

665.63  
П 24

ТРУДЫ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СОВЕТА НЕФТЯНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

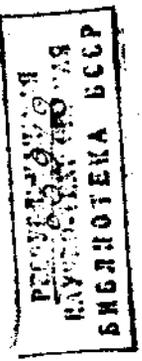
---



СЕССИЯ ЗАВОДСКОЙ СЕКЦИИ В Г. БАКУ В 1929 ГОДУ

ВЫПУСК III

# ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТБРОСОВ



СЮЗНЕФТЬ — НЕФТЯНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
МОСКВА — 1930 — ЛЕНИНГРАД

ДЕП

ТРУДЫ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО СОВЕТА НЕФТЯНОЙ  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

665.63

П 27

СЕССИЯ ЗАВОДСКОЙ СЕКЦИИ В Г. БАКУ В 1929 ГОДУ

ВЫПУСК III

# ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И УТИЛИЗАЦИЯ ОТБРОСОВ

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА БССР

38563

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА БССР

*мр 88*  
РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА БССР

*мр 96, 08*

2-я типография Изд-ва Лениблисполкома и Совета. Ул. 3-го Июля, 55.  
Ленинградский Областлит № 65577. Тираж 1000 экз. Зак. № 9233. 8<sup>3/4</sup> л.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ ПЕРЕГОНКИ В ВАКУУМЕ

Доклад В. Л. Гурвича

(Заслушан на IV заседании сессии 23/1 1929 г.)

Вопрос о масляной перегонке в глубоком вакууме приобретает в настоящее время все больший и больший интерес. Громадные успехи, достигнутые в этой области американской техникой, доказывают, что участие пара в процессе перегонки делается ненужным. Тот вакуум, который удается достичь американцам, и который еще несколько лет тому назад являлся лишь методом лабораторного исследования, оказывается вполне достаточным для глубокой и окончательной перегонки мазутов любых нефтей.

Однако, успех, которого достигла современная техника в этом деле, объясняется не только тем, что удалось достаточно хорошо герметизировать аппаратуру, сократить потерю вакуума в шлемовых трубах, сконструировать достаточно совершенные вакуумы-насосы. Главным фактором, обеспечивающим успех в этой области, явилось соединение глубокого вакуума с трубчатым способом перегонки.

Преимущества перегонки на трубчатых аппаратах, именно для масляной перегонки, достаточно хорошо всем известны, чтобы на них останавливаться. Но я подчеркну здесь один из главных моментов этого метода перегонки, а именно, тот, что в самом этом методе заключается, если можно так выразиться, принцип вакуума. Одновременное испарение легких и тяжелых углеводородов является существеннейшим отличием этого способа перегонки от перегонки кубовой. Легкие углеводороды играют ту же роль, в смысле понижения  $t_{\text{ры}}$  кипения тяжелых углеводородов, что и водяной пар, следовательно, и вакуум.

Поэтому, создав одинаковые вакуум и максимальный нагрев перегоняемого сырья, один раз в перегонном кубе, другой раз в эвапораторе трубчатой установки, мы достигаем различной глубины отбора; на трубчатой установке она глубже, чем в кубе; и, наоборот, одна и та же глубина отбора будет достигнута на трубчатой установке при более низкой температуре. Так как, кроме того, в трубчатой печи можно допустить без опасности разложения более высокий нагрев мазута, чем в кубе, то практически все это сводится

к тому, что только на трубчатом аппарате удастся полностью отогнать из мазутов все масла до асфальта.

Особый интерес приобрел вопрос о перегонке наших мазутов в вакууме в связи с тем, что в ближайшем будущем предполагается введение способа перегонки на трубчатых вакуум-установках для наших мазутов. Представлялось желательным исследовать, как будут вести себя наши мазуты при перегонке по предлагаемому способу; возможен ли достаточно глубокий отбор масел, в особенности из нашей масляной нефти; каковы будут свойства полученных дистиллатов и остатков; какие преимущества дает перегонка в вакууме на трубчатом аппарате, по сравнению с перегонкой в кубовой батарее, возможно ли получение товарных фракций дистиллатов с первой перегонки.

Опыты Центральной Химической Лаборатории Азнефти имели целью осветить экспериментально перечисленные вопросы, и для этого были проведены в следующих направлениях: во первых, были исследованы качества дистиллатов и остатков из мазутов типичных нефтей Бакинского района. Были проведены сравнительные перегонки в глубоком вакууме и с паром. Были выяснены те преимущества, которые дает перегонка в вакууме на трубчатом аппарате по сравнению с перегонкой в кубе. Вопрос об очистке дистиллатов, полученных в вакууме, изучается лабораторией в настоящее время.

Перегонке в глубоком вакууме были подвергнуты мазуты следующих типичных нефтей Бакинского района: парафинистая—сураханская; нафтеновые—балаханская, сабунчинская и масляная—раманинская; асфальтовые—бинагадинская, кирмакинская и биби-эйбатская.

Нефти, отобранные непосредственно из буровых соответствующего района, были перегнаны в железной колбе с насадкой принятого Центральной Лабораторией образца. Отгонялись легкие части, переходившие до  $300^{\circ}$  в парах. Остатки мазута подвергались перегонке в стеклянной колбе Клайзена емкостью  $500 \text{ см}^3$  при давлении  $2 \text{ мм}$ .

Отгонка во всех случаях доводилась до  $300^{\circ}$ , в парах, что соответствует температуре в жидкости около  $340^{\circ}$ .

Более высокий нагрев при перегонке в колбе невозможен без разложения.

Весь отгон разделялся на  $40^{\circ}$ -ные фракции; так как все мазуты начинали кипеть около  $100^{\circ}$ , то всего из каждого мазута было отобрано по пять фракций.

Результаты перегонки и исследования полученных дистиллатов и остатков представлены в таблице 1.

Свойства дистиллатов, из мазутов нефтей различного происхождения, перегоняющихся при одинаковой температуре, совершенно различны. Полученные нами данные совпадают полностью с теми данными о наших мазутах, которые опубликованы в статье проф. Саханова

Таблица I

Род мазута	Начало кипения	Фракция I до 140° в парах						Фракция II 140 -- 180°							
		Свойства						Свойства							
		% вы-хода	Уд. в.	° E <sub>20</sub>	Всп. по Бр.	Иодн. число	% O <sub>2</sub>	Замерзание	% вы-хода	Уд. в.	° E <sub>20</sub>	Всп. по Бр.	Иодн. число	% O <sub>2</sub>	Замерзание
1. Сураханский, уд. вес 0,8667	116°	4,7	0,8500	—	127°	1,3	0,030	- 20° св. дв.	15,4	0,8571	1,85	156°	1,4	0,032	- 12° зам. - 10° оч. дв.
2. Раманский, уд. вес 0,9096	108°	6,3	0,8672	0,92	121°	2,0	0,145	- 20° св. дв.	12,1	0,8747	2,00	151°	1,9	0,157	- 20° св. дв.
3. Сабунчинский, уд. вес 0,9146	100°	7,9	0,8711	0,95	115°	1,9	0,165	- 20° св. дв.	11,2	0,8810	2,34	151°	1,8	0,217	- 20° св. дв.
4. Балаханский из легкой нефти, уд. вес 0,9103	110°	6,0	0,8682	0,93	119°	2,0	0,158	- 20° св. дв.	12,7	0,8754	2,07	147°	1,8	0,184	- 20° св. дв.
5. Балаханский из тяжелой нефти, уд. вес 0,9436	106°	6,5	0,8965	1,14	119°	2,6	0,111	- 20° св. дв.	11,2	0,9126	2,82	147°	2,7	0,202	- 20° св. дв.
6. Биби-эйтатский из легкой нефти, уд. вес 0,9315	104°	7,8	0,8876	1,00	121°	1,1	0,133	- 20° св. дв.	15,0	0,8995	2,94	149°	1,9	0,255	- 20° св. дв.
7. Бинагадинский уд. вес 0,9500	116°	5,0	0,8984	1,02	119°	2,4	0,103	- 20° св. дв.	11,0	0,9118	2,62	145°	2,7	0,211	- 20° св. дв.

## Продолжение таблицы 1

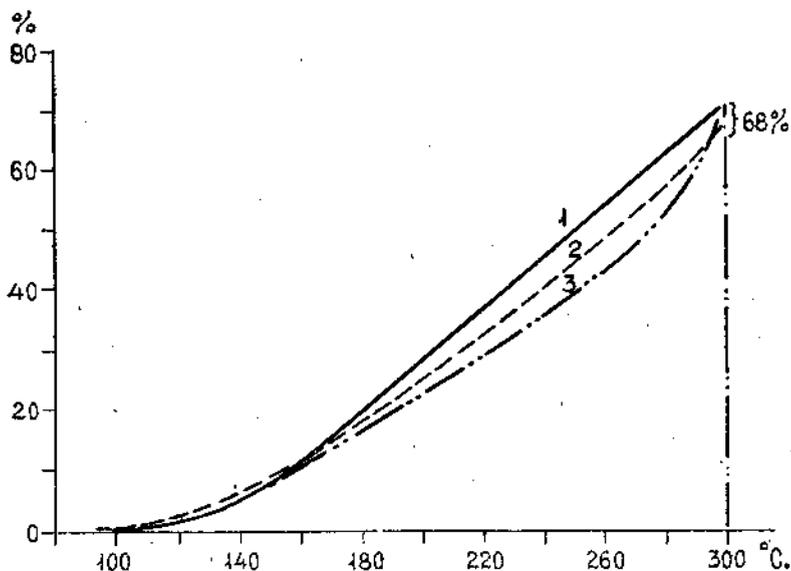
Пол казюта	Фракция IV 220 — 260°																
	С в о й с т в а																
	% вы- хода	Уд.вес °Е <sub>20</sub>	°Е <sub>50</sub>	Всп. по Бр. число	Иодн. число	% О <sub>2</sub>	Цвет, в лт	Замерзание	% вы- хода	Уд.в. °Е <sub>50</sub>	Всп. по Бр. число	Иодн. число	Кокс в %	% О <sub>2</sub>	Цвет, в лт	Аки. смола	Заче- снее
1	15,3	0,8746	5,48	1,43	182°	1,8	0,041	—	18,9	0,8901	3,77	219°	1,9	—	0,015	—	Убее- лоде + 27°
2	14,1	0,8913	6,29	1,46	182°	2,3	0,192	39	16,3	0,9060	4,49	207°	2,9	—	0,110	6	—
3	15,3	0,8973	8,16	1,80	181°	2,4	0,233	40	15,4	0,9118	5,74	222°	3,0	0,047	0,155	13	— 20°
4	14,5	0,8924	6,75	1,50	181°	2,3	0,201	50	16,5	0,9069	4,31	211°	2,6	0,037	0,143	13	—
5	16,9	0,9303	13,43	2,63	179°	4,5	0,271	17	14,2	0,9437	10,63	214°	6,1	0,079	0,256	6	19,5
6	14,4	0,9155	11,83	2,50	173°	3,1	0,305	35	14,8	—	10,00	214°	4,2	—	0,195	11	—
7	14,2	0,9282	10,45	1,94	170°	4,4	0,211	—	13,3	0,9422	7,19	206°	6,0	0,085	—	—	—

## Продолжение таблицы 1

№ ПОД МАЗУТА	Фракция V 260 — 300°										Общий от- гон, в %	Остаток			
	Свойства											Свойства			
	% вы- хода	Уд.вес ° E <sub>60</sub>	Всп. по Бр.	Иодн. число	Кокс, в %	% O <sub>2</sub> в тл	Цвет, в тл	Асф. смола	Замерзание	От мазута в % от мазута		Выходы, в % от мазута	Уд. вес	Плавление	
1	15,7	0,9040	8,76	251°	2,4	—	0,013	—	—	Убелеле + 43°	70,0	30	—	Убелеле 50°	
2	17,7	0,9148	13,5	242°	3,9	0,19	—	3,5	11,5	— 16° зам. — 12° дв.	66,5	38,5	0,9420	—	слегка текуч.
3	17,6	0,9185	15,8	252°	4,1	0,21	0,088	3,0	11	— 20° ч. дв.	67,8	32,2	0,9560	—	—
4	20,9	0,9162	13,62	245°	3,7	0,21	—	—	—	— 20° зам. — 16° св. дв.	70,6	29,4	0,9440	—	—
5	18,6	0,9527	45,8	246°	8,7	0,60	0,220	1,5	15,5	— 20° зам. — 16° ч. дв.	67,4	32,6	0,9839	—	Кр.-Сари. + 20°
6	13,0	—	31,6	248°	6,8	—	0,171	3,0	12,5	— 20° дв.	65,0	35,0	0,9780	—	Кр.-Сари. — 20°
7	23,1	0,9656	35,2	235°	9,2	0,58	0,160	—	—	— 18° зам. — 14° дв.	66,6	33,4	0,9950	—	Кр.-Сари. — 20°

и Васильева <sup>1)</sup>. В одних и тех же температурных интервалах из нефтей асфальтового основания перегоняются более вязкие масла, чем из нефтей нафтеновых, а из последних более вязкие, чем из парафинистой сураханской. Т-ры вспышек дистиллатов, отобранных, в одинаковых температурных пределах одного порядка, но все же внутри каждого интервала, наблюдается преимущество на стороне дистиллатов из парафинистых и нафтеновых нефтей. Вопросы эти достаточно полно освещены работой Саханова и Васильева, и мы можем лишь дополнить ее наблюдениями над всеми бакинскими типичными нефтями.

Все полученные нами дистиллаты, даже тяжелые цилиндровые из асфальтовых нефтей, обладают хорошим цветом; коксуемость их очень незначительна; низкие замерзания и малые иодные числа даже тяжелых фракций указывают на отсутствие разложения при перегонке.



Фиг. 1.

1—Сураханский мазут; 2—Сабунчинский мазут; 3—Бинагадинский мазут.

Обращает на себя внимание значительная кислотность дистиллатов из асфальтовых нефтей.

Примененный нами метод разгонки позволил обнаружить, что суммарный выход дистиллатов в одном и том же температурном интервале от 100 до 300°, при 2 *mm* ртутного столба абсолютного давления, приблизительно, одинаков для всех мазутов. Все мазуты полученные одинаковым способом, т. е. отгонкой до 300°, начинают кипеть около 100° и до 300° из всех мазутов отгоняется, примерно, один и тот же процент, в среднем—68% дистиллатов.

Кривые фиг. 1 ясно иллюстрируют сказанное.

<sup>1)</sup> „Нефт. Хоз.“, № 5, 1928.

Характер кривых разгонок различных мазутов неодинаков, но начало и конец кипения близко совпадают.

Вывод, который делают из своих опытов Саханов и Васильев относительно того, что смазочные масла легче выгнать из нефтей асфальтового основания, нежели из нафтенных, а тем более парафинистых, совершенно справедлив по отношению к отбору легких и средних смазочных масел—веретенного, машинного, легкого цилиндрического и вообще какой либо определенной товарной фракции. Но если ставить вопрос о полном использовании всех смазочных масел из данного мазута, т. е. если вести отгонку до конца, что является необходимым, то, на основании наших опытов, мы приходим к заключению, что температурные условия перегонки должны быть почти одинаковы для всех мазутов. И даже больше того, как показывают кривые разгонок, для полной перегонки мазутов, нефтей асфальтового основания, потребуется температура несколько более высокая.

Для выяснения того, насколько и чем именно отличаются вакуум-дестиллаты от дистиллатов, полученных перегонкой с паром, были произведены параллельные разгонки. Как перегонки с паром, так и перегонки в вакууме, были проведены с одними и теми же мазутами, при соблюдении одинакового температурного режима и с одинаковым отбором по фракциям. Перегонка с паром велась из стеклянной колбы, чтобы исключить влияние железа на дистиллаты мазута; были приняты меры к тому, чтобы устранить по возможности забрызгивание мазута, для чего была взята широкая и высокая отводная трубка. Расход пара составлял 200% от дистиллата, и гонка велась быстро для того, чтобы избежать разложения. Отстаивание полученных при перегонке с паром дистиллатов от воды происходило на холоду для того, чтобы не ухудшить их цвет, по сравнению с вакуум-дестиллатами, получаемыми в безводном виде. Разгонке были подвергнуты масляный и бинагадинский мазут.

Полученные результаты показывают, что вакуум-дестиллаты отличаются от соответствующих дистиллатов паровой гонки значительно лучшим цветом и меньшим иодным числом. Т-ры вспышек, кислотность и замерзание полученных дистиллатов, приблизительно, одинаковы как при том, так и при другом способе перегонки. Из этого можно заключить, что окислительное действие кислорода, содержащегося в водяном паре, сказывается не в образовании кислот того или иного характера, а в некотором осмолении перегоняемого дистиллата. Дестиллаты из смолистой бинагадинской нефти больше подвергаются этому действию пара, чем дистиллаты из балаханской нефти.

При отборе из бинагадинского мазута еще 12%, т. е., отогнав в общей сложности 80%, мы получили при паровой гонке с большим избытком пара дистиллат темного цвета, с резким запахом, пониженной т-рой вспышки (185° вместо 241° предыдущей фракции) и пло-

хим застыванием  $+1^{\circ}$ ; на стенках сосуда с этим дистиллатом при его стоянии в комнате ясно выделяются кристаллы парафина. Таким образом, 65—70% являлись тем пределом, дальше которого перегонка как в вакууме, так и с большим избытком пара, не удавалась.

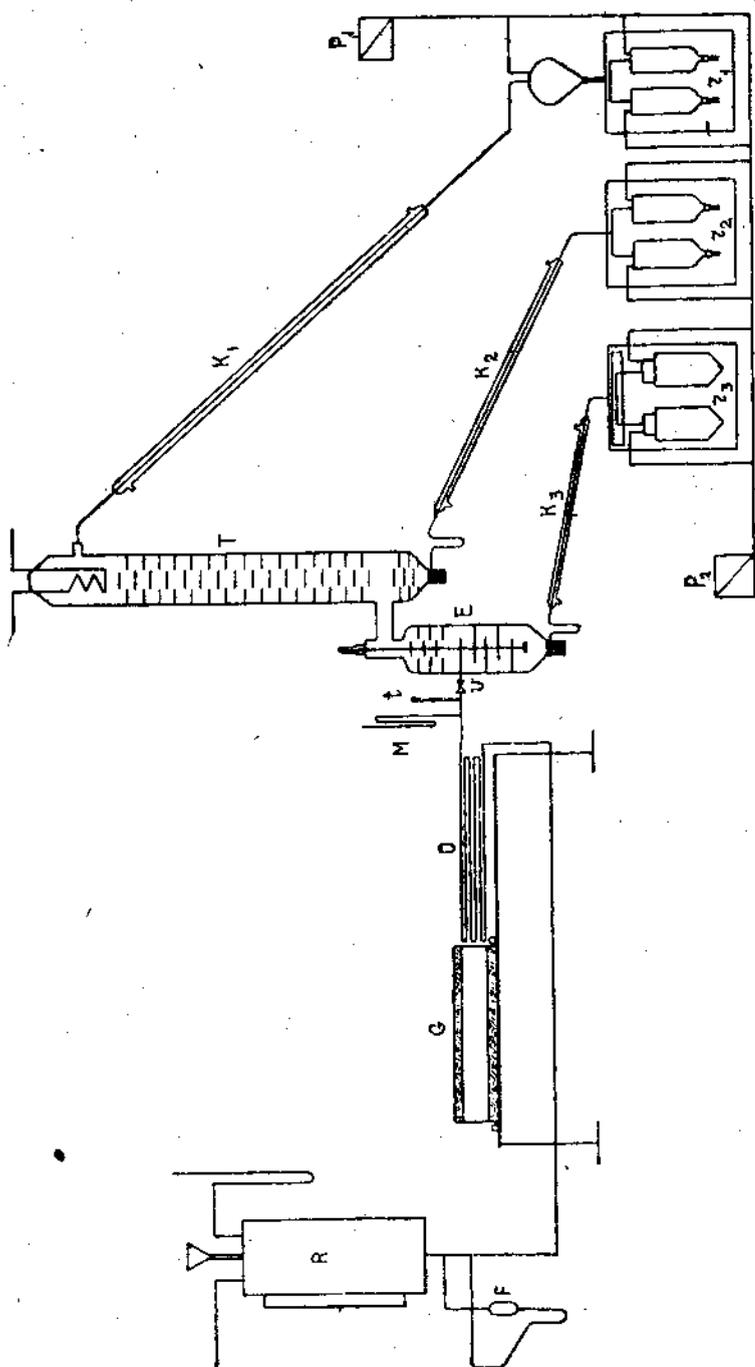
Дальнейшие опыты были нами перенесены на установку трубчатого типа. Сконструированный для этой цели аппарат был устроен следующим образом.

Мазут из резервуара (см. фиг. 2), снабженного нефтемерным стеклом, поступал через флютометр, служивший для замера скорости подачи в трубчатую печь *G*. Последняя представляла собой змеевик *O* из 3 *мт* медной трубки, длиной 2,5 *м*. Обогрев производился электрической печью Гереуса, которая заранее нагревалась и затем накатывалась на змеевик. При помощи игольчатого вентиля перед выходом в эвапоратор поддерживалось давление около 0,25 атм. для того, чтобы испарение не происходило в самом змеевике. Перед выходом в эвапоратор *E* имелся термометр; эвапоратор представлял собой небольшую колонну диаметром 100 *мм* и высотой 300 *мм*, с рядом перегородок и поплавком для указания уровня остатка. Мазут поступал на высоте 200 *мм* от нижнего конца колонны, стекал по рифленным перегородкам и отдавал в виде паров большую часть содержащихся в нем масел. Остаток отводился снизу через холодильник в вакуум-приемники. Пары, поднимаясь вверх, так же проходили через перегородки, служившие для удержания брызг мазута, и поступали в ректификационную колонну *T*, имевшую тот же диаметр и такие же перегородки, как эвапоратор, но высоту большую, а именно 1.000 *мм*. Во избежание больших потерь тепла в окружающую среду эвапоратор и колонна были обмотаны проволокой, через которую пропусклся электрический ток.

Для того, чтобы не усложнить с самого начала аппаратуру, мы ограничивались таким устройством, которое позволило разделять все отгоняющиеся пары на две фракции: дистиллаты и флегму. Поэтому, вся колонна была устроена так, как одна секция ректификационной колонны. Она имела наверху глухой змеевик *S*, через который прокачивалась солянка или дистиллированная вода (в зависимости от того, какого охлаждения надо было достичь) и который позволял поддерживать желаемую температуру паров, выходящих из колонны.

Как флегма, так и дистиллат из колонки проходили через водяные холодильники *k* и *k*<sub>1</sub> и поступали в вакуум приемника *r*<sub>1</sub>, *r*<sub>2</sub> и *r*<sub>3</sub>. Один из приемников каждой пары поочередно наполнялся продуктом, затем сообщался с атмосферой, опоражнивался и снова эвакуировался, при помощи специально предназначенного для этих операций вакуум-насоса. Другой вакуум-насос поддерживал вакуум во всей аппаратуре во время перегонки.

В наших опытах мы подвергали мазуты нагреву в трубчатой печи до 360—375°. Температуру стенок эвапоратора доводили до 340°, а стенок колонки до 230°. При этих условиях мы имели в парах, выходящих



Фиг. 2. Лабораторная трубчатая вакуум-установка

*R*—резервуар для перегоняемого продукта; *F*—флотометр; *G*—лечь Геруса; *O*—трубчатый нагреватель; *M*—манометр; *T*—термометр; *U*—вентиль; *E*—эвалпоратор; *T*—ректификационная колонна; *S*—змеевиковый дефлегматор; *K*<sub>1</sub>, *K*<sub>2</sub> и *K*<sub>3</sub>—холодильники для дистиллата, флегмы и остатка; *T*<sub>1</sub>, *T*<sub>2</sub> и *T*<sub>3</sub>—вакуум-приемники для дистиллата, флегмы и остатка; *P*<sub>1</sub> и *P*<sub>2</sub>—вакуум-насосы.

из эвалпоратора, 315—330°; температуру паров, выходящих из колонны, устанавливали на желаемой высоте путем регулирования подачи охлаждающей жидкости в змеевик. Температуру удавалось удерживать постоянной в пределах нескольких градусов.

Вакуум в наших опытах поддерживался постоянным, в пределах 1 *mm* и достигал у насоса 3—4 *mm* и в эвапораторе—6—7 *mm*.

Если мы сравним максимальные выходы и температуру перегонки на трубчатой установке с теми выходами и температурами, какие мы имели при перегонке в колбе, то мы увидим, что значительно большая глубина отбора в трубчатом аппарате достигается при меньшей максимальной температуре. Для того, чтобы сравнить между собой температуры, имевшие место при различных остаточных давлениях (в трубчатой установке при 6 *mm*—317°, а в колбе при 2 *mm*—300° в парах), нужно привести их к атмосферному давлению по формуле Рамзай Юнга. Такой пересчет показывает, что в то время, как при одновременном испарении всех масел из мазута в эвапораторе при температуре в парах 565°, мы имели 80% отгона (что дает остаток, равный 10—12% от нефти), при перегонке в колбе максимальная температура в парах доходит до 585°, а отбор не превышает в среднем 68% (т. е. остаток не концентрируется глубже, чем до 20—22% от нефти).

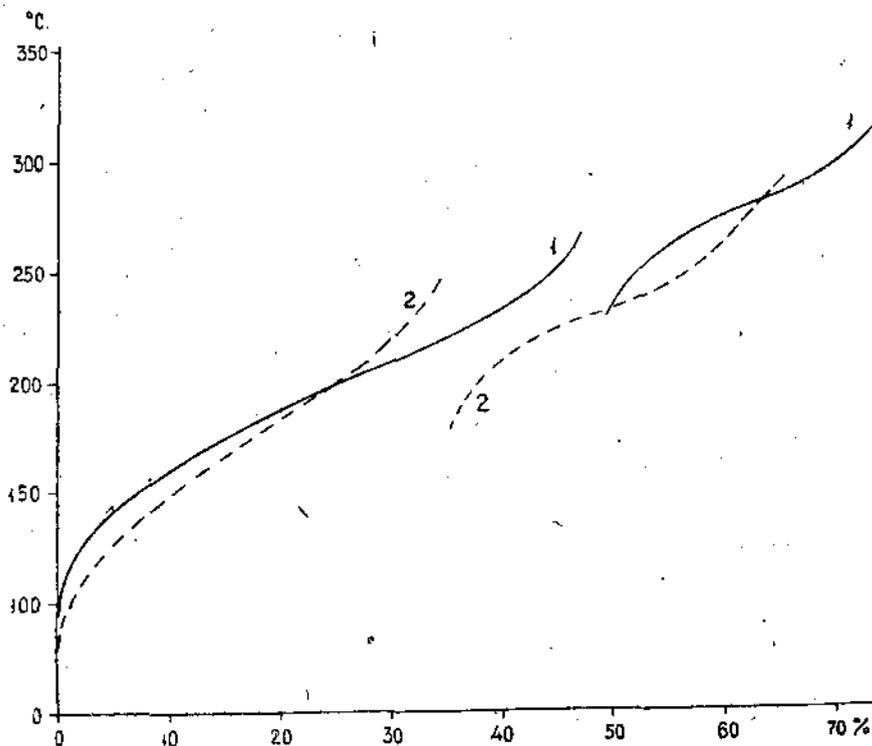
В указанных опытах весь погон разделен, как уже указывалось выше, на две фракции: флегму и дестиллат. Первая составляла около 30%, вторая около 50%. Таким образом, в дестиллат, при перегонке масляного мазута, переходили все легкие фракции: газ-ойль, соляровый и веретенный дестиллат и часть машинного; при перегонке бинагадинского, кроме легких масел переходил весь машинный дестиллат. В этих опытах мы не преследовали цели разделения погона на товарные фракции. Нас интересовала максимальная, возможная при существующих температурах и давлении, глубина отбора и отчетливое разделение фракций друг от друга. Для того, чтобы выяснить, насколько полно происходит это разделение, т. е. какова фракционирующая способность нашей колонки, мы подвергли разгонкам в вакууме полученные от перегонки масляного мазута флегму и дестиллат.

Оказалось, что конец кипения флегмы всего на 30° выше начала кипения дестиллата. Полученные результаты были сравнены с данными разгонки дестиллатов с масляной батареей. Так как мы имели широкие фракции флегмы и дестиллата при перегонке на нашей установке, то и заводские дестиллаты были смешаны в широкие фракции; в одну смесь были взяты газ-ойль, соляровые и веретенные дестиллаты (1), в другую—машинный и цилиндрический дестиллат (2). Обе смеси были составлены из количеств дестиллатов, соответствующих их выходам из мазута.

По кривым разгонок (фиг. 3) этих смесей мы можем судить о фракционирующем действии кубовой батареи. Конец кипения более легкой смеси на 70° больше начала кипения более тяжелой смеси. Такой же неблагоприятный результат в отношении фракционирующей способности батареи дает сравнение количеств дестиллатов, перегоняющихся в одном и том же температурном интервале, с одной стороны, в паре: флегма—дестиллат, с другой стороны в паре: смесь 1

и смесь 2. В первом случае мы имеем 5%, во втором—20% перегоняющихся в одинаковых температурных интервалах.

Так как фракционирующее действие маленьких лабораторных колонок гораздо слабее действия заводских колонн, то позволительно сделать вывод, что на последней можно будет добиться весьма совершенного разделения на фракции, а следовательно, получить товарные фракции с первой гонки.



Фиг. 3.

1—продукты перегонки на трубчатой установке; 2—смесь заводских дистиллатов.

Результаты опытов, проведенных на трубчатой установке, показывают, что на таком аппарате можно получить дистиллаты весьма хороших качеств. На трубчатой установке удается провести весьма глубокую отгонку из мазута без всякого разложения. Низкое замерзание даже тяжелых цилиндрических дистиллатов, маленькие иодные числа и малая разница во вспышке в открытом и закрытом тигле дистиллатов как масляного, так и бинагадинского мазутов, достаточно подтверждают сказанное. Дистиллаты не мутнеют при выдерживании на холоду, как это имеет место у обыкновенных, сравнительно легких цилиндрических дистиллатов, полученных при кубовой перегонке.

Тяжелые цилиндрические масла (флегмы), полученные на трубчатой установке как из масляного, так, в особенности, из бинагадинского мазута, имеют красивый светло-зеленый цвет в отраженном свете и крас-

мый—в проходящем свете. Они имеют хороший цвет в *тн* шкалы Дюбоска; по коксуемости они лучше очищенных масел с соответствующей вязкостью, получаемых при других способах перегонки.

В остатке от перегонки масляного мазута, при отборе 80% дистиллатов, мы получили тяжелый гудрон с уд. весом 0,960 и вязкостью около 25 при 110°. Такой же гудрон мы получили и при перегонке обыкновенного гудрона с отбором 45—50% дистиллатов. Он слегка текуч при комнатной температуре. Может быть смешан с равным количеством солярового дистиллата, с целью получения достаточно жидкого топлива. Для производства асфальта не пригоден в силу тех же обстоятельств, которые делают бакинский масляный гудрон непригодным сырьем для этого производства.

При отборе 80% дистиллатов из бинагадинского мазута, мы получили в остатке асфальт, качества которого делают его вполне непригодным для строительства. В качестве поливочного асфальта он может быть выпущен в виде готового товара, не нуждающегося в продувке воздухом.

При желании получить из него более высокоплавкий асфальт достаточно будет подвергнуть его весьма короткой продувке.

Вакуум-дистиллаты, полученные как при перегонке из колбы, так и при перегонке на трубчатой установке, не являются готовыми маслами. С одной стороны, значительная кислотность обуславливается присутствием нафтеновых кислот, с другой стороны—неустойчивость этих дистиллатов по отношению к окислительному действию воздуха, свету и нагреванию делают необходимой их очистку тем или иным методом.

Удаление кислот из легких дистиллатов возможно путем обработки раствором щелочи. Однако, тяжелые цилиндровые дистиллаты не могут быть подвергнуты такой промывке. Поэтому, нам представляется более рациональным другой метод удаления кислот, метод, применяемый в американской практике, который заключается в прибавлении едкого натра или извести к перегоняемому сырью, или его предварительной нейтрализации.

Опыты в этом направлении ведутся в настоящее время Центральной Химической Лабораторией, и, судя по предварительным данным, обещают дать хороший результат.

Что касается стабилизации дистиллатов, то этот вопрос требует серьезной проработки. Для легких дистиллатов, включая цилиндровые масла с вязкостью 10—12 при 50° из нашей масляной нефти, достаточно будет применять легкую обработку флоридином или другой отбеливающей землей, как это практикуется на американских заводах для таких же дистиллатов. Что касается дистиллатов бинагадинского мазута, в особенности тяжелых цилиндровых масел, то вопрос о способе очистки стоит пока открытым. Только испытание на машинах масел, полученных различными способами очистки, сможет дать основания для выбора того или иного метода.

На том же трубчатом аппарате мы предполагаем провести ряд перегонки различными методами: комбинированные перегонки с вакуумом и с паром, только с паром, с газом, с заменой водяного пара парами легких фракций (газ-ойля, керосина, солярки) в вакууме, а также перегонки в вакууме же смесей гудрона с этими фракциями.

Выводы, которые мы можем сделать на основании наших опытов, будут следующие:

1) Мазуты нефтей различного происхождения, подвергаемые перегонке на масла, требуют, приблизительно, одинаковых температурных условий перегонки, если стремиться к тому, чтобы отобрать все содержащиеся в мазуте масла полностью.

2) Такая перегонка является одинаково необходимой как для нефтей нафтенового основания, так и для нефтей асфальтового основания.

3) При перегонке в глубоком вакууме в заводских условиях только на трубчатом аппарате может быть осуществлена полная перегонка всех масел из мазута.

4) Все преимущества трубчатой установки перед кубовой особенно ясно сказываются при применении вакуума.

5) Испытанный нами способ перегонки на трубчатой установке с глубоким вакуумом позволяет получать из нашей масляной нефти низкотемпературные цилиндрические масла таких свойств, каких до сих пор получать из нее не удавалось.

6) Из нефтей асфальтового основания в остатке от перегонки получается готовый асфальт.

7) Дестиллаты, полученные перегонкой в глубоком вакууме, не являются готовым товаром. Для них должны быть разработаны соответствующие методы очистки.

## Вопросы и прения по докладу В. Л. Гурвича

### Ответы на вопросы

По окончании доклада, из ряда ответов докладчика на вопросы выяснились интересные детали опытов. На вопрос И. И. Елина о низком ( $-14^{\circ}$ ) застывании флегмы из бинагадинского мазута и о связи этого факта с высоким застыванием соответствующей фракции, полученной при обычной перегонке, докладчик сообщил, что в бинагадинском мазуте парафина не более  $1/2\%$  и, следовательно, появление его во флегме есть результат образования из продуктов, содержащихся в мазуте.

Максимальная температура при перегонке в трубчатке была  $370^{\circ}$ , при перегонке же с паром в колбе— $350^{\circ}$ . По поводу очистки полученных фракций задали вопросы И. А. Куприянов и М. Д. Тиличев. В. Шидерович осветил этот вопрос сообщением о личной беседе с инж. Читенденом, который говорил, что свойства этих дестилла-

тов и отсутствие необходимости в очистке обуславливаются тем, что при перегонке сырья прибавляют немного крепкого едкого натра. Едкий натр связывает кислые, смолистые вещества. Один немец, который приехал по другим делам, делал аналогичное предложение. Он прибавляет едкий кали к мазуту и тогда масла не требуют очистки. Тогда это предложение не могло быть принято, потому что еще почти не было трубчатых установок, в куба же пускать едкий натр нельзя, во избежание осадков в кубах.

### П р е н и я

П. Г. Жердева отметила, что сейчас мы стоим перед вопросом полной переработки масляных нефтей, с получением особенно ценных цилиндрических масел, которые будут получаться из гудронов. Здесь придется столкнуться с вопросом депарафинизации не только сураханских гудронов, но и балаханского гудрона. По последним данным Грозненской лаборатории, балаханская нефть содержит около 2% парафина, балаханский же гудрон имеет около 8% парафина. Этот парафин отличается от грозненского парафина меньшей летучестью, как и сураханский парафин.

Вопрос о высокой застываемости некоторых дистиллатов из бинагадинской нефти, в которой парафина около 1%, также должен быть объяснен мигрированием парафинов при гонке с разложением.

Г. Я. Торосян сообщил, что, чем меньше смолистость перегнанного дистиллата и флегмы, тем больше облегчается последующая очистка. Есть надежда, что ректификацию можно вести таким образом, чтобы количество смол в дистиллатах уменьшить. Из наблюдения над обычной перегонкой известно, что смолы имеют меньшее стремление переходить в дистиллаты, чем смазочное масло, которое перегоняется. Напр., при перегонке мазута с большим содержанием смол, после первой перегонки в дистиллате бывает 10—12% смол, при вторичной же перегонке этого дистиллата смол остается 5—6%. При известном режиме и конструкции ректификационной колонны можно количества смол сильно уменьшить.

По поводу парафина во флегме Н. И. Чернюжков указал, что в свое время в Бакинской Центральной Лаборатории, когда работали над перегонкой балаханских масляных мазутов с помощью бензиновых паров, наблюдалось, что когда гонка шла без разложения, дистиллаты получались незастывающие. В то же время, когда разгонка шла с небольшим разложением, парафин переходил в дистиллат, и дистиллаты получались застывающие. При разгонке церезинов в глубоком вакууме и после сравнения количеств фракций парафинов, выделенных до разгонки и после разгонки, получалась такая картина, что после перегонки количество парафина высоко-плавкого уменьшалось, а количество низко-плавкого увеличивалось. При перегонке в кубах, когда остаток томится больше при высокой температуре, имеет место без-

условно разложение парафинов, которые в балаханских нефтях находятся в остаточных фракциях.

Относительно очистки дистиллатов, полученных при перегонке в вакууме, Черножук отметил, что те сернистые соединения, которые переходят в дальнейшем при окислении их в асфальтены, перегоняются даже в случае вакуума, так что вредные смолы все равно будут перегоняться, и от них нужно так или иначе избавляться.

### Резолюция по докладу В. Л. Гурвича

Опыты Центральной Химической Лаборатории Азнефти показали возможность глубокой и полной переработки наших мазутов, путем перегонки их в глубоком вакууме на трубчатой установке.

Такой способ перегонки, давая максимальный выход масел из всех мазутов, позволяет получать их с такими высокими качествами, каких мы не достигали при перегонке другими способами.

Переработка нефтей асфальтового основания на масла дает возможность одновременно с ценными низкозастывающими маслами получать готовый асфальт. Успехи, достигнутые современной техникой в деле перегонки в глубоком вакууме, следует приписать совместному применению принципа перегонки в глубоком вакууме с перегонкой в трубчатых аппаратах.

Все преимущества перегонки на масла в трубчатых аппаратах особенно ясно сказываются при применении этих аппаратов для перегонки в вакууме.

Такому способу перегонки предстоит широкое будущее и можно рассчитывать на то, что он даст возможность полностью использовать наши потенциальные масляные запасы.

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА БССР

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА БССР

## АСФАЛЬТОВОЕ ДЕЛО В АЗНЕФТИ

Доклад В. Л. Шиперовича <sup>1)</sup>

(Заслушан на III заседании сессии 21/I 1929 г.)

Прежде всего надо объяснить, почему в последнее время появился столь повышенный интерес к битуминозным материалам. Если нанести на диаграмму рост автомобилизма, рост строительства асфальтовых дорог, увеличение выработки бензина и увеличение производства нефтяного асфальта, то можно увидеть, что все кривые окажутся с очень крутым подъемом и все войдут параллельно; это указывает на тесную связь указанных явлений между собой. Кроме того, и в американской, и в нашей статистике одинаково отчетливо заметно, что потребление главной части нефтяных битумов идет как раз на дорожное строительство.

Потребление нефтяных битумов можно распределить в следующем порядке. Главная часть идет на дорожные цели, затем на фабрикацию кровельных материалов, брикетирование каменноугольной мелочи, лаковое производство изоляционных материалов для электротехники и, наконец, другие более мелкие производства.

Массовое потребление сосредоточено в дорожном строительстве и кровельной промышленности, все остальные области применения требуют меньших количеств асфальта, но зато эти остальные потребители требуют товара весьма высокого качества.

Асфальтовое производство в СССР вообще, и в Азнефти в частности,—производство молодое. Если не считать того, что изготовлялось раньше в довоенное время, а именно производства нефтяных битумов: 1) из кислого гудрона, остающегося после получения смазочных масел (на заводе Шифрина в Баку) и 2) из остатков масляного производства (на заводе Пурбе в Грозном), и если учитывать, что производство в Баку прекратило свое существование во время войны и начато только теперь, из других материалов и на других заводах, то можно сказать, что в настоящее время асфальтовому делу всего 3 года.

За это время сделано очень много, и успех этого дела зависит от того, что удалось довольно быстро наладить связь между потреби-

<sup>1)</sup> Печатается на основе стенограммы.

телями и производственными трестами, а также вовлечь в эту работу и исследовательские лаборатории. Таким образом, удалось выяснить, что требуется потребителю, и, благодаря этому, организация производства была в значительной степени облегчена. Выше приведен целый ряд назначений нефтяных асфальтов, причем для разных целей продукты должны быть самого разнообразного качества. Если было отмечено, что главная масса идет на дорожное строительство, то это не значит, что для дорожного строительства идет какой либо один продукт; наоборот, для этой цели идет целая серия битуминозных продуктов, начиная от жидкого для поливки дорог, полутвердого для нормальных асфальтовых дорог и, наконец, довольно твердого для заливки швов. Для дорожного строительства идет также асфальтовая эмульсия, приготовленная, грубо говоря, на 50% из асфальтового материала, на 49% из воды и небольшого количества эмульгатора, около 1%. Для дорожного строительства необходимо, чтобы асфальтовые материалы обладали особым свойством—цементирующей способностью. Это свойство измеряется растяжимостью и соотношением между проницаемостью и растяжимостью битума. Для других целей, как, напр., для кровельной промышленности, требуются другие свойства продуктов, а именно: различная водонепроницаемость, погодоупорность, затем неизменяемость, отсутствие перерождений. Для изоляционных целей требуются материалы, которые имели бы большое электропробивное сопротивление, определенную пластичность и отсутствие разъедающего влияния на металлы. Для лаковой промышленности необходимы погодоупорность, твердость и растворимость в легких растворителях и в высыхающих маслах, к суррогату каучука предъявляются опять иные требования. Словом, из этого краткого перечня можно видеть, что продукты должны быть самого разнородного свойства, но основные продукты, которые должны быть выработаны—это битумы для дорожного строительства, обладающие определенными цементирующими свойствами, неизменяемостью во времени, погодоупорностью и т. д.

Все нефти содержат в большей или меньшей степени асфальтены и смолы. Эти вещества и являются специфическими компонентами асфальта, а так как асфальтены и смолы являются наименее летучими соединениями нефти, то ясно, что при ее испарении в перегонке они концентрируются в остатке.

Предполагается, что образование природного асфальта происходит путем метаморфоза нефти, и из этого был сделан соответствующий вывод, что заводское производство должно подражать процессу, происходящему в природе. Но в заводском масштабе приходится этот процесс форсировать так, чтобы он был практически приемлем. Процессы эти могут быть разделены: 1) на процессы концентрации нефти и 2) на процессы окисления нефти и нефтяных продуктов. Отсюда ясно, что природа нефти имеет большое значение и нужно брать концентраты, остатки от перегонки нефти, а таковыми концентратами являются гу-

дроны, остающиеся от масляного производства. Вторым ресурсом являются те кислотные отбросы, которые остаются от очистки смазочных масел и керосина. Количество этого сырья, годного для асфальтового производства, несоизмеримо больше в настоящее время, нежели потребность нашего внутреннего рынка в асфальтовых материалах. Ресурсы кислых гудронов таковы, что если прибавить ко всему тому, что доложил К. П. Лихушин, еще отбросы от очистки вискозина, то окажется, что у нас имеется по Азнефти в год около 33 тыс. *t* таких отбросов с содержанием битуминозных материалов 50%, т. е. 16,5 тыс. *t*.

Второе сырье—это масляные гудроны. От переработки масляной нефти получается гудрона 330 тыс. *t*, выход асфальта из него 90—95%; тяжелых нефтей у нас имеется 2,3 млн. *t* и, принимая выход асфальта из тяжелых нефтей минимум 20—25%, общую выработку асфальтового производства в Азнефти можно было бы довести до 830 тыс. *t*.

Размер производства, до которого мы дошли в настоящее время, следующий: за прошлый год мы изготовили 8 тыс. *t* почти исключительно дорожных асфальтов, удовлетворяющих физическим и химическим свойствам Центрального Управления Местного Транспорта. В этом году мы имеем программу в 16,5 тыс. *t*, с возможностью выполнения несколько большего количества—до 25 тыс. *t*.

В настоящее время мы изготавливаем, главным образом, основную серию нефтяных битумов для дорожного строительства, годных как для литого асфальта, так и для асфальта-бетона. Остальные, вырабатываемые заводом, продукты предназначаются для кабельной массы электротехнических сооружений, затем изготавливаются брикеты, применяемые для смазки горячих прокатных станов, суррогаты каучука и некоторые другие сорта битумов, которые играют в количественном отношении малую роль.

Выше было указано на те два основных принципа, которые положены в основу производства нефтяных асфальтов—или одна концентрация или концентрация, соединенная с продуванием воздуха. Первый способ заключается в том, что гудроны, отходящие от масляной батареи (будь она кубовой или трубчатой), являются непосредственно готовым товаром, конечно, если они достаточно концентрированы. Из доклада нашего сотрудника В. Л. Гурвича „Лабораторные опыты перегонки в вакууме“ выясняется, что наши тяжелые нефти могут давать в качестве остатка тот асфальт, который требуется для дорожного строительства. Мы получали асфальтовый материал с проницаемостью 100, т-рой размягчения по Кремер-Сарнову 34°, растяжимостью свыше 110 см, т. е. выше, чем может измерять наш дуктилометр.

Комбинированный способ состоит в том, что дистиллаты отгоняют не так высоко, материал получается хотя и достаточно вязкий, но все же жидкий и для его затвердевания требуется добавление окислительного процесса; последний ведется обычно в вертикальных кубах,

куда накачивается горячий гудрон прямо из масляной батареи; там же производится продувание воздуха. Мы перешли за последнее время на большие вертикальные кубы, а раньше работали в горизонтальных, приспособленных для этого из обычных перегонных кубов. В вертикальных больших кубах работать более рационально. Процесс идет гораздо экономнее, качество асфальта более ровное и не приходится возиться с мелкими партиями товара по 8,5—16 т. Сейчас наши аппараты в Азнефти имеют емкость до 80 т и оборот каждого аппарата, грубо говоря,—двое суток.

Производство битуминозных материалов из кислых отбросов от смазочных масел может вестись несколькими способами. Эти отбросы состоят из органической части и неиспользованной серной кислоты. Органическая часть, в свою очередь, состоит из основных компонентов: 1) из асфальтенов и смол, 2) сульфокислот, не полезных и даже вредных в данном процессе, и 3) масел,—компонента для данного производства вредного. Уже состав этого кислого отброса дает указание на способ производства. Прежде всего должна быть отделена кислота различными способами: первый способ—растворение в сольвенте, т. е. растворителе, который растворяет органическую часть и дает возможность, понизив вязкость верхнего слоя, дать осесть кислоте; второй способ—отмывка малыми порциями воды. Третий способ—отмывка (одновременно с нейтрализацией) щелочными отбросами от очистки масел. Все три способа испытывались в Азнефти в заводском масштабе, но как установившееся производство функционирует пока только третий способ, и Азнефть в настоящее время находится в стадии решения вопроса, какой из этих способов надлежит довести до большего масштаба и принять, как наиболее выгодный.

Выделив тем или иным способом органическую часть и отмыв по возможности сульфокислоты, которые при последующей переработке разлагались бы, образуя слишком много карбонидов и кокса, т. е. веществ, вредных для цементирующих свойств битума, надо еще органическую часть превратить в твердый битум. Для этой цели можно воспользоваться теми тремя способами работ, которые применялись при производстве битума из нефти, а именно: или отгонять или комбинировать отгонку с продуванием или только продувать. Здесь намечаются разные варианты производства. Способ Шмица заключается в том, что после растворения органической части в сольвенте, раствор органической части концентрируется, причем отгоняется не только растворитель, но и масла. Остаток, который получается при этом, представляет твердое хрупкое вещество, предназначавшееся фирмой Нобель для брикетирования каменноугольной мелочи. Для этой цели способ является вполне подходящим.

В настоящее время в Центральной Химической Лаборатории Азнефти Г. Л. Шапиро разработал способ, который является развитием способа Шмица и дает возможность получать не только такие про-

дукты, какие получал Шмиц, хрупкие и годные лишь для брикетирования, но и асфальты со всеми теми пластическими и цементирующими свойствами, которые требуются для дорожного строительства. Вместе с тем экономичность способа стала совершенно иной. Дело в том, что Г. Л. Шапиро предложил после отделения органической части и отгонки растворителя не отгонять масла, а подвергать весь остаток продувке воздухом, так как эти масла оказались обладающими особыми свойствами, а именно: они нацело растворяются в серной кислоте, имеют большие иодные числа, весьма склонны к реакциям полимеризации и окисления; таким образом, они являются наиболее благодарным материалом для превращения в твердый битум при помощи окислительного процесса. Кроме того, дальнейшее усовершенствование способа Шмица состоит в том, что отмывкой сульфокислот водой удается превратить раствор органической части в сольвенте в вещество, не выделяющее никаких осадков, в то время как раствор, приготовленный по способу Шмица, хранения и перекачки не выдерживал. Таким образом, можно достичь централизации переработки этой органической части и создания крупного центрального завода для получения битуминозных материалов из органической части масляных отбросов, по Шмицу же приходилось бы разбросать эти установки по всем маслоочистительным отделениям.

Мы можем привести подробные данные о свойствах нефтяных битумов. Последний термин введен дорожниками, у нас их называют асфальтовыми гудронами, а практики-производственники всегда употребляют более простой термин „асфальты“.

У нас имеется сопоставление между анализом заграничных асфальтов по прейскурантным гарантиям и по фактической проверке в нашей лаборатории, и анализу наших продуктов. Из рассмотрения его можно заключить, что в настоящее время вполне удовлетворены все те физические и химические свойства, которыми должны, по мнению дорожников, обладать битуминозные материалы для дорожного строительства. Конечно, окончательным решение будет только тогда, когда дороги, построенные из этих материалов, простоят несколько лет и будет известен результат их эксплуатации. Наше сырье отличается от американского и возможно, что требования, выработанные для заграничных битумов, должны быть несколько изменены для наших продуктов.

Само собой разумеется, что асфальтовое производство, как бы оно ни было интересно и выгодно, не может представлять собой нечто самодовлеющее, оно является определенным звеном в том сложном организме, который называется переработкой нефти, и асфальтовое дело можно считать жизненным только в том случае, когда имеются для него подходящие дешевые исходные материалы, представляющие собой побочные продукты переработки нефти, а не специально приготовленные. Из того, что было сказано о необходимых свойствах

асфальтового сырья, следует, что таковыми могут быть высокие концентраты нефти и кислые отбросы от очистки масел. Ясно, что эти полуфабрикаты специально никто готовить не стал бы. Асфальтовое нефтяное производство может и должно существовать, так как оно логически связано с общей переработкой нефти.

Первое, что можно применять—это гудроны от балаханской нефти. Асфальт, который получается из этого сырья, удовлетворителен только для специальных целей, напр., для смазки. Соотношение составных частей (асфальтенов, смол и масел), повидимому, такое неблагоприятное, что не удастся никаким производственным процессом получить материал, достаточно пластичный, твердый, тягучий, с подходящей точкой плавления для дорожного строительства.

Балаханский гудрон получается из балаханской нефти в количестве 25% после отгона от нее цилиндрических масел. Даже при проницаемости 170—200 растяжимость продукта из балаханского гудрона не превосходит 10—15, т. е. почти жидкий асфальтовый материал уже не обладает достаточной растяжимостью и чем больше мы будем продувать, растяжимость все более уменьшается и доходит довольно быстро до 2—3 при проницаемости 50—70. Требуемого в дорожном деле соотношения между проницаемостью и растяжимостью достичь не удастся. Несколько лучший, но все таки неудовлетворительный результат получается, если брать гудрон более смолистой нефти, скажем, биби-эйбатской или грозненской беспарафинистой,—эти нефти по своим свойствам достаточно близки друг к другу. Глубина отбора гудрона от биби-эйбатской нефти (в количестве 21% и 13%), конечно, влияет на свойства асфальта, а именно, чем глубже концентрировать нефть, тем соотношение между свойствами, проницаемостью и дуктильностью будут более благоприятным, но все же этот сорт нефти не достигает тех пределов, которые нужны для дорожного строительства. Поэтому, удастся получить только полутвердый битум с проницаемостью в 80—100, не переходя низшего предела растяжимости. Надо сказать, что дорожники вообще не признают асфальтовый материал с растяжимостью ниже 30 ст.

Если перейти на сырье более тяжелое, содержащее больше асфальто-смолистых частей, на тяжелые нефти, то результат производства будет гораздо более благоприятен и тем более благоприятен, чем глубже концентрируем предварительно сырье перед продуванием. Если на диаграмме построить кривые изменения свойств асфальтовых гудронов при предварительной концентрации бинагадинской нефти, до 50%—47%—35% и 18%-го остатка, то все результаты, полученные в строго идентичных лабораторных условиях, дают возможность сделать вывод, что по мере углубления отбора светлых продуктов качество асфальта, полученного из остатков, улучшается. Что же касается абсолютных цифр, то в заводском масштабе удастся получать лучшие результаты, нежели в лаборатории. Здесь, повидимому, имеет

место то же явление, что и при лабораторной очистке масел. Известны наблюдения, что для получения одинаковых цветов масел в лаборатории и на заводе, в лаборатории приходится брать несколько больше кислоты, а на заводе процесс в большей массе идет лучше. Заводская продувка асфальта ведется без огневого нагрева и в больших массах, поэтому, на заводе нам удавалось получать лучшие результаты, чем здесь показанные. За последний месяц, по анализам главной лаборатории 2-й группы, заводы выпускают бинагадинский асфальт из остатков 27—28% от нефти со следующими свойствами: т-ра размягчения по Кремер-Сарнову—42, проницаемость—55—60, растяжимость выше 110 ст.

Здесь указаны 1) асфальтовые продукты и дорожные асфальты, сделанные из отбросов от очистки смазочных масел. Эта кривая показывает изменение свойств при продувании органической части кислого гудрона, полученной способом промывания и нейтрализации щелочными отбросами. Мы называем этот полуфабрикат кислым топливом, а дальше показаны чистые битумы, полученные по сольвентному способу Г. Л. Шапиро. Как видите, соотношение между растяжимостью и проницаемостью, самое важное соотношение, труднее всего достижимое, наиболее благоприятно в продуктах, получаемых из кислых отбросов. Это обстоятельство, конечно, надо иметь в виду, ибо до сих пор существует такое превратное мнение, что асфальтовые материалы, полученные из масляных отбросов, являются какими то суррогатами. Этого ни в какой мере пока сказать нельзя; имеются и положительные и отрицательные качества. Определенным плюсом этих материалов является возможность получения весьма тягучего, пластичного материала и одновременно весьма твердого. Это соотношение лучше, чем соотношение в асфальтах, полученных из нефти. С другой стороны, нельзя пренебрегать литературными данными, что асфальтовые материалы, полученные из кислотных отбросов, являются менее погодоупорными. Поэтому, они выпускаются обычно в смеси с асфальтами, полученными из гудронов. При таком смешении складываются взаимно плюсы и минусы того или другого сырья и получается наилучшая комбинация, которую возможно получить, имея оба рода сырья.

При изучении асфальтового производственного процесса необходимо, конечно, учесть влияние каждого фактора на его течение, чтобы знать, как правильно вести процесс и какова должна быть линия рационализации этого дела. Были поставлены опыты по изучению: 1) влияния температуры на процесс продувания асфальтов, 2) влияния катализаторов, 3) природы исходных материалов, 4) концентрации исходных материалов, 5) времени нагрева и концентрации и 6) влияния комбинированного сырья. О комбинированном сырье уже доложено, переходжу к вопросу о влиянии температуры. Существует указание, что

1) Докладчик пользовался во время доклада развешенными таблицами и диаграммами.

чем ниже держать температуру при продувании, тем лучше будут свойства асфальтовых материалов. Если продлить это рассуждение до условий образования битумов в природе, то казалось бы, что это так и должно быть, нужно очень медленно превращать углеводороды в битум и тогда пластические свойства материала будут наилучшие. Но практически, чтобы быть выгодным, производственный процесс должен протекать достаточно быстро, для этого приходится применить температуру 220—310°. На ухудшение качества продукта указанная температура вредного влияния не имела.

Существует опасение, что при продувании выше 280°, в случае проникания воздуха в паровую часть куба, возможны взрывы. Это в сущности является главным обстоятельством, из-за которого температуру на заводе не держат выше 270—280°, но ухудшения физических свойств продукта не замечалось. Может быть методы исследования продуктов еще слишком грубы для улавливания этой разницы. Между тем, повышение температуры при процессе имеет громаднейшее влияние на скорость реакции; при заводских опытах получения асфальтов из биби-эйбатского гудрона удалось сделать весьма точные наблюдения над влиянием температуры на время, необходимое для протекания процесса. Оказалось, что подъем температуры от 220—270° играет гораздо меньшую роль, чем поднятие температуры от 270—300°, так как в последнем случае мы можем ускорить процесс вдвое, втрое. Влияние катализаторов, которое мы испытывали, оказывается значительно меньшим. Наибольший эффект в смысле сокращения времени получился при применении нафтената марганца, однако, и в этом случае экономия времени не превысила 20%, 1% серы давал 15% экономии, а остальные катализаторы еще меньше. Эти опыты производились на балаханском сырье; возможно, что на другом сырье получится несколько большая экономия, но все же наблюдения, произведенные до настоящего времени, показывают, что самыми главными факторами являются природа исходного материала и глубина его концентрации. Многочисленные заводские наблюдения, которые мы вели в процессе налаживания производства, показали, что изменение концентрации гудрона из одной и той же нефти играет колоссальную роль. Переход от гудрона с выходом 33% от нефти на гудрон с выходом 27% значительно сокращает время продувания и улучшает качество материала.

Перейдем к влиянию времени нагрева сырья при концентрации на гудрон. В кубе материал томится при высокой температуре несколько часов, а в трубчатке это время измеряется минутами: влияние времени пребывания на свойства гудрона и полученного впоследствии асфальта громадное. Так, нам удалось на трубчатке сконцентрировать нефть до остатка 10—15% и получить непосредственно остаточный асфальт, т. е. готовый товар, но в кубе не удастся сконцентрировать больше, чем на остаток 27—25%, являющийся полупродуктом.

Все работы, произведенные над изучением производственного процесса, над определением необходимых и достаточных качеств битумов того или иного назначения производились, во первых, на основании указаний потребителей, во вторых, на основании литературных данных; но этого оказалось недостаточно. В виду того, что от потребителей получались иногда очень неграмотные указания, пришлось поставить целый ряд опытов непосредственно в Азнефти, а затем, связавшись с нашими же дорожниками, непосредственно производить разного рода работы, скажем—асфальтирование тротуаров, дорог и т. д.

Из этой работы, описание которой не укладывается в рамки настоящего доклада, были получены весьма ценные результаты.

Из тех наблюдений нашего производственного процесса, о которых было упомянуто, можно сделать некоторые выводы о перспективах рационализации асфальтового производства и о перспективах этого дела вообще.

Сравнивая наше сырье и заграничное, мы должны сказать, что в СССР среди нефтей промышленного значения мало такого прекрасного сырья для асфальтового производства, каким обладает Америка в виде мексиканской нефти. Ближе всего к этому сырью, пожалуй, подходит калужская нефть, но ее добыча очень мала и перспективы увеличения добычи в этом районе затрудняются вопросами транспорта, необходимостью постройки особых заводов, отдаленностью этого района от крупных нефтяных центров. И вряд ли можно сказать, что калужская нефть разрешит этот вопрос в целом. Асфальтовое сырье больше сконцентрировано в Азнефти, но оно не такое благородное, как мексиканское, по количеству содержащихся в нем асфальтенов. Производство это в бакинских условиях поэтому более трудное, чем в Америке, и нам пришлось на изучение процесса потратить гораздо больше времени и труда, чем мы затратили бы, если бы имели сырье типа мексиканского. Достаточно сказать, что после отгона 60% от мексиканской нефти остается 40% готового дорожного асфальта прекрасного качества. Возможно, что будут еще некоторого рода изменения производственного процесса в зависимости от навыков потребителей и их указаний, но во всяком случае это производство вполне жизненное и здоровое и согласовано с другими отраслями нефтепереработки. Можно сказать, что если уже налажено производство основного продукта,—дорожного битума, то следующим шагом будет расширение производства различных сортов асфальта, которые так же выгодны, как выгодно производство разнообразных масел—турбинного, изоляционного и т. д.

Что касается путей рационализации этого производства, то они, повидимому, следующие. Как идеал необходимо стремиться, конечно, к получению остаточного асфальта. Это будет возможно тогда, когда найдут сбыт все цилиндровые масла высокого отгона, получаемые из

тяжелых нефтей. Аппаратура, которая требуется для этого, должна быть выбрана в соответствии с теми наблюдениями, о которых было упомянуто, а именно—для перегонки этих нефтей наиболее пригодны трубчатые установки. Асфальтовый материал при этом получается гораздо лучшего качества, так как кубовая система, благодаря малой циркуляции в ней нефти и мазута, дает продукты, в значительной степени разложенные: в кубах получается значительное коксование. Если же избежать последнего впусканием большого количества пара и уменьшением притока сырья, тогда сильно падает производительность нефтеперегонной батареи, что наблюдается на нашем теперешнем асфальтовом заводе.

Следующее, что надлежит подчеркнуть, это то, что должны быть использованы масляные кислотные отбросы. Их очень много, асфальтовые продукты из них могут быть получены самого разнообразного качества. В зависимости от того, насколько это производство будет связано с регенерацией серной кислоты, его рентабельность сильно повысится сравнительно с тем, что имеет место в настоящее время, когда серная кислота еще не утилизируется, а работа идет исключительно на получение топлива или битуминозного материала.

Наконец, следует сказать, что и в процессе продувания необходимо сделать одно существенное изменение, а именно—перейти от периодического процесса к непрерывному. О выгоды перехода на непрерывный процесс вообще говорить не приходится, это слишком элементарно, но в данном случае получается исключительно благоприятный результат. Выводы о целесообразности непрерывного процесса вытекли из наблюдений над катализаторами. Замечено, что под конец процесса изменение свойств идет гораздо быстрее. Причина выяснилась, когда было сделано наблюдение, что при примешивании готового асфальтового материала к исходному сырью процесс также идет быстрее. Отсюда ясен и следующий шаг: надо вести производство непрерывно, чтобы все время получался не исходный материал, а смесь его с готовым и полуготовым продуктом. Что касается выгод увеличения пропускной способности, сокращения расходов на ремонт при непрерывном способе, они общеизвестны.

Я думаю, что сообщенное мною достаточно подтверждает ту мысль, которую я позволил себе высказать в начале доклада, что нефтяное асфальтовое производство, хотя и молодое, но многообещающее.

Вероятно в прениях будет затронут вопрос о стоимости. Я заранее предупреждаю, что вопрос стоимости асфальта есть дело в значительной степени условное. Исходные материалы являются в калькуляции главной составляющей, а так как приравнивание цены кислых отбросов или гудронов к цене топлива есть некоторая условность, то калькуляция нефтяных асфальтов подлежит еще обсуждению в связи с сопряженными производствами. В настоящее время расчетные цены

с Нефтеиндикатом такие: 37 руб. тонна за асфальт из гудрона и 49 руб. за асфальт из кислых отбросов. Считаю необходимым указать, что в настоящее время при том спросе, который существует, и при том масштабе производства, который имеется на внутреннем рынке, вопрос цены решающей роли не играет. Основное, что нужно в первую очередь решить путем длительных многолетних испытаний, это—насколько эти материалы оправдываются в дорожном строительстве и для других целей. Вопрос цены наших нефтяных битумов пока не играет роли потому, что дорожники сейчас применяют материалы, стоящие в два с половиной раза дороже. Шугуровский битум стоит в Москве 300 руб. за 1 т, а нефтяной—116 руб. В этой цене 116 руб. за 1 т стоимость самого битума играет подчиненную роль и громадная часть падает на фрахт и упаковку. Вот почему вопрос о снижении себестоимости производства пока мало существенен, а в дальнейшем, когда дело сильно разовьется и придется перейти к экспорту, этот вопрос всплывет и придется заняться ценой того сырья, которое идет для асфальтового производства. Нет сомнения, что нефтяная промышленность СССР сможет выпустить во всех смыслах конкурентоспособный продукт.

## Вопросы и прения по докладу В. Л. Шиперовича

### Ответы на вопросы

После доклада К. П. Лихушин задал докладчику вопрос относительно устойчивости катализатора—нафтеновокислого марганца и возможности применения хурдаланской нефти в качестве сырья.

Докладчик В. Л. Шиперович пояснил, что продувание с катализатором хотя и велось при более низких температурах, чем обычное продувание, но все-таки выше той, которую можно считать критической для разложения катализатора. Здесь не важно, чтобы сохранился именно нафтенат и необходимо лишь, чтобы марганцовое соединение было равномерно распределено в перерабатываемом материале и переносило бы кислород, что соответствует обычному представлению о роли катализатора. Так как и сами окислы марганца являются переносителями кислорода, то судьба органической кислоты должна интересоваться в меньшей степени. Нафтенная кислота нужна только для того, чтобы ввести вещество в раствор вначале, а потом катализатором явится вещество вторичного характера.

Что касается вопроса об ином сырье, то следует еще назвать сырье святоостровское, которое лучше бинагадинского, как дающее при том же проценте выхода остаток с лучшими свойствами и лучшим соотношением между точкой плавления, проницаемостью и растяжимостью. Что касается хурдаланской нефти и масазырской, то все они тоже были обследованы; встречается действительно в колодцах нефть с уд. весом до 0,960, но ее количество совершенно не промыш-

ленное и говорить об этом не стоит. Если же взять всю хурдаланскую нефть, которая в настоящее время добывается, то в среднем получится нефть такого же качества, что и бинагадинская; выбирать отдельные шахты и маломощные скважины с более тяжелой нефтью никакого интереса не представляет; речь идет о том, чтобы создать крупное дело. Единственное промышленное сырье, которое могло бы в нашем районе конкурировать с бинагадинским, это святоостровское, но в настоящее время оно не поступает в район переработки в Баку, а непосредственно грузится в Астрахань и, кроме того, оно отличается большой загрязненностью. Для такой нефти, как святоостровская, комбинированная перегонка на масла и асфальт будет не совсем благоприятной, так как масла из святоостровской нефти хуже, чем из бинагадинской нефти, а загрязненность ее больше и она дает очень мало бензина.

На вопрос Л. Г. Жердевой относительно влияния состава асфальтов на некоторые физические свойства и относительно технических деталей производства, докладчик сообщил, что окисление ведется на заводе с паром и без пара, причем пар берется перегретый. На вопрос о том, какой остаток из бинагадинской нефти обладает свойством готового асфальта для дорожного строительства и при каком отборе, можно ответить, что нужно отогнать от нефти 85% и больше, смотря по тому, какая проницаемость требуется. 12—15%-остаток от бинагадинской нефти дает проницаемость 100.

Такой готовый асфальт получается только на трубчатой установке. Даже при перегонке с вакуумом нельзя иметь выход больше 75%, если не поступиться качествами отгона.

К сожалению, наши сведения об асфальтенах и смолах недостаточны и постоянно приходится сталкиваться с неудовлетворительностью аналитических приемов. Лаборатория Азнефти занимается в настоящее время изучением методики анализа. Кислород является, главным образом, дегидрирующим материалом, который дает возможность дегидрированным молекулам соединяться между собой по освобожденным линиям сродства и ведет, таким образом, к полимеризации. Технически ценными для дорожных целей асфальты становятся тогда, когда количество смол будет не менее 25%, асфальтенов 20—22%. Обычно те асфальтовые материалы, которые имеют растяжимость выше 100, содержат около 30% смол.

Далее, на ряд вопросов докладчик ответил, что производство кабельной массы из нашего битума путем смешения его с каким-то иным материалом не входит в круг нашего производства. Наше дело вырабатывать только битуминозные материалы. Если кабельные заводы смешивают их в дальнейшем с канифолью, то это не подлежит обсуждению в связи с данным докладом. Докладчик полагает, что канифоль здесь не играет вредной роли,—она в кабельной массе постоянно присутствует, чтобы увеличить липкость по отношению к металлу.

Относительно влияния температуры на свойства асфальта можно сказать, что в пределах 220—300° есть смысл поднимать температуру на заводских кубах, так как от этого качество не страдает, а процесс ускоряется. Что касается влияния нагрева на результат анализа, то оно несомненно есть, и в этой области ведутся подробные исследования, часть которых уже закончена. Можно определенно сказать, что перегрев и слишком быстрый нагрев на голом огне вредны; расплавлять битум необходимо в электрическом шкафу при температуре не выше 150—180°.

Увеличение количества воздуха, по наблюдениям, которые делались на заводах, влияет в смысле ускорения процесса, недостаток же воздуха сразу сказывается на производительности аппарата. Если в отходящем воздухе имеется неиспользованный кислород, то это значит, что воздуха продувалось слишком много и может явиться опасность взрыва.

По американским данным, как сообщал инж. Читенден, расход воздуха составляет от 5 до 7 куб. фут. на барр. в мин.

И. А. Куприянов отметил важность вопроса о применении асфальтов для брикетирования угольной мелочи и спросил также о сравнительных свойствах нефтяного бинагадинского асфальта и шугуровского и о возможности производить точную отборку асфальтов.

В. Л. Шиперович ответил, что существует два способа брикетирования каменноугольной мелочи, один из которых требует применения твердого хрупкого цементирующего вещества, а другой способ требует применения полутвердого вещества. Первый способ состоит в том, что каменноугольная мелочь и измельченный порошок битума смешивают в сухом смесителе, причем надо взять от 6 до 8% связующего вещества, а затем ведется прессование при повышенной температуре, примерно, 100°, т. е. при т-ре размягчения битума, но не его плавления и под большим давлением. Второй способ состоит в том, что смешение угольной мелочи с расплавленным цементирующим веществом происходит в мешалках, аналогичных асфальто-бетонным. Нормы для мягкого продукта сейчас в точности указать нельзя, но они аналогичны дорожному битуму „40—70“.

Во всем мире до сего времени применялся для брикетирования, главным образом, каменноугольный продукт—пек, как более дешевый, но теперь конъюнктура изменилась, и в Германии и у нас стоимость каменноугольного пека возросла и равна стоимости нефтяных асфальтов; при таких условиях материалы, получаемые из кислых отбросов, могут оказаться гораздо дешевле, чем каменноугольный пек. Стоимость переработки, по предварительным подсчетам, дала 17 коп. за пуд, а полная себестоимость зависит от того, как будет расцениваться сырье—кислые отбросы. Т-ра размягчения того продукта, который обычно требуется для брикетных пеков, 70—80°.

Вопрос об изменении растяжимости беспокоит Нефтеиндикат по той причине, что наш материал закупается в значительном коли-

честве Сызранским заводом для изготовления мастики. Битум, входящий в эту, так называемую, природную мастику, составлен на 60% из нефтяного битума и на 40% из природного битума и нужно достичь такого соотношения этих компонентов, чтобы битум, извлеченный при анализе из мастики, обладал минимум растяжимости 30. В лаборатории Азнефти производились опыты, которые привели к следующим результатам. Все битумы снижают свою растяжимость при нагреве, но в какой мере—это во всех случаях проверить нельзя, потому что дуктилометр не растягивает больше 110 *ст.* Шугуровские битумы растягиваются выше 110, но насколько именно—определить нельзя, так что процент падения растяжимости определен быть не может. Для тех битумов, у которых начальная растяжимость была в пределах измерения, падение растяжимости всегда наблюдалось. Падение растяжимости асфальта, полученного на германской высоковакуумной установке из мексиканской нефти, оказалось следующее: от величины свыше 110 до 60. Бинагадинский имел первоначально следующие свойства: проницаемость—70, растяжимость—82, *t*-ра плавления по Кремер-Сарнову—41°, а после 5-часового нагревания при 165° растяжимость снизилась до 50. Растяжимость мексиканского битума также понизилась после 5 часов, но насколько именно—определить было невозможно. После нагревания в течение 10 часов растяжимость оказалась ниже 100. Калужский асфальт значительно отличается от тех данных, которые опубликованы в статьях проф. А. Н. Саханова.—его свойства совпадают с бинагадинским. Надо сказать, что цифры растяжимости не могут претендовать на такую же точность, как проницаемость или *t*-ра размягчения, потому что определение растяжимости не является точным.

Общий вывод таков, что снижение растяжимости от нагревания имеется во всех асфальтах, но в каком именно размере, мы не всегда можем знать. Так как наши новые асфальтовые гудроны все таки не снижаются ниже 50—60, а требуется 30, то норма и после нагревания удовлетворена. Другое дело, если при изготовлении мастики ее варят кустарным образом на голом огне, без достаточного перемешивания, тогда происходит подгорание гудрона.

Процесс изготовления асфальта дает возможность делать отборку, в особенности при большом масштабе производства, но затруднения имеются в смысле хранения и сортировки продукта.

Следует еще отметить, что акцизные смолы—это есть какой то комплекс веществ, растворяющихся в серной кислоте, но это не значит, что это и есть сумма асфальтово-смолистых веществ, т. е. тех веществ, которые нужны для изготовления товарного асфальта.

### Прения

В прениях Н. И. Черножуков указал на то, что качество асфальта характеризуется наличием, главным образом, асфальтенов и в этом отношении для балаханской нефти имеются как раз неблагоприятные

условия. Потенциальный запас веществ, дающих при окислении их асфальтены, в балаханской нефти не превышает 2,5%, в биби-эйбатской—5% и в калужской нефти, которая дает наилучший асфальт, там их около 10—11%, так что следует придти к выводу, что количество потенциальных асфальтенов, которое находится в этих нефтях, характеризует их качество в смысле получения асфальтов.

Г. Л. Шапиро останавливается на причинах несовпадения свойств продуктов заводских и лабораторных и объясняет это несовершенством лабораторного аппарата, тогда как на заводе, вследствие термичности реакций и отсутствия огневого нагрева, получается лучшее качество продукта.

В тех случаях, когда соотношение масел к смоле меньше единицы и приближается, примерно, к 0,5—асфальт плохой, а в тех случаях, когда имеется 0,7—0,8, как, напр., для бинагадинской нефти,—асфальт хороший. В асфальте, который получается из кислого гудрона, дуктильность значительно выше 110, отношение около 1,5, плавление 44°.

Относительно применения пара при выработке асфальта, М. А. Пенгу вносит некоторую точность, так как докладчик ответил, что работа ведется с паром и без него. Пар применяется только тогда, когда работа идет на кубах, т. е. при подогреве огнем, так как при такой работе применение пара необходимо, во избежание сильного коксования кубов и ухудшения качества асфальта. Сначала существовало такое мнение, что при работе на новом вертикальном аппарате также необходим пар для того, чтобы достигнуть дуктильности, но это оказалось неправильным. Сейчас вертикальные аппараты работают без пара и получается значительная дуктильность, которая дошла до 100. Гудрон в аппарат подается непосредственно из масляной батареи при определенной температуре около 180° и дальнейшая работа ведется только при помощи продувания воздухом. Так как реакция протекает экзотермически, никакого нагрева аппарата извне не требуется.

И. А. Курьянов сообщает, что асфальтовое дело, которое еще недавно причиняло массу неприятностей вследствие несоответствия нефтяных битумов требованиям, ныне находится в таком положении, что можно вести уверенную работу по расширению применения этих битумов как в дорожном строительстве, так и в кровельной и цементной промышленности. В общем битум подходит к нормам, предъявляемым дорожниками, но нельзя считать вопрос окончательно решенным. Цементрест покупает, примерно, 5—7 тыс.  $t$  асфальтового гудрона для изготовления асфальтовой мастики, применяемой для литого асфальта, и этот способ будет иметь весьма большое развитие, ибо не так скоро удастся перейти на асфальтовый бетон и другие способы работы, требующие механического оборудования. Видимо, еще долго придется делать тротуары, дворы и т. п. на литом асфальте и, следовательно, придется изготавливать асфальтовую мастику и неко-

торое количество полугудрона. В этом битуме, извлеченном из мастики, дуктильность около 30. При работе на бинагадинском гудроне с растяжимостью 50—60, дуктильность экстрагированного битума падает иногда ниже 30. Цементрест это объясняет тем, что нагревание производится в среде асфальтового порошка, и качество нефтяного бинагадинского битума меняется настолько сильно, что дуктильность его резко понижается. Поэтому, представляется необходимым работу по изучению свойств нефтяных битумов продолжить для выяснения всех обстоятельств. Пар не обязателен для получения хорошего качества асфальта, но он полезен в том смысле, что пуском пара можно умерять реакцию, избегать местных перегревов и потом пускать больше воздуха. Гарантируя себя от возможности взрыва, кроме того, можно форсировать процесс, не ухудшая свойств асфальта. Имеются наблюдения, что при одновременном вводе пара возможно давать такое количество воздуха, которое само по себе слишком бы перегрело асфальт.

Вопрос о мастике очень интересен. У Нефтесиндиката было опасение, что Цементрест, получая асфальтовый гудрон с растяжимостью 50, будет иметь в мастике битум с растяжимостью ниже 30, но сейчас этого не будет, ибо выпускается битум с растяжимостью 100. Это не значит, конечно, что здесь не над чем работать, но следует, главным образом, работать над тем, чтобы получить непосредственно искусственную мастику без приправки природного порошка. Такие работы налажены. Говорить о растяжимости асфальта, который находится в порошке, не приходится, — он имеет растяжимость ноль; это хрупкое вещество и его влияние только таково, что он повышает твердость. Весьма понятно, что возможно из комбинации других материалов получить смесь, более удовлетворяющую Цементрест. В отношении смешения разных материалов возможны некоторые неожиданности; этот вопрос не изучен достаточно, но может быть более дешевым способом удастся удовлетворить и Цементрест. В мирное время завод Шифрина выпускал 1.000 т в месяц гудрона из кислых отбросов исключительно для этих целей и Сызранские заводы, которые снабжались шифринским гудроном, давали удовлетворительную смесь.

О смешении асфальтовых материалов одного происхождения, напр., бинагадинского с бинагадинским, можно сказать, что свойства смеси получаются по арифметическому расчету в пределах точности аппаратов, что же касается смешения разного рода материалов, то этот вопрос изучен недостаточно; поэтому, трудно ответить на вопрос, возможно ли это смешение реально провести в жизнь, так как наш потребитель является в большинстве случаев малограмотным. Ему нельзя дать в руки смешение, так как он испортит товар при разогревании. Смешение должно производиться с особой осторожностью.

Испытание битума на строительные свойства несомненно работа желательная, более того — необходимая, и этим занимается, главным

образом, проф. Саханов, с которым мы находимся в контакте. За последнее время настроение его приподнялось, когда он убедился, что нефтяные материалы удовлетворяют его требованиям. Как вам известно, московские дороги делаются по его рецептам и под его руководством. До последних холодов, когда асфальтовые мостовые покрылись снегом, производились наблюдения; никаких трещин не было, и результаты очень сильно обнадеживают. Испытание на строительные свойства битумов, крайне необходимо производить и они производятся на нашей испытательной станции, которая является исключительной по своему оборудованию и имеет лабораторию испытания строительных материалов.

В заключение можно высказать пожелание, чтобы это дело развернулось, чтобы как можно скорее к этому делу был применен тот же принцип, который намереваются проводить в отношении масляного дела, т. е. чтобы были созданы отделения для сортов асфальтов. Такой крупный трест, как Азнефть загружен работой по основным продуктам, он тяготеет мелкими заказами и поэтому необходимо создание особых отделений, где сидели бы люди, специально отдающиеся этому делу, и необходимо отметить в резолюциях данной сессии, что это сырье из кислых гудронов нуждается в скорейшем использовании не только для регенерации кислоты, но и для асфальтового производства.

### Резолюция по докладу В. Л. Шиперовича

Производство нефтяных асфальтов в Азнефти успело вырасти за 3 года своего существования до значительных размеров и выпустить продукцию, удовлетворяющую техническим нормам потребителей. Неуклонно растущий спрос на асфальтовые материалы для различных применений как внутри страны, так и за границей, обеспечивает этой отрасли нефтепереработки дальнейшее широкое развитие.

Докладчик В. Л. Шиперович дал достаточно полную картину современного состояния асфальтового дела в СССР вообще и в Азнефти в частности. Особенно важны подсчеты наших богатых сырьевых ресурсов для асфальтового производства в виде тяжелых нефтей и кислотных отбросов от очистки смазочных масел, увязка асфальтового производства с масляным и регенерацией серной кислоты из отбросов, а также научно-исследовательской работы Центральной Химической Лаборатории по всестороннему изучению нефтяных асфальтов и производственного процесса.

Можно считать установленным, что асфальтовое дело стоит уже на здоровой технической и экономической базе и что пути его дальнейшей рационализации достаточно выявлены научно-исследовательскими работами Азнефти. Такими путями рационализации асфальтового производства и расширения сортамента нефтяных асфальтов наме-

чаются: углубление отгона при получении гудрона, использование кислых отбросов от очистки смазочных масел, переработка комбинированного сырья и применение трубчатых перегонных установок.

НТС отмечает, что асфальтовое дело в Азнефти в значительной степени обязано своими быстрыми успехами теснейшему сотрудничеству производителей с Центральной Химической Лабораторией Азнефти, сумевшей организовать как лабораторные, заводские и дорожные опыты, так и связь с научно-исследовательскими дорожными организациями.

## О НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТАХ И СМОЛАХ И ПРОБЛЕМЕ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Доклад Н. И. Черножукова

(Заслушан на IX заседании сессии 28/I 1929 г.)

Необходимость изучения нефтяных смол и асфальтов очевидна, так как без правильного и ясного представления об этих веществах, мы не в состоянии наладить более или менее рациональную очистку дистиллатов и не сможем судить о качествах готовых продуктов.

Существовавшее до сего времени представление о смолистых веществах, входящих в состав нефтей, не позволяло вынести определенное заключение о характере этих веществ. Теория перехода основных углеводородов нефтей в смолы и далее в асфальтены, выдвинутая проф. А. Н. Сахановым и Н. А. Васильевым, не находила своего отражения в действительности, так как при окислении масел, работающих в условиях действия воздуха при высоких температурах и давлениях (моторные масла), мы в праве были бы ожидать окисления этих масел до асфальтенов и карбенов, т. е. до превращения масел в коксообразные продукты, что на самом деле не имеет места. Далее, если бы процесс окисления основных углеводородов был направлен в сторону конечного образования асфальтенов и карбенов, то этим самым опровергалась бы существующая теория горения Вольфа, и процессы горения нефтепродуктов в топках неминуемо шли бы через стадию образования коксообразных веществ, что так же, как известно, не имеет места. Не вдаваясь в детальную полемику по этому поводу, я ограничусь только указанием, что вопрос о смолистых веществах нефтей еще не выяснен и только после изучения его в достаточной степени можно будет направить процессы очистки нефтепродуктов по путям, соответствующим тем или иным качествам дистиллатов и необходимой степени их очистки.

В настоящем докладе, который составлен на основании наблюдений над окислением различных нефтепродуктов, произведенных в нефтяной лаборатории Теплотехнического Института, я попытаюсь осветить нефтяные асфальты и смолы с несколько иных точек зрения, чем это было до сих пор. При изучении процессов окисления различных нефтей, обращает на себя внимание тот факт, что различные нефти и полученные из них смолы в одинаковых условиях окисления



мывки нефтяным эфиром составило 9,25% на исходное масло. Элементарный состав этого осадка, в процентах:

	в %
С . . . . .	71,64
Н . . . . .	8,81
О . . . . .	19,55

Серы нет. Кислотное число—75.

Кислотность окисленного масла была 36 *mg* едкого кали.

Далее, это же масло подвергалось окислению воздухом при температуре 250° и давлении 12 атм. Окисление продолжалось в течение 2 час. и было далее приостановлено благодаря начавшемуся поднятию давления в бомбе в результате энергичного окисления масла. Когда пробирки с маслом были вынуты из бомбы, то оказалось, что стенки их на уровне масла покрыты темно-коричневым налетом, не растворявшимся в обычных растворителях. Масло имело темно-желтый цвет и при разбавлении нефтяным эфиром из него выпал белый хлопьевидный осадок, такого же характера, как и предыдущий. Отсюда видно, что, несмотря на энергичный процесс окисления масла (с подъемом давления в бомбе), при высоких температурах и давлении, образования из масла асфальтенов и карбенов не произошло.

Окисление нафтеновых кислот и стеариновой кислоты под давлением показало, что образования из них асфальтенов также не происходит <sup>1)</sup>.

Изучение окисления нефтей балаханской, грозненской беспарафиновой и эмбенской кислородом или воздухом при давлении 15 атм. и температурах порядка 150—200°С. показало, что при длительном окислении в пределах 3—12 час. происходит образование осадков асфальтового и кислого характера и вместе с тем происходит осветление нефтей. Красящие вещества после такого длительного окисления весьма легко извлекаются из раствора окисленных нефтей в нефтяном эфире небольшими порциями флоридина.

Повторные окисления нефтей, отдавших уже часть веществ, способных переходить в асфальтены, показывают, что количество последних при этом резко уменьшается. Это обстоятельство наиболее наглядно подтверждается опытами окисления эмбенской нефти.

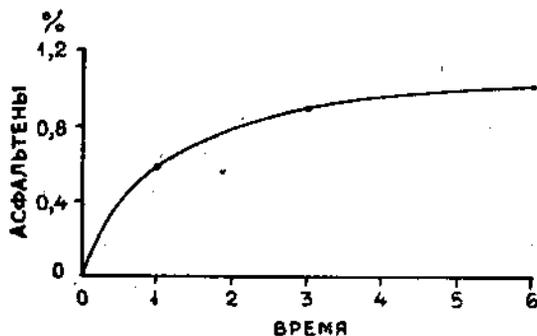
Как указывалось уже в предыдущей работе <sup>2)</sup>, из этой нефти наиболее легко получают асфальтены. Количество асфальтенов, получающихся из этой нефти в результате окисления ее кислородом при температуре 150° и 15 атм. давления в течение разного времени, выражается кривой указанного на фигуре 1 вида:

<sup>1)</sup> Вопрос о том, какие соединения способны давать при окислении их оксикислоты, неясен. Во всяком случае, по моим наблюдениям, при окислении парафинов оксикислоты, не растворимые в нефтяном эфире, не образуются.

<sup>2)</sup> К оценке степени нагарообразований нефтепродуктов, „Нефт. Хоз.“ № 7, 1928.

При окислении эмбенской нефти в этих условиях в течение 3 час. из нее получается 0,9% асфальтенов; после отделения асфальтенов нефть была вторично подвергнута окислению в течение еще 3 час., при этом было получено еще 0,2% асфальтенов. После окисления свежей порции нефти в течение 6 час. получено было 1,05% асфальтенов. После окисления нефти при температуре 175°, 15 атм. O в течение 6 час. получается 1,15% асфальтенов. Таким образом, получается впечатление, что количество веществ, находящихся в нефти и способных переходить в асфальтены, после продолжительного окисления уменьшается, т. е. что запас их в нефти невелик и появления новых запасов из основных углеводородов нефтей не происходит.

Если мы примем во внимание основное отличие асфальтенов и карбенов от прочих веществ, образующихся в процессе окисления нефтей и масел, не растворимых в нефтяном эфире, присутствие в асфальтенах и карбенах серы, то естественным является вывод, что асфальтены и карбены могут получиться только в результате окисления соединений, содержащих серу.



Фиг. 1.

Необходимо сказать, что, повидимому, не все сернистые соединения способны переходить при окислении их в асфальтены, или же на окисление их до асфальтенов требуется продолжительное воздействие кислорода при высоких температурах, так как, согласно моих опытов по окислению различных масел, заведомо содержащих серу, не все масла в одинаковых условиях окисления давали осадок асфальтенов. Как происходит этот переход, сказать сейчас трудно, это должны показать дальнейшие наблюдения.

Асфальтены имеют различный элементарный состав, в зависимости от нефтепродуктов, из которых они были выделены. Так, элементарный состав асфальтенов, выделенных проф. Сахановым из грозненской беспарафиновой нефти, следующий:

C . . . . .	85,2%
H . . . . .	7,4 „
O . . . . .	6,7 „
S . . . . .	0,7 „

При пересчете на 1 атом серы получается средняя формула  $C_{385} H_{350} O_{22} S$ ; принимая во внимание высокий молекулярный вес асфальтена (по Саханову свыше 10.000), эту молекулу мы должны, по крайней мере, утроить, т. е. получить  $(C_{385} H_{350} O_{22} S)_3$ .

Элементарный состав асфальтенов, выделенных мною после окисления турбинного и легкого веретенного дестиллатов эмбенской нефти, был таков:

	C %	H %	O %	S %
Турб. дестиллат . . . . .	83,05	7,35	8,79	1,21
Легк. верет. дестиллат . . . . .	81,88	7,12	9,30	1,70

При пересчете на 1 атом серы, мы получим следующие средние формулы асфальтенов:

Из турб. дестиллата . . . . .	$C_{172} H_{178} O_{14} S$
„ легк. верет. дестиллата . . . . .	$C_{138} H_{142} O_{12} S$

Полученные асфальтены по своим свойствам ничем не отличаются от обычных асфальтенов, исследованных проф. А. Н. Сахановым. Единственное, что удалось подметить—это меньшую склонность к набуханию.

Из приведенных анализов видно, что, при сохранении всех присущих асфальтенам свойств, молекула их может быть разной, иными словами и соединения, которые благодаря окислению перешли в асфальтены, могут иметь разный молекулярный вес.

Принимая во внимание положение, что асфальтены могут образовываться только за счет сернистых соединений, путем окисления последних, и имея в виду некоторые исследования действия серы на нефтяные углеводороды, произведенные различными авторами (Марковников, Претнер, Фридман, Зейденшнур и др.)<sup>1)</sup>, представлялось интересным попытаться получить сернистые соединения, путем осернения при высоких температурах бесцветных масел, не содержащих сернистых соединений и не реагирующих с  $H_2SO_4$ .

Опыты осернения производились при температурах порядка 200—275°. Для опытов взяты бесцветные масла, полученные из бакинской и эмбенской нефтей, с вязкостью  $E_{50}$  около 5. Сера всегда вводилась в количестве 3%, считая на масло.

Наиболее полно было исследовано действие серы на бакинское масло, поэтому и полученные результаты, главным образом, относятся к этому маслу.

Реакция начинается обычно при температурах выше 200° С.; при 200° реакция почти не идет, при 250° реакция идет быстро и заканчивается в течение 3—4 час. При 270° реакция идет бурно. Во всех случаях реакция проходила с образованием  $H_2S$ . Реакция всегда велась до прекращения выделения  $H_2S$ . Учет образовавшегося  $H_2S$  (пемзой, насыщенной  $CuSO_4$  и высушенной при 150°С.) и количества серы в осерненном масле, дал следующую картину:

Т-ра в °С.	% взятой серы	Получено в масле	(в % на масло в виде $H_2S$ )	Непрореагир. серы (возгов).
220°	3	0,35	1,64	1,01
250°	3	0,21	2,00	0,79

<sup>1)</sup> См. Гурвич. „Научные основы переработки нефти“.

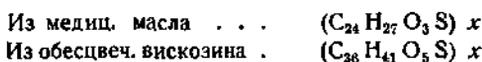
Осерненные масла подвергались окислению кислородом под давлением.

Необходимо отметить, что задача, поставленная мною в первую очередь, заключалась в выявлении возможности получения искусственным путем асфальтенов и смол и характеристике получающихся при этом продуктов, поэтому, вслед за осернением, велось и окисление масла; в некоторых случаях осернение велось при пропускании тока воздуха, т. е. эти операции строго не разделялись, полученные сернистые соединения не изучались.

Осерненные и окисленные масла разбавлялись нефтяным эфиром, при стоянии раствора выпадал осадок темного цвета. Осадок этот отфильтровывался, промывался нефтяным эфиром и после растворения его в бензоле подвергался вторичному осаждению тем же эфиром. Обычно повторное осаждение применялось 5—6 раз. Полученное после этих операций вещество в количестве от 0,2 до 0,4%, считая на масло, хорошо растворялось в бензоле, сероуглероде, хлороформе; не растворялось в нефтяном эфире и в серном эфире; при нагревании до 100°, при доступе воздуха, переходило в нерастворимое состояние, при более высоком нагревании плавилось, разлагаясь и вспучиваясь, т. е. получались вещества, весьма похожие на асфальтены. Элементарный состав их отличается от вышеприведенного состава асфальтенов:

	C%	H%	O%	S%
Асфальтены из бак. медицинск. масла . . . . .	71,62	6,82	13,48	8,08
Асфальтены из бак. бесцв. очищ. флоридином вискозина . . .	74,82	7,02	12,41	5,75

При пересчете на 1 атом серы получают следующие средние формулы для этих асфальтенов:



Сравнивая эти формулы с ранее приведенными для асфальтенов, полученных из нефти и дистиллатов:  $\text{C}_{355}\text{H}_{350}\text{O}_{22}\text{S}$ ;  $\text{C}_{172}\text{H}_{176}\text{O}_{14}\text{S}$ ;  $\text{C}_{136}\text{H}_{142}\text{O}_{12}\text{S}$ , мы наблюдаем довольно постоянное соотношение между числом углеродных и водородных атомов, входящих в молекулу. Необходимо отметить, что асфальтены, выделенные из длиннопламенного каменного угля, имели следующий состав:  $\text{C}_{79}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{S}$ .

Удивление вызывает то обстоятельство, что асфальтены, полученные после осернения и окисления медицинского масла и обесцвеченного вискозина, имеют такой низкий состав, по сравнению с асфальтенами, полученными из турбинного дистиллата. Если сравнить элементарный состав полученных путем осернения и окисления медицинского масла „карбенов“, веществ, по своим свойствам не отличающихся от обычных карбенов, с карбенами, полученными при окислении турбинного дистиллата, то получается та же картина, как и для асфальтенов.

	C%	H%	O%	S%	формула
Карбены из турб. дистиллата . . .	78,92	5,85	13,58	1,65	$(C_{121} H_{117} O_{17} S) x$
Карбены из осерн. медиц. масла . .	66,23	5,34	18,41	10,02	$(C_{128} H_{117} O_4 S) x$

Не останавливаясь на этом вопросе, так как для освещения его необходима постановка дальнейших наблюдений, я коснусь еще некоторых свойств осерненных и окисленных, после осернения, продуктов. Б. Г. Тычинин<sup>1)</sup>, изучая процессы выделения асфальтенов из нефтей, подвергал последние, после предварительного осаждения асфальтенов нефтяным эфиром, обработке сухим газообразным HCl, получал при этом значительное количество веществ, выпадающих вновь из раствора нефтяного эфира и не отличающихся от обычных асфальтенов.

Осерненное и окисленное масло, после осаждения из него асфальтенов обычным порядком и обработанное сухим HCl, также вновь выделяло асфальтены.

Наконец, в осерненном и окисленном масле были обнаружены фотохимические реакции, подобные тем, которые наблюдал Тычинин в калужской нефти<sup>2)</sup>.

Осерненные и окисленные масла имеют темный цвет.

Если эти масла подвергать очистке  $H_2SO_4$ , то происходит выделение  $SO_2$ , т. е.  $H_2SO_4$  действует окисляюще; вид кислого гудрона, характер его и все его обычные качества (способность частично растворяться в воде, запах гудрона и водного его раствора и т. д.) ничем не отличаются от обычного кислого гудрона. В результате очистки получается желтое масло.

Полученные в результате осернения и окисления масла вещества адсорбируются флоридином и получают флоридиновые смолы.

Из этих смол ближе были исследованы смолы, полученные из осерненного медицинского масла из бакинской нефти.

После обработки этого масла флоридином (после предварительного выделения из масла асфальтенов) получилось 5,3% флоридиновых смол, элементарный состав которых был:

C . . . . .	80,69%
H . . . . .	11,26
O . . . . .	7,05
S . . . . .	1,00

Состав этих смол близок к составу смол, полученных проф. Сахановым<sup>3)</sup> из машинного дистиллата грозненской беспарафиновой нефти (C—82,29; H—10,22; O—6,23 и S—1,26). Запах полученных путем осернения и окисления масла смол ничем не отличается от обычного запаха смол; цвет красный, они полужидки при комнатной

<sup>1)</sup> Личное сообщение.

<sup>2)</sup> О фотохимических реакциях калужских нефтей, „Нефт. и Сланц. Хоз.“, № 1, 1923.

<sup>3)</sup> О нефтяных асфальтах и смолах, „Нефт. Хоз.“, № 9, 1927.

температуре. При омылении этих смол получают мыла, разлагая которые кислотой, можно получить кислоты с типичным запахом кислот получаемых при омылении флорициновых смол, выделенных из нефтей.

Если осерненное и окисленное масло подвергалось перегонке с водяным паром (75—100% пара), то дистиллат получается темно-красного цвета с типичным запахом легкого крэкинга, ощущаемым при перегонке масел. Дистиллат, подвергнутый окислению (без давления) воздухом в течение 1 часа при 200°, приобрел обычный для стоявшего долгое время дистиллата из нефтей черный цвет и при разбавлении нефтяным эфиром выделяет значительное количество асфальтенов. Таким образом, получаются все явления, характерные для смолистых веществ, находящихся в нефтях. Эти аналогии заставляют сделать вывод, что асфальтены образуются из нефтей путем окисления неизвестных пока сернистых соединений.

В нефтях все сернистые соединения, способные при окислении переходить в асфальтены, находятся в следующих состояниях:

- 1) чисто сернистые соединения,
- 2) сернистые соединения разной стадии окисления, растворимые в нефтепродуктах и не выпадающие при растворении нефтей в нефтяном эфире,
- 3) сернистые соединения более высокой стадии окисления, выпадающие из раствора нефтей в [нефтяном эфире, растворимые в бензоле (асфальтены),
- 4) сернистые соединения высшей стадии окисления, не растворимые в бензоле, сероуглероде и т. д. (карбены).

Весь комплекс этих соединений составляет потенциальный запас асфальтенов в нефтях.

При перегонке нефтей с водяным паром происходит окисление этих соединений кислородом, имеющимся в паре; при высоких температурах, часть их, переходя в асфальтены, остается в остатке перегонки, другая часть, не успевшая сполна окислиться, переходит в дистиллат и, окисляясь, с течением времени окрашивает дистиллат в темный цвет. При очистке  $H_2SO_4$  происходит энергичное окисление этих сернистых соединений и, как это уже указывали проф. Гурвич, проф. Саханов и другие авторы, происходит образование асфальтенов и карбенов. Окисление сернистых соединений происходит и при обработке нефтепродуктов флорицином, благодаря воздействию воздуха, адсорбированного флорицином. Так, напр., вполне обесцвеченный флорицином нефтепродукт, после вторичной его обработки флорицином, снова выделяет некоторое количество темного цвета флорициновых смол; флорициновые смолы, полученные из нефтей, свободных от асфальтенов, при разбавлении нефтяным эфиром, выделяют асфальтены.

Основные выводы, которые можно сделать на основании этих наблюдений, заключаются в следующем:

1. Асфальтены и часть смолистых веществ (сернистые соединения) не являются продуктами окисления основных углеводородов нефтей.

2. Асфальтены являются продуктами окисления некоторых сернистых соединений, находящихся в нефти.

3. Часть веществ, составляющих нейтральные смолы, состоит из чисто-сернистых соединений и сернистых соединений разной стадии окисления, растворимых в основных углеводородах нефтей и не выпадающих при растворении нефтей в нефтяном эфире, способных при дальнейшем окислении переходить в асфальтены.

4. Асфальтены и нефтяные смолы могут быть получены искусственно помощью воздействия серы и кислорода на основные углеводороды нефтей при высоких температурах и повышенных давлениях.

Таким образом, смолистые вещества, заключающиеся в нефтепродуктах, можно разделить грубо на 2 группы. К первой группе относятся сернистые соединения, способные при окислении их переходить в асфальтены, ко второй группе следует отнести кислородные и прочие соединения, состав которых пока не изучен, но которые, судя по наблюдениям, произведенным в нашей лаборатории, являются носителями, маслянистости и прибавление которых к маслу, обладающему малой маслянистостью, увеличивает последнюю. Иными словами, нефтяные смолы можно разделить на полезные—увеличивающие маслянистость и вредные—переходящие при окислении в асфальтены и дающие в условиях применения масел нагары.

Попытаемся охарактеризовать некоторые из наших нефтей с вышеуказанных точек зрения. Для этой характеристики я определял в нефтях содержание нафтеновых кислот и флоридиновых смол; для определения количества вредных смол я подвергал нефти окислению при 200° воздухом при давлении 15 атм. в течение 6 часов; за этот срок и при этой температуре, как показали предварительные опыты, сернистые соединения почти полностью переходят в асфальтены и карбены. Разница между количеством флоридиновых смол и нафтеновых кислот+смолы, переходящие в асфальтены, дает процент полезных смол. В нижеследующей таблице приведены результаты наблюдений:

Наименование нефтей	Флоридиновых смол	Асфальтенов	Кислот	Полезных смол
Балаханск. легк. . . . .	8,60%	2,40%	1,00%	5,20%
Эмбенская . . . . .	3,70 „	1,65 „	1,50 „	0,55 „
Биби-эбатская . . . . .	10,66 „	4,63 „	0,73 „	5,30 „
Сураханская IV . . . . .	4,80 „	1,94 „	0,22 „	2,64 „
Калужская тяж. . . . .	22,30 „	10,77 „	1,13 „	10,40 „

Этот баланс грубый, так как окисление в вышеуказанных условиях некоторых обессмоленных флоридином нефтей показывает, что не все сернистые вещества, переходящие в асфальтены, адсорбируются сразу флоридином и количество неадсорбированных сернистых соединений составляет в среднем около 1%, считая на нефть. Таким образом

соответственно увеличится и количество полезных смол. Несмотря на грубость этого подсчета, он все же является в достаточной мере показательным. Если удастся разработать более точную методику, то можно будет таким путем сравнивать нефти между собой.

Перейдем теперь к оценке качеств масел.

Что требуется от масел? Прежде всего для всех масел, за весьма малыми исключениями, требуется, чтобы масла были маслянистыми, т. е. в достаточной степени прилипали бы к поверхности смазываемого металла, благодаря чему уменьшался бы как расход масла, так и трение. Как может быть увеличена маслянистость масел? Для этой цели имеются различные способы:

1. Компаундирование растительными или животными жирами.
2. Смешение масел маловязких со специально очищенными вязкими маслами.

3. Специальные методы очистки дистиллатных масел. Как показывают опыты, вещества, составляющие полезные смолы, концентрируются, главным образом, в остаточных маслах; часть их, правда, перегоняется вместе с дистиллатами. Иными словами, остаточные масла содержат максимум полезных смол и прибавление очищенных от вредных смол остатков к дистиллатным маслам должно повышать смазывающую способность последних. Следовательно, если окажется возможным очищать дистиллаты таким образом, чтобы сохранять в них после очистки максимум полезных смол, то смазывающие способности такого масла должны повыситься. Что представляют собой полезные смолы, каков характер этих веществ—пока неизвестно. К сожалению, не получены еще анализы веществ, выделенных из вискозина 10, которые представляют собой липкую желтую массу и количество которых составляет около 10% от взятого в анализ вискозина. Прибавление этих веществ к маслу увеличивает маслянистость последних. Дальнейшее изучение этого вопроса даст возможность сделать более определенные заключения.

Методика определения маслянистости масел еще не достаточно разработана.

Можно непосредственно испытывать масла на специальных машинах трения, на работающих установках, но эти методы испытания слишком громоздки и длительны и не позволяют в чисто лабораторных условиях получить быстрый и определенный результат. В лаборатории, для оценки маслянистости масел можно пользоваться прибором Дальвица-Вегенера, который позволяет определять, так называемый, краевой угол, т. е. угол, составленный из силы поверхностного натяжения и силы смачивания маслом поверхности металла. Сравнение результатов, полученных в этом приборе, с результатами, полученными на машинах трения, для серии масел, идущих в качестве вагонных смазок, привело к полному параллелизму в выводах, сделан-



## Сульфокислоты (без масла и воды)

1. Из 0,676 сульфокислот получено кокса . . . . .	0,025 = 37,0%
2. „ 0,338 „ „ „ „ . . . . .	0,013 = 38,4 „

Из этой таблицы видно, что больше всего кокса получается из асфальтенов; кроме того, ни асфальтены, ни смолы, ни сульфокислоты не вызывают образования кокса из масла, с которым они были смешаны, так как смеси различных концентраций давали одинаковую коксуемость.

В следующей таблице приводится коксуемость различных масел и смол:

1. Флоридиновые смолы из пара Т экстра, выход кокса . . . . .	16,56 %
2. Масло пара Т экстра после обработки флоридином (желтое масло) . . . . .	0,187 „
3. Бесцветное масло из пара Т экстра . . . . .	0,003 „
4. Смолы, извлеченные $C_2H_5OH$ из флоридиновых смол балаханской нефти . . . . .	6,0 „
5. Нафтеновые кислоты фр. 115—130° (30 <i>тт</i> ) . . . . .	0,02 „
6. „ „ „ 130—142° (30 „ ) . . . . .	0,04 „
7. Бесцветные нафтеновые кислоты . . . . .	0,02 „
8. Медицинское масло бакинское заводское, выход кокса . . . . .	0,001 „
9. „ „ эмбенское . . . . .	0,002 „
10. Масло из грозн. беспараф. нефти бесцветное, выход кокса . . . . .	0,001 „
11. Озокерит из грозн. нефти, выход кокса . . . . .	1,58 „
12. Церезин из этого озокерита „ . . . . .	0,16 „
13. Парафин бесцветный челек., т-ра плавл. 54°, выход кокса . . . . .	0,000 „
14. „ „ из сураханск. пробки, т-ра плавл. 88° С., выход кокса . . . . .	0,000 „
15. „ „ из челек. озокерита, т-ра плавл. 92° С. „ . . . . .	0,000 „
16. Смолы из грозн. беспараф. нефти (без отделения асфальтенов) „ . . . . .	16,32 „
17. Те же смолы после 1 часа нагрева при 150° С. с доступом воздуха „ . . . . .	18,47 „

Увеличение асфальтенов в смолах, после нагрева последних при доступе воздуха, фиксируется также увеличением коксуемости смол.

Перейдем далее к разбору самой методики определения коксуемости.

Основное положение этого метода заключается в том, что масло или нефть отгоняются до кокса без доступа воздуха. В условиях работы масел в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания или в цилиндрах паровых машин мы встречаемся с действием кислорода при высоких давлениях и температурах. При этом, в двигателях внутреннего сгорания масло частично сгорает, частично испаряется и стекает при обратном ходе поршней; в цилиндрах паровых машин возможно некоторое испарение масла, но, конечно, не до сухого остатка.

Таким образом, условия испытания масел по Конрадсону не соответствуют условиям работы масел в вышеуказанных машинах. Если считать правильным: 1) что, чем больше масло образует кокса по Конрадсону, тем больше нагаров может образоваться в условиях работы масел, хотя бы в цилиндрах паровых машин, как это полагал проф. Гурвич, или же 2) если признать безошибочными опыты, показавшие, что отложение нагаров в газолиновых моторах шло парал-

лельно коксообразованию по Конрадсону, то можно было бы принять эту методику без всяких возражений. Однако, наблюдения по изучению перехода смол в асфальтены и асфальтенов в карбоиды показывают, что этот переход в отдельных случаях происходит довольно быстро при повышении температуры и что для этого перехода требуется наличие небольшого количества кислорода. Если смолы переходят в асфальтены, то, как показали вышеприведенные мои опыты, коксуемость должна увеличиться почти в 4 раза. Это, естественно, скажется и на выделении из масла осадка и, следовательно, скажется на большем нагарообразовании. Таким образом, появляется сомнение в соответствии испытания на коксуемость с действительной склонностью масла к нагарообразованию.

Сопоставление результатов, полученных при окислении масел с коксуемостью их по Конрадсону, показывает, что эти результаты далеко не параллельны друг другу.

Масла, имевшиеся в моем распоряжении, были следующие: Monograin—американское авиомасло; „Корф СТ“ и „Корф ВО“—немецкие компрессорные масла (первое из этих масел дешевое, второе более дорогое); масла авиационные, с Владимирского завода Анилтреста, марок ААС и САЕ; масла цилиндрические американские из коллекции Центральной Химической Лаборатории Азнефти за №№ 81, 92 и 56 и, наконец, наши вискозины и вапора.

Все эти масла были подвергнуты окислению воздухом под давлением 15 атм. и при температуре 250° в течение 3 час. Некоторые из масел подвергались окислению и при 200° С. После окисления масла, последнее разбавлялось нефтяным эфиром (выкипание 65° С.), как обычно, и в дальнейшем, после вторичного осаждения, определялся вес выделившихся осадков. Необходимо сказать, что в определенных мною осадках содержалось некоторое количество высокомолекулярных кислот, нерастворимых в нефтяном эфире и весьма плохо растворимых при нагревании в маслах. Кроме того, в эти осадки входят также и карбоиды, которые после растворения асфальтенов в бензоле смывались с фильтра сильной струей горячего бензола.

Параллельно в маслах определялась и коксуемость по Конрадсону, причем определения эти велись в строго одинаковых условиях.

Почти во всех маслах определялись акцизные смолы (необходимо отметить, что высокий процент смол в вискозинах объясняется тем, что эти вискозины были присланы Азнефтью в 1925 г. как специально „смолистые“ вискозины). После окисления масел, до их разбавления, определялся вид полученных осадков.

Все данные, полученные после окисления масел, сведены в таблице, приведенной на стр. 49.

При сравнении количества осадков, полученных после окисления, с числами коксуемости по Конрадсону, ясно видно, как и следовало ожидать, что никакого параллелизма в этих определениях не наблю-

Наименование масел	Осадки после окисл. при 15 атм. возд., в % при t-рах		Вид осадков в неразб. масле	Консуме- мость по Конрад- соу, в %	Смол акц., в %	
	200°	250°				
Мопогатт . . . . .	—	0,12	—	1,43	23	3,0
ААС нефильтров. . . . .	—	0,95	крупитч.	0,75	4	3,0
ААС фильтров. . . . .	—	0,75	"	0,56	0	—
Корф СТ . . . . .	—	4,35	"	2,61	16	3,58
Корф ВО . . . . .	—	0,00	—	2,08	0	3,9
САЕ нефильтр. . . . .	—	0,10	—	1,25	—	—
САЕ фильтр. . . . .	—	0,09	—	0,86	0	3,5
№ 81 амер. фильтр. . . . .	—	0,00	—	1,92	0	3,96
№ 92 " параф. . . . .	—	5,17	крупитч.	2,33	16	5,48
№ 56 " черное . . . . .	—	2,21	"	4,63	48	3,34
Вапор Д эмб. . . . .	0,75	0,46	"	2,20	0	—
" М " . . . . .	—	0,31	—	2,89	0	—
" Т " . . . . .	1,43	1,82	крупитч.	2,89	0	—
Нигрол бак. . . . .	0,81	3,50	"	3,49	40	—
Вапор 3 " . . . . .	—	5,60	"	1,26	—	—
Вискозин 3 бак. . . . .	—	3,02	"	1,64	10	—
Вискозин 3 " . . . . .	следы	1,30	незаметн. в окисл. масле	3,94	33	—
Вискозин 10 . . . . .	следы	—	—	5,56	48	—

дается. Ацидные смолы также не отражают склонности масел к образованию осадков. Нельзя не остановиться также и на внешней характеристике осадков в окисленном масле до разбавления его нефтяным эфиром. Если сравнить, напр., процент осадков в вискозине 7 и в любом из vapоров, то неизвестно еще, лучше ли, скажем, vapор Л вискозина 7 или хуже, так как осадок из вискозина, даже после разбавления нефтяным эфиром и некоторого стояния раствора, в большей своей массе, не оседает на дно сосуда, а находится в весьма раздробленном, взвешенном состоянии.

Сравнение количества осадков, полученных из вискозина и нигрола при окислении этих масел при 200 и 250° С., показывает, что эти масла с успехом могут быть применены в цилиндрах паровых машин, работающих на насыщенном паре, так как в этих условиях работы масло, обычно, не нагревается свыше 180° С. и при этой температуре и давлении пара около 12 атм. масла эти не должны давать нагаров. Употребление этих масел для смазки цилиндров паровых машин, работающих перегретым паром, очевидно, нецелесообразно. Наоборот, вискозин 10, как это ни казалось бы странным, вероятно, в условиях работы с па-

ром невысокого перегрева, с успехом может быть применен. Обращаясь к парам-маслам, рекомендуемым для машин с перегретым паром, мы видим, что эти масла вряд ли хорошо оправдывают эту рекомендацию. Любопытно, может быть случайное, понижение осадков с увеличением вязкости вискозинов и обратное явление в парах. Также поразителен результат с окислением американского цилиндрического масла № 92; последнее масло, повидимому, хорошо фильтровано через флоридин; между прочим, это масло при стоянии на свету дает характерную для эмбенских цилиндрических масел темную каемку на границе с поверхностью масла.

Все эти наблюдения показывают, что вопрос об очистке наших масел заслуживает серьезного внимания. Любопытно отметить, что слабая склонность к окислению смол из балаханской нефти находит отражение также и при окислении вискозинов. То же явление обратного порядка наблюдается и с эмбенской нефтью и парами, полученными из нее. Что же касается заграничных масел, то большинство из них, хорошо профильтрованных, не дают совсем или дают ничтожное количество осадков при окислении. Масло Monogram, которое, согласно сохранившемуся кое где представлению о возможности по акцизной пробе судить о качестве масла, является плохим маслом, при окислении ведет себя вполне благополучно.

Следует еще раз подчеркнуть, что никакое определение смол (акцизных, флоридовых и т. д.) не характеризует качества масел.

Если коснуться вопроса о цвете масел, то и здесь мы должны будем прийти к убеждению, что цвет масла также не характеризует их качества. Для иллюстрации приведу сравнительное испытание, произведенное в нашей лаборатории Н. А. Бутковым на окисляемость и образование осадков турбинных масел наших и американских.

М а с л а	70 ч. O <sub>2</sub> осад.	120° кислотн. mg КОН	4 ч. 150° осадка	15 атм. O <sub>2</sub> ки- слотн.	Цвет разб. керос.	+ без раз- бавл.
Ам. турб. № 57 . . . .	0,007	0,10	0,05	0,29	—	25 mm
„ „ № 60 . . . .	0,44	5,19	0,32	5,77	12 mm	—
„ „ № 61 . . . .	следы	0,07	0,12	0,48	7 mm	светлое
Трансф. бакин. . . . .	5,8	19,0	—	—	—	почти бес- цветн. 38 mm
„ англ. . . . .	—	—	4,14	16,77	—	—
Турб. масло . . . . .	—	—	8,68	2,18	—	—

Эта таблица лишний раз подтверждает, что цвет масла не отражает его качества.

Вопрос о качестве масел упирается в вопрос о детальном исследовании наших нефтей и подборе соответствующих методов очистки масел, предназначенных для той или иной цели.

Нет необходимости, напр., стремиться к хорошей очистке от смол турбинных масел, если эти масла не дают осадков и не окисляются даже при  $150^{\circ}\text{C}$ . Весьма вероятно, что масла эти с повышением температур будут окисляться и давать изрядное количество шлама, но это совсем не значит, что они будут непригодны в условиях работы турбогенератора, где температура масла редко поднимается выше  $80^{\circ}\text{C}$ . и, таким образом, испытание на окисляемость при  $150^{\circ}\text{C}$ . вполне гарантирует качество масла. То же самое можно сказать и относительно выбора методики очистки масел, работающих в цилиндрах паровых машин с перегретым и насыщенным паром и т. д. Необходимо обратить внимание на режим (температура и давление), в условиях которого работает масло, и на основании этих данных чистить и испытывать масла на устойчивость при окислении.

Приведенная мною методика определения склонности масел к выделению осадков после окисления является только методикой, которая позволила сравнивать различные масла между собой. Естественно, что для испытания масел на нагарообразование должна применяться методика окисления их, но чтобы ее выработать должна быть проведена большая работа, так как каждое масло имеет свои условия эксплуатации.

Из всего вышеизложенного ясно, что при очистке дистиллатов мы должны извлечь из них вредные смолы и по возможности сохранить полезные.

Недоочистка масел от вредных смол ведет к тому, что масла в условиях работы выделяют асфальтовый шлам или нагар. Перечисленные масла, в которых нацело удалены асфальтообразующие вещества, также способны выделять кислый шлам или кислый нагар. Необходимо поэтому стремиться к сохранению в маслах минимума веществ, переходящих при окислении в асфальтены, чтобы с помощью их защитить полезные смолы от окисления.

Существующий метод очистки масел серной кислотой в основном, как показали работы Л. Г. Гурвича и проф. А. Н. Саханова, заключается в окислительном действии серной кислоты на смолистые вещества. Серная кислота окисляет сернистые соединения и переводит их в асфальтены и карбены, т. е. извлекает, таким образом, вредные смолы.

Но наряду с этим серная кислота извлекает и часть полезных смол; поэтому применение больших количеств серной кислоты понижает смазывающие свойства масел, „обескровливает“ их. Рациональным, казалось бы, применение небольшого количества кислоты, которая после обязательно длительного воздействия ее на масло смогла бы только окислить сернистые соединения. Дальнейшая обработка таких масел флоридином, конечно, после соответствующей нейтрализации масла, привела бы к полному извлечению вредных смол. Обработка флоридином нужна для того, чтобы извлечь из масла сернистые соединения, которые находятся в близкой к асфальтенам стадии окис-

ления, т. е. требующих небольшого расхода кислорода; обработка масел флоридином, сейчас же после обработки серной кислотой, невыгодна из-за того, что флоридин должен извлекать из масла нафтеновые кислоты, которые он довольно жадно поглощает, и расход флоридина, поэтому, должен значительно увеличиваться. Очистка масел одним флоридином для многих масел, за исключением может быть масел из балаханской и сураханской нефтей, нерациональна, так как флоридин не может так энергично, как серная кислота, окислять сернистые соединения и извлекать их. В виду того, что флоридин слабо окисляет сернистые соединения, рационально было бы вести обработку масел флоридином при одновременной продувке воздухом при температурах порядка 150—200° С. с тем, чтобы, по возможности, перевести все сернистые соединения в асфальтены, которые флоридин сможет легче адсорбировать.

Так как количество веществ, находящихся в дистиллатах, переходящих при окислении в асфальтены, строго ограничено, то возможно очищать масла непосредственным их окислением, что подтверждают опыты, произведенные в Нефтяной Лаборатории Теплотехнического Института. С этой целью были взяты дистиллаты и окислены воздухом при температуре 200° С. и давлении 10 атм. в течение 2 часов. Окисленные дистиллаты, из которых после охлаждения выпадали асфальтены и карбены, были подвергнуты вторичной перегонке. Асфальтены и карбены оставались после этого в остатке, а дистиллат, подвергнутый очистке едким натром, представлял собой готовый продукт. Масло, полученное таким способом, обладало устойчивостью против действия кислорода и обладало большей маслянистостью. Более детальная разработка этого способа нами, за недостатком работников и средств, не производилась, но следует указать, что метод очистки масел без применения серной кислоты или каких либо реагентов, переводящих сернистые соединения в асфальтены, является целесообразным методом и его следует развить, так как недостаток в серной кислоте может быть скомпенсирован очисткой масел по этому методу<sup>1)</sup>. Из других методов, получивших за границей применение и способствующих извлечению сернистых соединений, можно указать на метод Фраша (обработка нефтей окисями тяжелых металлов: смесь 75% CuO, 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% PbO), затем метод Дунстана и Брука, так называемый гипохлоритовый метод. Оба эти метода позволяют освободиться от сернистых соединений, иными словами от вредных смол, и поэтому необходимо испытать их при очистке масел, получаемых из тяжелых нефтей.

Доклад мой является предварительным сообщением о тех результатах, которые были получены в нашей лаборатории. Дальнейшая работа

<sup>1)</sup> На этот способ выдано заявочное свидетельство на имя Н. А. Буткова, Ю. А. Грожава и мое.

во всех затронутых областях продолжается и результаты будут сообщаться в печати. В заключение необходимо сказать, что проблема выбора смазок и правильного ведения процесса очистки немыслима без создания соответствующих маслоиспытательных лабораторий и без поддержки моральной и материальной тех работ по изучению смазки, которые ведутся в центре, так как неимение твердой базы и твердых заданий тормозит эту работу и не позволяет быстро привести ее к желательным результатам.

Из сопоставления результатов окисления различных нефтей и выяснения количеств полезных и вредных смол, сопровождающих эти нефти, я позволю себе сделать вывод, что каждая нефть, поступающая в переработку, должна иметь, кроме обычных характеристик своего состава, также характеристику количеств полезных и вредных смол, для чего необходимо разработать соответствующую методику.

## Вопросы и прения по докладу Н. И. Черножукова

### Ответы на вопросы

Доклад Н. И. Черножукова вызвал многочисленные вопросы, на которые докладчик дал ответы, приводимые далее в объединенной и сокращенной форме.

Докладчик не склонен считать калужскую нефть, одну из наиболее смолистых в Союзе, непригодной для переработки на масла. При соответствующей обработке окислителями, а затем щелочами, эта нефть может дать ценный продукт.

Окисленные и обработанные щелочью масла обладают более высокими вязкостью и уд. весом. Серная кислота действует окисляюще и, следовательно, нужно вести обработку серной кислотой длительное время для того, чтобы окислить сернистые вещества в асфальтены; часть последних осядет после этого с кислым гудроном, часть останется в растворенном в масле состоянии, и поэтому необходимо применять последующую доочистку масел флоридином, который извлекает все растворенные асфальтены.

Исходя из соображений, развитых в докладе, докладчик полагает, что для балаханской нефти расход серной кислоты следовало бы уменьшить и вести доочистку флоридином. Что касается получения вискозинов, то здесь, казалось бы, следовало чистить на холоду откросиненную или отбензиненную нефть, потом перегнать ее, опять чистить остаток на холоду и доочищать флоридином.

### Прения

Андреев сообщает, что с большим интересом выслушал доклад потому, что всего лишь 5 лет тому назад в нефтяной промышленности обсуждались только чрезвычайно простые вопросы о методике испытания нефтяных продуктов. Качества нефтяных продуктов испытыва-

лись только с той точки зрения, с которой к ним предъявляет требования нефтяная промышленность.

Недавно была опубликована работа Гаргеля, который пришел к выводу, что мажущейся способностью обладает серия углеводородов непредельного характера.

Но существует другая теория, которая говорит, что если кислотные эфиры находятся в смазочном продукте, то коэффициент трения уменьшается.

В. Л. Шиперович предлагает отметить чрезвычайную важность исследований по теории и по практике смазки. „Доклад Н. И. Черножукова касается изолирования тех составных частей масел, которые обуславливают их смазочные свойства. Теория и практика смазки являются тем маяком, который освещает путь производственников. В вопросах, касающихся легких углеводородов, бензинов, керосинов, мы несколько более осведомлены; в вопросах же масляного дела мы находимся в потемках. И так как сейчас мы переживаем переходный период, так как сейчас мы действительно должны как то изменить качество наших масел, чтобы стоять более твердо на внешнем рынке, то исследования смазочных свойств масла особенно уместны и своевременны. С обсуждением докладов теоретического свойства на этом съезде немного не повезло: один из самых интересных докладов, доклад М. Б. Марковича „О крэкинг-газах“, а также данный доклад Н. И. Черножукова остались без достаточно полного обсуждения. Такое отношение съезда вовсе не свидетельствует об отсутствии интереса у нефтяников к этим вопросам. Присутствующие здесь, в большинстве производственники, перегружены своей текущей практической работой, не имеют возможности уделять достаточное внимание теоретическим вопросам и не считают себя потому достаточно в курсе дела, чтобы входить в дискуссии по ним. Даже сами докладчики в своих сообщениях и ответах на вопросы говорили, что это только первые шаги; неудивительно, что остальные присутствующие, занятые разработкой других проблем, являются еще менее осведомленными“. Далее В. Л. Шиперович отмечает интерес указанных работ и высказывает пожелание, чтобы эти работы были поддержаны морально и материально путем посылки разных образцов для того, чтобы выявить связь между химическими свойствами масел и их поведением в эксплуатационных условиях. Эта зависимость должна быть освещена теоретическими работами.

С. А. Задолин приводит указание на существующее мнение, что масла вторичной перегонки лучше, чем масла первичной перегонки. Сначала отбираются общие фракции, затем повторной перегонкой они разбиваются на более узкие фракции. Этот взгляд можно считать правильным, и способ получения масел, указанный Н. И. Черножуковым, представляет громадный интерес. Если вести переработку таким способом, т. е. отбором широкой фракции и введением промежуточной

операции окисления воздухом, то при повторной перегонке получатся узкие фракции и расход серной кислоты суммарно будет значительно меньше, так как чистить эти фракции серной кислотой не нужно. Как с точки зрения улучшения качества масла, так и с точки зрения уменьшения расхода кислоты работа представляет громадный интерес.

Г. Я. Торосян высказывает мнение, что полезные смолы все таки являются соединениями неопределенными, склонными к изменению. Можно опасаться, что при стоянии или долгом хранении или в других условиях, хотя бы в самом цилиндре машины, эти углеводороды попадут в условия, когда будут склонны к уплотнению и т. д. Хотя они сами по себе в свежем состоянии имеют высокие качества, в других условиях они могут полимеризоваться. Окисление при высоких температурах порядка 200—220° вызывает некоторое сомнение, потому что обычно масла стремятся очищать при возможно более низких температурах.

В заключительном слове Н. И. Черножуков упомянул относительно возможной полимеризации, что после перегонки окисленного турбинного масла с паром до кокса масло испытывалось на окисление, причем никаких осадков обнаружено не было. Роль серной кислоты несомненно изменяется в зависимости от повышения температуры.

Воздух полезен в смысле устранения вредных смол, Поэтому, очистку флоридином при 120—175° следует вести с продувкой воздухом или паром.

### Резолюция по докладу Н. И. Черножукова

Изучение нефтяных смол диктуется необходимостью улучшения методов очистки смазочных масел.

Исследования, произведенные в Нефтяной Лаборатории Технического Института, касающиеся роли полезных и вредных смол в смазочных маслах, процессов, происходящих при окислении смолистых соединений и основных углеводородов нефтей, представляют значительный теоретический интерес, так как эти исследования приоткрывают завесу над самыми мало изученными вопросами нефтяной химии и вопросами характеристики смазывающей способности масел.

НТС отмечает интересную методологию по выявлению стойкости масел в отношении нагарообразования, шламообразования и маслянистости, применяемую лабораторией, и высказывает пожелание о скорейшей проверке этой методики в практических условиях работы масел.

Наконец, большой интерес представляет сообщенный метод очистки дистиллатов помощью окисления воздухом под давлением.

НТС находит весьма желательным дальнейшую его проработку в лабораторных условиях и проверку полученных в лаборатории результатов на полужаводских установках.

## СВОЙСТВА И ВЫХОДЫ ЦЕРЕЗИНОВ ИЗ ГРОЗНЕНСКИХ И СУРАХАНСКИХ НЕФТЕЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЦЕРЕЗИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Доклад проф. А. Н. Саханова и Л. Г. Жердевой.<sup>1)</sup>

(Заслушан на VII заседании сессии 26/II 1929 г)

Грозненская парафинистая нефть и сураханская представляют собою наиболее парафинистые нефти из русских нефтей, всех добываемых в настоящее время. Наши исследования в отношении содержания парафина в этих нефтях показали, что грозненская парафинистая нефть (пробы брались из заводских резервуаров) в среднем содержит 9—10% парафина с т-рой плавления 58—60°, определенных по Гольде с предварительной очисткой флоридином и последующей экстракцией легким бензином. Таким же способом в сураханской нефти найдено 6% парафина с т-рой плавления 65—70°. При этом при полной разгонке нефтей парафины грозненские и сураханские распределяются различно между гудроном и масляными дестиллатами. Из 9—10% парафина, заключающегося в грозненской парафинистой нефти, только 3% остаются в гудроне (аналитическое определение парафина в гудроне дало 14,8% с т-рой плавления 64°), главная же масса перегоняется с дестиллатами; как известно, грозненские парафины начинают появляться уже в керосиновых фракциях. Совсем другую картину мы имеем при перегонке сураханской нефти: главная масса парафинов ее 44% остается в гудроне (аналитическое определение 23,2% с т-рой плавления 70°) и только 1,5% уходит с дестиллатами. Таким образом, в главной своей массе грозненские парафины более летучи, чем сураханские. Это первое отличие сураханских парафинов, похожих своей пластичностью и липкостью на озокеритовые церезины. Вопрос о получении нефтяных церезинов был выдвинут И. Н. Аккерманом с постройкой парафинового завода в Грозном в связи с использованием парафинистого гудрона, как сырья для получения из него церезинов, асфальтенов, смол и вазелина. По исследованиям В. С. Тверцына парафинистый гудрон (15% на нефть) дает около 6—7% церезина с т-рой плавления 64° и отличается неожиданной особенностью:

<sup>1)</sup> Доклад был прочитан Л. Г. Жердевой.

он вовсе не содержит парафинов, что подтверждается и нашими последними исследованиями. Остающиеся 3% в гудроне парафинов представляют собою нелетучие церезины. Нужно отметить, что выделение церезинов из грозненского парафинистого гудрона затрудняется присутствием значительного количества смолистых веществ: по данным Н. А. Васильева, парафинистый гудрон, с застыванием по Гольде 48°, содержит 5—6% асфальтенов, 10,9% силикагелевых смол. В. С. Тверцын из неокисленного парафинистого гудрона технически выделял 10—13% асфальтенов, и эта повышенная цифра по сравнению с аналитическим определением объясняется присутствием адсорбированных асфальтенами церезинов и плохо отлитыми смолами. Отделение церезинов от асфальтенов, с которыми они выпадают при осаждении бензином, представляет трудную и длительную операцию. Поэтому, при обработке теряются наиболее тугоплавкие церезины. Вообще значительные количества асфальтовых веществ осложняют как выделение, так и очистку грозненских церезинов. Гораздо легче и в большем количестве получаются церезины из сураханской нефти, отличающейся бедностью смолистыми веществами: асфальтены отсутствуют, акцизных смол 12%, флориновых смол 6,5%. В ряду русских нефтей сураханская нефть представляет собою до сих пор неизвестный тип церезинистых нефтей, так как содержит, главным образом, церезины в количестве до 6%. Сырьем для получения церезинов служит сураханский гудрон.

Сураханский гудрон выгодно отличается от грозненского практически полным отсутствием асфальтенов, вообще менее выраженным асфальтово-смолистым характером. Последние исследования профессоров А. Н. Саханова и Р. А. Вирабьянца показали, что в высших своих фракциях сураханская нефть метановая. Поэтому, выделение и очистка церезинов из сураханского гудрона значительно легче, чем у грозненского, причем в отличие от грозненских, сураханские гудроны содержат самые разнообразные церезины, начиная с т-рой плавления 50° и до 83°. Технически нами выделено таких церезинов 15% на гудрон (3% на нефть).

Выделение церезинов из сураханского гудрона производилось нами следующим образом: гудрон разбавлялся экспортным бензином уд. веса 0,733 в отношении 1½ объема бензина на 1 объем гудрона. Бензин при комнатной температуре осаждает высоко-плавкий церезин, который отфильтровывался на воронке с разрежением при помощи водоструйного насоса. Отфильтрованный парафин чистился 5-кратным количеством флоридина в бензиновом растворе. Из фильтрата при комнатной температуре выделено 5,5% (на гудрон) парафина с т-рой плавления 81°, остальной бензиновый раствор очищенных церезинов, доведенный до небольшого объема, охлаждался до 20°, из него отфильтровано 1,8% парафина с т-рой плавления 69°. Всего экспортный бензин осадил из гудрона при комнатной температуре 7,3% па-

рафина с т-рой плавления 81—69°. Частью депарафинизированный бензиновый раствор гудрона чистился 30% флоридина при нагревании на водяной бане, флоридин отфильтровывался с тщательной промывкой горячим бензином. Фильтрат, после отгона избытка бензина, охлаждался (—20°) и из него еще выделено 7,7% (на гудрон) парафина с т-рой плавления 51°. Таким образом, всего из гудрона выделено 15% парафинов с т-рой плавления 81—51°; нужно заметить, что парафины осаждались исключительно из бензиновых растворов, поэтому осаждение их не могло быть полным; это объясняет разницу в 8% между аналитическим определением парафинов в сураханском гудроне и описанным выше путем. Такой способ выделения сураханских парафинов из гудрона в бензиновом растворе имеет технический характер и показывает, насколько легко могут быть выделены эти церезины. Способ комбинирования холодного отстаивания и очистки флоридином, испытываемый нами в настоящее время, должен дать еще лучшие результаты. Парафины, выделенные из сураханской нефти, не похожи на типичные грозненские; кроме своей малой летучести, о которой уже упоминалось выше, от грозненских парафинов они отличаются отсутствием способности потеть. Небольшая примесь сураханского церезина (1,—2%) к грозненскому заводскому, хорошо потеющему гачу, уменьшает его способность потеть в 10 раз: чистый гач дает в сутки при 37—38° в лабораторной камере потения 38% отека, тот же гач, но с примесью сураханского церезина, дает отека только 3,2%. Смесь этого церезина с 32% бакинской солярки (т-ра плавления 45,5°) находилась в течение 5 суток в камере потения при 42—45° и никаких признаков потения обнаружено не было, и масса сплавленного парафина и масла оставалась совершенно однородной. Туркменский и грозненский церезины также не обнаруживают явления потения. Смесь вышеуказанного гача и грозненского церезина с т-рой плавления 74° в количестве 1,3%, выделенного из гудрона, подвергалась потению при 40—42° около суток, и отека получено 1,1%. Интересно отметить, что небольшая примесь церезина не только лишает гач способности

ТАБЛИЦА 1

Растворимость сураханского церезина с т-рой плавления 83° в бакинском соляровом масле, уд. вес 0,889

Количество парафина на 100 g масла	Т-ра насыщения
0,18	19°
0,40	28°
1,80	50°
3,04	54°
4,19	59°
6,31	61°
10,42	65°

потеть, но и преобразует его внешний вид: из неоднородного гача получается совершенно однородная масса.

Явления растворимости в нефтяных растворителях сураханских церезинов проходят так же, как и для грозненских и челекенских парафинов, что хорошо иллюстрируется следующим примером.

Кривая растворимости быстро поднимается с температурой. При т-ре плавления церезина происходит полное смешивание церезина с растворителем. Влияние природы сураханских церезинов и растворителя на явления растворимости видно из таблицы 2.

ТАБЛИЦА 2

Растворимость сураханских церезинов в разных растворителях

Растворитель	Церезин, т-ра плавл.	Количество парафина на 100 g растворителя	Т-ра насыщения
Авио-бензин . . . . .	51°	6,0	9°
" " . . . . .	83°	6,0	45°
Соляровое масло 0,870 . .	51°	6,0	21°
" " 0,870 . .	69°	6,0	37°
" " 0,870 . .	83°	6,0	60°

Данные растворимости показывают, что, во первых, один и тот же церезин имеет тем большую растворимость, чем меньше уд. вес растворителя и, во вторых, что разные церезины тем более растворимы в одном и том же растворителе, чем меньше т-ра плавления церезина. Т-ры застывания растворов сураханских церезинов лежат много ниже, чем т-ры насыщения,—этим церезины также отличаются от парафинов, у которых эти т-ры весьма сближены, если только раствор парафина не слишком разбавлен, и сураханские парафины при кристаллизации также выделяются в виде множества мельчайших кристалликов, но взаимная связь между последними значительно более слабая и рыхлая, чем в случае грозненских парафинов. В бензине кристаллики сураханских церезинов просто падают на дно, не давая явления застывания раствора. В растворителях более тяжелых застывание раствора наступает только при значительном понижении температуры. Только для низкоплавких с т-рой плавления 51°, в машинном масле, т-ры застывания и насыщения весьма сближены, как это свойственно типичным парафинам. Застывание растворов сураханских церезинов иллюстрирует таблица 3.

Этой слабой способностью давать застывающие растворы и объясняется низкая застываемость сураханской нефти, содержащей 6% церезина т-ры плавления 65—70°.

ТАБЛИЦА 3  
Застывание растворов сураханских церезинов

Растворитель		Колич. церезина на 100 g растворителя	Т-ра насыщения	Т-ра застывания по Гольде
Авио-бензин	т-ра плавл. 51°	7,8	10,0°	— 20°
"	" " 83°	9,3	49,5°	— 20°
Соляр. масло 0,870	" " 51°	6,0	21,0°	12°
" " 0,870	" " 69°	6,0	37,0°	18°
" " 0,870	" " 83°	6,0	59,5°	35°
Машин.	0,910 " " 51°	2,0	8,0°	8°
"	0,910 " " 69°	2,0	28,0°	12°
"	0,910 " " 83°	2,0	49,0°	9°

Исследуя растворимость в одном какомнибудь растворителе при одинаковых концентрациях, в данном случае в авио-бензине, различных фракций вакуум-разгонок туркменских и сураханских церезинов, атакже застывание этих растворов, можно выяснить, имеются ли в разгоняемом церезине парафины. Таким образом, удалось установить, что туркменский церезин, выпускаемый в настоящее время заводом Туркменцераз, содержит до 60% парафиновых фракций, что видно из таблицы 4.

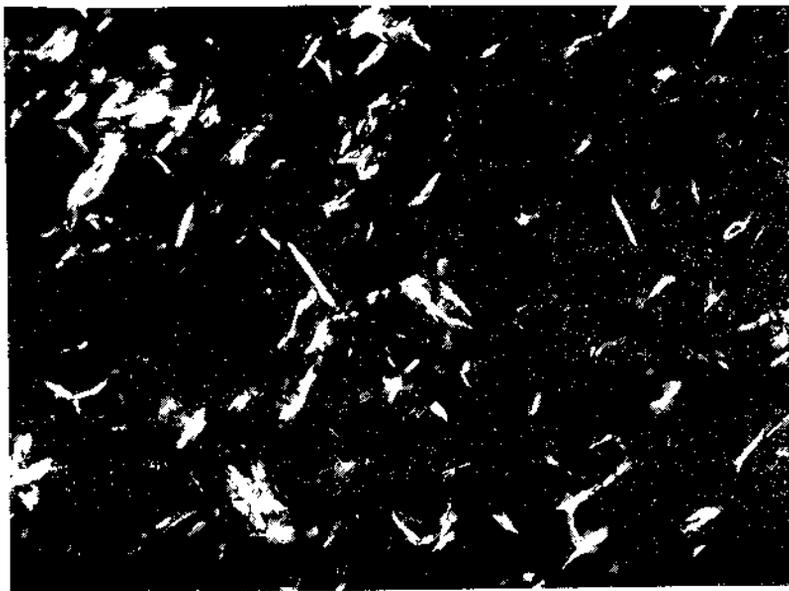
ТАБЛИЦА 4  
Застывание растворов фракции вакуум-разгонки туркменского церезина

Растворитель	Фракции и т-ра плавл.	Колич. парафина на 100 g растворит.	Т-ра насыщения	Т-ра застывания по Гольде
Авио-бензин . . .	I фр. т-ра плавл. 61,0°	6,85	29,0°	18,0°
" " . . .	III " " " 69,5°	6,30	33,5°	30,0°
" " . . .	VIII " " " 76,0°	6,36	44,5°	34,5°
" " . . .	Остаток 72,5°	6,75	28,0°	— 20,0°

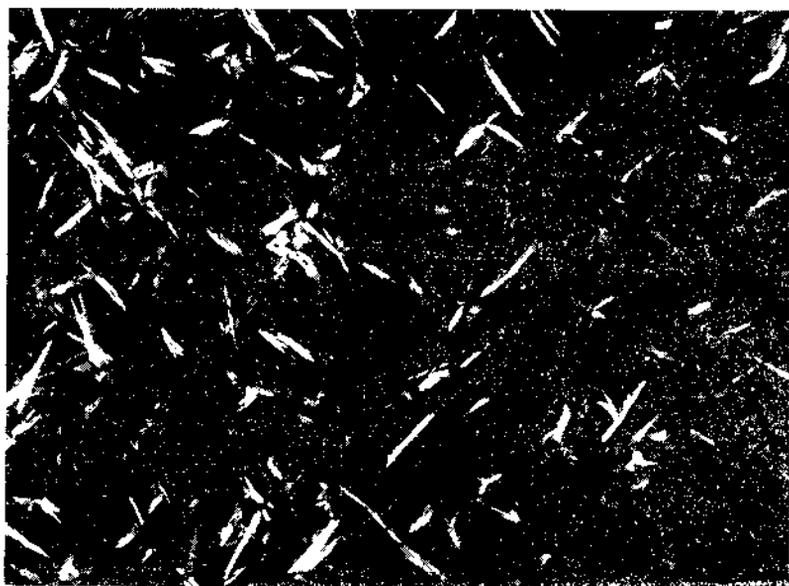
Из таблицы видно, что даже VIII фракция, представляющая собою 75% отбора от исходного продукта, еще дает застывающие растворы, подобно типичным парафинам. Микрофотографии этих фракций (фиг. 1 и 2), если сравнить их со снимками грозненских парафинов (фиг. 3), подтверждают это положение. Микрофотография остатка дает совсем отличную картину, напоминающую сураханские церезины (фиг. 4), по застываемости в бензиновом растворе остаток также похож на церезины.

Сураханские парафины почти нацело представляют собою церезины, что хорошо иллюстрируется таблицей 5 и микрофотографиями.

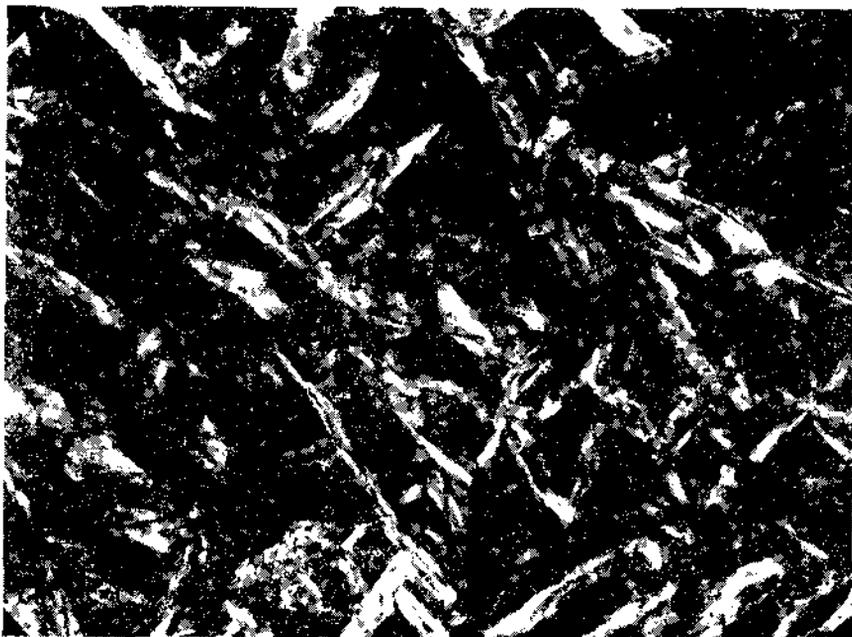




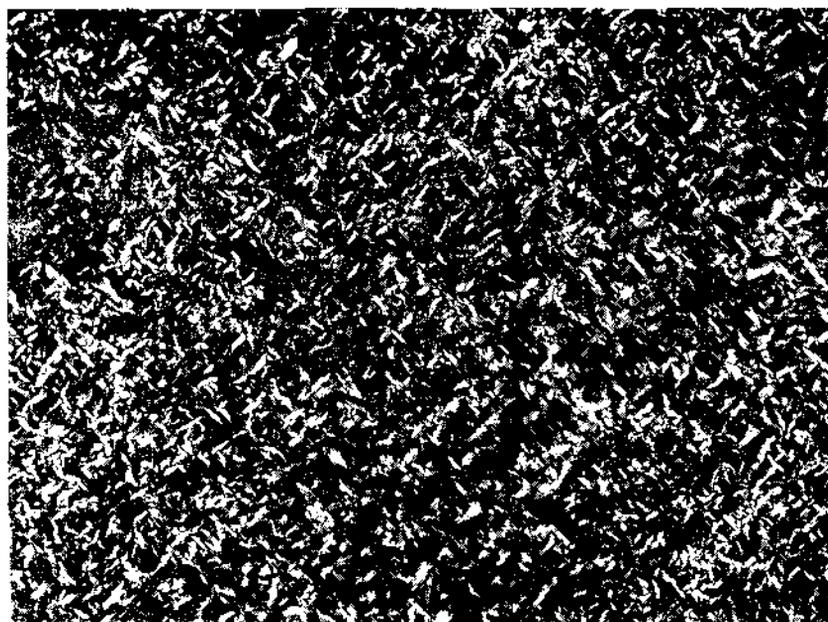
Фиг. 1. I фракция вакуум-разгонки туркменского перезина. Т-ра плавления 61°.



Фиг. 2. VIII фракция вакуум-разгонки туркменского перезина. Т-ра плавления 76°.



Фиг. 3. Грозненский парафин, Т-ра плавления 45°.



Фиг. 4. Сураханский керезин, Т-ра плавления 57°.



Сураханские цилиндрические масла выгодно отличаются высокими вспышкой и вязкостью, низким коксовым числом и уд. весом. Таких масел можно получить 10—15% от нефти.

Получение церезина и цилиндрических масел из сураханской нефти технически представляется в следующем виде:

1) разгонка мазута с паром либо на обычной масляной батарее, либо в трубчатке;

2) разбавление гудрона лигроином (1,5 : 1) в мешалке, снабженной приспособлениями для перемешивания и обогрева;

3) выделение церезинов в 2 приема: самые высокоплавкие выпадают в обычных условиях без охлаждения, а перед окончательной депарафинизацией раствор гудрона чистится лучше флоридином и в горячем состоянии фильтруется через закрытый флоридиновый фильтр;

4) холодное отстаивание профильтрованного раствора может быть сделано в обычных рефрижераторах парафинового завода;

5) фильтрация холодного раствора на фильтр-прессах или центрифугирование;

6) отгон растворителя перегретым паром в обычном кубе.

Комбинирование холодного отстаивания и очистки флоридином, проводимое нами в настоящее время, упростит выделение церезина.

Нужно заметить, что очистка как церезинов, так и самого гудрона проходят очень легко; дорого стоящие процессы потения и второй перегонки отпадают.

В результате такой переработки из топливного материала получаются 2 наиболее ценных продукта нефтяной промышленности: церезин (около 3% на нефть) и цилиндрические масла (10—15% на нефть) высокого качества типа американских bright stock'ов, что дает право сураханской нефти занять заслуженное место среди особенно ценных масляных нефтей, да еще церезинистого характера.

Процессы получения церезинов из сураханской нефти настолько несложны, что получающийся продукт ориентировочно должен стоить не дороже, чем парафин. Кроме того, при такой переработке товарным продуктом будут не только церезины, но и дорогие цилиндрические масла. Между тем, стоимость озокеритового церезина, выделяемого на заводе Туркменцера, в настоящее время составляет около 3.000—1.800 руб. за 1 т (данные завода Туркменцера и Нефтесиндиката). В виду такой дороговизны церезина и недостатка их на мировом рынке, можно с уверенностью сказать, что дешевый церезин из сураханской нефти найдет огромный сбыт, как внутри Союза, так и на зарубежных рынках.

Сураханские цилиндрические масла выгодно отличаются высокими вспышками и вязкостью; низкими коксовым числом и уд. весом. Таких масел можно получить 10—15%, считая на нефть.

Получение церезина и цилиндрических масел из сураханской нефти технически представляется в следующем виде: 1) разгонка либо мазута с паром на обычной масляной батарее, либо в трубчатке, 2) разбавле-

ние гудрона лигроином (1,5 : 1) в мешалке, снабженной обогревательными приспособлениями и для перемешивания, 3) выделение церезинов в 2 приема: самые высокоплавкие выпадают в обычных условиях без охлаждения; перед окончательной депарафинизацией раствор гудрона чистится флоридином и в горячем состоянии фильтруется через закрытый флоридиновый фильтр, 4) холодное отстаивание профильтрованного раствора может быть сделано в обычных рефрижераторах парафинового завода, 5) фильтрация холодного раствора на фильтр-прессах или центрифугирование, 6) отгон растворителя перегретым паром в обычном кубе. Комбинирование холодного отстаивания и очистки флоридином, проводимое нами в настоящее время, упростит выделение церезинов.

## Вопросы и прения по докладу проф. А. Н. Саханова и Л. Г. Жердевой

### Ответы на вопросы

Доклад Л. Г. Жердевой вызвал ряд вопросов, не имеющих общего интереса и освещающих только детали исследовательской работы. После вопросов начались прения, в которых принимали участие Гухман, Шиперович, Клигерман, Аккерман, Кострин, Андреев и Куприянов.

Гухман обращает внимание на то, что в докладе указаны неожиданно высокие числа для содержания парафина во всех нефтях: в грозненской—9—10%, сураханской—6% и балаханской—2%. Методика определения парафина до сих пор разработана очень слабо. Тот путь, на который встал Грозный сейчас, именно предварительное обессмоливание нефти и дальнейшее осаждение парафина в обессмоленном продукте, представляется довольно таки заманчивым путем, потому что мы можем обойтись без перегонки и получаем обессмоленный продукт. Но дело в том, что и здесь имеется довольно большой минус. Еще по исследованиям Тычинина и Павловой, проведенным несколько лет тому назад и неоднократно проверенным в лаборатории Азнефти, видно, что флоридин упорно задерживает парафин. Таким образом, с одной стороны, мы имеем неполное извлечение парафина из флоридина, следовательно, результат должен бы быть преуменьшенным, но, с другой стороны, из обессмоленных продуктов при осаждении парафина выпадает вместе с парафином довольно значительное количество тяжелых масел. Отсюда можно сделать вывод, что при способах, примененных докладчицей для выделения парафина и для определения содержания парафина в нефтях, большое содержание парафина объясняется, повидимому, тем, что в парафине содержатся масла. По данным лаборатории Азнефти, для грозненской нефти содержание парафина в 7% и предварительные данные лаборатории Азнефти резко расходятся с данными Грозненской лаборатории.

Конечно, преувеличенное содержание парафина объясняется содержанием масел. Это имеет еще и то основание, что церезин, который выделен из сураханской нефти, по данным доклада, имеет точку плавления 81—85°. В лаборатории Азнефти был выделен церезин из сураханской нефти с точкой плавления 88°, совершенно белого цвета и без всякого желтого оттенка. Это удалось сделать путем многократной кристаллизации и фильтрации. Сравнение этого образца с описанным докладчиком, которому не удалось устранить желтоватый оттенок церезина, наряду с более низкой  $t$ -рой плавления, говорит в пользу присутствия масел.

В. Л. Шиперович считает основным и самым интересным в докладе вопрос о церезине и парафине. Действительно ли существуют такие две модификации парафинообразных веществ—церезин и парафин? Этот вопрос немного приближает нас к известному прежде спору о прото- и пирофине. Тогда пришли к выводу, что прото- и пиропарафинов нет, а есть микро- и макрокристаллическая структура. Возможно, конечно, что существуют церезин и парафин, два разных вещества, но пока еще не все ясно. Действительно, судя по докладу, разница между церезином и парафином заключается в том, что церезин не удается доочистить до такой бесцветности, как белый парафин. Кроме того, в докладе говорилось, что церезин обладает большей вязкостью, чем парафин и что величина кристаллов различная и не наблюдается остановок при определении  $t$ -ры застывания церезина по Жукову. Если сделать допущение, что из сураханского церезина докладчиком не вполне выделены масла, тогда легко объяснить, почему нельзя так легко доочистить церезин до бела, почему вязкость выше, чем у обычного парафина и почему продукт кристаллизуется хуже. Это происходит потому, что мы имеем примесь масла, аморфного вещества, и тогда можно показать, почему не бывает остановок в температурной кривой застывания. Остается одно—это разница в отношении к серной кислоте по Маркуссону. Тут действительно серьезный довод в пользу существования церезина. Если взять искусственный крупно-зернистый вазелин и прибавить аморфных веществ, то смесь делается аморфной. Известен ряд таких веществ: ланолин, натуральный вазелин и другие.

Трудно быть уверенным в соблюдении строго одинаковых условий кристаллизации при микрофотографии. Малейший взмах ладони уже изменяет температуру, и это явление может оказать свое влияние. Относительно нагрузки на стекло можно указать, что вообще на кристаллы парафина и вазелина нужно смотреть без покровного стекла, которое нарушает кристаллическую структуру препарата.

Относительно экономических перспектив производства можно думать, что переработка сураханской нефти по варианту докладчика на цилиндрические масла и церезин может быть вполне рентабельной и имеет шансы на осуществление. Из сопоставления с парафиновым про-

изводством можно сделать определенный вывод, что церезин будет приемлем по цене, но если говорить о небольшом, сравнительно, масштабе переработки сураханской нефти, в ближайшее время, то вероятно переработка на вазелин и цилиндрические масла окажется выгоднее.

По вопросу о том, существует ли отдельно парафин и церезин, или это одно вещество, работы Жердевой дают основание считать, что это два вещества. Беря грозненские парафины с различными t-рами плавления и кристаллизуя их, мы получаем, по мере повышения t-ры плавления, размер кристаллов все меньше и меньше. При исследовании в лаборатории только наших парафинов, доводя опыты до парафинов с температурой 90—92°, никакой границы между парафином и церезином найти уже нельзя, но в работах докладчика намечается другая картина. Церезины, полученные из сураханской нефти, уже с плавлением 52°, чрезвычайно мелко кристаллизованы. В то время, когда грозненские парафины с температурой 60—65° и выше имеют значительные размеры кристаллов, сураханские парафины, начиная от самых низких до самых высоких t-р плавления, имеют кристаллы мелкие.

Таким образом, здесь имеются разные вещества. Другое обстоятельство, чрезвычайно важное и говорящее в пользу того, что существует отдельно парафин и церезин, это то, что прибавка сураханского церезина к парафину сразу прекращает образование крепких кристаллов.

Переходя к другому вопросу о получении технических церезинов, нельзя согласиться с докладчиком по вопросу о том, что получение церезина будет стоить столько же, сколько и парафина. Дело в том, что операции будут совершенно различные. В парафиновом производстве операция потения является недорогой, — одной из самых дорогих является операция фильтрования, и если остановиться на этом вопросе, то можно увидеть, что при выделении церезинов фильтровать уже нельзя так, как фильтруют парафин. Здесь придется применять другой метод, так как необходимо считаться с тем, что при прибавлении к продуктам бензина их уже нельзя фильтровать и на обыкновенных прессах, в виду чрезвычайной опасности этой работы.

Если взять грозненский дистиллат, содержащий до 18% парафина и фильтрующийся без всяких растворителей, то здесь же приходится основной продукт разбавлять бензином, следовательно, затрачивать в несколько раз больше фригорий, чем при парафиновом производстве.

Эти обстоятельства удорожат церезиновое производство и, кроме того, потребуются изменение технических методов для его получения. Удобнее подходить к производству церезина другим путем: надо брать отгоны, которые получаются на последнем кубе батареи, и из них выделять смесь парафина и церезина; тогда получится продукт вроде того, который фабрикует у себя по известным методам немцы.

Этот продукт, лучше парафина и хуже церезина, можно будет, очевидно, продавать по какой то средней цене, выше парафина и ниже церезина.

Андреев указывает на то, что, судя по микрофотографиям докладчика, чрезвычайно трудно определить, были ли условия, в которых протекала кристаллизация, идентичны. На одном из снимков видно, что кристаллизация шла равномерно. Другая же картина дает такие результаты, что получается впечатление узора. Очевидно, кристаллизация в этом случае шла струйками, и получились комплексы кристаллов. Был фактор, который не удалось подметить; возможно, что напряжение стекла или явления смачивания играли свою роль. Необходимо также отметить, что основная мысль этого доклада выразилась именно в том, что лишь только путем, который был указан в докладе, возможно подойти к разрешению вопроса получения высочортных цилиндрических масел типа американских брайт-стоков.

И. А. Куприянов находит, что опыты докладчика необходимо прежде всего перенести в полузаводский масштаб, провести как можно скорее и выпустить те масла, которые нам так нужны. Перспективы очень заманчивы в отношении объединения церезина и парафина. На церезиновом рынке творится нечто странное. Церезин стоил 6.000 руб. 1 т, но когда появился грозненский парафин, стал стоить 3.000 руб. Очевидно, возможно дальнейшее удешевление.

Теоретически цифры подсчета очень хорошо сходятся с цифрами, полученными в результате опыта. Напр., грозненская и слабо парафинистая нефть, содержит 5% парафина, мазут же из этой нефти, после разгонки по Гадаскину с точным отбором, должен был дать расчетных 6,8%, а в результате анализа получилось 6,9%.

Есть несколько весьма характерных отличий церезина от парафина.

1) Отсутствие способности потеть, 2) слабая способность давать застывающие растворы, 3) мелкокристаллическая структура, 4) микрофотография сураханского парафина отличается от парафина грозненского, более летучего, чем сураханский парафин. Это говорит за то, что мы имеем вещества, отличные от типичных грозненских парафинов.

### Резолюция по докладу проф. А. Н. Саханова и Л. Г. Жердевой

Исследование, проведенное проф. А. Н. Сахановым и Л. Г. Жердевой, представляет значительный теоретический интерес в смысле выяснения природы церезинов и дает возможность сделать некоторые практические выводы, а именно:

1. Устанавливается, на основании лабораторных опытов, возможность получения из сураханской нефти нефтяных церезинов в количестве до 3% (на нефть) плавления от 50° до 80°.

2. Как побочный продукт при этом производстве получают цилиндрические масла типа американских брайт-стоков в количестве до 15% на нефть.

3. Так как при техническом получении церезинов отпадают два дорогих процесса: 1) вторичная перегонка, 2) потение и в виде товарных продуктов будут получаться не только церезины, но и цилиндрические масла, то сураханский церезин ориентировочно должен стоить значительно дешевле ныне обращающегося на рынке церезина.

4. Из масляных сураханских дистиллатов, после депарафинизации, могут быть получены основные сорта масел.

В виду громадного значения получения масел типа брайт-стоков одновременно с церезином из сураханской нефти, НТС считает необходимым скорейшее окончание грозненских лабораторных исследований по этому вопросу и выработку тех технических приемов, которые могут быть положены в основание для постройки полужаводской установки в Баку.

## О ПРОИЗВОДСТВЕ ВАЗЕЛИНА АМЕРИКАНСКОГО ТИПА ИЗ СУРАХАНСКОЙ НЕФТИ

Доклад В. Л. Шиперовича <sup>1)</sup>

(заслушан на XII заседании сессии 21/I 1929 г.)

Вазелиновый вопрос является сейчас модным вопросом и в лучшем и в худшем смысле этого слова. В лучшем смысле потому, что мы подходим к глубокой рациональной переработке сураханской нефти с одновременным получением ряда ценных продуктов и расширяем вообще ассортимент наших продуктов. В худшем смысле потому, что этот вопрос своим осуществлением запоздал. Разработан он у нас лабораторно очень давно. В этом смысле основная часть сегодняшнего доклада достаточно стара, но заводское осуществление этого вопроса запоздало по разного рода причинам, свойственным всему нашему новому строительству и введению новых производств в особенности. А так как голод на вазелин в СССР, в связи с запрещением его импорта, очень велик, то вопрос сильно обострился.

Вазелиновое производство существует в Азнефти очень давно, несмотря на сообщение в печати (статья „Нефт. Хоз.“), что производство медицинских вазелинов не существует, и что Азнефтью производится только черный вазелин. Это результат недостаточной информации. Производство цветных вазелинов существует в Баку с 1911 г. Оно было налажено еще при Нобеле. Работали тогда на челекенской нефти и получали 70 *t* вазелина в год. Производство идет и ныне, но в количествах, недостаточных для удовлетворения рынка. За прошлый операц. год получено 25 *t* белого и желтого вазелина и 35 *t* черного вазелина. Таким образом, совершенно неправильно утверждение, что в СССР не производится вазелина, кроме черного. Речь может идти только о том, что вазелин нынешнего приготовления неудовлетворителен по качеству. В довоенное время вазелин получался из челекенской нефти. Для этого был принят определенный способ производства: из нефти отгонялся бензин, керосин и часть масляных фракций и остаток подвергался очистке кислотой и флоридином. Этого было достаточно, чтобы получить вазелин удовле-

<sup>1)</sup> Доклад печатается на основе стенограммы.

творительного качества. Но с тех пор, как перешли на иное сырье, на сураханскую нефть, способ производства вазелина не изменяли, а этот способ для сураханской нефти оказался непригодным.

Недостаток современного вазелина заключается, главным образом, в том, что он имеет неустойчивую консистенцию, т. е. изменяющуюся при хранении вазелина. Мы это замечаем при определении температуры каплепадения вазелина по Уббелюде. При хранении вазелина, он разжижается, т. е. та кристаллическая сетка парафина, которая обуславливает полутвердую консистенцию вазелина, нарушается. Жидкие составные части масла, абсорбированные кристаллической сеткой, отделяются от нее, и консистенция вазелина изменяется. Недостаток этот вызывает жалобы потребителей, потому что в медицине вазелин употребляется как основа мазей и, конечно, лекарство, взвешенное в таком вазелине, может отстаиваться и, таким образом, распределение лекарственного вещества в вазелине будет неоднородным. То же самое неудобство встречается и при применении вазелинов в артиллерийском деле, когда вазелин берется для предохранения оружия от ржавления. Малая консистенция этого вазелина способствует тому, что он быстро стекает и, таким образом, является средством, неудобным для предохранения от ржавления.

Для того, чтобы вскрыть недостатки вазелинового промышленного производства, пришлось произвести сравнительное изучение вазелинов заведомо хороших, заграничного производства, и нашего вазелина. Если мы по статьям разберем эти отличия, то они будут для нас весьма ясны. Были сравнены следующие сорта вазелинов: Чизбро довоенной выработки, белый и желтый, американский желтый, американский белый, еще один образец американского желтого. Все эти образцы получены в коллекции из-за границы. Затем имелось четыре образца заводских, нынешнего изготовления из сураханской нефти: белый, желтый и коричневый и, наконец, последний образец из сураханской нефти, полученный в Центральной Химической Лаборатории по методу обогащения.

Обратимся к разным константам. Уд. вес определен при 15° и 60°. В уд. весах основное отличие то, что американский вазелин имеет меньший уд. вес, нежели наш. Из этого можно сделать только один вывод, что эти вазелины приготовлены из других нефтей. Если определять  $t$ -ру каплепадения 2 методами, то получается при наших вазелинах разница, доходящая до 7° С., а в хороших вазелинах, американских и приготовленных по американскому методу из нашего сырья разницы нет. В точках плавления различных вазелинов характерной разницы тоже нет. Как правило, можно сказать, что  $t$ -ра плавления медицинского вазелина слегка превышает  $t$ -ру человеческого тела, но обычно не выше 43—45°. Более высокоплавкими являются технические вазелины. В этом отношении существенной разницы между нашим и заграничным вазелином нет.

Вспышка определялась по Бренкену и Мартенс-Пенскому. Можно сказать, что вспышка американских вазелинов ниже, нежели вспышка наших. Этим обстоятельством нам придется в дальнейшем воспользоваться.

Вязкость, определенная по Энглеру, для заводского сураханского вазелина значительно выше, чем американских и нового сураханского. Весьма существенно иметь представление не только о вязкости, при определенной температуре, но и о температурной кривой вязкости. Пучек кривых вязкости<sup>1</sup>, имеющих более пологую кривую, относится к американским вазелинам; вазелины с более крутой кривой—сураханские, заводского приготовления. В промежутке лежат кривые для искусственных вазелинов и смесей их с естественными. В подробности пока вдаваться не будем, отметим только, что американские вазелины имеют более пологую кривую вязкости.

Относительно зольности есть указания в статье ГИНИ, что наши вазелины обладают гораздо большей зольностью, чем американские. Это утверждение, судя по анализам, неправильно.

Кислотности вазелинов везде очень малы и в них тоже существенного отличия нет, но иодные числа имеют определенные отличия. Если в американских вазелинах иодные числа выражены в единицах, то иодные числа сураханских вазелинов выражены только в десятых долях. Это обстоятельство находится в тесной связи с вопросом очистки этих вазелинов. Имеются сведения, что американские вазелины или вовсе не очищаются кислотой или очищаются мало, в то время как наши вазелины подвергаются кислотной очистке. Непредельные соединения в последнем случае удалены лучше, и это отражается на уменьшении иодного числа. Это имеет значение и для стойкости вазелинов при их хранении. Замечено, что американские вазелины быстрее прогоркают, нежели наши вазелины. Наши заводские вазелины в смысле стойкости лучше американских. В Центральной Химической Лаборатории имеются образцы американских вазелинов, которые за 1 месяц хранения получили резко-кислый запах и сильно потемнели. Этот процесс идет особенно быстро на свету. О различиях цвета вазелинов говорить не стоит, потому что цвет в наших руках, и при желании можно получить любой цвет.

Содержание парафина—это пункт чрезвычайно серьезный. Вазелин Чизбро, оба образца, содержат мало парафина. Такие же данные о фабрикате Чизбро имеются в литературе у Гурвича и у Черножукова. Но нужно сказать, что это были вазелины довоенного приготовления. В остальных новых заграничных вазелинах содержание парафина высокое и выше, чем в нынешних сураханских вазелинах. Максимум, что у нас было, это 22%, а минимум, который наблюдается в американских вазелинах, 24%, при чем иногда доходит до 40%. Что касается характеристики выделенного парафина по точкам плавления и ул. весу, то существенного различия здесь нет.

<sup>1</sup>) Докладчик пользовался при докладе рядом диаграмм и таблиц.

Парафин, выделенный при однократном осаждении по Гольде, не является суммарным содержанием парафина. Это удалось обнаружить опытами, о которых будет речь дальше. Масло, выделенное из вазелина, после отделения парафина, имело разные свойства, причем можно сказать, что вязкость масла из нынешних сураханских вазелинов значительно больше, чем масла из американских вазелинов и из улучшенного сураханского вазелина, приготовленного по новому способу. Это существенное отличие.

Для того, чтобы уяснить себе, играет ли здесь роль только содержание парафина, или также его характеристика, была сделана разгонка вазелинов в вакууме и это определило самую главную разницу между американскими вазелинами и между нашими. Одновременно с этим определился и путь рационализации вазелинового производства. Были взяты вазелины сураханский заводский белый и американский белый. Разгонки были произведены таким образом, что были отобраны четыре равных по весу фракции. Таким образом, вазелин был разбит на 4 погона и один остаток и все они были исследованы по т-рам кипения, уд. весам, содержанию и свойствам парафина. Здесь были сделаны весьма важные наблюдения.

Начнем с т-ры кипения. Первая фракция американского вазелина начинает кипеть при  $190^{\circ}$ , а сураханского—при  $127^{\circ}$ . Вторая фракция начинает кипеть у американского при  $260^{\circ}$ , а у сураханского— $290^{\circ}$ , третья фракция— $294^{\circ}$  и  $320^{\circ}$ , четвертая фракция— $332^{\circ}$  и  $358^{\circ}$ . Таким образом ясно, что фракционный состав этих вазелинов различен.

Уд. веса фракций также сильно отличаются. Уд. вес фракции сураханского вазелина значительно выше, чем американского. Но самое существенное заключается в содержании парафина и его распределении во фракциях. Мы видим, что в первой фракции сураханского вазелина содержится 6% парафина, а в первой фракции американского—13%, во второй фракции сураханского вазелина 9%, а американского 27%, в четвертой сураханского 22%, американского 26%. Вся разница в первых фракциях, а в последних фракциях кривые содержания парафина сблизились. Из этого надлежит сделать вывод, что в американских вазелинах находится широкая фракция масел и широкая фракция парафинов, которые так тесно между собою перемешаны, что их разделение перегонкой становится невозможным даже и вакуум-перегонкой, в то время как в сураханском вазелине в первых фракциях парафина немного, и он концентрируется по преимуществу в последних фракциях. Если это сопоставить с наблюдениями над вспышками и вязкостями, то мы должны сказать, что разница имеется и в самом субстрате, который в американских вазелинах является более широкой фракцией, и в распределении парафинов в вазелиновых фракциях.

Американские вазелины более равномерно насыщены как низкомолекулярными, так и высокомолекулярными парафинами, в то время как наш заводский вазелин беден низкомолекулярными парафинами.

Какие выводы нужно сделать относительно способов производства вазелина и улучшения его качества? Если можно считать доказанным, что в вазелине, получаемом концентрацией сураханского мазута и последующей его очисткой, содержание низкомолекулярного парафина слишком мало, то нужно этот вазелин обогатить парафином, но не любым парафином, а именно парафином соответствующего молекулярного веса. Поэтому, сделана была попытка обогатить вазелин низкомолекулярным парафином из этой же самой нефти.

Исходным материалом была взята отбензиненная сураханская нефть. Можно было взять и мазут, но мы остановились на отбензиненной нефти, так как избегаем при этой операции разбавления лигроином. Для облегчения осаждения парафина при холодном отстаивании, произведена очистка небольшим количеством серной кислоты от 5 до 10% на холоду. После этого нефть нейтрализовалась, промывалась и затем подвергалась холодному отстаиванию. Парафины в значительной доле осаждались на дно и можно было или просто декантировать или центрифугировать, что ведет к ускорению процесса, но существа процесса не изменяет. Слитая сверху депарафинированная нефть подвергалась перегонке и из нее получались все те продукты, которые данной нефти свойственны: обыкновенный керосин, соляровые масла, смазочные масла и в остатке цилиндрическое масло типа вапор. Свойства этого масла таковы: вязкость при 100° С. — 4,3, коксообразование—1,5. Масло это приближается по своим свойствам к пенсильванскому маслу. Соотношение вязкости и вспышки весьма благоприятные, коксуемость малая. Что касается смазочных свойств, то они еще подлежат изучению на машинах и пока можно только предполагать их высокие смазочные качества. Осадок, который получен при холодном отстаивании, является нефтью, обогащенной парафином; мы его концентрировали в перегонном аппарате, и при этом получили вазелин в остатке. Выход его 10—15% на нефть. Выход цилиндрических масел разный, в зависимости от того, какой вязкости и какой вспышки мы желаем достигнуть. Можно считать, что брайт-стоков можно получить от 10 до 20% на исходную нефть. Если нужен был технический вазелин, то вся работа на этом заканчивалась и для товара цветного производилась отбелка флоридином по способу смешения или фильтрации; последний является более экономичным и по этому способу мы работали на нашем заводе. Вазелин, который при этом получался, вполне аналогичен американскому вазелину.

Как известно, главное внешнее отличие американского вазелина, это его тягучесть и неизменяемость консистенции при хранении. Этого теперь удалось добиться. Что касается сырья для вазелинового производства, то всем ясно, насколько велики наши фонды, из которых можно делать вазелин. Имея 3,5 млн. т добычи сураханской нефти, ясно, что мы могли бы вазелином обмазать весь мир, но масштаб этого производства в ближайшее время будет сравнительно небольшой

потому что установку, которая требуется для этого, мы в скором времени оборудовать не сможем. Но уже в настоящее время мы приспособили часть бездействующей аппаратуры парафинового завода для пробного производства, и в ближайшее время, не позже месяца, этот завод будет пущен в ход. Производительность, примерно,  $\frac{1}{2} t$  в день. Главный неприятный момент в этом производстве для Баку, это необходимость холодильной установки, которая при бакинском климате является довольно дорогим накладным расходом. В других климатических условиях производство конечно удешевилось бы, если пользоваться естественным холодом. Мы собираемся работать сезонно, как это практикуется у нас в нафталиновом производстве: зимой—на вазелин, летом—на лед. Возможны разные варианты этого производства. Необязательно исходить из отбензиненной нефти и ее подвергать холодному отстаиванию. Можно подвергать самую нефть, а также растворы мазутов разных концентраций холодному отстаиванию, но тогда мы будем получать осадки неочищенного петролатума. Возможен вариант с получением в осадке озокерита.

Почему мы остановились на отстаивании отбензиненной нефти? Потому что получение сначала мазута, а потом обратное разбавление его лигроином было бы лишней операцией. Мы еще не дошли до глубокой переработки всей сураханской нефти. У нас есть еще значительное количество нефти, которую мы только отбензиниваем и для нас в данном случае отбензиненная нефть есть то же, что обратно разведенный лигроином мазут.

Позволю себе напомнить, что в этом способе переработки для нас, русских нефтяников, ничего необычного нет, и, если его сравнить с ходом переработки на заводе б. Зиллера в Москве, можно увидеть, что здесь прибавилось только холодное отстаивание. Мы будем брать на вазелиновый завод сураханскую отбензиненную нефть с соседнего керосинового завода, очистим и после холодного отстаивания подвергнем обычной разгонке. Я бы сказал, что в случае районирования нефтепереработки есть большой смысл некоторое количество именно сураханской нефти перерабатывать в России, где эта переработка была бы дешевле из-за климатических условий. В связи с этим вопросом, целый ряд интересных наблюдений был сделан нашим сотрудником Шевцовым над строением вазелинов. Он изучал структуру вазелинов в поляризованном свете, изучал влияние концентрации парафина, строения и фракционного состава парафина и среды. К сожалению, во время этого исследования у нас еще не было микрофотографической камеры, так что эти наблюдения зафиксированы не в виде снимков, а зарисованы от руки. Снимки в ближайшее время мы тоже сделаем. Я приведу общие выводы. В поляризованном свете изучались мазки вазелинов. В прениях по докладу Жердевой я уже указывал, что мы пришли к определенному выводу, что эти мазки для изучения кристаллического строения вазелина надо смотреть на пред-

метном стекле, не покрытом покровным стеклом. При соблюдении этой предосторожности можно заметить определенную связь между свойствами вазелина и его кристаллической структурой. Было сделано наблюдение, что хорошо тянущийся вазелин имеет определенную пучковатую структуру парафиновой сетки, характеризующуюся параллельным расположением большинства кристалликов, в то время как плохо тянущийся отличается большей величиной и беспорядочным расположением кристалликов парафина.

Наблюдения над влиянием концентрации в общем сводятся к тому, что есть определенный предел концентрации парафина в вазелине, ниже которого итти нельзя. При малой концентрации парафина консистенция вазелина страдает. Был сделан целый ряд перекрестных опытов, когда из вазелина неудовлетворительного был получен хорошо тянущийся вазелин и наоборот. Опять таки здесь было подтверждено то наблюдение, что не всякий парафин можно прибавлять и получать хороший эффект, а именно надо прибавлять такой парафин, который бы дополнил серию тех парафинов, которые уже содержатся в вазелине. Так, если вазелин неудовлетворительного качества содержит преимущественно высокомолекулярные парафины, то нужно прибавить низкомолекулярные парафины.

Можно ли получить из дистиллатных парафинов хороший вазелин, или для этого требуются обязательно какие то концентраты нефти? Определенно было замечено, что можно и из дистиллатных парафинов получить при определенных условиях вазелин хорошей консистенции. Мы получали такие дистиллатные вазелины, выделяли дистиллатные вазелины из различных масляных фракций, из погонов от вакуум-разгонки вазелина или брали просто дистиллатный американский парафин и, путем сплавления его с неудовлетворительными по консистенции вазелиновыми фракциями, получали при определенных соотношениях между фракционным составом парафина и фракционным составом масел хорошие результаты. Как общее положение, можно было бы высказать следующее: вазелины, полученные таким путем; тем лучше, чем более высокомолекулярное масло и низкомолекулярный парафин были взяты. Чтобы получить хороший вазелин, нужно его составить из определенного масла с парафином, который гонится ниже, чем это масло.

Что касается влияния среды, то, конечно, сохраняется положение, что с вязкой фазой, с вязкой средой, напр., с цилиндровыми маслами парафин даст лучший вазелин, нежели с маловязким маслом. Но само по себе, отдельно взятое, это положение не является решающим. Имеет значение не абсолютное значение вязкости масла, а соотношение между вязкостью, молекулярностью масла и молекулярностью парафинов.

Влияние смол на консистенцию вазелина оказалось не таким большим, как влияние концентрации и молекулярного состава. На этом я заканчиваю свое сообщение о наших лабораторных исследованиях

и тех технических выводов, которые нами сделаны и привели к оборудованию в Азнефти завода для производства вазелина американского типа.

## Вопросы и прения по докладу В. Л. Шиперовича

### Ответы на вопросы

На вопрос Л. Г. Жердевой относительно различия американских и сураханских вазелинов, В. Л. Шиперович привел данные о точках плавления и уд. весах парафинов, выделенных из фракций вакуум-разгонки вазелина. Точки плавления для парафинов, перешедших соответственно в I, II, III и IV фракции— $54^{\circ}$ ,  $62^{\circ}$ ,  $65^{\circ}$ ,  $69^{\circ}$ . Уд. веса выражаются цифрами 0,910, 0,914, 0,920 и 0,920. Слишком малое количество выделенных парафинов не давало возможности сделать более подробные исследования. Наблюдения о содержании низкомолекулярных парафинов подтверждены еще следующими опытами: брались параллельно сураханские и американские вазелины и после того, как один раз был выделен парафин, он осаждался вторично, при этом из сураханских осаждалось масло, а из американских садился только мягкий парафин. Из сураханского вазелина, который дал при первом осаждении 22,5% парафина, была сделана попытка вторично осадить парафин по Гольде и осело тяжелое масло. Это указывает, что нынешний сураханский заводской вазелин содержит в себе масло и высокомолекулярный парафин, а низкомолекулярных—мало.

Вообще отделение парафина от масел настолько несовершенная операция, что говорить о количественном определении парафина и его характеристике преждевременно. Все литературные данные о проценте парафина в вазелинах, которые имеются в нашем распоряжении и основаны на однократном осаждении по Гольде, ошибочны. Малейшее колебание в температуре при осаждении дает также колеблющиеся результаты.

В ответ О. М. Клигерману, В. Л. Шиперович сообщил, что при удалении смол путем предварительной очистки нефти, отбензиненной нефти или мазута небольшим количеством серной кислоты, удаляются те вещества, которые препятствовали осаждению кристаллов парафина. Обессмоленный продукт подвергается охлаждению и выделяет осадок парафина. Здесь очень важно влияние массы и скорости охлаждения. На вопрос о том, осаждается ли парафин или церезин, В. Л. Шиперович ответил, что осадок этот является не таким плотным, чтобы можно было слить начисто нефть с парафина, это только обогащенная парафином нефть и, концентрируя ее, можно получить не парафин, а мазут, обогащенный парафином.

Далее М. Д. Тиличев задал вопрос относительно положения, выказанного докладчиком, что между маслами и парафинами должно быть

определенное соотношение их свойств для получения хорошего вазелина, и указал, что высокомолекулярные церезины не дают кристаллической сетки, тогда как низкомолекулярные дают великолепную кристаллическую сетку.

Докладчик ответил, что присутствие высокомолекулярных парафинов может быть обезврежено присутствием низкомолекулярных парафинов. Можно высокомолекулярные парафины оставить и все таки иметь хороший, по консистенции, вазелин, если есть достаточно низкомолекулярных. Можно также получить хороший вазелин, применяя только мало вязкие масла и низкомолекулярный парафин. Казалось бы, что масло типа трансформаторного должно быть плохой средой, но все таки и на нем можно получить довольно твердую консистенцию. Известное соотношение между маслом и парафином надо понимать в этом смысле.

Что касается возможности получения вазелина из грозненской нефти, то здесь все зависит от распределения парафина во фракциях. Из челекенской нефти получается вазелин даже при способе концентрации. Можно так сконцентрировать эту нефть, что концентрат даст хороший вазелин. На вопрос о том, где лучше получится вазелин, докладчик затрудняется пока ответить, но что из сураханской нефти выгоднее получать, чем из челекенской—это ясно, так как смолистость ее значительно меньше и поэтому стоимость очистки будет меньше, а для грозненской, вероятно, будет больше. Грозненский технический вазелин после фильтрования через флоридиновые фильтры дал вазелин определенно искусственного типа, настолько он был нетягуч и мутен; удаление смол флоридином только ухудшило его качество в смысле гомогенности.

Повидимому, если стремиться получить из грозненской нефти вазелин американского типа, то надо действовать методом обогащения.

### Прения

В прениях после доклада И. А. Куприянов отметил важность вопроса получения вазелина, нынешняя продукция которого не покрывает и 5% спроса.

Н. И. Черножуков считает, что результаты, которые получены Центральной лабораторией, интересны и приводят к выработке товарного медицинского вазелина. Но вопрос, конечно, не вполне решен.

В отношении самого метода получения вазелина и остатков может быть 2 варианта. Первый вариант—получение вазелина и остатков концентрацией и т. д., второй вариант—получение вазелина из широкой фракции дистиллатов выделением части высокоплавких парафинов и концентрацией холодным отстаиванием и т. п.

Это те пути, которые как будто бы рисуются из всех цифр, приводимых докладчиком и ГИНИ по анализу американских вазелинов.

Все же без предварительного выделения высокоплавких парафинов нельзя получить хороший светлый прозрачный вазелин.

В заключительном слове В. Л. Шиперович, отвечая Куприянову, говорит, что разница между налаженным или неналаженным производством мыслится так: если производство выпускает продукцию, потребляемую рынком, то это есть налаженное производство. Если товар не потребляется—неналаженное производство. Если же основываться на количествах выпускаемых товаров, то надо назвать у нас по Куприянову все производства неналаженными, потому что все товары теперь дефицитные. Докладчик считает такой подход не совсем правильным и переходя к ответу Черножукову говорит, что вопрос удаления высокоплавких парафинов связан с теми методами, которые разработаны грозненцами. Конечно, невозможно отрицать, что методы выделения парафинов или церезинов из сураханской нефти и методы получения вазелина, равно как и метод комбинированный, (предложение Черножукова), являются весьма интересными, и только экономическая обстановка покажет, что выгоднее всего получать. Весьма вероятно, что все эти варианты получают осуществление и все будут весьма рентабельны. Здесь не приходится говорить ни о какой конкуренции между этими способами и все будет зависеть от спроса и цен на те или иные товары.

### Резолюция по докладу В. Л. Шиперовича

Вазелиновое производство Азнефти в его нынешнем состоянии требует, благодаря запрещению импорта вазелина, значительного расширения, а также улучшения качества выпускаемого продукта, главным образом, в отношении его консистенции.

Доложенные В. Л. Шиперовичем исследовательские работы Центральной Химической Лаборатории Азнефти выяснили влияние отдельных составных частей вазелинов, причины различия между вазелинами американскими и нынешнего заводского изготовления и определили, таким образом, путь реконструкции вазелинового производства.

НТС считает правильным намеченный в докладе и уже осуществленный ныне Азнефтью на вазелиновом заводе переход на глубокую рациональную переработку сураханской нефти с применением холодного отстаивания, который приводит к одновременной выработке и вазелинов и высокосортных брайт-стоков, не считая обычных выходов легких фракций, в то время как прежний метод концентрации сураханской нефти давал, кроме бензина и керосина, лишь один и потому более дорогой целевой продукт—вазелин.

## ВОПРОСЫ ПРОИЗВОДСТВА МЫЛОНАФТА И АСИДОЛА

Доклад В. Л. Гурвича

(Заслушан на II заседании сессии 20/1 1929 г.)

Все возрастающий спрос на жиры и масла и явный недостаток в них, ощущаемый, главным образом, мыловаренной промышленностью, заставляют обратить серьезное внимание на иные продукты, могущие хотя бы частично заменить эти основные исходные материалы мыловаренной промышленности. Важнейшим и наиболее реальным источником суррогата жиров и масел являются нафтеновые кислоты.

Настоящая работа имеет целью осветить существующее положение производства нафтенных кислот и мыл на заводах Азнефти и дать представление о потенциальных запасах нафтенных кислот в нефтях Апшеронского полуострова.

Способы получения мылонафта и асидола, применяемые в настоящее время. Весь керосиновый дестиллат, получаемый на наших перегонных заводах, непосредственно после кислотной очистки, подвергается ощелачиванию раствором едкого натра крепостью от 6—7° Bé (на I группе заводов) до 10—11° Bé (на II группе). Только на одном заводе, а именно № 1 I группы, после кислотной очистки дается промывка водой, так как очистка ведется в освинцованных мешалках. Раствор едкого натра всюду используется почти полностью, и щелочные отбросы содержат не более 1% свободного едкого натра.

Для получения мылонафта щелочные отбросы подвергаются сначала упариванию в открытых котлах или чанах, обогреваемых огнем и паровыми змеевиками. На суррогатном заводе № 1 I группы раствор упаривается до содержания в нем 30—35% органических веществ, а затем мыла отсаливаются насыщенным раствором поваренной соли. На II группе соль с самого начала упаривания дается также в виде раствора. Отсаливание всюду производится в открытых сковородах с паровыми змеевиками и механическими мешалками, сбивающими массу во избежание перекипания.

В зависимости от крепости щелочных отбросов и содержания в них сульфата натрия, продолжительность всего процесса занимает от 2-3 дней до недели. Испарительная способность наших установок не велика и составляет не более 0,25 т испаренной воды на 1 ст<sup>3</sup> выпарной посуды. Расход топлива велик и равен около 25% от испа-

ТАБЛИЦА 1  
Анализ мылонафта „Л“

	Механич. прим.	% нафтен. кислот + минер. масла	Кислоты. число сырых нафтеных кислот	% минерального масла	% нафтен. кислот опущен.	Кислое число очищен. нафтен. кислот	NaOH		З о л а						
							Общее содержание	Связан.	% зола	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Нер. прим. месь	Воды
Годовая смесь за 1926-27 г.	0,14	54,79	269,8	1,91	52,78	279,5	1,00	10,56	21,7	14,06	0,18	4,18	3,09	0,10	26,74
										64,71	0,82	19,24	14,23	0,49	
	0,11	53,79	265,14	1,16	52,63	271	0,57	10,71	21,4	14,36	0,04	3,76	3,17	0,05	28,5
										67,00	0,17	17,55	14,79	0,21	

ренной воды, что составляет свыше 50%, считая на готовый мылонафт. Качества мылонафта „Л“, вырабатываемого в настоящее время, по анализам Главной Лаборатории I группы приведены в таблице 1.

Обращает на себя внимание повышенное содержание сульфата натрия. Объяснение этому явлению будет дано ниже.

Мылонафт „Т“ готовился заводами Азнефти за последние годы только из газ-ойля. Выщелачивание нафтеных кислот из газ-ойля производилось раствором крепостью 2° Вё—при температуре 60—70°. Мылонафт, полученный таким путем, содержит 7—8% неомыляемых веществ. В пересчете на нафтеные кислоты это составит от 10—12%. При обработке газ-ойля более крепким раствором 5° Вё содержание углеводов возрастает до 20% (считая на кислоты). Хотя нормы и допускают такое содержание неомыляемых примесей, однако, оно отражается на качествах мылонафта „Т“.

Мылонафт из соляровых фракций в настоящее время не готовится. Из них выделяли одно время (в 1924-25 г.) нафтеные кислоты, которые выпускались на рынок под названием асидола „Т“, но в настоящее время асидол „Т“ вырабатывается только из газ-ойля. Разложение щелочных вытяжек производится черной кислотой.

Рационализация производства мылонафта и асидола возможна в следующих направлениях. Необходимо добиться уменьшения содержания сульфата натрия в щелочных отбросах. Существующий в настоящее время примитивный способ концентрирования щелочных отбросов должен уступить место более экономичному. Качество мылонафтов и асидолов может быть повышено в смысле уменьшения содержания в них неомыляемых примесей.

Уменьшение содержания сульфата натрия. Как известно, большое содержание сульфата натрия в щелочных отбросах влечет за собой затруднения как при концентрировании щелочных отбросов, так и при высаливании мыл. Отложение его на стенках вы-

парных чанов и паровых змеевиков сильно замедляет выпарку, увеличивая продолжительность ее в 3—4 раза. Нормальная отсолка затрудняется, и значительные количества сульфата переходят в мылонафт.

Сравнение анализов различных щелочных отбросов и мылонафтов, выделяемых из них, дает следующую картину:

	Завод № 1 I группы	Завод № 2 I группы	Заводы II группы
Содержание сульфата в отбросах . . . . .	1—1,8%	1,7—4,8%	5—7%
Содержание сульфата в мылонафте . . . . .	1%	Вся I гр. 3%	6,5—13%

Мы видим, что щелочные отбросы завода № 1 I группы и полученный из них мылонафт резко отличаются по своему незначительному содержанию сульфата от отбросов и мылонафтов других заводов. Это обстоятельство следует отнести за счет промывки водой после кислотной очистки, которая практикуется на этом заводе. Промывкой достигается также меньший расход едкого натра на нейтрализацию и лучший отстой после нейтрализации.

Следующие данные Главной Лаборатории I группы иллюстрируют вышесказанное:

Исследование керосина, очищавшегося на заводе № 1 I группы:	
Исходный керосин имел кислот.	0,104% $\text{SO}_2 = 1,46 \text{ mg KOH} = 0,52\%$ нафт. кислот
Кислый керосин . . . . .	0,12% $\text{SO}_2$
Керосин, промытый водой, имел	
кислоты . . . . .	0,100% $\text{SO}_2 = 1,40 \text{ mg KOH} = 0,50\%$ нафт. кислот

Мы видим, что расход едкого натра после промывки сократился на 20%; таким образом, введение промывки водой после кислотной очистки явилось бы радикальным средством для устранения сульфата<sup>1)</sup>.

Другим способом борьбы с сульфатом является способ, предложенный недавно Е. В. Стоком и заключающийся в том, что щелочные отбросы подвергаются на холоду, без предварительного упаривания, отсолке поваренной солью. Опыты, проведенные по этому способу как в лаборатории, так и на заводе показали, что содержание сульфата в мылонафте значительно сокращается. Следующие анализы Главной Лаборатории II группы показывают разницу между мылонафтом, приготовленным обычным путем, и приготовленными по способу Стока:

<sup>1)</sup> Однако, в настоящее время отсутствие подходящей посуды для промывки и большая загруженность аппаратуры, не допускающая достаточно длительного отстоя после кислотной очистки, являются главными затруднениями на пути к устранению сульфата.

	Обыкновенный мыло-нафт	Мылонафт, пригото-вл. по способу Стока
Органических веществ . . . . .	49,5%	54,3%
Поваренной соли . . . . .	5,1 „	3,5 „
Сульфат натрия . . . . .	10,2 „	1,4 „

По наружному виду хорошо уплотненный, светло-желтого цвета.

В заводских опытах Стока для высаливания были взяты щелочные отбросы с содержанием 17—18% органических веществ; к ним было прибавлено ½% серной кислоты для нейтрализации свободной щелочи и около 100% (считая на мылонафт) поваренной соли. Размешивание было недостаточно интенсивным, вероятно, потому, что велось ручным способом, вследствие чего в рассоле оставалось около 2% нафтеновых мыл. При хорошем размешивании (напр., в лабораторной посуде) удастся более полное выделение их.

Предложенный Стоком способ дает возможность увеличить производительность завода, так как отпадает длительный процесс выпаривания. Такое же уменьшение содержания сульфата может быть достигнуто так называемой шлифовкой обыкновенного мылонафта.

Способ заключается в том, что к обыкновенному мылонафту, загруженному в котел, прибавляется небольшое количество раствора поваренной соли в горячей воде и в него вводят открытый пар. При этом происходит частичное растворение мылонафта и переход почти всего сульфата в рассол. Около 50% мылонафта остается в верхнем слое. Он обладает хорошей структурой, не содержит вкраплений рассола и анализ его дает следующие результаты:

	Обыкновенный мыло-нафт до „шлифовки“	Мылонафт, полученный „шлифовкой“
Органических веществ . . . . .	46,25%	57,3%
Сульфата . . . . .	8,94 „	1,13 „
Поваренной соли . . . . .	7,41 „	1,53 „

Нафтеновые мыла, оставшиеся в горячем рассоле, выделяются при остывании его и возвращаются в шлифовку со следующей партией мылонафта.

Использование нафтеновых кислот из масляных фракций и удаление неомыляемых примесей. Значительное содержание неомыляемых примесей в сырых нафтеновых кислотах, выделенных из масляных фракций, сильно понижает ценность этих кислот. При выщелачивании тяжелой солярки, даже 1%-м раствором при 75°, практически невозможно сократить количество неомыляемых примесей ниже 20—25%.

Хороших результатов в смысле уменьшения содержания этих примесей в нафтеновых кислотах добился Я. С. Сусанов, использо-

вавший следующее наблюдение, описанное еще в 1914 г. В. Ф. Герром<sup>1)</sup> и им самим<sup>2)</sup>. Часть масел, содержащихся в щелочных вытяжках, из масляных дестиллятов выделяется при разбавлении их керосиновыми щелочными отбросами. Способ, разработанный Сусановым, заключается в том, что к раствору едкого натра крепостью 10° Вé прибавляются щелочные керосиновые отбросы в количестве 6-7 частей на 1 часть сухого едкого натра и этой смесью производится выщелачивание газ-ойля. На газ-ойлевые кислоты приходится, таким образом, 20—25% керосиновых кислот. При этом достигается уменьшение содержания неомыляемых в нафтенowych кислотах до 5% и сокращение расхода топлива на упаривание, благодаря тому, что получают более концентрированные вытяжки. Варка мыла на таком мылонафте дала положительный результат.

Хуже обстоит дело с утилизацией нафтенowych кислот из соляровых фракций, а тем более из фракций смазочных масел. В развитие только что упомянутого способа уменьшения неомыляющихся примесей в нафтенowych кислотах, Сусановым и Турнецом были проведены опыты смешения щелочных отбросов, оставшихся от очистки всех масляных фракций и щелочных вытяжек из газ-ойля и солярки с керосиновыми отбросами. При смешении в такой пропорции, что на 1 часть нафтенowych кислот из масляных фракций приходится 2 части керосино-нафтенowych кислот, удается снизить содержание неомыляемых примесей до 5—6%. При известных условиях возможна варка мыла из полученного мылонафта (марка „К-М“), но все же оно уступает по своим качествам мылу, сваренному из керосино-нафтенowych кислот.

В Центральной Химической Лаборатории Азнефти был разработан способ<sup>3)</sup> полного удаления неомыляемых примесей путем отгонки их с водяным паром в присутствии соли. Однако, надежды, возлагавшиеся на мылонафт „Т“, что он окажется вполне свободным от примеси масел не оправдались и сварить из него хорошее мыло также не удалось. Вопрос об использовании нафтенowych кислот из масляных фракций, начиная с соляровой, в смысле их пригодности для мыловарения, надо считать пока не разрешенным. К работам, посвященным улучшению качества нафтенowych мыл, относится также способ, разработанный Центральной Химической Лабораторией, имеющий целью получение дезодорированного керосинового мылонафта. Заключается он в том, что обыкновенный мылонафт загружается в перегонный куб, туда же прибавляется около 20% поваренной соли, для предупреждения вспенивания мылонафта и затем все летучие примеси отгоняются с водяным паром. По окончании отгонки расплавленный мылонафт,

1) В. Ф. Герр, „Нефт. Дело“ № 3, 1914.

2) Я. С. Сусанов, там же, № 3, 1914.

3) В. Гурвич, „Азерб. Нефт. Хоз.“, № 5, 1926.

вместе с содержащейся в нем солью, спускается прямо в воду. Он высаливается при этом без добавления нового количества соли. Мыло, сваренное на таком мылонафте обычным способом, не имеет запаха, присущего керосиновому мылонафту. Образцы, сохраненные в течение 3 лет, не изменились, и запах не вернулся. Не вернулся запах также и к самому дезодорированному мылонафту.

Концентрирование щелочных отбросов. Применяемый в настоящее время способ концентрирования щелочных отбросов, как уже было указано выше, является весьма примитивным и неэкономичным.

Нагрев производится огнем и паровыми змеевиками и должен вестись медленно, так как усиленное нагревание вызывает вспенивание мыльного раствора. Доводить его поэтому до кипения нельзя. Наличие сульфата натрия в отбросах также сильно затрудняет выпарку, так как он отлагается на жаровых трубах и паровых змеевиках. Расход топлива на существующих установках очень велик и превышает 50%, считая на готовый мылонафт.

Между тем, современная химическая промышленность знает целый ряд вполне разработанных методов концентрирования слабых растворов. Применяемые для этой цели аппараты соединяют в себе значительную экономичность с большой производительностью. Так, напр., имеются аппараты, в которых для испарения воды из растворов непосредственно используются газы горения. Для этой цели применяются установки башенного типа, с орошением или распылением концентрируемого раствора, или вращательные аппараты, в которых создается большая поверхность испарения. Говоря об установках, использующих топочные газы, следует указать прежде всего на способ Гайара для концентрирования слабых растворов серной кислоты. Метод его заключается в том, что раствор серной кислоты распыляется механическими форсунками в одной или нескольких башнях, во встречном или параллельном токе топочных газов.

К другому типу относятся аппараты, в которых растворитель удаляется кипячением, а тепло отходящих паров используется для подогрева исходного продукта<sup>1)</sup>.

Весьма большим распространением, главным образом, в сахарной промышленности, пользуются выпарные вакуум-аппараты, в которых концентрирование ведется в несколько ступеней и каждый следующий агрегат использует тепло паров из предыдущего.

<sup>1)</sup> Такой способ концентрирования щелочных отбросов одно время успешно применялся на суррогатном заводе II группы в 1926-27 г. Концентрирование слабых отбросов велось в паровом котле под давлением в несколько атмосфер, а отходящие пары пропускались по змеевикам, заложенным в открытых сковородах, в которых происходило окончательное уваривание и отсodka. Однако, в виду того, что на стенках котла образуются отложения солей и мыла, работа по такому способу была признана техническим надзором опасной и потому оставлена.

Выбор того или иного метода зависит от свойств раствора, которые нужно сконцентрировать. При концентрировании щелочных отбросов нужно учесть: 1) легкость вспенивания; 2) наличие сульфата и 3) возможность пригорания мылонафта.

Первые два свойства делают затруднительным применение аппаратов, в которых происходит кипение, безразлично будет ли оно происходить под вакуумом, под атмосферным или под повышенным давлением. При использовании топочных газов, введенных непосредственно в испарительную камеру, возникает вопрос о пригорании мыла при высоких температурах. Однако, представляется возможным понизить температуру газов путем разбавления их добавочным воздухом и тем самым избежать пригорания. Такого рода аппараты как вращательные, так в особенности, башенного типа, имеют существенное преимущество перед другими, благодаря своей простоте и достаточной экономичности. Мы решили пойти по этому пути и изучить те условия, при которых может быть избегнуто разложение мыла и достигнута значительная экономия в расходе топлива по сравнению с существующим.

Опыты, проведенные в этом направлении Центральной Химической Лабораторией <sup>1)</sup>, показали полную возможность применения способа концентрации в токе топочных газов для упаривания щелочных отбросов. Приступая к данной работе, мы имели в виду две задачи. Во первых, выработать взамен применяемого в настоящее время способа, такой способ, который будучи простым, в тоже время давал бы значительную экономию в расходе топлива. Во вторых, имелось в виду получение мылонафта в безводном виде, что должно дать экономию на таре и транспорте.

Первую задачу оказалось возможным выполнить на установках двух различных типов.

Одна была сконструирована по образцу башенной установки Гайара. На ней были произведены опыты по двум вариантам. В одном случае распыление щелочных отбросов велось во встречном токе топочных газов, разбавленных добавочным воздухом, в другом случае — в параллельном токе.

Вторая установка была оборудована вращающимся аппаратом с большой поверхностью испарения, в которую также вводились разбавленные воздухом топочные газы.

Наилучшие в смысле производительности и экономичности процесса получены, как и следовало ожидать, при условии, что газы поступают с максимальной температурой (около 500°) и при этом подается такое количество жидкости, чтобы газы горения у выхода были, по возможности, больше насыщены водяными парами. Достигнутый при этих условиях расход топлива (взяв эквивалент 1 м<sup>3</sup> газа = 0,76 кг

<sup>1)</sup> См. В. Шиперович и В. Гурвич. „О рационализации производства мылонафта“, „Азерб. Нефт. Хоз.“, № 12, 1928.

жидкого топлива) составлял 9—10% от испаренной воды. Максимальное концентрирование в один прием доходило до 50% первоначального веса отбросов. Однако, нам представляется более целесообразным концентрирование в два приема, так как это облегчает регулирование процесса.

Максимальная производительность нашей установки равнялась 1,2 t испаренной воды в сутки на 1 m<sup>3</sup> емкости колонны. Малая тяга, создаваемая дымовой трубой, у которой работала пробная установка, не позволила увеличить дальше производительность, но такое форсирование вполне возможно, если создать принудительную тягу при помощи эксгаустера, как это делается на аналогичных концентрационных заводских устройствах по системе Гайара и других.

Приблизительно те же результаты были получены на второй установке, оборудованной вращающимся аппаратом.

Опыты получения безводного мылонафта. Задача получения безводных порошкообразных веществ из растворов вполне разрешена современной техникой. Для этой цели пользуются обширными камерами, в которых из центра или из периферии производится распыление испаряемой жидкости, туда же вводятся горячие газы или воздух.

Как на примеры таких установок укажем на аппараты для получения порошкообразных: молока по способу Müller, Krause и др., каучука по методу Rubber General Co, сульфата натрия и т. п.

Нами была собрана опытная лабораторная установка по образцу аппарата, снабженного дисковым распылителем для получения порошкообразного молока. Безводный порошкообразный мылонафт, получавшийся при этих опытах, имеет слегка желтоватый цвет, занимает большой объем (его сыпучий уд. вес = 0,17), гигроскопичен. Он легко поддается спрессованию и в таком виде не отличается от сплавленного мылонафта, тверд, с поверхности быстро покрывается росой, но вглубь влага проникает очень медленно и, поэтому, при лежании на воздухе он не распыляется. Порошкообразный мылонафт при лежании на воздухе или при смешении с водой, в количестве, соответствующем ее содержанию в обыкновенном мылонафте, приобретает снова консистенцию последнего и по своим качествам ничем от него не отличается.

При получении мылонафта обычным путем, т. е. упариванием отбросов, часть сульфата натрия остается в маточном растворе, при получении же безводного мылонафта весь сульфат остается в последнем. Задача получения безводного мылонафта стоит таким образом в тесной связи с вопросом об удалении сульфата из керосиновых щелочных отбросов.

Рассмотрение результатов, полученных на всех четырех установках, привело к заключению, что в настоящее время для производства следует рекомендовать установку башенного типа, как наиболее простую в конструктивном отношении.

Такая установка легко может быть осуществлена средствами Азнефти и для нее может быть использована старая аппаратура, напр., паровые котлы. Кроме того, применяя в башне параллельный ток распыляемой жидкости и горящих газов, мы можем значительно поднять температуру последних (до 500°) и тем самым достигнуть минимального расхода топлива.

Для большой гибкости установки и приспособленности ее к переработке отбросов различной крепости, при сохранении той же экономичности, следует вести концентрирование в два приема.

На фиг. 1 дана схема такой установки.

ТАБЛИЦА 2

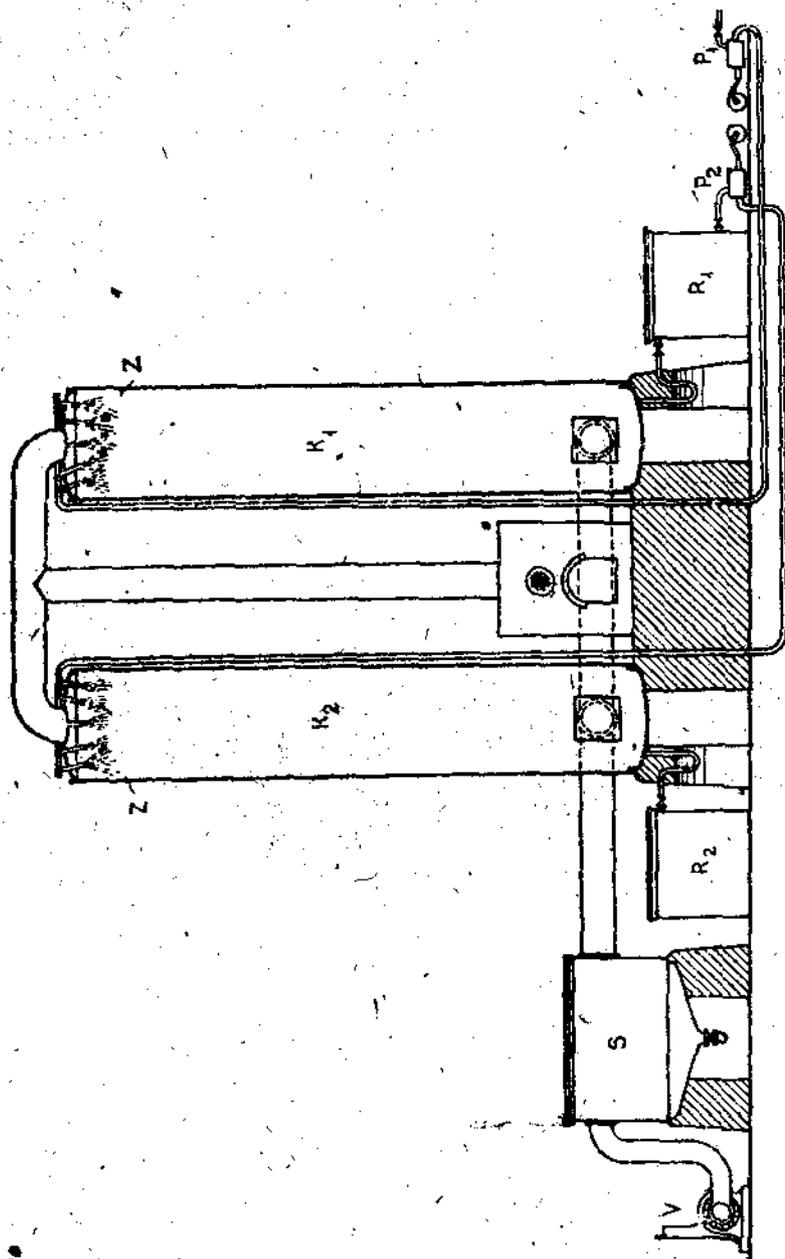
Содержание неф- тевых кислот в ис- ходных щелочных отбросах, в % ве- совых	% воды, которую надо испарить	Выход, в % от исходного щелоч. отбр.		Производительность установки						Готовый мыло- нафт, t в сутки	Расчет топл. в пе- ресчете на жидкое в % от мылонафта
		Концентрат из I башни	Концентрат из II башни	Исходн. ще- лочн. отбро- сы		Концентрат из I башни		Концентрат из II башни			
				kg в час	t в сутки	kg в час	t в сутки	kg в час	t в сутки		
		8	80	60	20	2.000	48	1.200	29		
10	75	62,5	25	2.128	51	1.328	32	528	13	9,3	40,7
12	70	65	30	2.235	55	1.485	36	685	16,5	12,0	31,9
14	65	77,5	35	2.461	59	1.661	40	861	21	15,0	25,1
16	60	70	40	2.666	65	1.366	45	1.066	25,5	18,5	20,4
18	55	72,5	45	2.908	70	2.908	51	1.108	31,5	22,6	16,5
20	50	75	50	3.200	77	2.600	58	1.800	38,5	27,7	13,6
22	45	77,5	55	3.552	88,5	2.752	66,5	195	47	34,2	11,1

В качестве колонн могут быть использованы два старых паровых котла. В качестве топлива будет сжигаться газ в одной печи, общей для обеих колонн. Щелочные отбросы подаются сначала в первую колонну, распыляются здесь при помощи механических форсунок и, смешиваясь с горячими газами, отдают от 25 до 40% содержащейся в них воды. Полученный остаток стекает в промежуточный чан и отсюда подается вторым насосом во вторую колонну, в которой концентрируется до содержания в нем 40% нефтяных кислот. При такой крепости он готов для высаливания. Газы с испарившейся водой из обеих колонн уходят снизу и, пройдя через ловушку для брызг, отсасываются вентилятором.

Для того, чтобы дать представление о производительности такой установки и расходе топлива на ней для отбросов различной крепости, приводим таблицу 2.

К приведенному в последнем столбце расходу топлива следует прибавить еще незначительный расход энергии на вентилятор и насосы, подающие отброс в механические распылители.

Установив вентилятор с большой мощностью, можно пропорционально увеличить производительность установки, поэтому данные, приведенные в таблице 2, следует рассматривать как минимальные. Они



Фиг. 1. Проектируемая установка для концентрирования целочных отбросов.

$P_1$  и  $P_2$  — насосы;  $K_1$  и  $K_2$  — колонны;  $R_1$  и  $R_2$  — резервы;  $S$  — браггостекляшка;  $V$  — расшилитель;  $Z$  — распределитель.

подсчитаны для условия, что тяга будет такая же слабая, как на опытной установке.

Расход топлива на выработку мылонафта „Л“ составляет в настоящее время свыше 50% при среднем содержании нафтенных кис-



ТАБЛИЦА 4

Потенциальные запасы нафтеновых кислот, в т.

	Количество нефти	Запас кислот	Количество керосина	Запас кислот	% керосино-нафтеновых кислот
Нефти, поступающей в переработку . . .	5.814.000	28.280	1.605.000	5.450	80
Нефти, поступающей только для отбензинивания . . . . .	400.000	1.200	120.000	360	5
Не перерабатывающейся вовсе . . .	2.060.000	15.000	206.000	1.030	15
		44.480	1.931.000	6.840	

Так как керосиновый дестиллат целиком идет в очистку, то все кислоты, содержащиеся в нем, используются. Что касается газ-ойля и более тяжелых дестиллатов, то задача возможно полного использования их является весьма существенной, в виду огромного количества их в наших нефтях. Главным затруднением, не позволяющим в настоящее время полностью извлечь их из дестиллатов, хотя бы из газ-ойля, является недостаток в посуде, необходимой как для выщелачивания, так и для выпаривания и отсаливания щелочных вытяжек. Кроме того, нужно отметить недостаточную изученность нафтеновых мыл из масляных фракций, начиная с соляровой. Вопрос о пригодности их для целей мыловарения недостаточно еще выяснен и требует серьезной переработки.

Приведенные выше цифры содержания нафтеновых кислот в бакинских нефтях должны лишь иллюстрировать важность задачи более полной утилизации нафтеновых кислот.

### Выводы

1. Увеличение производства керосина и недостаток в посуде не позволяют дать достаточно продолжительный отстой после кислотной очистки. Этим объясняется наблюдаемое за последний год увеличение содержания сульфата в отбросах и мылонафте.

Для получения мылонафта „Л“ с нормальным содержанием сульфата, т. е. около 1%, нужно ввести промывку водой после кислотной очистки. Это даст кроме того экономию на щелочи и ускорит осаждение ее после нейтрализации.

2. Способ холодного отсаливания может дать хороший результат, при условии соответствующего оборудования суррогатных чанов механическими мешалками.

Эти два пункта указывают возможные пути устранения сульфата.

3. Извлечение нафтеновых кислот из газ-ойля может быть осуществлено по способу, разработанному Сусановым, и применение

его в мыловаренном деле не встретит особых затруднений. Для этого должна быть сокращена выработка мылонафта „Л“ и часть его должна пойти в смеси с газ-ойлевым мылонафтом.

4. Задача использования кислот из более тяжелых фракций для целей мыловарения не может считаться вполне разрешенной. Однако, эти мыла могут найти сбыт в иных отраслях промышленности, где примесь углеводов не играет роли. Так как эти кислоты составляют около половины всех содержащихся в нефти нафтеновых кислот, то задача использования их является весьма важной.

5. Пропускная способность существующих суррогатных установок не допускает увеличения выработки мылонафта из всего газ-ойля и соляровых фракций. При расширении производства мылонафта новые установки должны отвечать требованию большей экономичности, большей пропускной способности и простоты конструкции. Одним из типов такой установки явилась бы установка, работающая по принципу башни Гайара.

6. Большие потенциальные запасы нафтеновых кислот в нефтях Бакинского района настоятельно требуют дальнейшей серьезной разработки способов их извлечения, очистки и утилизации.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КИСЛОТНЫХ ОТБРОСОВ НЕФТЕПЕРЕГОННЫХ ЗАВОДОВ

Доклад К. П. Лихущина

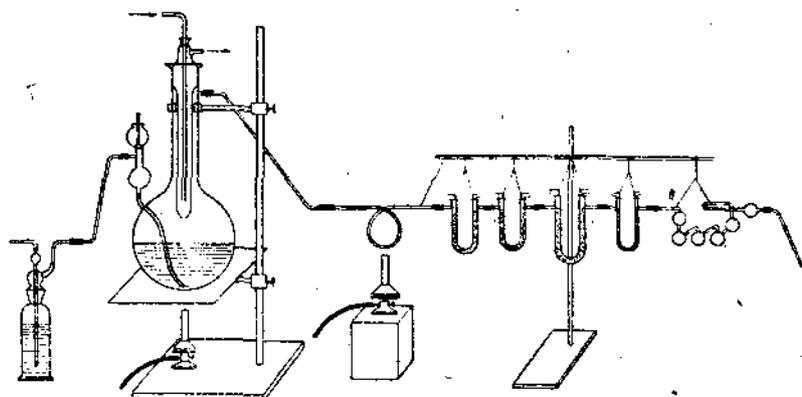
(Заслушан на I заседании 19/1 1929 г.)

Для регенерации свободной серной кислоты, заключающейся в кислотных отбросах очистных установок, необходимо отделить эту свободную серную кислоту от тех органических частей, которые заключаются в отбросах. Эта операция отделения кислоты в случае жидких отбросов, каковыми являются отбросы от очистки бензина и керосина, производится довольно легко разбавлением водою, отстаиванием и последующим отделением нижнего слоя разбавленной или, как принято у нас ее называть, „черной кислоты“ от верхнего слоя органических веществ. Выделение свободной серной кислоты из отбросов от очистки смазочных масел этим способом не удается и для этого случая предложены иные методы, имеющие ту же цель. Из способов, предложенных для этого, наиболее подходящими являются метод Шмитца-Зайденшнура и способ Власенко. Способы эти, я считаю, общеизвестными и потому на их описании я останавливаться не стану.

Наиболее существенными для характеристики „черной кислоты“, полученной из тех или иных кислотных отбросов, является определение степени загрязнения ее органическими веществами, так как от величины этого загрязнения зависит потеря серной кислоты при регенерации, вследствие раскисления ее до сернистого газа.

Для характеристики черной серной кислоты в отношении степени загрязненности органическими веществами, я решил применить метод, позволяющий выражать это загрязнение в процентах углерода. Мне не был известен какой либо метод, рекомендуемый для этой цели, и я решил использовать метод определения углерода в железе, чугуне, стали и т. п., путем окисления органических веществ хромово-серной кислотой. Само определение проводилось в колбе Корлейса или Зеренштрема, а сборка всего аппарата видна на фиг. 1. Самые определения производились следующим образом: в колбу вводилась навеска испытуемой кислоты в количестве 8—10 g (в зависимости от степени загрязнения органическими веществами, навеску приходится брать иногда значительно меньшую). Затем туда же вводилось 20 см<sup>3</sup>

насыщенного раствора хромового ангидрида. Раствор этот предварительно должен быть прокипячен для разрушения органических веществ, могущих быть внесенными при приготовлении раствора, затем, под платиновой спиралью, или заменяющей ее кварцевой трубкой с платинированным асбестом, зажигалась горелка и при помощи насоса через всю систему пропускалась не очень быстрая струя воздуха, при этом в колбу проливалось 80—100  $cm^3$  чистой (бесцветной) серной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в отношении 1:1. Колба обогревалась горелкой, вначале очень слабым пламенем, а затем пламя усиливалось к концу опыта настолько, чтобы содержимое колбы находилось в слабом кипении. Проведение определения по этому способу занимает от 2 до 2½ час. времени.



Фиг. 1.

О степени точности этого метода можно судить по специальным опытам. В этих опытах к серной кислоте, помещенной в колбе, прибавлялся анилин от Кальбаума, выкипавший нацело в пределах менее полу-градуса.

	Опыт 1-й	Опыт 2-й
Навеска анилина . . . . .	0,4407 g	0,2328 g
Получено углекислоты . . . . .	1,2389 .	0,6569 .
Содержание углерода най- дено . . . . .	76,67%	76,96%
Должно быть по теории . . . . .	77,01%	77,01%

Приведенные цифры достаточно красноречиво говорят за точность применявшегося метода.

Кислотные отбросы от очистки бензина: Отбросы от очистки бензина характеризуются следующими данными.

Содержание свободной серной кислоты колеблется от 70,5 до 81,5%, чаще всего от 76,0 до 79,0%. Количество выделяемых при разбавлении водою органических веществ колеблется в пределах 6—10%. Что касается степени загрязнения органическими веществами получаемой черной кислоты, то она колеблется в пределах от 3,0 до 6,5% углерода, считая на моногидрат.

При работе с кислотными отбросами от очистки бензина было установлено, что его надо разбавлять водой до крепости черной кислоты около 40% для того, чтобы выделить из отбросов все удаляемые разбавлением водой органические вещества. Для примера я привожу здесь такой опыт.

Кислые отбросы от очистки бензина 2-го сорта (от работы 23--24 VIII 1928 г.)

Уд. вес  $d_{20}^{20} = 1,6143$ .

Содержание свободной серной кислоты . . . 77,97% (считая на моногидрат)

Содержание углерода в отбросах . . . . . 7,34%

Количество максимально выделяемых органических веществ при разбавлении отбросов водой . . . . . 6,5%

Разбавление вес. количества		Содержание орган. веществ, в % (вес.) на гудрон	Крепость получен. черной кислоты, в % на моногидрат	% сод. С в черн. к-те, считая на кислоту	То же в пе- ресеете на моноги- драт
Отбросов	Воды				
100	40,0	Около 4,0	54,03	2,33	4,41
100	52,5	5,0	47,03	1,97	4,19
100	87,5	6,5	40,83	1,60	3,92
100	106,0	6,5	37,54	1,47	3,92

Последние две строки приведенной таблицы говорят за то, что дальнейшее разбавление водой уже не имеет смысла, так как разбавление это не ведет к большему освобождению серной кислоты от растворенных в ней органических веществ и будет вести лишь к излишней нагрузке регенеративной установки и лишней трате топлива.

Кислотные отбросы от очистки керосина. Отбросы от очистки керосина характеризуются следующими данными: содержание свободной серной кислоты колеблется от 37 до 50%; максимальное содержание выделяемых при разбавлении водой органических соединений колеблется от 15 до 25%. Степень загрязнения получаемой черной кислоты колеблется в пределах от 2,2 до 6,0% углерода, в перерасчете на моногидрат. При работе с кислотными отбросами от очистки керосина нами было установлено, что разбавлять эти отбросы необходимо до 30, приблизительно, процентов содержания  $H_2SO_4$  в черной кислоте.

В качестве примера можно привести следующий опыт:

Кислотные отбросы от очистки керосина (24/x 1928 г.)

Уд. вес отбросов  $d_{20}^{20} = 1,4920$ .

Содержание свободной серной кислоты . . . . . 52,93%

Содержание углерода в остатках . . . . . 13,52%

Количество органических веществ, выделяемых при разбавлении отбросов водой . . . . . 16,8%

Разбавление		Количество выдел. орг. веш. в вес. % на гудрон	Крепость под черной к-ты, в % на моногидрат	% сод. С в черн. к-те	
Отбросы	Вода			Считая на черн. кислоту	В пересчете на моногидрат
100	32,3	Около 11,4	48,24	3,51	7,28
100	43,0	" 13,4	47,66	3,28	6,88
100	66,6	" 15,9	38,41	2,18	5,68
100	94,0	" 16,7	32,91	1,76	5,35
100	113,3	" 16,8	28,87	1,46	5,06

Необходимо отметить, что как при бензиновых, так и при керосиновых отбросах, после разбавления их водой, отстаивания (по возможности в горячем состоянии) и удаления отстоявшегося сверху слоя органического вещества, необходимо их продуть воздухом в горячем же состоянии (80—100°) для удаления растворенных или, может быть, взвешенных органических веществ, а также для завершения омыления эфирокислот, присутствие которых вполне допустимо. Прodelывая это в лаборатории и улавливая то, что отгоняется при этом с током воздуха, мы в приемнике наряду с водою получали еще некоторое количество масла, ближе нами не исследованного. Как такая отдувка отражается на уменьшении степени загрязнения черной кислоты, можно видеть из такого примера: черная кислота, выделенная из отбросов от очистки керосина, содержала до отдувки 3,63% углерода в перерасчете на моногидрат, после отдувки—2,49%.

При исследовании кислотных отбросов от очистки смазочных масел, мы извлекали из них серную кислоту путем отмывки ее небольшими порциями воды, как это предложил Б. Е. Власенко.

Кислотные отбросы от очистки веретенного дестиллата. Содержание свободной  $H_2SO_4$ —35,82%, углерода в отбросах—42,28%. Сделаны три водяные вытяжки при температуре 80°.

	I вытяжка	II вытяжка	III вытяжка
	в %	в %	в %
Количество воды . . . . .	5,0	10,0	10,0
Получено из отбросов черной кислоты . . . . .	23,75	19,17	14,39
Крепость на моногидрат . . . . .	65,85	55,28	41,0
Содержание углерода на чистую к-ту . . . . .	1,19	1,01	0,72
на моногидрат . . . . .	1,81	1,82	1,76
Извлечено моногидрата из отбросов . . . . .	15,63	10,60	5,20

Таким образом, тремя вытяжками из кислотных отбросов извлечено (считая на отбросы) 32,43% серной кислоты, что составит около 90,5% от всего ее количества, заключавшегося в исходном материале.

### Кислотные отбросы от очистки машинного масла

Содержание свободной  $H_2SO_4$  — 29,33%. Содержание углерода в отбросах — 46,53%. Так же, как и в случае отбросов от очистки веретенного масла, было сделано 3 водных вытяжки в тех же условиях.

	I вытяжка	II вытяжка	III вытяжка
	в %	в %	в %
Количество воды . . . . .	10,0	10,0	10,0
Получено из отбросов черной кислоты . . . . .	25,63	12,72	3,89
Крепость кислоты . . . . .	57,93	45,59	10,69
на чистую к-ту . . . . .	0,67	0,45	0,07
Содерж. углерода на моногидрат . . . . .	1,15	0,99	0,66
Извлечено моногидрата от отбросов . . . . .	14,85	5,80	0,41

Тремя вытяжками из отбросов извлечено 21,06%  $H_2SO_4$ , что составит около 72% от количества заключавшегося в отбросах.

Отстаиванием в подогретом состоянии загрязненность черной кислоты из отбросов от очистки смазочных масел может быть снижена на 20—30% (после 4—5-недельного отстаивания).

Если сопоставить загрязненности черной кислоты из разных остатков, получается очень интересная картина, а именно:

Черная кислота из отбросов от очистки бензина содержит 3,0—6,5%, в среднем 4,0% С; от очистки керосина 2,2—6,0%, в среднем 3,5% С; от очистки веретенного масла около 1,8% С; от очистки машинного масла около 1,1% С. Все цифры в пересчете на моногидрат.

Из приведенных данных видно, что черная кислота из отбросов от очистки смазочных масел выгодно выделяется меньшей загрязненностью растворенными в ней органическими веществами и, кроме того, она получается при отмывке ее из остатков значительно большей крепости.

Нельзя было не остановиться над выяснением вопроса о природе этих растворенных в кислоте органических веществ. Попытка выделить их путем извлечения подходящим растворителем показала, что бензин, бензол, толуол, четыреххлористый углерод и скипидар совершенно не извлекают растворенных в кислоте веществ; лучшими в этом отношении являются хлороформ и нитробензол, но более всего извлекают амиловый спирт и „контакт“, прибавляемый в виде водного раствора. И тот и другой реактив, будучи применены для извлечения из черной кислоты загрязняющих ее веществ, значительно их извлекают; об этом можно судить по следующим опытам.

Черная кислота, содержащая 3,76% углерода, считая на моногидрат, при температуре около 60° была обработана — в одном опыте 10-процентным изоамиловым спиртом в течение 15 мин. Черная кислота после такой обработки значительно посветлела, применявшийся же спирт сильно изменился, приняв темную, почти черную окраску. При

исследовании кислоты после этой обработки оказалось, что она уже содержит углерода 2,07% (на моногидрат); таким образом, после такой обработки степень загрязнения была снижена более чем на 40%.

В другом опыте черная кислота обрабатывалась в тех же условиях раствором „контакта“, — обычного товара с содержанием сульфокислот около 40%. Было взято 5% на кислоту. Кислота и после этой обработки осветилась, высоланный же из раствора „контакт“ потемнел. Содержание углерода в кислоте снизилось до 2,4% на моногидрат, т. е. и здесь загрязнение снизилось почти на 40%.

Какой характер могли бы иметь вещества, загрязняющие черную кислоту? Здесь можно было бы предположить наличие сульфокислот, смол и сернокислых солей органических оснований (аминов, производных пиридинового и хинолинового рядов).

Чтобы хоть несколько охарактеризовать химический характер этих органических, присутствующих в черной кислоте веществ, нами были проделаны следующие опыты.

*1-й опыт.* Черная кислота—в количестве 600 *см*<sup>3</sup> или 780 g, полученная из отбросов от очистки керосина, крепостью 37,79% и содержащая: углерода 1,16 или 3,0854 (на моногидрат), азота по Кьельдалю 0,2866 или 0,7584% (в пересчете также на моногидрат), была дважды обработана изоамиловым спиртом (один раз объемной 10%, в другой раз объемной 5%) в течение 20 мин. каждый раз. Обе вытяжки объединены, а растворитель отогнан. Полученное вещество в количестве около 15 g представляло собою черное, при комнатной температуре твердое и даже хрупкое, в достаточной степени, гигроскопическое вещество.

Анализ этого вещества дал следующие результаты:

Углерода . . . . .	51,33%	
Водорода . . . . .	6,42	
Азота . . . . .	2,49	
Серной кислоты . . . . .	41,87	Серы 13,69%, что в пересчете на H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> составит 41,87%.

Сама же кислота, после удаления из нее продуванием при кипячении изоамилового спирта, обладала следующими свойствами:

Крепость . . . . .	47,69%	
Содержание углерода . . . . .	0,4651% или 0,97%	(на моногидрат)
азота . . . . .	0,26%	0,5451%

Этот опыт показал, что описанной обработкой изоамиловым спиртом содержание углерода и азота, заключающихся в загрязняющих веществах, снижается, т. е. происходит значительное извлечение их, но извлечение это не полно. Значительная часть органических и именно содержащих азот веществ остается в кислоте. Это обстоятельство легко можно было объяснить, если допустить, что эти органические вещества сами по себе являются основаниями.

Для проверки этого вполне вероятного допущения было сделано следующее:

*2-й опыт.* Черная кислота была нейтрализована щелочью и затем подвергнута перегонке с паром, в результате чего было получено темно-желтое масло, по цвету приближавшееся к цвету хорошо очищенного машинного. Масло это обладало запахом пиридиновых оснований, прибавляемых к спирту для его деватурации.

Полученный продукт был исследован и получены следующие данные.

Уд. вес  $d_{4,11,8} = 0,9717$ .

Содержание углерода . . . . .	81,95%
водорода . . . . .	10,12%
азота . . . . .	8,40%

Из приведенных данных анализа можно видеть, что полученное нами вещество одного порядка с веществами, выделенными Шестаковым и Хлопиным, т. е. является, вероятно, смесью соединений пиридинового, а может быть, и хиолинового рядов.

Заинтересовавшись обнаруженными азотистыми соединениями, мне хотелось выяснить, все ли они остаются при разбавлении кислотных отбросов водой в получаемой черной кислоте или же они как-то распределяются между нею и всплывающей наверх смолой.

Для этого кислотные отбросы от очистки бензина, предварительное испытание которых на азот показало, что его содержание (по Кьельдалю) равно 0,33%, были разбавлены водой и полученные как черная кислота, так и смола были испытаны на содержание азота, причем оказалось, что азота в смоле содержится 0,3226%, а в кислоте — 0,2087% или в пересчете на моногидрат 0,4266%. Эти данные говорят за то, что азотистые соединения, заключающиеся в кислотных отбросах, при разбавлении отбросов водой распределяются чуть ли не поровну между смолой и черной кислотой.

Дальнейшее, более детальное изучение содержащихся в черной кислоте азотосодержащих соединений, мною не включено в настоящее сообщение, так как это изучение является темой отдельной самостоятельной работы, проводимой у меня в лаборатории и еще не законченной к настоящему времени.

Но все же установление того обстоятельства, что значительная часть веществ, загрязняющих кислоту, по химическому характеру, относится к органическим основаниям, важно в том отношении, что оно дает нам право, вопреки высказывавшимся в этом смысле мнениям, — не ожидать от отпаривания или продолжительного отстоя сильного снижения загрязнения кислоты, так как эти загрязнения химически связаны с растворяющей их кислотой.

Прежде чем перейти к подсчету тех количеств отбросов, которые получаются при работе очистных установок, очищающих как освети-

тельные, так и смазочные масла на нефтеперегонных заводах, я позволю себе вкратце остановиться над вопросом о том, каким способом лучше было бы извлекать свободную серную кислоту из отбросов от очистки смазочных масел. Как я уже упомянул раньше, наиболее подходящими для этого, по моему, являются методы Шмитца и Власенко, но из них по полноте извлечения серной кислоты из отбросов надо будет отдать предпочтение методу Шмитца и вот почему: по методу Власенко из отбросов кислота извлекается не полно и тем меньше ее извлекается, чем тяжелее был очищаемый дистиллат, т. е. чем гуще и удельно тяжелее органическая часть кислотных отбросов; так, напр., из отбросов от очистки веретенного масла кислота извлекается на 85—90%; из отбросов от очистки машинного масла—на 68—72%, из отбросов цилиндрического масла—на 47—52%, а из отбросов от очистки вискозина кислота по этому способу практически совсем не отмывается. Метод же Шмитца характеризуется тем, что, во-первых, при его применении возможно извлекать свободную кислоту из отбросов и от тяжелых смазочных масел (вискозина) и, во-вторых, кислота получается значительно более крепкой, так как в данном случае, в противоположность способу, предлагаемому Власенко, вода не прибавляется, а следовательно, кислота, выделяемая из гудрона, обладает, примерно, той концентрацией, которую она имела в гудроне.

Количества получаемых видов гудрона, содержания в них свободной серной кислоты, видны из нижеследующей таблицы, в которой приведены все относящиеся сюда данные.

Черногородская группа заводов

Очищаемый продукт	в т	Колич. идущей на оч. $H_2O_4$		Колич. пол. отбросов от к-ты		Колич. заключ. в отбросах к-ты	
		в %	в т	в %	в т	в % <sup>1)</sup>	в т <sup>2)</sup>
1. Бензин . . . . .	211.850	0,60	1.265	100	1.265	78	948,7
2. Керосин . . . . .	983.380	0,35	3.442	75	2.681,5	50	1.340,7
3. Веретен. масло „Л“ и „Т“ . . . . .	15.480	4,0	620	150	930	35	325,5
4. Машин. масло . . . . .	140.120	3,5	4.903	220	10.786	30	3.236,0
5. Цилиндр. масло . . . . .	36.300	4,0	1.450	260	3.770	25	942,5
6. Вискозин . . . . .	7.890	14,0	1.100	285	3.135	20	627,0
Итого . . . . .	—	—	12.780 т (около 767 тыс. пуд.)	—	—	—	7.420,0 т = 58,06% (около 445 тыс. пуд.)

1) Количество серной кислоты, заключающейся в отбросах, показано в % моногидрата.

2) Приведенные цифры представляют собою количества моногидрата серной кислоты

## Белогородская группа заводов

Очищаемый продукт	в т	Колич. идущей на оч. H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Колич. пол. отбросов от к-ты		Колич. заключ. в отбросах к-ты	
		в %	в т	в %	в т	в %	в т <sup>1)</sup>
1. Бензин . . . . .	139.890	0,6	706	100	706	87	614,2
2. Керосин . . . . .	518.100	0,35	1.813	75	1.360	68	924,8
3. Веретен. масло „Л“ и „Т“ . . . . .	7.380	4,0	296	150	444	35	155,4
4. Машин. масло . . . . .	90.740	3,5	3.176	220	6.987	30	2.096,1
5. Цилиндр. масло . . . . .	16.640	4,0	666	260	1.731,6	25	432,9
6. Вискозин . . . . .	8.550	14,0	1.200	285	3.420,0	20	684,0
Итого . . . . .	—	—	7.857 т (около 472 тыс. пуд.)	—	—	—	4.907,4 т = 62,46% (около 295 тыс. пуд.)

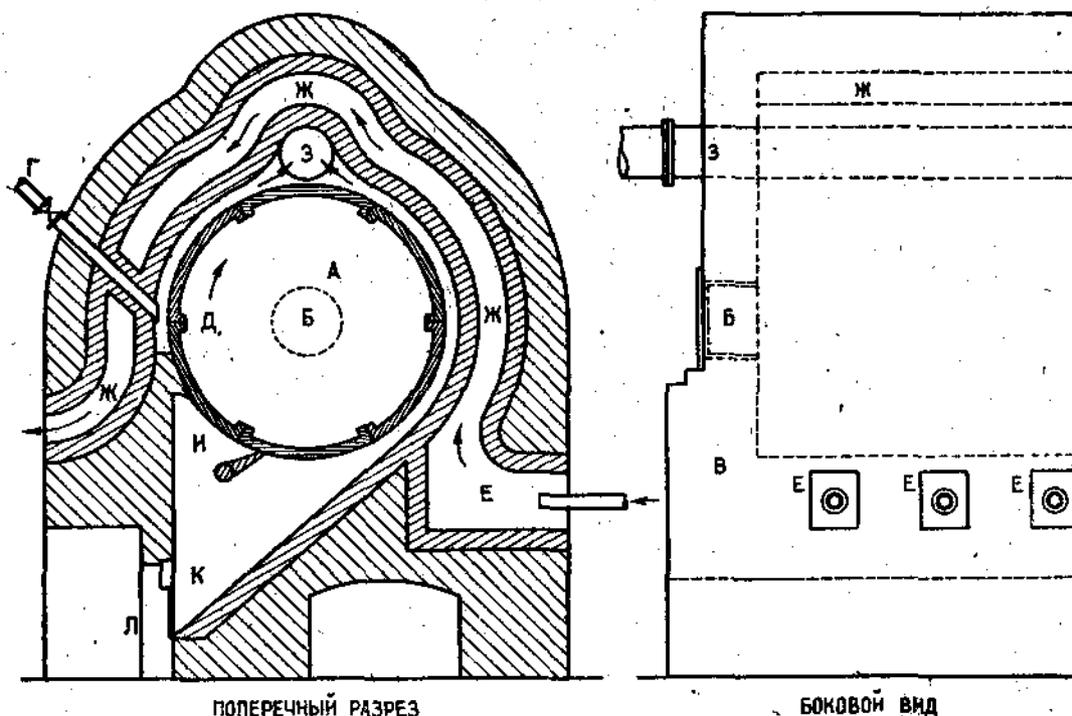
Из этой таблицы видно, что Черногородская группа заводов, применяя на очистку перечисленных продуктов 12.780 т (712.500 пуд.) кислоты, более половины, а именно 58%, получает ее обратно в кислых отбросах неиспользованной. То же самое можно видеть и в приведенных данных, относящихся к Белогородской группе заводов, где количество неиспользованной кислоты доходит до 62%. Количественно же остающиеся в отбросах неиспользованной кислоты по обеим группам заводов, по перечисленным продуктам 12.327 т или около 740 тыс. пуд. в год, т. е. почти что годовой расход кислоты на Черногородской группе заводов. Если же сравнить количества получающихся отбросов от очистки смазочных масел и светлых (бензин—керосин) нефтепродуктов как на одной, так и на другой группе заводов, то можно видеть, что кислоты в отбросах от очистки смазочных масел по обеим группам заводов вдвое больше, чем в отбросах от светлых продуктов, которые мы уже раньше отчасти регенерировали, а теперь собираемся начать перерабатывать нацело. Если нам и удастся в ближайшее время перерабатывать нацело отбросы от очистки светлых продуктов, то ведь это составит, примерно, около трети от всей остающейся в отбросах серной кислоты.

Как я уже упоминал в начале своего сообщения, черная кислота из отбросов от очистки масел обладает и меньшей загрязненностью органическими веществами и, кроме того, она получается более крепкой; эти два обстоятельства реально скажутся при ее регенерации, так как они будут способствовать и меньшей потере на раскисление

<sup>1)</sup> Указанная цифра выражает собою процент неиспользованной кислоты по отношению ко всему количеству взятой на очистку (для всех продуктов по каждой группе заводов) кислоты.

кислоты и меньшему расходу топлива. Указанные преимущества черной кислоты из масляных кислотных отбросов, и то обстоятельство, что нам необходимо, наконец, разрешить вопрос с этими отбросами, угрожающими в конце концов нас затопить, и кроме того, если прибавить сюда и то, что при регенерации мы получим из масляных отбросов солидные количества серной кислоты, должны побудить нас обратить внимание и на переработку кислотных отбросов от очистки смазочных масел.

В заключение настоящего сообщения нельзя не остановиться на тесно связанном с регенерацией кислоты вопросе, — вопросе об утилизации органической части, остающейся после удаления из отбросов серной кислоты. Правда, она может быть переработана и уже отчасти



Фиг. 2.

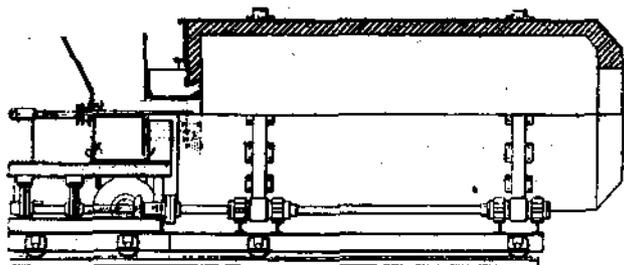
перерабатывается на асфальт, но спрос на асфальт пока не так велик, чтобы была надежда перерабатывать всю органическую часть гудрона в асфальт и потому возникает вопрос об использовании части ее как топлива. Из способов, предложенных для этой цели за последние годы, наиболее интересными, о которых я считаю нужным сообщить, являются: способ, предложенный в 1926 г. нашим сослуживцем В. О. Поповым, и американский способ Дункана.

Способ В. О. Попова состоит в том, что, как это видно из фиг. 2, на нагреваемый чугунный барабан, вращающийся в муфельной печи, поступает кислотная смола; здесь она за время, примерно,  $\frac{3}{4}$  обо-

рота барабана успевает разложиться, дав кокс, летучие масла и газ. Кокс соскабливается с барабана скребком и, падая вниз, собирается в нижней части печи, а летучие продукты по газоотводу идут в холодильники, где конденсирующиеся пары сжижаются и отделяются от газа, поступающего в газгольдер.

Способ этот еще потребует технической разработки, но надо наперед сказать, на основании результатов опытов, проведенных в лаборатории 1-й группы заводов Азнефти над парализом органической части кислотных отбросов, что газ, который будет получаться по этому методу, будет очень богат сероводородом и потому будет нуждаться в очистке.

Американский способ Дункана заключается в следующем: кислые остатки или их органическая часть после отделения кислоты сжигается в специально построенной форсунке. Она состоит (см. фиг. 3) из железного котла, выложенного внутри кирпичом. Он лежит горизонтально. На нем насажены два обода, лежащие на роликах. По виду форсунка напоминает вращающую печь вроде той, что применяется для выработки соды. Передаточный механизм заставляет вращаться всю печь. Топливо подается в один конец печи при посредстве бесконечного лопастного винта переменной скорости. Благодаря вращению, топливо все время перемешивается. Воздух внутри печи впускается в радиальном направлении, благодаря чему достигается полное сгорание топлива. Вся установка обогревает 550-сильный трубчатый паровой котел и потребляет около 4.000 англ. фунт. в час „кислого кокса“, как сказано в описании. Полезный коэффициент установки должен быть достаточно высок, о чем можно судить по количеству углекислоты в топочных газах, достигающему 8—11%.



Фиг. 3.

Конструкция очень остроумная и применение таких или подобных им печей может быть явилось бы для нас выходом, так как дало бы возможность избавиться от громадных залежей старых кислотных отбросов, в случае, если их нельзя будет переработать в асфальт или пек для брикетирования.

Подводя итоги исследованиям, послужившим основанием для настоящего сообщения, надо сказать что:

1) черная кислота из отбросов от очистки бензина и керосина характеризуется наибольшим загрязнением органическими веществами;

2) эти органические вещества в значительной мере состоят из азотистых органических соединений, благодаря своему основному характеру химически связанных с растворяющей их серной кислотой и потому трудно удалимых из нее;

3) черная кислота из отбросов от очистки смазочных масел обладает минимум в половину меньшей загрязненностью и получается значительно более крепкой, чем кислота из отбросов от очистки бензина и керосина;

4) большие количества серной кислоты, заключающейся в отбросах масляной очистки, равно как и только что указанные преимущества черной кислоты, получаемой из них, указывают нам на необходимость и возможность регенерации указанных отбросов. Регенерация эта, при условии использования органической части для изготовления из нее асфальта, пека или, наконец, в качестве топлива при применении механических печей для сжигания этой органической части, получаемой после извлечения кислоты, может быть разрешена достаточно удовлетворительно.

## Вопросы и прения по докладу К. П. Лихушина

### Ответы на вопросы

Доклад К. П. Лихушина вызвал продолжительный обмен мнениями и сопровождался рядом вопросов докладчику. В виду большого объема относящихся сюда материалов, ниже приводятся лишь те ответы докладчика, которые являются как бы дополнительным разъяснением основной части доклада.

В прениях принимало участие свыше 10 членов съезда.

По вопросу о том, какое влияние на свойство кислоты оказывают вещества азотистого характера и не изменяют ли они общей картины очистки керосинового дистиллата, докладчик ответил, что на кислотном заводе сейчас регенерация серной кислоты от очистки бензина производится несколько измененным способом. На этом заводе разбавляют отбросы от очистки бензина не водой, а той 10% кислотой, которая получается в известной части производства. Слой смолы отделяется, и полученная серная кислота закрепляется олеумом. Опыты по очистке такой кислоты велись как раз именно так, что чистили керосин, веретенное масло и машинное масло. Надо сказать, что иногда получались такие результаты, что очистка регенерированной кислоты давала лучший эффект. Эти опыты велись, однако, в лабораторных условиях.

На вопрос относительно отбросов, получающихся при очистке вазелинового дистиллата, докладчик сообщил, что сейчас в этом отношении происходит до некоторой степени революция:—мы переходим на другой способ очистки, и не будет того гудрона, который раньше получался. Старый метод очистки вазелинового дистиллата олеумом

давал гудрон с содержанием 52—57% свободной серной кислоты. Из этого гудрона серная кислота легко удалялась по методу, предложенному Власенко. Черная кислота, получающаяся при этом в смысле ее загрязнения органическими веществами, не отличается от черной кислоты, получаемой от очистки машинного масла.

Метод, предложенный Власенко, хотя и проводился в некоторых местах, но все же есть еще некоторые сомнения в вопросе о самой аппаратуре. Предложены были железные чаны, выложенные свинцом и снабженные воздушной линией для перемешивания всей смеси. Чан при этом изнашивается и это происходит, видимо, потому, что все находится в движении, и это движение способствует разъеданию свинца, и аппаратура не так прочна. Очень может быть, что здесь придется поставить вопрос о материале для создания иной аппаратуры, напр. из кремнистого чугуна.

Пенгу спрашивает, как себя ведут азотистые соединения с кислотой при нагревании воздухом, причем получается разложение кислоты, и интересуется в какой степени это происходит. Влияют ли они при нагревании на свободную кислоту, которая содержится в гудроне, уничтожая ее и в какой степени?

Далее Пенгу указывает, что по данным докладчика процент использования серной кислоты на 1-й и на 2-й группах различен и что на одной группе 58%, а на другой больше 60% остается неиспользованным, и спрашивает, не получается ли это обстоятельство от того, что на одной группе берется более крепкая кислота, а на другой—более слабая.

Пенгу также спрашивает, не производились ли опыты над кислотой отменной от кислотного гудрона по способу Шапиро при растворении гудрона в сольвенции?

Докладчик отвечает, что при выпаривании черной серной кислоты с содержащимися там азотистыми и остальными соединениями наблюдается разложение органических веществ, однако, имеются данные, говорящие за то, что азотистые соединения наиболее устойчивы в отношении окисления серной кислотой.

И. И. Елин предложил докладчику важный вопрос относительно свежести того гудрона, который послужил материалом для исследования. В своем ответе К. П. Лихущин указал, что исследование велось исключительно со свежим продуктом, так как имеются указания на то, что с течением времени содержание серной кислоты в нем падает. По другому вопросу И. И. Елина, докладчик объяснил, что параллельных опытов для сравнения двух способов выделения органической части: промывкой водой и экстрагированием сольвентой не делалось, но докладчик полагает, что метод Шмица будет выгодно отличаться по нескольким соображениям. С одной стороны, при методе Шмица можно выделять кислоту из такого тяжелого гудрона, который мы получаем при очистке вискозинов. Кроме того, при примене-

нии метода Шмица можно получать черную кислоту более крепкую, чем при использовании метода Власенко. Поэтому, метод Шмица, повидимому, лучше метода Власенко.

Конденсация серной кислоты производилась, причем отмечалась возможность нагревания и выпаривания, но не выше  $145^{\circ}$ , что достигалось путем продувания воздуха.

В ответ на вопрос Рустамбекова относительно разъедания аппаратуры кислотной массой, докладчик сообщил, что имеются жалобы на кислое топливо только в отношении разъедания форсунок. Но жалоб на то, что портится аппаратура, слышать не приходилось. Теоретически также нельзя этого ожидать потому, что серная кислота, получающаяся как результат сгорания, не может действовать, если температура газов будет выше  $100^{\circ}$ , т. е. выше т-ры конденсации водяного пара.

### Прения

Прения открыл И. И. Елин, сообщив, что вопрос, который освещался К. П. Лихушиным, имеет для всей нефтепромышленности как для Азнефти, так и для Грознефти и Эмбанефти крайне важное и серьезное значение. Всем известно, что нефтяные тресты обременены кислотными отбросами. Несомненно, что разработка способа утилизации этих отбросов является одной из самых насущных задач. Отбросы эти душат заводы. Применяются различные, иногда нелегальные, способы для того, чтобы от них избавиться. Поэтому, доклад К. П. Лихушина является в высокой степени своевременным и интересным, но требующим некоторого дополнения и некоторых работ. Для восстановления некоторых исторических данных. И. И. Елин указывает, что инженер-технолог А. О. Круповский, который работал на шибавском заводе лет 30—35 тому назад, применял аналогичный способ, т. е. промывку гудрона небольшими порциями воды, размешивание воздухом и подогрев паром. Небольшими порциями кислота сливалась и отвозилась на вагонетках в регенерацию. Но все то, что хорошо и основательно забыто, является новостью. Так что в этом случае, несколько не умаляя заслуг Власенко, который занимался вопросом хорошо забытым и в то же время крайне важным, интересно, в целях восстановления исторической истины в этом деле, это обстоятельство так или иначе отметить. Но не кончается регенерация кислоты только извлечением того, что может извлечь вода. Дальнейшие опыты выпарки кислоты тоже являются вопросом серьезным и довольно трудным. Регенерация серной кислоты, которая производилась 30 лет назад; представлялась операцией тягостной потому, что сливались керосиновые и масляные кислотные отбросы, они наливались в свинцовые чрены, в которых кислота концентрировалась

до 60° Вё. Тогда было замечено, что выпарка керосиновых отбросов является скверной операцией. Теперь выяснилось почему. Но в то время так тщательно и детально не подходили, но замечали всякие факты. Выпарка кислотных из регенерированных отбросов из под керосина была очень неприятной операцией, потому что кислота сильно пенилась. Пена происходила от того, что разлагалось то органическое вещество, которое там было, и выделялась угольная кислота. Человеку приходилось вручную снимать эту пену с чренов и работать в атмосфере, насыщенной сернистым газом, что вело к заболеваниям рабочих. Это обстоятельство должно быть в настоящее время устранено. Может быть способ Фришера даст возможность избавиться от этой неприятности. Опыты необходимо продолжить, необходимо установить разницу между кислотой, полученной от сольвентного способа, и кислотой, полученной от водяного способа, потому что вопрос этот является серьезным. Сольвентный способ является новым способом, имеющим у нас будущее, потому что, в особенности, тягостны отбросы, которые получаются при очистке полугудронов и вапорной смеси. Эти отбросы водой обрабатываются трудно, но раз они поддаются обработке сольвентным способом, то этот способ должен быть проводим. И. И. Елин считает, что наше сегодняшнее заседание должно высказать самые серьезнейшие пожелания о необходимости вести в этом направлении работу и в Азнефти, и в Грознефти, и в Эмбанефти. Здесь по поводу извлечения органических остатков указывалось на 2 способа, на способ, разработанный здешним работником Поповым и американский. Существует третий способ, сейчас разрабатываемый ГИНИ и испытываемый в настоящее время на Константиновском заводе, способ генераторный, где кислые отбросы известными приемами вливаются в раскаленную печь, на какую-либо несгораемую массу (огнеупорный кирпич) и газифируются. Хотя этот способ еще не закончен, но он пока проверяется и является третьим способом, может быть, могущим в дальнейшем как то помочь нам в этом тяжелом деле.

Далее выступил И. И. Гершенгорн. Он указывает, что докладчик остановился, главным образом, на химической стороне вопроса о регенерации кислоты, между тем для нас имеет значение и техническая сторона этого вопроса. В этой области у нас как будто бы очень мало сделано. Не приходится сейчас еще раз повторять то, на чем остановился И. И. Елин по этому вопросу, но все таки полезно еще раз подчеркнуть то обстоятельство, что для нас чрезвычайно важным является освобождение от кислотных отбросов, что в этой области приходится обращать внимание не только на извлечение кислоты и нахождение наилучшего способа для извлечения этой кислоты, но остановиться на другой стороне вопроса, именно на том, что при регенерации кислоты приходится иметь дело с органической частью кислотных отбросов. Этому вопросу некоторое внимание, в свое время, было уделено, но как будто бы теперь уделяется в меньшей мере. Необходимо остановиться на том

обстоятельстве, что, с одной стороны, мы как будто не можем использовать полностью органическую часть этих отбросов для получения асфальта, потому что, как указывали, асфальт не всегда может найти применение. Может быть это положение имеет место и справедливо, если рассматривать этот асфальт как товарный продукт, но если рассматривать его как тяжелый и неиспользуемый отброс нашего производства, который надо куда нибудь девать, то надо еще раз подчеркнуть то обстоятельство, что наши дороги и территория наших заводских районов и Бакинского района в частности оставляют желать много лучшего. Как ни плохи были бы асфальты, полученные при утилизации гудрона, они могли быть использованы для приведения в лучшее состояние наших дорог. В этом случае, безусловно, они оправдали бы себя больше, чем при уничтожении их. Докладчик осветил различные способы регенерации кислоты, но он недостаточно остановился на том, какой же из способов является наилучшим. Совершенно не был освещен тот способ, о котором упоминал И. И. Елян, относительно способа утилизации отбросов при помощи сожжения их в специальных печах. Мы сейчас стоим перед тем, что при проведении в жизнь новых способов очистки мы получаем несколько иного характера отбросы. Как было указано докладчиком, отброс получается в этом случае менее богатым кислотой, но мы еще не знаем, каково будет свойство той кислоты, которая может быть при этом регенерирована и как будет идти регенерация кислоты. Этому вопросу нужно уделить внимание потому, что в ближайшее время мы будем все больше и больше распространять инжекторный способ очистки. Затем, хотелось бы напомнить об одном, как будто бы забытом способе, это о способе Шифрина. По этому способу в свое время значительное количество отбросов использовалось и находило применение далеко за пределами Баку, и если этот способ почему либо в свое время был оставлен, то может быть сейчас можно было бы об этом способе вспомнить, если не для получения таких хороших асфальтов, то может быть для получения таких сортов асфальта, которые могли бы найти применение по крайней мере в нашем Бакинском районе.

Шапиро указывает, что доклад К. П. Лихушина вызвал к себе большой интерес и это весьма понятно, потому что вопрос об использовании кислого гудрона является актуальным и большим вопросом для всей нефтяной промышленности. Но немного ненормальное положение получилось на сессии в связи с тем, что вопрос этот разделен. Сейчас докладывалась только часть этого вопроса, а именно—выделение и утилизация кислоты, и то лишь для части продуктов, где исключены наиболее тяжелые и капризные гудроны.

По поводу замечания К. П. Лихушина, что кислотные асфальты очень скверного качества, следует сказать, что это не совсем так, потому что на основании тех данных, которые у нас имеются, асфальт,

получается очень приличного качества, во всяком случае, по тем нормам, которые сейчас существуют для асфальта, он лучше бинагадийского. Как известно, при выделении кислоты, вода не прибавляется, и поэтому кислота получается максимальной крепости, какой она была в самом кислом гудроне. В этом случае она получается крепче, чем говорят цифры, приведенные докладчиком, а именно, для машинного масла около 75% моногидрата, а для цилиндрического масла получается, примерно, 70%. Объясняется это, конечно, тем, что туда не дается воды и поэтому кислота получается более крепкой. Что касается вопросов регенерации серной кислоты, тут нужно заметить, что в этой переработке при высоких температурах по способу Власенко можно ожидать увеличения количества органических веществ и это как будто бы имеет подтверждение в тех немногочисленных анализах, которые были произведены с кислотой при получении из кислого гудрона обработкой сольвентой. В Главной Лаборатории второй группы были сделаны два анализа кислоты, выделенной сольвентом, которые дали следующий результат. Для кислоты, выделенной из машинного гудрона, содержание органических веществ было, примерно, 0,3, это считая на 50% кислоту, а если пересчитать на моногидрат, это дает 0,6%. Таковую же, примерно, цифру содержания органических веществ, или немного меньшую, давала кислота, полученная при обработке тем же способом смеси гудрона от очистки цилиндрических масел, произведенной в заводских опытах на второй группе. То, что данная кислота содержит значительно меньше органических веществ, чем кислота, которая сейчас берется на установке Фришера, содержащая в среднем 2% на моногидрат, имеет большое значение. Это обстоятельство заслуживает большого внимания, так как каким бы способом мы ни концентрировали эту кислоту, несомненно, что потери на раскисление серной кислоты за счет сгорания органических веществ, будут пропорциональны содержанию этих органических веществ. Шапиро проделал в лаборатории сравнительный опыт концентрации такой кислоты из машинного гудрона, выделенной обработкой сольвентой, и исходной кислоты для установки Фришера в одинаковых лабораторных условиях, причем условия были довольно жесткие: нагрев в колбе доходил до 320° при медленном пропускании воздуха, который пропускался только для того, чтобы улучшить перемешивание. Получился следующий результат: при концентрации исходной кислоты для способа Фришера, содержащей, примерно, около 1,1% органических веществ, выход кислоты, считая моногидрат в полученной кислоте в процентах к моногидрату, содержащемуся в исходной кислоте, был 63%, т. е. мы в этом случае потеряли на раскисление около 37%. В том же случае, когда при аналогичных условиях концентрировалась кислота из машинного кислого гудрона, выход был 77%, а потери, примерно, 23%. Конечно, это сравнение относительно, потому что оно

произведено в лабораторной обстановке, но постольку, поскольку они произведены в одинаковых температурных условиях, мы можем считать, что потери на раскисление при концентрации кислоты, применяемой ныне на фришеровской установке в полтора раза больше, чем при концентрации кислоты, выделенной сольвентой.

Но все же способ концентрации разбавленной серной кислоты, в какой бы аппаратуре она ни производилась, является громоздким для утилизации того громадного количества серной кислоты, которое мы можем выделить из кислого гудрона и, кроме того, очень дорог, так как расход топлива достигает 20%. Нами в Центральной Лаборатории сейчас проводится другой метод использования этой серной кислоты и, как показывают предварительные результаты этих опытов, этот метод обещает быть довольно выгодным и заключается он в том, что черную регенерированную кислоту, с содержанием моногидрата 70—75%, мы не концентрируем, а насыщаем серным ангидридом постольку, поскольку у нас в Баку есть ангидридный завод, где всю серную кислоту, за исключением небольшого процента, получаем в виде  $SO_3$ . Мне кажется, что этот путь будет реальным и даст возможность утилизировать большую часть кислоты именно таким способом. При этом избегается надобность постройки новых установок. Этот способ наиболее легкий. При применении этого способа высказывались такие опасения, не будет ли отлагаться в аппаратуре органическое вещество, загрязняющее аппаратуру. С одной стороны, этот вопрос не является очень актуальным по той причине, что насыщение производится  $SO_3$ , прошедшим контактный аппарат, который наиболее чувствителен ко всякому загрязнению. При экспериментальной проверке опасения не оправдались. Взятая для насыщения регенерированная кислота содержала во взвешенном состоянии небольшое количество органических веществ и при состоянии на стенках аппаратуры получалась пленка из органических веществ. После того, как производилось насыщение  $SO_3$ , эта пленка исчезала. Мы знаем, что органические вещества лучше растворяются в более крепкой кислоте. Поэтому, те органические вещества, которые имеются во взвешенном состоянии, при насыщении растворяются. Мне кажется, что такой способ даст больше результатов и возможность утилизировать большее количество кислоты.

В. Л. Шиперович указывает, что самый главный вопрос при регенерации кислоты, это вопрос ее концентрации и поэтому чрезвычайно ценны те данные, которые накопил К. П. Лихушин и которые привели к выяснению тех специфически вредных веществ, препятствующих концентрации. Из этого надлежит сделать один из двух выводов, т. е. или постараться эти вещества как то удалить, или, если удалить нельзя, то нужно избегать самой концентрации. В этом смысле В. Л. Шиперович присоединяется к словам Шапиро о том, что концентрацию нужно заменить насыщением. Главное возражение, которое делается при этом, это то, что кислотные заводы не могут полностью

переходить на производство  $SO_2$  или крепкого олеума, а должны готовить частью и слабые кислоты. Из этого следует сделать дальнейший вывод: нужно кислотным заводам поработать над тем, чтобы изменить свой режим на максимальный выход ангидрида и концентрировать именно свои слабые кислоты, которые получаются. Есть прекрасный аппарат Кесслера, очень экономно работающий. В Баку до самого последнего времени был такой аппарат Кесслера. Если будут вырабатываться практические предложения, то в них следует выразить такое пожелание, чтобы был разработан вопрос об изменении режима кислотных заводов таким образом, чтобы они могли давать максимальное количество олеума или ангидрида для насыщения черной кислоты.

Далее В. Л. Шиперович касается вопроса использования органической части гудрона и указывает, что здесь открывается очень широкое поле для применения этой асфальтовой части для 2 целей: именно, как топлива и как связывающего вещества для брикетирования угля. Сейчас этот вопрос трестом Донуголь ставится в очень серьезном масштабе. В прежнее время фирма „Нобель“, когда производила опыты утилизации отходов от кислотной очистки масел, имела главной целью выпустить материал для брикетирования. Потребное количество в 11,5 тыс.  $t$  подходит как раз к возможному выпуску продукции из отходов. Таким образом, поле применения органической части для выработки продукта, расценивающегося выше, чем топливо, имеется. Второе применение—как топливо. Вторая часть доклада К. П. Лихушина, в противоположность первой части, имеет оттенок неполноты. Докладчик отчасти познакомил с работой местных работников, отчасти остановился на американских работах, но, по мнению В. Л. Шиперовича, не на самых важных и распространенных. Самым важным в смысле перспектив является утилизация топлива комбинированным путем, с теми некондиционными газ-ойлями, которые получаются как промежуточный продукт крекинга. Эти продукты, подобно сольвенту, тоже обладают целым рядом непредельных соединений, являются хорошими растворителями смол, и вместе с тем расцениваются очень низко. С этими крекинг-продуктами и надо производить смешение отходов, отделение кислоты, растворение органической части и последующую утилизацию верхнего слоя на топливо.

Второй, самый простой, казалось бы, способ—это способ сжигания самих отходов, как они есть. Такие опыты были сделаны мною в Центральной Химической Лаборатории. В. Л. Шиперович упоминает, что переделал топку трубчатого куба, поставил обыкновенные колосники и на них стал сжигать вязкозиновый гудрон кусками. Калорийность гудрона на 20—25% меньше и требует некоторых неудобных манипуляций, сравнительно с жидким топливом, а именно ручного труда, но опыт пока-

зывает, что есть прямой расчет держать лишних кочегаров для того, чтобы топить этим гудроном. Здесь не нужны люди для вывоза гудрона на свалку. Твердым гудроном можно топить непосредственно, без всякой смеси. Таковы, самые важные применения органической части.

Халкевич указывает, что может быть, обсуждаемый на нашем собрании вопрос в значительной степени упростился бы, если бы нефтяная промышленность в лице ее технических сил увязалась бы с другими отраслями нашего народного хозяйства, т. е. шла строго по линии социалистического строительства. В частности, необходимо поставить увязку этого вопроса с сельским хозяйством, которое в Азербайджане должно играть доминирующую роль. Еще в 1912 г. на конгрессе в Вашингтоне Рузвельт сказал (это для нас может звучать парадоксом): „Не забывайте, что Соед. Штаты—страна по преимуществу сельскохозяйственная“. Все эти ваши кислотные отбросы в ближайшее время получат усиленный спрос со стороны сельского хозяйства. Еще в 1907 г. на Охтенских заводах при производстве взрывчатых веществ накапливалась масса кислотных отбросов. [С этими отбросами не знали, что делать. Работами Московского сельскохозяйственного института этот вопрос был благоприятно разрешен. Правда, он не получил практического разрешения до войны, но в настоящее время все эти кислотные отбросы используются для производства суперфосфата, имеющего громадное значение. В Закавказьи, в хлопковых районах, суперфосфатное производство имеет такое же значение, как и вода. В 1913 г. Халкевич обследовал и исследовал вместе со специалистом] департамента земледелия кислотные отбросы на заводах и выяснил их полную пригодность. Лабораторные опыты, правда, проводились в Москве с кислотными отбросами Квятковских нефтеперегонных заводов. Они оказались вполне пригодными для этого производства. Поэтому, те затруднения, которые имеются у Азнефти, в значительной степени отпадут, если будут учтены те мероприятия, которые сейчас наметились СТО и Госпланом относительно увеличения суперфосфатного производства в Союзе. Эта задача поставлена в порядке дня, как боевая задача для поднятия урожайности нашего сельского хозяйства. Следовало обратить внимание на увязку этого вопроса с сельским хозяйством. Может быть, тогда будут разрешены затруднения относительно очистки и переработки. Пермские заводы работают сейчас на чистом серном колчедане, и непонятны затруднения нефтяной промышленности в том отношении, откуда получить чистую серную кислоту. Надо увязать этот вопрос.

И. И. Елин в пятиминутном слове кратко формулирует свои впечатления от того, что слышал. Довольно ясно обрисовалась технически вполне приемлемая схема получения регенерированной кислоты. Из доклада и из того, что сказал Шапиро и из выступлений видно, что если сольвентным способом обрабатываем наши

кислотные отбросы, причем этим сольвентом могут явиться и вещества, полученные от крекинга, то путем насыщения полученной серной кислоты серным ангидридом можно избавиться от самой тяжелой части, от выпаривания полученных водяных растворов кислот. Если этот путь действительно технически даст ожидаемые результаты, то здесь намечается путь для решения весьма тягостного вопроса. Что касается получаемого небольшого количества слабой серной кислоты на контактном заводе, то доведение ее до нужной крепости представляется операцией неизмеримо более легкой, чем операция концентрации выделенной тем или другим способом черной серной кислоты. Этот путь есть тот путь, который должен быть всесторонне технически освещен, разработан и, может быть, даст нужное решение. Что касается соображения о том, что эта отбросная кислота может быть утилизирована для других целей, то это соображение имеет свою ценность, но нужно знать, что серная кислота нам нужна самим. Едва ли при правильной постановке этого дела у нас останется избыток кислоты, которая может быть отдана на сторону. Вся кислота уйдет для собственных нужд. Мы сейчас намечаем эти технические пути, они дадут возможность реально и без особых неприятностей как в смысле здоровья работников, так и в смысле аппаратуры подойти к решению этого вопроса о насыщении полученной черной кислоты серным ангидридом или крепким олеумом. Вопрос техники не очень сложного характера. Тот путь, который сейчас вырисовался, как будто бы является одним из очень доступных и очень хороших. Необходимы всесторонняя его проверка и всестороннее освещение.

#### Заключительное слово докладчика

По поводу доводов, выдвинутых И. И. Елиным, можно сказать, что он в своем выступлении сказал о том, что способ ГИНИ имеет целью превращение этого отброса в газ, но я рассказал о способе, предложенном Поповым, который имеет ту же цель. Эти способы являются как бы аналогичными. Способ Шмица, разработанный прежней фирмой „Нобель“ с 1910 г. по 1912 г., был как раз, как правильно отметил В. Л. Шиперович, выдвинут запросом каменноугольных предприятий, работавших на Юге России и не знавших, что делать с каменноугольной мелочью. Тогда был выдвинут вопрос о том, не найдет ли возможным нефтяная промышленность вырабатывать соответствующий продукт, подходящий для каменноугольной мелочи. С этой целью и был разработан метод Шмица. Единственное препятствие к осуществлению этого тогда заключалось в отсутствии подходящего растворителя. Этот растворитель приходилось выписывать через всю Россию для того, чтобы иметь на месте и перерабатывать гудрон. Сейчас обстоятельства изменились, в виду наличия здесь пиролитических заводов. Мы можем этот метод осуществить и работать им.

Остановлюсь еще на некоторых соображениях, высказанных т. Шапиро и на данных, приведенных им. Он говорит, что полученная им кислота, исследованная и полученная по способу Шмица, содержит 0,3 углерода и получена она из машинного дистиллата. Он говорил также, что из машинного дистиллата черная кислота получается с содержанием 75% серной кислоты. Я склонен отсюда заключить, что исследованная им кислота была уже им разбавлена до 50% после того, когда была выделена, иными словами, путем растворения было выделено известное количество органических веществ. Он привел пример, что при концентрации такой серной кислоты олеумом, пленка растворяется, а при разбавлении на 50% она должна выделяться; исследовалась, следовательно, серная кислота значительно более обедненная. Один раз я имел случай проверить такую кислоту, полученную методом Шмица. Но я на этом опыте, как единственном, настаивать не буду, она была получена в лаборатории при работе Власенко. Тогда содержание углерода в этой кислоте было, насколько память мне не изменяет, при концентрации около 70% содержания  $H_2SO_4$ , 0,65% углерода. Я думаю, что кислота, выделяемая методом Шмица, будет в отношении загрязнения характеризоваться теми же числами, получаемыми для кислоты, выделенной по методу Власенко.

Относительно выступления Халкевича о том, чтобы использовать серную кислоту для производства суперфосфата, я думаю, что это соображение может быть принято во внимание на батумских заводах, где водным путем, благодаря дешевому тарифу, можно получать фосфориты и перерабатывать их в суперфосфаты, используя для этого черную кислоту.

### Резолюция по докладу К. П. Лихушина

В кислотных отбросах от очистки нефтепродуктов серной кислотой остается в среднем до 50% всей кислоты, не вошедшей в реакцию. Эти отбросы являются непрерывно возрастающим, весьма тягостным балластом производства.

Некоторые заводы уже в настоящее время находятся в сильном затруднении при подыскании места для их свалки.

Между тем, недостаток в серной кислоте, переживаемый промышленностью, и быстро растущий спрос на различные битуминозные материалы, могущие быть полученными из органической части кислотных отбросов, заставляют срочно обратиться к использованию этих отбросов.

К. П. Лихушин в своем докладе дал достаточно полную характеристику кислотных отбросов и наметил перспективы регенерации из них кислоты.

Весьма ценной частью сообщения является указание докладчика об изолировании им того специфического органического вещества—азотистого основания, которое является главной причиной затрудне-

ний при концентрации регенерированной кислоты, и которое ошибочно пытались выделить излишним разбавлением водой и нагреванием.

Кроме того, весьма важно указание докладчика на преимущества черной кислоты, получаемой из отходов смазочных масел как в количественном, так и в качественном отношении.

Считая, что вопрос об использовании кислотных отходов на-зред с очевидностью, НТС находит необходимым широко использовать материал доклада для практической работы.

Для накопления материала по изучению кислотных отходов других районов, НТС признает желательным проведение работ, аналогичных осуществленным докладчиком, с кислотными отходами от очистки нефтепродуктов из бакинских нефтей.

Принимая во внимание, что сольвентный способ:

1) является в настоящий момент одним из наиболее удобных способов регенерации серной кислоты, так как он дает возможность утилизировать как кислоту, так и органическую часть из любого вида кислотных отходов, причем кислота получается более крепкой, чем при водяном способе, и

2) что, кроме того, сольвентный способ дает возможность централизовать использование отходов,

НТС считает необходимым осуществление этого способа в заводском масштабе.

Так как в прениях выяснилась целесообразность перехода от концентрации, путем упаривания регенерированной кислоты, на ее насыщение серным ангидридом, НТС считает необходимым проработать вопрос о согласовании работы ангидридного завода с работой регенерационных установок.

Необходимо отметить также возможность непосредственного использования кислотных отходов от очистки бензина и керосина или очистки ими мазута для вискозинов (способ А. Ф. Воробьева).

НТС отмечает также необходимость продолжения заводских опытов по утилизации кислого гудрона способом ГИНИ, с целью выявления их экономической целесообразности.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КИСЛОТНЫХ ОТБРОСОВ ПО СПОСОБУ ФРИШЕРА

Доклад В. Д. Рейснера

(заслушан на I заседании сессии 19/I 1929 г.).

Кислотные отбросы находятся в значительных количествах на заводах по переработке нефтяных продуктов. Общее количество расходуемой серной кислоты по одной 2-й группе заводов Азнефти доходит до 10.000 *t* в год.

Вопрос регенерации кислотных отбросов является существенно необходимым с точки зрения рационализации производства, с одной стороны, и с точки зрения опасности спуска в сточные каналы и ловушки, с другой. Так, напр., кислотные отбросы содержат в себе от 30 до 70% неиспользованной серной кислоты, остальное приходится на нефтяную смолу, выделяемую при их разложении водой и паром. Опасность со стороны кислотных отбросов заключается в том, что кислотные отбросы, попадая в общие каналы, соприкасаются с трубопроводами, пропитывают почву, на которой находятся различные установки и даже, попадая в море при наличии благоприятных условий, всасываются насосами и подаются вместе с морской водой в холодильники и паровые котлы, что в истории заводов неоднократно наблюдалось. Не менее неприятен случай попадания кислотных отбросов в ловушки, где они портят качество нефтяных продуктов.

До сего времени в Баку применялись немногочисленные установки, имеющие целью регенерацию серной кислоты из кислотных отбросов. Чаще всего для этого устанавливается ряд выпарных ящиков, подогреваемых снизу и сообщающихся между собою сифонами. В этих ящиках происходит медленная концентрация кислотных отбросов, не доходящая выше 90% и сопровождающаяся значительным выделением смол, которые счерпываются сверху вручную. Окончательная концентрация производилась различными способами: или в стеклянных ретортах, засыпанных песком, или в платиновой чашке, а в последнее время прибавлением дымящейся серной кислоты до желаемой концентрации, или насыщением серным ангидридом.

Количество серной кислоты, расходуемой по сортам нефтепродуктов, может быть видно из нижеследующей таблицы:

	% кислоты на очищае- мый прод.	Годовой расход кислоты, в т	% кислоты по сортам
Бензин . . . . .	1,05	989,5	10,34
Керосин эксп. . . . .	0,4	1.137,6	12
морск. . . . .	0,4	1.040	10,9
Веретен. масло . . . . .	3,4	245,2	2,15
Машинное . . . . .	3,2	1.154,2	12,1
эксп. . . . .	3,4	2.753,4	29,0
Цилиндр. масло . . . . .	4,8	646,6	6,8
Трансформ. масло . . . . .	10,6	141,7	1,5
Вискозин . . . . .	16,0	1.464,5	15,2
Всего . . . . .	—	9,572,6	100,0

По своему составу получаемые кислотные отбросы могут быть разделены на три группы:

1) Кислотные отбросы бензина и керосина, дающие, главным образом, свободную серную кислоту от 70% и выше и от 20% полужидкой асфальтовой массы. Количество этих отбросов составляет 2.127 т в год, т. е. 33,25% от общего расхода кислоты по группе. Эти отбросы поступают в настоящее время на регенерацию серной кислоты в установке Фришера, а выделяющиеся смолы не утилизируются. Кислотные отбросы применяются также на промыслах Биби-Эйбата для разрушения эмульсии. Кислотные отбросы бензина в последнее время поступают для приготовления вискозинов.

2) Кислотные отбросы от веретенного, машинного, цилиндрического и трансформаторного масел содержат значительное количество смол и составляют 6.273,6 т в год, т. е. 49,55% общего расхода.

Эти масляные отбросы поступают частично на приготовление так называемых кислых асфальтов. Операция заключается в удалении серной кислоты при помощи высокой температуры, продувки воздухом и паром. К ним применяется также способ нейтрализации масляными щелочными отбросами и испытывается экстракция смол растворителями (как то, сольвент) с отгоном последнего; этот последний способ дает возможность выделить серную кислоту отдельно и пустить на регенерацию. Во второй группе проводится в жизнь полная утилизация масляных кислотных отбросов на получение кислого топлива, но серная кислота пока не регенерируется.

3) Кислотные отбросы от очистки вискозина составляют в год 1.464,5 т; т. е. 16% от общего расхода. Эти отбросы почти твердые, трудно разлагаемые, состоят из 30% кислоты и 70% смолы с точкой плавления 70°. Вискозиновые отбросы в настоящее время только частично разбавлены соляжкой при повышенной температуре и частично нейтрализацией белыми водами на получение кислого топлива. Главная часть кислотных отбросов накапливается на территории завода в такой массе, что ставит под угрозу дальнейшую продукцию вискозина. Регенерация кислых отбросов весьма тяжела, вследствие высокой точки плавления смол и их огромной вязкости, что вызывает необходимость значительного разбавления их соляжкой.

## Аппаратура для предварительной обработки кислотных отбросов

В виду того, что по договору с фирмой Фришер свойства кислотных отбросов, поступающих на переработку, должны удовлетворять известным требованиям (крепость кислоты не менее 50% и содержание углерода должно быть возможно низким, не более 1%), то пришлось установить дополнительную аппаратуру для освобождения кислого гудрона от избытка смол и доведения концентрации до 50%.

Аппаратура эта состоит из:

- 1) 4 лежачих котлов, емкостью по 1.500 пуд.—24,6 t каждый, куда поступают керосиновые и бензиновые кислые отбросы с заводов.
- 2) 3 чанов, емкостью по 1.200 пуд., т. е. 20 t, опаянных свинцом, в которых производится разбавление кислоты шолларской водой и предварительный отогрев для отделения части смол.
- 3) 2 чанов, опаянных свинцом, емкостью 800 пуд., т. е. 13 t с паровыми свинцовыми змеевиками, с воздушной линией для продувки, где производится концентрация до 50% и окончательное отделение смол.

### Работа аппаратуры по предварительной обработке

Свойства поступающих кислотных отбросов

	% кислоты титрованием	Уд. вес	Орг. веш., извлеченных бензолом
Керосиновые . . . . .	69,6	1,572	5,54
"    "    "    "    "	66,19	1,561	7,90
"    "    "    "    "	68,88	1,575	7,09
"    "    "    "    "	70,32	1,584	9,80
Бензиновые . . . . .	57,06	1,738	1,75
"    "    "    "    "	88,26	1,746	0,685

За декабрь месяц 1928 г. было взято 113 t керосиновых и бензиновых отбросов, с содержанием 70% моногидрата. При разбавлении водой было получено 108 t кислоты крепостью, считая на моногидрат, 43%, что составляет потерю на моногидрат в кислоте 8,6%. После концентрации разбавленной кислоты с 43 до 52,8% общее количество моногидрата падает на 16% при вторичном выделении смол. Таким образом, общая потеря при разбавлении и предварительной концентрации доходит до 24,6%, т. е. теряется почти 4 часть кислоты.

Работа по разбавлению и концентрации кислотных отбросов за январь месяц показала значительное сокращение потери кислоты, с 24% она упала до 11%, что объясняется, с одной стороны, более строгим учетом количества и свойств отбросов и, с другой стороны, улучшением аппаратуры для спуска и отделения кислоты от смол.

Время, расходуемое на разбавление и предварительный подогрев, равняется 3 часам, температура при этом доводится до 80°. Время на концентрацию равно приблизительно 10—22 часам, и температура

подымается не выше 120°. Готовая разбавленная кислота, освобожденная от выделившихся смол, поступает в распределительный чан на установку Фришера с помощью монжюса.

Количество выделившихся смол точно не поддается учету и спускается в специальную канаву пока без утилизации.

	Состав смола из испарителя	Из чана для разбавления
Уд. вес . . . . .	1,210	1,1019
Серв. кислота . . . . .	15%	15,04%
Т-ра разм. по Кремер-Сарнову . . . . .	25°	ниже 10°
Асфальтены . . . . .	42,74	21,67
Растворим. в спирте . . . . .	29,83	—

### Описание установки Фришера

Установка Фришера рассчитана на переработку 2.400 *t* кислотных отбросов в год и включает следующие части:

1) Котел из кислото-упорного чугуна с крышкой на болтах, длина—3.500 *mm*, ширина—2.500 *mm*, высота—1.000 *mm* и толщина стен—50 *mm*, имеющий 3 люка сверху.

Один люк с внутренним диаметром 200 *mm* для соединения с рекуператором; второй люк с внутренним диаметром 450 *mm* для чистки котла; третий люк с диаметром 100 *mm* запасной для особого назначения, пока закрытый наглухо, и одна спускная труба на уровне 500 *mm*, диаметром 160 *mm*, для готовой концентрированной кислоты, соединенная с холодильниками.

Емкость чугунного котла до сливной трубы составляет 2,5 *t* воды, а в переводе на моногидрат 4,5 *t*. Вес котла с крышкой равняется 13.600 *kg*. Котел этот лежит на специальных боковых лапах, на чугунных кислото-упорных балках, вмазанных в печь из огнеупорного кирпича, закрыт сверху кислото-упорными чугунными плитами. Печь обогревается двумя форсунками системы Кертинга. Топочные газы вначале проходят под сводом к задней стороне кладки, где, подымаясь вверх, идут обратно и омывают чашу снизу. Дойдя до передней части кладки, они вновь подымаются и идут обратно, омывая чашу сверху, после чего, опускаясь вниз, выходят по специальному каналу в боров.

Котел сообщается с рекуператором коленчатой трубой из кислото-упорного чугуна снаружи и из кислото-упорной глины внутри с внутренним диаметром 200 *mm*.

2) Рекуператор состоит из высокого цилиндра, составленного из десяти частей, сделанных из кислото-упорной обожженной глины, и включает следующие части: 1—нижняя часть, имеющая дно и боковое отверстие для соединения с котлом; 2—семи поставленных один на другой цилиндров, высотой 500 *mm* каждый и 3—верхняя часть, имеющая свинцовую крышку, снабженную 8 распределительными

трубочками, через которые поступает кислота из звездообразного восьмиконечного распределителя через предохранительные колпачки. Общая высота рекуператора 4.670 *mm*, внутренним диаметром внизу 1.100 *mm*, сверху 1.300 *mm* и толщина от 150 до 100 *mm*. Соединение швов промазано специальной замазкой из шамота с жидким стеклом, а вся колонна обшита свинцовыми листами, пропаянными герметически и имеет снаружи укрепляющие свинцовые скобы. Рекуператор заполнен мелко раздробленным кварцем (величина зерна 20—25 *mm*, содержание кремнезема 98,3%). Нижняя часть охлаждается кольцевым оросителем. Рекуператор соединен с фильтром трубой из кислотоупорной обожженной глины с внутренним диаметром 200 *mm*, выходящей из верхней боковой части.

3) Фильтр высотой 2.750 *mm*, диаметром 1.200 *mm* и толщиной 125 *mm*. Фильтр состоит из цилиндра, сложенного из специального фасонного кислото-упорного кирпича, обложенного свинцом и наполненного мелким кварцем. Фильтр имеет входящую сверху и выходящую снизу трубу, сложенную из отдельных кислото-упорных цилиндров с раструбами, диаметром 200 *mm*, которые скреплены между собой специальными деревянными хомутами и железными скобами. Труба эта имеет общую длину 5 *m* и ведет к конденсационному сосуду. Внизу фильтра поставлена свинцовая труба, отводящая снизу конденсат в чан для разбавления.

4) Конденсационный сосуд представляет большой кувшин из кислото-упорной обожженной глины, емкостью 400 *l* и имеет сверху два отверстия для входящей и выходящей трубы, а снизу и посередине две свинцовых отводящих трубы для стока конденсационной воды. Этот глиняный конденсационный сосуд соединен короткой трубой с эксгаустором.

5) Эксгаустор является мощным вентилятором нормального типа с диаметром крыльев около 400 *cm*, делающий 800 об. в мин. и приводимый в движение от электромотора. Особенностью этого эксгаустора является то обстоятельство, что все его части и внутренняя отделка, кроме главной оси, как то: кожух, вводное и выводное отверстия, изогнутые крылья сделаны из кислото-упорной обожженной глины, а ось покрыта кислото-упорной глиной.

Вентилятор соединен с выкидной трубой, которая, пройдя небольшой гидравлический затвор для стока конденсирующейся жидкости, подымается вверх на высоту 16 *m*, выше крыши здания. Спускная труба из котла соединена с 3 свинцовыми цилиндрическими холодильниками. Первый охлаждается стекающей сверху водой по наружным стенкам до 1.350, второй снабжен двойными стенками для охлаждения протекающей водой, смывающей внутренний цилиндр, и третий охлаждается свинцовым змеевиком до 30° С., через который протекает холодная вода.

### Описание работы установки Фришера

При пуске в ход котел предварительно наполняется крепкой кислотой до уровня спускной трубы и производится обогрев последнего с помощью форсунок до температуры на шлеме 280—300°. Пары и газы из котла поднимаются по шлемовой трубе в рекуператор и обогревают последний. При достаточном нагреве котла и рекуператора производится пуск в ход вентилятора и поступление слабой кислоты через верхнее отверстие рекуператора. Слабая кислота медленно стекает по раздробленному кварцу вниз, на встречу поднимающимся горячим парам и газам из котла. Таким образом, рекуператор является мощной концентрационной колонной с большой поверхностью, где по принципу противотока холодная кислота, падающая сверху, нагревается, теряя воду, а горячие газы, идущие ей навстречу, отдают свою теплоту и выходят в фильтр.

Контроль и регулировка процесса регенерации производится по следующим данным: температура—а) в котле, измеряемая на шлеме, держится в пределах 280—320°; б) отходящих газов из рекуператора 100—110°; в) отходящих газов из фильтра 60—70°; г) газов эксгаустора при взбрызгивании внутрь морской воды 25—30°.

Давление измеряется в миллиметрах водяного столба и колеблется в узких пределах от 10 до 11 *mm*.

Скорость поступления кислоты в рекуператор не более 234 *kg* в час, что составляет в сутки около 5 *t*, а также выходящей регенерированной кислоты через холодильники.

Расход топлива равен в сутки 825 до 850 *kg* на обогрев котла.

### Исследование кислоты, поступающей в регенерацию

Качество кислоты определялось на содержание моногидрата титрованием и углерода—методом сжигания по Корлейсу.

Эти данные изложены в нижеследующей таблице:

Число и месяц	Содержание моногидр., в %	Уд. вес	°Be	Содержание углерода
2/ХII 1928 г.	51,15	1,410	41,8	0,9076
3/ХII	68	1,380	39,6	1,0947
4/ХII	51,15	1,410	41,92	0,9756
9/ХII	51,15	1,410	41,92	0,9756
16/ХII	51,66	1,415	42,3	1,1520
6/И 1929 г.	52,86	1,425	43,1	1,096
23/И	48,53	1,385	40	0,895

Исследование кислоты, получаемой после регенерации:

/ХII	94,55	1,8378	65,7	0,7015
19/ХII	91,72	1,826	65,4	0,9382
25/ХII	94,25	1,837	65,7	0,9989
8/И 1929 г.	95,95	1,847	65,8	0,8417
23/И	93,96	1,836	65,7	0,882

Обследование количества сгоревшего при регенерации углерода по-пересчету на моногидрат:

№№	Остаток углерода, в %	Окисленный углерод, в %
1	35,90	64,10
2	29,12	70,88
3	51,44	48,56

### О работе фришеровской установки

#### На заводе I группы

Установка аппаратуры Фришера в первую очередь была закончена и испытана на I группе. Работа ее продолжалась всего 5 дней. Результат этой работы обнаружил несколько дефектов, так, напр., непригодность спускной трубы из котла, сделанной из ферросилиция, каковая многократно забивалась и в конце пришла в полную непригодность.

Недостаточная очистка и концентрация кислых отбросов, а именно: слишком большой процент углеродов (от 1,54 до 1,62) и слишком слабая концентрация кислоты (от 44—46%). Все это послужило причиной к неудаче опытного пуска завода, выразившейся в том, что, несмотря на приток слабой кислоты и нагрев котла, выход кислоты оказался чрезвычайно ничтожным и все время наблюдалось засорение трубы, отводящей регенерированную кислоту. В котле обнаружен объемистый осадок толщиной в 40 см.

#### На заводе II группы

Фришеровская установка во II группе была пущена позднее, т. е. после устранения тех недочетов, которые были замечены в I группе.

Данные по переработке за ноябрь 1928 г.

Взято в переработку 192 т креп. 52,8%, в переводе на моногидрат . . . 48,57  
 Получено регенерированной кислоты 32,5 т креп. 91%, на моногидрат . . . 39,57  
 Что составляет при пересчете выход в 61% и потеря в 39%.

Переработка за декабрь 1928 г.

Взято 84,1 т креп. 52,8%, на моногидрат . . . . . 44,35  
 Получено 34 т креп. 91,5%, на моногидрат . . . . . 33,11  
 Выход регенерированной кислоты 70,7%, а потеря 29,3%.

При пересчете взятого в переработку и полученного количества в т и учитывая количество углерода, оказывается, что из всего содержащегося в первоначальной кислоте углерода окислилось (сгорело) 70,2% и осталось в регенерированной кислоте 29,8.

Переработка за январь 1929 г. за 23 дня работы:

Взято в переработку 190 т крепостью 51,6%, на моногидрат . . . . . 98,04  
 Получено регенерированной кислоты 70 т крепостью 93,5% . . . . . 65,45  
 Выход регенерированной кислоты . . . . . 71%  
 Потеря . . . . . 29%

Работа последнего месяца производилась замедленным темпом, в виду недостатка отбросов для переработки.

Для выяснения работы рекуператора были взяты одновременно пробы входящей кислоты, выходящей из рекуператора и выходящей из котла, причем оказалось:

	Поступ. в рекуперат.	Выход. из рекуперат.	Выходящ. из котла
Уд. вес . . . . .	1,392	1,738	1,847
% серной кислоты . . . . .	52,86	85,53	95,95
% углерода сжиганием . . . . .	1,099	0,7948	0,8417

Эти данные показывают, что работа рекуператора выражается в концентрации кислоты с 52,86 до 85,53%, т. е. 32,67%, а котла на 10,42%. Содержание углерода в рекуператоре упало на 55,3%, а в котле на 5,5%. Эти последние данные указывают, насколько соединения углеводорода прочны. Процесс регенерации сопровождается бурным кипением, толчками, вспениванием, значительным выделением газа и иногда сильными перебросами, при которых жидкость доходит до верхней части рекуператора. Перебросы являются результатом чрезмерного нагрева котла и невозможностью быстро понизить температуру топки.

При исследовании газа в главной лаборатории II группы оказалось:

	I Из шлема в объемном %	II Из эксгаустера в l / v g
Ангидрид серной кислоты . . . . .	19,5	0,007
„ сернистой кислоты . . . . .	32,8	0,066
Углекислота . . . . .	15,2	0,026
Окись углерода . . . . .	0,3	не определено
Кислород . . . . .	6,75	—
Азот . . . . .	25,45	—
Углерод (сжиганием) . . . . .	—	0,0114
Водород . . . . .	—	0,003

Из этой таблицы видно, что в обоих анализах преобладающей величиной является сернистый ангидрид, происхождение которого объясняется окислением углеводорода и разрушением молекулы серной кислоты при температуре 295°. Присутствие ангидрида серной кислоты возможно в первом анализе за счет забрызгивания, а во втором, вероятно, за счет частичного окисления сернистого ангидрида. Значительные количества углекислого газа и незначительная величина окиси углерода являются продуктами окисления углеводорода. Присутствие углерода и водорода в газе дает указание на присутствие в оставшемся газе какого то количества или углеводородных соединений, образовавшихся, вероятно, за счет разрушения смол, или за счет разъедания котла с выделением водорода и образованием сернокислых солей закиси железа.

Значительное разъедание котла может иллюстрироваться следующими данными.

При остановке завода I группы на дне котла после работы в 5 дней и остановки в течение более 4 месяцев был обнаружен значительный осадок (в форме каши) толщиной до 40 *см*, такой же осадок обнаружен в котле и холодильниках на установке II группы, но в значительно меньшей степени—4—5 *см*.<sup>6</sup> Эти осадки во время работы выносятся при бурном кипении в систему холодильников, где легко производится очистка последних.

При неправильной работе котла, т. е. при засорении трубы, отводящей кислоты, или при замедленной работе, осадки эти накапливаются в котле, образуют плотный слой и прекращают процесс регенерации, как это и было на установке I группы.

Состав этой каши следующий:

	Часть, раствор. в воде		Нерастворимая в воде часть		
	Серная кислота	Железный купорос	Кремневая кислота	Железо	Свинец
I группа . . .	49,36	49%	1,04%	0,24%	0,15%
II . . . . .	49,35	48%	2,23%	0,41%	нет

В кислоте, поступающей в регенерацию, неорганических солей не обнаружено.

При пропускании газа из эксгаустора через воду и щелочь удалось обнаружить качественно присутствие серы, сероводорода и следы сернистого железа.

Влияние температуры на количество выделяющегося газа может быть иллюстрировано нижеследующей таблицей. При разгонке—300 *г* черной серной кислоты в колбу Вюрца и при пропускании выделяющегося газа через воду и щелочь оказалось непоглощенных газов в *см*<sup>3</sup>:

Т-ра	160°	170°	180°	190°	200°	210°	220°	230°	240°
Число <i>см</i> <sup>3</sup>	132	165	210	260	365	460	580	760	900
на 10°	17	33	45	50	105	95	120	180	140
Т-ра		250°	260°	270°	280°	290°	300°	310°	320°
Число <i>см</i> <sup>3</sup>		1.040	1.180	1.300	1.410	1.520	1.620	1.710	1.820
на 10°		140	120	110	110	110	100	—	—

Из этих данных видно, что количество выделяющегося газа, постепенно возрастая, достигает максимума при температурах 230—240°, а в дальнейшем несколько падает.

При опытах поглощения выделяющихся газов на установке Фришера, в целях обезопасить окружающее население и сотрудников от их вредного действия, наиболее выгодными оказались щелочные отбросы, которые поглощают газы наиболее полно и в значительных количествах.

### Применение регенерированной кислоты

При испытании по очистке нефтяных продуктов регенерированной кислотой оказалось, что очистка керосина и бензина выдерживает все испытания. Процент кислоты и цвет очищенных продуктов совпадает с таким же количеством нормальной серной кислоты, вырабатываемой

на специальных кислотных заводах, и никаких затруднений при очистке не наблюдалось. При очистке масел в заводском масштабе регенерированная кислота оказалась по своим свойствам вполне приемлемой без всяких изменений режима очистки. Очистка вискозинов происходит благополучно, смольность и зола остаются в тех же пределах. Применение для очистки на автола также вполне возможно.

Черный цвет регенерированной кислоты, вероятно, зависит от органического вещества, не растворимого ни в одном из нефтяных продуктов. При сильном разбавлении этой кислоты водой выделяется объемистый осадок, который после фильтрования и промывки дает 0,618%, а при сжигании последнего—0,0077% золы.

### **Недостатки предварительной аппаратуры для разбавления и концентрации кислотных отбросов**

Выпарные чаны обложены свинцом, уже бывшим в употреблении, вследствие чего происходит частый перерыв для ремонта лопнувших швов и запайки поврежденных мест.

Приспособления для отделения кислоты от смол не достигают цели; происходит большая потеря кислоты, попадающей вместе со смолой в канаву; этот вопрос частично ликвидирован местными средствами.

Слишком медленный нагрев в чанах для выпаривания, вследствие чего происходит задержка в подаче готовой кислоты.

### **Обнаруженные недостатки в установке Фришера**

Оборудованная труба для спуска кислоты из котла из ферросилиция часто засоряется и требует чистки, а временно поставленные чугунные тройники слишком быстро разъедаются кислотой.

Недостаточная прочность вентилятора, который разлетался вдребезги после 30 дней работы.

Сильные перебросы в котле, достигающие верхних частей рекуператора и нарушающие правильную работу.

Частые продувки картона в соединениях, причем все здание наполняется ядовитыми парами и газами.

Непригодность кислотно-упорных глиняных труб, отводящих от рекуператора и фильтра: они дают трещины при внезапном нагреве. В настоящее время они заменяются свинцовыми, дающими лучший эффект.

### **Заключение**

Вышеозначенная регенерационная установка по системе Фришера уже после трех месяцев работы показала постепенное снижение потерь моногидрата. Это указывает на дальнейшую возможность снижения себестоимости готового продукта. Расход топлива не велик и равен на готовый продукт 13,0%, а на разбавленную кислоту, в процессе регенерации—5,2%.

Расход пара и рабочей силы пока не выяснен, так как имеется в виду дальнейшее испытание.

Все приведенные выше аналитические работы произведены в Белгородской Районной Лаборатории сотрудниками Г. Д. Тер-Григорян и А. А. Дей-Кархановой, которым приношу благодарность.

## Вопросы и прения по докладу В. Д. Рейснера

### Ответы на вопросы

После доклада Рейснера докладчику был предложен ряд вопросов, ответы на которые приводятся ниже.

По договору, заключенному с Фришером, к переработке предполагалось давать кислоту не ниже 50% концентрации и с содержанием не свыше 1% углеводов. Цель аппаратуры повышать концентрацию до 94—96%, с потерей не более 8%, причем кислота должна быть светлой.

Установка этого типа производит концентрацию серной кислоты при условии, если эта серная кислота загрязнена за счет азотной кислоты и за счет клетчатки. На Пороховых заводах, при наших условиях, где мы имеем соединения углеводов, все эти условия оказались значительно нарушенными.

На вопросы В. Л. Шиперовича и Л. О. Шапиро относительно роли воздуха, продуваемого через аппарат, и потерь кислоты в воде сернистого газа, докладчик сообщил, что потеря кислоты учитываться не может, по тому простому соображению, что приходилось иметь дело только со степенью концентрации. Во всяком случае отмечено значительное выделение  $SO_2$ , что показывают оба анализа из эксгаустора и чаши. Является вопрос: за счет чего получается  $SO_2$ ? За счет ли окисления углерода или это есть процесс разложения серной кислоты? В данном случае мы прекрасно знаем, что выше 295° кислота подвергается разложению и идет уже в составе не серной кислоты, а  $SO_2$ , O и  $H_2O$ . И таким образом при фришеревской установке весьма возможно, что здесь происходят эти оба процесса параллельно; с одной стороны, эти газы сжигают углерод за счет серной кислоты, но, с другой стороны, весьма возможно, что значительная часть кислоты разлагается совершенно самостоятельно. Однако, проследить эти оба фактора достаточно трудно и, может быть, только со временем можно будет дать окончательный ответ.

Далее И. И. Елин задал вопрос о выходах серной кислоты и потерях, превышающих договорные, а также о калькуляции стоимости регенерированной серной кислоты. Докладчик сообщил, что при переработке 5 t в сутки выход не превышал 70%, при расходе топлива, далеко не полностью учтенном, в 825 kg на 5 t. Данных для калькуляции пока не имеется. Аппарат работал не гладко и требовались частые переделки по замене гончарных труб свинцовыми и т. п.

Юзбашев считает, что нужно главное внимание обратить на первую часть аппаратуры, которая сейчас портит настроение работников, т. е. на промывку самой кислоты. Когда Фришер конструировал свой аппарат, он вначале не обратил внимания на первую часть, т. е. на промывку отбросов или отделения кислоты от смолы. По его указанию были установлены 3—4 чана, где промываются отбросы и упаривается кислота до известной концентрации.

### Прения

В прениях по докладу Рейспера приняли участие Юзбашев, Шиперович, Торосян, Елин и Сурабеков.

Осветив вопрос о промывании кислых отбросов, Юзбашев считает одним из серьезнейших моментов наиболее полное извлечение из них серной кислоты при условии отделения углеродистых соединений до содержания  $1/2\%$ .

В. Л. Шиперович полагает, что самой слабой частью аппаратуры является разбавление и предварительная концентрация кислоты. Разбавление неправильно потому, что оно ведется в 1 прием, а не в несколько. Поэтому, не удастся извлечь достаточно крепкой кислоты. Нерациональной является и 2 процедура выпаривания, которая ведется в примитивном чане с паровым змеевиком, а не в более экономной башенной конструкции.

Только тогда можно признать рациональным отделение кислоты от смол, когда она будет получаться готовой для пуска в башню Фришера. Это можно сделать только обработкой растворителя сольвентом или же путем извлечения малыми порциями воды, что называется методическим выщелачиванием. Есть известный физико-химический закон, закон распределения Оствальда, мимо которого пройти нельзя. Что касается выпаривания кислоты, то конечно, выпаривание нужно вести не в чанах, а тоже в башне, в испарителе внутреннего сгорания. Если отбросы необходимо сильно разбавлять, то должна быть еще одна башня, в которой кислота с  $30^\circ \text{Вé}$  дойдет до  $50$  и только потом будет качаться во 2 башню. Только тогда можно ожидать сравнительно небольшого расхода топлива. Необходимо сделать сопоставление с наблюдением К. П. Лихушина, что если вести конденсацию кислоты при температуре не выше  $135^\circ$  с одновременной продувкой воздуха, то можно получить хорошие результаты—отложения кокса не будет.

Г. Я. Торосян находит, что аппараты Фришера слишком дороги для той цели, для которой должны служить. При регенерации серной кислоты следует употреблять те аппараты, которые применяют американцы. Одним из больших недостатков этого аппарата является то, что он работает при очень высокой температуре, а высокая температура приводит к изнашиванию аппаратуры, опасности переброски и т. д. При американском способе усиленно продувается воздух через

чая и это понижает  $t$ -ру кипения раствора кислоты. Температура выше  $300^{\circ}$ , но при продувании воздуха  $t$ -ра кипения сильно понижается. В другой установке, очень рациональной, употребляется сильный вакуум и при помощи вакуума удается температуру понизить настолько, что становится работать безопасно и дешево. Исходя из этих соображений, фришеровская установка не может себя оправдать, по крайней мере, в том виде, в котором стоит перед нами.

И. И. Елин воздерживается от окончательного решения. Выясняются очень большие минусы всей установки Фришера, но все же для окончательного суждения необходимо еще поработать месяца два-три или полгода, чтобы прийти к бесспорному выводу. Одним из главных недостатков этого дела следует считать калькуляцию, потому что, действительно, если приходится выпаривать большое количество воды закрытым паром, то операция не может не быть дорогой. Опытные работы нужно проделать, продолжать, а окончательное суждение вынести тогда, когда будут накоплены исчерпывающие материалы.

Г. С. Сурабеков считает, что Фришер предусматривал продувку воздуха. На трубке, которая соединяет чашу с рекуператором, имеется патрубок. Первоначально Фришер говорил, что вентилятор служит для целей засасывания воздуха. Относительно концентрации кислоты, которая берется на концентрацию, как будто указывалось, что в предварительных чанах кислота прогревается паром с целью довести концентрацию до 50%. Как будто бы это прогревание ведется не с целью поднятия концентрации до 50%, а именно, чтобы отпарить и выделить углеводороды. Фришер утверждает, что для его установки ему не обязательно брать кислоту в 50%, и что это только вопрос производительности. Та установка, которая была обусловлена договором, должна работать на керосиновых отбросах и кислоте исходной крепости в 50%. Она должна давать 4  $t$  чистой кислоты в сутки. В те дни, когда работа шла нормально, она давала до  $3\frac{1}{2} t$ , вместо договорных 4.

Если брать кислоту от масляного производства с содержанием  $H_2SO_4$  в 35%, производительность установки естественно уменьшается и она даст не 4, а  $2\frac{1}{2} t$ . Установка еще не находится в эксплуатации и фирмой не сдана. Фирма только налаживает режим этой установки и ясно, что в том состоянии, в каком она сейчас находится и с теми результатами, которые дает сейчас, конечно, такая установка Азнефтью принята быть не может; все это оговорено в договоре.

Фирма настаивает на том, что она выполнит договорные условия. Ошибка со стороны фирмы состояла в том, что она не оговорила, какое содержание углеводородов должна иметь кислота, поступающая на концентрацию.

В заключительном слове В. Д. Рейснер сообщил, что в данном случае вполне присоединяется к словам И. И. Елина. Необходимо признать, что фришеровская установка находится еще в периоде испытания и эти испытания находятся сейчас в довольно благоприятных

условиях, потому что с помощью германских инженеров можно производить наблюдения, указать свои соображения и получать от них указания, так что окончательное резюме по этому поводу выносить несколько преждевременно.

О работе с башней для предварительной концентрации следует сказать, что в данном случае из кислоты выделяются смолы, имеющие весьма неприятный характер: во первых, их довольно много, а во вторых, они имеют точку плавления  $+20^{\circ}$  и могут иметь  $+60^{\circ}$ . Через башню такие смолы протекать не будут и будет происходить закупорка. Этого боялись немецкие инженеры.

Установка имеет действительно одно отверстие для термометра, второе—патрубок в  $1/8$  дм., который соединен с вакууметром; третье отверстие как раз и является тем отверстием, через которое Фришер предполагает пропускать воздух.

Калькуляцию, конечно, возможно будет составить только тогда, когда налицо будет полная регулировка всей установки, т. е. точный учет рабочих часов, рабсилы, пара и топлива; в настоящее время, при случайной работе, когда очень часто происходит ремонт, все это учесть очень трудно.

### Резолюция по докладу В. Д. Рейснера

Доклад содержит подробное описание аппарата системы Фришера для регенерации серной кислоты и дает подробный материал для характеристики работы этого аппарата за первые три месяца пробной его работы.

Установка Фришера на заводах Азнефти еще не вышла из стадии налаживания и экспериментов на бакинских отбросах.

Это не дает пока возможности вынести окончательное суждение о ее технической и экономической целесообразности, которое может состояться лишь после того, как фирма Фришер сдаст установку в эксплуатацию, достигнувшую, по ее мнению, оптимальных эксплуатационных результатов.

Опыты на этой установке, по мнению НТС, следует продолжать

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

### Лабораторные опыты перегонки в вакууме

Доклад В. Л. Гурвича . . . . .	3
Вопросы и прения по докладу В. Л. Гурвича . . . . .	15
Ответы на вопросы . . . . .	15
Прения . . . . .	16
Резолюция по докладу В. Л. Гурвича . . . . .	17

### Асфальтовое дело в Азнефти

Доклад В. Л. Шиперовича . . . . .	18
Вопросы и прения по докладу В. Л. Шиперовича . . . . .	28
Ответы на вопросы . . . . .	28
Прения . . . . .	31
Резолюция по докладу В. Л. Шиперовича . . . . .	34

### О нефтяных асфальтах и смолах и проблеме очистки нефтепродуктов

Доклад Н. И. Черножукова . . . . .	36
Вопросы и прения по докладу Н. И. Черножукова . . . . .	53
Ответы на вопросы . . . . .	53
Прения . . . . .	53
Резолюция по докладу Н. И. Черножукова . . . . .	56

### Свойства и выходы церезинов из грозненских и сураханских нефтей и перспективы церезинового производства

Доклад проф. А. Н. Саханова и Л. Г. Жердевой . . . . .	57
Вопросы и прения по докладу проф. А. Н. Саханова и Л. Г. Жердевой . . . . .	66
Резолюция по докладу проф. А. Н. Саханова и Л. Г. Жердевой . . . . .	69

### О производстве вазелина американского типа из сураханской нефти

Доклад В. Л. Шиперовича . . . . .	71
Вопросы и прения по докладу В. Л. Шиперовича . . . . .	78
Ответы на вопросы . . . . .	78
Прения . . . . .	79
Резолюция по докладу В. Л. Шиперовича . . . . .	80

### Вопросы производства мылонафта и асидола

Доклад В. Л. Гурвича . . . . .	81
Выводы . . . . .	92

### Регенерация серной кислоты из кислотных отбросов нефтеперегонных заводов

Доклад К. П. Лихушина . . . . .	94
Вопросы и прения по докладу К. П. Лихушина . . . . .	105
Ответы на вопросы . . . . .	105
Прения . . . . .	107
Заключительное слово докладчика . . . . .	114
Резолюция по докладу К. П. Лихушина . . . . .	115

## Регенерация серной кислоты от кислотных отбросов по способу Фришера

Доклад В. Д. Рейснера . . . . .	117
Аппаратура для предварительной обработки кислотных отбросов . . . . .	119
Работа аппаратуры по предварительной обработке . . . . .	119
Описание работы установки Фришера . . . . .	122
Исследование кислоты, поступающей в регенерацию . . . . .	122
О работе Фришеровской установки . . . . .	123
Применение регенерированной кислоты . . . . .	125
Недостатки предварительной аппаратуры для разбавления и концентрации кислотных отбросов . . . . .	126
Обнаруженные недостатки в установке Фришера . . . . .	126
Заключение . . . . .	126
Вопросы и прения по докладу В. Д. Рейснера . . . . .	127
Ответы на вопросы . . . . .	127
Прения . . . . .	128
Резолюция по докладу В. Д. Рейснера . . . . .	130

# НЕФТЯНОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

СЕРИЯ РЕДАКЦИИ ЖУРНАЛА „НЕФТЯНОЕ ХОЗЯЙСТВО“  
ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

А. В. Амброс.—ПОДЗЕМНЫЕ УСЛОВИЯ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Перевод с англ. К. П. Калицкого. Стр. 320 in 8° с 43 рис. в тексте + 18 табл. на отд. л.л. Ц. 7 р. 50 к.

Проф. А. Д. Архангельский.—УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ НЕФТИ НА СЕВЕРНОМ КAVКАЗЕ. Стр. 188 in 8° с 10 рис. в тексте + 2 табл. черт. на отд. л.л. Ц. 4 р. 35 к.

А. Бауи.—НЕФТЕХРАНИЛИЩА, с кратким рассмотрением вопроса о потерях нефти при хранении и мерах предупреждения потерь. Перевод с англ. С. П. Гвоздова. Стр. 101 in 8° с 4 фиг. в тексте + 21 табл. черт. и рис. на отд. л.л. (Распродано).

К. Бауи.—ТУШЕНИЕ И ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ ПОЖАРОВ НА НЕФТЯНЫХ ПРОМЫСЛАХ. Перевод с англ. Стр. 53 in 8° с 3 фиг. в тексте + 20 табл. черт. и рис. на отд. л.л. (Распродано).

Р. Бейшлаг.—ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ И СЛАНЦЕВ. Перевод В. К. Вальгиса со 2-го немецкого издания. Стр. 199 in 8° с 21 рис. в тексте (Распродано).

Белл.—АМЕРИКАНСКИЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ. Перевод с англ. под ред. И. И. Елина. Стр. 412 in 8° с 217 рис. в тексте. Ц. 6 р.

БЕНЗИНО-РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СТАНЦИИ.—Перевод с немецкого С. Я. Герш. С предисловием Л. Г. Замель. Стр. 106 с 82 рис. в тексте. Ц. 3 р. 20 к.

К. Бил—КРИВЫЕ ПАДЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ НЕФТЕНОСНЫХ ПЛОЩАДЕЙ. Перевод с англ. Б. М. Бондаревского под ред. и с предисловием горн. инж. А. И. Косыгина. Стр. 240 + 1 in 8° с 80 рис. в тексте. Ц. 3 р. 65 к.

К. Бил и Дж. Льюис.—НЕКОТОРЫЕ ФАКТОРЫ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН. Перевод с англ. С. А. Погодина. Стр. 69 in 8° с 9 черт. Ц. 1 р. 50 к.

Л. С. Блох и А. Ф. Добрянский.—ВЯЗКОСТЬ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ. Стр. 166 in 8° с 48 рис. в тексте. Ц. 3 р. 95 к.

Эрист Блюмер.—НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ. Основы геологии нефти. Перевод с немецкого горных инженеров Н. В. Ванникова и С. Л. Зак под редакцией старшего геолога Геологического Комитета, доцента I Московского Университета Д. В. Соколова. Стр. 401 in 8° с 73 рис. в тексте. Ц. 8 р.

Проф. К. И. Богданович.—ОЧЕРК МЕСТОРОЖДЕНИЙ НЕФТИ И ДРУГИХ БИТУМОВ. Стр. 138 in 8° (Распродано).

С. Д. Богдановский и П. М. Шох.—НЕФТЬ В ПЛАНЕ ВЕЛИКИХ РАБОТ. Стр. 91 in 8°. Ц. 60 к.

С. Д. Богдановский.—ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОНОМИКИ СОВЕТСКОЙ НЕФТИ. С предисловием Н. И. Соловьева. Стр. 125 + II.

С. Д. Богдановский.—НЕФТЯНОЙ ИМПЕРИАЛИЗМ. С предисловием проф. И. М. Губкина. Стр. 94 + V in 8°. Ц. 2 р.

Б. М. Бондаревский.—СОВЕТСКАЯ НЕФТЬ. Под редакцией и с предисловием А. П. Серебровского. Стр. 196 in 8° с 196 рис. Ц. 2 р. 50 к. (на велен. бумаге) и 2 р. (на обыкн. бумаге).

Буррелль, Сейберт и Оберфельд.—ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЗОЛИНА ИЗ ЕСТЕСТВЕННОГО ГАЗА КОНДЕНСАЦИЕЙ. Перевод с англ. под ред. проф. М. М. Тихвинского. Стр. 64 in 4° + 15 диагр. и карт. на отд. л.л. (Распродано)

Буррелль, Биддисон и Оберфельд.—ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГАЗОЛИНА ИЗ ЕСТЕСТВЕННОГО ГАЗА ПУТЕМ ПОГЛОЩЕНИЯ. Перевод с англ. под ред. проф. М. М. Тихвинского. Стр. 47 in 4° + 15 диагр. и черт. на отд. л.л. (Распродано).

Р. Ван Миллс.—ЗАЩИТА ОБОРУДОВАНИЯ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ ПРОМЫСЛОВ ОТ РАЗЪЕДАНИЯ. Перевод с англ. под ред. горн. инж. Г. Ф. Ассеева. Стр. 172 in 8° с 53 рис. в тексте. Ц. 4 р.

В. А. Варганов и Г. М. Григорьян.—ПРИБОРЫ ДЛЯ СЖИГАНИЯ ЖИДКОГО ТОПЛИВА. Ч. 1. Стр. 170 in 8° с 133 рис. в тексте + 1 табл. на отд. л. Ц. 3 р. 80 к. Ч. II. Стр. 124 in 8° с 67 фиг. в тексте и 2 таблицами на отд. л. Ц. 2 р.

В. Н. Вебер.—ПОЛЕВАЯ ГЕОЛОГИЯ. Стр. 145 in 8° с 37 рис. в тексте. (Распродано).

А. Ведаев и Г. Григорьян.—ВЫБОР ДЕШЕВОГО ТОПЛИВА. Практические данные для ориентировочных расчетов при переходе с одного топлива на другое. Стр. 38 с 2 диагр. (Распродано).

ВОПРОСЫ ПРИМЕНЕНИЯ МАСЕЛ НА ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ. Турбинные и трансформаторные масла. Составили: Н. А. Давидов, А. М. Регирер, Н. И. Черножуков и Н. А. Бутков. Стр. 213 in 8° с 122 фиг. в тексте. Ц. 3 р. 75 к.

В. Р. Гамильтон.—АППАРАТЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ ГАЗА ЭКСПЛОАТИРУЮЩИХСЯ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН. Перевод с англ. С. Я. Герш. Стр. 42 in 8° с 21 рис. в тексте. Ц. 75 к.

Гилл.—СМАЗКА ТРУЩИХСЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ВЫБОР СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Перевод с англ. инж.-техн. Я. С. Идельсона. Стр. 82 in 8° с 19 рис. в тексте. (Распродано).

И. Н. Глушков.—РУКОВОДСТВО К БУРЕНИЮ СКВАЖИН. 2-ое (посмертное) издание, переработанное и дополненное под ред. В. К. Борисевича. Т. I. Стр. 464 in 8° с 489 рис. Ц. 4 р. 90 к. Т. II. Стр. 347 in 8° с 256 рис. Ц. 4 р. Т. III. Стр. 696 in 8° с 200 рис. Ц. 4 р. 50 к.

И. Н. Глушков. ЭКСПЛОАТАЦИЯ БУРОВЫХ СКВАЖИН. 2-ое (посмертное) изд. Стр. 295 in 8° с 118 рис. Ц. 4 р.

В. Д. Голубятников.—ДАГЕСТАНСКИЕ ОГНИ И ДРУГИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГАЗА И НЕФТИ В ЮЖНОМ ДАГЕСТАНЕ. С предисловием И. М. Губкина. Стр. 110 in 8° с 11 рис. в тексте, 3 черными табл. и 4 табл. в красках на отд. л. Ц. 2 р.

К. Гофман.—НЕФТЯНАЯ ПОЛИТИКА И АНГЛО-САКСОНСКИЙ ИМПЕРИАЛИЗМ. С дополнениями автора к русскому изданию. Перевод с немецкого под редакцией С. Д. Богдановского и В. И. Легат. Предисловие акад. И. М. Губкина. Стр. 476+XVI. С 6 картами. Ц. 6 р.

Г. Григорьян.—ПАРАФИНИСТЫЙ МАЗУТ, КАК ТОПЛИВО. Издание 2-е, дополненное и переработанное. Стр. 99 in 8° с 18 рис. в тексте + 4 табл. на отд. л. Ц. 1 р. 90 к.

Проф. Л. Гурвич.—НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ. Второе русское исправленное и дополненное издание. Стр. 626 in 8° с 20 рис. в тексте + 4 табл. на отд. л. Ц. 5 р. 75 к.

Проф. Л. Гурвич.—РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. Стр. 74 in 8° с 29 рис. в тексте. Ц. 1 р. 50 к.

Р. С. Давфорс.—ДВИЖЕНИЕ НЕФТИ ПО ТРУБАМ. Перевод с англ. под ред. И. Н. Стрижова. Стр. 22 in 4° с 10 рис. + 2 табл. на отд. л. Ц. 1 р. 50 к.

Д. Б. Дау.—НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ. Перевод с англ. под ред. А. Ф. Добрянского. Стр. 141 in 8° с 33 рис. в тексте. Ц. 3 р. 50 к.

Д. Б. Дау.—ПОЛУЧЕНИЕ БЕНЗИНА ИЗ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫХ ДЕСТИЛЛЯТНЫХ ПАРОВ. Перевод с англ. В. А. Энгельгардта, под ред. Б. Г. Тычинина. Стр. 92 in 8° с 18 рис. в тексте + 3 табл. на отд. л. Ц. 2 р. 20 к.

А. Ф. Добрянский.—АНАЛИЗ НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ. Стр. 481 in 8° с 48 рис. в тексте. Ц. 5 р. 25 к.

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРОЗНЕНСКИХ НЕФТЕЙ\*. (Труды Центральной Лаборатории Грознефти). Под редакцией И. В. Косиора и проф. А. Н. Саханова. Стр. 656 in 8° с 56 рис. в тексте + 2 табл. на отд. л. Ц. 14 р.

К. П. Калицкий.—ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ. Стр. 224 in 8°. (Распродано).

О. Кауш.—ОТБЕЛИВАЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА. Перевод с немецкого А. А. Данинг, под ред. А. Ф. Добрянского. Стр. 316 in 8° с 28 рис. в тексте.

С. А. Ковалевский.—I. СВОДНЫЙ РАЗРЕЗ ОТЛОЖЕНИЙ ПРОДУКТИВНОЙ ТОЛЩИ ПРОМЫСЛОВЫХ ПЛОЩАДЕЙ БАКИНСКОГО РАЙОНА.

Масш. 1": 20 саж. II. СВОДНЫЙ РАЗРЕЗ ОТЛОЖЕНИЙ НИЖНЕГО ОТДЕЛА ПРОДУКТИВНОЙ ТОЛЩИ ПРОМЫСЛОВЫХ ПЛОЩАДЕЙ БАКИНСКОГО РАЙОНА. Масш. 1": 10 саж. Две табл. в красках с объяснительной брошюрой автора.

В. Котлер. — ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ЗАПАСОВ НЕФТИ ПО КРИВЫМ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ СКВАЖИН. Перевод с англ. инж.-техн. Я. С. Идельсона. Стр. 150 in 8° с 26 рис. в тексте. Ц. 2 р. 60 к.

К. Крэг. — ПОИСКИ НЕФТИ. Перевод с англ. под ред. К. П. Калицкого. Стр. 345 in 8° с 20 рис. в тексте. Ц. 3 р. 50 к.

А. Кэмпбелль. ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ. Перевод с англ. С. П. Гвоздова. Стр. 266 in 8° с 138 рис. в тексте + 11 табл. на отд. лл. (Распродано).

Р. П. Мак-Лафлин. — РАЗРАБОТКА НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Перевод с англ. Г. А. Калистратовой под ред. горн. инж. Г. Ф. Ассеева. Стр. 203 in 8° с 58 рис. в тексте + 1 табл. Ц. 3 р. 50 к.

Ю. К. Максимович. — МИРОВАЯ НЕФТЯНАЯ КОНЪЮНКТУРА И ПЕРСПЕКТИВЫ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР. С предисловием Г. Л. Пятакова. Стр. VII+226 с 42 диагр.+9 табл. Ц. 5 р. 25 к.

Проф. д-р И. Маркуссон. — АСФАЛЬТ. Перевод с немецкого горн. инж. С. И. Кузнецова, под ред. А. Ф. Добрянского. Стр. 222 in 8° с 37 рис. в тексте + 2 табл. на отд. лл. Ц. 3 р. 80 к.

МАТЕРИАЛЫ ПО ВОПРОСУ О ВОССТАНОВЛЕНИИ И РАЗВИТИИ ОСНОВНОГО КАПИТАЛА НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ\*. (Труды Совета Нефтяной Промышленности, т. II). Составлено под руководством и редакцией Зав. Эконом. Бюро СНП В. И. Фролова. Стр. 162 + X. Ц. 5 р. 25 к.

НОВЫЕ НЕФТЯНЫЕ РАЙОНЫ СССР И ИХ БУДУЩЕЕ РАЗВИТИЕ (6 отд. брошюр in 8° в общей папке). 1) А. Ф. Притула. — Берекейский нефтяной район. Стр. 19 с 4 рис. 2) А. Ф. Притула. — Нефтяные месторождения Ферганы. Стр. 32 с 15 рис. и 1 картой в красках. 3) Проф. В. А. Обручев. — Керченско-Таманский нефтеносный район. Стр. 47 с 20 рис. и 2 картами в красках. 4) Н. В. Халясов. — Нефтяные месторождения Закавказья (Тифлис—Ганджа). Стр. 25 с 8 рис. и 3 картами в красках. 5) С. В. Обручев. — Ухтинский нефтеносный район. Стр. 40 с 16 рис. и 1 картой в красках. 6) Д. Б. Соколов. — Нефтяные месторождения восточного побережья Каспийского моря. Стр. 60 с 17 рис. и 1 картой в красках. — Каждая брошюра включает библиографический указатель. Ц. 12 р.

Г. Оберфелл и Р. Алден. — ГАЗОЛИН ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА. Перевод с англ. Г. А. Калистратовой, под ред. А. Ф. Добрянского. Стр. 472 in 8° с 148 рис. в тексте. Ц. 8 р. 40 к.

ОБЗОР МИРОВОЙ НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ ЗА 1928 ГОД И НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР ЗА 1927-28 ГОД\*. Стр. 240 in 4° с 26 фиг. в тексте. Ц. 5 р.

ОБЗОР МИРОВОЙ НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ ЗА 1928 ГОД И НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР ЗА 1926-27 ГОД\*. Стр. 232 in 4° с 36 фиг. в тексте, 5 картами и 8 табл. на отд. лл. Ц. 5 р.

ОБЗОР МИРОВОЙ НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ ЗА 1927 ГОД И НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР ЗА 1925-26 ГОД\*. Стр. 87 in 4° с 26 фиг. в тексте и 4 табл. на отд. лл. Ц. 3 р.

Проф. В. А. Обручев. — ПОЛЕВАЯ ГЕОЛОГИЯ. Том I. (2-ое изд.). Стр. 356 in 8° с 122 рис. в тексте. Ц. 5 р. 75 к. Т. II. (2-е издание). Стр. 388 + II с 103 рис. в тексте. Ц. 6 р. 60 к.

О КРЭКИНГЕ. — Проф. В. Б. Льюэс. Химизм крекинг-процесса. — Е. В. Дин и В. А. Джекобс. Получение бензина из тяжелых нефтяных продуктов посредством крекинга. Стр. 86 in 8° с 4 рис. в тексте. Ц. 1 р. 20 к.

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПО ДОБЫЧЕ И ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ\*. Руководство для работников нефтяной промышленности и студентов. Составлено группой инженеров и бухгалтеров Азнефти под редакцией А. П. Серебровского, с предисловием Г. Л. Пятакова. Ц. 6 р.

У. Ф. Осборн. СМАЗКА СИЛОВЫХ УСТАНОВОК. Перевод с английск. инж. Г. В. Андреева. Под редакцией горн. инж. Г. Ф. Ассеева. Стр. 281 in 8° с 58 рис. Ц. 4 р. 35 к.

Д. Э. Пог.—ЭКОНОМИКА НЕФТИ. Перевод с англ. С. Д. Богдановского, под редакцией горн. инж. Г. Ф. Асеева. Стр. 423 + XVI in 8° с 140 рис. в тексте + 2 табл. на отд. лл. Ц. 6 р.

ПОЛОЖЕНИЕ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР И ЕМКОСТЬ ВНУТРЕННЕГО И ВНЕШНЕГО РЫНКОВ\*. (Труды Совета Нефтяной Промышленности, т. 1). Составлено под руководством и редакцией Зав. Эконом. Бюро СНП В. И. Фролова. Стр. VI + 546 с диагр. в тексте и 1 картой. Ц. 8 р. 50 к.

Д-р Г. Потонье.—САПРОПЕЛИТЫ. Пояснение к терминологии и классификации, принятым германскими геологическими учреждениями. Перевод с немецкого К. П. Калицкого и Н. Ф. Погребова. Стр. 210 in 8° с рис. (Распродано).

А. Ф. Пригула.—ГРОЗНЕНСКАЯ НЕФТЯНАЯ И ТЕРСКАЯ ГОРНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ ПЕРЕД НАЦИОНАЛИЗАЦИЕЙ. Стр. 131 in 8° с 7 рис. в тексте + 3 табл. на отд. лл. Ц. 5 р. 65 к.

А. Ф. Пригула.—НЕФТЕПРОВОДЫ СОЕД. ШТАТОВ, ИХ СООРУЖЕНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ. Стр. 270 in 8° с 81 рис. в тексте. Ц. 6 р.

Оливер Ральстон.—БЕЗВОДНЫЙ ХЛОРИСТЫЙ АЛЮМИНИЙ. Перевод с англ. В. А. Энгельгардта, под ред. Б. Г. Тычинина. Стр. 51 in 8° с 12 рис. в тексте. (Распродано).

Дж. Шерборн Роджерс.—ХИМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ ВОД НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ. Перевод с англ. В. П. Шишюкина, под ред. К. П. Калицкого. Стр. 136 in 8° с 7 рис. в тексте. Ц. 2 р. 70 к.

Проф. А. Н. Саханов и М. Д. Тиличев.—КРЭКИНГ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ (ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ). (Труды Центральной Химической Лаборатории Грознефти). Стр. 371 in 8° с 21 рис. в тексте. Ц. 10 р.

А. П. Серебровский.—НЕФТЯНАЯ И ГАЗОВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ В АМЕРИКЕ. 2-е издание, с предисловием проф. И. М. Губкина. Стр. X + 438 с 244 фиг. и 1 схемой. (Распродано).

Л. И. Слоним.—ГРУППОВЫЕ ПРИВОДЫ ДЛЯ ГЛУБОКИХ НАСОСОВ НА НЕФТЯНЫХ ПРОМЫСЛАХ (КОНСТРУКЦИЯ И УСТАНОВКА). Стр. 72 in 8° с 75 рис. в тексте и 4 черт. на отд. лл. Ц. 3 р.

Л. И. Слоним.—ЭЛЕКТРИФИКАЦИЯ АМЕРИКАНСКОЙ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. С предисловием проф. И. М. Губкина. Стр. 453 in 8° с 225 рис. в тексте + 3 на отд. лл. Ц. 8 р. 50 к.

Инж. М. П. Соловьев.—ТОПКИ ДЛЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ. Стр. 23 п 4° + 7 черт. на отд. лл. (Распродано).

СПРАВОЧНАЯ КНИГА ПО МИРОВОМУ НЕФТЯНОМУ ЭКСПОРТУ. Под общей редакцией А. Г. Замеля и Б. С. Цукермана. Вып. 1. Стр. 277. Ц. 3 р. 50 к.

СПРАВОЧНИК ПО НЕФТЯНОМУ ДЕЛУ.—Т. I. Стр. XVI + 949 с 744 рис. Т. II. Стр. VII + 411 с 185 рис. Т. III. Стр. VIII + 473 с 202 рис. Атлас—53 табл. + VII стр. Ц. 35 р.

Ф. Н. Спеллер.—ПРИМЕНЕНИЕ ТРУБ НА НЕФТЯНЫХ ПРОМЫСЛАХ И ИХ НОРМАЛИЗАЦИЯ. Перевод с англ. инж.-техн. Я. С. Идельсона. Стр. 79 in 8° с 35 рис. в тексте. Ц. 1 р. 50 к.

И. Н. Стрижов.—АМЕРИКАНСКИЕ НЕФТЕПЕРЕГОННЫЕ ЗАВОДЫ. Стр. 439 in 8° с 87 рис. в тексте и на отд. лл. Ц. 10 р. 40 к.

Д. Р. Стюарт.—ХИМИЯ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ. Перевод С. П. Гвоздова со второго англ. издания. Стр. 50 in 4° + 17 черт. на отд. лл. (Распродано).

Д. Сюмэн.—МЕТОДЫ ДОБЫЧИ НЕФТИ. Перевод с англ. С. Я. Герш, под ред. И. Н. Стрижова. Т. I. Стр. 379 + VI in 8° с 118 рис. в тексте + 2 черт. на отд. лл. Т. II. Стр. 408 in 8° с 135 рис. в тексте. Ц. 11 р. 50 к.

Проф. Тен-Бош.—ТЕПЛОПЕРЕДАЧА. Перевод с немецкого В. А. Поликовского и добавления под общей редакцией проф. Л. С. Лейбензона. Стр. 495 in 8° с 12 фиг. в тексте. Ц. 7 р. 50 к.

Ф. Гоф.—СПОСОБЫ ЗАКРЫТИЯ ВОДЫ В НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИНАХ. Перевод с англ. под ред. проф. Г. Р. Деринга. Стр. 171 in 8° с 39 рис. и черт. (Распродано).

ТРУДЫ НТС НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. Сессия заводской сессии Баку в 1929 году. Вып. I. Крэкинг. Стр. 94 in 8° с 12 фиг. в тексте. Ц. 1 р. 25 к.

С. И. Чарноцкий. — МЕТОДЫ ПОДСЧЕТА ЗАПАСОВ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ОПЫТ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ К ГРОЗНЕНСКОМУ И МАЙКОПСКОМУ РАЙОНАМ. Стр. 70 in 8° + 3 карт. и 24 диагр. на отд. лл. Ц. 60 к. Стр. 430 с 244 рис (Распродано).

Д-р В. Шейтхауер. — БУРОУГОЛЬНЫЕ И СЛАНЦЕВЫЕ СМОЛЫ, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА. Перевод с немецкого под ред. В. К. Вальгиса. Стр. 178 in 8° + 27 черт. + 7 диагр. на отд. лл. Ц. 1 р. 50 к.

Л. Штейнер. — ГЛУБОКОЕ БУРЕНИЕ, ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ЭЛЕКТРОТЕХНИКА В НЕФТЕПРОМЫШЛЕННОСТИ. Перевод с немецкого инж. М. А. Капелюшникова. Стр. 368 in 8° с 200 рис. в тексте + 1 табл. на отд. л. Ц. 8 р. 50 к.

Дж. Уиггинс. — ПОТЕРИ НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ПРОДУКТОВ ОТ ИСПАРЕНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТРАНСПОРТЕ. Перевод с англ. С. А. Погодина и В. П. Шишюкина, под ред. горн. инж. Г. Ф. Асеева. Стр. 132 in 8° с 61 рис. в тексте + 2 табл. на отд. лл. Ц. 2 р. 70 к.

Дж. М. Уадсворт. — ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТИ НЕПРЕРЫВНОЙ ПЕРЕГОНКОЙ. Перевод с англ. под ред. и с предисл. И. И. Елина. Стр. 178 in 8° с 42 рис. в тексте + 18 табл. черт. и рис. на отд. лл. Ц. 7 р. 80.

Проф. Н. Э. Успенский. — КУРС ГЛУБОКОГО БУРЕНИЯ УДАРНЫМ СПОСОБОМ. Посмертное изд. под ред. проф. Г. Р. Деринга, с предисл. проф. Л. С. Лейбензона. Стр. 223 in 8° с 285 рис. в тексте. Ц. 3 р. 50 к.

П. А. Филонов. — ДВИЖЕНИЕ НЕФТИ ПО ТРУБАМ. Расчет нефтепродуктов. Стр. 126 in 8° с 38 рис. в тексте. (Распродано).

Проф. Ф. Фишер. — ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕЙ В ЖИДКОЕ ТОПЛИВО. Перевод с немецк. горн. инж. И. И. Новосильцова, с предисловием проф. И. М. Губкина. Стр. 304 + VI in 8° с 72 ис. в тексте. Ц. 3 р. 60 к.

Д-р Г. Францен. — ГАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, пособие для практических занятий по газовому анализу. Перевод с немецкого С. П. Гвоздова. Стр. 96 in 8° с 31 рис. в тексте. Ц. 1 р. 80 к.

В. И. Фролов. — ЭКОНОМИКА НЕФТЯНОГО ХОЗЯЙСТВА. С предисловием проф. И. М. Губкина. Стр. 392 + XIV in 8° с 16 рис. в тексте. (Распродано).

Д. Хагер. — ПРАКТИКА НЕФТЯНОГО ДЕЛА. Перевод с англ. под ред. горн. инж. Г. Ф. Асеева. Стр. 276 in 8° с 79 рис. в тексте + 1 карта на отд. л. Ц. 5 р. 40 к.

Д. Хагер. — ПРАКТИЧЕСКАЯ ГЕОЛОГИЯ НЕФТИ. Перевод с англ. горн. инж. Г. Ф. Асеева. Стр. 195 in 8° с 126 рис. в тексте. Ц. 3 р. 50 к.

Э. Эйхвальд. — НОВЕЙШЕЕ УСПЕХИ ХИМИИ И ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ. Перевод с немецкого А. А. Данциг, под редакцией А. Ф. Добрянского. Стр. 168 in 8° с 9 рис. в тексте. Ц. 3 р. 70 к.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН. Составили А. Н. Эпштейн, В. Н. Делова, Г. Н. Сорокер, П. А. Бережанов и Г. Н. Газиев. Под редакцией В. Н. Делова и Н. Н. Кулакова. Стр. 560 in 8° со 303 рис. в тексте и на отд. лл. Ц. 6 р.

Л. Юрен. — СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДОБЫЧИ НЕФТИ (ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА). Перевод с англ. инженеров Л. И. Словима и Н. А. Сорокина. Стр. 379 in 8° с 143 рис. в тексте.

Проф. И. Ф. Ядов. — ТЕПЛИВОЗ ДВОЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ. Стр. 104 с 18 рис. в тексте + 3 табл. черт. на отд. лл. (Распродано).

Ф. И. Яковлев. — ВИНТОВЫЕ ТРУБЫ ДЛЯ БУРОВЫХ СКВАЖИН. Стр. 122 in 8° с 55 рис. в тексте. Ц. 3 р. 60 к.

КАРТА нефтяных месторождений Уральского района. Под редакцией горн. инж. А. И. Косыгина. Ц. 1 р.

УКАЗАТЕЛИ: к I—III томам журн. „Нефт. и Сланц. Хоз.“ (1920—1922 гг.) стр. 12; к IV тому журн. „Нефт. и Сланц. Хоз.“ (январь—июнь 1923 г.), стр. 30 к V тому журн. „Нефт. и Сланц. Хоз.“ (июль—декабрь 1923 г.), стр. 26; к VI тому журн. „Нефт. и Сланц. Хоз.“ (январь—июнь 1924 г.), стр. 29, к VII тому журн. „Нефт. и Сланц. Хоз.“ (июль—декабрь 1924 г.), стр. 29; к VIII тому журн. „Нефт.

и «Служб. Хоз.» (январь—июнь 1925 г.), стр. 30; к IX тому журн. «Нефт. Хоз.» (июль—декабрь 1925 г.), стр. 28; к X тому журн. «Нефт. Хоз.» (январь—июнь 1926 г.), стр. 32; к XI тому журн. «Нефт. Хоз.» (июль—декабрь 1926 г.), стр. 25; к XII тому журн. «Нефт. Хоз.» (январь—июнь 1927 г.), стр. 31; к XIII тому журн. «Нефт. Хоз.» (июль—декабрь 1927 г.), стр. 28; к XIV тому журн. «Нефт. Хоз.» (январь—июнь 1928 г.), стр. 20; к XV тому журн. «Нефт. Хоз.» (июль—декабрь 1928 г.), стр. 22; к XVI тому журн. «Нефт. Хоз.» (январь—июнь 1929 г.), стр. 22; к тому XVII журн. «Нефт. Хоз.» (июль—декабрь 1929 г.), стр. 22.

## НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ СЕРИЯ

### ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

- № 1. «ЧТО ТАКОЕ НЕФТЬ». Сост. А. Ф. Добрянский. Ц. 20 к.
- № 2. «КАК ИЗВЛЕКАЕТСЯ НЕФТЬ ИЗ НЕДР ЗЕМЛИ». Сост. А. Ф. Привтуд. Ц. 35 к.
- № 3. «КАК ПЕРЕРАБАТЫВАЕТСЯ НЕФТЬ». Сост. проф. Л. Г. Гурвич. Ц. 20 к.
- № 4. «КЕРОСИН, ЕГО ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ». Сост. И. И. Елиц и В. И. Фролов. Ц. 30 к.
- № 5. «ТРАНСПОРТ И ХРАНЕНИЕ НЕФТИ». Сост. Б. М. Бондаревский. Ц. 40 к.
- № 6. «НЕФТЯНОЕ ТОПЛИВО, ЕГО ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ». Сост. В. М. Бондаревский. Ц. 30.
- № 7. «БЕНЗИН, ЕГО ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ». Сост. Б. М. Бондаревский. Ц. 30 к.
- № 8. «НЕФТЯНОЙ ЭКСПОРТ И ЕГО ЗНАЧЕНИЕ В СОВЕТСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ». Сост. В. И. Легат и П. М. Шах. Ц. 50 к.