

СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Авторы настоящей работы предлагают решить проблему утилизации излишне обводнённого активного ила путём использования его в качестве топлива в технологии утилизации золошлаковых материалов ТЭС. Так, смешение ила с более сухими золошлаковыми материалами даст более низкую результирующую влажность смеси, а последующее гранулирование резко увеличит технологичность смеси при последующем агломерационном обжиге. Каждый из компонентов в процессе обжига играет свою уникальную роль - формирование структуры аглопорита проходит из минералов, содержащихся в золошлаковой смеси и в неорганической части ила, а сам процесс обжига протекает за счёт тепла полученного при автогенном горении активного ила.

Серия проведённых в лабораторных условиях экспериментов по проведению агломерационного обжига смеси из активного ила и золошлаковых материалов ТЭС различного состава и места образования показала возможность получения востребованной товарной продукции (аглопоритового песка) путём самоподдерживающегося термического синтеза из двух вышеупомянутых техногенных материалов, а само исследование является весьма актуальным, выполняя главное требование экологов о необходимости разработки новых методов утилизации отходов, которые позволили бы значительно снизить их количество.

Использование произведённого по данной технологии аглопорита в строительстве и дорожном хозяйстве не только экономически выгодно, но и экологично, так как позволяет в одной технологии утилизировать два техногенных материала, которые к тому же могут быть загрязнены тяжелыми металлами и токсинами. Перспективным направлением для продолжения исследований авторы видят добавление в сырьевую смесь для производства аглопорита минеральных частиц, полученных при первичной механической очистке сточных вод в т.н. песколовках (песок, шлак, бой стекла т. п.).

Литература

1. Горелова О. М., Титова К. Ю. Исследования по утилизации избыточного активного ила // Ползуновский вестник. – 2015. – №. 4-1. – С. 114-118.
2. Ладыгин К. В., Стомпель С. И. Проблема очистных сооружений-избыточные иловые осадки // ЭКОИНЖ» выпуск. – 2019. – №. 19.
3. Komilis D., Kissas K., Symeonidis A. Effect of organic matter and moisture on the calorific value of solid wastes: An update of the Tanner diagram //Waste management. – 2014. – Т. 34. – №. 2. – С. 249-255.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Самойлов Е.Р.¹, Григораш М.С.¹ Дементьев А.Ю.²

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Россия

Гидрокрекинг вакуумного газойля является наиболее эффективным способом увеличения глубины переработки высококипящих фракций нефти и позволяет получать широкий ассортимент ценных продуктов – компоненты зимнего и летнего дизельных топлив, компоненты авиационных топлив, высококачественное сырье для процессов каталитического риформинга и изомеризации, сжиженные углеводородные газы, сырье для процессов производства базовых масел II и III групп.

В качестве сырья процесса гидрокрекинга, как правило, используются вакуумные газойли (прямогонные либо вторичного происхождения), которые в своем составе содержат тяжелые углеводороды, гетероатомные соединения и смолы.

Одной из важнейших задач, связанных как с сопровождением действующих установок гидрокрекинга, так и проектированием объектов, является оптимизация технологии в направлении совершенствования технологической схемы, условий проведения процесса для достижения высокой степени конверсии сырья и стабильности работы катализатора. Данная проблема может быть решена при использовании математической модели процесса, учитывающей кинетические и термодинамические закономерности целевых и побочных реакций гидрокрекинга.

Цель данной работы – определить состав и физико-химические свойства сырья и продуктов процесса гидрокрекинга как исходные данные для построения математической модели двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга в качестве инструмента для оптимизации работы реактора и катализатора.

В данной работе рассмотрена технология двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга, в котором перерабатывается два вида сырья (или их смесь) – легкий (температура выкипания фракции 300-400 °С) и тяжелый (температура выкипания фракции 300-570 °С) вакуумный газойль (ВГ), в двух различных реакторах, после которых кубовые продукты двух колонн фракционирования направляются в два отдельных реактора второй ступени, откуда возвращаются в колонны фракционирования.

Основными продуктами такой конфигурации являются сжиженные углеводородные газы, легкая и тяжелая нефтя, компоненты реактивного и дизельного топлива.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Групповой состав легкого и тяжелого вакуумных газойлей

Компонент	Содержание группы, % мас.					
	Парафины и нафтены	Легкие арены	Средние арены	Тяжелые арены	Смолы I	Смолы II
Сырье 1-ой линии реактора R-2001	52,7	10,8	9,7	19,2	4,1	3,6
Сырье 2-ой линии реактора R-2003	56,2	12,3	6,3	17,3	3,5	4,3
Кубовый продукт колонны Т-2002	94,1	2,2	0,6	0,6	0,8	1,6
Кубовый продукт колонны Т-2003	86,9	5,9	1,1	2,4	2,0	1,6

Сырье 1-ой линии представляет собой смесь вакуумного газойля, произведенного в цехе глубокой переработки нефти, сырье 2-ой линии – смесь вакуумного газойля цеха глубокой переработки нефти и установки первичной переработки нефти. Насыщенные углеводороды преобладают по содержанию в данных смесях вакуумных газойлей, содержание ароматики различного строения в сырье 2-ой линии меньше на 2-4 % из-за вакуумного газойля установки первичной переработки нефти, добавляемого к сырью этой линии. Бензолные смолы I и спиртбензолные смолы II различаются на 0,5-1 %.

Кубовый продукт колонны фракционирования Т-2002 содержит более 94 % парафинов и нафтен в составе, также содержит малое количество ароматики 1-3 % и смол 1-2 %. Кубовый продукт отпарной колонны Т-2003 сходен по составу с кубовым продуктом колонны Т-2002, в нем преобладают парафины и нафтены, ароматика и смолы содержатся на 1-3 % больше, чем в кубе колонны фракционирования. Групповой состав показывает, что содержание тяжелых аренов в сырье первой линии в процессе гидрокрекинга уменьшается на 97 %, а в сырье второй линии на 86 %. Эти величины содержания тяжелых ароматических веществ могут характеризовать степень конверсии процесса. Содержание смол уменьшилось на 50–80 %. Вместе с тем, данные вещества являются причиной образования более конденсированных коксоподобных соединений, которые дезактивируют катализатор или осаждаются на стенках аппаратов.

Также в ходе исследования проведены испытания образцов сырья и полупродуктов с целью определения их физико-химических свойств: содержание серы, плотность, вязкость и молекулярная масса.

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства сырьевых и продуктовых потоков установки гидрокрекинга ООО «КИНЕФ»

№	Поток	S, %	μ		ρ, г/см ³	M, г/моль
			ν, мм ² /с	η, Мпа*с		
1	Сырье реактора R-2001	2,03	34,877	31,221	0,8952	—*
2	Сырье реактора R-2003	1,896	23,448	20,816	0,8878	374,7387
3	Продукт реактора R-2001	0,002	5,1319	4,1928	0,8170	—
4	Продукт реактора R-2002	0,0028	6,6269	5,2734	0,7958	296,8
5	Продукт реактора R-2003	0,0224	2,2432	1,7731	0,7904	262,14
6	Продукт реактора R-2004	0,0019	6,7158	5,3477	0,7963	282,48
7	Гидрогенизат сепаратора V-2011	0,0251	5,9284	4,7783	0,8060	300,76
8	Гидрогенизат сепаратора V-2013	0,0135	4,1468	5,1807	0,8004	344,33
9	Кубовый продукт колонны Т-2002	0,0038	15,651	12,814	0,8187	408,11
10	Кубовый продукт колонны Т-2003	0,0011	11,149	9,0688	0,8134	—
11	Легкая нефтя (нк-85 °С)	0,0029	0,64641	0,42858	0,663	—
12	Тяжелая нефтя (85-155 °С)	0,0008	0,60465	0,4293	0,71	—
13	Компонент дизельного топлива (зимнего)	0,0006	1,0361	0,7961	0,7684	—
14	Компонент дизельного топлива летнего	0,0046	3,7017	2,9872	0,8065	272,77

* – анализ данных потоков планируется в будущем

На основе полученных результатов, а также обзора литературы была составлена формализованная схема превращений групп углеводородов в процессе гидрокрекинга (рис. 1).

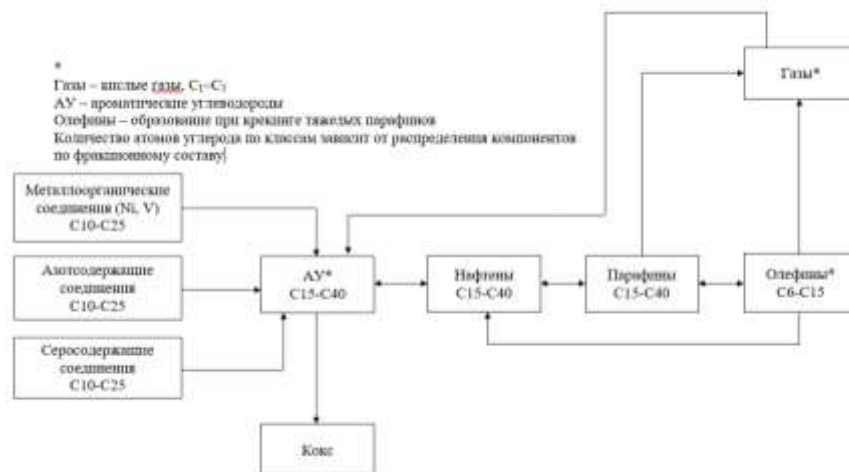


Рис. 1. Формализованная схема превращений веществ в процессе гидрокрекинга

В процессе гидрокрекинга протекают следующие типы реакции: деметаллизация, гидрогенолиз соединений серы и азота; гидрирование ароматических углеводородов; крекинг парафинов, изопарафинов, нафтенов и деалкилирование ароматических углеводородов, а также изомеризация различных соединений. Также имеют место побочные реакции поликонденсации ароматических соединений с последующим образованием полициклических соединений и кокса, которые блокируют активные центры катализатора, а также образует трудноудаляемые отложения в оборудовании.

Таким образом, рассмотрена технология двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля. Проведено исследование группового состава вакуумного газойля и кубовых продуктов колонны фракционирования и отпарной колонны гидрокрекинга. Групповой состав показал, что конверсия ароматических соединений может достигать 90 %. Определены основные физико-химические свойства сырьевых и продуктовых потоков. На основе полученных результатов лабораторных испытаний составлена формализованная схема превращений, которая учитывает основные реакции гидрокрекинга с участием нафтеновых и ароматических углеводородов, а также побочную реакцию коксообразования. Полученные данные будут использованы для разработки математической модели процесса гидрокрекинга.

Литература

1. Анчита Х., Спейт Д. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.

ПОРИСТЫЙ СТЕКЛОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ МАРШАЛИТА ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ТЕХНОЛОГИИ С Пониженным содержанием щелочи

Скирдин К.В., Попова А.Е., Буравлева Д.И.

Научный руководитель профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Целям снижения энергозатрат служит использование эффективных теплоизоляционных материалов, позволяющих снизить энергопотребление на 30–40 % [3]. Эффективными и долговечными теплоизоляционными материалами являются пористые стеклокомпозиаты типа пеностекла, обладающие рядом специфических свойств: пожаро- и взрывобезопасность, нетоксичность, экологичность. Традиционным сырьевым источником стеклокомпозиатов типа пеностекла является вторичный бой стекла, к которому предъявляется ряд жестких требований по химическому составу. В связи с чем в последние десятилетия наметился тренд на использование природного кремнеземистого сырья и отходов производств. Кроме того, взамен традиционной двухстадийной технологии синтеза развивается менее энергоемкая одностадийная щелочная технология. Традиционная технология включала в себя предварительную варку стеклогранулята с последующим измельчением в порошок, используемый в шихте с газообразователем, которую подвергали вспениванию при температурах 900–950 °С. Одностадийная щелочная технология позволяет снизить температуру синтеза за счет высокой химической активности едкого натрия, провести вспенивание без добавления дорогостоящего газообразователя поскольку вспенивание происходит за счет выделения паров воды. В научной периодике описаны составы преимущественно на основе аморфного кремнеземистого сырья, поскольку аморфное строение кремнезема позволяет более экспрессно провести реакции силикатообразования в композициях [1–2]. Технологий получения пористых стеклокомпозиатов на основе кристаллического кремнеземистого сырья, в частности маршалита не описано. В работе использован маршалит Елбашинского месторождения - природное высококремнеземистое сырье (95,7 масс. % SiO₂) с дисперсностью 75 % частиц менее 30 мкм. Использование дисперсного от природы кремнеземистого сырья позволяет снизить энергозатраты, связанные