

Izdvajanje sumpora toplinskom obradom naftnog koksa

A. Rađenović

IZVORNI ZNANSTVENI ČLANAK

U radu je ispitan utjecaj uvjeta toplinske obrade (temperatura, vrijeme i brzina zagrijavanja) na svojstva naftnog koksa. Ispitani uzorci su koksevi proizvedeni iz različitih sirovina za koksiranje. Praćeni su sadržaj sumpora, isparljivih tvari, pepela i gustoća, prije i nakon toplinske obrade do 2 400 °C. Rezultati ukazuju na djelomično odsumporavanje koksa u uvjetima provedenih ispitivanja. Fazna analiza je pokazala da tijekom toplinske obrade dolazi do izdvajanja i transformacije spojeva anorganskog sumpora. Najstabilniji spojevi sumpora su sulfidi identificirani u koksevima i nakon toplinske obrade pri 2 400 °C.

Ključne riječi: Naftni koks, sumpor, toplinska obrada

UVOD

Naftni koks je čvrsti ostatak prerade nafte. Prema svjetskim pokazateljima, prosječno 3,1% nafte se prerađuje u naftni koks.

Ovisno o sadržaju u nafti odnosno sirovini za koksiranje, naftni koks može sadržavati do 7% sumpora.^{4,15,20}

Sadržaj sumpora u naftnom koksu je značajan pokazatelj svojstava važnih za njegovu primjenu. U direktnoj je vezi sa sadržajem sumpora u sirovini za koksiranje odnosno nafti. Sumpor i njegovi spojevi u nafti su odgovorni za poteškoće koje se javljaju tijekom čuvanja, prerade i transporta, djelomično prelaze u dobivene produkte umanjujući njihovu kvalitetu. Tipični problemi vezani su za kontaminaciju i deaktivaciju katalizatora, koroziju postrojenja i nastanak spojeva kao što su SO₂ i H₂S koji mogu izazvati ozbiljne poremećaje u očuvanju okoliša i zdravlja ljudi.

Za uspješno uklanjanje sumpora raznim postupcima odsumporavanja, važna je karakterizacija i raspodjela njegovih spojeva u nafti i njezinim produktima. Sumpor je treći element (iza ugljika i vodika) u teškim frakcijama nafte. Budući da su spojevi sumpora dijelovi smjesa složenih sastava u sirovini za koksiranje, ponekad interakcije s ostalim spojevima otežavaju njegovu identifikaciju.

U nafti i njenim frakcijama nađeni su elementarni sumpor, vodikov sulfid, merkaptani, sulfidi, disulfidi, tiofen i njegovi homolozi. Međutim, sumpor je većinom prisutan u obliku tiofena, sulfida, merkaptana i disulfida. U naftnim koksevima prevladava organski sumpor.^{6,16,19,21} Prekid veze C-S u organskim grupama i izdvajanje sumpora moguće je postići na više načina: kalcinacijom pri višim temperaturama, hidrodiesulfurizacijom i kemijskom obradom s različitim agensima i kiselinama.^{2,7,11,14,18}

U radu je ispitan utjecaj toplinske obrade na visokim temperaturama (do 2 400 °C) na izdvajanje sumpora i promjene nekih fizikalno-kemijskih svojstava naftnog koksa.

EKSPERIMENTALNI DIO

Određen je sadržaj sumpora prije i nakon toplinske obrade (TO) uzoraka naftnog koksa pri 1 500, 2 000 i 2 400 °C. Uzorci su zagrijavani brzinama od 10 °C/min i 60 °C/min u vremenu od 2 i 4 sata. Za određivanje vrste spojeva sumpora provedena je fazna analiza pepela koksa prije i nakon toplinske obrade.

Uzorci

Ispitani su uzorci koksa dobiveni koksiranjem sirovina različitog sastava.

Tablica 1. Osnovne karakteristike sirovine za koksiranje

Karakteristika	Atmosferski ostatak	Pirolitički ostatak	Dekantirano ulje
Gustoća, kgm ⁻³	940	1 050	1 012
C/H odnos	1,5	1,68	1,4
Ugljik, teŽ.%	84	89	82
Sumpor, teŽ.%	1,3	0,3	1,1
Aromati, teŽ.%	38	68	56
Asfalteni, teŽ.%	0,6	6,1	0,8
Pepeo, teŽ.%	0,02	0,018	0,019
Željezo, mgkg ⁻¹	28	32	10
Nikal, mgkg ⁻¹	75	32	45
Vanadij, mgkg ⁻¹	7	3	5

Tablica 2. Osnovna svojstva naftnih kokseva

Svojstva	Uzorak	
	Koks 1	Koks 2
Gustoća, kgm ⁻³	2 086	2 126
Ispaljive tvari, tež.%	0,16	0,15
Sumpor, tež.%	1,67	0,73
Pepeo, tež.%	0,134	0,112
Željezo, mgkg ⁻¹	120	52
Nikal, mgkg ⁻¹	267	101
Vanadij, mgkg ⁻¹	17	13

Tablica 3. Svojstva koksa u ovisnosti o temperaturi i vremenu toplinske obrade (brzina zagrijavanja 10 °C/min)

Uzorak	Svojstva	1 500 °C		2 000 °C		2 400 °C	
		2 sata	4 sata	2 sata	4 sata	2 sata	4 sata
Koks 1	Gubitak mase, mgg ⁻¹	2,3	3,1	8,2	13,6	14,8	19,7
	Pepeo, tež.%	0,12	0,11	0,105	0,104	0,102	0,10
	Gustoća, kgm ⁻³	2 088	2 088	2 091	2 095	2 096	2 100
Koks 2	Gubitak mase, mgg ⁻¹	4,0	4,1	5,8	6,4	12,1	13,8
	Pepeo, tež.%	0,104	0,94	0,097	0,091	0,090	0,89
	Gustoća, kgm ⁻³	2 138	2 137	2 148	2 150	2 168	2 173

Koks 1 je kalcinirani koks proizveden iz lakog atmosferskog ostatka iz smjese nafti domaćeg porijekla (70% moslavačkog i 30% slavonskog nalazišta), a koks 2 je kalcinirani koks proizveden iz smjese atmosferskog ostatka (50%), dekantiranog ulja (25%) i pirolitičkog ostatka iste nafte. Karakteristike sirovina za koksiranje su prikazane u tablici 1, a osnovna svojstva naftnih kokseva u tablici 2.

Toplinska obrada koksa

Uzorci koksa su toplinski obrađeni zagrijavanjem u inertnoj atmosferi (argon) u visokotemperaturnoj peći "Astro" tip 1000-3060 FP s bor-grafitnim termoparom. Temperatura, vrijeme i brzina zagrijavanja su programirani temperaturnim programatorom "Theta".

Prevođenje uzoraka u pepeo

5 g koksa veličine čestica $\leq 63 \mu\text{m}$ najprije su osušeni na 110 °C do konstantne mase. Nakon toga žareni su 1 sat na 500 °C, a zatim 2 sata na 750 °C te na 950 °C do konstantne mase pepela.

Određivanje gubitka mase, gustoće i sadržaja sumpora

Gubitak mase je određen iz razlike u masi uzoraka prije i nakon toplinske obrade koksa.

Gustoća koksa je određena standardnom metodom DIN 51 901.

Sadržaj sumpora u uzorcima koksa određen je standardnom metodom DIN 57 724.

Određivanje vrsta anorganskih spojeva sumpora

Uzorci pepela koksa su usitnjeni u ahatnom tarioniku i unešeni u kapilaru proizvedenu od Lindemann stakla (promjera 0,3 mm). Vrste anorganskih spojeva sumpora (fazna analiza) određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja (XRD) na uređaju Philips-Norcelo uz upotrebu CoK α zračenja.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja promjene sadržaja sumpora ispitanih kokseva prikazani su na slikama 1 i 2. Vidljivo je da porastom temperature zagrijavanja dolazi do postupnog smanjenja sadržaja sumpora bez obzira na vrijeme i brzinu zagrijavanja uzoraka. Veće izdvajanje sumpora iz koksa 1 je dobiveno sporijim (brzina zagrijavanja 10 °C/min) i kraćim (2 sata) zagrijavanjem. Od početnih 1,67% sumpora u koksu 1 nakon TO pri 2 400 °C preostalo je 0,91% sumpora (slika 1). Slični rezultati (slika 2) su dobiveni za koks 2 koji je prije zagrijavanja imao 0,73% sumpora. Obzirom na manji početni sadržaj, nakon zagrijavanja koksa 2 na 2 400 °C sadržaj sumpora se smanjio na 0,65 - 0,46% ovisno o uvjetima obrade.

Za razliku od promjene sadržaja sumpora, porastom temperature obrade dolazi do većeg gubitka mase i smanjenja sadržaja pepela. Nakon duljeg zagrijavanja (4 sata) veći je gubitak mase i manji sadržaj pepela koksa. Ovakve rezultate je moguće tumačiti izdvajanjem i drugih sastojaka (osim sumpora) iz koksa. Ranija ispitivanja su

Tablica 4. Vrste spojeva sumpora identificirane u pepelu koksa (brzina zagrijavanja 60 °C/min)							
Uzorak	Prije TO	Kemijski oblik sumpora					
		Nakon TO					
		1 500 °C		2 000 °C		2 400 °C	
		2 sata	4 sati	2 sata	4 sati	2 sata	4 sati
Koks 1	Ni ₃ S ₂ CaSO ₄ FeS S	Ni ₃ S ₂ TiS	NiS ₂ TiS	NiS ₂	CaSO ₄	βNi ₇ S ₆ CaSO ₄	βNi ₇ S ₆
Koks 2	NiS K ₃ Na(SO ₄) CaSO ₄ TiS S	NiS TiS K ₃ Na(SO ₄)	Ni CaSO ₄ S	TiS NiS	NiS	α Ni ₇ S ₆	α Ni ₇ S ₆

Tablica 5. Vrste spojeva sumpora identificirane u pepelu koksa (brzina zagrijavanja 10 °C/min)							
Uzorak	Prije TO	Kemijski oblik sumpora					
		Nakon TO					
		1 500 °C		2 000 °C		2 400 °C	
		2 sata	4 sata	2 sata	4 sata	2 sata	4 sata
Koks 1	Ni ₃ S CaSO ₄ FeS S	Ni ₃ S ₂	NiS ₂	NiS ₂	CaSO ₄	βNi ₇ S ₆	βNi ₇ S ₆
Koks 2	NiS K ₃ Na(SO ₄) TiS S	NiS TiS	NiS	Na ₂ SO ₄ NiS	NiS	Na ₂ SO ₄ α Ni ₇ S ₆	α Ni ₇ S ₆

pokazala da toplinskom obradom dolazi do djelomičnog izdvajanja metalnih i nemetalnih sastojaka iz koksa.¹²

Iz podataka u tablici 2, vidljive su razlike i drugih karakteristika ispitanih kokseva (gustoća, sadržaj isparljivih tvari i nekih metala) prije TO. Naime, svojstva koksa ovise o vrsti i svojstvima sirovine za koksiranje. Sadržaj aromatskih ugljikovodika je veći u koksevima proizvedenim termičkim krekningom sirovine dok nafteni prevladavaju u koksevima dobivenim vakuum destilacijom sirovine. Koks 1 je proizveden iz sirovine koja sadrži više sumpora (1,3%, tablica 1). Dekantirano ulje, a posebno atmosferski ostatak, sadrže više sumpora i metala u raznim kemijskim oblicima u odnosu na pirolitički ostatak.^{13,15} Atmosferski ostatak i dekantirano ulje sadrže manje spojeva alifatskog karaktera nego pirolitički ostatak. Alifatski karakter se izražava prisutnošću bočnih lanaca od 2-4 atoma koji međusobno povezuju aromatske spojeve i doprinose povećanju gustoće. Iz tablice 2 je vidljivo da gustoća koksa 1 iznosi 2 086 kgm⁻³ dok gustoća koksa 2 (proizveden iz smjese atmosferskog ostatka, pirolitičkog ostatka i dekantiranog ulja) iznosi 2 126 kgm⁻³.

U tablicama 4 i 5 su prikazani anorganski spojevi sumpora dobiveni XRD analizom pepela ispitanih koksova nakon TO različitim brzinama zagrijavanja (60 °C/min i 10 °C/min). Prije toplinske obrade u koksu 1 je utvrđena prisutnost elementarnog sumpora, sulfida (Ni₃S₂ i FeS) i sulfata CaSO₄. U koksu 2 prisutni su elementarni sumpor, sulfidi (NiS, TiS), te sulfati CaSO₄ i

K₃Na(SO₄)₂. Identificirani spojevi sumpora u koksevima su izvorno prisutni ili su posljedice procesa prevođenja koksa u pepeo (uglavnom sulfati). Nakon bržeg zagrijavanja (60 °C/min) tek iznad 2 000 °C dolazi do većeg izdvajanja sumpora iz oba koksa na što ukazuje veći broj identificiranih spojeva (tablica 4). U tablici 5 su prikazane vrste spojeva sumpora nakon sporijeg zagrijavanja (10 °C/min) istih uzoraka koksa. Iz tablice je vidljiv nešto manji broj identificiranih spojeva sumpora u odnosu na iste uzorke obrađene većom brzinom zagrijavanja. Ovi rezultati su u skladu s rezultatima promjene sadržaja sumpora nakon TO koksa (slike 1 i 2) gdje je vidljiv manji sadržaj sumpora nakon sporijeg zagrijavanja.

Prema podacima iz literature¹⁷, toplinskom obradom do 1 000 °C izdvaja se sumpor u obliku H₂S. Između 1 000 - 1 300 °C izdvaja se elementarni sumpor, a iznad 1 500 °C djelomično metalni sulfidi.

Prema dobivenim rezultatima, nakon toplinske obrade koksa do 2 400 °C, anorganski sumpor najčešće preostaje u obliku metalnih sulfida. Izdvajanje sumpora ovisi o stabilnosti spojeva i mogućim transformacijama u uvjetima visokih temperatura. Na stabilnost spojeva sumpora pri višim temperaturama utječe jačina veze između sumpora i ugljika posebno u heterocikličkim prstenovima organskih spojeva. Npr. sumpor prisutan unutar prstena tiofena je kemijski i termodinamički stabilniji nego sumpor vezan na jezgru aromatskih spojeva. Prema tome, djelomična disocijacija, inače

stabilnih C-S veza u organskim strukturama koksa, zbiva se samo pri visokim temperaturama (2 100 - 2 200 °C). Neki autori objašnjavaju stabilnost spojeva sumpora činjenicom da atom sumpora može imati 2, 4 i 6 valentnih veza za čije razaranje treba veća toplinska energija u odnosu na razarenje jednostrukih veza npr. vodika.^{1,8,10}

Za vrijeme toplinske obrade (1 400 - 2 000 °C) moguća je ireverzibilna ekspanzija volumena naftnog koksa uslijed tlaka izdvojenih spojeva sumpora i dušika (tzv. „puffing“ ili bubrenje koksa). Istovremeno dolazi do promjene strukture i nekih svojstava koksa (povećanje poroznosti, smanjenje gustoće, čvrstoće, električne i toplinske vodljivosti) što je naročito važno za naftni koks koji se upotrebljava za izradu grafitnih proizvoda (npr. ugljične elektrode, konstrukcijski proizvodi). Ireverzibilna ekspanzija ugljika za vrijeme toplinske obrade može se smanjiti ili zaustaviti sporim zagrijavanjem ili dodatkom inhibitora kao što su neki metali i njihovi spojevi. Ukoliko je „bubrenje“ koksa uzrokovano izdvajanjem sumpora, kao inhibitori se najčešće koriste željezo i njegovi spojevi.^{3,5,9}

ZAKLJUČAK

Rezultati provedenih ispitivanja su pokazali da, tijekom toplinske obrade (do 2 400 °C), dolazi do djelomičnog odsumporavanja ispitanih naftnih koksova. Pored temperature, na izdvajanje sumpora iz naftnog koksa, utječu vrijeme i brzina zagrijavanja. Nešto veće izdvajanje sumpora je postignuto kraćim i sporijim zagrijavanjem.

Prema rezultatima fazne analize sumpor je prije TO prisutan kao elementaran te u obliku sulfida i sulfata metala. Nakon TO naftnog koksa dolazi do djelomičnog izdvajanja i transformacije spojeva anorganskog sumpora, a sulfidi su najstabilniji spojevi (identificirani i nakon TO na 2 400 °C). Izdvajanje sumpora ovisi o sastavu sirovine za koksiranje i jačini veze C-S u koksnoj strukturi. Dulje vrijeme zagrijavanja utječe na veći gubitak mase, ali i na porast gustoće koksa. Obzirom na to, može se zaključiti da su smanjeni faktori rizika mogućeg „bubrenja koksa“ uzrokovanog izdvajanjem sumpora posebno u slučaju zagrijavanja koksa 2.



Autor:

Ankica Rađenović, dr. sc., izv. profesor Sveučilišta u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Hrvatska

UDK : 665.777.4 : 621.74 : 546.2

665.777.4 naftni koks
621.74 strojarstvo, toplinska obrada
546.2 sumpor