

## 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.<sup>1</sup>, Григораш М.С.<sup>1</sup> Дементьев А.Ю.<sup>2</sup>

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>ООО «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 нафтенов 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.

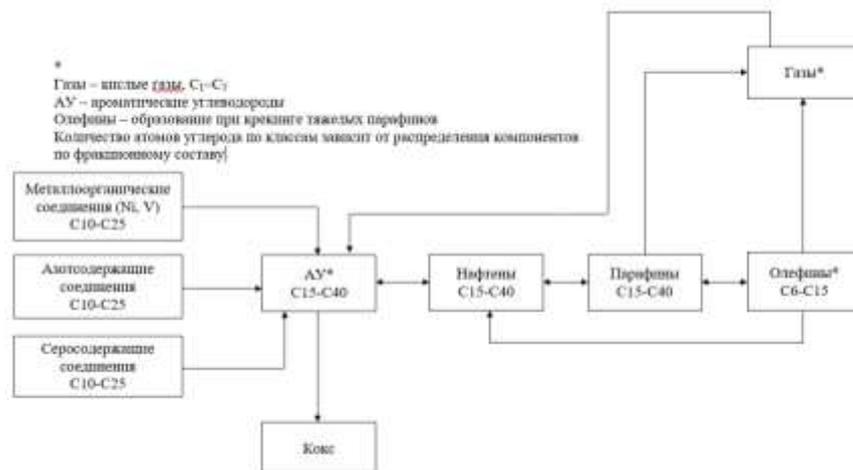
Таблица 2

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

№	Поток	S, %	μ		ρ, г/см <sup>3</sup>	M, г/моль
			υ, мм <sup>2</sup> /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 нафтенных 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. % SiO<sub>2</sub>) с дисперсностью 75 % частиц менее 30 мкм. Использование дисперсного от природы кремнеземистого сырья позволяет снизить энергозатраты, связанные