

УДК 541.6:553.98:620.18

## РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ Mo, V, Ni В ПРОДУКТАХ СЖИГАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ОСТАТКОВ ГИДРОКОНВЕРСИИ ГУДРОНА<sup>1</sup>

© 2015 г. С. Н. Хаджиев\*, Х. М. Кадиев\*, М. Я. Висалиев\*, А. М. Гольмалиев\*, М. Я. Шпирт\*,  
В. М. Некипелов\*\*

\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

\*\* Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Московский физико-технический государственный университет”, Долгопрудный

E-mail: shpirt@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.11.2014 г.

Методами химической термодинамики проведен расчет равновесного состава продуктов сжигания углеродсодержащего твердого остатка гидроконверсии в широком интервале температур, с учетом содержащихся в нем V, Ni и применяемого в качестве наноразмерного катализатора MoS<sub>2</sub>.

DOI: 10.7868/S0023117715060043

После гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков (гудронов и др.) в присутствии молибденсодержащих наноразмерных катализаторов образуется твердый углеродсодержащий остаток (ВО) в виде фракции с температурой кипения  $\geq 520^\circ\text{C}$  ( $P = 0.1$  МПа). Согласно опытным данным, используемый в качестве прекурсора катализатора молибден и другие металлы, содержащиеся в исходном сырье, количественно переходят в указанный твердый остаток [1–3].

Один из способов утилизации Mo помимо газификации ВО [4] – это энергетическое сжигание ВО с получением электроэнергии и тепла с полным улавливанием образующихся золошлаковых частиц. На последующей стадии осуществляется извлечение из золошлаковых продуктов возвращаемого в процесс Mo-содержащего прекурсора катализатора и концентрата ценных металлов, который используется для получения товарных соединений V, Ni и других микроэлементов (МЭ), содержащихся в исходном сырье. Среди этих МЭ наибольший промышленный интерес представляют V, Ni. Концентрации V, Ni и других потенциально ценных металлов, содержащиеся в концентрате, могут быть в  $\geq 400$  раз выше, чем в исходном сырье.

Выбор оптимальных режимов получения указанных ценных МЭ во многом зависит от форм их соединений, образующихся при сжигании и пе-

реходящих в уловленные золошлаковые продукты.

Для решения данного вопроса по программе химической термодинамики [5] рассчитаны равновесные концентрации соединений, содержащих Mo, V и Ni, которые могут образовываться при сжигании углеродсодержащих твердых остатков, выделяемых вакуумной дистилляцией из продуктов гидроконверсии, обозначаемых в дальнейшем как ВО.

Типичный химический состав органических и минеральных веществ в ВО, образующегося после гидроконверсии гудрона западно-сибирских нефтей, показан в табл. 1.

**Таблица 1.** Элементный состав углеродсодержащего твердого остатка вакуумной дистилляции продуктов гидроконверсии гудрона смеси западно-сибирских нефтей

Элемент	Состав	
	—	г-ат./100г
C, мас. %	85.21	7.1
H, мас. %	10.61	10.61
S, мас. %	3.43	0.107
N, мас. %	0.44	0.031
O, мас. %	0.31	0.019
Mo, г/т	2000	$20.8 \cdot 10^{-4}$
V, г/т	960	$18.8 \cdot 10^{-4}$
Ni, г/т	180	$3.07 \cdot 10^{-4}$

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований – RFMEFI57514X0060.

**Таблица 2.** Равновесные концентрации продуктов сжигания ВО при  $T = 1280^\circ\text{C}$ , давлении  $P = 0.1$  МПа и коэффициенте избытка воздуха в дутье  $\alpha = 1.2$ 

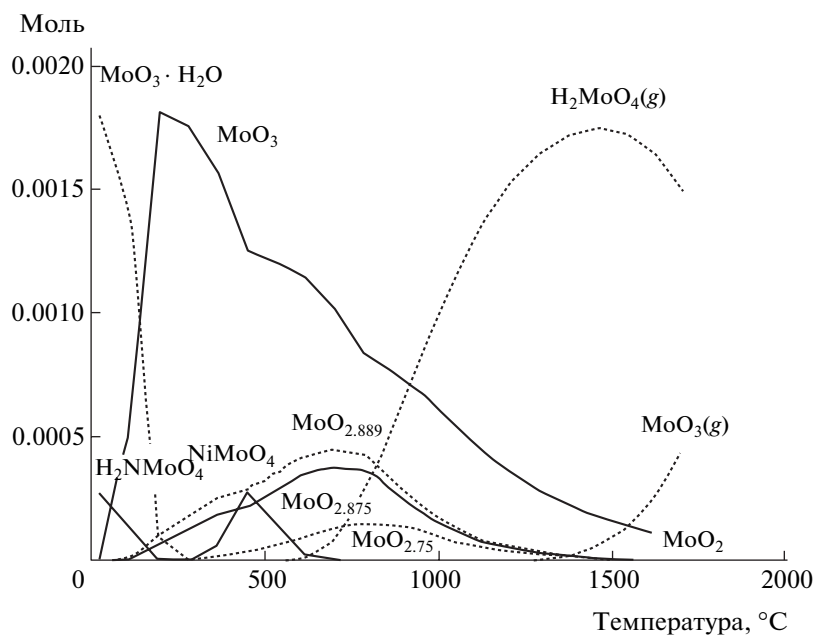
Соединение	$C$ , моль	Соединение	$C$ , моль	Соединение	$C$ , моль
$C(g)$	$1.30 \cdot 10^{-27}$	$\text{NO}_2(g)$	$7.37 \cdot 10^{-5}$	$\text{MoO}_3$	$3.87 \cdot 10^{-4}$
$\text{CO}(g)$	$4.14 \cdot 10^{-4}$	$\text{NO}_3(g)$	$1.88 \cdot 10^{-11}$	$\text{Mo}_4\text{O}_{11}$	$1.53 \cdot 10^{-26}$
$\text{CO}_2(g)$	7.1	$\text{N}_2\text{O}(g)$	$2.19 \cdot 10^{-6}$	$\text{Mo}_9\text{O}_{26}$	$5.99 \cdot 10^{-66}$
$\text{H}(g)$	$2.44 \cdot 10^{-6}$	$\text{N}_2\text{O}_2(g)$	$2.8 \cdot 10^{-12}$	$\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$7.81 \cdot 10^{-16}$
$\text{H}_2(g)$	$9.12 \cdot 10^{-5}$	$\text{N}_2\text{O}_3(g)$	$8.75 \cdot 10^{-14}$	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	$8.18 \cdot 10^{-26}$
$\text{H}_2\text{MoO}_4(g)$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	$\text{N}_2\text{O}_4(g)$	$1.5 \cdot 10^{-17}$	$\text{N}_2\text{O}_4$	$1.3 \cdot 10^{-22}$
$\text{HNO}(g)$	$1.67 \cdot 10^{-8}$	$\text{N}_2\text{O}_5(g)$	$1.74 \cdot 10^{-21}$	$\text{N}_2\text{O}_5$	$4.68 \cdot 10^{-30}$
$\text{HNO}_2(g)$	$9.2 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ni}(g)$	$6.02 \cdot 10^{-11}$	$\text{NiCO}_3$	$2.42 \cdot 10^{-11}$
$\text{HNO}_2(Cg)$	$4.34 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ni}_2(g)$	$1.01 \cdot 10^{-21}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$6.64 \cdot 10^{-64}$
$\text{HNO}_2(Tg)$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$\text{NiS}(g)$	$1.0 \cdot 10^{-300}$	$\text{NiMoO}_4$	$2.08 \cdot 10^{-11}$
$\text{HNO}_3(g)$	$2.62 \cdot 10^{-10}$	$\text{O}(g)$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$4.69 \cdot 10^{-38}$
$\text{HO}_2(g)$	$8.33 \cdot 10^{-6}$	$\text{O}_2(g)$	1.98	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$7.86 \cdot 10^{-65}$
$\text{H}_2\text{O}(g)$	4.5	$\text{O}_3(g)$	$1.73 \cdot 10^{-9}$	$\text{NiO}$	$3.07 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_2\text{O}_2(g)$	$2.36 \cdot 10^{-7}$	$\text{OH}(g)$	$4.01 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$9.9 \cdot 10^{-11}$
$\text{HOCN}(g)$	$7.89 \cdot 10^{-14}$	$\text{V}(g)$	$2.91 \cdot 10^{-24}$	$\text{Ni}(\text{OH})_3$	$5.05 \cdot 10^{-24}$
$\text{Mo}(\text{CO})_6(g)$	$1.28 \cdot 10^{-70}$	$\text{VN}(g)$	$3.93 \cdot 10^{-27}$	$\text{NiO} \cdot \text{OH}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
$\text{MoN}(g)$	$4.11 \cdot 10^{-28}$	$\text{VO}(g)$	$4.41 \cdot 10^{-15}$	$\text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$	$8.0 \cdot 10^{-97}$
$\text{MoO}(g)$	$6.63 \cdot 10^{-18}$	$\text{VO}_2(g)$	$2.67 \cdot 10^{-7}$	$\text{SO}_3$	$2.0 \cdot 10^{-300}$
$\text{MoO}_2(g)$	$1.56 \cdot 10^{-11}$	$\text{V}_4\text{O}_{10}(g)$	$6.82 \cdot 10^{-11}$	$\text{NiH}(g)$	$8.25 \cdot 10^{-15}$
$\text{MoO}_3(g)$	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$\text{V}_2\text{O}_3(\text{OH})_4(g)$	$2.61 \cdot 10^{-19}$	$\text{NiO}(g)$	$7.2 \cdot 10^{-10}$
$\text{Mo}_2\text{O}_6(g)$	$2.77 \cdot 10^{-10}$	$\text{VS}(g)$	$1.0 \cdot 10^{-300}$	$\text{NiOH}(g)$	$8.07 \cdot 10^{-9}$
$\text{Mo}_3\text{O}_9(g)$	$1.67 \cdot 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{N}_6\text{H}_{12} \cdot \text{CO}_3$	$9.41 \cdot 10^{-122}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2(g)$	$1.95 \cdot 10^{-7}$
$\text{Mo}_4\text{O}_{12}(g)$	$4.64 \cdot 10^{-9}$	$(\text{COOH})_2$	$9.79 \cdot 10^{-32}$	$\text{V}_2\text{O}_4$	$2.87 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mo}_5\text{O}_{15}(g)$	$2.36 \cdot 10^{-12}$	$\text{H}_2\text{MoO}_4$	$3.06 \cdot 10^{-17}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$1.23 \cdot 10^{-5}$
$\text{MoOH}(g)$	$1.81 \cdot 10^{-24}$	$\text{H}_2\text{O}$	$6.34 \cdot 10^{-5}$	$\text{V}_3\text{O}_5$	$5.29 \cdot 10^{-8}$
$\text{Mo}(\text{OH})_2(g)$	$2.22 \cdot 10^{-21}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$1.0 \cdot 10^{-300}$	$\text{V}_4\text{O}_7$	$2.85 \cdot 10^{-12}$
$\text{MoO}(\text{OH})(g)$	$5.12 \cdot 10^{-13}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$	$\text{V}_5\text{O}_9$	$9.02 \cdot 10^{-29}$
$\text{MoO}(\text{OH})_2(g)$	$1.32 \cdot 10^{-11}$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$9.62 \cdot 10^{-78}$	$\text{V}_6\text{O}_{11}$	$1.42 \cdot 10^{-33}$
$\text{MoS}(g)$	$1.0 \cdot 10^{-300}$	$\text{MoO}_2$	$6.63 \cdot 10^{-6}$	$\text{VO}$	$3.67 \cdot 10^{-8}$
$\text{MoS}_2(g)$	$1.0 \cdot 10^{-300}$	$\text{MoO}_{2.75}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$	$\text{VO}_{1.24}$	$4.97 \cdot 10^{-7}$
$\text{N}(g)$	$1.19 \cdot 10^{-11}$	$\text{MoO}_{2.875}$	$5.58 \cdot 10^{-5}$	$\text{VO}_2$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
$\text{N}_2(g)$	44.8	$\text{MoO}_{2.889}$	$6.05 \cdot 10^{-5}$	$\text{V}_2\text{O}_3$	$9.09 \cdot 10^{-8}$
$\text{NO}(g)$	$3.95 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—

Расчет равновесного состава процесса сжигания ВО проводили методом химической термодинамики, суть которого заключается в расчете равновесных концентраций компонентов системы из условий минимума энергии Гиббса системы при ограничениях на материальные балансы по грамм атомам во всех фазах, находящихся в равновесии [5, 6]. Расчеты проводили при коэффициенте избытка воздуха в дутье  $\alpha = 1.2$ , давлении  $P = 0.1$  МПа в интервале температур  $25\text{--}1280^\circ\text{C}$ . В табл. 2 в качестве примера приведены равновес-

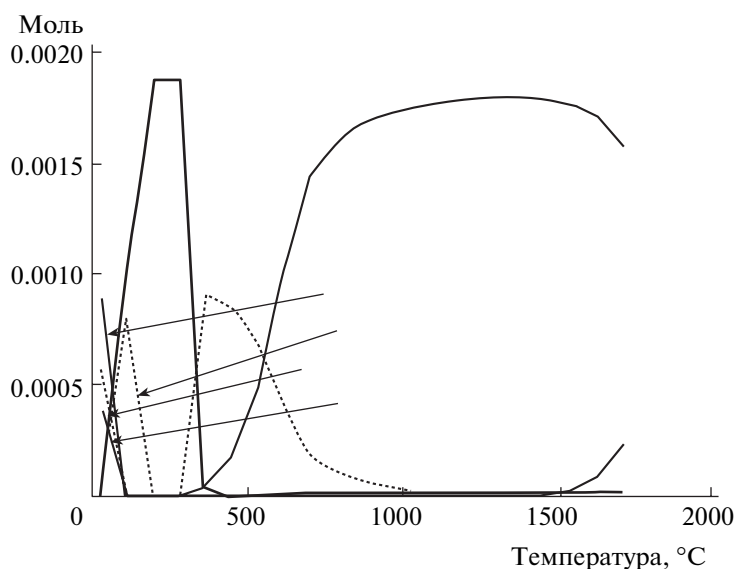
ные концентрации продуктов сжигания ВО при температуре  $T = 1280^\circ\text{C}$ .

Приведенные результаты термодинамических расчетов дают ожидаемый состав продуктов сжигания ВО, образующихся после гидроконверсии тяжелых нефтяных фракций.

Возможные ошибки подобной оценки по сравнению с реальными составами, которые могут иметь место при практическом осуществлении процесса, обусловлены двумя основными факторами: во-первых, неполная исходная информация в базе данных по термодинамическим



**Рис. 1.** Температурная зависимость концентраций соединения Mo в продуктах сжигания ВО при давлении  $P = 0.1$  МПа и коэффициенте избытка воздуха в дутье  $\alpha = 1.2$ .

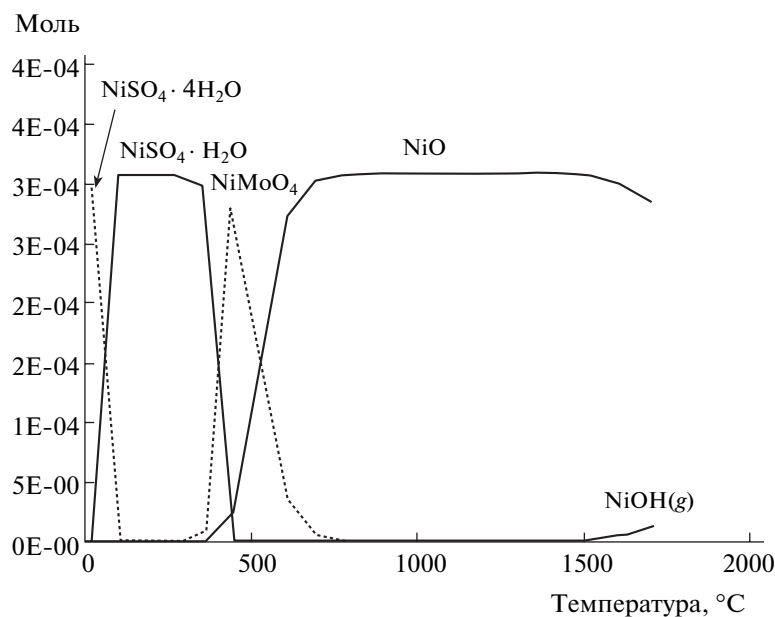


**Рис. 2.** Температурная зависимость концентраций соединения V в продуктах сжигания ВО при давлении  $P = 0.1$  МПа и коэффициенте избытка воздуха в дутье  $\alpha = 1.2$ .

характеристикам ожидаемых соединений минеральных компонентов, содержащихся в исходном сырье; во-вторых, результаты расчетов отражают равновесные составы процесса сжигания ВО, который существенно может отличаться от реального состава, получаемого после сжигания в неравновесных условиях, которое имеет место при осуществлении процесса в промышленных условиях.

По-видимому, кинетические ограничения уменьшаются с ростом температуры сжигания и

времени пребывания продуктов в зоне рассматриваемых температур, более точная оценка достигнута по составам продуктов сжигания при высоких температурах ( $>1000^\circ\text{C}$ ), чем для продуктов сжигания, полученных при высоких температурах и затем охлажденных, например, до  $\leq 200^\circ\text{C}$ . Так, например, в противоречии с термодинамическими данными в твердых продуктах, образующихся после сжигания при  $1000\text{--}1280^\circ\text{C}$  и уловленных при  $<200^\circ\text{C}$ , всегда содержится от 15 до



**Рис. 3.** Температурная зависимость концентраций соединения Ni в продуктах сжигания ВО при давлении  $P = 0.1$  МПа и коэффициенте избытка воздуха в дутье  $\alpha = 1.2$ .

25% углерода, что противоречит результатам термодинамических расчетов. Это указывает на необходимость уточнения термодинамических расчетов и проведения экспериментальных исследований.

Анализ данных табл. 2 показывает, что соединения Mo, V и Ni при заданной температуре могут находиться как в газовой, так и в конденсированной фазах. В целом концентрация этих соединений в различных фазах будет зависеть от элементного состава сырья и условий сжигания. Однако результаты проведенных расчетов показывают, что равновесные концентрации указанных соединений в различных фазах наиболее сильно зави-

сят температурного параметра, что наглядно видно из рис. 1–3.

Естественно, что при разных температурах указанные микроэлементы образуют различные соединения. Следовательно, для каждого микроэлемента имеется своя “оптимальная температура” (интервал температур), при которой эти элементы сконцентрированы в продуктах сжигания в виде соединений, пригодных для дальнейшей переработки гидрометаллургическими методами. Согласно рис. 1, для Mo имеются две температурные области: 200–300°C, где Mo связывается в основном в твердой фазе в  $MoO_3$  и 1500–1600°C —  $H_2MoO_4$  в газовой фазе. Молибден, содержащийся в виде  $MoO_3$ , относительно легко можно извлекать в водные растворы методами гидрометаллургии. В газообразной форме  $H_2MoO_4$  молибден можно отделить от соединений других элементов, содержащихся в твердом остатке в процессе сжигания ВО с регулированием температурного режима отвода газовой фазы.

В табл. 3 приведены рассчитанные температурные зависимости термодинамических функций: энтальпии  $\Delta H$ , энтропии  $\Delta S$  и Энергии Гиббса  $\Delta G$  реакции образования молибденовой кислоты:



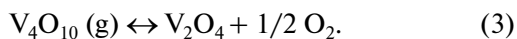
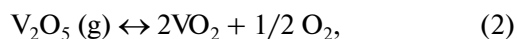
Согласно этим данным, реакция образования молибденовой кислоты является эндотермической и может протекать при температурах  $>800^\circ C$ .

Весьма своеобразно образование газообразных соединений ванадия. Обычно предполагает

**Таблица 3.** Температурные зависимости термодинамических функций реакции образования молибденовой кислоты

$T, ^\circ C$	$\Delta H, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S, \text{ ккал/моль} \cdot K$	$\Delta G, \text{ ккал/моль}$
100	32.205	20.807	24.441
200	32.050	20.437	22.380
300	31.925	20.198	20.349
400	31.801	19.998	18.339
500	31.651	19.791	16.350
600	31.459	19.558	14.382
700	31.212	19.290	12.439
800	30.899	18.985	10.525
900	18.525	7.503	9.722
1000	17.792	6.904	9.002

ся, что ванадий в окислительной среде может переходить в газовую фазу в виде  $V_2O_5$  [7]. Однако, согласно выполненным термодинамическим расчетам, в рассмотренной закрытой системе при сжигании ВО может происходить частичная диссоциация  $V_2O_5$  и полимеризация  $VO_2$  до  $V_2O_4$ :



Реакции (2), (3) существенно сдвинуты в правую сторону при температурах сжигания  $\geq 900^\circ$  и, по-видимому, константа равновесия реакции (2) значительно больше, чем реакции (3), так как при температурах  $\geq 1280^\circ C$  количества  $VO_2$  и  $V_2O_4$  заметно больше, чем  $V_2O_5$  и  $V_4O_{10}$ , т.е. недостаточны для преобладающего перехода ванадия в газовую фазу.

По данным рис. 2, ванадий в основном переходит в твердую фазу в температурном интервале  $300\text{--}400^\circ C$  в виде  $VO_2 \cdot H_2O$  и  $1200\text{--}1500^\circ C$  в виде диоксида ванадия  $VO_2$ .

Для никеля, согласно рис. 3, имеются три наиболее приемлемых температурных интервала:  $100\text{--}400^\circ C$ , где он связывается в виде  $NiSO_4 \cdot H_2O$ ,  $500^\circ C$  – в виде никеловой соли молибденовой кислоты  $NiMoO_4$  и при температурах  $>700^\circ C$  – в виде оксида никеля  $NiO$ .

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что в продуктах сжигания ВО каждый микроэлемент может образовывать различные соединения в различных количествах в зависимости от температуры сжигания, и для разработки эффективных методов их извлечения необходимо исходить из предварительных результатов термодинамического моделирования состава продуктов сжигания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // Химический журн. 2009. С. 34.
2. Kadiyev Kh.M., Gyl'maliev A.M., Shpirt M.Ya. and Khadzhiev S.N. // Neftekhimiya. 2010. V. 50. № 4. P. 324.
3. Кричко А.А., Зекель Л.А., Шпирт М.Я и др. // Катализ в пром-сть. 2007. № 2. С. 30.
4. Кадиев Х.М., Гюльмалиев А.М., Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. // ХТТ. 2011. № 2. С. 14.
5. <http://www.hsc-chemistry.net/>
6. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1976. 360 с.
7. Шпирт М.Я., Горюнова Н.П., Зекель Л.А. // ХТТ. 1998. № 2. С. 30.