РАБОТЫ Н. А. ШИЛОВА В ОБЛАСТИ ПРОТИВОГАЗОВОГО ДЕЛА

М. М. Дубинин

Замечательные исследования Н. Д. Зелинского в области адсорбционных свойств древесных углей привели в 1915 г. к созданию первого русского противогаза — прототипа современных образцов. Предложенный им универсальный поглотитель — активированный уголь — и до настоящего времени является обязательным компонентом шихты противогазов всех стран. Трудам Н. Д. Зелинского мы также обязаны разработкой научных и технических основ технологии активных углей.

Дело Зелинского продолжил и развил его ученик Н. А. Шилов, создавший современную методику исследования активных углей и основы теории действия противогаза — учения о динамической активности.

Исследования Н. А. Шилова проводились в фронтовой подвижной лаборатории, оборудованной в железнодорожных вагонах. Лаборатория была задумана и осуществлена со свойственным Н. А. размахом, инициативой и предусмотрительностью и имела все необходимое не только для рядовых испытаний, но и для серьезного научного исследования. Нельзя не назвать имен основных сотрудников Н. А. Шилова, во многом способствовавших реализации его идей. Это — Н. И. Гаврилов, Л. К. Лепинь, Н. А. Церевитинов и позднее С. А. Вознесенский и М. А. Грановский.

В лаборатории систематически изучались противогазы Зелинского после эксплоатации на фронте. Во многих случаях противогазы лично отбирались Н. А. Шиловым непосредственно у солдат после точного опроса об истории каждого образца. Важно отметить, что эти обширные работы не сводились к стандартным испытаниям, а представляли собой достаточно глубокие по тому времени научные исследования угля из расснаряженных противогазов с элементарной статистической обработкой результатов опытов и обстоятельными выводами и предложениями по эксплоатации противогазов и путях их улучшения.

Накопление собственного экспериментального материала по испытаниям и исследованию противогазов и активного угля из них [1, 2] вскоре привело Н. А. Шилова к мысли о несоответствии официально принятого метода оценки активности угля по хлороемкости тем качествам, которые определяют способность угля в противогазе улавливать в процессе газовых атак малые концентрации хлора из тока воздуха, проходящего через противогаз с довольно большой скоростью [2]. Определение наибольшего количества хлора, которое может быть поглощено определенным весовым количеством угля при его полном насыщении, т. е. хлороемкость угля, представляет собой статический метод испытания угля. В действительности уголь в противогазе поглощает примеси отравляющих веществ из тока воздуха в динамических условиях, и поэтому оценка сорбционных свойств угля должна производиться в аналогичных условиях.

Уже в январе 1917 г. Н. А. Шилов сформулировал понятие о динамической активности угля и предложил простейшую методику определения времени до момента динамического насыщения (проскока следов хлора) слоя угля, соответствующего определенным условиям опыта, т. е. размерам слоя угля, концентрации хлора в воздухе и общей

скорости тока смеси воздуха и хлора [2]. К июню 1917 г. метод исследования был усовершенствован и приобрел все черты, свойственные современным методам измерения динамической активности угля. К тому же времени установилась и основная терминология: «динамическая активность угля», «время защитного действия» [7]. Таким образом, эти понятия и термины, получившие общее признание в сорбционной технике и противогазовом деле, впервые введены Н. А. Шиловым в период работы на фронте в подвижной химической лаборатории. «Методика исследования угля в трубках по проф. Шилову» получила широкое применение не только в работах фронтовой лаборатории, но и явилась прототипом всех общепринятых ныне методов.

Как только выяснилась возможность относительно точного измерения динамической активности угля, в лаборатории было предпринято систематическое исследование по выяснению зависимости времени защитного действия от различных факторов. В январе 1917 г. изучается зависимость динамической активности угля от концентрации хлора, скорости газовоздушной смеси, зернения угля, посторонних примесей (влаги) и открывается явление «отдыха» слоя угля [2]. В последующих работах эти первые наблюдения уточняются, и формулируются выводы о рациональных путях увеличения мощности противогазов [5, 7, 11, 12, 14]. Изучается также динамическая активность образцов углей различных стадий активации и окончательно устанавливается вывод об отсутствии параллелизма между общей хлороемкостью угля и его динамической активностью [3, 7]. К августу 1917 г. формулируются основные выводы о теории и механизме явления адсорбции газов углем из тока воздуха [11]. Параллельно большое значение в работах лаборатории приобретает детальное изучение бывших в эксплоатации противогазов и углей из них. Результаты исследований позволяют сделать весьма важные практические выводы [6, 7, 9, 12, 14].

Исследования зависимости времени защитного действия слоя угля от концентрации хлора в интервале от 0,02 до 1,2 объемных процентов привело к выводу о практическом постоянстве количества хлора, сорбированного слоем угля до момента проскока. Отклонение среднего значения произведения начальной концентрации хлора на время защитного действия от частных значений, соответствовавших отдельным опытам, не превышало 10—12%. Это соотношение впоследствии было подтверждено многими исследователями для ряда систем и им стали широко пользоваться.

Объем хлора, сорбированный слоем угля до момента проскока, составлял только некоторую долю от хлороемкости того же количества угля. Это характерное различие привело Н. А. Шилова к рабочей гипотезе, в которой сделана первая попытка объяснения явления [2]. Зерна угля с диаметром в 8—12 мм поглощают хлор прежде всего в своих внешних поверхностных слоях, и это поглощение происходит весьма быстро даже при больших скоростях газовоздушной смеси и малых концентрациях хлора. По мере насыщения поверхностных слоев зерен хлором начинается диффузия газа в более глубокие слои зерен, и этот процесс совершается значительно медленнее первого. Переход от первого процесса ко второму, в основном, отвечает времени защитного действия слоя угля. Напротив, общая хлороемкость должна отвечать статическому равновесию при полном насыщении зерен угля хлором. То, что поглощение хлора продолжается после динамического насыщения угля, подтверждается прямыми опытами по измерению нарастания концентрации хлора со временем за слоем угля после момента проскока.

Эта гипотеза, несомненно, отражает некоторые характерные черты процесса поглощения газа из тока воздуха и подтверждается открытым Н. А. Шиловым явлением «отдыха» слоя угля, т. е. существенным восстановлением его динамической активности со временем после пер-

воначального насыщения до момента проскока [2]. Так, в одном из опытов первоначальная динамическая активность угля в относительных единицах составляла 2,7 и после 15-часового отдыха 0,91.

По экспериментальным данным лаборатории динамическая активность угля резко зависит от скорости тока смеси воздуха и хлора при постоянстве прочих параметров. В качестве примера полезно привести данные одной серии наблюдений. При увеличении скорости смеси воздуха и хлора от 5 до 10 л/мин динамическая активность слоя угля уменьшается от 1,48 до 0,43 относительных единиц. Зависимость динамической активности от скорости тока воздуха имеет большое практическое значение, так как указывает на влияние площади сечения угольной шихты в противогазе.

Авторы также экспериментально показали весьма сильную зависимость динамической активности угля в отличие от хлороемкости от размеров зерен. Так, время защитного действия слоя угля из отобранных наиболее крупных зерен в 10 раз менее динамической активности угля с зерненном, обычно применяемым при снаряжении противогазов; путем измельчения угля легко достигнуть увеличения времени защитного действия в 9 раз по сравнению со стандартным углем. Эти наблюдения объяснили весьма большие колебания в мощности противогазов, снаряженных углем различных заводов с практически одинаковой хлороемкостью в 30—35%. Все различие, в основном, определялось разным зерненном угля [2, 7]. Впоследствии Н. А. Шилов установил количественное соотношение между временем защитного действия и средним зерненном угля [5].

В феврале 1917 г. в лаборатории изучались пути более совершенного использования сорбционных свойств угля в противогазе. При неизменном зерненни угля время защитного действия могло быть увеличено путем уменьшения скорости тока воздуха на единицу площади сечения слоя или путем удлинения слоя угля. Для решения вопроса о наиболее целесообразном варианте были поставлены специальные опыты[5]. Изучалась зависимость времени защитного действия от удельной скорости смеси воздуха и хлора при варьировании общей скорости газовоздушной смеси, при неизменном сечении слоя угля или при изменении площади сечения динамической трубки. Экспериментально показано, что путем увеличения площади сечения угольного слоя в лучшем случае возможно получить лишь прямо пропорциональное возрастние динамической активности слоя. К более резкому увеличению времени защитного действия приводит удлинение слоя угля, что вызывает более совершенное использование тех слоев, которые расположены первыми по току воздуха Н. А. Шилов неоднократно возвращается к более детальному изучению и обсуждению зависимости динамической активности от длины слоя угля. Он вводит понятие о кривой распределения сорбированного газа по длине слоя угля и показывает, что площадь, ограниченная кривой и осями координат, графически выражает количество сорбированного газа до момента проскока[11]. Вид кривой распределения и характер ее перемещения по длине слоя угля в процессе динамического опыта приобретают основное значение при анализе поглощения газа из тока воздуха.

При маятниковой схеме дыхания в противогазе Зелинского — Кумманта происходило сильное увлажнение угля и его насыщение углекислым газом. Все моменты, представлявшие значение для боевой эксплоатации противогазов, неизменно привлекали интерес исследователей подвижной лаборатории. Систематическое изучение влажности угля в противогазах позволило установить объективный критерий действительного пользования противогазом на фронте (вес угля более 265 г), сыгравший важную роль при систематизации результатов изучения противогазов, отобранных у солдат на фронте.

К изучению влияния влажности на динамическую активность угля Н. А. Шилов неоднократно возвращается [7, 10, 12, 14] и формулирует выводы на основании опытов с различными углями. Умеренное увлажнение активных углей (в среднем до 30—40%) приводит к существенному возрастанию динамической активности по хлору. Для более сильно увлажненных углей время защитного действия начинает снижаться. В опытах с фосгеном в общем наблюдается аналогичная картина, причем при умеренных влажностях угля происходит только проскок хлороводорода при отсутствии даже следов фосгена в токе воздуха, прошедшем через слой угля [14].

Разработка нового более рационального метода оценки качества противогазового угля путем измерения его динамической активности, естественно, поставила вопрос об анализе свойств угля в различных стадиях его изготовления. Такое исследование было проведено в июле 1917 г. на московском угольном заводе. В результате двукратной активации березового угля-сырца его хлороемкость возрастает от 9,4 до 35,8%, т. е. в 4 раза, а динамическая активность с 0,03 до 6,96 (в относительных единицах), т. е. в 143 раза. Эти наблюдения особенно ярко подчеркивают отсутствие всякого параллелизма между хлороемкостью угля и его динамической активностью. Одновременно была подтверждена необходимость второй активации угля, вообще говоря, несущественно влияющей на хлороемкость, но повышающей динамическую активность угля почти в 2 раза.

Дальнейшее развитие наблюдений и выводов из экспериментальных исследований привело Н. А. Шилова к предварительной формулировке основных моментов теории действия противогаза в целом. Н. А. оговаривается, что такая теория должна быть чрезвычайно сложна и поэтому он имеет в виду затронуть только самые общие положения [11]. Теория представляет собой качественное описание процесса поглощения газа из тока воздуха и основана на следующих исходных положениях, вытекающих из опытов по кинетике и динамике сорбции, проведенных в лаборатории:

1. Поверхностные слои зерен угля относительно быстро сорбируют посторонний газ, примешанный к воздуху. Насыщение этих слоев сопровождается более медленной диффузией газа в более глубокие слои зерен. В результате скорость сорбции, спустя некоторое время, резко уменьшается. Так как процесс сорбции сопровождается вытеснением воздуха с поверхности угля, то скорость сорбции зависит от свойств поглощаемого газа и его концентрации.

2. При прохождении смеси воздуха и газа через слой угля концентрация газа уменьшается и это приводит к неравномерному распределению сорбированного газа по длине слоя. Кривая распределения перемещается вдоль слоя угля, в общем случае деформируясь со временем. Площадь, образуемая кривой и осями координат, как это уже отмечалось выше, выражает количество сорбированного хлора из тока воздуха для данного момента времени.

Пользуясь этими представлениями, Н. А. Шилов качественно анализирует влияние основных факторов (длины слоя угля, концентрации газа, скорости тока воздуха, площади сечения слоя и размера зерен угля) на динамическую активность угля в соответствии с полученными ранее опытными данными. По существу современно звучит объяснение резкого увеличения времени защитного действия при удлинении слоя несмотря на то, что добавленный слой как замыкающий сам сорбирует небольшое количество газа. К сожалению, ограниченный объем статьи не позволяет более детально изложить эти интересные мысли.

По мере становления основных представлений о динамической активности и усовершенствования методики испытания угля все более и

более глубокими становятся исследования многих сотен противогазов, прибывающих с передовых позиций и армейских складов [2, 4, 9, 10, 12, 14]. Систематически изучается динамическая активность углей из расснаряженных противогазов с учетом ситового состава угля, влажности и изменения формы зерен в результате окатки и выдувания части пыли при дыхании. Сравниваются различные образцы противогазов и угля различных предприятий. Результаты опытов обрабатываются статистически и выводы звучат убедительно и веско. Во многих отчетах высказываются предложения о путях улучшения противогазов.

Важнейший практический вывод состоял в обосновании неизменности динамической активности собственно угля со временем в отличие от хлороемкости, которая существенно снижалась в процессе эксплоатации противогаза. Это позволило рекомендовать удлиненные сроки пользования противогазами до смены и применение угля из расснаряженных противогазов в починочных мастерских для вторичного снаряжения.

Недостаток места не позволяет остановиться на многих выполненных в лаборатории исследованиях по изучению защитных свойств угля по различным газам и парам [6], скорости поглощения воздуха [3] и различных газов [11], поглощения хлора из тока воздуха, по измерению термического эффекта сорбции [13] и др. В частности, для регистрации момента проскока паров хлористого бензила применялся впервые метод, основанный на наблюдении окрашивания газового пламени накаленной окисью меди в присутствии следов паров, содержащих галоид [6].

Таковы в общих чертах замечательные результаты 13-месячной научно-исследовательской деятельности Н. А. Шилова и его сотрудников во фронтовой подвижной лаборатории.

Исследования на фронте возбудили у Н. А. Шилова глубокий интерес к проблеме динамической активности. По возвращении в Москву он совместно с учениками организует в лабораториях Московского коммерческого института и Московского высшего технического училища в более совершенных условиях всестороннее изучение сорбции газа из тока воздуха. По различным (не зависящим от авторов) причинам работа была опубликована только в 1929 г.

Аппаратура представляла собой дальнейшее усовершенствование «метода Шилова» и позволяла не только определять время защитного действия слоев угля, но и измерять распределение концентрации хлора в газовой фазе в различных местах поглощающего слоя, состоящего из ряда последовательно соединенных динамических трубок с углем. Путем взвешивания трубок до и после опытов находились абсолютные количества поглощенного хлора в различных участках слоя.

При обсуждении опытных данных более детально анализируются условия образования и перемещения кривой распределения концентрации хлора в газовой фазе по длине слоя угля (область градиента). В общем случае реальному процессу сорбции отвечает перемещение кривой распределения, сопровождающееся деформацией формы кривой. Для достаточно длинного слоя угля кривая распределения приобретает практически неизменную форму и перемещается с приблизительно постоянной скоростью по длине слоя угля. Таким образом, возникло представление о параллельном переносе фронта газа, отвечающее постоянству времени защитного действия каждой единицы длины слоя с того момента, когда кривая приближенно становится стационарной. При этом допущении зависимость времени защитного действия θ от длины слоя угля L становится линейной:

$$\theta = kL - \tau \quad \text{для} \quad L > L_0,$$

где k — коэффициент защитного действия, а τ — потеря времени защитного действия. Через L_0 выражена длина слоя, на протяжении которого

формируется приближенно стационарная кривая распределения. Эта формула приобрела известность как формула Шилова и получила применение для приближенного выражения зависимости времени защитного действия от длины слоя угля.

Таковы итоги выдающихся исследований в области противогазового дела одного из передовых русских ученых — профессора Н. А. Шилова. Мы можем гордиться, что основы противогазовой науки были заложены в нашей стране замечательными трудами Н. Д. Зелинского и его ученика Н. А. Шилова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет № 1 Химической лаборатории Западного фронта. Декабрь 1916 г. *
2. Отчет № 6, январь 1917 г.
3. Отчет № 8, январь 1917 г.
4. Отчет № 10, февраль 1917 г.
5. Отчет № 11, март 1917 г.
6. Отчет № 12, март 1917 г.
7. Отчет № 16, июнь 1917 г.
8. Отчет № 17, июнь 1917 г.
9. Отчет № 18, июль 1917 г.
10. Отчет № 19, август 1917 г.
11. Отчет № 19, август 1917 г.
12. Общие выводы к отчетам № 17 — № 19, август 1917 г.
13. Отчет № 21, сентябрь 1917 г.
14. Отчет № 22, сентябрь 1917 г.
15. Н. А. Шилов, Л. К. Ленинь и С. А. Вознесенский, ЖРХО, 61, 1107, 1929.

* Основные отчеты лаборатории Западного фронта хранятся в Центральном военно-историческом архиве СССР.