

أثر الشوائب الفلزية الثقيلة في فصل الكبريت من الكوك النفطية

The effect of heavy metal contaminants on the desulphurisation of petcoke

د. ناصر الناييف

د. حسان الحاج إبراهيم

قسم الهندسة الكيميائية ، جامعة البعث

الملخص : تختلف أنواع الكوك النفطية المختلفة اختلافاً كبيراً في نسب العناصر الفلزية الثقيلة فيها ، وهو اختلاف قد يكون له أثر في المعالجة الحرارية للكوك ونسبة الكبريت المنفصلة منه ، وقد بينت هذه الدراسة أن المعالجة الحرارية لأنواع الكوك النفطية السوري إلى درجة حرارة مرتفعة 1700 كلفن ذات أثر مهمل في نسب الكبريت المنفصل وخصائص الكوك الأخرى وأهمها القيمة الحرارية والكثافة الحقيقية .

Different types of petroleum coke have different metal contents which could have a significant effect on the degree of desulphurization and other coke properties including calorific value and real density. The results obtained by the thermal treatment of coke to a temperature of 1700 k however indicate clearly that such an effect is small or negligible indicating little reaction between the different metals in the coke and its hydrocarbon matrix.

Keywords; Petroleum coke, thermal desulphurization, metal content.

الكوك النفطية ، المعالجة الحرارية ، نسب الفلزات ، .

أثر الشوائب الفلزية الثقيلة في فصل الكبريت من الكوك النفطي
The effect of heavy metal contaminants on the desulphurisation of
petcoke

د. ناصر الناييف

د. حسان الحاج إبراهيم

قسم الهندسة الكيميائية ، جامعة البعث

تمهيد

بعد الكوك النفطي الذي ترتفع جودته ونقل نسبة الكبريت فيه من المنتجات الثمينة المفيدة التي تضاف إلى منتج الفحم في مصافي النفط ، وهو كوك ما تزال الحاجة إليه في ازدياد في مختلف الصناعات ومنها صناعة الألمنيوم والفولاذ وفي صناعة مواد البناء الكربونية المطلوبة في درجات الحرارة المرتفعة [١] . وقد رافق هذه الزيادة في الحاجة إلى الكوك النفطي زيادة مقابلة في مقادير النفط الثقيل المكرر في أكثر المصافي النفطية ، حيث ترتفع نسبة الكبريت في هذا النفط وفي الكوك المصنوع منه ارتفاعاً كبيراً مما جعل من إخلاص الكوك من الكبريت عملاً مهماً ضرورياً لا بد منه لتحسين خصائص الكوك . وتدل الدراسة الإحصائية على أن نسبة الكبريت في الكوك النفطي ما تزال مرتفعة وقد زادت نحو ٢٠ ٪ في خلال عشرين عاماً (بين سنتي ١٩٨٧ و ٢٠٠٧) ومن المنتظر أن تستمر زيادتها هذه في المستقبل أيضاً .

لا يخلو الكوك النفطى إجمالاً من نسب من الفلزات المختلفة فيه ، وتختلف نسب هذه الفلزات في أنواع الكوك النفطى مع ذلك اختلافاً كبيراً ، فنقل في الكوك البلورى الابري (Needle coke) في حين ترتفع نسب الشوائب المعدنية من فلزية وكبريتية في كوك الدقاقة (Shot coke) ، ولا سيما الكوك المصنوع من أنواع النفط الثقيل التي ترتفع فيها نسب الكبريت والفلزات (الجدول ١) .

الجدول ١ : تحليل أنواع من كوك الدقاقة الأمريكية غير المعالجة (ppm) [٢]

العنصر	نوع الكوك	١	٢	٣	٤
السليكون	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.010	< 0.1
الفاناديوم	0.112	0.124	0.115	0.078	0.078
النيكل	0.045	0.047	0.049	0.023	0.023
الحديد	< 0.010	0.010	0.014	0.044	0.044
الكبريت	3.98	3.85	3.94	4.61	4.61
النتروجين	1.75	1.76	1.67	1.25	1.25
الأوكسجين	2.26	2.21	1.99	2.33	2.33

قد ترتبط الفلزات ارتباطاً كيميائياً في بنية الكوك ، أو قد توجد متداخلة (Intercalated) في بنية الكوك دون ارتباط كيميائي ، و غالباً ما تبقى في الرماد وجسيمات الكوك المسحوق الساطع .

ولقد اقترحت طرائق كثيرة لفصل الكبريت من الكوك وهي طرائق تختلف اختلافاً كبيراً في مبادئها وجودتها وخصائصها [٣] ومن أهم هذه الطرائق طريقة المعالجة الحرارية [٤ ، ٥ ، ٦] وفيها يعالج الكوك بالتسخين إلى درجة مرتفعة من الحرارة في الضغط الجوي ثم يترك عند هذه الدرجة من الحرارة مدة كافية من الزمن . وقد أمكن بهذه الطريقة فصل الكبريت من الكوك بمرود عال مع المحافظة في الوقت نفسه على خصائص الكوك المهمة ومنها الكثافة والقيمة الحرارية .

وللمعالجة الحرارية كما سبق بيانه في أبحاث سابقة [٤] ثلاث مراحل هي :

- ١- المرحلة الأولية لفصل الكبريت (من ٣٠٠ إلى ١١٠٠ ك)
- ٢- مرحلة ثانية لا يفصل فيها الكبريت أو لا يفصل فيها إلا مقدار قليل من الكبريت (من ١١٠٠ ك إلى ١٦٠٠ ك)
- ٣- مرحلة ثالثة يفصل فيها الكبريت (من ١٦٠٠ إلى ١٨٠٠ ك)
- ٤- مرحلة رابعة أخيرة يقل فيها فصل الكبريت (< ١٨٠٠ ك) .

تدل الدراسة المخبرية التجريبية على أن الشوائب الفلزية لا تتفاعل مع أعواز الكبريت في المرحلة الأولى لأن نتائج فصل الكبريت تدل على أن نسبة الكبريت المفصولة لا تتعلق بنسبة الفلزات في الكوك المعالج [٧ ، ٨] . أما في المرحلة الثانية فمن المتوقع أن يكون لنسبة الفلزات في الكوك أثر كبير في فصل الكبريت ، إذ يمكن أن تتشكل في هذه المرحلة مركبات فلزية هيدروكربونية تتفاعل مع الكبريت المنفصل وتشكل مركبات كبريتية تقاوم أثر الحرارة فيها [٧] . كذلك يمكن أن تتشكل في هذه المرحلة في درجات الحرارة التي تزيد على ١٥٠٠ كلفن مركبات الكبريد الفلزية التي تقاوم أثر الحرارة وتعوق انفصال الكبريت [٩] .

يتبين كذلك أنه يمكن إهمال أثر الفلزات في فصل الكبريت في المرحلتين الأولى والثانية ، إذ كان أثر الفلزات مهمل في المرحلة الأولى ، ونسبة الكبريت المنفصل مهمة في المرحلة الثانية . ولكن الأمر يختلف اختلافاً كاملاً في مرحلة المعالجة الثالثة التي يفصل فيها الجزء الأعظم من الكبريت ، إذ تتعلق نسبة الكبريت المنفصل في هذه المرحلة بنسبة الفلزات في الكوك كما تدل على ذلك الدراسة التي أجراها بعض الباحثين فوجد أن نسبة الكبريت المنفصل في الكوك المسخن إلى الدرجة ١٧٠٠ كلفن تتعلق تعلقاً مباشراً بنسبة الفلزات الثقيلة في الكوك [٨] . وأهم العوامل المؤثرة في ذلك نسبة الفلزات وأنواعها ، وقد رتب بعض الباحثين أكاسيد الفلزات من حيث أثرها في إعاقه انفصال الكبريت فوجد أن أشدها أثراً في ذلك السليكون يليه النيكل فالكوبالت والنحاس والحديد والألمنيوم والكلسيوم والمغنيسيوم [١٠] .

وليس من اليسير دراسة أثر الفلزات الثقيلة في جودة فصل الكبريت من الكوك لأسباب أهمها أنه لا تتاح في الغالب عينات من الكوك النفطي تختلف فيها نسب الفلزات الثقيلة اختلافاً كبيراً يتيح دراسة أثرها في فصل الكبريت [٧] . ثم إن الدراسات المجراة على الكوك السوري أو على أنواع أخرى من الكوك قد اعتمدت في أكثرها على أخذ عينات متوسطة من الكوك النفطي دون محاولة فرز هذه العينات إلى أنواع الكوك الأساسية ، وقد ترتب على ذلك أن نسبة الفلزات الثقيلة في هذه العينات كانت متماثلة وتعذر بذلك الحصول على عينات تختلف فيها نسب الفلزات الثقيلة اختلافاً يمكن معه دراسة أثرها في المعالجة .

ومن المعلوم أن للكوك النفطي أنواع مختلفة تختلف فيها نسب الفلزات ، لذلك فقد تم في هذه الدراسة فرز أنواع الكوك النفطي المصنوع في مصفاة حمص إلى أصنافه الأساسية وقياس نسبة الفلزات في كل صنف منها ثم الاستعانة من ذلك في دراسة أثر الشوائب الفلزية في جودة فصل الكبريت من الكوك المعالج بالطريقة الحرارية .

الدراسة العملية

استعملت في الدراسة العملية عينات من الكوك من معمل الفعس المؤخر في مصفاة حمص ، حيث يتم في هذا المعمل فعس النفاطة الثقيلة في درجات مرتفعة من الحرارة (٧٦٠ ك) وضغط يختلف بين ١.٤ و ١.٦ بار . أما النفط المعالج فهو في الغالب مزيج من نوعين مختلفين من النفط مع تغير نسب المزج من آن لآخر .

لقد تم أولاً فرز عينات الكوك إلى أصناف الكوك النفطي السوري الأساسية ، ثم طحنت عينات الكوك بحيث نفذ ٩٥ ٪ من الكوك المطحون من منخل قياسه ٤ مم . ثم وزنت عينات الكوك ونشرت على سطح تجفيف بعمق ٨ مم وتركت مدة كافية من الزمن مع وزنها بين حين وآخر ومراقبة النقص في وزنها حتى أصبح النقص في وزنها أقل من ٠.١ ٪ في الساعة ، وتم عندئذ تعيين نسبة الرطوبة فيها (على أساس الكوك الخام) . أخيراً فقد جرشت عينات الكوك حتى نفذت من منخل قياسه ٢٥٠ ميكرون ، واختبرت خصائصها بطرائق التحليل المجمع والعنصري باتباع طرائق الاختبار المعيارية للمجمع الأمريكي للاختبار والمواد .

من المعلوم أن القيمة الحرارية هي من أهم الخصائص التي يستدل بها على جودة الكوك ولا سيما الكوك المعد للاحتراق وقوداً ، وغالباً ما يستفاد من القيمة الحرارية في الأبحاث العلمية وفي تقويم طرائق معالجة الكوك وصلاحتها . لقد استعملت في هذه الدراسة القنبلة الحرارية الكظيمة لقياس القيمة الحرارية الكبرى بالطريقة ذات الرقم ٢٠٢٥ ، وفيها تحرق عينة الكوك حرقاً كاملاً في جو من الإكسجين في شروط الاختبار المحددة ثم تحسب القيمة الحرارية بالاستفادة من درجات الحرارة المقاسة قبل الاحتراق وفي أثناءه وبعده وطرح مقادير الحرارة الناجمة عن تشكل الحموض وغيرها . كذلك استعملت طريقة القنبلة الحرارية ذات الرقم ٣١٧٧ لقياس نسبة الكبريت في الكوك ، وفيها يتم إنقال الكوك على شكل كبريتات الباريوم ، ثم يرشح الثقل ويرمد ويوزن . ويبين الجدولان ٢ و ٣ نتائج التحليل المجمع والعنصري لعينات الكوك المستعلة في هذه الدراسة .

الجدول ٢ : نتائج التحليل المعمل لعينات الكوك (أساس الكوك الجاف)

نوع الكوك						الخصيصة
مسحوق	دقاقة	مكث	اسفنجي منخرب	اسفنجي	بخور	
0.08	0.10	0.07	0.08	0.04	0.99	الرطوبة (%) (وزناً)
0.28	0.20	0.35	0.53	0.90	1.09	الرماد (%) (وزناً)
84.80	88.37	88.73	86.37	83.90	80.43	الكربون الثابت (%) (وزناً)
14.84	11.33	10.85	13.02	15.16	17.49	المواد البخورية (%) (وزناً)
7.41	7.62	7.49	7.21	7.37	6.64	الكبريت (%) (وزناً)
1.37	1.38	1.39	1.40	1.38	1.29	الكثافة الحقيقية (غ/سم ³)
34.7	34.6	34.6	34.8	34.9	35.9	القيمة الحرارية الكبرى (كيلو جول/ كغ) × ١.٣

الجدول ٣ : نسب العناصر الفلزية في عينات الكوك (أجزاء في المليون) (أساس الكوك الهيدروجيني)

العنصر	كوك إسفنجي	مسحوق	اسفنجي منخرب	مكث	دقاقة
الكاديوم	0.02	Trace	0.03	Trace	Trace
الكروم	0.30	1.6	4.60	1.10	1.60
الكوبالت	0.25	0.6	Trace	Trace	0.30
النحاس	Trace	0.07	0.03	Trace	Trace
النيكل	120	262	288	335	528
مجموع الفلزات	121	264	293	336	530

لمعالجة الكوك معالجة حرارية فقد سخن في جو من النترجين في الضغط الجوي ، واستعمل في التسخين فرن أنبوبي كهربائي مسخن بعنصر من كربيد السلكون المحيط بأنبوب الفرن ، وكان قطر الأنبوب ٥٩ مم وطول الجزء المسخن منه ٢٥٠ مم ، واستعملت في قياس درجة الحرارة فيه مزدوجة حرارية من البلاتين والراديوم وضعت في وسط القسم المسخن . وقد استعمل في خلال المعالجة معدل تسخين معتدل (٣.٥ م° / الدقيقة) ، وكان وزن العينة المعالجة ١٠ غرام .

من المتوقع أن تؤدي المعالجة الحرارية إلى زيادة نسبة الفلزات في الكوك المعالج لأن ضياع نسبة من المركبات الهيدوكربونية في الكوك في أثناء هذه المعالجة يزيد من نسبة الفلزات في الجزء الباقي من الكوك . ولبيان ذلك فقد عولجت عينة من الكوك المسحوق وقيمت نسب بعض العناصر الفلزية فيها قبل المعالجة وبعدها ، كما يبين الجدول ٤ ، ومنه يتبين أن مقدار زيادة العناصر الفلزية مختلف جداً بين هذه العناصر ، فقد تصل نسبة الزيادة إلى نحو ٩ ٪ كما في حالة الفناديوم ، أو قد تصل حتى ٥٧ ٪ في حالة الكالسيوم أو ٩٠ ٪ في حالة الحديد . ومن المشاهد أن نسبة الزيادة تزيد مع انخفاض نسبة العنصر في الكوك .

الجدول ٤ : نسب العناصر الفلزية في الكوك النفطي السوري المصنوع في مصفاة حمص المسحوق قبل المعالجة وبعد المعالجة الحرارية إلى الدرجة ١٧٠٠ كلفن .

النسبة المئوية للزيادة	بعد المعالجة	قبل المعالجة	
	٠.٨	٧.٧	الكبريت (نسبة وزنية مئوية)
٩	٨١٠	٧٤٠	الفناديوم (جزء بالمليون)
١٣	٢٧٠	٢٤٠	النيكل (جزء بالمليون)
٥٧	٣٣٠	٢١٠	الكالسيوم (جزء بالمليون)
٩٠	٨٠	٤٢	الحديد (جزء بالمليون)
٥٥.٢٥	٢.٢٥	٠.٠٤	السطح النوعي (م ^٢ / غ)

يبين الجدول ٥ نتائج المعالجة الحرارية لأنواع الكوك المختلفة ، ويتبين من الجدول أن أثر العناصر الفلزية مهملاً غالباً في المعالجة الحرارية ، فلا أثر لاختلاف نسب العناصر الفلزية في نسبة الكبريت المنفصلة أو التغير في الكثافة الحقيقية ، ومع أنه قد يبدو أن بين تناقص القيمة الحرارية ونسب العناصر الفلزية بعض العلاقة إذ يقل النقص النسبي في القيمة الحرارية بعد المعالجة مع ارتفاع نسبة العناصر الفلزية فإن الاختلاف في ذلك قليل بين أنواع الكوك المختلفة .

الجدول ٥ : نتائج المعالجة الحرارية للكوك النفطي السوري المصنوع في مصفاة حمص

نوع الكوك	نسبة الفلزات ppm	نسبة الكبريت (% وزناً)		القيمة الحرارية			الكثافة الحقيقية		
		قبل	بعد	المنفصلة	قبل	بعد	النقص %	قبل	بعد
إسفنجي	١٢١	٧.٣٧	٠.٩٦	٨٧	٣٤.٩	٣١.٠	١١	١.٣٨	١.٩٤
مسحوق	٢٦٤	٧.٤١	٠.٨٤	٨٩	٣٤.٧	٣١.٩	٨	١.٣٧	١.٩١
متخرب	٢٩٣	٧.٢١	٠.٨٥	٨٨	٣٤.٨	٣٢.١	٨	١.٤٠	١.٩٩
مكث	٣٣٦	٧.٤٩	٠.٩٤	٨٧	٣٤.٦	٣٢.٨	٥	١.٣٩	١.٩٦
دقاقة	٥٣٠	٧.٦٢	٠.٩٦	٨٧	٣٤.٦	٣١.٩	٨	١.٣٨	١.٩٤

يتبين كذلك من هذه الدراسة أن نسبة الفلزات لا تؤثر تأثيراً ملحوظاً في المعالجة الحرارية للكوك ، مما يدل على أن التفاعل بين الفلزات والمركبات الهيدروكربونية في الكوك ضعيف أو مهملاً في درجات الحرارة المرتفعة التي تصل حتى ١٧٠٠ كلفن .

المراجع

- [1] N. N. Shipkov, M. V. Averina, V. S. Ostrovskii, R. Kh. Sadykov, G. K. Vavilkin; Influence of structure and properties of coke on the properties of graphite as a material of construction; *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1980, Volume 16, Number 3, 219-222.
- [2] H. March, C. Calvert and J. Bacha; Structure and formation of shot coke, A microscopic study, *J. Mat. Sci.*, 1985, 20, pp. 289 – 302.
- [3] H. Al-Haj-Ibrahim and B. I. Morsi; Desulphurization of Petroleum Coke: A Review, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 31, 1992, 1835-1840.
- [4] H. Al-Haj Ibrahim and M. M. Ali; Thermal desulphurization of Syrian petroleum coke, *Journal of King Saud University*, vol. 17, Engineering Sciences (2), 2005, pp. 199-212.
- [5] H. Al-Haj Ibrahim and M. M. Ali; The effect of increased residence time on the thermal desulphurization of Syrian petroleum coke, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 48, 2004, No. 1, 53-62.
- [6] H. Al-Haj Ibrahim and M. M. Ali; Effect of the removal of sulphur and volatile matter on the true density of petroleum coke, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 49, 2005, No. 1, 19-24.
- [7] Z. Vrbanovic; Thermal desulfurization of petroleum coke, *High Temps-High Pressures*, 1981, vol. 13, pp. 167–176.
- [8] Z. Vrbanovic; Thermal desulfurization of petroleum coke, *High Temps-High Pressures*, 1983, vol. 15, pp. 107–112.
- [9] Z. Vrbanovic; Possibility of using high temperature treatment of petroleum coke to desulphurize it, *Nafta (Zagreb)*, 1978, 29 (2), pp. 80–93.
- [10] Z. I. Syunyaev and Y. M. Abyzgildin; Effect of ash components on petroleum coke desulphurization, *Khim. Seraorg Soedin, Soderzh Neftyakh. Nefteprod*, 1972, 9, pp. 440–444.