

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2647725

### СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Кондрашева Наталья Константиновна (RU),  
Рудко Вячеслав Алексеевич (RU)*

Заявка № 2017123172

Приоритет изобретения 29 июня 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 марта 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 29 июня 2037 г.

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ившин*





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
 C22B 34/22 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017123172, 29.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 29.06.2017

Дата регистрации:  
 19.03.2018

Приоритет(ы):  
 (22) Дата подачи заявки: 29.06.2017

(45) Опубликовано: 19.03.2018 Бюл. № 8

Адрес для переписки:  
 199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
 федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет", отдел интеллектуальной  
 собственности и трансфера технологий (отдел  
 ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Кондрашева Наталья Константиновна (RU),  
 Рудко Вячеслав Алексеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
 образовательное учреждение высшего  
 образования "Санкт-Петербургский горный  
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: RU 2070940 C1, 03.07.1991.  
 SU1616169 A1, 27.05.1995. RU 2528290 C2,  
 10.09.2014. US 4816236 A, 28.03.1989. US  
 4645651 A, 24.02.1987.

(54) СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВАНАДИЯ ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения ванадия из нефтяного кокса процессом выщелачивания. Способ включает измельчение нефтяного кокса и последующее выщелачивание из него ванадия смесью концентрированных серной и азотной кислот. Степень извлечения ванадия составляет 72,19-80,85%, при этом масса сухого остатка нефтяного кокса составляет 92,6-

96,1%, что позволяет в дальнейшем использовать последний в качестве углеродного восстановителя в металлургии, как абсорбент в химическом производстве. Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса найдет широкое применение на НПЗ с процессами замедленного коксования нефтяного сырья. 1 табл., 5 пр.

RU 2 647 725 C1

RU 2 647 725 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22B 34/22* (2006.01)  
*C22B 3/06* (2006.01)  
*C22B 7/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22B 34/22* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017123172, 29.06.2017**

(24) Effective date for property rights:  
**29.06.2017**

Registration date:  
**19.03.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **29.06.2017**

(45) Date of publication: **19.03.2018** Bull. № 8

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,  
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i  
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Kondrasheva Natalya Konstantinovna (RU),  
Rudko Vyacheslav Alekseevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRACTING VANADIUM FROM PETROLEUM COKE**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention relates to process for production of vanadium from petroleum coke by leaching. Method includes crushing petroleum coke and then leaching vanadium therefrom with a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids. Degree of vanadium extraction is 72.19–80.85 %, while the weight of the dry residue of petroleum coke is

92.6–96.1 %, which makes it possible later to use the latter as a carbon reducing agent in metallurgy, as an absorbent in chemical production.

EFFECT: method of extracting vanadium from petroleum coke will find wide application in refineries with processes of delayed coking of petroleum raw materials.

1 cl, 1 tbl, 5 ex

Изобретение относится к нефтеперерабатывающей промышленности и к способам получения ванадия из нефтяного кокса процессом выщелачивания.

Известен способ извлечения ванадия из нефтяного кокса (патент РФ №2033449, опубл. 20.04.1995 г.), по которому нефтяной кокс измельчают до максимального размера частиц 100 мкм, затем подвергают термической обработке при 380-420°C при подаче воздуха в течение 2-6 ч и выщелачиванию в растворе серной кислоты в течение 2-3 ч при Т:Ж - 1:3 и температуре 90-100°C.

Недостатком данного способа является необходимость предварительной продолжительной термообработки при достаточно высоких температурах, кроме того, при подаче воздуха происходит существенная потеря массы кокса в количестве 40-70%. Углерод кокса переходит в углекислый газ, тем самым не позволяя использовать потерянную массу как восстановитель в металлургии или как абсорбент в химическом производстве.

Известен способ извлечения ванадия из нефтяного кокса (патент США №4389378, опубл. 21.06.1983) путем смешивания с солями щелочных металлов, обжига шихты при температуре ниже точки плавления добавляемых солей и последующего перевода ванадия в водный раствор, откуда он может быть осажден известными способами.

Недостатком этого способа является потеря значительной части углерода коксовой массы при обжиге и невозможность его дальнейшего использования в качестве сорбента в химической промышленности или восстановителя в металлургии.

Известен способ извлечения ванадия из нефтяного кокса (Патент США №4816236, 28.03.1989) путем полной газификации кокса, получения золы и горючего газа, и извлечения ванадия из золы.

Недостатком данного способа является полная конверсия углерода нефтяного кокса в горючий газ, что не позволяет его использовать как восстановитель в металлургии, как абсорбент в химических производствах, как наполнитель в резиновой промышленности.

Известен способ извлечения ванадия из нефтяного кокса (патент РФ №1616169, опубл. 27.05.1995 г.), по которому нефтяным коксом термоконтактного крекинга с содержанием серы не менее 7% и ванадия не менее 0,6% при 1200-1300°C восстанавливают ильменитовый концентрат с переводом ванадия из коксов в продукты восстановления, которые охлаждают со скоростью 100-180 град/мин в инертной атмосфере, а затем проводят магнитную сепарацию с получением магнитного продукта.

Недостатком данного способа является ограничение по использованию малосернистых коксов (менее 7%), а также высокие температуры процесса и необходимость в специфическом продукте - ильменитовом концентрате. Кроме того, данный способ включает применение энергозатратного процесса магнитной сепарации, а нефтяной кокс окисляется полностью, что не позволяет использовать его после извлечения ванадия в металлургической и химической промышленностях.

Известен способ извлечения ванадия из нефтяного кокса (патент РФ №2070940, опубл. 27.12.1996 г.), принятый за прототип, по которому нефтяной кокс измельчают до максимального размера частиц менее 0,063-0,100 мм, выдерживают в концентрированной серной кислоте при температуре не ниже 270°C, Т:Ж от 1:2 до 1:5 в течение 1,5-4 часов.

Недостатком предложенного способа является необходимость использования специального реактора и высокая температура (выше 270°C) сернокислотного выщелачивания. Кроме того, в описании указаны ограничения по использованию для извлечения нефтяного кокса с содержанием ванадия - не менее 0,3% и способу его

получения - термоконтактный крекинг.

Техническим результатом является извлечение ванадия из нефтяного кокса в количестве от 72,19 до 80,85% с сохранением основной массы кокса после выщелачивания (92,6-96,1%), который после осушки может быть использован как

восстановитель в металлургии или как абсорбент в химическом производстве.

Технический результат достигается тем, что выщелачивание проводят в смеси концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 1:1 при температуре от 95 до 105°C при соотношении нефтяного кокса и смеси кислот от 1:3 до 3:1 в течение от 1 до 2 часов.

Способ осуществляется следующим образом.

Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 95-105°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз от 1:3 до 3:1 в течение 1-4 часов.

Из представленных данных (таблица 1) видно, что предлагаемый способ извлечения ванадия из нефтяного кокса позволяет добиться эффективности извлечения от 72,19 до 80,85% при потере массы кокса от 3,9 до 7,4% при времени выщелачивания 1-2 ч.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 95°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз 1:3 в течение 1 часа (таблица 1).

Извлечение ванадия в раствор при данных параметрах составляет 80,85%, а масса сухого остатка кокса после выщелачивания - 95,2% (таблица 1).

Пример 2. Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 100°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз 1:1 в течение 1 часа (таблица 1).

Извлечение ванадия в раствор при данных параметрах составляет 76,33%, а масса сухого остатка кокса после выщелачивания - 95,0% (таблица 1).

Пример 3. Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который

подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 105°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз 3:1 в течение 1 часа (таблица 1).

Извлечение ванадия в раствор при данных параметрах составляет 77,83%, а масса сухого остатка кокса после выщелачивания - 96,1% (таблица 1).

Пример 4. Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 95°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз 1:3 в течение 2 часов (таблица 1).

Извлечение ванадия в раствор при данных параметрах составляет 75,87%, а масса сухого остатка кокса после выщелачивания - 93,5% (таблица 1).

Пример 5. Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 100°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз 1:1 в течение 2 часов (таблица 1).

Извлечение ванадия в раствор при данных параметрах составляет 80,02%, а масса сухого остатка кокса после выщелачивания - 92,6% (таблица 1).

Пример 6. Нефть на атмосферно-вакуумной трубчатой установке (АВТ) подвергают перегонке, выделяют гудрон - остаток вакуумной перегонки нефти, выкипающий выше 500°C, и подвергают процессу деасфальтизации с выделением асфальта, который подвергают замедленному коксованию при температурах 450-510°C и давлении от 0,10 до 0,40 МПа с получением содержащего ванадий нефтяного кокса, который измельчают до максимального размера частиц не более 0,100 мм и подвергают процессу выщелачивания путем выдержки в смеси концентрированной серной и азотной кислот (1:1) при температуре 105°C при соотношении твердой (кокс) и жидкой (кислота) фаз 3:1 в течение 2 часов (таблица 1).

Извлечение ванадия в раствор при данных параметрах составляет 72,19%, а масса сухого остатка кокса после выщелачивания - 94,7% (таблица 1).

Предлагаемая технология извлечения ванадия из нефтяного кокса позволит на нефтеперерабатывающих заводах кроме основной продукции получать потенциально ценный компонент тяжелого нефтяного сырья - ванадий.

Таблица 1 - параметры выщелачивания по предложенному изобретению, прототипу и аналогам

Пример	Класс крупности частиц кокса в мм	Т:Ж	Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Кол-во H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в смеси с HNO <sub>3</sub> в %	Температура, °С	Время выщелачивания, ч	Извлечение ванадия в раствор, %	Масса сухого остатка кокса, % от исходного
По предлагаемому способу								
1	-0,100	1:3	98	50	95	1	80,85	95,2
2	-0,100	1:1	98	50	100	1	76,33	95,0
3	-0,100	3:1	98	50	105	1	77,83	96,1
4	-0,100	1:3	98	50	95	2	75,87	93,5
5	-0,100	1:1	98	50	100	2	80,02	92,6
6	-0,100	3:1	98	50	105	2	72,19	94,7
По прототипу								
7	-0,100	1:5	конц.	100	310	3	96,00	84,0
По аналогам								
8	-	1:5	-	100	1200	2	81,00	0,0
9	-0,100	1:4	10-30	100	100 и 380	2 и 2	78,00	55,0

## (57) Формула изобретения

Способ извлечения ванадия из нефтяного кокса, включающий его измельчение до размера частиц 0,100 мм и выщелачивание, отличающийся тем, что выщелачивание проводят в смеси концентрированных серной и азотной кислот в соотношении 1:1 при температуре от 95 до 105°С при соотношении нефтяного кокса и смеси кислот от 1:3 до 3:1 в течение от 1 до 2 часов.