

УДК 669.283;669.243;669.292.3

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

© 2018 г. М. Н. Махин<sup>1, \*</sup>, К. Л. Занавескин<sup>1</sup>, Л. Н. Занавескин<sup>1</sup>, С. Н. Хаджиев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

\*E-mail: Makhin.maxim@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2018 г.

Показана возможность выделения соединений редких и других ценных металлов из золошлаковых отходов сжигания высококипящих фракций нефти (ЗШО ВКФ) методом хлорирования в реакторе кипящего слоя. Установлена реакционная способность основных компонентов ЗШО ВКФ (в порядке убывания реакционной способности):  $\text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Определены условия проведения процесса, обеспечивающие высокую скорость извлечения редких и других ценных металлов.

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы высококипящих фракций нефти, хлорирование, реактор кипящего слоя, молибден, ванадий, никель.

DOI: 10.1134/S0028242118050118

Объем добычи нефти в настоящее время превышает 4 млрд т в год и в ближайшие годы, несомненно, существенно снижен не будет. Помимо обеспечения топливно-энергетических потребностей мира нефть является источником широкого ряда цветных и редких металлов – ванадия, никеля, кобальта и др. К примеру, мировые потенциальные ресурсы ванадия в тяжелой нефти и битумах составляют примерно 125 млн т, а извлекаемые попутно с нефтью – около 20 млн т [1–5]. Так, Канада и Япония полностью удовлетворяют свою потребность в ванадии благодаря извлечению из тяжелой нефти, а США – более чем наполовину.

Одним из важных аспектов освоения ресурсов полезных ископаемых является необходимость их комплексного использования, законодательно закрепленная Федеральным законом “О Недрах” от 21.02.92 и Постановлением Правительства РФ “Об утверждении положения о государственном контроле за геологическим изучением, рациональным использованием и охраной недр” № 293 от 12.05.05. Согласно этим документам, при освоении минеральных ресурсов приоритетным является их комплексное использование, достоверный учет извлекаемых запасов основных полезных ископаемых и попутных компонентов. К настоящему времени в нефтях обнаружено свыше 60 химических элементов, большая часть которых входит в перечень видов стратегического минерального сырья. Однако в России в настоящий момент возможностью извлечения ценных металлов практически пренебрегают, хотя это могло

бы дать существенную прибыль компаниям, использующим нефтяное топливо.

В первую очередь, промышленный интерес для получения товарных соединений ценных элементов представляют золошлаковые отходы (ЗШО) сжигания мазутов и нефтяных коксов, которых, к примеру, в США в виде топлива применяют до 30 млн т в год. Другим источником сырья, содержащим редкие металлы, являются отработанные катализаторы, регенерация полезных элементов из которых всегда была актуальной.

Одним из таких примеров служит разработанная в ИНХС РАН технология гидрогенизационной переработки тяжелых нефтяных остатков с целью получения дополнительных компонентов моторных топлив и сырья для нефтехимии [4, 5]. В качестве катализаторов этого процесса используются высокодисперсные частицы дисульфида молибдена или смеси сульфидов молибдена и никеля. В процессе гидроконверсии металлы, вводимые с катализатором и содержащиеся в исходном сырье, в частности ванадий и никель, концентрируются в высококипящих фракциях (ВКФ), которые затем подвергаются сжиганию. В результате переработки ЗШО путем их взаимодействия с аммиачным водным раствором карбоната аммония степень извлечения молибдена достигает 80%. Попутно в раствор выделяется до 10% никеля и ванадия.

Помимо гидрометаллургических методов, для переработки ЗШО сжигания мазутов и нефтяных коксов перспективно применять хлорирование в

реакторах с кипящим слоем [1, 6]. Это обусловлено тем, что в отличие от оксидов, получаемые из них хлориды и оксихлориды имеют более низкие температуры кипения и могут быть разделены с помощью ректификации. Применение реакторов кипящего слоя обеспечивает также высокоэффективный массо- и теплообмен и позволяет организовать непрерывный процесс [6, 7].

Оптимальные параметры процесса комплексного выделения ценных элементов методом хлорирования такой многокомпонентной системы как ЗШО, зависят от химического и фазового составов каждого вида потенциального сырья.

Цель настоящей работы – экспериментальное определение реакционной способности соединений цветных и редких металлов, содержащихся в золотшлаковых отходах, при хлорировании в реакторе кипящего слоя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на двух образцах золы (проба 1 и проба 2) от сжигания ВКФ, полученных в результате гидроконверсии двух образцов нефти по технологии, описанной в работе [5]. Определение химического состава осуществлялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на приборе ThermoScientific iCAP 6300 duo. Предварительное разложение проб проводилось под действием смеси соляной, азотной, плавиковой и борной кислот в микроволновой системе подготовки проб СЕМ MARS-5, оснащенной комплектом автоклава СЕМ XP-1500Plus. Определение фазового состава осуществлялось методом РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. Условия проведения измерений: режим трубки БСВ-27 медь 20 мА, 30 кВ, никелевый фильтр, скорость измерения 4 гр/мин. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась при помощи программного обеспечения Crystal Impact Match1 2.2.1, укомплектованного базой данной COD-Inorg REV140301 2015.07.06.

Эксперименты по хлорированию ЗШО проводили в реакторе кипящего слоя, представляющим собой кварцевый аппарат колонного типа диаметром 32 мм и высотой 160 мм, снабженный сверху сепарационной зоной диаметром 80 мм и высотой 100 мм, снизу трубкой для подачи газа, распределительной решеткой и гильзой для термомпары. Хлорированию подвергалась искусственно созданная шихта, состоящая из смеси индивидуальных оксидов металлов марки Ч (40% MoO<sub>3</sub>, 35% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% NiO) массой 10 г и прокаленного нефтяного кокса марки КП-1 массой 20 г крупностью зерен от 100 до 160 мкм. Процесс осуществлялся при 500°C. Обогрев реактора обеспечивался при помощи электрической

печи Nabertherm RT-130. Хлорирование осуществлялось смесью хлора (20 об. %) с азотом (80 об. %). Скорость подачи смеси составляла 400 мл/мин, линейная скорость газа при температуре реакции – 0,03 м/с. Время реакции варьировалось от 2,5 мин до 30 мин. Из реактора продукты поступали в пылеуловитель, где происходили охлаждение и конденсация твердых хлоридов некоторых металлов и осаждение частиц пыли, уносимой из реактора. После пылеуловителя продукты реакции поступали в холодильник, который охлаждался при помощи криостата ТЖ-ТС-01 этиловым спиртом при температуре –25°C, где происходила конденсация пульпы хлоридов металлов. Все полученные растворы и твердые продукты анализировались методом ИСП АЭС. Соотношение CO/CO<sub>2</sub> в газовом потоке определяли хроматографически.

Анализ химического состава образцов проб (табл. 1), полученных в результате сжигания ВКФ, показал, что основными элементами в них являются молибден, ванадий, железо и никель. Суммарное содержание этих металлов в пробах 1 и 2 составляет, соответственно, 97,93 и 9802 мас. %. Расшифровка рентгенограмм показала, что рассматриваемые ЗШО имеют одинаковый качественный фазовый состав и представляют собой механическую смесь семи соединений, в числе которых два индивидуальных оксида – MoO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, четыре двойных оксида – NiMoO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>MoO<sub>8</sub>, NiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>0,76</sub>V<sub>6</sub>O<sub>15</sub> и один тройной оксид – Fe<sub>4</sub>V<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>20</sub> (рис. 1а). Искусственная проба, приготовленная для хлорирования и состоящая из 40% MoO<sub>3</sub>, 35% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% NiO, подвергалась прокаливанию при температуре 600°C. Рентгенограмма полученного образца (рис. 1б) показала, что фазовый состав полученной смеси качественно подобен пробам 1 и 2. Из этого следует, что реакционная способность искусственной пробы не будет отличаться от ЗШО, полученных в результате сжигания ВКФ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных источников показал, что прямое хлорирование V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> возможно при температурах свыше 700°C [8, 9]. Намного эффективнее этот процесс протекает в присутствии восстановителей, например, углерода:



В интервале от 200 до 400°C реакция идет с преимущественным образованием VOCl<sub>3</sub>, выше

800°C получается  $VCl_4$ , а в средней области температур образуется их смесь [7, 10]. Свыше 300°C степень извлечения ванадия зависит от температуры в незначительной степени, т.к. уже при 300°C достигается почти полное хлорирование  $V_2O_5$ . В большей мере температура хлорирования влияет на степень окисления углерода до CO или  $CO_2$ . При 300°C протекают реакции (2) и (4) и выход  $CO_2$  составляет 99.9%. В свою очередь, при 800°C выход  $CO_2$  составляет 10%, а хлорирование идет преимущественно по уравнениям (1) и (3).

Оксид никеля начинает заметно хлорироваться при 300°C (5–6), а при 500–550°C скорость реакции резко возрастает, но дальнейшее повышение температуры не приводит к существенному увеличению скорости образования хлорида никеля. Это связано с обволакиванием хлорируемого оксида пленкой  $NiCl_2$  [7]:



Триоксид молибдена и различные молибдаты активно реагируют с хлором при температурах выше 600°C, а в присутствии углерода или сульфидов хлорирование идет с высокой скоростью уже при 350–400°C и приводит к образованию, главным образом, диоксидхлорида молибдена (7–8). Лишь при избытке углерода и температурах хлорирования выше 500°C в конденсате появляется  $MoOCl_4$  (9–10). Следует отметить, что для селективного извлечения молибдена можно применять и низкотемпературное хлорирование [11–14].

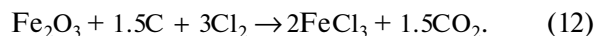
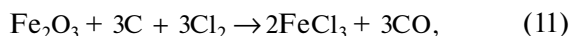


**Таблица 1.** Содержание соединений металлов в исследуемых пробах ЗШО, мас. %

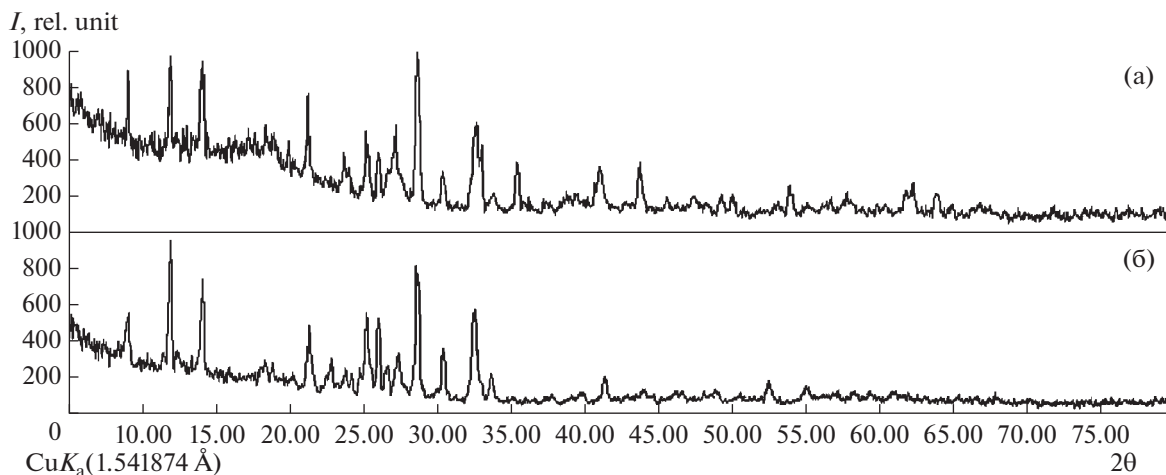
Соединение	Проба 1	Проба 2
$Al_2O_3$	0.68	0.33
CaO	0.12	0.15
CoO	0.01	0.01
CuO	0.02	0.06
$Fe_2O_3$	11.10	39.64
$K_2O$	0.06	0.05
MgO	0.15	0.15
$MnO_2$	0.06	0.20
$MoO_3$	41.56	23.39
$Na_2O$	0.31	0.28
NiO	9.96	7.77
$SiO_2$	0.49	0.38
$TiO_2$	0.03	0.14
$V_2O_5$	35.31	27.22
ZnO	0.08	0.06



Помимо этих ценных элементов ЗШО содержат значительные количества железа. Хлорирование  $Fe_2O_3$  в присутствии углерода протекает с высокой скоростью уже при температуре 300°C (11–12):



В продуктах хлорирования ЗШО может присутствовать и  $FeCl_2$ , который образуется в результате термического разложения  $FeCl_3$  (13–15):



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов ЗШО: (а) проба 1; (б) искусственная проба.

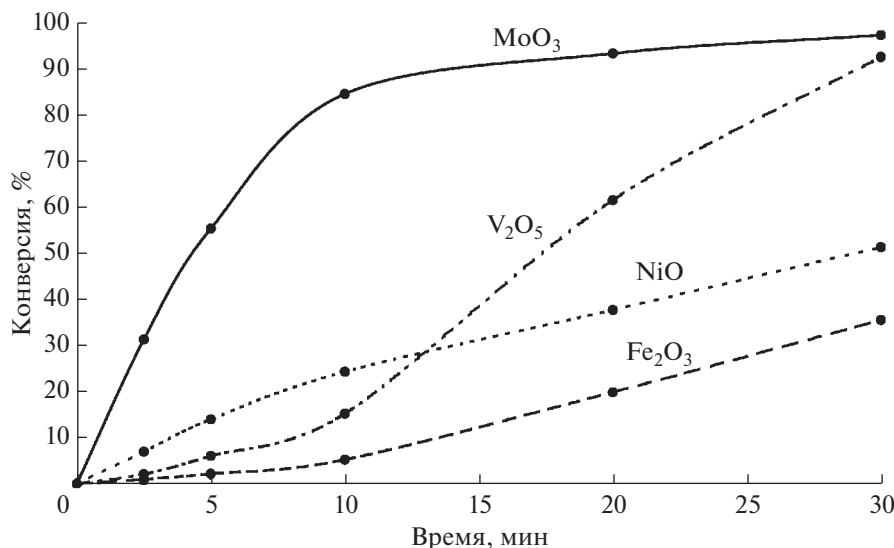
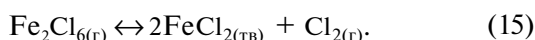
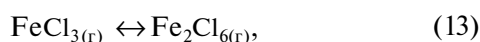


Рис. 2. Конверсия MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от времени процесса.



Содержание FeCl<sub>2</sub>, температура плавления которого составляет 675°C, и определяет верхний температурный предел проведения процесса. Стоит отметить, что снижение температуры реакции благодаря присутствию углерода многократно понижает коррозионную нагрузку на реакционный узел и систему конденсации газообразных продуктов. При этом проблема разогрева реакционной массы и поддержания заданного температурного режима процесса может быть решена за счёт сжигания части углерода.

Все основные продукты хлорирования ЗШО могут быть разделены на 2 группы, отличающиеся интервалами температур кипения ( $T_{\text{кип}}$ ): легкокипящие с  $T_{\text{кип}}$  до 320°C (VCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, MoOCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>) и тяжелокипящие с  $T_{\text{кип}}$  от 950°C и выше (NiCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuCl, KCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>). Таким образом, при температуре процесса 450–550°C со-

единения ванадия, молибдена и FeCl<sub>3</sub> будут покидать реакционную зону в виде парогазовой смеси (ПГС). Высококипящие хлориды будут концентрироваться в реакционной массе и выводиться совместно с твердыми остатками прохлорированной шихты. Уже на этапе хлорирования ЗШО происходит отделение ванадия и молибдена от никеля в результате разделения на два продуктовых потока. При этом вполне возможно нахождение в ПГС некоторых количеств никеля и кобальта, что объясняется образованием сложных газовых бинарных хлоридов, таких как MAI<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, MFe<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub> (где M – Co или Ni) и др. Их температура возгонки, как правило, ниже, чем для отдельных хлоридов [15, 16].

Полученные нами результаты показывают, что скорость реакции хлорирования триоксида молибдена значительно превосходит скорости хлорирования всех остальных компонентов смеси (рис. 2). По этой причине молибден первым покидает зону реакции, кристаллизуясь в системе конденсации в виде MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Первые 10 мин эксперимента MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> является основным продуктом хлорирования (табл. 2). Дальнейшее проведение процесса приводит к накоплению в продуктах реакции VOCl<sub>3</sub>, вызванное резким увеличением скорости хлорирования V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Полученные данные показывают, что среди всех компонентов шихты оксид железа имеет наименьшую реакционную способность. По мере срабатывания MoO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> происходит увеличение концентрации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте (рис. 3), что приводит к увеличению скорости его хлорирования.

Таблица 2. Состав легкокипящих продуктов, мас. %

Время, мин	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	VOCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>
2.5	98.0	2.0	0.0
5	94.3	5.7	0.0
10	88.8	11.2	0.0
20	69.7	27.7	2.6
30	58.0	31.6	10.3

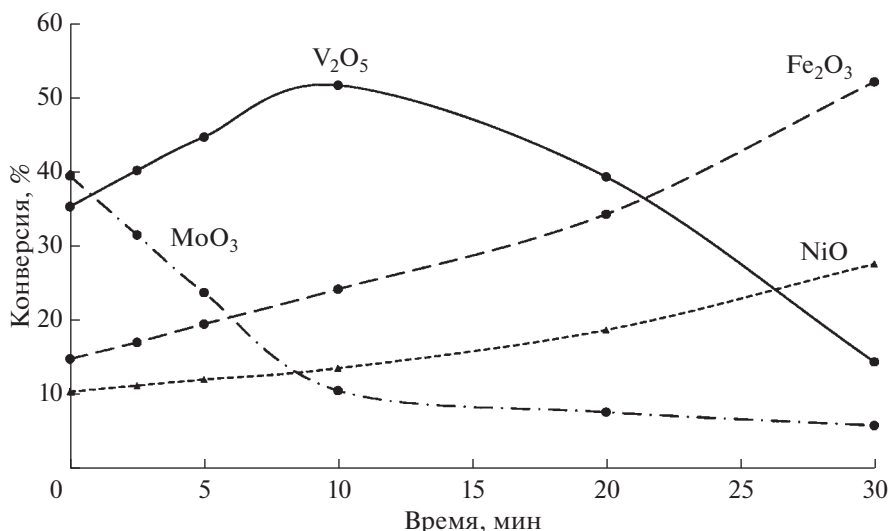
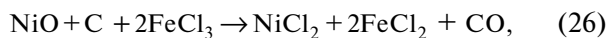
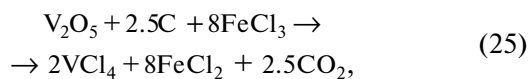
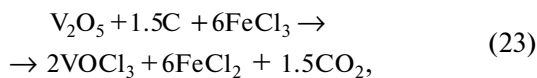
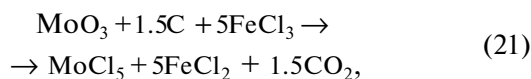
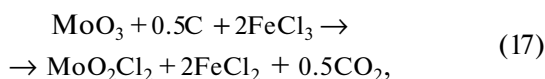
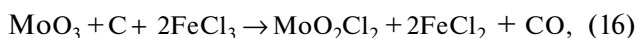


Рис. 3. Концентрация MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от времени процесса.

В результате образуется хлорное железо (FeCl<sub>3</sub>), которое затем может вступать во взаимодействие с MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NiO, восстанавливаясь при этом до FeCl<sub>2</sub> (16–27). Таким образом, FeCl<sub>3</sub> участвует в хлорировании, выполняя роль переносчика хлора:



По мере хлорирования MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NiO в продуктах реакции появляется FeCl<sub>3</sub>. В проведенных экспериментах это наблюдается через 20 мин после начала хлорирования. К этому времени бо-

лее 73% суммарной массы оксидов уже вступило в реакцию с хлором. Снижение концентрации реагентов в реакционной массе приводит к снижению скорости взаимодействия FeCl<sub>3</sub> с оксидами (16–27). В результате обнаружение FeCl<sub>3</sub> в продуктах реакции происходит уже на финальных стадиях проведения процесса хлорирования (рис. 4).

Унос компонентов шихты из реактора в течение процесса составляет менее 1.5% от начальной массы загружаемых оксидов. Это означает, что начальный размер зерен кокса, а также соотношение кокса и ЗШО обеспечивают проведение процесса без существенного пылеуноса из реактора.

Мольное соотношение CO/CO<sub>2</sub> составляет около 1/4.5 и остается постоянным в течение процесса. Это важный технологический параметр, т.к. определяет расходный коэффициент по угле-

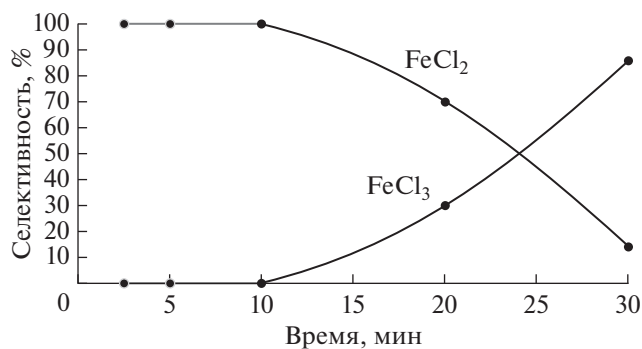


Рис. 4. Селективность образования FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub> в зависимости от времени процесса.

роду. Чем больше образуется  $\text{CO}_2$ , тем меньше кокса необходимо для проведения процесса.

Таким образом, в результате проделанной работы показана возможность выделения соединений редких и других ценных металлов из золашлаковых отходов сжигания высококипящих фракций нефти методом хлорирования в реакторе кипящего слоя. Установлена реакционная способность основных компонентов ЗШО ВКФ, которая располагается в следующем ряду (в порядке убывания реакционной способности):  $\text{MoO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Определены условия проведения процесса, обеспечивающие высокую скорость извлечения редких металлов. В зависимости от химического состава ЗШО хлорирование в присутствии восстановителя осуществляется в интервале температур 300–650°C. Полученные в результате конденсации и разделения ПГС соединения металлов могут быть переработаны в товарные продукты известными в промышленности методами. Одним из вариантов извлечения  $\text{NiCl}_2$  является его перевод в раствор. При этом шихту достаточно обработать водой без применения каких-либо специальных реагентов, что значительно упрощает данную гидрометаллургическую стадию. Остаток шихты после этого, содержащий в основном кокс и непрореагировавшие соединения, рационально сушить и возвращать в процесс. Описанный метод позволяет извлекать из ЗШО до 99% соединений молибдена и ванадия и свыше 75% соединений никеля.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН при финансовой поддержке ФАНО России.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. С. 222.
2. Яценко И.Г. // Известия Томского политехнического ун-та. 2012. Т. 321. № 1. С. 105.
3. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008. Т. 3. № 2. С. 1.
4. Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магомадов Э.Э., Хаджиев С.Н. // Химия твердого топлива. 2012. № 2. С. 32.
5. Шпирт М.Я., Нукунов Д.Н., Пуанова С.А., Висалиев М.Я. // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3.
6. Занавескин К.Л., Масленников А.Н., Махин М.Н., Занавескин Л.Н. // Цветные металлы. 2016. № 10. С. 79.
7. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия, 1980. С. 4160.
8. Yimin Zhang, Yangjia Hu, Tiejun Chen, Shenxu Bao, Tao Liu, Jing Huang // Patent CN № 102732739 (A). 2012.
9. Brocchi E.A., Navarro R.C.S., Moura F.J. // *Thermochimica Acta*. 2013. V. 559. P. 16.
10. Liu Yanmei // Patent CN № 103130279 (A). 2013.
11. Глухов И.А. // Patent EA № 004480 (B1). 2004.
12. Yoshida Takechiyo, Maejima Tetsuo, Kawase Takeo, Endo Shigeru, Onda Nobuhiro // Patent JP. Application publication 2001/072422 (A).
13. Micco G. De, Carignan M., Canavesio C.A. // *Thermochimica Acta*. 2012. V. 543. P. 211.
14. Ojeda M.W., Rivarola J.B., Quiroga O.D. // *Minerals Engineering*. 2002. V. 15. P. 585.
15. Gaballah I., Djona M. // *Metallurgical and Materials Transactions*. 1994. V. 25B. P. 481.
16. Kuniaki Murase, Ken-ichi Nishikawa, Tetsuya Ozaki, Ken-ichi Machida, Gin-ya Adachi, Taiichiro Suda // *J. of Alloys and Compounds*. 1998. № 264. P. 151.