

# Переробка сир'я и ресурсосбереження

УДК 546.74:541.183

**Манчук Н.М.**, канд. техн. наук, **Денисюк І.Р.**

**Національний авіаційний університет, Київ**

просп. Космонавта Комарова, 1, 03058 Київ, Україна, e-mail: 39crocus39@gmail.com

## Адсорбція синтезованих сполук нікелю з модельних вуглеводневих розчинів на залізорудному концентраті та золошлаковому матеріалі

Проведено дослідження адсорбційної деметалізації модельних розчинів нікелю (нафтенатів та ацетилацетонату нікелю (II)) у гексановому середовищі. Синтезовані сполуки нікелю містяться у важких нафтах, нафтопродуктах та важких нафтових залишках. Вивчено можливість застосування відходів промисловості (залізорудного концентрату та золошлакового матеріалу) для адсорбційного концентрування сполук нікелю з модельних вуглеводневих розчинів. Проаналізовано ізотерми адсорбції сполук нікелю з модельних вуглеводневих систем на залізорудному концентраті та золошлаковому матеріалі. Розраховано ступінь адсорбції нікелю з модельних вуглеводневих систем для досліджених адсорбентів. Результати досліджень можуть бути використанні для розробки технології термоадсорбційної деметалізації нафтопродуктів та важких нафтових залишків, що сприятиме підвищенню ефективності процесів нафтопереробки (збільшення глибини перероблення нафти, зменшення корозії обладнання, зменшення дезактивації каталізаторів процесу крекінгу) та поліпшення якості товарних нафтопродуктів. *Бібл. 12, рис. 2.*

**Ключові слова:** важкі нафтові залишки, глибока переробка нафти, нікель, синтез металлоорганічних сполук, адсорбція, залізорудний концентрат, золошлаковий матеріал.

### Постановка задачі

Головною задачею нафтопереробної промисловості є поглиблення переробки нафти з метою збільшення виробництва якісних моторних палив та сировини для нафтохімії. На теперішній час для України характерна низька глибина переробки нафти — близько 65 %, в економічно розвинених країнах вона досягає 85–96 % [1].

У XXI ст. актуальною проблемою світової економіки буде вичерпання запасів нафти. При збереженні нинішнього рівня видобутку

(3,2 млрд т) світових запасів нафти (140 млрд т) вистачить приблизно на 40 років. Світові запаси важких нафт та бітумів становлять більше 100 млрд м<sup>3</sup> [1].

У зв'язку зі зменшенням запасів легкої нафти постала серйозна проблема, яка пов'язана з видобуванням, транспортуванням та перевезенням важкої нафти, що відрізняється високою в'язкістю, густиною, вмістом металів, сірки, азоту та ін. Перероблення важкої нафти та нафтових залишків ускладнюється тим, що мікроелементи, які містяться у них, значно впливають на технологічні процеси переробки нафти,

спричиняючи отруєння каталізаторів, корозію обладнання, та надходять у нафтопродукти [2].

Основна маса металів, що міститься у нафті, концентрується у смолисто-асфальтенових речовинах, при цьому нікель зосереджений у смолах, ванадій — в асфальтенах. Найбільш зв'язані з ними перехідні d-елементи: V, Ni, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo. Вміст ванадію у сирій нафті — 0,01 % (мас.), нікелю — 86 г/т нафти [3].

Вважається, що формами існування мікроелементів у нафті є елементоорганічні сполуки, солі металів, полілігандні (полідентантні) комплекси, р-комплекси з ароматичними ядрами, внутрішньомолекулярні (хелатні) комплекси.

Значення смолисто-асфальтенових речовин нафти як джерела енергії та потенційної хімічної сировини з кожним роком зростає. Отже, є актуальним розроблення методів очищення їх від металів, які концентруються в них.

Деметалізація — процес видалення із лишкових продуктів дистиляції нафти (мазуту, гудрону) та важкої нафти металоорганічних сполук: V, Ni, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo та ін. Адсорбційні процеси деметалізації заслуговують на увагу через дешевизну використовуваних сорбентів, ефективність та гнучкість за типом нафтової сировини, що переробляється, та зниження енерговитрат за рахунок виключення використання водню. Термоадсорбційний (термоконтактний) метод деметалізації полягає в термічній обробці сировини, що призводить до розкладання металовмісних сполук із наступною сорбцією металу адсорбентами (каолін, відпрацьований каталізатор каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу та ін.).

### Аналіз досліджень та публікацій

Проблема високого рівня металізації сировини має особливе значення, зважаючи на її багатоплановість [4]. Можна виділити такі проблемні аспекти наявності металів (мікроелементів) у нафтах та продуктах їх переробки.

**Технологічний.** У технології видобутку та переробки нафти та нафтопродуктів також необхідне якісне та кількісне вивчення металовмісних сполук, а також їх видалення. Метали, що містяться у нафтах, негативно впливають на обладнання свердловини та нафтопереробне обладнання, що призводить до корозії та швидкого його зношення. Метали у нафтах негативно впливають на процеси та каталізатори збагачення нафтових фракцій.

**Хімотологічний.** Вміст металів, а також їх різноманітність у нафтах є важливою товарною характеристикою та може бути підста-

вою для підвищення ціни на нафту. Вони визначають експлуатаційні якості нафтопродуктів та обумовлюють необхідність збагачення нафтових фракцій.

**Екологічний.** Багато металів (V, Ni, Cd, Cu, As, Zn, Hg та ін.) належать до високотоксичних сполук. При спалюванні нафтопродуктів утворюються оксиди металів, які викидаються в атмосферу, забруднюючи навколишнє середовище [5].

**Рудосировинний.** Важкі нафти, продукти їх переробки та бітуми містять високі концентрації деяких елементів, що перевищують у десятки та більше разів кларкові та досягають рівня промислових рудних концентратів. У зв'язку з цим нафтиди, що збагачені металами, можуть стати додатковим альтернативним джерелом їх видобутку [5]. Наприклад, у деяких країнах (Венесуела, Канада, США) з важких нафт та бітумів вилучають ванадій, нікель, уран та інші метали.

**Геохімічний.** Геохімія металів нафти широко застосовується на різних етапах пошуково-розвідувального процесу. Комплекс найбільш інформативних мікроелементів освітлює окремі сторони проблеми нафтогазопшукової геології та є невід'ємною частиною загального циклу геологічних методів оцінювання перспектив нафтогазоносності надр [5, 6].

Існують такі способи видалення мікроелементів з нафт та нафтопродуктів їх переробки [7]:

— неструктивне видалення в окрему фазу компонентів, що містять основну частину тих або інших мікроелементів (процеси деасфальтизації), екстракції та адсорбції;

— деструкція або зміна природи хімічного зв'язку металів з органічною матрицею нафтових компонентів за допомогою хімічних або термічних факторів (гідрогенізаційні, різні термічні деструкції, а також методи хімічної модифікації та ін.);

— руйнування або зміна природного зв'язку металів з органічною матрицею нафтових компонентів різними фізичними полями або частинками. Це нетрадиційні варіанти, що застосовані на використанні магнітних, електричних полів, радіації та ін.

Термоадсорбційний (термоконтактний) спосіб деметалізації полягає у термообробці сировини, що призводить до розкладання металовмісних сполук та подальшої сорбції металів адсорбентами. У відомому процесі ART, що використовується у США, як контакт використовується широкопористий синтетичний мікросферичний адсорбент на основі каоліну [8]. При переробці мазуту ступінь деметалізації до-

сягає 95 %. Вміст ванадію та нікелю на сорбенті досягає 30 г/кг.

У РФ розроблений подібний процес АКО, в якому застосовується дешевий природний контактний матеріал — каолін [9]. У результаті очищення мазуту за цією технологією відбувається видалення металів на 95–98 %. Але невисока механічна міцність наведених контактних матеріалів стимулює пошук та розробку більш досконалих сорбентів (наприклад, золошлакові матеріали — відходи згорання вугілля ТЕЦ, ТЕС; залізорудний концентрат та ін.)

Мета роботи — дослідження адсорбції синтезованих сполук нікелю з модельних вуглеводневих розчинів.

Для досягнення цієї мети необхідно було виконати такі синтези й дослідження:

— синтез нікельвмісних сполук: нафтенату й ацетилацетонату нікелю;

— фізико-хімічні аналізи синтезованих сполук нікелю: фотоколориметричний метод визначення вмісту нікелю; ІЧ-спектроскопія для встановлення структури синтезованих сполук, дериватографічний аналіз нафтенатів нікелю, ацетилацетонату нікелю для визначення термостабільності сполук; рентгенофазний аналіз сорбентів; визначення питомої поверхні сорбентів.

### **Синтез металовмісних добавок нікелю [10]**

Для одержання нафтенату нікелю (II) використовували нафтеніві кислоти дистильовані [11]. У підігрітій нафтеніві кислоті додавали твердий гідроксид натрію (у розрахунку 1 г гідроксиду натрію на 10 см<sup>3</sup> розчину кислот). Для повного розчинення лугу додавали до суміші ізопропанол. У розчин нафтенатів натрію додавали нітрат нікелю [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

Ацетилацетонат нікелю (біс-2,4-пентадіонат нікелю (II)) одержували обробкою карбонату нікелю ацетилацетоном при перемішуванні та нагріванні реакційної суміші до 90 °С протягом 1 год. У реакційну суміш додавали ізопропанол. На вакуум-фільтрі відділяли продукт у вигляді ясно-синьо-зеленого порошку.

Усі синтезовані сполуки є компонентами нафт та нафтопродуктів. Синтезовані нафтенати нікелю (II) та біс-2,4-пентадіонат нікелю (II) досліджувалися фізико-хімічними методами. Фотоколориметричним методом було визначено вміст нікелю у синтезованих сполуках; за допомогою інфрачервоної спектроскопії були ідентифіковані основні коливання груп, які характерні для солей нафтенівих кислот та хелатних сполук (біс-2,4-пентадіонат нікелю (II)).

Після цього була досліджена термічна стабільність синтезованих органічних сполук нікелю

(II) дериватографічним методом. Вміст нікелю у нафтенаті нікелю (II) становить 13,41 % (мас.). Вихід синтезованого біс-2,4-пентадіонат нікелю (II) становить 99,91 %. Вміст нікелю у цій сполуці становить 22,84 % (мас.).

На термостабільність синтезовані зразки досліджувалися на приладі Poulik-Poulik-Evoley Q 1500 °С в інтервалі температур 20–700 °С зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв.

При подальшій розробці технології термоадсорбційного видалення металів з важких нафтових залишків потрібні будуть необхідні результати термостабільності модельних синтезованих сполук нікелю (II).

ІЧ-спектри нафтенатів нікелю (II) та біс-2,4-пентадіонату нікелю (II) були зняті на спектрометрі марки Specord M80 розтиранням зразків на пластинці з КВг. Зняті спектри характерні для досліджених металоорганічних сполук.

**Характеристики сорбентів.** Залізорудний концентрат виробляють згідно з ТУ У 13.1–32279599–001:2007 — це очищені відходи металургійного виробництва чорних металів; фракція 0–0,5 мм не менше 90 %; вологість концентрату — до 10 %. За наведеним ТУ, масова частка заліза загального 48–53 %.

Для проведення рентгенофазового аналізу залізорудного концентрату та золошлакового матеріалу використовували дифрактометр ДРОН-3. Розшифровування рентгенограм залізорудного концентрату дало можливість визначити FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, SiO<sub>2</sub>.

У роботі досліджено сорбційне концентрування синтезованих сполук нікелю з модельних вуглеводневих систем на відходах спалювання вугілля на ТЕС, які є багатонажними відходами. На даний час в Україні на складах відходів ТЕС накопичено 358,8 млн т золошлаків. Рентгенофазовий аналіз показав, що золошлаковий матеріал Трипільської ТЕС (Київська обл.) містить CaO, CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в-CaO·SiO<sub>2</sub>, MgO, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

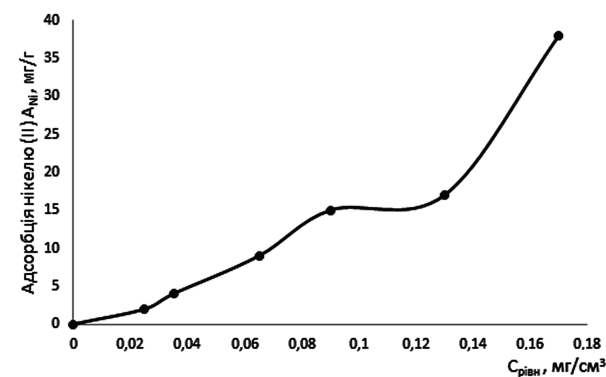
Частинки досліджених сорбентів мають сферичну форму, розмір фракції — 0,14–0,25 мм, питома поверхня становить для золошлакового матеріалу 2,3 м<sup>2</sup>/г, для залізорудного концентрату — 2 м<sup>2</sup>/г. Визначення питомої поверхні сорбентів проводилося на установці для визначення величини адсорбційної поверхні методом теплової десорбції.

### **Адсорбція синтезованих сполук нікелю з модельних вуглеводневих систем**

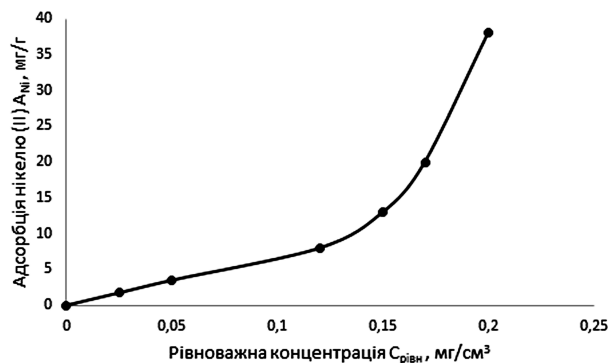
Процес адсорбції сполук нікелю з модельних вуглеводневих розчинів проводився протя-

гом 10 год в апараті для струшування (марка АБУ-6С). Процес сорбції сполук нікелю проводили при кімнатній температурі та атмосферному тиску. Маса сорбенту була завжди постійною та становила 5 % (мас.). Для досліджень були приготовлені модельні вуглеводневі розчини нафтенатів та ацетилацетонату нікелю (II) у середовищі гексану з концентрацією нікелю 0,01–0,2 % (мас.). Після досягнення адсорбційної рівноваги через 10 год апарат для струшування зупиняли, для розділення суспензій використовували центрифугу. Зразок досліджуваних розчинів обробляли концентрованими сульфатною та нітратною кислотами. Потім у розчині в присутності йоду та диметилглюксиму визначали нікель фотокolorиметричним методом при довжині хвилі 490 нм. За одержаними даними побудовані та проаналізовані ізотерми адсорбції сполук нікелю з вуглеводневих систем на залізорудному концентраті (рис.1) й золошлаковому матеріалі (рис.2).

За даними ізотерм адсорбції, наведені на рис.1, 2, величина граничної адсорбції  $A_{\infty}$  пря-

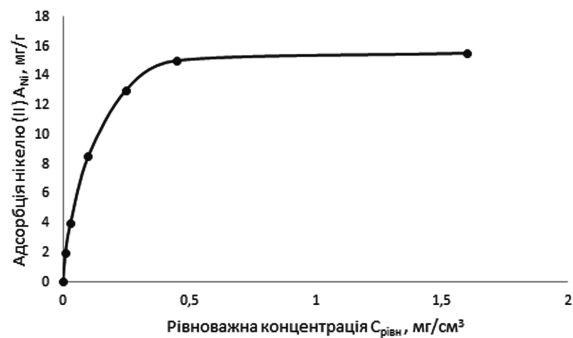


а

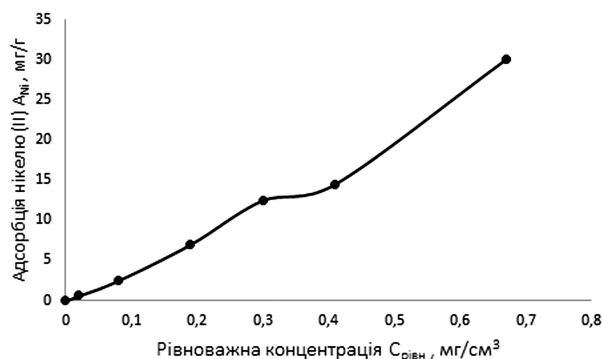


б

Рис.1. Ізотерма адсорбції нафтенатів нікелю (II) (а) та ацетилацетонату нікелю (II) (б) на залізорудному концентраті.



а



б

Рис.2. Ізотерма адсорбції нікелю з нафтенатів нікелю (II) (а) та з ацетилацетонату нікелю (II) (б) на золошлаковому матеріалі. Ізотерма адсорбції нафтенатів нікелю (II) (а) та ацетилацетонату нікелю (II) (б) на залізорудному концентраті.

мує до нескінченності. Ізотерми, наведені на рис.1, 2, б, відповідають рівнянню полімолекулярної адсорбції за теорією BET [12].

Ізотерма, наведена на рис.2,а відповідає рівнянню Ленгмюра [12]. Проаналізувавши одержані ізотерми, можна зробити висновок, що залізорудний концентрат та золошлаковий матеріал належать до мікропористих адсорбентів, у яких практично відсутні мезопори. Розрахований ступінь адсорбції нікелю з модельних вуглеводневих систем становить 92–98 % для залізорудного концентрату та золошлакового матеріалу.

З одержаних даних слідує, що вибрані сорбенти досить ефективні. Найбільша гранична адсорбція спостерігається при дослідженні сорбції на золошлаковому матеріалі для нафтенатів нікелю (II) та для біс-2,4-пентадіонату нікелю (II). Отже, поверхня золошлакового матеріалу має найбільше активних центрів, що споріднені з функціональними групами нікельвмісних сполук. Саме тому цей матеріал найкраще підходить для вилучення органічних сполук нафти, які містять у своєму складі нікель.

**Висновки**

Результати експериментів підтверджують високу ефективність використання відходів промисловості (залізорудного концентрату та золошлакового матеріалу) для видалення сполук нікелю з модельних вуглеводневих систем.

Деметалізацією можна збільшити глибину перероблення нафти та покращити якість товарних нафтопродуктів, тим самим зменшити кількість шкідливих викидів важких металів у навколишнє природне середовище з установок згоряння та перероблення металомісних нафтових залишків.

**Список літератури**

1. Глубина переработки. — <https://neftegaz.ru/analysis/view/8485-Glubina-pererabotki-nefti-v-Rossii-Evropе-i-SShA>.
2. Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследования и способы удаления (Обзор). *Нефтехимия*. 1999. Т. 39, № 6. С. 3–7.
3. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефти. Новосибирск : Наука, 1983. 237 с.
4. Нукунов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М. : Геос, 2001. 75 с.
5. Татауров К.А., Синицин С.А. Металлы в нефтяном сырье. *Мир нефтепродуктов*. 2007. № 1. С. 2–4.
6. Ситникова Г.Ю., Давыдова С.А. Микроэлементы в нефтях и некоторые вопросы в экологии. *Нефтехимия*. 1992. Т. 32, № 5. С. 387–395.
7. Татауров К.А., Синицин С.А. Извлечение металлов из нефтяного сырья в процессах деметаллизации. *Мир нефтепродуктов*. 2007. № 2. С. 18–21.
8. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. М. : Техника, 2001. 384 с.
9. Радченко Е.Д., Мелик-Ахназаров Т.Х., Козлов И.Т. Глубокая переработка нефти: предпосылки и пути реализации. *Рос. хим. журн*. 1994. Т. 38, № 3. С. 12–17.
10. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М. : Мир, 1972. Т. 2. 871 с.
11. CaS № 0 1338-24-5. Дистиллированные нафтенновые кислоты.
12. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1984. 592 с.

Надійшла до редакції 30.05.18

**Манчук Н.М., канд. техн. наук, Денисюк И.Р.**

**Национальный авиационный университет, Киев**

*просп. Космонавта Комарова, 1, 03058 Киев, Украина, e-mail: 39crocus39@gmail.com*

## **Адсорбция синтезированных соединений никеля из модельных углеводородных растворов на железорудном концентрате и золошлаковом материале**

Проведены исследования адсорбционной деметаллизации модельных растворов никеля (нафтенатов и ацетилацетоната никеля (II)) в гексановой среде. Синтезированные соединения никеля содержатся в тяжелых нефтях, в нефтепродуктах и тяжелых нефтяных остатках. Изучена возможность применения отходов промышленности (железорудного концентрата и золошлакового материала) для адсорбционного концентрирования соединений никеля из модельных углеводородных растворов. Проанализированы изотермы адсорбции соединений никеля из модельных углеводородных систем на железорудном концентрате и золошлаковом материале. Рассчитана степень адсорбции никеля из модельных углеводородных систем для исследованных адсорбентов. Результаты исследований могут быть использованы для разработки технологии термоадсорбционной деметаллизации нефтепродуктов и тяжелых нефтяных остатков, что будет способствовать повышению эффективности процессов нефтепереработки (увеличение глубины переработки нефти, уменьшение коррозии оборудования, уменьшение дезактивации катализаторов процесса крекинга) и улучшения качества товарных нефтепродуктов. *Библ. 12, рис. 2.*

**Ключевые слова:** тяжелые нефтяные остатки, глубокая переработка нефти, никель, синтез металлоорганических соединений, адсорбция, железорудный концентрат, золошлаковый материал.



**Manchuk N.M.**, Candidate of Technical Sciences, **Denysiuk I.R.**  
**National Aviation University, Kiev**

1, Cosmonaut Komarov Ave., 03058 Kiev, Ukraine, e-mail: 39crocus39@gmail.com

## Adsorption of Synthesized Nickel Compounds from Model Hydrocarbon Solutions on Iron-Ore Concentrate and Ash-Slag Material

Adsorption of synthesized nickel compounds from standardized test solutions of hydrocarbon (naphthenate and nickel acetylacetonate (II)) has been studied in hexane medium. Synthesized nickel compounds are present in heavy oils, oil products and heavy oil sludge. We have studied the possibility for using industrial wastes (iron-ore concentrate and bottom ash) for adsorption concentration of nickel compounds from standardized test solutions of hydrocarbon. We have also analyzed adsorption isotherm of nickel from standardized hydrocarbon systems based on iron-ore concentrate and bottom ash. We have calculated the degree of nickel adsorption from standardized hydrocarbon systems for studied adsorbents. Study results can be used for development of the technology of thermal-adsorption demetallization of oil products and heavy oil sludge that would contribute to the efficiency of oil refining processes (the increase of refinery yield, reduction of equipment corrosion and reduction in deactivation of cracking catalysts) and improvement of the quality of oil products. *Bibl. 12, Fig. 2.*

**Key words:** heavy oil sludge, advanced petroleum refining, nickel, synthesis of metal-organic compounds, adsorption, iron-ore concentrate, ash-slag material.

### References

1. Processing depth. — <https://neftegaz.ru/analysis/view/8485-Glubina-pererabotki-nefti-v-Rossii-Evropе-i-SShA> (Rus)
2. Antipenko V.R. [Metals in petroleum. The main aspects of the study and methods of removal (Review)], *Neftekhimiya [Petrochemistry]*. 1999. 39 (6). pp. 3–7. (Rus.)
3. Kam'janov V.F., Aksjonov V.S., Titov V.I. [Heteroatomic components of petroleum]. Novosibirsk : Nauka, 1983. 237 p. (Rus.)
4. Nukenov D.N., Punanova S.A., Agafonava Z.G. [Metals in oils, their concentration and extraction methods]. Moscow : Geos, 2001. 75 p. (Rus.)
5. Tataurov K.A., Sinicin S.A. [Metals in oil raw materials]. *Mir nefteproduktov [World of oil products]*. 2007. No. 1. pp. 2–4. (Rus.)
6. Sitnikova G.Ju., Davydova S.A. [Microelements in oils and some questions in ecology]. *Neftekhimiya [Petrochemistry]*. 1992. 32 (5). pp. 387–395. (Rus.)
7. Tataurov K.A., Sinicin S.A. [Extraction of metals from petroleum feedstock in the processes of demetalization]. *Mir nefteproduktov [World of oil products]*. 2007. № 2. pp. 18–21. (Rus.)
8. Kaminskij Je.F., Havkin V.A. [Deep oil refining: technological and environmental aspects]. Moscow : Technika, 2001. 384 p. (Rus.)
9. Radchenko E.D., Melik-Ahnazarov T.H., Kozlov I.T. [Deep oil refining: the prerequisites and ways of implementation]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal [Russian Chemical Journal]*. 1994. 38 (3). pp. 12–17. (Rus.)
10. Ripan R., Chetjanu I. [Inorganic chemistry]. Moscow : Mir, 1972. Vol. 2. 871 p. (Rus.)
11. CaS № 0 1338-24-5 [Distilled naphthenic acids] (Rus.)
12. Kel'cev N.V. [Basics of adsorption technique]. Moscow : Khimiya, 1984. 592 p. (Rus.)

Received May 30, 2018