

На правах рукописи

ИССА БАШАР



**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ И
НИКЕЛЯ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных
и редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Хуснутдинов Исмагил Шакирович
доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра «Технологии основного органического и нефтехимического синтеза имени профессора Г.Х. Камая», профессор;

Пигарев Сергей Петрович
кандидат химических наук, Акционерное общество «Михайловский ГОК имени Андрея Владимировича Варичева», главный металлург.

Ведущая организация - федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», г. Иркутск.

Защита диссертации состоится 23 июня 2021 года в 16 ч 30 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, дом. 2, ауд. № 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 23 апреля 2021 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень ее разработанности.

В условиях текущей ситуации в минерально-сырьевом комплексе, и, в связи с общим обеднением руд черных и цветных металлов возникает необходимость поиска новых и альтернативных источников сырья. В некоторых зарубежных странах, особенно в странах Средней Азии, практически отсутствуют металлосодержащие руды, и, соответственно не существует профильных металлургических производств. При этом сохраняется высокая доля импорта металлического сырья и изделий.

Роль углеводородного сырья остается более важной для экономического развития стран Средне-Восточного региона, если учесть, что оно является не только основным источником органических материалов для многих отраслей промышленности, но может быть дополнительным ресурсом или вторичным источником металлов для металлургической промышленности. Концентрация металлов в сырой нефти может достигать коммерчески приемлемых значений, как для металлургической, так и химической промышленности (0,5-0,8%), а количество тяжелой нефти, добываемой и перекачиваемой по объемам сравнимо с работой горно-обогатительных фабрик, выпускающих концентраты.

В российском минерально-сырьевом комплексе существует большой кластер металлосодержащего углеводородного сырья (металлоносные нефти, нефтяные пески, угольная зола, сланцы и т.д.), который, может стать нетрадиционным источником для получения металлов и их сплавов, и представлять стратегический интерес, как для российской, так и зарубежной металлургической отрасли. В Сирии, при общем дефиците металлургического сырья в углеводородах концентрируются такие металлы, как ванадий, медь, никель и др. Разработка альтернативных технологий извлечения металлов из сырья в виде металлоносных тяжелых нефтей, носит междисциплинарный характер, и при этом, решаются задачи удаления компонентов для повышения реологических свойств нефти.

Вопросами селективного извлечения металлов из углей,

углеводородных материалов и полиметаллических руд занимаются ведущие российские институты и компании АО «СибНИИобогащение», ООО «Институт Гипроникель», Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН (ИХХТ СО РАН), ПАО «Транснефть», ПАО «Роснефть», а также зарубежные компании, в Сирии «Syrian Petroleum Company» и «Deir Ez Zor Petroleum Company», в мире: «Abu Dhabi National Oil Company», «Ruwais Refinery», «Bam Petroleum» и «Repsol Canada».

Известны работы российских ученых по извлечению металлов из угольного сырья, углеводородных компонентов и отходов Телякова Н.М., Пашкова Г.Л., Мовсумзаде Э.А., Михлина Ю.Н., Кузьмина В.И., Егина Н.Л., Александровой Т.Н., а также зарубежных ученых J.G. Speight, J.R. Maxwell, S. Kukes, Zhenhong Xu, D. Battiste, P.K. Eidem и R. Bearden.

Представляет научно-практический интерес разработка технологии попутного извлечения соединений из высокоплотных нефтепродуктов для получения металлургических концентратов во время процесса добычи, и транспортирования углеводородного сырья, с последующим их селективным разделением, и для производства многокомпонентных лигатур и сплавов на предприятиях вторичной переработки металлов.

Актуальность темы исследования связана, с решением междисциплинарных задач, связанных с инновационной технологией извлечения металлов методом центробежных струй из углеводородного сырья, а также, с реализацией последующего селективного разделения никеля и ванадия при помощи природных сорбентов, а, с практической стороны, с решением вопросов повышения коррозионной стойкости, и также, срока эксплуатации металлических изделий при транспортировании и переработке нефти в печах.

Цель работы. Разработка комплексной технологии получения металлических концентратов при попутной обработке углеводородного сырья с последующим селективным извлечением ванадия и никеля с использованием природных сорбентов.

Для достижения поставленной цели при выполнении диссертационной работы решаются следующие **задачи исследования**:

- Аналитическая оценка металлоносного углеводородного сырья в России и за рубежом, и проведение патентного исследования технологий концентрирования и извлечения металлов из углеродсодержащего сырья;

- Изучение и научное обоснование гравитационных процессов в условиях ориентированных центробежных струй для разделения металлических фаз от углеводородных компонентов, и получения металлических концентратов различного состава с построением кинетической модели процесса;

- Разработка технологии селективного разделения ванадия, никеля и их оксидов из полученных металлических концентратов на основе гидрометаллургической обработки с использованием природных сорбентов в виде смол и глин;

- Обоснование и разработка технических решений для повышения коррозионной стойкости металлических конструкций трубчатых нагревательных печей при снижении влияния различных металлических соединений, содержащихся в углеводородном сырье.

Научная новизна работы:

- Научно-обоснована технология извлечения металлов из нетрадиционных источников сырья методом ориентированных центробежных струй для получения металлургических концентратов.

- Установлены рациональные поточные режимы при переработке сырья для максимального извлечения металлических фаз при гравитационных методах.

- Выбраны оптимальные типы сорбентов, и определены технологические параметры для селективного разделения оксидов ванадия, никеля из полученных металлургических концентратов.

- Определено влияние металлических соединений углеводородного сырья на процессы электрохимической коррозии стальных конструкций и элементов нагревательных трубчатых печей.

- Проведена оценка эффективности воздействия ингибиторов на снижение коррозионных процессов различного типа, и изучено микроструктурное распределение металлических фаз для повышения эксплуатационных свойств деталей и узлов.

Защищаемые положения:

1. Метод ориентированных центробежных струй для гравитационного извлечения соединений из непрерывного потока углеводородного сырья в реакторе обеспечивает получение металлургических концентратов с общим содержанием металлов 85-90%.

2. При селективной сорбции соединений ванадия и никеля из полученного металлосодержащего концентрата с использованием сирийских природных сорбентов эффективность извлечения соединений никеля и ванадия достигает 91,3% и 87,5%, соответственно.

3. После извлечения ванадия и никеля из углеводородной смеси для стальных элементов трубчатых нагревательных печей обеспечивается снижение степени коррозионных процессов различного типа в 6-8 раз в интервале рабочих температур 750-900°C.

Методология и методы исследования.

Для проведения экспериментов и обработки полученных результатов использовали метод Гаусса для фиксированных параметров. Для определения химического состава природно-энергетического сырья использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр XRF-1800, а также проводился анализ элементного состава нефтяной и водных фаз посредством энергодисперсионного спектрометра PANalytical® Epsilon 3. Для термогравиметрического анализа использовали газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP 2010S. Содержание металлов и соединений, переходящих в водные фазы при разделении органических фаз после обработки изучалось при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000. Элементный состав сорбентов проводили на анализаторе LECO-CHN628. Для регистрации изменения массы и температуры, применяли комплекс совмещенного термогравиметрического анализа и

дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 HT MX1. Для электронно-структурного анализа образцов, отобранных от конструкций трубчатых печей, и изучения распределения металлов и оксидов применяли аналитический сканирующий растровый электронный микроскоп – TESCAN VEGA 3 LMH с цифровой приставкой. Для металлографического анализа проб применяли оптический микроскоп ZeissAxioLab.A1 с цифровой фотокамерой (AxioCamERc 5s). Математическое моделирование и обработка результатов экспериментов выполнялись с применением современных учебных программных пакетов ANSYS.15, HYSYS.9, Statistica.6, MatCad.12.

Научная и практическая значимость работы.

Разработана комплексная технология извлечения металлов и компонентов из металлоносного углеводородного сырья с использованием нафтенных кислот при его попутной обработки (Патент РФ № 2020133429). Уменьшение содержания никеля, ванадия, алюминия, кальция, магния и других металлов, в конечном итоге изменяет реологические свойства нефти, и с другой стороны, увеличивает коррозионную стойкость стальных элементов, что повышает срок службы оборудования. Получение металлических концентратов центрифугированием (Патент РФ № 2741305) из углеводородов создает возможность организации на территории Сирии локальных производств никелевых и ванадиевых лигатур, совмещенных с вторичной переработкой металлургических отходов и лома, для снижения общей доли импорта. Разработанные технические мероприятия способствуют снижению экологической нагрузки на территории.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций обусловлена использованием современных технических средств измерений, вновь созданных экспериментальных установок, и обобщением результатов испытаний, проведенных с российским и сирийским природным сырьем.

Апробация работы.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований, основные положения работы докладывались и

обсуждались на: International Forum-contest of young researchers: Topical issues of rational use of natural resources. Saint Petersburg 2017; XVII всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов 2019 года; III круглый стол "Высокие технологии: потенциал и перспективы" на базе СПбГЭУ - 2019; XII Russian-German raw materials forum: youth day. Saint Petersburg 2019; IV круглый стол «Высокие технологии: потенциал и перспективы» на базе СПбГЭУ – 2020; XII Russian-German Raw Materials Conference – 2020; Финал Международного чемпионата по технологической стратегии по развитию металлургического комплекса «Metal Cup – Golden Season» - 2020.

Личный вклад автора заключается в определении цели и задач исследования, обосновании комплекса исследований, теоретической и методической проработке выбранного направления исследований, в выполнении экспериментальных исследований на разработанных установках с ориентированными струями, в изучении процессов получения металлических концентратов на центробежном сепараторе, в обработке и анализе полученных результатов исследования коррозионной стойкости стальных конструкций печей, в разработке технологий извлечения металлов из нетрадиционного сырья, в изучении процессов разделения металлических фаз для получения концентратов различного состава, в выборе и обосновании применения сорбентов для избирательного выделения NiO и V₂O₅.

Публикации. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 13 печатных работах, в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), из них в 2 статьях – в рецензируемых отечественных научных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, и включенные в Перечень ВАК, в 5 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 2 патента на изобретение.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения, изложенных на 165 страницах. Содержит 53 рисунка, 29 таблиц, список литературы из 152 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы общая цель и задачи исследовательской работы, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен литературный обзор и проведена аналитическая оценка характеристик и особенностей металлоносного углеводородного сырья в России и за рубежом, проведено патентное исследование технологий извлечения металлов из нетрадиционного сырья. Изучены и рассмотрены технологии процессов извлечения металлов из углеродсодержащего сырья. Обоснован выбор комплекса нафтеновых кислот для извлечения металлов для получения концентратов, и изучено влияние разных условий обработки концентратов с высоким содержанием металлов при использовании природных сорбентов различных типов.

Во второй главе выбраны и обоснованы методы решения поставленных задач исследования, представлена схема экспериментальной установки, разработаны методики проведения лабораторных и промышленных экспериментов. Составлен план экспериментов. Представлены методики расчета обработки результатов опытов, и определен порядок исследования по этапам попутного извлечения металлических соединений с последующим разделением оксидов.

В третьей главе представлены результаты исследований по гравитационному разделению потоков углеводородного сырья под воздействием центробежных струй для концентрирования металлических фаз в заданном объеме реактора. Определены и обоснованы технологические параметры гравитационного разделения оксидов металла в реакторе с получением кинетических зависимостей.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований по извлечению металлических соединений с получением концентратов во время обработки смеси

из металлических соединений. Приведены и обоснованы результаты использования двух природных сирийских сорбентов для избирательной сорбции ванадия и никеля из полученного углеводородного металлосодержащего концентрата. Рассмотрены перспективы организации технологии получения металлов и их компонентов на территории Сирии.

В пятой главе рассмотрены и изучены вопросы практической значимости, и изучены процессы коррозионной стойкости металлических конструкций в трубчатых нагревательных печах при снижении влияния различных металлических фаз, содержащихся в нефтепродуктах до и после обработки. Проведена оценка эффективности воздействия ингибиторов на снижение различных типов коррозионных процессов, и определено микроструктурное распределение металлических фаз в заданном объеме. Проведена предварительная термообработка стальных змеевиков трубчатых печей для замедления скорости коррозии, и повышения срока службы печей.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Метод ориентированных центробежных струй для гравитационного извлечения соединений из непрерывного потока углеводородного сырья в реакторе обеспечивает получение металлургических концентратов с общим содержанием металлов 85-90%.

К нетрадиционным природно-энергетическим сырьевым источникам, относят, как западносибирскую сырую нефть, так и сирийскую тяжелую высокоплотную нефть. Такое сырье может считаться альтернативным сырьевым источником для металлургии, поскольку, как показал проведенный анализ, оно имеет содержание металлов и металлических компонентов в 0,5-0,8%, что соотносимо с содержанием металлов в обедненных рудах и техногенном сырье.

Искомый результат извлечения металлических фаз из нетрадиционного сырья достигается одновременной обработкой

двух частей нефтяной фазы и водной фазы (первой без катионов металлов, и второй - содержащей катионы металлов). Обе образовавшиеся эмульсии с равными соотношениями перемешиваются при равных условиях с использованием трехкомпонентной ПАВ смеси из производных карбоновых и нафтенowych кислот. Для инициирования радикально-цепного механизма добавляются равные части перекиси водорода. Далее, в течение заданного промежутка времени за счет разности плотностей жидких фаз, разделяли две фазы методом направленных центробежных струй (рисунок 1). Извлечение металлов из органических соединений из тяжелой нефти происходит посредством трехкомпонентной смеси карбоновых и нафтенowych кислот, которое достигается за счет 3-х стадий процесса (кислотно-основная реакция; нуклеофильное замещение; радикальный механизм). Схема представлена на рисунке 2. Установлено, что скорость потока влияет на эффективную сепарацию извлеченных соединений металлов из водной и органической фаз, за счет их распределения по плотностям.

Изучение кинетических особенностей процесса позволило определить рациональный режим, и время центрифугирования, необходимый для достижения максимальной эффективности разделения фаз. Время процесса сократилось на 8 минут, при повышении уровня концентрирования на 31,5% (рисунок 3). Определено, что обогащение водной фазы металлическими соединениями с помощью разработанных двух рядов тарелок сепаратора происходит в интервале скоростей 20-30 м/с, что приводит к повышению производительности центробежного сепаратора в 2-3 раза при увеличении количества разделенных фаз по плотностям.

Кинетическая зависимость влияния времени обработки на эффективность извлечения, при различных соотношениях смешения фаз, различных концентрациях нафтеновой кислоты, при изменении температуры показана на рисунке 4. Видно, что, чем больше время обработки, тем эффективнее происходит извлечение. Оптимальные результаты смешивания достигаются при равных долях фаз, но при увеличении концентрации нафтеновой кислоты

эффективность извлечения вначале резко увеличивается до 3%, после чего, степень извлечения повышается незначительно.

Определены кинетические особенности механизмов при сравнении влияния трех механизмов на степень извлечения металлов (рисунок 5). Так, стадия нуклеофильного замещения оказывает наименьшее влияние на степень извлечения металлов, а стадия радикального извлечения металлов (особенно при повышении pH среды), практически может считаться основной стадией деметаллизации, на которой большая часть металлов извлекается из металлоорганических соединений. В этом периоде процесса, для химически активных центров требуется более низкая энергия активации по сравнению с другими инициаторами радикального механизма, поскольку оксид-радикалы влияют на скорость реакции извлечения с упорядоченными химическими связями, с образованием более стабильных металлических соединений (гидроксидов, нафтенатов, карбоксилатов).

В ходе опытов установлено, что при повышении температуры нефти снижается ее вязкость, что способствует смешиванию двух фаз из полученных эмульсий, что увеличивает степень извлечения металлических соединений. Виден переход металлов из нефтяной фазы в сопутствующую водную фазу, что приводит к формированию нефтяной фазы, максимально очищенной от металлов, и фазы, обогащенной катионами концентрата.

Таким образом, металлы и их соединения, с учетом механизмов и комплекса реакций, извлекаются последовательно, в виде различных соединений, таких как хлориды металлов, карбоксилаты металлов и гидроксиды металлов, которые, в свою очередь, переносятся из нефтяной фазы в водную фазу, либо присутствуют в виде растворенных соединений, суспендированных соединений или отложений, которые в итоге концентрируются со степенью 80-90%, после выхода из струй и центрифугирования в реакторе в виде разделенной водной фазы в течение 20-25 минут.

В таблице 1 приведены результаты, полученные после обработки сырья методом направленных центробежных струй, которые были определены при помощи атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ICPE 9000 и

рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800.

Таблица 1 - Химический состав и общее содержание металлов в нетрадиционном сырье до и после его предварительной обработки водой и нафтеновыми кислотами, и коэффициент извлечения (деметаллизации смеси)

Металл	(M) ₀ , г/т	(M), г/т	Δ(M)/(M) ₀ ×100, %
Al	842,9	92,9	89
Fe	1721,5	204,4	88,1
Ca	521,6	144,9	72,2
V	25,1	13,2	48,2
Co	—	—	—
Ni	82,5	11,9	85,6
Cu	52,6	2,6	95
K	782,4	20,8	97,3
Mg	389,7	44,6	88,5
Mn	31,3	—	100
Zn	86,1	16,1	81,4
Cr	217,6	44,6	79,5
Ti	86,8	19,3	77,8
Sr	—	—	—
Zr	—	—	—
$\overline{M}, \%$	$\sum \frac{\Delta(M)/(M)_0 + 100}{(M)_0} = 1002,6/12 = 83,5$		

Видно, что такие металлы как ванадий, никель, медь, хром с технологической и экономической точки зрения представляют практический интерес для дальнейшего селективного извлечения из полученной смеси металлоконцентратов.

2. При селективной сорбции соединений ванадия и никеля из полученного металлосодержащего концентрата с использованием сирийских природных сорбентов эффективность извлечения соединений никеля и ванадия достигает 91,3% и 87,5% соответственно.

Для последующей стадии извлечения (селективной сорбции) ванадия и никеля из полученного металлосодержащего концентрата в качестве сорбентов были выбраны двухкомпонентные сорбирующие смеси: сирийская смола (ладан) и сирийская природная глина в смеси с тонкоизмельченным стеклом. На рисунке 6 представлен массив реакций различных стадий

процесса, которые происходят при вторичной обработке металлоконцентрата при селективном извлечения ванадия и никеля.

Ванадий извлекается по радикальному механизму (рисунок 7), а никель извлекался по трем механизмам. При этом в металлоорганических соединениях степень окисления ванадия может составлять +3, +4 или +5, часть которого окисляется оксирадикалами, и концентрируется в виде нафтената ванадия на третьей и четвертой стадии процесса. При этом большинство продуктов извлечения представляет собой тетракарбоновый нафтенат ванадия из-за высокой активности тетракарбоновой нафтеновой кислоты.

На следующей стадии продолжают процессы окисления (оксирадикалами) и извлечения (тетракарбоновой нафтеновой кислотой), параллельно, как и все извлеченные комплексы ванадия, которые со степенью окисления V^{4+} переходят в V^{5+} из-за стабильности их степени окисления, из-за взаимного перехода состояний.

Электрохимическая обработка проводилась при 25°C с использованием инертного анода, с использованием медной пластины в качестве катода. Электродом сравнения был Ag/AgCl. Для никеля разность напряжения между электродом сравнения и катодом составляла 0,657 - 0,662 В, а для ванадия и 0,862 - 0,874 В, при плотности электрического тока 60 мА/см². На никелевое покрытие повлияло выделение водорода, сформировавшееся на матрице меди в виде зерен с неравномерной структурой.

Установлено, что самое высокое значение сорбционной способности для никеля 91,3%, достигается при использовании сорбционной смеси 25% стекло и 75% глины, в интервале температур 65-75°C, в течение 3 ч обработки, при перемешивании 150 об /мин при pH-среды равной 9. Для ванадия она достигается на уровне 87,5% при тех же соотношениях сорбента, при времени перемешивания 3 часа, но при pH равной 3.

В результате процесса десорбции смеси сорбентов после всех физико-химических процессов получают восстановленные сорбенты для их повторного использования. По расчетам

металлургического баланса установлено, что из всего объема десорбционного раствора извлекается 7,6% металлического никеля электрохимическим способом с чистотой 97%, без примесей ванадия. С другой стороны доказано, что 11,5% никеля и 15,6% ванадия извлекаются из всей сырьевой массы, разделяются и восстанавливаются химическим способом в виде оксида никеля с чистотой 79% NiO, и пентооксида ванадия с чистотой 99,3% V₂O₅.

3. После извлечения ванадия и никеля из углеводородной смеси для стальных элементов трубчатых печей обеспечивается снижение степени коррозионных процессов различного типа в 6-8 раз в интервале рабочих температур 750-900°C.

В углеводородном сырье металлические соединения в основном концентрируются в тяжелых фракциях, отложениях и остатках в установках переработки нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Имеют место случаи разрушения некоторых стальных элементов и аварийных остановок оборудования по причине химической, электрохимической и очаговой коррозии и высокого содержания металлов в углеводородном сырье, что вызывает множество проблем на нефтеперерабатывающих заводах. Устранение причин разрушения, после извлечения активных металлов из смесей может способствовать комплексному решению многих проблем, и имеет практическую значимость. Отбор темплетов с разрушенных участков стальных элементов трубчатых печей после переработки углеводородного сырья выявил, что внутри стальных змеевиков могут происходить три возможных коррозионных процесса (химическая, электрохимическая и очаговая коррозия).

На рисунке 8 представлен результат сканирования темплета на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 LMH с цифровой приставкой, где левая сторона представляет собой спектр материала стального змеевика трубчатой печи, а правая сторона представляет собой изображение окарины, образованной в результате различных видов коррозионных процессов. Видно, что имеется переходная зона коррозии, и как некоторые металлы влияют на коррозионную стойкость стальных элементов трубчатых печей. Это является доказательством высоких концентраций

металлов в нетрадиционном углеводородном сырье, которые необходимо извлекать уже до ее переработки. При этом с практической точки зрения повышается качество и свойства самого сырья, и снижается уровень коррозии стальных змеевиков в трубчатых печах.

В рамках исследования было выполнено сравнение скорости коррозии между обработанным и исходным сырьем для последующего извлечения металлсодержащих компонентов в непрерывном потоке. Установлено, что особое влияние на коррозию стальных элементов оказывают такие металлы как, ванадий, никель, алюминий и медь (частично), которые надо извлекать перед обработкой углеводородов в нагревательных трубчатых печах.

После извлечения металлов повторяли обработку углеводородов при одинаковых условиях, и, в результате было достигнуто снижение скорости разрушения стального змеевика печи по показателям химической и электрохимической коррозии в 6-8 раз в температурном интервале 760-900°C последовательно при общем уменьшении содержания никеля и меди до 85,6% и 95%, соответственно, что влияет на увеличение длительности срока эксплуатации стальных элементов нагревательных печей. Указано негативное влияние металлов в нефтяной фазе посредством увеличения скорости коррозии при повышении температуры. С практической точки зрения, определено влияние изменения содержания металлических примесей (ванадия и никеля) в нетрадиционном сырье посредством влияния физико-химических условий на скорость коррозии змеевиков в заданных условиях с различными концентрациями, при температуре 700°C в течение трех часов (рисунок 7).

Часть ванадия может окисляться радикалами и находиться в виде коррозионного пентоксида ванадия путем последовательного окисления с более низкой степенью под воздействием температуры нагревания с потенциальной каталитической ролью твердых отложений змеевиков. Далее возможно протекание окислительно-восстановительной реакции пентоксида ванадия с HCl с образованием растворимого соединения, что также приводит к

коррозии под твердыми отложениями. Установлено, что во время химической и электрохимической коррозии на внутренней поверхности змеевиков существуют две лимитирующие стадии: первая – это стадия обеспечения доступа растворенного кислорода к анодным участкам, и за ускорение этой стадии отвечают образованные промежуточные соединения ванадия, а вторая – это стадия обеспечения доступа электронов, высвобождаемых из корродированных анодных участков, к молекулам кислорода, и на скорость этой стадии влияют процессы электрохимической коррозии, из-за направленного движения электронов от анода в участки катода.

По причине обратной растворимости и образования твердых непроницаемых отложений, точечной коррозии и коррозии под твердыми отложениями возникают очаги разрушений, из-за ответственной реакции, связанной с присутствием ванадия в результате образования V_2O_5 и последующей его реакции с HCl . Таким образом, подтверждается, что никель и ванадий представляют наибольший интерес для последующего извлечения из концентрата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно - квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи - извлечение металлов и металлических соединений из нетрадиционных источников сырья методом ориентированных центробежных струй с получением концентратов, параллельно с замедлением скорости коррозии различного типа стальных конструкций и элементов нагревательных трубчатых печей и катализаторов. Разработанная технология включает в себя несколько последовательных процессов: извлечение металлов по трем механизмам (поверхностно-активными веществами) → сепарация извлеченных соединений металлов (водной фазой) → центробежное разделение (разработанным устройством) → селективная сорбция (природными сорбентами) → десорбция → электрохимическая и химическая обработка. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Разработанная технология селективного гравитационного извлечения металлосодержащих фаз из углеводородных смесей при помощи центробежного сепаратора с направленными струями обеспечивает повышение скорости процесса на 25% и эффективность извлечения металлических соединений до 85-90%.

2. Доказан и обоснован многостадийный механизм избирательного извлечения, и установлено, что стадия радикального извлечения металлов (особенно при повышении pH среды), практически может считаться основной стадией деметаллизации сырья.

3. Определены кинетические особенности механизмов при сравнении влияния всех стадий процесса на степень извлечения металлов. Относительно низкая энергия активации окислительно-восстановительных реакций инициируется образованием свободных радикалов в заданных количествах в широком интервале температур 25-60°C.

4. Использование сирийских природных сорбентов, эффективно обеспечивает извлечения соединений никеля и ванадия из углеводородной смеси 91,3% и 87,5%, соответственно.

5. Научно обоснован метод сорбции и очистки углеводородного концентрата из ванадия с сорбирующей смесью сирийских сорбентов, состоящей из смолы-стекла. Показано, что селективная сорбция позволяет достичь максимальной сорбционной способности для соединений ванадия 87,5% в заданных условиях (соотношение смешивания в смеси 25% стекло:75% смола, 1г, 75°C, 3 ч, 150 об / мин. 3 pH), а также, максимальную сорбционную способность для соединений никеля 91,3% в заданных условиях (соотношение смешивания в смеси 25% стекло:75% глина, 1г, 75°C, 3 ч, 150 об / мин. 9 pH).

6. Определено, что 7,6% никеля из нетрадиционного углеводородного сырья металлоносной нефти могут быть извлечены электрохимическим способом с использованием стеклоуглеродного электрода в качестве анода, и медной пластины в качестве катода при электроде сравнения Ag / AgCl с чистотой металлического никеля 97%.

7. Определено, что 11,5% никеля из нетрадиционного

углеводородного сырья металлоносной нефти извлекаются химическим способом в виде оксида никеля с добавлением гидроксида натрия на десорбционном растворе при комнатной температуре с чистотой 79% NiO, в то время как 15,6% ванадия в сырой металлоносной нефти извлекаются также химическим путём в виде пентооксида ванадия V_2O_5 с чистотой 99,3 % в результате гидролиза и улетучивания хлористого водорода $HCl(g)$ (при нагревании десорбционного раствора до осаждения V_2O_5).

8. Достигнутый уровень практической значимости подтверждается снижением скорости коррозии в 6-8 раз для образцов стальных змеевиков, подвергшихся предварительной термообработке при 500°C, что доказывает необходимость этой операции перед технологическим процессом переработки нефти в трубчатой печи, и позволяет разработать условия защиты, и определить режимы нагрева с лимитирующей стадией скорости окисления.

9. Дальнейшая разработка темы связана с созданием новых инновационных технологий производства никелевых и ванадиевых лигатур для получения сплавов в черной металлургии, а также, с использованием выбранных режимов обработки для снижения общего уровня коррозии металлических изделий, эксплуатирующихся в условиях углеводородной среды.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. **Исса, Б.** Повышение коррозионной стойкости радиантных змеевиков в трубчатых печах нефтеперерабатывающего завода / Б. Исса, В.Ю. Бажин, Н.М. Теляков, А.Н. Теляков // Журнал Коррозия: материалы, защита. 2019. №8. С. 7-12. МБДиСЦ Scopus

2. **Исса, Б.** Повышение коррозионной стойкости сварных радиантных и конвекционных змеевиков в трубчатых печах на нефтеперерабатывающем заводе «Кинеш» / Б. Исса, В.Ю. Бажин, Н.М. Теляков, А.Н. Теляков // Вестник ИрГТУ. 2019. Том 23, № 3. С. 602-616.

3. **Исса, Б.** Влияние термической обработки на микроструктуру стальных змеевиков нагревательной трубчатой

печи при лимитирующей стадии окисления/ Б. Исса, В.Ю. Бажин// Записки горного института. 2021 Т. 246. Р. 8-12. МБДиСЦ Scopus.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

4. **Issa, B.** Assessment of the possibility of obtaining alloying components in the process of desalting heavy hydrocarbon raw materials, part 1 / B. Issa, V.Yu. Bazhin, T.A. Aleksandrova, V.G. Povarov // CIS Iron and Steel Review. 2020.Vol. 19. P. 8-12.

5. **Issa, B.** The role of chloride, oxygen and aluminum on corrosion resistance of coiled-pipes in tubular furnaces of oil refinery / B. Issa, V.Y. Bazhin, N.M. Telyakov, A.N. Telyakov // IOP conference series: materials science and engineering. Volume 666, № 1. 2019. P. 1-8.

6. **Issa, B.** Processes of extraction of non-ferrous and precious metals from alternative sources of raw materials / B. Issa, T.A. Aleksandrova // IOP conference series: materials science and engineering. № 582. 2019. P. 1-8.

7. Shmidt, D.V. Preparation a scrap of the electronic enterprises and its subsequent processing / S.V. Dmitriy, **B. Issa**, V.Yu. Timofeev // SolidState Phenomena. Vol. 303. 2020. P. 79-88.

8. **Issa, B.** Increasing of corrosion resistance of welded radiant and convection coiled-pipes in tubular furnaces at Kinef crude oil refinery / B. Issa, V. Y. Bazhin, N. M. Telyakov, A. N. Telyakov // Youth Technical Sessions Proceedings- Proceedings of the 6th Youth Forum of the World Petroleum Council- Future Leaders Forum. 2019. P.243-249.

Патенты:

9. **Патент** РФ № 2741305. Устройство для очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов. Авторы: **Исса Б.**, Александрова Т.А., Бажин В.Ю.: заявл.07.12.2020: опубл. 25.01.2021, Бюл. №2.

10. **Патент** РФ (зарег. 2020133429). Способ извлечения металлов из металлоорганических соединений нефтяной фазы углеводородных металлсодержащих ресурсов. Авторы: **Исса Б.**, Бажин В.Ю., Виленская А.В.: заявл. 12.10.2020: опубл. 25.05.2021, Бюл. №13.

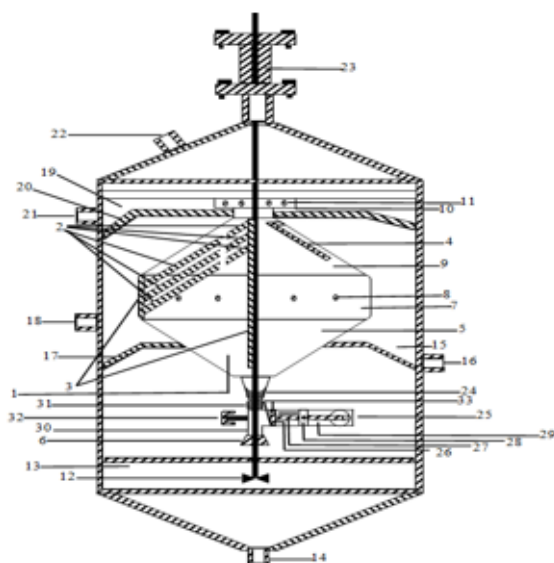


Рисунок 1 – Технологическая схема центрифуги(патент РФ № 2741305)

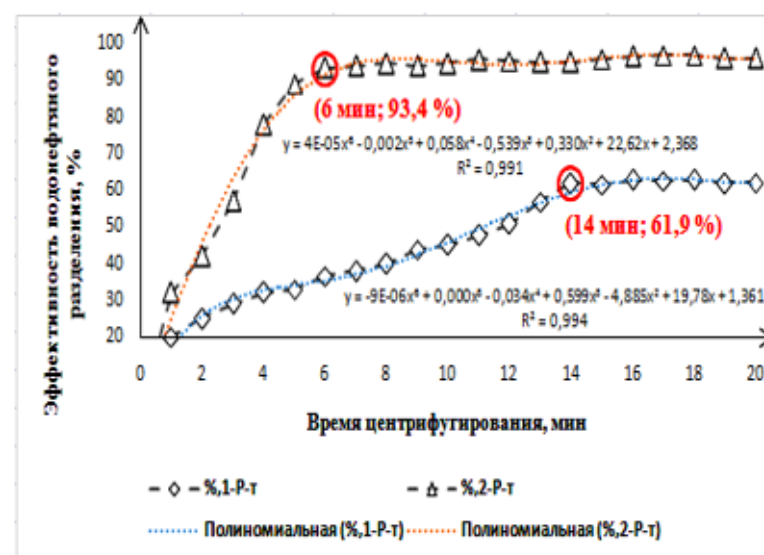


Рисунок 3 – Зависимость эффективности водонефтяного разделения от времени центрифугирования, где 1-р-т и 2-р-т – один ряд тарелок и два ряда тарелок соответственно

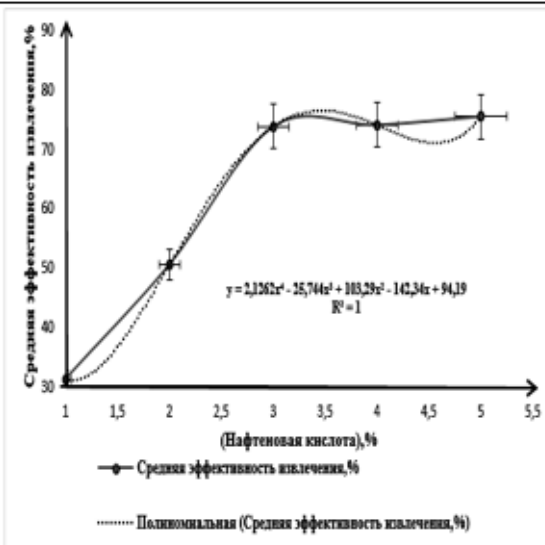


Рисунок 4 – Влияние концентрации тетракарбоновой нафтенной кислоты на эффективность извлечения

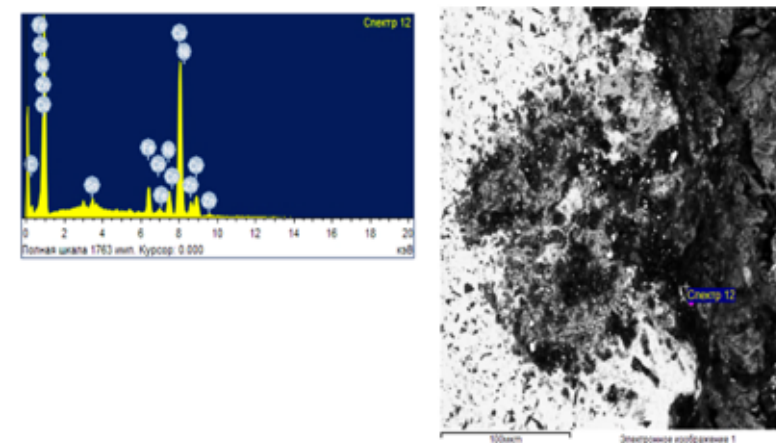


Рисунок 8 – Спектр некоторых металлов в пораженной (переходной-коррозионной) зоне стального змеевика и изображение зоны коррозии масштаб (1: 100)

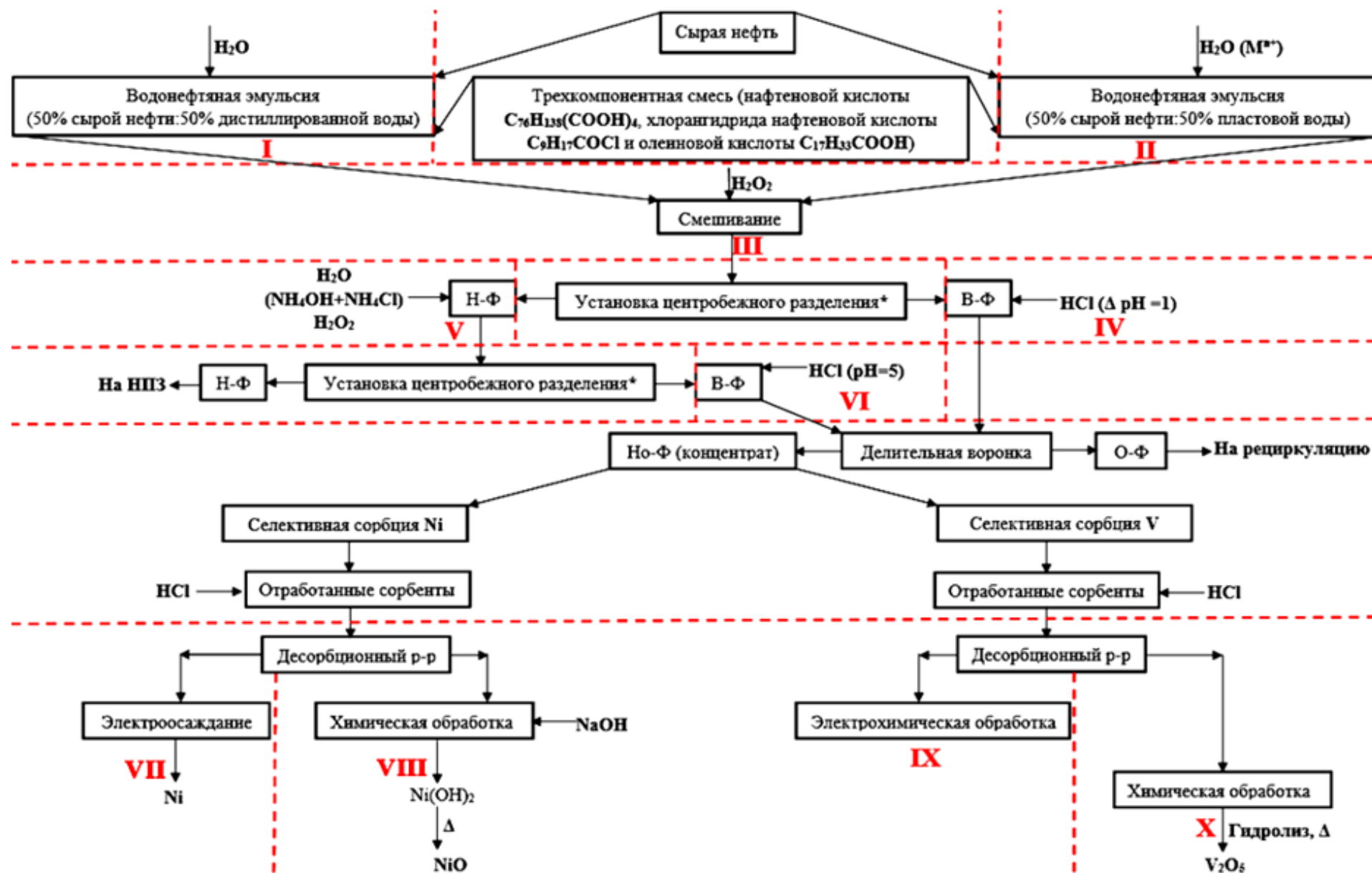


Рисунок 2 - Технологическая схема попутного извлечения металлов и селективного разделения никеля и ванадия из нетрадиционного сырья с выделенными красным цветом стадиями химических реакций (патент РФ № 2020133429)

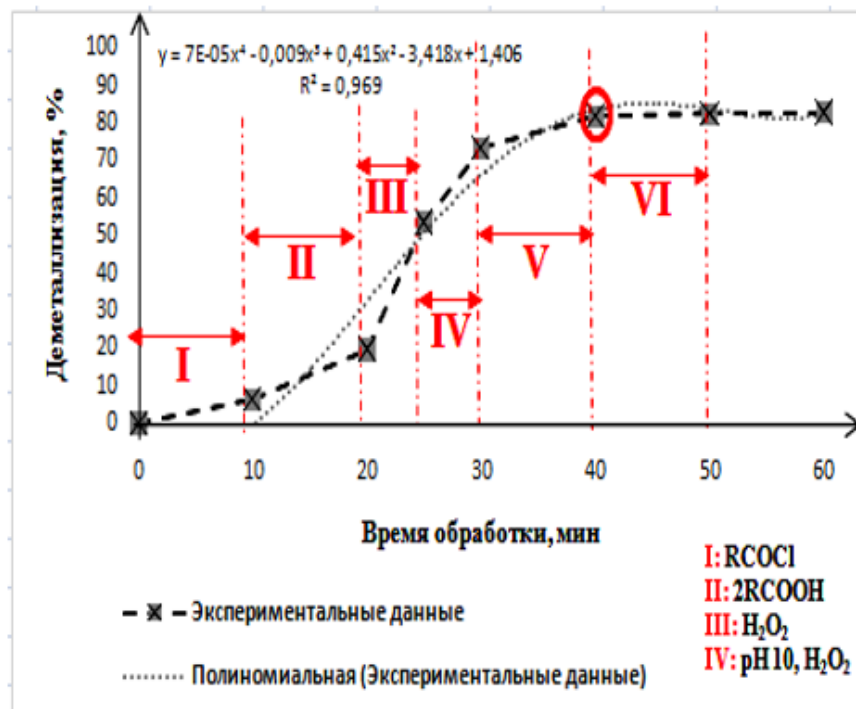


Рисунок 5– График кинетической кривой деметаллизации (общего количества металлов)

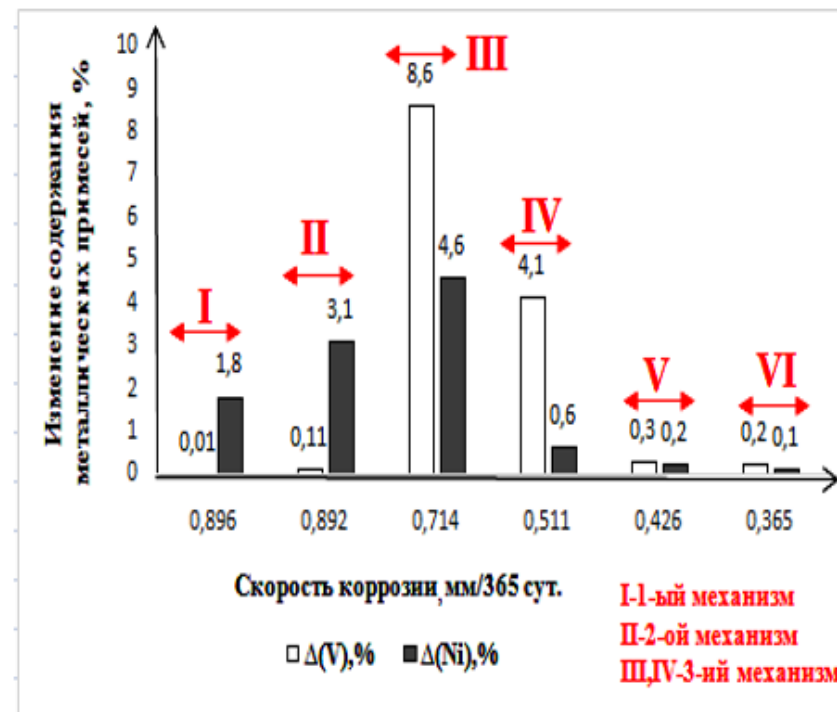
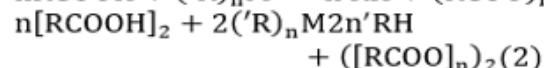
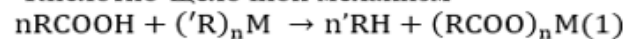


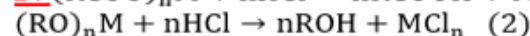
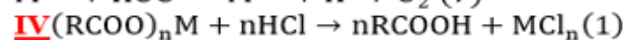
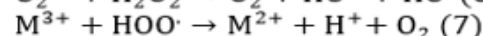
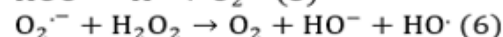
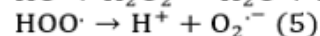
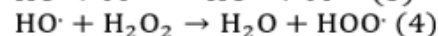
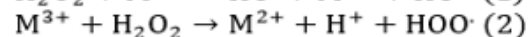
Рисунок 7 –Кинетическое сравнение изменения содержания металлических примесей (ванадия и никеля) в зависимости от скорости коррозии змеевиков трубчатой печи

I,II - Механизм нуклеофильного замещения
 $R_nM + n'RCOCl \rightarrow + n'RCOR + M^{n+} \cdot nCl^-$

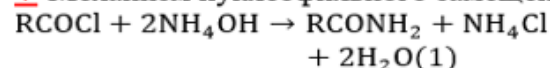
-Кислотно-щелочной механизм



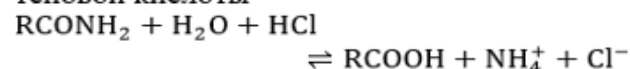
III - Окислительно-восстановительное иницирование



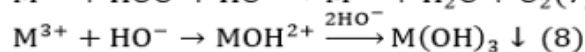
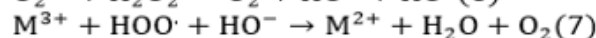
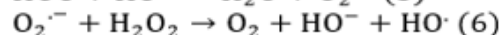
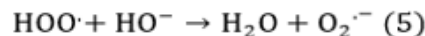
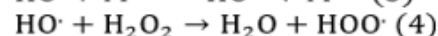
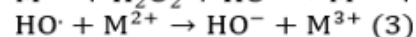
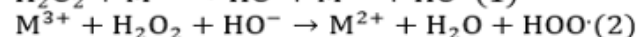
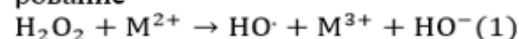
V - Механизм нуклеофильного замещения



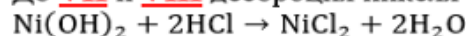
-Кислотный гидролиз амидов простой нафтенной кислоты



-Окислительно-восстановительное иницирование

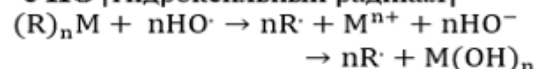


До **VII** и **VIII** десорбция никеля

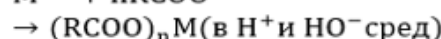
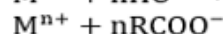
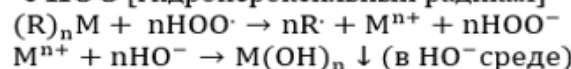


*Радикальный механизм для **III, V** в обеих средах

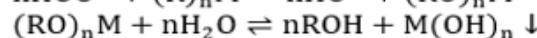
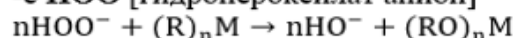
-с **HO·** [гидроксильный радикал]



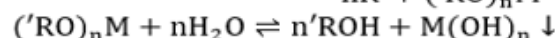
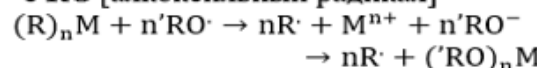
-с **HOO·** [гидропероксильный радикал]



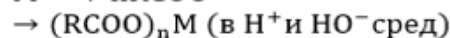
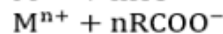
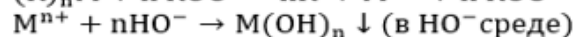
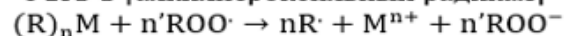
-с **HOO·** [гидропероксилат анион]



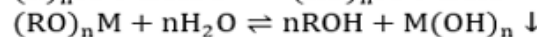
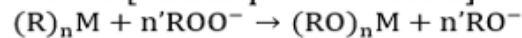
-с **RO·** [алкоксильный радикал]



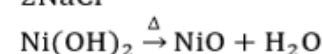
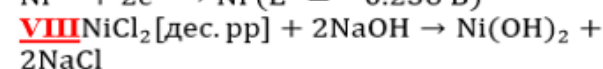
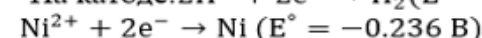
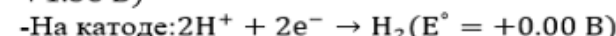
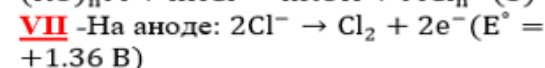
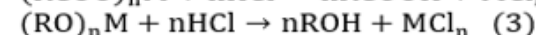
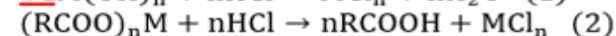
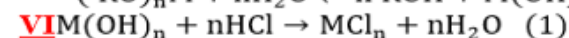
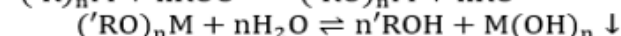
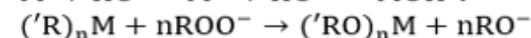
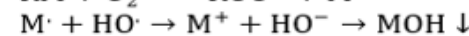
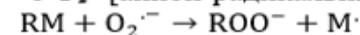
-с **ROO·** [алкилпероксильный радикал]



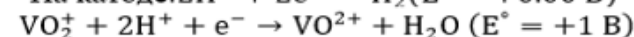
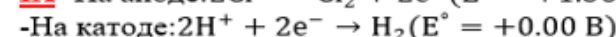
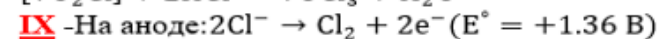
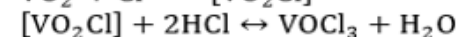
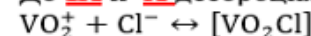
-с **ROO·** [алкилпероксилат анион]



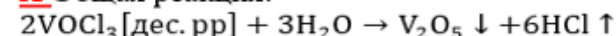
-с **O₂^{·-}** [анион-радикальный кислород]



До **IX** и **X** десорбция ванадия



X Общая реакция:



Механизм: **III** + 2(**I** + **II**) $\rightleftharpoons$ -Первый гидролиз:

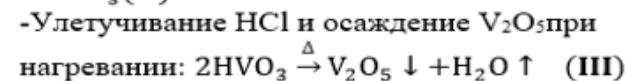
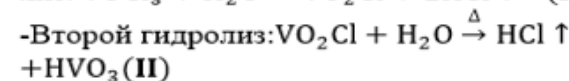
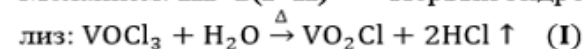


Рисунок 6 – Массив реакций различных стадий попутного селективного извлечения ванадия и никеля