

Н. М. Караваев и И. Б. Рапорт

САПРОЕЛИТЫ с р. БАРЗАС КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА

**ИЗД-ВО ВСЕСОЮЗНОГО ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ИМЕНИ ПРОФ. В. И. ГРИНЕВЕЦКОГО и К. В. КИРШ
МОСКВА — 1930**

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК
из № 3 (56)

Известий Технотехнического Института

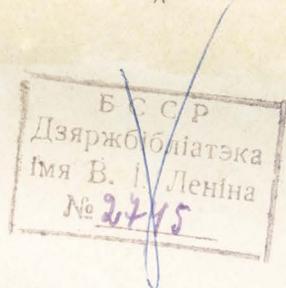
*

Мособлит № 9262. Тираж 1.000 экз.

8 тип. «Мосполиграф»

Ул. Фридриха-Энгельса

д. 46.





Этот документ создан в соответствии с правилами библиотечного каталога. Каждая запись содержит информацию о конкретной книге, включая ее название, автора, издательство и год выпуска. Код на обороте страницы является уникальным идентификатором книги.

Сапропелиты с р. Барзас, Кузнецкого бассейна.

В трудах, посвященных обследованию Кузнецкого бассейна, можно встретить указания (относившиеся к временам, когда впервые геологи приступили к более или менее детальному обследованию бассейна реки Томи), что на бичевниках Томи и ее притоках попадаются куски углей с очень высоким содержанием летучих веществ и большим выходом смолы при сухой перегонке при низких температурах. Эти сведения, к сожалению, до последнего времени носили отрывочный характер, только для образцов взятых в 1926 г. по р. Барзасу появляются анализы, указывающие, условно на особенный их характер, совершенно отличный от прочих углей Кузнецкого бассейна. Необыкновенные свойства этих углей естественно привлекали себе внимание как геологов так и химиков, но до появления прошлого года не удавалось обнаружить коренного месторождения этих углей и, поэтому, нельзя было приступить к их детальному исследованию. В ноябре месяце 1929 г. были обнаружены геологами Кумпаном и Орестовым по реке Барзасу три месторождения этих углей, исследование которых было произведено в лабораториях Теплотехнического Института и Московского Химико-Технологического Института им. Менделеева.

Образцы и пластовые пробы углей, поступивших на исследование, по наружному виду сильно отличаются от углей Кузнецкого бассейна и между собой. По внешнему виду их можно разделить на две группы:

1) ископаемое темно-желтого цвета, очень плотное, со слоистыми складками, трудно поддающееся

измельчению, раскалывающееся на куски неправильной, самой разнообразной формы (№ 1, 2, 4 и б)

2) ископаемое темно-серого цвета, слоистого строения, при высыхании слоистость выявляется еще резче, легко расслаивающееся на отдельные пластинки, измельчающиеся в чешуйчатую массу. При рассматривании перпендикулярно простиранию слоев можно наблюдать тонкие блестящие черные прослойки (№ 5 и 7).

Разница по внешнему виду, как это будет видно дальше, сопровождается разницей и в их химических свойствах, в составе продуктов сухой перегонки при низких температурах.

Кроме этих двух групп, нами был получен чрезвычайно интересный экземпляр, остаток древесного ствола с сохранившейся корой и ясным строением древесины, который в анализах проходит под именем Барзас-корень.

Говорить о возрасте обнаруженных ископаемых с уверенностью еще нельзя, предположительно их можно отнести к Девону. Это обстоятельство, вероятно, сыграло роль в позднем их обнаружении ибо их искали в более высоких горизонтах.

По своим свойствам, составу, строению и расщепляемым сстаткам эти ископаемые должны быть отнесены к сапропелитам или багхедам. Описание их и исследование было произведено Залесским¹⁾, где интересующиеся могут найти указания.

Произведенные анализы позволяют характеризовать исследованные сапропелиты следующим образом (таблица 1).

¹⁾ Изв. Сапропелевого комитета 1928 г. стр. 153.

Таблица 1.

№ п/п	Обозначение или место отборки проб	W %	A ^c %	S ^c _{oob} %	C ^r %	H ^t %	O ^t %	N ^t %	L ^t %	Q ^c _δ кал	Q ^c _β кал	Q ^c _α кал	Q ^c _η кал	Характер кокса	C/H	H на 100C
1	Правый берег реки Барзас в 52 км по прямой от ее устья	1,20	20,23	1,01*	79,61	9,48	9,42	0,28	86,17	7 267	9 100	9 070	8 558	Частично-спек. сплавл. порошк.	8,40	11,9
2	Барзас 2 куска	3,26	29,77	0,70	76,04	8,93	13,67	0,35	77,13	5 845	8 322	8 299	7 817	сл. слипш.	8,52	11,75
3	Барзас 1 кусок	2,13	25,26	0,71	77,81	9,17	11,62	0,44	77,43	6 347	8 555	8 535	8 040	" "	8,49	11,79
4	Барзас корень	2,14	34,34	0,64	76,80	8,77	13,00	0,45	73,17	5 495	8 369	8 347	7 873	" "	8,66	11,42
5	Барзас 1 месторождение	2,94	16,05	0,87	78,46	7,34	12,53	0,64	60,53	6 866	8 179	8 157	7 761	" "	9,35	9,35
6	Барзас 2 месторождение	1,55	24,97	0,65	77,70	9,07	11,93	0,43	79,07	5 417	8 553	8 534	8 044	" "	8,56	11,68
7	Барзас 3 месторождение	3,51	27,03	0,85	76,87	7,77	13,48	0,72	67,41	5 951	8 155	8 130	7 710	порошкообразн	9,90	10,10

*) Содержание S_{ca} — 0,05%; S_{op} — 0,63%.

Влажность углей гигроскопическая очень невелика, колеблется в пределах 1,2%—3,5%, что указывает на их малую влагоемкость.

Содержание золы довольно высокое, чего следовало ожидать и по их наружному виду, ибо на глаз легко отличимы преслойки глинистых пород. Содержание золы на сухое вещество колеблется в пределах 16%—29,8%. Такое высокое содержание золы несколько обесценивает их, но не исключается возможность их обогащения, если бы это оказалось нужным.

Содержание серы—не высокое и его можно считать нормальным для углей Кузнецкого бассейна и именно на сухое вещество оно колеблется в пределах 0,6%—1%. Для одного из образцов были определены разновидности серы и получились результаты: серы сульфатной 0,05%, серы органической—0,63% и пиритной по разности 0,33%.

Летучие вещества. Содержание летучих веществ очень высокое, на горючую массу колеблется в пределах 60,5%—80,6%, что следует приписать высокому содержанию водорода.

Элементарный состав. В отношении элементарного состава эти угли сильно отличаются от обычных каменных углей, но соответствуют бенгхедам или сапропелитам. Считая на горючую массу, содержание углерода колеблется в пределах 76,0—79,6% и водорода—7,3%—9,6%, обращает внимание необычно низкое содержание азота, которое на горючую массу выражается цифрами 0,28%—0,72%.

Теплотворная способность, как и следовало ожидать по их элементарному составу, довольно высокая, на горючую массу она колеблется в пределах 8 150—9 100 кал/кг.

Рассматривая результаты технического анализа сапропелитов, уже становится ясным, что мы имеем дело с продуктом совершенно отличным от каменного угля. Особенно интересно отметить низкое содержание азота, которое не совсемично даже для сапропелитов, доходящее до 0,28% на безводный и беззолиний уголь. Если посмотреть на анализы углей Кузнецкого бассейна, то картина получает-

ся совершенно обратная—в них содержание азота, в сравнении с каменными углами других месторождений, очень высокое. Ближайшее изучение углей Кузнецкого бассейна и сапропелитов может дать богатый материал к познанию ископаемого угля вообще.

В отношении классификации этих углей, конечно, к ним не приложима ни одна из существующих для каменных углей.

Штреме разделяет сапропелиты следующим образом:

Таблица 2.

Сапропелевые породы

	C%	H%	H на 100 C
Плейстоцен	50—57	6—7	12
Кайнозой	65	8,5—9	13
Мезозой	69,5—76	8,5—12	14
Палеозой	75—83	7,5—10	11

Данные по сапропелитам Сибири вполне согласуются с результатами, полученными Штреме для последней группы, именно палеозоя.

Сухая перегонка в алюминиевой реторте Фишера.

(Совместно с В. И. Абрамовой).

Сухая перегонка производилась из малой реторты на 20 л и большой на 200 л по методу описанному А. П. Шахно и И. Б. Рапопорт¹⁾.

Аналитические данные, сведенные в табл. 3 дают представление о количественных выходах получаемых продуктов.

Полукокс. Твердый остаток, получающийся после сухой перегонки сапропелитов в алюминиевой реторте Фишера, по своим свойствам и составу значительно отличается от такового для каменных углей. Особенно сильно отличие сказывается в содержании летучих веществ, обычно оно не

1) Изв. Теплотехн. Института № 9 (32) 1927 г.

Таблица 3.

Выход продуктов полукоксования в алюминиевой реторте Фишера.

№№ по порядку	Обозначение или место отбора проб	Выход полукокса %	Выход смолы и подсмольной воды %	Газ и потеря %	Выход смолы %	Выход подсмольной воды %	Выход пирогнетической воды %	Выход газа в см ³ на 1 кг угля при 0/760 мм	Выход смолы на горючую массу угля %	Выход пирогнетической воды на горючую массу угля %	Реакция подсмольной воды %	Характер полукокса
1	Правый берег реки Барзас в 52 км по прямой от ее устья	38,27	50,90	10,83	45,45	5,45	4,25	78,5	57,67	5,39	Кисл.	— — —
2	Барзас 2 куска	51,50	38,01	10,49	31,01	7,00	3,74	—	45,64	5,51	"	— — —
3	" 1 кусок	48,28	42,60	9,12	36,49	6,11	3,98	81,3	50,25	5,48	"	— — —
4	" корень	57,24	34,93	7,83	28,54	6,39	4,83	100,0	44,46	7,52	"	— — —
5	" 1 месторождение	54,62	33,81	10,57	25,55	8,26	5,32	168	31,36	6,52	"	— — —
6	" 2 "	49,20	40,66	10,14	35,25	5,41	3,86	145	47,72	5,23	"	— — —
7	" 3 "	56,00	33,90	10,10	25,30	8,60	5,09	—	35,93	7,23	"	— — —

превышает 13—13,5 %, для сапропелитов мы имеем не ниже 15% и доходит до 24 %. Если посмотреть на характер полуоксса и сапропелита, то здесь как-будто тоже имеется некоторая зависимость: низкое содержание летучих веществ в твердом остатке свойственно сапропелитам слоистого строения, высокое характерно для плотных сапропелитов. Внешне полуоккс также сильно отличается. В то время как плотный сапропелит дает полуоккс блестящий, светло-серый, сильно вспученный,— настолько плотно пристающий к стенкам реторты,

что его удается удалить из нее только помощью ножа, полуоккс слоистых сапропелитов только слегка слипшийся, черный. Такое различие в свойствах полуоккса является чрезвычайно интересным, так как оно сопровождается целым рядом отличий и в других свойствах. Различие в спекаемости может быть при детальном исследовании даст нити в руки исследователей к выяснению причины спекаемости углей. Состав полуоккса, получающегося из различных сапропелитов, приведен в табл. 4.

Таблица 4.

Состав полуоккса.

№ п/п	Обозначения или место отбора проб	W^a %	A^e %	$S_{\text{об}}^e$ %	N^e %	C^e %	H^e %	L^e %	Q_6^c кал	Q_6^e кал	Q_6^v кал	Q_n^v кал	Характер кокса
1	Барзас 2 куска	0,83	54,84	0,84	4,30	84,84	3,77	23,84	3 476	7 696	7 656	7 452	Порошкообраз.
2	" 1 кусок	1,19	49,88	0,88	4,34	85,88	3,72	19,91	3 865	7 711	7 672	7 471	"
3	Корень Барзаса	1,38	57,65	0,73	3,68	85,90	3,69	22,50	3 269	7 719	7 680	7 481	"
4	Барзас 1 месторождение	1,85	28,08	1,03	3,60	89,96	3,60	15,07	5 946	8 268	8 236	8 042	"
5	" 2 "	1,11	49,19	1,13	3,87	86,45	3,70	22,53	3 943	7 759	7 709	7 509	"
6	" 3 "	1,70	45,27	1,18	2,36	89,78	3,75	16,83	4 479	8 184	8 136	7 933	"

Свойство полуоккса прилипать к стенкам реторты при промышленном полуокковании чрезвычайно неприятно и нежелательно, по сколько в нашем распоряжении имелись сапропелиты с различными свойствами, была произведена перегонка смеси из сапропелитов 2-го и 3-го месторождений в отношении 2:1,8, при этом полуоккс получился слипшийся и не пристающий к стенкам реторты, что значительно облегчает выбор типа реторты для промышленного производства. Выхода продуктов получившиеся при этом опыте были следующие:

Смолы	30,3 %
воды	8,0%
полуоккса	52,1%
газ и потеря	9,6%

Если подойти к характеристике полуоккса с точки зрения дальнейшего его использования, то, повидимому, его можно расценивать только как низкосортное местное топливо для целей обслуживания предприятий при получении пара и для ото-

щения реторт, в которых будет перегоняться уголь.

Смола, получающаяся при сухой перегонке сапропелитов, резко отличается как по свойствам, так и по составу от первичной смолы каменных углей. По внешнему виду она представляет более или менее подвижную, легко отделяющуюся от воды, окрашенную в красный цвет жидкость. Отмеченная выше разница в сапропелитах и здесь дает себе чу ствовать. Смола из плотного сапропелита (2-го месторождения) получается жидкая, легко подвижная жидкость; из слоистого (3-е месторождение)—она содержит отдельные включения в виде густиков, гораздо менее подвижна, чем смола из плотного сапропелита. При стоянии на воздухе как та, так и другая сравнительно быстро темнеют, переходя в очень темный коричневый цвет.

Отделение смолы от воды уже при обыкновенной комнатной температуре происходит практически на цело.

Удельный вес и элементарный состав приведены в табл. 5.

Таблица 5.

№ п/п	Смола полученная	Удельн. вес D_4^{19}	C %	H %	$O+N$ %	S %	Q_6^v кал	Q_n^v кал
1	Из Барзаса 2 куска	$D - 0,8974$	86,01	11,61	2,05	0,33	10 354	9 711
2	" 2 месторождение	$D - 0,9008$	—	—	—	—	—	—
3	" 3	$D - 0,8910$	84,85	11,60	3,58	0,47	10 236	9 641

Эти результаты показывают, что первичная смола из сапропелитов в отношении как удельного веса, так и элементарного состава отличается от первичной смолы каменных углей. Удельный вес около 0,9, в то время как для каменных углей он около 1, что служит одной из причин легкой от-

деляемости ее от воды. По элементарному составу она скорее ближе к нефти, чем к смоле каменных углей.

Исследование смолы

(Совместно с В. А. Холлер).

Для определения основных свойств и состава

смолы и веществ из нее полученных были подвергнуты сухой перегонке из алюминиевой реторты Фишера на 200°, следующие сапропелиты: Барзас 1 кусок, Барзас 2 куска, Барзас 2-ое месторождение и Барзас 3-е месторождение. Свежеполученная сырая смола имела красно-коричневую окраску, легко отделялась от воды и при исследовании дала следующие результаты (табл. 6):

Таблица 6.
В весовых %/%

№ № п/п.	Смоля из	Содержан.				Потеря	Уд. в. нейтраль-
		фенолов	Содерян.	кислот	оснований		
1	Барзас 2 куска . . .	3,84	3,00	1,20	87,90	1,19	$D_4^{17} - 0,8437$
2	Барзас 2 месторожден.	3,51	2,95	0,56	89,64	3,34	$D_4^{18} - 0,8917$
3	Барзас 3 месторожден.	2,35	2,35	0,61	93,50	1,19	$D_4^{18} - 0,8972$

Эти результаты определенно говорят нам, что она совсем не похожа на смолу каменных углей. Очень низкое содержание фенолов, высокое содержание нейтральных и довольно высокое содержание карбоновых кислот указывают на то, что для образования сапропелитов сырьем служили вещества совершенно отличные от таковых же для каменных углей. Перегонка смолы из стандартной колбы Энглера, согласно существующего метода дала результаты, приведенные в табл. 7.

Оценивая смолу с точки зрения нефтяных продуктов, получаем следующее:

бензина до 200°	16,7%	— 25,4%
керосина 200—275°	18 %	— 22 %
остаток мазут	56 %	— 64 %

Следовательно смола сапропелитов как источник легкого и тяжелого топлива представляет безусловный интерес, особенно принимая во внимание отсутствие нефтяных месторождений в Сибири.

Полученная смола была разогнана на отдельные фракции: бензин до 175°, легкий керосин 175°—

Таблица 7.

Разгонка по Энглеру в объемных %/%

Смоля из Барзаса 2 куска			Смоля из Барзаса 2-го месторожд.			Смоля из Барзаса 3-го месторождения		
Взято 100 см ³			Взято 100 см ³			Взято 100 см ³		
Фракция № 1 до 750	1,6%		Фракция № 1 до 750	1,2%		Фракция № 1 до 750	1,1%	
" " 2 " 1000	3,2%		" " 2 " 1000	3,2%		" " 2 " 1000	5,1%	
" " 3 " 1250	5,4%		" " 3 " 1250	3,9%		" " 3 " 1250	8,4%	
" " 4 " 1500	9,8%		" " 4 " 1500	6,5%		" " 4 " 1500	14,0%	
" " 5 " 1750	15,2%		" " 5 " 1750	11,7%		" " 5 " 1750	19,2%	
" " 6 " 2000	20,5%		" " 6 " 2000	16,7%		" " 6 " 2000	25,4%	
" " 7 " 2250	25,7%		" " 7 " 2250	21,5%		" " 7 " 2250	30,6%	
" " 8 " 2500	30,7%		" " 8 " 2500	30,3%		" " 8 " 2500	36,6%	
" " 9 " 2750	42,0%		" " 9 " 2750	35,9%		" " 9 " 2750	43,6%	
Остаток	58,0%		Остаток	64,1%		Остаток	56,4%	

230°, тяжелый керосин 230°—280°, масла 280°—350°, при этом были получены результаты, представленные на табл. 8.

Таблица 8.
В %/% от смолы.

№ № п/п.	Смоля из	Фракция до 1750	Фракция до 2300	Фракция до 2800	Фракция до 3500	Остаток	Потеря
1	Барзас 1 кусок . . .	10,12	8,18	19,96	20,80	35,95	4,99
2	" 2 куска . . .	11,25	11,40	10,05	26,20	39,40	1,70
3	" 2 месторожд.	9,82	10,56	11,03	38,25	29,60	0,74
4	" 3 "	13,13	10,49	12,47	43,95	17,15	2,81

Фракция до 175°—бесцветная с приятным запахом,

фракция от 175°—230°—слегка окрашена в желтоватый цвет,

фракция от 230°—280°—окрашена в желто-зеленый цвет.

фракция от 280°—350°—темно желто-зеленого цвета.

Остаток для первых трех жидкостей черного цвета, с очень малой вязкостью; для последнего—густая, тягучая жидкость черного цвета по внешнему виду напоминает парафинистый мазут. Все фракции, кроме фракции 280—350° смолы 3-го месторождения легко—подвижные не вязкие масла. При стоянии на свету легкие фракции до 230° принимают желтую окраску, все остальные окрашиваются в темный цвет.

При пересчете выходов продуктов на исходный уголь получаются следующие цифры (табл. 9).

Таблица 9.
Выход фракций в %/% от сапропелита.

№ № п/п.	Смоля из	Фракция до 1750	Фракция до 2300	Фракция до 2800	Фракция до 3500	Остаток
1	Барзас 1 кусок . . .	3,69	2,98	7,29	7,60	13,12
2	" 2 куска . . .	3,49	3,54	3,12	8,13	12,45
3	" 2 месторождение	3,46	3,72	3,88	13,50	10,44
4	" 3 "	3,32	2,65	3,16	11,12	4,34

Исследование бензина.

Свеже-перегнанные бензины—прозрачные бесцветные жидкости и характеризуются данными, приведенными в табл. 10.

Таблица 10.

<i>№/п.</i>	<i>Бензин из</i>	<i>Удельный вес при 4°</i>	<i>Иодное число</i>
1	Барзаса 2 куска	$D_4^{19} - 0,7608$	142,3
2	" 2 месторождение	$D_4^{19} - 0,7756$	139,8
3	" 3 "	$D_4^{19} - 0,7729$	136,7

(Данные в весовых процентах).

Таблица 11.

<i>Барзас 2 куска:</i>	<i>Барзас 2-е месторождение:</i>	<i>Барзас 3-е месторождение:</i>
Фракция № 1 до 70	Фракция № 1 до 70	Фракция № 1 до 70
" 2 " 90	" 2 " 90	" 2 " 90
" 3 " 110	" 3 " 110	" 3 " 110
" 4 " 130	" 4 " 130	" 4 " 130
" 5 " 150	" 5 " 150	" 5 " 150
" 6 " 170	" 6 " 170	" 6 " 170
Остаток	Остаток	Остаток
Потеря	Потеря	Потеря
Начало кипения 50°	Начало кипения 55°	Начало кипения 52°

Таблица 12.

<i>Бензин из Барзаса 2-е месторождение</i>	<i>Иодные числа</i>	<i>Бензин из Барзаса 3-е месторождение</i>
Фракция 90—110	$D_4^{18} - 0,7356$	140,3
" 110—130	$D_4^{18} - 0,7533$	159,5
" 130—150	$D_4^{18} - 0,7725$	152,0
" 150—170	$D_4^{18} - 0,7909$	141,0

Высокие иодные числа, а также относительно высокие удельные веса, говорят за большое содержание непредельных соединений и присутствие ароматических углеводородов. Поэтому, бензины были подвергнуты исследованию в этом направлении.

Непредельные соединения. Тауш¹⁾ рекомендует для определения непредельных соединений длительное кипячение с уксусно-рутной солью. Наметкин²⁾ предложил применять реакцию Прилежаева с гидроперекисью бензоила.

Энглер³⁾ рекомендует для удаления непредельных соединений применять 80% серную кислоту.

Riesenfeld и Bandt⁴⁾ применяют 92% H_2SO_4 для непредельных соединений из легкого бензина и 94% H_2SO_4 для тяжелого.

Kattwinckel⁵⁾ применяет смесь, состоящую из серной и борной кислоты.

При стоянии бензин меняет свой цвет, становится темно-желтым. Высокое иодное число указывает на высокий процент непредельных соединений. При обработке бензина, полученного из барзаса 2 куска, серной кислотой уд. вес 1,84, на холода, потеря составляла 21,65%. Промытый щелочью, водой и подсущенный бензин перегонялся до 150° в количестве 80,6%; при долгом стоянии на свету окраска не менялась, бензин оставался все время бесцветным.

Разгонка бензина с дефлегматором Глинского приведена в табл. 11.

В полученных фракциях измерены удельные веса и определены иодные числа. Результаты определений сведены в табл. 12.

Таблица 12.

Lorand⁶⁾ для этих же целей употребляет одноклористую серу.

Смирнов⁷⁾ применил для непредельных соединений обработку окислами азота, реакции, разработанные Демьяновым и Ильинским.

Bandt⁸⁾ проверил методы Riesenfeld'a, Bandt, и Kattwinckel'a, из его исследований вытекает, что более точным методом является метод Riesenfeld'a и Bandt'a.

Для определения непредельных соединений мы обрабатывали сначала 1 об. $H_2O + 2$ об. H_2SO_4 , потом 1 об. $H_2O + 3$ об. H_2SO_4 и, наконец, H_2SO_4 уд. вес 1,84 на холода. Параллельно было проведено определение предельных соединений обработкой 92% H_2SO_4 при 0° (Американский метод).

Ароматические соединения. Для определения ароматических соединений производится обработка при встряхивании 20 см³ фракции с 70 см³ H_2SO_4 , а затем с 20 см³ H_2SO_4 98%.

¹⁾ Тауш. Holde Kohlenwasserstoffe, стр. 114. 1924.

²⁾ Наметкин Н. Х. № 7 стр. 58. 1926.

³⁾ Энглер. Eng. Chem. 18. 1926. 354.

⁴⁾ Riesenfeld и Bandt. Br. Chem. 22. 1927.

⁵⁾ Kattwinckel. Br. Ch. 217. 1928.

⁶⁾ Lorand. Ind. Eng. Chem. 6. 733. 1927.

⁷⁾ Смирнов Н. Х. № 217. 1928.

⁸⁾ Bandt. Er. и Teer. № 7, 8. 1289.

Саханов нашел, что ароматические углеводороды легко могут быть удалены встрихиванием с 3% об'ема 97—99 H_2SO_4 в течении $\frac{1}{2}$ ч. Кроме приведенных данных следует упомянуть об обработке жидкой SO_2 при $50^\circ C$.

Из последних работ следует отметить работы Тиличеева и Думской⁹⁾ где приведены и разработаны методы количественного определения ароматических углеводородов в бензинах, а также работу Добринского и Хесина¹⁰⁾ о нитробензольном

методе определения ароматических углеводородов.

Определение ароматических углеводородов в полученных нами бензинах производилось сначала обработкой H_2SO_4 уд. вес 1,84 при комнатной температуре, а затем H_2SO_4 с добавкой олеума. Параллельно проведены опыты с обработкой 100% H_2SO_4 ($3\frac{1}{2}$ об'емами). После чистки кислотой бензины промывались $NaOH$ и водой и сушились, затем перегонялись.

Полученные результаты приведены в табл. 13а и 13б.

Таблица 13а.

Бензин из:	Содержание непредельных соединений	Содержание ароматических соединений	Удельный вес до удаления	Удельный вес после удаления
			непредельн и аромат. соедин.	
Барзаса 2-е месторождение	21,50%	9,30%	$D_4^{15} - 0,7656$	—
Барзаса 3-е месторождение	24,30%	15,90%	$D_4^{15} - 0,7729$	$D_4^{15} - 0,7679$

Таблица 13б.

Барзаса 3 месторожд.	21,75%	14,50%	—	—
------------------------------	--------	--------	---	---

Таблица 14а.

№ по пор.	Керосины из:	Удельный вес	Иодное число	Содержание кислот и фенолов	Содержание оснований	Содержание нейтральных
1	Барзаса 2 куска					
	Фракция 175—210°	$D_4^{19} - 0,8244$				
	“ 210—230°	$D_4^{19} - 0,8635$	112,9	13%	Следы	87,0%
2	Барзаса 2-е месторождение					
	Фракция 175—210°	$D_4^{15} - 0,8170$	121,4	—	—	—
	“ 210—230°	$D_4^{15} - 0,8350$	107,2	—	—	—
3	Барзаса 3-е месторождение					
	Фракция 175—230°	$D_4^{15} - 0,8364$	113,3	14,11% из них 3,05 кисл.	Следы	85,89%

Разгонка керосина с дефлегмататором Глинского:

Фракция 170—190° — 41,00 $D_4^{24} - 0,8228$ “ 190—210° — 29,90 $D_4^{24} - 0,8354$

“ 210—230° — 15,27

Остаток 13,00

Потеря 0,87

Таблица 14б.

Керосин	C %	H %	O+N %	S %	Q_b^e кал	Q_n^e кал
Барзас 2-е месторождение	84,12	12,71	3,03	0,14	10 559	9 862
Барзас 3-е месторождение	83,62	12,28	3,28	0,28	10 428	9 750

Фракция 175—230. Керосины.

Свеже перегнанный керосин—прозрачная жидкость, слегка окрашенная в слабо-желтоватый цвет; при стоянии на свету темнеет и принимает темно-желтую окраску. Полученные керосины обладали следующими свойствами (табл. 14а, 14б).

Полученный керосин из Барзаса 3-е месторождения был разогнан с дефлегматором Глинского. Результаты разгонки показывают, что главная масса перегоняется в пределах 170°—190°.

Определение непредельных и ароматических соединений были произведены теми же методами; результаты приведены в табл. 15.

Фракция 230—280. Тяжелый керосин.

Фракции тяжелого керосина при стоянии сильно

Таблица 15.

Керосин из:	Содержание		Удельн. вес до удаления непред. и аром.	Удельн. вес после удаления непр. и аром.
	непредельн. со- единений в %	Содержание ароматич. со- единений в %		
Барзаса 2-го ме- сторожд.	31,10	18,05	D_{4}^{15} — 0,8234	D_{4}^{15} — 0,7700
Барзаса 3-го ме- сторожд.	29,30	22,85	D_{4}^{15} — 0,8365	D_{4}^{15} — 0,7705

меняют окраску, переходя из желто-зеленого в темно-желтый цвет. Результаты исследования приведены в табл. 16.

Таблица 16.

Тяжелый керосин из:	Удельный вес	Иодное число	Содержан. фенолов	Содержан. кислот	Содержан. основан.	Содержан. нейтральн. веществ	Удельный вес ней- тральны. веществ	Потеря
Барзаса 1 кусок	D_{4}^{17} — 0,8835	—	9,19	0,85	89,80	$D_{4}^{16,5}$ — 0,8597	0,16	
“ 2 куска	D_{4}^{18} — 0,8718	—	11,35	0,17	84,22		3,22	
“ 2 месторождение	D_{4}^{15} — 0,8636	100,0	4,18	3,88	следы	90,06	1,88	
“ 3 месторождение	D_{4}^{22} — 0,8650	—	6,54	0,62	8,70	D_{4}^{18} — 0,8534		

Как видно из таблицы, содержание кислых веществ разделилось пополам между кислотами и фенолами, об основаниях можно говорить как о следах. Выделенные неочищенные кислоты имеют черный цвет и почти без запаха.

Фракция 280—350°.

При начальной гонке фракция получается светлая,

при стоянии сильно темнеет. Эта фракция для сапропелитов, кроме сапропелита 3-го месторождения, жидкая, легкоподвижная жидкость, для сапропелита 3-го месторождения эта фракция представляет полужидкую массу; при стоянии заметно некоторое, весьма небольшое отделение парафина. Фракции были исследованы на содержание кислых и основных веществ. Результаты исследования приведены в табл. 17.

Таблица 17.

Фракция из 280—360°	Удельный вес	Иодное число %	Содержан. фенолов %	Содержан. кислот %	Содержан. основан. %	Содержан. нейтральн. веществ %	Удельный вес ней- тральны. веществ %	Потеря %
Барзас 1 кусок	D_{4}^{19} — 0,9179	—	8,10	2,43	87,30	—	0,17	
“ 2 куска	—	—	4,58	0,56	93,90	D_{4}^{17} — 0,9135	0,96	
“ 2 месторождение	$D_{4}^{15,5}$ — 0,9079	67,20	2,16	1,15	0,85	95,73	D_{4}^{19} — 0,8982	0,11
“ 3 месторождение	$D_{4}^{22,5}$ — 0,8967	—	4,47	2,91	0,62	86,85	D_{4}^{18} — 0,8910	

Представлялось интересным определить содержание парафина. Парафин определялся вымораживанием из спирто-эфирной смеси при —20°C. Результаты приведены в табл. 18.

Значительно выделяется по содержанию парафина фракция, полученная из 3-го месторождения. Точно такая же картина получается и для остатка выше 350°. Эти данные еще раз подтверждают различие между месторождениями.

Остаток выше 350°.

Для первых трех образцов остаток получается

Таблица 18.

Фракция 280—350°	Содержание парафина в %	Содержание парафина в смоле	Примечание
Барзас 1 кус.	2,30	0,48	Парафин бе- лого цвета,
“ 2	1,88	0,49	легко промы- вается спирто- эфирн. смесью
“ 3 месторождение	1,42	0,54	
“ 3	4,24	1,66	

в виде жидкой массы, которая легко переливается, остаток 3-го месторождения получается в виде полугустой массы, напоминающей по внешнему виду парафинистый мазут.

Для определения парафина остаток перегонялся до кокса и в погоне тем же методом определялось содержание парафина, табл. 19. Наибольшее содержание

Таблица 19.

Остаток выше 350° из:	Содержание парафина в %		Общ. содерж. парафина в смоле в %
	по ержанию параф. сч. на смолу в %	содерж.	
Барзас 1 кусок	1,84	0,66	1,14
" 2 "	1,66	0,68	1,17
" 2 месторождение	1,61	0,48	1,02
" 3 месторождение	6,40	0,65	2,51

жание парафинов приходится на 3-е месторождение. Остаток имеет следующий элементарный состав (табл. 20).

Таблица 20.

Остаток выше 350° из:	% C	% H	% S	% O+N	Q ₆	Q _n
Барзас 2 месторождение . .	87,12	10,38	0,35	2,15	10 198	9 622
Барзас 3 месторождение . .	86,31	10,22	0,57	2,90	10 052	9 478

Следовательно по отделении парафинов он может быть использован как топливо. Вязкость его по отделении парафинов сильно падает.

Крэнинг. Фракция 280—350°.

Все сапропелиты показали высокий выход фракции 280—350°. Выход этой фракции колеблется от 20—44%; возможность применения ее, как топлива, ясна. Фракция обладает всеми данными для этой цели. Все же представлялось интересным попытаться найти подходящие условия для превращения ее в легкое моторное топливо. За последнее время имеется целый ряд работ, как по крэкированию отдельных углеводородов под давлением водорода (работы Ильева и его учеников), так, и по крэкированию смеси углеводородов, напр., Грозненского мазута. Следует отметить, что вышеупомянутую работу мы получили, когда наши исследования были уже закончены. С другой стороны мы имели целый ряд работ Саханова и его учеников по крэкированию мазута. Представлялось безусловно интересным попытаться найти пути крэкирования и фракции 280—350°.

Опыты были проведены с несколькими образцами при различных условиях в бамбе акад. Ильева. Во всех опытах разгонка бензина производилась из одной и той же Вюрцевской колбы с одним и тем же холодильником.

Опыты с фракцией 280—350°, полученной из Барзаса (2 куска):

Взято в два приема 70 см³, масла и 10 см³ бензина, полученного из этой же смолы + 2 г Al_2O_3 .

давление 70 атм. H_2 . Опыты шли 4 ч. при $t=415—425^{\circ}$. Максимальное давление около 200 атм. Конечное давление колебалось от 65—75 атм.

Получено жидкости 54 см³ или 67,5% по объему. Замечено образование углистых частиц и незначительный прирост газа. Полученная жидкость при разгонке из колбы Вюрца дала следующие результаты.

Начало кипения 40° При пересчете на исходную навеску получаются следующие данные

фр. № 1 до 170°	33,15%	22,4%
" № 2 до 230°	16,31%	11,0%
" № 3 до 280°	14,29%	9,65%
" № 4 до 350°	5,28%	3,57%

Остаток — 18,06%

Потеря — 5,89%

Удельные веса фракций разгонки бензина и керосина с французским дефлегматором и иодные числа приведены в табл. 21. Как видно из прилагаемой таблицы, и что следовало ожидать, иодные числа получаются низкие; бензин и керосин при разгонке из Вюрцевской колбы — бесцветные жидкости с нормальным запахом, при стоянии желтеют.

Таблица 21.

Наименование фракций	Удельный вес D_{4}^{18}	Иодное число	Разгонка фр. до 230° с французским дефлегматором
Фракция до 170°	0,7540	26,94	До 50° — 0,49%
" 230°	0,8837	28,40	" 70° — 10,81%
" 280°	0,9678	33,30	" 90° — 25,05%
" 360°	1,0215	31,19	" 110° — 34,40%
			" 130° — 44,72%
			" 150° — 55,27%
			" 170° — 66,03%
			" 190° — 75,49%
			" 210° — 86,64%
			" 220° — 92,35%
остаток			потеря — 6,25%
			" — 1,40%

Опыты с фракцией 280—350°, полученной из смолы Барзас (2 месторождение)

Нижеприведенные опыты проведены при 415—430° с маслом, с добавкой катализаторов Al_2O_3 и $Al_2O_3 + CuO$ при давлении H_2 60—70 атм. Наблюдалось образование углистых частиц, но в весьма небольшом количестве. Полученные данные приведены в таблице 22.

Разгонки бензинов произведены из одной и той же колбы Вюрца. Нач. кипения для опыта № 1 — 50°, для опыта № 2 и 3 — 60°.

Как видно из прилагаемой таблицы, выход жидкого продукта несколько возрастает при уменьшении времени.

Выход фр. до 230° в оп. № 1	30,70	сч. на исход. навеску
" 230° № 2	28,20	"
" 230° № 3	34,10	"

Количество непредельных, как и следовало ожидать, весьма малое, что показывают и иодные числа. При учете и тяжелого керосина выход соста-

вляет для 1-го опыта $42,70\%$, для 2-го опыта— $40,27$, для 3-го опыта— $44,83\%$.

Представлялось интересным провести крэкинг не для фракции 280—350°, а для фракции от 280° и до конца, т. е. совместно с остатком.

Работа велась также с катализатором $(Al_2O_3 + CuO)$, но при начальном давлении H_2 — 85—92 атм. Полученные результаты приведены в табл. 23.

В этих опытах наблюдалось отделение углеродистого осадка и значительного количества газа. Начало кипения бензина 45°.

Начало кипения бензина 45° .
Во всех опытах до 230° фракции гонятся бесцветные, выше—слегка желтоватые. Фракция до 175° слегка мутноватая, за счет присутствия следов влаги. При стоянии га воздухе наблюдается изменение цвета фракции.

Таблица 22.

№ №№ опыта	Начальное Конечн. дав. лен. опыта	Темпер. опыта. Время продол. опыта	Максим. давлен. в бомбе	Выход жидк. прод.				Фракция до 175°	Фракция до 230°	Фракция до 280°	Фракция до 360°	Остатки и потери %	В пересч. на исходн. нав.				Иодные числа			
				в %	в %	в %	в %						Фракция до 175°	Фракция до 230°	Фракция до 280°	Фракция до 360°	Фракция № I	Фракция № II	Фракция № III	Фракция № IV
1	68/70	415—430° 3,5 ч.	170 атм	72,3	29,82	12,65	16,60	14,25	26,68	21,55	9,15	12,00	10,30	24,50	27,99	—	38,58			
2	62/62	403—425° 2 ч.	133 „	89,4	18,35	13,20	13,49	29,05	2,91	16,40	11,80	12,07	26,0	36,29	37,59	36,22	33,11			
3	69/70	415—435° 2 ч.	162 „	9, 1	25,10	11,94	10,65	22,70	29,61	23,10	11,00	10,73	20,90	18,84	20,44	—	23,98			

Таблица 23.

Опыты крэкинга фракции 280—350° полученной из смолы Барзас (3 месторождение).

Представлялось интересным провести опыты без предварительного давления водорода.

Температура опытов колебалась от 405 до 450°

и опыты велись как в присутствии, так и в отсутствии катализаторов.

Процесс крекирорования протекает следующим образом: вначале наблюдается очень медленный рост давления, которое затем быстро возрастает и уже

Таблица 24.

№ опыта	Время макс. темп. в час.	Температура опыта	Давление опыта (такж.)	Конечное давление	Рост давления	Выход продукта в %/о/%	Выхода фракции в %/о/о				Выхода фракций на исходное масло в %/о/о				Иодные числа:				Удельный вес бензинов
							До 175°	До 230°	До 280°	До 360°	Остаток потеря	До 175°	До 230°	До 280°	До 360°	Фр. I	Фр. II	Фр. III	Фр. IV
1	2 ч.	405 — 425	18 атм	очень малое	Медл.	86,85	20,05 51,85	13,80	18,00	18,60	29,55 29,39	17,40 11,99	15,65	16,15	50,68	—	49,06	38,93	
2	1 ч. 15 м	440 — 445	49	"	Быст.	91,00	33,45 70,75	22,20 15,10	до 250°	29,25	30,45 50,65	45,04 64,40	20,20 17,97	13,75 17,55	—	—	—	—	D ^{22,5} 4 0,7430
3	1 ч.	445 — 456	52	"	"	89,60	35,80 75,44	20,05 19,59	до 280°	24,56	32,10 52,07	67,62 44,25	17,97 13,75	—	62,38	—	—	—	
4	2 ч.	452 — 460	62	"	6 атм. затем медл.	69,20	42,00 77,70	21,90 13,80	13,80	22,30	29,10 44,25	15,15 53,80	9,55 13,52	—	46,63	42,15	40,63	—	
5	2 ч.	440 — 452	52	"	1,5	Быст.	79,00	38,20 76,22	20,90 17,12	17,12	23,68 46,7	30,2 50,22	16,5 16,97	13,52 19,25	—	49,50	42,30	35,94	—
6	2 ч. 15 м	415 — 446	50	"	1	Медл.	87,5	26,15 67,55	19,40 22,00	22,00	32,45 39,77	22,80 59,02	16,97 19,25	—	—	—	—	—	

дальнейший под'ем идет крайне медленно. Необходимо прерывать опыт на максимальном под'еме, так как в противном случае наблюдается значительное газообразование и некоторое отложение углерода.

Как видно из приводимого материала одного из опытов давления быстро достигает 50—55 атм и, затем, медленно поднимается. Медленный под'ем вызывает значительную потерю в выходе вещества:

Время	Температура	Давление
12.30	395	—
1.00	430	12,5
1.30	452	30
2.00	456	55
2.30	460	60
3.00	459	62

Ниже приводятся результаты, полученные по крекированию. (Табл. 24). Как видно из приведенного материала, выход бензина достигает до 32%, выход бензина и легкого керосина 52—53%, считая на загруженное вещество. Как и следовало ожидать, наибольший выход легких погонов получается при ведении опыта в течении 1 часа при температуре около 450° в присутствии катализатора, что вполне согласуется с исследованиями Ипатьева и его учеников, Саханова и д.

Интересно отметить, что полученные результаты близко подходят к результатам Ипатьева, Орлова и Белопольского¹³⁾ над крекингом Грозденского мазута под высоким давлением. Полученные ими результаты приведены в табл. 25.

Бензин и керосин, полученные при опыте № 2, 3 и 5, смешаны и подвергнуты разгонке с французским дефлегматором. Результаты разгонки приведены в табл. 26. Измерение удельных весов, опре-

№№ опытов Колич. мазута	Темпер. в макс.	Время макс. темпер.	Гавл. нач. макс.	Выход:			
				Десяти ст. до 300°	Бензин в %	Керос. в %	Остат. % Потер. на газообр.
1 300	400—410	5	105/205	20	5	15	70
2 500	455	2½	100/265	62	28	35	21
3 500	450	2	100/260	56	25	31	22
4 500	440—450	1,3	100/255	61	32	29	22
5 500	455—460	1,10	90/260	64	34	30	18
6 750	430—435	2,4	70/220	41	14	27	49
							10

ных и ароматических углеводородов для бензина говорит сам за его качество.

Разгонка бензина, легкого керосина и тяжелого керосина.

Таблица 26.

№№ фрак- ций	Темп. кипен.	Выход	№№	Темп. кипения	Выход
1	До 70°	7,91	1	До 230°	18,55
2	" 90°	13,97	2	" 250°	49,20
3	" 110°	23,34	3	" 270°	75,20
4	" 130°	35,34	остаток		23,60
5	" 150°	45,08	потеря		0,10
6	" 170°	59,68			
7	" 190°	71,46			
8	" 210°	81,91			
9	" 230°	90,15			
	остаток	7,67			
	потеря	2,18			

Таблица 27.

Фракции	Иодное число	Содержан. непредельн. углев	Содержан. ароматич. углеводоров	Удельный вес	Удельн. вес после уда- лен. непре- дельн. аром.	C	H	S	O + N	Q ₆
До 170°	46,22	11,95	13,35	D ¹⁵ ₄ — 0,7434	D ¹⁵ ₄ — 0,7407					
" 170—230°	18,0	31,0	D ¹⁵ ₄ — 0,8278	D ¹⁵ ₄ — 0,7719	85,67	11,84	0,32 ¹	2,17	10 486	
" 250°	37,35	—	—	—						
" 270°	39,19	—	—	—						

* Определение S произведено из обмывок бомбы.

деление иодных чисел и содержание непредельных и ароматических углеводородов приведено в табл. 27. Бензин и керосин при долгом состоянии на свету окрашиваются в желтый цвет. Начало кипения бензина 30°. Начало кипения тяжелого керосина фр. 230—280°—205°. Разгонка тяжелого керосина производилась из колбы Вюрца.

Как видно из приведенных результатов, полученный бензин и керосин вполне удовлетворяют основным требованиям. Невысокий процент непредель-

¹³⁾ Br. Chemie № 17, 346—1929 г.

Сапропелиты, найденные по реке Барзас, недалеко от Кемеровских копей в Кузнецком бассейне, возбуждают особый интерес, как с точки зрения научной, так в еще большей степени промышленной.

Сибирь, оторванная от нефтяных месторождений, в ближайшем будущем, с развитием механизации транспорта и сельского хозяйства предъявляет очень большие требования в отношении моторного топлива. Снабжение ее дальневосточным с Кавказа

Заключение.

бензином влечет очень большие потери топлива и затраты энергии на его доставку и, поэтому, естественно, краевые организации начинают изыскивать пути к добыче собственного моторного топлива из местных каменных углей или других горючих ископаемых. Такими источниками могут служить сапропелиты или багхеды (Хахарейские, Черемховские, Матаганские и др.) или же Ленинские угли. Первые до сих пор обнаружены в различных местах, но добыча их не получила должного развития, вторые разрабатываются в большом масштабе, но дают сравнительно невысокие выхода жидких продуктов. Когда были обнаружены первые залежи сапропелитов по реке Барзасу, показавшие хорошую мощность 2 м и 1,8 м, то понятно все взоры устремились на них и брошены средства и силы на их разведку и добычу. Представленные исследования сапропелитов показывают, что они вполне заслуживают внимания, уделяемого им и могут воздать сторицей, если разведка обнаружит их в достаточном для промышленной эксплоатации количестве.

Количество отдельных продуктов, которые могут быть извлечены при полуококсовании с последующим крэкингом тяжелого масла или мазута, ориентировочно можно представить в следующих цифрах:

	Из смолы	Крэкинг	Сумма
Бензин до 175°	3,4%	3,8	7,2%
Керосин „ 280°	7,0%	4,2	11,2%
Всего моторного топлива . .	10,4%	8,0	18,4%

Кроме того, получается в качестве остатка продукт, который может быть переработан на искусственный асфальтовый гудрон в количестве 7%.

Все данные приведены на уголь при выходе смолы 25—33%, если качество сапропелитов улучшится, то эти цифры еще повысятся, и следовательно, сделают более рентабельным их переработку.

Для подсчета примерного баланса предприятия можно будет принять данные американской практики. На 165.000 тонн угля в год стоимость полуококсовальной установки оценивается в 1.200 000 ам. долларов. Все расходы по предприятию с амортизацией за год составляют 540.258 amer. долларов без учета стоимости угля. Стоимость угля можно принять по Кузбассу 6 руб. тонна. Тогда, принимая стоимость 1 amer. доллара в 2 руб.—все расходы в год составляют:

расход по производству	1.080.516
стоимость угля	990.000
Итого	2.070.516

При выходе смолы в 30% от угля получим смолы:

$$165.000 \times 0,3 = 49,500 \text{ тонн.}$$

Откуда стоимость 1 тонны смолы получится:

$$2.070.516 : 49.500 = 41 \text{ р. } 83 \text{ к.}$$

Такая цена для Сибири безусловно приемлема и полученное из нее моторное топливо будет значительно дешевле, чем привозное с Кавказа.

Если же полуококс и газ расценить как топливо, то цена упадет до 39 руб.

Выводы:

1. Сапропелиты реки Барзас должны служить источником моторного топлива для Сибири.
2. Пути использования сапропелитов—полуококсование.
3. Смола сапропелитов может дать большое количество моторного топлива, как непосредственно, так и путем крэкинга.
4. Необходимо дальнейшее изучение как сапропелитов, так и продуктов из него получающихся.
5. Необходимо организовать опытную установку для полуококсования сапропелитов и переработки смолы.

20910

БЕСПЛАТНО.

