

ПРОБЛЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ НЕФТИ, МЕТОДЫ И ВЫГОДЫ

Н.Д. Круглов

Научный руководитель профессор В.П. Алексеев

Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

Ванадий является металлом, занимает 23 место в периодической таблице Д.И. Менделеева, считается редким элементом.

Содержание ванадия в земной коре составляет 9 г/т, в основных породах его содержится 20 г/т в среднем. Добыча происходит из титано-магнетитовых руд. Примеры месторождений в России с содержанием вышеуказанного металла: Гусевогорское (1300 г/т), Качканарское (1400 г/т), Первоуральское (1800 г/т). При обогащении таких руд, к примеру, Качканарского месторождения, получают железо-ванадиевый концентрат, в котором содержание последнего 6 кг/т.

Уже около 60 лет известно, что ванадий содержится в больших количествах в нефтях. В мире множество таких месторождений с высоким и промышленным содержанием данного элемента. В Восточно-Венесуэльском бассейне это месторождения тяжелой нефти: Руис (174 г/т), Мата (130 г/т), Офисина (129 г/т), Дасьон (133 г/т), Кирикере (102 г/т), Пилон (181 г/т). В Западно-Канадском бассейне это месторождения битуминозных песков, малых и высокоплотных нефтей, такие как: Атабаска (228 г/т), Вабаска (219 г/т), Колд-Лейк (197 г/т), Пис-Ривер (297 г/т). Так, в Канаде, США, Японии и ряде других стран получают до 14 % ванадия от общей добычи. Такое извлечение за границей считается перспективным и активно развивается. Важно учесть, что качество получаемого металла из нефти на уровень выше, чем получаемого аналога из руды [1].

В России же ванадий из нефти не извлекается, что ведет к потере ценного компонента. Крупные месторождения известны в Западно-Сибирском, Тимано-Печорском и Волго-Уральском нефтегазоносных бассейнах. Некоторые их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства ванадиеносной нефти основных нефтегазовых бассейнов [1, 5], с дополнениями

Физико-химические показатели	Россия в среднем	Западно-Сибирский бассейн	Тимано-Печорский бассейн	Волго-Уральский бассейн
Плотность, г/см ³	0,9192	0,8996	0,9258	0,9213
Содержание серы, %	2,84	1,52	1,96	3,42
Содержание смол, %	29,02	15,58	13,09	32,94
Содержание асфальтенов, %	9,4	2,24	7,03	10,89
Содержание ванадия, %	0,0593	0,0146	0,0104	0,0871

Самые большие концентрации ванадия, как видно из таблицы, встречаются в Волго-Уральском бассейне, они совпадают с западной частью Уральских ванадиевых провинций. Между двумя участками сформированы стратиформные месторождения медистых песчаников, обогащённых исследуемым компонентом до 4%. Также можно отметить движение пластовых вод с востока на запад. Примеры месторождений с краткой характеристикой приведены в таблице 2.

Таблица 2

Краткие характеристики месторождений Волго-Уральской нефтегазовой провинции [2, 6], с дополнениями

Месторождение	Содержание		Минерализация пластовых вод, г/л	Плотность нефтей, г/см ³	Содержание смол и асфальтенов, %
	V, г/т	S, %			
Нурлатское	до 900	3,5	0,6-2	0,993	28,8
Бурейкинское	550	4	1,5	0,929	26,4
Ромашкинское	350	3,5	1,84	0,9107	8,46

Анализируя данные таблиц и различной литературы, можно выделить ряд общих признаков для ванадиеносных нефтей. Ими являются следующие:

1. Высокая плотность (характерно больше 0,87 г/см³)
2. Высокое содержание серы (от 2%)
3. Наличие в пласте вод пониженной минерализации (до первого десятка г/л) гидрокарбонатно-натриевого или же сульфатно-натриевого состава [1].
4. Содержание в нефтях большого количества смол и асфальтенов, которые сорбируют ванадий из указанных выше вод. Экспериментально доказано, что при максимально реальных условиях ванадий сорбируется тяжелыми фракциями нефтей в количествах 0,35 – 1,5 мг на 100 г нефти, а присутствие сероводорода и большая окисленность способствуют его более легкому переходу из воды в нефть [7].

5. Нахождение в пределах древних платформ, в молодых такие месторождения, как правило, отсутствуют [6].
6. Для большинства месторождений характерна глубина залегания от 1000 м до 2500 м.
7. Нахождение ванадийсодержащих месторождений на пути течения вод [7].

При отсутствии хотя бы одного из признаков, нефть не обогащается исследуемым элементом в больших количествах. К этому есть ряд примеров месторождений. Рассмотрим один из них – Бока-Харука (Куба, Северо-Кубинский НГБ): глубина продуктивных пластов 1020-1053 м, плотность нефти – 980 г/см³, содержание смол и асфальтенов – 22,4%, серы – 6,97%, но концентрация ванадия 5 г/т. Причиной всему отсутствие источника выноса или же транспортирующего агента.

По данным таблиц и различной литературы можно резюмировать, что в России некоторые нефтяные месторождения содержат промышленные концентрации ванадия. Ещё в 1983 г. во ВНИГРИ были проведены расчёты на основе технологии легирования стали ванадием из нефти, в результате было вычислено, что попутная добыча рентабельна при содержании V₂O₅ 150-180 г/т, в пересчёте на чистый ванадий – 84-100 г/т [4].

На 2012 г. промышленное содержание ванадия в нефти, в пересчёте на чистый, составляет 67,5 г/т. Если учесть тяжелые нефти с плотностью более 0,9 г/см³ в России, то суммарные запасы ванадия составили 159,3 тыс. т. Вследствие этого, ежегодные потери ванадия из нефтей составляют 1,69 тыс. т, а это 12% от ванадия в России, который производится из руды [6].

Проблема переработки в настоящий момент заключается в том, что в России вся нефть смешивается и как таковых промышленных концентраций не получается. Так, по оценкам в работе [1] указано, что возможно добиться путём оптимизации нефтепереработки, минимально-промышленно-значимого содержания ванадия в нефти до 12 г/т.

Новые разрабатываемые способы могут снизить кондиции, например, путём использования редокс-полимеров в качестве ионообменных смол с селективным отбором ванадийсодержащих ионов, что позволяет извлекать 93,7% ванадия из нефти при низких температурах и без предварительной подготовки. Редокс-полимеры могут быть получены из отходов отечественных глицириновых производств [3]. Также снижение затрат на извлечение ванадия можно искать в том, что он концентрируется в высокотемпературных фракциях – коксозольных концентратах, что позволяет после обычной перегонки дополнительно извлечь ванадий. В таких продуктах переработки концентрация ванадия будет составлять не сотни грамм на тонну, а тысячи и десятки тысяч. Например, в нефтяных коксах-концентратах Зимницкого месторождения содержится ванадия до 16 кг/т, Нурлатского – 11,2 кг/т, Серноводского – 10,5 кг/т [4]. Эти данные содержания в разы больше, чем в обогащенной руде.

При извлечении ванадия из нефти решается ещё одна важная проблема, это проблема экологии. При сжигании такой нефти пятиокись ванадия улетучивается в воздух, а часть остаётся в шлаке, что приводит к загрязнению вод, почв, атмосферы, вызывая накопление этого металла в организме человека. Извлечение же ванадия позволит значительно снизить загрязнение планеты [8].

Таким образом, в России нужно начать перерабатывать ванадиеносные нефти, так как ванадий является ценным стратегическим металлом, и в век развития инноваций спрос на него будет только расти.

Литература

1. Белонин М.Д., Самсонов В.В., Грибков В.В., Нелюбин В.В. Металлоносность нефтей и битумов России // Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений. – СПб: Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт, 1999. – Т. 3. – С. 141 – 143.
2. Маслов А.В., Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Биглов К.Ш. Коэффициенты вариации содержания элементов-примесей в сырых нефтях некоторых месторождений Волго-Уральской области и Западной Сибири // Литология и геология горючих ископаемых. – Екатеринбург: УГГУ, 2010. – С. 230 – 242.
3. Насиров Р.Н., Вельк О.Д. Извлечение соединений ванадия из высокованадиевых нефтей с помощью сульфонафтохинона. // Изв. МН-АН РК. Сер. хим., 1996. – №1. – С. 72.
4. Соскинд Д.М., Грибков В.В., Герасичева З.В. Концентрирование металлов в процессах переработки нефти // Попутные компоненты нефтей и проблемы их извлечения. – Л.: Всероссийский нефтяной научно-исследовательский геологоразведочный институт, 1989. – С. 83 – 88.
5. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. Металлоносный потенциал нефтей России и возможности его реализации // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2009. – №5. – С. 8 – 13.
6. Суханов А.А., Якуцени В.П. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – СПб.: ВНИГРИ, 2012. – №4. – С. 23.
7. Пунанова С.А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов СНГ // Геохимия, 1998. – №9. – С. 959 – 972.
8. Якуцени С.П. Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. – СПб.: Недра, 2005. – 372 с.