کارگاه‌های آموزشی مرکز اطلاعات علمی

آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله

اصول تنظیم قراردادها

مقاله نویسی علوم انسانی

J. of Nuclear Sci. and Tech.
No. 31, pp. 19-28, 2004
Archive of SID
مجله علوم و فنون هسته‌ای
شماره ۳۱، صفحات ۲۸-۱۹، ۱۳۸۳

جداسازی ناخالصیها از کُک نفتی به روش اسیدشویی و بررسی تئوری اثرهای آن بر خواص گرافیت هسته‌ای

کاظم فاطمی*، فاطمه اهری هاشمی، سعید فتوره‌چیان، فخرالملوک فرحزادی
مرکز تحقیقات هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۱۳۳۹-۱۴۱۵۵، تهران-ایران

چکیده: در این کار پژوهشی، جداسازی ناخالصیهای یک نوع کُک نفتی به روشهای شستشوی حرارتی و فروشویی ستونی در محیط اسید نیتریک مورد بررسی قرار گرفته است. در این بررسی تأثیر چند پارامتر اساسی و مهم، از جمله دما، مدّت و اندازه دانه‌بندیها بر کاهش ناخالصیهای کُک و تأثیر فرایند شستشو بر ضریب سیمانی شدن کُک با قیر و بر عامل مسمومیت جذب نوترونی عناصر، مطالعه شده است. نتایج حاصل از آزمایشها نشان می‌دهند که در هر دو روش، با ریزتر شدن دانه‌بندیها و افزودن دما، بازده جداسازی ناخالصیها افزایش یافته است. ضریب سیمانی شدن کُک با قیر نیز به علّت تخریب ساختار کُک در روش شستشوی حرارتی کاهش یافته، ولی در فروشویی ستونی افزایش مشاهده شده است. در هر دو روش به علّت اینکه قسمتی از ناخالصیها از کُک خارج می‌شوند، از مقدار فاکتور مسمومیت کاسته شده و آن را برای ساخت گرافیت در کاربردهای هسته‌ای مناسب‌تر می‌کند. در این بررسی، روش فروشویی ستونی در مقایسه با شستشوی حرارتی، به سبب بهبود نسبی ضریب سیمانی شدن کُک، عدم نیاز به حرارت دادن و سهولت اجرا در مقیاس بزرگتر برای کاستن ناخالصیها از کُک مناسب‌تر تشخیص داده شده است.

واژه‌های کلیدی: کُک نفتی، شستشو، عامل مسمومیت جذب نوترونی، ضریب سیمانی شدن، گرافیت هسته‌ای، ناخالصی

The Impurities Removal from Petroleum Cokes by Acid Leaching and Theoretical Investigation of its Effects on Nuclear Graphite Properties

K. Fatemi*, F. Ahari Hashemi, S. Fatoorehchian, F. Farahzadi
Nuclear Research Center, AEOI, P.O. Box: 14155 -1339, Tehran - Iran

Abstract: In this research, the separation of impurities from calcined petroleum coke by heat leaching and column leaching in nitric acid medium was experienced. In this work, I) the influence of some principal parameters such as temperature, time and particle size on the separation efficiency, II) the influence of this process on the cementation coefficient. and neutron poisoning factor of the coke impurities were studied. The results of these experiments indicated that by decreasing the size particles and increasing the temperature in a long time, the efficiency separation of the elements will be increased. Also, the column-leaching process reduces the poisoning factor of the elements and improves the coke cementation coefficient. Additionally, the column leaching method is a more attractive due to: needs for less energy, needs more feasible to apply in a large scale, and easy removal impurities. Therefore, this method could be considered as economical aspect.

Keywords*: *petroleum coke, leaching, neutron poisoning factor, cementation coeff, nuclear graphite, impurity

* e-mail: fhashemi@aeoi.org.ir
تاریخ دریافت مقاله: ۸۲/۱۲/۲۵ تاریخ پذیرش مقاله: ۸۳/۶/۷

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه

کُک نفتی محصول فرایند کربنی کردن باقیماندهٔ تقطیر نفت خام، از جمله رزینها، آسفالتیتها و هیدروکربورهای آروماتیکی است. در این فرایند، به سبب خروج گازها و مواد فرّار، ساختار متخلخل کُک به وجود می‌آید. درجهٔ خلوص مواد اوّلیه، در به وجود آمدن ناخالصیهای فلزی و غیرفلزی در محصول (کُک) نقش اساسی دارند. ناخالصیهای اصلی در کُک معمولاً اکسیدهای آهن، آلومینیوم، سیلیس، سولفور کلسیوم، وانادیوم و سدیوم هستند [۱]. گوگرد اساسی‌ترین ناخالصی تعیین‌کنندهٔ نوع کاربرد کُک در صنایع است. علاوه بر ناخالصیهای موجود در مواد اوّلیه تهیّه کُک، خوردگی تجهیزات، عدم دقّت لازم در نگهداری اصولی کُک، و در برخی از موارد بکاربردن آب سخت در فرایند کُک‌سازی، معمولاً به عنوان منشأ اصلی پیدایش ناخالصیها در کُک شناخته شده‌اند [۲]. امروزه کُک، به عنوان مادّه اوّلیه اصلی در تولید گرافیت، کاربرد گسترده‌ای دارد. چون درجهٔ خلوص گرافیت در موارد حسّاس، مانند کاربردهای فضایی و هسته‌ای از اهمّیت ویژه‌ای برخوردار است، استفاده از کُک با درصد ناخالصیهای بالا، سبب انتقال اکثر ناخالصیها به گرافیت خواهد شد. بیشتر ناخالصیهای گرافیت تمایل زیادی به جذب نوترونهای آزاد شده از شکافت هستهٔ اتم اورانیوم ۲۳۵ دارند [۳]. بنابراین، در کاربردهای هسته‌ای، خلوص گرافیت و به تبع آن خالص‌بودن کُک بسیار اهمّیت دارد. در صنعت برای حذف ناخالصیهای گرافیت، از موادّ اوّلیه با درجهٔ خلوص بالا و یا از فرایند تخلیص با گاز استفاده می‌شود. عملیات تخلیص را علاوه بر روی محصول می‌توان بر روی کُک، مادّه اوّلیه تولید گرافیت، نیز انجام داد. برای کاستن ناخالصیهای کُک از روشهای شیمیایی و حرارتی و برای خالص‌سازی گرافیت از فرایندهای تخلیص حرارتی در دمای بیش از ۲۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و گازهای کلر و فلوئور استفاده می‌شود [٤ تا ۷]. پژوهشهای متعدّدی در مورد کاستن گوگرد و برخی عناصر سمّی از موادّ کربن‌دار دیگر، مانند زغال‌سنگ، به روشهای آذرکافت (پیرولیز) و شستشو انجام گرفته‌اند که پیش زمینهٔ این تحقیق را در مورد کُک نفتی فراهم کرده‌اند [۸ تا ۱۲]. هدف این تحقیق، تلاش برای دستیابی به روش‌شناسی ساده‌ای به منظور کاستن تراز ناخالصیها در کُک و بهبود کیفیت آن برای ساختن گرافیت هسته‌ای است. آزمایشهایی با استفاده از روشهای اسیدشویی (حرارتی و ستونی) بر روی یک نوع کُک نفتی کلسینه انجام گرفته‌اند. اساس این آزمایشها بر این فرضیه متّکی است که کُک نیز مانند زغال‌سنگ و جامدات دیگر کربن‌دار دارای خلل و فُرجهایی است که در فرایند شستشو از قوانین انتقال جرم در یک محیط متخلخل پیروی می‌کند.

۲- مواد و روشها

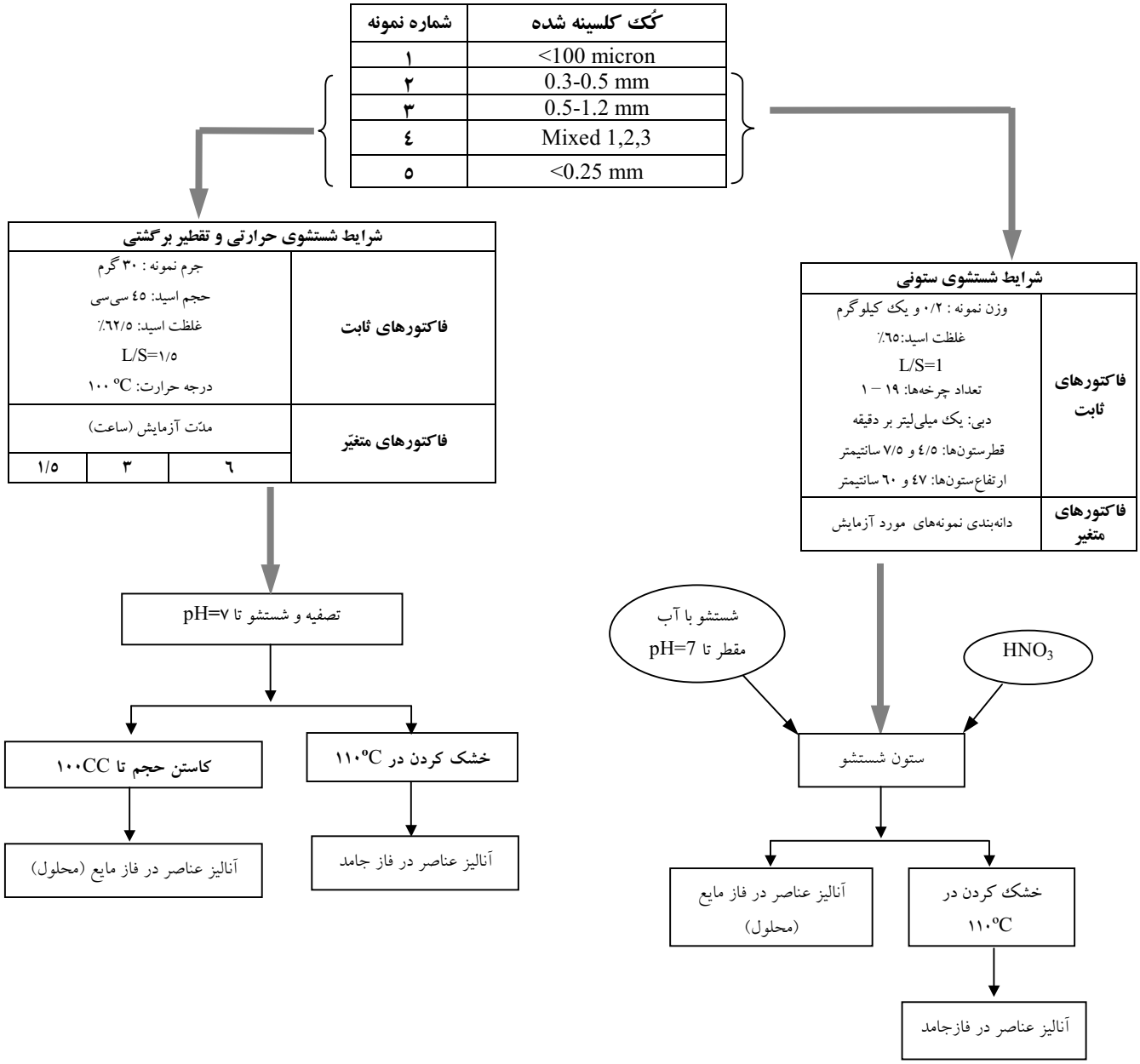
مرحلهٔ نخست این کار، تهیّه نمونه‌های کُک به مقدار کافی با دانه‌بندیهای ۱/۲ mm – ۰/۵ mm، ۰/۵ mm – ۰/۳ mm، ۰/۲۵ mm> و ۱۰۰μm> و مخلوطی از ترکیب سه نمونه اول به ترتیب با ۲٦/۱٪، ۱۹٪، ٥٤٪ از این دانه‌بندیهای کُک مورد آزمایش بود. در این بررسی برای جداسازی ناخالصی‌ها از کُک نفتی که به دو روش شستشوی حرارتی با عمل تقطیر برگشتی و شستشوی ستونی به طور جداگانه انجام گرفت، از۳۰ گرم نمونه برای عملیات شستشوی حرارتی در یک بالن ته صاف و نمونه‌های ۲۰۰ گرمی در ستونهای کوچک و یک کیلوگرم نمونهٔ مخلوط در ستون بزرگتر استفاده شده است. نحوهٔ انجام آزمایشهای هر دو روش در شکل ۱ نشان داده شده است. برای تعیین مقادیر ناخالصی در نمونه‌های کُک، روشهای آنالیز NAA[۱] وAAS[۲] (برای آنالیز عناصر در فاز جامد و محلول)، از روش ثقل‌سنجی (گراویمتری) و دستگاه Leco[۳] برای تعیین سولفور استفاده شده است. برای تعیین درصد سیمانی‌شدن کُک از دانه‌بندی کوچکتر از ۰/۲۵ mm قبل و بعد از عملیات شستشو استفاده شده که با قیر مشخّصی برای انجام دادن آزمایشها مخلوط شده است [۱۳]. تأثیر برخی پارامترها روی بازده جداسازی ناخالصیها نیز در ادامهٔ آزمایشها بررسی شده است.

۳- بحث درباره یافته‌ها و نتایج

آزمایشهای انجام شده برای جداسازی ناخالصیهای کُک با روشهای مختلف آنالیز، نتایج جدولهای ۱ و ۲ را در فاز جامد و شکلهای ۲ و ۳ و ٤ را در فاز مایع در بر داشته است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ ـ مراحل جداسازی ناخالصیها از کُک نفتی کلسینه شده به روشهای شستشوی اسیدی

جدول ۱- تعیین غلظت عناصر در کُک کلسینه شده به روشهای مختلف

عناصر / روش	Zn	Mg	Mn	Al	K	Ba	V	Ca	Fe	Cr	Co	Cl	As	Eu	La	Na	Sb	Sc
NAA, ppm	۹۱۰	۳۳٦	۲۱	۱۱۹۰	۱۰۱	۳٦	٤٤٥	٦۱۸	۱۱۹۰	۱۸۹	٦	٤٥	٦	۰/۰۱	۰/۳	۳٦۰	۰/٥	۰/۱۲
SD	۱٥	۲۱	۱/٦	٦۰	٥	۳	٥	٤۲	٥۰	۳	۰/۳	٥	۱	۰/۰۰۲	۰/۱	۱۰	۰/۰۳	–

عناصر / روش	Zn	Mg	Mn	Al	K	Ba	V	Ca	Fe	Cr	Co	Cu	Ni	Cd	Sr	Pb	Li
AAS, ppm	۸۳۳	۳۲۰	۱٦	۲۱۸۱	۱۳٤	۷۷	۳۹۸	۷۳٦	۱۲۳۲	۱۳۲	۱	٦۸	۱۱٤	۲/۱	۸/۸	۱۸۹	۰/۲

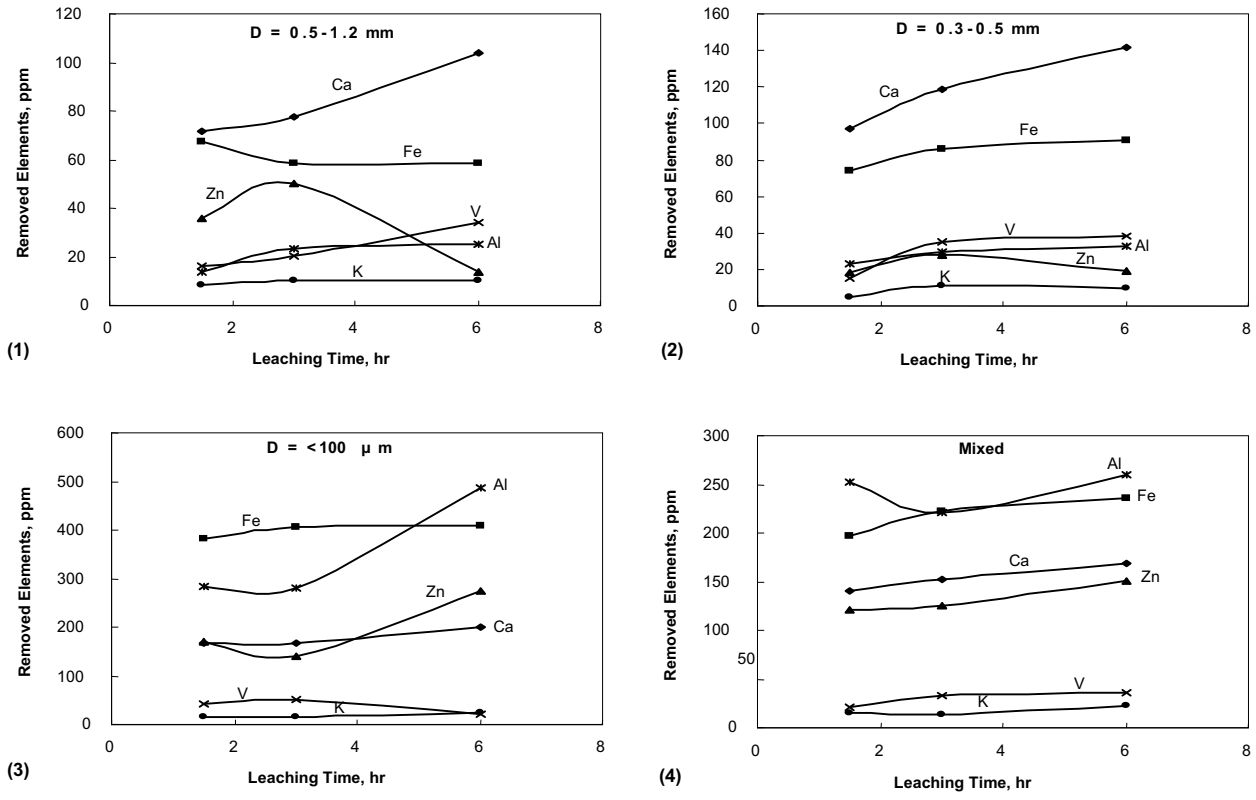
عناصر / روش	S
Leco, %	۱/۸
%، گراویمتری	۱/۹

www.SID.ir

Archive of SID

جدول۲- غلظت عناصردرنمونه کُک اولیه و کُک شسته شده ($<100\mu m$) به روش آنالیز هسته ای NAA

عناصر	وزن عناصر در ۳۰ گرم نمونه کُک قبل از شستشو (گرم $\times 10^{-6}$)	وزن عناصرباقی مانده درکُک بعد از۶ ساعت شستشوی حرارتی (گرم $\times 10^{-6}$)	درصد جداسازی (٪)
Fe	۵۹۷۰۰	۹۰۰۰	۸۵
Al	۳۵۷۰۰	۱۰۲۰۰	۷۱/٤
Zn	۲۷۳۰۰	۲۲۵	۹۹/۲
Ca	۱۸۵٤۰	۱۸۳۰	۹۰/۱
V	۱۳۳۵۰	۱۳۲٦۰	۰/٦
Na	۱۰۸۰۰	٤۸۹۰	۵٤/۷
Mg	۱۰۰۸۰	۳۱۵۰	٦۸/۷
Cr	۵٦۷۰	۱۱۱۰	۸۰/٤
K	۳۰۳۰	۲۰۷۰	۳۱/٦
Cl	۱۳۵۰	۲۷۰	۸۰/۰
Ba	۱۱۷۰	٤۹۵	۵۷/۷
Mn	٦٤۲	۷۸	۸۷/۸
Co	۱۸۳	۷۲	٦۰/٦
As	۱۸۰	۷۵	۵۸/۳
Sb	۱۳/۸	۱۰/۲	۲۳/۸
La	۹/۸	٤/۵	۵۲
Sc	۳/۷	۱/۸	۵۰/۵
Eu	۰/۲۷	۰/۲۱	۲۲/۲



شکل ۲- پارامترهای مؤثّر در جداسازی ناخالصی‌ها از کُک نفتی با روش شستشوی حرارتی

www.SID.ir

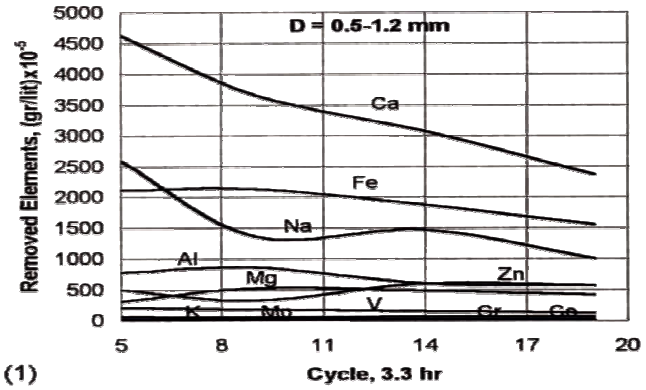
Archive of SID

۳-۱ بررسی اثر مدّت شستشو بر بازده جداسازی عناصر

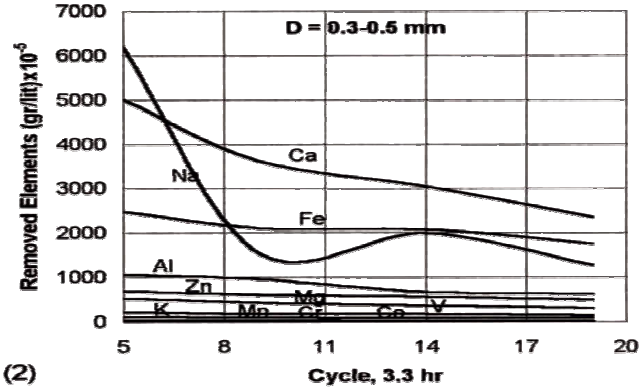
مدّت مجاورت کُک با اسید و طولانی شدن آن عامل مؤثّری بر بازده جداسازی عناصر است. اثر این عامل بر روی دانه‌بندیهای مختلف نمونهٔ کُک در مورد شستشوی حرارتی در شکل ۲ نشان داده شده است. در روش فروشویی ستونی مدّت لازم، از عواملی مانند غلظت اسید، دانه‌بندی و طرز توزیع عناصر در کُک تأثیرپذیر است. از لحاظ نظری، مدّت بهینهٔ فروشویی در حالت ایده‌آل نامحدود است. نتایج تجربی نشان می‌دهند که با افزایش مدّت فروشویی، همواره از غلظت عناصرکاسته می‌شود و به تدریج بازده جداسازی افزایش می‌یابد (نتایج حاصل در شکل ۳ مؤیّد زمان بهینه در این روش نیست).

۳-۲ بررسی تأثیر اندازه ذرّات بر بازده جداسازی عناصر

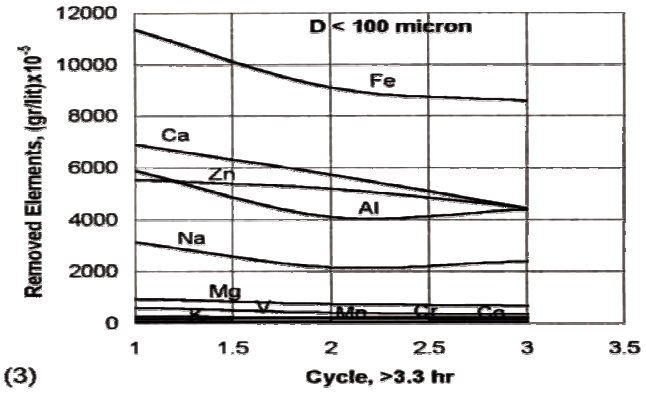
بررسی نتایج نشان می‌دهد که خُردکردن کُک در بازده جداسازی برخی از عناصر بسیار مؤثّر است، زیرا با ریزترشدن ذرّات کُک در واقع بخشی از حفره‌های بسته هم باز می‌شوند و حجم تخلخل‌ها افزایش یافته و سطح آزاد بیشتری از ذرّات کُک در تماس با اسید قرار می‌گیرد، در نتیجه بازده جداسازی برخی عناصر، بطور چشم‌گیری افزایش می‌یابد. نمودارهای شکل ٤ تاثیر اندازه دانه‌بندیها را بر بازده جداسازی عناصر نشان می‌دهد. بیشترین درصد بازده جداسازی عناصر (از روی غلظت آنها در محلول) در دانه‌بندیهای زیر صد میکرون بدست آمده است.



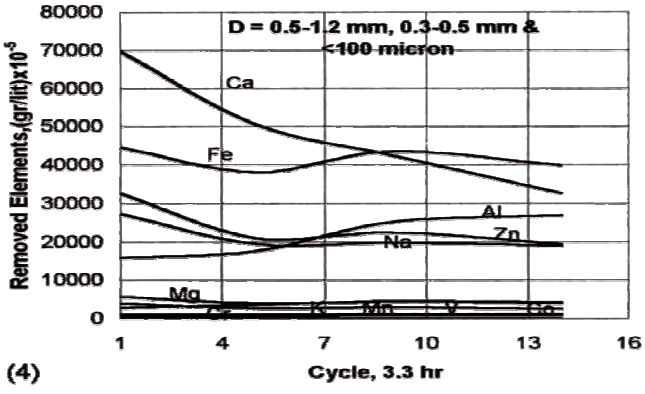
(1)



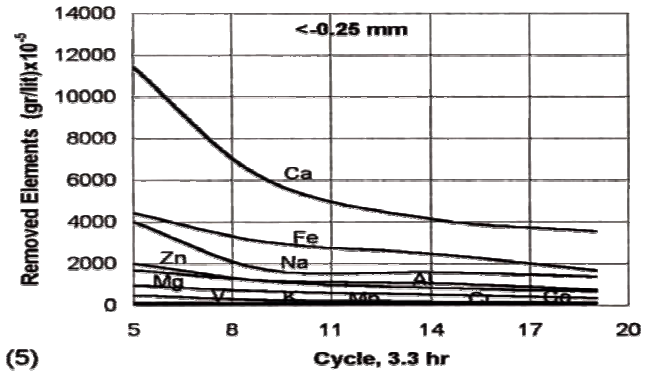
(2)



(3)



(4)



(5)

Elements	Content gr/0.2 Kg	Content gr/1 Kg
Fe	0.3980	1.9900
Ca	0.1472	0.7360
Al	0.2380	1.1900
Zn	0.1820	0.9100
Na	0.0720	0.3600
Mg	0.0672	0.3360
V	0.0890	0.4450
K	0.0202	0.1010
Mn	0.0043	0.0215
Cr	0.0378	0.1890
Co	0.0012	0.0061
Chart No.	**1,2,3,5**	**4**

شکل ۳ – پارامترهای مؤثّر در جداسازی ناخالصی‌ها از کُک نفتی به روش شستشوی ستونی

www.SID.ir

Archive of SID

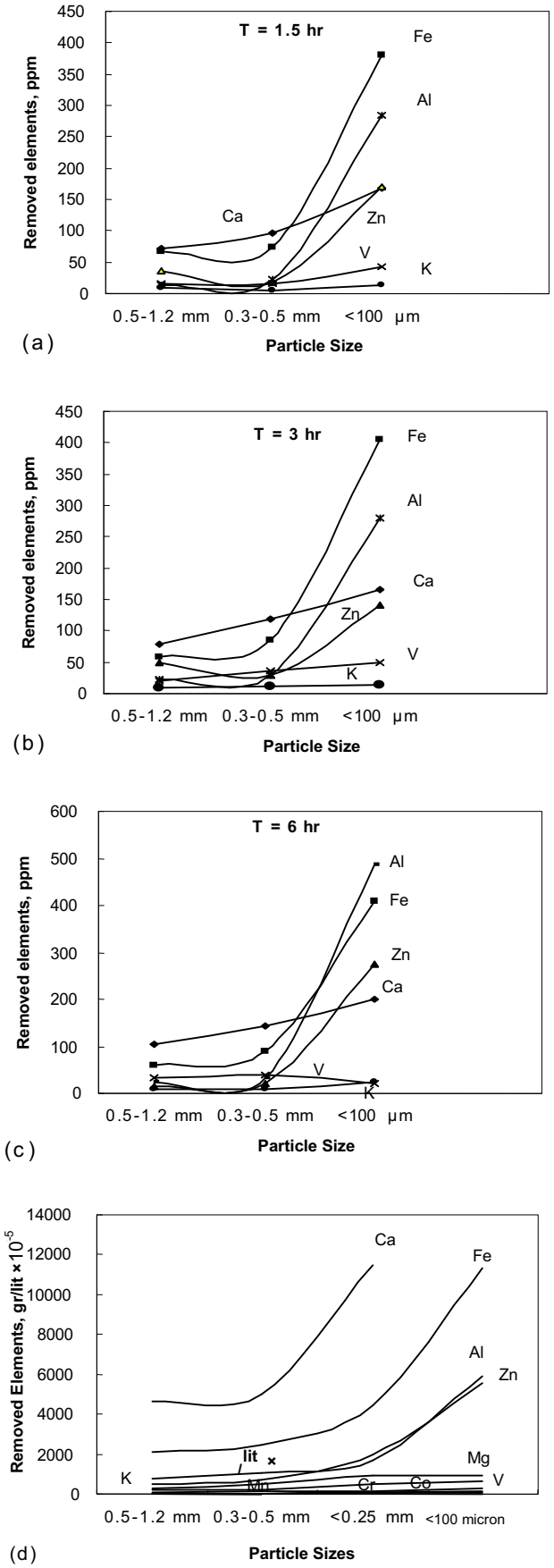
در مقابل، در این دانه‌بندی سرعت عمل صاف‌کردن کم و در نتیجه خروج محلول از ستون برخلاف دانه‌بندیهای درشت‌تر بسیار طولانی می‌شود، بطوریکه فرایند فروشویی ستونی تنها با ۳ چرخهٔ کاری که معادل ۱۹ چرخهٔ کاری برای سایر دانه‌بندیها است پیشرفت داشته است. برای رفع این مشکل، اختلاط دانه‌بندیهای درشت‌تر با دانه‌بندیهای زیرصد میکرون صورت گرفته و فرایند را برای یک کیلوگرم مخلوط کُک، با سرعت مطلوب تا ١٤ چرخه پیش برده است. (منحنی‌های شکل ۳ را مشاهده کنید)

۳-۳ بررسی تأثیر نسبت مایع به جامد (L/S) بربازده جداسازی عناصر

عواملی که نسبت مایع به جامد را در فرایند فروشویی ستونی تغییرمی‌دهند، به طور کلّی عبارتند از تمایل نمونه به جذب محلول، تبخیر فیزیکی محلول، مواد مصرف‌کنندهٔ اسید در نمونه در طیّ فرایند و حجم نمونه‌های انتخاب شده برای آنالیز. بررسی‌ها نشان می‌دهند که با ریزترشدن دانه‌بندیهای کُک، درصد جذب فیزیکی محلول افزایش می‌یابد و با ثابت نگه‌داشتن حجم محلول اوّلیه (به دلیل کافی بودن اسیدیته) و انتخاب نمونه برای آنالیز، نسبت مایع به جامد در فرایند فروشویی ستونی برای دانه‌بندیهای مختلف کُک با دامنه‌ای از ۰/۵ تا ۱ میلی‌متر انجام شده است. نسبت L/S کمتر از ۱ در این بررسی به علّت این که غلظت عناصر کم مقدار را در محلول مورد آنالیز، در محدودهٔ دقّت روش اندازه‌گیری قرار می‌دهد، توجیه‌پذیر است. به هرحال نتایج حاصل فاقد ساز و کار توجیه‌کنندهٔ نقش مؤثّر ارتباط L/S بر بازده جداسازی عناصر حاصل از فروشویی است.

۳-٤ ارزیابی فرایندهای شستشو بر تغییرات ضریب سیمانی‌شدن کُک

آزمایشهایی بر روی نمونه کُک با دانه‌بندی کوچکتر از ۰/۲۵ mm، برطبق استانداردGOST انجام گرفت. نتایج حاصل در جدول ۳ نشان می‌دهد که در شستشوی حرارتی، به علّت این که احتمالاً دیوارهٔ میان خلل و فرج کُک، تخریب شده، ضریب سیمانی‌شدن کُک به شدّت کاهش می‌یابد. امّا در شستشوی ستونی، پدیدهٔ تورم[٤] در نمونه‌ها مشاهده نشده و ضریب سیمانی‌شدن به میزان ۲٪ نیز بهبود نشان داده است.



شکل ٤ ـ تأثیر اندازه ذرّات کُک بر بازده جداسازی عناصر به روش شستشوی حرارتی (a,b,c) و در چرخه‌های اوّلیه در فروشویی ستونی(d)

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۳ ـ بررسی درصد تغییرات ضریب سیمانی‌شدن ($\Delta K\%$) کُک مورد آزمایش

ردیف آزمایش	قبل از فرایند شستشو $\Delta K\%$	بعدازفرایند شستشوی حرارتی $\Delta K\%$	بعد ازفرایند شستشوی ستونی $\Delta K\%$
۱	۱۳/٤۲	٤/۳٦	۱٥/۷۲
۲	۱۲/٤۸	٦/۱٥	۱٤/۷٤
۳	۱۳/۷٤	٥/۸	۱٤/٦۲

۳-٥ ارزیابی فرایند شستشوی ستونی بر تغییرات فاکتور سمّی‌شدن جذب نوترونی عناصر موجود درکُک

تأثیر ناخالصی‌ها بر جذب نوترونی گرافیت را می‌توان با تعریف فاکتور سمّی‌شدن برای سهم هر ناخالصی و غلظت آن، از رابطهٔ زیر حساب و مقایسه کرد و مورد ارزیابی قرارداد [۱٤].

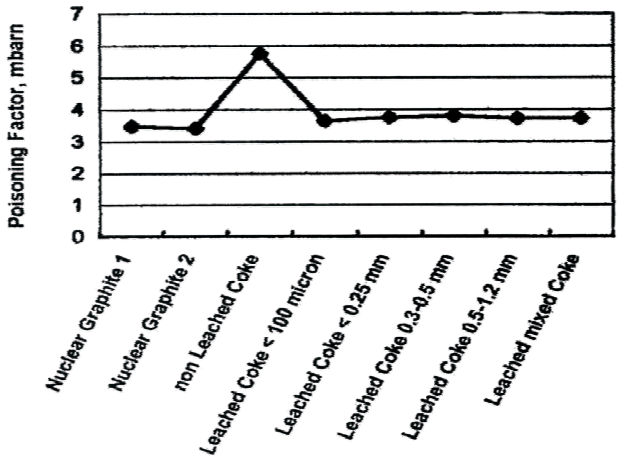
$$\delta_a = ۳/٤ \times [\ ۱ + ۰/۰۱\ (\Sigma C_i \ .\ F_i)\ ]$$

عوامل مؤثّر در کاهش یا افزایش این فاکتور را می‌توان در میزان سطح مقطع مؤثّر جذب نوترون، غلظت عناصر و درصد فراوانی آنها در نمونه جستجو نمود. در این بررسی، اثر فرایند شستشوی ستونی بر کاهش غلظت تعدادی از عناصر مشترک مانند Sb, Na, Co, La, Cr, Fe, K, Ba, Zn, Ca, Sc در نمونه‌های کُک اوّلیه وکُک‌های شسته شده و دو نوع گرافیت هسته‌ای، که با روش NAA آنالیزشده‌اند، مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته است. نتایج مندرج در جدول ٤ نشان می‌دهند که حداکثر، ۲/۰٥٤٥٥ میلی‌بارن و ۰/۰۸٦۲ ppm بور معادل، براساس غلظت این عناصر از فاکتور سمّی‌شدن جذب نوترونی در عملیات فروشویی از کُک کاسته شده است. نمودار شکل ٥ که بر اساس بخشی از نتایج مندرج در جدول ٤ رسم شده است، تأثیر فرایند شستشوی ستونی را بر کاهش میزان ناخالصیهای کُک و در نتیجه کاهش عامل مسمومیت جذب نوترونی تعدادی از عناصر را تا حدّ مجاز در گرافیت‌های هسته‌ای نشان می‌دهد.

نتایج مبتنی بر کارهای تجربی نشان می‌دهند که سطح غلظت ناخالصیهای فلزی در نمونه‌های کُک مورد آزمایش به طور قابل توجّهی از۲۲٪ تا ۹۹٪ کاسته شده و مقدار گوگرد، به عنوان مهمترین ناخالصی کُک، به مقدار ۱٤٪ به وسیلهٔ شستشوی حرارتی و ۹٪ توسط فروشویی ستونی از کُک خارج شده است. با وجود جداسازی گوگرد، چنین به نظر می‌رسد که نتیجهٔ قابل قبولی نسبت به مقدار اوّلیه به دست نیامده است و مؤیّد آن است که اکثر اتمهای گوگرد در کُک گیراندازی شده‌اند.

پارامترهای مختلفی، بسته به نوع عملیات شستشو، ممکن است در عمل جداسازی مؤثّر باشند. از جمله: غلظت محلول شوینده، دانه‌بندی مورد استفاده، مدّت آزمایش، دما، تحرّک بستر واکنش، قابلیت نفوذپذیری وخاصیت پایداری کُک در برابر اسید. در بررسی واکنش‌های جداسازی مشخص شد که قسمت عمدهٔ جداسازی عناصر از کُک، در شستشوی حرارتی، در ۱/٥ ساعت اوّلیه و در شستشوی ستونی در نخستین چرخه اتفاق می‌افتد. این مورد ممکن است به سبب جذب سطحی بخشی از عناصر در کُک، قدرت شویندگی اسید نیتریک و درجهٔ آزادی عناصر باشد. علاوه بر کاهش سطح غلظت ناخالصیها در اثر این تغییر حالت، از غلظت کربن نیز در شستشوی حرارتی بیشتر از فروشویی ستونی، به ویژه در دانه‌بندیهای زیر صد میکرون، کاسته شده است. کاهش وزن کربن در دانه‌بندیهای درشت‌تر کمتر دیده شده است.

به طور وضوح می‌توان تأثیر مثبت فرایند شستشوی ستونی را به عنوان نوعی روش‌شناسی ساده و مؤثّر برای بهبود کیفیت کُک از نقطه‌نظر خروج عمده ناخالصیهای فلزی تلقی نمود. به هرحال، گرچه مقدار ناخالصیهای جداشده ممکن است بسیار ناچیز باشد ولی اثر تعیین‌کننده‌ای در بهبود کیفیت گرافیت تولیدی دارد. تأثیر منفی حضور این عناصر را می‌توان در جذب نوترونهای لازم برای واکنش‌های هسته‌ای زنجیره‌ای و تضعیف خواص فیزیکی گرافیت مشاهده کرد.



شکل ٥ ـ مقایسه فاکتور سمّی‌شدن یازده عنصرمشترک در دو نمونه گرافیت هسته‌ای و نمونه‌های کُک اوّلیه و شسته شده به روش فروشویی ستونی با روش آنالیز NAA

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ٤ ـ محاسبه فاکتور سمّی‌شدن جذب نوترونی عناصر و عنصر بور معادل از روی غلظت عناصر مربوطه در گرافیت‌های هسته‌ای، کُک و کُک‌های شسته شده به وسیلهٔ شستشوی ستونی با روش آنالیز هسته‌ای NAA

شماره ردیف نمونه‌ها	عناصر	گرافیت هسته‌ای(۱) ppm	گرافیت هسته‌ای (۲) ppm	کُک شسته نشده ppm	غلظت عناصر در دانه‌بندیهای مختلف کُک‌های شسته‌شده (ppm)				
					<100 micron (A)	< 0.25 mm	0.3 – 0.5 mm (B)	0.5 – 1.2 mm (C)	Mixed (A,B,C)
1	Zn	2.4 ± 1.0	<0.72	910± 15	2.5± 0.5	38.7± 2.5	2.8± 0.2	1	4.3± 0.2
2	K	<44.54	<8.74	101± 5	56± 12	82± 17	90± 12	92± 13	76± 15
3	Ba	<1.18	8.75	39± 3	21± 2	22± 3	28± 4	28± 4	21± 3
4	Fe	80.5 ± 4	63.6±	1990± 50	190± 15	299± 14	347± 16	255± 12	244± 12
5	Cr	0.43 ± 0.021	8.24± 0.1	189± 3	0.9± 0.02	1.8± 0.2	1.5± 0.1	1± 0.1	1.4± 0.3
6	As	0.073 ± 0.006	0.0247± 0.004	6± 1	3± 0.5	3.2± 0.1	2.9± 0.1	3.2± 0.1	3.1± 0.1
7	Co	0.012 ± 0.004	0.448± 0.01	6.1± 0.3	3.8± 0.2	3.3± 0.1	5.1± 0.2	3.2± 0.1	2.7± 0.1
8	La	<3.73	0.11± 0.01	0.31± 0.04	0.15± 0.03	0.19± 0.02	0.15± 0.02	0.17± 0.03	0.17± 0.02
9	Na	2.6 ± 0.2	0.62± 0.1	360± 10	190± 8	339± 14	309± 12	315± 12	308± 12
10	Sb	0.0068± 0.001	<0.02	0.46± 0.03	0.27± 0.02	0.012± 0.002	0.01	0.01	0.17± 0.02
11	Sc	0.0014± 0.005	0.0752± 0.001	0.123± 0.006	0.073± 0.004	0.066±	0.038± 0.03	0.041± 0.007	0.041± 0.003
یازده عنصر	**PF, mbarn* EB, ppm**	**3.4755 0.14071**	**3.4135 0.1382**	**5.7639 0.2333**	**3.6285 0.1469**	**3.7501 0.1518**	**3.7980 0.1538**	**3.7186 0.1505**	**3.7094 0.1502**
12	Ca			618± 12	143± 15				
13	Al			1190± 60	540± 30				
14	Cl			45± 5	16± 2				
15	Mg			336± 21	259± 32				
16	Mn			21.4± 1.6	5.3± 0.1				
17	V			445± 15	400± 12				
18	Eu	<0.00237	0.0115± 0.0012	0.009± 0.002	0.007±0.002				
19	Sm	0.000305±	0.0566± 0.001			0.037± 0.006	0.038± 0.006	0.041± 0.007	0.034± 0.006
20	Br	0.0318±	0.0217± 0.003			0.58± 0.06	0.71± 0.08	0.78± 0.08	0.54± 0.06
21	Ce	<0.0083	0.21± 0.01			0.26± 0.05	<0.1	<0.1	<0.1
22	Ni					223± 15	334± 22	215± 1	235± 15
23	Th	<0.012	0.0297± 0.004			0.035± 0.01	<0.02	<0.02	<0.02
24	Tb	<0.00518	0.00373± 0.0015						
25	Hf	0.0322± 0.002	0.039± 0.002						
26	Ta	<0.0115	0.0184± 0.003						
27	U	<0.014	0.029± 0.005						
28	W	2.04± 0.1	0.0033						
29	Yb	0.01	0.016± 0.003						
30	Sr	<3.52	3.29± 0.1						
31	Zr	1.7± 0.5	1.52± 0.5						
32	Mo	1.69	16±1.0						
33	Cs	0.007±0.003	<0.008						
34	Rb	<0.184	0.17						
تما م عناصر	**PF, mbarn* EB, ppm**	**3.48082 0.14092**	**3.4851 0.1411**	**6.383 0.2584**	**4.3886 0.1777**	**3.7674 0.1525**	**4.1167 0.1667**	**3.9241 0.1589**	**3.9337 0.1593**

* PF: Poisoning Factor , EB: Equivalent Boron

www.SID.ir

Archive of SID

٤- نتیجه‌گیری

با مطالعه تعدادی از روابط تأثیرگذار بر کیفیت کُک و کاربرد آن در ساخت گرافیت هسته‌ای، مانند نوع ناخالصیها، غلظت، سطح مقطع جذب نوترونی، تغییرات ساختاری کُک متأثّر از نوع فرایند شویندگی و بازده جداسازی، می‌توان صحّت و دقّت روشهای اندازه‌گیری در این پژوهش را نوعی روش‌شناسی تجربی دانست که بر پایه نظریهٔ خاص تنظیم و ارائه شده است. در این بررسی مشخّص شد که با مطالعه رفتار هیدرومتالوژی کُک نفتی کلسینه شده به روش شستشوی اسیدی، می‌توان قسمتی از ناخالصیهای کُک را به روش فروشویی ستونی حذف کرد و کیفیت کُک را بالا برد. علاوه بر این اندازه بهینهٔ دانه‌بندیها، بازده، مدّت جداسازی هر عنصر و مشکلات فرایندی هرگونه دانه‌بندی را جداگانه یا در مجموعه‌ای از دانه‌بندیهای مشخّص مورد بررسی دقیق قرار داد. همچنین تأثیر ویژهٔ آنها را بر جداسازی عناصر بطور مستقیم و براساس خواص گرافیت هسته‌ای به وسیلهٔ بررسی عامل مسمومیت جذب نوترونی، غلظت هریک از عناصر را به طور غیرمستقیم، برآورد نمود. این بررسی نشان می‌دهد که بسته به نوع عملیات و وضعیت قرارگرفتن عنصر در کُک، تراز غلظت ناخالصیها کاهش می‌یابد و برای عناصری که احتمالاً در شبکه بلوری قرار دارند و یا از اجزای ساختار کُک هستند بازده قابل توجّهی حاصل نمی‌شود. طولانی شدن مدّت آزمایش، حرارت و ریزتر شدن دانه‌های کُک، در فرایند شویندگی عوامل مرتبط و مؤثّری در بازده جداسازی بهتر محسوب می‌شوند. در عملیات شستشوی حرارتی، هرچند بازده جداسازی عناصر بیشتر است، امّا ساختار کُک تخریب شده و در نتیجه ضریب سیمانی‌شدن آن کاهش می‌یابد، بنابراین، برای ساخت گرافیت هسته‌ای مناسب نخواهد بود. در مقابل، این ضریب به وسیلهٔ فروشویی ستونی بهبود می‌یابد. فروشویی ستونی به لحاظ عدم نیاز به انرژی حرارتی، قابلیت اجرا در سطح بزرگتر و سهولت کاربری در بررسی رفتار هیدرومتالوژی کُک، بهترین روش جداسازی عناصر ناخالص از کُک تشخیص داده شده است. چون به وسیلهٔ فروشویی ستونی، درصد قابل توجّهی از عناصر جاذب نوترون از کُک حذف می‌شوند، این روش را می توان احتمالاً جایگزین فرایند حرارتی تخلیص گرافیت کرد. در این مطالعه، دو روش شستشو تأثیر قابل توجّهی بر کاستن گوگرد کُک نداشته‌اند. در دانه‌بندیهای زیر صد میکرون، به علّت بسته‌شدن بستر عبور جریان، سرعت خروج محلول شوینده بسیار کم می‌شود، ولی با مخلوط کردن دانه‌بندیهای ریز و درشت کُک، سرعت محلول خروجی مطلوب‌تر شده است. با درشت‌تر شدن دانه‌بندیها، عامل مسمومیت جذب نوترونی عناصر باقی‌مانده در کُک‌های شسته شده، به دلیل کاهش بازده جداسازی در دانه‌بندیهای درشت‌تر، افزایش نشان می‌دهد که مؤیّد تأثیر اندازه ذرّات بر بازده جداسازی نیز می‌باشد.

پی‌نوشت‌ها:

۱- Neutron Activation Analysis

۲- Atomic Absorption Spectroscopy

۳- Instrumental Sulphur Analysis

٤- Puffing

www.SID.ir

Archive of SID

References:

1. V. B. Guthrie, "Petroleum products handbook," Section 14, McGraw Hill, New york, 14/1 – 14/20 (1960).

2. Yu. Abyzgil, "Factors affecting the ash content of crude oil cokes," Neft Gaz , **11**, **9**, 46 – 50 (Abstract) (1968).

3. W. Delle, k. Koizlik, H. Nikel, "Graphitic materials for use in nuclear reactors," Karl Thiemig AG, Germany (1983).

4. W. j. Metrailer, (to Esso Research and Engineering), "Coke of low metal content from fluid. coking of heavy petroleum residual oils," US **3,** 226, 316 (Abstract), (Dec. 28, 1965).

5. Yu. Abyzgil, "Low temperature method for deashing petroleum coke," TOP1. Masel, **15, 4,** 27-9 (Abstract) (1970).

6. Aluminum Laboratories, "Treatment of carbonaceous material with chlorine," British, 716, 718 (Abstract) (Oct. 13, 1954).

7. T. Noguchi, (to Showa Denko), "Purification of carbon by heating at above 2700ºC with fluorides of alkali metal or alkaline earth metal," Japanese, 38 – 9558 (Abstract) (June 19, 1963).

8. A. Moran, "Biodesulphurization as a complement to the physical cleaning of coal," Fuel **82**, 1058 – 1090 (2003).

9. P. Prasassarakich, "Supercritical desulfurization of low rank coal with ethanol / KOH," Fuel processing Techno Log **1667**, 1- 10 (2003).

10. P. Borthakur, "Effect of leaching high sulfur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur," Fuel **82**, 783 – 788 (2003).

11. S. Karaca, "Desulfurization of turkish lignite at various gas atmospheres by pyrolysis," Fuel **82**, 1509- 1516 (2003).

12. L. B. Sukla, "Bacterial removal of sulphur from three different coals," Fuel **80**, 2207 – 2216 (2001).

13. ف. اهری هاشمی، ک. فاطمی، "تعیین ضریب سمنتاسیون کُک نفتی و قیر قطران زغال سنگ و تأثیر آن در بهبود خواص گرافیت،" دومین همایش بین المللی نفت وگاز و پتروشیمی تهران (۱۳۷۹).

14. R. E. Nightingale, "Nuclear graphite," Academic press (1962).

www.SID.ir

کارگاه‌های آموزشی مرکز اطلاعات علمی

آموزش مهارت های کاربردی در تدوین و چاپ مقاله

اصول تنظیم قراردادها

مقاله نویسی علوم انسانی