

МРНТИ 61.15.13

<https://doi.org/10.58805/kazutb.v.1.18-66>

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ НЕФТИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

**Омаров Х.Б.¹, Нұртай Ж.Т.¹, Ордабаев К.А.¹, Абсат З.Б.², Жунусова Э.Б.¹,
Жумабекова А.К.¹**

¹Казахский университет технологии и бизнеса, г. Астана, Казахстан,

²Карагандинский университет им. Е.А.Букетова, г. Караганда, Казахстан,

homarov1963@mail.ru

В статье представлены результаты исследования очистки нефти, поступающей на Атырауский нефтеперерабатывающий завод, от железа методом экстракции. В качестве экстрагентов использованы полифункциональные реагенты 1 и 2. Определение содержания железа в нефти до и после экстракции, а также в рабочем растворе-экстракте проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-эмиссионным спектральным анализом (многоканальный анализатор МАЭС с испарением в дуговом разряде). Установлено нестабильное содержание железа на различных стадиях (точках отбора пробы) технологического процесса нефтеподготовки. Определена высокая эффективность поглощения полифункциональным реагентом-2 железа из нефти (более 85%). Концентрированный по железу рабочий раствор-экстракт представляет собой потенциальное металлсодержащее сырье.

Ключевые слова: нефть, железо, полифункциональные реагенты, экстракция, атомно-эмиссионная спектроскопия, железосодержащий раствор.

МҰНАЙДАН ТЕМІРДІ КӨП ФУНКЦИЯЛЫ РЕАГЕНТТЕРМЕН ЭКСТРАКЦИЯ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ

**Омаров Х.Б.¹, Нұртай Ж.Т.¹, Ордабаев Қ.А.¹, Әбсат З.Б.², Жүнісова Э.Б.¹,
Жұмабекова А.Қ.¹**

¹Қазақ технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан,

²Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан,

homarov1963@mail.ru

Мақалада, Атырау мұнай өңдеу зауытына жеткізілетін мұнайды темірден экстракция арқылы тазартуды зерттеу нәтижелері берілген. Экстрагент ретінде көп функциялы 1 және 2 реагенттер пайдаланылды. Экстракцияға дейін және одан кейінгі мұнайдағы, сондай-ақ жұмыс ерітіндісі-сығындысындағы темірдің құрамын анықтау индуктивті байланысқан плазма және атомдық эмиссиялық спектрлік (доғалық разрядта булануы бар МАЕС көп арналы анализаторы) талдауы бар атомдық эмиссиялық спектроскопия арқылы жүзеге асырылды. Мұнай өңдеу процесінің әртүрлі кезеңдерінде (сынама алу нүктелерінде) темірдің тұрақсыз мөлшерлері анықталды. Көпфункционалды реагент-2 мұнайдан темірді сіңірудің жоғары тиімділігін (85%-дан астам) көрсетті. Темір-концентрлі жұмыс ерітіндісі-экстракт құрамында металл бар әлеуетті шикізат болып табылады.

Түйінді сөздер: мұнай, темір, көп функциялы реагенттер, экстракция, атомдық эмиссиялық спектрометрия, құрамында темір бар ерітінді.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF IRON EXTRACTION FROM OIL BY POLYFUNCTIONAL REAGENTS

Omarov Kh.B.¹, Nurtai Zh.T.¹, Ordabaev K.A.¹, Absat Z.B.², Zhunussova E.B.¹, Zhumabekova A.K.¹

¹Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan,

²Karaganda University named after E.A.Buketova, Karaganda, Kazakhstan,

homarov1963@mail.ru

The article presents the results of a study of the purification of oil supplied to the Atyrau refinery from iron by extraction. Polyfunctional reagents 1 and 2 were used as extractants. Determination of the iron content in oil before and after extraction, as well as in the working solution-extract, was carried out by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and atomic emission spectral analysis (MAES multichannel analyzer with evaporation in an arc discharge). An unstable iron content was found at various stages (sampling points) of the oil treatment process. The high efficiency of absorption of iron from oil by the polyfunctional reagent-2 (more than 85%) was determined. The iron-concentrated working solution-extract is a potential metal-containing raw material.

Keywords: oil, iron, polyfunctional reagents, extraction, atomic emission spectrometry, iron-containing solution.

Введение. Среди, обнаруженных в золе нефти металлов (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, V, Mo, Cu, Zn, Pb, Hg, Sn и др.), V и Ni в некоторых видах тяжелой нефти имеют концентрации, достаточные для их промышленного извлечения. Однако установлено, что металлы являются нежелательными примесями поскольку отрицательно влияют на процессы каталитического крекинга нефти и на качество нефтепродуктов, значительно снижая сроки эксплуатации применяемых катализаторов [1]. Поэтому предварительное извлечение металлов на стадии подготовки нефти до переработки является актуальной проблемой.

Металлы в нефти в основном присутствуют в виде порфириновых комплексов [2,3]. Для их отделения от нефти применяют

процесс экстракции с использованием растворителей, в основном, полярных, таких как, этанол, ацетон, ацетонитрил, метанол, пиридин, диметилформамид, уксусная кислота. Эффективность применения каждого из экстрагентов зависит как от качества нефти, так и от условий процесса экстракции. В некоторых случаях, процесс экстракции проводится в несколько стадий, с применением на отдельных этапах различных растворителей [4].

Если формы присутствия и методы извлечения таких металлов как V и Ni достаточно изучены и сами металлы вовлечены в металлургический передел [5-7], то другие более 60 элементов требуют тщательного научного анализа. Т.е. металлсодержащие растворы, образующиеся на стадии деме-

таллизации нефти требуют всестороннего изучения на предмет отдельной переработки с целью извлечения металлов.

Основная часть сырой нефти бассейна Мангышлак, представляет собой сланцевую нефть или смесь сланцевых и “классических” нефтяных месторождений. Она имеет одну из самых высоких показателей содержания железа в мире и направляется на Атырауский НПЗ. Предварительная очистка нефти от металлов проводится на экстракционных установках ЭЛОУ АТ-2.

Поэтому в данной работе нами исследованы процессы извлечения железа из нефти с применением полифункциональных реагентов.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования, исходного сырья, выбрана нефть, поступающая на Атырауский нефтеперерабатывающий завод (АНПЗ). Процесс экстракции проводился в центробежных экстракторах двумя видами полифункциональных реагентов-экстрагентов:

Полифункциональный реагент-1 (органический растворитель-минеральная кислота-комплексон-L) и Полифункциональный реагент-2 (органический растворитель-минеральная кислота-комплексон-T).

Количественное определение железа в нефти проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (4210 MP-AES), а также атомно-эмиссионным спектральным анализом (многоканальный анализатор МАЭС с испарением в дуговом разряде) [8,9]. Подготовка пробы для анализа проводилось обезвоживанием рабочего раствора на водяной бане до постоянного веса. Остаток жидкости после обезвоживания подвергался обжигу при 400°C до постоянного веса. Образовавшаяся нефтяная зола анализировалась на содержание железа

В таблице 1 приведены условия химической обработки нефти Атырауского нефтеперерабатывающего завода.

Таблица 1

Химическая обработка нефти АНПЗ

Классификация обработки	Диапазон дозировок, мг/кг	Диапазон дозировок, л/ч
Полифункциональный реагент-1	7 – 15	2,0 – 4,2
Полифункциональный реагент-2	15 – 25	4,2 – 7,0

Результаты и обсуждение. Содержание железа может достигать 25 г/т, в то время как в ходе лабораторных испытаний оно достигло максимум 15 г/т (таблица 2), т.е. концентрация железа в нефти сильно изменяет-

ся со временем (отбор проб был произведен в августе 2022 года).

По результатам анализа нефти наблюдается нестабильное содержание железа в исходном сырье.

Таблица 2

Содержание железа в исходном сырье

Проба нефти	Содержание Fe, г/т
Нефть из точки отбора проба 1 (вход нефти, перед резервуарами)	11,72
Нефть из точки отбора проба 10/6 (вход на ЭЛОУ АТ-2)	8,1
Нефть из точки отбора проба 10/6 (вход на ЭЛОУ АТ-2)	11,45
Нефть из точки отбора проба 10/6 (вход на ЭЛОУ АТ-2)	4,64
Нефть из точки отбора проба 10/6 (вход на ЭЛОУ АТ-2)	4,29
Нефть из точки отбора проба 10/6 (вход на ЭЛОУ АТ-2)	9,18
Нефть из отстойного резервуара 53 (вход на ЭЛОУ АТ-2)	15,00
94% нефть из точки отбора 10/6 + 6% отстойного резервуара 53	10,2

В таблице 3 представлены результаты извлечения железа из нефти, отобранной из насоса 10/6 АНПЗ, согласно которым реагент-2 показал более высокие поглотитель-

ные свойства к железу по сравнению с реагентом-1, при этом степень удаления железа превышает 85%.

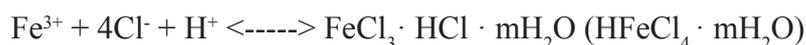
Таблица 3

Эффективность очистки нефти от железа

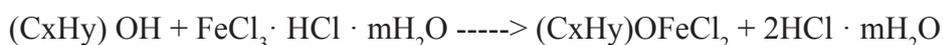
Проба	Экстрагент	Дозировка экстрагента, г/т	Содержание Fe, г/т		Степень извлечения Fe, %
			До экстракции	После экстракции	
Нефть из насоса 10/6	Реагент-1	5	8,10	3,36	58,5
		10		2,91	64,1
		15		2,91	64,1
		20		2,90	64,2
	Реагент-2	5	8,10	1,91	76,4
		10		1,21	85,1
		15		0,87	89,3
		20		0,86	89,2

Химизм процессов экстракции основывается на активном воздействии минеральной кислоты на металлсодержащие соеди-

нения нефти, результатом которой является переход ионов (Fe³⁺) в водно-органическую фазу:



Процесс экстракции проходит тем легче, чем более устойчив хлорид в водно-органическом растворе.



где, растворитель является основанием, а большое влияние на экстракционное равновесие оказывает концентрация хлорид-ионов или соляной кислоты.

Роль комплексонов состоит в их способности образовывать устойчивые растворимые в воде комплексы с железом (III), для предотвращения осадкообразования.

Для каждого анализа отбиралось 100 мл рабочего раствора (экстракта), масса которой составляла 109,2619 г. (плотность 1,0930 г/см³). После выпаривания на водяной бане образуется парафинистый желтоватого цвета осадок массой 19,6698 г (18% от исходной массы рабочего раствора). В бензоле данный осадок не растворяется

Проба полученного осадка, массой 9,016 г подвергалась обжигу при 400^oC, образовавшаяся при этом нефтяная зола серого цвета с массой 4,4110 г (48,93% от исходного осадка и 8,8% от массы взятого рабочего раствора) подвергалась атомно-эмиссионной спектрометрии. Результаты спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и с испарением в дуговом разряде имеют практически одинаковые показатели. Усредненный результат анализов на железо составил 200,0 г/т в форме Fe₂O₃.

Изучение технических документов АНПЗ об опытном применении зарубежных поли-

функциональных реагентов в процессе деме-таллизации показало, что в зависимости от места отбора проб степень очистки нефти от железа варьируется от 50% до 89%. Т.е. исследуемый нами полифункциональный реагент-2 удаления железа из нефти по эффективности не уступает зарубежным.

Выводы. Сравнительный анализ результатов исследования двух полифункциональных реагентов в качестве экстрагентов, показал, что реагент-2 имеет более высокую поглотительную способность к железу. Показатели экстракции железа (до 89%) в водно-органический раствор не уступают по эффективности зарубежным химреагентам. Извлечение такого значительного количества железа из нефти, минимизирует его накопление в циркуляционном режиме, что исключает попадание его больших количеств на катализаторы нефтепереработки. В результате процесса деме-таллизации нефти реагентом-2 происходит концентрирование содержания железа в рабочем растворе-экстракте более чем в 20 раз. Такой рабочий раствор представляет научно-практическую ценность с точки зрения потенциального железосодержащего сырья.

Литература

1. Отеули Ш.А., Нуржанова С.Б., Онгарбаев Е.К., Суюндикова Ф.О. Нанокompозит для деме-таллизации тяжелого углеводородного сырья // Нефть и газ. 2019. -№3 (11). -С. 113-120.
2. Надиров Н.К., Кошева А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 448 с.
3. Абызгильдин Ю.Н., Михайлюк Ю.Н., Яруллин К.С., Ростовская А.А. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. – М.: Наука, 1977. – 88с.
4. 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. 2017. -V.4 (1). – P. 74-80.

5. Ахмеджанов Т.К., Нуранбаева Б.М., Молдабаева Г.Ж. Инновационный способ извлечения ванадия из нефти и нефтепродуктов // Научно-техническое обеспечение горного производства. – Алматы, 2011. Т. 80. – С. 185-189.

6. Пунанова С.А. Особенности накопления в нафтидах ванадия и никеля // Актуальные проблемы нефти и газа. 2018. – Вып.3 (22). -С. 1-13.

7. Милордов Д.В., Якубов М.Р., Якубова С.Г., Романов Г.В. Экстракция порфиринов кислотами из смол и асфальтенов нефти с повышенным содержанием ванадия // Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, 2012. – С. 521-523.

8. ГОСТ 34242-2017. Нефть и нефтепродукты. Определение никеля, ванадия и железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – М.: Стандартинформ, 2017.

9. Худашова А.И., Пуляев Н.Н., Пильщиков В.Л. К вопросу определения содержания металлов в нефтепродуктах // Наука без границ. 2020. -№3(43). – С. 76-81.

References

1. Oteuli Sh.A., Nurzhanova S.B., Ongarbayev E.K., Suyndikova F.O. Nanocomposit dly demetallizazii tyazhelogo uglevodorodnogo syrya // Neft i gaz. 2019. -№3 (11). -S. 113-120.

2. Nadirov N.K., Kosheva A.B., Kamyranov V.F. i dr. Novye nefiti Kazakhstana i ikh ispolzovanie. – Alma-Ata: Nauka, 1984. – 448 s.

3. Abyzgildin Yu.N., Mikhailyuk Yu.N., Yarullin K.S., Rostovskaya A.A. Porfiriny i metalloporfirinovyе kompleksy neftei. – М.: Nauka, 1977. – 88 s.

4. 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. 2017. -V.4 (1). – P. 74-80.

5. Akhmedzhanov T.K., Nuranbaeva B.M., Moldabaeva G.Zh. Innovacionnyi sposob izvletheniya vanadiya iz nefiti i nefteproductov // Naughtno-tekhnitheskoe obespehtenie gornogo proizvodstva. – Almaty, 2011. T. 80. – S. 185-189.

6. Punanaova S.A. Osobennosti nacopleniya v naftidakh vanadiya i nicelya // Actualnye problem nefiti i gaza. 2018. – Vyp.3 (22). -С. 1-13.

7. Milordov D.V., Yakubov M.R., Yakubova S.G., Romanov G.V. Ekstrakciya porfirinov kislotami iz smol i asfaltenov nefiti s povyshennym soderzhaniem vanadiya // Materialy VIII Mezhdunarodnoi konferencii «Khimiya nefiti i gaza». – Tomsk, 2012. – S. 521-523.

8. GOST 34242-2017. Neft i nefteproducty. Opredelenie nicelya, vanadiya i zheleza metodom atomno-emissionnoi spectrometrii s inductivno svyazannoi plazmoi. – М.: Standartinform, 2017.

9. Khudashova A.I., Pulyaev N.N., Pilschicov V.L. K voprosu opredeleniya soderzhaniya metallov v nefteproductakh // Nauka bez granic. 2020. – № 3 (43). – S. 76-81.

Сведения об авторах

Омаров Х.Б. – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химии, химической технологии и экологии Казахского университета технологии и бизнеса, Республика Казахстан, г. Астана, e-mail: homarov1963@mail.ru

Нұртай Жадыра Тастенбековна – доктор PhD, ассоциированный профессор кафедры химии, химической технологии и экологии Казахского университета технологии и бизнеса, Республика Казахстан, г. Астана, e-mail: zhadira_nurtai@mail.ru

Ордабаев Канат Апрельевич – магистрант кафедры химии, химической технологии и экологии Казахского университета технологии и бизнеса, Республика Казахстан, г. Астана, e-mail: kanat277@gmail.com

Абсат Зауре Бакеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии Карагандинского университета имени Е.А.Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда, e-mail: zaure.absat.76@mail.ru

Жунусова Эльвира Бактыгалиевна – кандидат технических наук, ассоциированный профессор кафедры химии, химической технологии и экологии Казахского университета технологии и бизнеса, Республика Казахстан, г. Астана, e-mail: tahmina.66@mail.ru

Жумабекова Арай Керимакыновна – кандидат химических наук, ассоциированный профессор кафедры химии, химической технологии и экологии Казахского университета технологии и бизнеса, Республика Казахстан, г. Астана, e-mail: zhumabekova_ak@mail.ru

Information about authors

Omarov Khylysh Beisenovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Professor of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Kazakh University of Technology and Business, Republic of Kazakhstan, Astana, e-mail: homarov1963@mail.ru

Nurtai Zhadyra Tastenbekovna – PhD, Associate Professor of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Kazakh University of Technology and Business, Republic of Kazakhstan, Astana, e-mail: zhadira_nurtai@mail.ru

Ordabaev Kanat Aprelievich – undergraduate of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Kazakh University of Technology and Business, Republic of Kazakhstan, Astana, e-mail: kanat277@gmail.com

Absat Zaure Bakeevna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Technology and Petrochemistry of Karaganda University named after E.A. Buketov, Republic of Kazakhstan, Karaganda, e-mail: zaure.absat.76@mail.ru

Zhunussova Elvira Baktygalievna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Kazakh University of Technology and Business, Astana, e-mail: tahmina.66@mail.ru

Zhumabekova Arai Kerimakynovna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, Chemical Technology and Ecology, Kazakh University of Technology and Business, Republic of Kazakhstan, Astana, e-mail: zhumabekova_ak@mail.ru