

* Осциллограммы сняты на действующих отсадочных машинах. Регистрация изменения скорости движения пульсационного потока воды и давления воздуха в подлотниковом пространстве осуществлялась с помощью магнитоэлектрического осциллографа и специальных датчиков (генераторного — для скорости и тензометрического — для давления). Графики ускорений получены путем графического дифференцирования.

и наиболее крупных, для чего амплитуда пульсаций должна быть достаточно близка к максимальному размеру частиц обогащаемого класса угля. Поскольку существует гиперболическая зависимость изменения амплитуды от увеличения числа пульсаций (рис. 4), то с увеличением частоты сверх некоторого определенного предела величина амплитуды становится недостаточной для достижения нужного разрыхления на восходящем ходе и скорость стратификации постели, а следовательно, и производительность отсадочной машины резко уменьшаются.

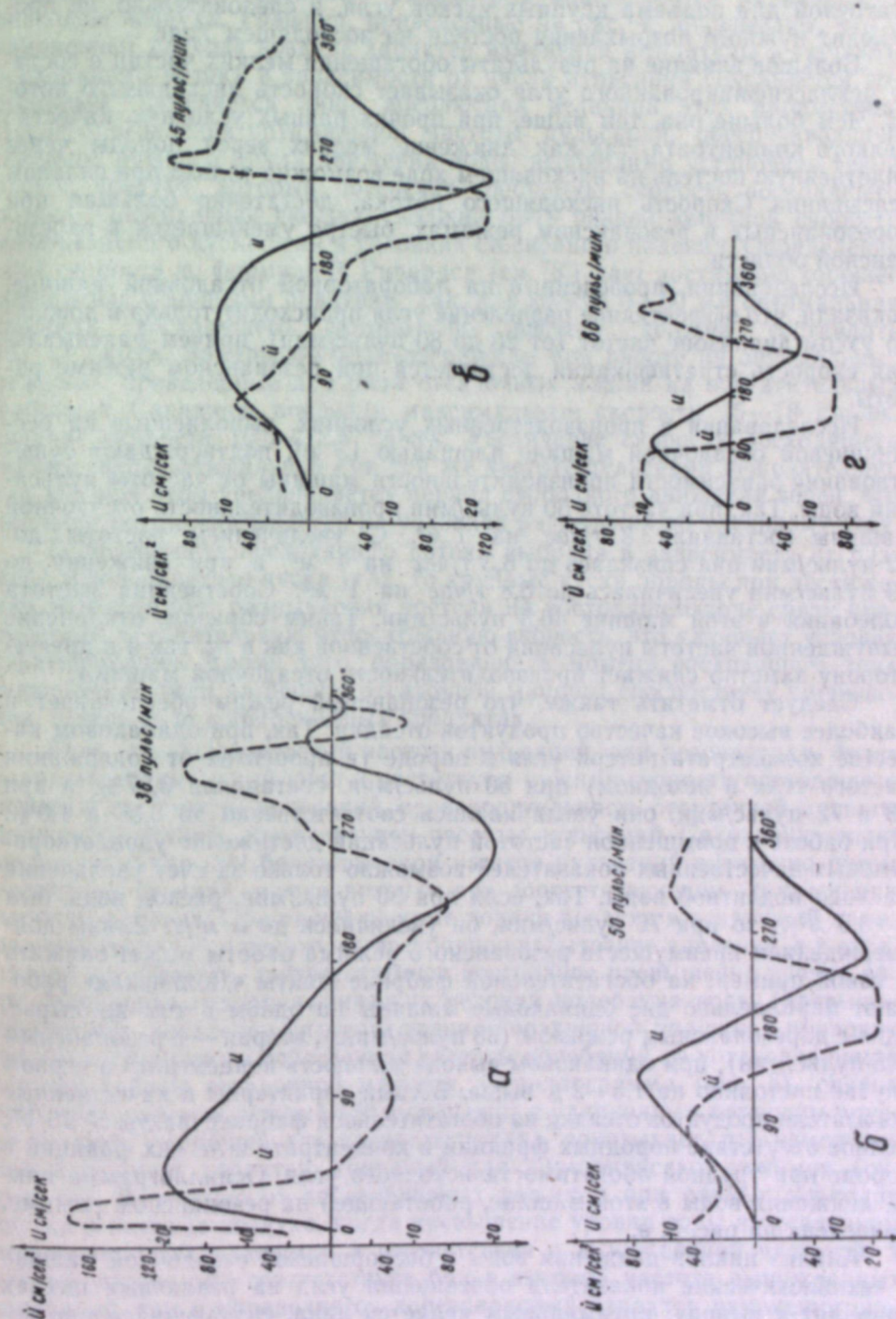


Рис. 3. Графики скоростей и ускорений пульсационного потока воды в беспоршневой отсадочной машине при режимах: а — дорезонансном, б — близком к резонансу, в — резонансном, г — зарезонансном.

С уменьшением вынужденной частоты ниже собственной (т. е. при дорезонансных режимах) наблюдается заметное уменьшение скорости восходящего потока, которая при некоторой частоте становится недостаточной для подъема крупных кусков угля, и следовательно, не происходит нужного разрыхления постели на восходящем ходе.

Большое влияние на результаты обогащения мелких частиц в составе неклассифицированного угля оказывает скорость нисходящего потока. Чем больше она, тем выше, при прочих равных условиях, качество мелкого концентрата, так как движение мелких зерен породы через уплотненную постель на нисходящем ходе возможно только при сильном всасывании. Скорость нисходящего потока, достаточно большая при дорезонансных и резонансном режимах, быстро уменьшается в зарезонансной области.

Исследования, проведенные на лабораторной отсадочной машине, показали, что эффективное разделение угля происходит только в довольно узком диапазоне частот (от 20 до 80 пульс/мин), причем максимальная скорость стратификации достигается при резонансном режиме работы.

Исследования в производственных условиях, выполненные на беспоршневой отсадочной машине площадью 13 м^2 , подтверждают существование зависимости производительности машины от частоты пульсаций воды. Так, при частоте 50 пульс/мин производительность отсадочной машины составляла 8 т/час на 1 м^2 . С увеличением частоты до 72 пульс/мин она снизилась до $6,3 \text{ т/час}$ на 1 м^2 , а при снижении до 29 пульс/мин увеличилась до $6,8 \text{ т/час}$ на 1 м^2 . Собственная частота колебаний в этой машине 46,5 пульс/мин. Таким образом, отклонение вынужденной частоты пульсаций от собственной как в ту, так и в другую сторону заметно снижает производительность отсадочной машины.

Следует отметить также, что резонансный режим обеспечивает и наиболее высокое качество продуктов отсадки. Так, при одинаковом качестве концентрата потери угля в породе (в процентах от содержания чистого угля в исходном) при 50 пульс/мин. составляли 0,27%, а при 29 и 72 пульс/мин. они увеличивались соответственно до 0,55 и 1,0%. При работе с повышенной частотой пульсаций достижение удовлетворительных качественных показателей возможно только за счет увеличения расхода подситной воды. Так, если при 50 пульс/мин. расход воды был $3\text{—}3,5 \text{ м}^3/\text{т}$, то при 72 пульс/мин, он увеличился до $5 \text{ м}^3/\text{т}$. Ярким подтверждением преимуществ резонансного режима работы может служить и такой пример: на обогатительной фабрике шахты «Долинская» работают параллельно две одинаковые машины на одном и том же сырье, одна с дорезонансным режимом (38 пульс/мин.), вторая — с резонансным (45 пульс/мин.); при одинаковом выходе зольность концентрата в первом случае постоянно на 1,5—2% выше. Весьма характерны и качественные показатели продуктов отсадки на обогатительной фабрике шахты № 16/17: полное отсутствие породных фракций в концентрате и легких фракций в породе при трудной обогатимости исходного угля. Осциллограмма цикла движения воды в этой машине, работающей на резонансном режиме, приведена на рис. 3, в.

Анализ циклов движения воды в беспоршневой отсадочной машине и технологические показатели обогащения угля на различных циклах приводят к выводу: оптимальным является цикл, создающийся при резонансном режиме работы беспоршневой отсадочной машины. С точки зрения максимально полного использования энергии сжатого воздуха оптимальным также является резонансный режим работы [7].

Помимо характера цикла, как указывалось, важное значение имеют

амплитуда пульсаций и скорость восходящего потока воды, от которых зависит разрыхление постели на восходящем ходе. При прочих равных условиях значения указанных параметров определяются давлением и расходом воздуха. Графики, приведенные на рис. 4, показывают, что с изменением расхода воздуха характер изменения амплитуды и скорости восходящего потока в зависимости от числа пульсаций сохраняется постоянным, изменяется лишь абсолютная величина этих параметров. После определения оптимальной частоты пульсаций, обеспечивающей создание нужного цикла движения воды, необходимо установить такой расход воздуха, который обеспечит требуемую скорость восходящего потока. Оптимальная скорость должна быть равной конечной скорости максимального куска угля в условиях стесненного падения. Определение этой скорости по формуле Р. Ричардса (см. [8]) дает достаточно хорошее совпадение с данными практики. Так, для класса 0—50 мм оптимальная скорость восходящего потока по расчету должна составлять $13\text{—}14 \text{ см/сек}$. Замеры по осциллограммам при работе на оптимальных режимах, проведенные для ряда отсадочных машин на обогатительных фабриках Сахалина, показали максимальные скорости $15\text{—}18 \text{ см/сек}$, средние скорости $10,5\text{—}12,5 \text{ см/сек}$. Увеличение скорости восходящего потока сверх оптимальной при той же частоте пульсаций нежелательно, так как при этом увеличивается период свободного движения зерен, что неблагоприятно сказывается на условиях разделения по удельному весу.

Если скорость восходящего потока выбрана в зависимости от размера максимального куска угля, то крупные куски породы при достижении необходимого разрыхления постели на восходящем ходе сразу приобретают отрицательную относительную скорость, что улучшает условия стратификации. Кроме того, образование в момент восходящего хода породной постели на решетке отсадочной машины способствует уменьшению потерь угля в подрешетчатых продуктах.

Если при более высокой частоте пульсаций, чем резонансная, будет сохранен оптимальный цикл и достигнуты нужные скорости восходящего потока и амплитуды пульсаций, производительность отсадочной машины должна возрастать с увеличением частоты пульсаций. Сохранение оптимального цикла при более высокой частоте пульсаций возможно путем удлинения периода впуска воздуха при соответствующем сокращении периода выпуска. При таком режиме подачи воздуха в воздушной камере устанавливается некоторое постоянное избыточное давление, а в отсадочном отделении — соответственное постоянное превышение уровня воды. Изменение гидродинамических условий колебания воды (превышение уровня, появление упругого звена — воздушной подушки) приводит как бы к увеличению собственной частоты колебаний на установившемся режиме работы отсадочной машины. Осциллограмма (рис. 5), снятая при зарезонансном режиме (50 пульс/мин) с удлиненным периодом впуска воздуха ($3/4$ общей длительности цикла), показывает, что изменение скорости имеет характер, типичный для дорезонансных режимов (см. рис. 3а). В отличие от зарезонансных режимов при равных периодах впуска и выпуска воздуха, когда превышение уровня воды в отсадочном отделении устанавливается в соответствии с вынужденной частотой, в данном случае оно соответствует более высокой частоте вынужденных колебаний, чем и определяется дорезонансный характер изменения скорости движения пульсационного потока воды. Увеличение частоты пульсаций приводит к исчезновению паузы, и кривая изменения скорости движения пульсационного потока воды приобретает вид, характерный для резонансных режимов.

Результаты производственных испытаний показывают, что при та-

ком режиме значительно увеличивается производительность отсадочной машины. Так, если при равенстве периодов впуска и выпуска воздуха производительность составляла при 72 пульс/мин. 6,3 т/час на 1 м², то при той же частоте, но при удлинненном до $\frac{3}{4}$ общего времени цикла периоде впуска воздуха она возросла до 10 т/час на 1 м², т. е. более чем на 60%. Сравнительно с

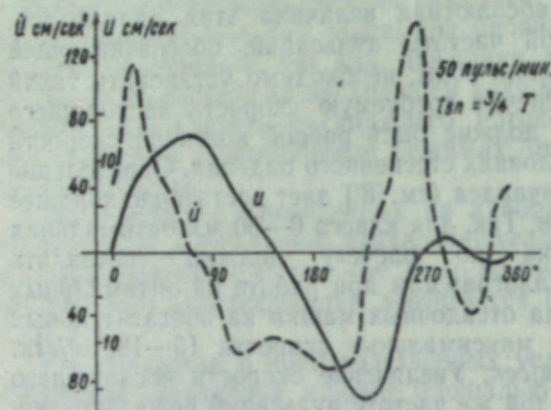


Рис. 5. Графики скорости и ускорения пульсационного потока воды в беспоршневой отсадочной машине при удлинненном периоде впуска воздуха.

близким к резонансному режимом (50 пульс/мин) производительность возрастает на 25%. Следует отметить, что при режимах с удлинненным периодом впуска воздуха выбор оптимальной частоты приобретает особо важное значение. Объясняется это следующим: при равенстве периодов впуска и выпуска воздуха скорость восходящего потока падает только при сильном уменьшении числа пульсаций, а при удлинненном периоде впуска воздуха даже небольшие отклонения от оптимальной частоты пульсаций приводят к сильному снижению скорости восходящего потока, что приводит к снижению производительности отсадочной машины. Так, при проведении исследований в лабораторных условиях отклонение на 4 пульс/мин. от оптимальной частоты (с 84 до 80 пульс/мин.) вызвало снижение производительности на 20%.

Удлинненный период впуска воздуха в отсадочных машинах, оборудованных обычными вертикальными золотниками с возвратно-поступательным движением, может быть достигнут, если изменить положение внутреннего стакана золотника таким образом, чтобы в крайнем верхнем его положении выпускные окна открывались не более, чем на $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ общей их высоты.

Резюмируя изложенное, приходим к выводу, что оптимальный цикл при равенстве периодов впуска и выпуска воздуха устанавливается, когда достигнуто точное совпадение собственной и вынужденной частот колебаний воды в беспоршневой отсадочной машине, причем производительность отсадочной машины может быть повышена при увеличении оптимальной частоты пульсаций путем удлинения периода впуска воздуха.

Для установления оптимального цикла движения воды в беспоршневой отсадочной машине необходимо знать собственную частоту колебаний воды для данной машины. Для определения периода собственных колебаний в беспоршневых отсадочных машинах довольно широкое распространение получила формула гармонических колебаний воды в U-образном сосуде.

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{l}{2g}}$$

где l — длина средней линии тока.

Эта формула показывает, что собственная частота колебаний воды в беспоршневой отсадочной машине ($n = \frac{60}{T}$) находится в обратной зави-

симости от длины средней линии тока, т. е. с изменением размеров машины должна соответственно измениться и собственная частота колебаний. Однако наши измерения собственной частоты колебаний в машинах различных типов и размеров (с площадью решет 5, 10 и 13 м²) показали, что она практически не зависит от геометрических размеров отсадочных машин и для всех машин находится в пределах 45—47 колебаний в минуту. Подсчеты для тех же машин по приведенной выше формуле дают значения собственной частоты колебаний в пределах 20—25 колебаний в минуту. Таким образом, становится очевидным, что расчет собственной частоты колебаний по длине средней линии тока в данном случае является необоснованным и дает явно заниженные показатели. Более близкие к действительности результаты дает расчет собственной частоты по кратчайшей линии тока. Последняя определяется глубиной перегородки между воздушным и отсадочным отделениями машины, а так как глубина перегородки в машинах всех размеров примерно одинакова, то и собственная частота для всех машин получается практически постоянной. К этому же выводу приходит и Ф. Изенхардт [9], предлагающий принимать за расчетную линию тока удвоенную глубину погружения перегородки.

Поскольку по указанной формуле, даже после ее корректировки, может быть получено лишь приближенное значение собственной частоты колебаний, а для достижения оптимального цикла движения воды, особенно при режимах с удлинненным периодом впуска воздуха, требуется совершенно точное ее значение, нами предлагается метод непосредственного измерения собственной частоты при любом установленном режиме работы беспоршневой отсадочной машины. Определение производится по осциллограмме цикла движения воды, снятой при работе без нагрузки на заведомо дорезонансном режиме, например 20—30 пульс/мин. При этом полупериод нисходящего хода и будет соответствовать полупериоду собственной частоты колебаний воды для данной отсадочной машины.

Расчет собственной частоты колебаний производится по формуле:

$$n_{\text{собств.}} = n_{\text{вып.}} \frac{T_{\text{вып.}}}{2t_{\text{собств.}}}$$

где $2t_{\text{собств.}}$ и $T_{\text{вып.}}$ — соответственно периоды собственной и вынужденной частоты колебаний, взятые в масштабе осциллограммы.

Определение оптимальной частоты колебаний при удлинненном периоде выпуска воздуха производится тем же способом, но осциллограмма записывается при частоте пульсаций, несколько превышающей резонансную.

Сахалинский комплексный
научно-исследовательский институт
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5/VI 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Mitchell, Coal preparation. New-Jork, 1950.
2. А. Ю. Саховалер, М. Г. Брагинский, Углеобогащение за рубежом. Обогащение углей, сб. III, Углетехиздат, 1956.
3. A. S. Grounds, Coal preparation 1950—1954, Journ. of the Inst. of fuel, VII, № 162, 1954.
4. Washing unsize¹ coal in a Baum jig. Iron and Coal trades review, № 4559, 26/VIII, 1955.

5. Н. Н. Виноградов, Движение частиц в струе пульсирующей жидкости применительно к процессу отсадки. Научн. тр. МГИ, им. Сталина, сб. 9, Углетехиздат, 1952.
6. Н. Н. Виноградов, Анализ движения материала в отсадочных машинах с повышенной частотой пульсаций и теоретическое обоснование выбора приводного механизма. Автореферат дисс., М., 1953.
7. П. И. Преображенский, Обогащение углей для коксования. Metallurgizdat, 1950.
8. П. В. Лященко, Гравитационные методы обогащения. Гостоптехиздат, 1940.
9. F. Isenhardt, Verbesserung des Setz- und Austragsvorganges an lüftgesteuerten Stromsetzmaschinen der Firma Klöckner — Humboldt — Deutz. A. G. glückauf, Heft 39/40, 25/IX, 1954.

Л. Н. ЖДАНКОВИЧ, П. И. КАНАВЕЦ,
В. З. АННЕНКОВА, А. С. ЦАРЕВА

ОФЛЮСОВАННОЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ТОПЛИВО ИЗ УГЛЕЙ ИРКУТСКОГО БАСЕЙНА

В недалеком будущем Восточная Сибирь станет крупным индустриальным районом Советского Союза с мощной металлургической промышленностью.

Развитие черной металлургии в Восточной Сибири в некоторой степени тормозится тем, что богатые запасы железных руд Ангаро-Илимского района территориально не совмещаются с запасами коксующихся углей. Угли Иркутского бассейна, который станет основным поставщиком технологического топлива для металлургии, относятся в основном к молодым каменным углям типа газовых и длиннопламенных. Получение качественного металлургического кокса из них обычным методом коксования, без примеси к шихте дальнепривозных углей, весьма затруднительно из-за их невысокой спекаемости и большого выхода летучих веществ.

Наряду с обычным доменным производством чугуна, в Восточной Сибири возможно широкое развитие электродоменного производства на основе использования имеющихся здесь мощных источников дешевой электроэнергии (стоимостью около 0,9—1,0 коп. за 1 квт-ч). Применение электродоменного производства в Восточной Сибири экономически обосновано в 1957 г. специальной работой СОПСа АН СССР [1].

Нами исследовалась возможность получения металлургического кокса и офлюсованного топлива для электродоменных печей из индивидуальных углей Иркутского бассейна химико-каталитическим методом*. Этот метод проходит полупромышленную проверку в Институте горючих ископаемых АН СССР и в Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР [2, 3].

Химико-каталитический метод позволяет получить без применения высоких давлений и температур прочные, термически устойчивые сферобрикеты (гранулы) из тонкоизмельченных концентратов руд, углей и флюсов. Технологическая схема получения топливных изделий по этому методу может быть представлена следующим образом: тщательное смешение шихты (уголь, известь-пушонка), непрерывная ее подача на тарельчатый гранулятор, куда одновременно в виде мелких брызг подается раствор катализатора, сушка до определенной влажности и карбонизация гранул. Для получения металлургического кокса необходима также последующая прокалка гранул.

Под карбонизацией понимается искусственно воспроизводимый процесс образования кальцита (CaCO_3) из гидрата окиси кальция. В обычных условиях этот процесс идет крайне медленно и ограничивается по-

* Метод разработан научными сотрудниками ИГИ АН СССР П. И. Канавцом, П. Н. Мелентьевым и А. Э. Спорнусом. Авт. свид. № 103142, Минчермет, 27/VI 1956.

верхностью изделия. Для ускорения его применяется катализатор. Обычно это очень слабый раствор гидролизатов, получаемый в огромных количествах при осахаривании древесины.

Искусственно созданная таким образом высокопрочная структура кальцита при нагревании сохраняется до температуры 920°, после чего кальцит диссоциирует с образованием Ca и CO₂. На смену прочной структуре кальцита приходит не менее прочный материал офлюсованного кокса.

В интервале температур, при которых происходит наиболее интенсивная усадка углей при их коксовании, кальцит препятствует образованию трещин в коксе. Это позволяет вести процесс коксования гранул с ускоренным, по сравнению с обычным коксованием, режимом и значительно повысить прочность кокса.

Возможность получения прочного кокса обусловлена также тем, что в процессе образования гранул на тарельчатом грануляторе достигается значительное уплотнение угольных частиц, составляющих гранулу, при этом степень уплотнения увеличивается с уменьшением размеров частиц угля, закатываемых в гранулы. Установлено, что с увеличением плотности гранул спекаемость угля, необходимая для образования прочного материала кокса, может быть несколько ниже, чем для угля с относительно небольшим насыпным весом, подвергаемого коксованию обычным методом.

Основной целью настоящей работы было установление принципиальной возможности получения из углей Иркутского бассейна, во-первых, прочного офлюсованного топлива, пригодного для непосредственного (без обжига) введения в электродоменную печь при производстве чугуна и высококалорийного газа, и, во-вторых, металлургического кокса, пригодного в качестве топлива для обычных доменных печей.

Методика исследований

Уголь после ручной пороодоотборки дробился до класса 0—3,0 мм, после чего измельчался до необходимой крупности в шаровой мельнице вместе с определенным весовым количеством извести-пушонки. Полученная шихта непрерывно подавалась на тарельчатый гранулятор с диаметром чаши 1 м.

Угол наклона чаши гранулятора в процессе опытов изменялся от 45 до 60°. Число оборотов чаши изменялось от 20 до 50 об/мин с помощью бесступенчатого вариатора привода гранулятора.

В качестве катализатора применялся 0,1-процентный раствор глюкозы, который подавался в распыленном состоянии на чашу гранулятора одновременно с шихтой.

Подсушка гранул производилась в лабораторном сушильном шкафу при 70—90° в течение 1—2 часов, в зависимости от их крупности.

Карбонизация осуществлялась в специальной карбокамере с помощью углекислого газа. Полнота процесса карбонизации контролировалась раствором фенолфталеина.

Прокаливались гранулы в лабораторной силитовой печи Николаева с двухсторонним обогревом [4].

Прочность пористого материала карбонизованных (непрокаленных) гранул и кокса, полученного из них, определялась копровым методом К. И. Сыскова [5]. Этот метод характеризует прочность гранул лишь приближенно, так как перед испытанием гранулы разрушаются до класса 6—13 мм. Это нарушает правильную форму их (близкую к сферической) и приводит к получению несколько заниженного результата по

прочности в целом. Специальные же методы испытания прочности топливных гранул еще не разработаны.

Для опытов были взяты пластово-промышленные пробы углей двух месторождений Иркутского бассейна — Черемховского (Храмцовский разрез) и Ново-Метелкинского (пласт III), отличающиеся друг от друга в основном по зольности и спекаемости. Характеристика этих углей дана в табл. 1.

Таблица 1

Месторождение	Технический анализ, %				Элементарный анализ, %				Пластометрические показатели, мм	
	W ^a	A ^c	S ^c _{об}	V ^c	C ^c	H ^c	O ^c	N ^c	у	х
Черемховское (Храмцовский разрез)	7,03	14,97	0,85	45,52	78,59	5,69	13,05	1,68	6—8	29
Ново-Метелкинское (пласт III)	6,08	5,72	1,99	46,76	77,18	5,62	11,45	1,52	10—12	51

Влажность гранул и ход процесса карбонизации

Влажность гранул перед карбонизацией — один из решающих факторов, от которых зависит скорость и полнота процесса карбонизации. Избыточное содержание влаги в гранулах (сразу после их получения — 10—16%), а также недостаточное, приводят к снижению скорости процесса.

Чтобы найти оптимальную влажность, при которой наиболее интенсивно протекает карбонизация гранул, была проведена серия специальных опытов с гранулами, изготовленными из угля Храмцовского разреза, измельченного до класса 0—0,25 мм, с добавлением к нему 15% извести. Эти опыты показали, что наибольшая скорость процесса карбонизации достигается при влажности 4—5%. Карбонизация гранул диаметром 10 мм при такой влажности занимает приблизительно 10 минут, а гранул диаметром 40—50 мм — около 1,5 часа.

Если не вводить в состав гранул раствор катализатора, а изготовить гранулы на чистой воде, затем подсушить их до влажности 4—5% и подвергнуть после этого карбонизации, то процесс будет длиться очень долго и ограничится только поверхностью изделия. Так, в этом случае после 6-часовой карбонизации гранул CaCO₃ обнаруживается только в поверхностном слое толщиной 1—3 мм.

Количество вводимой в шихту извести и прочность гранул

В процессе получения гранул известь, являясь вяжущим веществом, способствует увеличению прочности сырых изделий. При обычном коксовании она в шихте выполняет роль отошающей добавки (аналогично введению в шихту полукокса, коксика и т. п.). При различных углях известь в шихте играет различную роль, положительную или отрицательную, увеличивая или уменьшая прочность материала кокса и его трещиноватость. Следует отметить, что известь является полезной в том смысле, что она является и флюсом при доменной плавке.

Чтобы изучить влияние различного количества извести, вводимой в шихту, на прочность материала гранул, было приготовлено по 4 шихты из углей Храмцовского разреза и Ново-Метелкинского месторождения

(пласт III) с неодинаковым содержанием извести (2, 5, 10, 15%) и одной и той же степенью измельчения (0—0,25 мм). Для всех этих шихт условия получения гранул, их сушки и карбонизации выдерживались одинаковыми.

Поскольку в данном случае не ставилась задача изучить влияние режима коксования на качество кокса, он был принят постоянным.

Из угля Храмцовского разреза при различных конечных температурах прокалики и неодинаковом содержании извести в шихте не удалось получить гранулированный кокс с удовлетворительной для доменных печей прочностью пористого материала. Но такие гранулы могут быть успешно применены в бесшахтных электродоменных печах.

Данные о прочности гранул из угля Ново-Метелкинского месторождения (пласт III) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание компонентов гранул в шихте, %		Прочность материала гранул, по Сыскову, кг/м ²		
уголь	Са(ОН) ₂	карбонизованные непрокаленные	карбонизованные прокаленные	прокаленные некарбонизованные
98	2	17,1	93,4	79,3
95	5	24,3	124,2	60,3
90	10	36,65	134,1	54,9
85	15	59,2	138,2	37,3

Из табл. 2 видно, что из угля Ново-Метелкинского месторождения (пласт III) с помощью химико-каталитического метода можно получить удовлетворительный по прочности гранулированный металлургический кокс при введении в шихту около 5% извести. Конечная температура прокалики в этом случае была 1000°; нагрев до 550° осуществлялся со скоростью 1,5 град/мин., дальнейший нагрев до 1000° — со скоростью 10 град/мин. Трещиноватость прокаленных гранул для всех вариантов шихты была незначительной, большинство карбонизованных гранул диаметром до 40—50 мм вообще не имело трещин даже по поверхности.

Отсутствие глубоких трещин в коксовых гранулах объясняется тем, что возникающие внутри гранул в процессе их прокалики внутренние напряжения (в основном вследствие усадки) не могут разрушить высокопрочную структуру кальцита, которая в данном случае является скелетом-связкой. Если учесть, что наиболее интенсивная усадка углей Иркутского бассейна происходит в интервале температур 350—550°, а процесс дегидратации Са(ОН)₂ заканчивается при 520—540°, то становится понятным, почему прочность материала прокаленных некарбонизованных гранул значительно ниже, чем прокаленных карбонизованных. Из этого следует, что для достижения более высокой прочности коксовых гранул и избежания развития трещин в них гранулы перед прокаликой должны пройти процесс карбонизации.

С увеличением содержания в шихте извести прочность карбонизованных прокаленных гранул из ново-метелкинского угля возрастает. Последнее, по-видимому, связано с повышенной спекаемостью этого угля, в связи с чем изменяется и характер взаимодействия между кальцитом и разрушающим углем. Возможно также, что в процессе нагревания гранул соединения кальция, взаимодействуя с минеральной частью угля, образуют термически устойчивые соединения, например, силикаты кальция. Окончательно этот вопрос может быть решен в результате специаль-

ных химических экспериментов. В задачу нашего исследования это не входило.

Гранулы диаметром 25—40 мм из угля Ново-Метелкинского месторождения с 10% извести после прокалики были подвергнуты испытанию в барабане конструкции И. Н. Николаева [4]. После 150 оборотов барабана расчетная прочность коксовых гранул (П) составила 56 кг. об./дм², коэффициент газопроницаемости (Г) — 268. Этот вид испытания гранул показывает несомненные преимущества гранулированного офлюсованного кокса перед обычным производственным металлургическим коксом в отношении его истираемости и дробимости в барабане.

Степень измельчения угля и прочность гранул

Чтобы изучить, как влияет степень измельчения угля на прочность материала карбонизованных непрокаленных гранул, были приготовлены 4 пробы из угля Храмцовского разреза с различной степенью измельчения угля. В каждую пробу ввели одинаковое количество извести — 10%.

Прочность материала полученных гранул показана в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что с увеличением степени измельчения исходного угля прочность гранул возрастает, приближаясь к прочности металлургического кокса.

Требования по прочности к топливу современных бесшахтных электродоменных печей значительно ниже, чем к доменному коксу [1, 6]. Поэтому, изменяя количество вводимой в шихту извести и степень измельчения угля, можно с помощью химико-каталитического метода без применения высоких давлений и температур получить непрокаленные гранулы, вполне пригодные для использования их в качестве топлива для электродоменных печей.

Применение однородного по размерам, офлюсованного топлива в электродоменных печах позволит значительно увеличить производительность печей, улучшить условия их эксплуатации, уменьшить расход электроэнергии.

Необходимость сильного измельчения угля при изготовлении офлюсованного топлива с помощью химико-каталитического метода не может препятствовать его широкому внедрению. Отечественной энергетикой уже давно освоено в больших масштабах достаточно экономически эффективное приготовление угольной пыли на крупных тепловых электростанциях, пылеугольные топki которых работают на угольной пыли с максимальным размером частиц, не превышающим 0,1 мм [7].

В заключение необходимо отметить, что настоящая работа является первой попыткой найти способ получения доброкачественного металлургического топлива из углей Иркутского бассейна. В настоящее время успешно продолжается разработка способов производства железокоса и офлюсованных самоплавких рудно-угольных гранул из углей и руд Восточной Сибири с помощью химико-каталитического метода.

Выводы

1. Установлена принципиальная возможность получения с помощью химико-каталитического метода из углей Иркутского бассейна прочного офлюсованного топлива, пригодного для непосредственного (без обжига)

Таблица 3

Степень измельчения угля, мм	Прочность материала карбонизованных непрокаленных гранул, по Сыскову, кг/м ²
0—0,25	43,8
0—0,104	98,3
0—0,074	107,8
0—0,061	118,1

введения в электродоменные печи при производстве чугуна и высококалорийного газа. Из угля Ново-Метелкинского месторождения химико-каталитическим методом с последующим коксованием можно получать металлургический кокс, пригодный по прочности для использования в качестве офлюсованного топлива в обычных доменных печах.

2. Изучены некоторые факторы, влияющие на прочность материала офлюсованного топлива: степень измельчения угля, количество вводимой в шихту извести, а также влияние влажности гранул на ход процесса карбонизации.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17/IV 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы развития электродоменного производства на востоке СССР (Восточная Сибирь и Дальний Восток), т. 1. Общая часть. СОПС АН СССР, 1957.
2. П. И. Канавец, П. Н. Мелентьев, А. Э. Спорнус, Л. М. Цылев, Б. А. Гесс, К. Х. Тагиров, В. А. Резниченко, Химико-каталитический метод брикетирования. Фонд ИГи АН СССР, 1955.
3. Г. В. Губин, Металлургические свойства рудно-угольных окатышей. Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 1957.
4. И. Н. Николаев, Лабораторный метод определения коксумости углей. Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 1952.
5. К. И. Сысков, Методика определения прочности коксовых материалов. Заводская лаборатория, т. XIII, № 10, 1947.
6. Черная металлургия капиталистических стран, ч. II, Подготовка руд к плавке и доменное производство. Металлургиздат, М., 1957.
7. В. П. Ромадии, Пылеприготовление и пылесжигание. Госэнергоиздат. М.—Л., 1936.

П. С. МАМЫКИН, Т. Ф. МЕЛЕХОВА

ТАЛЬК КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФОРСТЕРИТОВЫХ ОГНЕУПОРОВ

Физико-химическая характеристика талька

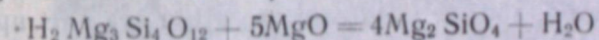
Металлургическая промышленность Сибири (в частности Кузнецкий металлургический комбинат) является потребителем огнеупорных изделий, в том числе форстеритовых огнеупоров. Учитывая, что Сибирь располагает практически неисчерпаемыми запасами магнезиально-силикатного сырья, необходимо организовать здесь местное производство форстеритовых огнеупоров.

В СССР разработка технологии производства форстеритовых огнеупоров началась с 30-х годов XX в., когда В. В. Аршинов [1] провел работу по использованию силикатов магнезия для производства огнеупоров.

Сырьем для изготовления форстеритовых огнеупоров могут служить широко распространенные в Советском Союзе магнезиально-силикатные породы — дуниты, серпентиниты, оливиниты, тальки.

Наличие большого количества месторождений магнезиальных силикатов, хорошие физико-химические и термо-механические свойства форстеритовых огнеупоров — все это явилось причиной широкого исследования вопросов, связанных с производством этих огнеупоров. Им посвящены многие работы В. В. Аршинова, А. С. Бережного, А. С. Базилевич, П. С. Мамыкина, Я. В. Ключарова, В. М. Цынкиной и др.

Во всех исследованиях достаточно широко рассматривались оливиниты, дуниты и серпентиниты как сырье для производства форстеритовых огнеупоров. Но еще мало внимания уделено талькам, запасы которых в Союзе значительны. Тальки могут быть использованы для получения форстеритовых огнеупоров, но к ним необходимо добавлять магнезит в виде MgO в соответствии с реакцией:



Нами изучалось очень крупное месторождение талька — Киргитейское, находящееся в Удерейском районе Красноярского края.

Киргитейский тальк отличается большой чистотой (в нем почти не содержатся примеси, нежелательные для производства форстеритовых изделий). В 25 км от этого месторождения расположено крупное Тальское месторождение магнезита, который может быть использован в качестве добавки к тальку при получении форстеритовых огнеупоров.

Киргитейское месторождение талька относится к карбонатному типу месторождений и представлено двумя генетически различными типами талька: кристаллическим и рыхлым. Последний является продуктом выветривания кристаллического талька и образует мощную кору выветривания.

Тальк как рыхлый, так и кристаллический изучался всесторонне: определялся его химический и минералогический состав, исследовались

физико-химические изменения, происходящие в нем при нагревании до высоких температур, определялись его керамические свойства.

Результаты химического анализа рыхлого талька (пробы 1, 2, 3), стеатита (проба 4) и сланца (проба 5) даны в табл. 1.

Все пять проб талька очень близки по химическому составу, особенно по содержанию основных компонентов MgO и SiO_2 . Тальк отличается малым содержанием окислов железа и небольшими потерями при прокаливании.

Расчет формул для всех пяти проб по данным химического анализа показывает, что киргитейский тальк по составу близок к теоретическому (см. табл. 1). Эти данные свидетельствуют о чистоте его в минералогическом отношении.

Для изучения минералогического состава были приготовлены шлифы из талькового сланца и стеатита. Исследование их под микроскопом показало, что тальковый сланец представляет собой тонкочешуйчатый агрегат талька, большей частью со спутанным или сноповидным расположением чешуек и листочков; отдельные листочки талька бесцветны, с прямым угасанием относительно трещин спайности. Показатели преломления сланца: $N_g = 1,574—1,575$; $N_p = 1,547—1,548$; $N_g - N_p = 0,027$.

Тальк-стеатит представляет собой тонкочешуйчатый агрегат талька с параллельным или большей частью спутанным расположением отдельных листочков. Показатели преломления стеатита: $N_g = 1,573—1,575$; $N_p = 1,541—1,543$; $N_g - N_p = 0,032$.

На микрофотографиях (рис. 1, 2) талькового сланца и стеатита ясно видно их чешуйчатое строение.

В технологии огнеупоров очень важно знать поведение сырого материала при нагревании его до высоких температур. Изменению талька при нагревании посвящено много работ [2—6].

Нами проводились термические исследования образцов всех пяти проб киргитейского талька. Тальк нагревали до 1100° и при этом регистрировали все изменения, происходящие с ним. Во всех пяти пробах наблюдался эндотермический эффект при $900—1000^\circ$ (рис. 3), что согласуется с данными А. И. Августиника и А. В. Рудневой (см. [3]).

При обезвоживании и обжиге тальк претерпевает ряд своеобразных фазовых превращений, которые в последнее время исследовались рентгенографическим и микроскопическим способами. Данные различных исследователей (В. В. Лапина, А. И. Августиника, А. В. Рудневой, см. [3]) о продуктах, получаемых при термическом разложении талька, несколько расходятся.

В некоторых работах указывается, что в тальке при нагревании образуются промежуточные фазы, которые при более высоких температурах переходят в клиноэнстатит. Температуры перехода названы в разных работах весьма различные, лежащие в пределах $800—1400^\circ$. Характер промежуточных фаз определяется также по-разному.

Нами изучались изменения, происходящие в киргитейском тальке после обжига его при температурах $800, 1000, 1100, 1200, 1300, 1350$ и 1400° .

Как показывают данные рентгенографического и петрографического исследования, тальк, обожженный при 800 и 1000° , почти одинаков и мало отличается от сырого. При 1100° в нем наблюдаются некоторые изменения. На рентгенограмме появляются линии, соответствующие какой-то промежуточной фазе, так как при более высокой температуре обжига эти линии исчезают. При этой же температуре заметны линии кристобалита. При 1200° на рентгенограмме наблюдается больше линий кристобалита и видны новые линии какой-то промежуточной фазы, несколько отличные от предыдущих, они не являются линиями энстатита

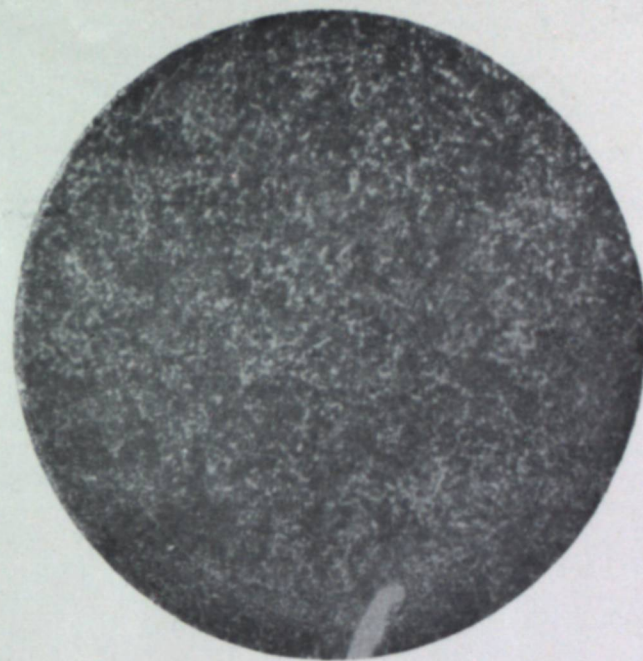


Рис. 1. Тальковый сланец Киргитейского месторождения (микрофотография, $\times 40$, свет обыкновенный).

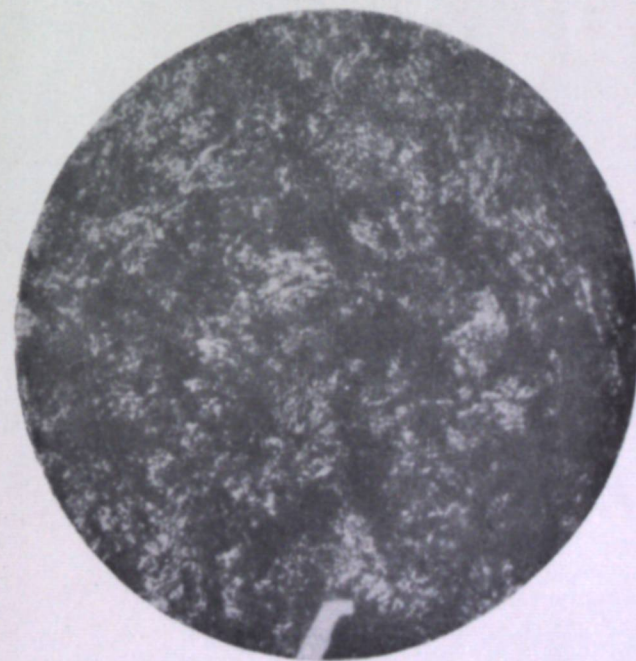


Рис. 2. Стеатит Киргитейского месторождения (микрофотография, $\times 40$, свет обыкновенный).



Таблица 1

Химический состав киргизтейского талька

Компоненты	П р о б ы					Теоретический состав талька
	1	2	3	4	5	
Влага	0,04	0,09	0,04	0,02	0,10	
П. П. П.	4,66	4,67	4,76	4,60	5,30	4,80
SiO ₂	63,64	62,97	62,34	62,94	61,58	63,50
Fe ₂ O ₃	0,30	0,30	0,94	0,30	0,50	
TiO ₂	нет	нет	нет	нет	нет	
Al ₂ O ₃	0,05	0,40	0,11	0,15	0,15	
CaO	следы	следы	следы	0,15	0,40	
MgO	31,80	32,08	32,22	32,40	32,26	31,70
SO ₃	нет	нет	нет	нет	нет	
R ₂ O	следы	0,21	следы	следы	следы	
MnO	следы	следы	нет	нет	нет	
Cr ₂ O ₃	нет	нет	нет	нет	нет	
Сумма	100,49	100,72	100,41	100,56	100,29	100,00
Расчетная формула	3,08MgO · 4,08SiO ₂ · H ₂ O	3,11MgO · 4,03SiO ₂ · H ₂ O	3,13MgO · 3,95SiO ₂ · H ₂ O	3,18MgO · 4,09SiO ₂ · H ₂ O	2,78MgO · 3,49SiO ₂ · H ₂ O	3MgO · 4SiO ₂ · H ₂ O

или клиноэнстатита. При 1300° отчетливо видны линии энстатита. На рентгенограмме талька, обожженного при 1400°, яснее прослеживаются линии кристобалита и обнаруживаются линии клиноэнстатита. Таким

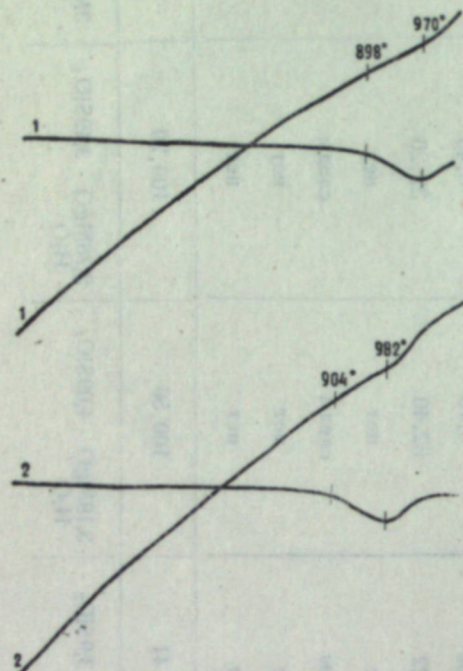


Рис. 3. Кривые нагревания рыхлого киргитейского талька.
1 — проба 1, 2 — проба 2.

образом, по данным нашего рентгенографического анализа, конечными фазами термической обработки талька являются кристобалит и клиноэнстатит.

На рис. 4 приведены рентгенограммы талька сырого и обожженного при указанных выше температурах.

Микроскопический анализ не дает ясного представления о характере промежуточных фаз при обжиге талька.

Для полной характеристики талька определялись его керамические свойства.

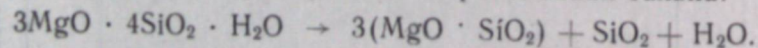
Тальк мололи в шаровой фарфоровой мельнице в течение 1 часа при соотношении материала и шаров 1 : 1. Зерновой состав талька получался следующий: количество частиц размером 0,2—0,088 мм — 20,8%; 0,088—0,076 мм — 16,7%; 0,076—0,06 мм — 60,4%, менее 0,06 мм — 2,1%.

Из талька, увлажненного водой до 5%, прессовались цилиндрики диаметром 18 мм и высотой 16 мм. Прессование проводилось на ручном лабораторном гидравлическом прессе при давлении 500 кг/см². Образцы сушились двое суток на воздухе, а затем в течение 2 часов в сушильном шкафу при 110°.

Керамические свойства необожженных образцов талька следующие: усадка по диаметру (*d*) — 1,1%, по высоте (*h*) — 2,6%, удельный вес — 2,746; объемный вес — 1,95 г/см³, кажущаяся пористость — 28,0%; предел прочности при сжатии — 4,8—5,1 кг/см²; огнеупорность — 1540°.

Важным свойством материалов, применяемых в огнеупорной промышленности, является способность их спекаться, то есть давать после обжига плотный и прочный черепок.

Изучаемое нами сырье — киргитейский тальк — является трудноспекающимся материалом, как всякая тальковая порода. П. С. Мамыкин [7] объясняет низкую способность талька спекаться присутствием кристобалита, образующегося при термическом разложении талька:



Спекаемость талька изучалась в зависимости от температуры обжига. Образцы талька обжигались при 800, 1000, 1100, 1200, 1300, 1350 и 1400° с часовой выдержкой при конечной температуре.

Результаты испытаний, как видно из табл. 2, показывают, что с повышением температуры удельный и объемный веса талька возрастают, причем последний резко увеличивается при 1400°. Кажущаяся пористость с повышением температуры до 1200° все время увеличивается; при 1300° она начинает уменьшаться, а при 1400° падает довольно резко.

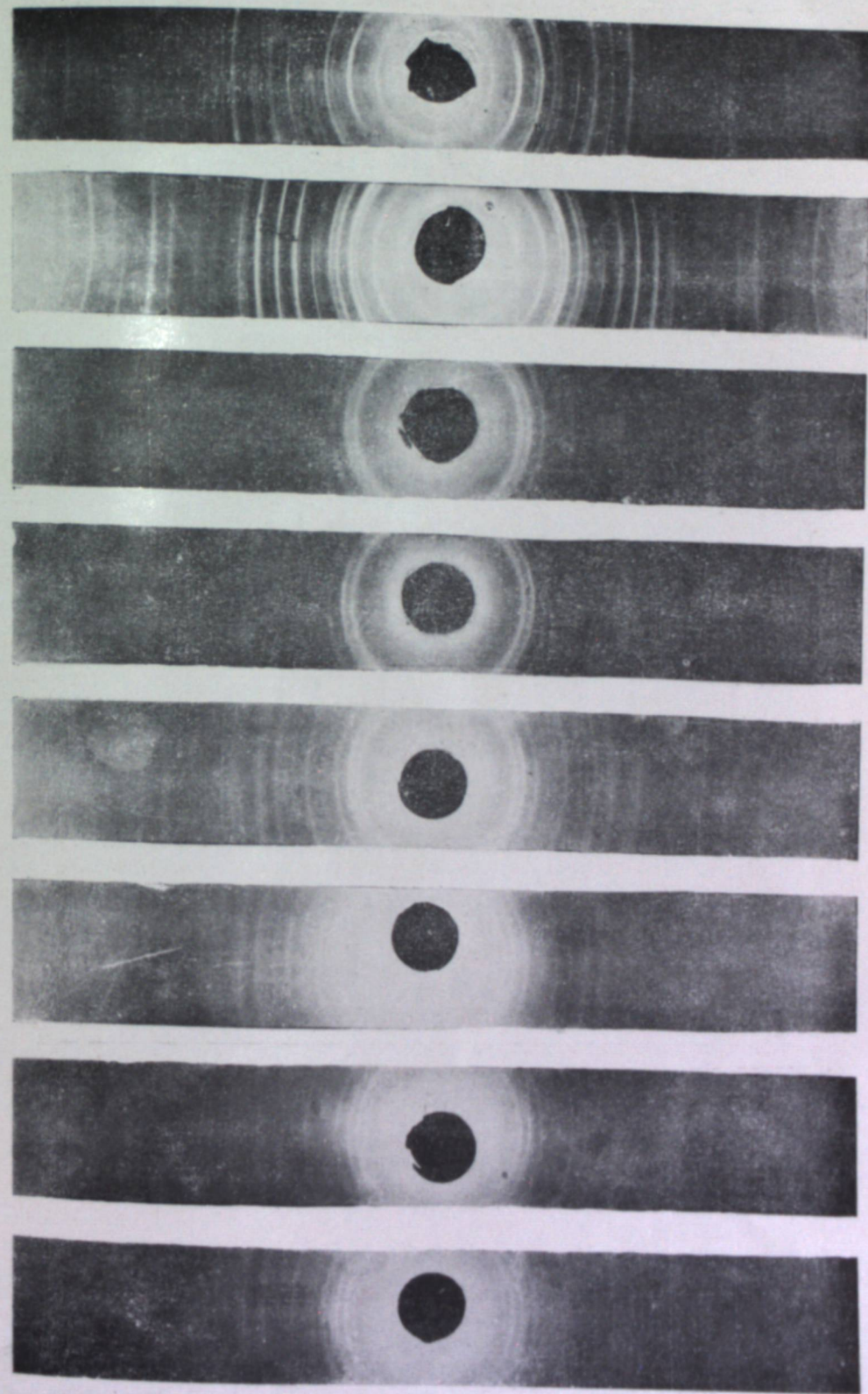


Рис. 4.

Рентгенограммы талька: 1 — сырого, 2 — обожженного при 800°, 3 — при 1000°, 4 — при 1100°, 5 — при 1200°, 6 — при 1300°, 7 — при 1350°, 8 — при 1400°.

Таблица 2
Керамические свойства обожженных образцов талька

Температура обжига, °С	Удельный вес	Объемный вес, г/см ³	Кажущаяся пористость, %	Предел прочности при сжатии кг/см ²	Усадка, %	
					по d	по h
Сухой сырец	2,746	1,95	28,0	4,80	-1,10	-2,65
800	2,744	1,87	32,2	7,03	-0,27	-1,35
1000	2,815	1,82	36,5	299,35	+0,27	-3,00
1100	2,824	1,83	36,7	286,10	0,0	-2,00
1200	2,852	1,83	37,1	306,62	0,0	-3,00
1300	2,917	1,87	36,2	314,10	+0,54	-2,00
1350	2,928	1,92	34,2	403,88	+0,82	-2,00
1400	2,952	2,25	23,4	702,90	+3,00	+4,00

Такое изменение при 1400° объемного веса и кажущейся пористости показывает, что при этой температуре начинается спекание талька. При обжиге при 1400° резко возрастает и предел прочности при сжатии, хотя достаточная прочность у образцов наблюдается уже при 1000°.

Усадка образцов талька одновременно по диаметру и по высоте происходит только при 1400°, при более низких температурах происходит рост образцов по высоте и до 1000° — по диаметру. Это подтверждает наличие кристобалита в обожженном тальке. Резкое повышение механической прочности образцов после обжига их при 1400°, вероятно, обусловлено рекристаллизационными процессами.

Таким образом, физико-химические исследования киргитейского талька, проведенные с применением химического, термического, рентгенографического и микроскопического анализов, показали, что изучаемый тальк — очень чистая порода как в минералогическом, так и в химическом отношении. Содержание в нем окислов железа незначительно — от 0,3 до 0,94%, количество CaO и Al₂O₃, нежелательных в тальке, значительно ниже, чем по требованиям, предъявляемым к магнезиальному сырью. Тальк очень мягок, что облегчает его технологическую переработку.

Спекается чистый киргитейский тальк плохо. Заметное спекание начинается только при 1400°. При этой температуре резко снижается пористость талька — с 34,2% при 1350° до 23,4% при 1400° — и повышается прочность его — с 403,9 кг/см² при 1350° до 702,9 кг/см² при 1400°.

Технология получения форстеритовых огнеупоров в лабораторных условиях

Результаты всестороннего физико-химического исследования талька Киргитейского месторождения послужили нам основой для опытного получения из него форстеритовых огнеупоров.

Выбор форстеритобразующей добавки

Как известно, получение форстерита из талька возможно только при добавлении к нему магнезита.

Чтобы выяснить, в каком виде можно магнезит добавлять к тальку, изучалась кинетика форстеритобразования из талька и необожженного

каустического и металлургического магнезита Тальского месторождения.

Характеристика тальского магнезита (по данным Ленинградского института огнеупоров) следующая:

Химический состав, %:	SiO ₂	0,60
	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,95
	CaO	1,21
	MgO	46,20
	п. п. п.	50,20
Удельный вес		3,008—3,009
Объемный вес, г/см ³		2,86—2,99
Кажущаяся пористость, %		0,4—0,5
Истинная пористость, %		0,6—4,9
Предел прочности при сжатии, кг/см ²		280—825

Каустический и металлургический магнезиты получались нами при обжиге тальского магнезита соответственно при 800 и 1600°, первый — в силитовой печи, второй — в криптоловой. Зерновой состав талька и магнезита: количество зерен размером 0,09—0,06 мм — 25%, менее 0,06 мм — 75%. Готовились три шихты (табл. 3) из расчета максимально возможного выхода форстерита.

Таблица 3

Состав шихт, %

№ шихты	Тальк	Необожженный магнезит	Каустический магнезит	Металлургический магнезит
I	41,7	58,3	—	—
II	60,0	—	40	—
III	60,0	—	—	40,0

Шихты увлажнялись сульфитно-спиртовой бардой до 6-процентной влажности, из расчета 2% по сухой барде. Образцы формовались на ручном лабораторном гидравлическом прессе под давлением 850 кг/см² и обжигались при 1600 и 1350°. Для установления

выдержки, необходимой, чтобы в черепке прошли все реакции минералообразования, образцы выдерживались при конечной температуре 1600° в течение 1, 2, 3 и 4 часов и при 1350° — в течение 1 и 3 часов.

В качестве критерия для оценки активности форстеритобразующих материалов принято количество свободной окиси магния в процентах от веса форстеритовой смеси, при прочих равных условиях. Так как примесей и в тальке, и в магнезите очень мало, то по количеству связанной MgO можно судить о выходе форстерита.

Свободная окись магния определялась путем растворения ее в водном растворе солей аммония [8]. Результаты определения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость количества свободной окиси магния в смесях от температуры обжига и времени выдержки

Смеси	Обжиг при 1600°				Обжиг при 1350°	
	выдержка, час.				выдержка, час.	
	1	2	3	4	1	3
Тальк и необожженный магнезит	12,82	11,18	9,13	9,09	16,0	15,7
Тальк и каустический магнезит	9,93	9,13	8,69	8,18	13,0	8,5
Тальк и металлургический магнезит	12,56	11,66	10,93	10,76	23,0	14,8

Как видно из табл. 4, каустический магнезит является более активным при всех температурах и выдержках. Реакция талька с необожженным магнезитом протекает с большей скоростью, чем с металлургическим, хотя с увеличением выдержки результаты выравниваются. При 1600° разница между активностью каустического и необожженного магнезитов почти отсутствует. Поэтому с экономической точки зрения целесообразно использовать в качестве форстеритобразующей добавки к тальку необожженный магнезит, причем при трехчасовой выдержке, так как при четырехчасовой количество свободной окиси магния почти не уменьшается.

Просмотр под микроскопом шлифов образцов смеси талька с необожженным магнезитом, обожженных при 1600°, при четырех выдержках, показал, что у образцов, выдержанных при конечной температуре в течение 1 и 2 часов, масса состоит из мелких форстеритовых зерен со значительным количеством пор; у образцов, выдержанных при конечной температуре 3 и 4 часа, зерна форстерита крупнее, ярче выражены, и количество пор в них меньше. Это также подтверждает целесообразность трехчасовой выдержки.

Сравнение шлифов образцов всех трех смесей талька с магнезитом, подвергшихся трехчасовой выдержке, показывает, что образцы с необожженным и каустическим магнезитами одинаковы под микроскопом по величине зерен форстерита и по количеству пор, у шлифов же образцов со спекшимся магнезитом зерна форстерита крупнее и количество пор заметно уменьшено.

Чтобы получить данные о спекаемости смеси талька с магнезитом различного вида, были проведены керамические испытания. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты керамических испытаний талько-магнезитовых смесей

Свойства смеси	Обжиг при 1350°			Обжиг при 1600°		
	тальк и магнезит необожженный	тальк и магнезит каустический	тальк и магнезит металлургический	тальк и магнезит необожженный	тальк и магнезит каустический	тальк и магнезит металлургический
Усадка, % по <i>d</i>	4,1	2,5	1,8	10,7	8,8	3,9
по <i>h</i>	5,0	2,7	2,4	14,2	11,3	5,7
Удельный вес	—	—	—	3,23	3,20	3,20
Объемный вес, г/см ³	1,63	1,79	2,04	2,03	2,30	2,46
Кажущаяся пористость, %	48,1	47,1	36,2	32,4	27,8	22,1
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	203,3	261,6	156,0	577,5	550,0	904,8

Прочность и пористость, являющиеся основными показателями спекаемости огнеупорных изделий, указывают только на незначительное преимущество каустического магнезита перед необожженным.

Таким образом, наибольшей активностью взаимодействия с тальком обладает каустический магнезит. Однако, с производственной точки зрения, целесообразнее применять магнезит необожженный, который очень мало отличается по активности от каустического и не требует предварительного обжига.

На основании данных по определению свободной окиси магния, керамических и микроскопических определений можно рекомендовать при конечной температуре обжига трехчасовую выдержку.

Таким образом, в качестве исходных материалов для получения форстеритовых огнеупоров нами были использованы киргитейский тальк и необоженный магнезит Тальского месторождения.

Получение обычного форстеритового огнеупора

По данным химического анализа талька и магнезита мы провели расчет шихты, учитывая при этом, что SiO_2 образует форстерит, Fe_2O_3 — магнезиоферрит, Al_2O_3 — благородную шпинель, CaO — монтичеллит.

Состав шихты получился следующий: талька — 41,7%, магнезита необоженного — 58,3%. В пересчете на окись магния: талька — 60%, MgO — 40%.

Тальк размалывался в течение 3 часов в фарфоровой шаровой мельнице при соотношении материала и шаров 1 : 1. Необоженный магнезит дробился сначала на щековой дробилке, а затем размалывался в шаровой мельнице в течение 6 часов.

Зерновой состав талька и магнезита: количество зерен размером 0,09—0,06 мм — 25%, менее 0,06 мм — 75%. Составлялась шихта. Образцы готовились, как указано выше, и обжигались при 1600° в криптоловой печи с трехчасовой выдержкой при конечной температуре. Результаты керамических испытаний их приведены в табл. 6.

Таблица 6
Результаты керамических испытаний форстеритовых образцов

Температура обжига, °С	Усадка, %		Удельный вес	Объемный вес, г/см ³	Кажущаяся пористость, %	Предел прочности при сжатии, кг/см ²
	по d	по h				
Сухой сырец	—	—	2,899	2,33	17,2	62,3
1600	10,7	14,2	3,230	2,03	36,5	577,5

Как видно из табл. 6, пористость образцов еще очень высока — 36,5%. Для уменьшения ее в технологии огнеупоров применяют метод брикетирования — предварительный обжиг сырой смеси на полупродукт. Этот метод дает хорошие результаты, особенно при исследовании талькокарбонатного [9] и серпентинитового [10] сырья.

Шихта готовилась, как указано выше, и увлажнялась водой до 6-процентной влажности. Формовались брикеты диаметром 38 мм и высотой 20 мм на гидравлическом прессе под давлением 150 кг/см².

Чтобы выяснить влияние температуры предварительного обжига на свойства готового продукта, брикеты обжигали при 1350 и 1550°. Результаты испытаний брикетов приведены в табл. 7. Из обожженных брикетов составлялась шихта зернового состава: количество зерен размером 1,0—0,5 мм — 26%, 0,5—0,25 мм — 26%, менее 0,25 мм — 48%.

Результаты керамических испытаний приведены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, наилучшие результаты дают образцы, изготовленные из талька и необоженного магнезита при температуре обжига брикета 1350°. Эти образцы имеют наименьшую пористость и наибольшую прочность. Но все же полученный продукт обладает еще высокой пористостью. Изделия такого качества не могут найти широкого применения.

Таблица 7
Результаты керамических испытаний полупродукта

Свойства	Сухой сырец	Обжиг при	
		1350°	1550°
Усадка, % по d	0,0	6,64	11,1
		14,0	
по h	0,0—0,76	7,56	14,0
Объемный вес, г/см ³	1,85	1,62	1,98
Кажущаяся пористость, %	34,6	49,8	37,3
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	4,14	362,0	390,0

Таблица 8
Результаты керамических испытаний продукта

Свойства	Обжиг брикета при 1350°		Обжиг брикета при 1550°	
	сухой сырец	образцы, обожженные при 1550°	сухой сырец	образцы, обожженные при 1550°
Усадка, % по d	0,28	9,32	0,55	1,12
		1,79		
по h	0,61	9,63	0,27	1,79
Удельный вес	—	3,246	—	3,218
Объемный вес, г/см ³	1,79	2,30	2,15	2,17
Кажущаяся пористость, %	42,6	28,1	29,9	32,5
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	115,5	1056,0	206,0	309,0

Получение плотного форстеритового огнеупора

С целью расширения области применения форстеритовых огнеупорных изделий нами были получены плотные форстеритовые огнеупоры. Полупродукт готовился, как было указано выше, при температуре обжига 1350°.

Шихта имела зерновой состав: зерен величиной 1,0—0,5 мм — 20%, 0,5—0,25 мм — 20%, 0,25—0,09 мм — 20%, менее 0,09 мм — 40%. Чтобы достичь хорошего спекания черепка, решено было ввести в шихту добавки окиси железа и двуокиси титана, рекомендованные для этой цели многими исследователями, в частности А. С. Бережным [11].

Готовили три шихты с добавкой к полупродукту соответственно 2% Fe_2O_3 , 5% Fe_2O_3 и 2% TiO_2 .

Добавки просеивались через сито 10000 отв./см². Обжиг образцов проводился в криптоловой печи при 1550° с трехчасовой выдержкой.

Результаты керамических испытаний приведены в табл. 9.

Данные табл. 9 позволяют сделать следующие выводы. Добавка 2% Fe_2O_3 очень мало влияет на качество продукта. Пористость снижается на 3% по сравнению с продуктом, полученным из массы без введения добавок. Прочность практически остается без изменения. Усадка при этом увеличивается незначительно.

При введении 5% Fe_2O_3 пористость и прочность продукта изменяются значительно. Пористость снижается до 20,7%, прочность достигает

Таблица 9

Результаты керамических испытаний форстеритовых образцов с добавками

Свойства	Температура обжига, °С	Состав масс		
		полупродукт с 2% Fe ₂ O ₃	полупродукт с 5% Fe ₂ O ₃	полупродукт с 2% TiO ₂
Усадка, % по <i>d</i> по <i>h</i>	1550	8,77 10,5	10,13 13,71	12,2 14,8
	сырец	—	—	—
Удельный вес	1550	3,19	3,25	3,23
	сырец	—	—	—
Объемный вес, г/см ³	1550	2,38	2,58	2,82
	сырец	1,82	1,83	1,84
Кажущаяся пористость, %	1550	25,5	20,7	4,9—5,4
	сырец	39,6	40,2	39,5
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	1550	631,0	901,1	1491,7
	сырец	47,3	50,1	54,1

901,1 кг/см²; это уже удовлетворительные показатели качества огнеупоров. Усадка увеличивается еще больше.

Добавка 2% TiO₂ резко меняет пористость и прочность. Пористость снижается до 4,9—5,4%, что указывает на исключительно высокое качество огнеупора. Прочность изделий повышается до 1491,7 кг/см², что также является показателем высокого качества изделий.

Таким образом, при добавке в шихту 5% Fe₂O₃ и 2% TiO₂ спекаемость форстеритовых масс хорошая.

Для объяснения полученных данных проводились микроскопические исследования. Просмотр шлифов, изготовленных из образцов форстеритового огнеупора с добавками 2 и 5% Fe₂O₃, 2% TiO₂ и без них, подтверждает, что пористость снижается с введением 2% окиси железа и при увеличении его количества до 5% и еще больше снижается при введении в массу 2% TiO₂. Кроме того, изучение шлифов показывает, что рекристаллизация форстерита проходит в присутствии TiO₂ лучше, чем при введении окислов железа или вообще без добавок. Размеры зерен форстерита в случае присутствия добавки TiO₂ — 0,05—0,1 мкм; показатели преломления $N_p = 1,657$; $N_g = 1,695—1,696$; $N_g - N_p = 0,039$.

Необходимо было проверить, как влияют на спекание талько-магнезитовой массы меньшие добавки TiO₂ — 0,5; 1,0 и 1,5%. Результаты испытаний даны в табл. 10.

Из табл. 10 видно, что введение 0,5% TiO₂ дает изделия с достаточно хорошими свойствами. Добавка же 1% TiO₂ дает возможность получить изделия с вполне хорошими показателями: кажущейся пористостью — 9,5—10,6% и пределом прочности при сжатии — 1306,2 кг/см².

Дальнейшее увеличение содержания TiO₂ приводит к еще большему уменьшению пористости массы, при этом не изменяется заметно прочность изделий. Но увеличение количества добавки TiO₂ до 1,5—2,0% нерационально, а в отношении усадки даже вредно.

Таким образом, для получения плотных форстеритовых изделий следует ограничить добавку TiO₂ одним процентом.

Механизм сильного минерализующего действия TiO₂ на основании данных проведенного нами петрографического анализа можно объяснить увеличением рекристаллизации форстерита, улучшение рекристаллизации — образованием твердого раствора Mg₂TiO₄ — Mg₂SiO₄, присутствие

Таблица 10

Зависимость керамических свойств форстеритовых образцов от величины добавки TiO₂

Свойства	Добавка TiO ₂ , %			
	0,5	1,0	1,5	2,0
Усадка, % по <i>d</i> по <i>h</i>	10,3 12,7	10,6 13,7	12,3 14,4	12,2 14,8
	—	—	—	—
Объемный вес, г/см ³	2,47	2,71	2,77	2,82
Кажущаяся пористость, %	14,5—19,5	9,5—10,6	6,4—7,0	4,9—5,4
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	1110,8	1306,2	1376,4	1491,7

которого определяется повышением показателей преломления форстерита. По данным А. С. Бережного [12], форстерит, образуя твердые растворы с TiO₂, имеет более высокие показатели преломления, чем в чистом виде.

По нашим данным, показатели преломления форстерита с добавкой двуокиси титана выше, чем без добавок: для чистого форстерита $N_p = 1,646$; $N_g = 1,666—1,670$; для форстерита с добавкой TiO₂ $N_p = 1,662—1,666$; $N_g = 1,674—1,678$.

Таким образом, введение в полупродукт 1% TiO₂ позволяет получить форстеритовый огнеупор с высокими показателями плотности и прочности. Но усадка изделий получается при этом довольно большая, приблизительно 10%, что может привести при обжиге изделий к их деформации. Укрупнение зернового состава шихты до 2 мм не дало желаемых результатов.

Чтобы выяснить, как изменяется усадка образцов в определенном температурном интервале, образцы обжигались при 1100, 1300, 1400 и 1550°. Результаты приведены в табл. 11.

Таблица 11

Зависимость керамических свойств форстеритовых образцов от изменения температуры

Свойства	Температура обжига, °С			
	1100	1300	1400	1550
Усадка, % по <i>d</i> по <i>h</i>	0,28 0,27	1,20 1,65	5,0 5,9	10,6 13,7
	—	—	—	—
Объемный вес, г/см ³	1,72	1,76	1,99	2,71
Кажущаяся пористость, %	46,2	45,0	38,0	10,6
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	45,4	179,5	564,1	1306,2

Из табл. 11 видно, что при температуре обжига 1100 и 1300° усадка образцов мала. При 1400° она заметно возрастает и достигает 5% по диаметру и 5,9% по высоте. Еще на 5—7% она увеличивается при повышении температуры до 1550°. Контрольный обжиг образцов при 1600°

показывает, что увеличения усадки при этой температуре нет. Следовательно, при 1550° достигается постоянство объема.

Таким образом, к 1400° образцы дают примерно 50% усадки. Отсюда можно сделать вывод о необходимости двойного обжига форстеритовых огнеупоров: первого — при 1400° и второго — при 1550°. Это даст возможность получить высококачественный недеформированный форстеритовый огнеупор.

Испытания на термостойкость показали, что полученный нами форстеритовый огнеупор не уступает в этом отношении форстеритовым огнеупорам, изготовленным из другого магнезиально-силикатного сырья. Огнеупорность полученного нами материала, обычного и плотного, выше 1800°, температура деформации под нагрузкой соответственно 1560 и 1570—1590°, что вполне отвечает требованиям к форстеритовым огнеупорам.

Таким образом, серия опытов дала вполне положительные результаты получения плотных форстеритовых огнеупоров. Это позволяет рекомендовать для изготовления последних такой состав массы: 100% полупродукта, полученного из талька и необожженного магнезита, из расчета 60% талька и 40% окиси магния, обожженных при 1350°, с добавкой 1% TiO_2 . Рекомендуется двукратный обжиг продукта: при 1400 и 1550°.

Выводы

1. Для металлургической промышленности Сибири необходимо создать собственную базу огнеупоров, в частности форстеритовых. Такой базой могут стать богатые запасы талька Киргитейского месторождения Красноярского края. Киргитейский тальк является ценным материалом для производства форстеритовых огнеупоров, обладающим рядом преимуществ перед другими видами магнезиально-силикатного сырья.

2. Впервые изученная кинетика образования форстерита из талька с добавками необожженного, каустического и металлургического магнезита показала целесообразность применения в качестве форстеритобразующей добавки к тальку необожженного магнезита.

3. На основе лабораторных исследований впервые установлена возможность получения из киргитейского талька с добавкой необожженного талькового магнезита форстеритового огнеупора двух типов: обычного, имеющего такие же показатели, как и у ранее изготовленных форстеритовых огнеупоров из оливинитового, дунитового и серпентинитового сырья, и плотного, с кажущейся пористостью 9,0—10,6% и 20,5%, пределом прочности при сжатии 1375 $кГ/см^2$ и 901,1 $кГ/см^2$. Плотный форстеритовый огнеупор получен из того же брикета, что и обычный, но с добавками в первом случае 1% TiO_2 , во втором — 5% Fe_2O_3 .

4. Показано сильное минерализующее действие добавки двуокиси титана на спекание форстерита, механизм которого можно объяснить увеличением рекристаллизации форстерита в присутствии данной добавки.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
25/1 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Аршинов, К вопросу о форстеритсодержащих огнеупорах. Минеральное сырье, № 3, 1931.
2. В. П. Иванова, К. М. Феодотьев, О диагностике и количественном опреде-

3. Тальк. Сборник, Промстройиздат, 1952.
4. А. И. Августиник, В. С. Вигдергауз, Свойства талька при нагревании. Огнеупоры, № 5, 1948.
5. А. И. Августиник, Л. И. Сверчкова, Кинетика дегидратации талька. ЖПХ, т. XXII, № 10, 1949.
6. А. И. Августиник, П. З. Тандура, Л. И. Сверчкова, О механизме реакций в тальке при нагревании. ЖПХ, т. XXII, № 11, 1949.
7. П. С. Мамыкин, Огнеупорные изделия. Metallurgizdat, 1955.
8. Методы химического анализа огнеупорного сырья и изделий. Metallurgizdat, 1954.
9. Я. В. Ключаров, В. С. Городецкий, Хромо-периклазо-форстеритовые высокоогнеупоры из талько-магнезитовой мелочи. Тр. Гипроцемента, вып. XV, 1952, вып. XVI, 1953.
10. В. М. Цыпкина, Форстеритовые огнеупоры из серпентинитов, Огнеупоры, № 6, 1946.
11. А. С. Бережной, Использование силикатов магния для получения огнеупоров. ЖПХ, т. XIII, № 6, 1940.
12. А. С. Бережной, Исследование системы $MgO - CaO - TiO_2 - SiO_2$ (с точки зрения использования ее для технологии высокоогнеупорных материалов). Огнеупоры, № 10, 1950.

М. Б. ЧЕЛЬЦОВ

К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ ПОЕЗДОВ

Неуклонное повышение скоростей движения на железнодорожном транспорте является залогом его успешной работы, залогом полного удовлетворения постоянно растущих потребностей народного хозяйства страны в железнодорожных перевозках.

За годы шестой пятилетки техническая скорость движения поездов должна быть увеличена примерно на 10—12%, а коммерческая — более чем на 20%. Повышение скорости будет достигнуто путем внедрения технически более совершенных видов локомотивов — электровозов и тепловозов, а также благодаря максимальному использованию имеющихся на транспорте внутренних резервов.

Среди внутренних резервов повышения технической скорости (увеличение силы тяги по сцеплению, улучшение состояния пути, которое позволило бы увеличить скорость до конструктивной скорости грузовых локомотивов, внедрение передовых методов вождения, уменьшение числа предупреждений, ликвидация задержек поездов у закрытых сигналов и пр.) особый интерес представляет возможность повышения допустимых скоростей движения при прохождении станции.

Так, повышение скорости движения по станционным путям двух пунктов, ограничивающих перегон с 25 до 40 км/час, при длине перегона 10,5 км приводит к повышению технической скорости на данном перегоне на 6,9 км/час (Ю. Рязанцев, А. Кудрявцев, Некоторые резервы повышения технической скорости движения поездов. Железнодорожный транспорт, № 5, 1954).

Как известно, скорость движения по станционным путям ограничивается допустимой скоростью движения по стрелкам. Особенно сказывается это ограничение при движении на отклоненный боковой путь вследствие значительных по величине горизонтальных усилий, возникающих при входе локомотива в стрелочный перевод.

В методах определения этих усилий, от которых зависит в конечном счете величина допустимой скорости, много условностей, приводящих к большим погрешностям. Это в значительной степени объясняется отсутствием данных о боковой упругости стрелочного перевода и деформациях остряка под воздействием вертикальной и горизонтальной нагрузок.

В Транспортно-энергетическом институте ЗСФАН СССР проведены экспериментальные наблюдения над упругой податливостью остряка* в горизонтальной плоскости, которые позволили выяснить:

1) зависимость между действующей горизонтальной силой и вызванными ею деформациями остряка;

* Здесь и в дальнейшем под деформациями остряка или под его жесткостью понимаются деформации или жесткость стрелочного перевода в пределах остряка.

2) распространение деформации остряка по его длине от действия горизонтальной силы;

3) влияние вертикальной нагрузки на величину бокового отжатия перевода.

Эксперимент выполнялся на действующем стрелочном переводе типа Р43 с крестовиной марки 1/11, уложенном на песчаном балласте с примесью гравия; корневое крепление остряков шкворневого типа. Отклонения в размерах перевода не превышали допустимых.

Для проведения опыта была собрана установка, схематически изображенная на рис. 1. Горизонтальное усилие на этой установке создается винтовой стяжкой 3, регистрируется динамометром 2 и через струбцину 1 передается на остряк. Стяжка, динамометр и струбцина соединены 17-миллиметровым тросом, свободный конец которого за стяжкой соединен с захватом 4, подведенным под подошву рельса соседнего пути.

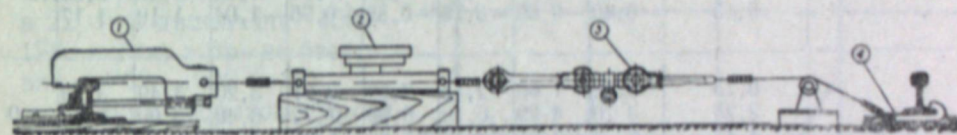


Рис. 1. Схема установки для экспериментальных наблюдений над упругой податливостью остряка стрелочного перевода в горизонтальной плоскости.

Горизонтальная нагрузка на остряк создавалась при наличии подвижного состава на соседнем пути, чем увеличивалась жесткость такого своеобразного закрепления.

Наблюдения над боковой упругостью остряка и связанными с ним явлениями проводились как при наличии в исследуемом сечении вертикальной нагрузки примерно в 22 т, так и без нее. Вертикальная нагрузка создавалась накатыванием электровоза серии ВЛ-22^м на стрелочный перевод в «противошерстном» направлении. При этом песочные трубы крайней колесной пары были сняты, и она подходила вплотную к струбцине.

Для определения жесткости остряка в различных сечениях действующее горизонтальное усилие H последовательно прикладывалось в точках, расположенных от остряка пера на расстояниях 0,75; 2,25; 3,80; 5,20 м, то есть отстоящих друг от друга приблизительно на 1,5 м. Точка приложения силы H находилась на расстоянии 13 мм от верхней грани головки рельса.

На таком же уровне замерялись полные боковые отжатия остряка. Измерение отжатий осуществлялось циферблатными индикаторами, укрепленными на специальных штативах и установленными с внутренней стороны остряка с предварительным отклонением стрелки прибора на 10—11 мм. Показания индикаторов регистрировались при каждом изменении прикладываемого усилия на 1 т.

Полученные экспериментальные данные (табл. 1) позволяют проследить изменения деформации остряка в зависимости от величины действующего горизонтального усилия $\xi = f(H)$ и распространения деформации остряка по его длине $\xi = f_1(L)$.

Анализируя данные табл. 1, можно сделать следующие выводы:

1. Существенные деформации остряка наблюдаются по всей его длине независимо от точки приложения горизонтального усилия.

2. Рост деформаций остряка несколько замедляется по мере увеличения приложенной горизонтальной силы, то есть более слабая на-

Таблица 1

		Боковые отжатия остряка, мм								Вертикальная нагрузка, т	
Расстояние точки приложения H от остряка пера, м	Расстояние от остряка пера до места установки индикатора, м	При горизонтальном усилии H , т									
		1	2	3	4	5	6	7	8		
0,75	0,75	2,02	3,12	4,00	4,84	5,57	6,43	7,20	7,94	0	
	2,75	1,30	2,16	2,74	3,20	3,59	3,93	4,20	4,46		
	3,80	0,60	1,08	1,36	1,55	1,72	1,83	1,87	1,98		
	6,15	-0,67	-0,95	-1,01	-1,08	-1,15	-1,18	-1,20	-1,22		
	0,75	0,64	1,24	1,83	2,37	2,92	3,44	3,95	4,50	22	
	2,75	0,28	0,51	0,80	1,06	1,28	1,51	1,73	1,99		
	4,45	0,07	0,13	0,20	0,28	0,34	0,41	0,47	0,56		
	6,15	-0,40	-0,63	-0,76	-0,88	-0,96	-1,04	-1,10	-1,17		
2,25	0,75	0,88	1,60	2,13	2,56	2,91	3,20	3,49	3,73	0	
	2,25	3,20	4,89	6,10	6,98	7,72	8,40	9,00	9,60		
	4,45	2,24	3,61	4,49	5,04	5,40	5,68	5,85	5,99		
	2,25	0,95	1,64	2,27	2,83	3,41	3,99	4,41	4,89	22	
	3,80	0,65	1,24	1,78	2,24	2,63	2,96	3,28	3,53		
	5,20	0,15	0,18	0,20	0,23	0,24	0,26	0,28	0,29		
	3,80	0,75	0,41	0,70	0,98	1,26	1,45	1,64	1,80	1,96	0
		2,75	2,72	4,00	4,93	5,64	6,22	6,70	7,13	7,53	
3,80		4,33	6,01	7,30	8,28	9,09	9,64	10,11	10,52		
6,15		0,20	0,44	0,60	0,79	0,98	1,15	1,26	1,41		
3,80		1,60	2,49	3,06	3,55	3,98	4,45	4,74	5,07	22	
6,15		0,12	0,35	0,45	0,58	0,74	0,84	0,90	1,06		
5,20		0,75	0,05	0,10	0,15	0,20	0,24	0,28	0,34	0,42	0
		2,75	1,20	1,90	2,28	2,57	2,80	2,99	3,20	3,33	
	5,20	3,41	4,56	5,33	6,00	6,62	7,20	7,69	8,28		
	6,15	1,52	2,31	2,84	3,31	3,72	4,04	4,33	4,62		
	5,20	1,34	2,16	2,70	3,15	3,54	3,98	4,27	4,57	22	
	6,15	0,84	1,56	2,00	2,35	2,62	2,91	3,17	3,46		

альная нагрузка вызывает сравнительно большие деформации. Это явление объясняется наличием различных неплотностей в стрелочном переводе, допускающих перемещение рельса по подкладке, подкладки по шпале и шпалы по балласту. С увеличением горизонтального усилия неплотности постепенно исчезают, что приводит к увеличению жесткости.

3. Деформация остряка в сечении, проходящем через точку приложения горизонтального усилия, при отсутствии вертикальной нагрузки достигает значительной величины (10—11 мм).

4. Максимальная деформация в том же сечении остряка при наличии вертикальной нагрузки, равной примерно 22 т, уменьшается почти в 2 раза (4,5—5,0 мм). При этом зависимость между упругим перемещением остряка и приложенным горизонтальным усилием имеет несколько более прямолинейный характер, чем при отсутствии вертикальной нагрузки.

5. Наличие вертикальной нагрузки почти не изменяет характера распространения деформации по длине остряка, но уменьшает ее величину.

6. Определение боковой жесткости стрелочного перевода в пределах остряка для наибольшего усилия (8 т), достигнутого в период эксперимента (рис. 2), показало, что жесткость остряка в горизонтальной плоскости достигает наибольших значений у остряка пера и его корня, изменяясь при наличии вертикальной нагрузки в 22 т в диапазоне 1580—1780 кг/мм, а при ее отсутствии — 760—1000 кг/мм.

Таким образом, проведенные экспериментальные наблюдения позволили установить величину боковой упругости стрелочного перевода, констатировать ее закономерные изменения по длине остряка в пределах 10—12% и выяснить влияние вертикальной нагрузки на величину боковых отжатий. Одновременно выявлена возможность для предварительной оценки жесткости стрелочного перевода в горизонтальной плоскости проводить ее определение без вертикальной нагрузки (что практически легче) и полученную жесткость увеличить в 1,8—2,0 раза.

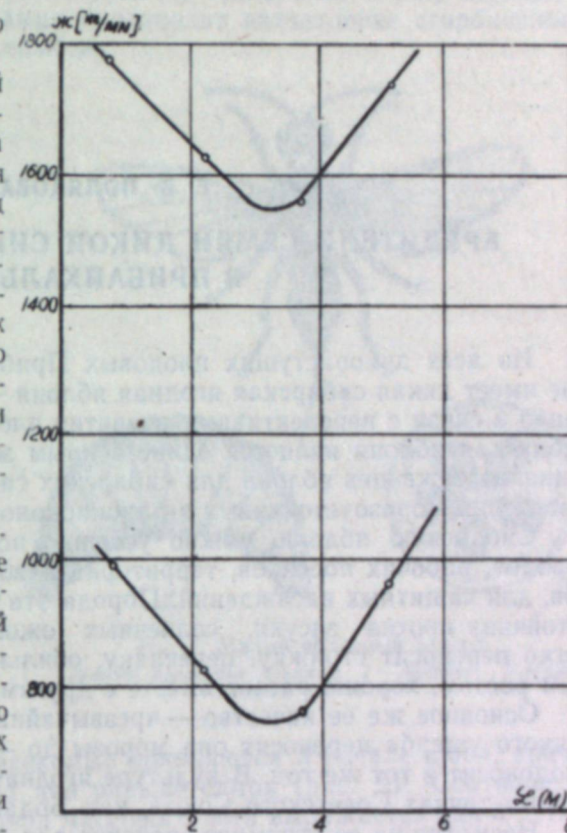


Рис. 2. Изменение боковой жесткости стрелочного перевода в пределах остряка.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
20/XII 1957

Е. В. ПОЛЯКОВА

ВРЕДИТЕЛИ СЕМЯН ДИКОЙ СИБИРСКОЙ ЯБЛОНИ
В ПРИБАЙКАЛЬЕ

Из всех дикорастущих плодовых Прибайкалья наибольшее значение имеет дикая сибирская ягодная яблоня — *Malus pallasiana* Juz., особенно в связи с перспективами развития плодоводства в Сибири. Дикая сибирская яблоня является единственным местным подвоем при выращивании саженцев яблони для сибирских садов, в селекции служит для выведения морозоустойчивых и раноплодоносящих сортов.

Сибирскую яблоню можно успешно использовать при озеленении городов, рабочих поселков, территорий заводов, разбивке садов и парков, для защитных насаждений. Порода эта не требовательна к почвам, устойчива против засухи, солнечных ожогов, излишнего увлажнения, легко переносит стрижку, пересадку, обильно цветет, отличается быстрым ростом, хорошо растет вместе с другими породами деревьев.

Основное же ее качество — чрезвычайная морозоустойчивость. Без всякого ущерба переносит она морозы до -60° , после чего нормально плодоносит в тот же год. В культуре ягодная яблоня растет в таких северных точках Советского Союза, как Бодайбо, Киренск, Витим.

Несмотря на ее огромное значение для плодоводства Сибири, в особенности Прибайкалья, она до сих пор изучена недостаточно. Сведения же по ее энтомофауне отсутствуют вовсе. Поэтому отсутствуют и необходимые меры борьбы с рядом вредителей яблони, в том числе и с вредителями семян, что нередко приводит к срыву заготовок семян.

В данной статье мы рассматриваем только насекомых, повреждающих семена дикой сибирской яблони.

В результате исследований установлено, что непосредственно вредителями плодов и семян сибирской яблони являются насекомые трех видов: малый яблонный семеед — *Megastigmus mali* Nic., яблонный пилильщик — *Hoplocampa testudinea* Kl. и боярышниковый листоед — *Lochmea crataegi* Först. Два первых для Прибайкалья отмечаются впервые.

Малый яблонный семеед (рис. 1) в литературе [1] отмечен только для Западной Сибири. Как нами установлено, в Прибайкалье этот вредитель встречается повсеместно, в равной степени как в природе, так и в садах, и парках.

Взрослое насекомое малого яблонного семееда обладает довольно резким половым диморфизмом. Самец и самка отличаются друг от друга величиной, окраской, имеются некоторые различия и в строении их тела.

Самка равномерно рыжеватая, с темными пятнами, постепенно сливающимися с общим фоном. Она значительно крупнее самца, длина ее 2,5—3,5 мм, размах крыльев 5,0—6,0 мм. Стерниты третьего — восьмого сегментов брюшка самки имеют выросты, образующие подобие щетки. У самцов этого нет. Длина самца 1,5—2,2 мм, размах крыльев 3,5—

4,3 мм. Общий тон его окраски светлее, темные пятна более яркие, почти черные, резко очерчены. Переднегрудь по отношению к телу находится под углом, поэтому тело самца производит впечатление сгорбленного. У самки «горбатость» едва заметна.

Личинка беловато-прозрачная, совершенно голая, мягкая, в поперечнике круглая. Длина ее 1,5—1,7 мм. Челюсти сильно хитинизированы, почти не прекращающиеся движения их очень ограничены и однообразны, напоминают движения режущих ножниц. Личинки, извлеченные из семян, совершенно беспомощны; они могут производить только несложные сократительные движения, то сгибая, то разгибая тело.

Зимует малый яблонный семеед в стадии личинки в опавших или оставшихся на деревьях плодах. Окукливаются личинки весной, во второй половине мая. Взрослые насекомые появляются в начале июня, причем самцы выходят на один-два дня раньше самок (рис. 2). Соотношение числа самцов и самок в период массового лета выражается как 3 : 4.

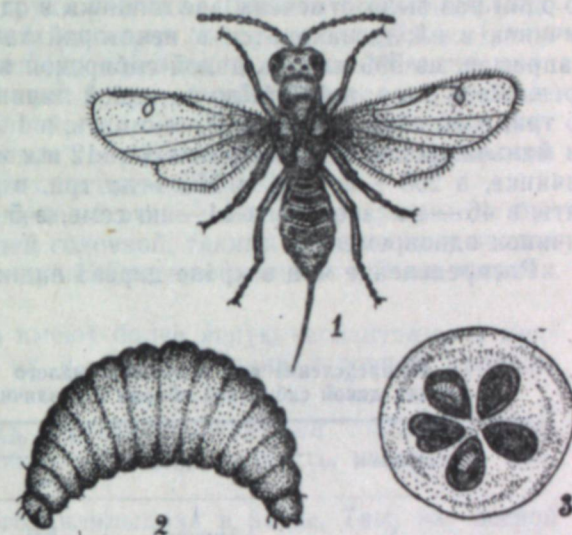


Рис. 1. Малый яблонный семеед.

1 — взрослое насекомое (самка), 2 — личинка, 3 — разрез плода с личинками.

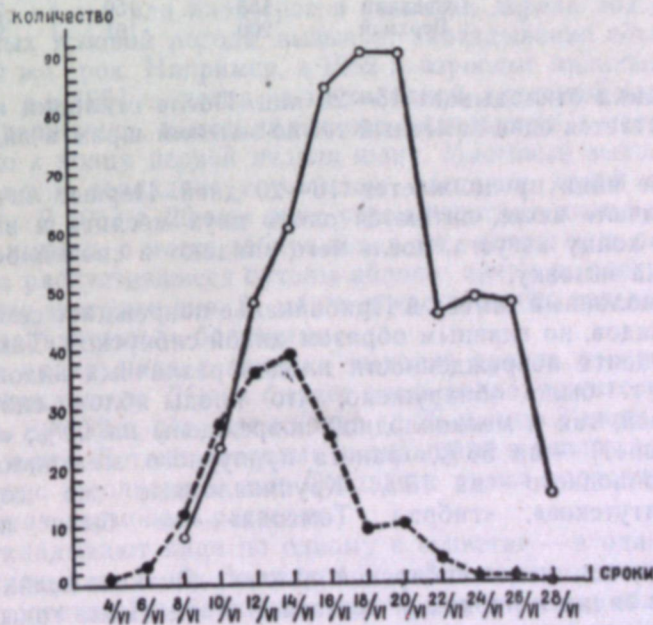


Рис. 2. Динамика численности малого яблонного семееда в период лета (на основании отлова насекомых эксгаустером в ранние утренние часы). Иркутск, 1953 г.

Сплошная линия — самки, пунктирная — самцы.

Яйцекладка начинается во второй декаде июня. В 1953 г. массовая яйцекладка наблюдалась 18—22 июня. В один плод откладывается чаще всего по 1—2 яйца, иногда по 3—4 и больше, но обязательно в разные семечки. Среди нескольких тысяч просмотренных нами плодов только один раз были отмечены две личинки в одном семечке. Число яиц или личинок в плоде находится в некоторой зависимости от его размера. Например, из 995 плодов дикой сибирской яблони, диаметр которых не превышает 8 мм, в 487 было по одной личинке, в 378 — по две, в 106 — по три, в 16 — по четыре, в 7 — по пять, в 1 — по шесть. В плодах яблони маньчжурской с диаметром в 11—12 мм из 1038 в 150 было по одной личинке, в 295 — по две, в 265 — по три, в 178 — по четыре, в 84 — по пять, в 46 — по шесть, в 14 — по семь, в 5 — по восемь и в 1 — десять личинок одновременно.

Распределение яиц в кроне дерева видно из табл. 1.

Таблица 1

Распределение яиц и личинок малого яблонного семееда в плодах дикой сибирской яблони в различных частях кроны дерева

№ пробы	Ярусы	К-во плодов на ветке		% поврежденности
		всего	поврежденных	
1 (южный сектор кроны)	Нижний	531	340	64
	Средний	262	162	62
	Верхний	121	84	69,4
2 (северный сектор кроны)	Нижний	185	150	81
	Средний	122	74	61
	Верхний	202	164	81
3	Нижний	200	193	96,5
	Средний	153	150	98
	Верхний	200	191	95,5

Одна самка откладывает 15—20 яиц. После откладки яйца снаружи плода остается едва заметный темно-зеленый шрам в виде точечной бороздки.

Развитие яйца продолжается 18—20 дней. Первые личинки появляются в начале июля, питаются около двух месяцев и заканчивают свой рост к концу августа, после чего впадают в спокойное состояние и остаются на зимовку.

Малый яблонный семеед в Прибайкалье повреждает семена яблонь различных видов, но главным образом дикой сибирской. Так, при определении процента поврежденности плодов различных видов яблонь в августе 1953 г. было обнаружено, что плоды яблони сибирской как крупноплодной, так и мелкоплодной повреждены на 90%, «райки пензенской» (ранет) — на 56%, ранета пурпурного мелкоплодного — на 25%, крупноплодного — на 15%. Крупноплодные же сорта «тунгус», «институтское», «гибрид Томсона» — не были повреждены вовсе.

Зараженность плодов сибирской яблони одинаково велика как в природе, так и в садах и парках, и достигает в отдельные годы в среднем 70% и более.

Яблонный пилильщик (рис. 3А) — широко распространенный вредитель плодовых насаждений. В Прибайкалье он встречается как в садах, так и в естественных зарослях дикой сибирской яблони. Одна-

ко в садах он вредит значительно сильнее, чем в природе. В годы исследований повреждения в садах составляли 25—30%, в природе — только 5—7%.

У прибайкальских особей, в отличие от европейских, темное только брюшко, спинная же сторона груди светлая. Личинки прибайкальских пилильщиков значительно меньших размеров (не превышают 7,3 мм), чем европейских (11—12 мм), имеют три возраста, а не два. Меньшие размеры, а может быть, и наличие трех возрастов объясняются, по всей вероятности, тем, что личинки яблонного пилильщика в Прибайкалье приспособились к развитию главным образом в плодах дикой сибирской яблони, диаметр которых не превышает 8 мм.

Только что отродившиеся личинки очень нежные, прозрачные, с бурой, а позднее черной, блестящей головкой, такими же ногами и анальным щитком, с неясной сегментацией. Средняя длина их 1,5 мм, ширина головной капсулы 0,3 мм.

Личинки второго возраста имеют более ясную сегментацию и мелкие полоски на теле. Размер их 4—5 мм, ширина головной капсулы 0,6 мм.

Личинки третьего возраста с рыжевато-желтыми головкой, ногами и анальным щитком; способны выделять жидкость, пахнущую клопами.

Зимуют личинки яблонного пилильщика в почве. Там же весной окукливаются. Сроки окукливания в сильной степени зависят от температурных условий. Например, в 1953 г. окукливание в природе происходило между 14 и 20 мая; личинки, взятые 27 апреля в лабораторию, окуклились 1—2 мая, а взрослые пилильщики вышли из них 11 мая. Стадия куколки в природе продолжается 10—12 дней.

К началу цветения яблони развившиеся взрослые пилильщики покидают места зимовки и поднимаются в кроны деревьев. Сроки лёта вредителя тесно связаны с фенологией кормового растения.

Отставание на тот или иной срок в развитии дерева под влиянием неблагоприятных условий погоды вызывает запаздывание лёта пилильщика на такой же срок. Например, в 1952 г. взрослые пилильщики появились 28 мая, а в 1951 г., когда из-за холодной, затяжной весны цветение яблонь задержалось, выход яблонного пилильщика с мест зимовки начался только к концу первой недели июня. Массовый выход пилильщика обычно точно совпадает с началом цветения дикой сибирской яблони. В 1953 г. 29 мая рано утром взрослые пилильщики, вылетая с мест зимовки, в массе забирались в уже достаточно разрыхленные, но еще не распутившиеся бутоны яблони: цветы ее раскрылись во второй половине этого же дня. 31 мая в почве остались только куколки, пораженные паразитами и болезнями.

Яблонные пилильщики с зимовки выходят вполне половозрелыми, в питании не нуждаются. Лёт их бывает очень непродолжителен, в среднем 7—8 дней. В 1952 г. лёт происходил с 28 мая по 3 июня, в 1953 — с 27 мая по 5 июня. Летают взрослые пилильщики в теплые часы суток, преимущественно в солнечные дни. Остальное время проводят главным образом в цветах кормового растения.

Самки откладывают яйца по одному в соцветие — в один какой-то цветок. Как указывает В. Ф. Болдырев [2], одна самка может отложить до 80 яиц. В условиях Прибайкалья, где период цветения яблонь не более 7—8 дней, эта цифра несомненно слишком велика, принимая во внимание, что яйца откладываются по одному. Для установления количества откладываемых яиц нами было вскрыто 10 самок на следующий день после массового вылета пилильщика. В яичниках у двух из них было

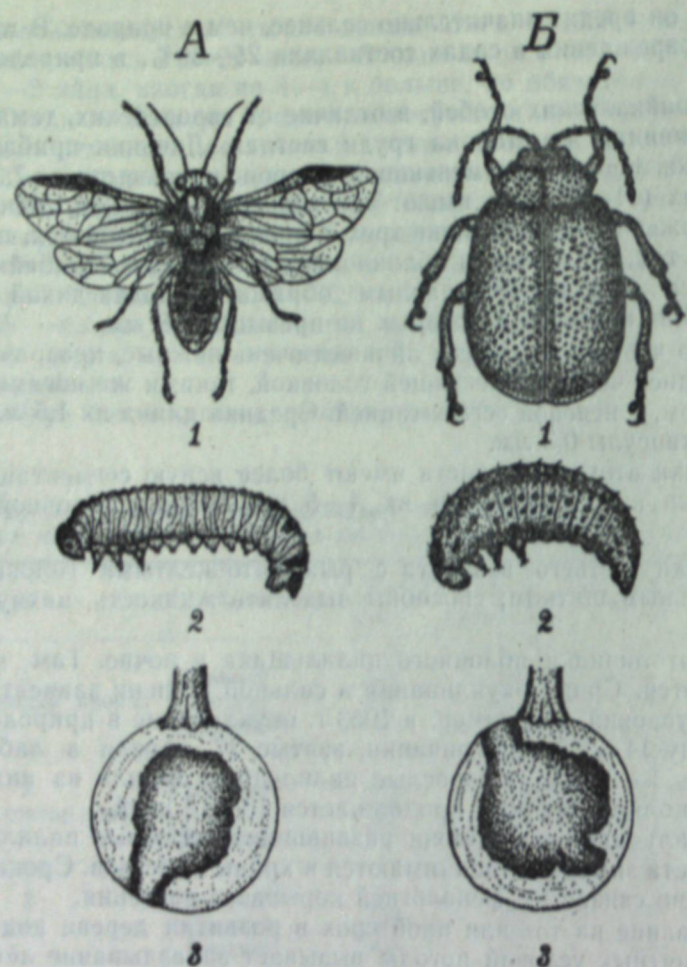


Рис. 3.
А. Яблонный пилильщик:
1 — взрослое насекомое; 2 — личинка, 3 — повреждение.
Б. Боярышниковый листоед:
1 — жук, 2 — личинка, 3 — повреждение.

обнаружено по 12 яиц, у трех — по 15, у остальных особей — 10, 13, 14, 16 и 18 яиц. Все яйца были вполне зрелыми.

В 1953 г. массовая яйцекладка наблюдалась 1—3 июля. Развитие яйца длится 6—7 дней. Первые личинки пилильщика в 1952 и 1953 гг. появились в саду 6—7 июня. Массовый выход их наблюдался 8—10 июня, в первые же дни после окончания цветения яблони, когда завязи еще только оформились.

Отродившиеся молодые личинки прогрызают вход во внутреннюю часть плода у места соединения венчика с завязью. По расположению входного отверстия можно легко отличить повреждения, сделанные пилильщиком, от повреждений другими насекомыми, например боярышниковым листоедом, который входное отверстие всегда прогрызает возле самой плодоножки (см. рис. 3). Характер выедания внутренней части плода личинками обоих видов вредителей очень сходен.

Личинки первого возраста питаются сердцевинной завязи с еще не сформировавшимися семенами. Уничтожив на $\frac{1}{3}$ или $\frac{1}{4}$ внутренность плода, личинка первый раз линяет и покидает плод. При этом личинная шкурка или остается в плодике, или, что бывает чаще, выдергивается

личинкой при выходе. Затем личинка забирается в другой плод, обычно соседний в этом же соцветии.

Личинка второго возраста сменяет один или два плода и затем линяет. Каждый возраст личинки в среднем продолжается одну неделю. Так, в 1952 г. первая линька происходила 15—20 июня, вторая — 25—30 июня, в 1953 г. соответственно 13—15 и 20—25 июня. Уход личинок на зимовку в 1952 г. наблюдался с 7 по 12 июля, в 1953 г. — с 1 по 5 июля.

Личинка в процессе развития, которое продолжается 20—26 дней, повреждает 5—6 плодов дикой сибирской ягодной яблони и более.

За весь период наблюдений нами ни разу не отмечены 2 личинки или больше одновременно в одном плоде. Уползающая из плода личинка использует для выхода то же отверстие, через которое она вползла. В поврежденных плодах остается ржаво-бурая червоточина из экскрементов и остатков пищи. Плоды, покинутые личинками, некоторое время остаются на дереве, а затем падают, будучи уже пустыми. Поэтому не имеют смысла сбор и уничтожение падалицы в целях борьбы с яблонным пилильщиком, рекомендуемые М. П. Поповой [3].

Массовый уход личинок на зимовку происходит в начале июля. Покидая плоды, личинки пассивно падают на землю, зарываются в верхний слой почвы и там коконируются. Сосредотачиваются коконы главным образом в пределах проекции кроны. Глубина залегания личинок коконов яблонного пилильщика в почве, несмотря на очень низкие зимние температуры и сравнительно небольшой снеговой покров, невелика. Наибольшее количество личинок коконируется на глубине 2—5 см и значительно меньшее — на глубине 5—10 см. В пределах от 10 до 15 см нами были найдены только коконы с погибшими личинками, а глубже они отсутствовали вовсе (табл. 2).

Боярышниковый листоед повреждает семена дикой сибирской яблони в несколько меньшей степени, чем предыдущие два вида, но в годы массового размножения может быть серьезным препятствием при заготовках семян.

В местных условиях боярышниковый листоед встречается как в садах и парках, так и в природе. В обычные годы в большей степени, чем сибирскую яблоню, он повреждает боярышник. При количественных учетах с боярышника собирали примерно в 3,5 раза больше жуков, чем с яблони.

Морфология этого вида достаточно подробно описана Д. А. Оглоблиным [4]. Среди многочисленных экземпляров, собранных в Прибайкалье, каких-либо особенностей в строении или окраске листоеда не обнаружено.

Зимуют жуки. Выход их с мест зимовки начинается в первых числах мая. С возвратом холодов, что очень часто наблюдается в Прибайкалье, жуки снова укрываются до наступления новых теплых дней. Поднявшись в кроны деревьев, жуки с первых же дней начинают питаться, объедая еще не раскрывшиеся почки. Массовый лёт и спаривание наблюдаются во второй декаде мая. Летают жуки только в ясные солнечные дни. В холодные дни и ночью они прячутся в укрытия, глав-

Таблица 2

Количество зимующих на различной глубине коконов яблонного пилильщика (пл. 50×50 см, Иркутск, май 1953 г.)

№ почвенной пробы	Глубина, см			
	до 2	2—5	5—10	10—15
1	45	69	24	5
2	38	60	19	2
3	63	58	30	2
4	47	61	16	3
5	67	53	12	5

ным образом под деревьями. Поэтому отряхивание деревьев в целях уничтожения жуков в холодные дни не приведет к нужным результатам.

Держатся жуки на деревьях до конца мая, отдельные экземпляры — до середины июня. Яйцекладка начинается в конце первой декады мая, массовая яйцекладка обычна во второй декаде мая. Яйца откладываются по одному, сначала на только что развернувшиеся листочки, позднее на цветоножки или, что бывает реже, на черешки листьев. Одна самка откладывает 20—30 яиц.

Прикрепляются яйца к поверхности субстрата очень прочно. Личинка выходит через боковое отверстие так, что хорион сохраняется совершенно целым и долго еще держится на месте откладки, отличаясь от живого яйца сероватым оттенком.

Первые личинки боярышничкового листопада в природе появляются в конце первой декады июня. В 1952 г. они появились 6 июня, в 1953 г. — 9 июня. Развитие яйца боярышничкового листопада длится 27—28 дней. Такое продолжительное развитие яиц объясняется, по всей вероятности, тем, что май в Прибайкалье обычно очень холодный, нередко с отрицательными температурами.

Личинки первого возраста мелкие, очень подвижные. В этом проявляется их приспособленность к условиям существования: в первый же день жизни совершить длинный и трудный путь с листа на ближайший плодик. На плодике личинка прогрызает у самой плодоножки круглое отверстие и проникает внутрь. Уничтожив частично внутреннюю часть плода, она покидает его через входное отверстие. Затем забирается в новый плод, где первый раз линяет. В процессе развития личинка боярышничкового листопада, как и яблонного пилильщика, сменяет 6—7 плодов.

Плоды, поврежденные личинками боярышничкового листопада, опадают только после их ухода.

В первых числах июля развитие личинок заканчивается, они уходят в почву, где через 5—6 дней окукливаются.

Куколки лежат свободно, без всякого кокона или колыбельки. Первое время они белые, с прозрачными придатками, в начале второй недели развития начинают темнеть и через 10—12 дней превращаются в жуков.

В конце июля часть молодых жуков появляется на некоторое время (3—5 дней) на деревьях и затем уходит на зимовку. Оставшиеся в почве жуки выходят оттуда только весной.

Меры борьбы с вредителями семян дикой сибирской яблони очень осложняются тем, что вредители в стадии питания ведут скрытый образ жизни. Особенно это характерно для малого яблонного семееда, личинки которого проходят весь процесс развития в одном и том же семени, ни разу не появляясь на поверхности своего надежного убежища.

В борьбе с насекомыми всех трех видов можно применять перекопку приствольных кругов на глубину 15—20 см, чтобы создать неблагоприятные условия для зимующих вредителей.

Сбор падалицы и оставшихся на дереве плодов целесообразен в борьбе против малого яблонного семееда, личинки которого в плодах остаются до весны. Это единственное достаточно эффективное средство, с помощью которого в садах и парках можно целиком освободиться от повреждений семян сибирской яблони малым яблонным семеедом.

Собирать падалицу для уничтожения личинок боярышничкового листопада и яблонного пилильщика нет смысла, так как поврежденные плоды опадают много времени спустя после ухода из них личинок (сбрасывание поврежденной завязи начинается в третьей декаде июля, а личинки уходят к концу первой пятидневки этого месяца).

Против яблонного пилильщика и боярышничкового листопада можно рекомендовать обычное отряхивание деревьев в ранние утренние часы. Особенно большой эффект дает отряхивание деревьев с яблонным пилильщиком, который вылет с зимовки совершает в один день, и вся масса взрослых насекомых концентрируется в это время на деревьях.

Из химических мер борьбы можно рекомендовать следующие:

1) опыливание контактными ядами приствольных кругов в моменты вылета яблонного пилильщика с зимовки и ухода его личинок, а также вылета боярышничкового листопада на зимовку то есть либо в конце июня, либо в самом начале июля;

2) опрыскивание кишечными ядами листьев в период, когда личинки яблонного пилильщика и боярышничкового листопада переходят с одного плода на другой, то есть не позднее, чем через 4—5 дней после окончания цветения сибирской яблони; в условиях Прибайкалья таким сроком чаще всего будет 12—15 июня;

3) использование химических веществ против яблонного семееда как отпугивающего средства: опыления посадок в период массового лета и яйцекладки вредителя.

Восточно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
16.XII 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредители леса. Справочник. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
2. В. Ф. Болдырев, А. Н. Бухгейм и др., Основы защиты сельскохозяйственных растений от вредителей и болезней, ч. I, II, М., Сельхозгиз, 1936.
3. М. П. Попова, В. П. Соболева, Вредители и болезни плодово-ягодных культур. Сельхозгиз, М., 1951.
4. Д. А. Оглоблин, Листоеды фауны СССР, т. XXVI, ч. I, Изд. АН СССР, 1936.

Т. А. МЛАДОВА

**ВЛИЯНИЕ Пониженной температуры
на аммонифицирующую микрофлору
дерново-лесных почв Якутии**

Для почвенного климата Центральной Якутии характерно неблагоприятное распределение температуры и влажности почвы в течение теплого периода года. Весна здесь проходит очень быстро, и влажная почва не успевает достаточно прогреться. Летом при повышении температуры почвы она быстро иссушается. С августа начинают выпадать осадки, но в последней декаде августа — начале сентября наступают первые заморозки. Таким образом, в наиболее теплый летний период почвы недостаточно увлажнены, а благоприятная для развития микрофлоры влажность наблюдается, когда температуры почвы низкие (табл. 1).

Таблица 1
Среднемесячная температура и влажность дерново-лесной почвы Якутии за вегетационный период*

Месяцы	Температура на глубине, см				Влажность в % к абс. сухой почве на глубине 10—20 см
	5	10	15	20	
Май	6,1	5,1	3,7	2,8	20,8
Июнь	17,4	16,3	14,8	13,7	18,6
Июль	20,8	19,8	18,5	17,6	16,6
Август	17,0	16,1	15,3	14,9	18,0

* Данные Якутской станции Гидрометслужбы: по температуре почвы — за последние 11 лет, по влажности — за последние 6 лет.

Несомненно, подобное распределение температуры и влажности оказывает большое влияние на все микробиологические процессы, в том числе и на процессы аммонификации. Такое сочетание основных показателей почвенного климата приводит к торможению процессов минерализации и консервирует элементы питания растений в форме органической массы растительных и микробных остатков [1].

Ряд авторов отмечает слабый процесс разложения органического вещества в холодных северных почвах. Так, Р. А. Жукова [2], исследовавшая почвы Кольского полуострова, указывает на неблагоприятные температурные условия, в которых протекает жизнь почвенных микроорганизмов; хотя там, в отличие от Якутии, большинство осадков выпадает в теплый период, температура почвы в верхнем слое не поднимается выше 18°, следовательно, низкая температура задерживает активность бактерий во влажный период. Р. А. Жукова указывает на преобладание в почвах Кольского полуострова неспорозных форм бактерий, являющихся своеобразным индикатором степени разложения органического вещества. Е. Н. Мишустин [3] отмечает, что преобладание в почвах не-

спорозных форм бактерий говорит о неглубоком распаде органических остатков. В. В. Пономарева [4], изучавшая органические вещества в почвах Хибинского массива, пишет, что процессы разложения органических остатков в хибинских почвах идут замедленно и неполно, задерживаясь на промежуточных стадиях. Об этом же пишет Е. И. Цыпленкин [5].

Низкая влажность почвы является другим тормозом, задерживающим процессы минерализации.

Как указывалось выше, влажность дерново-лесной якутской почвы на глубине 10—20 см, по данным ряда лет, в наиболее теплые летние месяцы не поднимается выше 18,6% к весу почвы, или 30—36% от полной влагоемкости, в верхнем слое 0—10 см она значительно ниже. А наилучшие условия для интенсивного развития микроорганизмов создаются, как указывается в литературе [6, 7], в том случае, когда влажность почвы колеблется в пределах 60—70% от полной влагоемкости. В это время активность микроорганизмов достигает максимума, и в почве могут происходить интенсивные биохимические процессы. При недостатке влаги отмечается понижение микробиологической активности. В это время вместо микробиологических процессов в почве начинают преобладать ферментативно-химические.

В задачу нашего исследования входило проследить влияние пониженной температуры почвы на развитие бактерий-аммонификаторов, установить, какие группы аммонификаторов принимают участие в разложении органических остатков, как идет их развитие в дерново-лесной солонцевато-осолоделой почве с различной степенью увлажнения в различных температурных условиях и как пониженная температура (+5°) влияет на их видовой и количественный состав.

Подсчет общего количества микроорганизмов при посеве на мясопептонном агаре, проводившийся лабораторией микробиологии при почвенном отделе ЯФАН СССР, и сравнение полученных цифр с данными для других почвенно-климатических зон показывают, что микрофлора дерново-лесной почвы Якутского района количественно почти не отличается от микрофлоры центральных областей Союза. По данным Е. Н. Мишустина и М. И. Перцовской [7], в 1 г дерново-подзолистой почвы лесо-луговой зоны Московской области содержится 240 тыс. микроорганизмов в смешанном лесу и 1130 тыс. на пашне; в дерново-лесной солонцевато-осолоделой почве Центральной Якутии*, по данным лаборатории микробиологии ЯФАН СССР, — 489 тыс. в лесу и 1898 тыс. на пашне (пар).

Несмотря на несколько большее количество бактерий в якутской почве, разложение и минерализация органических остатков в ней происходит значительно медленнее, чем в почвах центральной полосы.

Для выяснения влияния температуры на интенсивность развития аммонификаторов в лаборатории были проведены опыты по следующей схеме.

1. Бралась почва дерново-лесная, солонцевато-осолоделая, окультуренная (с парующего поля), увлажнялась до 30% от полной влагоемкости абсолютно сухой почвы, в нее добавлялось 0,25% белка-казеина — для более интенсивного развития аммонификаторов.

Земля насыпалась в конические колбы по 15—20 г в каждую, которые помещали в термостаты: одна часть с температурой +28°, другая +5°. Чтобы влага не испарялась через ватные пробки, колбы ставились во влажный эксикатор; это позволяло поддерживать постоянную влажность.

* Колхоз им. Кирова Якутского района. Количество бактерий определялось на МПА. Числа взяты средние за полный вегетационный период.

Учет общего количества микроорганизмов на МПА и количества спорообразующих на МПА с сусллом производился через определенные промежутки времени. Посевы на средах выращивались при тех же температурах, при которых инкубировалась почва.

2. Та же почва увлажнялась до 50% от полной влагоемкости и компостировалась с казенном, как и в первом опыте.

Параллельно был заложен опыт с добавлением к почве 0,25% гороховой муки, чтобы определить влияние качества белка с различным составом аминокислот на бактерии-аммонификаторы. В табл. 2—5 отражено количество и видовой состав микрофлоры, которая находилась в почве до ее увлажнения, компостирования и выдерживания в соответственных температурных условиях.

Из исходной почвы производились посевы и выращивались при той же температуре, при которой инкубировалась почва, то есть при +28 и +5°.

Результаты микробиологических анализов показали, что рост бактерий в чашках Петри, выдержанных при +5°, задерживается по сравнению с ростом в чашках при +28°. Подсчет общего числа бактерий, выращенных в термостате при +28°, обычно можно было производить уже на 4—5-й день; рост же при +5° был замечен лишь на 12—15-й день; и наиболее удобными для дифференцированного подсчета были 20—25-й день, причем у спорообразующих форм при посеве на МПА с сусллом эта задержка в росте увеличивалась еще на 5—6 дней. Аммонифицирующая неспороносная микрофлора, растущая на МПА в данной почве, представлена в основном двумя группами: *Pseudomonas* и *Mycobacterium* (табл. 2).

Таблица 2

Общее количество неспороносных бактерий на МПА при 30-процентной влажности (в 1 г воздушно-сухой почвы).

Продолжительность инкубации почвы	К-во бактерий			
	всего, тыс.	в том числе, %		
		<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas herbicola</i>	<i>Mycobacterium</i>
Температура + 28°				
Исходная почва	10150	24,1	—	73,1
3 дня	14600	55,9	36,6	—
7 >	22300	90,3	1,1	3,8
14 >	25600	91,0	1,4	6,0
21 >	18600	63,2	—	23,1
30 >	8950	68,6	—	26,7
65 >	4450	—	—	88,7
Температура + 5°				
*Исходная почва	12800	70,5	—	24,2
14 дней	10450	52,6	2,3	44,8
30 >	19850	30,1	12,5	57,1

Из табл. 2 видно, что температура оказывает большое влияние на численность микроорганизмов. При +28° число бактерий достигает максимума на 7—14-й день инкубации почвы, затем количество пищи уменьшается и соответственно падает число бактерий. При пониженной температуре процесс увеличения числа бактерий резко замедляется: если через 30 дней инкубации почвы при +28° ясно видно падение числен-

ности микроорганизмов, то при +5° количество их только начинает увеличиваться.

Анализируя рост спорообразующих бактерий на МПА с сусллом (табл. 3), мы обнаружили, что *Bac. mesentericus*, *Bac. cereus*, *Bac. adhaerans* не росли при +5°. Чистые культуры *Bac. mycoides* и *Bac. cereus*, посеянные нами специально для проверки предположения о тормозящем влиянии пониженных температур на развитие отдельных бактерий, при +5° в течение двух месяцев не дали на чашках сколько-нибудь заметного роста. При перенесении чашек в помещение с комнатной температурой (19—20°) на третий день появился обильный рост на всей чашке.

Таблица 3

Количество спорообразующих бактерий на МПА при 30-процентной влажности (на 1 г воздушно-сухой почвы)

Продолжительность инкубации почвы	К-во бактерий									
	всего, тыс.	в том числе, %								
		<i>Bac. agglomeratus</i>	<i>Bac. megatherium</i>	<i>Bac. mesentericus</i>	<i>Bac. adhaerans</i>	<i>Bac. idosus</i>	<i>Bac. longissimus Mischutin</i>	<i>Bac. cereus</i>	<i>Bac. litis</i>	<i>Bac. flaris</i>
Температура + 28°										
Исходная почва	325	15,4	1,5	60	—	—	13,8	—	—	—
3 дня	355	—	—	16,9	59,1	—	—	23,9	—	—
7 >	530	8,4	—	1,8	—	7,5	—	16,8	61,3	—
14 >	320	—	—	10,9	68,7	14,0	—	1,5	4,6	—
21 >	260	7,6	—	84,6	—	—	—	7,6	—	—
30 >	210	—	—	66,7	—	—	—	7,1	16,7	—
Температура + 5°										
Исходная почва	155	22,5	—	—	—	19,3	—	—	—	—
30 дней	1595	2,5	—	—	—	15,0	—	—	—	22,5

Такое явление наводит на мысль, что для развития некоторых микроорганизмов требуются высокие температуры, в нашем случае выше +5°.

Полученные данные согласуются с указаниями Н. В. Яшиной [8] о том, что понижение температуры до 5—10° сильно сказывается на *Bac. mycoides*, уменьшая его рост и активность. Об этом же пишет М. Г. Тягун-Рядно [9].

Динамика численности спорных бактерий по срокам инкубации подвержена меньшим колебаниям, чем неспороносных форм, однако при +28° уменьшение количества спорообразующих наступает с 7-го дня, а при +5° число их очень резко возрастает на 30-й день. К сожалению, нет данных о сроках падения численности этих бактерий при пониженной температуре.

Результаты опытов, когда почва увлажнялась до 50% от полной влагоемкости, приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что на МПА при +28° и 50-процентной влажности почвы, как и при 30-процентной (см. табл. 2), развиваются в преобладающем количестве группы *Pseudomonas* и *Mycobacterium*, в количественном составе резкой разницы не наблюдается. При 30-процентной

Таблица 4

Общее количество неспорообразующих бактерий на МПА при 50-процентной влажности (на 1 г воздушно-сухой почвы)

Продолжительность инкубации почвы	К-во бактерий								
	всего, тыс.	в том числе, %			всего, тыс.	в том числе, %			
		<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas herbicola</i>	<i>Mycobacterium</i>		<i>Pseudomonas</i>	<i>Pseudomonas herbicola</i>	<i>Mycobacterium</i>	
		с казеином			с горохом				
		Температура + 28°							
Исходная почва	20350	23	—	51,5	20350	23	—	51,5	
7 дней	33400	77	1,1	19,2	—	—	—	—	
14 >	11600	54,7	—	37,0	7250	20,6	—	70,2	
21 >	5600	33,9	—	57,0	6600	14,3	—	77,2	
30 >	8900	39,8	—	55,5	14050	7,1	—	85,7	
45 >	4050	27,1	—	45,6	5800	10,3	—	85,2	
		Температура + 5°							
Исходная почва	6300	66,1	—	27,3	6300	27,7	—	66,6	
14 дней	11400	31,1	—	67,9	26150	46,2	—	53,7	
30 >	15700	37,8	1,6	46,1	23100	14,7	18,6	61,0	
45 >	26550	90,0	—	9,5	14350	66,2	—	15,6	
60 >	18400	61,1	—	38,8	21250	51,7	—	48,2	
75 >	14300	43,3	—	56,6	10600	34,8	—	64,6	

влажности численность микроорганизмов постепенно нарастает и постепенно падает, а при 50-процентной влажности численный максимум наступает быстро — на 7-й день — и быстро падает.

При + 5° виды бактерий те же; количество их даже несколько уменьшается к 30-му дню инкубации по сравнению с опытом 1, где почва увлажнялась до 30%.

При сопоставлении численности бактерий в почвах с различными белковыми добавками хорошо заметно увеличение числа микроорганизмов в почве, компостированной с гороховой мукой: в почве с казеином максимум бактерий наблюдается на 45-й день, а с гороховой мукой резкое увеличение идет уже с 14-го дня и падает значительно медленнее. Можно предположить, что растительный белок, в данном случае гороха, разлагается легче и более доступен микроорганизмам, чем белок казеина.

С повышением влажности почвы увеличилась численность спорообразующих бактерий при + 28°. В среднем количество спорообразующих бактерий при 30-процентной влажности почвы составляет 333 тыс. на г воздушно-сухой почвы, при 50-процентной влажности — 569 тыс., видовой состав с увеличением влажности также несколько изменился (табл. 5).

При + 5° и 50-процентной влажности почвы увеличения количества бактерий не наблюдалось, не изменялся также и их видовой состав.

Добавление в почву гороховой муки несколько увеличивает число микроорганизмов при + 28°. Среднее количество спорообразующих бактерий в почве с казеином составляет 569 тыс. на г воздушно-сухой поч-

Таблица 5

Количество спорообразующих бактерий на МПА с суслом при 50-процентной влажности (на 1 г воздушно-сухой почвы)

Продолжительность инкубации почвы	К-во бактерий										
	всего, тыс.	в том числе, %								прочие споры	
		<i>Bac. agglomeratus</i>	<i>Bac. megatherium</i>	<i>Bac. idosus</i>	<i>Bac. longissimus Mischkinii</i>	<i>Bac. cereus</i>	<i>Bac. mycoides</i>	<i>Bac. virgatus</i>			
		Температура + 28°									
Исходная почва	525	16,1	52,3	—	—	3,8	—	0,9	1,4		
3 дня	870	12,6	47,7	—	—	10,3	—	—	9,2		
7 >	870	12,6	49,4	—	—	18,5	—	—	—		
14 >	510	14,7	47,8	—	11,7	15,7	—	—	4,9		
30 >	530	22,6	53,7	—	—	—	—	—	13,2		
45 >	110	27,0	45,0	18	—	—	—	9,0	—		
		Температура + 5°									
Исходная почва	235	55,3	—	15,2	—	—	—	—	—		
30 дней	10	3,8	—	65,2	—	—	—	—	—		
60 >	150	—	—	56,7	—	—	—	—	—		
75 >	125	28,0	—	44,0	—	—	—	—	—		

вы, а в почве с гороховой мукой 620 тыс. При + 5° числа в обоих случаях почти одинаковы.

Бациллы из почвы, инкубированной при пониженной температуре, не реагируют на изменение влажности и белковые добавки. Это, возможно, объясняется тем, что при пастеризации почвенной болтушки убиваются, кроме неспоровых форм, и вегетативные формы спорных, не образующих спор при пониженной температуре.

Исходя из данных наших наблюдений, мы предполагаем, что пониженная температура тормозит спорообразование. Наблюдения под микроскопом колоний спорных бактерий, выросших при + 5°, показали, что чаще всего спор в клетках нет, клетки же сильно дегенерированы и имеют неправильную, изломанную форму. Эти же бактерии, пересеянные и выращенные при 18—20°, имеют уже значительно менее измененные клетки, которые в большинстве случаев образуют споры.

О влиянии пониженных температур на изменение формы клеток пишет О. И. Пушкинская [10], часто наблюдавшая у некоторых форм спорообразующих бактерий тенденцию к увеличению размеров клеток, образованию раздутых и изогнутых клеток.

Если вегетативные формы спорных погибали при пастеризации, то, следовательно, при посеве в чашках вырастают только те формы, которые могут образовывать споры при пониженной температуре, или же формы, споры которых находились в почве до опыта. Так, *Bac. agglomeratus* встречается при + 29° и при + 5°, количество *Bac. idosus*, незначительное при + 28°, сильно увеличивается при + 5°; по-видимому, пониженная температура не препятствует спорообразованию у этих бацилл.

Неспоровые формы, такие как *Pseudomonas* и *Mycobacterium*, появляющиеся на первых стадиях разложения органического вещества, довольно многочисленны при пониженной температуре, но в наших опытах рост их на чашках значительно задерживался. Данные температурные

условия тормозили их быстрое развитие, что, видимо, не могло не влиять и на их активность в переработке органических остатков.

Это затруднило развитие следующей стадии микробного ценоза — спорообразующих бактерий, которые, развиваясь на субстрате, подготовленном неспорообразующими формами, используют недоступные для последних вещества, завершая процессы минерализации [11].

Вероятно, в почвах Якутии, с недостаточным количеством тепла во влажный период, происходят аналогичные явления. Часть бактериального населения находится в инактивном или малоактивном состоянии.

Пониженная температура сильно тормозит рост, развитие и отмирание микробных клеток, удерживает белковый азот в связанной форме, недоступной для питания микробов и растений. Микроорганизмы при пониженной температуре имеют и слабую протеолитическую активность, что приводит к медленному разложению органического, в частности белкового вещества.

Некоторым подтверждением этому может служить исследование образования аминного, нитратного и аммиачного азота в холодной и теплой почве (табл. 6—8), проведенное нами под руководством И. А. Мазилкина в 1953—1955 гг.

Мясной бульон, содержащий 1% пептона и 2,5% желатины, в колбах заражался небольшим количеством почвы и инкубировался длительное время при различных температурах. Периодически в этих колбах определялось со-

держание аминного азота по Ван-Сляйку (см. [12]).

Кроме указаний ряда исследователей на тормозящее влияние низких температур на деятельность микроорганизмов, существует мнение, что пониженная температура не только не тормозит, но даже активизирует некоторые микробиологические процессы. Так, Б. Л. Исаченко и

Таблица 7
Образование нитратного азота при различных температурах
(в мг на 1 кг почвы)

Продолжительность инкубации	В контроле	В почве с (NH ₄) ₂ SO ₄ + CaCO ₃	
		Температура + 28°	Температура + 5°
Исходная почва	2,26	—	—
21 день	24,83	180,64	10,1
28 >	45,16	316,12	10,16
35 >	45,16	270,96	13,54

Таблица 8
Образование аммиака при различных температурах
(в мг на 1 кг почвы)

Продолжительность инкубации	В контроле	В почве с гороховой мукой	
		Температура + 28°	Температура + 5°
Исходная почва	16,52	—	—
7 дней	9,44	63,08	61,36
21 >	4,72	66,08	113,25
28 >	16,52	18,88	75,52
35 >	4,72	4,72	84,96

Т. Л. Симакова [13], участвуя в арктической экспедиции 1930 г., производили микробиологические исследования воздуха, воды и почв Заполярья и при выявлении нитрифицирующих бактерий столкнулись с таким фактом: посевы на жидкой среде Виноградского при 25—28° в течение трех месяцев не дали положительных результатов, посевы же из этих почв при более низкой температуре (6—11°) дали положительные результаты по истечении первого месяца наблюдений.

Б. Л. Исаченко и Т. Л. Симакова установили, что при низких температурах нитрифицирующая способность почвы выражалась резко. Они объясняют это тем, что, развиваясь на севере при температурах более низких, чем в сравнительно южных широтах, некоторые группы микроорганизмов образовали, по-видимому, расы, приспособившиеся к развитию в местных температурных условиях. Подобное явление при процессах нитрификации для якутских почв нами не наблюдалось.

Табл. 7 показывает, что накопление нитратного азота при + 5° происходит значительно медленнее, чем при + 28°. Г. Лундегорд [14] также отмечает, что ниже + 5° нитрификация очень незначительна.

Из табл. 8 видно нарастание количества аммиака при + 5°. Можно думать, что пониженная температура, сильно задерживая процессы распада, в значительной степени тормозит и процессы синтеза.

Выводы

1. Полученные данные показывают, что развитие аммонифицирующих бактерий при пониженной температуре значительно задерживается.
2. Некоторые спорообразующие бактерии — *Bac. mycoides*, *Bac. cereus*, *Bac. megatherium*, *Bac. adhaerans* и др., хорошо развиваясь при + 28°, совершенно не давали роста при + 5°.
3. Увеличение влажности почвы от 30 до 50-процентной при температуре + 28° не оказало существенного влияния на неспороносную микрофлору, но значительно увеличило количество спорообразующих ба-

цилл. При $+5^{\circ}$ повышение влажности почти не изменило численности бактерий.

4. При внесении в почву белковых добавок в виде казеиновой и гороховой муки было обнаружено, что большее увеличение числа спор и неспорообразующих бактерий произошло в почве с гороховой мукой как при $+28^{\circ}$, так и при $+5^{\circ}$.

5. Пониженная температура тормозит развитие и отмирание микробных клеток, удерживая белковый азот в связанной форме, замедляя тем самым процессы распада и синтеза.

Якутский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
10/11 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Мазилкин, Микробиологическая характеристика дерново-лесных почв Якутии. Тр. Ин-та биологии ЯФАН СССР, вып. 1. Изд. АН СССР, 1955.
2. Р. А. Жукова, Микробиологические исследования целинных почв Кольского полуострова. Микробиология, т. XXV, вып. 5, 1956.
3. Е. Н. Мишустин, Учение Докучаева — Костычева — Вильямса о почве и вопрос о составе микроорганизмов в растительных формациях. Микробиология, т. XIX, вып. 1, 1950.
4. В. В. Пономарева, Материалы по изучению органического вещества в почвах Хибинского массива. Тр. Кольской базы, вып. 5, АН СССР, 1940.
5. Е. И. Цыпленкин, Вечная мерзлота и почвообразование. Почвоведение, № 12, 1946.
6. М. В. Федоров, Микробиология. Учебник для высших с.-х. учебных заведений, 1955.
7. Е. Н. Мишустин, М. И. Перцовская, Микроорганизмы и самоочищение почвы. Изд. АН СССР, М., 1954.
8. Н. В. Яшинова, Круговорот азота и *Vac. mycoides*. Тр. Ин-та удобрений и инсектофунгицидов им. Я. В. Самойлова, вып. 108, 1928.
9. М. Г. Тягун-Рядно, Аммонификация в почве и *Vac. mycoides*. Тр. Ин-та удобрений и инсектофунгицидов им. Я. В. Самойлова, вып. 108. Микробиология почв и удобрений, II, 1933.
10. О. И. Пушкинская, Микробиологическая характеристика почв района Игарки. Тр. Ин-та полярного земледелия, животноводства и промышленного х-ва. Сер. растениеводства, вып. 1, 1940.
11. Е. Н. Мишустин, О роли спороспособных бактерий в почвенных процессах. Микробиология, т. XVII, вып. 3, 1948.
12. А. И. Ермаков и др., Методы биохимического исследования растений. Сельхозгиз, М.—Л., 1952.
13. Б. Л. Исаченко, Т. Л. Симакова, Бактериологические исследования почв Арктики. Тр. Арктич. ин-та, т. IX, 1934.
14. Г. Люндегорд, Влияние климата и почвы на жизнь растений. Сельхозгиз, М., 1937.

Т. Е. КУЗНЕЦОВА

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ПРОЦЕССА НИТРИФИКАЦИИ В СОЛОНЦАХ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

Солонцовые почвы широко распространены в Западной Сибири, особенно в районах с недостаточным увлажнением. В отдельных хозяйствах Кулунды и Барабы они составляют 20—60% почвенного покрова.

Эти почвы обычно считаются малопродуктивными. Однако они обладают высоким потенциальным плодородием, использовать которое можно, применяя специальные мелиоративные приемы обработки почвы.

Обработка солонцов — наиболее доступное и дешевое мероприятие, но в одних случаях она приводит к положительным результатам, а в других — к отрицательным. Необходимы рациональные приемы обработки солонцов.

В связи с этим Биологическим институтом ЗСФАН СССР в 1955—1957 гг. проводилось комплексное изучение целинных и обработанных солонцов в колхозе «Культура» Купинского района (Северная Кулунда), где опорным пунктом Новосибирской государственной селекционной станции в 1955 г. был заложен полевой опыт со следующими вариантами обработки солонцов: обычная отвальная — на 16—18 см, глубокая безотвальная — на 35—40 см, глубокая отвальная (плантажная) — на 35—40 см и лущение — на 8—10 см. В 1956—1957 гг. проводилось лишь предпосевное лущение опытного массива. На опытном участке преобладают среднестолбчатые солонцы лугово-степного типа с сульфатно-хлоридным засолением, среди которых отдельными пятнами встречается южный маломощный чернозем (10—15%); мощность гумусового горизонта А солонцов 10—12—13 см.

Столбы солонцового горизонта при нажиме легко распадаются на ореховидные отдельности; окраска отдельностей темно-бурая, с глянцем, вскипание от HCl — с глубины 25 см. На глубине 30—40 см встречаются пятна кальциевых солей диаметром 1 см. Содержание гумуса в горизонте А колеблется от 4 до 5%, рН в водной вытяжке около 8, содержание натрия в ней — от 4—6 м-экв в горизонте А до 15—23 м-экв в горизонтах В₁ и В₂.

В программу исследований было включено и изучение микрофлоры, так как известно, что количество микроорганизмов в почве — хороший показатель ее состояния.

В изучавшихся солонцах нами установлено большое количество микроорганизмов. Так, при учете на МПА в горизонте А целинных солонцов обнаружено от 1 до 9 млн. микроорганизмов в г почвы, а число их в обработанных солонцах еще выше (до 14 млн. в г почвы); установлена высокая численность аммонификаторов на пептонной воде (до 257 млн. в г почвы в целине и до 311 млн. при плантажной вспашке).

Большое внимание было уделено нитрифицирующим микроорганизмам, численность и активность которых являются хорошим показателем напряженности протекающих в почве минерализационных процессов.

Количественный учет нитрификаторов проводился на кремнекислом геле с NH_4MgPO_4 и на жидкой среде Виноградского, определялась также нитрификационная способность солонцов по методу Ваксмана. Последнее определение часто проводили многие исследователи микрофлоры солонцов и по полученным данным судили о производительной силе почвы [1, 2].

Отмеченная большинством микробиологов более высокая микробиологическая активность солонцов (в том числе нитрификационная способность), по сравнению с черноземами, объяснялась благоприятной для микроорганизмов реакцией этих почв ($\text{pH} = 7-8$), обилием в них воднорастворимого гумуса, более доступного для деятельности микроорганизмов, и имеющимися в верхних горизонтах этих почв небольшими концентрациями солей, которые, по данным Дж. Гривса [3], могут стимулировать рост микроорганизмов, тогда как более высокие концентрации подавляют их.

Для определения нитрификационной способности солонцов мы брали по 25 г почвы, выдерживавшейся в течение 30 дней при постоянной оптимальной влажности и температуре $27-28^\circ\text{C}$. Для выявления потенциальной способности почвы к нитрификации исследовали, как влияет на нитрификацию добавление в почву различных веществ: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCO_3 , CaSO_4 , NH_4MgPO_4 , воднорастворимого фосфора в виде буферной смеси фосфатов.

Определяли также, как влияет на нитрификацию смешивание почвы из разных генетических горизонтов солонцов. Общий вес смешанных образцов в каждом опыте составлял 25 г (компоненты в смеси брались в равных соотношениях).

В горизонте А изученных солонцов нитрификация шла довольно активно (табл. 1). Подобный факт для солонцов Омской области и Зауралья отмечался ранее рядом исследователей [1, 2], установивших вместе с тем почти полное отсутствие нитрификации в столбчатом горизонте этих почв. Количественный учет нитрификаторов эти исследователи не проводили.

Нами в большинстве случаев не было установлено развитие нитрификаторов в столбчатом горизонте при учете на среде Виноградского (исключая данные 1957 г., когда нитрификаторы были обнаружены в горизонте B_1 при учете на 30-й день), однако почва этого горизонта обладала способностью к нитрификации (табл. 2, 3).

Получив такие противоречивые данные, мы провели дополнительный опыт: после инкубации почвенных пластинок в оптимальных условиях из них сделали высев на среду Виноградского, где на 14-й день было установлено развитие до 1000 нитрифицирующих бактерий в г почвы.

Этот опыт убедил нас в том, что нитрификаторы могут находиться в столбчатом горизонте изученных нами солонцов, попадая туда, видимо, из горизонта А; при создании благоприятных условий они размножаются и дают активную накопительную культуру в почве, после чего можно учитывать микроорганизмы на обычно принятых средах.

Возможность существования в столбчатом горизонте солонцов нитрификаторов в неактивном состоянии предполагали П. А. Генкель и Е. М. Данилин [2].

Чтобы установить, насколько распространена способность к нитратонакоплению в столбчатом горизонте солонцов, нами были изучены солонцы с четырех различных участков Северной Кулунды и Центральной Барабы. При этом везде была установлена способность солонцов столбчатого горизонта к нитрификации (табл. 3).

Добавление в почву $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ несколько стимулировало нитрато-

Таблица 1

Количество нитрифицирующих бактерий при различных способах обработки солонцов (колхоз «Культура»)

Способ обработки почвы	Глубина взятия образца, см	1956 г.						1957 г.
		21/V	3/VII		27/VII		30/VIII	
		% зон на кремнекислом геле	% зон на кремнекислом геле	нитрификаторы на жидкой среде Виноградского, к-во/г г почвы	% зон на кремнекислом геле	нитрификаторы на жидкой среде Виноградского, к-во/г г почвы	нитрификаторы на жидкой среде Виноградского, к-во/г г почвы	нитрификаторы на жидкой среде Виноградского, к-во/г г почвы
Целина	0-13	12	12	10^1	1	10^1	0	10^0
	13-26	0	0	0	0	0	0	10^1
	26-40	—	0	0	0	0	0	0
Обычная отвальная пахота	0-13	20	57	10^2	1	0	10^2	10^2
	13-26	0	0	10^1	0	0	следы	10^2
	26-40	—	0	0	0	0	0	0
Глубокая безотвальная пахота	0-13	16	1	10^1	0	10^1	10^2	10^4
	13-26	0	0	0	0	10^1	следы	10^2
	26-40	—	0	0	0	0	следы	10^1
Глубокая отвальная пахота (плантажная)	0-13	20	12	10^2	27	10^2	10^4	10^4
	13-26	0	8	0	37	10^2	10^2	10^1
	26-40	—	0	—	1	10^2	10^1	—
Лушение	0-13	—	—	10^1	3	0	10^1	—
	13-26	—	—	0	0	0	0	—
	26-40	—	—	0	0	0	0	—

накопление в этом горизонте. Но особенно процесс нитрификации активизировался при внесении NH_4MgPO_4 (идея внесения NH_4MgPO_4 в почву для получения накопительной культуры нитрификаторов заимствована из работы О. Г. Шульгиной и В. Н. Бересневой [4]). Так, в столбчатом горизонте солонца из Северной Кулунды (колхоз «Культура») внесение этой соли повысило содержание нитратов в 22 раза, по сравнению с исходным количеством, а это явно указывает на биологическую природу нитратонакопления.

Внесение в почву из горизонта B_1 воднорастворимой фосфорной кислоты не привело к приросту нитратов. Это, возможно, объясняется ретроградацией фосфорной кислоты в этом горизонте в связи с высоким содержанием в нем полтораокислов.

Отмеченная для столбчатого горизонта солонцов способность к нитрификации связана с их некоторым осолодением, о широком распространении которого в солонцах Барабы и Кулунды писал В. Ф. Петряев [5].

Характер распространения нитрификаторов по почвенному профилю может указывать на существование процесса осолодения солонцов [6].

Обработка солонцов с частичным или полным разрушением столбчатого горизонта приводит к тому, что нитрификаторы могут развиваться

Таблица 3

Нитрификационная способность столбчатого горизонта целинных солонцов (NO_3 в мг на 100 г почвы)

Место взятия образца	Варианты опыта					
	исходное содержание	при внесении:				
		H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4MgPO_4	воднорастворимого фосфора	$\text{H}_2\text{O} + 1 \text{ г почвы из гор. А}$
Северная Кузнецкая						
колхоз „Культура“	0,84	4,38	7,76	18,66	4,62	11,37
совхоз „Овцевод“	0,18	4,50	4,22	5,22	5,28	—
Центральная Бараба						
совхоз 44, участок 1	0,78	7,46	7,0	16,22	—	—
совхоз 44, участок 2	1,28	7,32	10,2	12,52	9,0	8,88

ся в этом горизонте уже в первый год после обработки, попадая в нижние слои с почвой из горизонта А (при этом вносятся активные нитрификаторы и энергетический материал и становится возможным количественный учет этих микроорганизмов).

Возможность развития нитрификаторов в столбчатом горизонте хорошо подтверждается лабораторными опытами с внесением в почву, взятую из горизонтов B_1 и B_2 , 1 г почвы с активными нитрификаторами.

Подобные опыты проводили Е. В. Бобко, Н. П. Ощепков, Н. И. Белкин [1], П. А. Генкель, Е. М. Даниил [7]. Они установили невозможность развития нитрификаторов в столбчатом горизонте при внесении их туда с почвой или вытяжкой, объясняя это отрицательным влиянием на нитрификаторы высокого осмотического давления в солонцовом горизонте и действием токсических веществ, образующихся там в условиях анаэробнозиса.

В изученных нами солонцах нитрификаторы развивались при внесении их в горизонты B_1 и B_2 , причем в горизонте B_1 они хорошо нитрифицировали и без добавления энергетического материала, а в горизонте B_2 их внесение увеличило прирост нитратов лишь при добавлении в почву $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что связано с резкой обедненностью этого горизонта солонцов энергетическим материалом (см. табл. 3).

Из этого следует вывод, что в горизонтах B_1 и B_2 изученных солонцов нет веществ, токсично влияющих на нитрификаторы, а высокая концентрация солей в горизонте B_2 не влияет на них, так как здесь представлена смесь солей. Последнее согласуется с результатами исследований С. Липмана и П. Беджиса [8], установивших токсическое действие отдельных солей на нитрифицирующие микроорганизмы и отсутствие токсического влияния на них смеси солей.

Добавление к почве из горизонта А почвы из горизонтов B_1 и B_2 в условиях лабораторного опыта стимулировало нитрификацию в смеси (табл. 4). Это объясняется влиянием кальциевых солей, вносимых из горизонта B_2 , повышением содержания в почве воднорастворимого гумуса, которого в столбчатом горизонте больше, чем в горизонте А; возмож-

Таблица 2

Влияние различных способов обработки солонцов (колхоз «Культура») на их способность к нитрификации (NO_3 в мг на 100 г почвы)

Способ обработки почвы	Глубина взятия образца, см	1956 г.						1957 г.					
		II, V		III, VII		III, VIII		25, V		при внесении		исходное содержание	
		при внесении		при внесении		при внесении		при внесении		при внесении		при внесении	
		H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Целина	0-13	0,17	23,99	1,5	20,2	2,36	18,44	29,24	2,18	27,62	39,22	7,76	
	13-26	0,43	3,18	1,94	—	0,8	0	0	0,84	4,38	—	—	
Обычная отвальная пахота	0-13	5,48	32,92	7,88	34,92	4,48	16,32	23,5	6,76	27,84	34,24	15,8	
	13-26	0,31	3,95	2,36	7,14	3,88	4,12	3,5	4,0	7,2	15,8	—	
Глубокая безотвальная пахота	0-13	6,57	29,43	6,76	34,24	5,96	15,64	21,2	9,0	18,0	30,0	7,3	
	13-26	2,34	2,05	2,78	26,22	2,0	2,6	1,84	5,8	6,5	—	—	
Глубокая отвальная пахота (плывущая)	0-13	—	—	—	—	12,12	18,48	71,8	3,0	22,4	31,0	—	
	13-26	—	—	—	—	4,14	14,66	75,8	3,0	11,9	17,4	—	
26-40	—	—	—	—	—	—	—	—	10,12	1,12	8,68	—	

* В этой и других таблицах, где приведены данные о нитратонакоплении, указаны исходное содержание NO_3 и разность между общим количеством NO_3 в конце опыта и исходным содержанием.

Таблица 4

Влияние смешивания почв различных генетических горизонтов (колхоз «Культура») на их нитрификационную способность (NO_3 в мг на 100 г почвы)

Варианты опыта	Горизонты					
	A	B ₁	B ₂	A+B ₁	A+B ₂	A+B ₁ +B ₂
Исходное содержание NO_3	4,16	1,08	0,1	2,62	2,13	1,78
При внесении H_2O	17,84	3,56	2,2	14,38	12,77	10,22
» » $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20,64	8,28	1,74	19,58	17,27	27,02

но также предположить положительное влияние коллоидных веществ, которыми обогащен столбчатый горизонт (о повышении биологической активности солонцов под влиянием коллоидов и карбоната кальция из горизонта B₂ писали И. Н. Антипов-Каратаев и К. П. Пак [9]).

Лабораторные исследования показали высокую нитрификацию в солонцах с плантажной вспашкой; здесь в течение всего вегетационного периода 1956 г. отмечалось нарастание численности нитрификаторов, а определение осенью потенциальной способности к нитрификации показало высокую их активность (см. табл. 1, 2).

Особенно четко активность нитрификаторов в плантажиrowанном солонце выявилась при внесении в почву $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (накопление нитратов было в 4 раза выше, чем при одном увлажнении и несколько выше, чем в солонцах, обработанных другими способами).

Определение численности других групп микроорганизмов также указало на высокую активность микробиологических процессов в плантажиrowанных солонцах, особенно в верхнем их слое.

При плантажной обработке слой, соответствующий по глубине залегания горизонту B₁ целины, имеет такую же нитрификационную способность, что и слой, соответствующий горизонту A.

Чтобы выяснить, какие соли могли стимулировать нитрификацию при плантажной вспашке солонцов, был поставлен опыт с внесением в почву из горизонта A 1% CaCO_3 , CaSO_4 и смеси 0,5% CaCO_3 и 0,5% CaSO_4 . При этом выяснилось (табл. 5), что CaSO_4 не стимулировал и не угнетал процесса накопления нитратов в целине, тогда как CaCO_3 резко повысил нитрификацию (в 2 раза по сравнению с другими вариантами).

Таблица 5

Влияние различных химических веществ на нитрификационную способность горизонта A солонцов (NO_3 в мг на 100 г почвы, колхоз «Культура»)

Способ обработки почвы	Варианты опыта					
	исходное содержание	H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CaCO_3	CaSO_4	$\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4$
Целина	4,16	17,84	20,64	40,84	17,84	20,04
Плантажная пахота	3,0	22,4	31,0	23,4	18,55	—

В 1928 г. Е. В. Бобко, Н. П. Ощепков, Н. И. Белкин [1] также отмечали, что CaO больше повысил нитрификацию в солонцах, чем

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Это они объяснили высокой способностью органического вещества солонцов к разложению.

Смесь CaCO_3 и CaSO_4 стимулировала процесс в очень слабой степени. Внесение этих солей в почву из верхнего слоя плантажиrowанного солонца почти не оказало влияния на нитрификацию (гипс несколько снизил ее), что следует объяснить теми большими изменениями, которые уже произошли в этом солонце под влиянием кальциевых солей из горизонта B₂, так что дополнительное внесение гипса и карбоната кальция не оказало влияния.

Отмеченное при плантажной вспашке и в лабораторном опыте со смешиванием почвы из разных горизонтов стимулирование нитрификации связано с преобладанием карбоната кальция в горизонте B₂, почву которого примешивали к почве горизонта A.

Таким образом, при плантажной вспашке солонцов происходит перемешивание почвы генетических горизонтов, резко различающихся по своим свойствам, причем поглощенный натрий, аккумулированный в большом количестве в горизонте B₁, распределяется по всему почвенному профилю, а кальциевые соли из горизонта B₂ оказывают мелиорирующее влияние на почву горизонтов B₁ и A.

При обычной отвальной обработке происходит лишь частичное примешивание коллоидных веществ и солей столбчатого горизонта к горизонту A.

При безотвальной глубокой обработке почва столбчатого горизонта разрыхляется, но и при этой вспашке она неизбежно частично выворачивается на поверхность, что приводит к обогащению почвы горизонта A коллоидными веществами и солями, в то же время почва из горизонта A частично сыплется в нижние слои, обогащая их гумусом и микроорганизмами.

В результате таких незначительных изменений в химизме солонцов при двух последних вариантах обработки в первый год почти не было каких-либо изменений микрофлоры и активности нитрификаторов по сравнению с целиной, тогда как в плантажиrowанном солонце были отмечены большие положительные изменения.

Но на второй год после проведения безотвальной глубокой вспашки микробиологическая активность почв была близка к таковой в плантажиrowанном солонце; хорошие показатели дал и солонец, вспаханный обычным способом. Это говорит о нарастании положительного действия таких способов обработки во второй год после вспашки.

Следует отметить, что и на других двух опытных участках отмечено положительное влияние безотвальной глубокой вспашки солонцов на изменение общего числа микроорганизмов, в частности нитрификаторов.

Весной 1957 г. была установлена высокая численность нитрификаторов в обработанных и целинных солонцах (см. табл. 1). Нитрификационная способность (см. табл. 2) в горизонте A целинного солонца и солонца, обработанного обычным способом, почти одна и та же, при безотвальной и плантажной вспашке она несколько ниже. Но в плантажиrowанном солонце, как и в 1956 г., почва слоя 13—26 см обладала довольно высокой нитрификационной способностью.

Однократно проведенное определение нитрификационной способности солонцов с содовым засолением (Центральная Бараба) показало высокую нитрификационную способность целинных солонцов (табл. 6) и положительное влияние на нитрификацию безотвальной вспашки, тогда как плантажная обработка привела к резкому снижению нитрификации. Это согласуется с выводом В. А. Ковды [10] о недопустимости проведения плантажной вспашки на солонцах с содовым засолением.

Таблица 6

Количество нитрификаторов на жидкой среде Виноградского (в 1 г почвы)
и способность к нитратонакоплению (NO_3 в мг на 100 г почвы)
в солонцах совхоза 44 (Центральная Бараба)

Способ обработки почвы	Глубина взятия образца, см	К-во нитрифи- каторов	Исходное содержа- ние нит- ратов	При внесении:	
				H_2O	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Целина	0-10	10^4	3,0	28,8	38,0
	10-25	0	0,78	7,46	7,0
	25-40	0	—	—	—
Обычная отвальная пахота	0-10	10^4	3,76	11,64	23,24
	10-25	10^4	3,1	20,9	26,7
	25-40	10^1	—	—	—
Глубокая безотвальная пахота	0-10	10^4	3,2	39,8	40,0
	10-25	при посеве комочком	0,6	3,66	9,0
	25-40	10^1	—	—	—
Глубокая отвальная пахота (плантажная)	0-10	10^3	2,54	3,76	10,96
	10-25	0	2,44	1,2	2,12
	25-40	0	—	—	—

Нитрифицирующие микроорганизмы в солонцах, обработанных различными способами, развиваются на среде Виноградского с различной скоростью. Так, в плантажированном солонце нитрификаторов можно учитывать на 14-й день, в солонцах, обработанных другими способами, и в целине — на 21, 25, 30-й день (на 30-й день выявляется окончательная картина).

В исследованных солонцах были найдены лишь микроорганизмы, осуществляющие первую фазу нитрификации, нитратные бактерии были обнаружены лишь в небольшом количестве в единичных случаях.

В питательной среде для выращивания нитратных микроорганизмов нитриты не исчезли при выдерживании посевов в термостате в течение 1—2 месяцев.

В питательной среде с развившимися нитрификаторами было проведено определение нитратов с предварительным удалением из раствора нитритов (по В. Л. Омелянскому [11]), при этом нитраты не были обнаружены. Это нас окончательно убедило в том, что в изученных солонцах практически отсутствуют микроорганизмы, осуществляющие вторую фазу нитрификации.

Ряд исследователей (см. [7]) также устанавливали подобное явление, связывая это со спецификой хода процесса нитрификации в засоленных почвах.

Другие микробиологи [12, 13] отмечали наличие в солонцах нитрозных и нитратных микроорганизмов.

Широко распространенное мнение о том, что в нормально нитрифицирующей почве должны обязательно присутствовать нитрозные и нитратные микроорганизмы, опровергает С. Н. Виноградский [14], считающий, что именно нитрозные бактерии отражают весь процесс в целом. С. Н. Виноградский писал, что главную роль в процессе играет окисление в нитриты как с физико-химической, так и с микробиологической точки зрения, а окисление в нитраты является лишь своего рода

придатком, дополнением первой фазы, причем это дополнение не всегда имеется.

В изученных нами солонцах развитие нитратных микроорганизмов также задерживают какие-то факторы.

В связи с тем, что нитрификационная способность солонцов учитывалась по приросту нитратов в почве, а нитратные организмы не обнаруживались при учете на среде Виноградского, возникает противоречие, которое предстоит решить при дальнейших исследованиях.

Выводы

1. В горизонте А изученных целинных солонцов идет активная нитрификация.

2. Столбчатый горизонт солонцов обладает небольшой способностью к нитратонакоплению, но нитрифицирующие бактерии в нем, как правило, не обнаруживаются обычно принятыми методами; при создании условий для получения накопительной культуры нитрификаторов в почве становится возможным учет этих бактерий в столбчатом горизонте.

3. Добавление $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4MgPO_4 почвы из горизонта А приводит к значительной стимуляции нитратонакопления в столбчатом горизонте солонцов.

4. Коллоидные вещества и карбонат кальция из горизонтов В₁ и В₂ оказывают благоприятное влияние на нитрификаторы в горизонте А.

5. Обработка солонцов в общем положительно влияет на нитрификаторы, несколько повышая их численность в горизонте А и значительно изменяя их содержание в горизонтах В₁ и В₂.

6. Все изученные приемы обработки солонцов благоприятно влияют на нитрификационную способность столбчатого горизонта, где при создании подходящих условий водно-физического и пищевого режимов хорошо развиваются нитрификаторы; особо следует отметить положительное влияние плантажной вспашки.

7. В исследованных солонцах установлено развитие только нитрозных микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Бобко, Н. П. Ощепков, Н. И. Белкин, К вопросу нитрификации в почвах солонцово-черноземного комплекса. Тр. Сибирского ин-та с. х. и лесоводства, т. X, вып. 1—6, 1928.
2. П. А. Генкель, Е. М. Данини, Микробиологическая характеристика солонцов. Тр. Биологического ин-та при Пермском ун-те, т. VII, вып. 1—2, 1935.
3. I. E. Greaves, The influence of salts on the bacterial activities of the soil. Soil science, vol. II, № 5, 1916.
4. О. Г. Шульгина, В. Н. Береснева, К вопросу о нитрификации на пластинках кремнекислого геля Виноградского. Тр. Ин-та с. х. микробиологии, т. IV, вып. 2, 1930.
5. Б. Ф. Петров, К характеристике почвенного покрова Барабы. Тр. Почвенного ин-та АН СССР, т. XXXVI, 1953.
6. Е. И. Бутылин, О процессе нитрификации в осолодевающих почвах. Микробиология, т. V, вып. 1, 1936.
7. П. А. Генкель и Е. М. Данини, О нитрификации в солончаках. Микробиология, т. V, вып. 1, 1936.
8. С. В. Липман, П. С. Беджис, Антагонизм между анионами в действии их на почвенные бактерии. Реферат, журнал «Опытная агрономия», т. XXII, вып. 1, 1925.
9. И. Н. Антипов-Каратаев, К. П. Пак, Мелиоративные группы солонцов и принципы методов их освоения. Мелиорация солонцов в СССР, М., 1953.

10. В. А. Ковда, Особенности гипсово-известковых и солонцовых горизонтов почв Юга и Юго-Востока СССР и их значение при мелiorации почв путем углубления пахотного слоя. Химизация соц. земледелия, № 4, 1941.
11. В. Л. Омелинский, Практическое руководство по микробиологии, М., 1940.
12. Н. С. Пономарева, Динамика микрофлоры в черноземных солонцах племсовхоза «Омский». Дисс., Омский с.-х. ин-т, 1954.
13. М. Приходько, М. Беликова, К биодинамике засоленных почв. Почвоведение, № 3—4, 1929.
14. С. Н. Виноградский, Новые исследования над организмами нитрификации. Микробиология почвы, М., 1952.

В. И. КОТЕЛЬНИКОВ

ФОРМЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И АЗОТА КАШТАНОВЫХ ПОЧВ И ЧЕРНОЗЕМОВ АЛТАЙСКОГО КРАЯ

Органическое вещество почвы — один из основных факторов ее плодородия. Более чем вековая, сложная история изучения гумусовых веществ почвы привела в настоящее время в результате работ Почвенного института АН СССР к появлению доступной методики исследования форм органического вещества и к широкому освещению особенностей гумусовых веществ в разных почвенных зонах СССР. Но в основных работах по качественной характеристике гумуса рассматриваются почвы Европейской части Союза. Почвы Сибири в этом отношении изучены слабо, в частности почвы Алтая совсем не изучены.

Для исследования форм органического вещества и азота нами были взяты в 1955 г. образцы основных пахотно-пригодных почв Алтайского края с полей сельскохозяйственных опытных станций и Знаменского сортоучастка (табл. 1). Трудно было подыскать однообразный агрофон на всех объектах исследования. Следует отметить повышенную окультуренность обыкновенного чернозема с Западно-Сибирской овощной станции, что связано с систематическим внесением в почву органических и минеральных удобрений.

Изучение качественного состава гумуса проводилось по методу И. В. Тюрина согласно рабочей методике, изложенной в монографии М. М. Кононовой [1]. Определялись вещества, извлекаемые спирто-бензольной смесью (1 : 1), вещества, получаемые при декальцировании 0,05 н. HCl и 0,05 н. H₂SO₄, гуминовые кислоты и фульвокислоты, с разделением двух последних на группы: 1) кислоты, связанные с Са, и в значительном количестве комплексы, находящиеся в свободном состоянии или связанные с подвижными R₂O₃; 2) кислоты, входящие в состав полимерных комплексов, связанных с относительно устойчивыми R₂O₃. Кроме того, определялись негидролизующий остаток и «подвижная» фракция гуминовых кислот. Углерод во всех случаях определялся хромовым методом И. В. Тюрина, валовой азот в исходной почве и негидролизующем остатке — микрохромовым методом И. В. Тюрина.

Основную часть гумуса исследованных почв составляют гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумины (табл. 2). Эти вещества в сумме содержат от 81 до 96% общего количества органического углерода гумуса. Из них в составе гумуса пахотных горизонтов преобладают гуминовые кислоты (от 35,6 до 48,6%), причем их абсолютное и относительное содержание закономерно изменяется в зависимости от условий почвообразования. Так, наименьшее количество гуминовых кислот наблюдается в пахотном горизонте темно-каштановой почвы 35,6 и наибольшее — в пахотном горизонте черноземно-луговой (48,6%). Подпахотные горизонты отличаются пониженным содержанием гуминовых кислот, кроме подпахотного горизонта черноземно-луговой почвы, характеризую-

Таблица 1

Исследованные почвы						
Почва	Глубина взятия образца, см	Мощность гумусового горизонта	Глубина вскипания, см	Место взятия образца	Условия залегания	Агрофон
Темно-каштановая, маломощная, легкосуглинистая, песчанопылеватая	0-20 30-40	24	44	Славгородский район, селекционная станция	Равнина, ровная площадка	Пшеница по пару
Южный чернозем, маломощный, легкосуглинистый	0-20 30-40	32	47	Знаменский район, сортоучасток	Равнина, ровная площадка	Пшеница по пару
Выщелоченный чернозем, маломощный, среднесуглинистый	0-20 30-40	30	105	Зональный район, Бийская свекловичная опытная станция	Слабоволнистая равнина, ровная площадка	Черный пар
Обыкновенный чернозем, среднемощный, среднесуглинистый	0-20 30-40	43	45	Чесноковский район, Западно-Сибирская овощная станция	Широковалистая равнина, пологий СЗ склон	Удобренное поле томатов
Черноземно-луговая, мощная, тяжелосуглинистая	0-20 30-40	84	Вскипания нет на 170 см	Горно-Алтайская АО, Кызыл-Озекская опытная станция	Долина р. Майма	Поле картофеля

щегося прочной зернистой структурой и хорошими физико-химическими свойствами.

Известно, что с увеличением абсолютного содержания органического углерода почвы растет и содержание гуминовых кислот [2, 3, 4].

В наших исследованиях наблюдается подобная же закономерность. Обращает на себя внимание незначительное содержание органического углерода в темно-каштановой почве и южном черноземе, что может быть связано прежде всего с легкостью механического состава, а также, видимо, с продолжительностью сельскохозяйственного использования этих почв. Но несмотря на малое содержание органического углерода, эти почвы отличаются довольно высоким содержанием гуминовых кислот (см. табл. 2).

Основная часть гуминовых кислот приходится во всех почвах на долю первой фракции, связанной с Са; абсолютное и относительное содержание их в этой фракции увеличивается от темно-каштановой почвы к черноземно-луговой параллельно с увеличением емкости поглощения и содержания поглощенного кальция. Абсолютное и относительное содержание гуминовых кислот второй фракции, связанной с более устойчивыми формами полуторных окислов, наименьшее и, в отличие от первой

Таблица 2

Качественный состав гумуса (по содержанию органического углерода в % к воздушно-сухой почве (верхняя строка) и к общему углероду исходной почвы (нижняя строка))

Почва	Глубина образца, см	Органический углерод исходной почвы	Смарт-бенакстракт	Леккацилат	Гуминовые кислоты С _г			Фульвокислоты С _ф			Отношение С _г /С _ф	Остаток почвы	Сумма	Подвижные гуминовые кислоты		С:N		
					фракция 1	фракция 2	всего	фракция 2	фракция 1	всего				в % от С _{общ. почвы}	% от С _г		исходной почвы	остатка почвы
Темно-каштановая, маломощная, легкосуглинистая песчано-пылеватая (Славгород)	0-20	1,32/100	0,10/7,6	0,06/4,5	0,38/28,6	0,09/7,0	0,47/35,6	0,22/16,7	0,05/3,8	0,27/20,5	1,7	0,41/31,1	99,3	7,7	21,6	8,7	5,9	
	30-40	0,78/100	0,05/6,4	0,07/8,9	0,13/16,7	0,03/3,8	0,16/20,5	0,17/21,8	0,03/3,8	0,20/5,6	0,8	0,31/40,0	101,4	-	-	6,2	6,2	
Южный чернозем, маломощный, легкосуглинистый (Знаменка)	0-20	2,09/100	0,12/5,7	0,08/3,8	0,70/33,5	0,12/5,7	0,82/39,2	0,32/15,4	0,07/3,3	0,39/18,7	2,1	0,67/32,0	99,4	5,8	14,8	9,9	9,1	
	30-40	1,73/100	0,04/2,9	0,08/5,0	0,54/31,7	0,11/6,3	0,65/38,0	0,34/19,7	0,06/3,5	0,40/23,2	1,6	0,54/31,2	100,3	8,3	22,0	9,8	6,8	
Выщелоченный чернозем, маломощный, среднесуглинистый (Бийск)	0-20	3,55/100	0,12/3,3	0,21/5,9	1,22/34,4	0,17/4,8	13,9/39,2	0,66/18,6	0,12/3,4	0,78/22,0	1,8	1,04/29,3	99	12,0	30,6	10	11,7	
	30-40	1,45/100	0,08/5,5	0,17/11,7	0,27/19,0	0,07/4,8	0,34/23,5	0,7/25,5	0,03/2,1	0,40/27,6	0,9	0,44/30,5	98,6	8,9	37,8	9,9	7,3	
Обыкновенный чернозем, среднемощный, среднесуглинистый (Чесноковка)	0-20	3,22/100	0,12/3,7	0,10/3,1	1,11/44,4	0,22/6,8	1,33/41,2	0,58/18,0	0,07/2,2	0,65/20,2	2,0	0,93/28,8	97,0	3,2	9,2	10	8,3	
	30-40	2,15/100	0,04/2,0	0,08/3,7	0,69/32,1	0,14/6,5	0,8/38,6	0,4/19,5	0,08/3,7	0,50/23,2	1,6	0,59/27,4	94,9	3,2	8,3	8,7	9,3	
Черноземно-луговая, мощная, тяжелосуглинистая (Горно-Алтайск)	0-20	8,71/100	0,14/1,6	0,16/1,8	3,75/43,0	0,43/5,5	4,23/48,5	1,37/15,7	0,20/2,3	1,57/18,0	2,7	2,58/29,6	99,5	8,6	17,7	10,5	11,2	
	30-40	6,48/100	0,08/1,2	0,10/1,5	2,88/44,5	0,35/5,5	3,23/50,0	0,91/14,0	0,13/2,0	1,0/16,0	3,1	1,94/30,0	98,7	3,1	6,2	9,1	15,0	

фракции, увеличивается, хотя и незначительно, от черноземно-луговой почвы к темно-каштановой.

Содержание фульвокислот и негидролизуемого остатка в составе гумуса по отдельным почвам колеблется незначительно. Основная часть фульвокислот представлена первой фракцией.

Содержание фульвокислот первой фракции увеличивается в подпахотных горизонтах темно-каштановой почвы, южного и выщелоченного черноземов, что, вероятно, связано в первых двух почвах со слабой солонцеватостью, в третьей — с выщелоченностью. Последнее отмечалось уже М. М. Кононовой [5], Л. Н. Александровой [6], а для почв Казахстана — И. И. Емельяновым [7]. Вторая фракция фульвокислот по всем почвам и горизонтам изменяется незначительно.

Характерны изменения отношения гуминовых кислот к фульвокислотам в изученных почвах. Высоким отношением отличается черноземно-луговая почва (2,7 в пахотном горизонте и 3,1 в подпахотном). В темно-каштановой почве оно уменьшается в пахотном горизонте до 1,7, в подпахотном — до 0,8.

Содержание спирто-бензольной фракции в гумусе исследованных почв колеблется от 1,2 до 8,2% и растет от черноземно-луговой почвы к темно-каштановой при небольших колебаниях в них гуминов (27—32%). Только в подпахотном горизонте темно-каштановой почвы содержание последних достигает 40%. Причины накопления битумов по мере усиления континентальности условий почвообразования пока не ясны и, возможно, связаны с изменениями гидротермических условий, а также с характером поступающих растительных остатков.

Темно-каштановая почва Славгорода по содержанию основных групп гумусовых веществ близка к подобным почвам Европейской части СССР. От аналогичных почв Казахстана она отличается повышенным содержанием гуминовых кислот (36% против 25%) и пониженным — фульвокислот и негидролизуемого остатка. В связи с этим отношение гуминовых кислот к фульвокислотам более высокое в темно-каштановых почвах Алтая. При движении к сероземам (Казахстан) происходит постепенное уменьшение в составе гумуса гуминовых кислот и увеличение негидролизуемого остатка, содержание последнего достигает в пахотном горизонте серозема 49% [7].

Сопоставление данных о качественном составе гумуса черноземных почв Алтая и Европейской части Союза позволяет отметить, что в первых меньше гуминовых кислот и больше негидролизуемого остатка.

Нитрификационная способность почв выявлялась на тех же образцах по следующим вариантам: 1) естественная почва; 2) естественная почва + сульфат аммония; 3) естественная почва + монофосфат кальция. Почва каждого варианта имела три срока инкубации продолжительностью 12, 16 и 20 дней. Для варианта с сульфатом аммония третий срок был 25 дней и дополнительно четвертый — 60 дней. В указанные сроки нитраты определялись с помощью дисульфифеноловой кислоты, поглощенный аммиак в солевой вытяжке (1,0 н. KCl), pH солевой вытяжки — потенциометрически.

Обращают на себя внимание высокие абсолютные величины подвижного азота и небольшая амплитуда колебания их в исследуемых почвах (от 16,4 мг на 100 г почвы в пахотном горизонте темно-каштановой почвы до 34,8 в том же горизонте обыкновенного чернозема) (табл. 3). При этом содержание валового азота колеблется в широких пределах — от 152 до 833 мг на 100 г почвы в соответствии с количеством гумуса.

Наименьшей подвижностью азота отличается черноземно-луговая почва (3,3—3,1%). Остальные характеризуются сравнительно высокой

Нитрификационная способность почв (количество азота в мг на 100 г абсолютно-сухой почвы)

Почва	Глубина взятия образца, см	Гумус валовой, по Торину, %	Валовой азот, по Торину, мг на 100 г поч. м	Гидролиземый азот, по Торину и Кононовой, мг на 100 г почвы	Отношение гидролиземого азота к валовому, %	Контроль			Естественная почва			Естественная почва + сульфат аммония			Естественная почва + монофосфат кальция											
						NH ₄ NO ₃		12 дней	16 дней	20 дней	12 дней	16 дней	25 дней	60 дней	12 дней	16 дней	20 дней	12 дней	16 дней	20 дней						
						NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NH ₄	NO ₃	NO ₃						
Темно-каштановая, легкоуглинистая, песчано-пылеватая	0—20	2,30	152	16,4	10,8	8,7	1,3	8,5	2,7	7,9	9,1	5,6	9,4	25,0	2,0	31,8	8,6	30,5	12,0	42,2	17,7	11,1	2,5	11,7	5,4	4,0
	30—40	1,35	126	29,5	23,4	5,0	1,4	4,9	2,0	4,9	3,7	4,7	2,1	24,5	0,8	29,5	2,7	63,3	6,10	21,3	15,9	14,4	1,5	16,2	2,0	2,8
Южный чернозем, маломощный, легкоуглинистый	0—20	3,60	211	27,7	13,1	7,9	1,1	6,5	4,8	2,1	8,8	3,1	7,9	22,1	2,0	24,3	5,5	25,9	11,8	22,3	27,0	4,9	5,8	5,4	5,2	7,9
	30—40	2,98	176	20,4	11,6	4,9	2,1	4,9	4,3	2,4	12,7	2,6	7,8	25,4	1,3	26,0	7,2	47,2	11,5	29,4	15,9	6,4	4,2	8,2	5,5	5,9
Выщелоченный чернозем, маломощный, среднесуглинистый	0—20	6,12	347	30,6	8,8	3,9	2,1	5,4	4,4	6,3	6,8	4,7	7,9	5,8	1,1	28,0	5,1	16,4	10,5	13,8	27,0	3,8	6,4	4,0	4,9	13,7
	30—40	2,50	146	27,8	19,1	3,6	0,3	4,4	0,5	1,3	0,3	5,0	0,5	25,1	0,2	23,5	0,3	34,4	0,5	22,2	8,5	6,3	0,5	6,4	0,4	0,5
Обыкновенный чернозем, среднесуглинистый	0—20	5,56	316	34,8	11,0	6,4	3,0	сле-ды	7,8	сле-ды	12,1	сле-ды	14,3	15,4	18,6	11,9	30,7	6,1	32,9	8,3	48,6	1,9	14,0	сле-ды	13,7	15,9
	30—40	3,71	247	24,1	9,8	5,0	0,3	4,6	1,3	2,8	5,1	сле-ды	5,1	15,6	1,6	3,8	12,0	5,4	24,8	сле-ды	46,8	3,2	2,8	4,0	3,2	7,3
Черноземно-луговая, мощная, тяжелоуглинистая	0—20	15,02	833	27,2	3,3	3,6	2,4	24,0	5,4	8,7	19,8	6,8	17,4	37,5	6,3	33,0	8,9	21,9	26,0	10,2	47,0	7,0	11,4	7,4	10,8	14,4
	30—40	11,20	712	21,7	3,1	9,8	1,3	18,4	1,3	20,2	4,4	—	—	36,5	0,7	35,3	1,3	11,5	11	534,7	28,0	3,4	30,9	2	24,6	61

подвижностью азота, особенно подпахотные горизонты темно-каштановой почвы (23,4%) и выщелоченного чернозема (19,1%). Это указывает на значительное перемещение подвижного азота в указанные горизонты и еще раз подтверждает перемещение органического вещества по профилю солонцеватых и выщелоченных почв.

Процесс нитрификации естественной почвы интенсивнее идет в черноземно-луговой почве. Она характеризуется прочной зернистой структурой, высокой гумусностью (см. табл. 3) и максимальным содержанием гуминовых кислот (см. табл. 2).

Пахотные горизонты выщелоченного и южного черноземов и темно-каштановой почвы характеризуются почти одинаковой нитрификационной способностью; максимум нитратного азота в них колеблется от 8 до 9 мг на 100 г почвы; подпахотный горизонт южного чернозема отличается лучшей биохимической активностью, которая может быть обусловлена повышенной гумусностью, повышенным относительным содержанием гуминовых кислот и «подвижной» их фракции.

Прямой зависимости нитрификационной способности почвы от степени подвижности азота и органического вещества не наблюдается. Более определена связь нитрификационной способности с общей гумусностью почв, содержанием в них гуминовых кислот, физико-химическими свойствами и микробиологической активностью почв. Поэтому процесс нитрификации может быть изменен путем применения правильных приемов агротехники, которые способствовали бы улучшению физико-химических свойств почвы, аэрации и реакции почвенного раствора. Влияние окультуренности на нитрификацию видно на обыкновенном черноземе Западно-Сибирской овощной станции, где процесс нитрификации усиливается от срока к сроку с одновременным исчезновением аммиака.

Высокая биохимическая способность почв образовывать нитраты является положительным фактором, но вместе с тем она может влиять до некоторой степени и отрицательно на плодородие почвы, так как ведет к быстрой минерализации органического вещества.

Лучшее окисление аммиака сульфата аммония наблюдается в обоих горизонтах обыкновенного чернозема, где внесенный аммиак полностью используется. Близка к нему и черноземно-луговая почва. Несколько хуже этот процесс идет в южном и выщелоченном черноземах. Слабее, чем в других почвах, окисляется аммиак в темно-каштановой. В ней отмечается и наибольшее подкисление среды: с 6,5 в контроле до 5,3 в четвертом сроке.

Характерно для всех почв слабое окисление аммиака сульфата аммония в первые два срока (до 16 дней), в последующие сроки он энергично используется, и количество нитратного азота растет до четвертого срока, что указывает на незаконченность процесса.

Внесенный монофосфат кальция положительно влиял на процесс нитрификации в пахотных горизонтах темно-каштановой почвы и выщелоченного чернозема. Нитрификация в черноземно-луговой почве не изменялась после внесения монофосфата кальция; наблюдалось даже некоторое снижение нитратного азота, по сравнению с количеством его в естественной почве, видимо, за счет биологического поглощения нитратов микрофлорой, подкормленной фосфатом.

Полученные данные о нитрификационной способности темно-каштановых почв и южных черноземов показывают довольно замедленные темпы накопления минеральных форм азота в благоприятных условиях. Внесение сульфата аммония и монофосфата кальция повышает образование нитратов.

Данные наших лабораторных опытов по нитрификации согласуются с результатами полевых опытов Славгородской и Бийской селекционных станций (см. отчеты этих станций за 1954—1956 гг., а также [8]).

*
* ф.

Проведенные исследования форм органического вещества и азота в почвах Алтайского края в зональном плане показывают явные различия почв по содержанию и составу органического вещества и азота.

Во всех зонах края и особенно в засушливых районах Кулунды (каштановые почвы и южные черноземы) при разработке приемов повышения плодородия почв необходимо стремиться к сохранению и увеличению содержания гумуса в почве с одновременным накоплением гуминовых кислот. Должна учитываться при этом и малая нитрификационная способность темно-каштановой почвы, южного и выщелоченного черноземов. В связи с недостатком влаги в этих районах нужно особое внимание обратить на процессы образования доступных форм азота, а также на технику применения органических и азотистых удобрений.

Алтайский сельскохозяйственный
институт

Поступила в редакцию
1/II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Кононова, Проблема почвенного гумуса и современные задачи его изучения. Изд. АН СССР, 1951.
2. М. М. Кононова, И. А. Панкова, Н. П. Бельчикова, Изменение в содержании и составе органического вещества при окультуривании почв. Почвоведение, № 1, 1949.
3. И. В. Тюрин, Географические закономерности гумусообразования. Тр. юбил. сессии, посв. 100-летию со дня рожд. В. В. Докучаева, М.—Л., 1949.
4. Н. П. Бельчикова, Некоторые закономерности содержания, состава гумуса и свойств гуминовых кислот в главнейших группах почв СССР. Тр. Почв. ин-та, им. В. В. Докучаева, т. 38, 1951.
5. М. М. Кононова, Материалы к изучению гумусообразования в солонцовых почвах. Тр. Почв. ин-та им. В. В. Докучаева, т. 23, 1940.
6. Л. Н. Александрова, О составе гумуса почв солонцового комплекса. Почвоведение, № 10, 1944.
7. И. И. Емельянов, К вопросу о географических закономерностях гумусообразования в почвах Казахстана. Почвоведение, № 9, 1953.
8. П. С. Денисов, Эффективность органических и минеральных удобрений в Кулундинской степи в зависимости от условий увлажнения. Почвоведение, № 9, 1956.

А. А. ДЬЯКОНОВА

**О СООТНОШЕНИИ ФОРМ И ДИНАМИКЕ ВЛАЖНОСТИ
ОБЫКНОВЕННЫХ ЧЕРНОЗЕМОВ
В ОВОЩНОМ ТРАВПОЛЬНОМ СЕВООБОРОТЕ**

В 1954—1955 гг. на Западно-Сибирской овощной опытной станции (ЗСООС) нами проводились исследования влажности почв в восьмипольном севообороте со следующим чередованием культур: 1 — овес + многолетние травы, 2,3 — многолетние травы, 4 — огурцы + томаты, 5 — капуста, 6 — корнеплоды, 7 — бобовые (горох), 8 — картофель. С 1955 г. севооборот входит в третью ротацию.

Цель исследований: а) установить для обыкновенных черноземов ЗСООС соотношения некоторых форм почвенной влаги; б) выявить, как скоро после распашки трав, возделывание которых приводит к иссушению почвы ниже влажности устойчивого завядания растений, восстанавливаются в ней запасы продуктивной влаги; в) определить, как изменяется режим влажности почв в зависимости от места поля в севообороте.

Для наблюдения в полях 5, 7, 8 были выделены постоянные площадки размером 5,6 × 20 м. Поле 5 в 1954 г. занято капустой по обороту пласта, а в 1955 г. — морковью по третьему году использования пласта. Поле 7 в 1954 г. использовали под травосмесь третьего года жизни (люцерна, клевер, костер безостый), а в 1955 г. под пластовые культуры — томаты и огурцы. В поле 8 в 1954 г. был посажен картофель на пятый год после подъема пласта, а в 1955 г. — овес с подсевом многолетних трав, но травы погибли, и наблюдения проводились по шестому году использования пласта. Для сопоставления был взят целинный участок в 150 м от полей.

В указанных полях и на целине определяли наименьшую полевую влагоемкость (методом залива площадок), максимальную гигроскопичность (по Николаеву, над насыщенным раствором сернокислого калия), коэффициент устойчивого завядания растений (методом проростков, по С. И. Долгову), объемный вес почв (методом колец), удельный вес (пикнометрическим методом), механический состав (по Качинскому), полевую влажность (методом термостатной сушки).

В выполненных анализах повторность 3—4-кратная.

Район исследования расположен на степном плато левобережья Оби и находится на водоразделе рек Обь и Барнаулка, абсолютные высоты которого колеблются в пределах 200 м над ур. м. Водораздел покрыт сетью оврагов и лошин, сложен толщей песчано-глинистых отложений, покрытых лёссовидными суглинками мощностью 20—25 м. Твердые коренные породы погружены на значительную глубину. Скважиной на глубину 10 м грунтовой воды не обнаружено.

Климат здесь резко континентальный. Район находится в зоне достаточного увлажнения (среднегодовое количество осадков, по данным Барнаульской метеостанции, 479 мм), но неустойчивого. За последние

116 лет 8 имели осадков до 150 мм за год, 25 — от 150 до 300 мм и 83 — свыше 300 мм. В течение года до 42% осадков приходится на зимний период, а 58% — на остальное время. В летне-осенний период основная их масса выпадает в июле — августе.

Исследуемые обыкновенные черноземы по механическому составу — иловато-крупнопылеватые тяжелые суглинки (табл. 1).

Таблица 1

Механический состав черноземов ЗСООС

Варианты почв	Глубина, см	Фракции в % от веса сухой почвы с поправкой на величину потери при обработке почвы НСГ					
		песчаная		крупнопылеватая, 0,05—0,01 мм	пылеватая		иловатая, <0,001 мм
		средний песок, 1—0,25 мм	мелкий песок, 0,25—0,05 мм		средняя пыль, 0,01—0,005 мм	мелкая пыль, 0,005—0,001 мм	
Целина	0—20	0,38	5,25	32,55	29,68	10,10	22,04
	20—40	0,36	5,42	33,65	27,83	10,57	21,17
	40—60	0,48	4,25	38,99	27,58	9,53	19,17
	60—80	0,48	4,26	37,01	27,76	9,76	20,73
Поле 5, оборот пласта в 1954 г.	0—20	0,38	5,39	32,64	30,26	9,09	21,24
	20—40	0,31	6,13	31,01	29,51	10,64	22,40
	40—60	0,42	4,56	38,26	26,85	8,91	21,00
	60—80	0,42	4,81	37,24	27,02	10,06	20,45
Поле 8, последнее в севообороте в 1954 г.	0—20	0,44	5,34	31,74	31,58	9,10	21,80
	20—40	0,35	6,08	31,26	28,98	10,75	22,58
	40—60	0,52	4,80	37,14	27,39	9,70	20,45
	60—80	0,62	5,31	35,44	27,70	10,07	20,86
	80—100	0,69	6,30	32,58	26,97	10,63	22,78

ПРИМЕЧАНИЕ: Потери при обработке отнесены в иловатую фракцию.

Распределение механических частей по почвенному профилю однородно, что свойственно черноземам, развившимся на лессах.

Объемный вес почвы в метровом слое колеблется от 1,03 до 1,34, удельный — в пределах 2,58—2,77, порозность — от 52 до 60%. Объемный и удельный веса с глубиной возрастают, а порозность уменьшается [1].

Соотношение форм почвенной влаги

Для черноземов ЗСООС, находящихся в зоне неустойчивого увлажнения, знание соотношения форм почвенной влаги и доступности их особенно важно. В качестве почвенно-гидрологических констант, определяющих величину и подвижность почвенной влаги, нами взяты максимальная гигроскопичность почвы, влажность устойчивого завядания растений и запасы продуктивной влаги.

Максимальная гигроскопичность изменяется в почвенном профиле поля 5 (оборот пласта в 1954 г.) от 7,74% в слое 0—20 см до 6,42% на глубине 80—100 см, под травами второго года пользования (поле 7) соответственно от 7,68 до 6,0%, в последнем поле севооборота (поле 8) — от 7,83 до 5,65%. При сопоставлении максимальной гигроскопичности в различных горизонтах полей севооборота наблюдается расхождение в некоторых горизонтах полей севооборота наблюдаются расхожде-

Соотношение запасов почвенной влаги в черноземах ЗСОС

Агрокультурное состояние почвы	Глубина, см	Запасы влаги, соответствующие:				максимальной гигроскопичности		влажности устойчивого завядания		продуктивной влаги		влажности разрыва капилляров		хорошо доступной влаги		Наименьшая полевая влагоемкость	
		м ³ /га	% от НПВ*	м ³ /га	% от НПВ	м ³ /га	% от НПВ	м ³ /га	% от НПВ	м ³ /га	% от НПВ	м ³ /га	% от НПВ	м ³ /га	% от НПВ	м ³ /га	% от НПВ
Целина	0-20	84,40	29,30	138,30	48,00	149,7	52,0	63,7	22,10	86,0	29,91	288,0	29,91	86,0	29,91	288,0	
	20-40	88,80	31,40	147,60	52,20	135,4	47,8	50,4	17,80	85,0	30,00	283,0	30,00	85,0	30,00	283,0	
	0-20	80,60	24,80	121,00	37,10	205,0	62,9	105,0	32,20	100,0	31,70	326,0	31,70	100,0	31,70	326,0	
	20-40	88,60	30,20	133,00	45,30	161,0	54,7	73,00	24,81	88,00	29,91	294,0	29,91	88,00	29,91	294,0	
Пласт	0-20	84,30	30,20	128,00	38,80	202,0	61,2	102,0	30,90	100,0	30,30	330,0	30,30	100,0	30,30	330,0	
	20-40	89,20	30,40	134,0	46,00	158,5	54,0	70,5	24,00	88,0	30,00	293,0	30,00	88,0	30,00	293,0	
	0-20	86,00	21,60	147,00	42,00	203,0	58,0	98,0	28,00	115,0	30,00	350,0	30,00	115,0	30,00	350,0	
	20-40	90,20	29,30	154,00	50,00	154,0	50,0	62,0	20,10	92,0	29,90	308,0	29,90	92,0	29,90	308,0	

* НПВ — наименьшая полевая влагоемкость.

ния в ее значениях от 0 до 0,15%, то есть в пределах точности метода; в подпахотных горизонтах различных полей таких расхождений почти не наблюдается [1].

Запасы влаги, соответствующие максимальной гигроскопичности, в слое 0—40 см составляют 31—24% от наименьшей полевой влагоемкости, или от 90,2 до 80,6 м³/га.

Запасы влаги при максимальной гигроскопичности в целине в слое 0—20 см равны 84,4 м³/га, а в слое 20—40 см — 88,8 м³/га, то есть ≈ 30% от наименьшей полевой влагоемкости этих слоев (табл. 2).

В обрабатываемых полях они в пахотном слое (0—20 см) изменяются от 80,6 до 86 м³/га, что составляет примерно 25% от наименьшей полевой влагоемкости. В подпахотном слое колебания менее значительны — от 88 до 90 м³/га, то есть около 30% от наименьшей полевой влагоемкости. В пахотном слое обрабатываемых полей абсолютные запасы влаги, соответствующие максимальной гигроскопичности, не снижаются по сравнению с целиной (за исключением пласта), но отмечено относительное снижение их (на 5%) от наименьшей полевой влагоемкости (см. табл. 2).

В работах советских почвоведов [2—6] коэффициент устойчивого завядания растений рассматривается как показатель нижнего предела доступной сельскохозяйственным растениям влаги.

В исследуемых нами почвах величина его колеблется от 11,1 до 13,8% от веса сухой почвы, с максимумом в целине. Слой 0—20 и 20—40 см по этому показателю мало отличаются друг от друга.

Влажность устойчивого завядания растений изменяется

в зависимости от места поля в севообороте. Например, по пласту в слое 0—20 см она равна 11,5%, а в последнем поле севооборота — 13,36% абсолютные запасы влаги соответственно равны 121 и 147 м³/га (см. табл. 2). Увеличение влажности устойчивого завядания растений к концу севооборота связано возможно с изменением качественного состава гумуса — увеличением гидрофильных компонентов и структурным состоянием его — распылением и увеличением общей поверхности почвенных частиц.

Поскольку влажность устойчивого завядания растений и максимальная гигроскопичность определяются многими факторами — типом почвы, механическим и химическим составом, обработкой и другими, — переводный коэффициент, применяемый при расчете влажности устойчивого завядания растений по максимальной гигроскопичности, не может быть одним и тем же для разных условий, а должен устанавливаться особо для каждого комплекса конкретных условий. Для обыкновенных черноземов ЗСОС различного агрокультурного состояния нами установлены переводные коэффициенты для расчета влажности устойчивого завядания растений по максимальной гигроскопичности: для целины переводный коэффициент равен 1,65, для оборота пласта — 1,44, для пласта — 1,50, для последнего поля севооборота — 1,70.

Запасы влаги при влажности устойчивого завядания растений в 40-сантиметровом слое почвы составляют 37,1—52,2 от наименьшей полевой влагоемкости с колебаниями абсолютных запасов по слоям в пределах 121—154 м³/га (см. табл. 2).

Продуктивную влагу подразделяют на хорошо доступную и влажность разрыва капилляров, находящуюся в интервале от влажности устойчивого завядания растений до 70% от наименьшей полевой влагоемкости.

Запасы продуктивной влаги составляют 47,8—62,9% от наименьшей полевой влагоемкости, причем (в обрабатываемых полях) половина из них — хорошо доступная влага. Абсолютные запасы продуктивной влаги по отдельным слоям изменяются от 135,4 до 205,0 м³/га. Как видно из табл. 2, абсолютные запасы продуктивной влаги в обрабатываемых полях значительно выше, чем в целине; запасы в процентах от наименьшей полевой влагоемкости в подпахотных слоях выше, чем в целине, а в пахотных примерно равны целинным.

Влага при влажности разрыва капилляров составляет 17,8—22,1% от наименьшей полевой влагоемкости в слоях 0—20 и 20—40 см целины и 20,1—32,2% в обрабатываемых полях. Абсолютные запасы соответственно изменяются от 50,4 до 63,7 м³/га в целине и от 52 до 105 м³/га в обрабатываемых полях. Запасы хорошо доступной влаги в целине и обрабатываемых полях составляют примерно 30% от наименьшей полевой влагоемкости, а абсолютные запасы ее — 85—105 м³/га, причем в обрабатываемых полях выше, чем в целине, на 14—19 м³/га (в слое 0—20 см).

Рассмотрим в соотношении запасы почвенной влаги, соответствующие максимальной гигроскопичности, влажности устойчивого завядания растений и продуктивной влаги.

В обыкновенных черноземах ЗСОС 25—30% влаги от наименьшей полевой влагоемкости соответствует запасам влаги при максимальной гигроскопичности (влага, недоступная растениям). Продуктивная влага от наименьшей полевой влагоемкости составляет 50—63%.

Коэффициент водопроницаемости в поле по третьему году использования пласта равен 1,22 мм/сек (определен аспирантом Алтайского с.х. ин-та Л. О. Карпачевским).

Режим влажности почв в полях севооборота

В поле 5 (оборот пласта в 1954 г.) равновесное состояние влаги в почве в условиях 1954 г. установилось в третьей декаде мая. Наблюдения за режимом влажности проводились со второй декады мая.

Влажность выше наименьшей полевой влагоемкости была в нижних горизонтах метрового слоя до июня (рис. 1, а). В это время заканчивался сброс избытка влаги осенне-зимнего периода и, кроме того, выпало значительное количество (45 мм) осадков, превышающее среднее многолетнее в два раза. В конце третьей декады мая и начале июня горизонты почвы глубже 40 см были увлажнены выше наименьшей полевой влагоемкости, благодаря осадкам третьей декады мая (32 мм).

Хорошо доступная влага в метровом слое почвы сохранялась до 25 июля; в горизонтах глубже 70 см она удерживалась до 25 августа. До половины сентября в слое 0—40 см количество влаги соответствовало влажности разрыва капилляров. Осадки третьей декады августа и первой декады сентября увеличили содержание ее до хорошо доступной.

Капуста, возделываемая в этом поле в течение всего вегетационного периода 1954 г., была обеспечена продуктивной влагой.

В 1955 г. поле 5 (третий год использования пласта) в метровом слое имело хорошо доступную

влагу до второй декады июня (в слое 0—20 см — до третьей декады августа), и влагу, соответствующую влажности разрыва капилляров до второй декады июля. Со второй декады июля началось иссушение глуболежащих горизонтов, которое распространилось в третьей декаде августа на весь метровый слой. В сентябре выпало осадков почти вдвое больше среднего многолетнего их количества, несмотря на это, почва была иссушена, влажность в метровом слое не превышала влажности устойчивого завядания растений. Между тем в этот период потреб-

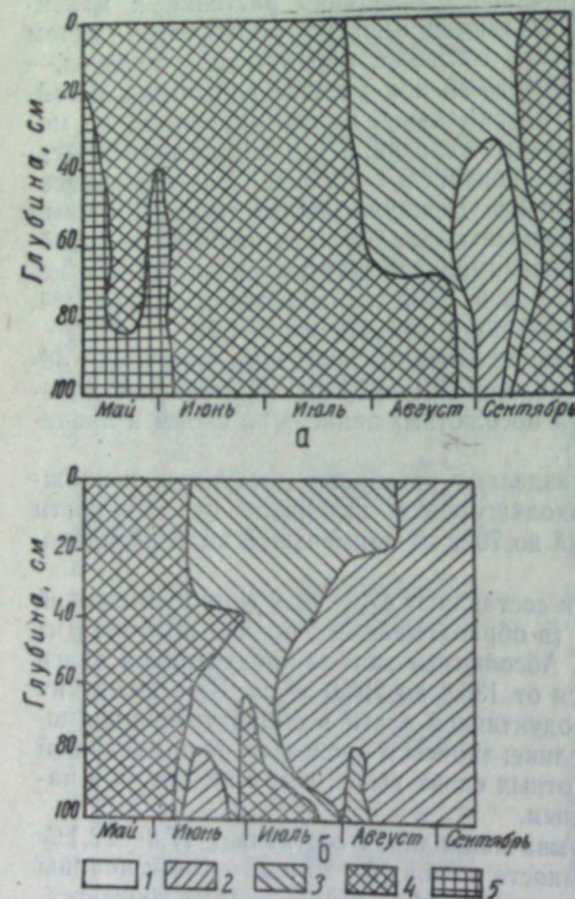


Рис. 1. Динамика влажности почв в поле 5: а — оборот пласта 1954 г. (капуста); б — пласт в 1955 г. (морковь, третий год использования пласта). 1 — от 0 до максимальной гигроскопичности, 2 — от максимальной гигроскопичности до влажности устойчивого завядания, 3 — от влажности устойчивого завядания до 70% от наименьшей полевой влагоемкости (влажность разрыва капилляров), 4 — от 70% наименьшей полевой влагоемкости до наименьшей полевой влагоемкости (хорошо доступная влага), 5 — выше наименьшей полевой влагоемкости.

ность во влаге у моркови наибольшая, так как идет рост корнеплода. Поле 8, последнее в севообороте, в 1954 г. было занято картофелем сортов Эпрон и Берлихинген, а в 1955 г. — овсом.

Высокая влажность почвы во второй и третьей декадах мая 1954 г. обусловлена зимне-весенними осадками. Во вторую декаду мая она в слое 0—35 см и с глубины 60 см до 100 см была выше наименьшей полевой влагоемкости (рис. 2, а).

До начала цветения картофеля влага метрового слоя была хорошо доступна. Во время цветения, несмотря на значительное количество осадков (55 мм во вторую и третью декады июля), в почве влага соответствовала влажности разрыва капилляров. В августе в период формирования урожая выпало осадков меньше среднего многолетнего количества на 20 мм, влага усиленно потреблялась растениями. Это снизило запасы влаги в слое 0—80 см до влажности устойчивого завядания растений. После уборки картофеля (12 сентября) влажность в верхнем 45-сантиметровом слое увеличилась до хорошо доступной.

В условиях 1955 г. под овсом в мае и первых числах июня в 60-сантиметровом слое почвы запасы влаги соответствовали хорошо доступной влаге (рис. 2, б). Начавшееся затем иссушение охватило весь метровый слой. По всему профилю до середины июня запасы влаги соответствовали влажности разрыва капилляров. В дальнейшем они уменьшились и были до конца вегетационного периода ниже влажности устойчивого завядания растений.

На рис. 3, а показано распределение влаги в метровом слое поля 7 в сентябре 1954 г. после подъема пласта многолетних трав. Глуболежащие горизонты были иссушены ниже влажности устойчивого завядания растений. Сентябрьские осадки повысили влажность верхнего 30-сантиметрового слоя до влажности разрыва капилляров.

В 1955 г. пласт (рис. 3, б) в слое 0—60 см до второй декады июля содержал продуктивную влагу, а затем до конца вегетационного периода влага метрового слоя была ниже влажности устойчивого завядания растений.

На участке целины в условиях 1955 г. на глубине 40—65 см (рис. 4, а) сохранялась до второй половины мая влажность выше наименьшей полевой влагоемкости. Влажная линза в этом слое образовалась в результате одновременного оттаивания почвы сверху и снизу.

Хорошо доступная влага на глубине 1 м держалась до июня, а ниже 40 см — до половины июля. В слое 0—40 см с июня до половины ию-

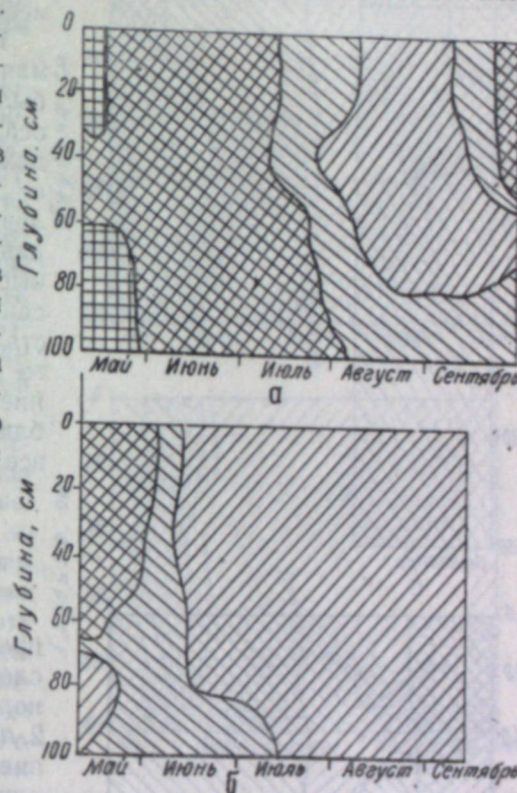


Рис. 2. Динамика влажности почв в поле 8: а — 1954 г. (картофель); б — 1955 г. (овес). Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

ля влага была продуктивной, затем началось быстрое иссушение на глубину 1 м, и запасы влаги до начала сентября были ниже влажности устойчивого завядания растений, а в слоях глубже 35 см — до конца сентября. Накопление влаги в верхнем горизонте от осенних осадков шло быстро: до половины сентября накопилась влага, соответствующая влажности разрыва капилляров, а до конца месяца — хорошо доступная.

В 1955 г. во вторую декаду мая влага 40-сантиметрового слоя была продуктивной (рис. 4, б), осадки во второй и третьей декадах мая (14 и 5 мм) увеличили ее до хорошо доступной, но с половины июня, то есть на 1 месяц раньше, чем в 1954 г., началось быстрое иссушение верхнего 60-сантиметрового слоя, влажность стала ниже влажности устойчивого завядания растений. Иссушение продолжалось до конца наблюдений, распространяясь на все большую глубину.

Сопоставление режима влажности отдельных полей

Сопоставляя графики распределения влаги в метровом слое полей в течение вегетационного периода 1954 г. (рис. 1, а, 2, а, 3, а, 4, а), отмечаем своеобразие режима каждого поля. При одинаковых метеорологических условиях года на режим влажности могли повлиять культура и место поля в севообороте.

При сравнении режима влажности по обороту пласта (рис. 1, а) и в последнем поле севооборота (рис. 2, а), занятых капустой и картофелем, следует отметить своеобразие этих культур. Капуста убирается на месяц

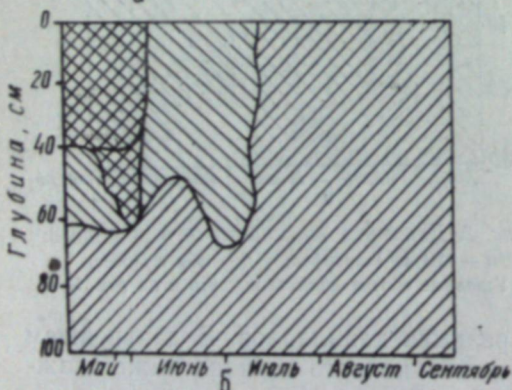


Рис. 3. Динамика влажности почв в поле 7: а — пласт после подъема в 1954 г.; б — пласт в 1955 г. (томаты и огурцы).

Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

позднее. Для картофеля максимальная потребность во влаге приходится на третью декаду июля и август — период формирования урожая, а для капусты — на август — сентябрь. В целом за вегетационный период оборот пласта влагой обеспечен лучше, чем последнее поле. В течение вегетационного периода влажность почвы не опускалась ниже влажности устойчивого завядания растений в поле 5, а в последнем поле севооборота две декады августа и первую декаду сентября была ниже ее. В мае в обоих полях влажность была выше наименьшей полевой влагоемкости, но характер распределения ее по профилю различный. В поле по обороту пласта влажность выше наименьшей полевой влагоемкости отсутствовала в верхних горизонтах и постепенно увеличивалась с глубиной. В последнем поле севооборота такая влажность содержа-

лась в слоях 0—35 и 60—100 см. Осенью увлажнение нижележащих горизонтов наиболее энергично шло в поле 5. Подобное явление можно объяснить ухудшением водопроницаемости к концу севооборота вследствие образования уплотненного горизонта на глубине 40—60 см.

После подъема пласта в поле 7 верхний горизонт накопил достаточное количество влаги (рис. 3, а).

Поднятый осенью влажного года, в засушливый следующий год пласт был плохо обеспечен влагой (рис. 3, б). Осенью 1954 г. он имел влажность в пахотном горизонте выше (22,2 объем. % на глубине 0—20 см), чем оборот пласта (20,9 объем. % на той же глубине) и последнее поле в севообороте (15,8 объем. % на той же глубине).

Как известно, чем суше поле остается на зиму, тем больше оно аккумулирует зимне-весенних осадков. В 1949 г., по метеорологическим условиям сходном с 1954-м, динамика влажности по пласту, обороту пласта и мягкой пашне показала, что значительных расхождений между ними нет (табл. 3). Таким образом, иссушение почвы многолетними травами кратковременно и исчезает в первые годы после распашки их.

В целине (рис. 4, а) в отличие от культурных почв верхний горизонт (0—35 см) на 1½—2 месяца раньше теряет хорошо доступную влагу, быстрее иссушаются глуболежащие горизонты, и осенние осадки увлажняют почву на меньшую глубину.

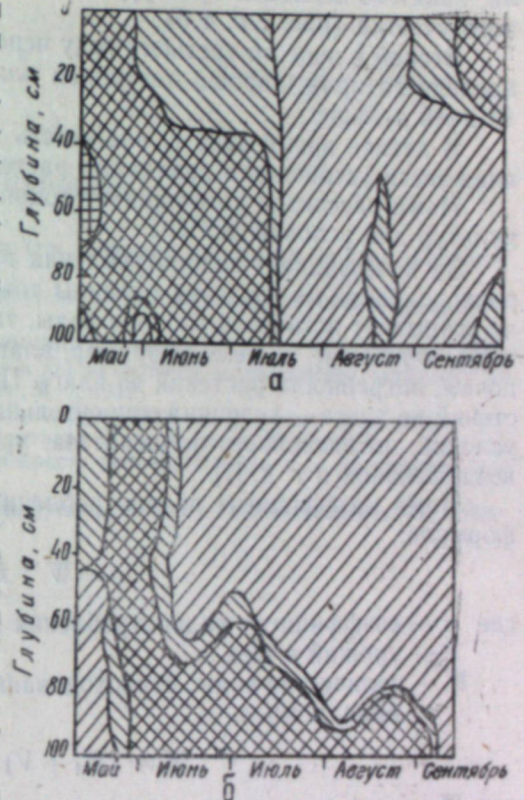


Рис. 4. Динамика влажности в целине: а — 1954 г.; б — 1955 г. Условные обозначения те же, что и на рис. 1.

Таблица 3

Динамика влажности почвы в 1949 г. (в % от веса сухой почвы; данные ЗСОС)

Дата взятия пробы	Пласт, глубина в см			Оборот пласта, глубина в см			Мягкая пашня, глубина в см		
	0—20	20—40	40—60	0—20	20—40	40—60	0—20	20—40	40—60
9/VI	21,69	17,00	—	22,14	16,17	—	22,40	18,00	—
28/VI	20,99	15,32	13,7	21,15	17,81	14,50	21,4	18,05	13,08
13/VII	23,80	19,37	—	24,10	19,70	—	23,82	19,21	—
26/VII	18,74	16,68	14,59	19,10	16,32	15,28	19,77	16,36	15,00
13/VIII	12,78	11,86	—	13,34	12,09	—	18,25	13,29	—
28/VIII	12,38	11,70	10,96	14,58	11,50	10,78	13,02	11,12	10,70
14/IX	11,77	10,84	—	13,83	11,33	—	14,95	11,00	—

Представляет интерес сопоставление полей, занятых зерновыми и овощными культурами, в условиях засушливого 1955 г.

В последнем поле севооборота (рис. 2, б) посеян овес, а по третьему году использования пласта (рис. 1, б) — морковь. Режим влажности поля, занятого зерновой культурой, сходен с режимом влажности целинного участка (рис. 2, б, 4, б).

Весной в поле по третьему году использования пласта, в отличие от последнего поля, хорошо доступная влага держалась в почве на 10—12 дней дольше.

В летнее время 1955 г. влажность почвы всех полей была ниже влажности устойчивого завядания растений.

Нами рассчитан коэффициент водопотребления некоторых овощных культур для условий ЗСООС.

За коэффициент водопотребления принимают количество воды, израсходованное на создание единицы товарной продукции. Величина его не вскрывает истинного расхода воды, так как не учитываются все факторы, влияющие на него, например, влага, испаряющаяся с поверхности почвы, потребность растений во влаге. Потребность отдельных видов растений во влаге — величина относительная, зависящая от климатических условий, интенсивности фотосинтеза, урожайности, почвы, агротехники возделывания и т. д. [7].

Нами коэффициент водопотребления рассчитывался по следующей формуле:

$$\sigma = W : P,$$

где σ — коэффициент водопотребления в $\text{м}^3/\text{га}$,

P — урожай в $\text{т}/\text{га}$,

W — количество воды, израсходованное почвой за вегетационный период, в $\text{м}^3/\text{га}$.

$$W = (W_1 + V) - W_2,$$

где W_1 — запасы влаги в метровом слое при посеве в $\text{м}^3/\text{га}$,

V — осадки со времени посева до уборки в $\text{м}^3/\text{га}$,

W_2 — запасы влаги в метровом слое в момент уборки в $\text{м}^3/\text{га}$.

Коэффициент водопотребления картофеля в зависимости от вносимых удобрений и урожая колеблется от 49,2 до 65,1 $\text{м}^3/\text{т}$. Коэффициент водопотребления томатов в засушливом 1955 г. был равен 34,3 $\text{м}^3/\text{т}$, моркови — 38,2 $\text{м}^3/\text{т}$.

Выводы

1. В обыкновенных черноземах ЗСООС 37—52% влаги от наименьшей полевой влагоемкости соответствует влаге при влажности устойчивого завядания растений, из них 25—30% соответствует максимальной гигроскопичности.

Продуктивной влаги в черноземах 48—63% от наименьшей полевой влагоемкости, из них 30% — хорошо доступная.

2. Многолетние травы иссушают почву, но после подъема пласта запасы продуктивной влаги в слое 0—30 см восстанавливаются в первый осенний период.

3. В овощетравопольном севообороте существенно улучшается водный режим почв по сравнению с целиной.

В условиях одного года водный режим отдельных полей находится в зависимости от места поля в севообороте: в 1954 г. в течение всего вегетационного периода оборот пласта был обеспечен влагой лучше, чем по-

следнее поле в севообороте, в засушливом 1955 г. весной в поле по третьему году использования пласта хорошо доступная влага держалась на 10—12 дней дольше, чем в последнем поле.

В отличие от овощных культур зерновые иссушают почву раньше и на большую глубину.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
1/II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дьяконова, Изменение свойств целинных черноземов при их обработке. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 3, 1957.
2. Е. И. Кочерина, К вопросу о влажности завядания растений. Почвоведение, № 1, 1948.
3. Н. В. Лобанов, Критическая для высших растений влажность. Почвоведение, 1925.
4. А. В. Процеров, Н. К. Карасев, Об исчислении коэффициента завядания по почвенным константам. Почвоведение, № 1, 1939.
5. Д. В. Федоровский, Зависимость коэффициента завядания от вида растений и осмотического давления почвенного раствора. Почвоведение, № 10, 1948.
6. С. И. Долгов, Исследования подвижности почвенной влаги и ее доступности для растений. М., 1948.
7. М. В. Алпатьев, Влагооборот культурных растений. Гидрометеоздат, Л., 1954.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. Ф. ДОИЛЬНИЦЫН, А. И. ТРУБЕЦКОЙ, М. Я. ЩЕРБАКОВА

ИСПЫТАНИЕ РАДИОЧАСТОТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА, НАСТРОЕННОГО НА ВТОРОЙ МАКСИМУМ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ СТУПЕНИ

В предыдущей статье [1] нами была предложена новая схема радиочастотного масс-спектрометра, настроенного на второй максимум избирательности ступени. В этой статье было показано, что РМС, настроенный на второй максимум избирательности ступени, может быть сконструирован с существенно более высокой разрешающей способностью при добавлении некоторого числа сеток.

Известно, что разрешающая способность такого прибора зависит от числа циклов высокочастотного потенциала, укладываемых во времени пролета синхронными ионами анализатора РМС.

Полное число циклов для анализаторов нашего прибора — 55, для испытанного ранее РМС типа беннетовского — 12. Поэтому следует ожидать, что разрешающая способность предлагаемого РМС должна быть выше беннетовского более чем в 4 раза, то есть $\frac{M}{\Delta M} \sim 80 \div 100$.

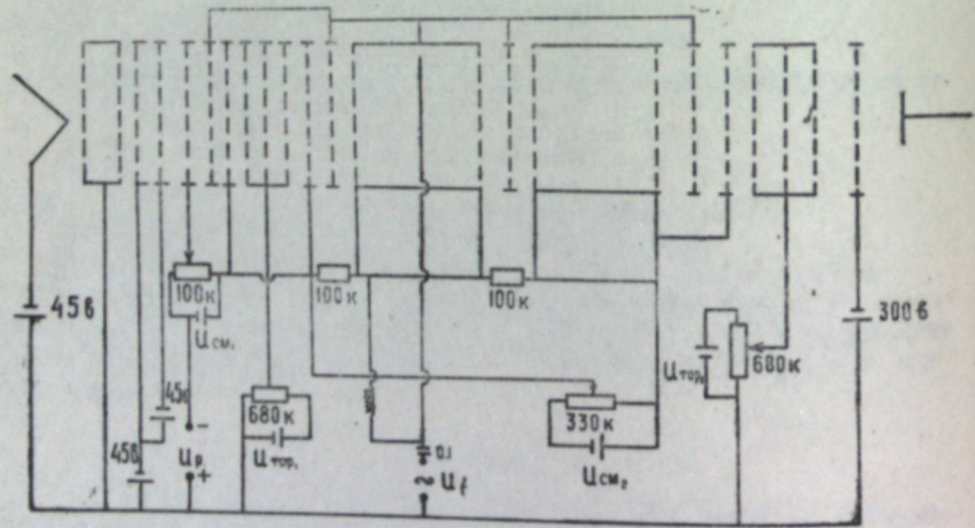


Рис. 1.

Такой прибор нами построен и испытан. Схема его (рис. 1) допускает развертку спектра масс либо изменением частоты f высокочастотного потенциала, либо изменением разгоняющего напряжения U_p при одновременной подстройке тормозным потенциалом $U_{тор}$ на рассматриваемый участок масс-спектрограммы.

Формула настройки на массы для рассматриваемого РМС:

$$M = \frac{4,12}{s^2 f^2} [U_p + (2U_f - U_{см,1})],$$

- где s — расстояние между сетками в ступени анализатора в см,
 f — частота в мГц,
 U_p — разгоняющий потенциал в в,
 U_f — амплитуда высокочастотного потенциала в в,
 $U_{см,1}$ — потенциал первого смещения в в.

В систему напускали аргон и неон. Полученные на этом приборе при помощи усилителя ЭМУ-3 и осциллографа И-4М масс-спектрограммы представлены на рис. 2, а, б.

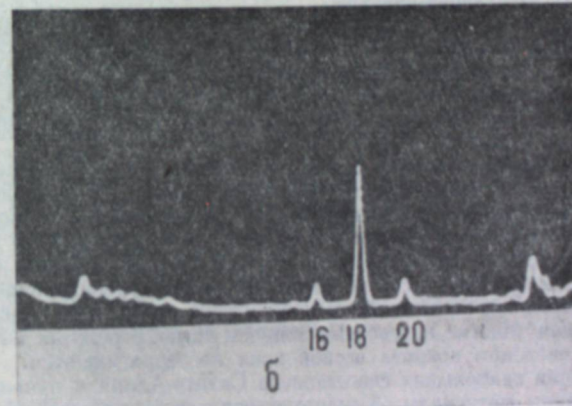
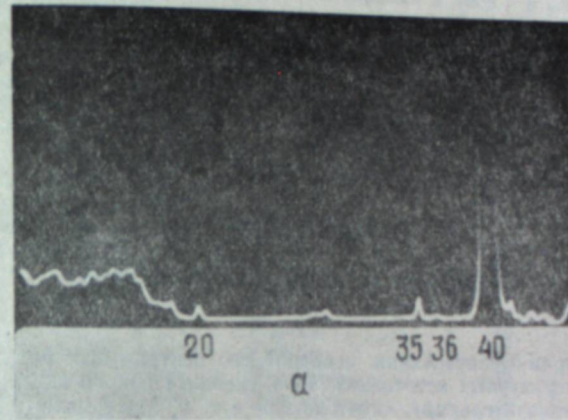


Рис. 2.

Масс-спектрограмма а снята при настройке потенциалом $U_{тор,1}$ на массу 40. Режим прибора: $P = 2 \cdot 10^{-5}$ мм Нг, $U_f = 30$ в, $U_{см,1} = 25$ в, $U_{см,2} = 37$ в, $U_{тор,1} = 38$ в, $I_{эм} = 5$ ма, $f = 8$ мГц.

На спектрограмме видны выходящий за пределы спектрограммы пик, принадлежащий изотопу аргона 40, весьма маленький пик массы 36, рядом с ним пик с массовым числом 35, являющийся гармоникой массы 40, и пик неона с массовым числом 20.

Масс-спектрограмма б снята при настройке потенциалом $U_{тор,1}$ на массу 18 (H_2O). Режим прибора: $P = 2 \cdot 10^{-5}$ мм Нг, $U_f = 30$ в, $U_{см,1} = 25$ в, $U_{см,2} = 37$ в, $U_{тор,1} = 41$ в, $I_{эм} = 5$ ма, $f = 10$ мГц.

На спектрограмме видны три массы: 16 (атомарный кислород), 18 (вода) и 20 (неон).

Разрешающую способность прибора мы оцениваем по разрешению на половине высоты массовых пиков, где в меньшей мере сказывается постоянная времени регистрирующей схемы и другие факторы, расширяющие основание пика. На полученных спектрограммах разрешающая способность на половине высоты пика составляет ≈ 60 .

Испытанный нами РМС относительно легко настраивался на нужный интервал масс в полном соответствии с основной формулой настройки. Однако полученная разрешающая способность несколько ниже ожидаемой. В дальнейшем мы предполагаем выяснить причины, ограничивающие разрешающую способность прибора, и повысить ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Я. Щербакова, Е. Ф. Доильницын, А. И. Трубецкой, Радиочастотный масс-спектрометр с повышенной разрешающей способностью. Изв. Вост. Фил. АН СССР, № 9, 1957.

И. Н. ГАРЦМАН

СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ СИХОТЭ-АЛИНЯ

Снежный покров Сихотэ-Алиня, особенно его центральных районов, изучен еще очень слабо. В литературных источниках [1—4] снежный покров Приморья представлен как «скудный», «незначительный», «ничтожный» и т. п. Материалы наблюдений, накопленные к настоящему времени, опровергают выводы о его незначительности.

Почему возникло превратное представление о малой мощности снежного покрова в Приморье?

Можно назвать следующие причины:

1. Исследования снежного покрова юга Дальнего Востока, проведенные более 10 лет назад, не могли опираться на материалы регулярных снежосъемок и на сведения о снежном покрове в центральных, водораздельных районах Сихотэ-Алиня. Для оценки снежного покрова Приморья поэтому были использованы материалы наблюдений по дождемерам и постоянным рейкам; дождемеры, как известно, дают заведомо заниженные показания.

2. В выполненных ранее исследованиях использовались показания гидрометеорологических станций, расположенных в прибрежной части края или районах Суйфуно-Ханкайско-Уссурийской равнины, отличающихся, действительно, относительно малой мощностью снежного покрова. Показания для этой части края (около 25% общей площади) распространялись на все Приморье, что совершенно недопустимо.

Отметим, что в настоящей статье снежный покров рассматривается лишь как источник питания весенних половодий, то есть с точки зрения его мощности к началу весеннего снеготаяния. Многие интересные вопросы зимнего режима снегонакопления и характера таяния снежного покрова весной пока не затрагиваются.

Для определения наибольших снеготаяний Сихотэ-Алиня к началу весеннего снеготаяния использованы материалы 43 гидрометеорологических станций, расположенных как на периферии, так и в центральных районах горной страны. Материалы снеготаяний увязаны с данными наблюдений по постоянным рейкам. Первые дают более надежные результаты, вторые — более длительные ряды наблюдений. По графикам связи между данными снеготаяний и наблюдений по постоянным рейкам, отдельно для защищенных и открытых участков, были получены материалы о высоте снежного покрова (за период с 1936 по 1953 г.). При этом наибольшие отклонения между вычисленными и наблюдавшимися снеготаяниями не превышают $\pm 5-7$ см, а средние $\pm 3-4$ см.

Анализ использованных материалов показал, что дождемеры дают действительно заниженные показания о размерах снегопадов. Кроме того, они отражают лишь поступление осадков из атмосферы, но не учитывают те изменения теплового и ветрового происхождения, которые претерпевает снежный покров в течение зимы. Поэтому показания дождемеров не использованы нами. Оказалось, что и снеготаяния постоянные рейки, расположенные, как правило, на открытых, хорошо обдуваемых площадках, дают также несколько заниженные, по сравнению со снежосъемками, результаты.

Таким образом, можно считать, что только снежосъемки, проводящиеся периодически на открытых и защищенных участках, способны отразить действительные размеры зимнего снегонакопления.

Поскольку до отметок в 500 м над ур. м. трудно ожидать сколько-нибудь значительных изменений градиента высоты снежного покрова, на основе соответствующих материалов путем прямолинейной интерполяции были проведены изолинии наибольших высот снежного покрова (см. рис. 1). Как видно на карте, снежный покров первой 500-метровой полосы по мощности распределяется неравномерно, однако в определенной закономерности: с повышением местности мощность снега увеличивается по направлению к центральному, водораздельному району Сихотэ-Алиня.

В пределах нижней 500-метровой полосы Сихотэ-Алиня средние из наибольших

высот снежного покрова — 35—45 см, что при плотности примерно 0,2 соответствует слою воды в 70—90 мм.

Отметим, что на карте показаны наибольшие высоты снежного покрова для открытых участков. На защищенных участках, в лесу, снега больше. Его мощность можно подсчитать следующим образом.

В табл. 1 даны соотношения между снеготаяниями в лесу и в поле, установленные по материалам снежосъемок. В лесу снежный покров в 1,10—1,25 раза выше, чем в поле, и мощность его составляет 40—55 см, или в переводе на воду — 80—110 мм.

Общее количество твердых осадков, выпадающих на рассматриваемую территорию, значительно больше. В течение зимы в связи с очень интенсивной солнечной радиацией, 3—4 ккал/см² которой поглощается снегом, и низкой влажностью воздуха происходит интенсивное испарение снега с поверхности. Расчеты показывают, что зимняя убыль снега составляет в среднем 45 мм (0,5 мм в сутки). После формирования наибольших снеготаяний, в период весеннего снеготаяния, часто наблюдаются поздние снегопады, участвующие в питании рек талыми водами.

Следовательно, общий слой твердых осадков, выпадающих на периферийную часть Сихотэ-Алиня до отметок в 500 м, составляет 125—155 мм, часть этого слоя — 80—110 мм — участвует в питании рек.

Средний градиент высоты снежного покрова для рассматриваемой территории составляет 5 см на 100 м, или в переводе на воду — 10 мм на 100 м превышения. По центральному, водораздельному району Сихотэ-Алиня нет еще достаточных сведений для непосредственной интерполяционной оценки снежного покрова. Однако имеющийся материал можно использовать для предварительной экстраполяции. Для этого можно воспользоваться показаниями высотных гидрометеорологических станций: Воробей (1220 м), Высота (1647 м), Полковница (731,4 м), Сихотэ-Алинь (701,4 м) и Солекуль (887 м). Ряды наблюдений на этих станциях коротки. Однако градиенты наибольших высот снежного покрова, вычисленные с учетом этих наблюдений (табл. 2), показывают, что решение задачи экстраполяции при градиенте 5 см (10 мм) на 100 м превышения является достаточно достоверным.

Таблица 2

Градиенты высот снежного покрова

Пункты наблюдений	Годы	Характер местности	Высота, м	Высота снега, см	Градиент, см/100 м
Воробей	1946—1950	закрытая	1220	140	11,0
Сучан	1946—1950	"	222	31	
Высота 1647	1953—1955	"	1647	80	3,5
Пластун	1933—1955	"	74	25	
Полковница-гора	1952—1955	"	731,4	46	4,45
Полтавка	1952—1956	"	101	18	
Солекуль	1937—1955	открытая	887	112	5,4
Гвасюги	1937—1955	"	17,3	65	
Сихотэ-Алинь	1943—1952	закрытая	701,4	85	4,5
Троицкое	1948—1952	"	32,6	55	

Следовательно, для второй 500-метровой полосы (500—1000 м) наибольшую высоту снежного покрова можно принять в пределах 60—70 см (120—140 мм воды) на открытых участках и 65—80 см (130—160 мм воды) в лесу. Общий слой твердых осадков в рассматриваемом районе составляет 160—200 мм.

В районах, расположенных выше 1000 м, наибольшая высота снежного покрова составляет 85—100 см (170—200 мм воды), а общий слой твердых осадков за зиму — 200—230 мм.

Таким образом, при определении снеготпасов Сихотэ-Алиня нельзя ориентироваться на те сведения, которые получены для равнинной части Приморья (10—30 см, или 25—60 мм в переводе на воду).

Правильно определять снеготпасы особенно важно потому, что снега Сихотэ-Алиня являются мощным источником питания рек (части р. Уссури и др.), на что, к сожалению, не обращается еще должного внимания.

Дальневосточный филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22/II 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Серпик, Водные ресурсы рек Южного Приморья Дальнего Востока. Гидрометеонздат, Л., 1955.
2. А. А. Соколов, Гидрография СССР. Гидрометеонздат, 1952.
3. Д. Л. Соколовский, Речной сток. Гидрометеонздат, 1952.
4. А. И. Чеботарев, Водные ресурсы рек Дальневосточного края. Тр. ГГИ, вып. 10. 1947.

В. Д. ОРЕШКИН, В. М. СОКОЛОВ

УПРАВЛЯЕМАЯ ОБЪЕМНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Получение мелкозернистого металла, обладающего повышенными физико-механическими свойствами, достигается обычно модифицированием. Для осуществления этой же цели нами предлагается новый метод, заключающийся в создании условий для одновременного охлаждения сплава во всем объеме. Эти условия заключаются в одновременной заливке двух разных сплавов, дающих один и тот же тип диаграмм состояния, но имеющих разные температуры затвердевания. Благодаря этому, сплавы можно заливать в форму при отличающихся друг от друга температурах. При поступлении в форму сплавы интенсивно перемешиваются, и более холодный сплав отнимает тепло у более горячего, вызывая выделение большого количества кристаллов нового сплава с температурой ликвидуса большей, чем его температура в момент образования.

Например, жидкостная обработка эвтектического чугуна (температура заливки 1150°) сталью 25Л (температура заливки 1550°) в пропорции, обеспечивающей получение чугуна с 3% углерода (ликвидус равен 1280°), с температурой смешивания 1275°, дает сплав с мелкими включениями шаровидного графита. Интересно заметить, что у этого сплава сумма углерода и кремния не превышает 3,5%, при обычных условиях получился бы белый чугун. Это открывает перспективы для получения безотжигового ковкого чугуна.

Объемная кристаллизация обеспечивает получение высокопрочных отливок и слитков, лишенных зоны столбчатых кристаллов и концентрированных усадочных раковин.

Западно-Сибирский филиал
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
22/VIII 1958

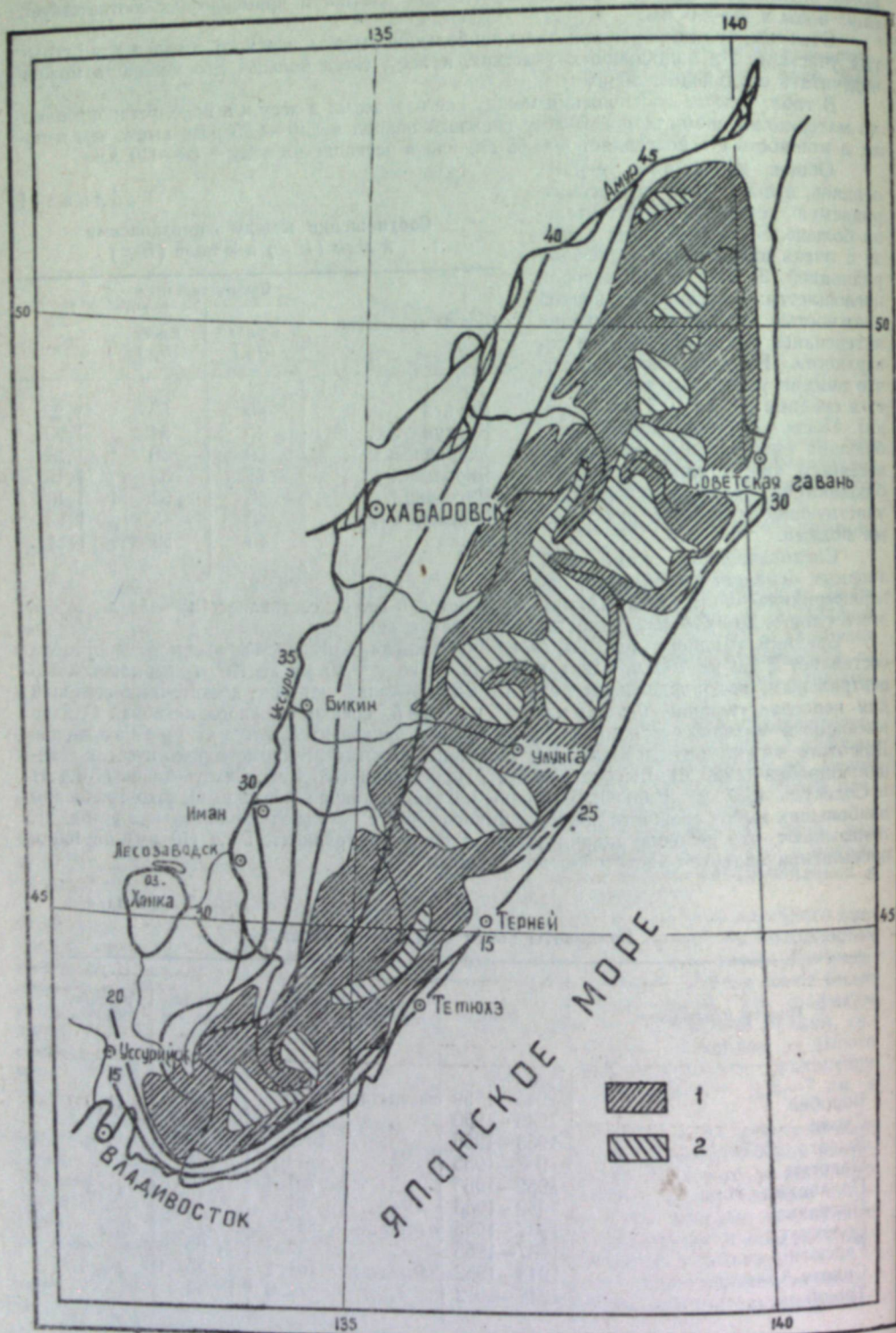


Рис. 1. Схема распределения снежного покрова по территории Приморского края (средние из наибольших высот, см).

1 — районы, в пределах которых наибольшая высота снежного покрова на открытых участках 60—70 см (120—140 мм воды) и на защищенных 65—80 см (130—160 мм воды); общий слой твердых осадков — 160—200 мм. 2 — районы, в пределах которых наибольшая высота снежного покрова 85—100 см (170—200 мм воды), а общий слой твердых осадков — 200—230 мм.

ХРОНИКА

**КОНФЕРЕНЦИЯ ПО РАЗВИТИЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ СИЛ
ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ**

С 18 по 26 августа 1958 г. в Иркутске проходила Конференция по развитию производительных сил Восточной Сибири, созванная Академией наук СССР, Госпланом СССР и Советом Министров РСФСР.

Работе Конференции предшествовали региональные совещания по вопросам развития производительных сил отдельных областей, проводившиеся 11—15 августа в Красноярске, Иркутске, Чите, Улан-Удэ, Якутске и Кызыле.

В совещаниях и Конференции участвовали ученые Академии наук СССР, в их числе большая группа ученых, работающих в Сибирском отделении АН СССР, руководящие работники Госплана СССР, представители Совета Министров РСФСР, работники областных и краевых советских и партийных органов, представители многих научных и высших учебных заведений страны.

Целью совещаний и Конференции было подведение итогов изучения производительных сил отдельных экономических районов и в целом Восточной Сибири и определение наиболее рациональных путей их дальнейшего развития.

Открывая Конференцию, вице-президент Академии наук СССР акад. И. П. Бардин сказал, что в решениях XX съезда КПСС остро подчеркнута необходимость использования огромных природных богатств восточных районов страны, в том числе и Восточной Сибири. В настоящее время Сибирь располагает достаточным запасом выявленных железных руд для дальнейшего развития третьей металлургической базы страны. Здесь имеются огромные энергетические ресурсы и дешевые каменные и бурые угли, на базе которых целесообразно развитие теплоемких и энергетических производств.

В Сибири быстро развивается машиностроение. Огромны перспективы создания в Сибири мощной энергетики, именно здесь возможно получение тепловой электроэнергии с себестоимостью, близкой к себестоимости на гидроэлектростанциях.

Одной из важнейших народнохозяйственных проблем является перенесение центра лесозаготовок в районы Восточной Сибири, богатые лесом.

Индустриализация Сибири возможна только при одновременном развитии железнодорожного, водного, трубопроводного, автомобильного и воздушного транспорта. Дальнейшее развитие в Восточной Сибири должны получить все отрасли сельского хозяйства. Успехи в освоении целинных и залежных земель показали, какими неограниченными возможностями обладает Сибирь для всестороннего развития производительных сил.

В то же время наличие огромных и разнообразных природных ресурсов вызывает необходимость установить очередность их освоения. Стремление использовать все богатства одновременно приведет только к замедлению темпа работ. Ученым и производственникам следует тщательно продумать и обосновать перспективы широкого и целенаправленного освоения богатств Сибири.

Акад. А. А. Трофимук в докладе «Направления и перспективы развития науки в Сибири» показал огромную заботу Партии и Правительства о развитии сети научных учреждений АН СССР в Сибири. Решение Правительства об организации Сибирского отделения АН СССР открывает небывало благоприятные условия для быстрого развития научных исследований в богатейших районах Сибири и Дальнего Востока. Докладчик подробно охарактеризовал основные научные направления, которые в ближайшие годы будут развернуты во вновь создаваемых и уже работающих институтах Сибирского отделения АН СССР.

Акад. С. А. Христианович доложил участникам Конференции о состоянии и перспективах строительства крупного научного центра в Новосибирске.

Министр геологии и охраны недр СССР П. Я. Антропов показал, насколько богата Сибирская земля самыми различными полезными ископаемыми. В настоящее время проводятся большие работы по геологическому изучению Восточной Сибири, но сделано в этом отношении еще далеко не все. Задача будет состоять в том, чтобы в

кратчайший срок найти новые богатые месторождения коксующихся углей, обнаружить месторождения нефти и газа и других ископаемых.

С докладами о природных и экономических ресурсах и перспективах их развития по отдельным административным экономическим районам выступили секретари Красноярского крайкома, Иркутского, Читинского, Бурятского, Якутского и Тувинского обкомов КПСС.

На пленарных заседаниях Конференции были заслушаны и обсуждены доклады акад. И. П. Бардина «Перспективы развития черной металлургии в Восточной Сибири», члена-корр. АН СССР В. И. Вейца и проф. А. Н. Вознесенского «Перспективы развития энергетики Восточной Сибири и ее роль в создании единой энергетической системы СССР», д-ра эконом. наук А. Е. Пробста «Основные вопросы развития топливного хозяйства Восточной Сибири» и другие.

С 20 по 25 августа работали 13 секций Конференции.

Геологическая секция заслушала и обсудила доклады, в которых были сообщены данные об итогах и перспективах изучения геологического строения Восточной Сибири, об основных закономерностях размещения полезных ископаемых на этой территории.

Участники секции рассмотрели также перспективы добычи различных видов полезных ископаемых, технико-экономические вопросы освоения как отдельных месторождений, так и комплексов, относящихся к различным экономическим районам.

Топливная секция рассмотрела доклады, посвященные вопросам коксования углей, химической переработки топлива, геологии топливных ресурсов, открытой добычи углей, общим вопросам и основным направлениям развития топливно-энергетического хозяйства, газификации Восточной Сибири и др.

Энергетическая секция обсудила доклады и сообщения, в которых рассматривались гидроэнергетические ресурсы Восточной Сибири и перспективы их использования, схемы использования энергии рек Енисей, Иртыш и Обь, Ангара, Лена, Амур, состояние и перспективы изучения водных ресурсов Восточной Сибири, а также опыт строительства гидротехнических сооружений в условиях Восточной Сибири.

Часть докладов была посвящена вопросам Единой энергетической системы Сибири и ее связей с Единой энергетической системой Европейской части СССР.

Рассматривались также вопросы создания районных энергетических систем Восточной Сибири и перспективы электрификации различных отраслей народного хозяйства Восточной Сибири.

Секция черной металлургии заслушала и обсудила доклады по следующим вопросам: перспективы получения доменного кокса из углей Восточной Сибири, пути промышленного освоения железных руд восточно-сибирских месторождений, рациональные схемы обогащения железных руд, обеспеченность черной металлургии Восточной Сибири вспомогательным нерудным сырьем, перспективы развития черной металлургии в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке.

На заключительном заседании секции был обсужден доклад об итогах и задачах научно-исследовательских работ по проблемам развития черной металлургии в Восточной Сибири.

Секция цветной металлургии заслушала доклады, в которых рассматривались минерально-сырьевая база цветных и редких металлов Восточной Сибири, состояние ее освоения и перспективы расширения, основные направления в развитии технологии получения цветных, редких и легких металлов, перспективы развития крупных горно-металлургических центров, сырьевые ресурсы алмазов в Восточной Сибири и перспективы их промышленного освоения.

На секции машиностроения были поставлены доклады, отразившие основные направления и проблемы развития и размещения машиностроительной промышленности Восточной Сибири, особенности специализации и задачи развития машиностроительной промышленности отдельных экономических районов, перспективы развития в Восточной Сибири тяжелого и транспортного машиностроения, станкостроения, автопромышленности, энергомашиностроения, сельскохозяйственного машиностроения.

Химическая секция обсудила доклады, посвященные перспективам размещения и развития химических производств; производству, потреблению и транспортировке нефти и нефтепродуктов, перспективным схемам и путям переработки нефтяных продуктов, смол, углей и газов с целью получения химических продуктов; развитию основных отраслей промышленности органического синтеза, гидролизной, лесохимической. В значительной части докладов рассматривались вопросы разведки, добычи и переработки агротруд.

В заключение был обсужден доклад о задачах научных учреждений в свете перспектив развития химических производств в Восточной Сибири.

Секция строительной индустрии и строительной базы рассмотрела принципы развития и размещения производственной базы

строительной индустрии в административных экономических районах Восточной Сибири, вопросы новых строительных материалов; условия и опыт строительства различных районов Восточной Сибири.

Секция нерудных полезных ископаемых обсудила вопросы горно-промышленной характеристики провинций и месторождений различных нерудных полезных ископаемых: слюды, флагопита, вязких материалов, глины; перспективы развития промышленности огнеупоров, формовочных материалов, талько-магнезита, солей, фосфора и др. Несколько докладов было посвящено рассмотрению условий развития фарфоро-фаянсовой и стекольной промышленности. На заключительном заседании был заслушан и обсужден доклад «Основные проблемы дальнейшего изучения и развития сырьевой базы нерудных полезных ископаемых Восточной Сибири».

Лесная секция обсудила доклады о перспективах развития лесной и бумажной промышленности в Восточной Сибири, о типологии лесных вырубок и лесорастительном районировании, о лесосырьевых ресурсах отдельных административно-экономических районов Восточной Сибири и перспективах лесозаготовительной и деревообрабатывающей промышленности, перспективах развития лесохимической промышленности. Часть докладов была посвящена рассмотрению условий и методов лесовозобновления в Восточной Сибири.

В заключение участники секции обсудили задачи научно-исследовательских работ по проблемам леса, лесного хозяйства и лесной промышленности.

Секция транспорта обсудила ряд вопросов. В их числе перспективы комплексного развития транспорта Красноярского края, Иркутской области, Якутской АССР, Тувинской автономной области, Бурятской АССР и Читинской области; задачи нового железнодорожного строительства и усиление существующей сети железных дорог в Сибири; перспективы развития речного транспорта и перевозок Северным морским путем, перспективы развития сети автомобильных дорог и перевозок автотранспортом; развитие авиационного транспорта Восточной Сибири.

Секция сельского хозяйства заслушала доклады, в которых был сообщен обширный материал о земельных фондах, почвах и растительных ресурсах Восточной Сибири; о проблемах зернового хозяйства и вопросах повышения продуктивности животноводства; о перспективах развития и специализации сельскохозяйственного производства отдельных экономических районов. Были рассмотрены условия обработки почв и борьбы с сорняками, вопросы химизации и электроснабжения сельского хозяйства, а также перспективы развития оленеводства, звероводства и охотничьего промысла в северных районах Восточной Сибири.

На заключительном заседании секции обсуждались задачи научных исследований по проблемам сельского хозяйства Восточной Сибири.

Секция районных и межрайонных комплексных проблем обсудила следующие проблемы: промышленные комплексы и узлы западной части Восточной Сибири и их связи; размещение промышленных комплексов в Красноярском крае и Иркутской области; производственные связи Западной и Восточной Сибири; перспективы экономического развития Красноярского края, Иркутской и Читинской областей, Якутской АССР и Тувинской автономной области.

В итоге работы каждой из 13 секций Конференции были приняты развернутые решения по обсужденным проблемам.

На заключительном пленарном заседании участниками Конференции было принято развернутое решение, в котором нашли отражение резолюции и каждого из 6 региональных совещаний.

С заключительным словом на Конференции выступил председатель СОПСа АН СССР акад. В. С. Немчинов.

Конференция по развитию производительных сил Восточной Сибири позволила обобщить огромный фактический материал и наметила обширную программу деятельности как в направлении дальнейших научных исследований, так и практических мероприятий по рациональному использованию природных ресурсов Восточной Сибири.

Б. В. Иванов.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
37	Табл. 5, графа 8, строка 7 снизу	1,9920	1,3920
37	Строка текста 2 сверху	иодное число 117	иодное число 177
38	4 сверху	Н. Д. Зеленский	Н. Д. Зелинский
39	В структурной формуле	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} + \\ \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ 2 \text{CH} + \\ \\ \text{OR} \end{array}$
52	3 снизу	$\ln \frac{(\zeta - \zeta_1) \left(\zeta - \frac{R^2}{\zeta_1} \right)}{\zeta - \bar{\zeta}_1 \left(\zeta - \frac{R^2}{\zeta_1} \right)}$	$\ln \frac{(\zeta - \zeta_1) \left(\zeta - \frac{R^2}{\zeta_1} \right)}{(\zeta - \bar{\zeta}_1) \left(\zeta - \frac{R^2}{\zeta_1} \right)}$
53	13 сверху	$\ln \frac{z + \sqrt{z^2 - c^2} - z_1 - \sqrt{z_1^2 - c^2}}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - \bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 - c^2}} +$	$\ln \frac{z + \sqrt{z^2 - c^2} - z_1 - \sqrt{z_1^2 - c^2}}{z + \sqrt{z^2 - c^2} - \bar{z}_1 - \sqrt{\bar{z}_1^2 - c^2}} +$
54	6 сверху	$v_y = - \frac{bv_\infty \sin 2\theta}{2(a-b)(\text{ch}^2 \tau - \cos^2 \theta)}$	$v_y = - \frac{bv_\infty \sin 2\theta}{2(a-b)(\text{ch}^2 \tau - \cos^2 \theta)}$
56	9 сверху (в знаменателе)	$-2R^2 e^{(\tau+\tau_1)} \cdot \cos(\theta + \theta_1)$	$-2R^2 e^{(\tau-\tau_1)} \cdot \cos(\theta + \theta_1)$
85	Строка текста 7 сверху	$N_0 = 1,666 - 1,670$	$N_g = 1,666 - 1,670$
110	21 сверху	$\text{CaCO}_3, \text{CaSO}_4$	$\text{CaCO}_3, \text{CaSO}_4$
121	Табл. 2, графа 3, строка 9 снизу	00	100
121	Табл. 2, графа 9, в головке	фракция 2	фракция 1
121	Табл. 2, графа 8, строка 6 снизу	0,8	0,83
121	Табл. 2, графа 8, строка 12 снизу	13 9	1,39
121	Табл. 2, графа 9, строка 6 снизу	0,4	0,42
121	Табл. 2, графа 9, строка 10 снизу	0,7	0,37
121	Табл. 2, графа 11, строка 2 снизу	1,0	1,04
121	Табл. 2, графа 11, строка 17 снизу	5,6	25,6
123	Табл. 3, графа 27, строка 10 снизу	4,0	14,0

строительной индустрии в административных экономических районах Восточной Сибири, вопросы новых строительных материалов; условия и опыт строительства различных районов Восточной Сибири.

Секция
промышлен-
ных ископа-
емых ресурсов
промышлен-
ства и др. Н
фарфоро-фа-
заслушан и
сырьевой ба-

Лесни
промышлен-
ном район-
ческих райо-
батывающей
ти. Часть д-
ления в Во-

В закл
работ по пр-

Секция
лексного раз-
Тувинской
го железно-
в Сибири; п-
путем, перс-
том; развит-

Секция
щен обшири-
ной Сибири
животновод-
производств
ки почв и
хзяйства, а
промысла в

На закл
ний по про-

Секция
обсудила сл-
точной Сиб-
крае и Ирку-
спективы эк-
ластей, Яку-

В итог
решения по-

На закл
нято развер-
б региональ-

С закл
СССР акад.

Конферен-
обобщить о-
ности как в
роприятий п-

Секция	Собрание	Собрание	Собрание
Секция промышленности	Собрание 1	Собрание 2	Собрание 3
Секция лесной промышленности	Собрание 4	Собрание 5	Собрание 6
Секция топливно-энергетической промышленности	Собрание 7	Собрание 8	Собрание 9
Секция легкой промышленности	Собрание 10	Собрание 11	Собрание 12
Секция пищевой промышленности	Собрание 13	Собрание 14	Собрание 15
Секция химической промышленности	Собрание 16	Собрание 17	Собрание 18
Секция машиностроения	Собрание 19	Собрание 20	Собрание 21
Секция металлургии	Собрание 22	Собрание 23	Собрание 24
Секция черной металлургии	Собрание 25	Собрание 26	Собрание 27
Секция цветной металлургии	Собрание 28	Собрание 29	Собрание 30
Секция горнодобывающей промышленности	Собрание 31	Собрание 32	Собрание 33
Секция строительства	Собрание 34	Собрание 35	Собрание 36
Секция транспорта	Собрание 37	Собрание 38	Собрание 39
Секция связи	Собрание 40	Собрание 41	Собрание 42
Секция культуры и искусства	Собрание 43	Собрание 44	Собрание 45
Секция здравоохранения	Собрание 46	Собрание 47	Собрание 48
Секция физкультуры и спорта	Собрание 49	Собрание 50	Собрание 51
Секция молодежи	Собрание 52	Собрание 53	Собрание 54
Секция женщин	Собрание 55	Собрание 56	Собрание 57
Секция ветеранов	Собрание 58	Собрание 59	Собрание 60
Секция инвалидов	Собрание 61	Собрание 62	Собрание 63
Секция пенсионеров	Собрание 64	Собрание 65	Собрание 66
Секция ветеранов войны	Собрание 67	Собрание 68	Собрание 69
Секция ветеранов труда	Собрание 70	Собрание 71	Собрание 72
Секция ветеранов науки	Собрание 73	Собрание 74	Собрание 75
Секция ветеранов искусства	Собрание 76	Собрание 77	Собрание 78
Секция ветеранов культуры	Собрание 79	Собрание 80	Собрание 81
Секция ветеранов спорта	Собрание 82	Собрание 83	Собрание 84
Секция ветеранов физкультуры	Собрание 85	Собрание 86	Собрание 87
Секция ветеранов молодежи	Собрание 88	Собрание 89	Собрание 90
Секция ветеранов женщин	Собрание 91	Собрание 92	Собрание 93
Секция ветеранов ветеранов	Собрание 94	Собрание 95	Собрание 96
Секция ветеранов ветеранов	Собрание 97	Собрание 98	Собрание 99
Секция ветеранов ветеранов	Собрание 100	Собрание 101	Собрание 102

Технический редактор Н. М. Потоцкая. Корректоры Р. Э. Вильнер, З. Н. Колодочкина.

МН 03164. Подписано в печать 5 сентября 1958 г. Тираж 1200. Заказ 139. Формат бумаги 70 × 108/16 = 4,5 бум. л., 12,33 печ. л., + 4 вклейки, 12,55 изд. л.

Новосибирское книжное издательство, Красный проспект, 18. Типография № 1 Полиграфиздата. Новосибирск, Красный проспект, 20. Цена 7 руб.

Цена 7 р.

