

этапе, с формальным распознаванием продуктивных территорий по всему набору имеющихся признаков, позволяет значительно локализовать прогнозную территорию. Площадь перспективных земель, выделенных таким образом, составляет всего около 2 % от площади всей исследуемой территории.

Анализ малоинформативных признаков возможен как в хорошо изученных нефтегазоносных осадочных бассейнах, так и на новых территориях. Его отличительными качествами являются выделение перспективного участка и численная оценка качества прогноза, что делает более надежным обнаружение дополнительных запасов сравнительно дешевой ценой.

Поскольку излагаемый подход к оценке перспективности не требует дополнительного бурения или геофизических исследований и ожидания результатов, скорость прогноза или перспективного ранжирования территории может быть велика, что создает преимуще-

ства для заинтересованных организаций в получении лицензий.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Налимова Н. А., Ульмасвай Ф. С. Региональная и локальная геодинамика нефтегазоносных бассейнов/Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности. — М.: Наука, 2000. — С. 47—52.*
2. *Разломообразование в литосфере. Зоны сдвига / С. И. Шерман, К. Ж. Семинский, С. А. Борняков и др.; Отв. ред. Н. А. Логачев. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1991. — 256 с.*
3. *Разломообразование в литосфере. Зоны растяжения / С. И. Шерман, К. Ж. Семинский, С. А. Борняков и др.; Отв. ред. Н. А. Логачев. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. — 222 с.*
4. *Разломообразование в литосфере. Зоны сжатия / С. И. Шерман, К. Ж. Семинский, С. А. Борняков и др.; Отв. ред. Н. А. Логачев. — Новосибирск: Наука, Сиб. изд. фирма, 1994. — 257 с.*

ГЕОХИМИЯ

УДК 5 53.982:550.(021)

ВАНАДИЙ В НЕФТЯХ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ

П. А. Василенко, Д. Н. Нуkenов, С. А. Пунанова, К. И. Якубсон
(ИПНГ РАН)

На основе большого фактического материала рассмотрена проблема связи ванадия и никеля с компонентами и фракциями нефтей, а также основные методы извлечения ванадия из промышленно ванадиеносных нефтей.

Показано, что на данный момент не существует рентабельных, экологически безопасных методов деме­таллизации сырых нефтей в местах добычи на этапе их подготовки к транспортировке.

Экономическая целесообразность работ по деме­таллизации определяется как существенным уменьшением содержания ванадия в товарной нефти (де­металлизат), так и концентрированием ванадия в смолисто-асфальтеновых фракциях (металлизат).

Излагаются первые результаты нетрадиционной методики, разрабатываемой авторами на примере обогащенных ванадием нефтей месторождений Бузачинской группы поднятий Республики Казахстан и заключающейся в использовании вибрационных и кавитационных воздействий на нефть с последующим центрифугированием.

On the basis of major facts the problem of link of vanadium both nickel with components and fractions of naphthas, and also main present methods of extract of vanadium from industrially of vanadium-bearing naphthas surveyed.

Is exhibited, that at present there are no profitable, ecological safe methods of crude demetalization in places of extraction at a stage of their preparation to transporting.

The economic feasibility of spent operations on demetalization is determined as essential decrease of a contents of vanadium in stock-tank oil (demetalized oil), and concentrating of vanadium in tar-pyrobitumen fractions (demetalized oil).

It's set up the first outcomes of a nonconventional technique developed by the authors on an example of naphthas, enriched with vanadium, of Busachin group fields of Kazakhstan, both encompassing by usage of vibrational and cavitation effects on naphtha with the subsequent centrifuging.

Ванадий относится к числу важнейших стратегических металлов, уровень производства и потребления которых характеризует промышленный статус страны.

Содержание металлов в нефтях некоторых регионов сравнимо, а иногда превышает содержание металлов в промышленно разрабатываемых рудах. Извлечение ванадия из углеводородного сырья в последние годы выдвинулось в число важных и актуальных проблем мировой значимости. Доля получения оксида

ванадия из нефти и продуктов их переработки в развитых странах непрерывно растет и достигает 20...25 % от общего выпуска ванадия. Из-за высоких концентраций ванадия и серы нефть стала перспективным источником их получения, однако комплексная переработка нефти требует дополнительных технологических методик и сложного оборудования. К тому же наличие ванадия в сырой нефти способствует отравлению катализаторов процессов нефтепереработки и приводит

к интенсивной коррозии деталей двигателей и энергоустановок, работающих на дизельных, реактивных и котельных топливах.

Формы соединений металлов в нефтях

Важнейшими научно-исследовательскими задачами являются изучение и идентификация металлоорганических соединений в нефтях, без решения которых невозможен успешный поиск способов извлечения металлов из нефти.

Необходимо отметить, что вопрос о приуроченности тех или иных микроэлементов к отдельным компонентам и типам соединений, входящим в состав углеводородного сырья, изучен недостаточно полно.

Неуглеводородные компоненты нефти подразделяют на две группы: органические соединения, включающие в себя кислород-, серо-, азотсодержащие вещества, сложные металлосодержащие соединения, и неуглеводородные примеси нефтей и загрязнения, попавшие в нефть преимущественно из пластовых вод.

Тяжелые металлы могут находиться одновременно в обеих рассматриваемых группах. В нефтях [1] присутствуют по крайней мере три класса комплексных металлоорганических соединений: порфириновые комплексы металлов; соединения непорфиринового характера, легко разлагающиеся смесями ледяной уксусной и бромоводородной кислот; соединения непорфиринового характера, трудно разлагающиеся этими смесями. Считается, что от 10...40 % ванадия и никеля входят в состав порфириновых комплексов, а другая часть связана с нафтеновыми кислотами либо представлена металлоорганическими соединениями непорфириновой структуры, сероорганическими металлосоединениями и соединениями невыясненного строения. Металлопорфирины нефти не относятся к одному типу. Большая часть их представлена декарбоксилированными структурами. Порфирины карбоксилированные обнаружены только в некоторых нефтях. Сюда, например, относятся ванадилпорфирины зеленого цвета, которые в отличие от других порфиринов содержат карбонильные группы, находящиеся в сопряжении с квазиароматической системой порфиринового макроцикла. "Зеленые" ванадилпорфирины по сравнению с обычными обладают повышенной устойчивостью к действию демедалирующих агентов. Большая часть из них является структурным аналогом комплекса монобензопорфирина [2].

Выявлены четыре типа соединений: летучие и нелетучие комплексы ванадила VO_2^+ , летучие и нелетучие комплексы V_2^+ . Летучие соединения составляют 17...65 % для никеля и 5...33 % для ванадия. опыты по молекулярной перегонке нефти показали, что при температуре ниже 300 °C и давлении 10...5 мм рт. ст. ванадиевые соединения не летучи, хотя в этих условиях перегоняется около половины асфальтенов. Летучесть металлоорганических соединений значительно снижается даже после очень слабой термической обработки нефти и ее фракций [3]. Так, при нагревании

нефтяных остатков до 288...510 °C образуются нерастворимые соединения металлов, которые можно удалять фильтрацией. При облучении нефтяных остатков содержание летучих соединений ванадия и никеля также снижается и около 66 % порфириновых комплексов разрушается. Однако не выяснены особенности протекания и физико-химические константы процессов комплексообразования с органическими лигандами, имеющимися в составе нефтей, что, естественно, усложняет исследование демедализации нефтей, не говоря уже о создании рациональной технологии извлечения металлов.

Известно, что основная масса нефтяного ванадия сосредоточена в составе смол и асфальтенов, лишь небольшая часть связана с гетероатомными примесями, содержащимися в обессмоленной нефти (в маслах). Адсорбционное разделение мазута показывает, что все органические соединения ванадия в основном, концентрируются в его смолисто-асфальтеновой части, а соединения никеля — во фракциях тяжелых ароматических соединений [4].

Отмечается, что распределение ванадия по различным группам гетероатомных соединений в нефтях не одинаково и получить количественные закономерности в распределении ванадия между смолами и асфальтенами в зависимости от химической природы нефти достаточно проблематично. Например, в нефтях месторождений Ярегское, Зольный Овраг и Радаевское из каменноугольных отложений в силикагелевых смолах содержится больше ванадия, чем в асфальтенах. Обратная картина наблюдается в распределении ванадия в нефтях месторождения Султангулово в девонской нефти месторождения Радаевское. Детальные исследования проводили по анализу распределения ванадия и ванадилпорфиринов по фракциям нефтей различных химических типов и приуроченности ванадия к компонентам нефтей — смолам и асфальтенам в нефтях месторождений Западной Сибири. Абсолютные концентрации ванадия в смолах, как правило, в 2...5 раз ниже, чем в асфальтенах, однако из-за значительно более высокого содержания в нефтях смол именно в них концентрируется более половины всего нефтяного ванадия, иногда до 75 и даже 84 % [5]. Интересные данные были получены [6] при изучении нефтей месторождения Самотлорское. На долю порфириновых атомов V в асфальтеновых фракциях нефтей приходится, как правило, лишь 2...7 % от общего количества ванадия. Только в асфальтенах из нефти пласта АВ₁ эта доля повышена до 26,4 %. Таким образом, подавляющее большинство атомов V в молекулах асфальтенов входит в состав соединений непорфириновой природы. Значительно более высокой должна быть доля порфиринового ванадия в смолах: по спектрофотометрическим данным она может достигать 41...46 % в смолистых компонентах нижнемеловых нефтей и еще большей величины в этих же компонентах юрской нефти.

Нефтяное месторождение — источник ванадия

Ванадийсодержащие нефти, получение ванадия из которых возможно и экономически целесообразно, следует отнести к промышленно ванадиеносным нефтям и рассматривать их как комплексное сырье. Содержание ванадия в таких нефтях превышает 100 г/т.

Наиболее крупные из известных скопления ванадийсодержащих нефтей и битумов сконцентрированы в Западно-Канадском нефтегазоносном бассейне. Промышленно продуктивными здесь являются отложения нижнего мела, так называемая серия Мелвилл. В восточной части бассейна, примыкающей к выходам докембрийских пород, все горизонты нижнего отдела меловой системы обнажаются на дневной поверхности. В Оринокском нефтегазоносном бассейне (Венесуэла) продуктивными являются нефтегазоносные породы олигоцен-миоценового комплекса. В Маракаибском нефтегазоносном бассейне (Венесуэла) подавляющее большинство продуктивных горизонтов приурочено к палеогену и неогену. Самой богатой ванадием оказалась венесуэльская нефть, где концентрация пентаоксида ванадия достигает 1500 г/т (в обессоленной нефти).

В Волго-Уральской нефтегазоносной провинции месторождения тяжелых ванадиеносных нефтей связаны с палеозойскими отложениями нижнего и среднего карбона. Большинство залежей тяжелых нефтей в провинции сосредоточено в пределах Татарского свода, Мелекесской впадины, Бирской седловины, Башкирского свода. Нефть бобриковского горизонта Нурлатского месторождения (восточный борт Мелекесской впадины) содержит до 900 г/т ванадия. На расположенном там же Бурейкинском месторождении нефть из бобриковского горизонта содержит до 550 г/т ванадия. Арланская нефть (Бирская седловина) — до 140 г/т, а на Азнакаевском участке Ромашкинского месторождения (Южная вершина Татарского свода) нефть из каменноугольных отложений содержит до 350 г/т ванадия. Выявлены уникальные содержания ванадия в нефтях Ульяновской области на месторождениях Кондаковское — 1640 г/т и Зимницкое — 1735 г/т.

В Республике Казахстан также широко известны месторождения нефти с промышленными запасами ванадия. Практически все они приурочены к Бузачинской зоне поднятий. Запасы пятиоксида ванадия в нефтях этой зоны следующие: Каламкас — 180,9...263,3 г/т, Каражанбас — 247...383,8 г/т, Северные Бузачи — 247...383 г/т, Большесорское — 203 г/т и Жалгизтубе — 322 г/т [7].

Благоприятными поисковыми показателями для месторождений промышленно ванадиеносных нефтей являются [7]:

1. Геохимические: высокая плотность нефтей (900 кг/м³ и выше), высокая сернистость нефтей (>1 %), повышенное содержание смол и особенно асфальтенов, наличие поблизости очагов выветривания окисленных ванадиеносных горных пород;
2. Гидрогеологические: присутствие (в настоящем или в прошлом) вод пониженной минерализации (от

нуля и до первых десятков грамм на литр) гидрокарбонатно-натриевого или сульфатно-натриевого типа, преимущественно инфильтрационного генезиса с очагами выветренных и окисленных ванадийсодержащих пород в областях питания;

3. Геоструктурные: небольшие глубины залегания (менее 2000 м), преимущественная приуроченность к частям разреза под поверхностями несогласий.

Некоторые методы деметаллизации нефтей

Выбор технологии деметаллизации нефтей зависит от свойств последних, что обусловлено особенностями концентрирования металлов. Все используемые методы извлечения ванадия из нефтяного сырья можно разделить на прямые и косвенные. Способы прямого извлечения ванадия заключаются в обработке сырья растворами минеральных кислот, неорганических солей, органическими реагентами, микроорганизмами и неорганическими сорбентами, электрическим током. К косвенным способам относятся предварительная отгонка легких фракций и последующая переработка дымовых отходов, золы, кокса, мазута, катализаторов крекинг-процессов.

В настоящее время известны работы по извлечению ванадия методами: озоления и коксования, экстракции, сорбции ванадия на органических и неорганических сорбентах, сорбционно-каталитическим, каталитическим, электрохимическим, регенерации отработанных катализаторов, извлечения с использованием марганецсодержащего материала, микробиологическим и др. [8].

Общее направление развития процессов извлечения ванадия и никеля из нефтей — концентрирование металлов в известных процессах переработки нефти. После получения остатков глубокой переработки нефти, обогащенных металлами, проводят специальные операции по их извлечению. В качестве деметаллизирующих реагентов применяют различные кислоты: серную, бромводородную и уксусную и сульфокислоты. В промышленности используют поглотители металлопорфиринов: оксид алюминия, соли магния, неорганические соединения магния, карбонаты, титанаты, активированный уголь, алюмосиликагель и смесь поглотителей: окись алюминия с окисью магния с бокситами, сепиолитом и коксом и другие углеродистые добавки. Из твердых осадков ванадий выделяют выщелачиванием серной кислотой в присутствии гипохлорида натрия при 70...80 °С в течение 4 ч. Данная методика позволяет выделить от 40 до 90 % ванадия в зависимости от сырья.

На основании анализа способов извлечения ванадия из ванадийсодержащих нефтей можно сделать вывод, что традиционный способ извлечения ванадия из кокса, полученного термодатным крекингом нефти, является основным. Перспективными можно признать сорбционный способ на неорганическом сорбенте, сорбцию на марганецсодержащих рудах и технологию комплексной переработки нефти, включающую в себя максимально возможное производство

светлых нефтепродуктов каталитическими методами, а также извлечение ванадия из тяжелых остатков переработки [8].

Во всех упомянутых выше примерах не приводится экономическая рентабельность рекомендуемых способов извлечения ванадия из сырых нефтей, так как описанные разработки находятся на уровне научных исследований.

Некоторый опыт промышленной добычи ванадия из нефтей накоплен в Канаде и Венесуэле. С 1965 г. компания "Канадиен Петрофина" получает оксид ванадия по следующей технологии: остаток нефти после вакуумной дистилляции подвергается коксованию. Кокс сжигается, и зола перерабатывается по известной схеме для получения ванадия. В Канаде разработан пирометаллургический способ получения ванадия из битуминозных песков Атабаски. При коксовании битума (475 °С) на двух заводах в кокс переходит до 2000 г/т ванадия. К 1987 г. производство оксида ванадия из отходов переработки нефти составило 21 % от общего его выпуска в США, Канаде и Венесуэле.

Выбор рациональной технологии переработки нефти и нефтяных остатков является сложной задачей. Решение зависит от состава сырья, номенклатуры требуемых нефтепродуктов, степени освоения предлагаемых технологий, наличия оборудования, эффективности промышленных катализаторов, использования вторичного сырья и т. д.

Резюмируя все сказанное, нужно подчеркнуть, что пока, к сожалению, готовых методик, эффективных, экономичных и рентабельных по промышленному извлечению ванадия из тяжелых нефтей, не существует. Поэтому необходимо провести самостоятельные исследования по этому вопросу, имеющему научный, промышленный и экологический интерес.

Разработка технологии деме­таллизации нефтей с использованием нетрадиционных методов воздействия

Основная цель проводимых исследований — разработка рентабельного способа деме­таллизации сырых нефтей в местах добычи на этапе ее подготовки к транспортировке.

Задачу промышленной очистки нефти от ванадия без ее предварительной переработки решали с применением новых нетрадиционных технологий выделения ванадиевых соединений из нефтяного сырья месторождений Северные Бузачи и Каражанбас Республики Казахстан.

Эта технология основана на использовании вибрационных и кавитационных воздействий в присутствии дешевых и многократно используемых ПАВ с последующим центрифугированием и накоплением высокомолекулярного осадка, содер-

жащего основную массу концентрирующегося в нефтях ванадия.

Экономическая целесообразность работ по деме­таллизации определяется как существенным уменьшением содержания ванадия в товарной нефти (деме­таллизат), так и концентрированием ванадия в смолисто-асфальтеновых фракциях (металлизат), что обеспечивает:

технологическую безопасность нефтепроводов и оборудования НПЗ;

улучшение экспортного потенциала товарной нефти;

увеличение ресурса двигателей внутреннего сгорания за счет улучшения качества топлив;

экологическую безопасность при транспортировке и переработке нефти, а также при использовании нефтепродуктов;

использование концентрата ванадия как сырья для получения металла.

Из представленного обзора видно, что ванадий накапливается в нефтях в основном в асфальтенах и смолах. При этом абсолютная концентрация ванадия в асфальтенах значительно выше, чем в смолах. Так как содержание асфальтенов в нефтях месторождения Северные Бузачи (2...5 %) существенно меньше, чем смол (20 %), даже при высокой степени деасфальтизации нефти растворителями (гексан, пентан и др.) полной деме­таллизации не происходит.

В связи с этим проводимые нами исследования были направлены на решение двух задач: деасфальтизацию нефти; выделение из нее большей части смол. Деасфальтизацию проводили различными методами, при минимальном использовании растворителей или без них. Процесс деме­таллизации предполагает также улучшение товарных свойств нефти за счет удаления тяжелых смолисто-асфальтеновых компонентов.

Результаты исследований представлены в табл. 1, 2. Содержание асфальтенов, выделенных нами стандартным методом, в нефти скв. В6 месторождения

Таблица 1

Выход асфальтенов, %	Вид воздействия				V, г/т	
	Метод извлечения	Вибрация, мин	Центрифугирование, мин/об	Отстаивание, сут	Деасфальтизат	Асфальтен
3,1	Стандартный					
2,2	Разведение гексаном в соотношении 1:2			1	104	25
2,3	Гексан, вибросмешивание 1:2	10		1	93	32
2,4	Гексан 1:2	10	10/5000	1	93	32
1,0	После центрифугирования разбавление гексаном 1:2 и сразу фильтрование		10/15000			
3,0	Гексан, вибросмешивание 1:2, центрифуга	10	10/15000	1		

Северные Бузачи составило 3,1 %, а концентрация ванадия — примерно 147 г/т.

Во всех экспериментах, кроме стандартного метода, для осаждения асфальтенов на один объем нефти использовали двойное количество (по объему) гексана.

Наиболее близкий к стандартному методу результат получен при 10-мин вибрационном воздействии на нефть, в которую добавлено двойное количество (по объему) гексана, в течение суток отстаивание, затем центрифугирование на 15 тыс. об/мин, фильтрование и промывка в аппарате Со-склета гексаном (см. табл. 1).

Приведенные данные носят иллюстративный характер и показывают, что при определенных условиях можно выделить из нефти практически такое же количество асфальтенов, как и стандартным методом, но при существенно меньшем расходе растворителя.

Из табл. 1 видно, что даже при практически полном выделении асфальтенов извлекается лишь около трети всего ванадия.

В табл. 2 приведены некоторые результаты работ по деметаллизации с использованием кавитационных технологий.

Во всех пробах обрабатывались 20 мл сырой нефти, которую после обработки разделяли на две равные части. Из одной части высаживали асфальтены стандартным методом, а затем все три части (деасфальтизат, асфальтены и обработанную нефть) исследовали на содержание металлов.

Элементный состав нефтей и нефтяных фракций анализировали энергодисперсионным рентгеноспектральным флуоресцентным методом (ЭДРФА) с градуировкой по внешнему стандарту.

Таким образом, результаты эксперимента показали:

1. Количество асфальтенов, выделяемых из обработанной нефти, возрастает от 2 до 8 раз. Так, если в исходной нефти было около 3 % асфальтенов, то получены значения от 7 до 26 %.

2. Практически удается извлечь до 50 % ванадия, что видно на примере деасфальтизата пробы № 3.

Приведенные данные носят предварительный характер, однако выбранное направление исследований по извлечению ванадия из сырой нефти может в перспективе обеспечить достаточный уровень ее деметаллизации при повышении товарных качеств нефти. Авторы считают, что необходимо многократное повторение различных комбинаций названных методов для определения наиболее эффективного способа деметаллизации нефтей.

Проба	Содержание металлов			Примечание
	V	Ni	Fe	
1. Нефть исходная	147	35	6	20 мл нефти
2. Нефть обработанная	110	29	9	По 20 мл нефти и ПАВ
Деасфальтизат	88	24	7	
Асфальтены — 7 %	303	99	145	
ПАВ	< 23	< 3	188	
3. Нефть обработанная	74	25	17	По 20 мл нефти и ПАВ
Деасфальтизат	67	22	6	
Асфальтены — 14 %	467	52	179	
ПАВ	< 23	< 3	56	
4. Нефть обработанная	80	26	15	По 20 мл нефти и ПАВ
Деасфальтизат	81	24	5	
Асфальтены — 13 %	306	59	355	
ПАВ	< 23	< 3	41	
5. Нефть обработанная	89	34	88	По 20 мл нефти и ПАВ
Деасфальтизат	84	22	7	
Асфальтены — 26 %	219	47	292	
6. Нефть — обработанная	106	32	14	По 20 мл нефти и ПАВ
Осадок	25	7	184	
7. Нефть обработанная	102	26	17	По 20 мл нефти и ПАВ
Осадок	45	9	48	
8. Нефть исходная	147	35	7	20 мл нефти

ЛИТЕРАТУРА

1. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей / Ю. М. Абызгильдин, Ю. Л. Михайлюк, К. С. Яруллин, А. А. Ратовская. — М.: Наука, 1977. — С. 44—48.
2. Особенности состава и химической структуры "зеленых пигментов" — аномальных компонентов нефтяных ванадилпорфиринов / Г. С. Певнева, Л. И. Земцова, В. А. Антипенко, В. И. Титов // Нефтехимия. — 1985. — Т. 25, № 3. — С. 373—378.
3. Пат. 2943048 США, 1960.
4. Гузей Л. С., Жмурко Г. П., Соболева Н. Ю. Обзор исследований в области металлохимии нефти. Нефть и битумы как сырье для химической промышленности // Рос. хим. журн. Химия в нефтедобыче. — 1995. — Т. 39, № 5. — С. 64—74.
5. Распределение ванадия и ванадилпорфиринов по фракциям нефтей различных химических типов / Г. Н. Алешин, З. П. Алтухова, В. Р. Антипенко и др. // Нефтехимия. — 1984. — Т. 24, № 6. — С. 729—738.
6. Антипенко В. Р. Изучение химической структуры и хроматографического поведения ванадилпорфиринов нефтей: Автореф. дис... канд. хим. наук. — М.: МГУ, 1980. — 19 с.
7. Грибков В. В. Закономерности размещения, формирования, поиски, разведка и освоение промышленно ванадиеносных нефтей: Автореф. дис... д-ра геол.-мин. наук. — Л.: ВНИГРИ, 1989. — 38 с.
8. Нукунов Д. Н., Пуланова С. А., Агафонова С. А. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. — М.: ГЕОС, 2001. — 77 с.