

BESTIMMUNG DES VANADIUMGEHALTES DER IN UNGARN VERARBEITETEN ERDÖLE DURCH AKTIVIERUNGS- ANALYSE

Von

L. VAJTA, GY. PÁLMAI, I. SZEBÉNYI und G. TÓTH

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 28. April 1966)

Die Verwendung von Erdölprodukten als Brennstoff zur Erzeugung der Energie gewinnt zunehmend an Bedeutung. Während nach den vorläufigen Schätzungen für die Zeit von 1960 bis 1975 mit einem relativen Rückgang der Verwendung von Kohle zu rechnen ist, wird im gleichen Zeitraum die Verwendung von Erdölprodukten ansteigen [1, 2]. Unter den Erdölprodukten ist es das Heizöl, das zu einem guten Teil in Heizkraftwerken verfeuert wird, weshalb man Großbetriebe zur Erzeugung von Heizöl zweckmäßig mit Großverbrauchern von Energieträgern, vor allem also mit Heizkraftwerken zusammenarbeiten lassen wird [3]. Die in Wärmekraftwerken als Brennstoff zur Verwendung gelangenden Rückstände enthalten in der Regel 2 bis 5% Schwefel, 0,1% Asche, und daneben findet sich in ihnen je nach ihrer Qualität häufig auch Natrium und Vanadium [4, 5, 6].

Beim Verfeuern der Heizöle greifen die erwähnten Verunreinigungen die metallenen Konstruktionselemente der Feuerungsanlagen an. Während an der bei niedrigen Temperaturen auftretenden Korrosion maßgeblich der Schwefel beteiligt ist, droht bei höheren Temperaturen die größere Korrosionsgefahr vom Vanadium her.

Sprunghaft erhöht sich die Korrosionsgeschwindigkeit besonders bei Verwendung von Heizölen, die auch Natriumverbindungen enthalten. Bei dieser sog. »katastrophalen Korrosion« bilden sich (sofern das Heizöl mit überschüssiger Luft verfeuert wird) aus dem V_2O_5 in Gegenwart von Natriumsalzen Vanadate, die schon bei einer Temperatur von 650 °C schmelzen. Die entstehenden Schmelzen setzen sich in den Poren und unter der festen Kruste der Oxydschicht ab, und da sie Sauerstoff zu absorbieren vermögen, können sie der Grenzfläche zwischen Metall und Oxyd Sauerstoff zuführen. Am aktivsten wirkt sich diese Art der Korrosion bei Temperaturen zwischen 640 und 680 °C aus, wogegen sie bei Temperaturen über diesen Werten wieder schwächer wird [7, 8, 9, 10].

Die Verwendung von Rückstand als Brennstoff in Wärmekraftwerken findet auch in Ungarn zunehmende Verbreitung. Die hierbei auftretenden technologischen Probleme können indessen nur dann befriedigend gelöst

werden, wenn der Vanadiumgehalt der zur Verwendung gelangenden Erdölprodukte bekannt ist.

Ein Vergleich der Empfindlichkeit der in der Bestimmung von Spurenelementen allgemein üblicher Verfahren (Emissionsspektrometrie, Flammenspektrophotometrie, empfindliche Farbreaktionen, amperometrische Titration) mit derjenigen der Aktivierungsanalyse führte zu der Feststellung, daß bei der Bestimmung von Vanadium diese letztere Methode die empfindlichste ist. Unter den erwähnten sonstigen Verfahren weist die Emissionsspektrometrie mit $0,05 \mu\text{g/ml}$ die größte Empfindlichkeit auf, wogegen sich mit der Aktivierungsanalyse eine solche von $0,00005 \mu\text{g/ml}$ erzielen läßt [11]. Für den beschriebenen Zweck hat sich also die Aktivierungsanalyse als die geeignetste Methode erwiesen.

Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen fußt auf der linearen Gleichung

$$A = \Phi \cdot \sigma \cdot N (1 - e^{-\lambda t}), \quad (1)$$

die den Zusammenhang zwischen der zu bestimmenden Stoffmenge und der Aktivität des entstandenen Isotops beschreibt. In dieser Formel bedeutet

A die entstandene Aktivität (tps),

Φ den thermischen Neutronenflux ($\text{n/cm}^2 \text{ sec}$)

N die Zahl der Atome des zu bestimmenden Elements in der Probe,

t die Bestrahlungszeit (sec),

λ die Zerfallskonstante (sec^{-1}) und

σ den Wirkungsquerschnitt ($\text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$).

Da in (1) σ und λ Konstanten sind, werden bei konstanter Bestrahlungszeit auch t und bei Konstanz des Neutronenflusses auch Φ konstant, es gilt mithin

$$A = k \cdot N, \quad (2)$$

wenn

$$k = \Phi \cdot \sigma \cdot (1 - e^{-\lambda t}).$$

Anhand der Gl. (2) kann die vorhandene Menge des in Rede stehenden Elementes durch Messung des Absolutwertes der Aktivität und aus dem bekannten k ermittelt werden. Statt der Bestimmung des Absolutwertes der Aktivität wählt man häufiger das Verfahren, zusammen mit der zu untersuchenden Probe auch eine vorgegebene Menge eines Standardträgers mit zu aktivieren. Der Wert von N errechnet sich dann aus dem Zusammenhang

$$N = \frac{A}{A_{st}} N_{st},$$

in der A_{st} und N_{st} die Aktivität und Menge der bekannten Probe bezeichnet.

Zur Bestimmung des Vanadiumgehaltes im Atomreaktor eignen sich im Prinzip folgende Kernreaktionen:

	Wirkungsquerschnitt (barn)
$^{51}\text{V} (n, \gamma) ^{52}\text{V}$	4,5
$^{51}\text{V} (n, p) ^{51}\text{Ti}$	0,027
$^{51}\text{V} (n, \alpha) ^{48}\text{Sc}$	0,030

Wie ein Vergleich dieser Wirkungsquerschnitte deutlich erkennen läßt, bietet die erste der drei Kernreaktionen die höchste Empfindlichkeit.

Die nuklearen Kennwerte des ^{52}V sind folgende:

Halbwertszeit	3,76 min,
Energie der Gammastrahlung	1,44 MeV.

Als störende Kernreaktionen mußten auch folgende berücksichtigt werden:

	Wirkungsquerschnitt (barn)*
$^{52}\text{Cr} (n, p) ^{52}\text{V}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$^{55}\text{Mn}(n, \alpha) ^{52}\text{V}$	$4 \cdot 10^{-4}$

Aus diesen Daten geht hervor, daß die angeführten störenden Kernreaktionen vernachlässigt werden können.

Vanadium haben KEMP und SMALES auf aktivierungsanalytischem Wege in Gesteinen und Meteoriten mit der üblichen Aktivierung und nachfolgender Aufschließung durch Natriumperoxyd und mit extraktiver Trennung nachgewiesen [12]. KAMEMOTO und YAMAGISHI [13] bedienen sich gleichfalls der extraktiven Trennung, wobei sie deren Wirkungsgrad durch wiederholte Aktivierungsanalyse bestimmen. Durch zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse ermittelte MEINKE den Vanadiumgehalt von Erdölen [14], ohne jedoch auf die Verteilung des Vanadiums auf die einzelnen Destillationsprodukte einzugehen.

Im Hinblick auf die kurze Halbwertszeit des ^{52}V muß die Probe nach der Aktivierung innerhalb weniger Minuten in die Meßvorrichtung eingebracht werden. Sehr gut eignet sich hierzu eine pneumatische Fördervorrichtung, wie sie im ungarischen Atomreaktor in Verwendung steht [15, 16.] Gleichfalls wegen der Kürze der Halbwertszeit hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine Methode der zerstörungsfreien Analyse zu wählen, bei der die Probe nach der Aktivierung und vor der Aufnahme des Gammasktrums nicht aus der Umhüllung genommen zu werden braucht. Um dies zu ermöglichen, mußte ein Umhüllungsmittel gefunden werden, das

* Diese Angaben beziehen sich auf Reaktor-Neutronen.

1) während der angewandten Bestrahlungszeit im Reaktor nicht zerstört wird und

2) selbst nicht so weit aktiviert wird, daß es die Auswertung stört,

3) das ferner schweißbar ist (und somit einen Verschluß ermöglicht) und das

4) schließlich geeignet ist, die Diffusion und damit ein Entweichen von Substanz aus der eingewogenen Probe zu verhindern.

Nach diesen Gesichtspunkten prüften wir im Laufe der Versuche verschiedene Kunststoffe, u. zw.

a) Polyäthylen,

b) Polypropylen,

c) Polyvinylchlorid und

d) Polyester (Terylene).

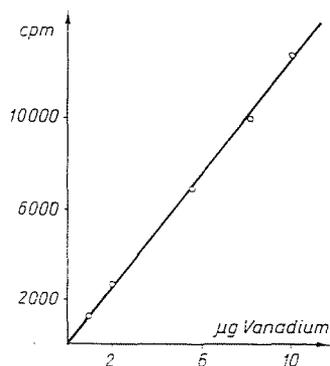


Abb. 1. Kalibrationskurve

Von diesen Plasten läßt sich der Polyester nicht schweißen, während das Polyvinylchlorid wegen seines erheblichen Chlorgehalts eine starke Aktivierung erfährt, während das Polyäthylen und das Polypropylen den ersten drei Bedingungen zwar genügt, leichte Destillate jedoch leicht hindurchdringen läßt (Diffusion). Die Diffusion des Benzins verursacht schon innerhalb weniger Stunden erhebliche Verluste, was die Aufbewahrung der Proben erschwert.

Unter solchen Umständen erprobten wir auch die unter dem Handelsnamen »Cellothen«* bekannten Kunststoffolien, eine gut schweißbare Polyäthylen-Cellophan-Kombination, die die Diffusion der Kohlenwasserstoffe verhindert.

Durch Verschweißen aller vier Kanten stellten wir aus diesen Folien etwa 1×2 cm große Beutel her, in die wir die Proben mit einer 1-ml-Spritze

* Cellophan-PE (Kalle Aktiengesellschaft)

an einer der Beutelecken einbrachten. Zwischen Einstichstelle und Probe wurden die Ecken der Beutel nochmals verschweißt. Auf diese Weise erzielten wir eine absolut luftdichte Verpackung der Proben. Die Standardproben wurden aus einer wäßrigen Lösung von Ammoniumvanadat in der gleichen Weise hergestellt.

Die Proben aktivierten wir im ungarischen Versuchsreaktor (Flux $\sim 5 \cdot 10^{12}$ n/sec cm^2) bei einer Bestrahlungszeit von jeweils 10 sec. Das Gamma-

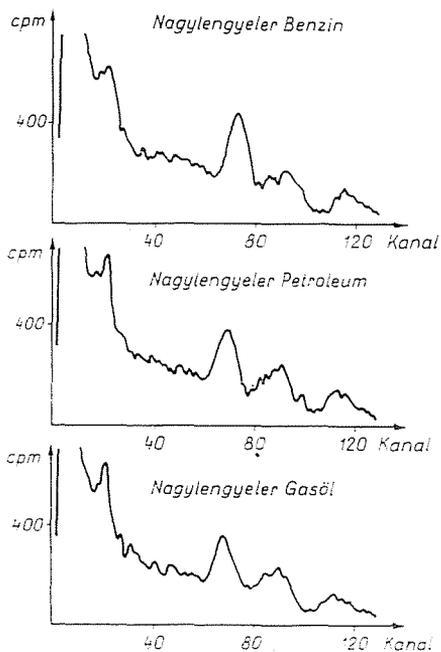


Abb. 2. Das Spektrogramm der Proben mit Verpackungsmaterial

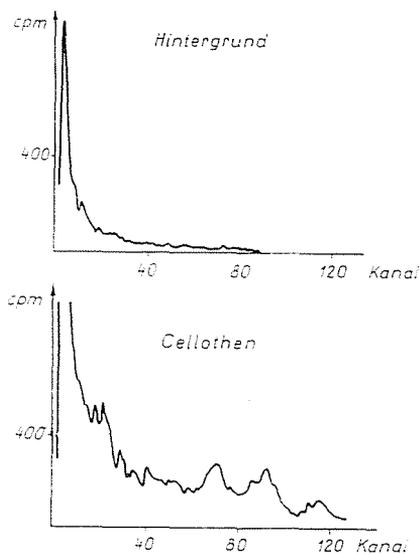


Abb. 3. Hintergrund- und »Cellothen«-Spektrogramme

spektrum der aktivierten Proben wurde mit dem 128-Kanal-Analysator *Type KFKI* nach zwei Minuten langem Kühlen untersucht. Die Meßzeit betrug 0,5 min. (Detektor 75×75 mm NaJ(Tl), Nuclear Enterprises). Den Vanadiumgehalt ermittelten wir aus dem Gammaspektrum auf Grund des 1,44-MeV-Photopeaks vom ^{52}V . Die Fläche unter dem für die Auswertung maßgebenden Photopeak ist im untersuchten Bereich eine lineare Funktion des Vanadiumgehaltes. *Abb. 1* veranschaulicht das Kalibrationsdiagramm.

Enthalten die Proben Vanadium in der Größenordnung von ppm oder weniger, ist das beschriebene Verfahren zur Bestimmung ungeeignet. Bei derart niedriger Konzentration hat jener Teil der aus den Verunreinigungen des »Cellothens« (z. B. aus dem ^{26}Al , dem ^{24}Na usw.) stammenden Gamma-Aktivität, der in die Umgebung des 1,44-MeV-Photopeaks fällt, die gleiche

Größe wie die aus dem Vanadiumgehalt stammende, ja sie kann diese sogar überschreiten. Eine Verlängerung der Kühlzeit beeinträchtigt die Empfindlichkeit des Verfahrens, denn bei den störenden Spektrumkomponenten handelt es sich um Isotope, deren Halbwertszeit länger ist als die des ^{52}V .

Mit der Verlängerung der Bestrahlungsdauer erhöht sich die Aktivität des Vanadiums, was die Empfindlichkeit der Bestimmung günstig beeinflussen würde, wenn sich nicht auch die Aktivität aus den Verunreinigungen des Verpackungsmaterials Cellothen erhöhen würde.

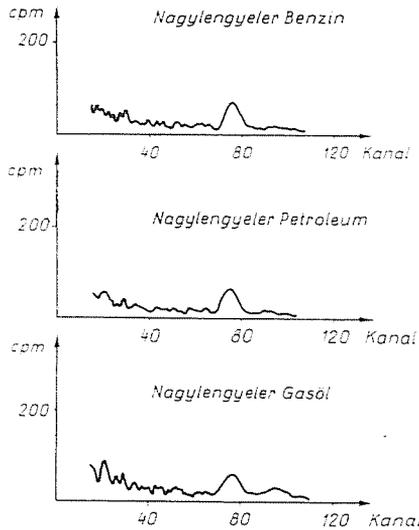


Abb. 4. Spektrogramme der Proben ohne Verpackungsmaterial

Aus diesem Grunde entfernten wir die aktivierten Proben aus den Beuteln, indem wir die Kunststoff-Folie mit einer Spritze durchstachen und die aktive Flüssigkeit auf ein Filterpapier in einem Plexiglasgefäß aufbrachten, worauf sie mit einer entsprechenden inaktiven Flüssigkeit gewaschen und die Gefäße schließlich verschlossen wurden. Der ganze Vorgang beanspruchte insgesamt eine Minute, und da damit die störende Wirkung des Verpackungsmaterials ausgeschaltet war, hatten wir die Möglichkeit, auch niedrigere Vanadiumkonzentrationen zu bestimmen.

Die Versuche zur Bestimmung der optimalen Bestrahlungsdauer ergaben, daß eine Bestrahlung von 1 Minute Dauer das Verpackungsmaterial noch nicht zerstörte.

Aus diesem Grund setzten wir die Proben bei Vanadiumgehalten in der Größenordnung von ppm oder weniger einer 1 Minute dauernden Bestrahlung aus. Die Gammaspectren wurden nach Entfernung des Verpackungsmaterials und nach 2 Minuten langer »Kühlung« aufgenommen (Meßdauer 1 Minute).

Abb. 2 zeigt die Gammaspektren der Fraktionen des Erdöls aus Nagylengyel, aufgenommen bei Verpackung in »Cellothen«. Ein Vergleich dieser Spektren mit jenen des Verpackungsmaterials »Cellothen« nach Abb. 3 verdeutlicht, daß sich auf diese Weise der Vanadiumgehalt der Fraktionen nur ungenau auswerten läßt. Eine gute Auswertung ermöglichen dagegen die nach Entnahme der Proben aus der Verpackung aufgenommenen Spektren gemäß Abb. 4. Die Abb. 5 veranschaulicht die Spektren des Rohöls aus Nagylengyel und des Rückstandes aus der atmosphärischen Destillation.

Die Auswertung der Diagramme zeigt, daß auch bei 1,78 MeV eine Photospitze vorhanden ist. Ihre Klärung wird den Gegenstand einer weiteren Versuchsreihe bilden.

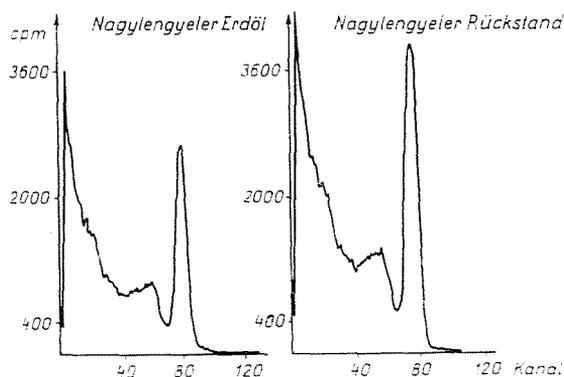


Abb. 5. Spektrogramme des Nagylengyeler Erdöls und Rückstandes

Die Überprüfung der Halbwertszeit ergab eine solche von 3,81 min. (gegenüber dem in der Literatur angegebenen Wert von 3,76 min.).

Erdöle und deren Destillate

In Ungarn werden — unter anderen — folgende Erdölen verarbeitet:

1. Erdöl von Nagylengyel,
2. Erdöl von Barabásszeg,
3. Romaschkino Erdöl,
4. Anastasjevka Erdöl.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich auf die Bestimmung des Vanadiumgehalts im Rohöl sowie in dessen durch atmosphärische Destillation gewonnenen Fraktionen.

Da wir auch die Verteilung des Vanadiums auf die einzelnen Fraktionen zu klären wünschten, zerlegten wir das Rohöl durch Destillation in Benzin,

Petroleum, Gasöl und Destillationsrückstand. Zur fraktionierten Trennung der Rohöle benutzten wir eine normgemäße Engler-Apparatur, wobei wir als Siedepunktgrenzen für die einzelnen Fraktionen folgende Temperaturwerte wählten:

Benzin	bis 180 °C
Petroleum	von 180 bis 250 °C
Gasöl	von 250 bis 350 °C
Rückstand	über 350 °C.

Die Destillation wurde bei jedem Rohöl zweimal vorgenommen. Sie lieferte die in Tabelle 1 für die einzelnen Provenienzen gesondert angeführten Erträge.

Tabelle 1
Mengenmäßige Verteilung der Fraktionen und des Rückstandes der Erdöldestillation

Rohöl-Provenienz	Fraktionsvolumen in ml				
	Rohöl	Benzin	Petroleum	Gasöl	Rückstand
Nagylengyel	100	2	20	12	66
Barabásszeg	100	2	8	26	64
Romaschkino	100	20	11	13	56
Anastasjevka	100	6	15	34	45

Vanadiumgehalt der Proben

Die Rohöle aus Nagylengyel, Barabásszeg, Romaschkino und Anastasjevka, ihre Fraktionen und Destillationsrückstände enthielten die in Tabelle 2 zusammengefaßten Vanadiummengen.

Tabelle 2
Vanadiumgehalt der untersuchten Erdöle sowie ihrer Fraktionen und Destillationsrückstände

Rohöl-Provenienz	Vanadiumgehalt in ppm				
	Rohöl	Benzin	Petroleum	Gasöl	Rückstand
Nagylengyel	145	0,12	0,05	0,10	213
Barabásszeg	83	0,11	0,03	0,05	129
Romaschkino	91	0,03	0,04	0,07	148
Anast asjevka	1,07	0,05	0,05	0,08	2,26

Die Tabelle enthält jeweils die Durchschnittsergebnisse dreier paralleler Messungen. Bei einer Empfindlichkeit von $0,01 \mu\text{g/ml}$ hielten sich die Abweichungen zwischen den parallel durchgeführten Messungen in allen Fällen innerhalb des Bereiches von $\pm 10\%$.

Die Vanadiumbilanz der Erdölproben

Aus der bekannten Vanadiumkonzentration der Erdöle, ihrer Fraktionen und Rückstände sowie aus den bekannten ml-Erträgen an Benzin, Petroleum, Gasöl und Rückständen, die die Destillation von 100 ml Rohöl liefert, können die gewonnenen Ergebnisse durch Aufstellung der Stoffbilanz auf ihre Richtigkeit geprüft werden.

Durch Abzug der in den Produkten gefundenen Vanadiummengen von den im Rohöl bestimmten ergeben sich die Verluste.

Setzt man dagegen die Summe der in den Fraktionen bestimmten Vanadiummengen zum Vanadiumgehalt des Rohöls in Beziehung, dann erhält man den Anteil der bei der Destillation übergehenden Vanadiumverbindungen.

Die Vanadiumverluste sowie die bei der Destillation übergehenden Vanadiummengen, jeweils in Prozenten ausgedrückt, gehen aus Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

Auf Grund der Stoffbilanz berechnete Vanadiumverluste in Prozenten und bei der Destillation übergehende Vanadiummengen in Prozenten des Gesamtvanadiumgehaltes der Rohöle

Rohöl-Provenienz	Vanadiumverlust, berechnet aus der Stoffbilanz in Prozenten	Bei der Destillation übergehendes Vanadium in Prozenten des Gesamtvanadiumgehaltes des Rohöls
Nagylengyel	3,0	0,01
Barabásszeg	0,5	0,02
Romaschkino	8,8	0,02
Anastasjevka	1,4	3,5

Wie aus den Angaben der Tabelle 3 ersichtlich, geht bei der atmosphärischen Destillation nur ein ganz geringer Teil des Gesamtvanadiumgehaltes des Rohöls über.

Zusammenfassung

Verfasser bestimmten den Vanadiumgehalt verschiedener Erdöle sowie ihrer Fraktionen und Destillationsrückstände auf aktivierungsanalytischem Wege. Die Vanadiumverteilung in den durch atmosphärische Destillation gewonnenen Fraktionen und in den Destillationsrückständen wurde nach einem eigens hierfür entwickelten Verfahren der zerstörungsfreien Analyse ermittelt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen konnte eine höchste Empfindlichkeit von 0,01 $\mu\text{g/ml}$ erzielt werden. Die Auswertung erfolgte durch Messung der Fläche des 1,44-MeV-Photopeaks vom ^{52}V .

Die erwähnten Bestimmungen nach dem geschilderten Verfahren wurden an den in Ungarn zur Verwendung gelangenden ungarischen Erdölen aus Nagylengyel und Barabásszeg sowie an den sowjetischen Importerdölen Romaschkino und Anastasjevka ferner an deren Fraktionen und Destillationsrückständen vorgenommen.

*

Verbindlichen Dank sagen wir der *Chemisch Technischen Sektion des Ministeriums für die Schwerindustrie* für die Förderung unserer Arbeit, der *Direktion des Zentralforschungsinstituts für Physik* sowie Herrn *Dr. Elek Szabó*, wissenschaftlichem Abteilungsleiter, für die Ermöglichung der Aktivierungsanalyse und für die Unterstützung unserer Versuche.

Literatur

1. Les perspectives énergétiques à long terme de la Communauté européenne. Revue Française de l'Énergie, Januar 1963.
2. VAJTA, L. und Mitarb.: Untersuchungen über die Verwendung von Erdöl und Erdgas in der chemischen Industrie und in der Energetik. Studie OMFB 6—301—T, Budapest, 1966 (ungarisch).
3. VAJTA, L. — VÁMOS, E.: Richtlinien für die weitere Verwendung von Erdöl und Erdgas. OMFB-Studie, Budapest, 1965 (ungarisch).
4. VAN ANTRO, G.: Note sur l'utilisation du mazout dans les centrales thermiques. U.C.P.T.E.
5. БОЛЬШАКОВ, Т. Ф.: Химия и технология топлив и масел № 10, 48 (1964).
6. HEINZE, G. — TRIEMS, K. — HAGER, W. — FINKE, M.: Chemische Technik, **16**, 482 (1964).
7. KOVÁCS, K.: Grundbegriffe der Korrosion. Technischer Verlag Budapest, 1965 (ungarisch).
8. HAUFFE, K.: Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Berlin, Springer, 1956.
9. LESLIE, W. C. — FONTANA, M. G.: Trans. Amer. Soc. Metals **41**, 17 (1950).
10. GEISSLER, H.: Ölgefeuerte Dampfkesselanlagen und ihre Probleme. Energie, Juni 1962. Sept. 1962, Febr.—März 1963.
11. MEINKE, W. W.: Science, **121**, No. 3137, 177 (1955).
12. KEMP, D. M. — SMALES, A. A.: Anal. Chim. Acta, **23**, 397 (1960).
13. КАМЕМОТО, Y.—YAMAGISHI, S.: Talanta, **11**, 27 (1964).
14. U.S.A. E. C. Unclassified Rept. TID. 6311 (1960).
15. CSÓKE, A., PÉTER I.: KFKI Közlemények (KFKI Mitteilungen), **12**, No. 5, 385. (1964) (ungarisch).
16. CSÓKE, A., PÉTER I.: KFKI Közlemények (KFKI Mitteilungen) **13**, No. 5, 343. (1965) (ungarisch).

Prof. Dr. László VAJTA

GYÖRGY PÁLMAI

Dr. Imre SZEBÉNYI

GÉZA TÓTH

Budapest XI., Budafoki út 8. Ungarn.