

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АДсорбЕНТОВ И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССЕ УДАЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ МАЗУТА

© 2023 г. Н. С. Коботаева^{1,*}, Т. С. Скороходова¹

¹ Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634055 Россия

*E-mail: nat@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30 апреля 2021 г.

После доработки 10 марта 2023 г.

Принята к публикации 30 июня 2023 г.

Рассмотрена возможность удаления металлов (Ni, V, Cr, Fe, Ti, Mo) из мазута с использованием ультразвуковой обработки и адсорбентов: технический углерод; углеродные нанотрубки; оксигидроксид алюминия $\text{AlO}(\text{OH})$; оксигидроксид железа $\text{FeO}(\text{OH})$; диоксид титана (TiO_2). Показано, что при комплексном использовании адсорбентов и ультразвука степень удаления металлов несколько выше, чем при использовании только адсорбентов. Соединения железа, хрома и молибдена, предположительно образующие комплексы с компонентами нефтяного сырья за счет межмолекулярных связей, удаляются практически полностью (более 95%). Степень удаления соединений титана из мазута не более 60%. Для данных металлов не найдено какой-либо зависимости степени извлечения от физико-химических свойств адсорбентов. Максимальная степень удаления при комплексном воздействии оксигидроксида железа и ультразвуковой обработки составляет для V и Ni 37 и 23% соответственно, что может быть связано с самым высоким отрицательным зарядом поверхности адсорбента из всех исследованных и самой высокой величиной площади удельной поверхности.

Ключевые слова: ультразвуковая обработка, адсорбенты, технический углерод, углеродные нанотрубки, оксигидроксид алюминия, оксигидроксид железа, диоксид титана, мазут

DOI: 10.31857/S0028242123030085, **EDN:** JBTNQH

В настоящее время акценты в нефтяной отрасли смещаются в сторону добычи и переработки тяжелого, высоковязкого низкозастывающего сернистого нефтяного сырья и нефтяных остатков. В этой связи особое внимание уделяется технологиям, позволяющим вовлекать такие углеводородные системы в переработку [1, 2]. По мере «утяжеления» нефтяного сырья, в нем увеличивается доля смолисто-асфальтеновых веществ, металлов и серы, которые непосредственно контактируют с катализатором, приводя к его быстрому отравлению – осмолению и зауглероживанию его активной поверхности. Особенно опасны металлы, главным образом V и Ni, которые необратимо дезактивируют катализатор и ускоряют процессы коррозии оборудования [3–7].

Тяжелое нефтяное сырье (ТНС) по высокому содержанию Ni и V может составить конкуренцию рудам. Запасы ванадия в горнодобывающей промышленности России оцениваются величиной примерно 5 млн т, а только одно из наиболее крупных металлоносных месторождений нефти (Ромашкинское месторождение Волго-Уральского бассейна) содержит 419.9 тыс. т ванадия [8, 9]. Поэтому извлечение металлов не только объективно необходимо, но еще и рентабельно. В связи с этим, возрастает интерес к проблеме деметаллизации тяжелого нефтяного сырья как для увеличения эффективности и снижения затрат на его переработку, так и для производства концентрата металлов в качестве одного из товарных продуктов или полупродуктов.

Возможна предварительная подготовка нефтяного сырья, которая проводится с использованием экстракционно-осадительных, адсорбционных и адсорбционно-каталитических процессов.

Адсорбционная деме­таллизация, основанная на высокой адсорбируемости смо­листо-асфальтеновых компонентов и приуроченности к последним основной доли тяжелых металлов, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими процессами, т.к. считается наиболее экономичной благодаря простоте условий эксплуатации и возможности регенерации адсорбентов [6, 10]. Из внедренных в нефтеперерабатывающую промышленность установок термоадсорбционного облагораживания углеводородных остатков можно отметить установку АРТ по деасфальтизации остатков (США), а из рекомендованных к внедрению – установки 3D фирмы Барко (дискриминационная деструктивная дистилляция, США), а также АКО (адсорбционно-контактная очистка) и ЭТКК (экспресс-термо-контактный крекинг), созданные в России [11–13].

В процессе АРТ для очистки мазута и других видов остаточного сырья используют широкопористый синтетический микросферический адсорбент на основе каолина (Арткат), имеющий низкую удельную поверхность, но большой диаметр пор. Подобный по назначению и аппаратурному оформлению процесс (АКО) разработан в России во ВНИИ НП; в нем в качестве адсорбента используют дешевый природный мелкозернистый каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [13–15]. В этом процессе испытывали и другие адсорбенты, например порошокобразный нефтяной кокс и окатыши железной руды [16, 17].

Процесс ЭТКК находится в стадии разработки в Уфимском государственном нефтяном техническом университете; в качестве адсорбента используют пылевидные и порошокобразные природные рудные (и нерудные) материалы и отходы их переработки (горелая порода, железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, каолин. В литературе имеются сведения об успешном использовании подобных материалов в процессах адсорбционной очистки нефтяных фракций от соединений металлов [12, 18].

Неплохие результаты в процессе адсорбционной очистки показали следующие адсорбенты: твердый отход обогащения бурых углей [7, 19]; никель,

железо или кобальт Ренея [20]; марганцевая руда [21]; цеолиты, активированные оксидами металлов [22, 23]; гидроксилпатит [24]. Однако данные сорбенты были изучены только на уровне лабораторных и пилотных экспериментов.

Среди альтернативных процессов деме­таллизации нефтяного сырья можно выделить физические методы воздействия, как правило, сопровождающие или протекающие совместно с процессами гетерогенного катализа. К ним, в частности, относятся: обработка нефтепродуктов волновым полем [25–28]; комбинированное воздействие на нефть магнитного и акустического полей [29–31], результатом которого может быть разрушение асфальтеновых структур, аккумулирующих основное количество металлов; плазмохимический пиролиз нефтяных остатков [32]; кавитационные и вибрационные воздействия в присутствии ПАВ с последующим центрифугированием [33–35]. Использование ультразвука (УЗ) способствует достаточно равномерному распределению адсорбента в объеме нефтяного сырья и препятствует агрегации наноматериала. Часть исследуемых адсорбентов является либо отходами химических технологий, которые до настоящего времени не нашли практического применения (оксигидроксиды железа – отходы станций водоподготовки), либо выпускаются в промышленных масштабах (технический углерод, рутильный пигмент).

В настоящей работе для удаления соединений металлов из мазута использовали наноразмерные оксиды и оксигидроксиды металлов (оксигидроксиды алюминия и железа, диоксид титана), углеродные носители (углеродные нанотрубки и технический углерод) с одновременным воздействием на сырье ультразвуком. Все материалы находились в нанодисперсном состоянии и обладали высокой удельной поверхностью, что позволило обеспечить большую площадь контакта с нефтяным сырьем.

Мазут является удобным объектом для исследования, т.к. в нем концентрируется основная часть потенциально токсичных элементов (ПТЭ) – V, Ni, Cr, Co, Mo, Pb, Cu [36].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. В качестве объектов исследования был выбран остаток (после отго-

Таблица 1. Физико-химические характеристики мазута

Определяемые параметры	Значения
Вязкость условная, °ВУ (ГОСТ 6528-84)	
при 50°C	Нет свободного истечения
при 80°C	7.69
при 100°C	3.73
Массовая доля общей серы, мас. % (ГОСТ Р 51947-2002)	1.07
Плотность при 20°C, кг/м ³ (ГОСТ 3900-85)	0.013
Компонентный состав, мас. %	
Масла	85.67
Смолы	12.44
Асфальтены	1.89

на газойлевой фракции 162–370°C из мазута) ЗАО «Черниговский НПЗ», с температурой кипения выше 370°C, физико-химические свойства и состав которого приведен в табл. 1.

Экспериментальное оборудование. Наличие металлов в нефтяных объектах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой – АЭС-ИСП (Thermo Scientific, США). Использовали спектрометр iCAP 6500 Duo фирмы Thermo Scientific с приставкой ISOMIST (с охлаждением до +5°C) при прямом вводе в него растворов нефти и нефтяных остатков в органических растворителях. При выборе органического растворителя исходили из следующих требований: доступность, невысокая стоимость, растворимость в них нефтяных образцов, температура кипения около 140°C. Перечисленным требованиям наиболее удовлетворяет *о*-ксилол. Для получения градуировочных графиков использовали раствор Conostan S01 (Oil Analysis Standards), содержащий 19 элементов (концентрация $c = 900$ ppm). Растворы нефтепродуктов в *о*-ксилоле вводили в спектрометр и измеряли величину аналитического сигнала. С помощью таблиц спектральных линий и базы данных атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6500 Duo выбирали чувствительные линии элементов. При анализе спектров подбирали участки, свободные от углеродсодержащих молекулярных полос и аргоновых линий.

Анализы по определению физико-химических характеристик исходного мазута выполнены в аккредитованной лаборатории углеводородов и высо-

комолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН. Были определены следующие физико-химические характеристики мазута: плотность по ГОСТ 3900-85; вязкость кинематическая по ГОСТ 33-2000; содержание серы по ГОСТ Р 51859-2002; содержание смол и асфальтенов, СТО 1246–2011, ИХН СО РАН.

Для создания УЗ в работе использовали ультразвуковой дезинтегратор типа UD-20 (мощность 256 Вт, частота 22 кГц).

Расчет удельной поверхности материалов проводили по методу БЭТ. Изотерма адсорбции молекулярного азота при температуре 77.4 К получена на анализаторе поверхности и пористости Micromeritics ASAP 2020.

Исследование размера и формы частиц оксигидроксида алюминия, наноразмерного оксигидроксида железа, диоксида титана, углеродных нанотрубок проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM 100 CX II (JEOL). Объект для ПЭМ готовили путем помещения навески образца в водно-спиртовую смесь (20 об. % этанола и 80 об. % дистиллированной воды). Из полученной суспензии микропипеткой отбирали каплю и помещали на сетку для электронной микроскопии с предварительно нанесенной формваровой пленкой.

Дзета-потенциал частиц образцов определяли по электрофоретической подвижности частиц в U-образной ячейке с золотыми электродами с фиксацией фронта методом динамического свето-

Таблица 2. Физико-химические свойства адсорбентов

Название адсорбента	$S_{уд}$, м ² /г	Дзета-потенциал поверхности, $\zeta_{ср}$, мВ
ТУ(П354)	110	–6.37
МУНТ	180	–1.6
ОГАI	250	+32.3
ОГFe	260	–26.2
TiO ₂	165	–3.65

рассеяния на приборе ZetaSizer Nano Zs (Malvern, Великобритания). Прибор интегрирован с автоматическим титратором, что позволяет провести измерение дзета-потенциала наночастиц при различных значениях pH и определить точку нулевого заряда.

Расчет степени удаления микроэлементов из мазута осуществляли по формуле:

$$X = \frac{W_0 - W_k}{W_0} \times 100,$$

где X – степень удаления микроэлемента из мазута, %; W_0 – содержание микроэлемента в исходном сырье, ppm; W_k – содержание микроэлемента в сырье после обработки сорбентами и УЗ, ppm.

Методика удаления металлов (Ni, V, Mo, Ti, Cr, Fe) из мазута в присутствии сорбентов и ультразвукового воздействия. В стеклянный стакан, объемом 250 см³, помещенный на магнитную мешалку RET basic C (IKA Ret, Германия), наливали 10 г мазута и нагревали до температуры 90°C. Далее при непрерывном перемешивании (500 об/мин) добавляли адсорбент (0.5, 1.0, 2.0 или 3.0%). Полученную смесь обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течение 5 мин и далее перемешивали еще в течение 2 ч при температуре 90°C. По окончании реакции смесь переносили в стакан для центрифугирования, центрифугировали 5 мин на приборе Hermle Z400 (Hermle Labortechnikb Германия, 7000 об/мин). Раствор мазута в *о*-ксилоле (10 мг мазута в 10 см³ *о*-ксилола вводили в спектрометр и измеряли величину аналитического сигнала%; присутствие твердой фазы в данном растворе контролировали визуально).

Характеристики сорбентов. В качестве твердых адсорбентов были выбраны: оксигидроксид алюминия (ОГАI), оксигидроксид железа (отходы станций водоподготовки, ОГFe), диоксид титана («титановые белила», TiO₂), многослойные углеродные нанотрубки «BaytubesC 150 P» (Bayer MaterialScience AG) с числом слоев 3–15, диаметром 13–16 нм, длиной 1–10 мкм (МУНТ); технический углерод (ТУ).

В табл. 2 представлены физико-химические свойства адсорбентов, используемых в данной работе.

Нановолокнистый оксигидроксид алюминия (AlO(OH)) был получен по реакции гидролиза и окисления нанопорошка алюмонитридной композиции с водой по методике [37]. Микрофотография (ПЭМ ВР) оксигидроксида алюминия представлена на рис. 1а. Наноленты, представленные на ПЭМ-изображениях в плоскости наблюдения, имеют неоднородную электронную плотность, что вызвано неплоской структурой и наличием на них складок. Толщина листа 3–4 нм и средняя длина примерно 200 нм.

Наноразмерный оксигидроксид железа (FeO(OH)), представляющий собой отходы станций водоподготовки, был получен в виде осадка в результате окисления минеральных солей подземных вод Томской области кислородом воздуха. Основу осадка составляют различные оксиды и оксигидроксиды железа и марганца (примерно 65–70%) с небольшими примесями оксидов других металлов (в основном Al₂O₃ – 13.5% и SiO₂ – 7.0%) [37]. Минеральный осадок во влажном состоянии имеет сметанообразную консистенцию желто-коричневого цвета. При температуре 25°C он агломерируется, но легко растирается в пыль. Отдельные частицы осадка имеют размер 0.02–0.03 мкм (рис. 1б), что

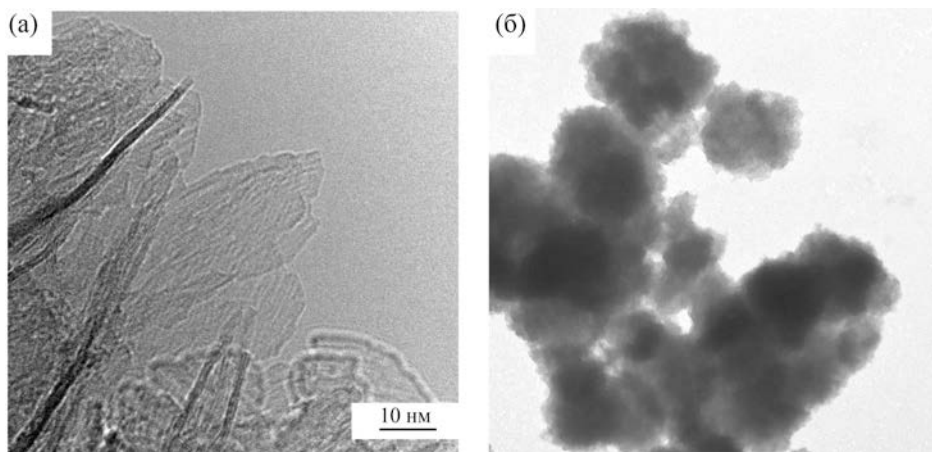


Рис. 1. ПЭМ ВР-изображения фрагментов наноллистов ОГА1 (а) и ОГFe (б).

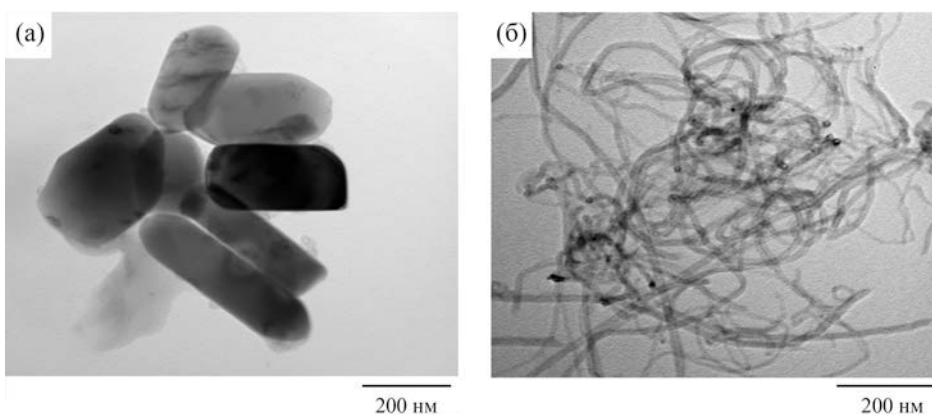


Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ ВР): а – TiO_2 ; б – МУНТ.

соответствует наносостоянию вещества. Оксиды железа обладает достаточно высокой сорбционной емкостью [38].

Диоксид титана получают в промышленности в виде «титановых белил»; по данным РФА он содержит только фазу рутила (кристалличность – 75.7%). Микрофотография образца представлена на рис. 2а.

Согласно микрофотографиям кристаллы рутильных пигментов имеют ограниченную форму со средними размерами в пределах 250–300 нм на 400–500 нм.

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с числом слоев 3–15, диаметром 13–16 нм, длиной 1–10 мкм (рис. 2б). Атомы углерода в углеродных нанотрубках находятся в sp^2 -гибридизации и име-

ют 3D размерную пространственную конфигурацию. Углеродные нанотрубки отличаются необычной электронной структурой их графеновых стенок [39]. Благодаря скручиванию графеновой плоскости двойные связи $-\text{C}=\text{C}-$, инертные в графите, приобретают повышенную реакционную способность в МУНТ, приближаясь по характеру к двойным связям фуллеренов и, поэтому, по аналогии с фуллеренами, могут образовывать поверхностные π -комплексы, например, с металлами.

Технический углерод (ТУ) получен в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (г. Омск). Особенность ТУ – наличие на его поверхности протоногенных функциональных групп – центров ионной адсорбции. Функциональные группы образуются уже в процессе получения – термоокислительного пиролиза углеводородов с

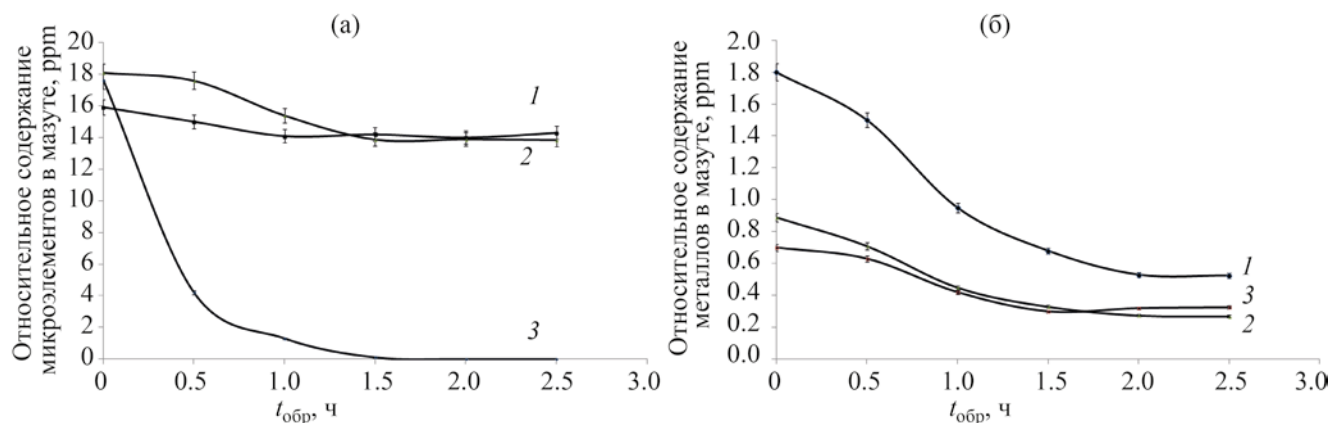


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания металлов в мазуте от времени обработки на адсорбенте $AlO(OH)$: а) 1 – ванадий, 2 – никель, 3 – железо; б) 1 – молибден, 2 – титан, 3 – хром.

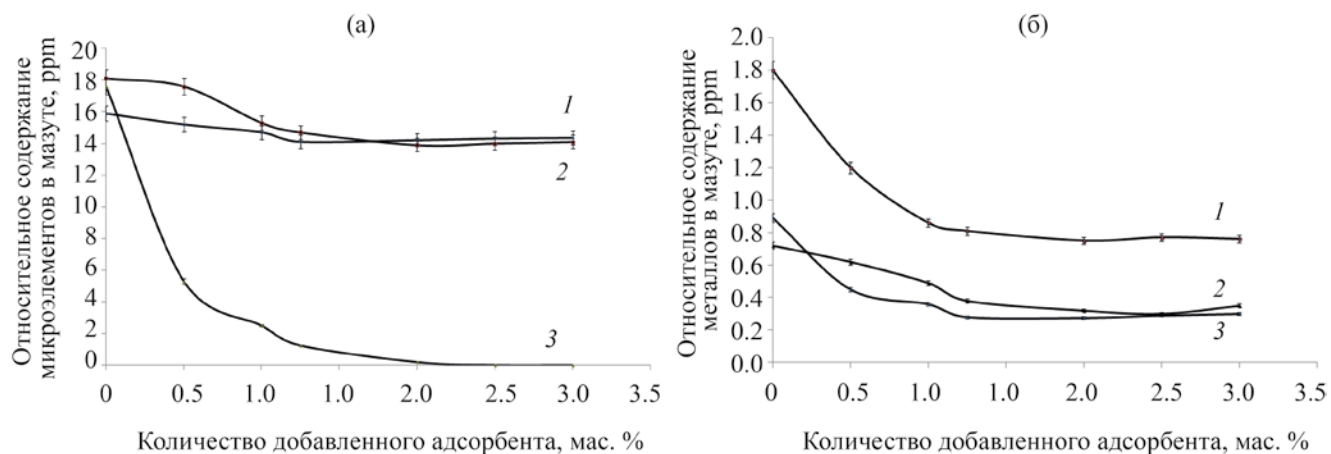


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания металлов в мазуте от концентрации адсорбента – оксигидроксида алюминия. а) 1 – ванадий, 2 – никель, 3 – железо; б) 1 – молибден, 2 – титан, 3 – хром.

последующим окислением смеси 20%-ным раствором пероксида водорода при $100^{\circ}C$. Кислород в составе технического углерода находится в гидроксильных, карбонильных, эфирных и карбоксильных группах [41].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании процесса выделения металлов из мазута были определены оптимальные параметры процесса обработки мазута, такие как концентрация адсорбента и время адсорбции в условиях обработки.

Зависимость степени извлечения металлов из азута от времени обработки и концентрации адсорбента представлена на рис. 3 и рис. 4 на примере

оксигидроксида алюминия. Согласно рис. 3 остаточное содержание металлов в мазуте уменьшается с увеличением времени обработки до 1.5–2 ч и далее фактически не меняется. Можно предположить, что с увеличением времени обработки (время перемешивания) достигается более равномерное распределение адсорбента в объеме мазута. Температуру обработки выбирали, учитывая показатели вязкости мазута, представленные в табл. 1. Температура процесса $90^{\circ}C$.

Согласно рис. 4 максимальное удаление металлов наблюдается при концентрации адсорбента от 1.25 до 2.0 %. Дальнейшее увеличение концентрации не меняет величину остаточного содержания металлов в мазуте, что может быть связано с

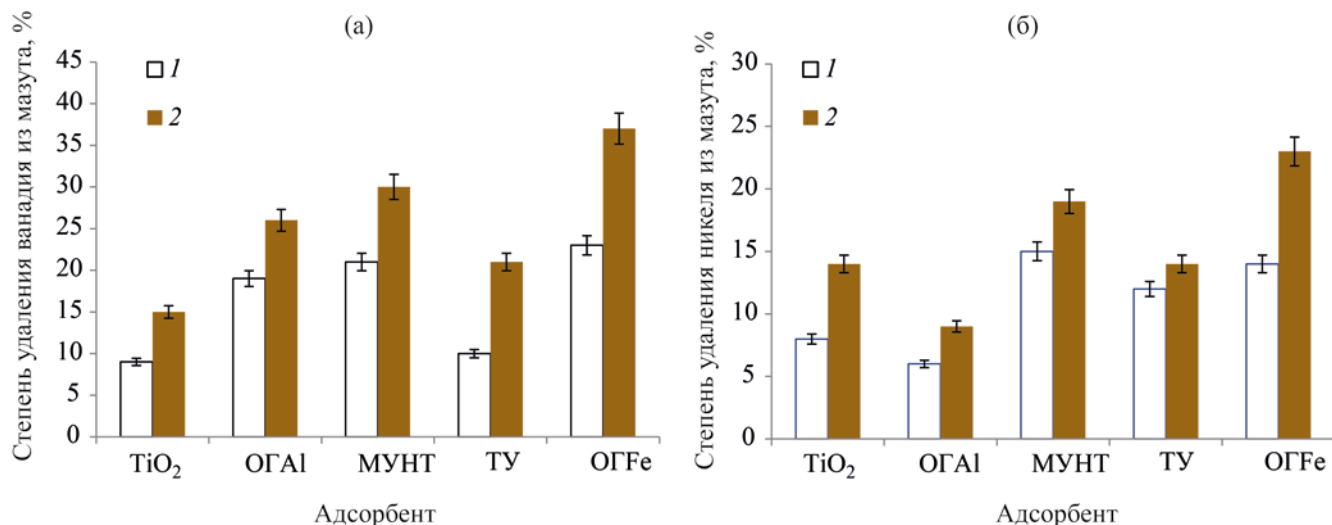


Рис. 5. Зависимость степени удаления ванадия (а) и никеля (б) из мазута от вида адсорбента и воздействия УЗ: 1 – обработка мазута в присутствии адсорбентов; 2 – обработка мазута в присутствии адсорбентов и УЗ.

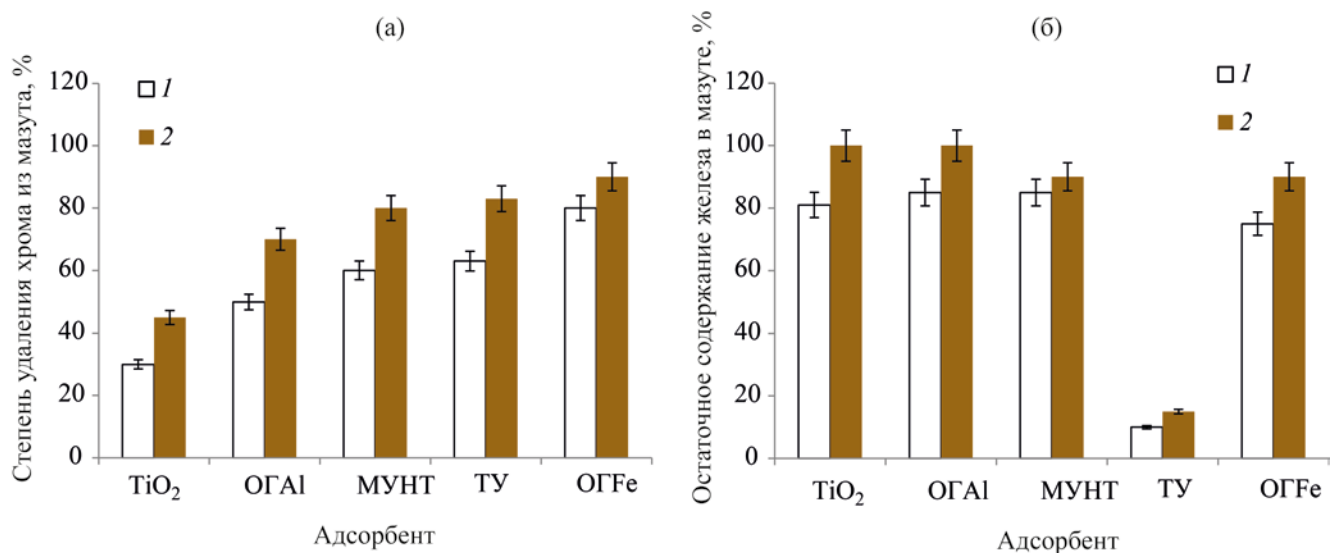


Рис. 6. Зависимость степени удаления хрома (а) и железа (б) из мазута от вида адсорбента и воздействия УЗ: 1 – обработка мазута в присутствии адсорбентов; 2 – обработка мазута в присутствии адсорбентов и УЗ.

уменьшением адсорбционной емкости сорбента в результате его агрегации. Поэтому, для дальнейших исследований была выбрана концентрация адсорбента – 1.5%. Подобные закономерности получены и при использовании других материалов.

На рис. 5–7 представлены гистограммы, отражающие степень удаления Ni, V, Cr, Fe, V_o и Ti из мазута после его обработки адсорбентами и ультразвуком.

Согласно полученным результатам, при обработке мазута адсорбентами с одновременным использованием УЗ лучшие результаты получены для железа, хрома, молибдена и титана, степени удаления которых находится в пределах от 80 до 99%. Максимальное удаление ванадия составляет 37%, никеля – 24%.

Степень выделения того или иного микроэлемента из мазута зависит от нескольких факторов:

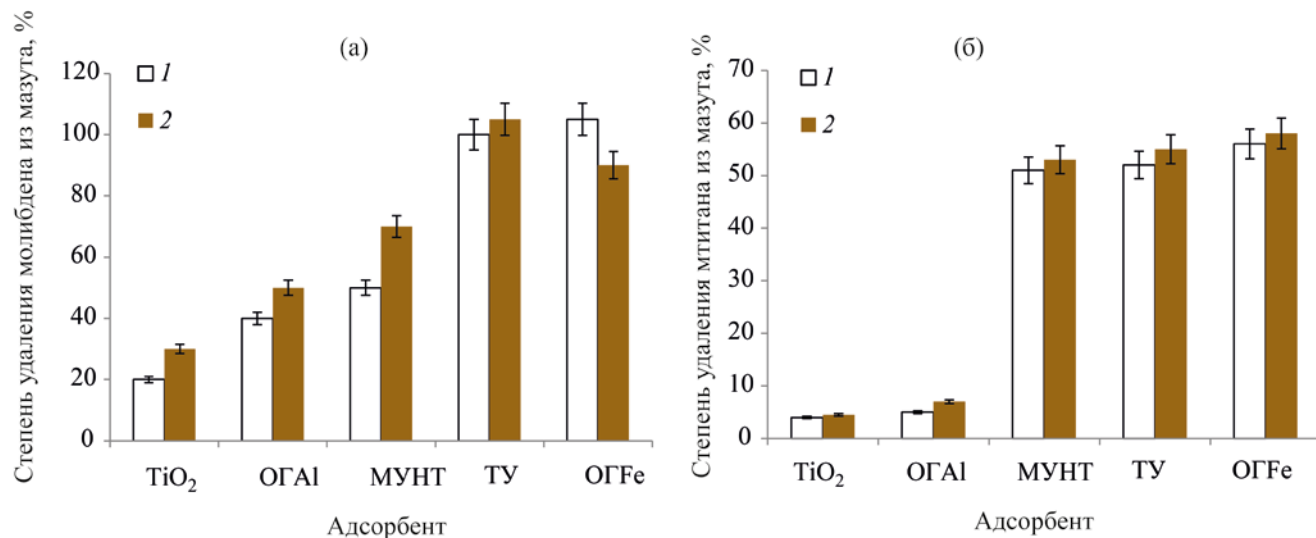


Рис. 7. Зависимость степени удаления молибдена (а) и титана (б) из мазута от вида адсорбента и воздействия УЗ: 1 – обработка мазута в присутствии адсорбентов; 2 – обработка мазута в присутствии адсорбентов и УЗ.

формы нахождения данного микроэлемента в нефтяном сырье; возможности разрушения нефтяного комплекса микроэлемента под действием УЗ; возможности адсорбции комплексов или продуктов их разрушения на активных центрах поверхности адсорбента с учетом его физико-химических свойств.

К настоящему времени в нефтях обнаружено присутствие более 50 микроэлементов: Fe, Ni, V, Al, Na, Ca, Cu, Mg, Mn, Ba, Si, Cr, Sn, Pb, K, Mo, Sr, Co, Be, Li, Ru, Ag, Bi, Ti, Cd, U, La, Ce, Nb, Th, Au, Sb, As, Zn, P и др.; микроэлементы присутствуют во всех нефтяных фракциях, начиная с бензиновых, и количество их обычно возрастает с повышением температуры кипения фракции, достигая максимума в остатках [41].

Анализ научных публикаций относительно формы существования микроэлементов в нефтяных фракциях показал [42–46], что высокомолекулярные соединения железа представлены комплексами с тетраденатными лигандами, имеющими смешанные донорные атомы. Примерами таких лигандов являются β -кетоимины, β -дикетоны, *o*-меркаптоанилы и β -дитионы. Для таких соединений характерно полное отсутствие ароматичности и легкость кислотного дemetаллирования. Природа низкомолекулярных соединений железа в нефти до сих пор не ясна, однако, допускается возможность

существования железопорфириновых комплексов, аналогичных найденным в сланцах [47, 48].

Авторы работ [9, 49] отмечают большие расхождения в опубликованных различными исследователями результатах определения хрома и молибдена в нефтях одних и тех же нефтеносных провинций. Это может косвенно указывать на высокую способность нефтяных компонентов к связыванию этих металлов, но сравнительно небольшую прочность образующихся соединений. Вероятнее всего, это металлокомплексы, подобные соединениям молибдена, обнаруженные в современных морских осадках [49].

Сведения о химической природе соединений элементов подгруппы титана в литературе отсутствуют. Учитывая высокую способность этих элементов к донорно-акцепторным взаимодействиям, можно предполагать, что они концентрируются в смолисто-асфальтеновой части нефти [48].

Ванадий и никель в нефтяных объектах присутствуют, в основном, в виде металлопорфириновых соединений (циклические тетрапиррольные структуры с многоконтурной системой сопряжения), причем это сложная смесь алкилпорфиринов (сложная смесь алкилированных соединений). Общее число гомологов, содержащихся в нефтях [50, 51], в измеримых количествах превышает 100, что с учетом возможной изомерии может соот-

ветствовать 1000 индивидуальным компонентам. Алкилпорфирины входят в состав асфальтеновых агрегатов посредством совокупности различных нековалентных взаимодействий. Химическая природа непорфириновых соединений ванадия и никеля изучена недостаточно.

Таким образом, железо, хром и молибден, предположительно образующие комплексы с компонентами нефтяного сырья за счет межмолекулярных взаимодействий, достаточно легко удаляются уже с использованием только адсорбентов и в большей степени с использованием адсорбентов и УЗ.

При использовании только адсорбентов степень удаления ванадия и никеля лежит в пределах 7,0–24 и 7–17% соответственно. Дополнительное воздействие УЗ позволяет повысить степень удаления ванадия и никеля до величин 37 и 24% соответственно. Можно предположить, что УЗ разрушает не только асфальтеновые агрегаты, но и сами алкилпорфирины. В работах [32–34] показано, что под действием ультразвука возможно разрушение свободных высокомолекулярных соединений линейного и разветвленного строения и алкилароматических УВ с длинными боковыми цепями. В результате такого разрыва в исследуемой системе образуются свободные радикалы различной молекулярной массы и строения. Эти радикалы обладают высокой реакционной способностью и в силу своей природы вступают в реакции инициирования с молекулами других УВ или рекомбинируют с другими свободными радикалами, образовавшимися под действием ультразвука.

Найти связь между физико-химическими свойствами адсорбента и их адсорбционной активностью относительно металлоорганических соединений нефтяных объектов достаточно сложно без знаний о трансформациях соединений металлов нефти под действием УЗ.

Согласно данным, представленным ранее в табл. 2, из всех исследуемых адсорбентов только ОГАI имеют положительный заряд поверхности. Другие адсорбенты по величине отрицательного заряда располагаются в ряд – ОGFе > ТУ > МУНТ > TiO₂.

На данном этапе исследований мы можем также отметить:

– Мо и Сг удаляются достаточно легко с использованием УЗ и сорбентов, имеющих достаточно

высокий отрицательный потенциал поверхности (ОGFе, ТУ);

– Fe легче удаляется на адсорбентах с положительным и невысоким отрицательным потенциалом поверхности (ОГАI, МУНТ, TiO₂);

– Ni и V удаляются из мазута с выходом до 37% при использовании оксигидроксида железа, имеющего отрицательный и самый высокий заряд поверхности адсорбента из всех исследованных

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность удаления металлов (Ni, V, Mo, Ti, Cr и Fe) из мазута с использованием ультразвуковой обработки и адсорбентов с различной удельной поверхностью и знаком потенциала поверхности ($\zeta_{\text{ср}}$) – технический углерод, углеродные нанотрубки, оксигидроксид алюминия, оксигидроксид железа, двуокись титана.

Показано, что при комплексном использовании адсорбентов и ультразвука степень удаления металлов несколько выше, чем при использовании только адсорбентов. Соединения железа, хрома и молибдена, предположительно образующие комплексы с компонентами нефтяного сырья за счет межмолекулярных связей удаляются практически полностью (более 95%). Степень удаления соединений титана из мазута не более 60%. Для данных металлов не найдено какой-либо зависимости степени извлечения от физико-химических свойств адсорбентов.

Максимальная степень удаления ванадия и никеля 37 и 23% соответственно наблюдается при комплексном воздействии оксигидроксида железа и ультразвуковой обработки, что может быть связано с самым высоким отрицательным зарядом поверхности адсорбента из всех исследованных и самой высокой величиной площади удельной поверхности.

Необходимо отметить, что влияние ультразвуковой обработки на содержание основных металлов (ванадий и никель) в выбранных условиях эксперимента (мощность – 2–6 Вт/см², частота поля – 22 кГц, время обработки 5 мин) незначительно (37 и 23%). Работа по этому направлению требует дальнейших более детальных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коботаева Наталья Станиславовна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3540-3921>

Скорородова Татьяна Сергеевна, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-9983-9532>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: Технологический и экологический аспекты. М.: Техника, 2001. 384 с.
2. Гаррис Н.А., Полетаева О.Ю., Латыпов Р.Ю. Проблемы транспортирования тяжелых нефтей // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2013. № 3. С. 3–6.
3. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф., Титов В.И., Алешин Г.Н. Металлы в нефтях. М.: Наука, 1984. 448 с.
4. Ахметов Ф.А., Красильникова Ю.В. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков – основная проблема глубокой переработки нефти // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 2. С. 93–98.
5. Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрации и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. С. 77.
6. Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследований и способы удаления (обзор) // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 6. С. 403–413.
7. Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев К.М., Хаджиев С.Н. Состояние и перспективы деметаллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 4. С. 257–290 [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 (review) // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 5. P. 423–443. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060092>].
8. Шпирт М.Я., Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Висалиев М.Я. Принципы получения ценных металлов из горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3–6. <https://doi.org/10.7868/S0023117713020114>
9. Суханова А.А., Петрова Ю.Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. № 3. С. 1–5.
10. Татауров К.А., Синицин С.А. Обзор адсорбционных методов деметаллизации тяжелого нефтяного сырья // Технология нефти и газа. 2005. № 4. С. 24–27.
11. Ахметов С.А., Галимов Ж.Ф., Галимов Р.Р. Перспективная модель безостановочной переработки мазута в высококачественные моторные топлива // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2003. № 5. С. 129–131.
12. Коган Ю.С., Конь М.Я. Переработка остаточного сырья на установках каталитического крекинга за рубежом. Темат. обзор. сер. Переработка нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1988. Вып. 8. С. 29–32.
13. Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф., Рамазанова А.Р., Савенкова И.В. Термоадсорбционное облагораживание углеводородных остатков // Вестник АГТУ. 2016. № 1 (61). С. 7–13.
14. Мархевка В.И., Мелик-Ахназаров Т.Х., Соляр Б.З., Козлов М.Е., Либерзон И.М., Холина А.Л. Разработка технологии адсорбционно-каталитической очистки мазута // ХТТМ. 1990. № 1. С. 3–6.
15. Мелик-Ахназаров Т.Х., Аладышева Э.З., Глазов Л.Ш., Басов Р.В., Либерзон И.М., Берман Л.А., Климцева Е.А., Еркин В.Н., Козлов И.Т., Карпова Н.М. Безотходная переработка нефтяных остатков в моторные топлива с предварительным адсорбционно-каталитическим // Химия и технология топлив и масел. 1993. № 9. С. 35–37.
16. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. М.: Химия, 1980. С. 96–103.
17. Pfeiffer R., Borey D., Jahnig C. Flued coking of heavy hydrocarbons // Patent US № 288113014. Published 19.08.1953.
18. Ахметов С.А., Ахметов С.С., Галимов Р.Р., Ишимяров М.Х. Способ деструктивно-адсорбционной переработки тяжелых нефтяных остатков и устройство для его осуществления // Патент РФ № 2280674. Опубл. 27.02.2006.
19. Галимов Ж.Ф., Ахметов С.А., Гибайдулина Х.М., Квитко В.Ж., Газизов М.Х. Контакт-адсорбент для термодетектной переработки нефтяных остатков // Патент РФ № 2176546. Б.И. 2001. С. 6–7.
20. Dean R.A., Girdler R.B., Dean R.A., Girdler R.B. Improvement relation to the removal of metals from petroleum fraction // Patent Great Britain № 920748. Published 13.05.1963.
21. Надиров Н.К., Батракова Л.Х., Сарсенбаева Б.К., Жумашева К.С. Адсорбционный метод извлечения ванадия из Каражанбасской нефти // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 4. С. 359–362.
22. Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S. Demetallization and desulfurization

- of heavy oil residues by adsorbent // *Petrol. Sci. & Tech.* 2019. № 37. P. 1045–1052. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1570257>
23. *Ongarbayev Y., Oteuli Sh., Tileuberdi Y., Maldybaev G., Nurzhanova S.* Demetallization of heavy vacuum residuum by titanium-vanadium zeolite adsorbents // *STUDIA UBB CHEMIA*. 2020. LXV. № 1. P. 219–231. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2020.1.17>
 24. *Татауров К.А., Сеницин С.А.* Способ получения жидких нефтепродуктов деметаллизацией тяжелого нефтяного сырья // Патент РФ № 2286380. 2005. БИ. 2006. № 30 (19).
 25. *Трутнев Ю.А., Муфазалов Р.Ш., Мухортов Н.Я., Митенков Ф.М., Зарипов Р.К., Певницкий А.В., Соловьев В.П., Тюпанов А.А.* Способ деметаллизации сырой нефти и устройство для ее осуществления // Патент РФ № 2133766. 1999. БИ. № 27
 26. *Гиниятуллин В.М.* Реологическое поведение тяжелого нефтяного сырья в процессе контактной деметаллизации в волновом поле. Автореф. дисс. канд. техн. наук: Уфа: Уфим. гос. нефт. техн. ун-т, 1998. 24 с.
 27. *Имашев У.Б., Ганиев Р.Ф., Везирев В.В.* // Материалы Международной конференции «Проблемы комплексного освоения трудно извлекаемых запасов нефти и природных битумов (добыча и переработка)». Казань: ИОФХ КНЦ РАН. 1994. С. 89.
 28. *Винокуров В.А., Фролов В.И., Крестовников М.П., Лесин С.В., Шишкин Ю.Л.* Исследование влияния волнового процесса на нефти // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2012. № 8. С. 3–7.
 29. *Галимов Р.А., Марданшин Р.Н., Харлампили Х.Э.* Многостадийная активация нефтей в электромагнитном поле // *Вестник Казанского ун-та*, 2008. № 4. С. 121–126.
 30. *Леоненко В.В., Сафонов Г.А.* Магнитно-акустическая обработка нефти Талаканского месторождения // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2005. № 3. С. 10–14.
 31. *Пивоварова Н.А., Клепова Н.А., Белинский Б.И., Туманян Б.П.* Влияние магнитного поля на результаты перегонки нефтяных остатков // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2003. № 12. С. 23–26.
 32. *Гарифзянова Г.Г., Гарифзянов Г.Г.* Пиролиз гудрона плазмохимическим методом // *Химия и технология топлив и масел*. 2006. № 3. С. 15–17.
 33. *Василенко П.А., Нукунов Д.Н., Пунанова С.А., Якубсон К.И.* // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. 2002. № 5. С. 41.
 34. *Нукунов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г.* Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. С. 77.
 - Нусупбекова Д.А., Нурмамбетов К.Э., Нурмамбетова Д.А., Нукунов Д.Н.* Способ извлечения металлов из высоковязких нефтей // Патент РФ № 23169. 2010. БИ. № 11. Оpubл. 15.11.2010.
 35. *Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я.* Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
 36. *Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А.* Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия // Патент РФ № 2328447. 2008. БИ. № 19. С. 4.
 37. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия. М.: Недра. 1996. 422 с.
 38. *Коботаева Н.С., Борило А.В., Скороходова Т.С., Сироткина Е.Е.* Сорбент для очистки нефтяных газов от сероводорода // Патент РФ № 2541081. 2015. БИ. 2015. № 4.
 39. *Вуль А.Я., Соколов В.И.* Исследование нанотрубок в России: от фуллеренов к нанотрубкам и нанодiamondам // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 2. № 3–4. С. 17–30.
 40. *Раздьяконова Г.И., Пьянова Л.Г., Суровикин Ю.В., Лихолобов В.А.* Свойства и методы анализа углеродных материалов: монография. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. 176 с.
 41. *Golebiowski S.* Rozmieszczenie wanadu, niklu i porfiryn destylatach ropy naftowej // *Nafta (PRL)*. 1971. V. 27. № 11. P. 378–380.
 42. *Yen T.F.* Role of trace metals in petroleum /. Ed. T.F. Yen. Ann. Arbor. Sci. Publ. Michigan, 1975. 230 p.
 43. *Антипенко В.Р., Мелков В.Н., Титов В.И.* Микроэлементы и формы их существования в нефтях // *Нефтехимия*. 1979. Т. 19. № 5. С. 723–737.
 44. *Hodgson G.W., Hitchon B., Taguchi K., Baker B.L., Peake E.* Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1968. № 32. P. 737–772.
 45. *Dunning H.N., Moore J.M.* Interfacial activities and porphyrin contents of petroleum extracts // *Industr. Engng. Chem.* 1955. V. 45. № 8. P. 1759–1765.
 46. *Hodgson G.W., Holmes M.A., Halpern B.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1970. № 34. P. 1107–1109.
 47. *Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф., Титов В.И., Алешин Г.Н., Солодухин В.П., Бакирова С.Ф., Глухов Г.Г., Корябина Н.М.* Новые нефти Казахстана и их использование: металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
 48. *Bertain K.K., Turekian K.K.* Molybdenum in marine deposits // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. V. 37. № 6. P. 1416–1419.
 49. *Антипенко В.Р., Серебренникова О.В., Титов В.И.* Состав и химическая структура нефтяных порфиринов // *Нефтехимия*. 1979. № 3. С. 323–333.
 50. *Серебренникова О.В., Белоконь Т.В.* Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука, 1984. 86 с.