

гидрометаллургическими методами чистых соединений, пригодных для выплавки ферромолибдена (например, молибдата кальция).

Способ реализован с использованием молибденитового концентрата следующего состава, определенного методом атомно-эмиссионной спектроскопии, % масс: Mo – 52,6; Fe – 2,3; Cu – 1,4.

Минеральная основа концентрата – молибденит и халькопирит, пустая порода представлена кварцем. Основные компоненты шихты смешивали в массовом соотношении: 1:1, обжигали при температуре 500 – 550 °С, с подачей воздуха в течение 90 минут. Водное выщелачивание огарка проводили в течение 90 минут, при комнатной температуре. Предлагаемая технологическая схема представлена на рисунке 1.

Литература

1. Переработка медьсодержащих молибденитовых концентратов обжигом с натриевыми солями с получением технического триоксида молибдена [Текст] / П. В. Александров, А. С. Медведев, В. А. Имидеев, А. О. Бербенев // *Металлург.* – 2020. – № 9. – Т. 237. – С. 77–82.
2. Зеликман А. Н. Молибден [Текст] / А. Н. Зеликман. – М.: *Металлургия*, 1970. – 440 с.
3. Aleksandrov, P. Chemistry and Mechanism of Interaction Between Molybdenite Concentrate and Sodium Chloride When Heated in the Presence of Oxygen [Text] / P. Aleksandrov, A. Medvedev, V. Imideev // *Metallurgical and Materials Transactions B.* – 2017. – V. 48. – P. 878–888.
4. Aleksandrov, P. Molybdenum recovery from molybdenite concentrates by low-temperature roasting with sodium chloride [Text] / P. Aleksandrov, A. Medvedev, V. Imideev // *International Journal of Mineral Processing.* 2017. Vol. 161. P. 13–20. DOI: 10.1016/j.minpro.2017.02.007.
5. Medvedev A.S., Aleksandrov P.V. Investigations on Processing Low-Grade Molybdenum Concentrate by the Nitric-Acid Method // *Russian J. Of Non-Ferrous Metals.* – 2009. – Vol. 50. – No. 4. – P.353–356.

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Шульга Е.А.

Учреждение образования «Полоцкий государственный университет»,
г. Новополоцк, Беларусь

Увеличение объемов производства этилена и других низших непредельных углеводородов термическим пиролизом углеводородных фракций определяет проблему разработки эффективных комплексных схем переработки образующихся побочных продуктов – жидких продуктов пиролиза, в особенности тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья (ТСП) – фракции, выкипающей выше 180°С. Тяжелая смола пиролиза, образующаяся в процессе промышленного производства низших алкенов термическим пиролизом газов, прямогонного и легкого бензинов, атмосферного и вакуумного газойлей, представляет собой смесь конденсированных алкил- и алкенилароматических углеводородов с двумя и более циклами, содержит также олигомеры алкенилароматических углеводородов, асфальтены и другие высокомолекулярные соединения. Только в России производится более 325000 тонн в год тяжелой смолы пиролиза. В Беларуси объемы выработки ТСП составляют около 20000 тонн в год [3, 8, 9].

Основами, промышленно реализуемыми способом использования тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья, являются её нерациональное вовлечение в состав котельного топлива, которые характеризуются сужением рынков сбыта [2, 4, 7-11]. Вместе с тем, состав и свойства ТСП определяют возможность её использования для получения различных нефтехимических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Целью данного исследования анализ возможности использования тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья производства ОАО «Нафтан» в качестве сырьевого компонента для получения суперпластификатора и противосмерзающего средства, применяемого при перевозке твердых углеродсодержащих рыхлых пород с повышенной влажностью.

Суперпластификаторы в настоящее время активно используются для получения цементных систем, используемых в строительной отрасли, благодаря тому, что повышают долговечность бетонов при существенном снижении водоцементного отношения. По химическому составу суперпластификаторы, делят на полученные сульфированием меламинаформальдегидных; конденсацией нафталиносulьфокислоты и формальдегида; модифицированием лигносульфонатов [5, 12-14].

Для синтеза, наиболее широко применяемого суперпластификатора С-3 используют нафталинсульфокислоты, получаемые из каменноугольной смолы [12-13]. В связи с отсутствием коксохимической промышленности в Республики Беларусь актуальной задачей является поиск альтернативного сырья для синтеза суперпластификатора С-3 [15].

В данном исследовании синтез суперпластификатора осуществляли путем сульфирования серной кислотой при нагревании до 160°С в течении получаса тяжелой смолы пиролиза с алкилбензолами C₁₀₊ произведенными ОАО «Нафтан», с последующей конденсацией образующихся sulьфокислот с формальдегидом и нейтрализацией полученного продукта раствором гидроксида натрия до рН 8. Содержание нафталина в отобранном образце тяжелой смолы пиролиза составляло 18% масс.

В таблице 1 приведены данные по значению расплыва конуса бетонной смеси по ГОСТ 10181 для различных сульфированных фракций тяжелой смолы пиролиза (ТСП). Объемное соотношение компонентов на сульфирование ТСП: алкилбензолы C₁₀₊ : H₂SO₄ соответственно 10:5:12.

Параметр расплыв конуса показывает насколько расплывется отформованная бетонная смесь после снятия стандартного конуса и характеризует подвижности бетонной смеси.

Из таблицы видно, что наиболее эффективно повышает подвижности бетонной смеси широкая фракция тяжелой смолы пиролиза и полученное значение сопоставимо с промышленным аналогом.

Таким образом, тяжелая смола пиролиза производства ОАО «Нафтан» может использоваться как потенциальный сырьевой источник для получения суперпластификатора в бетонной смеси.

Вторым направлением использования ТСП предложено её вовлечение в производство противосмерзающего средства, применяемого при перевозке твердых углеродсодержащих рыхлых пород с повышенной влажностью.

В осенний и особенно зимний период при перевозке твердых углеродсодержащих рыхлых пород с повышенной влажностью (нефтяного кокса, каменных и бурых углей, антрацита и т.п.) возникают серьезные проблемы с их выгрузкой. Потому как они налипают и примерзают к металлической поверхности вагонов и смерзаются в самой массе грузов, что приводит к тому, что до 50% массы остается невыгруженной и требуется дополнительная очистка экскаваторами, использование конвективных гаражей размораживания (теплянок) для восстановления сыпучести смерзшихся грузов при этом увеличивается стоимость перевозки на 20...25% [1, 6, 7].

Проведенные исследования позволили установить, что в качестве противосмерзающего средства для твердых углеродсодержащих рыхлых пород, используемых как топливо, возможно использование жидкой фракции 180-230°C тяжелой смолы пиролиза производства ОАО «Нафтан», при этом предлагаемое противосмерзающее средство характеризуется следующими свойствами:

- низкой температурой застывания (ниже минус 45 °С);
- не снижает теплотворную способность твердого углеродсодержащего топлива;
- хорошо смазывает металлическую поверхность, не вызывая при этом коррозии;
- не пожароопасно, имеет температуру вспышки (выше 50°C),
- не уступает по свойствам промышленному аналогу Ниогрину, эквивалента ему по стоимости;
- может вырабатываться в количествах, необходимых для удовлетворения потребности, с учетом расхода до 2 % мас. на массу кокса.

Таким образом, с целью повышения рентабельности пиролизных установок нефтехимических производств НПЗ рекомендуется организация комплексного технологического процесса по переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья, включающего процессы первичного фракционирования на узкие фракции с целью последующего их использования в получении противосмерзающего средства, применяемого при перевозке твердых углеродсодержащих рыхлых пород с повышенной влажностью, а также суперпластификатора для бетонной смеси.

Литература

1. Bulauka Y. A., Liakhovich V. A., Adamovich D.N. Reduction of airborne particulate matter emissions associated with petroleum coke production // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – 962(4), 042075. DOI:10.1088/1757-899X/962/4/042075.
2. Bulauka Y. A., Yakubouski S. Rational refining of heavier cut of pyrolysis gas oil // Abstract book of 10th International Youth Scientific and Practical Congress «Oil and Gas Hori-zons», Moscow, November 19-22, 2018. – Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University). – Moscow, 2018. – 61 p.
3. Bulauka Y.A., Yakubouski S.F. PGO Processing with azeotropic rectification to extract naphthalene // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources 2019- Litvinenko (Ed) , Taylor & Francis Group, London. – 2020 – Volume 2. – P.495–501. DOI: 10.1201/9781003014638.
4. Bulauka Y.A., Yakubouski S.F. Process to extract high purity naphthalene from the heavier gas oil fraction from naphtha crackers producing ethylene // Scientific Conference Abstracts of XV International Forum-Contest of Students and Young Researchers «Topical issues of rational use of natural resources», St. Petersburg, May 13-17, 2019. – Saint-Petersburg Mining University. – St. Petersburg, 2019. – P. 24.
5. Shulha A., Vashkova N., Yakubouski S.F. Variety of heavy residual oil applications //European and national dimension in research. Technology = Европейский и национальный контексты в научных исследованиях : Electronic collected materials of XI Junior Researchers' Conference, Novopolotsk, May 23-24, 2019 / Polotsk State University ; ed. D. Lazouski [et al.]. – Novopolotsk, 2019. – P.96–97.
6. Булавка Ю.А., Ляхович В.А. Снижение воздействия коксовой пыли на работников путем использования пылеподавляюще-противосмерзающего средства // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2020. – № 3. – С. 83–87.
7. Булавка Ю.А., Ляхович В.А., Москаленко А.С. Современные направления переработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Новые технологии – нефтегазовому региону: материалы Международной научно-практической конференции/ отв. ред. П. В. Евтин. – Тюмень: ТИУ, – 2018. – С. 31–33.
8. Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф. Разработка эффективной технологии извлечения нафталина из тяжелой смолы пиролиза // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ. – 2019. – С.211–214.
9. Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Ляхович В.А. Получение нафталина - нового для белорусского рынка продукта малотоннажной химии // Сборник материалов 4-го Белорусско-Балтийского форума «Сотрудничество – катализатор инновационного роста», Минск, 31 мая - 1 июня 2018 года, г. – Минск: БНТУ, – 2018. – С.62–63.

10. Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Ляхович В.А. Получение товарных продуктов из тяжелой смолы пиролиза // Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения: материалы V Международной молодежной научно-практической школы-конференции (г. Уфа, 4-5 июня 2018 г.) / отв. ред. О.С. Куквинец. – Уфа: РИЦ БашГУ. – 2018. – С. 54–57.
11. Булавка Ю.А., Якубовский С.Ф., Хохотов С.С., Ляхович В.А. Инновационный подход к переработке тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Сборник трудов XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы развития нефтегазового комплекса России». – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, – 2018. – С.23–26.
12. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Состав углеводородного сырья и особенности технологического процесса получения пластифицирующих добавок в бетонные смеси // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. – 2014. – № 8. – С. 72–79.
13. Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Развитие технологии получения пластификатора бетонных смесей на основе тяжелых жидких продуктов пиролиза // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В: Прикладные науки. – 2006. – № 3. – С. 45–49.
14. Шульга Е.А., Булавка Ю. А., Якубовский С.Ф. Суперпластификаторы для цементных систем на основе тяжелой смолы пиролиза // Материалы международной научно-практической конференции молодых исследователей им. Д.И. Менделеева: сборник статей / отв. ред. А. Н. Халин. – Тюмень: ТИУ, 2021 – С. 78–81.
15. Якубовский С.Ф., Булавка Ю. А., Шульга Е.А., Вашкова Н.С. Суперпластификаторы для бетонной смеси на основе тяжелой смолы пиролиза// Нефтехимия – 2020: материалы III Междунар. науч.-техн. форума по хим. технологиям и нефтегазоперераб., Минск, 2–3 декабря 2020 г. – Минск: БГТУ, 2020. – С.14–17.

**НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДИОПСИДОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ (ВКВС)
БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ**

Горбачев Д.В., Шарфеев Ш.М., Кутугин В.А.

Научный руководитель – профессор В.И. Верещагин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Высококонтрированные вяжущие суспензии (ВКВС) на основе кремнегеля, получаемые измельчением плавленного кварца, впервые предложил Пивинский Ю.Е. для изготовления огнеупорных изделий [1]. Данная технология получила развитие в области производства огнеупорных изделий из простых оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 и оксидных соединений $MgO \cdot Al_2O_3$ с температурой плавления выше 2000 °С [2]

Нами получены положительные результаты при изготовлении силикатной керамики на основе ВКВС из масс с частичной и полной заменой глинистого сырья на природное непластичное сырье (таблица 1).

Таблица 1

Компонентный состав керамических масс

Компонент	Масса без диопсида	Масса с добавкой диопсида	Масса на основе диопсида без глины
Щелочной каолин	53	47,12	-
Каолин	18,53	3,66	-
Глина ЛТ-1	21,27	36,5	-
Кварцевый песок	7,2-	-	-
Диопсидовый концентрат	-	12,72	70
Дегидратированный перлит	-	-	30

Частичная замена каолина (17 %) на непластичный силикат в фарфоровой массе состава: обогащенный каолин 25,53 %, пластичная глина (белая) 21,27 %, щелочной каолин 53,19 %. В щелочном каолине 60-65 % непластичные компоненты кварц и полевой шпат. Соотношение глинистых компонентов к непластичным составляет 1,82:1,00. Обжиг образцов традиционного состава при пластичном формовании и образцов сформованных литьем высококонцентрированных вяжущих суспензий показал следующее: использование ВКВС позволило уменьшить температуру обжига на 100 °С с 1320 °С до 1220 °С при увеличении прочности на 30 %. (таблица 2). Физико-химические процессы при обжиге керамики с добавкой диопсида нами рассмотрены в публикации [3].

Таблица 2

Свойства электротехнической керамики традиционного состава и из массы с диопсидом

Характеристики	Керамика из массы без диопсида	Керамика из массы с диопсидом
Температура обжига, °С	1320	1220
Водопоглощение, %	0,01	0,02
Предел прочности при изгибе, МПа	56	73
Удельное объемное электросопротивление при 100 °С, Ом·см	$2,18 \cdot 10^{12}$	$2,92 \cdot 10^{12}$
Электрическая прочность при частоте 50 Гц, кВ/мм	24	33
Относительная диэлектрическая проницаемость при 20 °С	5,8	5,9