

НЕФТЕХИМИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО КОКСА
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ Perkin Elmer Avio 200*Абдуназаров Фахриддин Абдурашитович**докторант,**Наманганский инженерно-технологический институт,**Республика Узбекистан, г. Наманган**E-mail: faxriddin.abdunazarov@bk.ru*DETERMINATION OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF PETROLEUM COKE
BY ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
Perkin Elmer Avio 200*Fahriddin Abdunazarov**Doctoral student,**Namangan Institute of Engineering and Technology,**Republic of Uzbekistan, Namangan*

АННОТАЦИЯ

В статье описаны методы подготовки нефтяного кокса к анализу, процесс приготовления стандартных образцов и градуировки на их основе. Показаны вспомогательные приборы, необходимые для определения элементного состава нефтяного кокса. По результатам этого анализа определяли элементный состав местного коксового сырья с помощью атомно-эмиссионного спектрометра ИСП ОЭС. На основе полученных результатов планируется проведение исследований, таких как разработка перспективных областей применения нефтяного кокса.

ABSTRACT

The article describes the methods of preparation of petroleum coke for analysis, the process of preparation of standard samples and calibration based on them. Auxiliary instruments necessary for determining the elemental composition of petroleum coke are shown. Based on the results of this analysis, the elemental composition of local coke raw materials was determined using an ICP OES atomic emission spectrometer. Based on the results obtained, research is planned, such as the development of promising areas for the use of petroleum coke.

Ключевые слова: индуктивная плазма, оптико-эмиссионный, система Avio® 200 PerkinElmer, Syngistix, Nebulizer, Flat Plate, Titan® MPS, Scott Spray Chamber.

Keywords: Inductive Plasma, Optical Emission, Avio® 200 System PerkinElmer, Syngistix, Nebulizer, Flat Plate, Titan® MPS, Scott Spray Chamber.

Введение. Современный мир тесно связан с использованием топливно-энергетических ресурсов, энергетика и многие другие отрасли промышленности используют в качестве топлива нефтепродукты, к которым могут относиться бензин, дизельное топливо, мазут и другие нефтепродукты. Однако после переработки нефтепродуктов остается много нефтяного кокса. Год за годом количество кокса на нашей планете увеличивается, и ученые всего мира ищут пути более рационального использования нефтяных коксовых остатков. Сам по себе кокс не имеет особого значения как остаточный продукт после переработки нефти. На производстве кокс остается в больших количествах, и часто компания решает

хранить продукт в земле, потому что стоимость его обработки намного выше полученной ценности. Одной из важных задач, стоящих перед нефтеперерабатывающей промышленностью, является увеличение глубины переработки нефти и включение нефтяных остатков в состав сырья. В связи с этим предприятия заинтересованы в запуске дополнительных мощностей, позволяющих перерабатывать самые разнообразные нефтяные остатки при деструктивной переработке нефтяного сырья, в частности процессах коксования. В настоящее время для того, чтобы быть конкурентоспособными на мировом рынке продукции, большинство нефтеперерабатывающих заводов перерабатывают тяжелые фракции

нефтепродуктов. Часто новые технологии связаны с появлением новых дополнительных продуктов. Если не найти практического применения этим продуктам, они становятся отходами и создают дополнительную экологическую нагрузку на окружающую среду [5].

Метод исследования. Нефтяной кокс представляет собой кусковой материал неправильной формы черного цвета с металлическим блеском. Ожидается, что размеры кусков нефтяного кокса, которые будут выгружаться из установки замедленного коксования, не будут превышать 80 мм. В то же время размеры

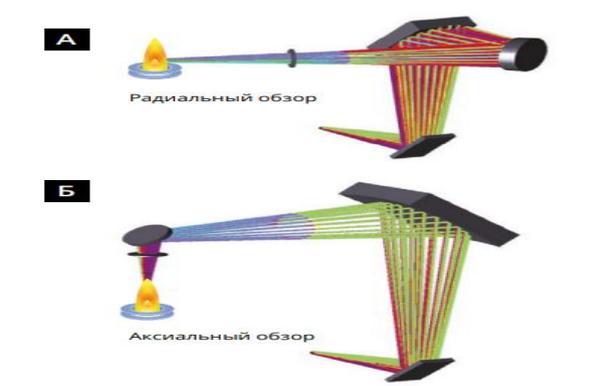
кусков нефтяного кокса, образующегося в виде отложений на стенках аппаратов и трубопроводов технологических установок зависят в основном от способа очистки оборудования. Образцы такого нефтяного кокса были исследованы методом **атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Avio 200**. Это устройство позволяет проводить одновременное тестирование нескольких элементов в одном образце и количественное тестирование с помощью высокочувствительной плазмы, позволяющей производить одновременный автоматический качественный и количественный химический анализ исследуемого объекта.



Рисунки 1, 2. Общий вид нефтяного кокса

Определение содержания углерода, водорода, азота, серы и металлов в сырье имеет решающее значение для принятия решений на нефтеперерабатывающих заводах. Для анализа металлов в тяжелых углеводородах, таких как битум и тяжелая нефть, каждую фракцию обычно отделяют от углеводородной матрицы. Это разделение достигается путем преобразования каждой фракции в образцы на водной

основе с использованием кислотного сбраживания. Как правило, азотную кислоту и соляную кислоту в сочетании с перекисью водорода используют для растворения металлов с помощью метода осушения и флюсования или микроволнового разложения. Для анализа используются оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) [4].



Рисунки 3, 4. Радиальный (а) аксиальный (б) обзоры плазмы

Подготовка к анализу. Точность определения макроэлементов в нефтяных коксах спектральным методом в значительной мере зависит от подготовки проб к анализу. Чаще всего анализируется зола, так как благодаря концентрированию микроэлементов повышается чувствительность определения, устраняется влияние химического состава, упрощается эталонирование, но при этом увеличивается трудоемкость анализа и снижается экспрессность. При

непосредственном анализе нефтяных коксов трудности связаны с влиянием химического состава проб, отсутствием стандартных образцов, соответствующих по составу и структуре нефтяным коксам, и низкой чувствительностью анализа. Система приготовления в микроволновой печи *DK 6 Heating Degister* была специально разработана для подготовки образцов для процедур спектроскопии ICP. Titan MPS разработан для выполнения процедур химического

расщепления под экстремальным давлением и в температурных условиях в химических лабораториях [3]. Разложение относится к разложению твердого вещества в сосуде, пронизаемом для микроволн, при высокой температуре с помощью подходящего реагента для разложения. Пищеварительные растворы непосредственно нагреваются путем поглощения

микроволнового излучения полярным реактивом для расщепления, который обычно также содержит ионные компоненты. Использование органических растворителей строго запрещено, поскольку *DK 6 Heating Degister* не предназначен для предотвращения самовозгорания любых паров растворителя, которые могут попадать в камеру печи.



Рисунок 5. Микроволновая система пробоподготовки DK 6 Heating Degister

Все образцы были приготовлены методом микроволнового разложения с использованием системы микроволнового разложения *DK 6 Heating Degister*. В каждый сосуд добавляли 0,15 г образца, затем 6 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной соляной кислоты. Открытые сосуды оставляли на 10 минут для предотвращения спонтанной химической реакции в процессе разложения [6].

По истечении этого времени сосуды закрывали и помещали в систему *DK 6 Heating Degister* для нагрева и растворения в соответствии с условиями, указанными в таблице 1. После завершения программы разложения образцы переносили в мерные колбы объемом 100 мл и разбавляли до 100 мл деионизированной водой.

Таблица 1.

Программа разложения для нефтяного кокса микроволновой системы DK 6 Heating Degister

Этап	Температура (°C)	Предельное давление (бар)	Время нагрева (минуты)	Время выдержки (минуты)	Мощность (%)
1	160	30	5	5	90
2	180	35	2	30	100
3	50	35	1	15	0
4	–	–	–	–	–

Для реализации результатов были приготовлены рабочие растворы на основе стандартных образцов,

представленных в табл. 2. Это позволяет с высокой точностью определить работу.

Таблица 2.

Использованные расходные материалы

Стандартные реагенты	Кат. номер
Пустой раствор 2% HNO ₃ 500 ml	N0773120
Цинк 125 ml	N9300178
Кремний 125 ml	N9303799
Кальций 125 ml	N9303763
Алюминий	N9300184
Калий	N9303779
Натрий	N9303785
Магний	N9300179
Медь	N9300183
Железо	N9303771



Рисунок 6. Стандартные образцы, подготовленные для анализа

Спектральный анализ нефтепродуктов сначала осуществляли лишь по косвенным методам. Затем появились прямые методы анализа, вытесняющие из практики косвенные. Однако в настоящее время большую часть работ, например определение малых примесей, анализ осадков, смазок и др., выполняют косвенными методами с предварительным озолением пробы. Это объясняется серьезными преимуществами косвенных методов. Озольнение дает возможность обогатить пробу определяемыми примесями. По доступности и эффективности, пожалуй, ни один метод обогащения не может конкурировать с озольнением. Например, озольнением топлив, масел и других чистых нефтепродуктов можно достигнуть тысячекратного обогащения пробы примесями. В связи с этим косвенные методы при прочих равных условиях обладают более высокой чувствительностью, чем

прямые. современный атомизатор, обладающий необходимыми аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками. Атомизатор с индуктивно связанной плазмой представляет собой горелку с аргоновой плазмой, которая инициируется искровым зарядом и стабилизируется высокочастотной индукционной катушкой [2]. Температура аргоновой плазмы изменяется по высоте горелки и составляет 6000–10000 °С. При столь высоких температурах возбуждается большинство элементов. Чувствительность метода составляет 10^{-8} – 10^{-2} масс. % в зависимости от элемента. Воспроизводимость характеристик аргоновой горелки высока, что позволяет в широком концентрационном диапазоне проводить количественный анализ с воспроизводимостью S_r : 0,01 ÷ 0,05.

Таблица 3.

Параметры для ИСП-ОЭС спектрометра Avio 200

Параметр	Значение
Распылитель/Распылительная камера	Scott Spray Chamber
Инжектор	Корундовый инжектор 2 мм внутр. диаметр
Время считывания сигнала	1–10 sec
Подача газа плазмы	8 L/min
Подача вспомогательного газа	0.2 L/min
Подача газа распылителя	0.70 L/min
Мощность РЧ-генератора	1500 Вт
Режим обзора плазмы	Радиальный и аксиальный
Sample Uptake Tubing	Black/Black (0.76 mm id)

Методы атомно-эмиссионной спектроскопии предназначены для обнаружения и количественного определения элементов. Качественный анализ проводится по положению линий в спектре. Для количественного анализа достоверной мерой концентрации определяемого элемента является интенсивность линии (рис. 7).

Программное обеспечение Syngistix™ на платформах PerkinElmer ICP-OES позволяет одновременно просматривать состояние плазмы и весь рабочий процесс, необходимый для анализируемого образца. Точность метода определялась путем измерения стандартных образцов. Прежде всего, были построены градуировочные графики, приведенные на рисунке 8.

Коэффициенты корреляции для всех графиков составляют не менее 0,9995. Результаты для стандартных образцов представлены на рисунке 7 для образцов нефтяного кокса соответственно и показывают точность метода при концентрациях всех элементов в пределах 10% от аттестованных значений для обоих образцов. Пределы обнаружения этого метода определяли путем анализа холостого раствора, приготовленного с теми же кислотами, которые использовались при приготовлении растворов проб. Стандартное отклонение десяти повторных измерений было определено путем трехкратного умножения и показано на рисунке 7.

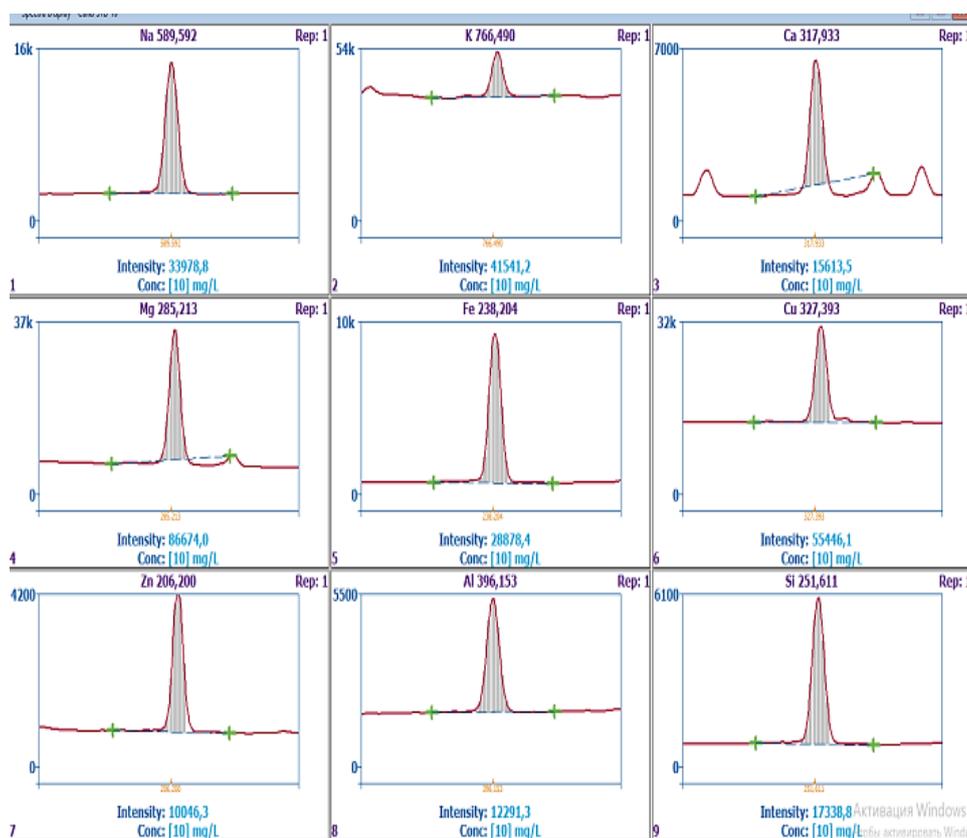


Рисунок 1. Программное обеспечение Syngistix™

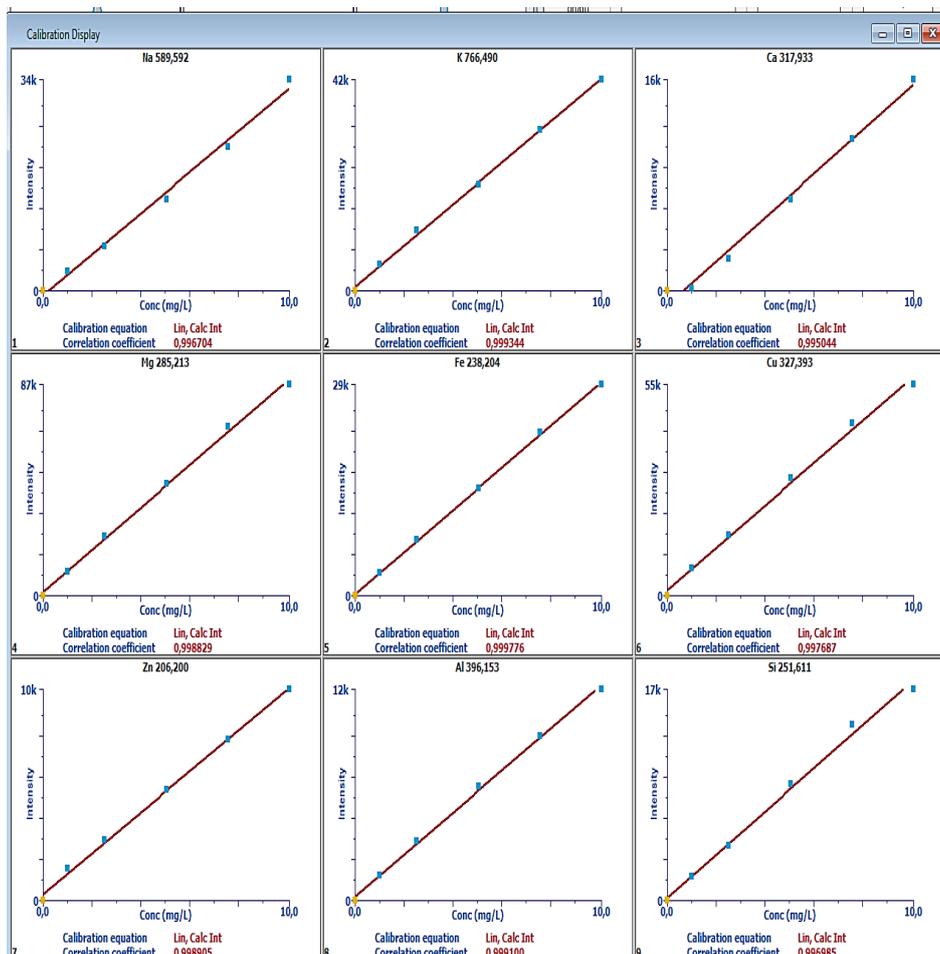


Рисунок 2. Подготовленный график калибровки для нефтяного кокса

Выводы. Во введении статьи отражены такие процессы, как остаточная часть нефтяного кокса на нефтеперерабатывающих заводах и его эффективное использование. Общий вид нефтяного кокса и подготовка его к химическому анализу отражены в разделе методов исследования. Кроме того, в элементном анализе нефтяного кокса отражены инструкции по подготовке к анализу прибора атомно-эмиссионного спектрометра и его вспомогательных приборов и правильной настройке его параметров. Все пределы обнаружения приведены в микрограммах на литр; определялись в элементных стандартах

в разбавленных водных растворах. Все расчеты пределов обнаружения основаны на 98%-ном доверительном интервале (3σ критерий). На основании полученных результатов, на основе химического анализа местного нефтяного кокса планируется организовать работы по его использованию в качестве сырья в производстве. На основании этих выводов предусматриваются такие процессы, как использование нефтяного кокса в качестве вспомогательного сырья при производстве органических удобрений и в качестве пигмента в строительной отрасли.

Petroleum coke 1 (Unknown)		30.07.2022 15:27:22			Location: 66
Analyte	Concentration	Units	SD(int)	%RSD(Int)	Intensity
Na 589,592	1,369	mg/L			3 835,2
K 766,490	0,359	mg/L			2 258,0
Ca 317,933	93,78	mg/L			151 812,9
Mg 285,213	3,726	mg/L			34 057,9
Fe 238,204	1,137	mg/L			3 504,1
Cu 327,393	-0,170	mg/L			498,8
Zn 206,200	-0,223	mg/L			83,9
Al 396,153	1,143	mg/L			1 646,3
Si 251,611	2,598	mg/L			4 865,3

Образец 1.

Petroleum coke 2 (Unknown)		30.07.2022 15:30:41			Location: 67
Analyte	Concentration	Units	SD(int)	%RSD(Int)	Intensity
Na 589,592	1,178	mg/L			3 198,9
K 766,490	0,586	mg/L			3 189,8
Ca 317,933	49,62	mg/L			79 833,8
Mg 285,213	2,743	mg/L			25 473,6
Fe 238,204	1,365	mg/L			4 164,6
Cu 327,393	-0,115	mg/L			802,4
Zn 206,200	-0,195	mg/L			111,0
Al 396,153	0,283	mg/L			589,2
Si 251,611	0,163	mg/L			515,0

Образец 2.

Заключение. Сегодня в Узбекистане создается много импортозамещающей продукции, в частности, для достижения самообеспеченности нефтепродуктами постепенно начинается работа по эффективному использованию природных ресурсов. К ним относятся перезапуск нефтяного месторождения Мингбулок в сентябре 2021 года, увеличение добычи на многих существующих нефтяных месторождениях, поиск новых запасов нефти и начало разведки. В основном это представляет собой систему непрерывной работы нефтеперерабатывающих предприятий. В то же время

остаточная часть нефтепродуктов приводит к увеличению объема нефтяного кокса. Продуктивное использование нефтяного кокса известно заранее, но, определив его химический состав, можно получить много новых продуктов и сырья. Элементный анализ открывает множество возможностей. На основании выводов вышеуказанного анализа ставится задача эффективной утилизации нефтяного кокса.

В частности, продукция из органических удобрений, содержащих нефтяной кокс, выращивается на 3 тыс. га из 19 000 га земель, принадлежащих

компании ART SOFT TEX в Мингбулакском районе. Это позволит вывести на мировой рынок натуральную органическую продукцию, производимую в Узбекистане. Кроме того, на предприятии «Шахона», расположенном в Мингбулакском районе, планируется наладить производство строительных материалов из травертина для получения порошкового материала из нефтяного кокса и использования его в качестве пигмента. Из этого следует, что нефтяной кокс не содержит токсичных веществ и что эффективный

нефтяной кокс можно эффективно извлекать и использовать в производственных отраслях. Нефтяной кокс не является новым продуктом и производится с 1930-х годов. Нефтяной кокс – ценный и важный коммерческий продукт, который используется в широком спектре применений, включая производство алюминия, топлива и многих других товаров, включая сталь, стекло, краски и удобрения. Нефтяной кокс также используется в качестве топлива в производстве энергии, цементной печи и других отраслях промышленности.

Список литературы:

1. Анализ нефти и нефтепродуктов : учеб.-метод. пособие / Ю.Г. Кирсанов, М.Г. Шишов, А.П. Коняева; науч. ред. О.А. Белоусова; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 88 с.
2. Обзор рынка нефтяного кокса (сырого и прокаленного) в России, СНГ и мире. 24-е изд.
3. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы / А.В. Колодяжный, Т.Н. Ковальчук, Ю.В. Коровин, В.П. Антонович // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 90–104.
4. Horton D. The use of microwave digestion and ICP to determine elements in petroleum samples / D. Hwang, M. Horton, D. Leong // Journal of ASTM International. – 2005. – V. 2, № 10. – P. 33–41.
5. Lienemann C.P. Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP-MS // Approach Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. – 2007. – V. 6, № 1. – P. 69–77.
6. Sepax – the compact high-efficiency separator // Каталог фирмы FLS № 14 – E 98. – Дания. – 4 с.