ازالة النفط الخام من الكدرة (الخبث) الناتج من حقول النفط

تغريد منعم نافع لطيف صعيب جبرة الله حيدر احمد حسن
وزارة العلوم والتكنولوجيا / مديرية السلامة الاشعاعية والنووية
taghreed_nafea@yahoo.com

الخلاصة

تمت دراسة إزالة النفط الخام الثقيل من الخبث الناتج من حقول النفط والصناعات النفطية باستخدام تقنية الاستخلاص بخليط من المذيبات الهكسان - الأسيتون للتحقيق من قدرة هذا الخليط لتنظيف الكدرة (الخبث) من النفط الخام الثقيل تحت ظروف استخلاص مختلفة. وقد بينت الدراسة بان خليط الهكسان والأسيتون (25 ٪) ونسبة صلب الى سائل (6/1 غرام /مل) ودرجة حرارة (40 درجة مئوية) هي الظروف الأكثر فعالية في إزالة الهيدروكربونات البترولية من الكدرة (الخبث). وأظهرت تجارب الحركية أن التوازن تم التوصل إليه في 6 دقائق واعلى استخلاص كان 91% ، وأزيلت معظم الملوثات النفطية في غضون الدقيقة الاولى وكانت نسبة لازالة 50% .

الكلمات المفتاحية: إزالة المواد الهيدروكاربونية، الاستخلاص بالمذيبات، هكسان-أستون

1_ المقدمة

ان تلوث التربة بالبترول ينتج عادة من عمليات استكشاف وانتاج ونقل البترول الخام ، كذلك فان عمليات تكرير البترول الخام ينتج عنها كميات كبيرة من الكدرة (الخبث) الملوث بالهيدروكابونات البترولية المحتوية على مواد هيدروكاربونية طاردة للماء ومقاومة للمعالجة البايولوجية. كذلك تنتج الكدرة (الخبث) الملوث بالهيدروكاربونات في المواقع التي تحتوي على خزانات لخزن الوقود نتيجة انسكاب ونضح الوقود من هذه الخزانات حيث تحتوي هذه المواقع على ملوثات عضوية مثل البنزين والتلوين واثيل بنزين والهيدوكاربونات البترولية (PHCs).

ان تلوث التربة بواسطة (PHCs) يسبب مشاكل صحية كبيرة حيث ان اغلب هذه المواد هي مواد عالية السمية ومسرطنة [Urum etal.,2004] ، وتتميز هذه المواد بقلة ذوبانها في الماء وقوية الامتزاز في التربة وكذلك تمتز كميات قليلة من النتروجين والكبريت وكميات اقل من الفناديوم والنيكل لذلك اخذت هذه المسالة اهتماما كبيرا من الباحثين وظهر الكثير من طرق معالجة الكدرة (الخبث) الملوث بالهيدروكاربونات البترولية (PHCs).

ان الحرق الموقعي للتربة الملوثة كثيرا ما استخدم كارخص طريقة للمعالجة، لكن الراي الشعبي السلبي والحساسية تجاه عمليات الحرق ادى الى التفتيش عن عمليات او خيارات اخرى بسبب تنامي الحاجة الى اراضٍ صالحة للسكن والزراعة بسبب النمو السكاني المضطرد اصبح تحديا حقيقيا للبحث عن عمليات معالجة اخرى [Maoxin etal.,2019]. ان عملية الاستخلاص باستخدام المذيبات وبالتكامل مع المعالجة البايولوجية هي الطريقة الاكثر معقولية لمعالجة الكدرة (الخبث) الملوث بالهيدروكابونات البترولية (PHCs) حيث لها القابلية وبصورة غير مكلفة لمعالجة عدد كبير من المواد العضوية وبكافة الاوساط البيئية بدون ان تترك مواد متبقية مع اثر كاربوني يكاد لا يذكر وبدون تاثيـرات بيئية.

ان الاستخلاص باستخدام المذيبات تعد احدى الطرق المستخدمة لتنظيف الكدرة (الخبث) الملوث من المواد الكيميائية الضارة وان مثل هذه الطرق من الممكن استعمالها بكفاءة لازالة المواد العضوية الطاردة للماء من الكدرة (الخبث) الملوث ، واصبحت هذه الطريقة مؤخرا طريقة بديلة لإزالة المواد العضوية الملوثة في كثير من الابحاث.

ان خليط ايثانول - ماء استخدم كمذيب لازالة pentaclorophenol (pcp) من التربة الملوثة بمخلفات معالجة الاخشاب [Khodadoust etal.,1999] . وان النتائج المحصلة باستخدام مذيب (alkane: (alcohol5:1 كخليط اظهرت ان الغالبية من polychrinateddibenzo-p-dioxins (PCDDs) و polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) قد ازيلت من الكدرة (الخبث) الملوث[Nam etal.,2001].

اثبتت دراسة جونسون ان الغسل بالايثانول يعتبر طريقة ازالة مؤثرة لمختلف ال(polychrinateddibenzo furans (PCDFs و dibenzo-p-dioxins (PCDDs) من التربة الملوثة.

ان كل الملوثات المشار اليها انفا تشترك بميزة ان الوزن الجزيئي لها اقل من 300 حيث ان البعض يعرفها على انها الاجزاء الخفيفة من النفط الخام والمحتوية على مركبات مشبعة ومركبات عطرية باستخدام (GC-MS) [Wang etal.,2010] .

اما بالنسبة للتربة الملوثة بالبترول الخام فان هناك كميات كبيرة من الاسفلت والراتنج (مواد صمغية القوام) وهي اجزاء ثقيلة قليلة السمية لها القابلية على الامتزاز على سطح التربة محولة اياها من (water-wet) الى (Oil-wet) كذلك يمثل خطرا محتملا على صحة الانسان والبيئة على حد سواء [Dumitran etal., 2009].واعتمادا على اغلب طرق الفصل المشهورة -ASTMD 124 [01,2001] فان الملوثات النفطية قسمت الى اربع مجاميع رئيسة (SARA analysis)هي مواد مشبعة (saturates) – مواد عطرية (aromatics)– مواد صمغية (resins) – مواد اسفلتية (asphaltens) [Xu etal.,2011] علاوة على ذلك فان المعلومات المتوفرة حول ازالة اجزاء النفط الثقيلة هي قليلة جدا ومحدودة، لذلك فان الهدف من هذا البحث هو لاستقصاء امكانية تطبيق طريقة الاستخلاص المذيبي كطريقة معالجة باستخدام خليط (hexane – acetone) لمعالجة الترب الملوثة بالنفط الخام الثقيل.

2ـ المواد والطرائق

2ـ1. المحاليل المستخدمة

تم استخدام ثلاثة مذيبات لإجراء التجارب هي

(Carbon tetra chloride CCL_4 MW153.82) ، (Hexane, 96% multi- solvent, HPLC grade.) ، (Acetone MW 58.08, 99.8%, HPLC grade) المذيب الاول استخدم في قياس المحتوى النفطي في التربة المستخدمة اما المذيب الثاني والثالث فاستخدم في تجارب الاستخلاص.

2ـ2. التربة

تم جلب نماذج من الكدرة (الخبث) الملوث بالنفط الخام من حقل نفط الرميلة الجنوبي في محافظة البصرة عام 2014 وتركت اكثر من 12 شهراً للتخلص من المواد العضوية القابلة للتطاير بعد ذلك قمنا بالتخلص من جذور النباتات والاحجار كبيرة الحجم [Urum et al., 2004].

2.3. طريقة الاستخلاص بالمذيبات

لتقييم قدرة خليط المذيب (Acetone-Hexane) في ازالة الملوثات الهيدروكاربونية من التربة ناخذ (15 gm) من الكدرة (الخبث) الملوث وتوضع في دورق مخروطي (100 ml) ثم يضاف اليها حجم معلوم من خليط المذيب ونقوم بخلط المواد باستخدام خلاط مغناطيسي (Hot – plate stirrer) لمدة 15 دقيقة، بعد انتهاء مدة الخلط نرشح المزيج باستخدام قمع بخنر (Bouchner-funnel) ومن ثم نقوم بجمع عينات التربة والسائل المستخلص لمعرفة المحتوى المتبقي والمزال من الملوث الهيدروكاربونية بعد الاستخلاص من خلال قياس المحتوى النفطي للنموذج بعد كل تجربة.

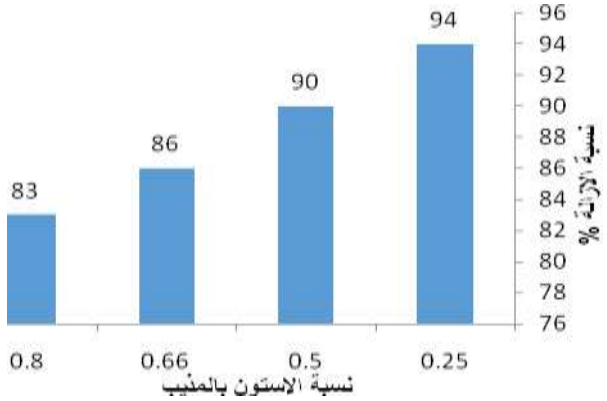
2.4. طريقة قياس المحتوى النفطي في التربة

لقياس المحتوى النفطي في التربة باستخدام الموجات فوق الصوتية نضع عينة التربة (5 غرام) في دورق مخروطي 50 مل مع 25 مل التولوين وتمزج جيداً لمدة 20 دقيقة ، بعد ذلك نقوم بفصل المستخلص باستخدام قمع بخنر وقياس المحتوى النفطي له وذلك باستخدام الموجات فوق الصوتية. يتم تكرار هذه العملية مرتين للتأكد من دقة القياس.

3. النتائج والمناقشة

3.1. تاثير تركيز الاستون

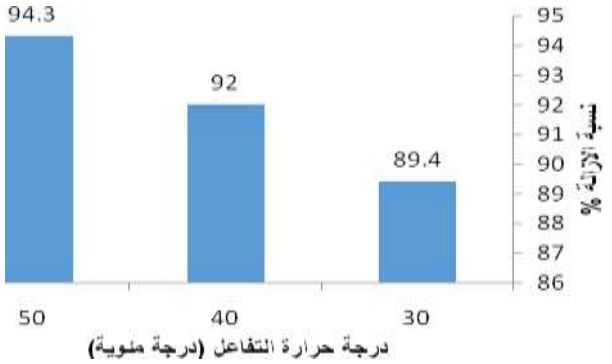
اجريت تجارب الاستخلاص للمواد الهيدروكاربونية من الكدرة (الخبث) الملوث باستخدام خليط من مذيب الهكسان والأسيتون باربعة نسب مختلفة للاستون هي (25 %، 50%، 66%،80%) وعند اختيار هذه المذيبات اعتمدنا مبدأ "المثل يذيب المثل" [Hansen, 2007] و لكون الهكسان مادة غير قطبية في حين الاستون هو مادة قطبية وعليه فان زيادة نسب الاستون تؤدي الى زيادة قطبية الخليط وتزداد كفاءة الاستخلاص عندما تكون قطبية مماثلة لتلك القطبية للملوثات النفطية وكما موضح في الشكل (1) حيث نلاحظ بان نسبة الازالة للمواد الهيدروكاربونية من التربة تنخفض مع زيادة نسبة الاستون وكانت اعلى ازالة عند نسبة 25% للاستون وهي 94% وهذا يعني بان نسبة المواد القطبية هي اقل من المواد الغير قطبية .



شكل (1) يوضح تاثير نسبة ازالة الملوثات النفطية من التربة باستخدام نسب مختلفة من الاستون

3.2. تاثير درجة الحرارة

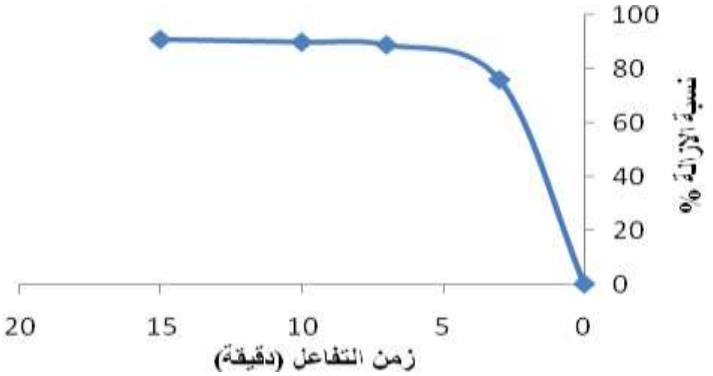
لدراسة تاثير درجة الحرارة اجريت التجارب باستخدام ثلاث درجات حرارة مختلفة هي (30، 50,40) درجة مئوية وعند اختيار هذه الدرجات اخذنا بنظر الاعتبار بان تكون اقل من درجة غليان المذيبات وكما موضح في الشكل (2) حيث نلاحظ ان نسبة الازالة تزداد تدريجياً بزيادة درجة الحرارة وان اعلى نسبة ازالة حصلت للملوثات النفطية عند درجة حرارة 50 درجة مئوية حيث كانت 94.3 % .



شكل(2) يوضح تاثير درجة الحرارة على نسبة ازالة الملوثات النفطية من التربة

3.3. تاثير الزمن

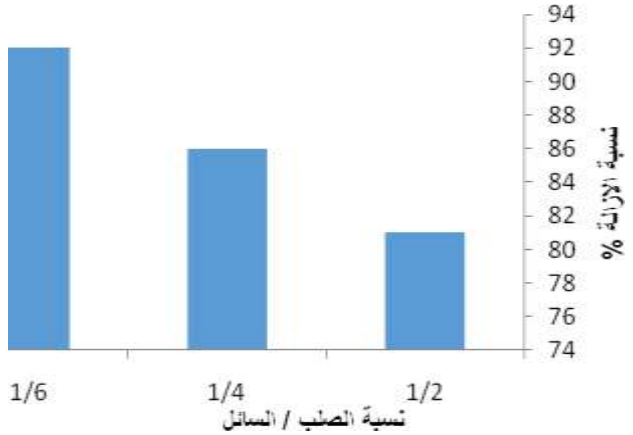
يوضح شكل (3) تاثير الزمن على نسبة ازالة الملوثات النفطية من التربة حيث اجريت التجارب بزمن استخلاص قدره 15 دقيقة ونلاحظ بان نسبة الازالة تكون سريعة جداً خلال 3 دقائق الاولى من التفاعل تصل الى76% وبعد ذلك تكون بمعدل ابطأ لتصل الى اعلى ازالة هي 91% خلال 6 دقيقة وهذا يفسر لكون المذيب في بداية التفاعل لا يحتوي على ملوثات نفطية اي ان تركيزها يكون صفر في المذيب واعلى تركيز لها يكون في التربة وهذا الاختلاف بالتراكيز يسبب انتقال المادة من التربة الى المذيب وبعد ذلك يقل الفرق بالتراكيز مما يؤدي الى نقصان معدل انتقال الملوثات.



شكل (3) تاثير الزمن على نسبة ازالة الملوثات النفطية من التربة

3.4. تاثير نسبة الصلب الى السائل

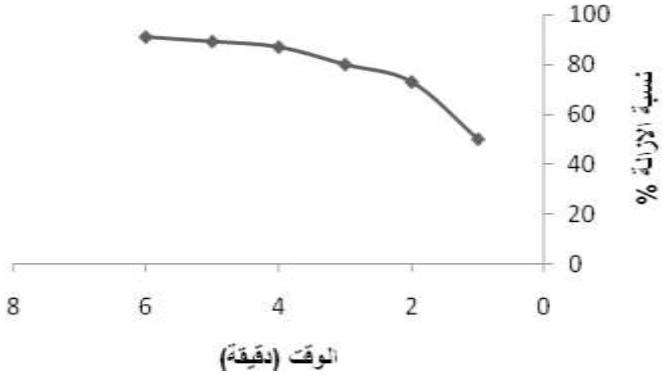
يبين الشكل (4) إن أفضل نسبة هي (6/1 غرام/مل). تمت دراسة ثلاث نسب هي (2/1، 6/1,4/1) غرام/مل وان اقل ازالة حصلت عند نسبة 2/1 واعلى ازالة حصلت عند نسبة 6/1 وهذا يعني ان زيادة نسبة المذيب يزيد من امكانية استخلاص الملوثات النفطية بسبب توفر فرص اكثر للمذيب للتفاعل مع الملوثات النفطية ، في البداية يكون التفاعل سطحياً وعند توفر كميات كبيرة من المذيب سوف يكون التفاعل داخلياً مما يؤدي الى زيادة النسبة المئوية للاستخلاص.ومن هذا نستنتج بان نسبة التربة الى المذيب لعبت دورا مهماً في استخلاص ملوثات النفط من التربة.



شكل (4) تاثير نسبة السائل الى الصلب على نسبة ازالة الملوثات النفطية

3.5. دراسة حركية التفاعل

لدراسة حركية التفاعل اعتمدنا افضل الظروف حيث كانت نسبة الصلب الى السائل (6/1 غرام/مل) و نسبة الاستون الى الهكسان هي (0.25) ودرجة حرارة (40 درجة مئوية) وأظهرت تجارب حركية التفاعل أن الملوثات النفطية وصلت بسرعة للتوازن وان اعلى ازالة حصلت بهذه الظروف خلال 6 دقائق الاولى حيث كانت 91 % وكما موضح بالشكل (5).



شكل (5) يوضح حركية التفاعل خلال 6 دقائق الاولى

الاستنتاجات

اظهرت الدراسة ان افضل ظروف يحصل بها استخلاص الملوثات النفطية من الكدرة (الخبث) هي خليط الهكسان والأسيتون بنسبة (0.25) وبنسبة صلب الى سائل (6/1 غرام /مل) ودرجة حرارة التفاعل (40 درجة مئوية) وتعتبر هذه الظروف فعالة في استخلاص الملوثات النفطية من الكدرة (الخبث) الملوث والناتج من حقول النفط، ووصلت حركية التفاعل بسرعة الى التوازن وان اعلى ازالة حصلت بهذه الظروف خلال 6 دقائق الاولى حيث كانت 91 %.

المصادر

1- ASTM D4124-01, 2001.Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions.ASTM International, West Conshohocken.

2- Dumitran, C., Onutu, I., Dinu, F., 2009. Extraction of hydrophobic organic compounds from soils contaminated with crude oil. Rev. Chim. 60, 1224–1227.

3- Hansen, C.M., 2007. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, second ed. CRC Press, Boca Raton.

4- Khodadoust, A.P., Suidan, M.T., Acheson, C.M., Brenner, R.C., 1999. Solvent extraction of pentachlorophenol from contaminated soils using water–ethanol mixtures. Chemosphere 38, 2681–2693.

5- Maoxin W., Bo Z., Gongrang L., Tao W., and Dejun S., 2019. Efficient remediation of crude oil-contaminated soil using a solvent/surfactant system. **RSC Adv.**, **9**, 2402-2411.

6- Nam, P., Kapila, S., Liu, Q.H., Tumiatti, W., Porciani, A., Flanigan, V., 2001. Solvent extraction and tandem dechlorination for decontamination of soil. Chemosphere 43, 485–491.

7- Urum, K., Pekdemir, T., Copur, M., 2004. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. J. Colloid Interface Sci. 276, 456–464.

8- Villalobos, M., Avila-Forcada, A.P., Gutierrez-Ruiz, M.E., 2008.An improved gravimetric method to determine total petroleum hydrocarbons in contaminated soils.Water Air Soil Pollut. 194, 151–161.

9- Wang, S.J., Guo, G.L., Yan, Z.G., Lu, G.L., Wang, Q.H., Li, F.S., 2010. The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection. J. Chromatogr. A 1217, 368–374.

10- Xu, J., Pancras, T., Grotenhuis, T., 2011. Chemical oxidation of cable insulating oil contaminated soil. Chemosphere 84, 272–277.

Removal of heavy crude oil from sludge produced from oilfield

Conclusion

The removal of heavy crude oil from slag from oilfields and petroleum industries was studied using the technique of extracting with a mixture of hexane-acetone solvents to investigate the ability of this mixture to clean the brownish (**sludge**) from heavy crude oil under different extraction conditions. The study showed that the mixture of hexane and acetone (25%) and the ratio of solid to liquid (1/6 g / ml) and temperature (40 ° C) are the most effective conditions for removing petroleum hydrocarbons from the brownish (slag). Kinetics experiments showed that the balance reached in 6 minutes and the highest extraction was 91%, and most of the oil pollutants were removed within the first minute and the percentage of removal was 50%.

Key word: Removal of hydrocarbon, Extraction with solvent, Hexane-acetone