



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ
КАФЕДРА «ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ»**

КЕНЯЙКИН ПАВЕЛ ВИТАЛЬЕВИЧ

**«ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ
АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ
ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ»**

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

5B072100– «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

АЛМАТЫ 2020

СЭТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТИ



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И
БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Допущен к защите
Заведующая кафедрой ХиБИ
Д.х.н., проф.
_____ Г.Ж. Елигбаева
«_» _____ 2020 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: «ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ
АКТИВИРОВАННЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ
ТЯЖЁЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ»

по специальности 5В072100 – «Химическая технология органических веществ»

Выполнил выпускник

П.В. Кеняйкин

Научный руководитель

д.х.н., проф. Г.И. Бойко

Алматы 2020

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыста 29 беттер, 4 бөлімдер, 1 суреттер, 5 кестелер, 38 пайдаланылған мәліметтер бар.

Түйін сөздері: деметаллизация, ауыр шикі мұнай, энергия сақтайтын заттар, ванадий, никель, активтендірілген алюминий қорытпасы, Rau-85.

Жұмыстың мақсаты: активтендірілген алюминий негізінде композиттік қорытпаларды қолдану арқылы ауыр мұнай қорларын деметаллизациялаудың дәстүрлі емес әдісін ойлап табу және зерттеу.

Жұмыстың міндеттері: ауыр шикі мұнайды деметаллизациялаудың әлемдік әдістерін зерттеу; мұнай қалдықтарын деметаллизациялау үшін энергия сақтайтын заттарды пайдалану; деметаллизацияға дейін және одан кейінгі металдың құрамы үшін «ANPZ» ЖШС жанармайы мен тары, «PNHZ» ЖШС тары, «Қаражанбас Северный» майы үлгілеріне салыстырмалы талдау;

Әдістемелер мен аппараттар: активтендірілген алюминий қорытпаларын дайындаудың заманауи әдістері және шикізатты талдау, PANalytical Axios FAST спектрометрінде рентген-флуоресценттік талдау.

Нәтижелер мен практикалық қолдану: деметаллизацияға дейін және одан кейінгі шикізатқа элементарлық талдау, активтендірілген алюминий қорытпаларын қолдану ауыр мұнай өнімдерін тиімді деметаллизацияға ұшыратады.

РЕФЕРАТ

Дипломная работа соержит 29 страниц, 4 раздела, 1 иллюстрацию, 5 таблиц, 38 использованных источников.

Ключевые слова: демееталлизация, тяжелое нефтяное сырье, энергоаккумулирующие вещества, ванадий, никель, активированный сплав алюминия, Rau-85.

Цели работы: изобретение и исследование нетрадиционного метода демееталлизации тяжелого нефтяного сырья с использованием композиционных сплавов на основе активированного алюминия.

Задачи работы: исследование мировых методов демееталлизации тяжелого нефтяного сырья; использование энергоаккумулирующих веществ для демееталлизации нефтяных остатков; проведение сравнительного анализа образцов гудрона и мазута ТОО «АНПЗ», гудрона ТОО «ПНХЗ», нефти Каражанбас Северный на содержание металлов до и после демееталлизации;

Методы и аппаратура: современные методы приготовления активированных сплавов алюминия и анализа сырья, рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре PANalytical Axios FAST.

Результаты и практическое использование: элементный анализ сырья до и после демееталлизации, применение активированных сплавов алюминия, эффективно демееталлизирует тяжелые нефтепродукты.

ABSTRACT

Diploma work contains 29 pages, 4 sections, 1 illustration, 5 tables, 38 sources used.

Key words: demetallization, heavy crude oil, energy storage substances, vanadium, nickel, activated aluminum alloy, Rau-85.

Targets: invention and research of an unconventional method for the demetallization of heavy petroleum feedstock using composite alloys based on activated aluminum.

Tasks of the work: study of world methods of demetallization of heavy crude oil; the demetallization of oil residues use energy storage substances; comparative analysis of tar and masut samples from “ANPZ” LLP, of tar from “PNHZ” LLP, of Karazhanbas Severny oil for metal content before and after demetallization;

Methods and apparatus: modern methods for preparing activated aluminum alloys and analysis of raw materials, X-ray fluorescence analysis on a PANalytical Axios FAST spectrometer.

Results and practical use: elemental analysis of raw materials before and after demetallization, the effective removing metals from heavy oil products using activated aluminum alloys.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1 Литературный обзор	7
1.1 Металлсодержащие нефти и способы их деме­таллизации	7
1.1.1 Термические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков	8
1.1.2 Экстракционные способы деме­таллизации нефти	8
1.1.3 Гидроде­металлизация тяжелых нефтяных остатков (мазут, гудрон)	10
1.1.4 Адсорбционные методы деме­таллизации тяжелой нефти и нефтяных остатков	11
1.1.5 Нетрадиционные методы деме­таллизации нефтяного сырья	13
1.1.6 Биологический метод деме­таллизации	14
2 Экспериментальная часть	15
2.1 Исходные вещества и методы исследования	15
2.2 Методика приготовления активированного сплава Раu-85	16
2.3 Методика измерения выделившихся газов при взаимодействии активированных сплавов алюминия с водой	16
2.4 Методика деме­таллизации тяжёлых нефтяных остатков.	17
2.5 Анализ гудрона и мазута ТОО «АНПЗ», нефти Каражанбас	18
3 Результаты и обсуждения	19
3.1 Элементный анализ сырья	19
3.2 Разработка способа деме­таллизации тяжёлых нефтяных остатков с использованием композиционных составов на основе активированных сплавов алюминия	21
4 Экология	25
Заключение	26
Список использованной литературы	27

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что запасы тяжелой и высоковязкой нефти составляют около 80% мировых запасов нефти [1]. Казахстан является крупным производителем нефти, находясь на втором месте по запасам и добычи нефти среди стран СНГ после России. Рост тенденций потребления нефти и нефтепродуктов, с одновременным истощением запасов легкой нефти, приводит к большему использованию тяжелой нефти. С этим доля смол, асфальтеновых, гетероатомных соединений увеличивается, что приводит к ухудшению транспортных свойств, тенденция к образованию остатков и коррозии оборудования.

Высокая концентрация ванадия и никеля в тяжелой нефти, приводит к дезактивации дорогостоящих катализаторов переработки посредством закупоривания пор. Кроме того, высокое содержание металлов, приводит к высокотемпературной коррозии, ухудшению свойств кокса и топлив, в следствии уменьшения срока службы двигателей и котлов [2].

Ванадий является одним из важнейших стратегических металлов, большая часть которого применяется в производстве высокопрочных сплавов в которых он является легирующим элементом [3].

Несмотря на известные в мире технологии получения металлические концентраты при переработке нефти, в Казахстане не было запущено промышленного производства металлов из нефтяного сырья [4, 5].

Возможность крупномасштабного извлечения металлов из сырой нефти, в частности, может стать стимулом для разработки экономически эффективных технологий производства редких металлов.

Целью работы является разработка способа демееталлизации тяжелых нефтяных остатков с использованием нового поколения активированных сплавов алюминия.

Задачи работы:

- исследование существующих в мировой практике методов демееталлизации тяжелых нефтяных остатков;
- использование композиционных составов на основе активированных сплавов алюминия для демееталлизации тяжёлых нефтяных остатков;
- проведение сравнительного анализа образцов гудрона и мазута ТОО «АНПЗ», гудрона ТОО «ПНХЗ», нефти Каражанбас Северный на содержание металлов до и после обработки композиционными составами, содержащими активированный сплав алюминия;
- наработка сплавов алюминия, активированных металлами – активаторами (In,Ga,Sn,сплав Вуда.Розе и Дарсе).

1 Литературный обзор

1.1 Металлсодержащие нефти и способы их деме­таллизации

В последние годы, в связи с уменьшением запасов легкой нефти, в переработку вовлекаются тяжелые высокосернистые, высоковязкие нефти и природные битумы, которые являются альтернативными источниками сырья для нефтехимии и получения моторных топлив [6]. Однако, содержащиеся в нефти металлы (никель, ванадий) приводят к необратимой дезактивации катализаторов нефтепереработки [7]. Основная доля металлов (никеля и ванадия) находится в виде сложных гетероатомных соединений, которые аккумулируются в тяжелых фракциях нефти в основном в асфальтосмолистой фракции. Щелочные и щелочноземельные металлы присутствуют в солях органических кислот, фенолятах и поэтому встречаются в более легких фракциях [7]. Остальные металлы найдены в виде хелатов и солей органических кислот. Если говорить о сырой нефти, то металлы встречаются в механических примесях и водных растворах солей.

Высокий уровень металлов в нефтяном сырье вызывает необходимость проведения процесса деме­таллизации (ДМ) для доведения качества нефтяного сырья до соответствия требованиям технологии нефтепереработки (НП) и экологии. В то же время отмечается [8, 9], что содержание Me (V, Ni) в нефтяном сырье сопоставимо или превышает их концентрации для промышленно разрабатываемых руд, поэтому извлечение ванадия и никеля потенциально рентабельный процесс. Деме­таллизация, в отличие от извлечения, заключается в селективном удалении ванадия и никеля из нефтяного сырья с минимальной конверсией оставшейся нефти.

Для удаления металлов из нефтяного сырья (тяжелой нефти и нефтяных остатков) используются:

- физический метод;
- химический метод, включает термические деструктивные процессы, такие как висбрекинг и коксование, экстракционные, адсорбционные, адсорбционно-каталитические, гидрогенизационные, и другие процессы;
- нетрадиционные способы (электрохимический способ, воздействие СВЧ излучением, ультразвуковое воздействие).

Сырую нефть частично деме­таллизируют еще на стадии подготовки к транспортировке на промыслах, а также в электродегидраторах при обезвоживании и обессоливании нефти на заводах, где металлосодержащие компоненты удаляются вместе со сточной водой. Процесс ведут до содержания солей 5мг на литр нефти и воды до 0.1% по массе [10].

Активно удаляет металлы из нефти концентрированная серная кислота, до 90% ванадия и никеля. Целью обработки является удаление серы, азота, металлов и различных типов углеводородов для улучшения качества продуктов [11].

Однако процесс сильно усложняется образованием стойкой эмульсии, чем более вязкая нефть, тем легче она эмульгируется. Процесс сильно зависит от температуры, при низких температурах скорость реакции минимальна. Химический агент не атакует металл напрямую. Есть свидетельства того, что деметаллизация протекает в результате реакции химического агента с органической частью металлорганических соединений. Главная причина отказа от использования данного метода является множество побочных реакций, что снижают селективность процесса и ухудшает качество продукта. Более перспективными оказались фтороводородная и малеиновая кислоты [11].

1.1.1 Термические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков

Наиболее распространенные термические деструктивные процессы для переработки тяжелых нефтяных остатков - это термический крекинг, висбрекинг, замедленное коксование. Все эти процессы приводят к образованию газообразных продуктов, жидких углеводородов и тяжелых ароматических остатков, в которых концентрируется большая часть металлов [12].

Термический крекинг в настоящее время используется практически только в легкой форме, так называемый висбрекинг с целью снижения вязкости. Главным отличием является меньшее время контакта, с конверсией сырья не более 20 - 30%, ввиду снижения стабильности продукта [12].

В случае деметаллизации, процесс ведут с максимальным выходом дистиллятной части, при этом большая часть металлоорганических соединений остается в тяжелом остатке [12].

Из процессов коксования, самое распространенное – замедленное коксование. Учитывая высокую температуру процесса, аналогично образуются газовый продукт, светлый и вакуумный дистиллят, а также твердый кокс, который является главным продуктом. Деметаллизация жидких продуктов достигает 98%, то есть практически все металлические соединения конденсируются в коксе [10].

Главная проблема этого метода заключается в ухудшении физических свойств кокса металлами и соответственно его удешевление.

1.1.2 Экстракционные способы деметаллизации нефти

Простотой технологии отличается метод сольвентной деасфальтизации. Метод основывается на избирательном извлечении полярными растворителями асфальтеновой фракции, в которой аккумулируются большая часть тяжелых металлов, либо металлокомплексов, таких как порфирины [13].

Важными факторами экстракции являются: природа растворителя, весовые соотношения растворителя и нефти, температура экстракции, извлечение растворителя и нефти из остатка. Увеличение молекулярной массы растворителя повышает его эффективность, что соответственно увеличивает выход деасфальтированной нефти, но при этом снижается степень деметаллизации. Одно из решений проблемы - это использование дополнительного растворителя в качестве модификатора [10, 11].

Суперкритическая вода (СКВ) может удалять металлы из металлопорфириновых комплексов без добавления катализаторов и реагентов при температуре 400 °С и 25 Мпа. Ниже этих условий деметаллизация не наблюдается [9].

Суперкритическое состояние воды достигается при совместном увеличении давления и температуры до критической точки. Для воды эти параметры составляют 373 °С температуры и 22 Мпа давления. При таких условиях вода перестает быть жидкостью или газом, в данном состоянии проявляются свойства обоих, то есть возможно прохождение через твердое тело как газ и растворение веществ как жидкость. При этом отсутствует поверхностное натяжение [9].

Изменяя давление и температуру можно изменять свойства суперкритической жидкости, делая ее более похожей на жидкость или газ. Одним из важных свойств является растворимость. Растворимость в сверхкритической жидкости изменяется с увеличением плотности, которая увеличивается с возрастанием давления [9].

Согласно [9], значительное количество металлопорфиринов превращаются в промежуточные соединения и промежуточные продукты, а также разлагаются при удалении металлов. Образование промежуточных гидрогенизированных соединений показывает, что СКВ является донором водорода.

Влияние парциального давления воды, умеренное на процесс деметаллизации. При повышении парциального давления от 25 до 35 МПа, конверсия возрастает линейно, однако в интервале до 45 МПа, увеличивается экспоненциально и достигает 76%. Температура оказывает более значительное влияние на реакцию. В интервале температур от 400 до 500 °С и минимальном давлении деметаллизации, наблюдается рост конверсии по экспоненте. При достижении 490 °С деметаллизация практически останавливается, ввиду обратных реакций [9].

Использование только воды в качестве реагента, делает процесс очень привлекательным для использования и одним из экологически оправданных, но в таких сверхкритических условиях содержание солей сильно корродирует оборудование [9].

Деметаллизации экстракцией суперкритическим диоксидом углерода (СКДОУ) описана в работе [14].

Суперкритический диоксид углерода (СКДОУ) относится к суперкритическим жидкостям. Соответственно также обладает высокой диффузионной способностью и уникальной емкостью растворителя. Критическая точка достигается при 304 К и 7.38 МПа. СКДОУ сам по себе имеет низкие экстракционные способности [14].

Добавление модификатора с использованием CO_2 в качестве первичного растворителя является одним из основных методов повышения мощности и регулирования селективности сверхкритического растворителя. Полярные модификаторы, такие как спирты, кетоны и сложные эфиры, имеющие высокие значения дипольных моментов, могут способствовать образованию водородных связей, донорно-акцепторного и кислотно-основного взаимодействия с компонентами сырья, повышению растворимости полярных соединений в растворителе. В то время как добавление неполярных растворителей, таких как углеводороды, увеличивает растворимость нефтяных компонентов, главным образом, благодаря вкладу ван-дер-ваальсовых взаимодействий [14].

В работе [14] изучили влияние концентрации модификатора (толуола) и время экстракции вакуумного остатка. Выявлено, что увеличение концентрации модификатора в разы увеличивает выход экстракции. Так, при увеличении концентрации с 15 до 30%, выход вырос в пять раз. Аналогично влияние времени процесса, но более зависимость более линейная. Деметаллизация нефтяного сырья уменьшается с ростом выхода экстракции, однако держится на уровне выше 95%.

Данный метод экономически выгоднее классических экстракционных процессов, ввиду меньшего использования углеводородного растворителя.

1.1.3 Гидродеметаллизация тяжелых нефтяных остатков (мазут, гудрон)

Гидрогенизационные каталитические процессы позволяют за счет деметаллизации, удаления гетероатомных соединений и насыщения водородом облагораживать тяжелое нефтяное сырье и получать моторные топлива или высококачественное сырье для дальнейшей переработки. Процесс гидродеметаллизации проводится непосредственно перед процессами, в которых используется дорогостоящий катализатор. Метод позволяет удалить около 95% асфальтенов и металлов. В основном процесс деметаллизации, совмещают с процессом гидроочистки на кобальт-молибденовых катализаторах. Процесс заключается в пропускании водородсодержащего газа (ВСГ) с нефтью или тяжелыми остатками через слои катализатора [15].

Катализаторы, как правило, сульфаты или фосфаты кобальта, молибдена, никеля, их композиции или алюмосиликатные [15].

Нижний уровень температуры определяется активностью катализатора, верхний предел лимитируется нежелательными реакциями разложения и коксообразования.

В работе [16] идентифицировали три типа поверхностных реакций порфиринов с молибденсодержащими катализаторами:

- деметаллизация по реакции с протонами, где металл замещается протоном водорода,
- окисление порфиринового кольца оксомолибденом, с образованием порфиринового радикала и оксофлорина,
- гидрирование порфирина с образованием флорина.

Как для гидродеметаллизации никеля, так и для ванадия механизм состоит из трех основных кинетических этапов. Первым этапом является гидрирование металлического порфирина до реакционного промежуточного металлического хлорина. Второй этап - обратимое дегидрирование промежуточного соединения. Стадия очистки представляет собой деметаллирование промежуточного продукта реакции. Скорость дегидрирования не зависит от давления водорода. [17]

Практический опыт показывает, что удаление порфирина, и сопутствующий химический состав лучше всего проводить перед стадией гидроочистки, в защитном реакторе.

Катализаторы, полученные из природного алюмосиликата, более эффективны в удалении тяжелых металлов, чем сульфиды катализаторов кобальта, молибдена и никеля [18]. Исследования [19] показали, что использование природного алюмосиликата активированного серной кислотой в качестве катализатора дает удаление ванадия на 88% и никеля на 78%. С экономической точки зрения использование дешевых природных алюмосиликатных катализаторов в процессе гидродеметаллизации очень привлекательно.

Однако при значительном отравлении и этих катализаторов, в схеме располагают защитный реактор, работающий по тем же принципам, но на более дешевых катализаторах. Это зависит от состава сырого сырья.

1.1.4 Адсорбционные методы деметаллизации тяжелой нефти и нефтяных остатков

Технологии, основанные на адсорбции металлов модифицированными адсорбентами можно использовать для деметаллизации тяжелой нефти и нефтяных остатков [20].

В качестве адсорбента применяют цеолит или модифицированные цеолиты оксидом ванадия, додецилсульфатом натрия [20].

Цеолитные адсорбенты, содержащие ванадий, позволяют более эффективно превращать высокомолекулярные соединения в виде смол и асфальтенов в более практически важные низкомолекулярные соединения в виде масел. Добавление оксида ванадия к цеолиту приводит к интенсификации процесса расщепления высокомолекулярных углеводородов, в то время как скорость реакции поликонденсации, приводящей к коксообразованию, замедляется.

Известно, что термические процессы разложения и конденсации углеводородов имеют радикально-цепной характер. При высоких температурах в каталитической системе, образуются радикалы. Эти радикалы обладают значительной реакционной способностью и ввиду их сходства притягивают ванадий порфириновые соединения, которые адсорбируются на поверхности адсорбента. В результате степень демееталлизации достигает 90% [21].

Авторами работы [20] выявлены оптимальные условия процесса: температура 340 °С, давление 1 атмосфера, объемная скорость подачи сырья 1ч⁻¹, при этом степень извлечения ванадия, никеля и железа составляют 90, 70 и 60 % соответственно.

Хорошие характеристики в адсорбции тяжелых металлов демонстрируют полимерные щетки, благодаря своей структуре. Полимерная щетка- наноструктура, представляющая монослойную цепь полимера на непроницаемом носителе, связанная боковыми группами [8].

Селективность по металлу и чувствительность полимерных щеток можно регулировать путем изменения привитых функциональных групп. Адсорбция проходит на границе фаз вода – нефть, при этом металл переходит в водную фазу на адсорбенте. При этом процесс может осложниться образованием стойкой эмульсии, что решается с помощью электрического поля. Дипольная сила, запускаемая переменным током, способствует взаимному притяжению и столкновению между каплями воды, в результате чего маленькие капли превращаются в большие капли и эмульсия разрушается.

На примере поливинилимидазола (ПВИ) на диоксиде кремния доказано, что эффективность удаления никеля увеличивается с увеличением концентрации полимерных щеток, когда концентрация ниже 1000 ppm. Улучшение отношения воды к нефти способствует образованию эмульсии вода в нефти, которая способствует повышению эффективности удаления никеля. Однако чрезмерно высокое добавление воды снижает эффективность удаления из-за увеличенного размера капель воды. Повышение температуры способствует демееталлизации до 130 °С [8].

Давление атмосферное. Регенерацию сорбента проводят промывкой слабым раствором хлороводородной кислоты [8].

1.1.5 Нетрадиционные методы деметаллизации нефтяного сырья

Электрохимический процесс ведется в специальных одно- или многокамерных электродиализных аппаратах, оснащенных катионопроводными мембранами, которые образуют капсулы, заполненные слабым раствором кислоты (соляной, серной), при этом через все камеры проходят два электрода. Выделение определенного металла зависит от частоты пропускаемого тока, которая прямо пропорциональна атомной массе и валентности извлекаемого металла. При пропускании тока катион металла проходит через мембрану и восстанавливается в растворе кислоты. Для увеличения силы тока возможно добавление протонирующего растворителя, такого как этиловый спирт [22].

Для извлечения различных металлов возможно использование многокамерных аппаратов, где в каждой камере ток проходит с определенной частотой. Недостатком такого метода является затраты на использование растворителя для разбавления нефти и сложность применения для непрерывного процесса [23].

Деметаллизация воздействием СВЧ излучения. Микроволновый нагрев теоретически отличается от обычного нагрева, тем что полярные молекулы пытаются выровняться внутри переменного электрического поля, что приводит к трению и последующему выделению тепла. Поэтому, материал, имеющий высокую полярность, больше подвержен воздействию микроволн. Так как нефть в основном состоит из неполярных компонентов, поглощение микроволн слабое, поэтому добавляют агенты. Обычно агентами деметаллизации являются минеральные или жирные кислоты. Помимо них также используются: водорастворимые основания, окислители, такие как гипохлорит натрия и пероксиуксусная кислота, хлориды железа, олова цинка, титана, сложноэфирные соединения и соединения, содержащие гидроксильные группы и карбоксильные группы [6].

Для прогнозирования взаимодействия веществ с микроволновым полем измеряют их диэлектрические свойства. Диэлектрическая постоянная указывает на способность зарядов и диполей в материале накапливать электромагнитную энергию, в то время как коэффициент диэлектрических потерь относится к способности материала рассеивать накопленную энергию в виде тепла.

В ходе деметаллизации никель и ванадий переходят из нефтяной части в водную, из которой выводятся промывкой водой и обессоливанием.

Исследования [6] показали, что при СВЧ облучении более эффективен реагент, содержащий группу сульфоновой кислоты. Деметаллизация достигает 83% для никеля и 84% для ванадия, при оптимальных условиях: мощность излучения 600-800 Вт, время облучения 3 минуты, дозировка реагента 2 мас. % .

Ультразвуковой метод. Воздействие ультразвуком на нефть не является индивидуальным способом деметаллизации, оно используется как промотор при обработке растворами химических реагентов, таких как: минеральные кислоты, щелочь, соли, деэмульгаторы [24].

Согласно работе [24], данным методом эффективно удаляются металлы, не образующие стойких хелатных соединений, такие как железо и хром. Деметаллизация которых достигает 98% при обработке раствором 1% фосфорной кислоты и воздействии ультразвукового излучения. Однако замечено положительное влияния ультразвука на деметаллизацию ванадий- и никель-порфириновых соединений.

Обработка нефтяного сырья ультразвуком приводит к изменению радиуса ядра и толщины адсорбционно-сольватной оболочки сложной структурной единицы, которая представляет собой элемент нефтяной дисперсной системы. Вероятно, это приводит к разрушению некоторых комплексов металлов, с образованием новых соединений, которые переходят в водную фазу [24].

1.1.6 Биологический метод деметаллизации

Тенденции последних лет развития «зеленых технологий» привело к появлению биологического метода деметаллизации. В работе [25] проводили биодеградацию ванадий - порфиринового комплекса с использованием микроорганизмов рода Аспергилл. Оптимальные условия оказались: температура 30 °С, рН 5.5, при этом разложение составило 55%. Также биологическая деградация стимулировалась добавлением катиона серебра и ингибировалась добавлением катиона цинка. Простота процесса и селективное разложение металлопорфиринов делают процесс многообещающим для использования в будущем.

Известен способ преобразования полученных ионов металлов в наночастицы оксидов этих металлов [26].

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и методы исследования

Сплав Rau-85 - сплав алюминия, активированный металлами-активаторами (In,Ga,Sn) по 5 мас.% каждого.

Сплав Вуда, $t_{пл} = 60-68,5$ °С, содержание металлов: олово-14%; кадмий-12%; свинец-24%; висмут-50%.

Сплав Розе, $t_{пл} = 94$ °С, $\rho=7,6$ г/см³, содержание металлов: олово-34%; свинец-20%; Висмут-46%.

Сплав Дарсе, $t_{пл} = 94-95$, содержание металлов: олово- 25%; свинец-25 %; висмут- 50 %.

Вода, прошедшая разовую дистилляцию.

Гексан чистый для анализа (ч.д.а). Плотность при 20 °С – 0,659-0,662 г/см³.

Гептан нормальный ГОСТ 25828-83. Бесцветная жидкость без осадка, $t_{кип} = 98,3$ °С, $d_4^{20} = 0,683$ г/см³.

Бензол химически чистый ГОСТ 5955-75, бесцветная жидкость $t_{кип} = 79,6$ °С, $d_4^{20} = 0,878$ г/см³, массовая доля бензола 99,8%.

Толуол ГОСТ 14710-78, бесцветная жидкость с характерным запахом, $t_{пл} = -95$ °С, $t_{кип} = 110,6$ °С, $d_4^{20}=0,867$.

Соляная кислота (ч.д.а) ГОСТ 3118-77. Бесцветная жидкость дымящая на воздухе, массовая доля соляной кислоты 35%.

Серная кислота улучшенная ГОСТ 2184-77, прозрачная вязкая жидкость, с массовой долей моногидрата минимум 92,5%.

Перекись водорода техническая ГОСТ 177-88, бесцветная прозрачная жидкость, массовая доля перекиси водорода 35-40%.

Уайт-спирит ГОСТ 3134-78, прозрачная маслянистая жидкость, с запахом керосина, массовая доля ароматических углеводородов не превышает 16%. $d_4^{20}=0,790$ г/см³, $t_{кип}=160 - 200$ °С, хорошо растворяет как нефть, так и органические гетероатомные соединения.

Петролейный эфир ГОСТ 11992-66, представляет собой бесцветную жидкость, смесь легких алифатических углеводородов (пентанов и гексанов), получаемая из попутных нефтяных газов и легких фракций нефти. $t_{кип}=70-100$ °С, $d_4^{20}=0,650-0,695$ г/см³.

Растворитель 646 ГОСТ 18188-72, бесцветная или с желтоватым оттенком жидкость со специфическим запахом. Состав - толуол (50%), этанол (15%), бутилацетат (10%), бутанол (10%), этилцеллозольв (8%) и ацетон (7%); $t_{нач.кип}=59$ °С; $d_4^{20}=0,87$ г/см³; массовая доля воды – 0,09%.

2.2 Методика приготовления активированного сплава Rau-85

Взвешанный на аналитических весах алюминий плавил в муфельной печи в графитовых тиглях при температуре 800-850 °С в атмосфере воздуха. После полного расплавления алюминия, в определенной пропорции добавляли активирующие добавки (In,Ga,Sn,сплав Вуда, Розе,или Дарсе) при тщательном перемешивании, и ставили на час обратно в печь. Полученный расплав переливали в специальные формы и резко охлаждали. Слитки легко подвергались дроблению в щековой дробилке с шириной разгрузочной щели от 1 до 5 мм. Полученные порошки хранили в предварительно высушенных пластиковых тарах в атмосфере аргона, для предотвращения окисления. Тара дополнительно парафинилась с целью герметизации. В соответствии с рисунком 2.1 показан процесс приготовления сплавов алюминия, активированного металлами-активаторами.



Рисунок 2.1 – Приготовление активированных сплавов алюминия (Rau-85, Al : сплав Дарсе, Al: сплав Розе, Al : сплав Вуда)

2.3 Методика измерения выделившихся газов при взаимодействии активированных сплавов алюминия с водой

Процесс проводили в трехгорловой колбе на водяной бане. Измерение выделившихся газов осуществляли с использованием газовых часов. Температуру жидкости замеряли термометром с точностью 0,2 °С.

Порядок эксперимента:

- в двухгорловую колбу наливали нефть растворенную в растворителе в определенной пропорции. Температура регулировалась электрической плиткой;

- при достижении определенной температуры последовательно добавляли дистиллированную воду и активированный сплав;

- в ходе экзотермической реакции выделившиеся газы проходили через обратный водный холодильник, для предотвращения улетучивания паров растворителя, несконденсировавшийся объем газов регистрировали (газовые часы);

Для приведения объема газов к нормальным условиям пользовались формулой (1):

$$V = V_1 \frac{(P + A) * (273 + 20)}{101325 * (273 + t)} \quad (1)$$

где V – приведенный объем газов, дм^3 ;

V_1 – измеренный объем газов, дм^3 ;

t – температура газа, $^{\circ}\text{C}$;

P – давление газа, П ;

A – атмосферное давление, П .

2.4 Методика деме­тал­ли­за­ции тя­жё­лых неф­тя­ных ос­та­тков

Процесс деме­тал­ли­за­ции неф­тя­но­го сы­рья с ис­поль­зо­ва­ни­ем энер­го­ак­ку­му­ли­ру­ю­щих ве­ществ на ос­но­ве ак­ти­ви­ро­ван­ных сп­ла­вов алю­ми­ния осу­ществ­ля­ли в ко­ни­че­ской кол­бе Эр­лен­мей­ера. Для рав­но­мер­но­го на­гре­ва см­е­си ис­поль­зо­ва­ли вод­я­ную бан­ю. Для уве­лич­е­ния ско­ро­сти диф­фу­зии и по­верх­но­сти кон­так­та фаз осу­ществ­ля­ли пе­ре­ме­ши­ва­ние. Оп­ре­де­ле­ние объ­е­ма вы­де­лив­ших­ся га­зов в хо­де ре­ак­ции оп­ре­де­ля­ли по ме­то­ди­ке 2.3. Для пре­дот­вра­ще­ния уле­ту­чи­ва­ния па­ров рас­тво­ри­те­ля ис­поль­зо­ва­ли об­рат­ный вод­ный хо­ло­диль­ник.

Опы­ты про­во­ди­ли в сле­ду­ю­щем по­ря­д­ке:

- при­го­то­ви­ли ре­ак­ти­вы;

- по­сле­до­ва­тель­но сме­ша­ли ре­ак­ти­вы, по до­сти­же­нию за­дан­ной тем­пе­ра­ту­ры и про­во­ди­ли про­цесс до за­мет­но­го сни­же­ния ин­тен­сив­но­сти вы­де­ле­ния га­зов;

- по­сле лег­ко­го ох­ла­ж­де­ния, филь­тро­ва­ли в си­сте­ме кол­ба Бун­зена – ворон­ка Бюх­нера с под­клю­че­ни­ем ва­ку­ум­но­го на­со­са че­рез бе­лую филь­тро­валь­ную бу­ма­гу;

- от­стаи­ва­ли филь­трат в де­литель­ной ворон­ке, для раз­де­ле­ния на вод­ную и неф­тя­ную фазы;

- рас­тво­ри­тель по­сле пе­ре­гон­ки ис­поль­зо­ва­ли по­вто­рно;

Твер­дый ос­та­ток отда­ва­ли на рент­ге­но­ф­лю­о­рес­цент­ный ана­лиз для оп­ре­де­ле­ния эле­мент­но­го со­ста­ва.

Рентгенофлуоресцентный анализ нефтяного сырья на содержание металлов до и после обработки осуществляли на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST.

С целью оптимизации условий процесса деме­таллизации, варьировали соотношение сырья, растворителя, воды и ЭАВ.

2.5 Анализ гудрона и мазута ТОО «АНПЗ», нефти Каражанбас

Анализ гудрона и мазута ТОО «АНПЗ», нефти Каражанбас Северный на содержание ванадия и никеля до и после обработки активированным сплавом алюминия состава Al:Ga:In:Sn=85:5:5:5 осуществляли методом кислотного разложения проб твердой фазы, выделенной из нефтешлама с последующим анализом металлов методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) на приборе Оптима 8000, Perkin Elmer США.

Принцип действия спектрометра основан на методе спектрального анализа оптического эмиссионного излучения элементов пробы в аргоновой плазме, возбуждаемой высокочастотным разрядом. Управление процессом измерения и обработки выходной информации в приборах осуществляется через персональный компьютер с помощью специального программного обеспечения ICPWinLab32 версии [27].

3 Результаты и обсуждения

3.1 Элементный анализ сырья

В качестве тяжелых нефтяных остатков выбраны товарная нефть месторождения Каражанбас Северный, гудрон ТОО «ПНХЗ», гудрон и мазут ТОО «АНПЗ».

Известно, что свойства тяжелых нефтяных углеводородов (мазут, гудрон) определяются их составом, поэтому вопрос об исследовании их состава всегда был актуальным. В своём составе гудроны содержат до 86% углерода, 10% водорода и отличаются от нефти повышенным содержанием кислорода (до 8%), серы (до 5%), а в наиболее высокомолекулярной части (асфальтенах) кроме серы и кислорода сконцентрировано значительное количество азота и такие металлы как ванадий, никель и др. [7, 28]. Выход гудрона, образующийся в результате отгонки из нефти при атмосферном давлении и под вакуумом фракций, выкипающих до 450—600°C, обычно достигает 10-45 % от массы нефти и зависит от природы нефти. Гудрон содержит парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды (45-95 %), асфальтены (3-17 %), а также нефтяные смолы (2-38 %), адсорбируемые силикагелем из деасфальтизированного продукта. Зольность гудрона обычно менее 0,5 %. Элементный состав (в % по массе): 85-87 С, 9,3-11,8 Н, 0,2-6,3 S, 0,2-0,7 N, 0,08-1,25 О. Кроме того, в гудроне концентрируются практически все присутствующие в нефти металлы, а содержание ванадия и никеля может достигать 0,046 % и 0,014 % соответственно. В зависимости от природы нефти и степени извлечения газойлевых фракций плотность гудрона составляет от 0,95 до 1,03 г/см³, коксуюемость от 8 до 26 % по массе, температура плавления 12—55 °С, температура вспышки от 290—350 °С [29].

В работах [30, 31] отмечается, что в остаточных нефтяных фракциях, которые представляют смесь метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов, существует определённая взаимосвязь между содержанием гетероатомов и металлов. Выделить, идентифицировать индивидуальные вещества из гудронов представляется чрезвычайно трудной задачей.

В дипломной работе осуществлен элементный, рентгенофлуоресцентный анализ выбранных нефтепродуктов на содержание кислорода, серы, а также металлов на спектрометре PANalytical Axios FAST параллельного типа с дисперсией по длине волны для экспресс-анализа химического состава проб от В до U, а также спектрометре X-RAY INNOV SYSTEMS. Результаты РФА приведены в таблицах 1-3.

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что в гудроне и мазуте ТОО «АНПЗ» содержится в сотых долях процента кремний, хром, железо, никель и незначительное, в тысячных долях, магний, алюминий медь, цинк.

Отмечается большое содержание в тяжелых нефтяных остатках ТОО «АНПЗ» серы- 0,713% в гудроне и 1,402% в мазуте, кальция -0,113% и 0,135 соответственно.

В мазуте выявлено значительное содержание в сравнении с гудроном кремния-0,266%, железа 0,235%.

Таблица 1 – Содержание элементов в тяжелых нефтяных углеводородах (рентгенофлуоресцентный анализ) ТОО «АНПЗ»

Элементы	Содержание элементов, %	
	Гудрон	Мазут
Na	-	0,08
Mg	0.005	0,015
Al	0.006	0,285
Si	0.025	0,266
P	0.100	0,004
S	0.713	1,402
Cl	0.067	0,246
K	-	0,019
Ca	0.113	0,135
V	-	0,009
Cr	0.017	0,066
Fe	0.067	0,235
Ni	0.011	0,022
Cu	0.005	0,997
Zn	0.001	0.002

РФА осуществлен на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST. Содержание кислорода в гудроне 11, 15% , в мазуте 3,42% (июнь 2019)

Результаты анализа гудрона Павлодарского нефтехимического завода (ТОО «ПНХЗ») приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Элементный состав гудрона ТОО «ПНХЗ» до деме­таллизации

Содержание элементов, %									
V	Ni	Na	Si	Ca	Cr	Fe	Zn	O	S
0,1811	0,1034	0,012	0,004	0,053	0,008	0,019	0,001	31,075	2,646

Анализ на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST

Как видно из данных таблицы 2, содержание в гудроне ванадия и никеля достигает 0,1811 и 0,1034% соответственно, что свидетельствует о большом содержание асфальтенов в составе гудрона.

Товарная нефть месторождения Каражанбас Северный характеризуется высоким содержанием смол [32].

А также низким выходом, до 10% фракции выкипающей до 200°C [32].

Результаты анализа элементного состава товарной нефти Каражанбас Северный показали, что в нефти присутствуют ванадий в количестве 0,019% и никель 0,008% (таблица 3). Для нефти Каражанбас Северный характерно более высокое содержание натрия и железа 0,056 и 0,042% соответственно.

Элементный состав товарной нефти Каражанбас Северный представлен в таблице 3.

Таблица 3 – Элементный состав товарной нефти Каражанбас Северный

Содержание элементов, %											
Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	V	Cr	Fe	Ni
0,056	0,004	0,015	0,033	0,007	1,883	0,013	0,019	0,019	0,012	0,042	0,008
Анализ на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST											

Следует отметить высокое содержание серы в товарной нефти Каражанбас Северный - 1,88%, а также в тяжелых нефтяных остатках - 2,646% в гудроне, ТОО «ПНХЗ»; 0.713% в гудроне и 1,402% в мазуте ТОО «АНПЗ».

3.2 Разработка способа деме­таллизации тяжёлых нефтяных остатков с использованием композиционных составов на основе активированных сплавов алюминия

В последнее время доля тяжелой нефти в энергетическом балансе неуклонно возрастает. Высокие темпы потребления нефти традиционных месторождений и ограниченность запасов вынуждает вести добычу тяжелой, высоковязкой нефти, для которой характерно повышенное содержание металлов, а также сернистых и азотистых соединений. Основная масса металла находится в виде сложных полидентатных или хелатных комплексов, в которых атом металла размещен в координационном центре порфиринового цикла (в форме ванадила $V=0$) или в конденсированных ароматических фрагментах [31-35].

На основании анализа литературных данных [31-35] можно сделать вывод о том, что пристальное внимание к способам деме­таллизации тяжелой нефти, связано не столько с проблемой извлечения металлов (ванадия, никеля) из альтернативного (нефтяного) сырья, сколько с тем, что присутствующие в нефтях порфирины ванадия и никеля, содержащиеся в остатке, являются "ядами" для катализаторов, при каталитическом крекинге, мешают крекингу нефти.

Часто проблема деме­таллизации нефти и нефтепродуктов решается при деасфальтизации с применением различных органических растворителей [31-35].

А также гидроочистке и гидрокрекинге [31-35]. Такими растворителями могут быть: сжиженный пропан, нормальные алканы до C8, петролейный эфир, бензины и другие легкие углеводородные фракции. Целью процесса деметаллизации является углубление очистки нефтяного сырья, увеличение срока службы катализаторов, повышение эффективности процессов нефтепереработки, улучшение качества товарных продуктов [34].

Известен способ удаления асфальтенов и металлов из тяжелого нефтяного сырья, в котором тяжелую нефть или мазут пропускают через неподвижный слой адсорбента (γ - оксид алюминия) при температуре 300-600°C при скорости подачи сырья через адсорбент 0,5-2 г-сырья/г-адсорбента/ч в присутствии водорода, подаваемого под давлением 4-7 МПа [36]. Металлы из тяжелого нефтяного сырья концентрируются на поверхности адсорбента в присутствии водорода.

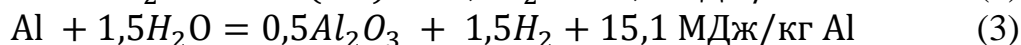
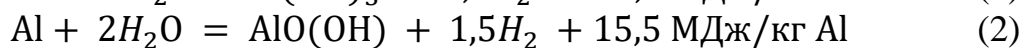
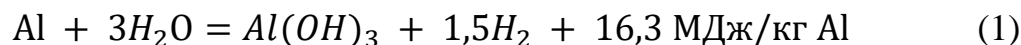
Целью дипломной работы являлось разработка простого в реализации способа деметаллизации тяжелого нефтяного сырья и снижение его энергоемкости. Для деметаллизации нефтяного сырья использовали нетрадиционный метод. Деметаллизацию осуществляли путем обработки нефти Каражанбас и тяжелых нефтяных остатков композиционными составами на основе активированного сплава алюминия Rau-85.

Способ деметаллизации включает контактирование нефтяного сырья с активированным сплавом алюминия. Сырье предварительно нагревали при температуре 80°C, в течение одного часа, смешивали с органическим растворителем и добавляли воду, причем алюминиевый сплав вводили в водный слой, полученную смесь перемешивали и отделяли образовавшийся твердый осадок фильтрованием. В качестве растворителя использовали смесь бензола и гексана в соотношении 1: 1, сплав Rau-85, содержит 85% алюминия и по 5% масс. индия, галлия, олова.

Массовое соотношение нефтяное сырье: растворитель варьировали от 1:1 до 1: 4. Массовое соотношение нефтяное сырье: вода составляет 1: 1. Воду добавляли с температурой 70-100°C. Алюминиевый сплав, вводили в нефтяное сырье при их массовом соотношении 1: 100, соответственно. Смесь перемешивали в течение 0,5-3 -х часов. Степень деметаллизации гудрона достигает 70%.

При деметаллизации алюминиевый сплав взаимодействует с водной фазой.

Взаимодействие алюминия с водой сопровождается выделением водорода и тепла, а состав твердого продукта зависит от соотношения реагентов и температуры реакции (1,2,3) [37]:



В результате выделения активного атомарного водорода в реакционной смеси протекает ряд химических взаимодействий.

Происходит гидрогенолиз нефтяного сырья. Алюминиевый сплав, гидролизуется под действием воды с образованием гидроокисей (бемит, псевдобемит, байерит), которые способны адсорбировать ионы цветных металлов. Образующийся твердый осадок отделяют фильтрованием.

Результаты анализа образцов гудрона ТОО «ПНХЗ», а также нефти Каражанбас Северный на содержание металлов после обработки сплавом Rau-85, приведены в таблицах 4,5.

Таблица 4 – Содержание элементов в нефти Каражанбас Северный после деметаллизации с применением Rau-85

Содержание элементов, %								
Na	Al	Si	P	S	V	Cr	Fe	Ni
0.035	38.12	0.033	0.002	0.0343	0	0	0	0,007
Анализ с использованием спектрометра атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой iCAP 7000 SERIES ICP								

Анализ результатов деметаллизации нефтепродуктов с использованием реагента Rau-85 до и после обработки нефти Каражанбас Северный Rau-85, выявил ряд положительных эффектов. Такие металлы как ванадий, хром и железо не были обнаружены, что говорит о их полном удалении. Так же значительно уменьшилось содержание натрия, фосфора и серы. Незначительное снижение их содержания, говорит о возможности нахождения металлов в структурах отличных от ванадиевых.

Таблица 5 – Содержание элементов в гудроне ТОО «ПНХЗ» после деметаллизации с применением Rau-85

Содержание элементов, %									
Al	Ga	In	Sn	Si	Ca	Fe	S	Ni	V
35.179	1.573	0.368	0.521	0.089	0.03	0.023	0.097	0.004	0
Анализ с использованием спектрометра атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой iCAP 7000 SERIES ICP									

При использовании в качестве сырья гудрона ТОО «ПНХЗ», выявлены некоторые трудности, связанные с высокой вязкостью и фильтрацией. Для предотвращения образования осадка гудрона на поверхности фильтра, фильтрацию осуществляли при температуре 60°C.

На основании данных элементного анализа гудрона после обработки сплавом Раи-85 установлено полное отсутствие ванадия, и более значительное, в сравнении с нефтью, снижение никеля.

Что возможно показывает на схожесть в строении с ванадиевыми соединениями.

Таким образом, показано, что деме­тал­ли­за­цию тя­же­ло­го неф­тя­но­го сы­рья (гудрон ТОО «АНПЗ», нефть Каражанбас Северный) можно осуществлять композиционными составами на основе активированного сплава алюминия Раи-85.

Метод не требует высоких температур и специального оборудования. Адсорбент, образующийся при гидролизе алюминиевого сплава, концентрирует металлы, эффективно очищает нефтяное сырье. Обработанное тяжелое нефтяное сырье содержит незначительное содержание металлов и серы, что позволяет его использовать для дальнейшей переработки в целевой продукт.

4 Экология

На сегодняшний день, научно-технологические работы, помимо целевых проблемных вопросов, все больше уделяют внимания воздействию на экологию их деятельности. Этому способствует мировая практика по усилению стандартов регламентирующие допустимые выбросы и загрязнения биосферы, при этом главным контролирующим агентом является государство.

Рассматривая данные процессы, возможны следующие виды загрязнений:

- тепловое, входе сжигания топлива для поддержания высокой температуры, до 900 °С, при производстве сплавов;
- шумовое, в пределах промышленной части завода;
- химические, загрязнение сточных вод следами растворителя и нефтепродукта, так же наличие сероводорода в полученной газовой смеси, который относится к классу чрезвычайно опасных веществ [38].

С перечисленными загрязнениями нефтеперерабатывающие заводы встречаются не первый год. Для их устранения придуманы ряд технологических решений, физико-химическая очистка сточных вод, аминовая очистка газов от сероводорода с последующим образованием серы процессом Клауса, рециркуляция процесса с целью рационального использования тепла, и использования средств индивидуальной защиты, включая наушники или беруши [38].

Одним из главных показателей контроля выбросов является предельно допустимая концентрация (ПДК) – определяется государственными санитарными нормами и показывает максимальную концентрацию вещества или элемента, при которой не наблюдается серьезное влияние на окружающую среду и здоровье человека в течение нескольких поколений. ПДК на территории заводов несколько выше чем в населенном пункте, так как для снижения разницы используют санитарно-защитные зоны, это зеленые насаждения между вокруг промышленности на определенном расстоянии построенная с учетом розы ветров [38].

Открытым вопросом остается утилизация твердого осадка после процесса демееталлизации гудрона ТОО «АНПЗ», а также нефти Каражанбас Северный с использованием активированных сплавов алюминия, содержащего гидроксид алюминия. Одним из экологически оправданных способов утилизации является использование побочных продуктов в качестве вторичного сырья. Одним из вариантов является использование гидроксида алюминия в качестве сырья для производства коагулянтов при очистке сточных вод. Так же возможно рассмотрение его в качестве сырья для производства активного алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлена наработка сплавов для получения водорода на основе алюминия и активирующей добавки (In, Ga, Sn, сплавы Вуда, Розе и Дарсе), разрушающей окисную пленку алюминия при взаимодействии с водой.

Проведен рентгенофлуоресцентный анализ на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST образцов гудрона и мазута ТОО «АНПЗ», ТОО «ПНХЗ», а также нефти Каражанбас Северный на содержание металлов. Сделан вывод о том, что исследуемые образцы характеризуются высоким содержанием ванадия и серы в количестве 0,713% в гудроне и 1,402% в мазуте ТОО «АНПЗ» соответственно. В мазуте выявлено значительное содержание кремния- 0,266%, железа 0,235%. В гудроне ТОО «ПНХЗ» содержание ванадия достигает 0,181%, серы 2,646%, Ni- 0,1034%. В нефти Каражанбас Северный содержание ванадия достигает 0,019%, серы - 1, 883%.

Разработан способ деметаллизации тяжелого нефтяного сырья гудрона ТОО «ПНХЗ» с преобладанием асфальтеновых соединений и товарной нефти Каражанбас Северный с доминированием смолистых соединений композиционными составами на основе активированного сплава алюминия Rau-85. Процесс проводят в смеси органических растворителей (бензола и гексана в соотношении 1: 1) при 80°C. Массовое соотношение нефтяное сырье: растворитель варьируют от 1: 1 до 1: 4. Массовое соотношение нефтяное сырье: вода составляет 1:1. Воду добавляют с температурой 70-100°C. Алюминиевый сплав, вводят в нефтяное сырье при их массовом соотношении 1: 100, соответственно. Смесь перемешивают в течение 0,5-3 часов. Степень деметаллизации гудрона достигает 70%.

Выявлено, что применением композиционных составов, содержащих активированный сплав алюминия (Rau-85), можно значительно снизить содержание цветных металлов в нефтяном сырье. Адсорбент, образующийся при гидролизе алюминиевого сплава, концентрирует металлы, эффективно очищает нефтяное сырье.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Яценко И.Г. // Горные ведомости. 2011. № 7. С. 26.
- 2 Надиров Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов. - Алма-Ата: Наука, – 1984. – С.448.
- 3 Леенсон И. А. Большая энциклопедия химических элементов. Периодическая таблица Менделеева. – Москва, 2020. – С.65.
- 4 Василенко П.А., Нукунов Д.Н., Пунанова С.А., Якубсон К.И. // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 5.С. 41.
- 5 Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. С. 23.
- 6 Shang H., Liu Y., Shi J., Shi Q., Zhang W. Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil// Fuel Processing Technology, 142 (2016), 250–257.
- 7 Галимов Р. А. Ванадий- и никельсодержащие компоненты тяжелых нефтей и природных битумов. - автореферат диссертации, доктор химических наук, Казань. – 1998. - 278с.
- 8 Jun X., Limei C., Tong G., Mannian R., Shizhong W., Zhijun S., Fahai C. Spherical polymer brushes bearing imidazole groups as novel nickel remover for crude oil// Fuel 226, (2018), P.47–53.
- 9 Pradip Chandra M., Motonobu G., Mitsuru S. Removal of nickel and vanadium from heavy oils using supercritical water// Journal of the Japan Petroleum Institute, 57(1):18-28, 2014.
- 10 Magomedov R.N., Popova A.Z., Maryutina T.A., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock// Petroleum Chemistry, 2015, Vol. 55, №. 6, P.423–443.
- 11 Abbas S., Maqsood S.T., Ali M.F. The demetallization of residual fuel oil and petroleum residue// Petroleum Science and Technology. 2010.
- 12 Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. - С.74-138.
- 13 Cindy-Xing Y., Stryker J.M., Gray M.R. Separation of petroporphyrins from asphaltenes by chemical modification and selective affinity chromatography// Energy & Fuels 2009, 23, 2600–2605.
- 14 Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock usingsupercritical carbon dioxide with modifiers// J. of Supercritical Fluids P.9, 2016.
- 15 Ахметов А.Ф., Кондрашева Н.К., Герасимова Е.В. Основы нефтепереработки// Учебное пособие. Уфа, 2011 – С. 221-259

16 Mitchell P.C.H., Scott C. E. The interaction of vanadium and nickel porphyrins and metal-free porphyrins with molybdenum-based hydroprocessing catalysts: relevance to catalyst deactivation and catalytic demetallization// Polyhedron Vol. 5, P.237-241, 1986.

17 Agrawalt R., Well J. Hydrodemetalation of nickel and vanadium porphyrins. 1. Intrinsic Kinetics. Ind. Eng. Chem. Process Des. 1984, 23, P.505-514.

18 Ali M.F., Abbas. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils// Fuel Processing Technology 87 (2006) P.573–584.

19 Grygtewicz S., Rutkowski M., Steininger M. Demetallization of heavy vacuum fraction// Fuel Processing Technology, 27, 1991, 279-286.

20 Ongarbayev Y., Oteuli S., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization and desulfurization of heavy oil residues by adsorbents// Petroleum Science and Technology, 2019.

21 Konne LJ, Demetallization of nickel from crude oil using aluminum oxide (Al₂O₃) nanoparticles synthesized with sodium dodecyl sulfate (SDS)// J Material Sci Eng 6: 385, 2017.

22 Kurbanova A.N., Akhmetov N.K., Yeshmuratov A., Zulkharnay R.N., Sugurbekov Y.T., Demeuova G., Baisariyev B., Sugurbekova G.K. Removal of nickel and vanadium from crude oil by using solvent extraction and electrochemical process// Physical Sciences and Technology. Vol. 4 (№. 1), 2017: 74-80.

23 Annie C. J., Princy S., Arushi P., Priya C.S. Review of the unconventional methods used for the demetallization of petroleum fractions over the past decade// Energy Fuels 2015, 29, 12, 7743-7752.

24 Kobotaeva N.S., Skorohodova T.S. Investigation of the process of demetallization of heavy oil stock using chemical reagents and ultrasonic treatment// AIP Conference Proceedings 2051, 020126 (2018).

25 Salehizadeh H., Mousavi M., Hatamipour S., Kermanshahi K. Microbial demetallization of crude oil using aspergillus sp.: vanadium oxide octaethyl porphyrin (VOOEP) as a model of metallic petroporphyrins// IRANIAN JOURNAL of BIOTECHNOLOGY, Vol. 5, № 4, 2007.

26 Abdrabo A.E. Husein M.M. Method for converting demetallization products into dispersed metal oxide nanoparticles in heavy oil// Energy Fuels 2012, 26, P.810–815.

27 Описание типа средства измерений. [Электронный ресурс] / Информационный доступ: <https://www.ktopoverit.ru/prof/opisanie/49669-12.pdf>.

28 Нуkenов Д.Н., Пунанова С.Н., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. -77с.

29 Обзор технологий получения битума. [Электронный ресурс] / Информационный доступ: http://newchemistry.ru/printletter.php?n_id=7505.

30 Yu-Kuang Chen, Hsin-Te Teng, To-Ying Lee, Hong-Wen Wang. Rapid hydrogen generation from aluminum–water system by adjusting water ratio to various aluminum/aluminum hydroxide // *Int J Energy Environ Eng* (2014) 5:87.

31 А.Ф. Ахметов Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти // *Башкирский химический журнал*. – Том 18 – № 2. – 2011. – С. 93-98.

32 M. Ali, H. Pernazowski, A. Haji, Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils // *Energy and Fuels*. –Volume 7. –1993. –P. 179.

33 Simanzhenkov V., Indem R. *Crude Oil Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, – 2003.

34 Нуранбаева Б.М., Ахмеджанов Т.К., Исмагилова Л.Т. Способ и технологические схемы извлечения ванадия и других металлов из нефти и нефтепродуктов при их подготовке // *Современные наукоемкие технологии*. – 2013. – № 4. – С. 49-52.

35 Anderson K., Goodrich P., Hardacre C. et al. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids // *Fuel*. –Volume 108, 11. –2013. –P. 715–722.

36 Пат. 2610525 Российская Федерация. МПК 51 С10G 25/00, С10G11/04. Способ деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья. Заявка 2015152594, 2015. Оpubл. 13.02.2017

37 Reaction of aluminum with water to produce hydrogen: a study of issues related to the use of aluminum for on-board vehicular hydrogen storage. Version 2, 2010.

38 Ларионов Н.М., Рябышенков А.С. *Промышленная экология*. – учебник и практикум для СПО, 2-ое издание. – Москва, 2018. С. 99-278.