



Phase-mineral and chemical composition of solid waste products from combustion of petroleum coke

Фазово-минераложки и химичен състав на твърди отпадъци от изгаряне на петролен кокс

Daher Farid Daher, Christina Vassileva
Дахер Фарид Дахер, Христина Василева

Institute of Mineralogy and Crystallography “Acad. Ivan Kostov”, Bulgarian Academy of Science, Acad. G. Bonchev Str., bl. 107, 1113 Sofia; E-mail: sipdaher@yahoo.com

Abstract. In this research on the petroleum coke from the Homs Refinery Company (Homs, Syria) are presented results from different analysis for the phase-mineral and the chemical composition of petcoke ashes, received after combustion. Notable amounts of V, Ni and Mo are highlighted.

Ключови думи: пепели, петролен кокс, Сирия.

Въведение

Петролният кокс (ПК) е продукт от карбонизация на въгледородни фракции с висока точка на кипене (тежки фракции), отделени при дестилационни или крекинг процеси на преработка на суровия петрол. Съществуват три типа петролен кокс в зависимост от процеса на получаване – отложен кокс, флексикокс и флуиден кокс. Отложеният кокс (93% от световната продукция на ПК) се получава в резултат на бързо нагряване на изходната петролна суровина и задържането ѝ при температури от 415–450 °C в т. нар. коксови барабани. Флуидният кокс (6% от световната продукция на ПК) се получава в реактори с кипящ слой при температура от 540 °C. Флексикоксът (1% от световната продукция на ПК) се получава при процес, включващ газификация на получения в реактори с кипящ слой флуиден кокс. Петролният кокс е беден на летливи вещества, но е богат на ванадий, желязо и никел (Shlewi, Alibrahim, 2006).

В зависимост от начина на получаване и състава на изходната суровина се получава петролен кокс с различна морфология на частиците – гъбест, сачмен и иглест.

Гъбестият кокс е порест и лесен за стриване; сачменият кокс се състои от твърди сферични частици, наподобяващи сачмени лагери, и се добива от суров петрол с по-кисел състав; иглестият кокс се получава от високоароматни суровини и при високи налягания (Bryers, 1995; Glagoleva, 2005).

Актуалност на проблема

Подобни горива с ниско съдържание на летливи вещества се използват предимно за горене в дъгови пещи с цел да се предизвика запалването и да

се осигури стабилността на пламъка. Смесването на петролен кокс с въглища в количества, отговарящи на изискванията за емисиите на газове, улесняват горенето и увеличават стабилността (Bryers, 1995).

Проблемът е особено актуален за страна-производителка на петрол и петролни продукти като Сирия, откъдето са набавени всички изследвани проби за настоящата работа. Използването му за изгаряне в ТЕЦ предизвиква необходимостта от изследване на състава на пепелите от петролен кокс.

Химичен състав на пепели от изгаряне на петролен кокс

Изследвани са 6 проби от петролен кокс от рафинерия в Сирия. Изходните проби са стрити ($\leq 100 \mu\text{m}$) и порции от по 50 g са опепелени в електрическа пещ тип VEB ELEKTRO BAD FRANKENHAUSEN при 800 °C/16h, 500 °C/12h или 500 °C/8h и скорост на нагряване и охлаждане около 10 °C min⁻¹. Получените пепели от петролен кокс (ППК) са използвани като лабораторни високотемпературни пепелни проби за извършените анализи.

За характеризиране на общия химичен състав на пепелта от петролен кокс (ППК) е приложен атомен емисионен спектрален анализ в индуктивно свързана плазма (ICP-AES) (МГУ „Св. И. Рилски“) и мас-спектрометрия в индуктивно свързана плазма ICP-MS-LA (ГИ-БАН). От получените резултати е видно, че главни елементи (>1%) в пепелите са V (от 9 до 25%), Ca (4–9%), Si (6–8%), S (6–7%), Ni (2–9%), Fe (2–10%), Al (1–3%) и Na (1–3%), второстепенни (0,1–1%) са Mo, Mg, Ti, K, P и Zn, а останалите изследвани елементи са редки и разсеяни елементи (<0,1%).

Фазов и минераложки състав на пепели от изгаряне на петролен кокс

От извършените прахово-рентгенографски анализи се установява, че за пепелите от гъбестия петролен кокс, получени съответно при 800 °С и 500 °С няма голяма разлика в XRD диаграмите. Главен минерал в пепелта от гъбестия ПК е доломит, а второстепенни са банерманит (натриев ванадат), анхидрит и ванадати на желязото и никела. Акцесорни фази са оксидите на никела, желязото и ванадия, калцита и калиевия фелдшпат. Голямо значение има дисперсността на частиците на изходния ПК. Ако са по-нискодисперсни, изгарянето на кокса е по-пълно и получената диаграма е съвсем различна, основни минерали са анхидрит и кварц, а второстепенни – никелов ванадат и плагиоклазите на Na, K и Ca.

При сачмения кокс картината е подобна, както при гъбестия, с тази разлика, че ако пробите не са стрити на фин прах, коксът се спича и не се получава пепел. Затова пробата трябва да е стрита много добре на фин прах. От диаграмата, получена за гъбестия кокс при 500 °С, се вижда, че главни минерали са доломит и анхидрит, а второстепенни – банерманит, калцит, кварц и мусковит, а като акцесорни са оксидите на желязото, никела и ванадия. При опепеляване при по-високи температури (800 °С), изгарянето е по-пълно и от диаграмата може да се отчете, че основни минерали са анхидрит и кварц, а вторични – никелов ванадат и плагиоклази на Na, K и Ca.

Заключение

Настоящите предварителни данни за фазово-минераложкия и химичен състав на пепели от изгаряне на сирийски петролен кокс показват, че:

1. Химичният състав на тези продукти е твърде разнообразен. Установено е, че главни елементи в ППК са V, Ca, Si, S, Ni, Fe, Al и Na, а второстепенни – Mo, Mg, Ti, K, P и Zn.

2. Установено е, че фазово-минераложкият състав на ППК включва: главни (стъкло, анхидрит и Ni ванадат), второстепенни (кварц, кристобалит, K-фелдшпат и ярозит) и акцесорни (хематит, V-оксиди и Ni-оксид) минерали и фази.

3. Установените високи съдържания на Ni, V, Mo, Zn, Co и Cr в ППК изтъкват перспективността на ППК за извличане и оползотворяване на тези ценни елементи от тях.

4. Настоящите изследвания показват, че редица токсични и потенциално токсични елементи (V, Ni, Mo, Cd, Co, Cr, Pb, Zn) също се концентрират в тези отпадни продукти.

Литература

- Bryers, R. W. 1995. Utilization of petroleum coke and petroleum blends as a means of steam raising coke/coal. – *Fuel Process. Technol.*, 44, 121–141.
- Glagoleva, O. F. 2005. Petroleum coke feedstock resources and calcination technologies. – *Chem. Technol. Fuels Oils*, 41, 3, 191–196.
- Shlewi, H., M. Alibrahim. 2006. Extraction of sulfur and vanadium from petroleum coke by means of salt-roasting treatment. – *Fuel*, 85, 878–880.