

УДК 544.723:661.874(045)

І.І. Войтко, к.х.н., доц.  
 Н.М. Манчук, к.т.н., доц.  
<sup>1</sup>Є.В. Баглей, асп.  
<sup>2</sup>К.М. Лашенко, студ.  
<sup>3</sup>В.В. Бабанов, студ.

## СОРБЦІЯ НІКЕЛЮ З ВУГЛЕВОДНЕВИХ РОЗЧИНІВ НА ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛАХ

Національний авіаційний університет

<sup>1</sup>E-mail: baglei87@i.ua

<sup>2</sup>E-mail: Lesenok90y@ukr.net

<sup>3</sup>E-mail: Dr.bob@i.ua

Досліджено сорбцію нікелю з його гептанових розчинів на каоліні і бентоніті вітчизняних родовищ. Експериментально одержано сорбційні ємності цих мінералів, які дорівнюють відповідно за нікелем 0,35 і 0,39 ммоль/г. Показано, що після проведення випробовувань на зразках нафти і нафтопродуктів ці природні сорбенти можуть бути рекомендовані для застосування на практиці.

**Ключові слова:** адсорбція, бентоніт, ізотерми сорбції, каолін, нікель.

### Постановка проблеми

Перехідні метали, які присутні в нафтах у помітних кількостях, негативно впливають на технологічні процеси переробки нафти. За вмістом відрізняються ванадій та нікель [1; 2]. Ці метали, зокрема нікель, перейшовши в нафтопродукти, сприяють пришвидшенню зносу активних елементів двигунів і паливної апаратури [3].

Газоподібні і тверді відходи, які містять нікель, забруднюють довкілля.

### Аналіз досліджень

У роботі [4] описано декілька способів вилучення нікелю з вуглеводневих систем. Найбільш перспективним вбачається адсорбційний.

Для розробки ефективного способу й економічно виправданого його впровадженнями необхідні пошук і випробування відповідних сорбентів.

З цього погляду обнадійливими виглядають деякі глинисті мінерали, поклади яких широко розповсюджені в Україні [5].

**Мета** роботи – вилучення нікелю на будь-якій стадії використання нафти.

### Методика виконання експерименту

Характеристики каоліну Глухівецького родовища Вінницької області і бентоніту Горбського родовища Закарпатської області, що використовувались у дослідженні, наведено в табл. 1 [6].

Для вивчення процесу адсорбції були приготувані модельні розчини нафтенатів нікелю в гептані.

Нафтенати були синтезовані за методикою [7]. Вихідна масова концентрація  $Ni^{2+}$  в пробах становила 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 %.

Об'єм розчинів у колбах у всіх випадках дорівнював 73 см<sup>3</sup>, а маса сорбентів – 2,5 г.

Таблиця 1

Адсорбційна ємність питомої поверхні

Родовище	Сорбент	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Рівноважна концентрація $C_p = 0,1$ мг/см <sup>2</sup>		
			Сечовина, мг/г, адсорбція $\Gamma = 12,5$ мг/г	Фенол, мг/г, адсорбція $\Gamma = 12,5$ мг/г	Метиленовий синій, мг/г, адсорбція $\Gamma = 125$ мг/г
Глухівецьке	Каолін	9	0,2	4,3	12,2
Горбське	Бентоніт	72	0,07	5,2	125

Механічним перемішуванням вмісту колб протягом 12 год установлювалась адсорбційна рівновага.

Для видалення з розчинів залишків сорбентів 20 хв проводили центрифугування при 3000 об./хв.

Аліквотні частини освітленого розчину упарювались на піщаній бані.

Залишки піддавались мінералізації шляхом мокрого озолення багаторазовою дією суміші нітратної і сульфатної кислот [8].

Сульфат нікелю, який утворився в результаті цих операцій, переводили у водний розчин.

Вміст  $Ni^{2+}$  визначили за допомогою фотометричного аналізу у вигляді диметилглюксимату [9].

За результатами аналізу обчислювали рівноважну концентрацію  $Ni^{2+}$  у розчині після сорбції. Різниця між вихідним і рівноважним вмістом нікелю у пробах, що віднесена до маси сорбентів, являла собою сорбційну ємність зразків.

### Результати експерименту та їх обговорення

Результати сорбційних випробувань каоліну Глухівецького родовища і бентоніту Горбського родовища зведені в табл. 2.

За даними табл. 2 побудовано ізотерми сорбції (див. рисунок).

З ізотерм сорбції випливає, що сорбційна ємність за нікелем у стані рівноваги для каоліну і бентоніту майже збігається та становить відповідно 10,4 і 11,5 мг/г або 0,35 і 0,39 ммоль/г. Це не узгоджується з величинами питомої поверхні для таких матеріалів, які для каоліну і бентоніту становлять відповідно 9 і 72 м<sup>2</sup>/г (табл. 1). Проте подібний збіг спостерігається для цих мінералів і у випадку сорбції інших речовин.

Так, сорбційна ємність каоліну і бентоніту для сечовини і фенолу дорівнює відповідно 0,2 і 0,07 та 4,3 і 5,2 мг/г.



Ізотерми адсорбції нікелю з гептанового розчину на бентоніті (1), каоліні (2)

Таблиця 2

Дані з сорбції  $Ni^{2+}$

Показник	Номер випробувань					
	1	2	3	4	5	6
На каоліні						
Маса $Ni^{2+}$ , мг	5,032	10,138	25,308	50,69	101,380	151,700
Рівноважна концентрація $Ni^{2+}$ після сорбції, мг/см <sup>3</sup>	0,002	0,035	0,110	0,335	1,020	1,700
Маса $Ni^{2+}$ в розчині після сорбції, мг	0,148	2,590	8,140	24,790	75,480	125,800
Сорбований $Ni^{2+}$ , мг	4,884	7,548	17,168	25,900	25,900	25,900
Сорбційна ємність, мг/г	1,954	3,019	6,8672	10,360	10,360	10,360
На бентоніті						
Маса $Ni^{2+}$ , мг	5,032	10,138	25,308	50,690	101,380	151,700
Рівноважна концентрація $Ni^{2+}$ після сорбції, мг/см <sup>3</sup>	0,002	0,002	0,066	0,320	0,990	1,670
Маса $Ni^{2+}$ в розчині після сорбції, мг	0,185	0,148	4,903	23,680	73,260	123,580
Сорбований $Ni^{2+}$ , мг	4,847	9,990	20,406	27,010	28,120	28,120
Сорбційна ємність, мг/г	1,939	3,996	8,162	10,804	11,240	11,248

Щодо сорбції металів можна припустити, що процес відбувається за іонообмінним механізмом, причому сорбційна ємність лімітується кількістю обмінних центрів, якими в глинистих мінералах є  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , а не загальною питомою поверхнею.

Для каоліну складу  $\text{Ca}_{0,05}(\text{Na},\text{K})_{0,01}(\text{Al}_{3,87}\text{Fe}^{3+}_{0,08}\text{Mg}_{0,05})\cdot(\text{Si}_{3,99}\text{Al}_{0,01})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  сорбційна ємність для перехідних металів 0,25 мг-екв/г добре корелюється з одержаними даними [10].

Для монтморелоніту  $(\text{Ca}_{0,19}\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,03})(\text{Al}_{1,47}\text{Mg}_{0,50}\text{Fe}^{3+}_{0,09})_{2,06}\cdot[(\text{Si}_{3,94}\text{Al}_{0,06})_{4,0}\text{O}_{10}](\text{OH})_2\cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$  кількість обмінних іонів суттєво вища. Тому і обмінна ємність по перехідним металам становить 1,0 мг-екв/г [10].

Якщо орієнтуватися на багаті на нікель нафти з вмістом 50–80 г/т, або 0,05–0,08 мг/г, то визначеної сорбційної ємності вірогідно буде достатньо для вилучення цього металу. Проте, слід зважати на конкуренцію інших металів, в першу чергу ванадію. Тому потрібно проводити натурні сорбційні випробування на нафті та деяких нафтопродуктах.

### Висновки

Показано, що глинисті матеріали групи каолінів і бентонітів є перспективними сорбентами нікелю з різних вуглеводнів. За умови проведення подальших поглиблених досліджень вони можуть бути рекомендовані для вилучення нікелю в технологічних процесах нафтопереробки.

### Література

1. Шнюков Е.Ф. Ванадій і нікель в природних нафтах Азії, Африки, Європи, Северної і Южної Америки / Е.Ф. Шнюков, П.Ф. Гожик, В.А. Краюшкин // Доповіді Національної академії наук України. – 2007. – № 3. – С. 137–141.

2. Камьянов В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 385 с.

3. *Технология* и оборудование процессов переработки нефти и газа: учеб. пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов. – СПб.: Недра, 2006. – 872 с.

4. Антипенко В.Р. Металлы в нефтях. Основные аспекты исследования и способы удаления (обзор) / В.Р. Антипенко // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39, № 6. – С. 403–413.

5. Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин / Р.Э. Грим. – М.: Мир, 1967. – 512 с.

6. Артеменко І.О. Порівняльне вивчення адсорбційних властивостей природних алюмосилікатів / І.О. Артеменко, І.І. Геращенко // Фармац. журн. – 2008. – № 4. – С. 70–73.

7. Синтез оксинафтенатів ванадію / Н.М. Манчук, І.І. Войтко, Є.В. Баглей, І.П. Самойлова // Інноваційний потенціал української науки ХХІ сторіччя: зб. доп.; всеукр. наук.-практ. конф., 15–23 берез. 2010 р. – Запоріжжя. – 2010. – С. 64.

8. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 571 с.

9. Основы аналитической химии. Практическое рук.: учеб. пособие для вузов / Ю.А. Золотов, В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова и др. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.

10. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных минералах / Ю.И. Тарасевич. – К.: Наук. думка, 1976. – 370 с.

Стаття надійшла до редакції 20.06.2012.