

تحديد الكبريت وبعض العناصر الثقيلة في الكوك

الدكتور محمد معروف *

(قبل للنشر في 2003/8/27)

□ الملخص □

تمّ تحديد محتوى الكبريت الحرّ وبعض العناصر الثقيلة (Se, Cu, Zn, Hg, As, Cr, pb) في الكوك الناتج عن مخلفات الصناعة النفطية باستخدام طرائق تحليل آلية مختلفة. استخدمت تقانة الامتصاص الذري باللهب (FAAS) في تحديد كل من الرصاص، النحاس، الكروم، الزنك واستخدمت تقانة الامتصاص الذري مع مولد الهيدريدات (VGA-AAS) لتعيين كل من الزرنيخ والسيلينيوم وكان تحديد الزئبق على البخار البارد (CV-AAS). أما تحديد الكبريت فكان باستخدام طريقة الأكسدة الكلية له عند درجات حرارة مرتفعة (1100°C) ومن ثمّ التعيين اللاحق له باستخدام كاشف IR الذي يعطي إشارة امتصاص للغاز في زمن لا يزيد عن الدقيقتين. لم يتجاوز الانحراف النسبي المركب في تحديد الكبريت المقدار 0.01 والمقدار 0.04 بالنسبة لتحديد العناصر الأخرى بطريقة الامتصاص الذري.

*أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

The Determination of Sulfur and Some Heavy Elements in the Coke

Dr. M. Maarouf *

(Accepted 27/8/2003)

□ ABSTRACT □

The content of free sulfur and some heavy elements in the coke resulting from the residua of oil industry was determined by using various technical analytical methods.

The flame technique of atomic absorption FAAS was used to identify lead, copper, zinc, chromium, VGA-AAS and determine arsenic and selenium, CV-AAS to the determination of mercury. As for sulfur, it was determined by using the total oxidation method at high temperatures (1100C^o). The IR indicator was used for further determination.

The relative standard deviation in the determination of sulfur did not exceed the limits of 0.01 and 0.02, compared to the determination of other elements by using the atomic absorption method.

*Associate Professor – Department of Chemistry – Faculty of Science – Tishreen University – Lattakia – Syria.

مقدمة:

ينتج الكوك من احتراق الفحم الحجري عند الدرجة ($900 - 1050 \text{ C}^\circ$)، أو تفكك الفحم القاري أو من التقطير الهدام للنفط [1]. يستخدم الكوك كوقود في الأفران العالية، كما يستخدم في مجالات الصناعة المختلفة. يؤدي احتراق الكوك إلى انطلاق غاز ثاني أكسيد الكبريت بالإضافة إلى زيادة نسبة التلوث في الهواء الجوي ببعض العناصر الثقيلة والعناصر الانتقالية السامة، كالزئبق، والزرنيخ، والنحاس، والزنك، وغيرها. يتفاعل SO_2 الناتج عن احتراق الكوك مع الماء ليعطي حمض الكبريتي ويمكن أن يتحول إلى SO_3 بوجود الفانديوم في الكوك الذي يلعب دور الوسيط في تحوله ولدى تماس SO_3 مع الهواء الرطب يتحول إلى حمض الكبريت مؤدياً إلى حدوث ظاهرة تلوث خطيرة تعرف بالمطر الحامضي. لذلك، لا بد من القيام بعملية مراقبة تحليلية لمحتوى الكبريت في الكوك قبل استخدامه في الصناعة.

تستخدم طريقة القنبلة لتحديد الكبريت في الكوك وفي بعض المواد الطبيعية الأخرى، وذلك بحرق الكوك في جو من الأكسجين وتأكسده إلى SO_2 الذي يمتص بكاربونات الصوديوم الموجودة في قعر القنبلة، ثم يؤكسد الغاز الممتص إلى كبريتات الباريوم. كما تستخدم طريقة XRF بصورة كبيرة في تحديد الكبريت الموجود في المشتقات النفطية وفي الكوك أيضاً. لكن ما يميز هذه الطرائق هو احتياجها إلى زمن طويل للتحليل بالإضافة إلى الصعوبة في تنفيذها [2].

تم تحديد الكبريت في الكوك بعد تحويله إلى غاز SO_2 في فرن كهربائي درجة حرارته (1370C°) باستخدام كاشف للأشعة تحت الحمراء [3]. أما العناصر الأخرى فقد حددت بطريقة الامتصاص الذري الأكثر تطوراً والتي تتميز بحدود كشف منخفضة، تلائم محتوى هذه العناصر في عينة الكوك.

هدف البحث:

يهدف هذا البحث إلى اقتراح طريقة مناسبة لتحديد كل من الكبريت والعناصر الأخرى التي تنتج عن عملية احتراق الكوك المستخدم كمصدر للطاقة في الأفران العالية ومراجل التسخين داخل المحطات الكهروحرارية.

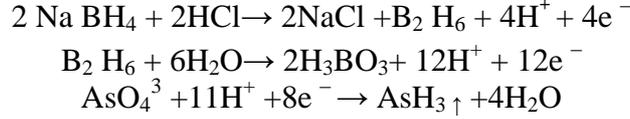
طريقة البحث:

تم تحديد الكبريت في عينة الكوك باستخدام جهاز تحديد الكبريت من النوع LECO^{RS} 132 الأمريكي الخاص بتحليل العينات الصلبة. وضعت عينات تحليل قياسية (معلومة المحتوى من الكبريت)، من فيول النفط في بوتقة من السيراميك، فوق طبقة من خامس أكسيد الفاناديوم، الذي يعمل على أكسدة الكبريت في جو من الأكسجين إلى ثاني أكسيد الكبريت عند درجة حرارة تساوي 1370 C° [3]. ينتقل غاز SO_2 الناتج إلى كاشف للأشعة تحت الحمراء IR، الذي يعطي إشارة امتصاص الغاز في زمن مثالي لا يزيد عن (1-2) دقيقة. تظهر الإشارة التحليلية بصورة رقمية، دالة على نسبة الكبريت الموجود في العينة. أخذت ثلاث عينات من الكوك، مجهولة المصدر الطبيعي، ناتجة عن تكرير النفط الوطني في مصفاة مدينة حمص، وعولجت بنفس الطريقة السابقة التي خضعت لها عينات الفيول العيارية وتحت شروط تجريبية مماثلة. حدّدت

العناصر (As، Se) عن طريق فصلها كهيدريدات غازية للتغلب على العوامل الناتجة عن ال MATRIX

بوجود وحدة تشكيل الهيدريد VGA (الشكل - 1).

تنتج الهيدريدات الغازية للعنصر المراد تحديده من مركبات رباعي هيدريد البور والصوديوم، في وسط لحمض كلور الماء وفق المراحل التالية [4].



ينتقل هيدريد العنصر المتشكل من منطقة تشكله إلى داخل المذرر (أنبوبة الكوارتز المثبتة فوق اللهب والتي تمر داخلها الحزمة الطيفية للعنصر المدروس). يتفكك عندئذ الهيدريد ليعطي الذرات الحرة للعنصر. كما استخدمت أيضاً تقانة الامتصاص الذري باللهب من أجل تحديد كل من عناصر الرصاص، النحاس، الزنك، الزئبق، الكروم.... الخ، بتمرير محاليلها المحمضة بكمية كافية من حمض الآزوت عالي النقاوة وبوجود تيار من غاز الأستيلين، الذي يؤمن باحتراقه درجة حرارة تقارب 2250C° بسرعة عظمى للهب قدرها 160cm/s [5]. وتم تحديد الزئبق بإمرار العينات المعالجة بحمض الكبريت وثنائي كرومات البوتاسيوم بشكل مباشر على تقانة البخار البارد، وفي كل الحالات تم استخدام محلول فارغ (Blank).

اعتمدت طريقة المنحني العياري لتحديد كافة العناصر، عند استخدام تقانات الامتصاص الذري المختلفة (الشكل - 2)، وهي طريقة سهلة التطبيق، تحتاج لتحضير بعض المحاليل العيارية لنفس العنصر المراد تحديده. لكن تحضير المحلول العياري يتطلب دقة عالية في التعامل مع المحاليل والأوعية اللازمة. لذلك يفضل استخدام محاليل قياسية مسبقة التحضير، ذات مواصفات محددة. وهنا لا بد من الإشارة إلى أن المحاليل التي استخدمناها هي محاليل عياري ذات تراكيز محددة بدقة.

المواد والأجهزة اللازمة:

جهاز الامتصاص الذري من النوع Varian Spectra 220، مجموعة فصل وتذرية الهيدريدات VGA، حمض كلور الماء عالي النقاوة (10 M)، حمض الآزوت المركز عالي النقاوة، محلول هيدروكسيد الصوديوم (1M)، رباعي هيدريد البور والصوديوم من النوع (A)، أكسيد الزرنيخ (III)، محلول كبرينات الزئبق (II) مجموعة من المحاليل القياسية للعناصر المراد تحديدها، ماء ثنائي التقطير، حمض خل عالي النقاوة، خلات الصوديوم (0.2 N)، خامس أكسيد الفانديوم V_2O_5 .

تحضير العينة:

يختلف تحضير العينة باختلاف طبيعة المادة المراد تحليلها، فالعينات السائلة تحتاج إلى القيام بعملية استخلاص للعنصر المراد تحديده، باستخدام كواشف عضوية خاصة. أما تحليل العينات الصلبة، فيحتاج إلى القيام بعملية حل للعينة في حمض معدني (تهضم العينة) ومن ثم الانتقال إلى عملية التحليل [6]. والكوك مادة صلبة لا تنوب في الأحماض المعدنية، لذلك كان لا بد من ترميدها أولاً، ثم إذابتها في حمض معدني عالي النقاوة ليصار

إلى تحليلها.

أخذت عينة قدرها 3 g من مسحوق الكوك ووضعت في بوتقة من البورسلان، أضيف إليها 2 ml من محلول حمض الآزوت المركز ووضعت البوتقة في مرمدة كهربائية عند درجة حرارة 450°C لمدة أربع ساعات إلى أن تحولت العينة إلى رماد أبيض. أخذت البوتقة من المرمدة لتوضع في مجفف زجاجي، حتى الوصول إلى درجة حرارة الغرفة.

أذيتت العينة التي تحولت إلى رماد أبيض وهي داخل البوتقة، بإضافة 10ml من محلول ممدد من HCl (3:1)، ثم وضعت في فرن تجفيف درجة حرارته 100°C وتركت حتى تبخر كل المحلول. أذيتت مرة أخرى بإضافة كمية قليلة من محلول HCl. نقلت العينة إلى دورق حجمي سعته 100ml، غسلت بإضافة الماء المقطر حتى علامة السعة ثم حرك المحلول جيداً بهدف الحصول على التجانس الكامل.

النتائج والمناقشة:

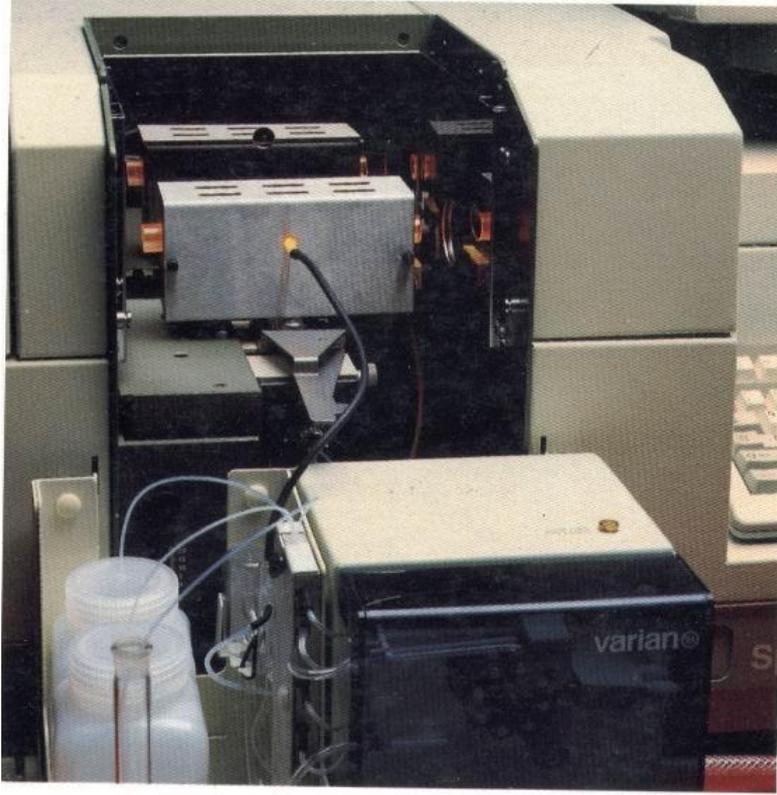
بينت نتائج تحليل الكبريت في الكوك الصناعي باستخدام كاشف الأشعة تحت الحمراء لغاز SO₂ الناتج عن حرق العينة، وبوجود V₂O₅ كمادة مؤكسدة، بأن محتوى الكبريت هو % 0.1 ± 7 وأن الانحراف المعياري النسبي لا يزيد عن 0.01 (الجدول - 1). تعتبر نسبة الكبريت هذه نسبة مرتفعة في العينات التي قمنا بدراستها، وهي نسبة تؤدي إلى التقليل من إمكانية استخدام الكوك كمصدر للطاقة داخل المراجل الحرارية.

استخدمت الطريقة العيارية standard method لتحديد كل من Se, As، بوساطة الامتصاص الذري المعتمد على توليد الهيدريدات والعناصر Cu، Zn، pb، Cr، بتقانة الامتصاص الذري باللهب، وكان تحديد الزئبق على البخار البارد (CV-AAS).

حدّد مجال الثقة لتركيز كل من العناصر بالاعتماد على العلاقة $(C \pm s)$ حيث $s = S \times t_{p,f} / \sqrt{n}$ وهو يمثل قيمة الانحراف عن القيمة الوسطية للتركيز، وتمّ تقدير الانحراف المعياري النسبي S_r ومعامل الارتباط r من أجل كل عنصر من العناصر المدروسة (الجدول - 1)

يبين الشكل (2)، العلاقة الخطية بين تركيز العنصر والامتصاصية الضوئية لكل من الزنك، النحاس، الكروم في مجال التراكيز التي يقع ضمنها حدّ الكشف عن العنصر، وهي تبعد قليلاً عن الخطية في مجال التراكيز المرتفعة نسبياً. كما تبين نتائج تحديد الكروم بأنّ محتواه داخل عينات الكوك المحللة لم يصل حد الكشف عنه، وبالتالي ليس هناك جدوى من استخدام طريقة المنحني القياسي من أجل تحديد الكروم في الزنك

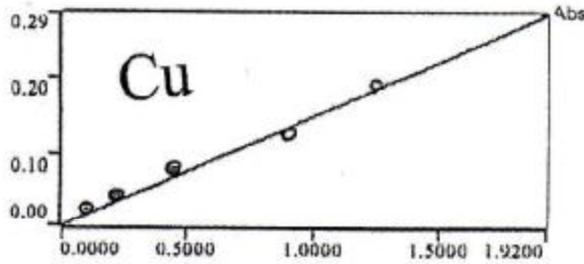
نلاحظ على الشكل (2-ج) انخفاض امتصاصية عنصر السيلينيوم، نتيجة استخدام تراكيز منخفضة (من مرتبة الـ ppb)، لكن من الممكن الاعتماد عليها في تقدير محتوى السيلينيوم في عينات الكوك المدروس.



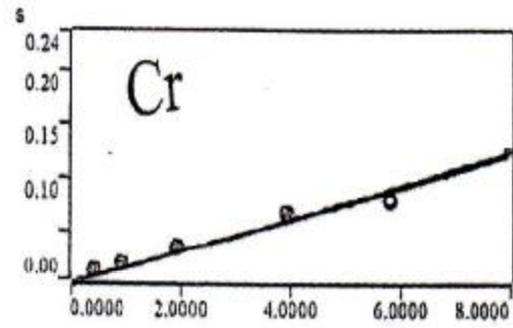
الشكل (1): مجموعة توليد الهيدريدات VGA 77 الملحقة بجهاز الامتصاص الذري من النوع Varian.

(الجدول - 1): نتائج تحديد الكبريت وبعض العناصر الثقيلة في الكوك
n = 9 P = 0.95

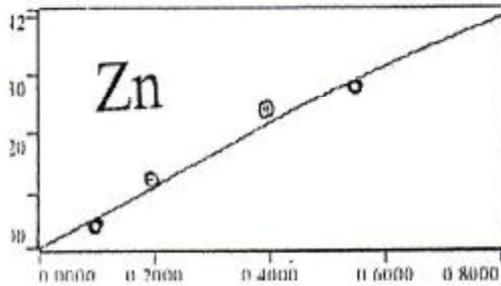
العنصر	C ± s	Sr	r	الطريقة المستخدمة
الكبريت الحر %	7.10 ± 0.1	0.01	0.988	الأكسدة كاشف IR
Cu (ppm)	5.26 ± 0.3	0.02	0.997	FAAS
Zn (ppm)	3.23 ± 0.05	0.03	0.981	"
Cr	حد الكشف <	---		"
Se (ppb)	0.17 ± 0.03	0.04	0.959	VGA, AAS
Hg (ppb)	2.00 ± 0.44	0.03	0.963	CV - AAS
As (ppb)	33.30 ± 0.80	0.03	0.970	VGA, AAS
Pb(ppm)	0.14 ± 0.06	0.04	0.969	FAAS



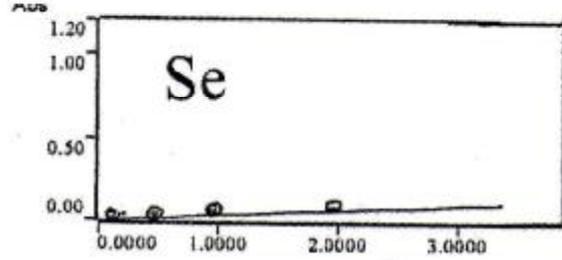
- ب -



- ج -



- أ -



- د -

الشكل (2): المنحنيات القياسية لتحديد كل من الزنك، النحاس، الكروم والسيلينيوم في الكوك.
أ - الزنك ب - النحاس ج - الكروم د - السيلينيوم

الخلاصة

- 1- بيّنت نتائج تحليل عينات الكوك الناتج عن عمليات تكرير النفط الخام الوطني، بأن نسبة الكبريت المرافقة له، هي نسبة كبيرة قدرها % 7. هذا ما يستدعي العمل على تخفيض هذه النسبة إلى الحدود الدنيا، عن طريق إعادة معالجة الكوك بالطرائق المناسبة لفصل الكبريت عنه. لكن عدد العينات كان محدوداً والنتيجة التي حصلنا عليها تستوجب المتابعة أكثر، عن طريق زيادة عدد العينات، كما يتوجب علينا تحديد مصدر كل عينة بسبب اختلاف نسبة الكبريت من بئر إلى آخر.
- 2- بيّنت نتائج الدراسة التحليلية، لهذا العمل، أن محتوى الكوك من العناصر السهلة التطاير والسامة (Se, As, Hg) هو من مرتبة الـ ppb، أما محتوى الكوك من العناصر الأخرى (Cu, Zn...) فهو من مرتبة الـ ppm، وهي مستويات منخفضة، ضعيفة التأثير على حياة الكائنات الحية عند انتشارها في الوسط البيئي المحيط بها.
- 3- لوحظ أن الانحراف المعياري النسبي يتزايد بانخفاض محتوى العنصر، إذ أنّ هـ بلغ القيمة 0.04 بالنسبة للسيلينيوم، ذي التركيز الأخفض في عينة الكوك.
- 4- لم تعط طريقة المنحني العياري، إمكانية تحديد الكروم في عينات الكوك المدروسة بسبب انخفاض نسبته فيها. لذلك لا بد من اللجوء إلى أسلوب آخر، نتمكن من خلاله تحليل الكروم في الكوك.

المراجع:

.....

- 1- يوسف. آ الفيميواف. ي، تحديد مفاهيم المصطلحات الكيميائية، ترجمة الدكتور عيسى مسّوح (دار مير)، موسكو، 1987 م، ص 316 .
- 2- Gimelfarb. F.A.X- ray fluorensence analysis of liquid petroleum products ,Moscow, G. Anal. Chem. 1995, P. 272-276.
- 3- Norma. R, Philip. G, The determination of forms of sulfur in coal, USGS, bulletin, 2001, P.(1-7).
- 4- Алесковского, В, Ы , Физика химические методы анализа, Ленинград, химия, 1988, с 173 ,
- 5- ترجمة، الخيمي. أ، وآخرون، الكيمياء التحليلية، الكتاب الثاني، دمشق، 1996، ص. 438.
- 6- محمد عصام، تحديد نزر العناصر الثقيلة(Cd,As,pb,Zn,Cr,Cu) في بعض أنواع الأسماك من ساحل مدينة طرطوس باستخدام مطيافية الامتصاص الذري (AAS)، مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية- سلسلة العلوم الأساسية 2000 م، المجلد (22)، العدد (9)، ص 26.