

دراسة تأثير بعض العوامل على ترسيب شوارد الكالسيوم من المياه المرافقة لإنتاج النفط الخام في حقل العمر

الدكتور عبد المجيد البلخي*

الدكتور محمد غفر**

سوزان محمد عبد الله***

(تاريخ الإيداع 5 / 6 / 2008. قُبِلَ للنشر في 21/10/2008)

□ الملخص □

لتقصي إمكانية إزالة القساوة المفرطة للمياه المرافقة لاستخراج النفط الخام في حقل العمر بدير الزور باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم، درست تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية تركيز فوسفات ثلاثية الصوديوم، وزمن الخلط، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة، وبتابعية تركيز الكالسيوم والمغنزيوم. تشير نتائج هذا البحث إلى أنه، وعند التراكيز التالية: $C_{Ca} = 0.01M, C_{Na_3PO_4} = 0.1M$ ، فإن مردود ترسيب الكالسيوم يكون أعظماً ويُقارب الـ 100 %، وذلك باعتماد زمن خلط لمدة ساعة واحدة حيث يكون مردود الترسيب أعظماً وموافقاً لزمن توازن المنظومة ذات الطورين. ولدى دراسة تغيرات مردود الترسيب بتابعية درجة الحموضة، لم تتأثر قيم مردود ترسيب الكالسيوم بتغيرات قيم درجة الحموضة. هذا، من جهة، ومن جهة ثانية، لم تتأثر قيم مردود ترسيب الكالسيوم، بصورة ملحوظة، بتابعية درجة الحرارة، في حين تناقص مردود الترسيب بازدياد تركيز المغنزيوم.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

** مدرس - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

*** طالبة دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

A Study of the Affecting Some Factors on the Precipitate Calcium Ions from Produced Water to Produce Crude Oil At Al-Omar's Field

Dr. Abdelmajid Balkhi*

Dr. Mohammad Ghafar**

Suzan Mohammad Abdullah***

(Received 5 / 6 / 2008. Accepted 21/10/2008)

□ ABSTRACT □

To investigate the possibility of removing over hardness of produced water at Al-Omar's field by using TriSodium phosphate, variations of removal yield, function as contact time, and PH and temperature at different concentrations of Na_3PO_4 , calcium and magnesium have been studied.

Results of this research show that at $C_{\text{Ca}} = 0.01\text{M}$, $C_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0.1\text{M}$, the rate of calcium precipitation is 100%, when mixing time and the time of equation is one hour. There is not a significant effect of pH and temperature, whereas the rate of precipitation decreases when the magnesium concentration increases.

Key words: Produced water, TriSodium phosphate, Calcium, precipitation.

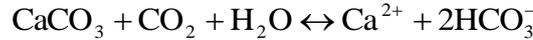
مقدمة:

*Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syria.

**Assistant Professor, Higher Institute for Environmental Researches, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Postgraduate Student, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syria.

تتضمن عمليات التبادل alteration تفاعلات إذابة (حل) للصخور الأكثر وفرة (السيليكات، الأكاسيد، الكربونات) [1]. وتخضع التركيبة الناجمة عن تلك التفاعلات لأنواع معينة من التوازنات كما هو حال إذابة وترسيب كربونات الكالسيوم CaCO_3 وفقاً للتوازن التالي:



تنشأ شوارد الكالسيوم Ca^{2+} وكذلك شوارد المغنيزيوم Mg^{2+} من الكربونات بعد تماسها مع الماء الحامضي، في حين تنشأ شوارد الصوديوم Na^+ والبوتاسيوم K^+ من تماس المياه مع الفلدسبات feldspath (صُفَّاح الحقول) والميكا micas، وتأتي الكبريتات من الجبس gypse أو من البيريت pyrite (كبريتيد الحديد). أما الفوسفات والفلور، فتأتي من الأباتيت apatite. بصورة عامة، يمكن النظر إلى عمليات الإذابة كتفاعلات حمض-أساس، ويمكن تناول تركيبة مياه البحار كنتيجة لمعايرة تتم بين الحموض البركانية وأسس الصخور (السيليكات، الأكاسيد، الكربونات). وبصورة مماثلة، يمكن اعتبار تركيبة مياه الأنهار كمحصلة لتأثير CO_2 الجوي في الفلزات.

يلاحظ بصورة عامة، وجود تراكيز ملموسة من الكالسيوم والمغنيزيوم والسليكا في جميع المياه الطبيعية سواء أكانت مياه أنهار أم بحيرات أم بحار. أما ما يخص المياه الجوفية أو مياه الآبار العميقة، ووفقاً للمعطيات التي يشير لها Opsito [2]، فإن وجود الكالسيوم والمغنيزيوم والبيكربونات bicarbonates مرهون بجريان المسيلات المائية عبر الرسوبيات الوسيطة mesozoique (رسوبيات الترياسي، الجوراسي، الكريتاسي). أما بالنسبة للمسيلات العابرة للصخور البلورية، فإن محتواها من حمض السيليسيك يكون عالياً وذلك على حساب تناقص المحتوى من الشوارد Ca^{2+} و Mg^{2+} . وفيما يتعلق بالكبريتات، فإن تركيزها يعتمد على طبيعة الصخور الملامسة وكذلك على الأنشطة البشرية.

تأتي قساوة المياه الطبيعية hardness of natural water من انحلال تشكيلات جيولوجية (فلزات) حاوية على الكالسيوم والمغنيزيوم والسليكا [3]. وعلى التعاقب، يمكن لهذه المياه أن تكون فوق مشبعة supersaturated بوحدة أو أكثر من الشوارد الناجمة عن انحلال الفلزات السابقة. وبصورة عامة، تُعزى قساوة المياه إلى وجود تراكيز تفوق حد معين من مركبات الكالسيوم والمغنيزيوم: بيكربونات، كبريتات، كلورات و نترات [3]. أما السيليكات فتتشأ من انحلال $\text{SiO}_2(\text{s})$ المتبلور وغير المتبلور، وكذلك من أغلب الفلزات الغضارية كالـ Illite و Kaolinite و Montmorillonite.

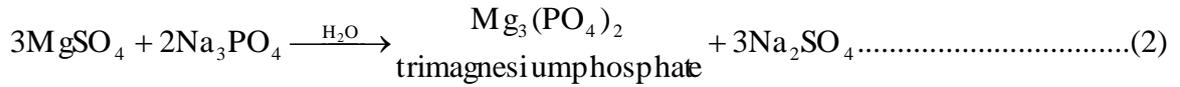
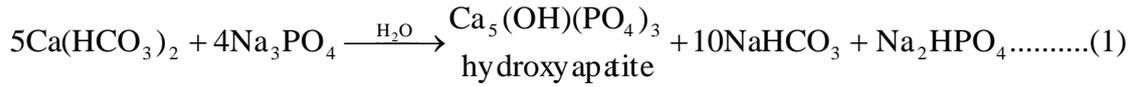
يترافق مع عمليات إنتاج النفط والغاز إنتاج المياه المرافقة، وتتكون هذه المياه من المياه الموجودة أساساً ضمن السحنات الجيولوجية (مياه طبيعية موجودة في الأحواض الجوفية) ومن مياه الفيض (مياه تحقن بصورة مسبقة في التشكيلات الجيولوجية للمحافظة على ضغط الحوض) ومن المياه المكثفة في بعض حالات إنتاج الغاز. يُمرر عموماً الدفق المنتج والحاوي على المزيج: نפט / غاز / مياه على معدات وتجهيزات لفصل كل من النفط والغاز والمياه، ولمعالجة المياه المرافقة قبل طرحها إلى البيئة. [4][5]

إن المركب الأساسي للمياه المرافقة هو الماء الحاوي على كميات متفاوتة من المكونات اللاعضوية والعضوية الناشئة من السحنات الجيولوجية والمرتبطة مع الهيدروكربونات. كما يمكن للمياه المرافقة أن تحتوي على كميات صغيرة من المواد الكيماوية المخصصة للمعالجة والمنحلة في الماء، والتي أضيفت أساساً للمساعدة في عمليات الفصل أو أنها أضيفت للتغلب على بعض المصاعب كالتآكل والرواسب الحرشفية.

تتراوح ملوحة المياه المرافقة بين عدة أجزاء من الألف وصولاً إلى ما يسمى بالمحلول الملحي المشبع (بحدود 300 ppt). وبصورة عامة، تتجاوز ملوحة المياه المرافقة ملوحة مياه البحار (بحدود 35 ppt) [6].

تعد إذاً المياه المرافقة لاستخراج النفط والغاز، مياه عسرة hard water نظراً لاحتوائها على كميات ملموسة من شوارد الكالسيوم Ca^{2+} والمغنيزيوم Mg^{2+} وعلى العموم، فإن وجود هذه الشوارد يكون على شكل كربونات الكالسيوم الحامضية المنحلة $Ca(HCO_3)_2$ وكربونات المغنيزيوم الحامضية المنحلة $Mg(HCO_3)_2$ وكذلك كبريتات المغنيزيوم المنحلة $MgSO_4$. وكما أشرنا سابقاً، فإنّ العنصرين السامين: الكاديوم Cd^{2+} والزنك Hg^{2+} يرتبطان ارتباطاً قوياً بالاجنات الحاوية على الكبريت. وعليه، فإن ترسيب الشوارد المنحلة السابقة (Mg^{2+}, Ca^{2+}) باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم، وبالتالي تشكيل راسب من هيدروكسي أباتيت hydroxyl apatite وفوسفات ثلاثية المغنيزيوم Trimagnesium phosphate سيحرف معه شوارد الكاديوم والزنك. ويتميز هذا الراسب بأنه متبعثر وغير حشفي، وبالتالي يمكن التخلص منه وبسهولة.

وعليه، نقوم، من خلال هذا البحث باختبار إمكانية معالجة هذه المياه العسرة عن طريق ترسيب الـ Ca^{2+} والـ Mg^{2+} باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 وذلك بتوظيف التفاعلات التالية:



هذا ويمكن تحويل الكربونات الحامضية لعنصر ما إلى كربونات عن طريق التعديل باستخدام أساس. ولضمان هذا التحويل يمكن -وكمحلة أولى- معالجة المياه العسرة بكربونات الصوديوم [7].

هدف البحث وأهميته:

تترافق صناعة النفط والغاز في القطر مع طرح كميات كبيرة جداً من المياه المرافقة، مما أدى ويؤدي إلى تلويث مناطق واسعة بالأملاح والعناصر الثقيلة والهيدروكربونات، وبالتالي إخراج أراضي شاسعة من الاستثمار. هذا من جهة، ومن جهة ثانية، تتركز صناعة استخراج النفط والغاز في مناطق قاحلة، مما أدى ويؤدي إلى استنزاف المخزون المائي في تلك المناطق. وعليه، سيساهم هذا البحث في عملية التنمية الجارية في القطر عبر تنقية المياه المرافقة باستخدام منظومات غير مكلفة، وبالتالي حماية البيئة من التلوث والمحافظة على الاستخدامات المستدامة للأراضي وإعادة تدوير هذه المياه من أجل استخدامات أخرى كالري أو في عمليات استخراج النفط والغاز. وتعرض هذه الورقة العلمية الجزء الأول من نتائج البحث الجاري الذي يتناول إزالة كل من الكالسيوم والمغنيزيوم والكبريتات والكاديوم والزنك من المياه المرافقة المتولدة في حقل العمر بدير الزور وذلك باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم.

طرائق البحث ومواده:

مواد البحث:

استخدم في جهازي البولاروغراف والامتصاص الذري المحاليل القياسية التالية وهي من صنع شركة MERK :
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ، $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ، $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ذات تركيز 1000 ± 2 mg/l ، NH_4VO_3 ذو تركيز 999 ± 2 mg/l ، $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ذو تركيز 1001 ± 2 mg/l ، $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ذو تركيز 1001 ± 2 mg/l .
 وهي جميعاً منحلّة في محلول حمض الآزوت ذو التركيز 0.5mol/l . أما المواد المستخدمة في هذا البحث :
 NH_4OH (25%) ، HClO_4 (70.72%) ، NaOH ، $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ومشعر الميروكسيد ومشعر الأيروكروم الأسود وهي جميعاً من صنع شركة MERK ، أما المواد:
 $\text{Na}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (EDTA) ، $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ من صنع BDH .
 و لقد استخدم الماء ثنائي التقطير بجهاز ELGA لحل المواد .

طرائق البحث:

أخذت العينات من المياه المرافقة لحقل العمر بدير الزور وكذلك من مياه التصريف لخزانات النفط الخام في موقع الشركة السورية لنقل النفط بطرطوس. تم تحديد محتوى العينات المائية من الكاديوم باستخدام تقانة البولاروغراف [8] من نوع 797 VA Computrace صنع شركة Metrohm أما العناصر Zn ، Mn ، Ni ، Co ، Fe ، Cu فحللت بواسطة جهاز الامتصاص الذري من نوع A-A 6800 من شركة Shimadzu نوع اللهب (هواء - أستيلين) أما Si ، V حللت باستخدام اللهب (نتروز - أستيلين) ، حيث تم قياس الامتصاصية لثلاث تراكيز مختلفة لكل عنصر و تم رسم المنحني العياري بين الامتصاصية والتركيز ماراً من المبدأ ، أما الشوارد SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، NH_4^+ ، NO_2^- حللت بواسطة جهاز المطيافية الضوئية من نوع Optima SP3000 وفق المرجع [9]. حضرت محاليل من العامل المرسب باستخدام $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ، و حضرت محاليل الكالسيوم والمغنيزيوم باستخدام $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ على التوالي. تم الحصول على التدرج المطلوب في درجات الحموضة باستخدام محاليل من HClO_4 و LiOH وتم القياس بجهاز 744 PH Meter من صنع شركة Metrohm خلط 5 مل من الأطوار المائية الحاوية على الكالسيوم والمغنيزيوم مع 0.5 مل من الأطوار المائية الحاوية على تراكيز مختلفة من $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ في أنابيب سعة 15 مل مصنوعة من البولي إيثيلين، ثم خضعت العينات لعملية تنقيح عند سرعة 3500 دورة/دقيقة. وباستخدام المعايرة بالـ EDTA ، Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid ، تم تحديد تركيز شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم [9]، و درست تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم والمغنيزيوم بتابعية زمن الخلط ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة وتركيز المغنيزيوم وذلك عند تراكيز متغيرة من $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

النتائج والمناقشة:

1- نتائج تحليل عينات المياه المرافقة المأخوذة من آبار النفط في حقل العمر بدير الزور ومن مصب طرطوس :
 يقدم الجدول (1) نتائج تحليل عينات المياه المرافقة المأخوذة من الآبار GSA و GSB و GSC في حقل العمر بدير الزور ، بالإضافة إلى العينات المأخوذة من الخزائين (1 و 2) في مصب طرطوس (الحاوي على خزانات النفط قبل دخولها المصفاة) وذلك للمقارنة .

الجدول (1) نتائج تحليل عينات المياه المرافقة لآبار النفط

2	1	GSC	GSB	GSA	المياه قبل الحقن	
6.5	7.21	5.42	6.35	5.86	7.8	PH
0.529	0.747	0.0925	0.4725	0.1		PO ₄ ³⁻ (ppm)
0.16	0.174	0.1	0.1225	0.1	0.03	NO ₂ ⁻ (ppm)
0.8510	0.7830	1.9725	5.065	5.235	1.856	NH ₄ ⁺ (ppm)
91971.48	78975.51	44986.05	3998.76	9197.148	17.4945	Cl ⁻ (ppm)
4320	4560	5280	720	1240	44	Ca ²⁺ (ppm)
1584	1200	432	144	216	26.2	Mg ²⁺ (ppm)
11.232	9.276	35.124	10.492	28.73	0.06	Fe (ppm)
17400	16400	15000	2400	4000	220	القساوة الكلية Σ CaCO ₃ (ppm)
0.924	-	-	0.068	-	-	Co (ppm)
6.844	4.766	1.344	14.542	13.442	0.5316	Ni (ppm)
-	-	1.0870	0.1665	0.3929	-	Mn (ppm)
-	-	0.2330	0.3004	0.1249	0.0028	Zn (ppm)
-	-	-	-	-	-	Cu (ppm)
21.7400	23.914	39.13	58.696	56.522	-	Si (ppm)
38.888	24.306	4.862	9.722	0	-	V (ppm)
21.479	79.966	23.3	12.363	12.24		Cd (µg/l)

يلاحظ من الجدول (1) بأن جميع عينات المياه المرافقة المأخوذة من حقل العمر، ومن مصب طرطوس هي عينات مائية مفرطة القساوة وفق التصنيف الدولي للمياه [3]، كما أن جميع عينات المياه المرافقة تحتوي على تراكيز عالية جداً من الكلور، وعلى تراكيز ملموسة من العناصر الثقيلة، مما يشكل خطراً جدياً على استخدامات الأراضي ويخرجها من الاستخدام المستدام، بالإضافة إلى مخاطر تلويث المنظومة المائية المجاورة لا سيما عندما يتعلق الأمر بمياه نهر الفرات.

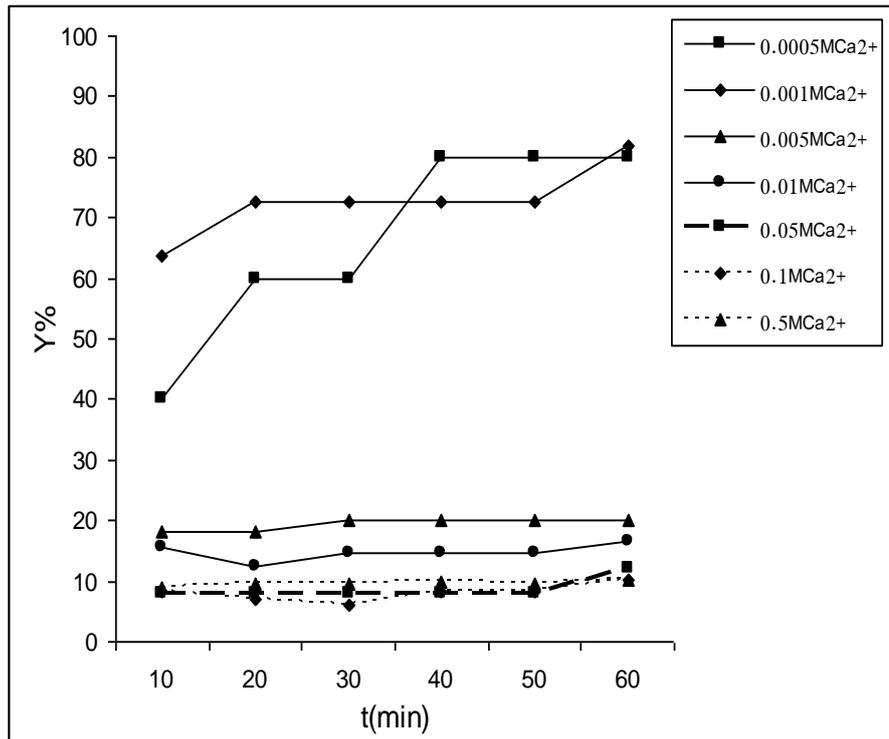
2- دراسة مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم باستخدام فوسفات ثلاثية الصوديوم

2-1- دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية زمن الخلط

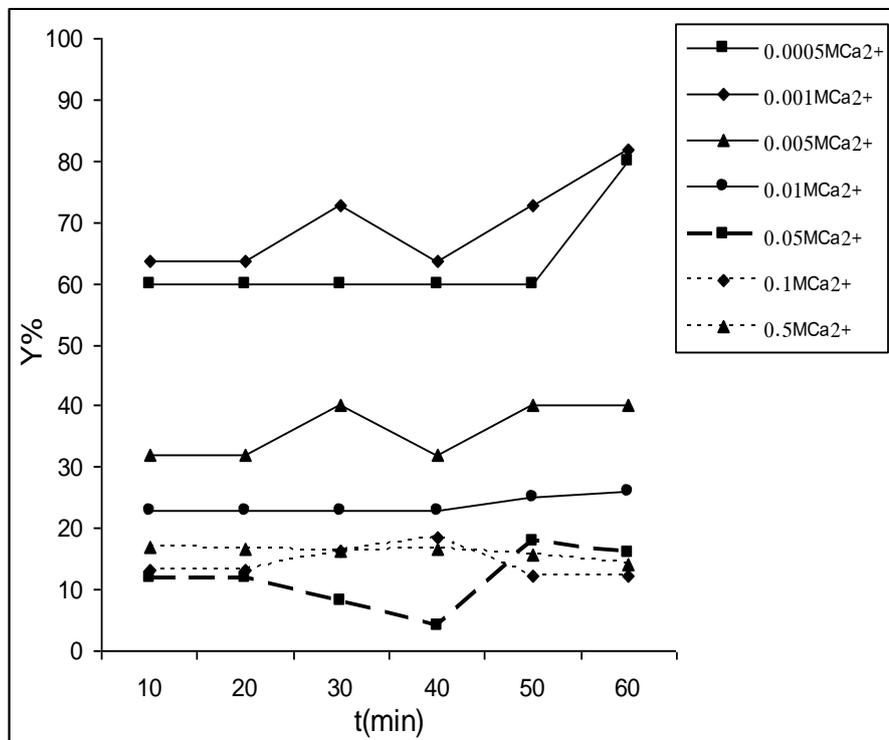
تمثل الأشكال (1,2,3,4,5) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية زمن الخلط وذلك عند

$$C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-3}, 10^{-2}, 5.10^{-2}, 10^{-1}, 5.10^{-1} M$$

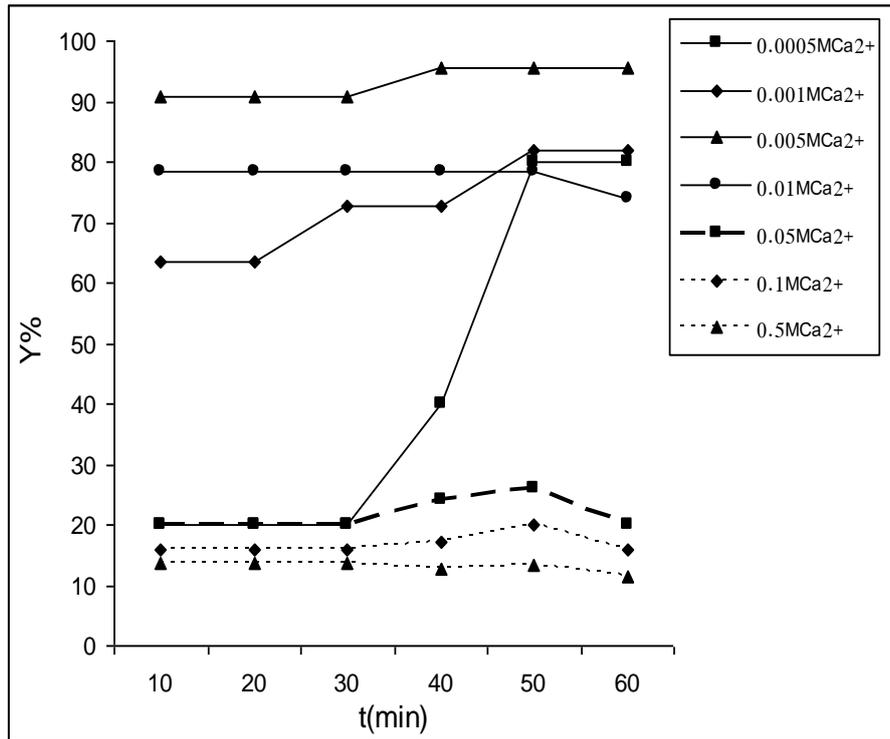
$$. C_{Ca} = 5.10^{-4}, 10^{-3}, 5.10^{-3}, 10^{-2}, 5.10^{-2}, 10^{-1}, 5.10^{-1} M$$



الشكل (1): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية زمن الخلط عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-3} M$ و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$

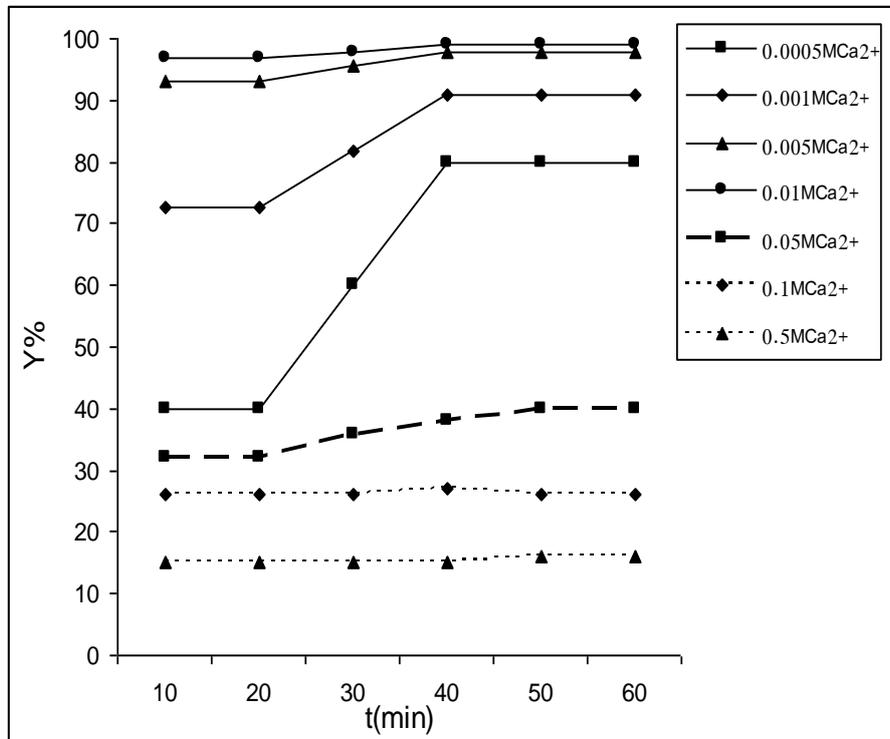


الشكل (2): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية زمن الخلط عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-2} M$ و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$



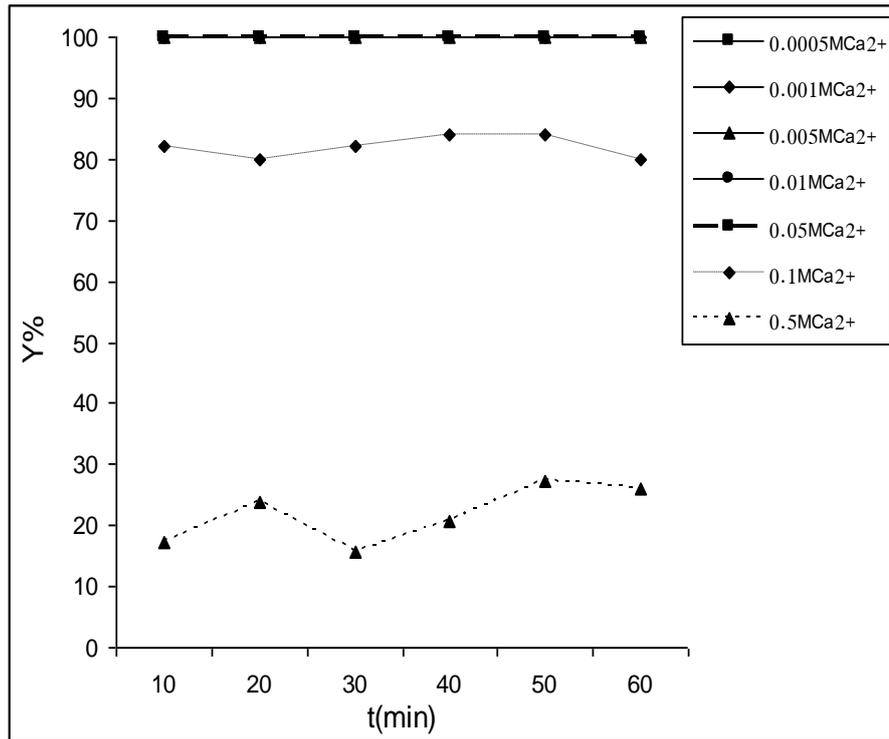
الشكل (3): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-2} M$

و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$



الشكل (4): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند $C_{Na_3PO_4} = 0.1 M$

و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$



الشكل (5): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة زمن الخلط عند $C_{Na_3PO_4} = 0.5M$

$$C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5M \text{ و}$$

يلاحظ من الأشكال (1,2,3,4,5) بأن المردود الأعظمي للترسيب كان عند تركيز شوارد الكالسيوم 0.01M الموافق وتركيز الفوسفات 0.1M وأنه يمكن الوصول إلى الزمن التوازني ، الموافق لقيم أعظمية لمردود ترسيب الكالسيوم ، بعد زمن خلط قصير ، ولهذا تأثير إيجابي على زمن مكوث المياه المرافقة في أحواض الترسيب ، كما يظهر من الأشكال أن تركيز الفوسفات دائماً أكبر بعشر مرات من تركيز شوارد الكالسيوم لنحصل على المردود الأفضل. لقد بين Nontastruc وآخرون [10] بأنه يمكن الوصول إلى الحالة المستقرة ترموديناميكياً لترسيب الكالسيوم على شكل $Ca_3(PO_4)_2$ خلال مدة أقصاها ساعة واحدة ، تضمن تحويل كل الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم إلى مركب فوسفاتي. وتشير Basakcildam-Kabakci وآخرون [11] إلى التأثير الطفيف لزمن الخلط في مردود ترسيب الكالسيوم. ولدى دراسة معدلات ترسيب $Ca_3(PO_4)_2$ من قبل Xinde وآخرون [12] ، تم توظيف المعادلة التالية لربط معدل الترسيب بزمن الخلط :

$$\frac{dC}{dt} = K \left(\frac{C - C_e}{t} \right)^n$$

حيث:

$$\frac{dC}{dt} : \text{معدل تفاعل الترسيب.}$$

K: ثابت معدل الترسيب.

C_t : تركيز الأصناف الفوسفاتية في المحلول عند الزمن t .

C : تركيز الأصناف الفوسفاتية في المحلول عند التوازن .

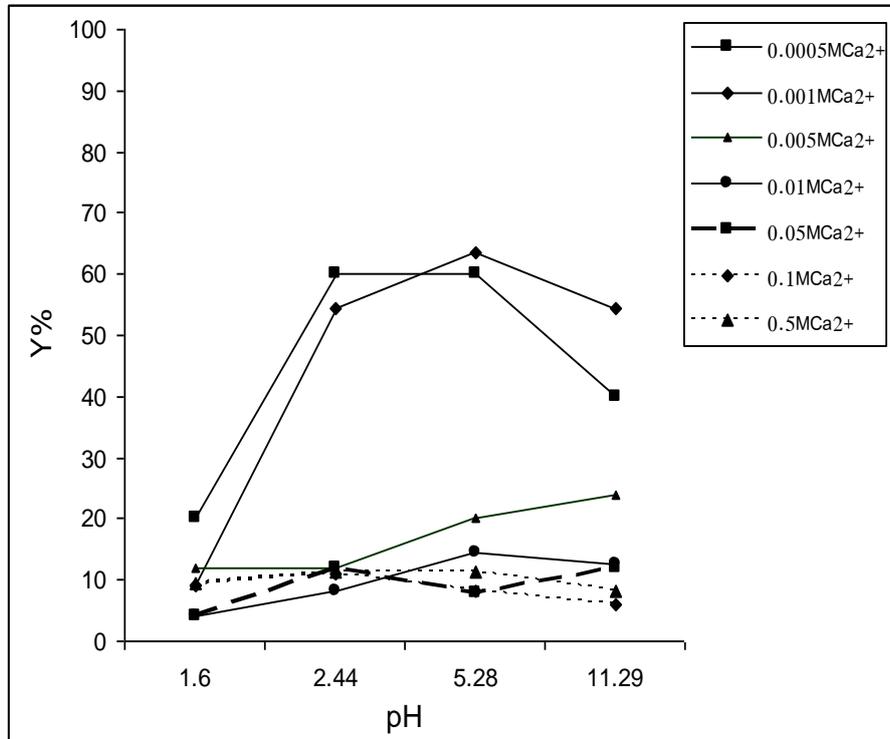
و بربط المعادلة السابقة بثابت انحلالية $Ca_3(PO_4)_2$ والمساوي لـ 4.70×10^{-59} [13] ، أظهر Xinde و زملاؤه دلالة الوصول إلى الحالة الترموديناميكية المستقرة للمنظومة المدروسة ، وهذا ما تؤكده نتائج بحثنا .

2-2- دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية درجة الحموضة وعند زمن خلط

لمدة 60 دقيقة

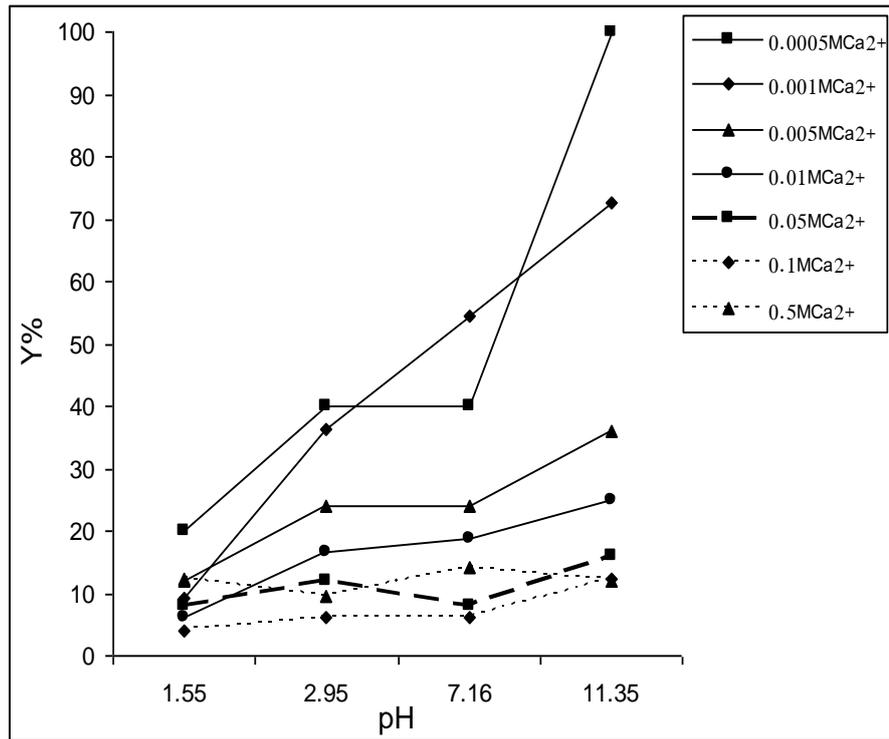
توضح الأشكال (5,6,7,8,9,10) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية درجة الحموضة

وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.

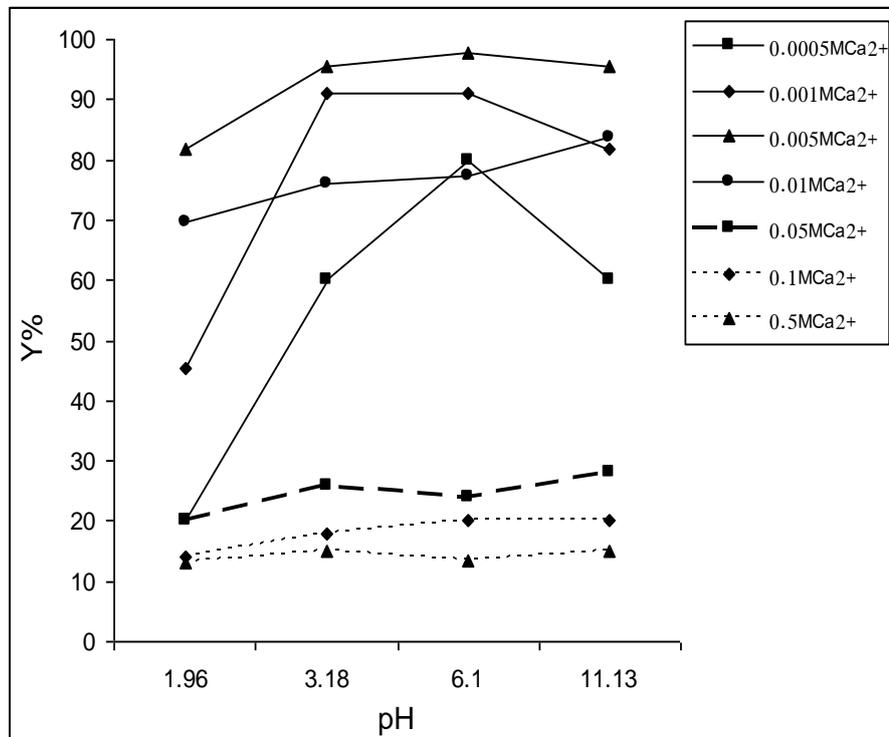


الشكل (6): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-3} M$

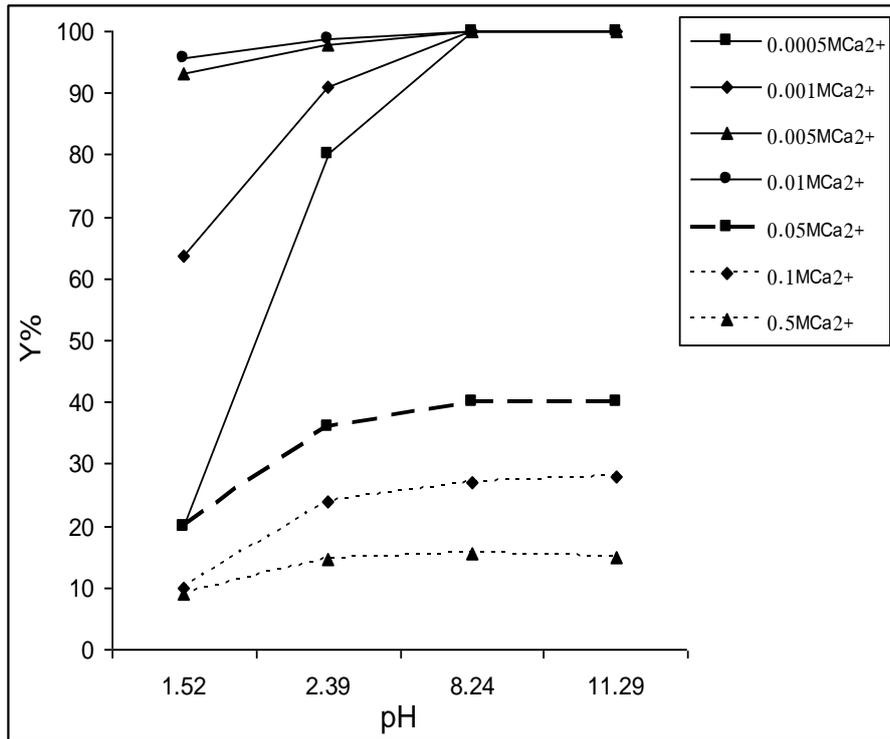
و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



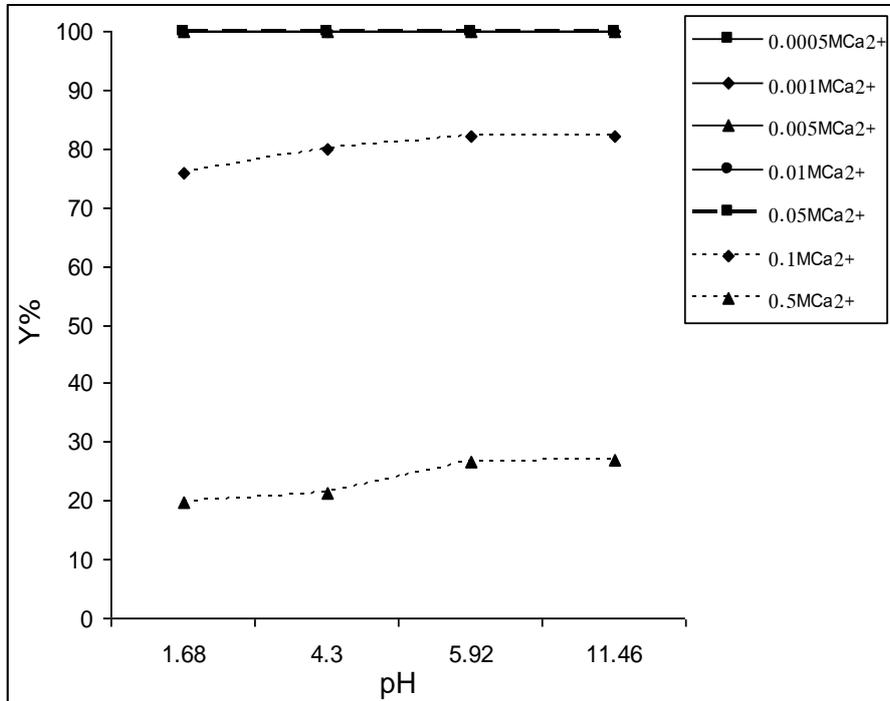
الشكل (7): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-2} M$ و $C_{Ca} = 5.10 \cdot 10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



الشكل (8): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-2} M$ و $C_{Ca} = 5.10 \cdot 10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



الشكل (9): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-1}M$ و $C_{Ca} = 5.10^{-4}M, 10^{-3}M, 5.10^{-3}M, 10^{-2}M, 5.10^{-2}M, 10^{-1}M, 0.5M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



الشكل (10): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-1}M$ و $C_{Ca} = 5.10^{-4}M, 10^{-3}M, 5.10^{-3}M, 10^{-2}M, 5.10^{-2}M, 10^{-1}M, 0.5M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.

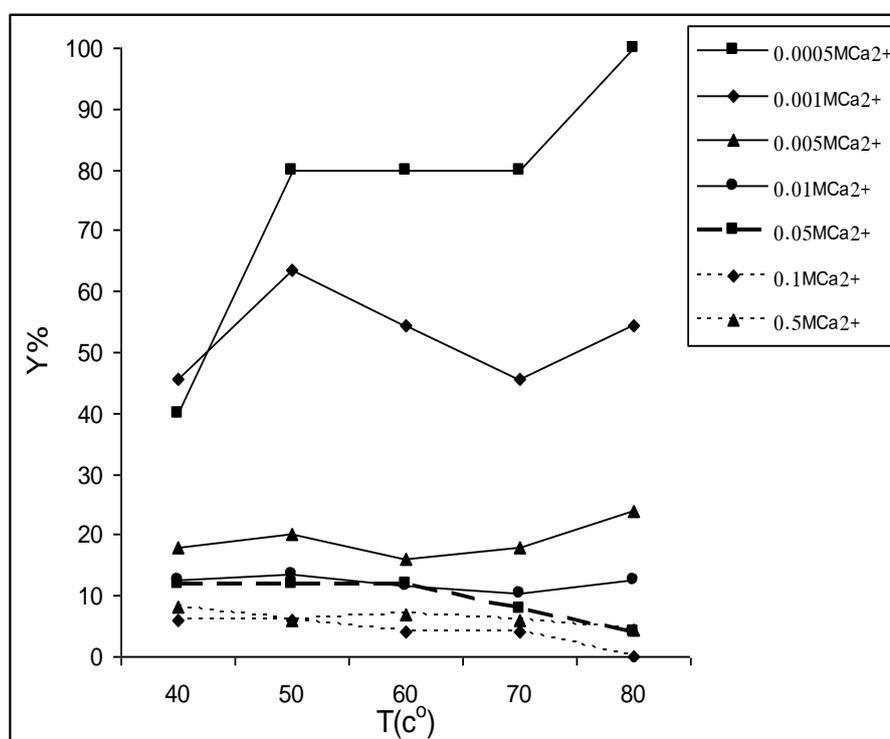
و من الواضح ، وكما تظهر الأشكال (5,6,7,8,9,10) ، أن مردود ترسيب $Ca_3(PO_4)_2$ يزداد بازدياد تركيز فوسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 ، كما وتشير الأشكال ذاتها إلى أن مردود ترسيب $Ca_3(PO_4)_2$ ، وباستثناء المنحنيات التي تمثل تغيرات مردود الترسيب بتابعية الـ pH عند $C_{Na_3PO_4} = 5 \times 10^{-3} M$ و الموافقة لتركيزي الكالسيوم هما $5 \times 10^{-4} M$ و $10^{-3} M$ ، وكذلك المنحني الذي يمثل تغيرات مردود الترسيب بتابعية الـ pH عند $C_{Na_3PO_4} = 5 \times 10^{-2} M$ و الموافق لـ $5 \times 10^{-4} M$ من الكالسيوم ، فإن مردود ترسيب $Ca_3(PO_4)_2$ يزداد بازدياد قيم الـ pH. ويمكن أن يعزى ذلك إلى سببين رئيسيين ، إذ يتعلق الأول بتحرير أعداد أكبر من OH^- لدى الانتقال إلى الأوساط القلوية وشديدة القلوية ، مما يحفز على ترسيب الكالسيوم على شكل $Ca_3(PO_4)_2$ [14]. أما السبب الثاني ، فيقرن زيادة مردود الترسيب بظاهرة الترسيب المتزامن لهيدروكسيد الكالسيوم في الأوساط القلوية ، مؤدياً ذلك إلى ازدياد مردود ترسيب الكالسيوم بشكليه الفوسفاتي والهيدروكسيدي [15]. ومن جهة ثانية ، وفيما يتعلق بتناقص مردود ترسيب الكالسيوم بتابعية الـ pH ، فيمكن أن يعزى ذلك إلى أن الصنف الكاتيوني للكالسيوم يأخذ شكلاً غروبياً في المنظومة المائية المدروسة مؤدياً ذلك إلى الحد من معدلات الترسيب [15].

2-3- دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية درجة الحرارة وعند زمن خلط لمدة

60 دقيقة

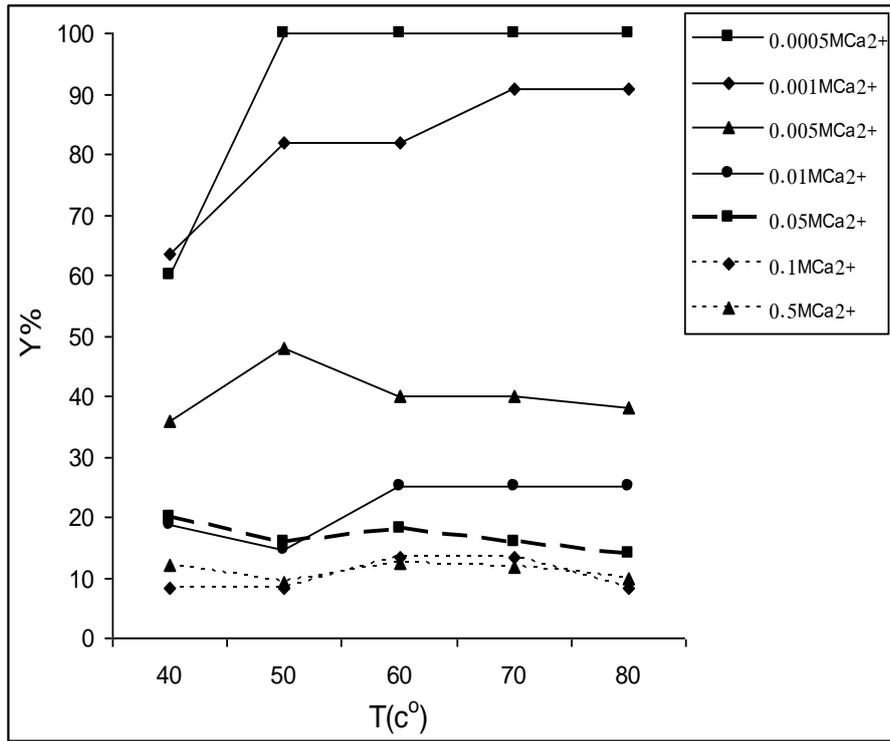
توضح الأشكال (11,12,13,14,15) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية درجة الحرارة

وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



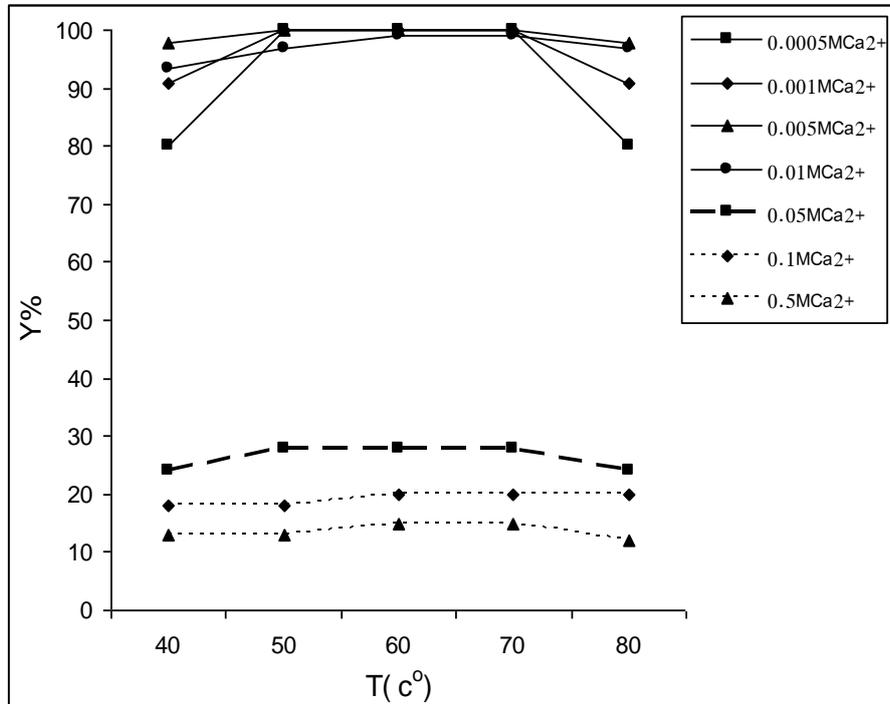
الشكل (11): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعية درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-3} M$

و $0.5M, 10^{-1}M, 5.10^{-2}M, 10^{-2}M, 5.10^{-3}M, 10^{-3}M, 5.10^{-4}M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



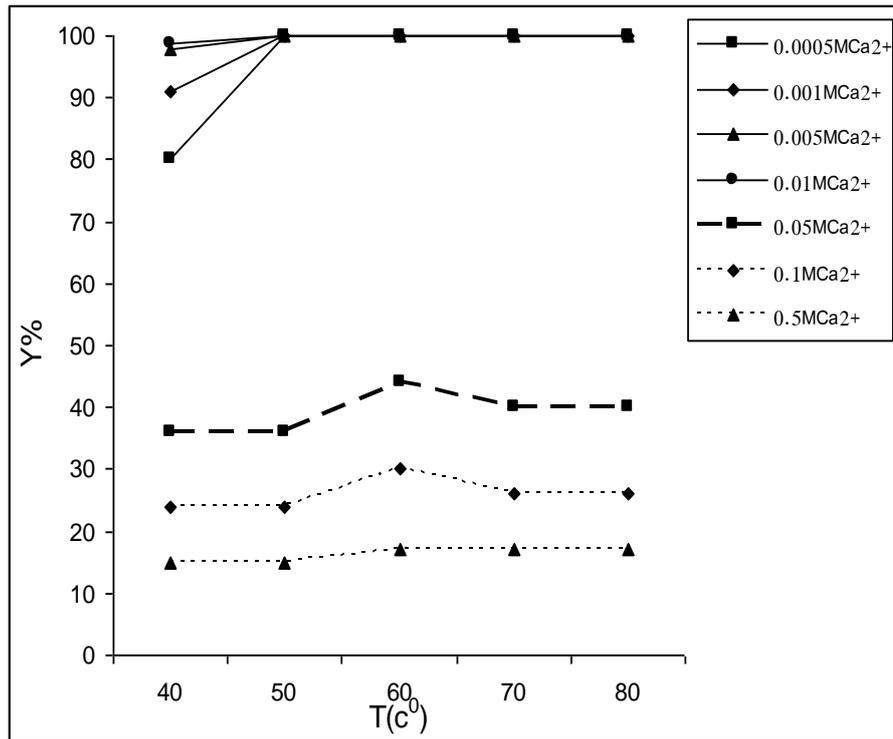
الشكل (12): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-2} M$

و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.

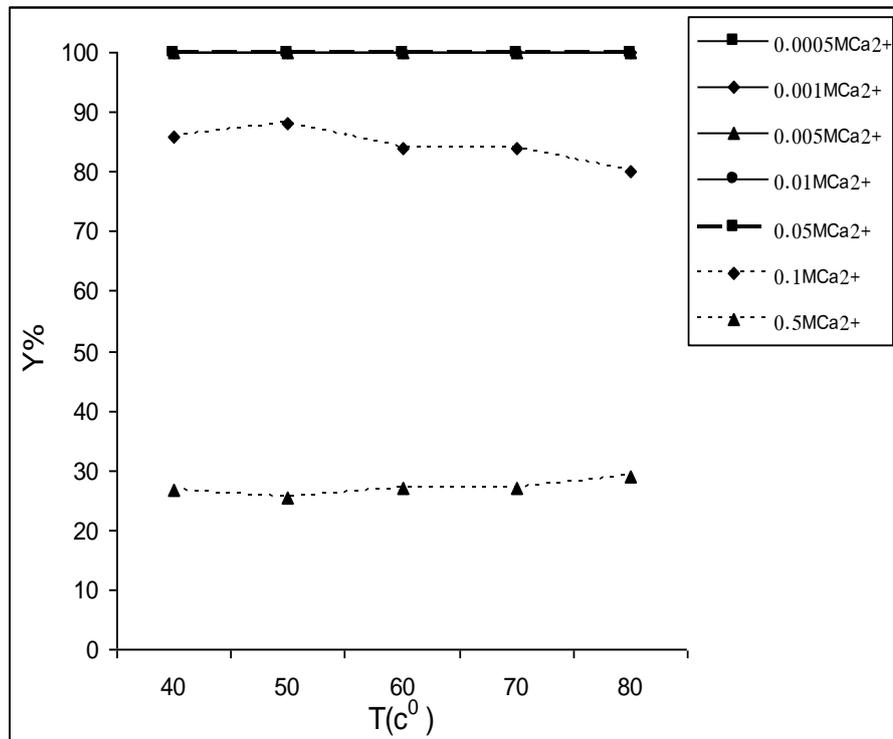


الشكل (13): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-2} M$

و $C_{Ca} = 5.10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



الشكل (14): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-1} M$ و $C_{Ca} = 5.10 \cdot 10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.



الشكل (15): تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 5.10^{-1} M$ و $C_{Ca} = 5.10 \cdot 10^{-4} M, 10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 10^{-2} M, 5.10^{-2} M, 10^{-1} M, 0.5 M$ وعند زمن خلط لمدة 60 دقيقة.

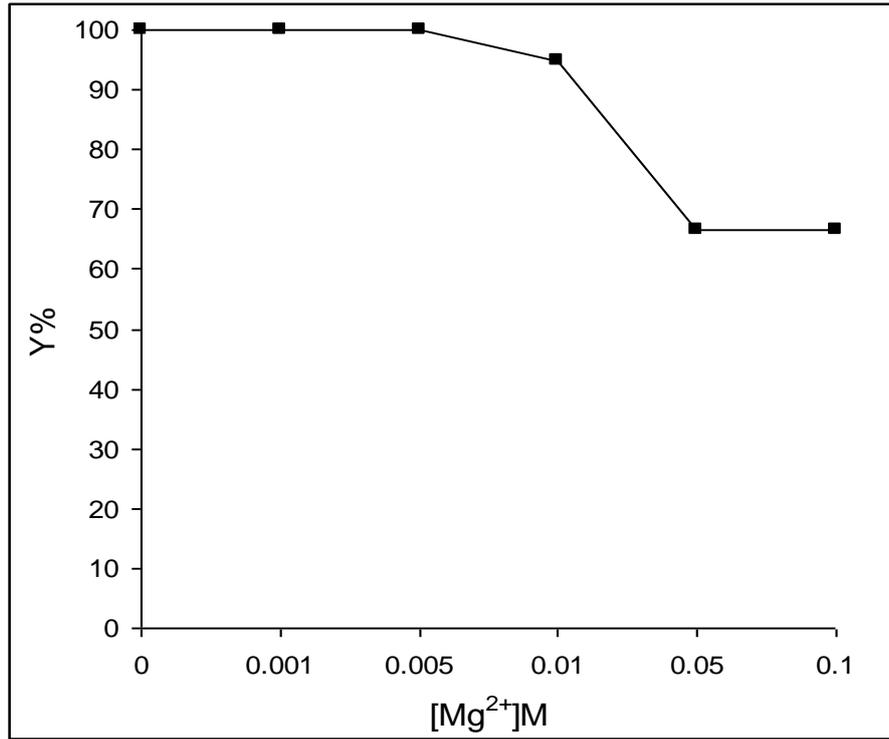
تشير الأشكال (11,12,13,14,15) إلى أن زيادة درجة الحرارة تمارس تأثيراً إيجابياً على زيادة مردود ترسيب الكالسيوم في الحالات التي يكون فيها تركيز Na_3PO_4 أصغرياً (5.10^{-3}M , 10^{-2}M) ، في حين ينحسر هذا التأثير في الحالات الموافقة لتراكيز أعلى من Na_3PO_4 . هذا ويمكن أن يعزى التأثير المتناقض لدرجة الحرارة على معدلات الترسيب إلى ما يسمى بمؤشر الإشباع saturation index، فقد استطاع Song وآخرون [16]، وباستخدام البرنامج الحاسوبي PHREEQC ، من إيجاد علاقة خطية تربط بين درجة الحرارة ومؤشر الإشباع عند تراكيز منخفضة من الفوسفات. من جهة أخرى ، تشير النتائج التي توصل إليها Song وآخرون إلى أن زيادة درجة الحرارة وتركيز الفوسفات ستترافق مع تفاعلات إذابة لبعض الأصناف الفوسفاتية ، وبالتالي الحد من تأثير درجة الحرارة على زيادة معدلات الترسيب .

1-4- دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة تركيز المغنيزيوم عند زمن خلط

60 دقيقة

يوضح الشكل (16) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة تركيز المغنيزيوم وعند زمن خلط

لمدة 60 دقيقة .



الشكل (16) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم بتابعة تركيز المغنيزيوم عند

$$C_{\text{Ca}}=10^{-2}\text{M}$$

يوضح الشكل (16) أن إضافة المغنيزيوم إلى المنظومة المائية المدروسة سيؤدي إلى ما يسمى بالظاهرة التنافسية بين الكالسيوم والمغنيزيوم للترسب على شكل فوسفاتي ، مما يؤدي إلى إنقاص مردود ترسيب الكالسيوم، بالإضافة إلى تأثير ظاهرة التبادل الإيزوتيرمي بين الكالسيوم والمغنيزيوم على معدل ترسيب الكالسيوم. وعلى هذا

الصعيد ، تؤكد النتائج التي توصل إليها Brown [13] إلى أن إضافة المغنيزيوم تؤدي إلى خفض معدل ترسيب الكالسيوم وبنسبة يمكن أن تصل إلى 35 % .

الاستنتاجات والتوصيات:

على الصعيد العالمي ، تستخدم طرائق المبادلات الأيونية والأغشية الرقيقة لتخليص المياه المرافقة لآبار النفط والغاز من حمولتها اللاعضوية ، إلا أن هذه الطرق غير عملية نظراً لاحتواء المياه المرافقة على كميات كبيرة من الكالسيوم والمغنيزيوم والسيليكا مما يجعل هذه الطرق مكلفة. على صعيد آخر، يمكن أن تفصل المركبات اللاعضوية باستخدام الاختلاف في درجات حرارة التصلب ، لكن هذه الطريقة تحتاج إلى معدات وطاقة. تستخدم بعض التقنيات طريقة الترسيب مثل استخدام هيدروكسيد الكالسيوم لترسيب كبريتات الكالسيوم لإزالة الكبريتات ، وهناك من يستخدم الحموض أو القلويات لتعديل الـ pH فتتغير خواص الملوثات فتصبح أقل انحلالاً وسهلة الفصل ، وكذلك تستخدم مواد كيميائية لتغيير حالة الأكسدة لهذه الملوثات .

بما أن صناعة استخراج النفط والغاز تتركز في سورية في مناطق قاحلة ، فإن هذه الصناعة أدت وتؤدي إلى استنزاف المخزون المائي في تلك المناطق ، وبالتالي سيساهم هذا البحث في عملية التنمية الجارية في القطر عبر تنقية المياه المرافقة باستخدام منظومات غير مكلفة ، حيث سيكون للمنتج من الفوسفات في الطور المائي دور هام في منع ظاهرة التآكل في المنظومة المعدنية عند استخدام هذه المياه في عمليات استخراج النفط والغاز ، أما في حال استخدام هذه المياه في الري فإنها تلعب دور مخصب للتربة .

تبين لنا من خلال هذا البحث أنه عند التراكيز $C_{Ca} = 0.01M, C_{Na_3PO_4} = 0.1M$ يكون مردود ترسيب الكالسيوم أعظماً ويقارب الـ 100% حيث يمكن الوصول إلى الزمن التوازني الموافق لقيم أعظمية لمردود ترسيب الكالسيوم خلال مدة أقصاها ساعة واحدة ، ولهذا تأثير إيجابي في أحواض الترسيب ، ولدى دراسة تغيرات مردود الترسيب بتابعة درجة الحموضة عند هذه التراكيز ، لم تتأثر قيم مردود ترسيب الكالسيوم بتغيرات قيم درجة الحموضة ، باستثناء عند $C_{Na_3PO_4} = 5 \times 10^{-2} M$ يكون الترسيب التام عند $pH=11.35$ حيث يكون مردود الترسيب 100% عند تركيز للكالسيوم 0.0005M ، هذا من جهة ، ومن جهة ثانية ، لم تتأثر قيم مردود ترسيب الكالسيوم ، بصورة ملحوظة ، بتابعة درجة الحرارة ماعدا عند $C_{Na_3PO_4} = 5 \times 10^{-2} M$ فإن الترسيب التام يكون عند درجة الحرارة $70C^0$ ، في حين إن إضافة المغنيزيوم إلى المنظومة المائية المدروسة سيؤدي إلى الظاهرة التنافسية بين الكالسيوم والمغنيزيوم مما يؤدي إلى إنقاص مردود ترسيب الكالسيوم .

ننصح باستكمال دراسة تأثير كل من شوارد الكلوريد ، الكبريتات ، النيكل ، الفاناديوم والكاميوم على مردود ترسيب الكالسيوم بواسطة فوسفات ثلاثية الصوديوم عند زمن ساعة واحدة ودرجة حموضة المحلول الموافقة وعند درجة الحرارة الطبيعية .

المراجع :

1. SIGG, L et al. *Chimie des milieux aquatiques*. 2^e edition, Masson, 1994,49-53.
2. OPSITO, G. *The chemistry of soil*. Oxford University Press, 1989, 112-116.
3. SAMEUL, D. F.; OSMAN, M. A. *Chemistry of water treatment*, 2^e edition, Lewis Publishers, 1998,581.
4. HASAN, K.S.; VISVANATHAN, C.; ARIYAMETHEE, P.; CHANTARAAUMPON, S.; MOONGKHUMKLANG, P. *Vibratory shear enhanced membrane process and its application in starch wastewater recycle*. Songklanakarin Journal of Science and Technology Thailand, Vol24, 2002, 899-906.
5. International Atomic Energy Agency (IAEA). *Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation*. Technical reports series No.419, Vienna, 2003, 12-22.
6. NEFF, J.M. *Biological effects of drilling fluids, drill cuttings, and produced waters*. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1987, 469-538.
7. COWAN, J.C.; WEINTRITT, D.J. *Water-formed scale deposits*. Gulf Houston, TX, 1976,596.
8. OSTAPCZUK, M.; GOEDDE, M.; STÖPPLER, H.W. Nürnberg *Kontroll-und Routinebestimmung von Zn, Cd, Pb, Cu, Ni und Co mit differenzieller Pulsvoltammetrie in Materialien der deutschen Umweltbank Frencius*. Z.anal, Chem.318, 1984, 321-326.
9. APHA (American Public Health Association). *Standard method for examination of water and wastewater*. 20th edition, Washington, DC, USA, 1998, P.4.139-4.146, 4.112-4.114, 4.103-4.109.
10. MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; BISCANS, M.; CABASSUD, M.; DOMENECH, S.A. *Thermochemical Approach for Calcium Phosphate Precipitation Modeling in a Pellet Reactors*. Chemical Engineering Journal, Vol.94, Issue 1, 15 July 2003, 41-50.
11. BASKCILARDAM-KABAKCI, S.; NURSFN IPEKOGLU, A.; TALINLI, I. *Precipitation of Urinary Phosphate*. Environmental Engineering Science, Vol.24, N^o.10, 2007, 1399-1408.
12. XINDE, C.; WILLIE, G.H.; MANOHARDEEP, S.J.; VIMALA, D. *Inhibition of Calcium Phosphate Precipitation under Environmentally-Relevant Conditions*. Science of THE TOTAL ENVIRONMENTAL, Vol.383, Issues 1-3, 20 September 2007, 205-215.
13. BROWN, J.L. *Calcium Phosphate Precipitation: Effect of Common and Foreign Ions on Hydroxyapatite Crystal Growth*. Soil Sci Soc Am J, Vol.45, 1981, 482- 486.
14. ALVAREZ, R.; EVANS, P.J.; WILSON, M.A. *Effect of Humic Acid Material on the Precipitation of Calcium Phosphate*. Geodema, Vol.118, 2004, 245-260.
15. GHAFAR, M.; ABDUL-HADI, A.; ALHASSANIEH, O. *Distribution of Some Elements in a Solid –Aqueous System: Mineral Phosphate in Contact with Ground Water*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.254, N^o .1, 2002, 159-163.
16. SONG, Y.; HAHN, H.H.; HOFFMANN, E. *Effect of Solution Conditions on the Precipitation of Phosphate for Recovery*. A thermodynamic evaluation, Chemosphere, Vol.48, 2002, 1029-1034.