

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Исса Башар



РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ
НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Бажин Владимир Юрьевич

Санкт-Петербург – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИЗВЕСТНЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.....	10
1.1 Описание и анализ состояния нетрадиционного углеводородного сырья в России и за рубежом.....	10
1.2 Примеси металлических соединений в углеводородном сырье и химические способы для их извлечения.....	21
1.3 Негативное влияние металлических примесей и роль нафтеновых кислот для улучшения характеристик тяжелой металлизированной нефти.....	33
1.4 Центрифугирование водонефтяных эмульсий и сорбционные процессы в водных фазах для нетрадиционного сырья во время его подготовки	42
1.5 Выводы по главе 1	45
ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Основные и вспомогательные материалы и их характеристики	48
2.2 Приборы и аппаратура для проведения исследования	54
2.3 Приборная база для выполнения анализов и получения результатов экспериментов.....	56
2.4 Специальные экспериментальные установки	58
2.5 Выводы по главе 2.....	63
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА.....	64
3.1 Разработка принципиальной технологической схемы трехфазного центробежного сепаратора	64
3.2 Расчет выбранных параметров трехфазного центробежного сепаратора	70
3.2 Кинетические особенности разделения водных и углеродных смесей	73
3.3 Выводы по главе 3.....	77
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	79
4.1 Изучение влияния условий экстрагирования металлов и механизма взаимодействия компонентов в водной и нефтяной фазе	79
4.2 Обоснование выбора сорбентов для избирательно извлечения ванадия и никеля из металлосодержащего концентрата	94
4.3 Особенности электрохимической и химической обработки десорбционного раствора для селективного разделения ванадия и никеля	103

4.4 Кинетическое исследование действия механизмов реакций на степень извлечения компонентов из концентратов.....	108
4.5 Оценка экономической целесообразности байпасного блока (узла) для попутного извлечения металлов.....	112
4.6 Выводы по главе 4.....	116
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ СТАЛЬНЫХ ЗМЕЕВИКОВ НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ.....	118
5.1Повышение коррозионной стойкости стальных змеевиков трубчатых печей с применением ингибиторов.....	118
5.2 Влияние металлических примесей на коррозионную стойкость стальных змеевиков трубчатых печей.....	127
5.3 Влияние термической обработки на микроструктуру стальных змеевиков при лимитирующей стадии окисления.....	133
5.4 Исследование влияния содержания примесей ванадия и никеля в нетрадиционном сырье на скорость коррозии змеевиков трубчатой печи.....	138
5.5 Кинетическое исследования влияние металлического содержания в двух компонентах водонефтяной эмульсии на фазовое разделение (стабильность эмульсии)	144
5.6 Выводы по главе 5.....	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	150
СПИСОКЛИТЕРАТУРЫ	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень ее разработанности. В условиях текущей ситуации в минерально-сырьевом комплексе, и, в связи с общим обеднением руд черных и цветных металлов возникает необходимость поиска новых и альтернативных источников сырья. В некоторых зарубежных странах, особенно в странах Средней Азии, практически отсутствуют металлосодержащие руды, и, соответственно не существует профильных металлургических производств. При этом, сохраняется высокая доля импорта металлического сырья и изделий.

Роль углеводородного сырья остается более важной для экономического развития стран Средне-Восточного региона, если учесть, что оно является не только основным источником органических материалов для многих отраслей промышленности, но может быть дополнительным ресурсом или вторичным источником металлов для металлургической промышленности. Концентрация металлов в сырой нефти может достигать коммерчески приемлемых значений, как для металлургической, так и химической промышленности (0,5-0,8%), а количество тяжелой нефти, добываемой и перекачиваемой по объемам сравнимо с работой горно-обогатительных фабрик, выпускающих концентраты.

В российском минерально-сырьевом комплексе существует большой кластер металлосодержащего углеводородного сырья (металлоносные нефти, нефтяные пески, угольная зола, сланцы и т.д.), который, может стать нетрадиционным источником для получения металлов и их сплавов, и представлять стратегический интерес, как для российской, так и зарубежной металлургической отрасли. В Сирии, при общем дефиците металлургического сырья в углеводородах концентрируются такие металлы, как ванадий, медь, никель и др. Разработка альтернативных технологий извлечения металлов из нетрадиционного сырья в виде металлоносных тяжелых нефтей, носит междисциплинарный характер, при этом, решаются одновременно задачи удаления металлических компонентов для повышения реологических свойств нефти.

Вопросами селективного извлечения металлов из углей, углеводородных материалов и полиметаллических руд занимаются ведущие российские институты и компании АО «СибНИИобогатение», ООО «Институт Гипроникель», Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН,

Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), ПАО «Транснефть», ПАО «Роснефть», а также зарубежные компании, в Сирии «Syrian Petroleum Company», в мире «Deir Ez Zor Petroleum Company», «Abu Dhabi National Oil Company», «Ruwais Refinery», «Bam Petroleum, и «Repsol Canada».

Известны работы российских ученых по извлечению металлов из угольного сырья, углеводородных компонентов и отходов Телякова Н.М., Пашкова Г.Л., Мовсумзаде Э.А., Михлина Ю.Н., Кузьмина В.И., Егина Н.Л., Александровой Т.Н., а также зарубежных ученых J.G. Speight, J.R. Maxwell, S. Kukes, Zhenhong Xu, D. Battiste, P.K. Eidem и R. Bearden.

Представляет научно-практический интерес разработка технологии попутного извлечения соединений из высокоплотных нефтепродуктов для получения металлургических концентратов во время процесса добычи, и транспортирования углеводородного сырья, с последующим их селективным разделением, и для производства многокомпонентных лигатур и сплавов на предприятиях вторичной переработки металлов.

Актуальность темы исследования связана, с решением междисциплинарных задач, связанных с инновационной технологией извлечения металлов методом центробежных струй из углеводородного сырья, а также, с реализацией последующего селективного разделения никеля и ванадия при помощи природных сорбентов, а, с практической стороны, с решением вопросов повышения коррозионной стойкости, и также, срока эксплуатации металлических изделий при транспортировании и переработке нефти в нагревательных печах.

Цель работы. Разработка комплексной технологии получения металлических концентратов при попутной обработке углеводородного сырья с последующим селективным извлечением ванадия и никеля с использованием природных сорбентов.

Для достижения поставленной цели при выполнении диссертационной работы решаются следующие **задачи исследования**:

- Аналитическая оценка металлоносного углеводородного сырья в России и за рубежом, и проведение патентного исследования технологий концентрирования и извлечения металлов из углеродсодержащего сырья;

- Изучение и научное обоснование гравитационных процессов в условиях ориентированных центробежных струй для разделения металлических фаз от углеводородных компонентов, и получения металлических концентратов различного состава с построением кинетической модели процесса;

- Разработка технологии селективного разделения ванадия, никеля и их оксидов из полученных металлических концентратов на основе гидрометаллургической обработки с использованием природных сорбентов в виде смол и глин.

- Обоснование и разработка технических решений для повышения коррозионной стойкости металлических конструкций трубчатых нагревательных печей при снижении влияния различных металлических соединений, содержащихся в углеводородном сырье.

Научная новизна работы:

- Научно-обоснована технология извлечения металлов из нетрадиционных источников сырья методом ориентированных центробежных струй для получения металлургических концентратов.

- Установлены рациональные поточные режимы при переработке сырья для максимального извлечения металлических фаз при гравитационных методах.

- Выбраны оптимальные типы сорбентов, и определены технологические параметры для селективного разделения оксидов ванадия, никеля из полученных металлургических концентратов.

- Определено влияние металлических соединений углеводородного сырья на процессы электрохимической коррозии стальных конструкций и элементов нагревательных трубчатых печей.

- Проведена оценка эффективности воздействия ингибиторов на снижение коррозионных процессов различного типа, и изучено микроструктурное распределение металлических фаз для повышения эксплуатационных свойств деталей и узлов.

Защищаемые положения:

1. Метод ориентированных центробежных струй для гравитационного извлечения соединений из непрерывного потока углеводородного сырья в реакторе обеспечивает получение металлургических концентратов с общим содержанием металлов 85-90%.

2. При селективной сорбции соединений ванадия и никеля из полученного металлосодержащего концентрата с использованием сирийских природных сорбентов

эффективность извлечения соединений никеля и ванадия достигает 91,3% и 87,5%, соответственно.

3. После извлечения ванадия и никеля из углеводородной смеси для стальных элементов трубчатых нагревательных печей обеспечивается снижение степени коррозионных процессов различного типа в 6-8 раз в интервале рабочих температур 750-900°C.

Методология и методы исследования

Для проведения экспериментов и обработки полученных результатов использовали Метод Гаусса для фиксированных параметров. Для определения химического состава нетрадиционного природно-энергетического сырья использовался рентгено флуоресцентный спектрометр XRF-1800, а также проводился анализ элементного состава нефтяной и водных фаз посредством энергодисперсионного спектрометра PANalytical® Epsilon 3. Для термогравиметрического анализа использовали газовый хроматомаcс-спектрометр GCMS-QP 2010S. Содержание металлов и соединений, переходящих в водные фазы при разделении органических фаз после обработки выполнялось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000. Элементный состав сорбентов проводили на анализаторе LECO-CHN628. Для непрерывной регистрации изменения массы от времени и температуры, применяли комплекс совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 HT MX1. Для электронно- структурного анализа образцов, отобранных от конструкций нагревательных трубчатых печей, и изучения распределения металлов и оксидов применяли аналитический сканирующий растровый электронный микроскоп – TESCAN VEGA 3 LMN с цифровой приставкой. Для металлографического анализа проб змеевиков применяли оптический микроскоп Zeiss Axio Lab.A1 с цифровой фотокамерой (AxioCam ERc 5s). Математическое моделирование и обработка результатов экспериментов выполнялись с применением современных коммерческих и учебных программных пакетов ANSYS.15, HYSYS.9, Statistica.6, MatCad.12.

Научная и практическая значимость работы:

Разработана комплексная технология извлечения металлов и компонентов из металлоносного углеводородного сырья с использованием нафтенных кислот при его

попутной обработки (Патент РФ №2020133429). Уменьшение содержания в нефти никеля, ванадия, алюминия, кальция, магния и других металлов, в конечном итоге изменяет реологические свойства нефти, и с другой стороны, увеличивает коррозионную стойкость стальных элементов трубчатых печей, что повышает срок службы оборудования на нефтеперерабатывающих заводах. Получение металлических концентратов центрифугированием (Патент РФ № 2741305) из углеводородов создает возможность организации на территории Сирии собственных локальных производств никелевых и ванадиевых лигатур, совмещенных с вторичной переработкой металлургических отходов и лома, для снижения общей доли импорта. Разработанные технические мероприятия способствуют снижению экологической нагрузки на территории..

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций обусловлена использованием современных технических средств измерений, вновь созданных экспериментальных установок, и обобщением результатов испытаний, проведенных с российским и сирийским природным сырьем.

Апробация работы:

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, основные положения работы докладывались и обсуждались на: International Forum-contest of young researchers: Topical issue so frational use of natural resources. Saint Petersburg 2017; II круглый стол "высокие технологии: потенциал и перспективы" на базе СПбГЭУ - 2018;XVII всероссийской конференции-конкурс студентов и аспирантов 2019 года;III круглый стол "высокие технологии: потенциал и перспективы" на базе СПбГЭУ - 2019; XII Russian-German raw materials forum: youth day. Saint Petersburg 2019; IV круглый стол «Высокие технологии: потенциал и перспективы» на базе СПбГЭУ – 2020 (2 раза); XII Russian-German Raw Materials Conference – 2020; финал Международного чемпионата по технологической стратегии по развитию металлургического комплекса «Metal Cup – Golden Season» - 2020.

Личный вклад автора заключается в определении цели и задач исследования, обосновании комплекса аналитических исследований, теоретической и методической проработке выбранного направления исследований, в выполнении экспериментальных исследований на разработанных установках с ориентированными струями, в изучении процессов получения металлических концентратов на трехфазном центробежном

сепараторе, в обработке и анализе полученных результатов исследования по коррозионной стойкости стальных конструкций трубчатых печей, в разработке технологий извлечения металлов из нетрадиционного сырья, в изучении процессов селективного разделения металлических фаз для получения концентратов различного состава, в выборе и обосновании применения сорбентов для избирательного выделения $\text{NiO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$.

Публикации. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 13 печатных работах, в том числе в 3 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), из них в 2 статьях – в рецензируемых отечественных научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, и включенные в Перечень ВАК, в 5 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 2 патента на изобретение.

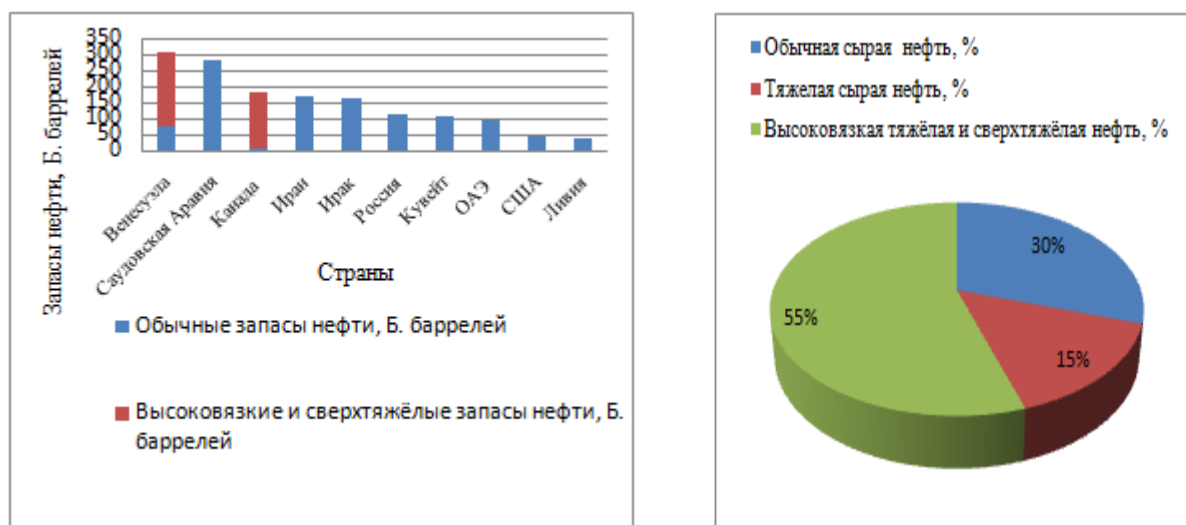
Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, изложенных на 165 страницах. Содержит 53 рисунков, 29 таблиц, список литературы из 152 источников.

ГЛАВА 1 ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ИЗВЕСТНЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

1.1 Описание и анализ состояния нетрадиционного углеводородного сырья в России и за рубежом

Спрос на сырую нефть в качестве источника энергии непрерывно растет с течением времени, что обусловлено ростом населения, экономическим развитием и промышленным подъемом. В настоящее время в мире добывается около 80 миллионов баррелей сырой нефти в сутки, из которых только около 11 миллионов баррелей классифицируются как тяжелая сырая нефть, что составляет около 13,5% от мирового уровня [119]. Известно, что запасы для обычной легкой сырой нефти обедняются (сокращаются) и что тяжелая сырая нефть заменяет ее на некоторых нефтеперерабатывающих заводах, которые перерабатывают тяжелую сырую нефть в разные ликвидные продукты, такие как бензин, дизельное топливо, сжиженный нефтяной газ (СНГ), нефтехимическое сырье и т. д. Доля тяжелой сырой нефти в качестве альтернативы истощенной легкой нефти со временем будет увеличиваться. Ожидается, что примерно через 100 лет, то есть к 2100 году, переработка тяжелой нефти увеличится примерно в семь раз и достигнет примерно 95% вместо 13,5% в настоящий момент [20]. Анализ подтверждает (рисунок 1.1), что Саудовская Аравия, которая обладает крупнейшим в мире запасом обычной нефти, и только в Венесуэле больше по объему, но почти 75% из них – это сверхтяжелая нефть в поясе Ориноко, которая на сегодня является дорогостоящей для переработки и превращения в полезные продукты. Канада и Венесуэла вместе имеют почти 35% нетрадиционных запасов нефти. У России, которая занимает по этим показателям 4 место в мире, существуют многообещающие планы нефтяной отрасли по увеличению экспорта, для того чтобы выйти на европейские и другие энергетические рынки с различными продуктами. Страны, импортирующие нефть, постепенно переходят к импорту из России, и наряду с другими нефтедобывающими регионами в бассейне Каспийского моря и Западной Африки отказываются от традиционных поставщиков по разным геополитическим причинам.



А

Б

Рисунок 1.1 – Общая характеристика запасов и добычи нефтей различного типа:

А - запасы обычной нефти по сравнению с высоковязкой тяжелой нефти и сверхтяжёлой нефти (Б. баррелей) по странам; Б - круговая диаграмма добычи нефти обычной, тяжелой, высоковязкой и сверхтяжелой нефти [74]

Таким образом, главной причиной отсутствия глубокой переработки нефти в некоторых регионах, является то, что большая часть запасов нефти, которые в свете имеющихся технологий, не перерабатываются на местах, а отправляются в сыром виде, или в виде полупродуктов [123].

Нефтяной сектор в Сирии считается одним из основных столпов экономики. Большая часть нефтяных запасов находится в восточной части Сирии, недалеко от ее границ с Ираком, а несколько небольших месторождений находятся в центре страны. Сирия расположена в двух морских портах в Средиземном море (Банияс и Латтакия), через которые нефть и нефтепродукты импортируются и экспортируются. Сирийская нефть подразделяется на два основных типа: легкая нефть, которая в настоящее время присутствует в небольших количествах, и тяжелая нефть, из которой извлекаются низкорентабельные нефтепродукты и которая существует в больших количествах [52, 53, 55]. Более половины добычи сирийской нефти перерабатывается на двух государственных нефтеперерабатывающих заводах, а именно: на НПЗ в Баниясе в размере 133 тысячи баррелей в сутки, и на нефтеперерабатывающем заводе в Хомсе, в размере 107 тысяч

баррелей в сутки [90]. Сирия потребляет только около 45% своей добываемой тяжелой нефти и только треть своей добываемой легкой нефти, а остальная часть идет на экспорт, поскольку нефтяной сектор Сирии является основным источником бюджетного финансирования и важной частью национального дохода. В глобальном энергетическом отчете, выпущенном компанией ВР, говорится, что добыча нефти в Сирии в 2010 году (перед кризисом) составила 0,5% от мировой добычи нефти, а запасы нефти в Сирии были оценены примерно в 2,5 млрд. баррелей, что составляет 0,2% от общих мировых запасов, что близко к запасам Великобритании, которые оцениваются в 2,8 млрд. баррелей, а по газу запасы природного газа достигли приблизительно 0,3 млрд. кубометров на конец 2010 года, что составляет 0,1% от общих мировых запасов [76].

Объем инвестиций в нефтяной сектор за 2007 год составлял около 20 миллиардов сирийских фунтов (в то время 1 доллар = 40-45 сирийских фунтов), поскольку добыча достигла 138 миллионов баррелей в год, или в среднем 380 000 баррелей в сутки, и снижение по сравнению с 2006 годом добычи составляло около 7,8 млн. баррелей. В 2011 года (перед началом войны) добыча нефти в среднем составляла около 378 000 баррелей в сутки [64]. До войны на экспорт шло менее половины суточной добычи сирийской нефти. Подавляющее большинство экспортируемой сирийской нефти приходилось на долю стран Европейского союза, так что только пять стран Европейского союза ежедневно импортировали примерно 88% сирийской нефти (рисунок 1.2), что составляет 1,35% потребностей Европы в нефти, несмотря на то, что это число невелико, но доходы от экспорта на сирийскую нефть приходилось 30% доходов сирийского правительства в 2010г [80]. В ближайшие десятилетия, и в условиях продолжающихся политических проблем и геополитических кризисов на Ближнем Востоке, помимо ухудшения экономической ситуации из-за последствий этих кризисов, а также растущей ситуации с глобальным изменением климата, и загрязнением окружающей среды, все больше и больше внимания неизбежно будет уделяться переработке нефти и газа непосредственно на территории. Поэтому, решение вопросов попутной переработки нефти является стратегической задачей партнерских отношений между государствами. Именно в этом разрезе проблемы, могут появиться дополнительные источники для развития такой индустрии, как металлургия.

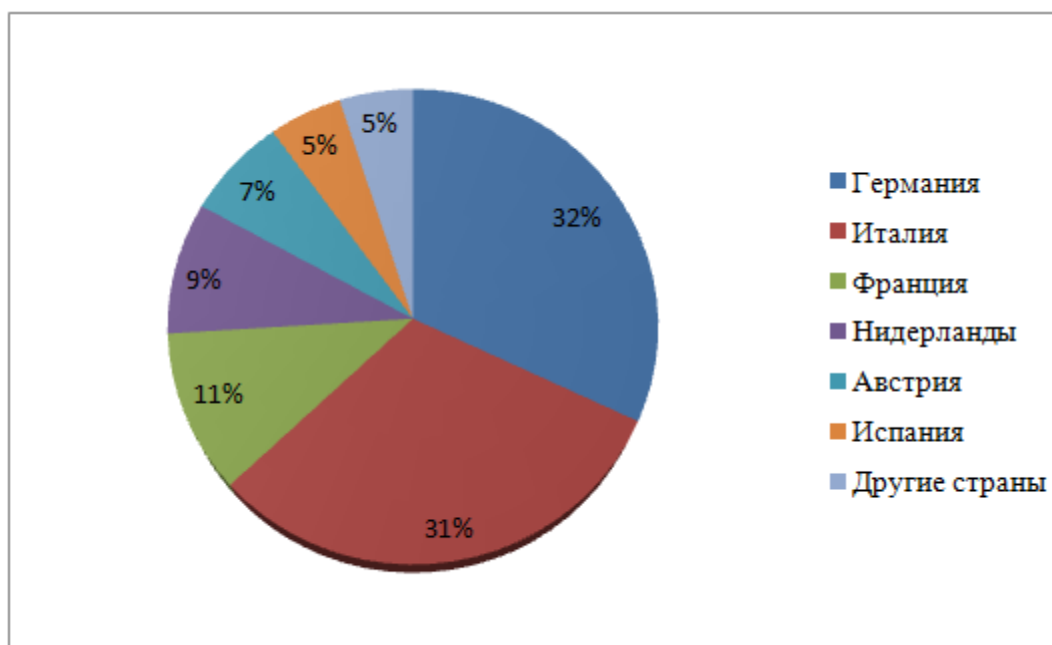


Рисунок 1.2 – Экспорт сирийской сырой нефти к месту назначения

В Сирии используется инвестиционный подход, основанный на следовании политике обмена с крупными компаниями, которые разрабатывают нефть за счет собственных средств. Если нефть будет обнаружена в коммерческих количествах, будет создана совместная компания, которая будет производить и продавать нефть. Взамен иностранная компания получает треть нефти, добываемой в качестве компенсации расходов на разведку, в качестве прибыли от участия, общая добыча сирийской нефти в среднем составляла около 580 000 баррелей в сутки в предыдущие годы [90]. До начала кризиса Сирия являлась относительно небольшим производителем нефти, согласно мировым или даже региональным стандартам. Однако к 2016 году, по данным Международного валютного фонда, добыча сирийской нефти снизилась до менее 0,05% (по сравнению с 0,5% в 2010 г до начала кризиса) [126], то есть добыча нефти упала в десять раз за шесть лет из-за последствий разрушительной войны, сопутствующих международных санкций и изношенности установок и оборудования [145]. Географическое распределение месторождений, трубопроводов нефти и природного газа, нефтеперерабатывающих заводов, гидроэлектростанции, теплоэлектростанции и перспективной теплоэлектростанции на территории Сирии показаны на рисунке 1.3.

Добыча сирийской нефти распределяется между иностранными компаниями и сирийскими компаниями. Среди наиболее важных компаний, работающих в нефтяном секторе в Сирии: Нефтяная Компания Аль Фурат (совместное предприятие между Сирийской нефтяной компанией, Нефтяной Компанией «Шелл», Китайской национальной нефтяной корпорацией «CNPC» и Индо-Китайской Компанией Бергамо), которая производит в среднем около 350 000 баррелей в сутки, а также нефтяная компания Дейр-Эз-Зор (совместное предприятие между Сирийской нефтяной компанией и французской Total) производит в среднем около 65 000 баррелей в сутки, а также нефтяная компания «Аль-Хабур» (между Сирийской нефтяной компанией и ирландской компанией Toller) и другие. К работе на сирийском направлении проявляют интерес ведущие российские компании: ТАТНЕФТЬ, СоюзНефтеГаз, СТГ-инжиниринг, Зарубежнефть, Зарубежгеология, ВО Технопромэкспорт (входит в «Ростех») и другие [64].

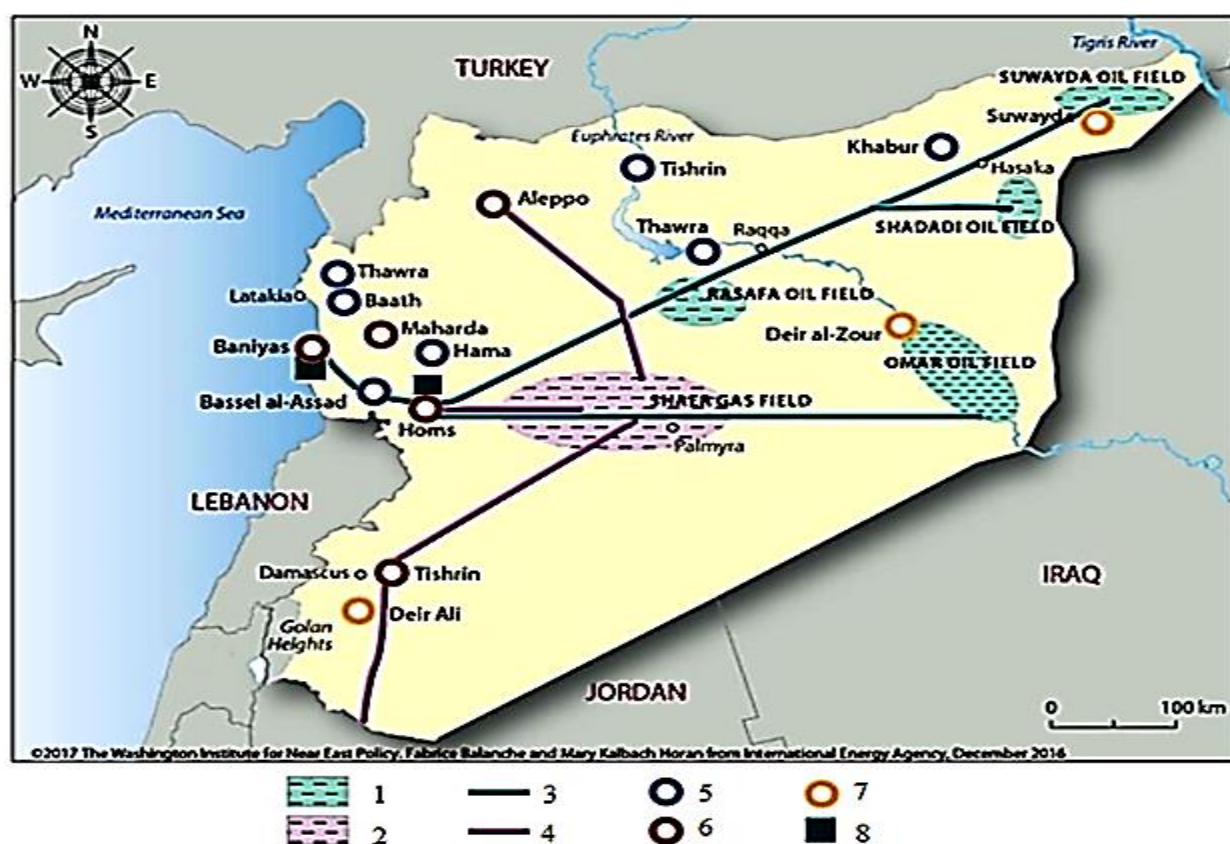
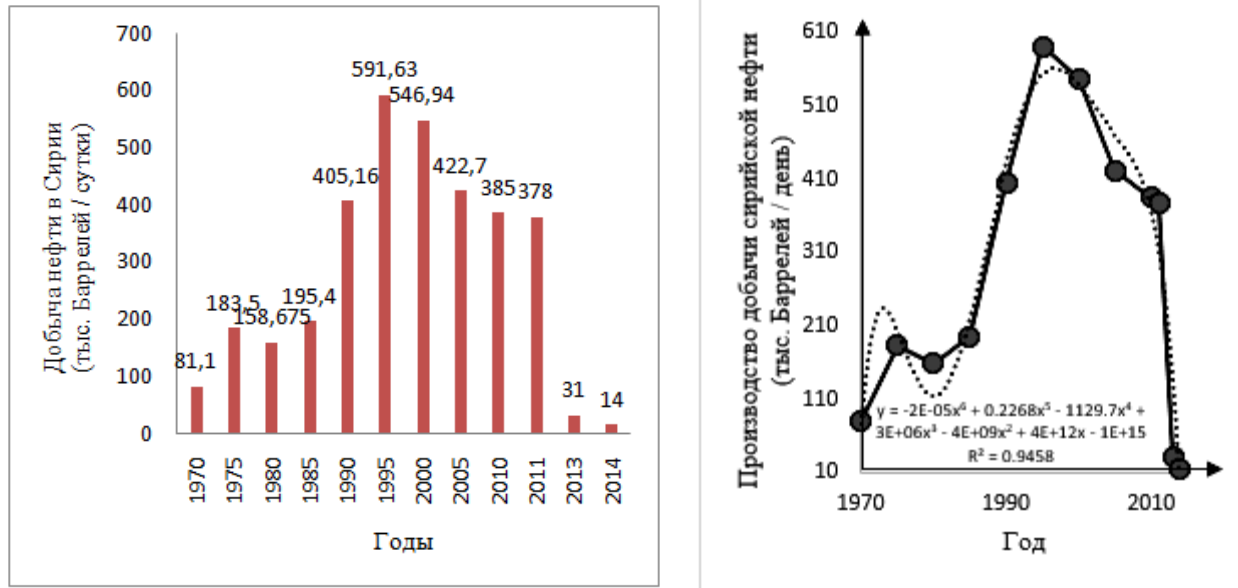


Рисунок 1.3 – Географическое распределение месторождений (1 и 2), трубопроводов (3 и 4) для нефти и природного газа, нефтеперерабатывающих заводов (8), гидроэлектростанции (5), тепловых электростанции (6) и перспективной тепловых электростанции (7)

НПЗ Банияс расположен в относительно безопасном районе, состоит из четырех установок с общей мощностью переработки около 130 тыс. баррелей в сутки. Два из этих агрегатов были предназначены для обработки нефтяного месторождения тяжелой сырой нефти Сувейды (рисунок 1.4), в то время как два других были первоначально предназначены для переработки легкой нефти из Ирака, но в основном использовались для обработки сирийской легкой нефти с нефтяных месторождений в долине Ефрата. Нефтяное месторождение Сувейда самое большое нефтяное месторождение в Сирии добывает 100 000 баррелей нефти в сутки до гражданской войны [126].

Ухудшение нефтяного сектора в Сирии во время кризиса из-за навязывания несколькими западными странами пакета экономических санкций против Сирии включало запрет на импорт сирийской нефти. В 2011 году Европейский союз ввел санкции в отношении сирийского нефтяного сектора после того, как американское эмбарго на сирийские нефтепродукты, а также линии поставок и значительная часть инфраструктуры сирийского нефтяного сектора стали объектами нападения террористов, а предполагаемого количества нефти, которое было потеряно и / или украдено к 2013 году, – около 11,942 миллиона баррелей [64]. Добыча нефти в Сирии за кризисные годы снизилась на 80-96% по сравнению с тем, что было до кризиса, где она снизилась до 14 - 31,5 тыс [126]. баррелей в сутки в кризисный период. В 2011 году добыча нефти достигла 378 000 баррелей в сутки, и данные показали, что объемы нефти, импортированные за годы кризиса и до конца 2013 года, достигли 13440751 баррелей при стоимости 1730 миллионов долларов. Потери нефти в Сирии за годы кризиса были оценены в более чем 1600 миллиардов сирийских фунтов, и это стало большой нагрузкой на государственный бюджет и эффективность национальной экономики. Общая долгосрочная тенденция добычи нефти в Сирии, согласно имеющимся данным Статистического обзора ВР [90], изображена на рисунках 5 и 6. После 1970 года степень производства менялись в разные годы: в течение 20 лет, а затем производство резко упало после начала войны [139, 140].



А

Б

Рисунок 1.4 – Общая характеристика добычи нефти в Сирии за 1970-2014 годы:

А - тенденция добычи нефти в Сирии; Б - кривая наилучшего соответствия (приближения) и ее уравнение для добычи сирийской нефти

Ухудшение ситуации сирийской добычи нефти в первые годы войны показано на рисунке 1.5. Военный конфликт в сочетании с экономическими санкциями значительно замедлил среднюю добычу нефти, которая снизилась с 378 000 баррелей в сутки в марте 2011 года до 117 000 баррелей в сутки в марте 2013 года, что почти на 70% ниже уровня, существовавшего до конфликта [76]. Согласно экспертному анализу, средняя добыча нефти в Сирии за год до начала кризиса в 2010 году оценивалась в 385 000 баррелей в сутки, но неуклонно снижалась во время войны, большинство месторождений Сирии больше не находились под контролем сирийского правительства, и, по словам правительственных чиновников, контролируемая режимом добыча в июне 2013 года составляла всего 20 000 баррелей в сутки с уменьшением на 94,7%, и еще продолжил снижение до 14 тыс. баррелей в сутки в 2014 году со снижением на 96% от предконфликтного уровня.

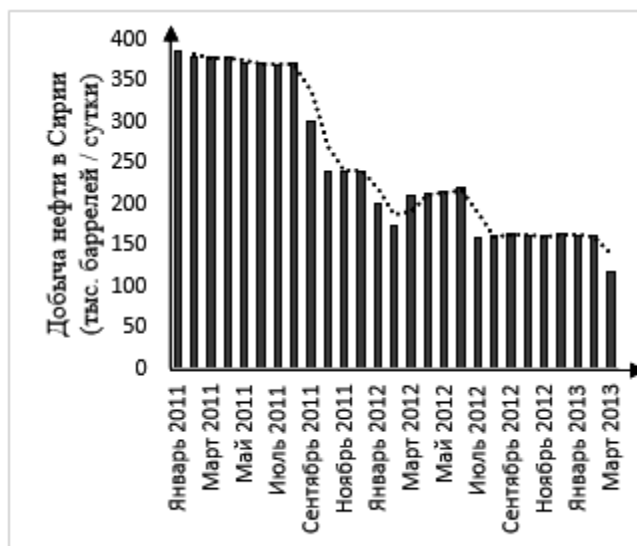


Рисунок 1.5 – Ухудшение сирийской добычи нефти в первые годы войны [65]

Разведка нефти в Сирии началась во втором десятилетии 20-го века Иракской нефтяной компанией и продолжалась до начала шестого десятилетия. Компания Manhal занялась разведкой в середине шестого десятилетия, за ней последовала немецкая компания Concordia. Первое открытие было объявлено в 1956 году на месторождении Кратчук, а второе открытие было на месторождении Сведения в Аль-Джазира, где добыча была распределена между иностранными компаниями и правительством Сирии [64]. Геологоразведка и добыча сырой нефти в Сирии начали сокращаться с началом беспорядков в 2011 году, но страна продолжает делать все возможное, чтобы максимизировать свою добычу в условиях жестких санкций и нанесения ущерба своей энергетической инфраструктуре. Следует отметить, даже до 2011 года Сирия не могла производить достаточно нефтепродуктов, чтобы удовлетворить свой спрос. В 2011 году общее суточное потребление нефти в Сирии составило 258 000 баррелей, а общий объем производства составил 378 000 баррелей в сутки, но страна имела ограниченные перерабатывающие мощности и была вынуждена импортировать нефтепродукты [126].

Необходимо отметить, что нефтепереработки уже давно столкнулись с серьезной проблемой рентабельной переработки тяжелой нефти для производства высококачественной нефти продукции. По мере роста добычи нетрадиционной (тяжелой) нефти нефтеперерабатывающие заводы все больше и больше обращают внимание на переработку тяжелой сырой нефти. Однако из-за своих свойств тяжелая нефть

представляет собой непростую проблему для добычи, транспортировки и переработки на нефтеперерабатывающих заводах. Здесь появляется роль исследователей и научно-исследовательских центров в поиске соответствующих технологий, которые предоставляют наилучшие возможные решения, обеспечивающие переработку этих тяжелых нефтей для получения высококачественных нефтепродуктов выгодно.

Канадские и венесуэльские нефтяные месторождения - два из самых важных мировых источников тяжелой нефти [59]. Примечательно, что из-за ежедневного истощения запасов традиционной (легкой) сырой нефти, производство легкой канадской и венесуэльской нефти сокращается, в то время как нетрадиционная тяжелая нефть продолжает расти. Канадские исследователи и производители старались разработать методы обработки нефтеносных песков. Битуминозный песок - самая распространенная нетрадиционная нефть, добываемая в Венесуэле [73].

В дополнение к широкому спектру вариантов повышения качества сырой нефти альтернативные технологии также могут способствовать новым способам переработки нетрадиционной сырой нефти в традиционную сырую нефть. Рынок продажи тяжелой сырой нефти чрезвычайно ограничен, поскольку немногие существующие нефтеперерабатывающие заводы способны принимать и / или перерабатывать такую низкокачественную сырую нефть [89].

Производственные мощности по переработке тяжелой нефти в США на этих нефтеперерабатывающих заводах (Marathon Petroleum's Garyville Refinery, Port Arthur Oil Refinery and Reliance Petroleum Refinery) значительно выросли за десять лет [92].

Многочисленные исследования показали, что можно создавать высококачественные конечные продукты непосредственно из нетрадиционной сырой нефти, но с экономической точки зрения решение этой комплексной задачи, остается весьма сложной, из-за междисциплинарных принципов.

Россия обладает разнообразными нефтяными ресурсами, на территории России имеется огромное количество нетрадиционной нефти, некоторые ресурсы более тяжелые и более сложные в добыче и переработке, чем другие (рисунок 1.6). Для их извлечения и переработки необходим более экономичный и экологически безопасный подход. Если бы Россия поддержала развитие альтернативных технологий переработки тяжелых высокоплотных нефтей с целью повышения энергоэффективности с экономической и

экологической точки зрения, она была бы на пути к обеспечению более качественных продуктов нефтепереработки своим основным потребителям в Европейском Союзе и Азии, чтобы стать лидером в области более устойчивой разработки нефти.

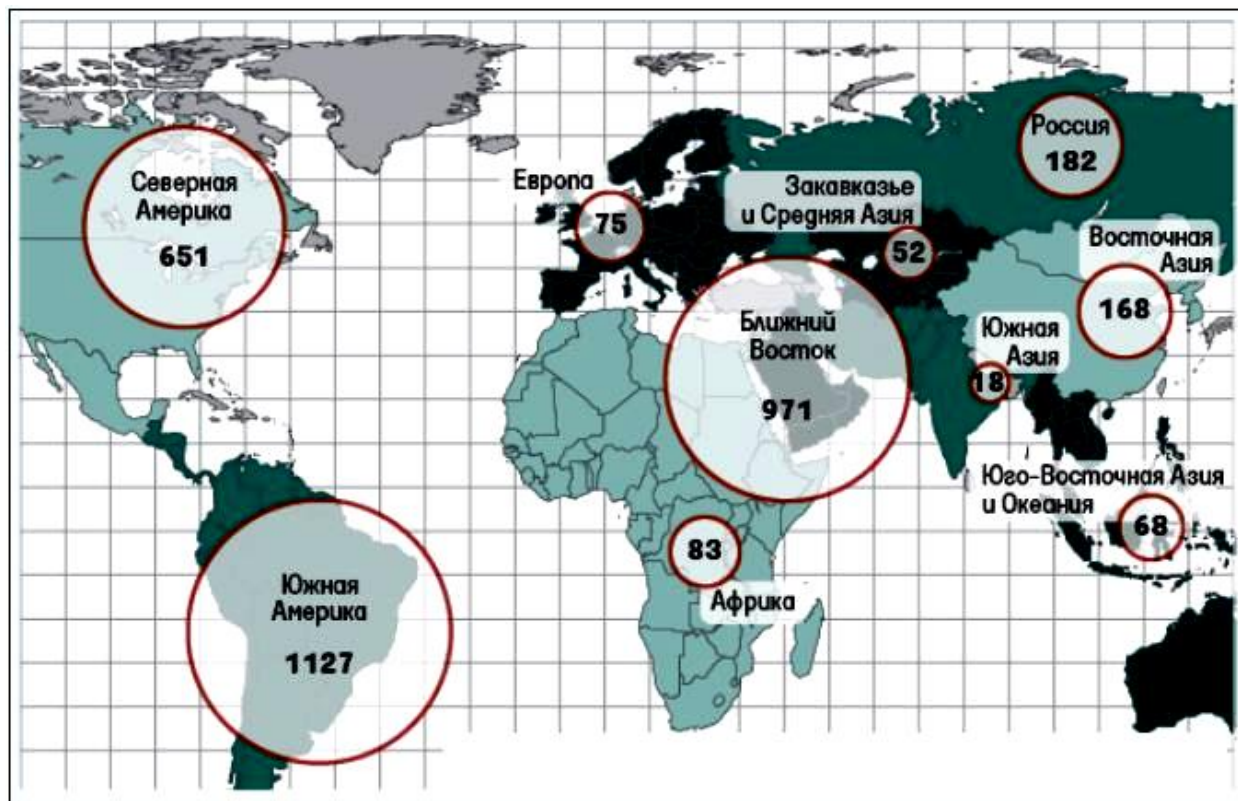


Рисунок 1.6 – Запасы тяжелой нефти в России и за рубежом (мрд баррель) [57].

В настоящее время российская нефтяная промышленность, и ее передовые компании как Роснефть, Газпром, Лукойл и другие соперничают с крупнейшими мировыми нефтяными компаниями, включая ExxonMobil, BP и Shell, по запасам ресурсов и прибыльности. Россия также обладает множеством неиспользованных ресурсов, в том числе нетрадиционной тяжелой нефтью в огромных запасах, но их разработка требует больших затрат на основе применяемой технологии.

В мире постепенно заканчивается традиционная, относительно доступная легкая нефть [92]. Происходит сдвиг в сторону металлизированных нефтей, и поэтому нужны новые подходы для улучшения качества и условий транспортирования и переработки.

У России есть множество новых видов нефти на выбор, каждая из которых имеет ресурсные характеристики и проблемы добычи, которые отличаются как друг от друга, так и от традиционной сырой нефти, которая доминировала в отрасли на протяжении

последнего столетия. Пытаясь получить доступ к будущим поставкам нефти из России, компании столкнулись с необходимостью внедрения новых технологий производства, а также новых процессов переработки. Российское правительство также рассматривает возможность предоставления налоговых льгот для отдельных месторождений, при этом наиболее труднодобываемые ресурсы получают самые большие выгоды, начиная от полного освобождения на десять лет и заканчивая 50-процентной налоговой льготой на пять лет. «Петронефть» в Томской области одной из первых начала добывать высокоплотную нефть, существенным (до 0,5-0,7 % металлизированных фаз).

В ближайшие десятилетия и в условиях продолжающихся политических проблем и геополитических кризисов на Ближнем Востоке, помимо ухудшения экономической ситуации из-за последствий этих кризисов, а также растущей обеспокоенности глобальным изменением климата и загрязнением окружающей среды, все больше и больше внимания неизбежно будет уделяться огромным запасам более чистого и дешевого природного газа в России. Но добиться успеха на международных нефтегазовых рынках будет нелегко, несмотря на потенциал России. Этого можно решить только за счет достижения двух вещей: во-первых, за счет улучшения и повышения уровня инфраструктуры для нефтегазового сектора, и во-вторых, за счет увеличения текущей добычи нефти и газа в России, за счет новых решений по извлечению примесей из нефти.

Нефтяная инфраструктура России отличается от других нефтедобывающих стран из-за огромной территории страны, когда нефть добывается в весьма отдаленных друг от друга районах и имеет большую цепочку ее потребителей, также разбросанных по всей ее территории. Построенные еще в СССР нефтепроводы не решили проблемы связности территории. Быстрое истощение легко извлекаемых запасов малосернистой нефти и включение в добычу иных месторождений привели к дифференциации свойств добываемой нефти. Отказ приема нефтей низкого качества с высоким содержанием серы на нефтеперерабатывающих заводах в 90-х годах прошлого столетия был решен внедрением технологии компаундирования на трубопроводах системы Компания «Транснефть», показав тем самым важность для современной России сформировавшейся естественной монополии в области трубопроводного транспорта нефти, решает вопросы по улучшению реологических свойств нефти, за счет попутного извлечения металлов..

Так, применяемая технология компаундирования в трубопроводах ПАО Транснефть позволила поставлять на рынок практически всю добываемую в стране нефть.

Вовлечение в добычу месторождений тяжелых и высоковязких нефтей, ранее не рентабельных, ведет к еще более глубокой дифференциации сортов нефтей, которые, безусловно, также требуют транспортировки, и принятия инновационных решений. Применение нефтедобывающими компаниями технологий извлечения тяжелых компонентов из нефти на этапе ее подготовки к трубопроводному транспорту приведет к обеднению высокомолекулярного сырья, имеющую ценность для продуктов нефтехимии. Резкое снижение текучести потоков высоковязких нефтей вызовет рост тарифов на перекачку. Разработанные методологические основы ресурсосберегающей концепции развития и рациональной эксплуатации системы магистральных нефтепроводов обеспечат готовность к приему и транспортированию нефтей с реологически сложными характеристиками без значительных потерь энергии. Новые решения по попутному извлечению металлов из нефти (деметаллизации) позволят также сформировать новую научно-техническую базу развития нефтепроводных систем, как нового инструмента вовлечения в добычу нефтей с осложненными характеристиками. Это позволит более полно использовать ресурсы на территориях с развитой инфраструктурой, тем самым снижая затраты на капитальные вложения, и способствуя экономическому и социальному развитию центральных регионов России.

1.2 Примеси металлических соединений в углеводородном сырье и химические способы для их извлечения

Углеводородное сырье, как правило [54], содержит некоторое количество металлов, причем наиболее распространенными являются ванадий и никель, в дополнение к другим металлам, которые варьируются в зависимости от состава и происхождения углеводородного сырья. Обычно, они находятся в нефтяной фазе в неорганическом виде, но при стандартных процессах переработки сырой нефти они концентрируются в остаточных топливных фракциях нефти [77]. Появление микропримесей металлических соединений в углеводородном сырье тесно связано с физико-химическими процессами, которые происходят на стадиях появления или развития сырой нефти в преобладающих условиях температуры и давления в недрах. Происходят такие процессы, как растворение, осаждение, кристаллизация, коагуляция, испарение, конденсация, межмолекулярные

взаимодействия и химические реакции. Стоит отметить, что большую отрицательную роль металлоорганических соединений в загрязнении окружающей среды в результате сжигания нефтепродуктов, оказывают именно тяжелые соединения металлов [5]. Металлоорганические соединения в сырой нефти представляют собой смесь углеводородов различной структуры, содержащих в своем составе атомы металлов [84]. Металлоорганические соединения в сырой нефти присутствуют в различных формах: карбонометаллические углеводороды (металлические углеводороды), циклометаллические соединения и металлические комплексы. Соединение считается металлоорганическим, если оно содержит, по меньшей мере, одну связь металл-углерод (М-С), включая щелочные, щелочноземельные и переходные металлы, где углерод является частью органической группы [77]. Свойства металлоорганических соединений в значительной степени зависят от типа связей углерод-металл. Уникальный характер металлоорганических соединений обусловлен тем фактом, что связь С-М поляризована таким образом, что атом углерода является частично-отрицательным, а атом металла - частично-положительным $C^{\delta-} — M^{\delta+}$ [68].

Углерод-металлическая связь носит ионный характер [64]. В этом случае, полезно рассматривать металлоорганические соединения как источники частично-отрицательно заряженных атомов углерода, то есть карбанионов, поскольку углерод не электроотрицательный элемент, он очень активен, когда несет отрицательный заряд. Когда два иона с противоположным зарядом находятся в тесном контакте друг с другом, может образоваться ковалентная (неионная) связь. Следует отметить, что в связи металл – углерод, углерод несет частично-отрицательный заряд (δ^-), а атом металла несет частично-положительный заряд (δ^+) [66]. Таким образом, возможные типы связей С-М (углерод – металл) в металлоорганических соединениях можно классифицировать следующим образом:

- 1) обычные ковалентные связи, в которых пары электронов распределяются между двумя атомами;
- 2) мультицентрические ковалентные связи, в которых связь включает более двух атомов.

В ионных связях атом металла связан с углеводородами с множественными связями (двойными или даже тройными связями) между атомами углерода [74]. Степень

поляризации (ионный характер) связи зависит от силы, с которой атом металла связывает электроны. Известно, что металл-углеродные связи в металлоорганических соединениях имеют ионный характер (биполярный характер) от очень слабой поляризации до точно так же, как ионные связи [68]. Например, разница электроотрицательностей 0,87 и 0,59; и процент ионного характера 34,8% и 23,6% для C-V и C-Ni соответственно.

Предполагаемое разделение для металлоорганических соединений по типу связи М — С, на ионные металлоорганические соединения обычно образуются из таких элементов, как натрий, калий и т. д., где металлы считаются электроположительными, и ковалентные металлоорганические соединения: самый простой тип связи М-С — это когда она в основном состоит из одной ковалентной 2-электронной связи [77]. Эти соединения часто летучие и сравнимы с типичными органическими соединениями, растворимыми в органических растворителях. Существуют также электронодефицитные металлоорганические соединения, которые обычно связаны с элементами, которые имеют менее чем наполовину заполненные валентные оболочки и обозначаются как таковые из-за недостаточного количества валентных электронов, чтобы все атомы могли быть связаны традиционными двухэлектронными двухцентровыми связями [80]. Соединения часто имеют мостиковые, димерные, олигомерные или даже полимерные структуры. Все типы металлоорганических соединений с учетом возможных типов металл-углеродных связей приведены на рисунке 1.7 [68].

Способы извлечения этих металлов из нетрадиционного углеводородного сырья имели большое значение на протяжении многих лет развития научных исследований с двух точек зрения: первая из-за их значительных количеств относительно количества добываемой нефти, а вторая из-за их совокупного вредного воздействия.

Следует отметить, что металлоорганические соединения в значительной степени используются в качестве катализаторов и в качестве промежуточных продуктов в лаборатории и в промышленности. Вредное влияние металлов во время переработки нефти достаточно известно [84]. Металлы не только загрязняют нефтепродукты, но в результате сжигания нефтепродуктов в качестве топлива приводят к загрязнению окружающей среды. Хелатные соединения (комплексообразующие вещества способные связывать химические элементы, в которых ион металла связан в устойчивую кольцевую

структуру) также вызывают разрушение катализаторов, закупорку и коррозию оборудования и трубопроводов, в связи с засорением отложениями оксидов.

Основными антропогенными источниками металлов, присутствующих в атмосфере, являются сжигание топлива, процессы нефтепереработки, металлургическая промышленность, выбросы автомобилей и сжигание отходов. Некоторые металлы могут испаряться при высоких температурах, а затем конденсироваться в твердых частицах в атмосфере. Концентрирование металлов в твердых частицах (в воздухе) – атмосферные загрязнители с диаметром частиц 2,5 микрон, или менее – представляют собой микроскопические частицы твердого или жидкого вещества, взвешенные в воздухе – являются сложными и плохо изученными. Например, они могут встречаться в виде элементарных металлов, в неорганической форме, такой как оксиды или хлориды, или в органической форме, такой как алкильные соединения.

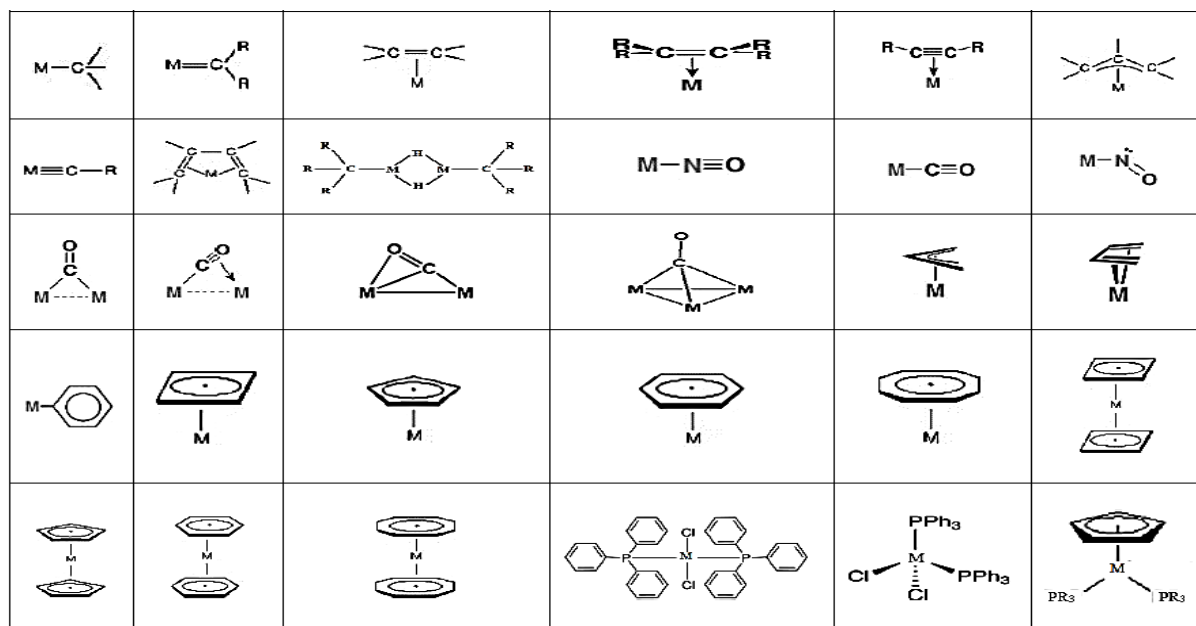


Рисунок 1.7– Типы металлоорганических соединений[68].

Обсуждаемые в работах [16] способы извлечения металлов из тяжелых нефтей и остаточных фракций с помощью процессов химической обработки имеют общие тенденции. Обработка нефтяных фракций серной кислотой (H₂SO₄) [77] использовалась в течение многих лет, и ее целью было удаление серы (десульфаризация), азота, металлов и различных типов углеводородов для улучшения качества продуктов. Сначала этот способ использовали для рафинирования животных и растительных масел [84], а далее с

развитием нефтедобывающей промышленности около ста пятидесяти лет назад серная кислота успешно использовалась на различных стадиях очистки нефтепродуктов. Ряд патентов на использование серной кислоты был выдан в самом начале развития нефтяной промышленности. Ранее упоминание об использовании серной кислоты было сделано Маркуссоном и Эйкманом [77], который первым осаждал асфальтены из асфальтовых материалов путем обработки образца низкокипящей нафтой с последующим фракционированием растворимого в нафтах материала концентрированной серной кислотой. При обработке нефтяных остатков серной кислотой часть кислоты почти всегда восстанавливается до диоксида серы. Диоксид серы может также реагировать с некоторыми ненасыщенными углеводородами [81], образуя различные продукты присоединения и, таким образом, еще более усложняя природу основных реакций. Основные реакции серной кислоты с олефинами и замещенными ароматическими соединениями широко обсуждались, и общеизвестно, что продукты реакции могут относиться к типу сульфонов, полисульфонов, ароматических сульфокислот и / или гетерополимерных смол. Тот факт, что серная кислота реагирует с реакциями углеводородов, является недостатком ее использования в качестве агента для удаления металлов, серы и азота из нефти. Реакции углеводородов в целом, увеличивают количество необходимой кислоты и уменьшают выход топливных продуктов [146].

В работе [149]. было обнаружено, что плавиковая кислота является наиболее эффективной кислотой в качестве демеетализирующего реагента. Металлы могут быть удалены (90%) с высоким выходом жидкой фракции (85–90 мас.%). Соляная, серная, сульфоновая, полифосфорная, бромистоводородная и другие кислоты также обладают определенной активностью, особенно в присутствии углеводородных растворителей. К сожалению, кислоты имеют ряд недостатков, в том числе обширные побочные реакции и загрязнение продукта помимо увеличения скорости коррозии. Демеетализация нефтяного сырья осуществлялась путем смешивания углеводородных смесей с водными растворами HCl или HNO₃, содержащими деэмульгатор, при 20–14°C, которые переводили металл в водную фазу. Демеетализация проводилась при pH 2–7, который контролировался добавлением аммиачной воды, при соотношении смешивания воды к углеводородным смесям 3–50: 100 об. И молярном соотношении HCl или HNO₃ 0,3–5: 1 [152].

В своем исследовании Кулес и Баттист [100] из компании Phillips Petroleum использовали фосфорную кислоту (H_3PO_3) для удаления Ni и V из тяжелых нефтей. Считается, что H_3PO_3 реагирует с металлами, содержащимися в углеводородах, с образованием нерастворимых в нефти соединений, которые могут быть удалены либо фильтрацией, центрифугированием, либо отстаиванием / декантированием. Деметаллизация нефти Венесуэлы Монагас (содержание V 335 ч/млн и содержание Ni 98 ч/млн) была исследована в автоклаве с перемешиванием с использованием различных количеств соединений фосфора при атмосферном давлении и различных температурах в течение одного часа. После охлаждения смеси в автоклаве ее пропускали через стеклянный фильтр и анализировали на содержание Ni и V с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии и плазменной эмиссионной спектрометрии. H_3PO_3 был более эффективен в удалении Ni и V, в частности V, из тяжелой нефти, чем известный деметаллизирующий агент, фосфорная кислота (H_3PO_4). В диапазоне 2–4 мас.% кислоты H_3PO_3 намного превосходил H_3PO_4 при удалении Ni и V. Эйдем [80] продемонстрировал способ снижения содержания металлов в нефтяном сырье с помощью H_3PO_4 . 250 г образца вакуумного остатка [т.к. > 538°C] перемешивали и нагревали в атмосфере газообразного азота до 150°C, 1 мас.% водный раствор H_3PO_4 добавляли, смесь перемешивали в атмосфере азота и температуру постепенно повышали до ~ 260°C; образец через 44 мин разделяли на фракцию мальтенов и фракцию асфальтенов. Общее содержание Fe, Ni и V во фракциях мальтенов и асфальтенов остатка, обработанного H_3PO_4 , составляло <0,06, 14,5 и 9,70 (против 64, 101 и 63,3 соответственно в исходном остатке) [75].

В работе [73], тяжелое углеводородное сырье деметаллизировалось при температурах 375–450°C в смеси с активированным углем, который ранее был обработан окислительной жидкостью. В этом случае, активный уголь (C) контактировал при температуре 20–25°C с раствором 3,3% мас. H_2SO_4 и 1% мас. HNO_3 в соотношении 4 см³ раствора / г активного C. Температура поднялась до ~ 130°C, а через ~ 20 мин C вымыли от кислоты и высушили при температуре 140–150°C. Остаточные нефти как от атмосферной перегонки, так и от вакуумной продувки сырой нефти на побережье Мексиканского залива объединяли, получая сырье, содержащее 33 ч/млн Ni и 99 ч/млн V. Сырье (10% мас.) объединяли с 1% мас. обработанной активной C и смесь нагревали 5 ч

при 400°C. При охлаждении продукта образовывались две фазы, которые отделяли путем декантации: толстую плотную нижнюю фазу (~ 20% об.) и более летучую, менее плотную, менее вязкую верхнюю фазу (~ 80% об.). Верхняя фаза содержала ~5 ч/млнNi и ~4–5 ч/млнV. Когда процедуру повторяли в отсутствие обработанного активного С, верхнюю фазу с низким содержанием металлов уменьшали в объеме до ~30% об. [73]. Концентрация металлических загрязнителей (например, Ni и V) в высококипящих нефтяных дистиллятах была уменьшена путем обработки атмосферного остатка в зоне контакта с предшественниками SO₂ или SO₂ (например, H₂SO₃) при 93–232°C в течение 0,01–5 часов. Обработанный остаток подвергали вакуумной перегонке и разделяли на адистиллат [т.к. = 271°C] с относительно низким содержанием металлов и остатка с относительно высоким содержанием металлов. Далее, остаток обрабатывали SO₂ при 173°C в течение 2 часов. После выдержки при нагревании продукт вакуумируют дистиллятом [т.к. <312°C] содержание V 1,36 мас. ч/м. против 1,70 мас. ч/м. для дистиллята, приготовленного без обработки SO₂ [69].

В лаборатории Михльмаера [110] из компании Chevron Research Co. изучали модернизацию загрязненных металлами нефтей, содержащих ванадий и никель. Нефть содержала 80 ч/млн ванадия, 25 ч/млн никеля и 4 ч/млн железа. Нефтяной поток, во время движения в трубопроводе, подвергали экстракции водным раствором солей железа или олова, таких как хлорид железа или олова, растворимых в подкисленной воде. Водный раствор выдерживали при рН, по меньшей мере, достаточно кислом, чтобы ингибировать осаждение агента в виде гидроксида или основной соли. Эксперименты продемонстрировали эффективность планок трехвалентного железа в качестве агентов для удаления ванадия и никеля. Нитрат железа в азотной кислоте был очень эффективен при деметаллизации; однако это вызвало некоторое увеличение вязкости нефти, предположительно, за счет ускорения окисления и / или полимеризации ненасыщенных компонентов нефти.

Garwood в своей работе [73] представил способ удаления серы путем обработки H₂SO₄, и удаления ванадия путем обработки MgSO₄. Остаточная нефть из резервуара для хранения в электрогенерирующей установке контактировала с 90% мас. серной кислоты в соотношении 0,005 галлона кислоты / галлон нефти. Скорость подачи нефти составляла 0,5 галлона / мин, а скорость вращения контактного ротора составляла 7500 об / мин. В

итоге общее содержание серы было снижено с 2,6 до 0,02 мас.%. Десульфурованную нефть затем обрабатывали 20% мас. водным раствором сульфата магния для удаления соединений натрия и ванадия. Соотношение смешивания используемого раствора составляло примерно один объем раствора на 10 объемов нефти. Ванадий был уменьшен с 395 до 24 ч/млн, а натрий – с 21 до 2 ч/млн. Соли металлов удаляли из сырой нефти и нефтяных фракций экстракцией в водный раствор, используя демецализирующий агент и деэмульгатор. Исходное сырье эмульгировали при температуре 30–140°C в течение 0,5–10 мин для перевода металла в водную фазу. Агент демецализации представляет собой побочный продукт, содержащий C₁–C₄-жирные кислоты, полученный путем окисления парафиновыми восками на воздухе. Экстракцию растворителем проводили при 3–50: 100 об., отношение смешивания водной фазы (содержащей 10–40% мас. жирных кислот) к углеводородной фазе при молярном соотношении демецализирующего агента 0,5–10:1 к общему количеству Ca²⁺. Деэмульгатор присутствовал в соотношении 1–100 ч/млн к углеводородной фазе[151].

Грини и Полини в исследовании [76] сообщили о процессе демецализации нефтяного потока путем контактирования металлсодержащего нефтяного сырья в присутствии водного основания, выбранного из гидроксидов и карбонатов группы IA и IIA и NH₄OH и / или (NH₄)₂CO₃, кислородсодержащего газа и фазопереносающего агента при 180°C в течение времени, достаточном для получения обработанного нефтяного сырья, имеющего пониженное содержание металлов. Способ повышает ценность нефтяных сырьевых материалов, которые традиционно имеют ограниченное использование на нефтеперерабатывающих заводах из-за их металлов, например, содержания Ni и V.

Хэртер [92] изучал удаление следов металлов и золы и газовых остатков или использованного смазочного масла. Поток углеводородов обрабатывали водным раствором аниона, способного реагировать с металлом с образованием водорастворимых солей, таких как водные растворы хлорида аммония или азотной кислоты и NaCl. Реакция между раствором аниона и загрязненным маслом проводилась при повышенной температуре, предпочтительно при температуре кипения или чуть ниже температуры кипения воды. Соотношение раствора к маслу составляло около 1:9. Образовавшуюся зольную фазу отделяли с помощью центрифужного фильтра. Было показано

максимальное снижение содержания Fe, Ca, Na и Al для смеси смазочного масла, мазута и шлама смазочного масла. Использование эфира трифторида бора в качестве осадителя для асфальтенов изучалось экспериментально. Когда от 2,5% до 4% этого реагента смешивали с Кувейтской сырой нефтью, реагент осаждали примерно с 8% асфальтенов и ароматических углеводородов. Затем смоляной слой перегоняли для извлечения соединения бора. Содержание металлов в сырой нефти было снижено примерно наполовину, а процентное содержание углеродного остатка - примерно на 30%.

Gould в своем исследовании [86] описал окислительную деметаллизацию нефтяных асфальтенов и остатков. Асфальтены компании Cold Lake; аравийские тяжелые асфальтены и вакуумные остатки Cold Lake были обработаны различными окислителями. Было обнаружено, что такие реагенты, как воздух при 100°C и NaOH / воздух, не обладают заметной деметаллизирующей активностью, в то время как окислители, такие как гипохлорит натрия и пероксиуксусная кислота, проявляют высокую деметаллизирующую активность в сочетании со способностью удалять или разрушать петропорфирины. Было обнаружено, что гипохлорит натрия страдает от недостатка, связанного с введением хлора в сырье. Эта окислительная деметаллизация, по-видимому, является довольно неселективной реакцией, причем удаление металлов и порфирина пропорционально количеству используемого окислителя. Различные пероксикислоты оказались эффективными.

В работе [77], деметаллизация проводилась путем добавления 0,5–3% мас. гидропероксида кумола при 80–250°C к нефтяным фракциям т.к. > 250°C, что привело к увеличению количества асфальтенов, содержащих 93–96% от исходного количества тяжелых металлов и, таким образом, остаток нефтяных фракций для крекинга был очищен от каталитических ядов. Увеличение количества асфальтенов было вызвано полимеризацией, поликонденсацией и окислением, вызванным гидропероксидом кумола [77]. Ni и V удаляли из тяжелого нефтяного сырья путем пиролиза при 182–288°C в присутствии гидрирующего соединения, содержащего N колец, и удаления остатка из продукта пиролиза. Смесь 20:60 (г) остатка вакуумной перегонки (288 ч/м V) и 1,2,3,4-тетрагидрохино-линии автоклавировали [от 5 мл/мин до 216°C в течение 60 мин], охлаждали и отфильтровали, а в результате 83% V было удалено [90]. Ni и V удаляли из углеводородного сырья, особенно тяжелых остатков, предназначенных для

гидрокрекинга, путем смешивания их с сырьем ZnCl_2 и TiCl_4 (2,0–4,5 ч/млрд) и обработки полученных смесей водородом с прим. 288–482°C. 70% загрязняющих примесей Ni и V были превращены в нерастворимые в сырье формы с образованием кокса <3% мас. Тяжелый остаток иранской нефти [т.к. 262–558°C; 9% мас. с остатка; 41 ч/млн Ni и 126 ч/млн V] гидрировали при 343°C, 1034–2500 кПа, времени пребывания 2 ч и скорости перемешивания 7000 об/мин в присутствии ZnCl_2 [4,2 ч/млрд]. Полученные продукты были маслом [т.к. = 260°C; выход 96,9% об.; содержащий 11 ч/млн Ni и 20 ч/млн V] и продукт кокса (0,8% мас.). Эксперименты показали, что ZnCl_2 и TiCl_4 превосходят FeCl_3 и AlCl_3 в качестве катализаторов демееталлирования тяжелого остатка [148]. Сильные хлорирующие соединения, такие как Cl_2 , SOCl_2 или неорганические соли, такие как FeCl_2 , SnCl_2 , ZnCl_2 , TiCl_4 , RuCl_3 , CrCl_3 , COCl_2 или их водные растворы, используются для удаления никеля и ванадия из тяжелых нефтей. Сообщается, что до 70% металлов удаляется при температуре от 40 до 300°C. Металлы были превращены в нерастворимые компоненты и удалены фильтрацией. Однако использование этих реагентов приводит к включению хлора и металлов в производство и, следовательно, ухудшает, а не улучшает качество сырья. Ванадий (80–92%) удаляли из сырой нефти (0,03% мас. ванадия) путем комплексообразования с 0,001–0,09 мол. % TiCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , CuSO_4 или AlCl_3 при 30–90°C в течение 5–60 мин. Была выявлена корреляция между окислительно-восстановительными потенциалами лигандов и их реакционной способностью [66].

Myers [117] в своем исследовании сообщил об улучшенном процессе десульфурации и демееталлизации натрия, который был разработан консорциумом из трех компаний, включающих Imperial Oil Resources (Esso), Exxon R&E Company и AEA Technology. Технология была использована для очистки высокосернистого битума.

Грини [87] и др. из компании «Эксон» изучили способ выделения металлов в нефтяных потоках путем образования смеси нефтяной фракции, содержащей эти металлы, и с использованием водной среды для электролиза и пропускания электрического тока через смесь при напряжении, pH и времени, достаточных для удаления металлов, таких как Fe, Ni и V из потока. Электрохимическая ячейка, используемая в этом исследовании, представляет собой стандартную кулонометрическую ячейку, состоящую из катода с ртутным резервуаром, анода из платиновой проволоки, каломельного стандартного эталонного электрода и стеклянной лопасти для продвижения. Обсуждается

электродеметаллизация атмосферного остатка. Образец весом 1,7 г этого остатка смешивают с 10 мл толуола и добавляют к водному раствору 40% мас. тетра-гидроксид бутиламмония (20 мл), помещают в электрохимическую ячейку. Раствор продували азотом [1 атм (101,33 кПа)]. Приложенный потенциал устанавливали на уровне $\sim 2,5$ В, и раствор перемешивали. Через 18 ч перемешивание прекращали, и смесь воды и остатка оставляли для разделения. Толуол выпаривали, и обработанный остаток анализировали на содержание ванадия, никеля и железа, которые показали удаление 53%, 50% и 65% соответственно. V и Ni удаляли из тяжелых нефтей и других углеводородных исходных материалов обработкой красным фосфором (P). Таким образом, красный P (0,5–5,0% мас.), добавляемый в сырье в присутствии воздуха или водорода в течение 1 ч, реагировал с Ni и V в сырье при $\sim 204^\circ\text{C}$ и 6894,8 кПа с образованием нерастворимых в сырье соединений, которые были удалены методами физического разделения. Ni и V удалялись соответственно на 0–72% и 60–100%, а продукт содержал 100–9000 ч/м. P [101] установил в своей работе, что соединения фосфора, как органические, так и неорганические, эффективны для удаления ванадия из тяжелых нефтей, и остатков при температуре, превышающей 370°C . Было установлено, что скорость деметаллизации с соединениями фосфора зависит от содержания асфальтена. Растворимость соединений фосфора и особенно стерические эффекты группы, присоединенной к фосфору, являются очень важными параметрами. Эффективность добавок снижалась в следующем порядке: $(\text{RO})_3\text{P} > \text{Ar}_3\text{P}(\text{O})\text{H} > \text{Ar}_3\text{P} > \text{Ar}_3\text{PO} > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Установлено, что соединения фосфора являются очень активными и селективными в отношении удаления ванадия из тяжелых нефтей либо при повышенных температурах [$390\text{--}420^\circ\text{C}$], либо при более низких температурах [$260\text{--}370^\circ\text{C}$], если было удалено большинство асфальтенов.

В итоге, для разработки технологии извлечения металлов, можно принять, что частичная диссоциация соединений ванадия от асфальтенов является ограничивающим этапом в реакциях химической деметаллизации при повышенных температурах. Можно также отметить, что, хотя соединения фосфора более эффективны для удаления ванадия, соединения никеля практически не изменялись.

В работе [107], фосфорорганические сложные эфиры и легкие растворители были использованы для удаления металлов из тяжелых остатков нефтепереработки. Таким образом, удаление 99,0% V и 89,8% Ni осуществляли из неочищенного остатка

Primrose (содержащего 116 частей на миллион Ni, 375 частей на миллион V) горячей экстракцией [$\sim 210^\circ$, 6205,5 кПа] с н-пентаном, содержащим диметилфосфит (0,057: 1 соотношение агент / сырье) [108]. P-содержащие соединения реагировали с V-компонентами асфальтенов с образованием нерастворимых продуктов, которые можно удалить. Таким образом, обработка нефтепровода Монагаза 3% P_4S_3 при 400°C позволила удалить 90% V и 18% Ni. К сожалению, наиболее активные реагенты, такие как оксиды, вызывают также различные побочные реакции (крекинг, полимеризацию, образование интерметаллидов).

В работе [67], тяжелое углеводородное сырье очищали от металлов путем контактирования исходных нефтей с водным раствором, содержащим хелатообразующие агенты, такие как ЭДТА и его азотистые производные. Водный раствор предпочтительно доводят до $\text{pH} = 2$. Таким образом, остаточная нефть после вакуумной перегонки обрабатывали 27%-ным водным раствором ЭДТА ($\text{pH} 4,5$), что приводило к удалению Ca 99%, Fe 35%, Ni 4% и V 3% [78]. Метод деметаллизации для сырых углеводородов (например, сырой нефти) включал: 1) дозирование сырья водным раствором разжижающего агента, содержащего фосфатные соли, разрушитель эмульсии и твердые смачивающие агенты, и 2) наложение электрического поля на жидкость-жидкость разделение для эффективного удаления Na, Ca, Mg, Fe и т. д. металлы. Предпочтительной фосфатной солью была $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; эмульгаторами были AP 221 и BP2040 [72].

Нефтяное остаточное сырье обрабатывали расплавленными Sn или сплавами Sn [450–600°C]. Расплавленные сплавы Sn или сплавы Sn адсорбируют тяжелые металлы в остаточном сырье. Таким образом, 650 г Sn плавил [500°C] в реакторе и в него распыляли [со скоростью 1,6 мл сырья / мин, со 106 мл мин / Ar (г) в течение 30 мин] остаточное сырье, содержащее V 110, Ni 33, и S 5 ч/м через сопла на дне расплавленного Sn. Продукт был газом 8,7%, коксом 14,8%, маслянистым материалом 76,5%. Маслянистый материал содержал V 7 и Ni 3 ч/млн, а побочный продукт кокс содержал V 177 ч/млн. Когда использовался Pb, продукт представлял собой газ 8,4%, маслянистый материал 78,4% и кокс 12,9%. Маслянистый материал содержал V 27 и Ni 10 ч/м, а кокс содержал V 600 ч/м [114].

Аналитическое исследование показало что, имеется большой кластер технологий, разработок и промышленных испытаний по деметаллизации нефти, как в России, так и за

рубежом. В основном они связаны с удалением оксидов металла под воздействием различных кислот высокой концентрации, с последующим разделением углеводородной и водной фазы. За последнее время было проведено множество испытаний с химическими (хелатными, метилирующими, галогенсодержащими, неорганическими оксидами, окислительно-восстановительными и Р-содержащими) реагентами для переработки тяжелых высокоплотных нефтей. Необходимо отметить, что результаты лучших практик переработки углеводородного сырья с высоким содержанием металлов указывают на их комплексную обработку с целью извлечения металлов, получения металлургических концентратов с высоким содержанием оксидов. Приоритетными технологическими операциями являются гравитационное разделение пульп, отстаивание и разделение эмульсий, термическая обработка, электрохимическое осаждение, что должно учитываться при разработке новых технологий.

1.3 Негативное влияние металлических примесей и роль нефтяных кислот для улучшения характеристик тяжелой металлизированной нефти

Россия имеет большие запасы углеводородного сырья, и занимает лидирующие позиции в области добычи и переработки углеводородного сырья в мире[66]. Важность углеводородного сырья ежегодно возрастает, с одной стороны, как источника энергии, с другой – как сырья для получения широкой номенклатуры продуктов. Рост спроса на сырую нефть и нефтепродукты сопряжен с необходимостью строительства новых перерабатывающих заводов, как нефтяных, так и химических (НПЗ и НХЗ) [89]. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору заявила, что техническое состояние предприятий нефтяного сектора, как нефтеперерабатывающих, так и нефтехимических, вызывает беспокойство, что ставит перед исследователями двойную ответственность, учитывая, что нефтяной сектор является жизненно важным сектором экономики стран, помимо воздействия на окружающую среду и человеческих потерь в результате аварий [147].

Стандартные нефтеперерабатывающие установки для подготовки сырой нефти к переработке состоят из: установок электрического обезвоживания и электрообессоливания, трубчатых печей, термохимических установок и насосных станций. Сырая нефть посредством насосной системы перекачивается на электрообессоливающую установку (ЭЛОУ), где она подвергается процессам

электрообезвоживания и электрообессоливания, а затем обезвоженная и обессоленная нефть направляется в змеевики трубчатой печи, а после этого направляется на атмосферную и вакуумную перегонку, как показано на рисунках 1.8 и 1.9, где 1- сырая нефть; 2- насосная система; 3- ЭЛОУ установка; 4- трубчатая печь; 5- ректификационная колонна; 6- газ (бутан и более легкие) и бензин (легкая нефтя); 7- газоотделитель; 8- газ; 9- бензин; 10- тяжелая нефтя; 11- керосин; 12- легкий газойль; 13- тяжелый газойль; 14- остаток. На рисунке 8: 1 - каркас; 2 - кирпичная кладка; 3 - форсунки (горелки); 4 – змеевик; 5 - двойники; 6 - перевальная стена; 7 – боров [63].

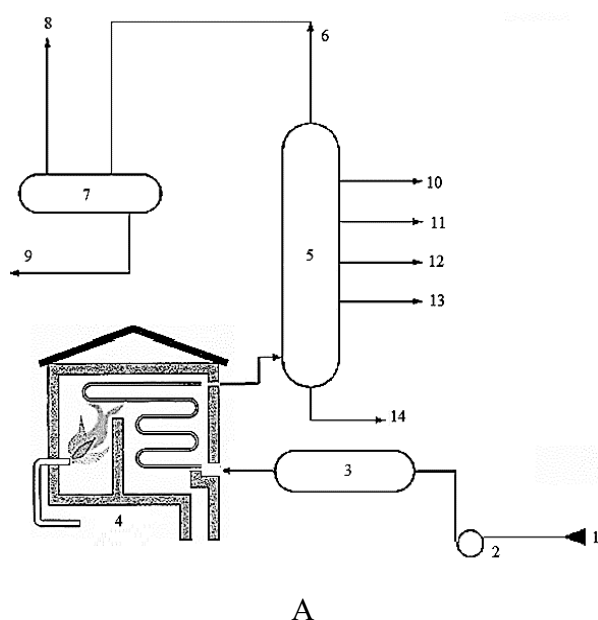


Рисунок 1.8 – Схема подготовки нефти к переработке и перегонке

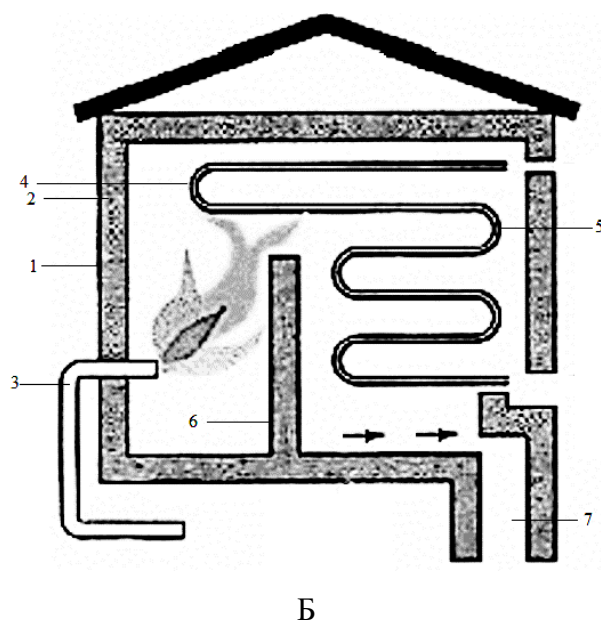


Рисунок 1.9 – Принципиальные схемы трубчатых печей

С момента получения на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах до попадания в топливную систему углеводородная масса проходит длинный путь. Сырая нефтяная масса является носителем металлических соединений, их содержание и концентрация варьируется в зависимости от типа, источника нефтяной массы (месторождения) и от разных других условий и факторов. С другой стороны, углеводороды неоднократно перекачиваются, перерабатываются, транспортируются, и длительный период остается в разных средах при различных условиях. В этой связи,

сырая нефть взаимодействует со стальными трубопроводами или резервуарами, и также с воздухом, который постоянно содержит твердые и газовые соединения. Наряду с кислородом, негативную роль в повреждении и разрушении стальных установок, оборудования и устройств нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов в результате процесса ржавления (коррозии). Помимо этого, в нефтепродукты также попадают продукты коррозии стальных установок, оборудования и устройств, в дополнение к другим загрязнителям из осадков контейнеров, топливных элементов и стальных змеевиков трубчатых печей. Эти примеси постепенно накапливаются в нефтепродуктах и стальных змеевиках, что, в свою очередь, приводит к снижению качества нефтепродуктов и, следовательно, к увеличению загрязнения окружающей среды при использовании таких нефтепродуктов. Следует отметить, что механические примеси (либо природные, или такие как песок в сырой нефти, или продукты коррозии) действительно вредны и могут играть отрицательную и разрушительную роль, поскольку эти примеси царапают внутренние поверхности стальных установок, оборудования и устройств. Это приводит к появлению разрушенных деталей этих стальных установок, оборудования и устройств, что резко ускоряет процесс их повреждения и разрушения.

Основными причинами и источниками загрязнений сырой нефтяной массы примесями являются: попадание загрязняющих примесей из атмосферы в виде растворенного кислорода и механических примесей (песка, камней, пыли); образование нерастворимых продуктов коррозии в результате ржавления стальных установок, оборудования и устройств или в результате ухудшения, повреждения и разрушения неметаллических веществ; образование малорастворимых или нерастворимых продуктов в результате окисления малостабильных гомо- или гетероорганических соединений; налив сырой нефтяной массы в резервуарах в плохом состоянии (мало очищены и плохо заделаны) и перекачка по грязным стальным змеевикам; ржавление стальных установок, оборудования и устройств и термитной реакции; накопление загрязняющих веществ и продуктов коррозии в отстойниках и на дне резервуаров или на внутренней поверхности трубопроводов и/или стальных змеевиков трубчатых печей; закупорка (закупоривание) в результате засорения отложениями из-за образования накипи и осадка (поверхности нагрева); ухудшение, повреждение, разрушение и затем падение пассивационной пленки стальных установок, оборудования и устройств в результате ржавления; плохая

подготовка сырой нефтяной массы к переработке, что приводит к тому, что после ее подготовки остается значительный процент примесей в нефтяные массы. По этим причинам коррозия стальных змеевиков трубчатых печей, в частности, является важным источником загрязнения для переработки сырой нефти, что негативно отражается на качестве нефтепродуктов.

Нагрев легковоспламеняющихся (горючих) жидкостей – в нашем случае нефтяной массы – до высоких температур чаще всего выполняется в непрерывно работающих нагревательных печах трубчатого типа. Нагревательные трубчатые печи используются при перегонке / дистилляции таких продуктов, как мазут и нефтяная масса, для производства высокооктановых бензинов, включая все виды крекинга. Гидрогенизация и дегидрогенизация жидких и твердых топлив, разгонка каменноугольных смол, масел и других высококипящих жидкостей также производится в этих печах. Поверхность теплообмена нагревательных трубчатых печей имеет форму трубопроводов и называются змеевиками, внутри них движется нагреваемая жидкость (сырая нефть). Все нагревательные трубчатые печи, где бы они ни использовались, имеют примерно принципиально одинаковую конструкцию. Внутреннее пространство нагревательной трубчатой печи обычно разделено на две неравные части горизонтальной или вертикальной стенкой, большая часть стороны нагревательной трубчатой печи называется камерой радиации, а меньшая часть стороны нагревательной трубчатой печи называется камерой конвекции. В камере радиации обычно устанавливают топливные форсунки. Их количество зависит от мощности нагревательной трубчатой печи и может быть до 16 и даже более. В некоторых случаях могут использовать два типа форсунок: жидкостные форсунки, которые используют жидкое топливо, и газовые форсунки, работающие на газообразном топливе. В радиантной и конвекционной камерах расположены стальные змеевики теплообменной поверхности: стальные змеевики, расположенные в радиантной камере, называются радиантными змеевиками. В процессе нагрева радиантных змеевиков существенную роль играет теплоизлучение от факелов пламени и раскаленных продуктов сгорания путем радиации. Змеевики, расположенные в конвекционной камере, называются конвекционными змеевиками. В процессе нагрева конвекционных змеевиков существенное значение имеет конвекционная теплопередача отходящих продуктов [60, 61].

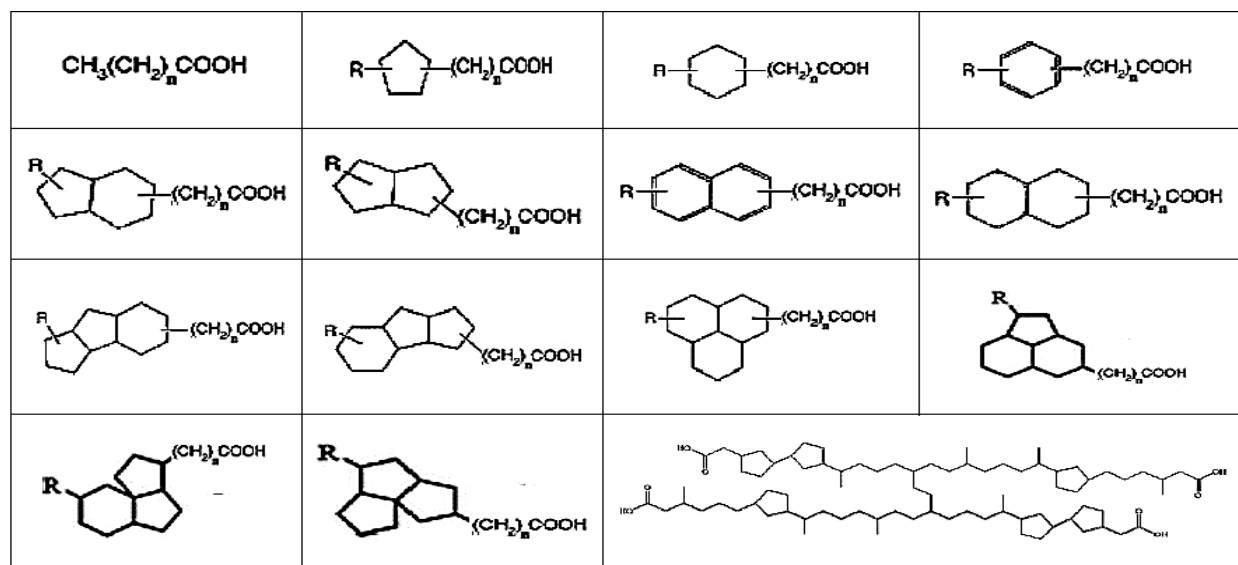


Рисунок 1.10–Типы нафтеновых кислот

Нафтеновые кислоты – это циклоалифатические карбоновые кислоты, которые представляют собой смесь нескольких циклопентильных и циклогексилкарбоновых кислот [68]. Нафтеновые кислоты – амфифилы / амфифильные вещества в водно-нефтяной эмульсии; поэтому они имеют тенденцию находиться на межфазной поверхности между нефтяной и водной фазами. Основные типы нафтеновых кислот приведены на рисунке 1.10. Образующиеся нафтенаты металлов на нефтеперерабатывающих заводах, в результате реакции нафтеновой кислоты (присутствующей в некоторых видах сырой нефти) с катионами металлов в попутной пластовой воде] являются стабилизаторами эмульсии и средствами засорения (закупорки) трубчатых элементов отложениями оборудования, а, следовательно, и коррозионными компонентами, и вредны для производительности и целостности процессов и установок нефтепереработки. Молекулы нафтеновой кислоты могут связываться с катионами металлов в водной фазе водонефтяных эмульсий с образованием нафтенатов металлов.

Реакция образования нафтенатов металлов из нафтеновой кислоты связана с увеличением их плотности на межфазной поверхности (границе раздела фаз (нефть/вода)), что вызывает молекулярную диффузию нафтенатов металлов из основной объемной нефтяной фазы в межфазную поверхность и из межфазной поверхности (границы раздела фаз), чтобы быть более проницаемой и диффундирующей в водной фазе. Нафтеновая кислота имеет меньшую плотность (0,95-0,98 г/см³), чем их производные (нафтенаты

металлов) ($0,97-0,99 \text{ г/см}^3$). Распределение нафтенных кислот между нефтью и водой сильно зависит от pH водной фазы. При низком pH молекулы нафтенных кислот являются нейтральными, и их распределение и, следовательно, их дисперсия и диффузия в водной фазе ограничены. Когда pH водной фазы увеличивается, молекулы нафтенных кислот диссоциируются (ионизируются) и, следовательно, их распределение, дисперсия и диффузия в водной фазе увеличиваются, что приводит к увеличению реакций между нафтенатами и катионами металлов.

Эффективное удаление воды из нефтей было важной проблемой в нефтяной и химической промышленности на протяжении многих десятилетий [75,81]. Существует много различных методов водной коагуляции, предназначенных для удаления воды из водонефтяной эмульсии: гравитационная, центробежная, химическая обработка, нагрев, электростатическая, механическая, фильтрация и т. д. Электростатическая коагуляция была изобретена для нефтяной промышленности, и этот метод использует электрические поля, чтобы способствовать коагуляции небольших капель воды в водонефтяных эмульсиях. В электрических полях маленькие капли воды движутся навстречу друг другу или сталкиваются друг с другом из-за действующих на них электростатических сил, таких как диполь-дипольное взаимодействие и диэлектрофоретическая сила. В результате слияния и соединения этих водных капелек увеличивается размер капель, что, в конечном итоге, приводит к оседанию и отделению воды от нефтяной фазы. Электрическое поле не влияет на слои или капли нефти, потому что они не пропускают электрический ток, в отличие от капель воды. Нефтяные слои или капли служат в качестве легко удаляемого изоляционного слоя под воздействием приложенного электрического поля и, следовательно, под влиянием электрического притяжения водяных диполь-дипольных капелек, которые расположены на боковых сторонах нефтяных капель или слоев (со стороны электродов). Электростатическое разделение может быть дополнительно ускорено путем использования повышенной температуры, поскольку некоторые свойства, такие как плотность, вязкость и диэлектрическая проницаемость, усиливаются при повышении температуры. В частности, вязкость нефти быстро уменьшается при высокой температуре, что ускоряет движение, слияние и соединение водных капелек [116]. Различные электрические поля могут генерироваться либо плоско-пластинчатыми электродами, которые генерируют однородные электрические поля, либо цилиндрическими

электродами, которые генерируют неоднородные электрические поля, как показано на рисунке 1.11, где плоско-пластинчатые электроды (А); цилиндрические электроды (Б).

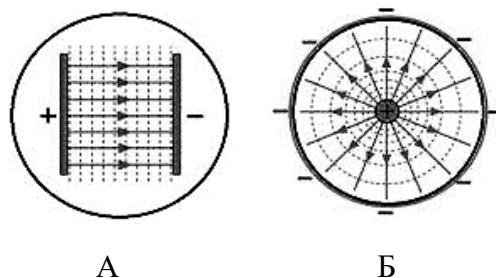


Рисунок 1.11 – Виды электродов

Назначением установки ЭЛОУ является разделение воды, примесей и солей от сырой нефти для дополнительной (последующей) ее дистилляции на фракции в атмосферно-вакуумной колонне — через атмосферно-вакуумную перегонку. Следует отметить, что многие нефтеперерабатывающие заводы содержат низкоэффективные установки обессоливания и обезвоживания; например, термохимические отстойники, которые имеют низкую степень обессоливания не более 20-30% [95]. В связи с этим возникла необходимость заменить или даже модифицировать (объединить) термохимические отстойники (старые устройства) с современными устройствами с помощью электродов; например, электрообессоливающих установок, чтобы достичь электрохимической или электро-термохимической стадии обессоливания. Только два нефтеперерабатывающих завода построили трехэтапные электрообессоливающие установки, что положительно отразилось на значительном повышении параметров обессоливания и обезвоживания сырой нефти различного типа. Сравнение результатов трехэтапных электрообессоливающих установок показано в следующей таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Степень электро-обессоливания и -обезвоживания различных типов сырой нефти

Тип срой нефти	Сырая нефть		Степень ЭЛОУ					
			I		II		III	
	Вода, %	Соли, Мг/дм ³	Вода, %	Соли, Мг/дм ³	Вода, %	Соли, Мг/дм ³	Вода, %	Соли, Мг/дм ³
Ухтинская	1,8	2461	0,6	408	-	-	0,2	27
Ромашкинская	1,2	2000	0,05	105	0,1	24	0,1	13
Мангышлакская	0,9	962	0,9	849	0,1	127	0,3	54
Другая	2,8	1040	0,2	152	-	65	0,1	26

На нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) и нефтехимических заводах (НХЗ) с помощью трубчатых термопечей технологическим цепочкам сообщается теплота, необходимая для проведения процесса переработки.

Тепло, передаваемое змеевиками распределено следующим образом: 1) 85-90% от общего количества выделяемого сжиганием тепла, передается радиацией; 2) и 10-15% от общего количества выделяемого сжиганием тепла, передается конвекцией (за счет конвекции) [74].

Трубчатая печь используется на нефтеперерабатывающих заводах и работает непрерывно 24 часа в сутки (7 дней в неделю); ее основная функция заключается в нагреве обезвоженной и обессоленной сырой нефти перед тем, как попасть в дистилляционные колонны[74]. Тип печи вертикальный и цилиндрический с трубами в виде змеевиков, печь состоит из двух части камеры (конвекционная и радиационная), которая нагревается горелками (сжиганием топливного газа). Следующая принципиальная схема (рисунок 1.11) показывает конструкцию и эксплуатационные характеристики трубчатой печи. Топливо поступает в горелку и сжигается воздухом, подаваемым из воздуходувки, в результате пламя нагревает радиационные стальные змеевики, которые в свою очередь нагревают нефть, поступающую из конвекционной секции. После этого дымовые газы (газы от сгорания) покидают радиационную секцию в конвекционную секцию, где тепло восстанавливается перед выпуском в атмосферу при нагревании поступающей нефти в стальных змеевиках конвекционной секции. На рисунке 1.11: 1- дымовая труба; 2- шибер дымовой трубы; 3-конвекционная секция; 4-радиационная секция; 5- топливо; 6- горелка; 7- воздуходувка; 8- воздух; 9- змеевик; 10- выход сырой нефти; 11- вход сырой нефти.

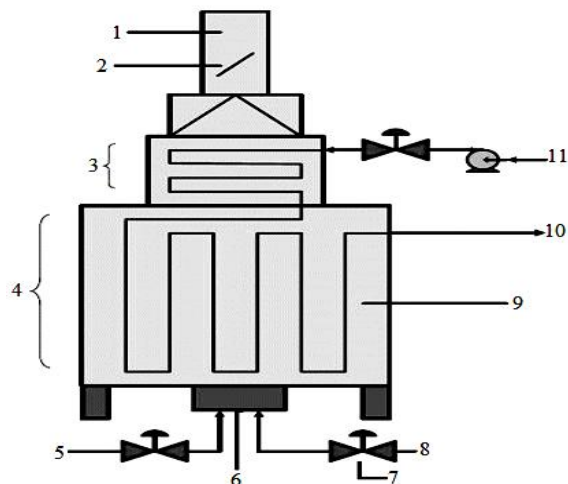


Рисунок 1.11 – Нагревательная трубчатая печь [92]

В случае нагревательной трубчатой печи эксплуатационные расходы состоят из стоимости энергии (расхода топлива) и затрат на техническое обслуживание. Для нагревательной трубчатой печи стоимость энергии является не переменной величиной, которая большую часть времени не может быть уменьшена, или усилия по ее сокращению не являются экономически эффективными, что означает, что расходы на техническое обслуживание являются переменной величиной, которой могут управлять инженеры по надежности, ищущие оптимальную стратегию технического осмотра [89]. Важным пунктом является то, что большинство змеевиков нагревательных трубчатых печей принимают концепцию определения их срока службы на 100 000 часов или 11,4 года, что, в соответствии с нашими результатами, неверно в большинстве случаев в зависимости от температуры нагрева и агрессивности протекающей нагретой среды [74].

Учитывая, что обследование состояния стальных змеевиков трубчатых печей нефтеперерабатывающих и химических заводов традиционными методами неразрушающего контроля – это вообще непростая задача, по многим причинам мы резюмируем наиболее важные причины следующим образом: 1) она требует значительных затрат времени и трудовых ресурсов; 2) большая длина стальных змеевиков (до 1,5 км и более); 3) крепежные конструкции и усиление; 4) изогнутые (до 180°) отводы; 5) труднодоступное размещение. Все это затрудняет диагностику металлических элементов, и вынуждает ограничиваться выборочным контролем отдельных точек поверхности [91].

1.4 Центрифугирование водонефтяных эмульсий и сорбционные процессы в водных фазах для нетрадиционного сырья во время его подготовки

В качестве предполагаемого объекта исследования для извлечения металлов, предполагается использование углеводородного сырья в виде высокоплотных металлизированных нефтей. Как правило [81], в нефтяной промышленности дисперсная система образуется в следующих ситуациях:

1) при добыче обводнённых нефтей, непосредственно из скважин месторождений. Обводнённая нефть, по определению, нефть, частично эмульгированная водой, которая не соответствующая требованиям трубопроводной транспортировки;

2) при добыче обводнённых нефтей из промысловых трубопроводов. Промысловый трубопровод - система технологических трубопроводов, которая служит для транспортирования сырой нефти из нефтяных месторождений в установки подготовки нефти. Диаметр промысловых трубопроводов варьируется в диапазоне 75-150 мм и их протяженность определяется технико-экономическими расчётами до 4 км и даже более;

3) в установках обезвоживания и обессоливания сырой нефти (для подготовки сырой нефти для переработки), из-за интенсивного турбулентного перемешивания водонефтяной смеси. Эти типы эмульсий являются относительно стабильными благодаря накоплению поверхностно-активных веществ на границе раздела фаз. Поверхностно-активные вещества существуют уже в самой эмульсии как, нафтенаты, асфальтены, парафин, соли, смолы и др., что способствует диспергированию капель воды в нефтяной фазе.

Для разделения продуктов используют сепараторы обычно классифицируются в соответствии с их геометрической конфигурацией (вертикальные, горизонтальные и сферические) и их функциями (двухфазный и трехфазный). Вертикальные, горизонтальные или сферические сепараторы работают на основе общих принципов. Основное отличие состоит в том, что процесс разделения происходит перпендикулярно направлениям потока в горизонтальных сепараторах, тогда как он происходит параллельно с потоком в вертикальных сепараторах[132,67]. Принципы работы двухфазных и трехфазных центробежных сепараторов одинаковы. Двухфазное разделение жидкости и газа применимо для отделения газовой фазы от жидкой фазы. Однако в трехфазных сепараторах жидкая фаза разделяется на легкую и тяжелую жидкие фазы. Это

разделение снова достигается благодаря силам тяжести. Более легкая фаза обычно поднимается до верхней части жидкой фазы, в то время как тяжелая фаза, которая является водой, оседает на дне. Сложная смесь жидкостей в пласте вынуждена течь через эксплуатационные трубопроводы на поверхность, проходя через различные температуры и давления, где растворенные газы могут выделяться из жидкости. Аналогично, эмульсии образуются из-за турбулентности и перемешивания, создаваемого потоком. Первоначальное разделение этой смеси является первым шагом после устья скважины, и функциональный сбой или снижение эффективности при этом может вызвать много проблем, как указано ниже: 1) блокировка трубопроводов: когда вода вступает в контакт с некоторыми углеводородными компонентами при низкой температуре и высоком давлении, могут образовываться гидраты; 2) неисправности и поломка оборудования: для нормальной работы оборудованию по переработке часто требуется негазированная жидкость или газ, не содержащий жидкости; 3) такие кислые газы (например, сероводород и диоксид углерода) могут образовывать коррозионную смесь с водой, которая повредит или увеличит стоимость оборудования по переработке; 4) отказ от удаления воды приведет к увеличению количества отправляемых материалов и, следовательно, к значительному увеличению стоимости[81].

Совершенствование центрифуг происходит постоянно, т.к. в нефтяной отрасли стремятся разделить как можно большее количество нефти при минимально возможных затратах. Следует обратить внимание на тенденции коррозии деталей сепаратора, поскольку добываемые скважинные жидкости могут быть очень агрессивными и, следовательно, приводить к преждевременному выходу оборудования из строя, поскольку поток, который содержит воду и кислород, углекислый газ и / или сероводород, считается разъедающим. Сероводород и диоксид углерода являются кислыми газами в присутствии воды. Коррозионные эффекты разумно контролируются обработкой химическими ингибиторами и внутренними покрытиями на всех открытых металлических поверхностях сепаратора.

Вода является важным источником на перерабатывающих заводах углеводородных смесей, потому что она потребляется в больших количествах, и, таким образом, возможность обработки ее сорбцией для повторного использования на этих заводах вместо того, чтобы выбрасывать ее в окружающую среду, несет с собой огромные

экологические и экономические последствия, поскольку расход воды на нефтеперерабатывающих заводах может составлять от 0,23-0,85 до 1,6-2,7 м³ на тонну переработанной нефти. Следует отметить, что качество воды и ее бесперебойная подача зависят от непрерывной и безотказной работы технологического оборудования перерабатывающих заводов. Сорбция – поглощение веществ из водных фаз специальными материалами. Если процесс поглощения ограничен поверхностью материала, то процесс называется адсорбцией. Если процесс поглощения включает внутреннюю часть материала, то это называется абсорбцией. Такие материалы обычно содержат особые группы (в основном ионные), и, таким образом, механизм взаимного влияния между сорбирующим материалом (сорбентом) и компонентами в водной фазе в основном осуществляется через механизм ионного обмена при сохранении ионной нейтрализации как вещества, так и водной фазы [34]. Классификация сорбентов приведена на рисунке 1.12. Общие характеристики этих веществ можно обобщить следующим образом: 1) высокая поглощающая / адсорбционная способность; 2) удельная мощность (на единицу веса); 3) доступность в природе; 4) способность к десорбции и регенерации; 5) механическая и термическая стабильность; 6) химическая стойкость.



Рисунок 1.12 – Типы сорбентов

Наибольшее значение в гидрометаллургии имеют иониты – искусственные высокомолекулярные органические соединения. По характеру ионогенных групп

подразделяются на катиониты и аниониты; последние в зависимости от pH раствора способны обменивать катионы, анионы либо и те и другие ионы одновременно. Известны четыре типа ионитов, отличающихся типом ионогенных групп и степенью их ионизации (pKa): 1) сильнокислотные катиониты ($pK_a < 2$, например группа - SO_3H) и сильноосновные аниониты ($pK_a < 1$, например группа - $N(CH_3)OH$); 2) слабокислотные катиониты ($pK_a \geq 4$, например групп - $COOH$, - OH); слабоосновные аниониты ($pK_a \geq 4$); 3) амфотерные иониты (амфолиты, комплекситы, амфиониты); 4) катиониты и аниониты полуфункционального характера, обменная емкость которых непрерывно возрастает по мере повышения pH (для катионитов) и pOH (для анионитов).

Сегодня сорбция составляет основу многих промышленных процессов и научных исследований, в частности, основанных на очистке, выделении и разделении различных материалов, молекул и ионов. Сорбционные и десорбционные процессы в водных растворах издавна были предметом центрального интереса в научных исследованиях. Несмотря на значительный прогресс, достигнутый, сорбция по-прежнему является очень многообещающим методом благодаря своей эффективности, простоте, низкой стоимости и изобилию сорбирующих материалов, а также является экологически чистым методом. Процессы сорбции / адсорбции могут проводиться с использованием специальных колонн, в колоннах осуществляются циклы сорбции / адсорбции и десорбции чередуются, где колонны с насыщенными (отработанными) сорбентами / адсорбентами перемещаются для десорбции (регенерации), и, следовательно, колонны с регенерированными сорбентами / адсорбентами снова включаются в цикл сорбции / адсорбции.

1.5 Выводы по главе 1

Проведенное аналитическое исследование указывает на необходимость проведения исследований, связанных с попутной обработкой углеводородного сырья, которое выступает в качестве нетрадиционного объекта, с целью получения металлизированных концентратов и последующего извлечения из них особо важных металлов и их соединений.

Металлосодержащие соединения в нефти оказывают вредное влияние на металлические детали при переработке углеводородной смеси на оборудовании, агрегатах, установках, нефтепроводах и катализаторах процесса переработки, а также для окружающей среды, поскольку они могут вызывать быстрое отравление катализатора,

закупорку и засорение отложениями, а также общую или местную коррозию. Общая коррозия вызывает истончение стенок трубопроводов и змеевиков трубчатых печей, а местная коррозия является наиболее серьезной и может привести к разрыву стенок змеевиков и утечке нефтепродуктов, и, следовательно, к пожарам и взрывам, экологическим катастрофам, энергетическим и материальным расходам.

Обзор литературы показал, что различные исследовательские организации, нефтяные компании и отдельные исследователи изучают нетрадиционные химические способы удаления металла из сырой нефти и остаточных нефтяных фракций топлива. Химические методы, которые были рассмотрены, основаны на использовании конкретных реагентов и соединений с целью проведения определенных реакций или окисления, будь то в присутствии или отсутствии катализаторов и в определенных условиях, с последующим разделением, либо экстракцией растворителем, либо традиционными химическими методами (осаждения), либо даже электрохимическими методами. В целом, эти усилия направлены на лабораторные и небольшие экспериментальные установки, и сроки их коммерциализации не установлены.

Аналитический обзор показал, что различными исследовательскими организациями, компаниями и отдельными группами ученых проводятся комплексные работы по извлечению металлов, в частности ведется постоянная совершенствование центрифуг для достижения двух основных целей: отделить как можно большую часть нефтяной фазы при минимально возможных затратах.

Вопросами селективного извлечения металлов из углей, углеводородных материалов и полиметаллических руд занимаются ведущие российские институты и компании АО «СибНИИобогащение», ООО «Институт Гипроникель», Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), ПАО «Транснефть», ПАО «Роснефть», а также зарубежные компании, в Сирии «Syrian Petroleum Company» и «Deir Ez Zor Petroleum Company», в мире «Abu Dhabi National Oil Company», «Ruwais Refinery», «Bam Petroleum, и «Repsol Canada».

Известны работы российских ученых по извлечению металлов из угольного сырья, углеводородных компонентов и отходов Телякова Н.М., Пашкова Г.Л., Мовсумзаде Э.А., Михлина Ю.Н., Кузьмина В.И., Егина Н.Л., Александровой Т.Н., а также зарубежных

ученых J.G. Speight, J.R. Maxwell, S. Kukes, Zhenhong Xu, D. Battiste, P.K. Eidem и R.Bearden.

Представляет научно-практический интерес разработка технологии попутного извлечения соединений из высокоплотных нефтепродуктов для получения металлургических концентратов во время процесса добычи, и транспортирования углеводородного сырья, с последующим их селективным разделением, и для производства лигатур и сплавов на предприятиях вторичной переработки металлов.

Актуальность темы исследования связана, с решением междисциплинарных задач, связанных с инновационной технологией извлечения металлов методом центробежных струй из углеводородного сырья, а также, с реализацией последующего селективного разделения никеля и ванадия при помощи природных сорбентов, а, с практической стороны, с решением вопросов повышения коррозионной стойкости, и также, срока эксплуатации металлических изделий при транспортировании и переработке нефти в нагревательных печах.

Проанализированные результаты лучших практик переработки углеводородного сырья с высоким содержанием металлов указывают на их комплексную обработку с целью извлечения металлов, и для получения металлургических концентратов с высоким содержанием оксидов. Приоритетными технологическими операциями являются гравитационное разделение пульп, отстаивание и разделение эмульсий, термическая обработка, электрохимическое осаждение, что должно учитываться при разработке новых технологий.

ГЛАВА 2 МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения экспериментов и обработки полученных результатов использовали Метод Гаусса для фиксированных параметров.

2.1 Основные и вспомогательные материалы и их характеристики

Углеводородные смеси различных компаний

В ходе экспериментов, как объект исследования для получения металлургических концентратов, были выбраны и проанализированы сирийские и российские углеводородные смеси для определения содержания в них металлических примесей.

Для сравнения было отобрано 3 различные углеводородные смеси из различных месторождений. Элементный состав нефтяной и водной фаз определяли посредством ренгено-флуоресцентного энергодисперсионного спектрометра PANalytical® Epsilon3 (таблица 2.1). Пробы были представлены в следующем порядке: 0 - западно-сибирская углеводородная смесь; проба I - после обработки эмульсии сырой нефти и дистиллированной воды 50%+50% с добавлением 1% (от эмульсии) простой нафтеновой кислоты; проба II - после обработки эмульсии сырой нефти и дистиллированной воды 50%+50% с равной добавкой 1% нафтеновой кислоты и олеиновой кислоты.

Результаты анализа представлены в относительных процентах, т.к. чувствительность прибора не позволяет измерить химические элементы Na-Mg (Al при низких концентрациях). Представленные данные следует принимать только как полуколичественный анализ ввиду отсутствия контрольных образцов известного состава. Не учтены такие элементы как C, H, O, N, Na, Mg (Al, Si, P при низких значениях концентрации), из-за низкой интенсивности этих элементов с низким атомным номером.

Для определения эффективности извлечения металлов определяли массу золы, обработанных нефтяных фаз. Адекватность результатов, была подтверждена повторным отбором зольных остатков обработанных нефтяных фаз с помощью более точного количественного и качественного анализа, что дает более четкую картину содержания металлов в нефтяных фазах. Для этого, пробу тяжелой сырой нефти около 6 г наливали в тигель, который размещали в нагревательную камеру силитовой печи. Обжиг смеси проводили по стандартной методике при температуре 350-400°C. Печь выключали сразу

после достижения температуры вспышки[82], после чего тигель охлаждали внутри выключенной печи до комнатной температуры и определяли чистую массу навески. Масса углеродного остатка в итоге составляла 1-1,5 г, массовые процентные доли содержания металлов внутри углеродного остатка анализировали с помощью XRF-анализа. Результаты анализа представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.1– Элементный состав проб смесей

Содержание элемента, %	Проба 0. Нефтяная фаза	Проба 0. Водная Фаза	Проба I. Нефтяная фаза	Проба I. Водная фаза	Проба II. Нефтяная фаза	Проба II. Водная фаза
S	96,211	—	88,407	—	26,714	—
Cl	—	—	9,246	97,974	52,874	83,258
Ca	0,409	—	0,424	—	2,185	4,669
V	0,703	—	0,473	—	—	—
Fe	0,503	—	0,394	0,873	3,198	6,286
Ni	0,190	—	0,164	—	—	—
Cu	0,160	—	0,120	0,435	0,429	0,566
Zn	0,753	6,029	0,557	0,718	1,403	0,341
Cd	—	90,463	—	—	7,608	—
Si	0,420	—	0,113	—	3,097	4,234
Ti	—	—	—	—	0,627	—
P	0,146	3,508	0,104	—	0,505	0,647
Al	0,506	—	—	—	1,359	—

Таблица 2.2 – Содержание металлов в пробе Сирийской тяжелой сырой нефти

№ пробы—С _м ,г/г	V	Ni	Fe	Zn	Mn	Cu	Cd	Pb	Co	Cr
Проба 1	17,81	7,61	5,61	3,51	2,43	0,85	0,78	0,66	0,53	0,42
Проба 2	19,23	6,83	4,83	3,84	2,88	0,94	0,73	0,58	0,75	0,67
Проба 3	16,91	8,21	4,61	4,62	2,91	0,87	0,84	0,64	0,48	0,53
С _м ,г/г	17,98	7,55	5,02	3,99	2,74	0,89	0,78	0,63	0,59	0,54

Таблица 2.3 – Содержание металлов в исходной пробе российской сырой нефти

Металл	Fe	V	Al	Ni	As	Zn	Mn	Co	Cr
С _м , г/т	24,9	21,68	18,4	12,75	2,9	2,88	1,1	0,15	0,09

Аммиачный буферный раствор

Для получения основной среды для стадии радикального механизма извлечения металлов необходима подготовка буферного раствора. Для изготовления аммиачного буферного раствора с рН среды равной 10 в его двухкомпонентном соотношении смешивания равным 0,2, необходимо произвести ряд последовательных операций. Для приготовления 100 мл аммиачного буферного раствора с рН равной 10, содержащего 1 моль/л, из хлорида аммония и 5 моль/л гидроксида аммония, в соответствии с расчетным соотношением смешивания его двух компонентов, брали 5,35 г твердого хлорида аммония (молекулярная масса 53,5 г/моль) и 50 мл концентрированного гидроксида аммония 10 моль/л, и затем доливали дистиллированную воду до 100 мл. Расчет количества смеси представлено следующими уравнениями (2.1-2.7).



$$K_b = \frac{(\text{NH}_4^+)_{\text{p-p}} \cdot (\text{HO}^-)}{(\text{NH}_3)_{\text{p-p}}} = 2 \times 10^{-5} \quad (2.2)$$

$$\text{p}K_b = -\log K_b = -\log(2 \times 10^{-5}) = 5 - \log 2 = 4,7 \quad (2.3)$$

$$\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10 = 4 \quad (2.4)$$

$$(\text{HO}^-) = 10^{-\text{pOH}} = \frac{10^{-4} \text{мол}}{\text{л}} \quad (2.5)$$

$$\frac{(\text{NH}_4^+)_{\text{p-p}}}{(\text{NH}_3)_{\text{p-p}}} = \frac{K_b}{(\text{HO}^-)} = \frac{2 \times 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,2 \Leftrightarrow \text{pH} = 10 \quad (2.6)$$

$$\frac{(\text{NH}_4^+)_{\text{p-p}}}{(\text{NH}_3)_{\text{p-p}}} = 0,2 \Leftrightarrow \text{pH} = 10 \quad (2.7)$$

Растворы солевых электролитов подготавливали для измерения скорости коррозии образцов змеевиков трубчатых печей. Электролиты, используемые в ходе исследований, их составы представлены в следующей таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Состав солевого электролита

Химические соединения	NaCl	CaCl ₂ ·2H ₂ O	K ₂ SO ₄	MgSO ₄ ·7H ₂ O	MgCO ₃	HCl
C _I , мол/л	7×10 ⁻³	4 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁵	—	—	—
C _{II} , мол/л	5 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁴	—	4 × 10 ⁻⁵	—	—
C _{III} , мол/л	8,5 × 10 ⁻³	5,5 × 10 ⁻⁴	—	5,7 × 10 ⁻⁴	1,6 × 10 ⁻⁶	3,2 × 10 ⁻⁶

Ингибиторы необходимы для замедления скорости коррозии различного типа для образцов змеевиков трубчатых печей. Основные характеристики двух используемых ингибиторов СПГК-И-2 и СНПХ-6030-б, представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5– Основные характеристики ингибиторов СПГК-И-2 и СНПХ-6030-б

Характеристики ингибиторов	СПГК-И-2	СНПХ-6030-б
Массовая доля активного вещества, %	35±5	33-37
Массовая доля фосфора, %	—	0,15-0,32
Массовая доля азота, % не менее	—	0,13
Температура застывания, °С не выше	-40	-50
Вязкость кинематическая мм ² /сек при 20°С не выше	150	—

Экстрагенты, необходимы для извлечения металлов из металлоорганических соединений нефтяной фазы нетрадиционного углеводородного сырья

Многокомпонентная нафтеновая кислота: [тетраметилтрицикло пентилеи октадецил] этилен тетраокислотная кислота. "нафтеновая тетракарбоновая кислота" (НТКК). Уникальная структура нафтеновой тетракарбоновой кислоты характеризуется наличием двух длинных параллельных идентичных углеводородных цепочек, разделенных очень коротким сшитым углеводородным мостиком, состоящим только из двух атомов углерода, имеющая четыре группы карбоновых кислот на конце каждого конца цепочки, содержащая шесть насыщенных колец (три насыщенных кольца в каждой из двух параллельных цепей), что увеличивает ее гидрофобность нафтеновой кислоты.

Нафтеновая кислота и подготовка ее производного хлорангидрида производится путем добавления ~ 5 мл простой нафтеновой кислоты и (~ 4 г) пентахлорида фосфора (желтоватый порошок). Следует отметить, что пентахлорид фосфора легко гидролизует в присутствии влаги с образованием паров хлористого водорода и фосфорилхлорида в по следующей реакции: $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$

Пентахлорид фосфора быстро реагирует с нафтеновой кислотой, и, в результате экзотермической реакции получается простой нафтенный хлорангидрид по следующей реакции: $\text{RCOOH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{RCOCl} + \text{HCl} + \text{POCl}_3$;

Другой компонент, **олеиновая кислота** с его молекулярной структурой и характеристики показаны на рисунке 2.1 (А, Б и В) и в таблица 2.6.

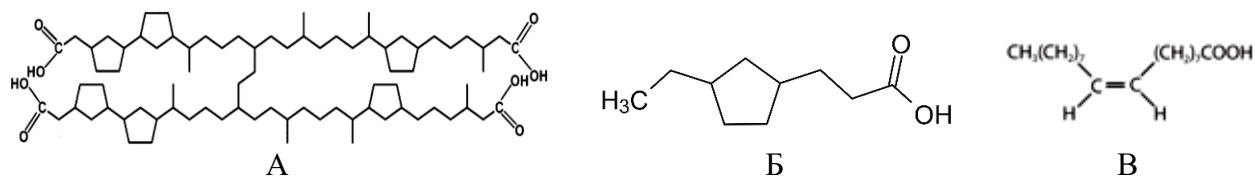


Рисунок 2.1– Молекулярная структура: А- нафтенная тетракарбоновая кислота (НТКК); Б- простая нафтенная кислота; В- олеиновая кислота

Таблица 2.6–Характеристики нафтенной тетракарбоновой кислоты (НТКК), простой нафтенной кислоты и олеиновой кислоты

Название	Нафтенная тетракарбоновая кислота (НТКК)	Простая нафтенная кислота	Олеиновая кислота
Сокращенная формула	$\text{C}_{76}\text{H}_{138}(\text{COOH})_4$	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{COOH}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
РКа	5,9	5-6	4,99
Молекулярная масса, г/моль	1230	170	282

Сорбенты, необходимы для селективного извлечения ванадия и никеля из полученного металлического концентрата. В ходе научных исследований были выбраны два сирийских сорбента (сирийская церковная смола (ладан) и сирийская глина) вместе с стеклом.

Сирийская смола (ладан) была изучена при помощи XRF-анализа (рентгеновский флуоресцентный спектрометр) (рисунок 2.2-А), результаты которого приведены в таблице 2.7 и указывают на то, что смола представлена только органическим компонентом.

Таблица 2.7 – Элементный состав сирийской смолы, определенный методом XRF

Состав	Ca	Fe	Si	K	Cl	S	Al	P	Cu	C
Содержание, %	0,0736 2	0,0650 1	0,0598 8	0,0370 4	0,0265 2	0,0109 8	0,0095 6	0,0038 8	0,003 3	100 -Σ

Элементный анализ смолы был изучен на анализаторе LECO - CHN628 для определения ее реального элементного состава, полученные результаты показывают, что помимо углерода, водорода и азота также присутствует кислород в процентах 42,3%, 6,83%, 0,12% и 50,75% соответственно.



А

Б

Рисунок 2.2 – Сирийские сорбенты: А- смола (ладан); Б- природная глина

Сирийская природная глина имеет силикатно-силикатную структуру, и подобный уникальный материал находится только в области Алеппо. Частицы глины имеют большую удельную площадь поверхности $\sim 750 \text{ м}^2/\text{г}$, поэтому этот материал может сорбировать воду до 100% и нефти до 75% от ее безводной массы.

Таблица 2.8 – Химический состав сирийской природной глины с помощью рентгено-флуоресцентного анализа

Состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
%	58,0039	12,2513	10,8561	9,1789	8,1432	0,9662	0,1585	0,1062
Состав	MnO	SO ₃	Cl	SrO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Rb ₂ O	C
%	0,1003	0,0937	0,0446	0,0257	0,0122	0,0090	0,0031	100-Σ

Из приведенной таблицы 2.8 можно заключить, что это глина кальциевого типа (гидратированный кальций-магниево-алюминиевый силикат) из-за высокого содержания кальция. 3)

Стекло, как добавку к сорбентам, в виде разбитых частиц 4-10 мм: измельчали до (800 мкм). Химический состав стекла определяли методом XRF, который приведен в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Состав стекла определенным методом XRF

Состав	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Cl	P ₂ O ₅
%	91,7388	4,6675	2,2036	0,8701	0,1251	0,1198
Состав	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	PbO	ZrO ₂	Σ
%	0,1056	0,0803	0,0373	0,0321	0,0193	100

Стальные змеевики нагревательных печей (темплеты), как объект изучения влияния некоторых элементов на коррозионные процессы при транспортировании углеводородных смесей анализировали рентгеноструктурным и рентгенофлюоресцентным методом.

Для анализа причин преждевременного разрушения конвекционных и радиантных стальных змеевиков трубчатых печей внутри нефтеперерабатывающих заводов отобраны образцы разрушенных змеевиков, изготовленные из разных марок сплавов 15X5M и 10X17H13M2T, являющихся российскими аналогами сплавов марки A335 марки P5 и AISI 321 (изготовленных из Indian Steel Materials). Химические составы стальных змеевиков приведены в таблице 2.10, где показана массовая доля элементов не более, %. Температуры критических точек стали марки 15X5M (Ac1= 815, Ac3= 848, Ar1= 818, Ar3= 775 °C). В ходе исследовательских экспериментов были использованы этапы механообработки (резка, шлифовка, полировка и травление) на двух типах стальных змеевиков разных марок с целью их анализа и определения возможных причин их преждевременного разрушения.

Таблица 2.10– Сравнение химических свойств конвекционных и радиантных марок стальных змеевиков (в массовых %)

Марка - ≤ %	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	Cu	Ti	W	Fe
10X17H13M2T	0,1	0,8	2	12-14	0,02	0,035	16-18	2-3	0,3	—	—	Ост.
AISI 321	0,12	0,8	2	9-11	0,02	0,035	17-19	—	0,3	0,4-1	—	Ост.
15X5M	0,15	0,5	0,5	0,6	0,025	0,030	4,5-6,0	0,45-0,60	0,20	0,03	0,3	Ост.
A 335 - P5	0,15	0,5	0,6	0,5	0,025	0,025	4,0-6,0	0,45-0,65	—	—	—	Ост.

2.2 Приборы и аппаратура для проведения исследования

Помимо стандартных устройств, таких как нагреватели, нагревательные плиты, магнитные и механические мешалки, делительные воронки, весы, объемные и

температурные шкалы и термопары, в работе были использованы следующие единицы оборудования:

- Набор ареометров аон-1 (ГОСТ 18481-81) (рисунок 2.3-А) для измерения плотности. Плотность западно-сибирской углеводородной смеси была измерена и составила 975 кг/м^3 ;

- Лабораторная настольная центрифуга ЦЛН-2 (РУ 6-10 мл) (максимальная скорость вращения до 800 об/мин) (рисунок 2.3-Б);

- Нагревательные печи различного типа (рисунок 2.4- А,Б,В и Г);

- Центрифуга для центробежного разделения водонефтяной смеси, содержащей металлические примеси, используется центрифуга (рисунок 2.5) с конической пластиной с ротором, впускной трубой для подачи и выпускными трубами для нефти и воды, характеризующаяся вертикально расположенным валом. Набор конических пластин, которые расположены параллельно друг другу, и вращаются коаксиально вокруг оси вращения с постоянным расстоянием друг от друга посредством брускообразных (стержнеобразных), и распорок, равномерно распределенных по верхней поверхности каждой пластины в роторе.



А



Б

Рисунок 2.3 – Используемые инструменты:

А- набор ареометров для измерения плотности;

Б - лабораторная настольная центрифуга ЦЛН-2



А

Б

В

Г

Рисунок 2.4—Нагревательные печи: А- сушильная печь ; Б- муфельная печь «Тула-3У»; В- силитовая печь (карбидо кремниевый нагреватель); Г- горизонтальная трубчатая печь



Рисунок 2.5– Разработанная центробежная центрифуга

2.3 Приборная база для выполнения анализов и получения результатов экспериментов

В ходе проведения исследований последовательно использовали следующие методы и приборную базу:

1) *Элементный состав* нефтяной и водной фаз анализировали посредством рентгено-флуоресцентного энергодисперсионного спектрометра PANalytical® Epsilon3 (рисунок 2.6-А). Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр

PANalyticalEpsilon 3 предназначен для точного и воспроизводимого анализа химического состава как в лабораторных, так и в полевых условиях от Na до U; 2)

2) *Химический анализ* выполняли для определения содержания металлов в составе (сирийской и российской) сырой или обработанной нефти (после предварительного извлечения металлов), в дополнение к электроосажденной медной пластине, определяли с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра XRF-1800 (рисунок 2.6-Б);

3) *Атомно-эмиссионный анализ* выполняли для определения содержания металлов и состава соединений, переходящих в водную фазу после центробежного отделения из нефтяной фазы, определяли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000;

4) *Микроструктурный анализ* образцов стальных змеевиков определяли при помощи растрового электронного микроскопа типа TESCAN VEGA3 в различных участках спектра;

5) *Рентгеновский микроанализ спектров* определяли с использованием Oxford INCA energy EDS (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия); 6) анализ коррозионной способности различных марок стальных змеевиков и эффективности исследуемых ингибиторов для снижения скорости коррозии проводили с помощью метода весовых потерь (коррозионных измерений) и выбор рационального ингибитора;

7) *Комплекс комбинированного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии* использовали для непрерывной записи кинетической зависимости изменения массы сорбента от времени и температуры при помощи прибора TGA / DSC1 NTMX1, где масса и тепло измеряются последовательно по отношению к изменениям температуры, чтобы изучить термостойкость и изменения, которые могут произойти с компонентами;

8) *Элементный состав сорбента* определяли на анализаторе LECO-CHN628;

9) *Термогравиметрический анализ сорбента* для обнаружения примесей выполнен на масс-спектрометре газовой хроматографии GCMS - QP2010 SE(SHIMADZU) (рисунок 2.6-В);

10) *Металлографический анализ* проводили с использованием оптического микроскопа марки (ZeissAxioLab. A1) (рисунок 2.6-Г) при увеличениях x20 и x100;

11) *Микроструктуры* были получены с помощью цифровой фотокамеры (Axioscam ERc 5s), установленной на микроскопе и подключённой к компьютеру и программе.

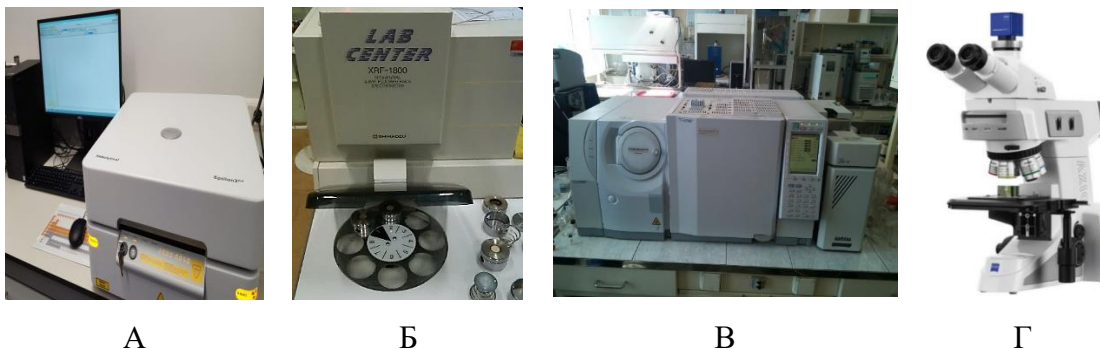


Рисунок 2.6 – Приборная база исследования: А - рентгено-флуоресцентный энергодисперсионный спектрометр PANalytical® Epsilon3; Б – рентгеновский флуоресцентный спектрометр XRF-1800; В - масс-спектрометр газовой хроматографии GCMS - QP2010 SE; Г – оптический микроскоп (AxioscamERc 5s) с помощью фотокамеры (AxioscamERc 5s)

2.4 Специальные экспериментальные установки

В ходе научных исследований были разработаны, сконструированы следующие специальные установки:

1) *Комплекс замкнутого цикла для высокотемпературного нагрева* использовался для исследования снижения скорости разрушения стальных змеевиков трубчатых печей по причине коррозионных процессов проводили в конвекционной и радиационной камерах в диапазонах 400-700°C и 760-900°C соответственно. Для определения кинетических зависимостей в реальных условиях эксплуатации с применением ингибиторов был разработан замкнутый цикл высокотемпературного нагревания приближенного масштаба.

Комплекс состоит из четырех основных частей (рисунок 2.7):

- 1) *Горизонтальная трубчатая печь* (рисунок 2.4-Г);
- 2) *Термический жидкостный насос* с воздушным охлаждением - АТ. DIN24256);
- 3) *Силитовая печь* с карбидо-кремниевыми нагревателями с диапазоном нагрева 25-1400°C (рисунок 2.4-В)

4) *Регулирующий клапан* заполнения системы (клапан заполнения герметичной системы VF06).

Внутри горизонтальной (керамической) трубчатой печи с размерами 30 см (длина) х 3,3 см (диаметр) вставляется труба из нержавеющей стали (марка AISI 321, аустенитная сталь, плотность 7920 кг/м³, твердость HB 10-1 = 179 МПа, химический состав стали AISI 321 показан в таблице 2.11) с размерами 30 см в длину, и 2,8 см в диаметре, и 0,5 см в толщину. Внутри нержавеющей трубы была закреплена вставка (с размерами 3 см в длину * 1 см в ширину, и толщиной 0,5 см) из того же сплава, что и змеевик трубчатой печи между двумя препятствиями (барьерами / деталями), изготовлены из того же сплава нержавеющей стали, чтобы удерживать их на месте в горизонтальной (керамической) трубе и не перемещать при протекании эмульсии.

Внутри печи (нагревательная камера с размерами 250 мм высота, и 160 мм длина, и 160 мм ширина) помещен бак (с размерами 23 см высота, и 14 см длина, и 14 см ширина - объем бака = 4508 см³) и залили внутрь бака 4 л протекающей эмульсии. Эмульсия состоит из смеси солевого электролита, который по составу близок к фракции, сопровождающему сырую нефть в пласте (90% солевого электролита = 3,6 л) (состав электролита указан в таблице 2.4) и сирийской тяжелой сырой нефти (10% сирийской тяжелой сырой нефти = 400 мл).

В двух печах была установлена одинаковая температура. Испытания проводились с ингибиторами, и без них, в двух разных температурных диапазонах с применением метода измерения скорости коррозии. Две печи обеспечивают постоянную температуру протекающей эмульсии, и снабжены трубками из нержавеющей стали, в которых находится закладки. Заполняющий клапан (VF06 Sealed System Filling Valve) и термический насос для жидкости (AT. DIN24256) управляют потоком через трубку из нержавеющей стали (скорость потока 1 л/мин), и обеспечивают заданную производительность замкнутого маломасштабного цикла нагрева.

Наполнительный клапан для закрытых систем отопления VF06 - это комбинированный наполнительный клапан для герметичных систем отопления, включающий редукционный клапан, запорный клапан, обратный клапан и шланговые соединения.

Тепловой насос для жидкости - АТ. DIN 24256 без дополнительного охлаждения (с воздушным охлаждением). На рисунке 2.7 представлены конструкционные элементы теплового насоса: 1- горизонтальная трубчатая печь; 2- керамическая труба; 3- труба из нержавеющей стали; 4- толстостенные медные соединенные линии; 5- насос; 6- нагревательная камера; 7- силитовая печь; 8- клапан.

Таблица 2.11– Химический состав нержавеющей стали марка AISI 321

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Ti	Fe
≤0,12	≤0,8	≤2	9-11	≤0,02	≤0,035	17-19	≤0,3	0,4-1	Остальное

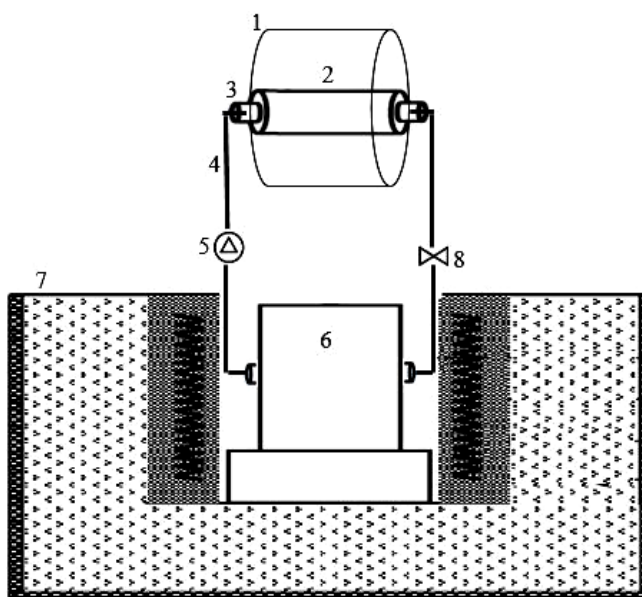


Рисунок 2.7 – Схема закрытого маломасштабного цикла нагрева

Следует отметить, что состав эмульсии в экспериментальных условиях составляет 90% солевого электролита: 10% тяжелой сирийской сырой нефти, в то время, как состав солевого электролита в эмульсии, и во внутри змеевиков трубчатой печи составляет только 0,5% попутной воды в соответствии с сирийскими стандартами (и в соответствии с российскими требованиями 0,2% по попутной воде). По этим причинам, реальные скорости коррозии можно рассчитать путем умножения имитационных скоростей коррозии на 0,5 / 90 для требований Сирии (и на 0,2 / 90 для российских требований). Причина, по которой использовали соотношение при смешивании (90% солевого электролита: 10% тяжелой сирийской сырой нефти) вместо соотношения (99,5 тяжелой сирийской сырой нефти: 0,5 солевого электролита), обусловлена двумя причинами: во-

первых, для того, чтобы ускорить процесс коррозии, поскольку эффективность ингибиторов не влияет на снижение скорости коррозии; во-вторых, для повышения безопасности процедуры, потому что сырая нефть является легко воспламеняющейся жидкостью, а эксперименты проводятся при высоких температур. Скорость коррозии и эффективность ингибиторов при снижении скорости коррозии рассчитывали по следующему уравнению (2.1-2.2):

$$CR_i, \frac{\text{мг}}{\text{дм}^2} - \text{сутки} = \frac{\Delta m, \text{г}}{A, \text{см}^2 \cdot t, \text{сек}} 10^5 * 86400 \quad (2.1)$$

$$\%_i = \frac{CR_0 - CR_i}{CR_0} 100 \quad (2.2)$$

где: CR_i - скорость коррозии с исследуемым ингибитором; CR_0 - скорость коррозии без ингибитора; $\text{мг} / \text{дм}^2$ - сутки; Δm - потеря массы купона змеевика; A - площадь поверхности купона; $\%_i$ - Эффективность ингибитора в снижении скорости коррозии.

2) **Электрохимическая установка для катодного электроосаждения** использовалась в ходе исследований электрохимических взаимодействий с использованием: инертного (нерастворимого) электрода (стеклоуглеродный электрод на рисунке 2.8-Б) в качестве анода, медной пластины в качестве катода (на рисунке 2.8-А) и электрода сравнения Ag / AgCl , как показано на рисунке 2.8.

3) **Установка для термообработки** змеевиков трубчатых печей (рисунок 2.7).

Все операции термообработки стальных образцов 15х5М стальных змеевиков трубчатых печей проводились в изготовленной в лабораторных условиях силитовой печи в сочетании с термопарой и регулятора температуры, которая показана на рисунке 2.4-В. Следует отметить, что атмосфера печи состояла из азота N_2 , для защиты поверхности сплава во время термообработки от любых побочных реакций.

Все образцы стальных змеевиков трубчатых печей разрезали угловой шлифмашиной и шлифовали на бумаге из карбида кремния последовательно на разными поверхностями 240 320, 400, 600 и 800, и полировали на войлоке с использованием полировочной пасты из оксида хрома (паста ГОИ). Образцы были очищены, промыты водой, затем спиртом и высушены, и затем протравлены с использованием 5% натали (травильный раствор для стали), содержащем 5% HNO_3 в этаноле.

Для проведения экспериментов по термообработке, коррозии и контроля изменения массы стальных змеевиков трубчатых тепловых печей использовали агрессивную среду, которая состоит из 50% HCl ($\text{pH} = 5$), раствора NaCl (3,5%) : 50% всесезонного электролита, состоящего из серной кислоты и дистиллированной воды. Активную среду выливали в стеклянный контейнер, оставляли открытой, и размещали под открытым воздухом. Образцы полностью погружали в 50 мл корродирующую среду в течение всего времени эксперимента. Все эксперименты проводились в термостатирующих условиях при 25°C.



А



Б



В

Рисунок 2.8–Установка и электроды для электроосаждения

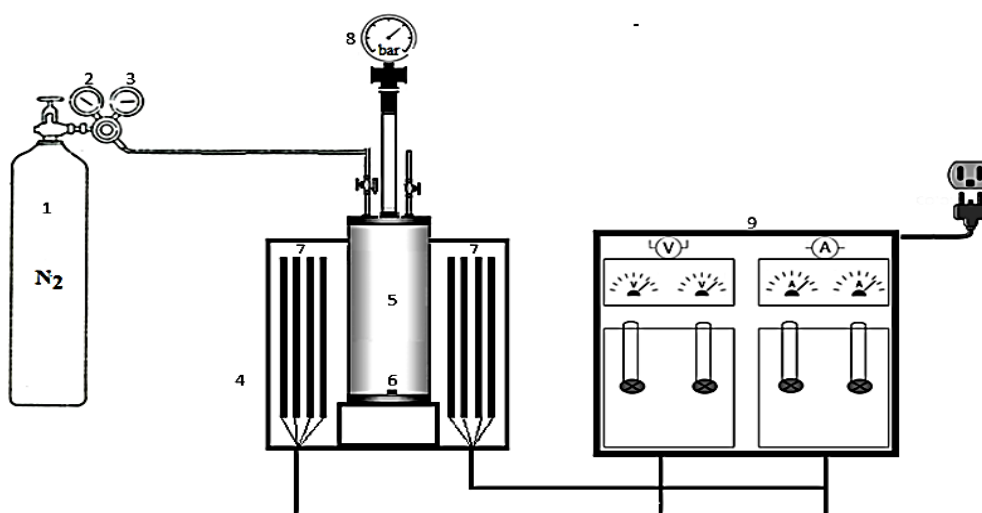


Рисунок 2.9 – Разработанная установка для термообработки змеевиков трубчатых печей

После экспериментов по коррозии образцы промывали дистиллированной водой, содержащей моющее средство, а затем спиртом и сушили на воздухе.

На рисунке 2.8-А представлена разработанная установка для термообработки змеевиков трубчатых печей: 1- блок питания; 2 - переменное сопротивление; 3 - измеритель тока; 4 - вольтметр; 5 - гальванометр; 6 - металлическая мешалка; 7 - катод (медная пластина); 8 - анод (стеклоуглеродный электрод); 9 - электрод сравнения (Ag / AgCl); 10 - электромагнитная мешалка; и на рисунке 2.9: 1- баллон азота, 2,8- манометры, 3- расходомер, 4- силитовая печь, 5- замкнутая камера, 6- кусочка змеевика, 7- стержни (нагревательные элементы), 9- электрические трансформаторы.

2.5 Выводы по главе 2

1. Определены объекты исследования в работе: концентрат высокого содержания металлов для последующего извлечения ванадия и никеля и нагревательная трубчатая печь для металлургических применений, в дополнение к комплексной металлургической технологии для селективного извлечения ванадия и никеля. В то время определены предметы исследования в диссертационной работе: центробежный сепаратор для разделения водонефтяных эмульсий и электрохимическая установка для электроосаждения извлеченных металлов.

2. Обоснован комплекс методов исследования выбранных нетрадиционных углеводородных ресурсов в России и Сирии, включающий в себя: схему подготовки проб к исследованию; исследование элементного состава проб; методику определения металлического содержания; методику проведения гидрометаллургических исследований на основе сорбционных и десорбционных процессов; методику проведения опытов по разделению различных фаз центрифугированием; методику проведения опытов на основе электрометаллургического исследования, методику определения экспериментов по коррозии элементов трубчатых печей, в дополнение к методике статистической обработки полученных данных.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА

В данной главе детально изучены процессы селективного гравитационного разделения металлизированных фаз углеводородного сырья методом направленных центробежных струй. Описаны эксперименты по разработке трехфазного центробежного сепаратора для разделения водонефтяных эмульсий с более высокой производительностью и качеством. В качестве основного реагента использовались углеводородные смеси с высоким содержанием металлических соединений (0,5-0,7%). После обработки в центрифуге при гравитационном осаждении получали металлический концентрат различного состава.

3.1 Разработка принципиальной технологической схемы трехфазного центробежного сепаратора

В данной работе, в качестве альтернативы к существующим техническим решениям и практикам [26, 47, 48] было разработано устройство для центробежного разделения водонефтяной смеси, содержащей твердые примеси металлов. Учитывались особенности работы и конструкции центробежных аппаратов для обработки высокоплотных пульп [7].

Устройство, включает в себя корпус с выходными отверстиями, ротор для создания центробежной силы, входной патрубок и отводные патрубки для нефти и воды, отличающееся тем, что вал, располагающийся вертикально, служит основной осью корпуса и в роторе располагается два пакета тарелок, образующие между собой зазор в 2-5 мм, располагающийся параллельно основной оси вала, при этом к нижней части корпуса ротора также параллельно основной оси вала присоединяются два дополнительных ряда тарелкодержателей; к валу дополнительно устанавливается поршневой насос на зубчатый винт, который позволяет осуществлять прокачку водонефтяной смеси, уменьшая давление в аппарате и увеличивая его производительность. Разработанная модель сепаратора относится к металлургической, машиностроительной, нефтехимической промышленности и может быть использовано для очистки сточных вод от нефтепродуктов, для разделения неоднородных жидкостей в нефтехимической, машиностроительной, металлургической и

биотехнологической областях промышленности. Преимуществом данной модели является увеличение производительности без ухудшения качества водонефтяной эмульсии, поскольку трехфазным центробежным сепаратором можно отделить 3 фазы друг от друга на одной технологической стадии.

Центрифуга, как электрическое устройство, состоит из двух основных частей: неподвижной (статор) и подвижной (ротор). Статор включает в себя электродвигатель, преобразующий электрическую энергию в механическую, и создает вращательное движение. Ротор является частью центрифуги, которая передает вращательное движение, создаваемое двигателем. Принцип работы заключается в том, что ось и вал имеют вертикальное исполнение. Ротор сепаратора, состоит из двух пакетов тарелок, образующих между собой зазор в 2-5 мм, двух тарелкодержателей, крышки-ограничителя, нижней и верхней части корпуса ротора, которые выполнены в форме усеченного конуса, каналы для отвода воды с твердыми примесями находятся в цилиндрической части корпуса ротора. В верхней камере устройства расположена цилиндрическая головка с каналами для отвода нефти, подача нефти осуществляется с помощью поршневого насоса, который расположен на валу с помощью зубчатого винта [38].

На рисунке 3.1 (А, Б, В и Г) представлены элементы узлы технологической схемы, обеспечивающие работу центрифуги и движение центробежно-разделенных фаз углеводородной смеси: , 1 - вал; 2- электродвигатель; 3- патрубок для вывода газа; 4 - верхняя камера; 5- цилиндрическая головка; 6- патрубок для вывода нефти; 7- ротор; 8- патрубок для вывода воды; 9- средняя камера; 10 - переливной патрубок; 11- зубчатый винт; 12-поршневой насос; 13 - нижняя камера; 14- лопастная мешалка; 15- патрубок для ввода исходного продукта. В части Б представлены: 16- верхняя часть корпуса ротора; 17- центральная часть корпуса ротора; 18-нижняя часть корпуса ротора; 19 – крышка - ограничитель; 20- первый ряд тарелок, с отверстиями; 21- держатель первого ряда тарелок; 22- второй ряд тарелок; 23 - держатель второго ряда тарелок; 24 – каналы для отвода воды и твердых примесей. В части В и Г представлены: 25 - зубчатый выпускной патрубок; 26- обратный клапан; 27 - поршень; 28 – шатун; 29- кривошип; 30- питательный патрубок.

Устройство для центробежного разделения газо-водонефтяной смеси, содержащей твердые примеси, состоит из верхней камеры 4, средней камеры 9 и нижней камеры 13.

Вал 1 имеет вертикальное положение и располагается внутри каждой камеры. В средней камере 9 на валу установлен ротор 7, состоящий из верхней части корпуса ротора 16 и нижней части ротора 18, выполненных в форме усеченного конуса. Центральная часть корпуса ротора 17 имеет цилиндрический вид, в ней находятся каналы для отвода воды и твердых примесей 24, патрубок 8 для вывода воды совместно с твердыми примесями, переливной патрубок 10, через который излишки разделяемой смеси отводятся из аппарата. Внутри ротора расположены: первый ряд тарелок с отверстиями 20, который жестко закреплен с помощью держателя первого ряда тарелок 21 к валу 1, второй ряд тарелок 22, который жестко закреплен с помощью держателя второго ряда тарелок 23 к корпусу ротора. Сверху на первый ряд тарелок, с отверстиями 20 и второй ряд тарелок 22 надета крышка - ограничителя 19 для предотвращения попадания воды в нефтяную фазу. Дополнительно к валу с помощью зубчатого винта 11 устанавливается поршневой насос 12, состоящий из поршня 27, шатуна 28, кривошипа 29, зубчатого выпускного патрубка 25, обратного клапана 26, питательного патрубка 30, который позволяет осуществлять прокачку водонефтяной смеси. В верхней камере 4 располагается патрубок для вывода газа 3, цилиндрическая головка 5, необходимая для отвода нефти, и патрубок для вывода нефти 6 из устройства. Нижняя камера 13 оснащена мешалкой 14 и патрубком 15 для ввода исходного продукта.

Два ряда тарелок, изготовлены из сплава одной марки стали в виде усеченного конуса, под углом наклона до 45 градусов. Первый ряд тарелок отличается от второго наличием отверстий диаметром 0,3-0,5 мм в количестве 6 отверстий, расположенных в головках правильной шестигранной формы. Каждое отверстие находится в том месте, где ребро усеченного конуса разделяется на две неравные части: верхняя часть составляет 90%, а нижняя - 10% длины ребра усеченного конуса. Тарелки расположены таким образом, чтобы при посадке на вал сохранялось постоянное расстояние между ними 3-5 мм. В верхней части аппарата жестко установлен электродвигатель 2, необходимый для вращения ротора 7, и для обеспечения работы поршневого насоса 12. Следует отметить, что электродвигатель представляет собой вентильно-индукторный двигатель с ротором с постоянным магнитом. Двигатель запитан от частотного преобразователя.

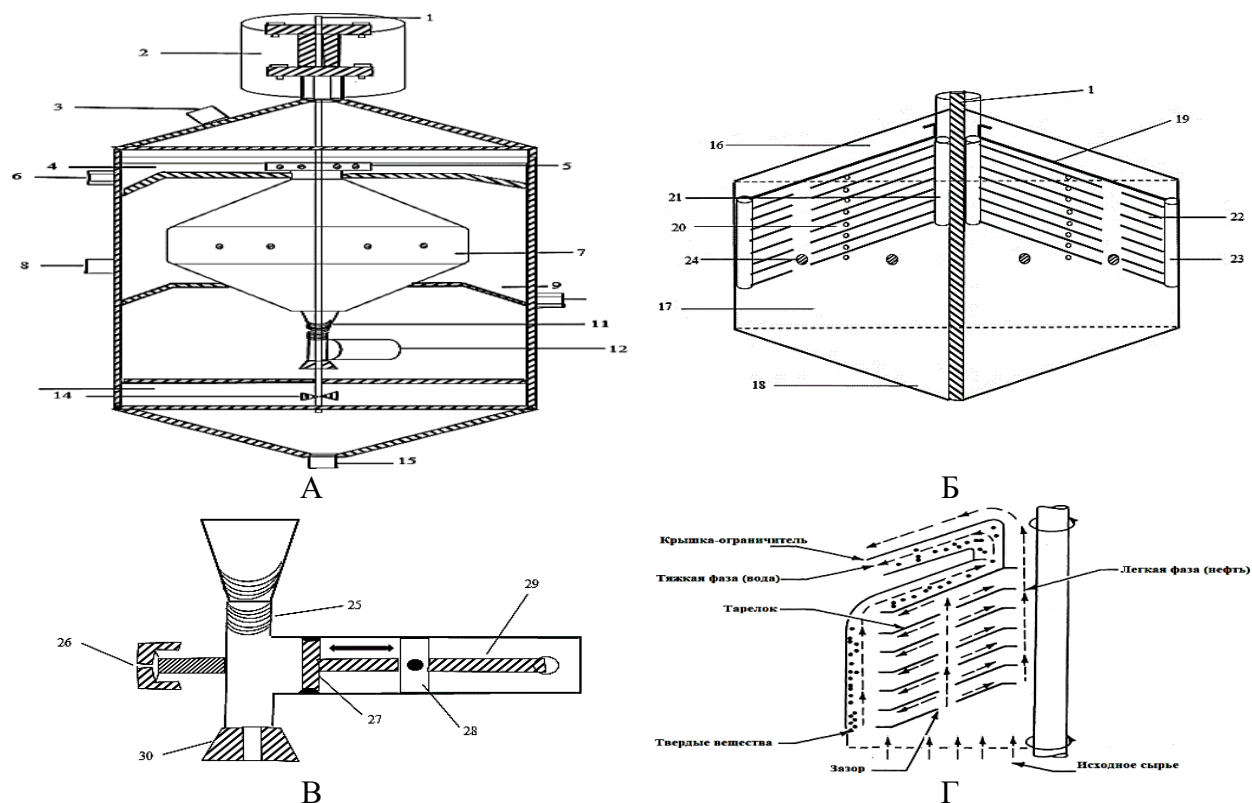


Рисунок 3.1 – Технологическая схема центрифуги: А - устройство центрифуги; Б - ротор; В - поршневой насос; Г - движение центробежно-разделенных фаз

Данное устройство работает следующим образом. С помощью поршневого насоса 12 исходный продукт подается в аппарат через патрубок 15. В нижней камере сепаратора 13 происходит смешивание водонефтяной эмульсии и деэмульгатора посредством лопастной мешалки 14. Далее жидкость через питательный патрубок 30 попадает в ротор сепаратора 7, где под действием центробежных сил происходит разделение на фазы. Смесь с твердыми примесями поступает во второй пакет тарелок 22, где происходит основное разделение твердых веществ из жидкой системы. Затем жидкая система поступает на первый ряд тарелок 20, происходит разделение жидкости по плотности веществ, где нефть (легкая фаза) перемещается по направлению к оси вращения по верхней поверхности нижележащей тарелки и, поднимаясь вдоль тарелкодержателя 21, отводится из ротора через цилиндрическую головку с каналами 5. Вода (тяжелая фаза) попутно с твердыми примесями направляется к периметру корпуса, выйдя из первого

пакета тарелок 20, отводится из ротора через каналы 24 в цилиндрической части корпуса ротора 17. Крышка-ограничитель 19 предотвращает попадание воды с твердыми примесями в каналы 5 для отвода нефти. Нефть (легкая фаза) после выхода из ротора выводится из аппарата через патрубок 6. Вода (тяжелая фаза) попутно с твердыми примесями после отведения из ротора удаляется из аппарата через патрубок 8. Газ, выделившийся из эмульсии в результате центробежного разделения, покидает аппарат через патрубок 3. В целях предотвращения перелива и попадания разделяемой смеси для сбора продуктов средняя камера сепаратора 9 оснащена переливным патрубком 10, через который излишки разделяемой смеси отводятся из аппарата.

Увеличение производительности и полноты разделения достигается за счет вертикального исполнения вала-оси электродвигателя и ротора - сепаратора, состоящего из двух тарелкодержателей с двумя пакетами тарелок с зазором между ними 3-5мм, что позволяет отказаться от использования сальниковых уплотнений. Установленный на валу с помощью зубчатого винта поршневой насос позволяет осуществлять непрерывную прокачку водонефтяной смеси, уменьшая давление в аппарате и увеличивая производительность. Для этого, было установлено 6 прямоугольных параллелепипедов (толщиной 1,5 мм) на каждую тарелку обеих рядов тарелок, распределенных по правильным шестиугольником.

Отличительной особенностью является то что, устройство значительно увеличивает производительность и чистоту разделенных фаз. Достижение уникальных характеристик разработанного центробежного сепаратора зависит от строгого соблюдения и точного выполнения всего, что было обозначено и подробно изучено для центробежного разделения газо-водонефтяной смеси, содержащей твердые примеси. Также, данное устройство значительно повышает скорость вращения ротора, но следует отметить, что эти положительные особенности достигаются только путем строгого соблюдения режимов работы.

Механизм массопереноса состоит в том, что сырье, состоящее из нефти, воды и включениями твердых частиц (или попутного газа), во время движения, вначале нефть (легкая фаза) перемещается по направлению к оси вращения по верхней поверхности нижележащей тарелки и, поднимаясь вдоль тарелкодержателя (21), отводится из ротора через каналы в цилиндрической головке (5); вода (тяжелая фаза) попутно с твердыми

примесями направляется по нижней поверхности вышележащей тарелки к периметру ротора и отводится из ротора через каналы в цилиндрической части корпуса (24). Преимуществом такой конфигурации зазора является создание последовательного разделения, когда, вместо однослойного разделения, интерференция становится больше именно между разделенными фазами, что отражается в большем количестве примесей в разделенных фазах. Именно таким образом, происходит многослойное разделение, когда интерференция меньше между разделенными фазами, что приводит к более точному разделению и, следовательно, к более чистым по составу разделенным металлизированным фазам.

Преимущества поршневого насоса, заключаются в том, что у него с увеличением вязкости повышается производительность, и при этом разница давления и чувствительность к изменению плотности потока более высока.

Производительность сепаратора определяют по следующей формуле (3.1– 3.2):

$$Q, \text{ л/ч} = 4.8 \beta n^2 Z \tan \alpha (R_{\text{макс}}^2 - R_{\text{мин}}^2) d^2 T \quad (3.1)$$

где: $Q, \text{ л/ч}$ — производительность сепаратора

β — к. п. д. барабана (0,5—0,7);

n — число оборотов барабана в минуту;

z — число тарелок в барабане,

α — угол наклона образующей тарелки барабана, град;

$R_{\text{макс}}$ — максимальный радиус тарелки барабана, см;

$R_{\text{мин}}$ — минимальный радиус тарелки барабана, см;

d — диаметр частицы, см;

T — температура сепарируемого продукта, °С.

Q (одна ряд тарелок) $\propto 5989,2 \text{ л/ч}$

Q (два ряд тарелок) $\propto 17544,8 \text{ л/ч}$

$$\frac{Q \text{ (одна ряд тарелок)}}{Q \text{ (одна ряд тарелок)}} \propto 2,9 \approx 3 \text{ раза} \quad (3.2)$$

В результате возвратно-поступательного движения, поршень создает импульсы и движется назад (ход впуска исходного сырья) создается вакуум низкого давления. При этом, впускной клапан (клапан нижней части поршневого насоса) открывается, а выпускной клапан (клапан верхней части поршневого насоса) закрывается, и втягивает исходное сырье в поршневую камеру. И наоборот, когда поршень движется вперед (ход выпуска исходного сырья), тогда впускной клапан закрывается под давлением, а выпускной клапан открывается. Эти импульсы являются единственным минусом поршневого насоса, т.к. они могут вызывать условия для разрушительных вибраций в объеме самого центробежного сепаратора, если не будет использована некоторая форма демпфирования или сглаживания этих колебаний.

3.2 Расчет выбранных параметров трехфазного центробежного сепаратора

Производительность сепаратора прямопропорционально зависит от угла наклона тарелок, как показано в формуле (3.3 – 3.4). Выбрав в результате расчетов три значения для угла наклона (таблица 3.1), проведено сравнение по производительности. При угле наклона 45° производительность сепаратора увеличилась в 3,4 и 5,1 л/ч, чем для углов наклона 35° и 60° соответственно.

Таблица 3.1– Значения выбранных углов наклона для сравнительного расчета

θ	35°	45°	60°
$\tan \theta$	0,47	1,62	0,32

$$Q \propto \tan \theta \Rightarrow \frac{\tan 45^\circ}{\tan 35^\circ} \propto \frac{Q_{45^\circ}}{Q_{35^\circ}} = 3,4 \quad (3.3)$$

$$\frac{\tan 45^\circ}{\tan 60^\circ} \propto \frac{Q_{45^\circ}}{Q_{60^\circ}} = 5,1 \quad (3.4)$$

Расстояние между тарелками определено в диапазоне 3-5 мм, для того чтобы не было засора оборудования в результате образования твердых остатков. Частицы песка, находящиеся в нефти, имеют размер 0,006-0,2 мм, поэтому выбранное наименьшее расстояние 0,3 мм в 1,5 раза превышает размер самых крупных частиц песка, находящихся

в нефти. В результате соотношение $0,3$ (диаметр отверстия во втором ряду тарелок) / $0,2$ (наибольший диаметр мелких частиц песка в сырой нефти) = $1,5$ раза.

Первый ряд тарелок отличается от второго ряда тарелок наличием 6 отверстий, расположенных в головках правильной шестигранной формы. Данный выбор обоснован тем, что проведены сравнительные расчеты при разном количестве 2, 4, 6, 8, 10 и 12 отверстий (таблица 3.2).

Причина выбора мест расположения отверстий в головках правильной формы состоит в том, чтобы все частицы от центра имели одинаковое расстояние до отверстий, поскольку эти отверстия расположены на окружности.

Периметр этих правильных форм определяется следующим уравнением: $P = n \cdot a$, где: n - число отверстий; a - длина стороны многоугольника. $P=2 \cdot a_2=4 \cdot a_4=6 \cdot a_6=8 \cdot a_8=10 \cdot a_{10}=12 \cdot a_{12}$

Таблица 3.2– Число выбранных отверстий для сравнительного расчета

n	2	4	6	8	10	12	14
a_n/a_{n+2}	2	1,5	1,3	1,25	1,2	1,1	—
a_n/a_{n+4}	3	2	1,7	1,5	1,32	—	—
a_n/a_{n+6}	4	2,5	2	1,6	—	—	—
a_n/a_{n+8}	5	3	2,2	—	—	—	—
← отверстия слишком далеко друг от друга			6 более предпочтительнее чем 8		→ отверстия слишком близко друг к другу		

Расстояние между каждым из двух последовательных отверстий в случае a_2 и a_4 больше, чем в случае a_6 , в 3 и 1,5 раза соответственно. С другой стороны, расстояние между каждым из двух последовательных отверстий в случае a_6 больше, чем в случае a_8 , a_{10} , a_{12} и a_{14} , в 1,3; 1,7; 2 и 2,2 раза соответственно. Необходимо отметить, что точки 2 и 4 отверстия находятся очень далеко друг от друга, а 8, 10, 12 и 14 отверстий очень близко друг к другу. Это означает, что 2 или 4 отверстия расположены слишком далеко друг от друга и, таким образом, качество разделенных фаз снижается. Это также означает, что 8, 10, 12 и 14 отверстия расположены слишком близко друг к другу и, таким образом, существует большая вероятность получения точек механических напряжений на тонких слоях тарелок.

При 4-х отверстиях в каждой тарелке расстояния между каждыми двумя соседними отверстиями в 1,5 раза больше, чем расстояние между каждыми двумя соседними

отверстиями в случае 6 отверстий, при этом отверстия слишком далеко друг от друга (для 4-х отверстий).

При 8 отверстиях в каждой тарелке расстояние между каждыми двумя соседними отверстиями будет в 1,3 раза меньше расстояния между каждыми двумя соседними отверстиями в случае 6 отверстий. Это означает, что отверстия расположены слишком близко друг к другу (для 8 отверстий) и, таким образом, существует большая вероятность получения точек механических напряжений на тонких слоях тарелок. Здесь следует отметить, что тарелки изготовлены из дорогого антикоррозионного сплава, и они очень тонкие, поэтому создание 8 отверстий может вызвать точки механического напряжения в тарелках, которые могут вызвать процессы коррозии этих тарелок, поэтому решено сделать только 6 отверстий. Другими словами, 6 отверстий расположены на расстоянии друг от друга таким образом, чтобы не возникало никаких напряжений или механических повреждений. Учитывая, что расстояние между каждым из двух последовательных отверстий в случае а6 всего в 1,7 раза больше, чем расстояние а8, можно (но не предпочтительно из-за создаваемого напряжения) сделать 8 отверстий.

Здесь следует отметить, что тарелки изготовлены из дорогого антикоррозионного сплава, и они очень тонкие, из-за чего создание 8 отверстий может вызвать точки механического напряжения в тарелках, которые могут играть важную роль в процессы коррозии этих тарелок, поэтому решено сделать только шесть отверстий.

Выбор деления ребра усеченного конуса на две неравные части с отверстием (диаметром 0,3–0,5 мм): верхняя часть составляет 90%, а нижняя - 10% длины ребра усеченного конуса определяется по следующим расчетам: $V \cdot t = S$, где: V - скорость движения частиц одной фазы в среде под действием центробежной силы, м/с; t - время пребывания частиц жидкости одной фазы между тарелками, с; S - расстояние траектории движения частиц жидкости одной фазы между тарелками, м.

Для частиц нефтяной фазы: $V_n \cdot t_n = (90/100) \cdot l$; а для частиц водной фазы: $V_v \cdot t_v = (10/100) \cdot l$, где l - длина усеченного конуса, $t_n / t_v \propto 9$

Предполагаем, что две фазы двух жидких частиц двигаются с одинаковой скоростью, следовательно, можно сделать вывод, что времени, которое требуется частицам нефтяной фазы, необходимо в 9 раз больше, чем частицам водной фазы. Тогда за это время частицы нефти эффективно отделяются от водной фазы, что приводит к

очищению их от примесей и других фаз, и, таким образом, образуется более чистая отделенная нефтяная фаза.

Для сравнения, рассмотрим разделения ребра усеченного конуса на две равные части: верхняя часть составляет 50%, а нижняя - 50% длины ребра усеченного конуса. Это приведет к тому, что площадь поверхности разделения, через которую проходят молекулы нефтяной фазы, равна площади разделительной поверхности, через которую проходят молекулы водной фазы.

Необходимо отметить, что при выборе степени разделения ребра усеченного конуса на две неравные части: верхняя часть составляет 90%, а нижняя - 10% длины ребра усеченного конуса с отверстием (диаметром 0,3 – 0,5 мм), то площадь поверхности разделения, по которой перемещаются молекулы нефтяной фазы, в 9 раз больше, чем площадь поверхности разделения, в которой находится водная фаза молекулы воды. В результате этого разделения в соотношении 90%:10% высотой усеченного конуса, получаем нефтяную фазу с более высокой чистотой (с минимальным количеством воды) по сравнению с при соотношении 50%:50%, при меньшей чистоте нефтяной фазы.

3.2 Кинетические особенности разделения водных и углеродных смесей

Эффективное разделение нефти и воды является в течение долгого времени технической и проблемой, и особенно с задачами, связанными с очисткой нефтесодержащих сточных вод и разливов нефти [131].

Центрифугирование в нашем исследовании применялось для разделения сырой нефтяной фазы перед обработкой от сопутствующей водной фазы, а также для разделения обработанной нефтяной фазы, максимально очищенной от металлов и обогащенного катионами металлов концентрата, которые подвергаются последующей обработке в рамках серии процессов по восстановлению металлов, а также по рециркуляции сточных вод и сорбентов с использованием более экологически чистой комплексной металлургической технологии.

Стоит отметить, что среди технических предложений, которые были внесены в центробежный сепаратор, разделяющие тарелки были сконструированы таким образом,

чтобы обеспечить максимально длинный путь для смеси, что приводит к эффективному отделению нефтяной фазы с максимально возможной степенью чистоты от остальных фаз.

Извлечение металлических примесей, и перенос их из дисперсной водно-нефтяной эмульсии в водную фазу, отделенную предварительно центрифугированием, в виде суспендированных или коллоидных соединений, или даже в виде осажденных частиц [68]. Это одновременно позволяет предварительно решить производственные и экологические проблемы, возникающие в результате присутствия этих металлов, либо во время подготовки и переработки углеводородного сырья, или во время использования нефтепродуктов, что повышает эффективность почти всех операций по переработке нефти и одновременно сохранять стабильную экологическую ситуацию.

В результате, предлагаемых решений, можно более точно разделить центрифугированием водную фазу, содержащую сконцентрированные металлы (металлургический концентрат), что облегчило ее последующую обработку, и в то же время получить более чистую нефть.

Использование специального центробежного сепаратора для получения металлургического концентрата одновременно с применением разработанной технологии извлечения металлов из сырой нефти направлено на повышение эффективности процессов извлечения металлов и центробежного разделения, поскольку они дополняют друг друга, что приводит к снижению количества преждевременных отказов (оборудования и катализаторов), и аварийных остановок установок подготовки и переработки нефти на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах.

Время центрифугирования является важным параметром (кинетика процесса разделения суспензий), который необходимо учитывать, для эффективного получения разделенных фаз с заданной чистотой. Таким образом, временной фактор с учетом всех физико-химических процессов селективного разделения в объеме реактора определяет степень чистоты фракций. Как правило, необходимо более короткое время центрифугирования, поскольку оно удовлетворяет требованиям разделения в соответствии с технологической и экономической точки зрения [81].

Для оценки эффективности водонефтяного разделения изучали кинетику центрифугирования, чтобы точно определить максимальное время концентрирования металлических фаз, необходимое для достижения желаемой эффективности разделения.

Чтобы изучить влияние времени на эффективность разделения металлических фаз в объеме центробежного сепаратора, эксперименты проводились при одинаковых условиях центробежного разделения с использованием обоих типов разделяющих тарелок (одного или двух рядов специальных разделяющих тарелок).

Образцы отбирали из разделенных нефтяных фаз частотой в 1 минуту в течение всего времени центрифугирования 20 мин, и затем подвергали анализу с помощью масс-спектрометра GC2010 plus (SHIMADZU) для определения содержания воды, с последующим расчетом эффективности водонефтяного разделения.

Исходная эмульсия состоит из нефтяной фазы (образец западно-сибирской нефти) и пластовой воды с соотношением смешивания две трети нефти к одной трети воды (76% и 33%), плотностью 975 кг/м^3 , динамической вязкостью $51 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ (51 сП) для сырой нефти, и плотностью 1137 кг/м^3 , динамической вязкостью $1 \text{ МПа}\cdot\text{с}$ (1 сП) и концентрацией общих солей - 227 г / дм^3 для пластовой воды.

Метод кинематического сравнения (рисунок 3.2) показывает расчетную эффективность водонефтяного разделения, относящуюся к искомому содержанию воды в центробежно-нефтяных фазах с течением времени, и является новым методом, который предлагает более быстрое и точное водонефтяное разделение. Такой подход, позволяет определить минимальное время, необходимое для достижения достаточной эффективности центробежного разделения. Поэтому, оптимизация работы ротора центробежного сепаратора и определение времени разделения, необходимого для достижения определенной эффективности разделения, будут иметь большое значение для различных применений.

Содержание воды в разделенных центрифугированием нефтяных фазах показало ожидаемую временную зависимость при применении постоянной скорости вращения. Из полученной зависимости (рисунок 3.4) видно, что время центрифугирования имеет важное влияние на эффективность водонефтяного разделения. Определение зависимости эффективности водонефтяного разделения от времени центрифугирования доказывает необходимость управления процессом разделения для уменьшения времени центрифугирования, для снижения энергопотребления и повышения чистоты разделенных фаз.

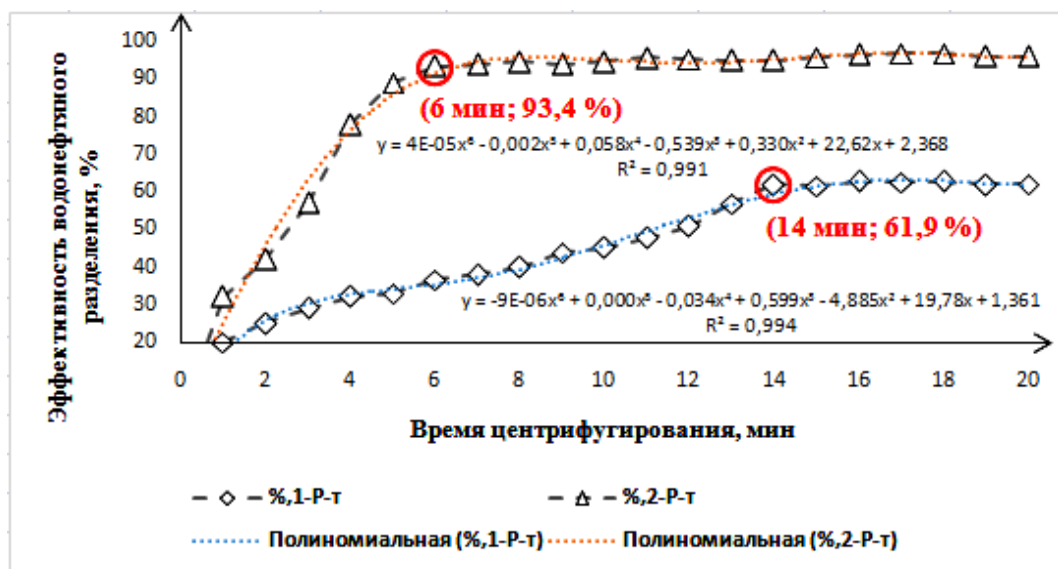


Рисунок 3.4– Зависимость эффективности водонефтяного разделения от времени центрифугирования, где 1-р-т и 2-р-т – один ряд тарелок и два ряда тарелок соответственно

Из кинетической зависимости (рисунок 3.5), видно, что эффективность водонефтяного разделения быстро возрастала в начале процесса, причем для двухрядного сепаратора, всегда была выше, чем у однорядного сепаратора, при тех же условиях: она увеличилась от 32% до 93,4% для двухрядного сепаратора, и изменялась с 20% лишь до 62,1% - для однорядного. Эффективность разделения составила 93,4% за время опыта 6 минут с использованием двухрядных разделяющих тарелок, где содержание воды, остающейся в центробежно-разделенной нефтяной фазе составляло 2,2%, в отличие от достижения эффективности разделения 61,9% в течение 14 минут, когда содержание воды, остающейся в центробежно-деленной нефтяной фазе, было 12,6% в случае одного целого ряда разделения поверхности.

Когда время центрифугирования смеси увеличивалось более чем (6 и 14) мин, эффективность водонефтяного разделения повышалась в незначительной степени для двух и одного ряда тарелок соответственно. Далее процесс стабилизируется

Можно заключить, что двухрядные разделяющие тарелки в сепараторе обеспечивают за счет скорости потоков и большей площади гравитационного разделения снижают время разделения, повышая эффективность водонефтяного разделения на 8

минут с одновременным с увеличением степени разделения на 31,5%, что приводит к снижению энергопотребления.

В случае использования центробежного сепаратора с двухрядными разделяющими тарелками не только водная фаза, но и твердая фаза (частицы песка, механические примеси взвешенные и коллоидные частицы) также могут быть отделены от водонефтяной эмульсии (двухкомпонентная дисперсионная система) вместе с водной фазой. Поскольку, эти примеси нерастворимы в нефти, их можно легко удалить вместе с водной фазой центрифугированием, как шлам. Это делает разработанную технологию универсальной, поскольку решаются задачи непрерывного и многофазного тройного разделения тяжелых смесей, так пылегазовых фракций отдельно.

Полученные результаты можно рассматривать как доказательство того, что соответствующие улучшения разделяющих тарелок ротора при той же скорости вращения могут повысить эффективность разделения и сократить необходимое время одновременно. В этом отношении разработка ротора повышает качество центробежного сепаратора.

3.3 Выводы по главе 3

Операции разделения водонефтяных эмульсий в центрифуге с направленными реактивными струями обеспечивают наряду с эффективным разделением фаз и получение металлического концентрата, снижение общего времени обработки углеводородной смеси. Разработанный перспективный способ является более экологически чистым и экономичным для переработки высокоплотных эмульсий и смесей, что подтверждается следующими выводами:

1. Технология селективного разделения металлических соединений при помощи трехфазного центробежного сепаратора для гравитационного разделения нетрадиционной углеводородной смеси металлоносной нефти, содержащей примеси металлов до 0,7% приводит к повышению производительности в 2-3 раза с увеличением степени разделения водной и нефтяной фаз.

2. Полученная кинетическая зависимость указывает на более эффективное разделение смесей, при использовании двухрядных разделяющих тарелок. Необходимое для достижения максимальной эффективности водонефтяного разделения происходит в

течение 8 минут при степени разделения 31,5%, что приводит к снижению уровня энергопотребления.

3. Зависимость степени водонефтяного разделения от времени центрифугирования доказывает необходимость управления процессом разделения для уменьшения времени центрифугирования и повышению степени чистоты разделенных фаз.

4. Разработанная технология селективного гравитационного извлечения металлосодержащих фаз из углеводородных смесей при помощи центробежного сепаратора с направленными струями обеспечивает повышение скорости процесса на 25% и эффективность извлечения металлических соединений до 85-90%.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОПУТНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

На основе перспективных способов извлечения металлов из углеводородных соединений и угольных суспензий разработаны технологические принципы экстрагирования наиболее ценных металлов и их соединений из полученных центрифугированием металлосодержащих концентратов. Детально описаны, проанализированы и обсуждены результаты экспериментов по извлечению металлов и металлических соединений из нефтяной и водной фазы сырой нефти при избирательной сорбции ванадия и никеля с использованием двух новых природных сирийских сорбентов. Проведена оценка возможности сопутствующего и селективного извлечения никеля и ванадия в процессе обессоливания тяжелого нетрадиционного сырья, после предварительной очистки электрохимическими способами.

4.1 Изучение влияния условий экстрагирования металлов и механизма взаимодействия компонентов в водной и нефтяной фазе

Обессоливание нетрадиционного сырья является одним из наиболее распространенных процессов, связанных с предварительной обработкой самого углеводородного сырья. Наличие в тяжелой нефти и песках группы черных и цветных металлов, таких как Fe, Mn, Cr, V, Ni, Cu делает очень привлекательным их избирательное извлечение [20, 21, 24, 81, 85, 86, 129]. Кроме этого, существуют технологии по производству высококачественных металлосодержащих концентратов из вторичных ресурсов [25, 94, 104, 135] таких как сырая нефть, с последующей очисткой и циркуляцией сточных вод [96, 102] с применением разнообразных гидрометаллургических, пирометаллургических и электрометаллургических процессов [144].

В настоящее время существуют проблемы рационального использования минеральных ресурсов (сырой нефти в нашем случае), утилизации промышленных сточных вод (за счет исключения сброса сточных вод в окружающую среду) и загрязнения окружающей среды (в результате сжигания нефтепродуктов с относительно высоким содержанием металлов) [115]. Междисциплинарные задачи могут быть решены за счет комплексного подхода, при котором должны быть учтены все факторы, включая

экономическую целесообразность попутного извлечения металлов через специальные экстрагирующие устройства, с целью дальнейшего селективного извлечения стратегически важных металлов.

При предварительном извлечении группы черных и цветных металлов (таких как Fe, Mn, Cr, V и Ni, Cu) из сырой нефти можно избежать серьезных проблем для нефтехимических и нефтеперерабатывающих заводов, например, таких как агрессивная коррозия, разрушение катализатора, засорение отложениями, наличие побочных реакций, которое, помимо их вредного воздействия на окружающую среду может привести к преждевременному выходу из строя оборудования и установок, и вызвать огромные экономические потери [132].

Учитывая анализ литературных данных и практический опыт [66], наиболее перспективным способом извлечения черных и цветных металлов (таких как Fe, Mn, Cr, V и Ni, Cu) из металлоорганических соединений нефтяной фазы сырой нефти, является их селективное извлечение с использованием нафтеновой кислоты [124]. Нафтеновая кислота, как поверхностно-активный материал может играть важную роль в равновесных процессах разделения и распределения [125, 128]. Экстрагированные отдельно цветные металлы и соединения из полученного металлосодержащего концентрата могут быть использованы в качестве легирующего компонента в производстве стали [130].

Предлагаемая технология включает в себя следующие последовательные процессы, как показано на рисунке 4.1. На рисунке 4.2 показана принципиальная технологическая схема по стадиям обработки растворами и кислотами, где: I - нафтеновая тетракарбоновая кислота (НТКК); II- хлорангидрид простой нафтеновой кислоты; III- олеиновая кислота; IV- перекись водорода; V- аммонийный буферный раствор; VI- разбавленная соляная кислота. Для обработки используют ЦС - центробежный сепаратор (Патент РФ № 2741305); ДВ – делительную воронку.

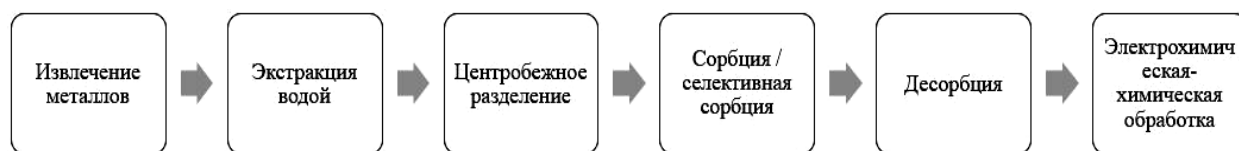


Рисунок 4.1– Последовательные процессы в разработанной технологии

Технология (рисунок 4.2) относится к способу извлечения металлов и / или металлических компонентов из нефтяной фазы сырой нефти путем ее предварительной обработки, характеризующейся использованием трехкомпонентной смеси поверхностно-активных веществ в дополнение к перекиси водорода и аммонийному буферному раствору и разбавленной соляной кислоте в различных условиях и на последовательных этапах, используя центробежный сепаратор (запатентованное решение [146]) и делительную воронку. Техническим результатом способа является высокая степень извлечения равная 83,5% металлов из нефтяной фазы (Патент РФ №2020133429).

Технический результат достигается одновременной обработкой двух одинаковых частей нефтяной фазы: водной фазы без катионов металлов и водной фазы, содержащей катионы металлов; при этом образуется две эмульсии с равными соотношениями смешивания при тех же условиях, что при использовании трехкомпонентной ПАВ смеси. Далее проводили операцию смешивания с добавлением первой половины перекиси водорода (для инициирования радикально-цепного механизма) в тех же условиях, после чего две фазы разделяются центрифугированием [146]. После этого происходило образование новой эмульсии, которую с равными отношениями смешивания между отделенной нефтяной фазой и водной фазой без катионов металлов с последующим добавлением буферного раствора и второй половины перекиси водорода, чтобы радикальный механизм продолжался в щелочной среде.

После разделения смеси центрифугированием, получали нефтяную фазу, максимально очищенную от металлов. Эти две фазы, содержащие металлы, были направлены, после обработки указанного количества разбавленной соляной кислоты, в делительной воронку, в которой органическую фазу, содержащую поверхностно-активные вещества (карбоновые кислоты), отделяли для их рециркуляции.

Неорганическая фаза представляет собой концентрат, из которого отделяют металлы известными методами [51]. Предлагаемый способ согласуется со следующей технологической схемой (рисунок 4.2) [37].

Способ извлечения осуществляется следующим образом. Трехкомпонентные добавки (1,5%; 1,5 %; и 1 % простой нафтенный хлорангидрид; сложную нафтенную кислоту и олеиновую кислоту последовательно) смешивали с 42 % равными отношениями водонефтяной эмульсии (1:1), состоящей из фазы сырой нефти и водной фазы (без

катионов металлов), при постоянной температуре 60°C в течение 1 часа и перемешивании. В другом случае, трехкомпонентные добавки (1,5 %; 1,5 %; и 1 % простой нафтенный хлорангидрид; сложную нафтенную кислоту и олеиновую кислоту) последовательно смешивали с 42 % равными отношениями смешивания водонефтяной эмульсии (1:1), где водная фаза содержит катионы металлов (пластовая вода), при нагревании (при 60°C в течение 1 часа) и перемешивании.

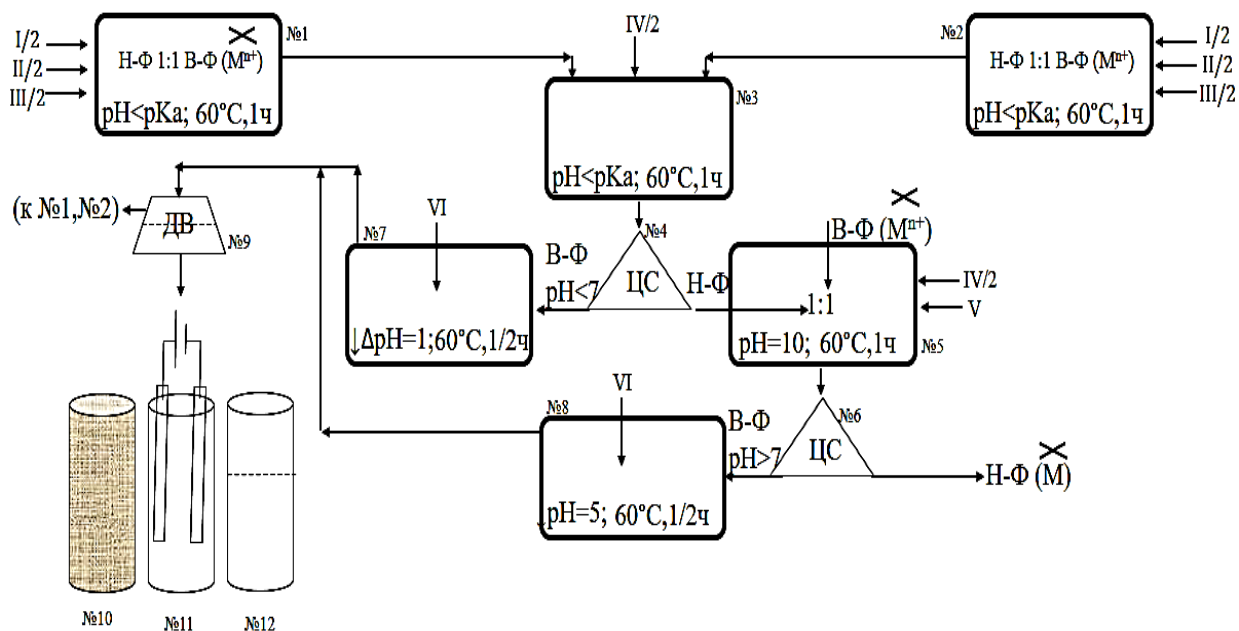


Рисунок 4.2– Принципиальная схема гидрометаллургической технологии извлечения металлов из углеводородного сырья

Содержимое на стадиях 1 и 2 добавляли в стадию 3 (рисунок 4.2), с вводом 2%-ной перекиси водорода при непрерывном перемешивании и нагревании (при 60°C в течение часа). В центробежном сепараторе на стадии 4 нефтяная фаза была разделена центробежными силами от водной фазы. Отделенная нефтяная фаза (от №4) была направлена на стадию 5, с водной фазой без катионов металлов с образованием эмульсии равными отношениями смешивания (1:1). В эту эмульсию вливали 4%-ый аммиачный буферный раствор, и вторую часть перекиси водорода 2% направляли на стадию 5 при непрерывном перемешивании и нагревании (при температуре 60°C в течение часа).

Далее смесь была отправлена в центробежный сепаратор 6 для отделения нефтяной фазы от водной фазы, по максимально возможной степени очистки от металлов, которую можно отправить в ректификационные колонны для ее дальнейшей переработки.

Отделенную водную фазу из центробежного сепаратора со стадии 4 направляли на стадию 7, и добавляли разбавленную соляную кислоту для снижения pH. На этой стадии происходили реакции карбоксилатов металла, а также алкоксидов металлов с соляной кислотой. Отделенную водную фазу из центробежного сепаратора 6 направляли на стадию 8, в которой добавляли разбавленную соляную кислоту для снижения pH до 5, при нагревании (при 60°C в течение получаса). На этой стадии проходили реакции образования гидроксидов металла, карбоксилатов металла, и также алкоксидов металлов с соляной кислотой. Затем смесь со стадии 7 и 8 направили в делительную воронку 9, где органическая фаза, содержащая карбоновые кислоты (со стадии 1 и 2), была отделена от неорганической фазы, содержащей катионы металлов в качестве металлосодержащего (металлоносного) концентрата.

В кислой среде перед добавлением разбавленной соляной кислоты раствор содержит в основном карбоксилаты металлов, алкоксиды металлов и катионы металлов (хлориды металлов). В щелочной среде перед добавлением разбавленной соляной кислоты раствор содержит в основном карбоксилаты металлов, алкоксиды металлов и гидроксиды металлов. После добавления разбавленной соляной кислоты (при слабом нагревании) происходят последующие три реакции.

Полученный металлосодержащий (металлоносный) концентрат может быть направлен на любой из следующих процессов для получения целевых металлов и / или металлических соединений: сорбционно-десорбционных процессов (адсорбции или абсорбции), электроосаждения или химических процессов (стадии 10,11 и 12)

Обоснование технологии поясняется следующими этапами, которые можно разделить на две последовательные группы:

1) Первая группа (5 стадий обработки) была направлена на поиск оптимальной комбинации соединений (метод фиксированных параметров), которые достигли самой высокой степени извлечения металлов из нефтяной фазы сырой нефти на основе карбоновых и нафтенных кислот.

2) Вторая группа (вторые три стадии обработки) была направлена на оптимизацию условий и повышения процента извлечения посредством тестирования адекватности процесса активации для каждой смеси из трех карбоновых и нафтенных кислот, используемых в первой группе.

Проведенные стадии обработки, и достигнутые результаты извлечения металлов из металлоорганических соединений из нефтяной фазы приведены на рисунках 4.3 А и Б и в таблице 4.1, из которых видно, что использование предлагаемого способа позволяет одновременно увеличить извлечение цветных и черных металлов из нефтяной фазы до 83,5% за счет их переноса в водную фазу в виде концентрата.

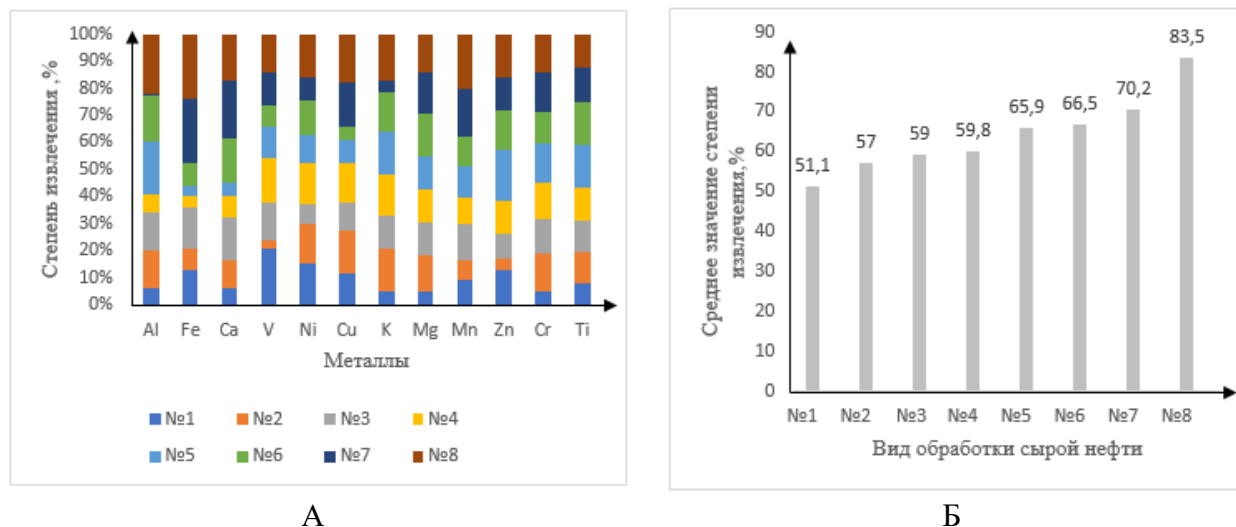


Рисунок 4.3 – Эффективность деметаллизации сырой нефти:

А – степень извлечения каждого металла в сырой нефти; Б - среднее значение степени извлечения (деметаллизации) группы всех металлов в обработанной сырой нефти

Таблица 4.1–Результаты анализа XRF-1800 деметанизационных обработок

Металл	Степень извлечения $\frac{\Delta(M)}{(M)_0} \times 100, \%$							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Al	24,8	56,2	55,2	27,3	76,5	68,4	2,4	89
Fe	48,1	28,5	56,5	15,5	13,8	32,9	88,4	88,1
Ca	26,4	41	66,5	32,7	21,4	66,9	87,2	72,2
V	70,1	10	47,1	55,4	38,2	27,3	39,5	48,2
Co	100	—	44,3	—	—	—	57	—
Ni	82,3	77,8	37,2	82,3	56,1	66	46	85,6
Cu	61,6	84,8	56,4	78,7	46,1	24,7	90,5	95
K	26,9	90,5	71,8	86,2	89	81,8	26,2	97,3
Mg	32,6	85,3	74,7	78,5	77,1	100	100	88,5
Mn	47,7	34,5	67	47,9	59,1	55,8	88,1	100
Zn	66,4	21,3	47	62,1	97,5	76,7	64	81,4
Cr	27,3	80,2	73,4	74,3	82,6	64,5	84,5	79,5

Продолжение таблицы 4.1

Ti	50,6	74,1	69,7	76,8	100	100	79,9	77,8
Sr	—	—	—	—	100	100	100	—
Zr	—	—	—	—	—	—	100	—
$\overline{\Delta M, \%} = \frac{\sum \frac{\Delta(M)}{(M)_0} \times 100}{n}$	51,1	57	59	59,8	65,9	66,5	70,2	83,5

где: $\frac{\Delta(M)}{(M)_0} \times 100, \%$ – степень извлечения каждого металла в сырой нефти, то есть нефть после обработки стала более чистой и изменила свои свойства и плотность; $(M)_0$, г/т – концентрации металлов в сырой нефти (до обработки); (M) , г/т – концентрации металлов в сырой нефти после данной обработки; $\overline{\Delta M, \%}$ – среднее значение степень извлечения всех металлов в обработанной сырой нефти.

Следует отметить, что обработка сырой нефти проводилась с использованием различных материалов и в разных условиях, и эффективность извлечения металлов оценивали путем сравнения образовавшихся масс золы от образцов равной массы и объема, предварительно обработанных нефтей. Определены оптимальные способы обработки путем сравнения остатков зольной массы (чем меньше остаток масса, тем эффективнее извлечение металлов).

В результате обработки полученных данных для дальнейшей работы были выбраны технологические параметры и соотношения смесей с учетом критерия качества и по количественному анализу остаточного содержания металлов.

Для уточнения полученных результатов из малого значения зольного остатка, образцы сырой и обработанной нефтяной фазы подвергали процессу отжига при 350°C (нагрев прекращался после прекращения самовоспламенения образцов). Это позволило определить количество металлических соединений присутствующих в углеродистых остатках посредством рентгенофлуоресцентного анализа образцов отжига на спектрометре XRF-1800.

Следует отметить, что в этом случае было фактически определено содержание металлов в углеродных остатках, при соотношении с содержанием металлов в сырой нефти, Для расчетов использовали следующее уравнение (4.1), и переводили соотношение на 1 тонну сырой нефти.

$$(M)_0, \% = \frac{m_c, \text{г}}{m_0, \text{г}} \times (M)_c, \% \quad (4.1)$$

где: $(M)_0, \%$ и $(M)_c, \%$ – процентное содержание металлов в сырой нефти и углеродных остатках соответственно; $m_c, \text{г}$ и $m_0, \text{г}$ – масса полученных углеродных остатков и масса сгоревшей сырой нефти соответственно.

Для уточнения влияния концентрации нафтенной кислоты, эксперименты, направленные на повышение степени очистки углеродных смесей от металлов (извлечение металлов из нефтяной фазы) были расширены за счет получения новых данных фазовых переходов и температуры, в зависимости влияния времени процесса на эффективность извлечения металлов (кинетическая зависимость процесса).

Влияние времени обработки на эффективность извлечения исследовали при концентрации 1%-ной нафтенной кислоты и соотношении 50%: 50%, при времени обработки смеси 60 мин. Влияние концентрации сложной нафтенной кислоты на эффективность извлечения исследовали при времени обработки 60 мин, и соотношении смешивания 1:1. Полученные результаты показаны на рисунке 4.4 (А; Б и В)[97].

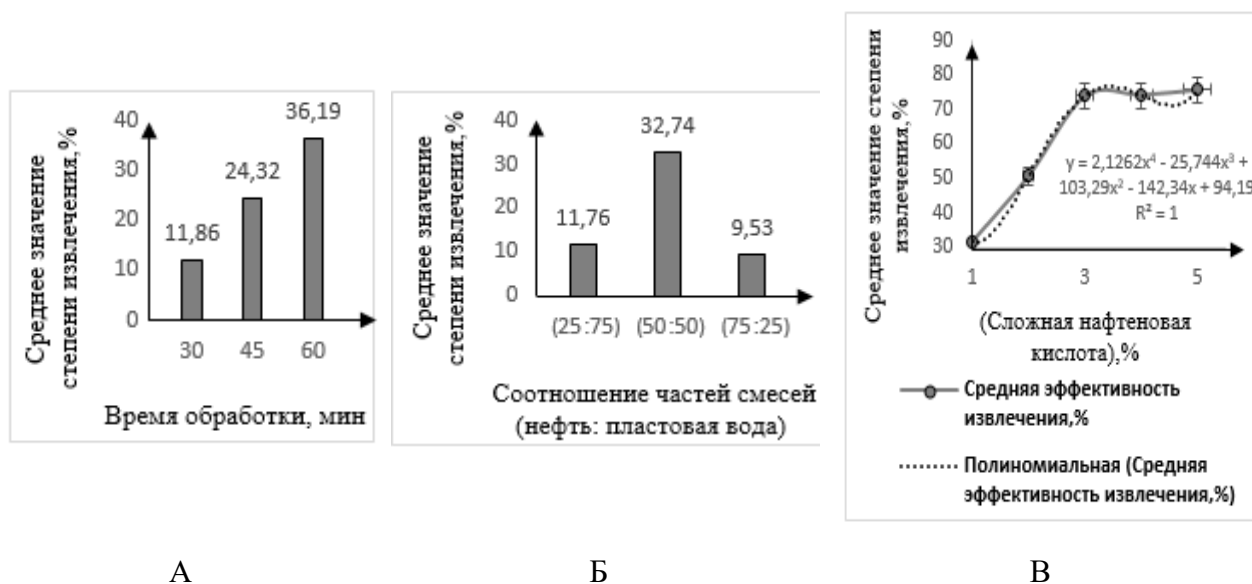


Рисунок 4.4 – Зависимость влияния времени обработки (А), соотношения частей смесей (Б) и концентрации сложной нафтенной кислоты (В) на степень (эффективность) извлечения

Из полученных результатов, можно сделать вывод, что время обработки влияет на степень извлечения. Установлено, что оптимальное соотношение смешивания смеси и

кислоты для извлечения составляет 1:1, причину более низкой степени извлечения при большем количестве нефти по сравнению с количеством воды можно объяснить сложностью переходных состояний процесса во время смешивания. Молекулы нафтенной кислоты в силу структурных особенностей, не могут быстро взаимодействовать с комплексом металлических соединений. Установлено, что при увеличении концентрации сложной нафтенной кислоты эффективность извлечения первоначально значительно увеличивается до 3%, после чего увеличение степени извлечения практически не происходит.

Данные по степени извлечения основных исследуемых металлов из нефтяной фазы сырой нефти при оптимальных условиях процесса (рисунок 4.4 (А; Б и В) представлены на рисунках 4.3 А и Б и в таблице 4.1 (№8 предварительной обработки).

Следует отметить, что во всех опытах было достаточно 60 минут для извлечения металлов даже из самых сложных металлоорганических соединений, поскольку за этот промежуток хелатные соединения и комплексообразующие вещества способны связывать химические элементы, в которых ион металла связан в устойчивую кольцевую структуру.

Известно [68], что повышение температуры смеси снижает ее вязкость и, таким образом, способствует слиянию двух фаз полученных эмульсий (что, обязательно влияет скорость реакций извлечения), поскольку относительно низкая энергия активации окислительно-восстановительных реакций иницирования, необходимая для запуска радикального механизма извлечения, может привести к образованию свободных радикалов в приемлемых количествах в очень широком диапазоне температур, включая умеренные температуры 0-50°C [68].

В связи с этим, использовали интервал температур от 50 до 60°C, в котором совпадали оба условия, необходимые для получения искомого результата: во-первых, это оптимальная вязкость и, во-вторых, необходимые условия для окислительно-восстановительных реакций иницирования радикального механизма извлечения.

Выбор аммиачного буферного раствора обусловлен тремя причинами: буферный раствор регулирует значения рН в диапазоне ± 1 рН; гидроксид аммония является единственным неорганическим основанием, у которого нет атома металла; буферный раствор изменяет свойства при нагревании, когда одного из компонентов буферной пары становится примерно на 10% меньше, чем другой. При нагревании буферного раствора

гидроксид аммония разлагается и аммиак выделяется, оставляя только соль (хлорид аммония), которая подвергается гидролизу (после выделения аммиака), и таким образом, образуется гидроксид аммония, который, в свою очередь, разлагается и выделяет аммиак (раствор превращается из щелочного в кислый).

Добавка буферного раствора к отделенной углеводородной фазе, и к водной фазой 1:1 без катионов металлов в дополнение к перекиси водорода приводит к образованию комплекса непрореагировавших молекул карбоновой кислоты (нафтенная и олеиновая кислоты), и переходу в карбоксилат аммония (олеат и нафтенат) – по механизму $\text{RCOOH} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{RCOO}^- \cdot \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$. Оксирадикалы, как активные химические вещества, содержащие активные атомы кислорода вступают в реакцию извлечения из металлоорганических соединений из нефтяной фазы по радикальному механизму с образованием гидроксидов металлов, карбоксилатов металлов или алкоксидов металлов. Когда карбоновых кислот нет, а есть только олеат и нафтенат, то через межфазную поверхность происходит переход в основную объемную нефтяную фазу, поэтому, карбоксилаты присутствуют в обоих случаях.

В нашем случае, влияние олеиновой кислоты по отношению к нафтенной тетракарбоновой кислоте в на второй стадии очень важна, поскольку она создает дополнительный эффект для образования нафтенатов металлов из нефтяной фазы с ингибирующим эффектом из водной фазы.

Таким образом, олеиновая кислота снижает значение pH водной фазы, и значение pH становится меньше, чем pKa нафтенной тетракарбоновой кислоты. Дальнейшее понижение значения pH уменьшает степень диссоциации молекул нафтенной тетракарбоновой кислоты, что и снижает возможность образования нафтенатов металлов из катионов металлов в водной фазе, увеличивает образование нафтенатов металлов через стадию извлечения атомов металлов из нефтяной фазы из-за избытка недиссоциированных частей нафтенной тетракарбоновой кислоты по сравнению с нафтенатными анионами. С другой стороны, олеиновая кислота имеет относительно высокую молекулярную массу, она в 4,4 раза меньше, чем используемая нафтенная тетракарбоновая кислота $[1230 \text{ (г/моль)} / 282 \text{ (г/моль)} = 4,4 \text{ раза}]$. Молекулы олеиновой кислоты намного меньше [51], и, поэтому, они быстрее перемещаются, диффундируют и диспергируются, чтобы достичь межфазной поверхности двух фаз в качестве

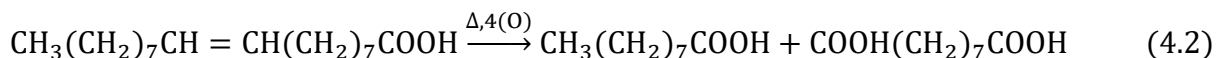
катализаторов. В этом случае, молекулы олеиновой кислоты препятствуют поступлению недиссоциированных молекул нафталиновой тетракарбоновой кислоты к межфазной границе, а молекулы олеиновой кислоты облегчают поступление образовавшихся нафтенатов металлов из нефтяной фазы в межфазную поверхность, поскольку они имеют большее сродство к водной фазе, чем олеиновая кислота [50].

Учитывая особенности **молекулярной структуры** олеиновой кислоты, которая имеет длинную цепь (18 углеродных цепей) с одинарной неполярной цис-двойной связью (π -связью), и вызывает изгиб углеродной цепи в форме «<», в то время как молекулярная структура нафтеновой тетракарбоновлй кислоты имеет две длинные параллельные идентичные цепи, разделенные очень коротким сшитым углеводородным мостиком (состоящим только из двух атомов углерода) с четырьмя функциональными карбоновыми группами на четырех концах двух параллельных цепей [50]. Две цепи содержат шесть насыщенных колец (по три насыщенных кольца в каждой из двух параллельных цепей), что увеличивает гидрофобность этой нафтеновой кислоты.

Следует отметить, что нафтенаты металлов могут образовываться из катионов металлов в водной фазе [79, 89], только если pH водной фазы превышает значение pK_a нафтенowych кислот.

Учитывая особенности структур, используемых в исследовании кислот, можно заключить, что наиболее предпочтительное расположение является для молекул олеиновой кислоты, которая находится на межфазной поверхности. Для молекул тетракарбоновой кислоты, которая находится в основной объемной нефтяной фазе, нафтенаты металлов образуются в результате реакции извлечения, и наиболее предпочтительное их положение находится на межфазной поверхности для того, чтобы вытеснить молекулы олеиновой кислоты, и заменить их нафтенатами металлов.

Можно заключить, что олеиновая кислота, молекулы которой выступают в роли ингибитора образования металлов нафтенатов из водной фазы, с другой, способствуют образованию металлов нафтенатов из нефтяной фазы. Другую дополнительную функцию олеиновая кислота может играть через потенциальное окисление ее двойной связи по радикально-цепному механизму, что приводит к образованию двух карбоновых кислот [моно- и дикарбоновых кислот], что положительно влияет на извлечение металлов из нефтяной фазы по следующему механизму(4.2):



Проведенные эксперименты подтвердили наиболее вероятные механизмы для технологических стадий и определили реакции, ответственные за процесс извлечения металлов из металлоорганических соединений нефтяной фазы.

Определены механизмы извлечения металлов из металлоорганических соединений:

1) механизм нуклеофильного замещения; 2) кислотно-щелочной механизм; 3) радикальный механизм с помощью оксирадикалов (активные кислородные анионы или радикалы). Эти механизмы дополняют друг друга, а применяемые условия направлены на улучшение результатов процесса извлечения металлов, особенно из металлоорганических соединений в нефтяной фазе сырой нефти.

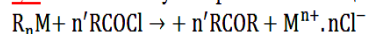
Металлы и/или металлические компоненты извлекаются в виде различных химических соединений, таких как хлориды металлов, карбоксилаты металлов и гидроксиды металлов, которые, в свою очередь, переносятся из нефтяной фазы в водную фазу либо в виде растворенных соединений, суспендированных соединений или отложений, которые разделены водной фазой [49]. Следует отметить, что коллоидные частицы (комплексы нафтенной кислоты и металлов в нерастворенной форме) в полученной дисперсной фазе могут быть отделены центрифугированием [49].

Общие химические реакции, которые происходят во время попутного извлечения металлов предварительного из нефтяной фазы сырой нефти, могут быть представлены в виде последовательных этапов, соответствующих **технологической схеме** (рисунок 4.13).

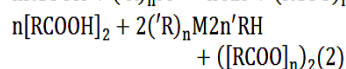
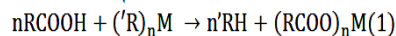
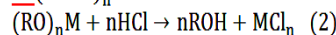
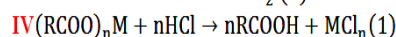
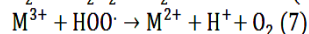
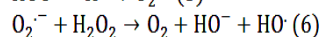
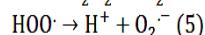
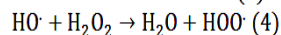
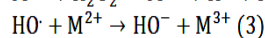
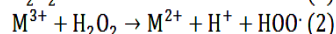
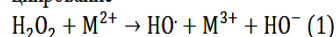
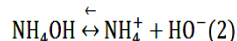
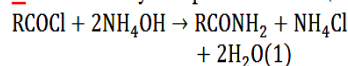
Подробно рассмотрим механизмы.

Механизм нуклеофильного замещения.

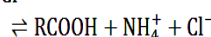
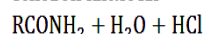
Поскольку, хлорангидриды карбоновой кислоты являются наиболее реакционноспособными производными карбоновых кислот, а электроотрицательный атом хлора притягивает электроны к нему по мостиковой связи C-Cl, это делает карбонильный углерод более электрофильным. Это облегчает нуклеофильную атаку, в дополнение к тому факту, что Cl⁻ отличная уходящая группа, что делает этот шаг быстрее. Хлорангидрид простой нафтенной кислоты вступает в реакцию с металлоорганическими соединениями в нефтяной фазе по механизму нуклеофильного замещения, с переходом в кислую среду, как показано на этапе **I,II**(рисунок 4.13), как показано на рисунке 4.5.

II - Механизм нуклеофильного замещения

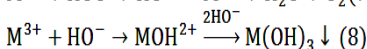
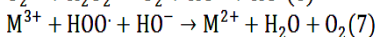
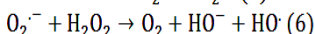
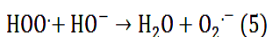
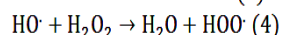
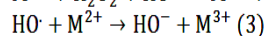
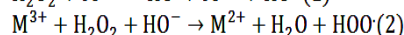
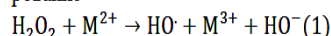
-Кислотно-щелочной механизм

**III - Окислительно-восстановительное иницирование****V - Механизм нуклеофильного замещения**

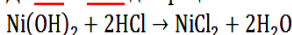
-Кислотный гидролиз амидов простой нафтенной кислоты



-Окислительно-восстановительное иницирование

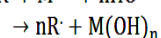
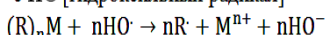


До VII и VIII десорбция никеля

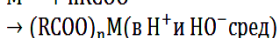
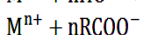
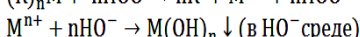
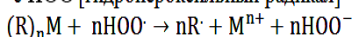


*Радикальный механизм для III, V в обеих средах

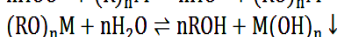
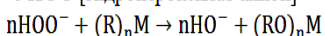
-с HO[гидроксильный радикал]



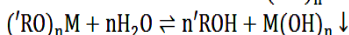
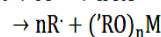
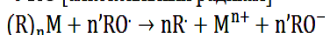
-с HOO[гидропероксильный радикал]



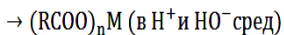
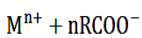
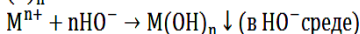
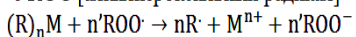
-с HOO[гидропероксидат анион]



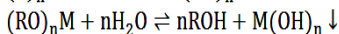
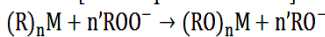
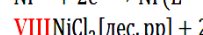
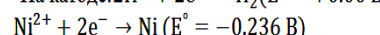
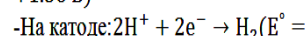
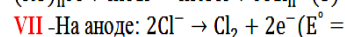
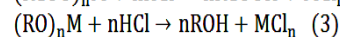
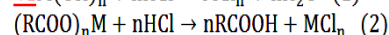
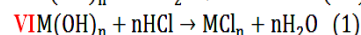
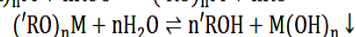
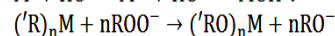
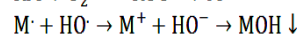
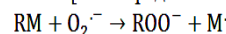
-с RO[алкоксильный радикал]



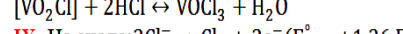
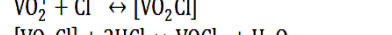
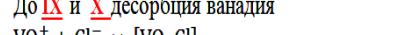
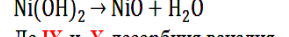
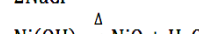
-с ROO[алкипероксильный радикал]



-с ROO[алкипероксидат анион]

-с O_2^- [анион-радикальный кислород]

До IX и X десорбция ванадия



X Общая реакция:

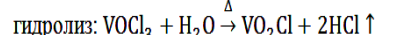
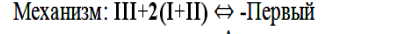
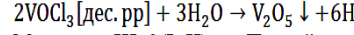
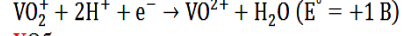
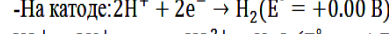


Рисунок 4.5 – Массив реакций различных стадий попутного селективного извлечения

ванадия и никеля

Реакция между хлорангидридами карбоновой кислоты и аммиаком с механизмом нуклеофильного замещения переходит в активную фазу, когда количество гидроксида аммония уменьшается в результате его взаимодействия с хлорангидридом карбоновой кислотой. В результате, увеличение количества хлорида аммония, отражается на степени диссоциации гидроксида аммония, которая снижается при избытке соли NH_4^+ и компенсировать недостаток в основании NH_4OH (компонентах буферного раствора), который увеличивает значение pH как показано на этапе V рисунки 4.13.

Потенциальный гидролиз амидов $R-CO-NH_2$ (простой нафтенной кислоты): кислотный гидролиз амидов простой нафтенной кислоты $R-CO-NH_2$ может происходить после добавления HCl при нагревании. Амиды гидролизуются в присутствии

разбавленной соляной кислоты при нагревании, где HCl действует как катализатор реакции между амидом и водой. В результате карбоновая кислота (или простая нафтенная) образуется вместе с катионами аммония как показано на этапе V. По-видимому, соляная кислота выполняет двойную функцию. В начале, она действует как катализатор в реакции между амидом и водой, в результате которой образуется карбоксилат (нафтенат) аммония, а далее реагирует с карбоксилатом (нафтенатом) аммония с образованием карбоновой (нафтенной) кислоты.

Кислотно-щелочной механизм: карбоновые кислоты (сложная нафтенная кислота и олеиновая кислота) вступают в реакцию с металлоорганическими соединениями в нефтяной фазе по механизму кислотно-щелочного механизма в кислую среду как показано на этапе I, Рисунки 4.13. Где R^- карбанион металлоорганических соединений является более сильным основанием и может удалить протон из карбоксильной группы более сильной кислоты RCOOH (нафтенной кислоты), что приводит к образованию более слабого сопряженного основания $(\text{RCOO})_n\text{M}$ (нафтенат металла) и более слабой сопряженной кислоты (углеводорода) RH . Известно, что молекулы нафтенной кислоты образуют димеры, реакция извлечения атомов металлов нафтенной кислотой в виде димеров может быть записана как показано на этапе I, Рисунки 4.13.

Радикальный механизм начинается, когда металлоорганические соединения окисляются по радикально-цепочному механизму при относительно низких температурах как в кислой, так и в щелочной среде, благодаря особой характерной природе связи углерод-металл, которая отличается от остальных связей в углеводородах.

Выбор перекиси водорода в сочетании с катионами металлов, присутствующими в водной фазе (пластовая вода или сточные воды от обессоливания сырой нефти), в качестве активатора смеси для извлечения металлов из металлоорганических соединений, благодаря радикальному механизму. Таким образом, причиной добавления перекиси водорода при наличии катионов металлов в водной фазе является инициирование радикально-цепного механизма извлечения атомов металлов из металлоорганических соединений нефтяной фазы. Для обоих случаев ввода перекиси водорода обоснован тем, чтобы радикально-цепной механизм происходил в обеих средах.

Окислительно-восстановительное инициирование, также известное как окислительно-восстановительный катализ, или окислительно-восстановительная

активация, обычно используется для инициирования полимеризации, основанной на радикалах, образующихся в ходе реакции окисления-восстановления [49]. Основным преимуществом окислительно-восстановительного инициирования является то, что их относительная меньшая энергия активации реакции может приводить к образованию радикалов с приемлемыми количествами в очень широком диапазоне температур, включая инициирование при умеренных температурах 0-50°C и даже ниже. В кислой среде: реакция инициирования является первой реакцией, которая приводит к образованию гидроксильного радикала, а другие реакции являются побочными реакциями как показано на этапе **III**. В основной среде реакция инициирования является первой реакцией, которая приводит к образованию гидроксильного радикала, а другие реакции являются побочными реакциями. Помимо реакции образования гидроксида трехвалентного металла в основной среде как показано на этапе **V**. В результате этих реакций инициирования были получены необходимые оксидрадикалы для взаимодействия с металлоорганическими соединениями по радикальному механизму.

Влияние окислительно-восстановительного инициирования на радикально-цепной механизм для извлечения металлов из металлоорганических соединений: при окислительно-восстановительном инициировании происходит ряд реакций. Основной реакцией является любая реакция, которая образует радикал; вторичная реакция – это любая реакция, которая потребляет радикал без образования нового радикала; и нейтральная реакция – это любая реакция, которая потребляет (поглощает) радикал и образует новый радикал. Поскольку двухвалентные катионы имеют низкую концентрацию в водной фазе, они в основном участвуют в реакции на этапах **III** и **V**, и, следовательно, реакция 3 на этапах **III** и **V** имеет очень малую вероятность. Другими словами, чем выше концентрация двухвалентных катионов в используемой водной фазе, тем выше вероятность побочной реакции 3, и чем ниже концентрация двухвалентных катионов в использованной водной фазе, тем меньше вероятность вторичной реакции 3. Двухвалентные катионы имеют низкую концентрацию в водной фазе, а трехвалентные катионы, полученные в результате реакции 1 на этапах **III** и **V**, ее продукты будут в основном вступать в реакцию 2 на этапах **III** и **V**, что и приводит к образованию радикала), и, таким образом, вероятность реакции 7 на этапах **III** и **V** очень мала. Другими словами, чем выше концентрация двухвалентных катионов в использованной водной фазе,

тем выше вероятность побочной реакции 7, а чем ниже концентрация двухвалентных катионов в использованной водной фазе, тем меньше вероятность возникновения побочной реакции 7. Первая стадия механизма радикальной цепи началась на 3-ей стадии (рисунок 4.1) в кислой среде, при добавлении первой половины перекиси водорода и продолжилась на стадии 5 уже в щелочной среде, при добавлении второй половины перекиси водорода через последовательный цикл химических реакций, включая промежуточные радикалы, радикал-ион, и анионы для окислительно-восстановительного инициирования для радикально-цепного механизма, как и в следующих взаимодействиях в двух средах, соответственно, как было показано на этапах III и V для обеих сред.

4.2 Обоснование выбора сорбентов для избирательно извлечения ванадия и никеля из металлсодержащего концентрата

Соединения ванадия и никеля, которые присутствуют в углях и углеводородном сырье, очень привлекательны для их переработки с учетом возможности их извлечения. Для избирательного извлечения металлов и их соединений в качестве сорбента могут быть использованы природные или модифицированные глины. Это слоистые алюмосиликаты; смолы и / или электролиты, для их электроосаждения [78, 92, 120, 137, 138, 143].

Ванадий является стратегическим металлом и имеет широкое применение как в цветной и черной металлургии. С другой стороны ванадий играет негативную роль в процессах переработки сырой нефти, принимая во внимание, что концентрация ванадия в сырой нефти может достигать 0,1-0,2%. Например, известно, что ванадий быстро дезактивирует процесс катализа, особенно при каталитическом крекинге.

Концентрации никеля в целом варьируются в пределах 250-450 г/т в сырой нефти. Не смотря на эти относительно небольшие концентрации, никель может вызвать много проблем, в частности, «отравления» катализаторов, и активизировать нежелательные параллельные реакции, например, карбонизации с понижением качества остаточных продуктов (кокса и полукокса). Кроме этого, именно никель влияет на коррозионные процессы при переработке нефтей в нагревательных печах.

Были проведены периодические эксперименты для получения наилучших результатов путем последовательного варьирования параметров, при которых достигаются оптимальные условия для сорбции ванадия и никеля путем изучения шести

различных параметров, влияющих на сорбционную способность ванадия и никеля. В результате максимальная сорбционная способность ванадия и никеля составила 87,5% и 91,3% последовательно при заданных оптимальных условиях. Из десорбционного раствора последовательно химическим способом и электрохимическим осаждением на медном катоде были извлечены 15,6% (с чистотой 99,3%) оксида ванадия V_2O_5 , и 7,6% (с чистотой 97%) никеля Ni и 11,5% (с чистотой 79%) оксида NiO.

На первом этапе проводили опыты без модифицирования (сирийской глины, сирийской смолы) с отношением 1:1 при следующих условиях: 25°C и 50 об/мин для 1 час и 7 рН. Результаты экспериментов приведены в таблице 4.2, где сорбционная способность извлечения соединений никеля и ванадия была 76% и 69,8% соответственно.

Было проведено шесть этапных экспериментов (рисунки 4.8 и 4.9) по изучению 6 параметров, влияющих на сорбционную способность, как ванадия, так и никеля, в при изменении значения одного параметра на каждом этапе эксперимента, при достижении максимальной сорбционной способности. В результате установлено, что сорбционная способность при извлечении соединений никеля и ванадия повышается на 15,26% и 17,69% соответственно.

Благодаря использованию природных сорбирующих смесей, сирийской глины модифицированной NaOH, и сирийской смолы (без модифицирования) с тонкоизмельченным стеклом. Самое высокое значение сорбционной способности для никеля достигается 91,3% при использовании сорбционной смеси 25% стекло и 75% глины, в интервале температур 65-75°C, в течении 3 ч обработки, при перемешивании 150 об / мин и рН-среды равной 9. Для ванадия она достигается 87,5% при тех же соотношениях сорбента 25% стекло и 75% смола, при времени перемешивания 3 часа, но при рН равной 3.

Для сирийской церковной смолы (ладан) был проведен термический анализ с использованием комбинированного термогравиметрического анализирующего устройства и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA / DSC1 NTMX1 (рисунок 4.6). Результаты TGA (рисунок 4.6) показывают, что компоненты смолы являются нелетучими, потому что летучие органические соединения действительно малы – менее 1%, так как при повышении температуры компоненты подвергаются процессам разложения из-за уменьшенной потери веса. Производная кривая потери веса показывает точку, в которой

потеря веса наиболее очевидна при 340°C. В конце нагревания при 600°C остается только около 3% массы образца. Исследование примесей, выполненное с использованием газового хромато-масс-спектрометра GCMS-QP 2010 S) (рисунок 4.7), показывает, что существует три основных примеси: две из них представляют собой алкилфталаты (диэтил и диизооктил с пиками 6 и 28), они обычно выделяются из пластиковых материалов или изделий, а третий – янтарный синтетический мускус (пик 14).

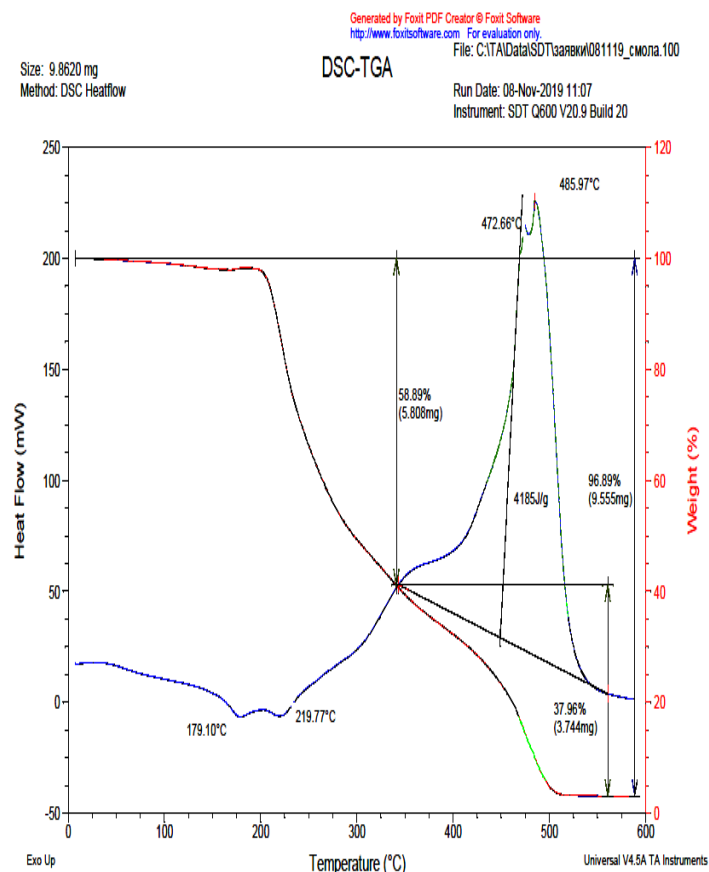


Рисунок 4.6– Спектр термического анализа сирийской церковной смолы (ладана)

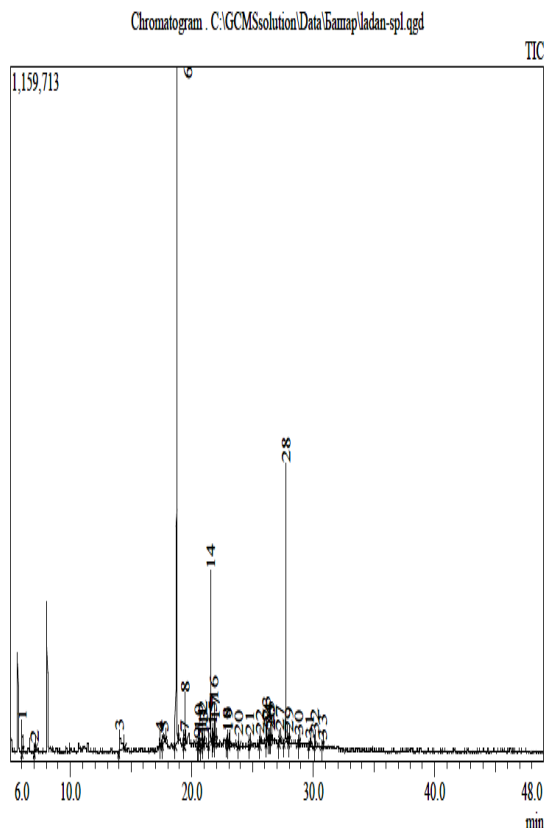


Рисунок 4.7 – Газовый хромато-масс-спектрометр

Таблица 4.2 – Эффективность сорбции, % с использованием смеси сорбентов из сирийских глины и смолы

Металл	Концентрат, мг / дм ³	Концентрат после сорбции, мг/дм ³	Эффективность сорбции, %
Al	610	116,5	80,9
Fe	1479,2	468,17	68,3
Ca	229,8	48,42	78,9
V	10,93	3,3	69,8
Co	—	—	—
Ba	—	—	—
Na	—	—	—
Ni	68,71	16,46	76
Cu	47,3	19,35	59,1
K	593,4	213,6	64
Mg	322,7	73,25	77,3
Mn	27,1	13,29	50,9
Zn	64,81	52,89	18,4
Cr	164,7	61,27	62,8
Ti	62,4	18,53	70,3
Sr	—	—	—
Zr	—	—	—

Следует отметить, что смолу использовали без дополнительной активации, в то время как глину подвергали поверхностной активации. Стекло измельчали до порошка 800 мкм. Поверхностная активация глины проводилась с использованием трех растворов (50 мл, 1 М (моль / л), 1 г глины) HCl, H₂SO₄ и NaOH по отдельности при непрерывном перемешивании при комнатной температуре в течение 24 часов. Сорбционную способность стандартного раствора хлорида никеля (1 N) тестировали с использованием каждой из этих активированных глин. В соответствии с полученными результатами было обнаружено, что активированная глина с добавлением NaOH обладает самой высокой сорбционной способностью по сравнению с активированной глиной с добавками HCl и H₂SO₄ (60%, 48% и 37% последовательно), что привело к более приоритетному использованию глины, активированной с NaOH для экспериментов сорбции соединений металлов из полученного ранее концентрата.

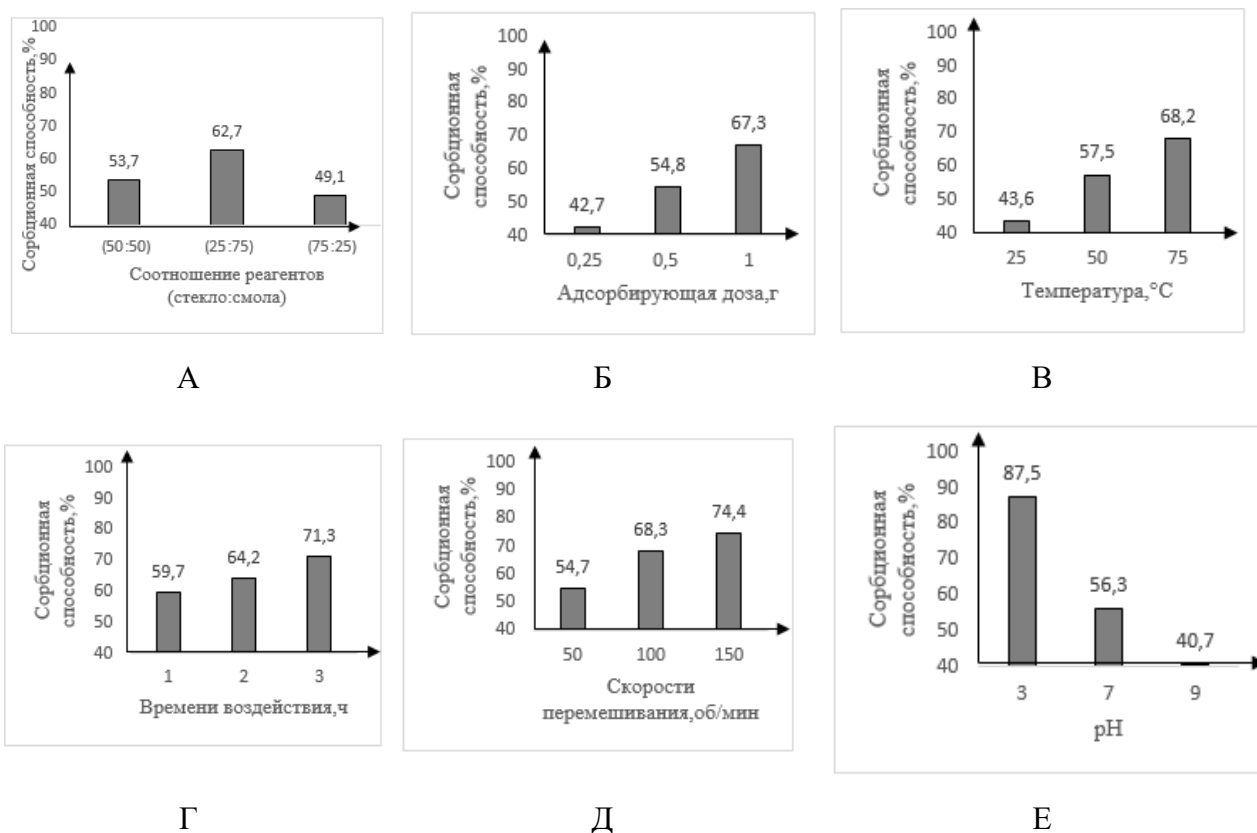


Рисунок 4.8 – Влияние соотношения реагентов, адсорбирующей дозы, температуры, времени воздействия, скорости перемешивания и pH на сорбционную способность ванадия

Видно, что величина pH-среды концентрата играет значительную роль для сорбционной способности ванадия и никеля (рисунки 4.9 и 4.10). Установлено, что сорбция ванадия была предпочтительнее при pH 3, где положительно заряженные катионы VO_2^+ пентавалентного ванадия диоксованадия были доминирующими, в то время как при pH 9 отрицательно заряженные анионы пентавалентного ванадата VO_3^- были доминирующими. Катионы пентавалентного ванадия могут избирательно участвовать в катион- π (ароматических электронах) взаимодействиях, что является основной причиной, которая удерживает полученную сорбированную структуру, хотя сорбция никеля была предпочтительнее при pH 9 (где поверхностно-активированная глина и стекло имеют значительный отрицательный заряд), в результате поверхностного осаждения гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2(\downarrow)$ на поверхности сорбирующей смеси из-за его низкой растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}} = 2,0 \times 10^{-15}$) по сравнению с величиной pH-среды 7 или 3.

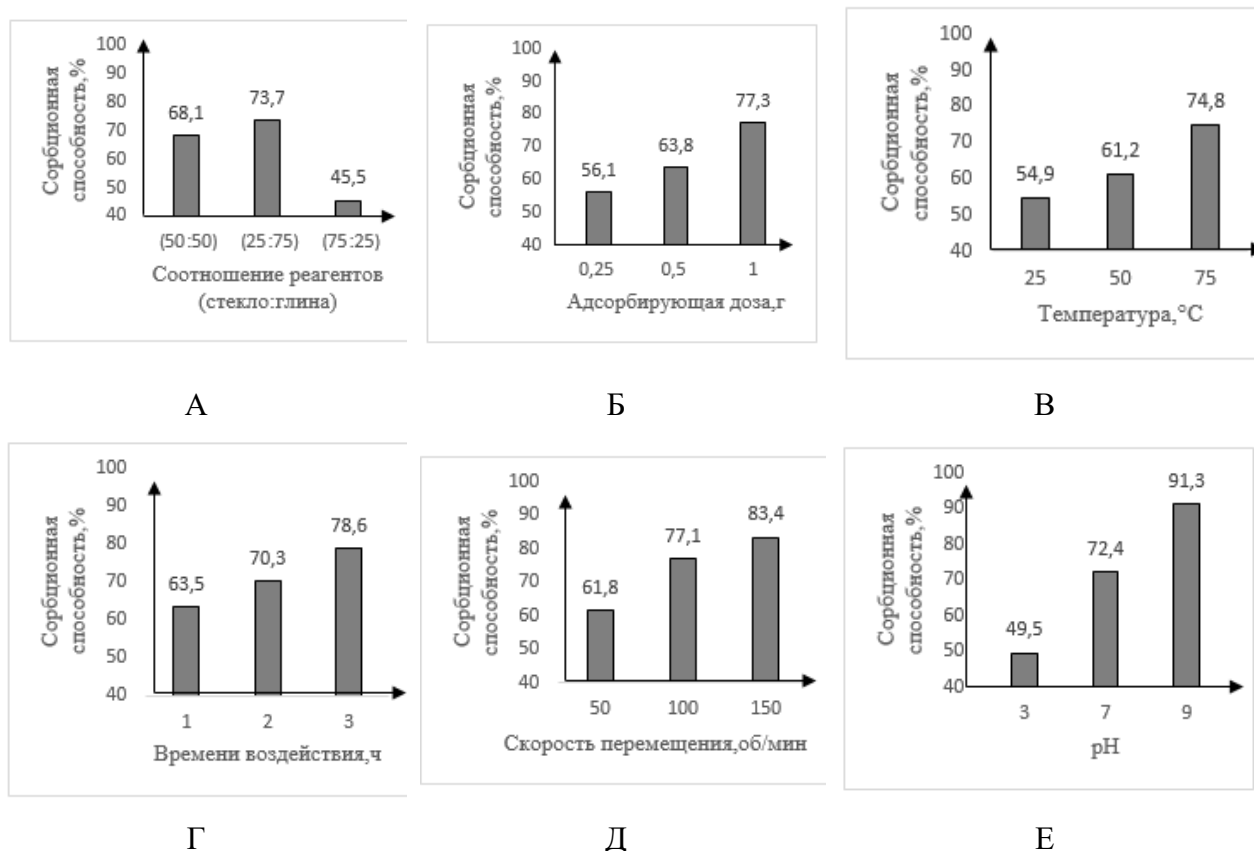


Рисунок 4.9– Влияние соотношения компонентов смеси, адсорбирующей дозы, температуры, времени воздействия, скорости перемешивания и pH на сорбционную способность никеля

Недостатком, для условий при сорбции оксида никеля, является возможность сопутствующего осаждения $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, поскольку сходности их свойств и растворимости ($K_{\text{sp}} = 1,0 \times 10^{-15}$ и $8,0 \times 10^{-16}$ соответственно) [83].

Следует отметить, что сирийская природная глина электрически нейтральна, но поверхность силикатных слоев, образующих структуру глины, приобретает отрицательный поверхностный заряд, когда глина погружается в воду, из-за последующей диссоциации концевых силанольных групп $\text{Si} - \text{O} - \text{H} \leftrightarrow \text{Si} - \text{O}^- + \text{H}^+$, то же самое происходит и для стекла.

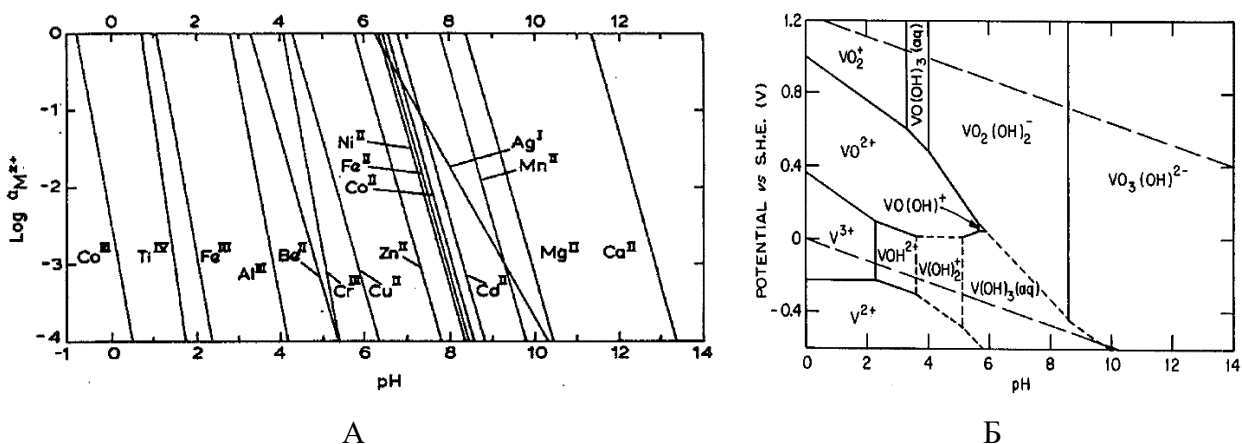


Рисунок 4.10 – Влияние pH-среды на осаждение гидроксидов металлов (А), и зависимость между величиной потенциала (относительно стандартного водородного электрода (SHE) ($E^\circ = 0,000$ В) и активностью $\text{H}^+ = 1$ моль) и pH-средой для ионов ванадия

Необходимо отметить, что используемая смола имеет высокую молекулярную массу с полимерной или полуполимерной структурой, содержащей много ароматических колец (в которых делокализованные π -электроны) в дополнение ко многим карбоксильным функциональным группам. Таким образом, межмолекулярные силы – это нековалентные взаимодействия, которые происходят между разными молекулами, а не между разными атомами одной и той же молекулы. Нековалентные взаимодействия имеют решающее значение, и они могут играть важную роль в сохранении трехмерных структур больших молекул, таких как наша смола. Связь между катионом пентавалентного ванадия и ароматическими π -электронами может происходить, либо через катион- π -взаимодействие, которое имеет нековалентный характер, или через совместное участие π -электронов с свободными d-орбиталями, которое имеет высоко ковалентный характер. Нековалентное взаимодействие отличается от ковалентной связи тем, что оно не включает в себя спаривание (совместного участия) электронов и требует гораздо меньше энергии [98]. Катион- π -взаимодействие представляет собой нековалентное молекулярное взаимодействие между гранью ароматических π -электронов и соседним (электростатически) катионом. Это взаимодействие является примером нековалентной связи между монополюсом (катион) и мультиполями (ароматическая π -система) [150].

Другими словами, катион- π -взаимодействия заключаются в том, что положительный заряд катиона взаимодействует с ароматическими π -электронами высокомолекулярной структуры смолы. Термин «нековалентный» охватывает широкий спектр привлекательных и отталкивающих взаимодействий, когда электростатические взаимодействия (ион-ион, ион-диполь), π - взаимодействия (π - π , катион- π , анион- π), силы Ван-дер-Ваальса (диполь -диполь, диполь-индуцированный диполь, лондонские дисперсионные силы), водородные связи и гидрофобные эффекты [98]. Такие типы взаимодействия, после проведенного анализа, вместе с указанием их приблизительной прочности приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3– Сравнение прочности ковалентной связи с другими нековалентными взаимодействиями

Вид взаимодействия	Прочность (кДж / моль)
Ковалентная связь	350-950
Ион-Ион	100-350
Кулон	250
Ион-Диполь	50-200
Диполь-Диполь	≤ 50
Водородная связь	≤ 120
Катион- π	≤ 80
π - π стэкинг-взаимодействие	≤ 50
Вандер Ваальс Сил	≤ 5
Гидрофобные взаимодействия	труднодоступный
Металл-лиганд	0-400

Механизм сорбции катиона пятивалентного ванадия (VO_2^+) на высокомолекулярную структуру смолы тесно связан с нековалентными взаимодействиями, за счет комплексообразования нековалентного комплекса катион- π -типа, где ароматические π -электроны (в полимерном или полуполимерном сорбенте) действуют как хелатирующие агенты. Этот механизм известен [98], поскольку катионы щелочных металлов, щелочноземельных металлов, переходных металлов и лантаноидов могут проявлять поведение для катион-ароматических π -электронов комплексообразования, что является основной причиной сохранения получаемой сорбирующей структуры. Принимая во внимание, что пятивалентный ванадий не имеет d -электроны для совместного участия с π -электронами, когда нековалентная связь более вероятна, потому что при ней требуется меньше энергии по сравнению со ковалентной

связью. Другими словами, если образуется ковалентный катион- π комплекс катионы пентавалентного ванадия были бы настолько тесно связаны, что их (катионы) десорбция необратимо повредила сорбент. Это доказывает, что образующийся комплекс нековалентен. Силанольные группы SiOH из аморфного силиката в стекле могут играть очень важную роль посредством водородных связей с функциональными карбоксильными группами, в качестве заместителей, непосредственно связанных с ароматическими кольцами в смоле, или в качестве групп, удаляющих электроны, чтобы изменить их способность к вытаскиванию (удалению) ароматических электронов, что увеличивает вероятность образования катион-ароматических π -электронов комплекса. Как и в других нековалентных взаимодействиях с участием ароматических систем, катион- π -взаимодействие включает существенный электростатический компонент. Связи диполей $C^{\delta-}—H^{\delta+}$ каждого ароматического кольца в использованной смоле объединяются, образуя область отрицательного электростатического потенциала на поверхности π -системы. Таким образом, простая электростатика облегчает естественное притяжение катионов пентавалентного ванадия к поверхности колец ароматических π -электронов в полимерной или полуполимерной смоле, которые и представляют собой электростатическое взаимодействие (рисунок 4.11).

Взаимодействия между катионами пентавалентного ванадия и ароматическими π -электронами в основном регулируются электростатикой со значительным вкладом концевых силанольных групп аморфных силикатов в стекле посредством водородных связей с функциональными карбоксильными группами (заместителями в ароматических кольцах смолы) для предотвращения или, по крайней мере, уменьшения их эффект вытаскивания (удаления) электронной плотности, в дополнение к очень ограниченному эффекту спаривания (совместного участия) электронов, которым можно пренебречь.

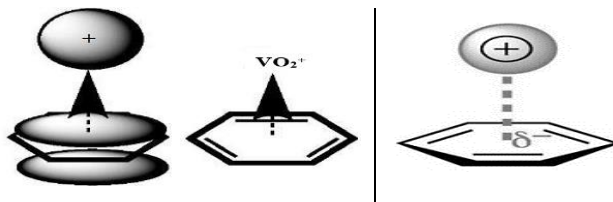


Рисунок 4.11– Механизм образования комплекса

В то же время, как процесс десорбции разбавленным водным раствором соляной кислоты 0,1 М HCl (рисунок 4.12) происходит в соответствии с притяжением катионов

пятивалентного ванадия к хлорид-анионам, где ионы объединяются с образованием окситрихлорида ванадия VOCl_3 через промежуточную стадию $[\text{VO}_2\text{Cl}]$, которое продолжает взаимодействовать с соляной кислотой как показано на этапе VIII на рисунке 4.13, а процесс десорбции происходит при растворении осажденного гидроксида никеля с поверхности сорбирующей смеси.

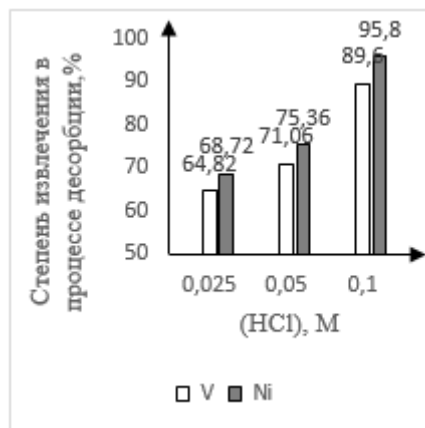


Рисунок 4.12– Влияние концентрации кислоты HCl на эффективность десорбции ванадия и никеля

Не смотря на критическую роль катион- π -комплексов, основы их нековалентных взаимодействий недостаточно хорошо изучены на фундаментальном уровне, что не позволяет точно оценить их вклад, и затрудняет правильное включение этих взаимодействий в процессы сорбции-десорбции.

Можно сделать вывод, что процесс адсорбции (сорбции) происходит в соответствии с комплексообразованием катионов пятивалентного ванадия с ароматическими π -электронами в полимерной или полуполимерной структуре смолы, в дополнение к роли концевых силанольных групп стекла в отвлечении карбоксильных заместителей на ароматические кольца смолы отводят электронную плотность.

4.3 Особенности электрохимической и химической обработки десорбционного раствора для селективного разделения ванадия и никеля

Для извлечения ванадия и никеля из полученного десорбционного раствора были проведены электрохимические и химические эксперименты. Полная технологическая

схема попутного извлечения металлов из нефтяной фазы сырой нефти с химическими и электрохимическими обработками десорбционного раствора с примененными условиями и полученными результатами показана на рисунке 4.13.

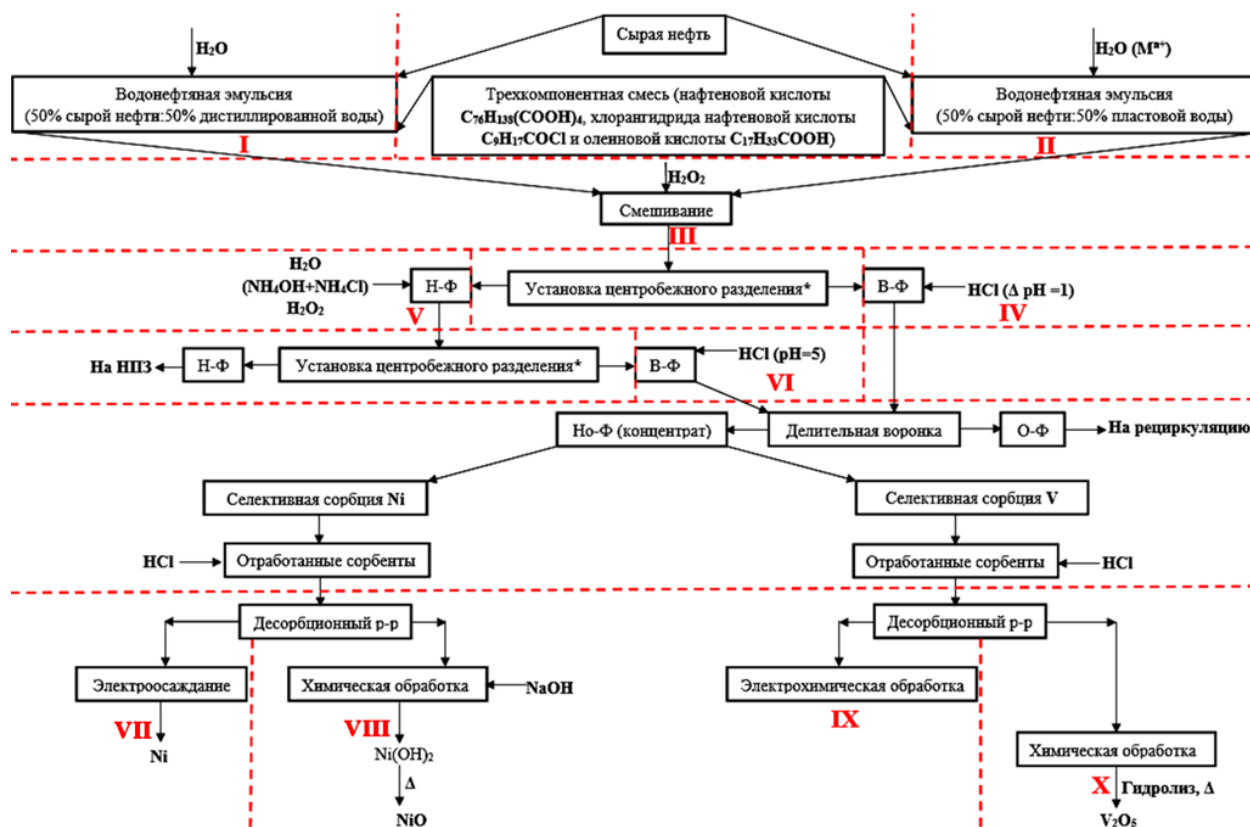


Рисунок 4.13–Технологическая схема извлечения металлов и соединений с этапами химических реакций

Электрохимические эксперименты были проведены, в первую очередь, для десорбционного раствора при комнатной температуре с использованием инертного (нерастворенного) электрода (стеклоуглеродного электрода) в качестве анода, медной пластины в качестве катода и электрода сравнения Ag / AgCl , как было показано ранее (рисунок 2.8). Несмотря на наши электрохимические эксперименты, они не привели к электроосаждению ванадия в качестве металлической фазы (60 мА; 0,862-0,874 В), но эти эксперименты были очень важны, потому что они показали нам тип катиона ванадия и его валентность в десорбционном растворе путем изменения цвета десорбционного раствора во время электрохимических экспериментов от желтого (из-за присутствия катиона пятивалентного ванадия (диоксованадия) VO_2^+ , через зеленый цвет (из-за смешения их

двух цветов) до синего цвета (из-за катиона четырехвалентного ванадия VO^{2+} [149] как показано на этапах **IX** и **VII**. В то время как осажденное покрытие никеля (60 мА; 0,657-0,662 В) было исследовано с помощью XRF (рентгенофлюоресцентного) анализа (таблица 4.4), сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4.14) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица 4.5), которые были использованы для анализа структуры, а также элементного и морфологического состава покрытия[95]. Содержание никеля и меди составляло около 20% и 80% соответственно (таблица 4.4, графа (М)1, %). Для того чтобы определить приблизительную (относительную) чистоту никеля, нужно вычесть содержание меди через параметр (М)2,% в таблице 4.4, после вычитания значения процентного содержания меди, и учитывать этот результат $100 - 80.0343 = 19,9657$, как показано в следующем математическом выражении (4.3):

$$(M)_2, \% = \left[\frac{(M)_1, \%}{19,9657} \right] \times 100 \quad (4.3)$$

В первом приближении можно сказать, что степень чистоты никеля, полученного электрохимическим способом, составляет около 97%. Полученное никелевое покрытие было связано с высокой активностью выделения водорода [93, 105]. В результате морфологического анализа пластины (рисунок 4.14) (SEM Tescan Vega 3 LMH), в которой тонкий слой никеля проявляется в виде агломератов (кластеры) со структурой, на катодной матрице меди в виде зерен с многоугольной структурой, окруженными каналами и / или отверстиями неправильной формы, полученными в результате побочной реакции выделения водорода.

Таблица 4.4 – XRF анализ для электроосажденной медной пластины до и после исключения меди

Металл	(M) ₁ , %	(M) ₂ , %
Cu	80.0343	0.0000
Ni	19,5334	97,8348
Pb	0,2538	1,2712
Fe	0,1321	0,6616
Co	0,0308	0,1543
V	0,0157	0,0786
Σ	100	100

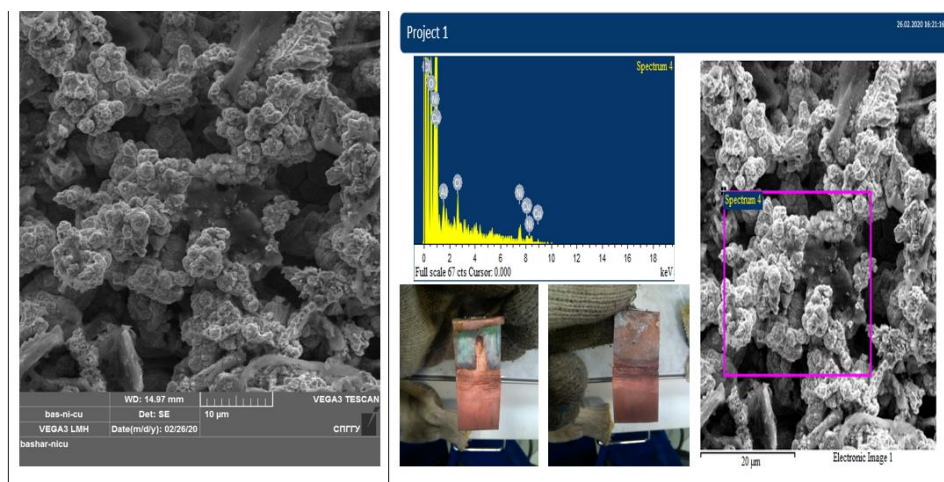


Рисунок 4.14– Морфология поверхности слоя после электрохимического осаждения никеля и спектр 4 сканирующего электронного микроскопа (увеличение x3000) в дополнение к медной пластине после катодного электроосаждения

Как высоко значение катодной плотности тока, так и низкий показатель pH десорбционного раствора ответственны за усиление побочной реакции выделения водорода на медном катоде. По атомному соотношению (таблица 4.5) имеем 35% Ni и 41% Cu. Теоретически это составляет примерно (50% Ni: 50% Cu) соответственно, т.е. один атом никеля должен быть электроосажден на один атом меди. Но практически процент никеля немного ниже, чем процент меди, что объясняется тем, что катодное электроосаждение никеля не доходило до конечного результата.

Таблица 4.5– EDS-анализ многоэлементного химического состава катода

Элемент	Весовой, %	Атомный, %
O	6,45	20,67
Cl	1,88	2,71
Ni	40,27	35,15
Cu	51,40	41,46
Σ	100	100

В результате опытов, извлечение электроосажденного никеля из западно-сибирской сырой нефти составляет $[(6,27 / 82,5) \times 100] = 7,6\%$ Ni при его чистоте 97%; где 6,27 г/т - концентрация извлеченного никеля, а 82,5 г/т - концентрация никеля в сырой нефти.

В экспериментах в химически активной среде для ванадия; пентоксид ванадия был получен в результате гидролиза и улетучивания (при нагревании десорбционного раствора до осаждения V_2O_5). Комбинируя реакции (III) + $2 \times (I + II)$, мы получим общую реакцию при нагревании десорбционного раствора как показано на этапе X. При этом, оксид никеля получали путем добавления гидроксида натрия NaOH к десорбционному раствору с последующей фильтрацией, промывкой и кальцинированием при $400^\circ C$ как показано на этапе VII. Чистота пентоксида ванадия V_2O_5 , химически-полученного из десорбционного раствора, составляет около 99% (таблица 4.6) [при извлечении ванадия $[(3,92 / 25,1) \times 100] = 15,6\% V$ из западно-сибирской сырой нефти].

Таблица 4.6– Химический состав XRF анализа V_2O_5

Состав	Массовая доля, %
V_2O_5	99,3181
Fe_2O_3	0,2437
SiO_2	0,0901
P_2O_5	0,0796
ZnO	0,0728
K_2O	0,0723
CaO	0,0534
SO_3	0,0506
Σ	100

В то время как чистота оксида никеля NiO, полученного из десорбирующего раствора (таблица 4.7), составляет около 79% [при степени извлечения никеля $[(9,46 / 82,5) \times 100] = 11,5\% Ni$ из запада - сибирская сырая нефть]; где 3,92 и 9,46 г / т - извлеченная концентрация для V и Ni последовательно, а 25,1 и 82,5 г / т - концентрация V и Ni последовательно в сырой нефти.

Таблица 4.7– Состав химически-полученного NiO методом XRF

Состав	NiO	Cl	Na_2O	CoO	CaO	SiO_2
%	79,0190	9,3231	8,4789	1,0191	0,6784	0,3604
Состав	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	CuO	MgO	Σ
%	0,3020	0,2722	0,2579	0,1735	0,1155	100

В России большая часть ванадийсодержащей нефти залегает (встречается) в пределах Волго-Уральской нефтяной провинции[118]. Результаты исследования по извлечению ванадия из сырой нефти может концептуально изменить внутренний баланс на рынке ванадия. Российская титановая промышленность покрывает свои потребности в

чистом пентоксиде ванадия за счет импорта [62, 98], наши исследования могут помочь в получении ванадия без необходимости импорта.

4.4 Кинетическое исследование действия механизмов реакций на степень извлечения компонентов из концентратов

Для проведения сравнения изменения степени извлечения во времени, необходимо показать влияние трех механизмов на процент извлечения металлов (деметаллизации) нетрадиционного сырья. Для этого, были отобраны смеси из обработанной нефтяной фазы, для анализа металлов, присутствующих в углеродистых остатках посредством последовательного рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре XRF-1800 во время обработки эмульсии с равными соотношениями смешивания (1:1) нефтяной фазы из сырой нефти (нетрадиционного сырья) и водной фазы, содержащей катионы металлов (пластовая вода). Сначала вводили RCOCl (хлорангидрид простой нафтенной кислоты) в течение 10 минут, затем 2RCOOH (нафтенная тетракарбоновая кислота (НТКК) и олеиновая кислота) в течение следующих 10 минут, и последние 10 минут, выдерживали для радикального механизма в одной стадии с добавлением перекиси водорода в течение 5 минут, и второй стадии с добавлением аммонийного буферного раствора и пероксида водорода в течение 5 минут. Следует отметить, что такие же количества, и условия применялись на основе обработки на этапе 8.

Извлечение металлов на этой стадии процесса можно характеризовать, как процесс контактно-равновесного разделения (контактно-равновесной сепарации), при котором нефтяная фаза, содержащая соединения металлов, вступает в контакт с водной фазой (пластовой воды) и экстрагентами, а заданное время позволяет закончить процессы извлечения, так и достичь необходимого равновесия в диффузии и дисперсии, когда соединения металлов переносятся из нефтяной фазы в водную фазу, которую отделяли центробежным способом. Эффективность этого способа зависит кинетики трех механизмов, и от равновесного распределения этапов диффузии и дисперсии, которые играют важную роль в достижении цели. Степень извлечения в зависимости от времени обработки представлена на рисунке 4.15. График кинетической кривой деметаллизации можно разделить на шесть стадий в соответствии с влиянием различных химических механизмов на степень извлечения металлов:

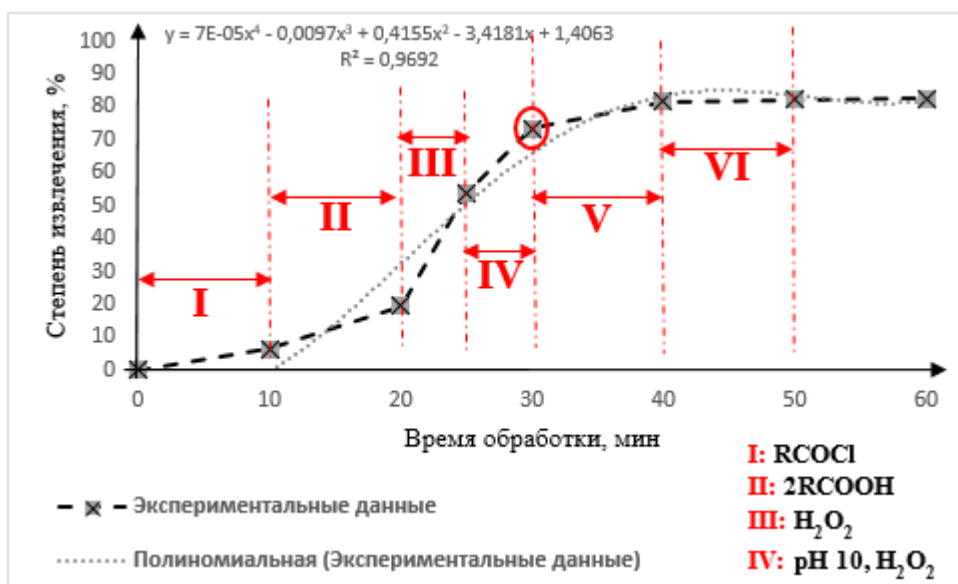


Рисунок 4.15 – График кинетической кривой извлечения металлов по этапам

Первую стадию нуклеофильного замещения можно рассматривать практически как наименее эффективную стадию извлечения металлов (по сравнению с двумя другими механизмами, на которой извлекается незначительная часть из металлоорганических соединений. По-видимому, это происходит из-за ограничений металлоорганических соединений, которые могут подвергаться реакциям нуклеофильного замещения.

Кислотно-основной механизм 2-ой стадии оказывает более значительное влияние на процент деметаллизации за счет добавления нафтенной кислоты с кислотными функциональными группами, и карбоновой кислоты (олеиновая кислота). По результатам исследований установлено, что нафтенная кислота играет основную роль в извлечение на этом этапе, а олеиновая кислота выполняет вспомогательную роль, которая не менее важна, чем роль нафтенной кислоты, как это было подробно объяснено выше.

Наклон кривой указывает на низкую скорость извлечения для первого и второго механизма, что соответствует диффузии и дисперсии экстрагентов и извлекаемых материалов между двумя компонентами эмульсии (нефтяной фазой и водной фазой).

Инициирование свободно радикального механизма проводилось с использованием инициатора типа смеси - перекиси водорода с катионами металлов переменной валентности пластовой воды, что приводит к образованию необходимых оксидрадиалов (химического активных центраов / веществ) в приемлемых количествах. На этой стадии важно учесть образование химического активных центров, когда требуется низкая энергия

активации по сравнению с другими инициаторами радикального механизма. Такие химические активные вещества имеют низкий цикл действия, то есть существует лимитирующая стадия когда, образованные оксидрадикалы очень быстро вступают реакцию с химическими связями углерод-металлы (целевые связи для процесса извлечения) с образованием более стабильных металлических соединений (гидроксидов, нафтенатов, карбоксилатов), которые отделяются от водной фазы на центрифуге для их дальнейшей обработки.

Некоторые продукты побочных реакций, которые образуют свободный углеводородный радикал, быстро соединяются с доступными радикалами в одну стабильную молекулу, не вызывая полимерического роста, из-за отсутствия необходимых условий, и практически отсутствует полимерная стадия роста цепей. Происходит инициирование за счет образования активных центров, которые очень быстро (переходят во вторую стадию этапа извлечения с образованием более стабильных металлических соединений одновременно с обрывом связей, как и уменьшение энергии активации, так и роста количества металлических соединений.

Следует отметить, что связь «металл-углерод», эта гетерогенная связь и обладает значительной степенью поляризации из-за неравномерного распределения электронов (несмотря на то, что степень поляризации зависит от разных факторов) [73]. Поэтому, эти связи в большинстве случаев, за исключением некоторых комплексов и сложных металлоорганических соединений, менее энергетически стабильных связей, по сравнению с остальными связями в металлоорганических соединениях. Эти связи, с большой вероятностью, будут разрушены радикальным механизмом, принимая во внимание природу образованных активных веществ, и их способность образовывать металлические соединения, которые являются более энергетически стабильными.

Стадия механизма радикального извлечения металлов (третья и четвертая стадии) может считаться основной стадией демееталлизации, на которой извлекается большая часть металлов из металлоорганических соединений, где 3-я стадия является наиболее важной по сравнению с четвертой (щелочной) стадией.

Установлено, что количество извлекаемых металлов на 4-ой стадии проходит медленней, из-за наличия более сложных соединений, которые не были извлечены на третьей стадии по тому же механизму, потому что, сначала извлекаются соединения,

которые требуют меньше затрат энергии, а за ними - более сложные, требующие больше энергии на извлечение. Весьма вероятно, что отрицательно заряженные активные центры / вещества, особенно анион -радикальный кислород, играют наиболее важную роль в извлечении металлов на четвертой стадии.

Следующая стадия 5 является лимитирующей, поскольку снижается прочность связей и повышается сложность структур некоторых металлоорганических соединений, которые делают невозможным извлечением из них металлов, кроме процессов их сжигания и получения золы, содержащей оксиды металлов.

Последняя стадия проходит, когда металлы все еще присутствуют, и степень извлечения крайне мала, и равна 20%. Этот этап указывает, что извлечение металла уже достигло максимально возможного значения, и увеличение времени обработки по этой технологии не дает целевого значения. Это стадия, на которой диффузия и дисперсия практически прекращаются, и образовавшиеся нафтенаты, карбоксилаты и гидроксилаты металлов диффундируют обратно из нефтяной фазы к межфазной поверхности и водной фазе, в соответствии с типом связи и структурой образованного соединения.

Остаток поверхностно-активных веществ адсорбируется в нефтяной фазе, оставляя гидрофильный осадок в водной фазе. Анионы извлеченных комплексов (нафтенат, карбоксилат) концентрируются на границе раздела, в то время, как катионы металлов (M^{n+}) подвергаются относительно беспорядочному молекулярному движению вблизи более жестко связанных анионов с границей раздела под действием кулоновских сил между относительно адсорбированными анионами на границе раздела и неупорядоченными катионами. Воздействие центробежных сил уменьшает расстояние / длину между противоположно заряженными ионами, что приводит к более короткому расстоянию перекрытия потенциалов, что стимулирует силы ближнего действия (когезия и адгезия), приводя к разделению извлеченных комплексов из водной фазы. Силы адсорбции извлеченных комплексов намного слабее, чем адсорбция использованных всех поверхностно-активных веществ на границе раздела, из-за природы образующихся поляризованных связей. Это процесс - динамический, связанный с противоположным процессом (десорбцией), который отвечает за перенос извлеченных комплексов (продуктов реакции процессов извлечения) в основную часть водной фазы под действием центробежных сил. Следовательно, равновесие поверхностно-активных веществ

предпочтительно смещается в сторону адсорбированного состояния на межфазной границе, в то время, как равновесие извлеченных комплексов переходит в сторону объемной водной фазы под действием центробежных сил.

4.5 Оценка экономической целесообразности байпасного блока (узла) для попутного извлечения металлов

Для экономической оценки технических решений, связанных с байпасным блоком на нефтеперерабатывающих заводах при предварительной обработки сырой нефти перед ее переработкой необходимо определить источники всех потерь. Технология извлечения представлена на рисунке 4.16, где: 1 - сырая нефть; 2- вода после процесса адсорбции; 3- клапан; 4- насос; 5- химические добавки; 6- нефтеводная эмульсия; 7- центрифуга; 8- нефть из центрифуги; 9- переработка нефти; 10-вода из центрифуги; 11-адсорбционная колонка.

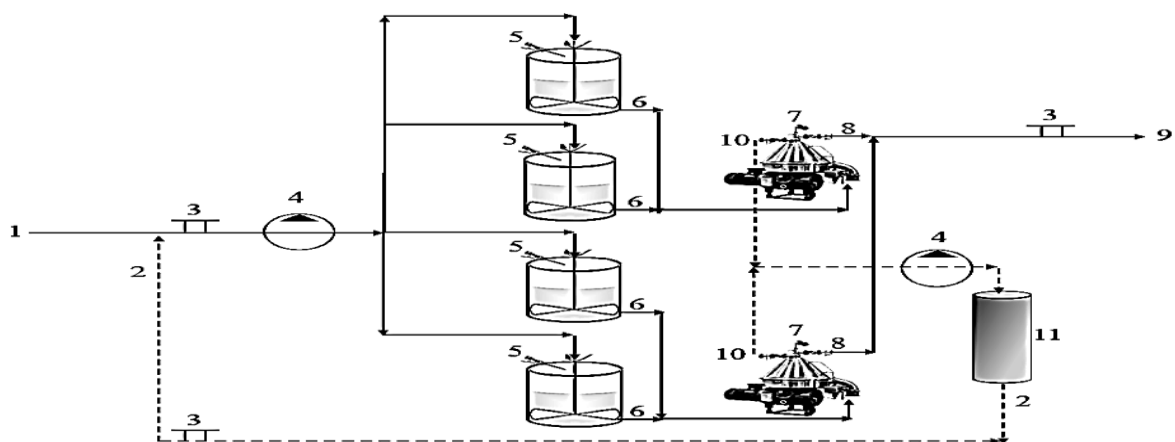


Рисунок 4.16– Схема для байпасного блока (узла) для попутного извлечения ViNi

Расчет капитальных разовых расходов на строительство байпасного блока (узла) предварительной обработки сырой нефти включает в себя разовые расходы (затраты) на покупку и монтаж блочных элементов включают статьи: 1 - стоимость установок и оборудования, необходимых для байпасного блока (узла); 2 - зарплата установщиков и водителей, и затраты на монтажные работы; 3 - налоги на социальные взносы за страхование от несчастных случаев на производстве (СНСП). Капитальные разовые (затраты) расходы на покупку и строительно-монтажную работу можно рассчитать по следующей формуле: $\text{ЕКВ байпасного блока (узла)} = C_c + C_B$, где ЕКВ байпасного блока

(узла) — капитальные разовые расходы, тыс. руб, а C_c — сметная стоимость строительства байпасного блока (узла), которая включает в себя: затраты на устройства и оборудования и зарплата работников), тыс. руб.; СВ — страховые налоги (взносы), тыс. руб. Следует отметить, что цена земли не включается в расчет затрат, учитывая, что амортизацию на нефтеперерабатывающем завод. Также надо учитывать затраты на транспортировку сырой нефти с месторождения на нефтеперерабатывающий завод. Учтено, что налог на добавленную стоимость (НДС) составляет 18%, как предусмотрено главой 21 (Налог на добавленную стоимость) Налогового кодекса Российской Федерации.

Трубы соединены в байпасный блок (узел), и представляют собой те же змеевики, которые уже используются в трубчатой печи в установке ЭЛОУ-6 (электрообессоливающая установка) на нефтеперерабатывающих заводах. Цель состоит в том, чтобы нефть после выхода из байпасного блока (узла), была направлена непосредственно в трубчатую печь, имеющую те же змеевики одинакового диаметра, чтобы нагреться перед дистилляционной колонной.

Стоимость с НДС для змеевика 400 тыс.руб. (10 тонн змеевика марки 15X5M - 40 тыс.руб./тонн); двойники 320 тыс.руб. (32 штуки двойники марки 15X5M ТУ 3 - 10 тыс.руб./шт.); центрифуги 13,3 млн.руб. (38 штуки центрифуги марки ТУА-300 - 350 тыс.руб./шт.); клапаны 7,8+234 тыс.руб. (39 шт. клапан марки 15Б1ПДУ25 РУ16 для воды (0,2 тыс.руб./шт.) + 39 шт. клапан марки 17с18иж для нефти (6 тыс.руб./шт.); насосы 55+11 тыс.руб. (насосы марки КМ 50-32-125Е-а для нефти (55 тыс.руб./шт.) + насосы марки 70/50П-24 для воды (11 тыс.руб./шт.) последовательно.

Производительность агрегата (ТУА-300) = 18000 л/час = 18 тонн/час; производительность (ЭЛОУ-6) = 6 млн.тонн/год = $(6 \times 10^6 \text{ тонн/год}) / (12 \times 30 \times 24) = 694,4 \text{ тонн/час}$. Поэтому нам нужен 694,4 тонн/час (производительность ЭЛОУ-6) / 18 тонн/час (производительность ТУА-300) = 38,6 шт. Также следует отметить, что нефтяная фаза, полученная с помощью предлагаемой центрифуги, имеет гораздо лучшие показатели, чем ЭЛОУ установка. В таблице 4.8) приведены общие расходы на устройства и оборудования.

Таблица 4.8– Затраты на оборудование и устройства

Наименование	Марка	Количество	Стоимость с НДС, тыс. руб.
Змеевик	15X5M	10 тонн.	400
Двойник	15X5M ТУ 3	32 шт.	320
Центрифуга (ТФС)	ТГА-300	38 шт.	13300
Клапаны	«15Б1П ДУ25 РУ16» и «17с18нж»	78 шт.	241,8
Насосы	«КМ 50-32-125Е-а» и «70/50П-24»	2 шт.	66
Итого			14327,8

Страхование заработной платы работников и сотрудников составляет 30% (= 22% + 2,9% + 5,1% для пенсионного; социального и медицинского фонда) от общей заработной платы работников байпасного блока, также включает страхование от несчастных случаев на производстве (о производственных травмах и профессиональных рисках), которое составляет 0,6% от общей заработной платы и зависит от класса профессионального риска предприятия. Таким образом, единовременные затраты на установку байпасного блока оцениваются в 18 898,8 тыс. руб.

Годовые затраты на эксплуатацию и техническое обслуживание байпасного блока включают в себя статьи: заработная плата рабочих по специальности (оплата работников и машинистов); налоги для фонда оплаты труда (ФОТ) и для фонда социальных взносов за страхование от несчастных случаев на производстве (СНСП); сумма амортизационных отчислений; ремонт оборудования. В таблице 4.9 показано количество работников и их специализация, для участвующих в эксплуатации и ремонте устройств и оборудования байпасного блока (узла) с их зарплатой.

Таблица 4.9– Годовая заработная плата работникам по эксплуатации и обслуживанию

Должность работника	Количество в сутки(в 2 вахта), чел.	месячная зарплата работника, тыс.руб.	Ежегодная заработная плата, выплачиваемая работникам той же должности, тыс.руб./год
Инженер-технолог	3	60	3 х 60 х 12=2160
Слесарь-ремонтник байпасного блока (узла)	3	45	5 х 45 х 12=1620
Машинист	2	45	2 х 45 х 12=1080
Техник по эксплуатации оборудования	12	50	12 х 50 х 12=7200
Электрогазосварщик	2	45	2 х 45 х 12=1080
Трубопроводчик Линейный (техник змеевиков и двойников)	4	40	4 х 40 х 12=1920
Итого	26	240	15060

Для расчета амортизационных отчислений был использован линейный метод, как показано в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Расчет годовых амортизационных отчислений по оборудованию и установке

Наименование	Цена, тыс. руб.	Срок эксплуатации, лет	Годовая норма амортизации, % = $100/\text{срок э.}$	Сумма амортизационных отчислений, тыс. руб. = $\text{цена} \times \text{ГНА}/100$
Змеевик	40	10	10	$40 \times 10/100 = 4$
Двойник	10	15	6,7	$10 \times 6,7/100 = 0,67$
Центрифуга	350	20	5	$350 \times 5/100 = 17,5$
Клапан (для нефти)	6	25	4	$6 \times 4/100 = 0,24$
Клапан (для воды)	0,2	15	6,7	$0,2 \times 6,7/100 = 0,01$
Насос (для нефти)	55	25	4	$55 \times 4/100 = 2,2$
Насос (для воды)	11	15	6,7	$11 \times 15/100 = 1,65$
Итого				26,27

К сметной стоимости добавляется стоимость химикатов 25 тыс.руб. суммируются что ежегодные (годовые) расходы на эксплуатацию и техническое обслуживание равны 20436,02, тыс.руб.

Технико-экономический расчёт определяет возможность создания байпасного блока для предварительной подготовки сырой нефти до ее переработки с учетом срока окупаемости для байпасного блока, который является периодом времени, в течение которого доходы от продажи никеля и ванадия, полученные в результате этого байпасного блока, равны сумме разовых расходов, потраченных на создание этого байпасного блока.

Основные технико-экономические показатели байпасного блока представлены в таблицах 4.11 и 4.12 с учетом операций извлечения ванадия и никеля соответственно. В течение двух месяцев и шести дней (4.4) достигнутая прибыль будет равна разовыми (единовременным) расходам, и небольшое значение этого времени указывает на экономическую целесообразность байпасного блока.

$$\frac{18898,8 \text{ тысяч руб. (разовые расходы для создания байпасного блока)}}{282,716 \text{ тыс. руб. (прибыль V + Ni)/сутки}} = 66,8 \text{ сутки} \quad (4.4)$$

Таблица 4.11 – Извлечение ванадия

Ванадий	V
Производительность месторождения (т/час)	694.4
Извлекаемость ванадия (%)	16%
Стоимость ванадия (руб/грамм)	2р.
Содержание ванадия в месторождении(г/тонна)	25.1
Извлечение ванадия (г/час)	2,718.99
Извлечение ванадия (г/сутки)	65,256
Сумма по извлечённому ванадию (руб/грамм)	146,173р.
Стоимость дизельного топлива (1л)	32р.
Расход дизельного топлива на обеспечение работы месторождения (литров)	90
Расход дизельного топлива на обеспечение работы месторождения (руб/час)	2,880р.
Расход дизельного топлива на обеспечение работы месторождения (руб/сутки)	69,120р.
Прибыль (руб/сутки)	143,293р.

Таблица 4.12 – Извлечение никеля

Никель	Ni
Производительность месторождения (т/час)	694.4
Извлекаемость никеля (%)	12%
Стоимость никеля (руб/грамм)	1р.
Содержание никеля в месторождении(г/тонна)	82.5
Извлечение никеля (г/час)	6,588.12
Извлечение никеля (г/сутки)	158,115
Сумма по извлечённому никелю (руб/грамм)	142,303р.
Стоимость дизельного топлива (1л)	32р.
Расход дизельного топлива на обеспечение работы месторождения(литров)	90
Расход дизельного топлива на обеспечение работы месторождения (руб/час)	2,880р.
Расход дизельного топлива на обеспечение работы месторождения (руб/сутки)	69,120р.
Прибыль (руб/сутки)	139,423р.

4.6 Выводы по главе 4

По результатам проведенных исследований сорбционной способности природных глин для максимального извлечения никеля и ванадия из металлоконцентратов, можно сделать следующие выводы:

1. Определены кинетические особенности механизмов при сравнении влияния всех стадий процесса на степень извлечения металлов. Относительно низкая энергия активации окислительно-восстановительных реакций инициируется образованием свободных радикалов в заданных количествах в широком интервале температур 25-60°C.
2. Использование сирийских природных сорбентов, эффективность обеспечивает

извлечения соединений никеля и ванадия из углеводородной смеси 91,3% и 87,5%, соответственно.

3. Научно обоснован метод сорбции и очистки углеводородного концентрата из ванадия с сорбирующей смесью сирийских сорбентов, состоящей из смолы-стекла. Показано, что селективная сорбция позволяет достичь максимальной сорбционной способности для соединений ванадия 87,5% в заданных условиях (соотношение смешивания в смеси 25% стекло:75% смола, 1г, 75°C, 3 ч, 150 об / мин. 3 рН), а также, максимальную сорбционную способность для соединений никеля 91,3% в заданных условиях (соотношение смешивания в смеси 25% стекло:75% глина, 1г, 75°C, 3 ч, 150 об / мин. 9 рН).

4. Определено, что 7,6% никеля из нетрадиционного углеводородного сырья металлоносной нефти могут быть извлечены электрохимическим способом с использованием стеклоглеродного электрода в качестве анода, и медной пластины в качестве катода при электроде сравнения Ag / AgCl с содержанием никеля 97%.

5. Определено, что 11,5% никеля из нетрадиционного углеводородного сырья металлоносной нефти извлекаются химическим способом в виде оксида никеля с добавлением гидроксида натрия на десорбционном растворе при комнатной температуре с чистотой 79% NiO, в то время как 15,6% ванадия в сырой металлоносной нефти извлекаются также химическим путём в виде пентооксида ванадия V_2O_5 с чистотой 99,3 % в результате гидролиза и улетучивания хлористого водорода $HCl(g)$ (при нагревании десорбционного раствора до осаждения V_2O_5).

Данные выводы подтверждаются защищаемым положением 2.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛА ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ И ТЕРМООБРАБОТКИ СТАЛЬНЫХ ЗМЕЕВИКОВ НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ

Для практической оценки проведенных мероприятий по извлечению металлов из высокоплотных нефтей, необходимо было определить степень влияния некоторых металлов на коррозионную стойкость стальных конструкций, на примере действия агрессивной среды на стальные змеевики трубчатых печей. В данной главе детально описаны эксперименты по изучению воздействия двух ингибиторов на снижение скорости коррозии двух марок стальных змеевиков; по влиянию металлов и металлических примесей в нетрадиционное сырье на коррозионную стойкость стальных змеевиков по сравнению коррозионной стойкостью необработанной (исходной) и обработанной сырой нефтью (после предварительного извлечения металлов в нашей технологии); по термообработке стальных змеевиков для снижения их скорости коррозии. В этой части исследования были изучены стальные змеевики трубчатых печей, взятые с крупных сирийских нефтеперерабатывающих заводов (представленных НПЗ Баняс) и российских (представленных НПЗ КИНЕФ) в установках обезвоживания и обессоливания сырой нефти [12, 32, 33, 39, 40, 41, 45, 88, 96]. Установлено, что эти части трубчатых печей, которые считаются наиболее уязвимыми к влиянию коррозионных процессов [1, 2, 3, 4, 6, 10, 13, 15, 43, 46, 58, 134].

5.1 Повышение коррозионной стойкости стальных змеевиков трубчатых печей с применением ингибиторов

Для оценки воздействия некоторых элементов углеводородных смесей на стальные конструкции было проведено исследование коррозионных процессов различного типа для стальных змеевиков трубчатых печей. Представляет интерес изучение роль других факторов, таких как влияние содержания хлоридов, влажности и растворенного кислорода, которые усиливают процесс коррозионных разрушений. С другой стороны, необходимо решить задачу по влиянию режимов термообработки и действию ингибиторов на коррозионную стойкость стальных змеевиков, для обеспечения безаварийной и устойчивой работы стальных изделий, и для повышения срока эксплуатации в агрессивной среде.

По методологии изложенной ранее, производили отбор темплетов с разрушенных частей стальных конструкций нагревательных печей, подвергшихся коррозии, и изучали влияние химического состава, и его изменение при действии агента, наряду с микроструктурным исследованием образцов.

Результаты анализов с использованием TESCANVEGA3 и Oxford INCAEDS для чистых некоррозионных областей образцов показаны в спектрах (1-8) и (1-9), для коррозионных областей – в спектрах (11-15) и (9,10,14,17 и 22) и представлены в таблицах 5.1 и 5.2, выполненных из марок стали 10X17H13M2T и 15X5M.

Таблица 5.1 – Химический анализ участков образцов с разрушениями (11-15) и не поврежденных (1-8) для змеевиков с маркой стали 10X17H13M2T

Спектр	Содержание элементов на сканированном спектре, масс. %													
	Fe	Cr	Si	O	Cl	S	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Mn	Mo	V
1	80,36	8,54	0,2	1,01	—	—	—	9,18	—	—	—	0,1	0,61	—
2	79,72	11,39	0,44	0,25	—	—	—	6,41	—	—	—	0,54	1,25	—
3	72,68	14,11	0,59	0,36	—	—	—	10,25	—	—	—	1,05	0,96	—
4	69,66	13,56	0,32	1,95	—	—	—	12,15	—	—	—	0,35	2,01	—
5	76,86	11,03	0,41	—	—	—	—	9,73	—	—	—	0,12	1,85	—
6	75,61	14,73	0,26	2,47	—	—	—	4,26	—	—	—	1,36	1,31	—
7	79,45	12,67	0,11	—	—	—	—	7,12	—	—	—	0,34	0,31	—
8	73,09	11,93	0,61	1,65	—	—	—	11,54	—	—	—	0,21	0,97	—
11	7,85	0,73	0,61	4,58	4,13	—	—	22,96	41,37	2,14	4,39	—	—	11,24
12	3,98	—	—	—	—	—	0,82	37,64	50,21	5,5	1,86	—	—	—
13	8,71	1,5	0,57	5,49	—	—	83,73	—	—	—	—	—	—	—
14	5,27	0,87	0,84	5,34	0,58	—	—	25,47	52,58	5,33	3,71	—	—	—
15	7,84	2,61	0,57	5,01	9,71	0,63	17,03	20,05	21,76	—	—	1,36	—	13,43

Таблица 5.2– Сравнение поврежденных (9,10, 14,17 и 22) и неповрежденных участков (1-9) змеевиков с маркой стали 15X5M

Спектр	Содержание элементов на сканированном спектре, масс. %													
	Fe	Cr	Si	O	Cl	S	Co	Ni	Cu	Zn	Sn	Al	Ca	K
1	84,33	5,47	10,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	57,63	3,84	37,90	—	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	89,02	4,56	6,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	73,63	4,17	22,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	92,45	4,68	2,87	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	81,85	5,41	12,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	90,41	5,34	4,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	66,12	4,27	19,64	9,98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	88,41	7,55	4,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	56,41	5,55	2,03	20,02	1,69	0,85	—	—	5,03	1,57	—	6,85	—	—
10	32,68	9,7	4,23	40,18	5,52	1,08	—	—	3,76	—	—	1,75	0,48	0,62
14	32,89	14,88	1,91	39,38	8,01	0,99	—	—	1,28	—	—	0,66	—	—
17	34,88	3,69	6,21	33,8	2,37	2,39	—	—	8,33	3,3	—	2,55	1,4	1,08
22	21,14	3,24	5,47	33,74	4,44	1,67	—	—	22,35	1,75	—	2,71	2,46	1,04

Представленные результаты сканирования поврежденных участков темплетов (купонов) полученные на растровом электронном микроскопе TESCANVEGA3 с цифровой приставкой, показывают состояние с левой стороны для стального змеевика марки 10X17H13M2T (рисунок 5.2 А-Д), а с правой стороны для стального змеевика марки 15X5M. На рисунок 5.3 (А-Д) показаны спектры материала стального змеевика трубчатой печи, где правая сторона рисунка для стали змеевика марки 10X17H13M2T (рисунок 5.2 А-Д) и левая сторона для стали змеевика марки 15X5M (рисунок 5.3 А-Д). Видно выделенное изображение окалина, образованной в результате различных коррозионных процессов (две стороны разделены переходным слоем). Именно в переходном слое были обнаружены высокие концентрации металлов. Этот факт является доказательством высоких концентраций металлов в углеводородном сырье, которые необходимо извлекать уже при предварительной обработке перед его переработкой.

На рисунках 5.1 - 5.3 представлены участки разрушений в пределах обнаруженных спектров и изменения структуры поверхности.

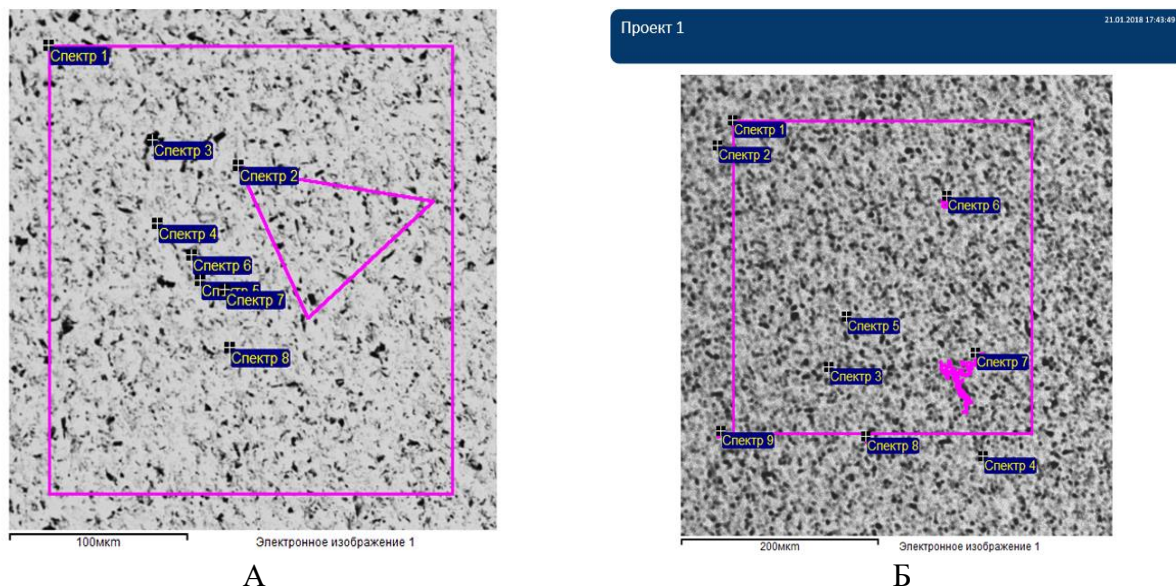
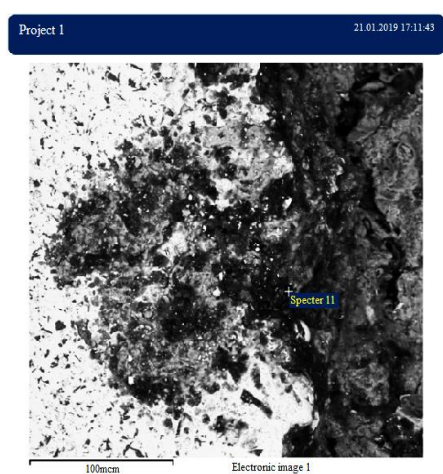
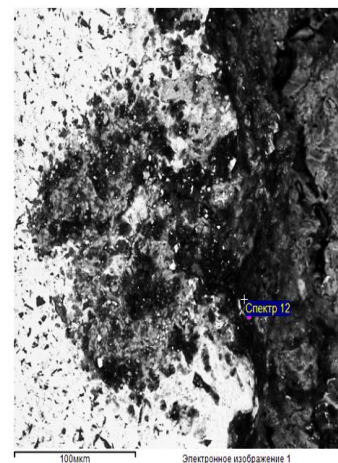
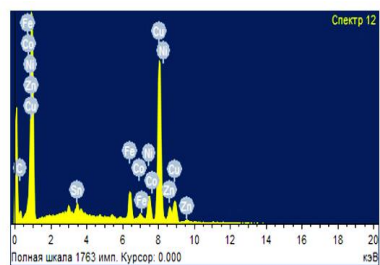


Рисунок 5.1 – Расположение 8 и 9 спектров в неповрежденных участках для стальных образцов: А-10X17H13M2T -(1:100) и Б- 15X5M (1:200)

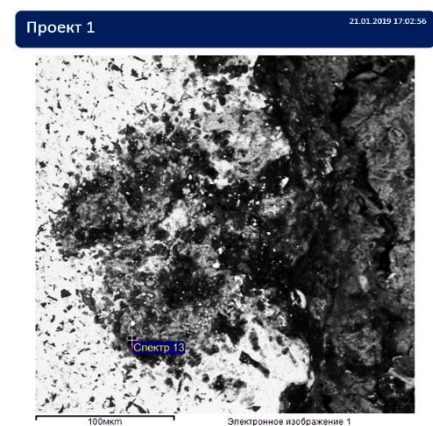
Для конвекционного змеевика из стали 15X5M на поврежденных участках содержание кислорода было в пределах 20-40%, а на неповрежденных участках – только 9,98%, по спектру 8. Для хлоридов, самое высокое значение и второе самое высокое значение содержания составило 8,01% и 5,52% в спектрах 14 и 10 соответственно, а в неповрежденных участках наблюдалось только 0,62% в спектре 2. Для кобальта самое высокое значение содержания 83,73% и 17,03% в спектрах 13 и 15 соответственно. Для никеля содержание было 37,64% в спектре 12, а в спектрах 11, 14 и 15 в диапазоне 20-25%. Этот факт еще раз доказывает, что никель более активен в физико-химических процессах и влияет на электрохимические процессы коррозии. Для меди высокое значение содержания, и в первом и втором случае составило 22,35% и 8,33% в спектрах 22 и 17 соответственно. Для алюминия - 6,85% в спектре 9, и другие значения находятся в пределах 0,66-2,71%.



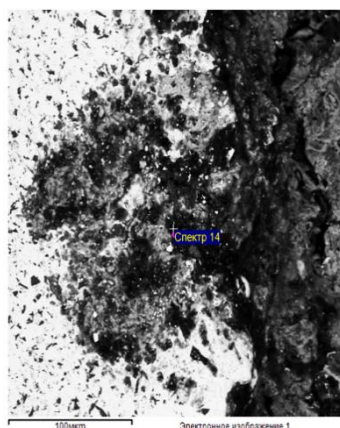
А (11)



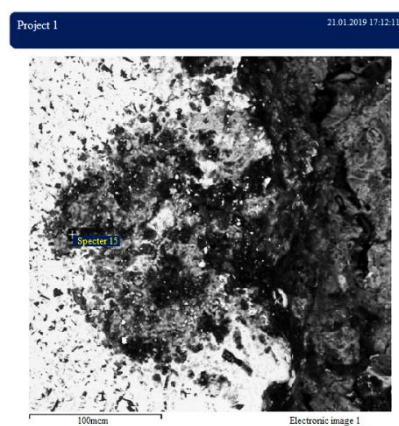
Б (12)



В (13)



Г (14)



Д (15)

Рисунок 5.2 – Спектры 11 (А), 12 (Б), 13 (В), 14 (Г), 15 (Д) змеевика из стали 10Х17Н13М2Т в поврежденных участках (1:100)

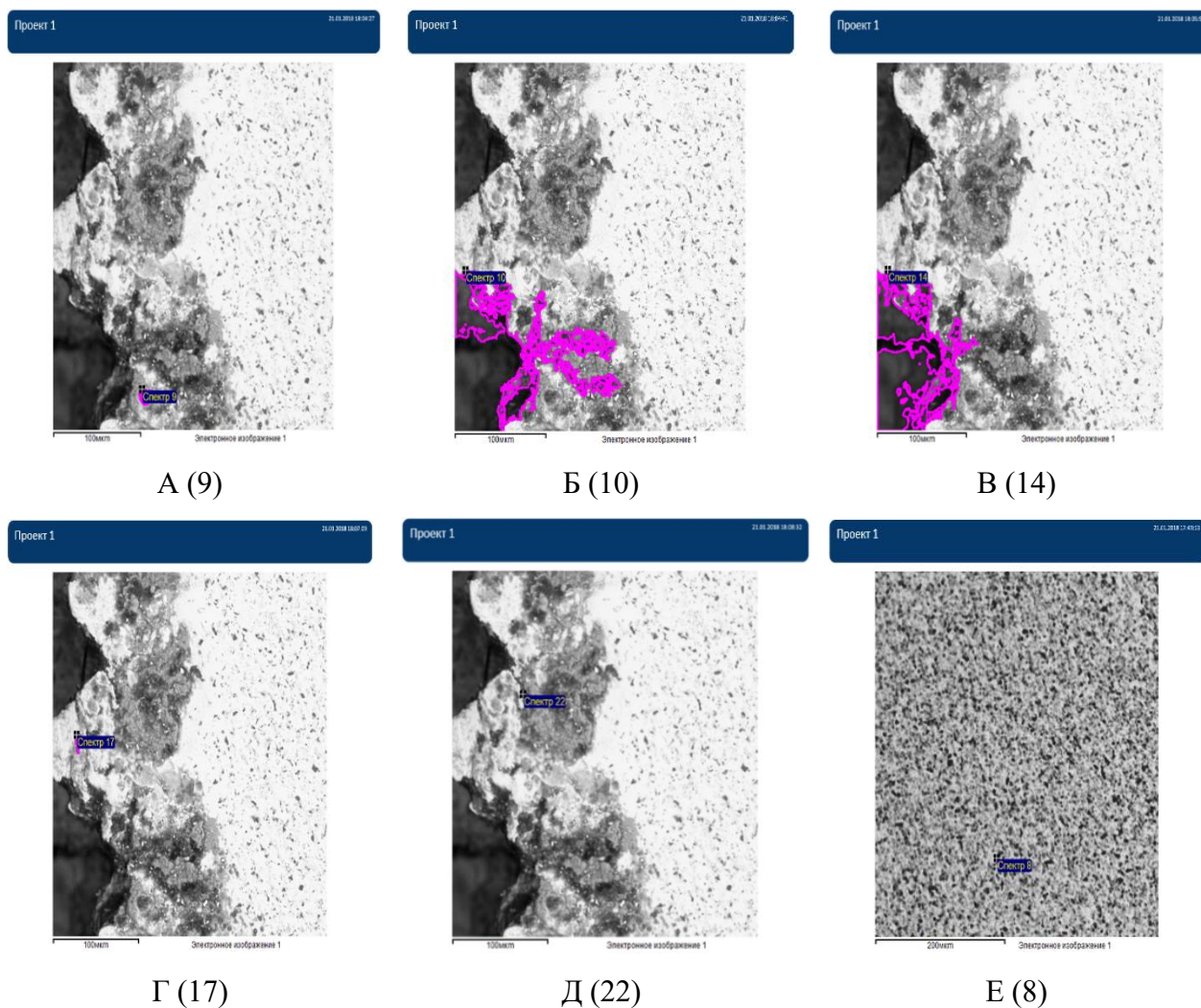


Рисунок 5.3 – Спектры поврежденных участков 9 (А), 10 (Б), 14 (В), 17 (Г) и 22 (Д) и спектр отдельного неповрежденного участка 8 (Е) змеевика из стали марки 15X5М (1:100)

Для радиантного змеевика из стали 10X17H13M2T: В поврежденных участках поверхности змеевиков содержание кислорода было около 5%, а в неповрежденных участках – 0,25% (в спектре 2) - 2,47% (в спектре 6). Для хлоридов самое высокое значение концентрации- 9,71% и 4,13% в спектрах 15 и 11 соответственно. Для кобальта самые высокие значения для обоих случаев было 83,73% и 17,03% в спектрах 13 и 15 соответственно. Для никеля самое высокое значение, также имело показатель, который выделялся среди остальных, и составил 37,64% в спектре 12, а в спектрах 11, 14 и 15 в диапазоне 20-25%. Для меди самое высокое значение составило 52,58% и 50,21% в

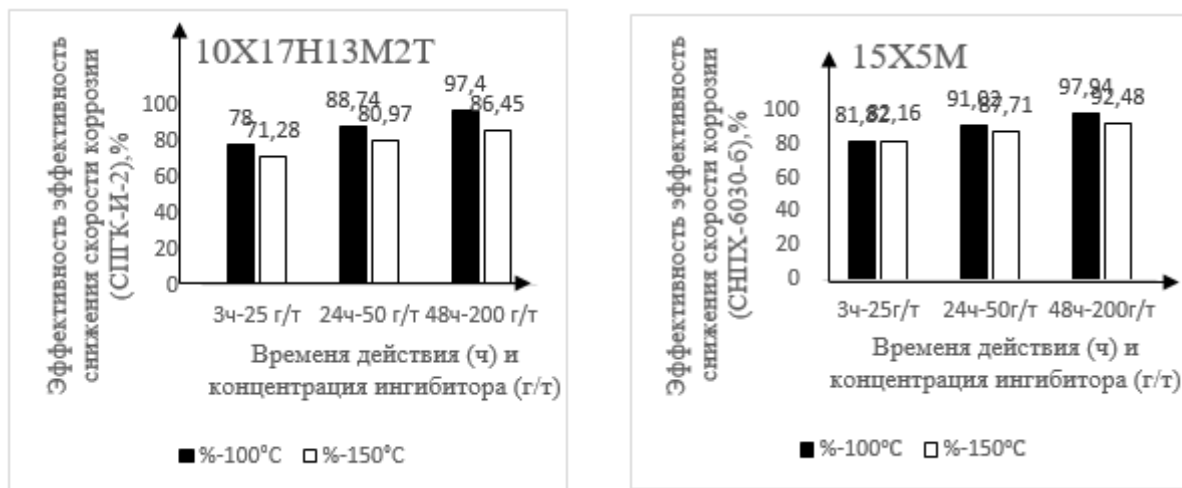
спектрах 14 и 12 соответственно. Для ванадия самое высокое значение составило 13,43% и 11,24% в спектрах 15 и 11 соответственно.

Известно [111], что ингибиторы коррозии считаются одними из самых дешевых и эффективных методов защиты от коррозионных процессов, и их эффективность в защите может быть очень высокой. Принцип действия ингибиторов основан на образовании слоя из продуктов химических реакций или взаимодействий, направленных на изоляцию поверхности металла или большей части поверхности металла [30, 49, 127].

Для химико-технологической защиты стальных змеевиков трубчатых печей от коррозии использовали два ингибитора коррозии СНПХ-6030-б и СПГК-И-2, которые имеют физико-химические свойства, показанные в таблице 2.5. На первом этапе исследования было проведено сравнение их способности к снижению скорости коррозии для 2 типов образцов стальных змеевиков (конвекционных с маркой стали 15Х5М и радиантных из стали 10Х17Н13М2Т) при низкой температуре, чтобы проверить эффективность этих двух ингибиторов с использованием сред, близких к составу электролита (жидкой части с рН средой), сопровождающего углеводородное сырье во время транспортирования (таблица 2.4 (I и II)). Результаты опытов приведены на рисунке 5.4 [22, 23].

В целом, ингибиторы показали высокую эффективность действия до 97-98% для снижения скорости коррозии при низких температурах. Эти положительные результаты дают основание по изучению способности ингибиторов воздействовать на процессы коррозии в радиационных змеевиках (из сплава 10Х17Н13М2Т) при более высоких температурах, близких к промышленным условиям. Эксперименты проводились с использованием закрытого цикла нагрева (рисунок 2.7) при полном погружении образцов под проточной эмульсией (сирийская сырая нефть 10% и солевой электролит III (таблица 2.4) 90%) в течение 1 часа с постоянной скоростью потока (1 л/мин).

Состояние образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (SEM) и энергодисперсионной спектроскопии (EDX). В результате, были получены кинетические зависимости концентрации двух ингибиторов и температуры от скорости коррозии, и определена эффективность двух замедлителей коррозии стальных змеевиков трубчатых печей, которые представлены на рисунках 5.5 и 5.6.



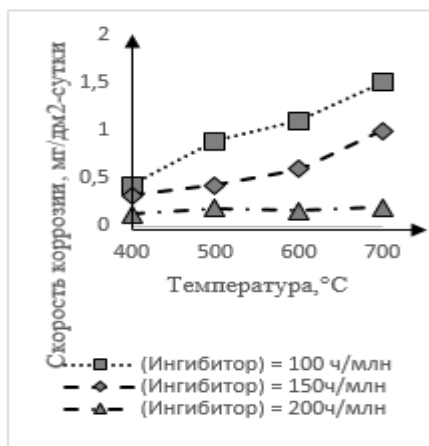
А

Б

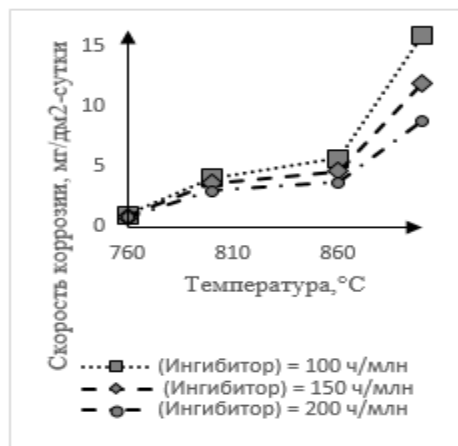
Рисунок 5.4– Влияние времени и концентрации ингибиторов СПГК-И-2 (А)и СНПХ-6030-6 (Б) на эффективность снижения скорости коррозии для змеевиков из сталей марок 15X5М и 10X17H13M2Т при температурах 100°C и 150°C

Следует отметить, что экспериментальные исследования учитывают возможность использования данного типа печи (трубчатой печи) в металлургической промышленности, и для этого был изучен влияния для более широкого интервала температур (без учета возможного коксования в пространстве печи).

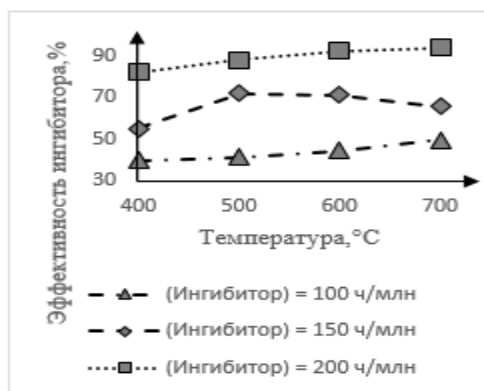
Видно что при самых низких значениях температур 760°C и 400°C для марок ингибиторов СПГК-И-2 и СНПХ-6030-6 тренды полученных зависимостей близки друг к другу из-за одинаковых скоростей коррозии. При увеличении температуры кривые удаляются друг от друга из-за изменения скоростей коррозии. Самые высокие значения скорости коррозии наблюдались при температуре 900°C и 700°C для СПГК-И-2 и СНПХ-6030-6 соответственно.



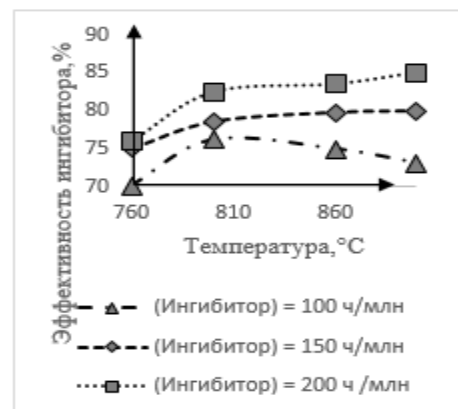
А



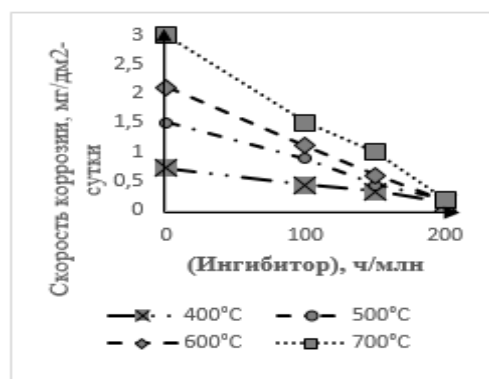
А



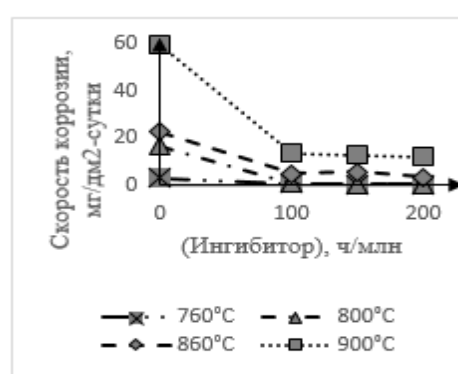
Б



Б



В



В

Рисунок 5.5– Влияние температуры и концентрации ингибитора на скорость коррозии(А и В); влияние температуры и концентрации ингибитора на эффективность ингибитора на снижение скорости коррозии (Б) с использованием ингибитора СНПХ-6030-б в температурном диапазоне 400°C-700°C

Рисунок 5.6– Влияние температуры и концентрации ингибитора на скорость коррозии(А и В); влияние температуры и концентрации ингибитора на эффективность ингибитора на снижение скорости коррозии (Б) с использованием ингибитора СПГК-И-2 в температурном диапазоне 760°C-900°C

Из графической зависимости на рисунке 5.5-Б видно, что эффективность ингибитора увеличивается при снижении скорости коррозии, и при концентрации ингибитора 200 ч/млн при всех температурах. В итоге, при 400°C было зафиксировано 81,87%, тогда как при 500°C было получено 87,67%, и эффективность составляла 92,21% при 600°C и 93,57% при 700°C, что является самым высоким показателем эффективностью ингибитора. В то же время из анализа рисунка 5.6-Б видно, что для ингибитора СПГК-И-2 степень защиты от действия ингибитора при 200 ч/млн при температуре 760°C составляла 75,9%, тогда как при 800°C она была 82,43%, и составляла 83,49% при 860°C и 85,02% при 900°C, что является лучшим показателем для ингибитора,

Также видно, что с уменьшением концентрации ингибитора скорость коррозии стальных змеевиков увеличивается до тех пор, пока она не достигнет максимального значения при отсутствии ингибитора. Повышение температуры также увеличивает скорость коррозии, на что указывает, что исследуемые ингибиторы (СПГК-И-2) и (СНПХ-6030-б) играют более эффективную роль в снижении скорости коррозии для змеевика из стали 10X17H13M2T.

В диапазоне концентраций ингибитора (0-100 ч/млн) скорость коррозии линейно уменьшается во всех интервалах температур для каждого ингибитора. Линия 700°C; 600°C и 500°C, при концентрации ингибитора СНПХ-6030-б 0-100 ч/млн) снижается быстрее на 5,2; 3,2 и 2,2 раза по сравнению с результатом при температуре 400°C для СНПХ-6030-б. С другой стороны при температурах 900°C; 860°C; 800°C и 760°C в исследуемом диапазоне концентраций ингибитора СПГК-И-2 (0-100 ч/мл), скорость коррозии снижается в 20; 7,6 и 7 раз, по сравнению с результатами полученными при температуре 760°C для ингибитора СПГК-И-2.

5.2 Влияние металлических примесей на коррозионную стойкость стальных змеевиков трубчатых печей

Из предыдущих экспериментов установлено, что даже при относительно низкой концентрации металлических примесей в углеводородном сырье с учетом отрицательного влияния неметаллических примесей, нет четкого понимания, какой из элементов участвует, и влияет на процессы коррозии, происходящих на стальных деталях нагревательных печей нефтеперерабатывающих заводах, которые наиболее подвержены

этми разрушениям, и вызывают аварийные остановки всего оборудования [91, 97, 99, 103, 108, 109, 113, 119, 121, 136, 142].

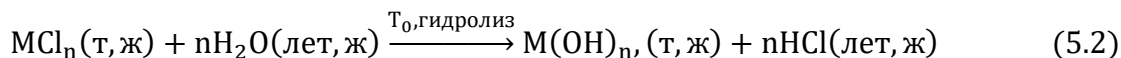
Металлы, хлориды (органические и неорганические) и кислород, всегда присутствуют в составе водонефтяных эмульсий и считаются одними из наиболее опасных агрессивных компонентов при высоких температурах из-за бесконечности цикла коррозии. Их влияние можно объяснить многими многофакторными причинами.

Роль металлических солей с обратной растворимостью является общеизвестным фактом [92], когда при повышении температуры увеличивается скорость диссоциации всех солей, которые присутствуют в водонефтяной эмульсии, и которая находится внутри стальных змеевиков. Соли кальция и магния действуют на поверхность стали с эффектом обратной растворимости, которая может привести к осаждению продуктов коррозии особенно при высоких температурах, и к образованию твердых непроницаемых отложений, приводящих, в конечном итоге, к перегреву и прогару стальных змеевиков трубчатых печей. Этот процесс может быть представлен по следующей общей реакции для двух примеров (5.1):



Известно, что гидролиз хлоридов и солей, например, таких как NaCl, чаще встречается в обессоленной сырой нефти. Для соединений солей MgCl_2 и CaCl_2 он более устойчив поскольку проходит при более низких температурах (121°C) и (204°C) соответственно, тогда как NaCl более стабилен и не будет гидролизаться до температуры 232°C [56, 89, 141].

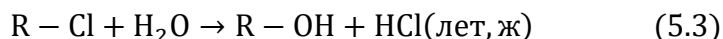
Наиболее распространенным неорганическим источником паров и конденсата хлористого водорода HCl внутри стальных змеевиков трубчатых печей является процесс гидролиза хлоридов металлов при росте температуры процесса (5.2).



При гидролизе органических хлоридов в сырой нефти существует заметная тенденция протекания реакции и сульфатов в области высоких температурах, что приводит к образованию их производных кислот, таких как хлористый водород, который присутствует в качестве сильного коррозионного компонента, что приводит к

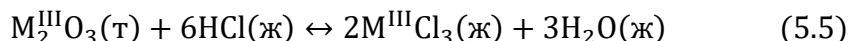
питтинговой коррозии, и образованию каверн, щелей и трещин на стальной поверхности [126].

Наиболее распространенным органическим источником паров и конденсата хлористого водорода HCl внутри стальных змеевиков трубчатой печи является процесс гидролиза органических хлоридов. В конечном итоге, большинство всех органических хлоридов в сырой нефти переходят в хлористый водород HCl(летучий) в результате процессов гидролиза при высоких температурах в стальных змеевиках трубчатой печи (5.3).



Роль соединений летучих хлоридов металлов при их сублимации на поверхности стали, в результате воздействия HCl при высоких температурах (400-700°C) и (760-900°C), может вызвать местную коррозию под твердыми отложениями в результате образования хлоридов металлов, таких как ($FeCl_3 = 318,4^\circ C$, $CuCl_2 = 523,6^\circ C$, $ZnCl_2 = 739,5^\circ C$, $CoCl_2 = 983,3^\circ C$, $NiCl_2 = 987^\circ C$, $PbCl_2 = 993,2^\circ C$, $FeCl_2 = 994,9^\circ C$)[106].

HCl может легко реагировать с активными металлами и их оксидами, гидроксидами и карбонатами (в виде пленок, окалин, отложений или продуктов коррозии) с образованием полностью растворимых хлоридов металлов с присутствием влаги (5.4-5.5).



Влияние на коррозионные процессы расплавленных хлоридов металлов в виде неорганических расплавленных солей или ионных электролитов при высоких температурах особенно проявляется при электрохимической коррозии, при образованиях в виде расплавленной (жидкой) ионной фазы, которая характеризуется высокой термостабильностью, низким давлением паров, и высокой теплопроводностью, наряду с и электрической проводимостью, а также низкой вязкостью и высокой температурой плавления. Эти соли считаются хорошим солевым электролитом, и их температура плавления составляет для $NaCl = 808^\circ C$, $KCl = 772^\circ C$, $CaCl_2$, $MgCl_2 = 714^\circ C$ [106].

Из-за высокого содержания хлоридов в нефти может снизиться эффективность установки ЭЛОУ во время процессов переработки углеводородной смеси, т.к. повышается склонность к образованию более стабильной эмульсии, которая может привести к

появлению водной фазы и, следовательно, росту концентраций металлических хлоридов в обезвоженной и обессоленной сырой нефти. Этот фактор, также увеличивает скорость коррозии стальных змеевиков, приводя к полному отказу.

Влияние растворенного кислорода проявляется из-за нарушений транспортировки и хранения нетрадиционного сырья. Растворенный кислород с одной стороны является окислителем, а с другой стороны, это деполяризующий агент, который позволяет постоянно изменять степень окисления железа (таблица 5.3) [87].

Таблица 5.3– Характер воздействий кислорода на ионные процессы

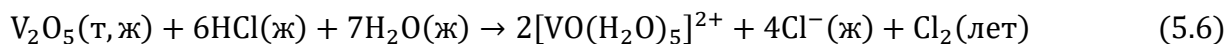
Окислитель	Деполяризующий агент	
$M + O_2 \rightleftharpoons M^{II}O$	Основной или нейтрализованный электролит концентрируется с кислородом	Деполяризация адсорбции водорода на катодах
$2M^{II}O + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons M_2^{III}O_3$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	
$2M + 3O_2 \rightleftharpoons 2M_2^{III}O_3$	Кислотный электролит концентрируется с кислородом	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
–	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	$O_2 + 4H \rightleftharpoons 2H_2O$

Роль аммиака, как стандартной добавки при работе установки ЭЛОУ) приводит к его последующему взаимодействию с хлороводородом, поскольку часть летучего хлористого водорода HCl может реагировать с парами аммиака $NH_{3(g)}$ с образованием солей хлоридов аммония $NH_4Cl_{(т)}$, по экзотермической реакции. Если отложения солей $NH_4Cl_{(т)}$ пропитываются влагой, то они усиливают разрушения стальных змеевиков и вызывают местную коррозию из-за гидролиза NH_4Cl , согласно реакции $HCl_{(лет)} + NH_{3(г)} \leftrightarrow NH_4Cl_{(т)}$.

Если отложения солей $NH_4Cl_{(т)}$ сухие, то под воздействием высоких температур они могут сублимироваться с образованием $NH_{3(г)}$ и $HCl_{(г)}$, согласно реакции $NH_4Cl_{(ж)} + H_2O_{(лет)} \rightarrow NH_4OH_{(ж)} + HCl_{(лет)}$, что приводит к коррозии под слоем твёрдых отложений (эндотермическая реакция).

Проведенные анализы подтвердили, что основная масса металлических примесей нефтяной фазы присутствует в зонах переходной коррозии стальных змеевиков, так и в зоне отработанных катализаторов, посредством многих механизмов. В нашем случае, соединения ванадия, присутствующие в нефтяной фазе сырья, могут окисляться под воздействием высоких температур, особенно при катализе некоторых металлических

отложений на внутренней поверхности стальных змеевиков, в результате чего образуется пентоксид ванадия V_2O_5 , который имеет относительно низкую температуру плавления 690°C . С одной стороны, этот продукт увеличивает скорость коррозии стальных змеевиков [122], а с другой стороны заметно его участие в окислительно-восстановительной реакции с соляной кислотой $HCl(ж)$, до соответствующего галогена, и при этом V_2O_5 восстанавливается до ионной формы соединения ванадия (5.6).



Причина электрохимической коррозии связана с неоднородностью химического состава в стальных змеевиках, или разницы в концентрации солей или кислорода, где образуются области на микроуровне, что способствует продолжению коррозии. Электрохимическая коррозия стальных змеевиков происходит тогда, когда электроны от атомов железа находятся на внутренней поверхности стальных змеевиков передаются на подходящий акцептор электронов или деполяризатор [91]. Наиболее распространенными деполяризаторами являются кислород, кислоты и катионы менее активных металлов.

Кроме этого существуют причины, которые помогают начать и продолжать электрохимическую коррозию. Такие примеси, как никель, медь, кобальт, олово и свинец, влияют на состав катодной осажденной металлической фазы, которая значительно увеличивает скорость восстановления растворенного кислорода в УВ-сырье. Эти процессы прямо связаны с увеличением скорости окисления железа, особенно на участках между входом и выходом сырья, на поверхности с твердым коксовым отложениями, в областях механического напряжения, в массе оксидов отложений.

Эксперименты по измерению коррозионной стойкости стальных змеевиков трубчатой печи проводили с использованием очищенной от металлов нефтяной фазы, которая получена в результате применения разработанной технологии, в сравнении с образцами необработанной сырой нефти (исходное состояние до извлечения металлов). Проведено сравнение скорости разрушения стального змеевика трубчатой печи (скорости коррозии) в одинаковых условиях внутри развитого закрытого цикла нагрева цикла в интервале температур $400-900^\circ\text{C}$ без ввода ингибитора. Результаты экспериментов приведены на рисунке 5.7.

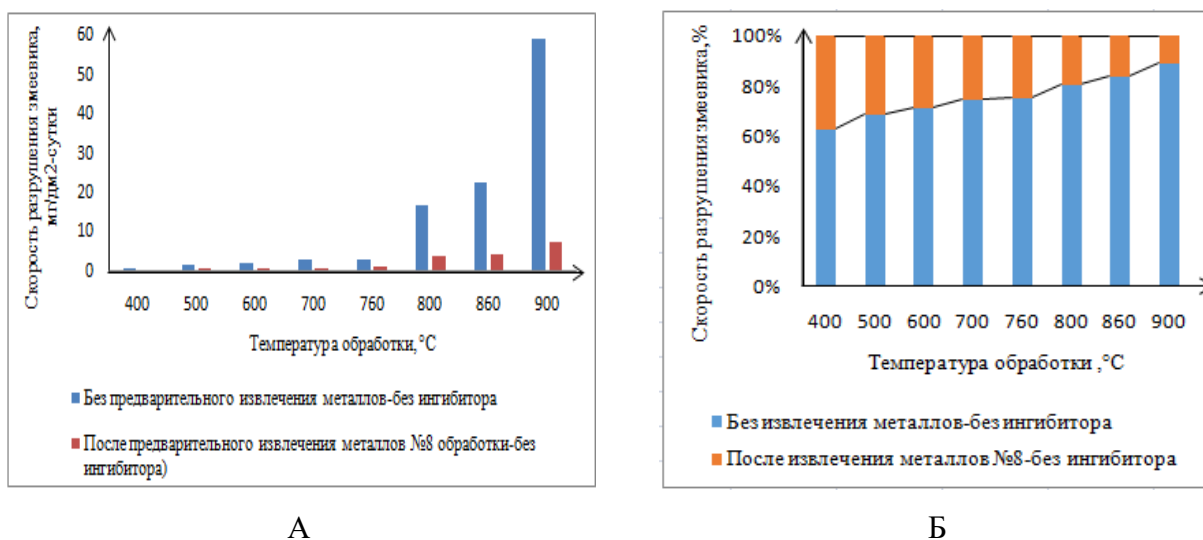


Рисунок 5.7– Сравнение скорости разрушения стального змеевика между предварительно обработанным (№8 обработки) и необработанным (исходным) сырьем (А) и нормированная линейчатая диаграмма с накоплением (100% stacked bar chart) (Б)

Сравнение результатов опытов показывает, что использование предварительно очищенной от металлов нефтяной фазы приводит к повышению коррозионной стойкости стальных змеевиков трубчатых печей за счет снижения негативного воздействия примесей фазы во время нагрева.

При повышении температуры скорость коррозии при использовании исходного сырья увеличивается быстрее, чем скорость коррозии при использовании деметаллизированного сырья с предварительной обработкой на стадии 8, изученных в одинаковых условиях и без использования ингибитора, а именно: в 1,7; 2,2; 2,5; 2,9; 3; 4,1; 5,1 и 8 раз при температурах 400, 500, 600, 700, 760, 800, 860 и 900°C соответственно, как показано на рисунке 5.7 [84].

Негативное влияние металлов на нефтяную фазу наиболее заметно на рисунке 5.7-Б, из которого видно, что скорость коррозии в значительной степени повышается с повышением температуры. В итоге достигнуто снижение скорости разрушения стального змеевика трубчатой печи (скорость коррозии) до 8 раз при температуре обработки 900°C, что является лучшим показателем, наблюдаемым по сравнению с другими температурами при общей деметаллизации (уменьшении содержания металлов) в сырой нефти в результате ее предварительной обработки до уровня концентраций 83,5%.

5.3 Влияние термической обработки на микроструктуру стальных змеевиков при лимитирующей стадии окисления

При транспортировании и переработке тяжелой металлоносной нефти возникают проблемы с локальными разрушениями металлических конструкции и элементов из процессов коррозии. В процессе эксплуатации оборудования выявлено, что преждевременный выход из строя стальных змеевиков нагревательных трубчатых печей на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах связан с недостаточной прочностью и коррозионной стойкостью стальных конструкций.

Изучение влияния структуры и фазового состава стальных элементов из сплава 15X5M нагревательных печей нефтеперерабатывающего производства на коррозионные свойства, связанные с потерей массы и локальными разрушениями во время термообработки позволяет разработать условия защиты стальной поверхности, и определить режимы нагрева с определением значения лимитирующей стадии скорости окисления.

Значения скорости для различных типов коррозии стали марки 15X5M используются в качестве показателя для оценки эффективности примененных режимов термических обработок змеевиков, для повышения их коррозионной стойкости и улучшения их эксплуатационных характеристик. Проведенные эксперименты по термообработке некоторых участков стальных змеевиков позволили определить рациональные режимы нагрева исследуемых змеевиков, что позволяет снизить потери их массы и повысить коррозионную стойкость рабочих поверхностей во время их эксплуатации. Предлагаемые варианты термообработки стальных змеевиков в заданные промежутки времени их работы в трубчатых печах создают условия для устойчивой эксплуатации и влияет на состояние промышленной и экологической безопасности, при снижении материальных затрат, связанных с ремонтом и заменой отдельных узлов и деталей трубчатых печей.

Существующая тенденция и статистика аварийных остановок нефтеперерабатывающих заводов из-за процессов коррозии, которые приводят к преждевременному выходу из строя стальных змеевиков, с последующими экологическими нарушениями, и помимо всего, приводят к прямым экономическим потерям и производственным травмам[133].

В нашем случае, предварительная термическая обработка стальных змеевиков перед их эксплуатацией может рассматриваться, как перспективный метод ограничения преждевременного разрушения поверхности в результате коррозии. Во время термической обработки создаются условия для трансформации структуры при которой замедляется скорость коррозии, поскольку во время интервального нагрева происходят фазовые превращения, способствующие однородности микроструктуры [51]. Таким образом, стальные змеевики могут эксплуатироваться в течение более длительного периода из-за действия лимитирующей стадии механизма коррозии.

Этот этап исследования направлен на определение рациональных режимов термообработки для конкретного типа сплава, который наиболее часто используемого в змеевиках трубчатых печей - для того, чтобы применить эту предварительную термообработку. Возможность использования такой технологии периодически в качестве защитных способов, в зависимости от степени износа стальных змеевиков.

Влияние получаемых микроструктур на коррозионную способность определяли на термообработанных образцах змеевиков (15X5M), погруженных в застойную агрессивную (коррозионную) среду, состоящую из 50% раствора NaCl (3,5%), подкисленного HCl (pH = 5), и 50% всесезонного электролита при 25°C. Проведенные эксперименты показали, что термообработка змеевиков (15X5M), приводит к образованию структуры сорбита, когда была скорость коррозии была снижена более чем в 9 раз, по сравнению с исходным состоянием змеевиков.

Известно, что предварительная термомеханическая обработка некоторых видов сталей приводит к увеличению износостойкости в 10 раз без изменения механических свойств изделия [44]. Для удаления образовавшейся окалины (органических и неорганических отложений) с внутренней поверхности змеевика применяют механическую обработку при помощи продувки или пескоструйных аппаратов во время кратковременных остановок оборудования [31]. С другой стороны, стальные детали такого типа должны выдерживать высокие рабочие температуры без изменения своих эксплуатационных свойств [8, 42]. Несмотря на это, не удастся избежать внутреннего растрескивания змеевиков при критических температурах, давлении и движении агрессивной среды из-за высокой скорости коррозии на поверхности металла, что приводит к действию агрессивной местной коррозии. Из-за перегрева и прогара стенок

стальных змеевиков, в совокупности с общей или локальной коррозией происходит аварийная остановка оборудования, вплоть до реакции взрыва в печи [36]. Подобные случаи типичны для нефтеперерабатывающих заводов, в этой связи с заданной периодичностью змеевики просто заменяют на новые узлы.

Все образцы стальных змеевиков трубчатой печи были вырезаны и обработаны при помощи угловой шлифовальной машины, с последующей подготовкой аншлифов. Перед исследованием на электронном микроскопе, они были протравлены с 5% раствором нитрата (5% HNO_3) в этаноле. Для изучения скорости коррозии, которая сопровождается потерей массы, образцы помещали в 50% раствор NaCl (3,5%) в смеси с HCl ($\text{pH} = 5$), и далее доливали 50%-ный электролит. В его состав входят серная кислота и дистиллированная вода. Электролит переливали в открытую стеклянную емкость, и далее образцы на заданное время. Эксперименты проводили в термостатических условиях при температуре 25°C . После экспериментов образцы промывали дистиллированной водой с детергентом, затем спиртом и сушили на воздухе. Потерю массы образцов измеряли периодически в течение 5 дней, как показано на рисунке 5.8. Для этого была разработана установка для термообработки стальных змеевиков трубчатых печей, которая была представлена во второй главе (рисунок 2.9).

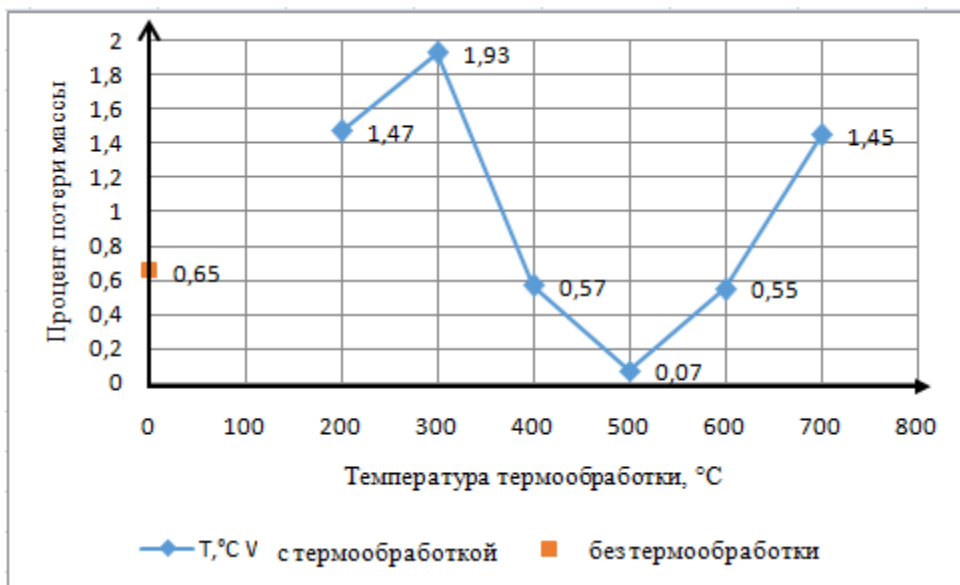


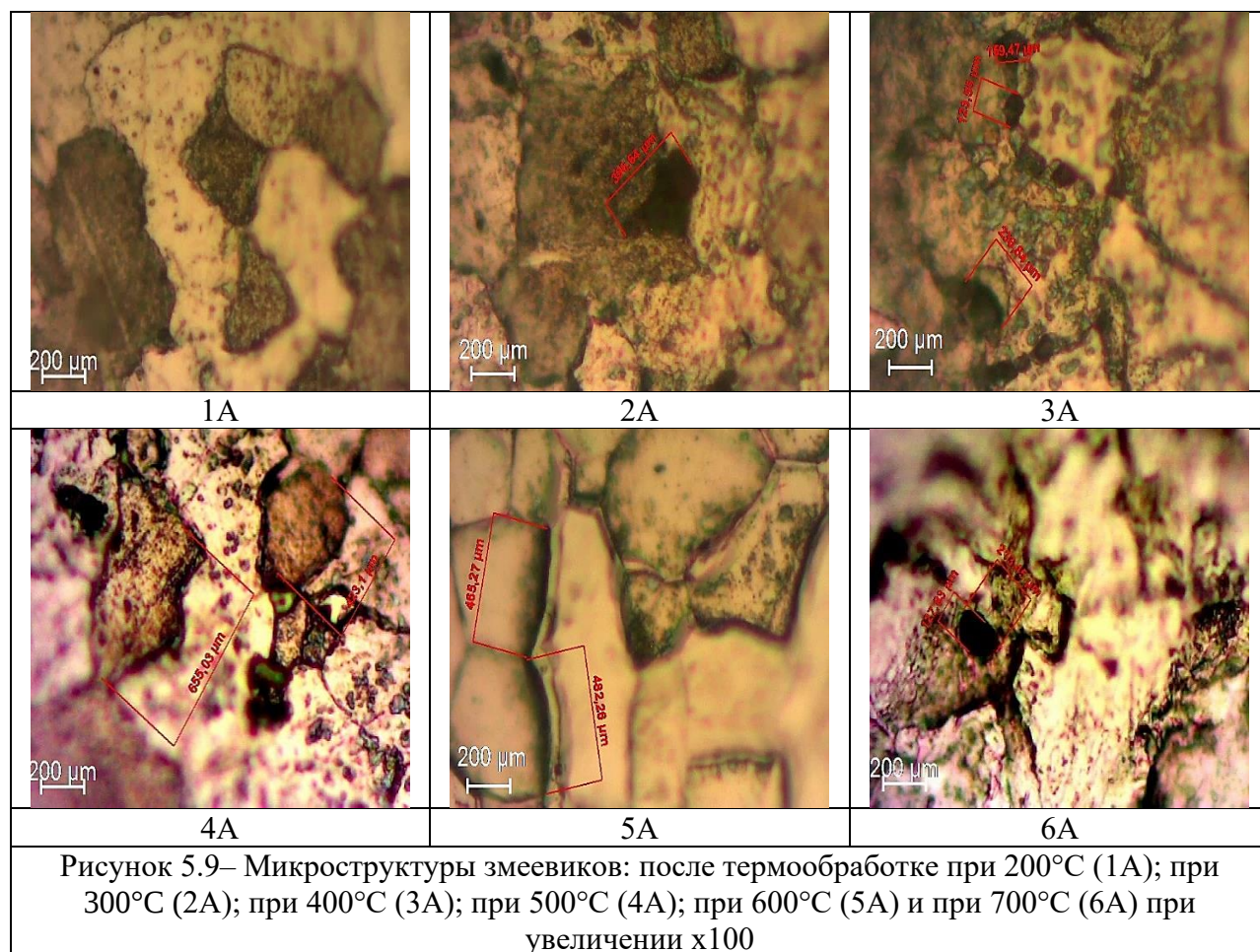
Рисунок 5.8— Влияние различных температур термообработки после выдержки в течение 1 ч, и при охлаждении воздухом на потерю массы

Из рисунка 5.8 видно, что потеря массы снижается в $0,65 / 0,07 = 9,3$ раза после 1 часа выдержки при 500°C во время термонагрева по сравнению с другими образцами без термической обработки [19]. Следовательно, эти условия соответствуют лимитирующей стадии процесса, когда скорость коррозии стремиться к нулю, и когда не происходят фазовые переходы, и не образуется перлит. При температуре ниже 500°C , которая значительно ниже критической ($A_{c1} = 815^{\circ}\text{C}$) для образца змеевика из сплава 15X5M [9, 11, 17, 18, 27, 28, 35, 50].

Таким образом, можно заключить, что наблюдается снижение скорости коррозии почти в 9 раз для образцов змеевиков подвергшихся предварительной термообработке, что доказывает необходимость этой операции перед технологическим процессом переработки нефти в трубчатой печи. Это обеспечит устойчивую работу всех стальных элементов при нагреве нефти.

При каждом отборе проб проводили микроструктурное исследование образцов в интервале температур $200-700^{\circ}\text{C}$. Металлографический анализ с использованием оптического микроскопа марки «Zeiss Axio Lab. A1» позволил определить особенности структурных изменений при различных циклах термообработки. Микроструктуры образцов обработанных при различных температурах и времени выдержки образцов змеевиков из стали марки 15X5M показаны на рисунке 5.9.

Известно [14], что во время отжига термообработки мартенсита избыточный углерод, захваченный в мартенситной фазе, высвобождается за счет выделения цементита Fe_3C (в результате диффузии и увеличения концентрации углерода), что приводит к отсутствию (обеднению) мартенситной фазы углеродом. Следовательно, в нашем случае, происходит фазовый переход, который приводит к получению обедненной углеродом фазе, в результате чего образуются различные структуры, такие как сорбит и / или троостит, в зависимости от температуры и времени выдержки [29].



Анализ микроструктур показал, что с повышением температуры обработки структура феррита увеличивается, а, с другой стороны, также наблюдается распределение карбидных частиц вдоль зеренных границ [рисунок 5.9 (3A-5A)]. Видно, что структура при 300°C состоит из мартенсита с колониями троостита и небольшого количества зерен бейнита (2A) (рисунок 5.9). При 400°C начинается выделение цементита из мартенситной фазы. В результате этого осаждения мартенситная фаза обедняется углеродом, и начинается фазовый переход, который приводит к образованию ферритной фазы с меньшим содержанием углерода. Эта стадия процесса и является лимитирующей для процесса коррозии. Структура при 500°C на рисунке 5.9 (4A) указывает на формирование зерен, состоящих из сорбита и бейнита, между колоний троостита и отложений карбида.

Благодаря образованию мелких сферических зерен цементита на ферритной матрице при 500°C, потери массы при коррозии снижаются, и учитывая, что структура феррита в этом случае относительно богата углеродом, то это делает ее более устойчивой

к коррозии по сравнению образцами обработанными при более высокой температуре. При повышении температуры обработки зерна цементита растут быстрее за счет уменьшения концентрации углерода в структуре феррита (в ферритовой матрице), что увеличивает потерю массы из-за коррозии при более высокой температуре.

5.4 Исследование влияния содержания примесей ванадия и никеля в нетрадиционном сырье на скорость коррозии змеевиков трубчатой печи

С практической точки зрения, проведенных ранее экспериментов по извлечению металлов, необходимо оценить эффективность предлагаемой технологии, для этого необходимо изучить влияние содержания примесей ванадия и никеля в нетрадиционном сырье на скорость коррозии змеевиков трубчатой печи.

Наиболее распространенными металлоконструкциями, которые с наибольшей вероятностью могут быть разрушены на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах, являются змеевики трубчатых печей [89]. Существуют ограничения по показателям безопасности работы трубчатой печи из-за длительного времени эксплуатации, коррозии, отложений различного типа и теплового отказа [67]. Поэтому важно замедлить различные типы коррозионных процессов, поскольку эффективность нефтеперерабатывающих и нефтехимических агрегатов зависит от бесперебойной работы всего оборудования.

Основная причина разрушения стальных змеевиков это влияние процессов коррозии с процессами перегрева и, как следствие, прогар, происходящий в корродированных местах. Змеевики, используемые в теплообменном оборудовании и трубчатых печах на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах, подвержены перегреву корродированных участков, и повышению скорости коррозии перегретых участков. Роль каждого из этих факторов повышает отрицательное влияние, и происходит непрерывный цикл разрушения, который заканчивается преждевременным выходом из строя змеевиков. Локальное повышение температуры в определенных местах резко увеличивает скорость их коррозии.

Одним из наиболее негативного влияния отложений на внутренней поверхности змеевиков является их высокое термическое сопротивление по сравнению с металлами, от которых зависят их размеры. Слой окалины увеличивается до 50 мкм, когда температура стенки трубки повышается на 100° С, чтобы температура внутри оставалась стабильной.

Однако повышение температуры будет агрессивно влиять на уже разрушенные участки. Высокие температуры горелок в трубчатых печах в сочетании с сильной локальной коррозией сокращают срок эксплуатации стальных змеевиков. Важно предотвратить коррозионные повреждения элементов трубчатых печей и улучшить качество нефтепродуктов, что может быть достигнуто посредством очистки нетрадиционного сырья от металлов [71].

Разработанный метод извлечения металлов с использованием трех механизмов, отличается от стандартного метода ионного обмена, поскольку некоторые металлы не участвуют в катионных переходах.

Для предотвращения возможного воздействия внешних факторов, и определения содержания металлов в металлоорганических соединениях нефтяной фазы на коррозию образцов стального змеевика марки 15X5M, в качестве коррозионной среды была выбрана эмульсия, состоящая из дистиллированной воды с pH 6 (с HCl) и образцов сырой нефти с соотношением (90%:10%). Образцы сырой нефти были взяты на шести стадиях во время предыдущего исследования кинетики механизмов извлечения металлов, для измерения содержания ванадия и никеля, и расчета степени извлечения и влияния каждого металла из шести стадий, а также для измерения скорости коррозии стального змеевика марки 15X5M. Коррозионные эксперименты проводились на разработанной установке циклического нагрева при температуре 700°C в течение 3-х часов. После окончания нагрева рассчитывались скорости коррозии для образцов змеевика, погруженных в эмульсии, и получена кинетическая зависимость (рисунок 5.10) для изучения взаимосвязи между ними.

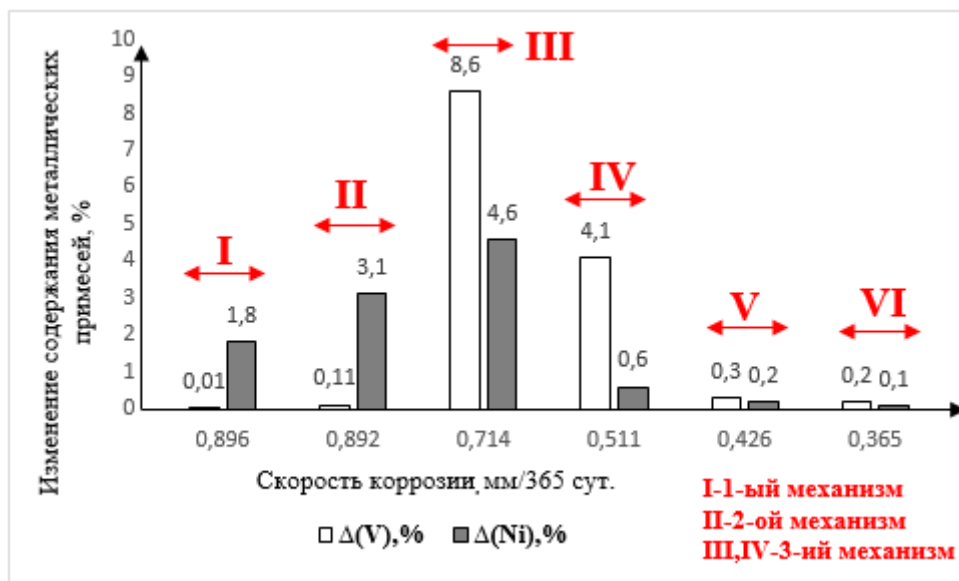


Рисунок 5.10 – Кинетическое сравнение изменения содержания металлических примесей (ванадия и никеля) в зависимости от скорости коррозии змеевиков трубчатой печи

Видно, что при переходе от первой стадии до 6 стадии происходит снижение скорости коррозии в связи с увеличением степени извлечения металлов из нефтей. Проведенные эксперименты показали, что скорость коррозии змеевиков из стали 15Х5М значительно снизилась в 2,45 раза (с 0,896 мм/год до 0,365 мм/год) за счет этапного перехода с первой на шестую стадии.

Принимая во внимание, что используемая среда в этом кинетическом сравнении менее агрессивна, чем реальная среда, используемая на нефтеперерабатывающих заводах, коррозия действительно происходит на более высоких скоростях. Влияние неорганических и органических отложений на внутренней поверхности змеевиков обуславливает общую коррозию и ускоряет локальную (очаговую) коррозию в контакте с поверхностью, которые более опасны, и трудно контролируются традиционными методами.

Результаты показали, что ванадий извлекается по радикальному механизму, а никель по трем механизмам. Можно предположить, что содержание никеля изменяется, за счет его удаления из низкомолекулярных соединений по первому и второму механизму, в то время как по третьему механизму никель извлечен из высокомолекулярных соединений. Напротив, извлечение ванадия происходило полностью из

высокомолекулярных соединений по радикальному механизму, который обеспечивал необходимую энергию для этого через алкоксирадикалы (активные кислородные радикалы) разных типов.

Часть ванадия, независимо от того, может быть окислена оксирадикалами в виде коррозионного пентоксида ванадия, путем последовательного окисления оксидов ванадия с более низкой степенью окисления под воздействием температуры нагревания с потенциальной каталитической ролью твердых отложений змеевиков. Пентоксид ванадия, в свою очередь, легко подвергается гидролизу под воздействием тонких водных разделенных слоев на нижней внутренней поверхности змеевиков с образованием агрессивного ванадата. Таким образом, замкнутый цикл превращения между ними происходит из-за последовательного разложения нагрева и гидролиза. Через взаимодействие пентоксида ванадия со спиртами в нефтяной фазе образуются алкоксиды ванадия, которые, в свою очередь, легко подвергаются гидролизу с образованием ванадата, и между ним и пентоксидом ванадия, и продолжается замкнутый цикл. Далее возможно протекание окислительно-восстановительной реакции пентоксида ванадия с HCl с образованием растворимого соединения, что также приводит к коррозии под твердыми отложениями. Следует отметить, что оксиды ванадия имеют отношение к множеству каталитических реакций, содержащих органические частицы и катионы металлов, это в свою очередь, еще больше усложняет возможные химические превращения и изменение степени окисления ванадия. Известно [149], что агрессивность соединений и комплексов ванадия увеличивается за счет увеличения его степени окисления до V^{5+} (ванадат и пентоксид ванадия) в дополнение к содержанию растворенного кислорода.

Для ограничения химической и электрохимической коррозии существуют две лимитирующие стадии. Стадия, сопровождающаяся доступом растворенного кислорода к анодным участкам, и стадия обеспечения доступа электронов, высвобождаемых из корродированных анодных участков, к молекулам кислорода, с учетом, что слой продуктов коррозии и отложений является непроводящим слоем. Таким образом, за ускорение этой стадии отвечают промежуточные комплексы никеля, образующиеся с учетом их небольшой концентрации.

Для исследуемой среды (водонефтяная эмульсия) восстановление кислорода и катиона водорода осуществляется двумя возможными катодными реакциями. Отсутствие одного из них компенсируется наличием другого, что вызывает коррозию стальных змеевиков, поскольку они являются деполяризующими агентами.

Условия, связанные с транспортировкой и хранением сырой нефти, обеспечивают постоянное поступление достаточного количества кислорода, что удерживает катионы водорода без процесса восстановления. Таким образом, они сохраняют свою отрицательную роль в изменении скорости коррозии из-за локального повышения кислотности, с другой стороны, может происходить восстановление катионов водорода в условиях отсутствия кислорода.

Транспорт кислорода к анодным корродированным участкам является первой лимитирующей стадией, поскольку растворенный кислород играет роль деполяризующего агента для анодных участков, что приводит к продолжению их коррозии. Отсутствие или замедление непрерывного доступа растворенного кислорода и деполяризации в корродированных участках обязательно приводит к замедлению коррозии до ее полного прекращения [88]. На этой стадии очень важна роль образующихся промежуточных соединений и комплексов ванадия, поскольку они обладают высоким сродством кислорода.

В условиях дефицита кислорода лимитирующей стадией становится скорость восстановления катионов водорода, поскольку молекулы водорода диффундируют быстрее, чем кислород, через продукты коррозии из-за их небольшого размера, что приводит к снижению скорости коррозии из-за связанного с этим процессом снижения уровня рН-среды из-за расхода ионов водорода.

Промежуточные соединения ванадия играют важную роль в облегчении доступа кислорода к анодным корродированным участкам для их деполяризации через слой продуктов коррозии (слой оксидов / гидроксидов), поскольку этот слой обладает только ионной проводимостью, и поэтому они не могут действовать как активные катодные участки. Следует отметить, что небольшая толщина отложений обеспечивает достаточную гигроскопичность змеевика для инициирования локальной электрохимической коррозии.

По сравнению с электроосаждением, осаждение без воздействия внешнего электрического тока представляет собой процесс самопроизвольного восстановления, при

котором окислительно-восстановительные потенциалы металла / катодного катиона металла в электролите определяют термодинамические параметры процесса [95].

Учитывая, что осажденные катионы имеют очень малую концентрацию и считаются катодными примесями по сравнению с железом змеевиков, то более точно это будет процесс гальванического замещения во время коррозии змеевиков, без использования внешнего электрического потенциала.

Известно [149], что в системах без комплексов металлов осаждение гальваническим замещением протекает в соответствии с окислительно-восстановительными потенциалами стандартного электрохимического ряда, в отличие от систем, содержащих комплексы металлов, поскольку осаждение гальваническим замещением, может запускаться образованием комплексов типа металл-иона, и следовательно, окислительно-восстановительные потенциалы могут отличаться от таковых в системах без комплексов металлов.

Таким образом, что роль никеля в электрохимической коррозии при извлечении металлов из металлоорганических соединений зависит от реакции самопроизвольного осаждения гальваническим замещением в качестве катодных примесей через образование промежуточного комплекса, что приводит к обеспечению электронной проводимости в слое продуктов коррозии и отложений в небольшом масштабе, но достаточном для деполяризации анодных участков. Процессы, ответственные за преждевременный выход из строя змеевиков [74], включают одновременные реакции окисления и восстановления в параллели с процессами гидролиза и разложения, чередующиеся друг с другом, которые могут сопровождаться другими химическими реакциями, в которых могут участвовать продукты коррозии, помимо высокой температуры.

Быстрая и повторяющаяся осушка и гигроскопия внутренней поверхности змеевиков параллельно с продолжающимся переходом между пентоксидом ванадия и ванадатами в результате попеременного гидролиза при изменении температуры нагрева, усиливает коррозию.

Высокая коррозионная способность промежуточных соединений и комплексов ванадия влияет на образование соединений (пентоксид ванадия и ванадат), и помимо реакций коррозии пентоксида ванадия с HCl , в дополнение к влиянию осажденных катодных примесей с гальваническим замещением (никеля) при обеспечении электронной

проводимости происходит процесс электрохимической коррозии. Все эти факторы приводят к ускорению химической и электрохимической коррозии из-за быстрой деполяризации анодных участков.

5.5 Кинетическое исследования влияние металлического содержания в двух компонентах водонефтяной эмульсии на фазовое разделение (стабильность эмульсии)

Водонефтяные эмульсии относятся к коллоидным дисперсионным системам. Их относительная стабильность определяется размером капель, с одной стороны, и, с другой – наличием межфазной пленки вокруг капель воды, возникающей из-за природных стабилизаторов (или эмульгаторов), естественно присутствующих в сырой нефти [145]. Эти природные стабилизаторы подавляют различные механизмы и силы, ответственные за процесс разрушения эмульгирования, что приводит к его задержке.

Оценка влияния нормального гравитационного ускорения на стабильность исследуемых эмульсий является обязательной для обеспечения понимания того, что результаты ускоренных испытаний действительны также и при наличии центробежных сил. Кинетика изменения состояния эмульсии была изучена путем сравнения поведения трех исследуемых эмульсий под влиянием различных механизмов дестабилизации: гравитационное осаждение, агрегация или коагуляция, слипание.

Результаты изменения стабильности трех эмульсий в зависимости от времени обработки показаны на графике рисунок 5.11.

Стабильность эмульсий определялась измерением содержания воды анализом в нефтяной фазе с последующим расчетом процента фазового разделения эмульсии (степень обезвоживания) каждые шесть часов в течение 36 ч.

Степень обезвоживания является лучшим показателем стабильности приготовленных водонефтяных эмульсий.

В данном исследовании изучали деметаллизированную нефтяную фазу, полученную после применения технологии извлечения в дополнение к сырой нефти путем смешивания их с дистиллированной водой и полученным концентратом по той же технологии с равным соотношением 50%:50% при 25°C.

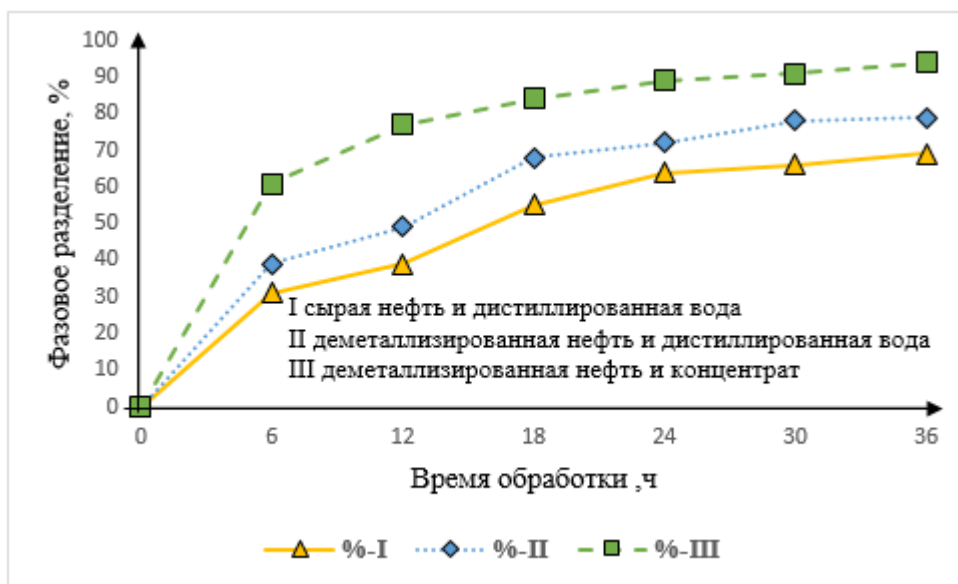


Рисунок 5.11- влияние металлического содержания в двух компонентах водонефтяной эмульсии на фазовое разделение (стабильность эмульсии) в зависимости от времени.

Следует отметить, что использованная сырая нефть содержала 0,2-0,5% воды. Удаление этого внутреннего содержания воды очень трудно и не может быть достигнуто современными методами обезвоживания. Таким образом, используемая сырая нефть считалась сухой. Каждую эмульсию приготавливали путем перемешивания в течение 30 минут на магнитной мешалке при комнатной температуре.

Первая эмульсия состоит из сырой нефти и дистиллированной воды, вторая эмульсия - обработанная (деметаллизированная) нефть и дистиллированная вода, третья эмульсия - обработанная (деметаллизированная) нефть и концентрат (водная фаза, обогащенная катионами металлов).

Двухкомпонентные фазы трех эмульсий постепенно разделяются на водную и нефтяную фазы с течением времени за счет изменения размера капель из-за процессов агрегации или коагуляции, слипания и осаждения [64].

Экспериментальные данные могут быть использованы для оптимизации производственного процесса.

Эмульсия сырой нефти и дистиллированной воды (I) является наиболее стабильной эмульсией и, следовательно, ее труднее всего разделить, в отличие от эмульсии

обработанной (деметаллизированной) нефти - воды, содержащая ионы (III) - наименее стабильной и, следовательно, ее легче всего разделить.

Использованный концентрат, представлял собой неорганическую фазу, содержащую извлеченные из нефти металлы в виде катионов, после обработки центробежно-разделенной водной фазы соляной кислотой с последующим ее разделением с помощью делительной воронки от органической фазы поверхностно-активных соединений.

Более высокая стабильность состава эмульсии сырой нефти является следствием более сильной адсорбции для высокомолекулярных полярных поверхностно-активного веществ (природного происхождения) на межфазных пленках вокруг капель воды, что приводит к созданию механического барьера для агрегации или коагуляции и слипания, что может привести к задержке разрушения эмульсии. Тогда, на стабильность эмульсии влияет и наличие мелких твердых частиц, которые также могут укрепить межфазную пленку и дополнительно стабилизировать эмульсии [70].

Степень фазового разделения при использовании концентрата в качестве водной фазы (с извлеченными катионами металлов) вместе с деметаллизированной нефтяной фазой (III) составила 94,3% по сравнению с 69,1% для эмульсии дистиллированной воды (0% содержащих солей) вместе с сырой нефтью (I) через 36 часов обработки.

Стабильность эмульсии снизилась на 10,4% при использовании обработанной (деметаллизированной) нефти вместо сырой нефти в эмульсии с дистиллированной водой, в то время как она снизилась на 14,8% при использовании концентрата вместо дистиллированной воды с обработанной (деметаллизированной) нефтью через 36 часов.

В заключение можно сделать вывод, что металлоорганические соединения в сырой нефти стабилизируют эмульсии из-за их присутствия в коллоидном состоянии (еще не коагулированном). И, следовательно, извлечение металлов из сырой нефти приводит к образованию нестабильных (легко разделяемых) эмульсий, что приводит к уменьшению производственных проблем, связанных с этими эмульсиями.

5.6 Выводы по главе 5

Металлические соединения в металлоорганических соединениях нетривиционного углеводородного сырья, особенно никель и ванадий могут играть заметную отрицательную роль в ухудшении состояния стальных змеевиков из-за их влияния на

коррозионной стойкости змеевиков. В добавление к обратной растворимости соли кальция и магния в водной фазе нетрадиционного сырья, что, а коньячном итоге может привести к их осаждению при высоких температурах с образованием очагов - ядер усталостной трещины под твердыми отложениями во время эксплуатации стальных змеевиков, что, в свою очередь, может привести к образованию твердых непроницаемых отложений.

1.Широкое использование легированных сплавов для стальных змеевиков для трубчатых печей требует более тщательного контроля за счет предварительной термообработки во избежание их безвозвратного коррозионно-термического преждевременного выхода из строя, особенно в отношении локальной электрохимической коррозии, которая наиболее опасна, поскольку она быстро развивается в определенных местах, вызывающих трещины. При таком подходе, не обнаруживается повреждений, и срок службы змеевиков и, как следствие, оборудования НПЗ значительно сокращается.

2. Достигнуто снижение скорости разрушения стального змеевика трубчатой печи (скорость коррозии) без использования ингибитора, на 1,7—8 раз в интервале температур 400—900°C соответственно, при общей деметаллизации углеводородного сырья из-за его предварительного извлечения до 83,5%по разработанной технологии (№8).

3. Исследования эффективности снижения скорости ускоренной коррозии ингибитора СПГК-И-2 стального змеевика 10X17H13M2T показали, что для концентрации ингибитора 100 частей на миллион при 800°C она составляла 76,14%, для концентрации ингибитора 150 частей на миллион при 900°C – 79,9%, а для концентрации ингибитора 200 частей на миллион при 900°C она составляла 85,02%, что является самой высокой полученной эффективностью ингибитора, в то время как самая низкая полученная эффективность ингибитора составляла 70,02% для концентрации ингибитора 100 частей на миллион при 760°C. В то время, как исследования эффективности снижения скорости ускоренной коррозии ингибитора СНПХ-6030-б стального змеевика 10X17H13M2T показали, что для концентрации ингибитора 200 частей на миллион при 400°C она составляла 81,87%, при 500°C – 87,67%, при 600°C – 92,21%, а при 700°C – 93,57%, что является самой высокой полученной эффективностью ингибитора, в то время как самая низкая эффективность ингибитора составляла 39,8% для ингибитора 100 частей на миллион при 400°C.

4. Фазовые переходы мартенсита в феррит во время термообработки связаны с гравитационным осаждением цементита в виде сферических карбидных частиц на ферритной матрице является лимитирующей стадией для коррозионного разрушения. При этом сохраняется баланс между сфероидальными образованиями частиц цементита и с равномерным распределением и одинаковыми размерами зерна феррита в углеродной матрице, что и является причиной высокой коррозионной стойкости (более чем в 9 раз), полученной при 500°C с оптимальной термовременной выдержкой стальных змеевиков.

5. Разработанные методы временной термообработки стальных змеевиков трубчатых печей являются перспективным способом снижения потери массы из-за коррозии за счет фазообразования более устойчивых к локальным разрушениям микроструктур. Предварительная термообработка стальных змеевиков в значительной степени может увеличить срок их эксплуатации в нагревательных трубчатых печах на нефтеперерабатывающих заводах и производствах.

6. Широкое использование легированных сплавов для стальных змеевиков для трубчатых печей требует более тщательного контроля за счет предварительной термообработки во избежание их безвозвратного коррозионно-термического преждевременного выхода из строя, особенно в отношении локальной электрохимической коррозии, которая наиболее опасна, поскольку она быстро развивается в определенных местах, вызывающих трещины. При таком, не обнаруживаемом повреждении срок службы змеевиков и, как следствие, оборудования НПЗ значительно сокращается.

7. Фазовые переходы мартенсита в феррит во время термообработки (нагрева до 500°C и выдержки в течение 3 часов) связаны с гравитационным осаждением цементита в виде сферических карбидных частиц на ферритной матрице является лимитирующей стадией для коррозионного разрушения. При этом сохраняется баланс между сфероидальными образованиями частиц цементита и с равномерным распределением и одинаковыми размерами зерна феррита в углеродной матрице, что и является причиной высокой коррозионной стойкости (более чем в 9 раз), полученной при 500°C с оптимальной термовременной выдержкой стальных змеевиков.

8. Научное-обоснование процессов и методов временной термообработки стальных змеевиков трубчатых печей является перспективным способом снижения потери массы из-за коррозии за счет фазообразования более устойчивых к локальным разрушениям

микроструктур. Предварительная термообработка стальных змеевиков в значительной степени может увеличить срок их эксплуатации в нагревательных трубчатых печах на нефтеперерабатывающих заводах и производствах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - извлечение металлов и металлических соединений из нетрадиционных источников сырья методом ориентированных центробежных струй с получением концентратов, параллельно с замедлением скорости коррозии различного типа стальных конструкций и элементов нагревательных трубчатых печей и катализаторов. Разработанная технология включает в себя несколько последовательных процессов: извлечение металлов по трем механизмам (поверхностно-активными веществами) → сепарация извлеченных соединений металлов (водной фазой) → центробежное разделение (разработанным устройством) → селективная сорбция (природными сорбентами) → десорбция → электрохимическая и химическая обработка. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработанная технология селективного гравитационного извлечения металлосодержащих фаз из углеводородных смесей при помощи центробежного сепаратора с направленными струями обеспечивает повышение скорости процесса на 25% и эффективность извлечения металлических соединений до 85-90%.

2. Доказан и обоснован многостадийный механизм избирательного извлечения, а стадия радикального извлечения металлов (особенно при повышении pH среды), практически может считаться основной стадией деметаллизации сырья

3. Определены кинетические особенности механизмов при сравнении влияния всехстадий процесса на степень извлечения металлов. Относительно низкая энергия активации окислительно-восстановительных реакций инициируется образованием свободных радикалов в заданных количествах в широком интервале температур 25-60°C.

4. Использование сирийских природных сорбентов, эффективность обеспечивает извлечения соединений никеля и ванадия из углеводородной смеси 91,3% и 87,5%, соответственно.

5. Научно обоснован метод сорбции и очистки углеводородного концентрата из ванадия с сорбирующей смесью сирийских сорбентов, состоящей из смолы-стекла. Показано, что селективная сорбция позволяет достичь максимальной сорбционной способности для соединений ванадия 87,5% в заданных условиях (соотношение смешивания в смеси 25% стекло:75% смола, 1г, 75°C, 3 ч, 150 об / мин. 3 pH), а также,

максимальную сорбционную способность для соединений никеля 91,3% в заданных условиях (соотношение смешивания в смеси 25% стекло:75% глина, 1г, 75°C, 3 ч, 150 об / мин. 9 pH).

6. Определено, что 7,6% никеля из нетрадиционного углеводородного сырья металлоносной нефти могут быть извлечены электрохимическим способом с использованием стеклоглеродного электрода в качестве анода, и медной пластины в качестве катода при электроде сравнения Ag / AgCl с чистотой металлического никеля 97%.

7. Определено, что 11,5% никеля из нетрадиционного углеводородного сырья металлоносной нефти извлекаются химическим способом в виде оксида никеля с добавлением гидроксида натрия на десорбционном растворе при комнатной температуре с чистотой 79% NiO, в то время как 15,6% ванадия в сырой металлоносной нефти извлекаются также химическим путём в виде пентооксида ванадия V_2O_5 с чистотой 99,3 % в результате гидролиза и улетучивания хлористого водорода $HCl(g)$ (при нагревании десорбционного раствора до осаждения V_2O_5).

8. Достигнутый уровень практической значимости подтверждается снижением скорости коррозии в 9 раз для образцов стальных змеевиков, подвергшихся предварительной термообработке при 500°C, что доказывает необходимость этой операции перед технологическим процессом переработки нефти в трубчатой печи, и позволяет разработать условия защиты, и определить режимы нагрева с лимитирующей стадией скорости окисления.

9. Дальнейшая разработка темы связана с созданием новых инновационных технологий производства никелевых и ванадиевых лигатур для получения сплавов в черной металлургии, а также с использованием выбранных режимов обработки для снижения общего уровня коррозии металлических изделий, эксплуатирующихся в условиях углеводородной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев М.В. Основы пожарной профилактики в технологических процессах производств. – М.: Высшая школа МВД СССР, НИиРИО. — 1972.
2. Алексеев М.В., В.М. Смирнов. Пожарная профилактика в технологических процессах, связанных с обращением горючих и легковоспламеняющихся жидкостей. – М.: издательство Министерства коммунального хозяйства РСФСР. — 1955. — С. 22-49.
3. Алексеев М.В. Основы пожарной профилактики в технологических процессах производств. – М.: Высшая школа МВД СССР, НИиРИО. — 1972.
4. Алексеев М.В., В.М. Смирнов. Пожарная профилактика в технологических процессах, связанных с обращением горючих и легковоспламеняющихся жидкостей. – М.: издательство Министерства коммунального хозяйства РСФСР. — 1955. — С. 22-49.
5. Баннов П. Г. Основные методы контроля загрязнения окружающей среды на НПЗ: Учебно-метод. пос. - СПб: ХИМИЗДАТ. — 2006.
6. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. и др. Пожаровзрыво-опасность веществ и материалов и средства их тушения. — Справ, изд.: в 2-х книгах; – М.: Химия. — 1990.
7. Башнин Ю.А., Ушаков Б.К., Секей А.Г. Технология термической обработки стали // Металлургия. — 1986. 424с.
8. Берлин Е.В. , Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей // Техносфера. — 2012. 464с.
9. Блантер М.Е. Металловедение и термическая обработка. М.: — Машгиз. — 1963. — 416 с.
10. Бобрицкий Н.В., Юфин В.А. Основы нефтяной и газовой промышленности. – М.: Недра.— 1988. 200 с.
11. Борздыка А.М. , Цейтлин В.З. Термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. — Машиностроение. — 1964. 248с.
12. Бурлов В.В., Альцыбеева А.И., Парпуц И.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ. СПб.: ХИМИЗ-ДАТ. — 2005. — 248 с.
13. Власов С.Г., Немчинова Н.В., Шарафеева И.С. Исследование влияния рассолов рудника «Мир» на коррозионную стойкость элементов горного оборудования // Чтения

памяти В.Р. Кубачека. Технологическое оборудование для горной и нефтегазовой промышленности: сб. тр. XV Междунар. науч.-техн. конф. Екатеринбург. — 2017. — С. 359–362.

14. Головин Г.Ф., Замятин М.М. Высокочастотная термическая обработка // Машиностроение. — 1968. 228с.

15. Гусева Е.А. Защита от коррозии оборудования газоочистки алюминиевых заводов // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: матер. науч.-практ. конф. Иркутск. — 2005. — С. 37–39.

16. Гусева Е.А., Хусанов А.И. Использование высоких технологий в процессах диффузионного насыщения поверхности металлических изделий // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Иркутск. — 2018. — С. 31–33.

17. Захаров Б.П. Термическая обработка металлов // МАШГИЗ. — 1957.

18. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов. [Журнал]. - М.: : Металлургия, 1997 г.. - 361 с.

19. Исса, Б. Влияние термической обработки на микроструктуру стальных змеевиков нагревательной трубчатой печи при лимитирующей стадии окисления / И. Башар, Б. Владимир Ю. // Записки Горного Института. Т. 241. Р. 8-12. 2021

20. Исса Б. Научные основы технологии концентрирования благородных металлов / И. Башар, Т.А. Александрова, С.А. Мирвалиев // Сборник докладов IV круглого стола "высокие технологии: потенциал и перспективы", 2020.

21. Исса Б. Оценка эффективности применения инновационных технологий в области извлечения металлов из альтернативных сырьевых источников / И. Башар, И.В. Горленкова, Н.М. Теляков // Сборник докладов II круглого стола "высокие технологии: потенциал и перспективы", 2018.

22. Исса Б. Повышение коррозионной стойкости радиантных змеевиков в трубчатых печах нефтеперерабатывающего завода / Б. Исса, В.Ю. Бажин, Н.М. Теляков, А.Н. Теляков // Журнал Коррозия: материалы, защита. 2019. №8. С. 7-12.

23. Исса Б. Повышение коррозионной стойкости сварных радиантных и конвекционных змеевиков в трубчатых печах на нефтеперерабатывающем заводе

«Кинеф» / Б. Исса, В.Ю. Бажин, Н.М. Теляков, А.Н. Теляков // Вестник ИрГТУ. 2019. Том 23, № 3. С. 602-616].

24. Исса Б. Промышленные испытания технологии концентрирования благородных металлов / И. Башар, А.Н. Теляков, Т.А. Александрова // Сборник докладов IV круглого стола "высокие технологии: потенциал и перспективы", 2020.

25. Исса Б. Технология переработки отходов радиоэлектронной промышленности с попутным извлечением цветных и драгоценных металлов / И. Башар, Д.В. Горленков // Сборник докладов III круглого стола "высокие технологии: потенциал и перспективы", 2019.

26. Ишмурзин А.В. Повышение эффективности и снижение энергозатрат на установках разделения в водоподготовке и получения топлив из углеводородного сырья.: Дис. ... канд. техн. наук.-Казань: КГЭУ. — 2002.

27. Калетин Ю.М., Кудрявцева Л.В. Термическая обработка тяжело нагруженных зубчатых колес. — Машиностроение. — 1966.

28. Каменичный И.С. Краткий справочник технолога-термиста К.: — Оборонгиз. — 1963. — 286 с.

29. Коротин И.М. Контроль качества термической обработки металлов // Высшая школа. — 1980. 192с.

30. Кузнецов Ю.И. Роль концепции комплексобразования в современных представлениях об иницировании и ингибировании питтингообразования на металлах // Защита металлов. — 2001. — Т. 37. — № 5. С. 485–490.

31. Малинкина Е.И. Образование трещин при термической обработке стальных изделий // Машиностроение. — 1965. 176с.

32. Маргулова Т.Х. Химические очистки теплоэнергетического оборудования. М.: Энергия. — 1969. — 174 с.

33. Медведева М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа: Учеб. пособие для вузов нефтегазового профиля. М.: ФГУП Изд-во "Нефть и газ" РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. — 2005. — 312 с.

34. Набойченко С.С., Агеев Н.Г., Дорошкевич А.П., Жуков В.П., Елисеев Е.И., Карелов С. В., Лебедь А.Б. Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов. Екатеринбург: УГТУ. — 1997. — 648с.

35. Натапов Б.С. Термическая обработка металлов: Учеб пособие для вузов. — Киев: Вища школа. Головное изд-во. — 1980. — 288 с.

36. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. — Металлургия. — 1986. 480с.

37. Патент РФ № (на депоненте). Способ извлечения металлов из металлоорганических соединений нефтяной фазе углеводородных металлосодержащих ресурсов. Авторы: Исса Б., Бажин В.Ю., Виленская А.В. Зарегистр. 12.10.2020.

38. Патент РФ №2741305. Устройство для очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов. Авторы: Исса Б., Александрова Т.А., Бажин В.Ю.: заявл. 07.12.2020: опуб. 25.01.2021, Бюл. №2.

39. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. М.: Наука. — 1995. — 200 с.

40. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. — М.: Недра. — 1982. — 227с.

41. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. — М.: Физматлит. — 2010. — 416 с.

42. Смирнов М.А., Счастливцев В.М., Журавлев Л.Г. Основы термической обработки стали. Учебное пособие. Екатеринбург: УрО РАН. — 1999. — 494 с.

43. Сорокин Г.М., Ефремов А.П., Саакян Л.С. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов. -М.: Нефть и газ. — 2002.

44. Сутырин Г.В. Снижение остаточных напряжений сварных соединений низкочастотной вибрационной обработкой // Сварочное производство. — 1983. — №2. — С. 8 – 21.

45. Сухотин А.М., Арчаков Ю.И. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность. - Л.: Химия, Лен. Отделение. — 1990. — 399 с.

46. Сухотин А.М., Шрейдер А.В., Арчакова Ю.И. Коррозия и защита химической аппаратуры. — Нефтепере-рабатывающая и нефтехимическая промышленность. М.: Химия. — 1974. — Т. 9. — 576 с.

47. Тимофеев В.С., Фролова А.К., Бенюнес Хассиба. Разработка принципов создания энергосберегающих технологий разделения многокомпонентных промышленных смесей // Сб. науч. трудов Рос. Хим.-технол. Ун-т. — 2001. — № 179. — С. 125-131.

48. Фарахов М.И., Тахавутдинов Р.Г., Садыков И.Х., Афанасьев И.П. Гидродинамика потоков в аппаратах гравитационного разделения водонефтяных эмульсий // Сборник трудов 14 международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях». Т. 3. Смоленск. — 2001. — С. 18-20.

49. Фархутдинова А.Р., Мукалдисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Составы ингибиторов коррозии для различных сред // Вестник Казанского технологического университета. — 2013. — № 4. — С. 272–276.

50. Фиргер И.В. Термическая обработка сплавов. — Л.: — Машиностроение. — 1982. — 304 с.

51. Халимов А.Г., Бакиев А.В., Зайнуллин Р.С. Работоспособность сварных соединений из стали 15Х5М. М. — ЦИНТИхимнефтемаш. — 1991. — 84 с.

52. Abdul Rauf Rahban. Geographical evaluation of oil and gas resources in Syria, Damascus University Journal. — 2009.

53. Ahmad Z. Principles of corrosion engineering and corrosion control. Amsterdam. — Elsevier Science & Technology Books. — 2006. — 660 p.

54. Aleksandrova T.N., Aleksandrov A., Nikolaeva N. An investigation of the possibility of extraction of metals from heavy oil // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. — 2017. — Vol. 38. — P. 92-95.

55. Arnold K., Stewart M. Surface production operations, volume 2: Design of gas-handling systems and facilities // Gulf Professional Publishing. — 1999. 763 p.15-26.

56. Bagdasarian A., Feather J., Hull B., Stephenson R., Strong R. Crude unit corrosion and corrosion control // NACE International. — 1996. — Vol. 96.200c.

57. Bakirova S.F, Kotova A.V., Yagyayeva S., Fedorova N., Nadirov N.K. Structural features of vanadyl porphyrins of petroleum of West Kazakhstan // Petroleum Chemistry U.S.S.R. — 1984. — № 24. — P. 196-202.

58. Baranov A.N., Guseva E.A., Krasnoperov A.N., Pobe-dash A.S., Yudin A.N. Investigation of corrosion processes in aluminum production and development of new methods

of protection of metals // Russ. J. of Non-Ferrous Metals. — 2008. — Vol. — 49. No. 4. P. 264–268.

59. Bencheng Wu, Xiaohui Li, Yongfeng Li, Jianhua Zhu, Jiayue Wang. Hydrolysis reaction tendency of low-boiling organic chlorides to generate hydrogen chloride in crude oil distillation // Energy Fuels. — 2016. — Vol. 30 — № 2. — P. 1524–1530.

60. Bertheussen Ar., Simon S., Sjöblom J. Equilibrium Partitioning of Naphthenic Acid Mixture Part 2: crude oil-extracted naphthenic acids: commercial naphthenic acid mixture // Energy & Fuels. — 2018. — Vol. 32 — P. 65-71.

61. Bertheussen Ar., Simon S., Sjöblom J. Equilibrium partitioning of naphthenic acid mixture, part 1: commercial naphthenic acid mixture // Energy & Fuels. — 2018. — Vol. 32.— P. 32-35.

62. Blytas G.C., Demetallizing heavy hydrocarbons. Пат. 4116820 США., Assigned to Shell Oil Co., USA. — 1978

63. Bobritsky N.V., Yufin V.A. Basics of the oil and gas industry. M. — Nedra, 1988. 200p.

64. Boxall J.A., Koh C.A. Measurement and calibration of droplet size distributions in water-in-oil emulsions by particle video microscope and a focused beam reflectance method // Ind Eng Chem Res 49. — 2010. — P. 1412-1418.

65. BP. Statistical Review of World Energy. — 2015.

66. Bukowski A., Gurdzinska E., Gardzinski M., Wawszczak K. Removal of heavy metals from petroleum fractions. Пат. PL 100790 Польш., Assigned to Politechnika Warszawska, Poland. — 1979.

67. Chevron Research Co., Demetalation of heavy hydrocarbon oils. Пат. JP 63 61,087 Япон., 901344 США., Assigned to Chevron Research Co., USA. — 1986.

68. Clemente J. S.; Fedorak P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids // Chemosphere. — 2005. — Vol. 60. — № 5. P. 585–600.

69. Eidem P.K., Reducing the metals content of petroleum feedstocks. Пат. 4,752,382 США., Assigned to Chevron Research Co., USA. — 1988.

70. Eow J. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: A review of the technology // Chem Eng J 85. — 2002. P. 357-368.

71. Ermakov, B.S., & Shaposhnikov. Effect of production factors on main oil pipeline pipe metal property formation // Metallurgist. — 2018. — Vol. 62. — P.7-8.
72. Fu Pei, Zhang T., Removal of metals from hydrocarbon raw material with chelating agent. Пат. CN 1054261 Китай, Assigned to China Petrochemical corp. Peop. Rep. China. — 1991.
73. Garwood E., Onsite purification of problem petrolic liquid fuels. Пат 3,664,802 США. — 1972.
74. Goldobina L.A., Orlov P.S. Analysis of the corrosion destruction causes in underground pipe-lines and new solutions for increasing corrosion steel's resistance // Zapiski Gornogo instituta. — 2019. — Vol. 219. — P.46-59 .
75. Gould K.A., Oxidative demetallization of petroleum asphaltenes and residua // Fuel. — 1980. — Vol. 59. — № 10. P.16-26.
76. Greaney M., Kerby M., Olmstead W., Wieche I., Method for demetallizing refinery feed streams. Пат. 5,529,684 США., Assigned to Exxon R&E Company. — 1996.
77. Greaney M.A., Polini P.J., Demetalation of petroleum streams. Пат. US 6007705 США., Assigned to Exxon Research and Engineering Co., USA. — 1999.
78. Zhu HW.; Xiao XY.; Guo ZH.; Han XQ.; Liang YQ.; Zhang Y.; Zhou C. Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite: Characteristics and mechanism // Applied clay science. — 2018. — Vol. 161. — P. 310-316.
79. Illarionov I.E., Gilmanshina T.R., Kovaleva A.A., Bratukhina N.A. Understanding the effect of structural defects in graphite on the properties of foundry coatings // CIS Iron and Steel Review. — 2018. — Vol.2. — P. 63-66.
80. International Monetary Fund (IMF) Country Report № 10/86. March. Syrian Arab Republic: 2009 Article IV Consultation—Staff Report; and Public Information Notice. — 2010.
81. Isaev N.I. Theory of corrosion processes. M.: — Metallurgy. — 1997. — P. 289-321.
82. Issa B. Assessment of the possibility of obtaining alloying components in the process of desalting heavy hydrocarbon raw materials, part 1 / I. Bashar, B. Vladimir Yu., A. Tatyana A., P. Vladimir G. // CIS Iron and Steel Review. Vol. 19. P. 8-12. 2020.
83. Issa B. Assessment of the possibility of obtaining alloying components in the process of desalting heavy hydrocarbon raw materials, part 2 / I. Bashar, B. Vladimir Yu. // CIS Iron and Steel Review. Vol. 19. P. 8-12. 2021.

84. Issa B. Increasing the corrosion resistance of tubular furnace elements at temperature range 400-700°C in accelerated testing for real operational conditions / I. Bashar, B. Vladimir Yu., A. Tatyana A. // Russia and Germany: partnership and pooling potentials against the backdrop of new global and environmental challenges: Proceedings of the XII Russian-German Raw Materials Conference. 2019. P.243-249.

85. Issa B. Increasing of corrosion resistance of welded radiant and convection coiled-pipes in tubular furnaces at kinef crude oil refinery / B. Issa, V. Y. Bazhin, N. M. Telyakov, A. N. Telyakov // Youth Technical Sessions Proceedings- Proceedings of the 6th Youth Forum of the World Petroleum Council- Future Leaders Forum. 2019. P.243-249.

86. Issa B. Processes of extraction of non-ferrous and precious metals from alternative sources of raw materials / B. Issa, T. A. Aleksandrova // IOP conference series: materials science and engineering. № 582. 2019. P. 1-8.

87. Issa B. The role of chloride, oxygen and aluminum on corrosion resistance of coiled-pipes in tubular furnaces of oil refinery / B. Issa, V. Y. Bazhin, N. M. Telyakov, A. N. Telyakov // IOP conference series: materials science and engineering. Volume 666, № 1. 2019. P. 1-8.

88. Kakac S. Heat exchangers: selection, rating, and thermal design. - CRC Press, Taylor & Francis Group. — 2012. — XVI. — 605 p

89. Kapusta S., Ooms A., Buijss J.W., Fan D., Fort III. W. Systematic approach to controlling fouling and corrosion in crude unit overheads and hydrotreater reactor effluents // NACE International. — 2001. — Vol. 1. Houston, TX. 16c.

90. Kashima Oil Co., Ltd. Japan. Removal of heavy metals from heavy petroleum oil. Пат. 58096681 Япон., Assigned to Kashima Oil Co., Ltd. Japan. — 1983.

91. Kazakov, A.A., Shakhmatov, A., Badrak, R., & Kolpishon, E. Metallurgical nature of the as-cast microstructure of high-nitrogen, high-manganese stainless steels // Materials Performance and Characterization. — 2017. — Vol. 6. — № 3. — P. 271-280.

92. Khalezov B.D., Gavrilov A.S., Petrova S.A., Ovchinnikova L.A. Nickel extraction from solutions using sodium hydrosulfide // Tsvetnye metally. — 2019. — Vol. 3. — P. 33-38.

93. Kiryukhantsev-Korneev F.V., Sytchenko A.D., Kudryashov A.E., Levashov E.A. Protective coatings produced by electro-spark deposition with TiCNiCr-(Eu₂O₃) electrodes // CIS Iron and Steel Review. — 2018. — Vol.2. — P. 57-62.

94. Kolokoltsev V.M., Vdovin K.N., Mayorova T.V., Ponomareva O.S. Ecological indicators in the system of non-financial reporting at industrial enterprises // CIS Iron and Steel Review. — 2017. — Vol.1.— P. 4-10.

95. Kondrasheva N.K., Anchita Jorge. Effect of chemical composition and quality of heavy yarega oil on selection of appropriate Processing Technology // Zapiski gornogo instituta. — 2016. — Vol. 222. — P. 833-838.

96. Kondrasheva N.K., Povarov V.G., Rudko V.A. Determination of sulfur and trace elements in petroleum coke by x-ray fluorescent spectrometry // Coke and Chemistry. — 2017. — № 6. — Vol. 60. — P. 247 -253.

97. Kondrasheva, N. K., Dubovikov, O. A., Ivanov, I. I., Zyr'yanova, O. V. Preliminary preparation of oil for primary processing // Zapiski Gornogo instituta. — 2014. — T. 210. — P. 77-86.

98. Krashenin A.G., Khalezov B.D., Vatolin N.A., Bornovolokov A.S. Technology of complex processing of vanadium-containing converter slags with extraction of vanadium pentoxide of increased purity and manganese oxides // Tsvetnye metally. — 2013. — Vol. 12. — P. 53-57.

99. Kudryavtsev, A.S., Okhapkin, K.A., Mikhailov, M.S., Skutin, V.S., Zubova, G.E., Fedotov, B.V. Analysis of factors responsible for the accelerated creep rupture of 12% cr martensitic steel weld joints // Physics of Metals and Metallography. — 2016. — Vol. 117. — № 6. — P.602-610.

100. Kukes S., Battiste D., Demetallization of heavy oils with phosphorus acid. Пат. 4,522,702 CIIA., Assigned to Phillips Petroleum Co. — 1985.

101. Kukes S.G., Davis T., Demetalization of heavy oils. Пат. 4419225 CIIA., Assigned to Phillips Petroleum Co., USA. — 1983.

102. Kumolo S.T., Yulizar Y., Haerudin H., Kurniawaty I., Apriandanu D.O.B. Identification of metal porphyrins in Duri crude oil // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. — 2019. — Vol. 496. — P. 1-6.

103. Kurapova, O.Y., Lomakin, I.V., Solovieva, E.N., Archakov, I.Y., Konakov, V. G. Oxidation resistance and microhardness of NI-YSZ composites, manufactured by powder metallurgy technique // Reviews on Advanced Materials Science. — 2017. — Vol. 52. — P. 99-106.

104. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Purification of circulating and waste water in metallurgical industry using complex coagulants // CIS Iron and Steel Review. — 2019. — Vol. 2. — P. 72-75.

105. Lobko S.V., Kuzas E.A., Naboychenko S.S., Voinov V.N. Electrochlorination of secondary raw materials containing noble metals using bulk current lead // Tsvetnyemetally. — 2017. — Vol. 3. — P. 45-49.

106. Maier C.G. Vapor pressures of the common metallic chlorides and a static method for high temperatures // University of Utah. Department of Metallurgical Research.

107. Mann D.P., Kukes S.G., Coombs D.M., Metals removal from oils with alight hydrocarbon and an organophosphorous compound. Пат. 4518484 США., Assigned to Phillips Petroleum Co., USA. — 1985.

108. Marenkova E.A., Shamshurin, A.I., Kuznetsov S. A. Electrodeposition of tantalum coatings for corrosion protection of nitinol articles // Russian Journal of Applied Chemistry. — 2015. — Vol. 88. — № 3. — P. 398-406.

109. Medvedev M.L., Muradov A.V., Prygaev A.K. Corrosion and protection of pipelines and tanks: Educational book for universities of oil and gas profile. - M. — Publishing Center of the Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkina. — 2013. - 250 p.

110. Michlmayr M. Upgrading metal-contaminated petroleum oils containing vanadium and/or nickel. Пат. 4,039,432 США, Assigned to Chevron Research Company. — 1977.

111. Miksic B., Shen M., Furman A., Kharshan R., Whited T. Vapor corrosion inhibitors for top of the line corrosion // Materials Performance. — Vol. 52. — No. 8. — P. 56–60.

112. Miksic B.M., Furman A.Y., Kharshan M.A. Effectiveness of the Corrosion Inhibitors for the Petroleum Industry Under Various Flow Conditions. Conference and Expo Corrosion. USA Houston. — 2009. 9 p.

113. Milyuts V.G., Tsukanov V.V., Kalinin G.Y., Kazakov A.A., Afanas'ev S.Y. Assimilation of high-strength austenitic corrosion resistant nitrogen-containing steel melting technology using large-capacity equipment // Metallurgist. — 2015. — Vol. 58. — P. 9-10.

114. Miyadera H., Oguri Y., Ozaki H., Suzuka T., Nakamura K., Yoshikai H., Removal of metal from waste petroleum residual oils with molten tin. Пат. 50039702 Япон., Assigned to Hitachi, Ltd., Japan; Nippon Mining Co., Ltd. — 1975.

115. Molchanov A.A., Ageev P.G. Implementation of new technology is a reliable method of extracting reserves remaining in hydrocarbon deposits // Publ. St. Petersburg mining university (St. Petersburg), "Journal of mining Institute". — 2017. — Vol. 227. — P. 530-539.

116. Moroi Y. Relationship between solubility and micellization of surfactants: The temperature range of micellization // Progr Colloid & Polymer Sci. — 1988. — Vol. 77. P. 55-61.

117. Myers R., Bearden R., Brons G., Fletcher P., Sodium desulfurization of bitumen: a novel route to contaminant removal // Presented at the ACS Symposia on Heavy Hydrocarbon Conversion. — 1997.

118. Nazarova Z.M., Sobaev A.G., Zabaykin Yu.V. Efficiency of vanadium recovery during crude oil production // Gornyi Zhurnal. — 2019. — Vol. 11. — P. 16-24.

119. Nfdirov N.K., Kotova A.V., Kamyaynov V.F. and others. New oils of Kazakhstan and their use: Metals in oils — Alma-Ata: Science. — 1984. — 448c.

120. Ordinartsev D.P.; Sviridov A.V.; Sviridov V.V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite // Russian journal of physical chemistry. — 2018. — Vol. 92. — P. 2060-2064.

121. Pashkevich M.A., Petrova T.A. Creation of a system for industrial environmental monitoring in hydrocarbon producing and transporting companies of Western Siberia // Zapiski Gornogo instituta. — 2016. — Vol. 221. P. 737-741.

122. Qasim Y. Mohammed. Determination of salt content in crude oil, turbine oil and some refinery products volumetrically // Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences. — 2017. — Vol. 10 — № 1. — P. 34-37.

123. Qian K., Robbins W.K. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Energy & Fuels. 15. — 2001. — P. 1505-151

124. QundanZh., Jiliang W., Songbai T., Chunsheng Xu. Naphthenic acid distribution and transmission in acidic crude processing // Petroleum processing and petrochemicals. — 2016. — Vol. 12. — P. 97-102.

125. Raez-Villanueva S., Jamshed L., Ratnayake G., Cheng L., Thomas Ph. J., Holloway A. Adverse effects of naphthenic acids on reproductive health: A focus on placental trophoblast cells // *Reproductive toxicology*. — 2019. — Vol. 90. — P. 126-133.
126. Rogachèv M.K., Mukhametshin V.V. Control and regulation of the process of hydrochloric acid effect on the well bottom zone according to geological field data // *Zapiski Gornogo instituta*. — 2018. — T. 231. — P. 275-280.
127. Saakyan L.S., Efremov A.P. Protection of oilfield equipment against corrosion. M.: — Nedra. — 1982. P. 186-211.
128. Samanipour S., Hooshyari M., Lomba J. A., Reid M., Casale M., Thomas K.V. The effect of extraction methodology on the recovery and distribution of naphthenic acids of oilfield produced water // *Science of the total environment*. — 2019, — Vol. 652. — P. 1416-1423.
129. Savel'ev S.R., Azerbaeva G.K., Saltykov Y.P., Noskova N.F., Binding of petroleum metals into insoluble complexes. — *Izvestia Ministerstva Nauki Akademii Nauk Respubliki Kazakhstan, Seria Khimicheskaya* 1. — 1996. — P. 40-45.
130. Sayadova Yu.B., Chernousov P.I., Golubev O.V. Econometric modeling of secondary resources of iron // *CIS Iron and Steel Review*. — 2019. — Vol. 2. — P. 69-71.
131. Sayda A. F., Taylor, J. H. Modeling and control of three-phase gravity separators in oil production facilities // *American Control Conference*. — 2007. — P. 4847-4853.
132. Shadrunkova I.V., Gorlova O.E., Kolodezhnaya E.V. Technology for producing high-grade concentrates from waste metallurgical slags // *Obogashchenierud*. — 2019. — Vol. 4. — P.142-157.
133. Shakhmatov A.V., Badrak R.P., Kolesov S.S., Kharkov A.A. Influence of structure on the corrosion properties of high manganese high nitrogen stainless steels // Paper presented at the European Corrosion Congress, EUROCORR. — 2015. — P. 1-10.
134. Shakhrai S.G., Nemchinova N.V., Kondrat'ev V.V., Mazurenko V.V., Shcheglov E.L. Engineering solutions for cooling aluminum electrolyzer exhaust gases // *Metallurgist*. — 2017. — Vol. 60. — No. 9-10. — P. 973-977.
135. Shmidt, D.V. Preparation a scrap of the electronic enterprises and its subsequent processing / S.V. Dmitriy, I. Bashar, V.Yu. Timofeev // *Solid State Phenomena*. Vol. 303. 2020. P. 79-88.

136. Sorokin G.M., Efremov A.P., Saakyan L.S. Corrosion-mechanical wear of steels and alloys. -M. — Oil and gas. — 2002. — P.224-232.

137. Sviridov A.V., Yurchenko V.V., Sviridov V.V., Ganebnykh E.V. Sorption of copper and nickel cations on layered aluminosilicates // Sorption and chromatographic processes. — 2016. — Vol. 16 — № 1. — P. 78-86.

138. Troshkina I.D., Balanovskiy N.V., Nve Shvan U, Shilyaev A.V. Sorption of vanadium (V) from sulfuric-acid solutions by nanostructured nitrogencontaining ionites // Tsvetnye metally. — 2013. — № 11 — P. 62-65.

139. U.S. Energy Information administration (EIA). Overview of oil and natural gas in the Eastern Mediterranean region. InEIA. — 2013.

140. U.S. Energy Information Administration (EIA). Syria Country Analysis Brief. InEIA. — 2011.

141. Valenzuela D., Dewan A. Refinery crude column overhead corrosion control, amine neutralizer electrolyte thermodynamics, thermochemical properties, and phase equilibria, fluid phase equilibria 158-160. 1999.— P. 829-834.

142. Volovikov, A.Yu. Problems and prospects of the exploration of the primary oil refining // Zapiski Gornogo instituta. — 2010. — T. 186. — P .236-246.

143. Voropanova L.A., Pukhova V.P. Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by an extractant of the Suaneh brand 272 // Zapiski Gornogo instituta. — 2018. — Vol. 233. — P. 498-505.

144. Vzorodov S.A., Klyushnikov A.M. Development of technology for processing of copper wastes that contain precious metals // Tsvetnyemetally. — 2019. — Vol. 8. — P. 16-24 .

145. Washington, D.C.: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines: U.S. Govt. Print. Off. P.53.

146. Wright C.C., Davies D.W. The disposal of oil field waste water // American Petroleum Institute. — New York. — 1966. P. 66-191.

147. Yang Ch., Zhang G., Serhan M., Koivu G., Yang Z., Hollebone B., Lambert P., Brown C. E. Characterization of naphthenic acids in crude oils and refined petroleum products // Fuel. — 2019. — Vol. 255. — P. 833-838.

148. Young D.A., Demetalization of petroleum feedstocks with zinc chloride and titanium tetrachloride catalysts. Пат. US4148717 США., Assigned to Union Oil Co., USA. — 1979.

149. Yurinskii V.P., Firsova E.G., Baturova L.P. Corrosion resistance of the welded joints of a number of structural alloys in a NaOH melt // Russian Metallurgy (Metally). — 2015. — P. 91-96.

150. Zhen Jiang, Konstantin Klyukin, Vitaly Alexandrov. Structure, hydrolysis and diffusion of aqueous vanadium ions from Car-Parrinello molecular dynamics // The journal of chemical physics. — 2016. — 21p.

151. Zhenhong Xu, B. Li, X. Wang, Demetalation–extraction of crude petroleum and fractions using fatty acids obtained by oxidation of paraffin waxes. Пат . CN 1431278 Китай, Assigned to China Petrochemical Corp., Peop. Rep. China; Research Institute of Petroleum Processing. — 2003.

152. Zhenhong Xu, Li Tan, Li Yu. Demetalation–extraction of metals from petroleum and petroleum fractions by aqueous inorganic acids. Пат. CN 1431276 Китай, Assigned to China Petrochemical Corp., Peop.Rep. China; Research Institute of Petroleum Processing. — 2003.