



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) **KZ** (13) **B** (11) **33863**

(51) **C22B 7/00** (2006.01)

**C22B 59/00** (2006.01)

**C22B 34/22** (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0265.1

(22) 26.04.2018

(45) 29.08.2019, бюл. №35

(72) Сармурзина Раушан Гайсиевна; Бойко Галина Ильясовна; Любченко Нина Павловна; Набидоллаев Серикболсын Есмагзомович; Бойко Елена Анатольевна; Карабалин Узакбай Сулейменович; Акчулаков Болат Уралович; Козырев Денис Вениаминович

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева"

(56) Удаление тяжелых металлов из нефтешлама с помощью ионообменного текстиля. Environ Technol. 2008 апр; 29 (4): 393-9. doi: 10.1080 / 09593330801984290.

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18619144>

KZ 30908 B, 15.02.2016

RU 2628611 C1, 21.08.2017

EA 200000421 A1, 30.10.2000

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

(57) Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к способам выделения ценных металлов из тяжелого нефтяного сырья, например, гудрона. Способ включает применение алюминий содержащего

реагента, в качестве которого используют алюминиевый сплав, указанное сырье предварительно нагревают, смешивают с органическим растворителем и добавляют воду. Алюминиевый сплав вводят в водный слой, затем полученную смесь перемешивают и отделяют соли цветных металлов фильтрованием. Согласно изобретению алюминиевый сплав содержит компоненты в следующем соотношении, (мас. %): индия 0,1-5, галлия 0,1-5, олова от 0,1-5, остальное алюминий. Тяжелое нефтяное сырье нагревают до температуры 60°C. Массовое соотношение тяжелое нефтяное сырье: растворитель составляет от 1:1 до 1:4. Массовое соотношение тяжелое нефтяное сырье: вода составляет 1:1, при этом вода имеет температуру 70-100°C. Алюминиевый сплав, вводят в тяжелое нефтяное сырье при их массовом соотношении 1:100, соответственно. Лучшие результаты по извлечению цветных металлов на адсорбенте, который является продуктом гидролиза алюминиевого сплава, получают при использовании в качестве растворителей гептана и бензола и температуре 80°C. Степень деметаллизации достигает 70%.

Техническим результатом является упрощение способа выделения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья и снижение его энергоемкости.

(19) KZ (13) B (11) 33863

Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к способам выделения ценных металлов из тяжелого нефтяного сырья (тяжелых нефтей, битумов, гудронов и других тяжелых продуктов переработки нефти).

Известно, что металлы в мазуте или в более тяжелых остатках (гудрон, битум), концентрируются в смолисто-асфальтеновой части. В гудроне содержания металлов по сравнению с содержанием в нефтях увеличиваются не менее чем 3,5-4 раза. Многие месторождения тяжелых нефтей и битумов обогащены V, Ni, Re, Mo, Se, U, Sb, As, Cd, и другими редкими и рассеянными элементами. Их содержание может достигать уровня промышленных рудных концентраций. Концентрация металлов и смолисто-асфальтеновых веществ в тяжелых нефтяных остатках в 2-4 раза выше, чем в нефти. Металлы в них представлены в основном ванадием и никелем, которые находятся в виде металлоорганических соединений непорфиринового характера, а меньшая их часть - в виде металлопорфириновых комплексов (25% от общего содержания металлов в остатке) Гудрон является ценным сырьем для выделения концентрата ценных металлов. Значительная часть соединений металлов, присутствующих в тяжелом нефтяном сырье, связана с асфальтенами. Для их удаления широкое распространение получил метод деасфальтизации растворителями. Наиболее распространенным методом физико-химической обработки нефтяного сырья является экстракция с применением различных органических растворителей. В большинстве промышленных установок в качестве растворителя используют сжиженный пропан. В патенте РФ № 2218379 (опубликовано 10.12.2003 С10G 21/14, С10G 21/28) для удаления асфальтенов из тяжелых твердых нефтяных остатков (гудрона) применяют экстракцию сжиженными низкомолекулярными алканами. Нефтяной остаток подвергают экстракции сжиженным пропаном с получением растворов асфальта и деасфальтата.

В последнее время в качестве селективных растворителей для эффективного выделения смолисто-асфальтеновых веществ, в которых сосредоточены металлы, из нефтяных остатков предлагается использовать нормальные алканы до С8, петролейный эфир, бензины и другие легкие углеводородные фракции.

Известен способ выделения концентрата ценных металлов из тяжелого нефтяного сырья (патент РФ № 2631702 опубликовано 26.09.2017 С10С 3/08, С10G 21/00, С22В 23/00, С22В 34/22, С22D 59/00), в котором проводят экстракцию тяжелого нефтяного сырья растворителем - сверхкритическим диоксидом углерода с добавлением от 10 до 30% мас. от массы растворителя жидкого органического модификатора, выбираемого из ряда метанол, этанол, ацетон, ацетонитрил, этилацетат, н-гептан, толуол, о-ксилол, при температуре от 40 до 70°C и давлении от 150 до 400 бар. Модификатор выбирают таким образом, чтобы плотность диоксида углерода была не ниже

0,8 г/мл, с получением смолисто-асфальтенового остатка, отгонку растворителя, сжигание смолисто-асфальтенового остатка при температуре от 900 до 1300°C с коэффициентом избытка воздуха от 1,1 до 1,3 и выведение золошлакового остатка как концентрата ценных металлов. Изобретение обеспечивает одновременное извлечение масляных 2 компонентов с минимальным содержанием металлов и концентрата с максимальным содержанием ценных металлов, в том числе редких и редкоземельных.

Известен электрохимический способ деметаллизации нефти (патент РФ № 2462501, опубликовано 27.09.2012 С10G 32/02), в котором сырая нефть поступает в первый электролизер для деметаллизации исходной нефти, затем обрабатываемая нефть подается во второй электролизер для извлечения серы, при этом обработку сырой нефти в потоке проводят электрохимически на переменном асимметричном токе. Недостатком способа является его недостаточная эффективность выделения металла из нефтепродуктов.

Известен способ деметаллизации нефти (патент США № 9133401, публ.15.09.2015 В01J 21/94), в котором предложен катализатор для гидродеметаллизации тяжелого нефтяного сырья. Катализатор имеет большие поры, благодаря чему обладает высокой активностью деметаллизации и высокой емкостью по металлу. Катализатор получают смешиванием исходного пористого порошка, преимущественно состоящего из гамма-оксида алюминия и имеющего поры объемом 0,3-0,6 мл/г или более и средний диаметр пор от 10 до 26 нм, экструдированного и прокаленного, с нанесенным металлическим активным компонентом из элементов VIII и VIВ групп периодической таблицы.

Известен способ деметаллизации углеводородного сырья, обеспечивающий сорбирование большого числа металлопримесей - хрома, кобальта и других металлов в металлсодержащем углеводородном сырье (патент РК № 30908 опубликовано 15.02.2016 F16K 1/12, F16K 31/53). В качестве металлсодержащего материала используют природный мелкодисперсный алюмосиликат. Перед нагревом реакционную смесь подвергают дополнительному микроволновому воздействию частотой 2300- 2450 МГц в течение 15- 30 мин, а последующий нагрев осуществляют до температуры 180-250°C. Недостатком способа является его высокая энергоемкость, высокая температура сорбции металлопримесей.

Наиболее близким способом по технической сути к заявляемому, является способ удаления асфальтенов и металлов из тяжелого нефтяного сырья, в котором тяжелую нефть или мазут пропускают через неподвижный слой адсорбента 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. Адсорбент, состоящий из гамма-оксида алюминия, полученный с помощью

темплатного синтеза, содержит макропоры, образующие регулярную пространственную структуру, причем доля макропор с размером в диапазоне от 50 нм до 500 нм составляет не менее 30% в общем удельном объеме пор. Металлы из тяжелого нефтяного сырья концентрируются на поверхности адсорбента в присутствии водорода (патент РФ № 2610525 опубликовано 13.02.2017 С10G 25/00, С10G 11/04, В01J 21/04).

Однако способ, принятый за прототип, имеет недостатки, обусловленные сложностью его осуществления при повышенном давлении и температуре и применении специально синтезированного катализатора.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка простого в реализации способа с высокой эффективностью деме­тализации тяжелого нефтяного сырья.

Техническим результатом является упрощение способа выделения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья и снижение его энергоемкости.

Технический результат достигается способом извлечения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья, включающий применение алюминий содержащего реагента. Согласно изобретению в качестве алюминий содержащего компонента используют алюминиевый сплав, указанное сырье предварительно нагревают, смешивают с органическим растворителем и добавляют воду, причем алюминиевый сплав вводят в водный слой, затем полученную смесь перемешивают и отделяют соли цветных металлов фильтрованием. Согласно изобретению алюминий сплав содержит компоненты в следующем соотношении, (мас. %): индия 0,1-5, галлия 0,1-5, олова от 0,1-5, остальное алюминий. Тяжелое нефтяное сырье нагревают до температуры 60°C. Массовое соотношение тяжелое нефтяное сырье: растворитель составляет от 1:1 до 1:4. Массовое соотношение тяжелое нефтяное сырье: вода составляет 1:1. Воду добавляют с температурой 70-100°C. Алюминиевый сплав, вводят в тяжелое нефтяное сырье при их массовом соотношении 1:100, соответственно. Смесь перемешивают в течение 0,5-3 -х часов.

Новизну способа извлечения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья определяет использование алюминиевого сплава, который содержит (мас. %) индия 0,1-5,0, галлия 0,1-5,0, олова 0,1-5,0, алюминий - остальное.

Получение сплава описано в АС СССР №535364 опубликовано 15/11/1976 С22С 21/00. Сплав используют в виде порошка, который стабилен на воздухе.

Способ извлечения металлов из тяжелого нефтяного сырья осуществляют взаимодействием указанного алюминиевого сплава с водой и гудроном в среде растворителей, которое сопровождается значительным термогазохимическим эффектом. Алюминиевый сплав взаимодействует с водной фазой с

выделением водорода и тепла. В результате выделения атомарного водорода в реакционной смеси происходит ряд химических взаимодействий, в результате которых происходит гидрокрекинг нефтяного сырья. Алюминиевый сплав, гидролизует под действием воды с образованием гидроокисей и солей, которые являются адсорбентом для ионов цветных металлов. Образующиеся твердые компоненты отделяют фильтрованием.

Выделение цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья осуществляли на образцах гудрона ТОО «ПНХЗ», состав которого приведен в таблице 1

Сведения, подтверждающие возможность осуществления способа. Пример 1.

Анализ гудрона на содержание металлов до и после обработки осуществляют рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST параллельного типа с дисперсией по длине волны для экспресс-анализа химического состава проб от В до U. По результатам анализа в составе гудрона содержатся следующие элементы: S, Ca, V, Na, Ni, Zn, Fe, Cr (таблица 1).

Гудрон в количестве 100 г подогревают до температуры 60°C, растворяют в 200г бензола. Затем добавляют 100г воды при 70°C. В образовавшийся нижний водный слой вводят 1 г алюминиевого сплава и перемешивают в течение 1 часа. Полученную смесь отфильтровывают, растворитель отгоняют.

Из таблицы 2 видно, что после обработки гудрона алюминиевым сплавом уменьшилось содержание металлов. Так, содержание в гудроне ванадия уменьшилось с 0,1811 до 0,017%, никеля с 0,017 до 0,008%.

Примеры 2-8 осуществляли в соответствии с примером 1 при значениях параметров способа, приведенных в таблице 3.

Лучшие результаты по извлечению цветных металлов на адсорбенте, который является продуктом гидролиза алюминиевого сплава, получают при использовании в качестве растворителей гептана (опыт 3) и бензола (опыт 7) и температуре 80°C. Степень деме­тализации достигает 70%.

Таким образом, предлагаемый способ извлечения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья с применением активированных сплавов алюминия является более экономичным по сравнению со способом по прототипу, т.к. не требует высоких температур. Адсорбент, образующийся при гидролизе алюминиевого сплава, концентрирует ванадий и никель в количествах, позволяющих использовать адсорбированный продукт в качестве сырья для получения ванадия. Обработанное тяжелое нефтяное сырье содержит незначительное содержание ванадия и никеля, что позволяет его использовать для дальнейшей переработки в целевой продукт.

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

Таблица 2

Содержание элементов								
V	Ni	Na	Si	Ca	Cr	Fe	O	Zn
*0,017	0,008	0,02	0,012	0,047	-	0,012	27,757	-

Таблица 3

Сравнительные результаты извлечения металлов из гудрона (компоненты представлены в массовых соотношениях\*)

Параметр	Номер примера								Гудрон
	1	2	3	4	5	6	7	8	
	Бензол	Толуол	гептан	Растворитель -646	уайт-спирит	бензол	бензол	Холостой	
Гудрон,	1	1	1	1	1	1	1	1	
Растворитель,	2	1	1	1	1	4	2	Бензол 4	
Вода,	1	0,2	1	1	1	0,4	0,5	1	
AL-сплав,	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	-	-
Температура воды, °С	70	70	80	85	100	80	100	100	
время обработки, час	1	1	0,5	0,5	8	3	3	4	
Содержание ванадия на адсорбенте, % от исх.	34	27	58	19	49	70	63	14	100
Содержание никеля на адсорбенте, % от исх.	19	9	29	6	22	27	2,8	10	100

\*расчет соотношений компонентов с точностью 1,5-7%

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья, включающий применение алюминий содержащего реагента, **отличающийся** тем, что в качестве алюминий содержащего реагента используют алюминиевый сплав, указанное сырье предварительно нагревают, смешивают с органическим растворителем и добавляют воду, причем алюминиевый сплав вводят в водный слой, затем полученную смесь перемешивают и отделяют соли цветных металлов фильтрованием.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что алюминиевый сплав содержит компоненты в следующем соотношении, (мас. %): индия 0,1-5, галлия 0,1-5, олова от 0,1-5, остальное алюминий.

3. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что тяжелое нефтяное сырье нагревают до температуры 60°С.

4. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что массовое соотношение тяжелое нефтяное сырье: растворитель составляет от 1:1 до 1:4.

5. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что массовое соотношение тяжелое нефтяное сырье: вода составляет 1:1.

6. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что воду добавляют с температурой 70-100°С

7. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что алюминиевый сплав, вводят в тяжелое нефтяное сырье при их массовом соотношении 1:100, соответственно.

8. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что смесь перемешивают в течение 0,5-3-х часов.

Верстка Ф. Сопакова  
Корректор Б. Омарова