

Mikrostruktura i fizikalno-kemijska svojstva naftnog koksa kao sredstva za naugljičenje

A. Rađenović, K. Terzić

STRUČNI ČLANAK

Naftni koks, regulator kvalitete, često se rabi kao sredstvo za naugljičenje u ljevaonicama. Odabir sredstva za naugljičenje ovisi o više čimbenika od kojih su najznačajniji mikrostruktura, fizikalno-kemijska svojstva i cijena. U radu su ispitani mikrostruktura i fizikalno-kemijska svojstva komercijalnog koksa kao potencijalnog sredstva za naugljičenje u legurama željezo-ugljik. Određeni su sadržaj ugljika, sumpora, pepela, nekih metala (Ni, Fe, V, Na), vlage, isparljivih tvari i gustoća. Mikrostruktura je određena metodom optičke mikroskopije. Rezultati su pokazali da se ispitani koks i koksovi sličnih svojstava mogu rabiti kao sredstvo za naugljičenje u ljevaonicama.

Ključne riječi: naftni koks, fizikalno-kemijska svojstva, mikrostruktura, sredstvo za naugljičenje

1. UVOD

Naftni koks pripada grupi materijala s visokim udjelom ugljika. Proizvodi se koksiranjem sirovina dobivenih iz ostataka primarnih i sekundarnih procesa prerade nafte (atmosferski ostatak, vakuumski ostatak, ostatak toplinskog krekinga, ostatak pirolize benzina i sl.). Piroliza naftnih ostataka je složen proces koji uključuje više od tisuću spojeva sklonih kemijskim reakcijama. Reakcije dehidrogenacije i polimerizacije dovode do stvaranja aromatskih planarnih makromolekula pri temperaturama oko 400 - 450 °C. Nastaju velike molekule (s relativnim molnim masama oko 2 000) tzv. molekule mezogena.⁵ Međusobnim povezivanjem ovih molekula iz izotopne mase izdvaja se anizotropni tekući kristal-mezofaza.

Očvršćivanjem mezofaze izotropna masa prelazi u anizotropni materijal kojeg karakterizira morfologija površine, veličina i orijentacija kristalita. Prema tome, ugljična mezofaza je navjestitelj (prekursor) osnovnih strukturnih elemenata koksa.

Postoji niz čimbenika koji određuju kvalitetu naftnog koksa; primjerice gustoća, sadržaj metala i sumpora, električni otpor, koeficijent toplinske rastezljivosti. Poznavanje strukturnih parametara također doprinosi karakterizaciji i uporabi koksa.^{2,7}

Kalcinirani naftni koks regulator kvalitete najčešće se rabi kao sredstvo za naugljičenje (SZN), tj. za podešavanje sadržaja ugljika u slitinama željezo-ugljik. Osim naftnog koksa, kao sredstva za naugljičenje u ljevaonicama se koriste prirodni i sintetički grafit, metalurški koks, smolni koks i silicij(IV)-karbid. Od sredstava za naugljičenje očekuje se ravnomjerno iskorištenje ugljika u što kraćem vremenu bez onečišćenja taline. Na reaktivnost i iskorištenje naftnog koksa kao sredstva za naugljičenje utječu kemijski sastav, gustoća, veličina čestica i mikrostruktura.^{1,8}

Za promatranje mikrostrukture naftnog koksa najčešće se koriste optičke metode od kojih su najzastupljenije optička mikroskopija (OM), pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i transmisivna elektronska mikroskopija (TEM).

U radu su prikazani rezultati ispitivanja mikrostrukture i s njom povezanih fizikalno-kemijskih svojstava kalciniranog naftnog koksa, koji se rabi kao sredstvo za naugljičenje u ljevaonicama.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorak

Ispitivanja su provedena na uzorcima komercijalnog naftnog koksa, regulatora kvalitete. Koks je proizveden *delayed* postupkom iz sirovine za koksiranje sastavljene od atmosferskog i pirolitičkog ostatka smjese nafti ruskog i sirijskog podrijetla. Kalcinacija je provedena toplinskom obradom zelenog koksa na 1300 °C u vremenu od 3 sata.

Određivanje sadržaja vlage i isparljivih tvari

Sadržaj vlage je određen zagrijavanjem uzorka koksa veličine čestica $\leq 63 \mu\text{m}$ na 110 °C do konstantne mase. Sadržaj isparljivih tvari je određen standardnom metodom ASTM D 3175.

Određivanje sadržaja pepela

Za određivanje sadržaja pepela 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 sadržaja metala i nemetala

Sadržaj metala (Ni, Fe, V) je određen metodom spektrometrije apsorpcije u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra zračenja uporabom spektrofotometra „Perkin Elmer M 54 - Coleman“. Sadržaj natrija je

određen metodom plamene fotometrije na uređaju „Evans“- EEL -100.

Sadržaj sumpora i ugljika je određen spaljivanjem u struji kisika na Leco aparatu.

Određivanje gustoće koksa

Gustoća koksa je određena standardnom metodom ISO 3675.

Određivanje mikrostrukture koksa

Mikrostruktura naftnog koksa je određena optičkom mikroskopijom. Za analizu je korišten prethodno pripremljeni uzorak koksa veličine 10 mm. Postupak pripreme koksa sastojao se od brušenja i poliranja. Uzorak je brušen i poliran pod mlazom vode na uređaju za automatsku pripremu „Vector LC“ (proizvođač Buehler). Brušenje je provedeno brusnim papirom gradacije 600, a poliranje na platnu za poliranje Microcloth s vodenom otopinom glinice granulacije 0,3 μm . Nakon poliranja uzorak je ispran vodom, zatim alkoholom i osušen u struji toplog zraka.

Ispitivanje makrostrukture provedeno je na stereomikroskopu „Olympus“ s digitalnom kamerom DP 12, a mikrostrukture na optičkom mikroskopu „Olympus GX 51“ s digitalnom kamerom DP 70. Mikrostruktura je promatrana kod različitih povećanja pod polariziranim svjetlom.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Budući da se od sredstva za naugljčenje očekuje čim veće i potpunije iskorištenja ugljika u što kraćem vremenu bez onečišćenja taline, SZN treba imati visok udjel ugljika i što manje metalnih i nemetalnih primjesa.¹

U tablici 1 navedene su karakteristike sirovine za koksiranje i rezultati ispitivanja fizikalno-kemijskih svojstava koksa. U ispitivanom kalciniranom naftnom koksu je velik udjel ugljika (98,7 %) što je nužan uvjet za osiguranje potrebne količine ovog elementa za naugljčenje taline. Relativno niske vrijednosti sadržaja

vlage (0,1 %) i isparljivih tvari (0,23 %) ukazuju na uspješno proveden postupak kalcinacije. Poželjno je da sadržaj isparljivih tvari u SZN bude manji od 1% zbog opasnosti od moguće eksplozije u dodiru s talinom.

Sadržaj pepela je pokazatelj prisutnosti anorganskih primjesa u koksu. Ispitani uzorak ima 0,19 % pepela u kojem je određen sadržaj metala Fe, Ni, V, Na kao mikrosastojaka koksa. Rezultati ispitivanja su pokazali da u koksu najviše ima nikla (230 mgkg^{-1}) koji je ujedno i najzastupljeniji metalni sastojak u sirovini za koksiranje.

Nizak sadržaj pepela i mikrosastojaka su poželjni u sredstvu za naugljčenje. Visok sadržaj pepela ima za posljedicu stvaranje veće količine troske koja može izazvati poteškoće u radu i manje iskorištenje. Naime, iskorištenje primarno ovisi o kemijskom sastavu SZN i njegovoj reaktivnosti, a sekundarno o fizikalnim svojstvima (gustoći, veličini čestica) i mikrostrukтури. S druge strane, mogućnost otapanja SZN je primarno određena fizikalnim svojstvima i mikrostrukturom, posebice rasporedom i vrstom strukturnih elemenata i anizotropijom.

Otapanje ugljika u talini odvija se prema Nernstovoj jednadžbi otapanja.⁶ Pokretačka sila procesa otapanja je koncentracijski gradijent između sadržaja ugljika na faznoj granici nositelj ugljika (SZN)- talina i sadržaj ugljika u samoj talini.

Relativno veliki udjel sumpora u koksu (1,62 %) je posljedica visokog sadržaja sumpora u sirovini za koksiranje (1,75 - 2,00 %). Glavnina sumpora iz SZN apsorbira se u metalnu talinu. Dodatkom 1 % SZN, koje sadrži oko 1,5 % sumpora, njegov sadržaj u metalu iznosi oko 0,012 %. Treba napomenuti kako sadržaj sumpora nije od posebnog značaja kada se radi o sivom lijevu. Međutim, za proizvodnju nodularnog lijeva, sadržaj sumpora treba biti čim niži 1. Kao što je poznato, grafit je jedna od alotropskih modifikacija ugljika. Prirodni i sintetički grafit imaju kristaličnu strukturu tj. pravilan raspored atoma ugljika u prostornoj

Tablica 1. Osnovne karakteristike sirovine za koksiranje i fizikalno-kemijska svojstva koksa

Karakteristika	Sirovina za koksiranje	Koks
Gustoća, kgm^{-3}	969 - 980	2060
Ugljik, %	85 - 90	98,7
Aromati, %	35 - 55%	-
Asfaltini, %	0,8 - 1,6	-
Isparljive tvari, %	-	0,23
Vlaga, %	-	0,10
Sumpor, %	1,75-2,0	1,62
Pepeo, %	0,10-0,15	0,19
Metali, mgkg^{-1}		
Ni	140 - 180	230
Fe	75 - 160	115
Na	15 - 25	9
V	10 - 30	18

heksagonalnoj rešetki. Ostala sredstva za naugljičenje na bazi ugljika, poput kalciniranog naftnog koksa, imaju manje kristaličnu („koksnu“) strukturu ovisno o uvjetima proizvodnje i naknadne toplinske obrade.^{4,7} Otapanje SZN „koksne“ strukture je sporije nego onih koji imaju grafitnu strukturu. Međutim, dodatkom SZN „koksne“ strukture u legure željezo-ugljik manji je stupanj nukleacije i manja tendencija skupljanja nakon zagrijavanja na visokim temperaturama. Zahvaljujući tomu i nižoj cijeni, ova sredstva za naugljičenje češće se rabe za proizvodnju sivog lijeva i lijevanih željeza.

Prilikom naugljičenja sredstvima grafitnog podrijetla iskorištenje ugljika je 80-90 %, a uporabom kalciniranog naftnog koksa iskorištenje je 60-70 %.

Rezultati ispitivanja mikrostrukture ispitanog koksa prikazani su na slikama 1 i 2. Makrostruktura koksa otkrivena uporabom stereomikroskopa (slika 1) je tipična za komadasti porozni kalcinirani naftni koks. Slika 2 predstavlja optičke mikrofotografije dobivene snimanjem koksa pod polariziranim svjetlom. Vidljiva su oba tipa mikrostrukturnih elemenata, lamelarni i mozaički. U područjima lamelarne mikrostrukture mezofaze su prisutne u paralelno složenim listićima koji nisu sasvim homogeni (slika 2b). Također je vidljivo da se radi o sitno i srednje zrnatom mozaiku (slika 2c). Veća područja anizotropije nisu uočena.

Dobiveni rezultati su u skladu s literaturnim podacima koji se odnose na povezanost mikrostrukture naftnog koksa, sirovine za koksiranje i toplinske obrade (kalcinacije).^{3,8} Visokokvalitetni naftni koks (premium kvalitete) proizvodi se iz sirovina s velikim udjelom policikličkih aromatskih ugljikovodika i malim udjelom asfaltena i metalnih i nemetalnih primjesa. Koks dobiven iz visokoaromatizirane sirovine s maksimalnim brojem zasićenih prstenova od šest ugljikovih atoma i malim brojem pokrajnjih lanaca ima jednostavnu strukturu koja ostaje plastična kroz duži period karbonizacije. Plastičnost dopušta da se kristali orijentiraju u smjeru strujanja nastalih plinovitih produkata u koksu. Takav koks već prije naknadne toplinske obrade ima razvijene lamele (ravne i cilindrične), a nakon toplinske obrade njegova mikrostruktura je manje ili više „igličasta“.

Prema tome, mikrostruktura ispitanog kalciniranog naftnog koksa regular kvalitete je zadovoljavajuća s aspekta njegove uporabe kao SZN u ljevaonicama. S obzirom na mikrostrukturu i fizikalno-kemijska svojstva, uporaba visokokvalitetnog naftnog koksa premium kvalitete kao SZN, osigurala bi veće iskorištenje u kraćem vremenu, ali je cijenom manje prihvatljiva.

4. ZAKLJUČAK

Ispitivanja su provedena na komercijalnom naftnom koksu regular kvalitete. Određeni su mikrostruktura i fizikalno-kemijska svojstva koksa kao pokazatelji njegove kvalitete važne za uporabu u ljevaonicama kao sredstva za naugljičenje. Rezultati su pokazali da ispitanii koks ima visok sadržaj ugljika, nizak sadržaj pepela i metalnih sastojaka, mali udjel isparljivih tvari i povećan udjel sumpora. U mikrostrukтури koksa uočena su dva tipa strukturnih elemenata, lamele te sitno i srednje zrnati mozaik. Dobiveni rezultati su komparirani sa svojstvima sirovine za koksiranje.

S obzirom na mikrostrukturu i određena fizikalno-kemijska svojstva, ispitanii koks se može rabiti kao sredstvo za naugljičenje u ljevaonicama. Jedini ograničavajući čimbenik može biti povišeni sadržaj sumpora koji je direktna posljedica većeg udjela ovog elementa u sirovini za koksiranje.



Autori:

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

UDK :665.777.4 : 621.74 : 54.02/04

665.777.4 naftni koks
621.74 strojarstvo, obrada
54.02/04 struktura, fizičko-kemijska svojstva