LJAST
Libya Journal Applied For Science and Technology
مجلة ليبيا للعلوم التطبيقية والتقنية
Volume 5.Issue1
December2018

تحديد عنصر الرصاص في عينات معدنية وترابية مجمعة من أرضية تنظيف الخزانات بمصفاة الزاوية

عمار مصطفى غيث 1، م مبروك النايلي2، صلاح مختار بن علي 3، خليفة الخنجاري4 سعود رمضان طريش5
مركز البحوث النووية بتاجوراء 1,3,5
كلية التقنية الهندسية جنزور / قسم الهندسة الكيميائية 2,4

الملخص:

يتناول هذا البحث أحد القضايا البيئية الهامة وهي التلوث الهواء الجوي والتربة، الناجم عن مركبات الرصاص السامة الناتجة من عمليات احتراق وقود الجازولين المضاف إليه مادة رابع إيثيل الرصاص. بالرغم ما لهذا المركب من فائدة عظيمة تتمثل في زيادة احتراق الوقود بانتظام وخفض الفرقعة Knocking Reduction داخل المحركات، الا ان تأثيره السلبي على البيئة دفع بالهيئة العامة للبيئة بشركة الزوايا لتكرير النفط لمضاعفة جهودها للتخلص من مركب رابع ايثيل الرصاص واستبداله بمركبات اخرى اقل ضرر على البيئة. في هذه الدراسة، تم التأكد من خلو وقود الجازولين من رابع إيثيل الرصاص من خلال إجراء تحليل لعنصر الرصاص في الجازولين وكذلك في تجهيزات المصفاة، حيث تم تجميع عدد 8 عينات معدنية مأخوذة من الخزانات والأنابيب المكونة للمنظومة بعد التنظيف وعدد 4 عينات ترابية مأخوذة من أرضية تنظيف منظومة رابع إيثيل الرصاص. تهدف هذه التحاليل للوصول إلى تقدير تراكيز عنصر الرصاص في العينات المعنية بالدراسة باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). أوضحت النتائج أن تراكيز الرصاص في ترب العينات (2، 3، 4) تتراوح ما بين (11 -30) ملجم/كجم، وهو يقع ضمن الحدود الطبيعية لتركيز الرصاص في التربة المقدرة ما بين (15 إلى 40) ملجم/كجم. بالمقارنة فقد أظهرت التحاليل أن العينة رقم (1) (Area1-Soil -S7) تحتوي على تراكيز عالية من الرصاص قدرت بحوالي (50 + 2.5) ملجم/كجم. ومن ناحية أخرى فقد أظهرت نتائج تحاليل العينات المعدنية وجود تراكيز الرصاص بقيمة تراوحت ما بين (35 + 2.0) ملجم/كجم إلى (137 + 4.2) ملجم/كجم. أن الارتفاع في تراكيز عنصر الرصاص في العينات الترابية والمعدنية ما هي الا دلالة واضحة على وجود تلوث بيئي بتراكيز عنصر الرصاص.

1.المقدمـة

بدأ استخدام رابع إيثيل الرصاص $Pb(C_2H_5)_4$ لتحسين خصائص الجازولين (وقود السيارات) منذ الثلاثينات، وله فائدة عظيمة في زيادة عملية احتراق الوقود بانتظام وخفض معدلات الفرقعة داخل المحركات. أن مواصفات البنزين على مستوى العالم تعتمد على مجموعة من المكونات التي يجري مزجها للحصول على منتجات نهائية وفقاً للمواصفات الحديثة التي أوجبت التخلص من عنصر الرصاص وحماية البيئة من التلوث وفرضت إدخال مواد بديلة للتعويض في الرقم الأوكتاني وأهمها المواد الأكسوجينية.

إنَّ استخدام هذه المواد تكاد تغطي جميع دول العالم دون استثناء وبنسب متفاوتة تصل ما بين (80 -90) %، كما هو الحال في البرازيل مثلاً والتي تستخدم الإيثانول كوقود أساسي للسيارات وفي منطقتنا العربية فقد أدخلت هذه المواد مبكراً وبدأ استخدامها في بلدان عديدة ومن ضمنها بلدان الخليج العربي [1]. في أواسط سنة 2006 قامت مجموعة من الدول وعددها 26 بلداً باستخدام البنزين المحتوي على الرصاص والبنزين الخالي من الرصاص.

ونظراً لأن البلدان الأفريقية الواقعة جنوب الصحراء أوقفت بالكامل استيراد وإنتاج البنزين المحتوي على الرصاص في تلك الفترة، فإن غالبية البلدان التي لا تزال تستخدم البنزين المحتوي على الرصاص تقع في منطقة جنوب وجنوب شرق آسيا. وكنتيجةً لذلك فقد انخفض الاستهلاك العالمي للرصاص المستخدم في تصنيع المواد المضافة إلى البترول من 31500 طن في سنة 1998 إلى 14400 طن في سنة 2003. بالمقارنة، في سنة 1970 عندما كان استخدام البنزين المحتوي على الرصاص في أوجه، استخدمت البلدان الأعضاء في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي ما يقارب 310000 طن من الرصاص لإنتاج المواد المضافة إلى البترول [2].

أصبح التلوث بالرصاص العضوي مرتبطا بمدى كثافة حركة السيارات المستخدمة للوقود المضاف إليه مركبات الرصاص العضوية والمعروف باسم (leaded Gasoline) وذلك بصرف النظر عن كثافة النشاط الإشعاعي بالمنطقة.

إن معدل امتصاص الرصاص المحمول جوا داخل جسم الإنسان أعلى من معدل الرصاص الذائب في المياه، حيث يمكن أن يصل معدل الرصاص المستنشق داخل الرئة إلى حوالي 40%، في حين لا يتجاوز هذا المعدل نسبة 10% في حالة الامتصاص عن طريق الجهاز الهضمي.

يودي تلوث الإنسان بالرصاص سواء عن طريق الاستنشاق أو البلع، وتعرضه إلى مستويات أعلى من الحد المسموح به دولياً إلى التسمم بالرصاص ومن ثم يدخل إلى الدم ويستقر في بعض الأعضاء مثل المخ والأعصاب والكليتين ونخاع العظم مما يودي إلى اضطرابات في الجهاز العصبي وتلف الكليتين وأمرا ض في الجهاز الهضمي وتغيرات في كريات الدم مسببا تكسرها. أما في البيئة فإن الرصاص مادة سامة للنباتات والحيوانات والكائنات الدقيقة.

ويتراكم بيولوجياً في معظم أنسجة الكائنات الحية، وفي المياه السطحية قُدِّرت أوقات مكوث الجسيمات البيولوجية المحتوية على الرصاص بما يصل إلى سنتين. ورغم أن الرصاص ليس له قابلية عالية للحركة في التربة، فإنه قد يدخل إلى المياه السطحية كنتيجة لتفتّت جسيمات التربة

Copyright © LJAST
حقوق الطبع محفوظة
للمجلة ليبيا للعلوم التطبيقية والتقنية

المحتوية على الرصاص، ودفن النفايات المحتوية على منتجات الرصاص [3].

لا يستطيع الإنسان التخلص من الرصاص النافذ للجسم بالطرق الطبيعية وهنا يكمن مصدر خطورته، لذا توقفت بعض الدول في الآونة الأخيرة عن استخدام الجازولين الذي يحتوي على رابع إيثيل الرصاص لأسباب بيئية وصحية ولذا منعت الشركات النفطية من إضافته منذ خمسينات القرن الماضي وقد استمر البحث عن مركبات بديلة لتحسين خصائص الجازولين، وجعل احتراقه أقل تلوثاً للبيئة. قد نجحت عمليات القيد والحظر من استخدام البنزين المحتوي على الرصاص في المركبات، بالإضافةً إلى القيام بتطبيق ضوابط محسّنة للتحكم في تلوث الهواء [4].

كان لشركة مصفاة الزاوية لتكرير النفط الريادة في طرح هذا الموضوع وبلورة الرؤى المستقبلية لإيجاد البدائل الممكنة للحاق بالدول التي سبقتنا في هذا المضمار. قد كان الحل الأمثل للوصول إلى إنتاج بنزين خال من الرصاص للإيفاء بمتطلبات السوق المحلية وإمكانية التصدير الخارجي يتمثل في تحديث المصافي وإضافة وحدات جديدة ستتيح إيجاد مكونات حديثة ذات رقم أوكتاني مرتفع وستمكن من التخلي الكامل عن مادة رابع إيثيل الرصاص بالإضافة إلى توقف إضافة هذه المادة إلى منتج الجازولين وقيام شركة الزاوية لتكرير النفط بتنظيف منظومة رابع إيثيل الرصاص وخزانات الوقود القديمة بمصفاة الزاوية من آثار الرصاص وذلك بواسطة استخدام حامض النيتريك والاحتراق.

من خلال هذه الدراسة، تم تجميع عدد من العينات المعدنية المكونة للخزانات وأنابيب المنظومة وكذلك ترابية مأخوذة من أرضية تنظيف منظومة رابع إيثيل الرصاص وذلك لغرض تقدير تراكيز عنصر الرصاص باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري (AAS).

2-المواد وطرق العمل

1.2-الأجهزة والأدوات المستخدمة

اعتمدت الدراسة على استخدام جهاز مطياف الامتصاص الذرى Atomic Absorption Spectrophotometer من نوع A) Analyst 800 – Perkin Elmer, USA made)، وجهاز هضم العينات Microwave Digestion System من نوع (Multiwave3000 – Anton, Germany made). إضافة إلى ذلك، تم استخدام ميزان حساس يستعمل للأوزان الدقيقة، فرن تجفيف وجهاز هزاز آلي من نوع (GFL, 3020, made in Germany).

2.2 تجهيز العينات الترابية للقياس

أولى الخطوات لتجهيز العينات تتطلب تجفيف عينات الترب هوائياً وذلك بنشرها في صحون زجاجية لمدة 24 ساعة. يلي ذلك غربلة العينات يدوياً بغربال ذو فتحات (2 mm). تم نقل العينات إلى الفرن الجاف لتجفيفها عند درجة حرارة 105 م0 لمدة 24 ساعة، لتصبح بذلك، العينات جاهزة لإجراء عمليات الهضم (Digestion)باستخدام أحماض مركزة وفقاً للطريقة المتبعة والموثقة لدى .IAEA -TEC) DOC. 1360) [1]

وبواسطة جهاز الهضم بالموجات فائقة القصر Microwave Digestion System من نـوع Anton paar 3000 Multiwave - Fig(1).

شكل1: جهاز الهضم بالموجات فائقة القصر

2.3 -مزايا جهاز الهضم بالموجات فائقة القصر

1. يستخدم للمواد صعبة الهضم بالطرق المألوفة،
2. فترة زمنية قصيرة،
3. معدل الفقد للمواد المتطايرة قليل جداً،
4. استخدام قليل جداً للأحماض الهاضمة
5. هضم كامل للعينات بنسبة 100%، وذلك وفقا لظروف التشغيل المبينة في الجدول(1)

Pressure (rate (bar/s	IR oC	Pressure ((Bar	(Power (W
0.5	240	60	1200

جدول (1) ظروف تشغيل جهاز الهضم بالموجات فائقة القصر

2.4-عملية الهضم لعينات التربة:

1-تم وزن بدقة 0.25 جم من عينة التربة ثم وضعت في الوعاء البلاستيكي الخاص بجهاز الهضم

2-تم إضافة التالي للعينة: 6 مل من 37% حمض الهيدروكلوريك المركز(Conc. HCl) ، 2مل من 65%

3-حمض النيتريك المركز (Conce. HNO3) ، و 2 مل من 40% حمض الهيدروفلوريك) HF وقد كانت جميع الأحماض والمحاليل المستخدمة عالية النقاوة).

4-أغلقت الأوعية البلاستيكية بإحكام شديد ووضعت داخل الجهاز لمدة 30 دقيقة.

5- سحبت الأوعية وتركت لتبريد محتواها.

6-نقل محتوى كل وعاء إلى دورق قياسي سعة 50 مل وتملئ بالماء المقطر حتى العلامة.

Copyright © LJAST
حقوق الطبع محفوظة
للمجلة ليبيا للعلوم التطبيقية والتقنية

2.5-عملية الهضم للعينات المعدنية :

1.تم وزن بدقة 0.25 جم من العينة ووضعت في الوعاء البلاستيكي الخاص بجهاز الهضم

2.تم إضافة التالي للعينة: 6 مل من 37% حمض الهيدروكلوريك المركز (Conc. HCl)، 2مل من 65% حمض النيتريك المركز (Conc. HNO3،)جميع الأحماض المستخدمة عالية النقاوة (

3. تم غلق الأوعية البلاستيكية بإحكام شديد ووضعت داخل الجهاز لمدة 30 دقيقة.

4. . تم سحب الأوعية وتركت لتبريد محتواها.

5.تم نقل محتوى كل وعاء إلى دورق قياسي سعة 50 مل وملئت بالماء المقطر حتى العلامة.

2.6 - طريقة تقدير عنصر الرصاص بمطياف الامتصاص الذري

1-تم اختيار مصباح إنارة الكاثود المناسبة للرصاص (Pb) ليسمح لها أن تسخن على الأقل 15 د.

2-تم ضبط الجهاز بتحديد طول الموجة المستخدم وتحديد اتساع الفتحة التي تخرج منها حزمة الأشعة slit width وضبط شدة تيار للمصباح lamp currentجدول(2)

جدول (2) يبين ظروف تشغيل جهاز مطياف الامتصاص الذري لتقدير عنصر الرصاص

ر. ت.	اسم العينة	التركيز، ملجم/كجم
1	Tank 1 Sample n.3	4.2 ± 137
2	Tank 2 Sample n.5	3 ± 125
3	Tank 3 Sample n.7	4 ± 48
4	Tank 4Sample n.12	3.5 ± 55
5	Pipe Sample n.4	2 ± 35
6	Pipe Sample n.6	3 ± 40
7	Pipe Sample n.9	3.5 ± 45
8	Pipe Sample n.11	4 ± 35

3-تم ضبط سرعة سريان الغازات والهواء في الموقد (burner) والمرذاذ لكي نحصل على أعلى نسبة امتصاص مع ثبات القراءات.

4-تم تحضير المحلول المرجعي blank solution بثلاث تراكيز calibration standardsمتدرجة التخفيف في المدى المناسب لقياس الرصاص (Pb) بقيم تقدر (50، 100، 200) ملجم/لتر

أ-تم إدخال المحلول المرجعي الخاص بالمحلول القياسي، ثم المحلول القياسي لعنصر الرصاص إلى الجهاز

ب-تم رسم المنحنى القياسي calibration curve الذي يربط العلاقة بين التراكيز والامتصاص باستخدام المحاليل القياسية.

ت-تم بعد ذلك إدخال المحلول المرجعي الخاص بالعينات، ثم محلول العينات المطلوب تقدير تراكيز عنصر الرصاص فيها إلى الجهاز.

3. النتائج

Element	Wavelength, (nm)	Slit width, (nm)	Relative Noise	Lamp current	Flame
Pb	283.3	0.7	0.43	10	Nitrous oxide – acetylene

جدول (3): محتوى الرصاص فى جميع العينات المعدنية بوحدة الكجم/ملجم

ر. ت.	اسم العينة	التركيز، ملجم/ كجم
1	Area1- Soil - S7	2.5 ± 50
2	Area1- Soil- S3	1.3 ± 28
3	Area1- Soil- S2	1.5 ± 11
4	Area1- Soil- S4	1.2 ± 30

جدول (4): محتوي تراكيز عنصر الرصاص في عينات التربة بوحدة الملجم/كجم

المناقشة :

أوضحت النتائج بالنسبة لعينات التربة أن تركيز الرصاص في عينات ترب رقم (1, 2, 3) تتراوح ما بين (11 إلى 30) ملجم/كجم جدول(3)، وهو يشكل أدنى من تراكيز الحدود الطبيعية للرصاص في التربة حيث يتراوح ما بين (15 إلى 40) ملجم /كجم [5]، وباستثناء العينة رقم (1 (Area1-Soil -S7) (فقد أوضحت النتائج بأنها تحتوي على نسبة عالية من الرصاص. اما بالنسبة لعينات الحديد فقد اوضحت النتائج وجود تراكيز الرصاص فيها أعلى من المعدل الطبيعي جدول(4)، وهذا الارتفاع الملحوظ يدل على وجود بقايا من عنصر الرصاص في المنظومة وخزانات الوقود مما يتطلب تنظيف أكثر.

Copyright © LJAST
حقوق الطبع محفوظة
للمجلة ليبيا للعلوم التطبيقية والتقنية

4. المراجـع

[1] Gary, James H., Handwerk, Glenn E., and Kaiser, Mark J.; Petroleum Refining Technology and Economics; Fifth Edition; CRC Press; 2007.

[2]Key scientific findings for lead: an excerpt from Final review of scientific information on lead, version of December 2010 United Nations Environment Programme

[3]. Markowitz M ;Clemente I ."Children with moderately elavated blood Lead levelArole for other diagnostic tests "
Environ Health Respect Vol 105 No 10 PP 1084 -1588 . 1999.

[4] UNEP/FAO/PIC/INC.11/5 28 January 2004

[5] Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils ; M.J Sanchez-Martin, L.F Lorenzo

Copyright © LJAST
حقوق الطبع محفوظة
للمجلة ليبيا للعلوم التطبيقية والتقنية