

кислотность несколько снижается. На десорбционной кривой наблюдали две формы десорбируемого NH_3 . Первая десорбировалась при сравнительно невысоких температурах, около 130° , а максимум пика второй формы наблюдали при 400° , выше которой температура не подымалась. На всех катализаторах аммиак хемосорбируется в основном в слабосвязанной с поверхностью форме, имеющей низкую энергию активации десорбции (табл. 2). Максимальное количество NH_3 в этой форме десорбируется со слабовосстановленного катализатора № 2, а в прочной форме — с полностью окисленного контакта.

Сравнение каталитических свойств этих контактов с их кислотными свойствами позволяет сделать вывод, что поверхностные кислотные центры играют важную роль в процессе образования кислот, причем в этом процессе в основном участвуют кислотные центры, удерживающие NH_3 с малой прочностью, с которых он десорбируется с невысокой энергией активации и при сравнительно низкой температуре.

Расчет количества активных кислотных центров в предположении одноцентровой хемосорбции NH_3 показывает, что на наиболее активном в реакции образования кислот контакте их количество составляет

$$\frac{3,8 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{22400} \approx 10^{14} \text{ центров/см}^2.$$

Эта величина близка к количеству активных центров, принимаемому при расчете энтропии активированного комплекса (10^{15} см^{-2}) и полученному расчетным путем на основе предэкспоненциального множителя, найденного экспериментально и рассчитанного по формуле теории абсолютных скоростей реакций для процессов окисления CO и H_2 и разложения HCOOH на серебре [6].

1. *Жизневский В. М., Иванык Л. И., Хо Хай Шам.* Влияние состава реакционной среды на каталитические свойства Y—Te—Mo—O контакта в реакциях окисления пропилена и изобутилена.— Кинетика и катализ, 1977, 18, № 3, с. 661—664.
2. *Жизневский В. М., Иванык Л. И., Грималюк Б. Т.* Влияние реакционной среды на каталитические свойства Te—Y—Mo—O катализатора в реакции окисления акролеина.— Там же, 1979, 20, № 3, с. 813.
3. *Боресков Г. К.* Изменение свойств твердых катализаторов под воздействием реакционной среды.— Там же, 1980, 21, № 1, с. 5—16.
4. *McClellan A. L., Harnsberger H. F.* Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces.— J. Colloid and Interface Sci., 1967, 23, p. 577—599.
5. *Kollen W., Czanderna A. W.* The desorption of oxygen from silver powder.— Ibid., 1967, 23, p. 152—169.
6. *Константы скорости элементарных гетерогенно-каталитических реакций / О. В. Крылов, М. У. Кислюк, Б. Р. Шуб, А. А. Гезалов, Н. Д. Максимова, Ю. Н. Руфов.*— Кинетика и катализ, 1972, 13, № 3, с. 598—610.

Львовский
политехнический институт

Поступила 13.05.83

УДК 541.183.022

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПРЕССОРОВ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ

М. В. Товбин, В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, А. Н. Леонтьева

Мономолекулярные пленки некоторых поверхностно-активных веществ, например высших жирных спиртов (ВЖС), нанесенные на поверхность воды, значительно уменьшают скорость ее испарения. Эти препараты, называемые депрессорами испарения, пробовали использовать на природных водоемах для замедления испарения воды. Использование их на небольших водоемах оказалось неудачным. Это обусловлено тем, что мономолекулярная пленка ВЖС сносится к берегу под действием ветра и для снижения скорости испарения воды необходимо значительно увеличивать расход депрессора. Однако при нанесении депрессоров ис-

парения на больших водоемах образуется сплошной мономолекулярный слой поверхностно-активных веществ, который сохраняет свою устойчивость и дрейфует на поверхности воды под действием ветра [1, 2]. В связи с этим представляют интерес поиски эффективных депрессоров испарения и разработка способов нанесения их на поверхность водоемов.

Наиболее часто ВЖС наносят на поверхность воды в виде порошка (гранул) или эмульсии в воде [3]. Скорость образования монослоя ВЖС на поверхности воды растет при увеличении дисперсности наносимого реагента. Получение высокодисперсных порошков из вязких ве-

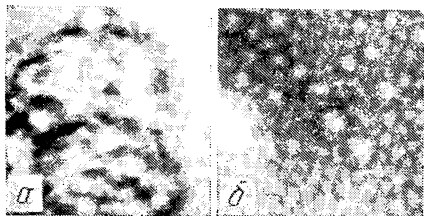


Рис. 1. Фотографии эмульсий исследованного препарата ($\times 400$): а — состав 1; б — состав 2.

ществ (в частности из используемых реагентов) затруднительно, поэтому применение эмульсий ВЖС в воде является перспективным.

Цель настоящей работы — исследовать депрессорную активность водных эмульсий технического препарата, полученного на основе высших жирных спиртов фракции $C_{12} - C_{28}$ и содержащего в виде примеси до 5 % мыл высших жирных кислот, которые являются хорошими эмульгаторами. Ниже приведен состав препарата — депрессора испарения воды, %:

Спирты фракции $C_{12} - C_{20}$	10—20
Спирты фракции $C_{21} - C_{28}$	40—50
Углеводороды насыщенные и ненасыщенные	13—25
Мыла жирных кислот фракции $C_{12} - C_{25}$	2—5
Эфирь жирных кислот фракции $C_{12} - C_{25}$	2—5

Депрессорную активность реагента сравнивали с классическим депрессором испарения — гексадеканолом марки «х. ч.», который наносили на поверхность воды в виде водной эмульсии, при этом к гексадеканолу добавляли эмульгатор олеат натрия тоже в количестве 5 % от веса спирта. После испытания различных способов приготовления эмульсий (варьировались порядок внесения реагентов, температура, время перемешивания и т. д.) остановились на самом простом. В размельчитель марки РТ-2 вносили одновременно все компоненты эмульсии и перемешивали в течение 5 мин при комнатной температуре и скорости 8000 об/мин. Таким путем были получены эмульсии следующего состава, вес. %: ВЖС 5, воды 95 (1); ВЖС 5, керосина 5, воды 90 (2).

Для гексадеканола удалось получить достаточно стабильную эмульсию, только аналогичную составу 2. Фотографии полученных эмульсий приведены на рис. 1, из которого видно, что собственно эмульсию насыщенного раствора ВЖС в керосине дает только состав 2. Из состава 1 получается суспензия твердых частиц спиртов в воде. Средний размер частиц в обеих дисперсных системах составляет $\sim 3 - 10$ мкм.

Депрессорную активность препаратов определяли на установке, описанной в работе [4]. Опыт проводили следующим образом. Наливали воду в кювету, помещали ее внутри камеры и термостатировали в течение часа при заданной температуре. Затем подавали воздух, подвешивали кювету к плечу аналитических весов и начинали измерять скорость испарения воды с чистой поверхности через каждые 15 мин, пока она не становилась постоянной. Затем на поверхность воды в кювете наносили 1 каплю исследуемой эмульсии и продолжали измере-

ния. Эффективность реагента рассчитывали по уравнению

$$E = \frac{i_0 - i}{i_0} \cdot 100 \%,$$

где i_0 , i — скорость испарения с чистой поверхности воды и для воды под монослоем соответственно.

Предварительно было исследовано влияние скорости тока воздуха и его влажности на E (рис. 2). Ветер оказывает противоположное влияние на эффективность монослоя. С одной стороны, уменьшается тол-

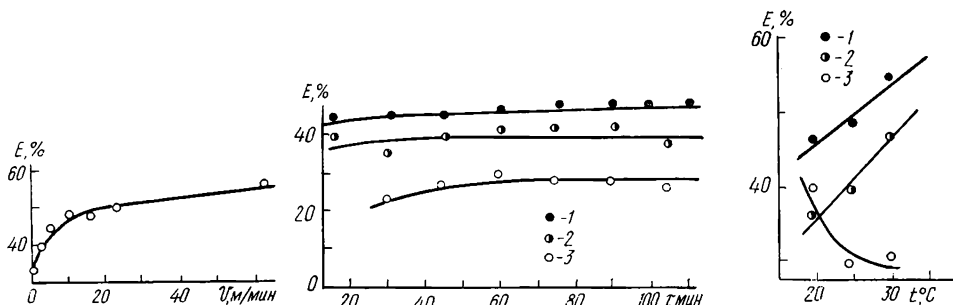


Рис. 2. Влияние скорости тока воздуха на эффективность монослоя.

Рис. 3. Зависимости эффективности монослоев из различных эмульсий от времени после нанесения: 1 — состав 2; 2 — состав 1; 3 — эмульсия гексадеканола.

Рис. 4. Зависимость эффективности эмульсий от температуры: 1 — состав 2; 2 — состав 1; 3 — эмульсия гексадеканола.

щина диффузионного слоя между поверхностью воды и окружающим воздухом и увеличивается эффективность монослоя, с другой стороны, сдувая монослой к подветренной стороне, ветер снижает эту эффективность. При небольшой скорости воздуха он оказывает положительное влияние. Для проведения эксперимента мы выбрали скорость воздушного потока в камере над кюветой 15 м/мин, то есть когда кривая выходит уже на пологий участок и некоторые неизбежные колебания скорости мало сказываются на эффективности монослоя.

Для получения потока воздуха определенной и постоянной влажности его пропускали через колонки, заполненные керамическими гранулами, смоченными дистиллированной водой, и термостатируемые при определенной температуре. После этого содержание водяного пара в воздухе легко рассчитывали и оно соответствовало давлению насыщенного пара при температуре колонки. Относительную влажность рассчитывали как отношение абсолютной влажности воздуха при температуре колонки — увлажнителя к абсолютной влажности воздуха при рабочей температуре в камере с кюветой. Как показали результаты опыта, в исследуемом интервале влажности 0—60 % эффективность монослоя от нее не зависит. Однако в течение каждого опыта влажность воздуха должна была оставаться постоянной, поскольку в первой половине опыта измеряли скорость испарения с чистой воды, во второй — с воды, покрытой монослоем. Для поддержания постоянной влажности воздуха (~20 %) в течение опыта пропускали его через колонку — увлажнитель, погруженный в термостат с тающим снегом.

Депрессорную эффективность монослоев определяли на дистиллированной и морской воде (последнюю получали растворением необходимого количества морской соли). Поскольку эффективность в обоих случаях практически одинакова, на рис. 3 приведены данные, полученные только на морской воде. Как видно из рисунка, наибольшей эффективностью обладает эмульсия исследуемого препарата, содержащая 5 % керосина. Она почти в два раза сильнее замедляет испарение, чем эмульсия гексадеканола того же состава. Для всех эмульсий наблюдалось быстрое формирование монослоя (эффективность становилась постоянной уже в первые минуты после нанесения реагента).

На рис. 4 представлены данные по температурной зависимости исследуемых эмульсий в интервале 15—30°. Эффективность эмульсий гексадеканола с ростом температуры падает, а у эмульсий исследуемого препарата, наоборот, увеличивается. Это различие, по-видимому, связано с большей средней длиной цепей углеродных атомов в молекулах исследуемого реагента по сравнению с гексадеканолом.

1. Жамагорцян В. Н., Геворкян Г. А., Никогосян Т. Т. Методика применения и определения эффективности мономолекулярных пленок на Арганишском озере.— В кн.: Изучение поверхностно-активных веществ — депрессоров испарения. Л.: Изд-во ГГИ, 1967, с. 27—32.
2. Товбин М. В., Чаленко В. Г. Стан мономолекулярных плёнок поверхностно-активных речовин на неособмежній поверхні води.— Докл. АН УРСР. Сер. Б, 1977, № 6, с. 447—448.
3. Уменьшение испарения с озер и водохранилищ.— Бюллетень Всемирн. метеорол. организации, 1974, т. 25, с. 151—160.
4. Влияние добавок углеводов на депрессорное действие гексадеканола / М. В. Товбин, В. Г. Чаленко, А. В. Архаров, Л. В. Глубокова.— Укр. хим. журн., 1984, 50, № 1, с. 20—22.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила 20.06.82

УДК 541.183

ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОДА ИЗ РАСТВОРОВ

А. М. Пузий, Н. Т. Картель, В. В. Стрелко

Сорбционная технология извлечения иода из подземных вод и рапы соляных озер занимает ведущее место среди промышленных способов его получения. При этом преимущества сорбционных методов в наибольшей мере проявляются при невысоких температурах буровых вод и сравнительно небольших содержаниях в них иода. Из работ [1—3] следует, что иные способы в этих условиях нерентабельны.

Применяемый в нашей стране для промышленного извлечения иода активированный уголь марки КАД производится в основном для нужд иодобромной промышленности. Однако он имеет неудовлетворительную сорбционную емкость и низкую прочность. Ионообменные смолы АВ-17 и АМП, используемые при промышленной добыче иода, по основным показателям превосходят уголь КАД. Однако их невысокая термическая стойкость и неудовлетворительная осмотическая стабильность затрудняют осуществление десорбции при повышенных температурах, а, следовательно, и получение иодных концентратов с высоким содержанием целевого продукта. Концентраты, полученные с помощью ионообменных смол, имеют более высокий солевой фон и непредсказуемый состав гидролизных форм иода. Таким образом, в промышленном производстве иода возникла потребность в высокопрочном сорбенте с улучшенными физико-химическими свойствами.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей сорбции иода на новых синтетических активированных углях сферической грануляции СКН и СКС [4]. С точки зрения использования в иодобромной промышленности эти материалы сочетают в себе некоторые положительные качества, присущие, с одной стороны, активированным углям (термическую и химическую стойкость, осмотическую стабильность, хорошие кинетические характеристики), а с другой — ионообменным смолам (высокие показатели прочности и сорбционной емкости, сферичность гранул и др.). Для исследования были взяты угли СКН (азотсо-