


Г. Г. БЕРГМАН

ВАНАДИЙ В НЕФТЕПРОДУКТАХ И БИТУМИНОЗНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком В. И. Вернадским 30 V 1940) 

В результате исследовательской работы, проведенной в Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР (^{1,2}), впервые было обнаружено наличие имеющих несомненно промышленный интерес значительных количеств ванадия в Ишимбаевском и Ухтинском нефтеносных месторождениях и ряде битуминозных пород. Так, например, ишимбаевская нефть показала содержание ванадия в нефти $10^{-3}\%$, или $12,28\%$ ванадия в золе этой нефти.

Последующие исследования, проведенные автором настоящей работы, ставили своей целью, во-первых, по возможности точно определить места максимальной концентрации ванадия (а равно веществ, с которыми это связано) в существующем промышленном процессе перегонки нефти и, во-вторых, исследовать ряд твердых битуминозных пород, являющихся производными нефти.

Данная работа помимо научного интереса могла бы, как нам казалось, показать наиболее вероятные места обогащения ванадия в процессе переработки нефти и сжигания остатков, получаемых в результате перегонки нефти — мазута.

Нефтепродукты были собраны на Ишимбаевском и Уфимском нефтеперегонных заводах научным сотрудником лаборатории В. М. Ратынским, а твердые битуминозные породы получены из ряда других мест Союза.

Определения ванадия производились по следующему методу. Зола твердых битуминозных пород получалась путем осторожного сжигания их в открытых фарфоровых тиглях. Что касается получения золы от сжигания жидких и полужидких продуктов нефти, так называемой «грязи», то нагревание в этих случаях производилось более осторожно, начиная с сравнительно низкой температуры. Ранее проведенными исследованиями нами было установлено, что при сжигании нефти в закрытом сосуде с пропусканием воздуха, а также при открытом, весьма осторожном сжигании потери ванадия не наблюдаются.

Полученная зола сплавлялась в платиновом тигле с определенным количеством соды и селитры. После выщелачивания охлажденного сплава водой и нейтрализации щелочного раствора ванадий осаждался азотно-кислой солью закиси ртути. Полученный осадок высушивался вместе с фильтром и осторожно сжигался. Остаток после сжигания вновь сплавлялся с небольшим количеством соды, после чего производилось растворение сплава с последующим колориметрическим определением ванадия в виде фосфорно-вольфрамового комплекса (³).

Некоторые образцы предварительно были подвергнуты заведующим спектроскопическим кабинетом Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР проф. С. А. Боровиком качественному спектроскопическому определению на ванадий, облегчившему последующие химические операции по количественному определению ванадия в этих образцах, за что автор приносит С. А. Боровику свою благодарность.

Результаты произведенных химических определений твердых битуминозных пород сведены в табл. 1.

Таблица 1
Содержание ванадия в битумах

Название битума	Происхождение (месторождение)	Содержание золы в %	V в % золы	V в % породы	V ₂ O ₅ в % золы	V ₂ O ₅ в % породы
Обогащенная битуминозная «гарь»	Бахилловский	30,4	0,082	0,025	0,15	0,045
Битуминозный песчаник	Тат. АССР, Шугуровский	83,9	0,015	0,013	0,027	0,023
Асфальт	Баку, месторождение Кермаку	75,1	0,007	0,0055	0,013	0,0098
»	Аз. АССР, ж. д. ст. Р-н Аджикабула, месторождение Мугань	75,9	0,016	0,012	0,029	0,021
»	Михайловский стан, Грозненский окр. Терской обл.	67,0	0,0027	0,0018	0,0048	0,0032
»	Сюккеево	84,4	0,0024	0,0020	0,0043	0,0036
Асфальтит	Хатанга	10,7	0,20	0,021	0,36	0,037
»	Кузнецк	7,5	0,012	0,00088	0,021	0,0016
Асфальтитовый известняк	Куйбышевская обл.	81,7	0,011	0,0088	0,020	0,016
Зола очищенного битума	Месторождение бокситов «Красная шапочка», Урал	—	0,11	—	0,20	—
Асфальт	Садкинский, проба 1	1,04	30,37	0,32	54,18	0,57
»	Садкинский, проба 7	0,79	34,00	0,27	60,66	0,48

Полученные данные указывают на то, что большая часть битуминозных пород, подвергнутых исследованиям на содержание ванадия, показала присутствие его в золе в сравнительно ничтожных количествах, не выше 0,015%, или в пересчете на исходные материалы—не свыше 0,013%.

По ряду исходных продуктов—асфальтиты Кермаку, Сюккеево и др.—полученные данные подтвердили имевшиеся предположения о незначительности содержания в подобных битумах ванадия, что обуславливается также и значительной их зольностью (свыше 50%).

Исключительный интерес представляют асфальты Садкинского месторождения, давшие в среднем содержание ванадия на исходный материал в 0,27%, а на золу до 34% (при пересчете на V₂O₅—60,66% ванадия в золе).

Данные по определению содержания ванадия в золе исследованных нефтепродуктов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание ванадия в нефтепродуктах

Название нефтепродукта	Местонахождение	Содержание зола в %	V в % зола	V в % нефтепродукта	V ₂ O ₅ в % зола	V ₂ O ₅ в % нефтепродукта
Отложения	На наружной стороне труб в печи	54,85	1,65	0,90	2,94	1,61
Кокс-зола мазута	С наружной стороны экранных труб в топке котла . .	92,75	2,90	2,70	5,17	4,82
Зола мазута	Со стенок труб водяного экономайзера (с наружной стороны)	57,65	2,99	1,70	5,33	3,03
» »	Из бункеров водяного и воздушного экономайзеров . .	86,60	3,55	3,05	6,33	5,44
Зола мазута с сажей	Из правого рукава дымохода атмосферной трубчатки . .	66,15	4,00	2,65	7,14	4,73
Зола и сажа мазута	С внутренних стенок дымовой трубы на высоте 2 м	39,0	1,25	0,50	2,23	0,89
То же	С основания дымоходной трубы атмосферной печи	36,65	1,13	0,40	2,02	0,71
Зола мазута	С перевала атмосферной трубчатки	91,10	1,50	1,35	2,68	2,41
Отложения Кокс	Внутри труб печи	38,13	0,043	0,016	0,077	0,029
»	Из внутренности труб крекинг-печи	46,10	0,045	0,02	0,080	0,036
»	Из внутренности труб ходового экрана атмосферной трубчатки	62,65	0,032	0,02	0,057	0,036
»	Из внутренности труб потолочного экрана атмосферной печи	64,00	0,0097	0,006	0,017	0,011
«Грязь»	Из ловушки, верхний слой грязи	0,05	9,05	0,0053	16,15	0,0095
»	Из ловушки. Средняя проба	1,20	0,30	0,0046	0,54	0,0071
Шлак	С кирпичных стенок топки . .	100,00	0,20	0,20	0,36	0,36
«Грязь»	Из водогрязеотделителя. Переработка	5,65	0,004	0,0002	0,0071	0,00036
Кислый гудрон	Продукт очистки бензина серной кислотой	0,02	0,53	0,00013	0,95	0,00023
Грязь и мазут	С основания атмосферной колонки; из кармана поплавка указателя уровня	30,30	0,034	0,01	0,054	0,018

Проведенные исследования по определению мест концентрации ванадия в процессе перегонки нефти на действующих нефтеперегонных установках показали, что в золе и саже, взятых в различных местах нефтеперегонных печей, содержание ванадия колеблется от 1,5 до 4%, а в золе с сажей мазута, взятых с основания дымоходной трубы, — 1,13%; 1,25% ванадия было найдено в золе и саже, взятых с внутренних стенок дымовой трубы (на высоте 2 м).

Исследования остатков нефти, кокса и т. п., полученных с внутренних стенок трубчатки (т. е. в местах процесса перегонки нефти), показали сравнительно небольшое содержание ванадия. Максимальное содержание ванадия в золе этих продуктов составило лишь 0,05%.

Наиболее высокое содержание ванадия отмечено в так называемой «грязи» из ловушки (в верхнем ее слое), давшей в золе до 9% ванадия.

Перечисленные данные указывают на несомненную потерю ванадия и ряда других редких элементов (встречающихся в нефти) в процессе промышленной перегонки нефти и сжигания ее отходов (мазута) в результате механического выноса этих элементов с золой, сажей и дымом через дымовую трубу в воздух. Частично они осаждаются на путях следования, т. е. в дымоходах и трубах.

Результаты исследований подтверждаются имеющимися в иностранной литературе указаниями, отмечающими такого рода потери для ванадия и некоторых других редких элементов.

Подводя краткие итоги проведенным исследованиям над различными нефтепродуктами и твердыми битуминозными породами, необходимо констатировать, что в ряде продуктов отечественной нефти и битуминозных пород (в частности, садкинских асфальтах) имеются достаточные концентрации ванадия для постановки вопроса о промышленном его использовании.

Нами установлено, что ванадий в процессе перегонки нефти (крекинг-процесс) остается преимущественно в тяжелой фракции—мазуте. При сжигании мазута ванадий, повидимому, в большей своей части сохраняется в золе и в меньшей—с золой и сажей выносятся в дымовые трубы, частично осаждаясь на внутренних частях дымоходов и труб.

Ряд литературных данных отмечает, что в некоторых государствах Европы и Америки из остатков, получаемых в результате перегонки нефти и сжигания различных нефтепродуктов (мазута и т. п.), добывается ванадий и другие редкие элементы.

Нам кажется весьма целесообразным и своевременным при существующих масштабах потребления нефти в СССР практически разрешить вопрос о промышленном извлечении ванадия и других редких элементов из золы, сажи, пыли и дыма нефтеперегонных заводов и, в первую очередь, работающих на нефти типа ишимбаевской. Аналогично следует поступить и с установками, сжигающими или иными путями использующими каменные угли, содержащие ванадий и другие редкие элементы.

При всей кажущейся малозначительности этой проблемы получения ванадия и некоторых других редких элементов из нефти, битуминозных пород и каменных углей при должной организации этого дела промышленность Советского Союза в ближайшее время сможет получить значительное количество редких элементов.

В заключение считаю своим долгом выразить глубокую благодарность акад. В. И. Вернадскому за внимание к работе и проф. А. П. Виноградову за руководство и непосредственные указания по данной работе.

Биогеохимическая лаборатория
Академии Наук СССР

Поступило
10 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. П. Виноградов и Г. Г. Бергман, ДАН, IV, № 8—9 (1935).
² А. П. Виноградов, Сборн., посвященный акад. В. И. Вернадскому, ч. I, 145 (1936). ³ А. П. Виноградов, ДАН, 240 (1931). ⁴ Felix Hermann, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn., 15, 1124 (1936). ⁵ G. Morgan a. G. Davies, Chem. and Ind., London, 56, 717 (1937). ⁶ J. J. Hendrik, Jansen, A. P., 2, 118351 (25 V 1938). ⁷ Viola Furio, Gewinnung von V aus Aschen die beim Verbrennen von Naphta ausfallen (It. P. 322548, 20 V 1933). ⁸ Soc. Anonima Acciai Costrizioni impianti Ellettrici Rappresentanze Genua. Gewinnung von V-Verbb. aus Aschen u. Verbrennungsrückstände von Rohölen (It. P. 339910 28 II 1935).