مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (35) العدد (2) 2013
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (35) No. (2) 2013

تقييم كفاءة وحدة إزالة الملوحة ومحطة المعالجة في إزالة بعض المعادن الثقيلة في المخلفات السائلة لشركة مصفاة بانياس

الدكتور هيثم شاهين*
الدكتور غياث عباس**
نسرين خلوف***

(تاريخ الإيداع 6 / 1 / 2013. قُبِل للنشر في 12/ 3 / 2013)

∇ ملخّص ∇

يهدف البحث إلى تحديد تراكيز بعض المعادن الثقيلة في النفط الخام وفي المخلفات السائلة الناتجة عن وحدة إزالة الملوحة في مصفاة بانياس, تم خلال البحث استخدام طريقة استخلاص(سائل–صلب) حيث بمساعدة هذه الطريقة تم استخلاص المعادن الثقيلة من العينات المائية المالحة والمأخوذة من التصريف الخارج من وحدة إزالة الملوحة بالإضافة إلى عينات مقطوفة من مراحل المعالجة اللاحقة, كما تم اعتماد طريقة تحليلية لاستخلاص هذه المعادن من النفط الخام ومن المخلفات السائلة الناتجة عن مصافي النفط .

تكمن الغايه من البحث في تتبع مسار هذه المخلفات من لحظة تصريفها من الوحدة مروراً بمراحل المعالجة الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية وصولاً إلى البحر الأبيض المتوسط, بيّنت النتائج أن النفط الخام السوري يحتوي على جملة من المعادن الثقيلة أهمها: (الفاناديوم, النيكل, الحديد, الزنك, المنغنيز, النحاس, الكادميوم, الرصاص, الكروم, الكوبالت) حيث يكون للفاناديوم التركيز الأكبر فالنيكل ثم الحديد, وضّحت النتائج أن كفاءة المعالجة الكلية للتخلص من المعادن الثقيلة كانت مساوية لـ 41.06% للفاناديوم و44.92% للنيكل و39.34% للحديد, ثم تمت مقارنة قيم التراكيز المصروفة للبحر من هذه المعادن مع الحدود الطبيعية لوجودها في البيئة البحرية وذلك لبيان الأخطار الناجمة عن طرح مثل هذه المخلفات في الوسط الحيوي المحيط.

الكلمات المفتاحية : نفط خام, معادن ثقيلة, وحدة إزالة الملوحة, معالجة المياه الصناعية, امتصاص ذري, استخلاص (سائل – صلب) .

* **أستاذ – المعهد العالي لبحوث البيئة – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**
** **أستاذ مساعد – كلية الهندسة التقنية – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**
*** **طالبة دراسات عليا (ماجستير) – قسم الهندسة البيئية – كلية الهندسة المدنية – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (35) العدد (2) 2013
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Engineering Sciences Series Vol. (35) No. (2) 2013

Assessing the efficiency of Desalting unit and Treatment Plant in removing some heavy Metals from the Effluent Refinery of Banyas Company.

Dr. Haitham Shaheen [*]
Dr.Gias Abbas [**]
Nasrin Khallouf [***]

(Received 6 / 1 / 2013. Accepted 12 / 3 / 2013)

∇ ABSTRACT ∇

This study aims to determine the concentrations of some heavy metals that are present in the crude oil and in liquid waste of the crude oil desalting unit .The extraction method (liquid-solid) is used for concentrating and extraction these compounds from the saltwater samples .Samples were collected from the unit's discharging points and from the subsequent treatment stages .A suitable analytical method was used to extract these metals from both of crude oil and the oil refineries' liquid wastes.

The objective of this study is to observe the fate of these wastes from the discharging points of desalting unit and through physical – chemical – biological treatment stages and dawn to the receiving water (Mediterranean sea). The results showed that Syrian crude oil contains a combination of heavy metals which includes : (Vanadium – Nickel – Iron – Zinc – Manganese – Copper – Cadmium – Lead - Chromium and Cobalt) .Vanadium showed the highest concentration followed by Nickel and Iron subsequently ,the total efficiency of the treatment plant achieved the following efficiencies : 41.06% (Vanadium), 44.92% (Nickel) and 39.34% (Iron) ,then the concentration of these discharges where compared with those in marine system to show the possible adverse effects of these compounds on the surrounding biosphere .

Keywords : crude oil, heavy metals, desalting unit, industrial wastewater treatment,Atomic Absorption Spectrometry, liquid-solid extraction.

[*] **Professor of Higher institute for environmental research, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[**] **Associate Professor of Faculty of Engineering technology, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[***] **Postgraduate Student, Environmental Engineering department, Faculty of Civil Engineering, Tishreen University ,Lattakia, Syria.**

مقدمة:

ينتج عن تكرير النفط كم هائل من الملوثات الغازية والسائلة والصلبة التي لا بد من التحكم بها وإدارتها وفق متطلبات بيئية وتشريعية وكذلك وفق متطلبات الإنتاج الأنظف[2-1] . حيث يحتوي النفط الخام على معادن ثقيلة متنوعة مرافقة له من بئر الاستخراج [3], وبتعرض النفط الخام في بداية التكرير إلى غسيل بالماء في وحدة إزالة الملوحة [4], فإن النفط يتخلص من جزء من المعادن المرافقة له وهو الجزء الذي يكون على شكل أملاح منحلة فيه وسيتواجد في المخلفات الناتجة عن الوحدة، أما الجزء الذي يكون على شكل معقّد (مركبات معدنية عضوية) فإنه يقاوم وحدة إزالة الملوحة ويبقى في النفط الخام الخارج منها[7-5]. ركزّ البحث على دراسة هذا النوع من المخلفات السائلة كونها تعتبر أكبر مصدر لتشكّل المنصرفات السائلة في المصفاة, بالإضافة إلى كونها مياه شديدة الملوحة تحتوي على عناصر خطرة ذات سميّة عالية جداً [8-3]. تساق هذه المياه إلى محطة معالجة المياه الصناعية التابعة للمصفاة . وباعتبار أن هذه المحطة مصممة لتخليص المياه من المشتقات النفطية [9], فإن قسماً من المعادن الثقيلة سيصرف إلى البحر, حيث تعتبر هذه المعادن ملوثات عالية السمية ومؤشرات على التلوث لارتباطها بالعديد من مكونات السلسلة الغذائية البحرية, التي سوف تنتقل عبرها لتستقر في جسم الإنسان ؛ خصوصاً أن هذه الدراسة تتم في منشأة صناعية على تماس مباشر مع المياه البحرية, وعندما يزداد تركيز هذه المعادن في جسم الإنسان عن تركيز معين يدعى (عتبة السمية) فإنها تتسبب له بمشاكل خطيرة مؤدية إلى حدوث خلل في الوظائف الفيزيولوجية للجسم, في حين تختلف الكائنات الحية في قدرتها على تحمل تراكيز عالية من المعادن الثقيلة إلا أن الزيادة المفرطة في التراكيز قد تسبب السرطانات وأحياناً الوفاة [9-2-1]. لذا فإنه من الضروري تتبع مسار هذه النفاية عند كل مرحلة معالجة وذلك لتقييم قدرة المرحلة على تخفيض تراكيز المعادن الثقيلة, ثم تحديد تراكيز تلك المعادن المصرفة للبحر ومقارنتها مع تراكيزها الطبيعية في البيئة البحرية .

الجدول (1) يعرض التراكيز الطبيعية للمعادن الثقيلة المدروسة في المياه البحرية [10]

العنصر الكيميائي	التوزع الكيميائي للعنصر	التركيز(ppm)
V	$H_2VO_4^-$; $(HVO_4)^{-2}$	2.5
Fe	$Fe(OH)^{+2}$	2
Ni	Ni^{+2}	1.7

وكما ذكر سابقاً أن المياه الخارجة من وحدة إزالة الملوحة هي مياه مالحة ومفرطة في القساوة وتحتوي على عناصر تدعى بالعوامل المعيقة بالتالي فإن تحديد تراكيز المعادن الثقيلة في هذا النوع من المياه يعتبر رهان صعب وذلك بسبب تواجد هذه المعادن ضمن قالب معقد يتألف من العناصر القلوية والقلوية الترابية مثل الصوديوم, المغنزيوم, الكالسيوم, السيلينيوم والسترونسيوم حيث تتواجد بتراكيز عالية جداً, هذه العناصر تولد تداخلات طيفية قد ترفع بشكل ملحوظ حدود الكشف الدنيا لأجهزة الكشف الطيفية المستخدمة, وقد تحجب إشارة العنصر المدروس أو تعطي إشارة قريبة جداً من إشارة العنصر المدروس معطيةً قيم تراكيز تختلف عن القيم الحقيقية [13-11].

أهمية البحث وأهدافه:

1- تحديد تراكيز بعض المعادن الثقيلة في النفايات السائلة المصرفة من وحدة إزالة الملوحة بدءاً من تصريفها من الوحدة حتى طرحها في البحر ومقارنتها مع تراكيزها الطبيعية في البيئة البحرية.

2- تقييم كفاءة وحدة إزالة الملوحة ومحطة المعالجة في إزالة المعادن الثقيلة المدروسة في المخلفات السائلة لشركة مصفاة بانياس.

الدراسة المرجعية :

- المهمة الأساسية لوحدة إزالة الملوحة في أي مصفاة للنفط هو تخليص النفط الخام من الأملاح والشوائب والمياه المرافقة له من بئر الاستخراج ولكن وضّحت دراسة حول تخفيض التصريف إلى بحيرة ميشغان في كندا أجراها معهد الإحصاء المائي في جامعة بوردو تقرير7/03/08 , أن عملية إزالة الملوحة ركّزت سابقاً على التحكم بأملاح الصوديوم والمغنيزيوم والكالسيوم في حين يوجد (21) معدن لها أثر عالي في معالجة مياه الصرف وهي تتضمن النيكل والفاناديوم, ويتواجدان: إما بشكل أملاح منحلة أو مركبات معدنية عضوية معقدة عادةً ما تكون بورفرينات معدنية (metalloporphyrins) وكلاهما يعتبران مسممين للمحفزات, حيث وجد النيكل في (قار ألبيرتا) بتراكيز تتراوح بين ppm (100-50) والفاناديوم حوالي ppm (200) (نصف هذه التراكيز تكون بشكل مركبات معدنية عضوية معقدة) [15].

الجدول (2) يبين تراكيز النيكل والفاناديوم في الخام الكندي [15].

Metal Name	Metal(ppm)	Metal as salt	Metal Complex
Ni	65.4	100%	~0%
V	192.6	56.5%	43.5%

- أما المياه المرافقة للنفط من بئر الاستخراج فهي تحتوي على عناصر ثقيلة متنوعة كما وضّحت ذلك الدراسة التي أُعدّت لوزارة الطاقة الأمريكية(United States. Department Of Energy(DOE مخبر تكنولوجيا الطاقة الوطني (NETL) عام 2004, أجريت الدراسة على المياه المرافقة للنفط من آبار الاستخراج لتقييم هذه المياه ولمناقشة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها وتأثيراتها المحتملة على البيئة وأيضاً لمناقشة العديد من الخيارات لإدارتها, وتبين أن هذه الخصائص تختلف بحسب الموقع الجغرافي والطبقات الجيولوجية وتحتوي على معادن ثقيلة بتراكيز وسطية مسجلة في الجدول(3).

الجدول (3) يبين التراكيز الوسطية للعناصر الثقيلة في المياه المرافقة للنفط الخام [16]

العنصر	Zn	Fe	Pb	Ni	Cd	Cu	Mn
التركيز (ppm)	1.2	4.9	0.19	1.7	0.023	0.45	0.12

ثم إن المياه الخارجة من وحدة إزالة الملوحة مع المياه المصرفة من كامل وحدات المصفاة يتم توجيهها إلى محطة معالجة المياه الصناعية التابعة للمصفاة لتتم معالجتها ومن ثم طرحها في الوسط المائي المحيط.

– أوضحت دراسة أجراها الباحثان أتوكنفر وأبيكو عام 2005 لتحديد أثر تصريف المصافي على الخصائص الفيزياكيميائية للمسطحات المائية في دلتا النيجر, حيث إن تصريف المصفاة المعالج يحتوي على تراكيز من المعادن الثقيلة كالرصاص والحديد والزنك ,بحيث بلغ تركيز الزنك (0.187 ppm), والحديد (0.297 ppm), والرصاص (0.01 ppm), وهذا يعكس عدم فعالية أنظمة تنقية مياه الصرف الصناعي، وبالتالي فإن ذلك سوف يؤدي إلى تراكم المنتجات السامة في المسطحات المائية المستقبلة ويسبب عواقب خطيرة على النظام الايكولوجي الذي يكون سبباً في سمية الكائنات المائية, باعتبار أن دلتا النيجر تستضيف ثلاث من أربع مصافي نفطية في النيجر وتولد يومياً كميات كبيرة من النفايات السائلة ومواصفات المياه المصرفة غير متطابقة مع المستويات المقبولة قانونياً لسمية مصافي النفط في نيجيريا, بالإضافة إلى أن تأثير هذه المواد السامة على نوعية المسطحات المائية المستقبلة للتصريف خطيرجدا" [17].

– بينت دراسة أجراها الباحثان زارون وإلشورباجي عام 2006 على محطة معالجة مياه صرف مصفاة الرويس في الخليج العربي, أن مياه الصرف أظهرت وجود معادن ثقيلة كالرصاص والكروم في الجريان المعالج بتراكيز تتراوح بين (0.1–100 ppm) للكروم وللرصاص بين (0.2–10 ppm) لذا لا بد من خلق عمليات معالجة متضمنة على وحدة امتزاز فيزيائي ووحدة معالجة بيولوجية تعمل بتكنولوجيا الخلايا المجمدة (المشلولة)التي تمتلك عدة مزايا مقارنة مع الخلايا الحرة مثل كثافة حجمية عالية وحماية الكتلة الحيوية من صدمة الحمولة والمعادن الثقيلة(وقد استخدمت هذه الخلايا المجمدة في معالجة الفينول في مصفاة نيغايشي في اليابان)[18].

– وفي الباكستان أجريت دراسة بهدف تطبيق تكنولوجيا جديدة (EM) (Effective Microorganizeme) في الصناعة النفطية وذلك لمعالجة النفايات المائية النفطية المستحلبة التي تصنف عالمياً كنفاية خطرة وسامة, حيث طور بروفيسور يدعى(تيرو هايجا – أوكي تاو) من اليابان تقنية مؤلفة من ثلاثة أجناس: (بكتيريا ضوئية, بكتيريا حمض اللاكتيك, الخمائر) حيث تحول المركبات العضوية المعقدة إلى أشكال غير عضوية بسيطةٍ, أما بالنسبة إلى تأثيرها على المعادن الثقيلة عن طريق جعلها إما أكثر ذوباناً في الماء وأقل سمية، أو أقل ذوباناً في الماء وسريعة التطاير, فعند تطبيق درجات حرارة عالية لهذه التقنية فإنه تتم أكسدة المعادن الثقيلة وتتحطم سميتها[19] .

طرائق البحث ومواده:

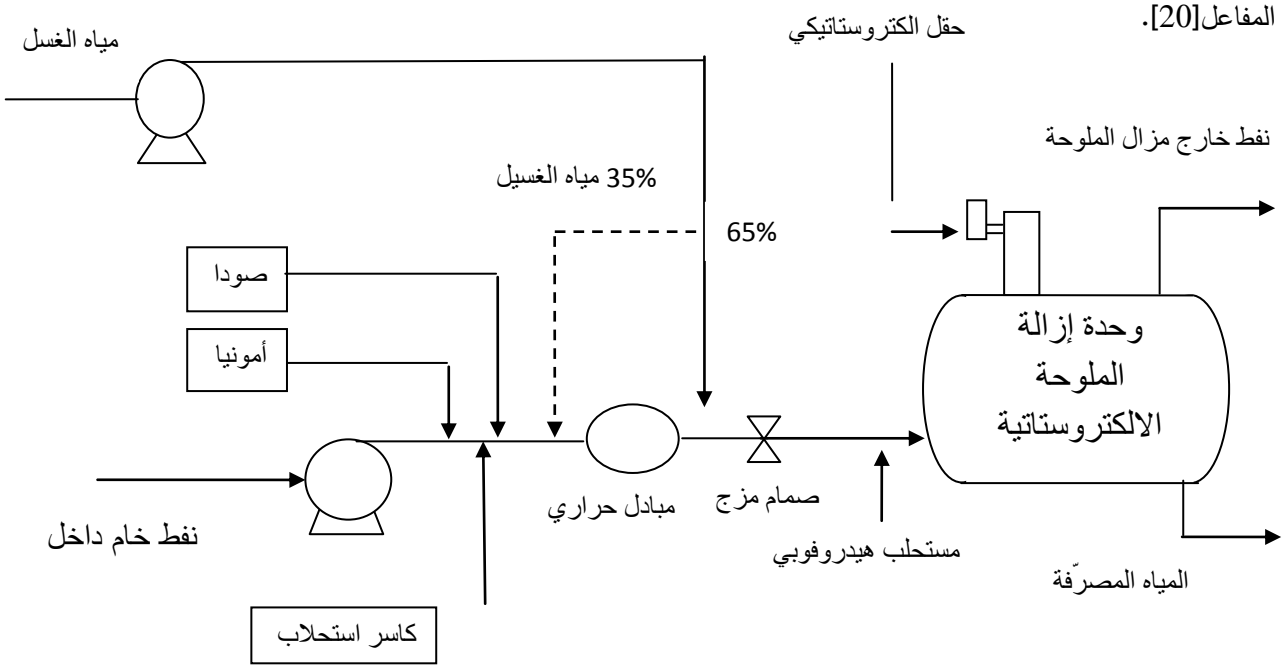
تم انجاز هذا البحث في المعهد العالي للبحوث البيئية بالتعاون مع المعهد العالي للبحوث البحرية في جامعة تشرين .

منطقة الدراسة:

شملت الدراسة نقاطاً مختلفة من مصفاة نفط بانياس التي تقع شمال محافظة طرطوس على تماس مع المياه البحرية, وزعت نقاط الدراسة بين وحدة إزالة ملوحة النفط الخام في المصفاة ومحطة معالجة مياه الصرف الصناعي التابعة لها أيضاً, حيث تعتبر وحدة إزالة الملوحة هي الخطوة الأولى في تكرير النفط وهي عملية أساسية لإزالة المكونات غير المرغوب فيها في النفط الخام كما في الشكل (1) ويجري ضمن منظومة إزالة الملوحة في مصفاة بانياس مايلي: تحقن مياه المعالجة الطازجة الخالية من الأملاح التي تعمل على إذابة الأملاح مع النفط في نقطتين : قبل دخول النفط للتسخين في المبادلات الحرارية بدرجة حرارة °C(35–25) بنسب محددة وتتعلق بنوع النفط الخام

وهي %(35–30) من كمية مياه الغسيل وبعد المبادلات الحرارية قبل الدخول إلى الوحدة بحيث تكون حرارة المزيج C°(140–125) بنسبة %(75–65).

تتراوح نسبة المياه المحقونة مع الخام : % (6–4) من كمية النفط الخام المكرر, وتتعلق بنسبة الرواسب والأملاح الداخلة في النفط الخام, تضاف الصودا (NaOH) قبل المبادلات الحرارية بنسبة %(4–2) وزناً من كمية النفط المكررة وذلك لتحويل أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم إلى أملاح الصوديوم ذات الانحلالية الثابتة عند درجات الحرارة العالية والأكثر من C° 130 كما في الأفران والمبادلات الحرارية, تضاف المادة المانعة للاستحلاب قبل المبادلات الحرارية بنسبة %(4–2) من كمية النفط المكررة, ويتم اختيارها من أصل بترولي, وتتعلق بنوعية النفط وكمية الأملاح فيه وتحقن ضمن الحد الأدنى الفعال, يمزج النفط الخام مع المياه بواسطة صمام مزج, لتتبعثر قطرات الماء بشكل جيد في النفط الخام وبالتالي فإن جزيئات الماء المضخوخة للوحدة تصل إلى المعادن الثقيلة والأملاح المنحلة الموجودة في النفط الخام مما يؤدي إلى انحلالها في الطور المائي, وبالتالي تشكّل مستحلب ماء في النفط, ثبات هذا المستحلب يعود إلى تشكيل أغشية واقية تحيط بقطرات الماء وتمنع اندماجها ومن ثم ترسبها, بالإضافة إلى وجود شحنات ستاتيكية على سطح هذه القطرات تؤدي إلى تنافرها وعدم اندماجها, ومهمة كاسر الاستحلاب تحطيم هذه الأغشية الواقية, وبالتالي اندماج القطرات وترسبها في أسفل المفاعل, وباعتبار الطريقة المستخدمة لازالة الأملاح في المصفاة تعتمد على طرق (حرارية وكهربائية وفيزيائية وكيميائية) فإن مستحلب الماء والنفط يدخل إلى وعاء اسطواني أفقي يدعى وحدة إزالة الملوحة الالكتروستاتيكية, حيث يوجد الكترودات ويتم توليد حقل الكتروستاتيكي (electrostatic field) ذي توتر عالي وجهد صناعي بكمونات تتراوح بين V(19600–12000) بالتالي قطرات الماء المشحونة تتجه باتجاه الالكترودات ومع تغير اتجاه القطرات مع تردد المجال تتصادم هذه القطرات فيما بينها وتندمج وبعدها تترسب في أسفل المفاعل[20].



الشكل (1) يبين آلية عمل وحدة إزالة الملوحة ضمن مصفاة بانياس

ثم تصرف المخلفات السائلة الخارجة من وحدة إزالة الملوحة إلى محطة معالجة مياه الصرف التابعة للمصفاة وذلك بعد انتهاء دورة غسيل النفط الخام في الوحدة أي بعد حوالي ثلاثة أرباع الساعة من دخوله إلى الوحدة, ثم إن

حجم المياه المصرفة من الوحدة كبير جداً وعليه فإن هذه الوحدة تعتبر أكبر مصدر للنفايات السائلة في المحطة التي تعالج كامل التدفق القادم من المصفاة بمعدل كمية المياه السنوي (عمليات+أمطار) $2600000m^3$ بما فيه المياه المتكاثفة, مياه تبريد المضخات, مياه العمليات, مياه الغسيل, مياه دريناج الخزانات إضافة إلى دريناج مياه المطر للخزانات ذات السطح العائم, (أما بالنسبة إلى مياه الصرف الصحي فجزء منها يصب في المجمع النهائي الذي يصب في البحر والجزء المتبقي يصب في الحوض البيولوجي ممّا يساعد على تكاثر البكتريا الهوائية), وبالتالي فإن تراكيز المعادن الثقيلة سوف يزداد في المياه الداخلة للمحطة, حيث في البداية تخضع المياه لمعالجة فيزيائية تخلصها من الزيوت الطافية غير المستحلبة والمواد العالقة عبر أحواض الفصل ومصائد الزيوت لتدخل إليها بالمواصفات الموضحة في الجدول (4) التالي :

الجدول(4) يبين مواصفات المياه الداخلة للمعالجة الفيزيائية

pH	COD ppm	اللون	الرائحة	المعلقات الصلبة ppm	الزيوت والشحوم ppm	المواصفة
6.5-8.5	350	أخضر متلألئ	نفطية	300	1000-5000	القيمة

وبعد هذه المرحلة تدخل المياه إلى المعالجة الكيميائية ثم إلى أحواض التعويم لتخلص المياه من الزيوت المستحلبة المستقرة في المياه عن طريق إضافة مركبات كيميائية هي كبريتات الحديد المائية ومواد مدمجة هي بولي أكريل أميد (P.A.A) مع الاستعانة بتيار صاعد من الهواء المنحل Dissolved Air Flotation (DAF) لتخرج المياه من المعالجة الكيميائية بالمواصفات المسجلة في الجدول(5) التالي:

الجدول (5) مواصفات المياه الخارجة من المعالجة الكيميائية

pH	COD ppm	اللون	الرائحة	المعلقات الصلبة Ppm	الزيوت والشحوم ppm	المواصفة
8-10	320	نظيف	مقبولة	100	30-50	القيمة

وبعد ذلك تدخل المياه إلى المعالجة البيولوجية وذلك لتحويل المواد العضوية سواءً كانت منحلة أو ذات حجوم دقيقة استحال فصلها بالمراحل السابقة إلى مواد غير منحلة وذلك من خلال أكسدتها بفعل الأحياء الدقيقة (البكتريا) التي تقوم بتحويلها عبر استقلاباتها الحيوية إلى ثاني أكسيد الكربون وإلى أحياء دقيقة جديدة تدعى بالندف البكتيرية القابلة للترسب في أسفل أحواض الترقيد الملحقة بالمفاعلات البيولوجية لتصرف المياه إلى البحر بالمواصفات المسجلة في الجدول (6) التالي:

الجدول (6) مواصفات المياه المصرفة للبحر بعد المعالجة البيولوجية

pH	COD ppm	المعلقات الصلبة ppm	الزيوت والشحوم ppm	المواصفة
5-9.5	150	80	10	القيمة

الاعتيان ومعالجة العينات :

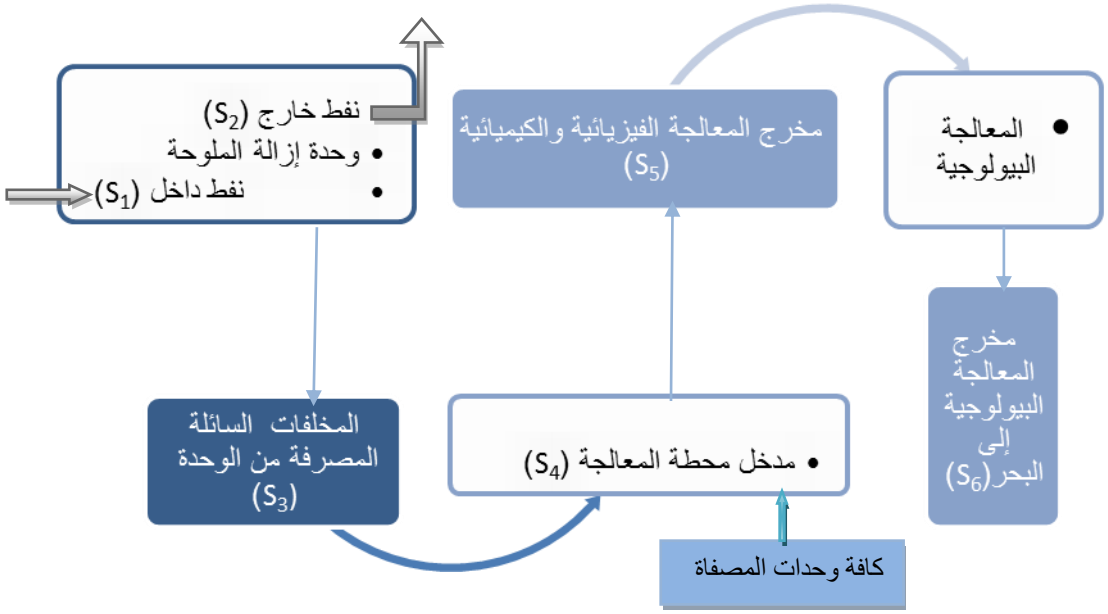
العينات المقطوفة تم وضعها في عبوات من النالجين المعقمة مسبقاً بواسطة حمض الآزوت (2M) ولمدة أسبوع ومن ثم تم غسلها بالماء المقطر وعند عملية الاعتيان تم غسلها أيضاً بواسطة المياه المأخوذ منها عينات التحليل.عملية قطف العينات تمت بدقة فائقة لاختيار مكان قطف العينة ليعطي صورة واضحة عن موقع الاعتيان مع مراعاة الفواصل الزمنية اللازمة بين مراحل المعالجة الشكل (2), امتدت الدراسة من أيلول 2011 وحتى أيار 2012 على مدى تسعة أشهر لحصر مجال تذبذب التراكيز, التي تختلف بحسب اختلاف مصدر النفط الخام الداخل إلى مصفاة بانياس للتكرير, وبالتالي الموقع الجغرافي والطبقات الجيولوجية لبئر الاستخراج.

الجدول(7) مواقع قطف العينات

نقاط الدراسة					
S1	S2	S3	S4	S5	S6
خزان النفط الخام الداخل لوحدة إزالة الملوحة	خزان النفط الخام الخارج من الوحدة	التصريف السائل الخارج من الوحدة	مدخل محطة المعالجة	مخرج المعالجة الكيميائية	مخرج المعالجة البيولوجية

جدول(8) يبين تواريخ قطف العينات

رقم الرحلة وتاريخ القطف								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
23/09/2011	17/10/2011	14/11/2011	19/12/2011	25/01/2012	20/02/2012	19/03/2012	23/04/2012	23/05/2012



الشكل (2) : مخطط تكنولوجي لمواقع قطف العينات

تم وضع العينات المقطوف مباشرة في أوعية محكمة الإغلاق وتم نقلها إلى المختبر, ثم تم ترشيح العينات المائية مباشرة بواسطة فلتر0.45 ميكرومتر باستخدام مضخة مناسبة وفي ظروف الحماية من أي مؤثر خارجي. تم تحميض العينات المائية المرشحة بواسطة حمض كلور الماء حيث تم تخفيض الحموضة حتى 2 .

تقنية الاستخلاص المستخدمة في التحليل:

من أجل الحد من التداخلات التي تسببها العناصر القلوية أثناء التحليل, لا بد من استخلاص العناصر المعدنية من العينة المدروسة ومن ثم التحديد المباشر للتراكيز بجهاز الامتصاص الذري بتقنيتي فرن الغرافيت واللهب, آلية الاستخلاص المستخدمة هي استخلاص (سائل- صلب) التي تعتمد على استخدام مواد صلبة تدعى ريزينات خاصة, والتي تتمتع بعدة مزايا منها السرعة, الدقة والفعالية ,الانتقائية العالية تجاه العناصر الثقيلة والانتقائية الضعيفة تجاه العناصر الرئيسية الأخرى كما أن لها القدرة على تثبيت عدد كبير من العناصر في نفس الوقت وتتمتع أيضاً بالاستقرار الحراري وتتحمل الضغوط الميكانيكية وتقاوم التحلل العضوي[14-10] .

مبدأ طريقة الاستخلاص (سائل – صلب):

1- تعقيد الشوارد المعدنية في العينات عن طريق إضافة مركب عضوي مناسب مثل (8-Hydroxquinoline)، هذا المركب معروف بقدرته على تعقيد العناصر المعدنية في أوساطها المختلفة حيث يشكل مع هذه العناصر مركبات عضوية معدنية معتدلة.

2- تمرير المزيج الناتج على ريزين مناسب مثل عمود C18 الذي يشكل الطور الصلب ويستطيع تشكيل روابط قوية مع المركبات العضوية المعدنية المعتدلة, بسرعة تمرير تتجاوز 10ml/min بواسطة مضخة بيروستالتيكية (Peri- Staltic Pump).

3- استرجاع الشوارد المعدنية من على الريزينات بواسطة محاليل حمضية مناسبة.

الأجهزة والمواد الكيميائية المستخدمة :

- جهاز الامتصاص الذري (Varian 220) يعمل بتقنيتي اللهب والغرافيت, غاز الأرغون, غاز الاستيلين.
- حمض الآزوت عالي النقاوة HNO_3, حمض كلور الماء عالي النقاوة HCL
- أوراق ترشيح (0.45µm) أقماع زجاجية وعبوات بولي اتيلين وبياشر, جهاز قياس الpH
- أعمدة C18, مركب 8-HQ , مضخة تفريغ بيروستالتيكية(Peri- Staltic Pump)
- نشادر, الميتانول, ماء ثنائي التقطير عالي النقاوة , خلات الألمنيوم

تجهيز وتحضير عمود C18 :

يتواجد عمود C18 تجارياً ضمن عمود اسطواني من البولي ايتلين ويكون الريزين موضوعاً ضمن واقيتين من الفلتر الخاص لمنع تسرب الريزين وفقدانه أثناء مرور المحلول المائي من خلاله. قبل مرور العينات المائية على هذا الريزين يجب أن ينشط باستخدام المحاليل التي تمرر عليه بالتتابع:

20 ml من الميتانول ثم 20 ml من المياه المقطرة من أجل إزالة الزيادة من الميتانول, ثم 20 ml من حمض الازوت (2M) من أجل إزالة الآثار النذرة للعناصر والشوائب المتواجدة مسبقاً على الريزين,20 ml من المياه المقطرة لإزالة الزيادة من الحمض وإعادة الـ pH إلى وضعه الطبيعي, ثم 5 ml من الايتانول ومن ثم 10 ml من الماء المقطر. جميع هذه المحاليل تم تمريرها على الريزين بواسطة مضخة تفريغ بيروستالتيكية وبسرعة تمرير حوالي 5 ml/m.

تحضير (8-HQ) 8- Hydroxyquinoline:

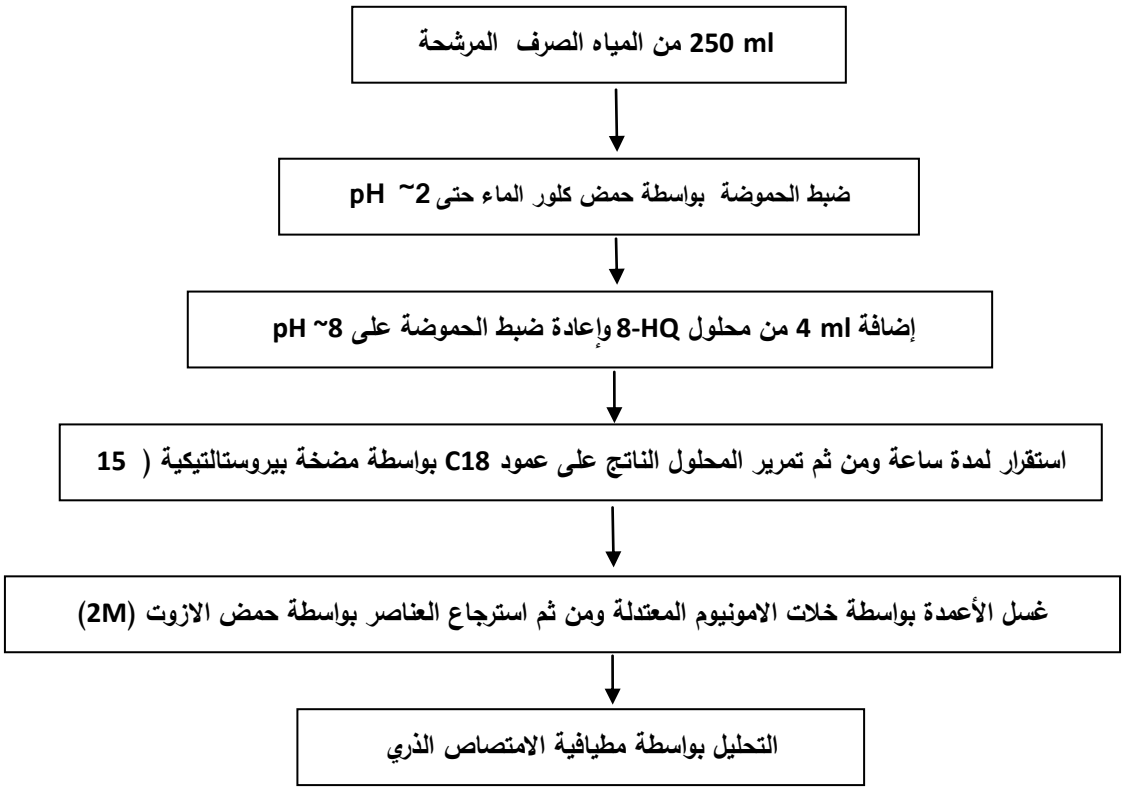
يرمز لهذا المركب تجارياً بالرمز (8-HQ) وهو عبارة عن مركب صلب قليل الانحلال بالماء ولكن ينحل بسهولة في الأوساط الحمضية. لذلك تم تحضير محلول من هذا المركب بتركيز 0.5 M منه و2 M من حمض كلور الماء

ضبط قيمة الأس الهيدروجيني المناسبه لتثبيت أكبر عدد ممكن من العناصر الثقيلة على عمود الاستخلاص C18:

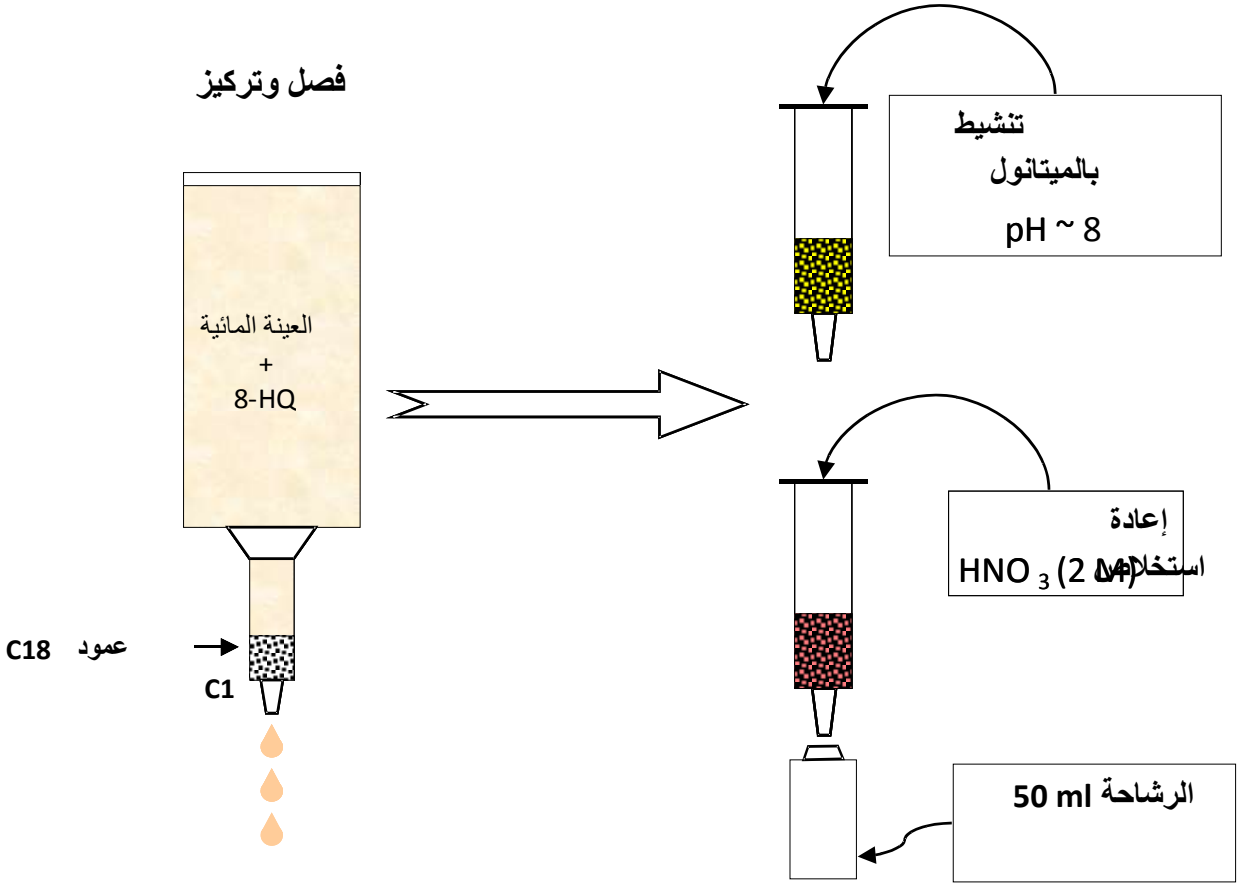
إن عامل الحموضة يلعب دوراً أساسياً في عمليات التعقيد في الأوساط المائية . إن قيمة الـ (pH) من (7.5-8.5) هي القيمة الأكثر ملائمة لتعقيد العدد الأكبر من العناصر المعدنية من المياه المدروسة بواسطة مركب 8-HQ وبالتالي استرجاع أكبر عدد ممكن من العناصر المعدنية الثقيلة المثبتة على عمود الاستخلاص C18 [21] .

تحديد التراكيز الكلية للمعادن الثقيلة في مياه الصرف :

تم وضع طريقة تحليلية لتحديد تراكيز ثلاثة عناصر بشكل كمي في مياه الصرف موضحة في الشكل التالي:



الشكل(3): مخطط للعمليات التحليلية لفصل وتركيز بعض المعادن الثقيلة بعد التعقيد باستخدام مركب 8-HQ ومن ثم التثبيت على عمود C18.



الشكل (4): مخطط توضيحي يظهر العمليات التحليلية المنفذة من أجل تحديد تراكيز عدد من المعادن الثقيلة في مياه الصرف باستخدام 8-HQ وعمود C18 ومن ثم الاسترجاع بواسطة حمض الآزوت

تحديد التراكيز الكلية للمعادن الثقيلة في العينات النفطية :

الشكل (5) البروتوكول التحليلي بالنسبة للعينات النفطية

النتائج والمناقشة

تركيز المعادن الثقيلة في النفط الخام:

تم قطف عينات النفط الخام من الموقع S_1 ومعالجتها وفق الطريقة المبينة سابقاً وموضحة في البروتوكول التحليلي للعينات النفطية شكل (5) وعرضت النتائج في الجدول (9) والشكل (6) التاليين:

الجدول (9) يبين تراكيز المعادن الثقيلة بـ ppm التي تم الكشف عنها في النفط الخام السوري

رقم القطفة	V	Ni	Fe	Zn	Mn	Cu	Cd	Pb	Co	Cr
1	14.344	6.875	5.432	2.987	2.312	0.823	0.721	0.631	0.612	0.415
2	16.945	7.012	4.671	3.435	3.944	0.841	0.837	0.624	0.511	0.554
3	19.287	7.181	4.889	3.303	2.765	1.021	0.624	0.339	0.43	0.631
4	17.645	8.071	5.201	2.607	2.071	0.923	0.822	0.61	0.381	0.43
5	19.73	8.113	5.089	3.631	1.325	0.856	0.736	0.592	0.459	0.282
6	19.281	7.392	4.041	4.012	1.676	0.821	0.698	0.411	0.523	0.776
7	17.237	6.72	3.982	3.267	2.792	0.887	0.633	0.343	0.765	0.321
8	15.156	7.923	4.923	4.315	2.892	0.941	0.811	0.531	0.621	0.47
9	20.637	6.723	5.113	3.112	1.751	0.911	0.788	0.224	0.624	0.66

نلاحظ أن النفط الخام السوري يحتوي على عدة معادن ثقيلة بتراكيز مختلفة يمكن تصنيفها إلى أربع مجموعات :

– المجموعة الأولى :

تتراوح تراكيزها بين (14–20 ppm) وتشتمل على معدن الفاناديوم (V) الموجود بشكل كبير في النفط الخام السوري, والجدول يبين أن أخفض قيمة كانت تعود للقطفة رقم(1) أما أعلى قيمة كانت للقطفة رقم(9) لتكون القيمة الوسطية للتركيز(17.766 ppm) وهذا الاختلاف في التركيز سببه اختلاف مصدر النفط الخام وبالتالي اختلاف تركيب طبقات التربة في موقع الاستخراج, هذا من جهة ومن جهة أخرى تؤثر العوامل المناخية والأمطار المتساقطة على موقع الاستخراج وتسربها إلى باطن الأرض.

– المجموعة الثانية :

تتراوح تراكيزها بين (6–8 ppm) وتشتمل على النيكل (Ni), وكانت أعلى قيمة للتركيز في القطفة رقم (5) أما القيمة الوسطية فكانت (7.334 ppm) وتمثل هذه النسبة نسبة عالية كون هذا المعدن من أشد المعادن الثقيلة سمية للمحفزات وللوسط الحيوي المستقبل للمياه المصرفة الحاوية عليه .

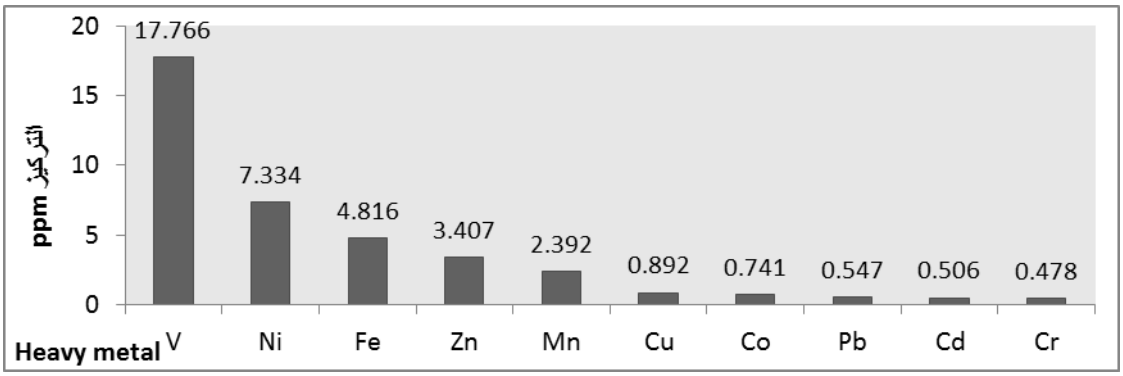
– المجموعة الثالثة:

تتراوح تراكيزها بين (2–5 ppm) وهي تشمل كلاً من (Fe,Zn,Mn), وكانت أعلى قيم للحديد في القطفة الأولى أما أخفضها في القطفة السابعة لتكون القيمة الوسطية (4.816 ppm),أما بالنسبة للزنك فكانت أعلى قيمة في القطفة الثامنة وأخفضها في القطفة الرابعة لتكون القيمة الوسطية للزنك (3.407ppm), أما المنغنيز فكانت قيمته الوسطية (2.392ppm) . –

المجموعة الرابعة :

تراكيزها أقل من 1ppm وهي تشمل كلاً من (Cu,Co,Cr,Pb,Cd) وكانت قيم التراكيز الوسطية لهذه المعادن على التوالي (0.506 ppm, 0.547, 0.478, 0.741, 0.892)

ويمكن توضيح التراكيز الوسطية بالمخطط البياني التالي:



الشكل (6) التراكيز الوسطية للمعادن الثقيلة في النفط الخام الداخل لوحدة إزالة الملوحة

المخطط يوضح توزّع تراكيز المعادن الثقيلة اعتباراً من الفاناديوم ذي التركيز الأعلى وحتى الكروم ذي التركيز الأقل, والتركيز العالي للفاناديوم يفسّر تراكم أكاسيد الفاناديوم بشكل كبير على السطوح الداخلية للأفران والأبراج وذلك عند تعرض النفط الخام لدرجات حرارة عالية تزيد عن 130 درجة مئوية, وهي النسبة المتبقية في النفط الخام بعد مرحلة إزالة الملوحة .

تغير تراكيز العناصر الثقيلة خلال معالجة النفط الخام بوحدة إزالة الملوحة:

تم قطف العينات من المواقع(S1–S2–S3)الموضحة في الشكل(2) وفق التواريخ المشار إليها في الجدول(8) وتمت معالجتها وفق البروتوكول التحليلي للعينات المائية والنفطية الموضحة في الشكلين(3) و(5). وفيما يلي الجداول والمخططات البيانية الخاصة بتركيز كل عنصر على حدى :

عنصر الفاناديوم V:

الجدول (10) تغير تركيز الفاناديوم (V) مقدراً بـ ppm خلال إزالة ملوحة النفط الخام

رقم القطفة	S1	S2	S3	النسبة المزالة% في S2	النسبة المتبقية%
1	14.334	8.724	2.078	39.14	60.86
2	16.945	9.827	2.542	42	58
3	19.287	10.557	2.816	45.26	54.74
4	17.645	9.029	2.611	48.83	51.17
5	19.37	10.887	2.925	43.79	56.21
6	19.281	10.779	2.834	44.1	55.9
7	17.237	9.02	2.568	47.67	52.33
8	15.156	8.785	2.197	42.04	57.96
9	20.637	12.086	3.054	41.44	58.56

M	17.766	9.966	2.625	43.89	56.11

نلاحظ من الجدول (10) أن التراكيز الداخلة تراوحت ما بين (14.334–20.637 ppm) بقيمة وسطية (17.766ppm) حيث كانت أعلى قيمة للقطفة رقم (9), كما نلاحظ أن التراكيز المنحلة في المياه المصرفة تراوحت مابين (2.078–3.054 ppm), وهي تمثل نسبة %(14.5–15) من القيم الداخلة, حيث تمثل هذه النسبة نسبة الهيدروكسيدات المنحلة في مياه الصرف, أما الجزء الآخر من الهيدروكسيدات فيترسب مع الطمي ويصبح جزءاً من حمأة محطة المعالجة ,أما القيم الخارجة فتراوحت ما بين (8.724–12.086 ppm) بقيمة وسطية (9.966ppm), لتكون النسبة الوسطية المزالة (الهيدروكسيدات المنحلة والمترسبة) :

[(17.766-9.966)\17.766]×100=43.89% والنسبة الوسطية المتبقية في النفط 56.11%.

عنصر النيكل Ni :

الجدول (11) يبين تركيز النيكل Ni بـ PPm خلال إزالة ملوحة النفط الخام

رقم القطفة	S1	S2	S3	النسبة المزالة%	النسبة المتبقية%
1	6.875	4.369	0.928	36.45	63.55
2	7.012	4.205	0.968	40.03	59.97
3	7.181	4.064	1.005	43.41	56.59
4	8.071	4.84	1.154	40.03	59.97
5	8.113	4.349	1.176	46.39	53.61
6	7.392	4.002	1.027	45.86	54.14
7	6.72	3.887	0.914	42.16	57.84
8	7.923	4.795	1.117	39.48	60.52
9	6.723	3.954	0.955	41.19	58.81
M	7.334	4.274	1.027	41.72	58.28

الجدول (11) يبين أن القيم الداخلة تراوحت ما بين(6.72–8.113 ppm) لتكون أعلاها في القطفة رقم (5), أما القيم الخارجة فتراوحت ما بين (3.887–4.84 ppm) لتكون القيمة الوسطية الخارجة(4.274ppm). أما قيم النيكل المنحلة في مياه الصرف تراوحت ما بين (0.914–1.176 ppm) وبالتالي نسبتها % (13.5–14.5) من القيم الداخلة, أما النسبة المزالة من النفط تراوحت ما بين %(36–46) , والنسبة المتبقية تراوحت ما بين %(53–63) من القيمة الداخلة .

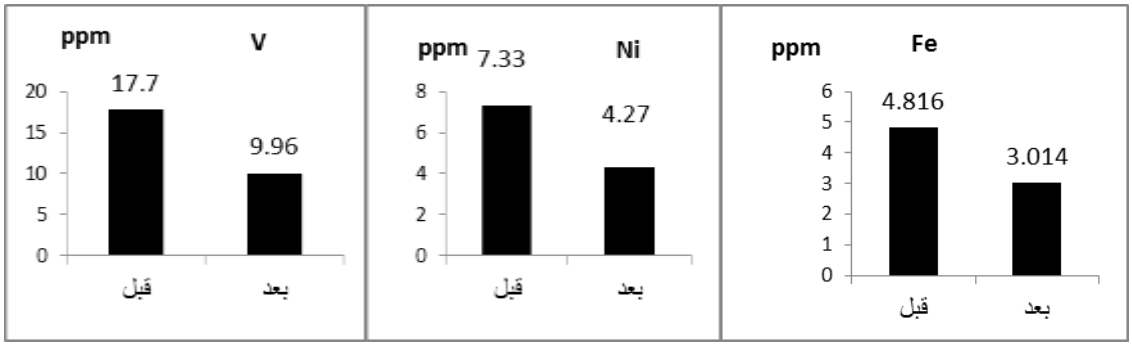
عنصر الحديد Fe:

الجدول (12) يبين تركيز الحديد(Fe) بـ PPm خلال إزالة ملوحة معالجة النفط الخام

رقم القطفة	S1	S2	S3	النسبة المزالة%	النسبة المتبقية%
1	5.432	3.476	0.652	36	64
2	4.671	2.776	0.574	40.57	59.43
3	4.889	2.949	0.626	39.68	60.32
4	5.201	3.389	0.671	34.84	65.16
5	5.089	3.288	0.621	35.39	64.61
6	4.041	2.488	0.501	38.43	61.57
7	3.982	2.313	0.506	41.91	58.09
8	4.923	3.145	0.635	36.12	63.88
9	5.113	3.304	0.624	35.38	64.62
M	4.816	3.014	0.601	37.42	62.58

بين الجدول (12) أن قيم الحديد الداخلة تراوحت ما بين ppm (3.982–5.432) أما القيم الخارجة فتراوحت ما بين (ppm 2.313–3.476), أما قيم الحديد المنحلة في المياه المصرفة تراوحت ما بين (ppm 0.501–0.671) وهذا يعني أنها تشكل نسبة %(12–13) من القيم الداخلة, أما النسبة الوسطية المزالة فكانت 37.42% , والنسبة الوسطية المتبقة 62.58%.

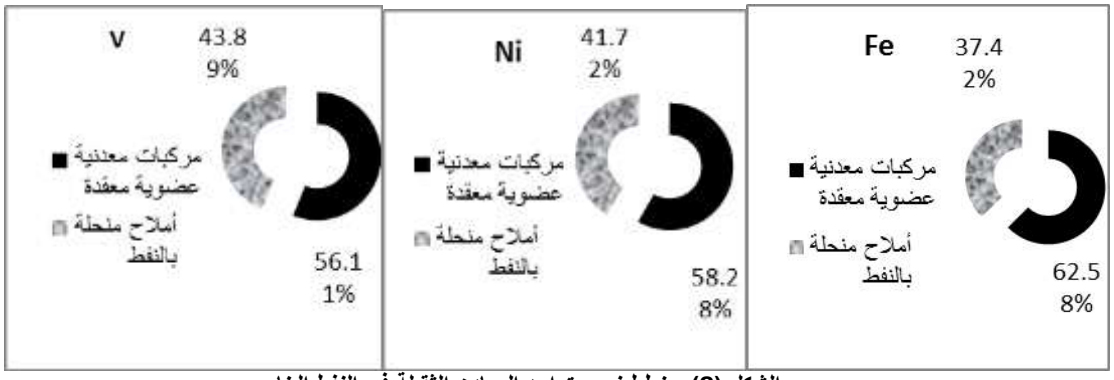
نلاحظ مما سبق أن نسبة الإزالة للمعادن الثقيلة من النفط الخام والمنحلة في مياه الصرف كانت أقل من 15%, وهذه النسبة تعتبر منخفضة وهذا عائد إلى الطبيعة المعقدة للنفط الخام بالإضافة إلى أن غاية وحدة إزالة الملوحة غسل الأملاح والشوائب المرافقة للنفط وليس التخلص من المعادن الثقيلة بشكل أساسي, حيث كانت أعلاها تعود للفاناديوم ذو التركيز الأعلى فالنيكل ثم انخفضت عند الحديد ذي التركيز الأقل.



الشكل (7) مخطط تغير التراكيز الوسطية للمعادن الثقيلة في النفط الخام قبل مرحلة إزالة الملوحة وبعدها

نلاحظ من المخطط الفرق بين التراكيز الداخلة للوحدة والتراكيز الخارجة منها, وخاصة بالنسبة للفاناديوم فقد دخل بتركيز وسطي يقدر بـ(17.7ppm) ليخرج بتركيز وسطي (9.96ppm) أي أن حوالي(8ppm) تم التخلص

منها عبر وحدة إزالة الملوحة, جزء منها متواجد في المياه المصرفة التي سوف تخضع للمعالجة والجزء الآخر يترسب في أسفل الوحدة ليصبح جزءاً من حمأة المحطة .



الشكل (8) مخطط نسب تواجد المعادن الثقيلة في النفط الخام

هذه النسب تمثل النسبة المزالة من النفط والنسبة المتبقية فيه, حيث لوحظ أن هذه النسب تختلفت من معدن إلى آخر بسبب اختلاف تركيزه في النفط الخام وبالتالي اختلاف نسبة إزالته منه, كما نلاحظ أن النسبة المتبقية التي تكون على شكل مركبات معقدة تراوحت ما بين%(62-56) , أما النسبة المزالة على شكل أملاح فتراوحت ما بين %(43-37), حيث كانت نسبة الإزالة الأعلى تعود للفاناديوم وذلك بسبب ارتفاع تركيزه في النفط الخام .

تغير تراكيز المعادن الثقيلة في مياه الصرف خلال دورة معالجتها بالمحطة :

تصرف المخلفات السائلة الخارجة من وحدة إزالة الملوحة إلى محطة معالجة مياه الصرف التابعة للمصفاة, حيث تدخل هذه المياه إلى محطة معالجة مياه الصرف الصناعي لتجرى لها عمليات المعالجة اللازمة, حيث تتعرض المياه في وحدة المعالجة الفيزيائية للترقيد : أي أن تراكيز المعادن الثقيلة المنحلة في المياه لن تخضع لأي تغيير يذكر, لتدخل بعد ذلك المياه إلى مرحلة المعالجة الكيميائية وفيها يتم إضافة مركبات كيميائية هي كبريتات الحديد المائية, لتخليص المياه من الزيوت المستحلبة المستقرة في المياه, حيث تتأكسد شاردة Fe^{+2} بفعل الأوكسجين المنحل وتتحول إلى Fe^{+3} مما يؤدي إلى تشكل هيدروكسيدات الحديدي $Fe(OH)_3$ وهو مركب جيلاتيني له قدرة ادمصاصية عالية وقادر على امتزاز قطرات الزيت المستحلبة وتجميعها على سطحه ثم تتجمّع جزيئات هيدروكسيدات الحديدي على شكل مستعمرات بفعل المواد المدمجة (P.A.A) لتطفو على سطح الماء بالتعاون مع تيار صاعد من الهواء المنحل (DAF) وتشكل رغوة تدعى حمأة التعويم, كما أن هذه اللإضافات تساهم في تخفيض تراكيز المعادن الثقيلة وذلك بترسبها , وبعد ذلك تدخل المياه إلى المعالجة البيولوجية لتصرف في النهاية في البحر.

عنصر الفاناديوم (V):

الجدول(13) تغير تركيز عنصر الفاناديوم (V) مقدراً بـ ppm خلال دورة المعالجة في المحطة

القطفة	S3	S4	S5	S6
1	2.07	2.49	1.62	1.13
2	2.54	3.00	2.0	1.76
3	2.81	3.23	2.65	1.91

4	2.61	2.92	2.13	1.77
5	2.92	3.33	2.83	2.09
6	2.83	3.40	2.14	1.71
7	2.56	3.10	2.48	2.03
8	2.19	2.70	1.97	1.42
9	3.05	3.54	3.01	2.50
M	2.62	3.08	2.32	1.81

نلاحظ من الجدول (13) أن الفاناديوم خرج من وحدة إزالة الملوحة بتركيز وسطي يقدر بـ(2.62 ppm) هذا التركيز قد ازداد ليصبح (3.08 ppm) عند مدخل محطة معالجة المياه الصناعية.الإضافات الكيميائية ساهمت في تخفيض التركيز ليصبح التركيز الوسطي الخارج من أحواض التعويم الكيميائية (2.32 ppm) , وفي هذه الحالة أصبحت فعالية المعالجة الكيميائية في تخفيض تركيز الفاناديوم الداخل للمحطة تحسب وفق العلاقة (1) التالية :

[(التركيز الوسطي الداخل للمرحلة_ التركيز الوسطي الخارج من المرحلة) /التركيز الوسطي الداخل للمرحلة]× 100 أي:

$$[\ (3.08 - 2.32)/\ 3.08\ ] \times 100 = 25\%$$

وبعدها تدخل المياه إلى مرحلة المعالجة البيولوجية لتصرف بعدها إلى البحر بتركيز وسطي يقدر بـ (1.81 ppm) لتكون فعالية المعالجة البيولوجية في تخفيض الفاناديوم والتي تحسب وفق العلاقة (1) حوالي (21.85%).وبالمجمل فإن محطة معالجة مياه الصرف الصناعي تخفض تركيز الفاناديوم المنحل في المياه بحدود(41.23 %) وتحسب وفق العلاقة (1) .أما النسبة المصرفة إلى البحر فقدِّرت بحدود (58.77%).

عنصر النيكل (Ni):

الجدول(14) تغير تركيز عنصر النيكل (Ni) مقدراً بـ ppm خلال دورة المعالجة

القطفة	S3	S4	S5	S6
1	0.928	1.021	0.664	0.464
2	0.968	1.11	0.828	0.654
3	1.005	1.196	0.753	0.618
4	1.154	1.292	0.931	0.791
5	1.176	1.329	0.983	0.639
6	1.027	1.486	1.01	0.738
7	0.914	0.961	0.788	0.662
8	1.117	1.262	0.934	0.729
9	0.955	1.146	0.791	0.656
M	1.027	1.2	0.854	0.661

النيكل ينتمي إلى المجموعة الثانية التي تتراوح تراكيزها في النفط الخام بين (6–8 ppm), فبعد غسل النفط الخام في وحدة إزالة الملوحة تواجد النيكل في المياه المصرفة من الوحدة بتركيز وسطي (1.027 ppm), ليزداد تركيزه

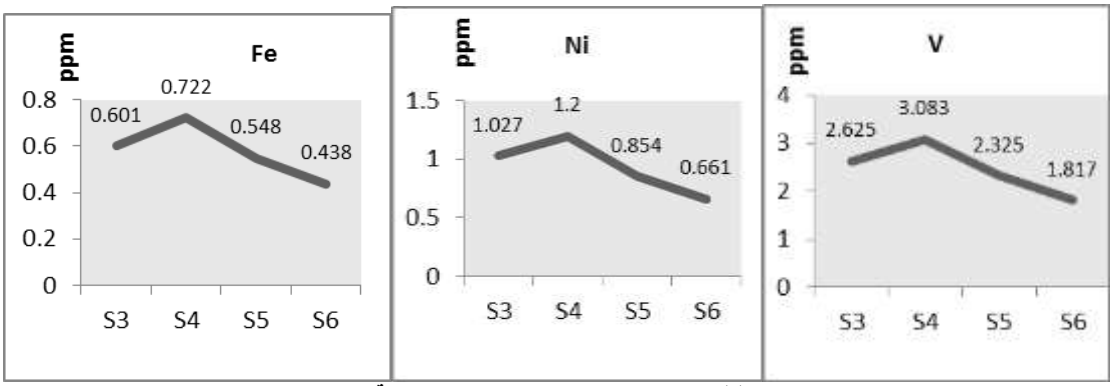
في المياه الداخلة للمحطة ويصبح الوسطي فيها (1.2 ppm), وبعد معالجة المياه كيميائياً وبيولوجياً صرِّف إلى البحر بتركيز وسطي (0.661 ppm).

عنصر الحديد(Fe):

الجدول(15) تغير تركيز عنصر الحديد(Fe) مقدراً بـ ppm خلال دورة المعالجة

القطفة	S3	S4	S5	S6
1	0.652	0.75	0.54	0.405
2	0.574	0.683	0.499	0.424
3	0.626	0.739	0.591	0.473
4	0.671	0.805	0.636	0.528
5	0.621	0.764	0.596	0.459
6	0.501	0.581	0.413	0.326
7	0.506	0.582	0.407	0.318
8	0.635	0.775	0.658	0.527
9	0.624	0.774	0.588	0.482
M	0.601	0.717	0.548	0.438

ينتمي هذا المعدن إلى المجموعة الثالثة التي تتراوح تراكيزها في النفط الخام بين (2–5 ppm), حيث يقدر تركيزه الوسطي في المياه المصرفة من وحدة إزالة الملوحة بـ (0.601 ppm), لتدخل بعد ذلك المياه إلى محطة المعالجة لينخفض تركيز الحديد في المياه المصرفة إلى البحر إلى القيمة (0.438 ppm).



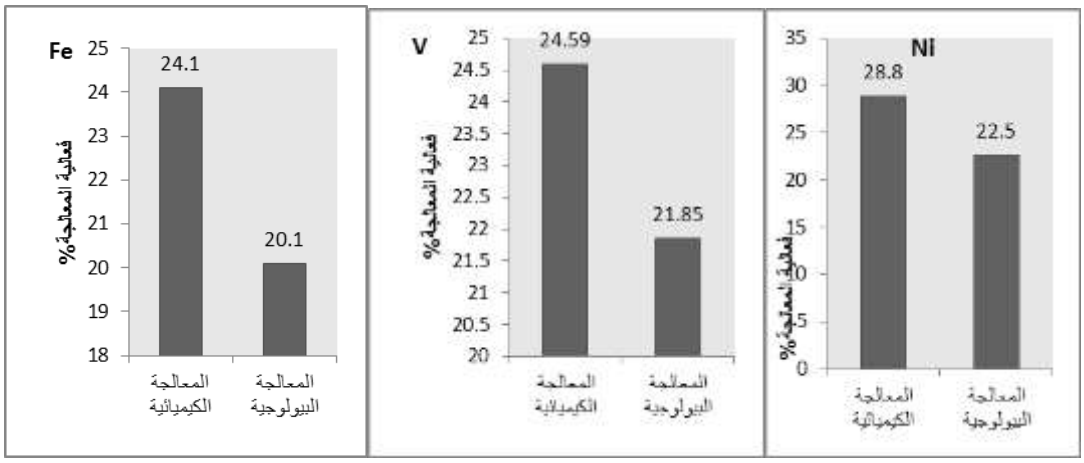
الشكل (9) مخطط تغير تراكيز المعادن خلال دورة المعالجة مقدرة بـ ppm

نلاحظ من الشكل أن مسار المعالجة هو نفسه بالنسبة إلى المعادن الثّلاثة ولكن بمقارنة قيم التراكيز المصرفة إلى البحر مع تراكيزها الطبيعية في البيئة البحرية جدول(1) نجد أنها قيم عالية جداً والمقارنة موضحة في الجدول (16)

الجدول (16) يبين مقارنة بين التركيز المصرف للبحر والحد الطبيعي لتواجد العناصر الثقيلة في البحر مقدرة بـ µg\l

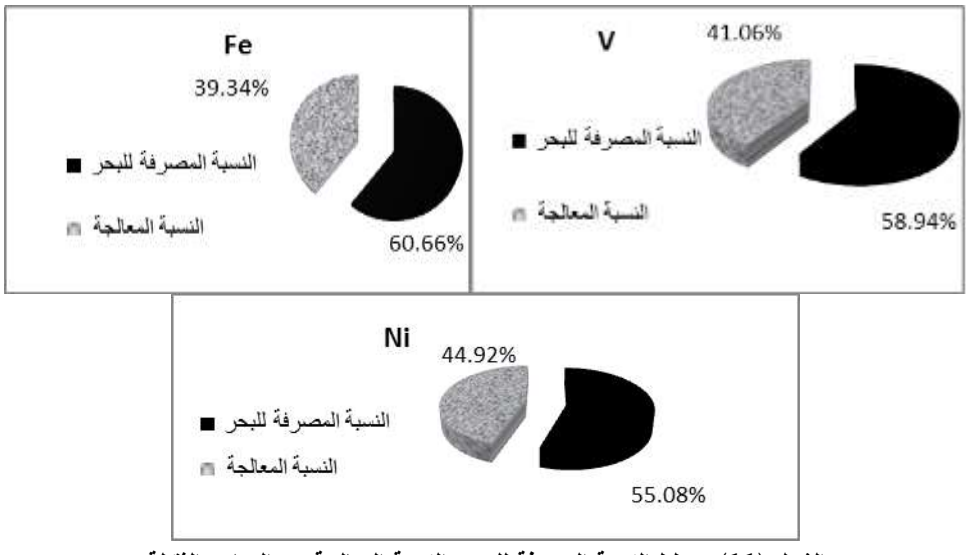
العنصر	V	Ni	Fe

التركيز المصرف للبحر بـ µg/l	$1.817 * 10^3$	$6.61 * 10^4$	$4.38* 10^4$
الحد الطبيعي لتواجد العنصر في البحر بـ µg/l	2.5	1.7	2



الشكل (10) يظهر فعالية مرحلتي المعالجة في تخفيض تراكيز المعادن الثقيلة

يوضح المخطط أن مرحلة المعالجة الكيميائية خفضت تراكيز المعادن الثقيلة المنحلة في المياه الداخلة للمحطة بنسبة (24.1–28.83–24.59) بالنسبة لـ (V, Ni, Fe) على التوالي, أما مرحلة المعالجة البيولوجية فقد خفضت التراكيز المنحلة في المياه الداخلة إليها بنسبة (20.1–22.59–21.85) بالنسبة إلى المعادن السابقة على التوالي .



الشكل (11) مخطط النسبة المصرفة للبحر والنسبة المعالجة من المعادن الثقيلة

يوضح الشكل (11) أن محطة معالجة مياه الصرف خفضت تراكيز المعادن الثقية المنحلة في مياه الصرف بنسب %(39.34– 44.92– 41.06) بالنسبة لـ (V, Ni, Fe) على التوالي, ولكن النسبة المصرفة إلى البحر هي الأكبر.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

1- بينت النتائج أن النفط الخام السوري يحتوي على جملة من المعادن الثقيلة تشتمل على: الفاناديوم والنيكل والزنك والحديد والمنغنيز والنحاس والكادميوم والرصاص والكوبالت والكروم ,أعلاها تركيزاً في النفط الخام هو الفاناديوم ثم النيكل وأقلها تركيزاً هو الكروم والكادميوم .

2- نسبة الإزالة للمعادن الثقيلة من النفط الخام والمنحلة في مياه الصرف كانت أقل من 15%, وهذه النسبة تعتبر منخفضة وهذا عائد إلى الطبيعة المعقدة للنفط الخام حيث كانت أعلاها تعود للفاناديوم.

3- فعالية وحدة إزالة الملوحة في إزالة المعادن الثقيلة من النفط الخام والمقصود بها النسبة المزالة من النفط الخام على شكل أملاح, تراوحت ما بين %(43-37), وهذه النسبة قليلة جداً ولا تحقق الغاية الأساسية من وحدة إزالة الملوحة والمتمثلة في تخليص الدفوق من المعادن الثقيلة لعدم تسميم المحفزات المكلفة المستخدمة في وحدات التحفيز.

4- كفاءة المعالجة الكيميائية في تخفيض تراكيز المعادن الثقيلة المنحلة أعلى من كفاءة المعالجة البيولوجية, وهذا يفسر بأن آلية المعالجة الكيميائية هي بإضافة مواد كيميائية ومركبات مخثرة تلعب دور عوامل ترسيب للمعادن الثقيلة المنحلة في المياه .

5- خفضت محطة معالجة مياه الصرف الصناعي التراكيز المنحلة في المياه المصرفة بنسب تتراوح ما بين %(41 - 39) بالنسبة إلى المعادن الثقيلة المدروسة, حيث كانت أعلاها للنيكل وأخفضها للحديد .

6- بالنسبة إلى قيم تراكيز المعادن الثقيلة المصرفة إلى البحر, كانت أكبر بكثير من تراكيزها الطبيعية في البيئة البحرية, وهذا يعكس عدم فعالية أنظمة تنقية مياه الصرف الصناعي.

التوصيات :

1-التّأكيد على أهميّة المعالجة الأولية لكل دفوق المخلفات السائلة التي تساق إلى محطة المعالجة لتخفيض الحمل على المحطة وزيادة فعاليتها وتوسيع امكانية إعادة استخدام المياه المعالجة .

2-ضمن إطار الإنتاج الأنظف, يجب العمل على تحسين فعالية وحدة إزالة الملوحة في إزالة المعادن الثقيلة من النفط الخام وذلك عن طريق العمل على تطوير طرق إزالة الملوحة في الوحدة, باستخدام طريقة نادرة وهي فلترة النفط الخام الساخن باستخدام التراب الدياتوميني المتوفر محلياً.

3-انطلاقاً من متطلبات الايكولوجيا الصناعية, دراسة إمكانية استخدام المياه الحامضية الناتجة عن التخلص من الكبريت والحصول على الكبريت العنصري كمياه تعويض في وحدة إزالة الملوحة لما لها من تأثير في انحلال أملاح المعادن وتشكيل الهيدروكسيدات .

4-تحسين كفاءة الإزالة التي تقوم بها محطة المعالجة بمراحلها الثلاثة (الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية) من خلال تطوير واستخدام طرق أكثر فعالية في عمليات الفصل والاستخلاص والامتزاز.

5-زيادة عملية الترسيب باستخدام عوامل ترسيب أخرى أكثر فعالية من ($FeSo_4$) بهدف وصول هذه المعادن بأقل قدر ممكن إلى الوسط المستقبل (البحر) .

المراجع:

1 -Nicholas,P.C. ; Paul,R. *Best Practices in the PetroleumIndustry* .Handbook of Pollution Prevention and CleanerProdection.ELSEVIER,2009, 45-47

2- *Pollution Prevention and Abatement Handbook*, WORLD BANK GROUP,Volume 1 Washington ,D.C. July 1998.

3- Dando,D.A. ; Martin ,D.E *.a guide for reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations*, CONCAWE report no. 6/03 Brussels, November 2003

4 - JOHNSON, G. *Petroleum Wastewater - Desalter case study*. ".http://www.waterandwastewater.com"

5-Afshin, P. ; Toraj, M. *Wastewater treatment of desalting units*. Desalination, Volume 222,Issues 1-3(2008), 249-254

6- Farid ,B.; Mohamed, A.; and Ahmed, E*. Refinery Wastewater Treatment: A true Technological Challenge*,The Seventh Annual U.A.E. University Al-Ain Research Conference, 186-187

7-Jacobs consultancy, *Water pollution prevention opportunities in petroleum refineries*, Ecology Publication N0. 02-07-017,USA November 2002.

8- US Environmental Protection Agency (EPA) *. study of selected refinery residuals industry study*.office of solid waste .hazardous waste identification division.401 mstreet,sw.washington,DC,Augest 1996, 25-33

9- Dold, P.L .*Current practice for treatment of petroleumRefineryWastewater and Toxics Removal*' 1989, Water Poll. Res. J. Canada 34, (3).

10- Pesavento, M. ; Biesuz R. Gnecco C., and Magi E. *Investigation of the metal species in seawater by sorption of the metal ion on complexing resins with sorbing* properties. Analytica Chimica Acta 449, (2001). 23-33.

11- Pérez-Bendito, D. and Rubio, S. *Environmental Analytical Chemistry*. WILSON & WILSON'S, Comprehensive Analytical Chemistry ,Volume 32 (1999).

12- Powell, R. T., Landing, W. M., and Bauer, J. E*. Colloidal trace metals, organic carbon and nitrogen in a south-eastern US estuary*. Marine Chemistry 55, (1996). 165-170.

13- Zolotov, Y. A. ; Ivanov, V. M., and Amelin, V. G. *Chemical test-Methods of* analysis. *Wilson & Wilson's*. Comprehensive Analytical Chemistry (Eds), D. Baracelo XXXVI,(2002)

14- Wells, M. L. ; Smith, G. J. and Bruland, K. W. *The distribution of colloidal and particulate bioactive metals in Narragansett Bay*, RI. Marine Chemistry 71 (2000), 143-163.

15-Purdue University Calumet Water Institute -Argonne National Laboratory Task force. *Emerging Technologies and Approaches toMinimize Discharges into Lake Michigan*. Task 2 Report 7/03/08,Prepared for BP North America.

16- Veil,J.A;Puder,M.G. *" A White Paper Describing Water from Prodection of Crude*

Oil ,Natural Gas,and Coal Bed Methane", prepared by Argonne National Labaratory, for U.S .Department of Energy -National Energy Technology Laboratory, January 2004.

17-Otokunefr,T.V; Obiukwu,C .*"Impact of Refinery Effluent on the Physicochemical Properties of a Water Body in the Niger Delta"*, Applied Ecology and Environmental Research 3(1),2005, 61-70.

18- Zarooni, M.A. and W. Elshorbagy *."Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater."* Journal of Hazardous Materials. A136; (2006) ,p 398-405.

19-Teruoa,O.H . *Prospectes Of EM Technology In Petroleum Industry.* p1-3, EM PAKISTAN email: info@embiotech.org URL:http//:www.embiotech.org

20- الشركة العامة لمصفاة بانياس, قسم التقطير الجوي – الحوض البيولوجي, طرطوس, سورية, 2011.

21- Abbasse G., Ouddane B., and Fischer J. C. *Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).* J. Anal. At. Spectrom 17. (2002a), 1354-1358.