

دراسة تأثير التغير في البناء البلوري للفحم النفطي العراقي على الخصائص الكهربائية

د. سلام حسين علي* و هدى حسين جاسم**

تاريخ التقديم: 2008/10/15

تاريخ القبول: 2009/4/2

الخلاصة

تم إستعمال مسحوق الفحم النفطي من نوع الفحم الأبري (*Needle coke*) الذي يمتاز بمحتوى وزني عال جداً من الكربون كمادة مالئة أستعملت مادة رابطة تمثلت بمحلول السكر الذي يصنف ضمن عائلة الفحوم الهيدروجينية وهو نوع من الكربوهيدرات التي تخلف مادة الكربون أثناء عملية الأحتراق. وتم إختيار أربعة أحجام حبيبية من المادة المألئة وتقسيم كل حجم حبيبي على أربعة نماذج وتعريضها الى درجات حرارة متوسطة تصل الى (1000°C) إذ لوحظ بعد المعاملة الحرارية حصول فقدان في كتلة النماذج يقابلها حصول زيادة في كثافة كل إنموذج ، بعدها تم إضافة المادة الرابطة بنسبة (16%) أي ما يعادل (0.2 gm) من وزن كل عينة وبعد الخلط المتجانس وإجراء عملية الكبس تم تجفيف العينات بدرجة حرارة (180°C) ومن ثم إجراء الفحوصات الكهربائية إذ كانت أفضل النتائج للعينات التي إمتلك أصغر حجماً حبيبياً وتمثلت بـ (D_1) و (D_2) و (D_3) و (D_4) حيث كانت التوصيلية الكهربائية لها [0.329] و [0.482] و [0.739] و [1.522] ($\Omega.\text{cm}^{-1}$) على التوالي ، وبالنسبة الى باقي الأحجام فكانت أفضل النتائج للعينات التي عوملت بأعلى درجة حرارة تم التوصل إليها وهي (1000°C) وهي [0.780] و [1.005] و [1.302] و [1.522] ($\Omega.\text{cm}^{-1}$) على التوالي ، وتم إجراء فحص حيود الأشعة السينية للعينات التي عوملت بدرجة (1000°C) وللعينات التي إمتلك أصغر حجماً حبيبياً وعوملت بدرجات حرارة مختلفة إذ تبين أن للحجم الحبيبي ودرجة حرارة المعاملة الحرارية أثراً في تحسين الخصائص الكهربائية وذلك بزيادة درجة التبلور إذ تزداد درجة التبلور كلما قل الحجم الحبيبي وارتفعت درجة حرارة المعاملة الحرارية.

Study Effect Of The Change In Crystalline Growth To The Iraqi Petroleum Cake On The Electrical Properites

Abstract

In this study it has been used the powder of petroleum coke from type needle coke as a filling material which content high percentage of carbon element and it was used a carbohedric material as a bonding material represented with a sugar solution (sugar & water) where sugar is classified in hydrogen cokes family, and this type of carbohedric residue carbon element during heat process. We were chosen four grain sizes from the filling material and every size of them would be divided to four samples and put them under a different medium heat temperatures reached to (1000°C). During heat treatment we get lose in weight of the samples against increase of the true density for them. Then we added the bending material (which was (16%) and equal to (0.2 gm) from the whole weight of the sample), and after homogenous

*قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية/بغداد

** دائرة التخطيط والمتابعة/بغداد

mix and press processing we would dry the samples in (180°C) and then we make the electrical test. The best results were for the samples which have lower grain size and it represented with (D₁ , D₂ , D₃ and D₄); where the electrical conductivity was [(0.329) , (0.482) , (0.739) , (1.522)] (Ω.cm)-1 respectively , and for the other sizes the best results were for it which had heat treatment at (1000°C) where it was [(0.780) , (1.005) , (1.302) , (1.522)] (Ω.cm)-1 respectively, X – ray diffraction to the samples which had heat treatment in (1000°C) and for the samples which have lower grain size and had heat treatment in different temperatures, we observed that the grain size and temperature of heat treatment effect the crystalline degree where the crystalline degree increases when the grain size decreases and the temperature of heat treatment increases.

المقدمة:

يشهد عصرنا الحالي ثورة علمية في مجال البدائل الصناعية ، للحد من مشكلات نفاذ المصادر التقليدية أو استبدالها بمواد مركبة ذات مميزات إيجابية تحقق شروط تقنية غير متوفرة في بعض المواد المعروفة ، ومع كل التطور العلمي هناك مواد أخرى لم نستطع استبدالها بغيرها، من هذه المواد الفحم النفطي (Petroleum coke) والذي يعد من أهم المواد بسبب امتلاكه خصائص ومميزات حرارية وكيميائية وميكانيكية وكهربائية مكنته من تحمل الظروف المحيطة القاسية التي تقبل فيها معظم المواد الأخرى ، ويعد المنتج الأخير من عمليات المعالجة الحرارية للمخلفات البترولية وعادة ما تختلط به كميات مختلفة من الهيدروكربونات المحتوية على نسب متفاوتة من الكبريت والنتروجين والكاربون (90% - 95%) فضلا عن نسبة قليلة من الرماد ، وينتج بطرائق عديدة منها التفحيم المتأخر والسائل وعند ضغط منخفض وفي درجات حرارة عالية ، وتختلف خصائص الفحم النفطي تبعا للحقل النفطي ولمتغيرات عملية التكسير مثل ضغط التشغيل ونسبة الإعادة والزمن ودرجة الحرارة ، ولايفضل الفحم الحاوي نسبة عالية من الكبريت بسبب ما يترتب على وجوده من انتفاخ للعينة المصنعة مما ينتج عنه تشقق وتلف

المنتج ويفضل الفحم ذو النوعية الأفضل الذي يسمى الفحم البري (Needle coke) الذي يمتلك معامل تمدد حراري (CTE) صغير وكمية رماد قليلة وكثافة عالية وبسبب مقاومته الكهربائية الواطئة [2] ، كما يتميز بأحتوائه على كمية منخفضة من الكبريت والمعادن والرماد ، كذلك المسامية المنخفضة والتوصيلية الجيدة لذلك فقد تم اختياره للاستعمال في هذا البحث .

الجزء العملي :

تم استعمال الفحم النفطي بهيئة كتل مختلفة الأبعاد ، إذ تم تهيئته كمادة أولية مألوفة عن طريق عملية الطحن والغرلة الى أحجام حبيبية معينة وبعدها عملية وزن الكمية الناتجة من هذه الأحجام الحبيبية ، كما تم تهيئة المادة الرابطة التي تشتمل في تركيبها على الكاربون والهيدروجين بحيث أنه بعد المعاملة الحرارية لا يتخلف منها غير الكاربون إذ يتطاير الهيدروجين ، وقياسات وزنية معينة تمت عملية الخلط المتجانس وعملية الكبس بضغط معين ومن ثم عملية التجفيف للحصول على الخصائص المطلوبة في الفحم النفطي .

المواد الأولية المستخدمة :

المواد الأولية التي استعملت في هذا البحث عبارة عن مادة مألوفة هي الفحم النفطي العراقي

(beast) ثم لصق الصفيحتين على سطح العينة وربط طرفي الصفيحتين كما في الشكل (1) في جهاز قياس (الفولتية - التيار) إذ طبقنا الدائرة الكهربائية الموضحة في الشكل (2) :
ب- قياس حيود الأشعة السينية : إتمدت زاوية حيود (2θ) بحدود (20° - 55°) إذ تقع قمة المستوى (002) الذي يعد أحد المعالم التركيبية للكربون [3] .

النتائج والمناقشة :

تميزت المعاملة الحرارية لمسحوق الفحم النفطي بفقدان في وزن المسحوق وزيادة الكثافة وتغيرت نسبة الخسارة بالوزن تبعاً لدرجة الحرارة التي تمت خلالها المعاملة الحرارية وتبعاً لظروف المعاملة . ومن خلال المعاملة الحرارية لمسحوق الفحم النفطي في درجات الحرارة الأربعة المذكورة في الجدول تبين أن الخسارة أو الفقدان في وزن المسحوق تزداد بزيادة درجة حرارة التسخين يقابله زيادة في الكثافة للكوك إذ إن المقدار المعدل لزيادة الكثافة تابع لدرجة الحرارة وهذا تطابق مع بحث (إبراهيم) إذ شاهد الزيادة العظمى في الكثافة في المجال الحراري الواقع بين (800°C) و (1200°C)^[4] إذ كان تغير الكثافة في هذه المرحلة تابعاً لمقدار المواد المتبخرة الخارجة من الكوك ، وبحث (Ogawa) الذي وجد أن قيمة الكثافة الحقيقية تزداد من (1.71g.cm⁻³) في (1000°C) إلى (1.93g.cm⁻³) في (2800°C)^[5] ، كذلك حصلنا على درجة تحول بلوري جيدة جداً تتباين تبعاً لظروف المعاملة الحرارية . وإن سبب الخسارة في الوزن يعود إلى التخلص من كمية الشوائب الموجودة في مادة الفحم الخام نتيجة المعاملة الحرارية كذلك التخلص من محتوى الرماد إذ إن إنتاج الفحم بأقل محتوى من الرماد مهم جداً للحصول على نوعية ذات كفاءة عالية من الفحم الأبري المستعمل في تصنيع العينات [6] . والأهم من ذلك التخلص من مادة الكبريت المتوفرة بنسبة كبيرة في الفحم النفطي الخام ، وإن النوعية لمحتوى الكبريت في الفحم المستعمل لتصنيع العينات يفضل أن تكون أقل من (1.5%) من نسبة الوزن ، كذلك فإن المحتوى الرطوبي يؤخذ

ومادة رابطة تمثلت بمادة هيدروكربونية (محلول سكري) ، ومن مميزات هذه المواد أنها محلية وعملية حيث أمكننا الحصول عليها من مناشئ عراقية .

ويوضح الجدول (1) النسب المئوية للمحتويات الوزنية للعناصر والمواد الموجودة في الفحم النفطي العراقي حيث يتضح احتواء النفط الفحمي على نسبة عالية من عنصر الكربون .
إن المادة الرابطة المستعملة هي عبارة عن مادة هيدروكربونية تتكون من مزج نسبة (1:2) من السكر والماء على التوالي وتسخين المزيج حتى يصبح كثيفاً وتماسكاً بحيث يمكن إستعماله كمادة رابطة ، وبسبب إختيار هذا النوع من المواد الرابطة هو المحتوى الكربوني العالي في هذه المادة وكذلك سهولة تخرز جزيئات الماء من هذه المادة أثناء عملية التجفيف وبالتالي تطاير عنصر الهيدروجين وتخلف مادة الكربون بين جزيئات الفحم النفطي .

العمليات :

1. الطحن .
2. الغريلة .

الجدول (2) يوضح الأحجام الحبيبية يقابلها وزن كل حجم حبيبي تم الحصول عليه من عملية الغريلة

3. المعاملة الحرارية :

حيث يتضح من الجدول (3) المبين كيفية تقسيم العينات ودرجة الحرارة المستخدمة في المعاملة الحرارية وزمن تعرض كل عينة لها .

4. الخلط .

5. الكبس .

6. تبريد قالب .

7. القياسات : يمكن تنفيذ القياسات التي نفذت إلى :

أ- قياس الخصائص الكهربائية .

ب- قياس حيود الأشعة السينية .

أ- قياس الخصائص الكهربائية : حيث يتم إيجاد المقاومة الكهربائية بواسطة قانون أوم وذلك بوضع العينة بعد قياس طولها وقطرها بين صفيحتين من النحاس (فويل) ، حيث قمنا بتغطية سطحي العينة بطبقة من عجينة الفضة (Silver)

النفطي حيث يتم حساب المقاومة بأعداد قانون أوم المبين أدناه [9,8]

$$R = \frac{I}{V} \dots\dots\dots (1)$$

حيث أن :

R : المقاومة الكهربائية خلال مقطع العينة .

V : الفولتية المسلطة .

I : التيار .

ومنها يمكن حساب المقاومة الكهربائية النوعية (Specific Electric Resistivity) (p) من المعادلة الآتية :

حيث أن :

L : ارتفاع العينة .

A : مساحة المقطع الملامس لصفحة النحاس .

P : المقاومة الكهربائية النوعية .

ومن النتائج المدرجة في الجدول (5) يمكن الوقوف على محصلة مفادها أن كل العينات قيد الدرس ذات قيم مختلفة وغير متشابهة بسبب اختلاف ظروف التحضير لكل عينة من حجم حبيبي ومعاملة حرارية بدرجات حرارة مختلفة ، إذ نلاحظ أن العينات غير المعاملة حرارياً تمتلك مقاومة كهربائية أعلى وتوصيلية كهربائية أقل مقارنة بالعينات المعاملة حرارياً ويعود ذلك إلى المحتوى الرطوبي ومحتوى الكبريت والرماد إضافة إلى الشوائب التي يؤثر وجودها في هاتين الخاصيتين بصورة ملحوظة. وأن العينات غير المعاملة حرارياً تختلف في قيم المقاومة والتوصيلية الكهربائية إذ تمتلك العينة (D₀) أقل مقاومة كهربائية وبالتالي تكون توصيليتها الكهربائية أعلى بسبب اختلاف الحجم الحبيبي إذ كلما امتلكت العينة حجم حبيبي أقل كانت الخصائص الكهربائية أفضل ، كما موضح في الشكل.

أما بالنسبة إلى العينات المعاملة حرارياً فإن قيم المقاومة الكهربائية لها تقل كلما عولمت حرارياً بدرجة حرارة أعلى وبالتالي فإنها تملك توصيلية كهربائية أفضل لذلك نلاحظ أن أفضل خصائص كهربائية كانت تتمثل في العينة (D₄) والسبب في ذلك يعود إلى أنها تملك حجماً حبيبياً أقل أو

بنتظر الاعتبار إذ من الممكن أن يكون بين (6% - 14%) من الوزن الكلي [7] .

كذلك تساهم المعاملة الحرارية في تحرر كمية كبيرة من الأبخرة والغازات الذي يتسبب بقاءها في المادة إلى حدوث تشققات في بنية العينات وتفكك واضح أمام محاولة هذه الغازات شق طريقها إلى الخارج . جدول (4) يوضح نسبة فقدان في الكتلة والزيادة في كثافة مسحوق الفحم النفطي ودرجة الحرارة والزمن التي تقابل كل منهما

نتائج الفحوصات :

أ- فحص حيود الأشعة السينية :

وبما أن إختبار الخصائص الكهربائية وحده غير كافي للوقوف على خاصية التوصيلية الكهربائية للعينات لذا وجب إجراء فحص حيود الأشعة السينية ، إذ من المعروف أن العينات تعاني أثناء المعاملة الحرارية تحول بلوري في مستويات محددة ومعروفة بالنسبة للكربون ومن هذه المستويات المستوي (002) الذي يعد من أهم المستويات التي يسري فيها النمو البلوري بشكل رئيس ضمن زاوية حيود (25° - 27°) وقمة براك الناتجة عند هذه الزاوية وضمن هذا المستوي هي الدليل الذي يميز أي مادة عن الكربون، فضلاً عن نمو قليل في مستويات أخرى محددة أيضاً إذ أن المعاملة الحرارية العالية للكربون بدرجات حرارة تصل إلى (2800°C) تحوله إلى كرافيت وتعمل على تأكيد النمو البلوري بشكل كبير ضمن المستوي المذكور لذلك فإن المعاملة بدرجات حرارة مختلفة وبفترات مختلفة تعطينا درجات تحول بلوري مختلفة للعينات وبالتالي توصيلية كهربائية مختلفة موضحة في الأشكال (3 ، 4 ، 5 ، 6) .

ب - فحص الخصائص الكهربائية : وهي مهمة في التطبيقات الصناعية الكهربائية لمنتجات الكربون لتحديد مدى ملائمتها لظروف الاشتغال القياسية ، إذ إن المقاومة الكهربائية تعتمد على

$$P = (R, A) / L \dots\dots\dots (2)$$

المتانة الدقائقية (Micro strength) والمحتوى المتطاير والحجم الحبيبي ودرجة التليد للفحم

- رسالة ماجستير مقدمة الى قسم العلوم التطبيقية ،
الجامعة التكنولوجية، 1996 .
4. Hassan Al-Haj Ibrahim, The Arabian Journal Science and Engineering, Vol.30, No.2B, Oct., 2005, PP.(153 – 161).
5. Ichitaro Ogawa, Journal of materials science, Vol.16, No.8, Aug. 1981, PP.(2181 – 2187), Springer link, Des., 2004.
6. Syunyear. Z. I., Rakhomallina, A.A., Khimiyai Technology Topolivel Masel, No.12, December, 1974, P.24, (Russ). Translated to English by: Chemistry and Technology of Fuel and Oil, Sept., 1975, P.928.
7. Russ R. Jakob, Hydrocarbon processing, Vol.50, No.9, Sept., 1971, P.132.
8. Annual Book at A.S.T.M. standards, Vol. (14.02) , 1989.
9. "الميتالورجيا الفيزيائية الهندسية" تأليف الدكتور عارف أبو صفية ، 1983 .

مسامات مايكروية أقل مما يقلل من مقاومتها الكهربائية كذلك إحتوائها على أقل نسبة ممكنة من الكبريت والشوائب ومحتوى الرطوبة والرماد بسبب تعرضها الى أعلى درجة حرارة تمكننا من الوصول إليها في هذه الدراسة وهي (1000⁰c) كما موضح في الشكل (8) .
وهذا يتضح ايضا من العلاقة بين نتائج المقاومة الكهربائية للعينات ودرجة الحرارة التي عوملت بها العينات في الشكل (9) أن الاولى نقل كلما ارتفعت درجة حرارة المعاملة الحرارية .

الاستنتاجات :

من خلال مجمل العمل المنجز وإستنادا الى كثير من التفسيرات تم التوصل الى الاستنتاجات الآتية :

- 1- إن المعاملات الحرارية التي أجريت على الفحم النفطي العراقي أثرت بشكل مباشر في المتغيرات المتعلقة بالتحول البلوري وهي الحجم الحبيبي الصغير الذي كان له دور كبير في زيادة المساحة السطحية التي تتناسب عكسياً مع الحجم الحبيبي الذي يؤدي الى زيادة مساحة وحدة التعرض للطاقة الحرارية الفاعلة في عملية التبلور ومن خلال زيادة السعة الحرارية الداخلية للطاقة الحرارية والمعزولة موضعياً من خلال الحدود الحبيبية الكثيرة والمتناسبة عكسياً أيضاً مع الحجم الحبيبي .
- 2- إستعمال الرابط العضوي المكون من محلول السكر العالي المحتوى من الكربون وبالخاصة حلقات الكربون السداسية والتي تعد أساساً لبنية بلورة الكرافيت أو الكربون البلوري ساهم بشكل كبير في تحسين البنية البلورية والخصائص الكهربائية كتحصيل حاصل.

المصادر :

1. Sugar food Article Published in the WEB - [http://ar.wikipedia.org/wiki/Sugar food](http://ar.wikipedia.org/wiki/Sugar_food) (last visit at 21-7-2008).
2. جيمس. هـ. كاري، كلنن ف. هاندروك، " تكنولوجيا وتصفية البترول "، 1988 .
3. سلام حسين علي الحداد ، " تصنيع أقطاب الكرافيت ودراسة بعض الخواص الفيزيائية " ،

الجدول (1)

النسبة الوزنية %	المواد والعناصر المحتواة في الفحم النفطي
4.2	محتوى الكبريت
93	محتوى الكربون
2.2	محتوى الرماد
0.6	محتويات أخرى

الجدول (2)

الرمز	الحجم الحبيبي (μm)	الوزن (gm)
A	355	123
B	250	119
C	150	114
D	75	108

الجدول (3)

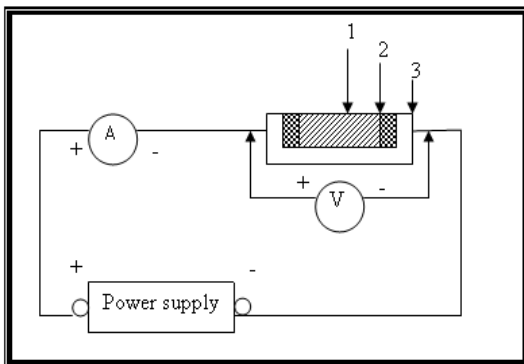
النموذج	الوزن (gm)	الحجم (cm^3)	الكثافة (gm/cm^3)	درجة الحرارة (c)	الزمن (hr)
A ₁	25	13	1.92	400	2
B ₁	25	13.1	1.91		
C ₁	25	12.9	1.93		
D ₁	25	13.2	1.89		
A ₂	25	13	1.92	600	4
B ₂	25	13.1	1.91		
C ₂	25	12.9	1.93		
D ₂	25	13.2	1.89		
A ₃	25	13	1.92	800	6
B ₃	25	13.1	1.91		
C ₃	25	12.9	1.93		
D ₃	25	13.2	1.89		
A ₄	25	13	1.92	1000	8
B ₄	25	13.1	1.91		
C ₄	25	12.9	1.93		
D ₄	25	13.2	1.89		

الجدول (4)

الزمن (hr)	درجة الحرارة (c)	الكتلة (%)	الكثافة (%)	النموذج
2	400	3.2	0.52	A ₁
		3.16	0.52	B ₁
		3.44	0.51	C ₁
		8.4	0.53	D ₁
4	600	19.32	1.04	A ₂
		22.28	1.05	B ₂
		24.12	1.52	C ₂
		27.48	1.06	D ₂
6	800	53.56	8.33	A ₃
		47.68	5.75	B ₃
		48.88	6.73	C ₃
		85.8	1.05	D ₃
8	1000	76.24	9.37	A ₄
		65.4	8.9	B ₄
		69.92	9.32	C ₄
		91.96	11.64	D ₄

جدول (5) يوضح الخصائص الكهربائية

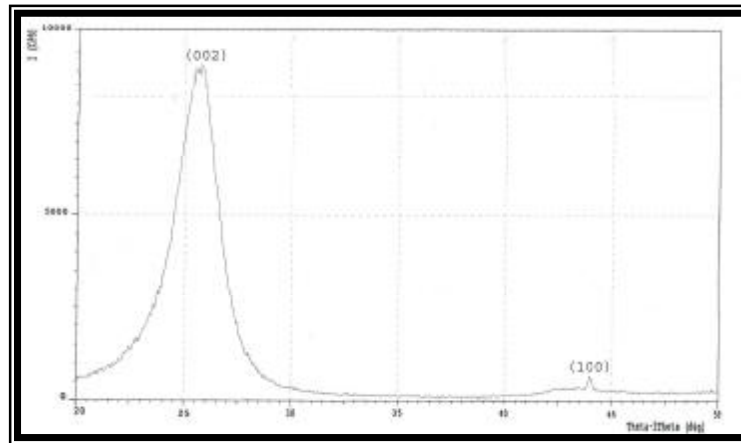
T (°c)	$\sigma (\Omega.cm)^{-1}$	$\rho (\Omega.cm)$	R (Ω)	العينة
0	0.142	7.037	6.06	A ₀
	0.143	6.991	6.02	B ₀
	0.179	5.558	5.10	C ₀
	0.214	4.671	4.23	D ₀
400	0.173	5.782	5.25	A ₁
	0.194	5.159	4.72	B ₁
	0.312	3.209	2.88	C ₁
	0.329	3.044	2.79	D ₁
600	0.192	5.207	4.69	A ₂
	0.247	4.054	3.62	B ₂
	0.429	2.329	2.17	C ₂
	0.482	2.073	1.89	D ₂
800	0.314	3.189	2.78	A ₃
	0.414	2.415	2.22	B ₃
	0.459	2.177	1.87	C ₃
	0.739	1.354	1.27	D ₃
1000	0.780	1.282	1.19	A ₄
	1.005	0.995	0.89	B ₄
	1.302	0.657	0.59	C ₄
	1.522	0.329	0.29	D ₄



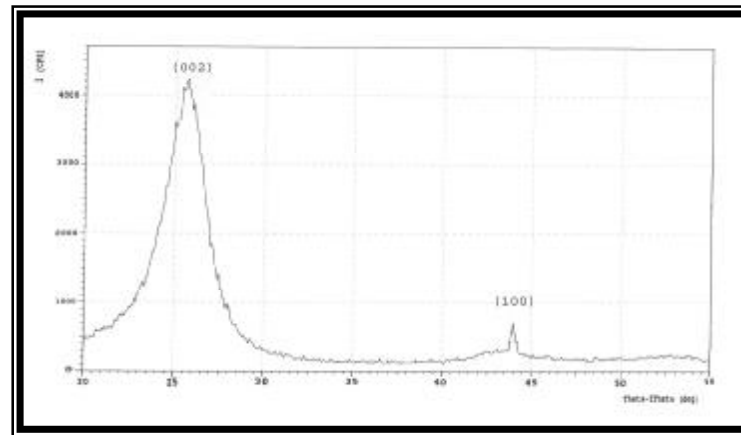
الشكل (2)



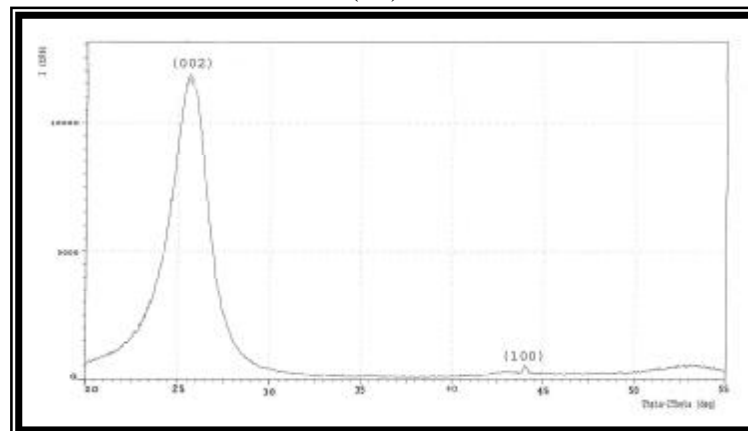
الشكل (1)



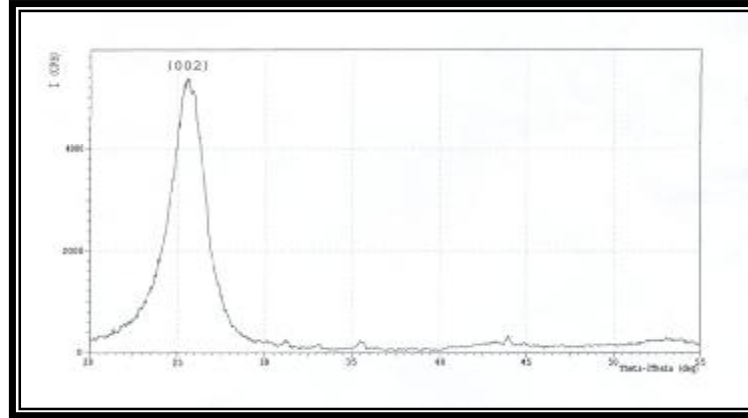
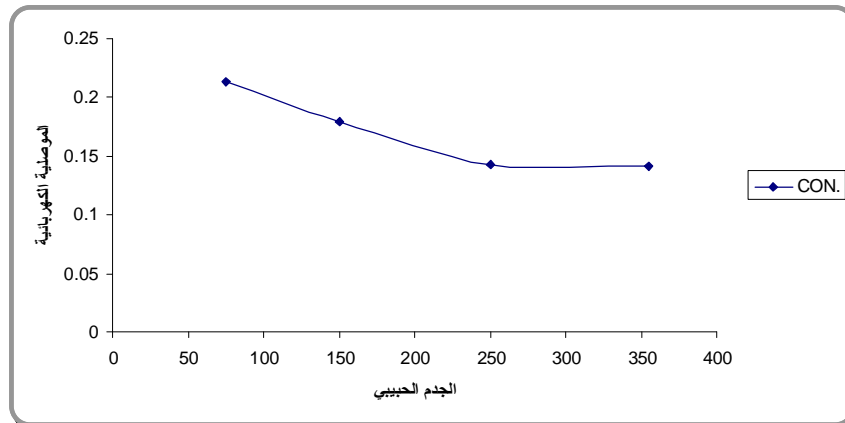
الشكل (3) العينة A₄



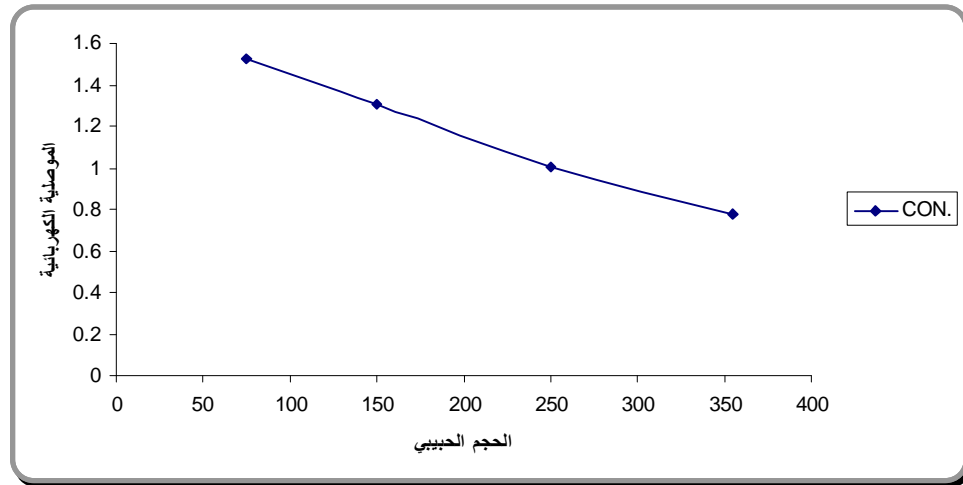
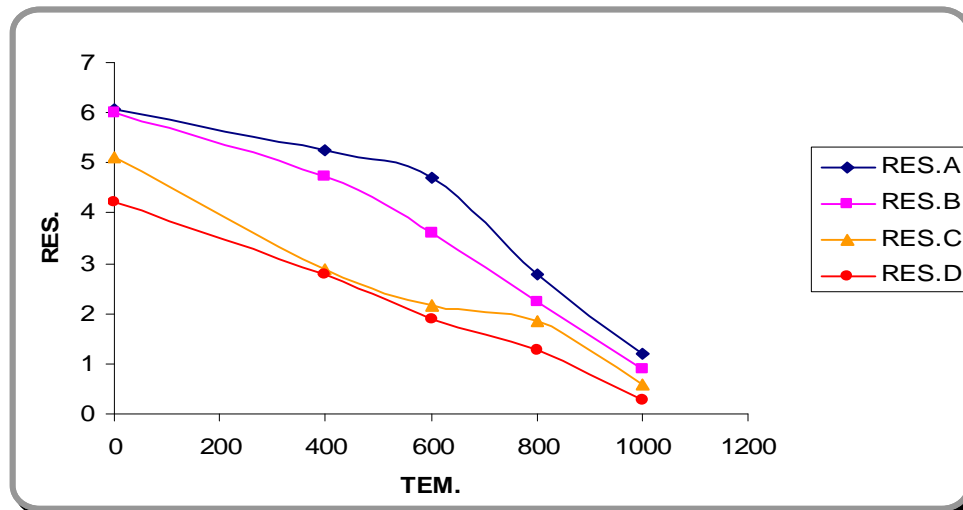
الشكل (4) العينة B₄



الشكل (5) العينة C₄

الشكل (6) العينة D₄

الشكل (7) يوضح العلاقة بين الموصلية الكهربائية والحجم الحبيبي للعينات غير المعاملة حرارياً

الشكل (8) يوضح العلاقة بين الموصلية الكهربائية والحجم الحبيبي للعينات المعاملة في 1000°C 

الشكل (9) يوضح العلاقة بين المقاومة الكهربائية ودرجة حرارة المعاملة الحرارية لأحجام حبيبية مختلفة من الفحم النفطي