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

تأثير قيم الـ (pH) ودرجة الحرارة على أكسدة شوارد السولفيد بالكلور الموجودة في مياه الصودا المستهلكة في وحدة الميروكس في شركة مصفاة بانياس

الدكتور هشام أبظلي*
الدكتور محمد غفر**
عبد الرزاق عبدالله***

(تاريخ الإيداع 22 / 4 / 2013. قُبِل للنشر في 4 / 7 /2013)

□ ملخّص □

تحتوي مياه الصودا المستهلكة الناتجة عن وحدة الميروكس في شركة مصفاة بانياس على كمية كبيرة من شوارد السولفيد التي تتحول في وسط حمضي إلى غاز كبريت الهيدروجين الذي له الأثر البالغ على صحة الإنسان وعلى البيئة, لذلك فإن الهدف الرئيسي للبحث هو تخفيض كمية شوارد السولفيد من خلال أكسدتها بالكلور.

أخذت كمية من مياه الصودا المستهلكة في وحدة الميروكس, وأجريت الدراسة على(100 غرام) من المياه في كل تجربة, وأكسدت العينات بالكلور(بشكل هيبوكلوريت الصوديوم التجاري) بكميات مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم, وقيست كمية الكبريت, على شكل شوارد السولفيد, في كل تجربة, وبلغت نسبة استرداد الكبريت, بشكل شوارد السولفيد, 95.419% عند درجة الحرارة (5 C°-), بينما بلغ وزن الكبريت الغروي على شكل راسب(0.125 غرام). وبقيت كمية الكبريت على شكل الكبريتات ثابتة في كل التجارب.

الكلمات المفتاحية : أكسدة شوارد السولفيد , وحدة الميروكس , الصودا المستهلكة , الكبريت الغروي.

*أستاذ- قسم الكيمياء- كلية العلوم- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية .
**مدرس- المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية .
***طالب دراسات عليا (ماجستير)- المعهد العالي لبحوث البيئة- جامعة تشرين- اللاذقية- سورية.

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

Impact values (pH) and temperature on the oxidation of sulfides with chlorine ions in soda water consumed in unit Almirox in oil refinery in Banias

Dr. Hicham Abazli*
Dr. Mohammad Ghafar**
Abdulrazzak Abdullah***

(Received 22 / 4 / 2013. Accepted 4 / 7 /2013)

□ ABSTRACT □

Contain soda water consumed resulting from unit Almirox in oil refinery in Banias on the large amount of ions sulphide which turn in the miduim of an acid to a gas hydrogen sulphide which has a deep impact on human health so the main thrust of this research is to reduce the amount of ions sulphide throughoxidized chlorine .

Given the amount of soda water consumed per unit Almirox, and the study was on the (100 grams) of water in each experiment and Oxidation samples chlorine (a sodium hypochlorite commercial) different amounts of sodium hypochlorite and has measured the amount of ions sulphide in each experiment, and the amount of ions sulphide remaining, 95.419% at ambient temperatures (-5 ° C), a lower value, while the weight of colloidal sulfur sludge output (0.125 grams), which is the highest value and the amount of sulfates remain constant in all tests.

Keywords: oxidation of sulfide ions, and unit Almirox, soda consumed, colloidal sulfur

* **Professor, faculty of science, dep . of Chem, Tishreen Univ, Lattakia , Syria .**
** **Assistant Professor, Higher Institute For Environmental Researches, Tishreen Univ, Lattakia , Syria**
*** **Postgraduate Stdudent, Higher Institute For Environmental Researches, Tishreen Univ, Lattakia, Syria .**

مقدمة :

إن منشآت تكرير النفط عبارة عن أنظمة معقدة, يتم تصميمها بشكل خاص وفقاً للمنتجات المطلوبة, وخصائص النفط الذي يغذيها. إذ يتم تغذية المنشآت بالنفط الخام, الذي هو خليط من مركبات هيدروكربونية, وهذه المركبات الهيدروكربونية خليط من مجموعات كيميائية مختلفة مع وجود الشوائب، مثل الكبريت الذي غالباً ما يكون على شكل مركبات عضوية ولاعضوية, وتكون نسبة الكبريت في النفط الخام متراوحة بين (0.05 – 10 %) وزناً. ويدعى النفط الذي يحتوي على أقل من 1 % وزناً بالنفط الحلو, والنفط الذي يحتوي على أكثر من 1 % وزناً بالنفط الحامض, وأشكال الكبريت في النفط هي : الشكل اللاعضوي متمثلاً بـ كبريت الهيدروجين, أما الشكل العضوي للكبريت فهو عبارة عن ميركبتانات(SH –) [1].

وتتفاوت نسب الكبريت في المنتجات النفطية المسموح بها. ووفقاً للمعيار العالمي لمحتوى الكبريت في البنزين, وفقاً للمواصفة الأوربية, لا تتجاوز (150 ppm) في عام 2000, وأصبحت (50 ppm) عام 2005, أما في أمريكا وكندا فكانت (30 ppm) في عام 2005, وأصبحت (10 ppm) في عام 2010 , أما في وقود الديزل فإن نسبة الكبريت المسموح بها في أوربا (350 ppm) في عام 2000 وأصبحت (50 ppm) في عام 2005 [2 , 3] .

ويتم في وحدات الميروكس في شركة مصفاة بانياس معالجة القطفات النفطية لتخفيض نسبة الميركبتان وغاز كبريتيد الهيدروجين فيها, حيث يتم غسيل أولي لقطفة LPG (Liquified Petroleum Gas), بمحلول الصودا لإزالة كبريت الهيدروجين H_2S, واستخلاص الميركبتانات وتحويلها إلى دي سولفيدات, بعد ذلك يتم تجميع الصودا المستهلكة في خزان خاص لترحيلها بعد ذلك إلى الحوض البيولوجي. تكمن الخطورة في احتواء مياه الصودا المستهلكة على تركيز كبير من شوارد السولفيد, والتي لا تعالج معالجة مباشرة [4] .

وانطلاقاً من مخاطر وجود شوارد السولفيد في مياه الصودا المستهلكة لا بد من معالجتها قبل وصولها إلى محطة الحوض البيولوجي. ومن الطرائق المتبعة للتخلص من شوارد السولفيد في المياه المستهلكة هي الأكسدة, حيث يؤكسد كبريت الهيدروجين بالأوكسجين المحفز بالكوبالت عبر عدة مراحل إلى الكبريت العنصري [5]. كما تؤكسد شوارد السولفيد بالمؤكسد سداسي كلور إيريدات الصوديوم (Sodium hexachloroiridate(IV), Na2IrCl6 _ 6H2O) وذلك عند قيمة (pH) تتراوح بين 4.69 – 4.74 و درجة حرارة (25 C°) وإضافة عدة شوارد مختلفة كوسيط (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) [6]. ومن الطرق المستخدمة أيضاً تجميع شوارد السولفيد كهربائياً وتتعلق النتائج بنوع الالكترود المستخدم إذ تم تخفيض تركيزها من108 mg/L إلى 29 mg/L في حال كان الحديد الإلكترود. أما في حال تم استخدام الألمنيوم فإنه يتم التخفيض من108 mg/Lإلى 34 mg/L وذلك ضمن مجال الوسط القلوي من (pH) تتراوح بين 11.86 , 11.78 [7]. وتمت أكسدة كهركيميائية لشوارد السولفيد إلى الكبريت العنصري وذلك باستخدام أقطاب الكربون عند درجة حرارة (25 C°) [8] .

أهمية البحث وأهدافه :

تأتي أهمية البحث من خطورة وجود شوارد السولفيد في المحاليل بتراكيز كبيرة, حيث تتحول في الوسط الحمضي إلى غاز كبريت الهيدروجين البالغ الخطورة, وهذه الشوارد موجودة في مياه الصودا المستهلكة الناتجة في وحدة الميروكس والتي لها رائحة كبيرة جداً تنتشر في كامل وحدات مصفاة النفط.

إن الهدف من البحث هو تقديم طريقة بسيطة لتخفيض تركيز شوارد السولفيد ويمكن تطبيقها بالنسبة لكميات كبيرة وبتكلفة أقل من المعالجات السابقة المعتمدة على الأكسدة الكهربائية والكيميائية, إذ يحدد البحث القيم الأفضل من درجة الحرارة و (pH) التي تعطي أخفض كمية من الكبريت على شكل شوارد السولفيد وأكبر كمية من الكبريت العنصري الناتج عن عملية الأكسدة.

طرائق البحث ومواده :

تم إجراء الدراسة على كمية كبيرة مأخوذة من خزان الصودا المستهلكة في وحدة الميروكس في مصفاة بانياس , وهي بلون أصفر تحوي على بعض المعلقات الصلبة, إذ تم ترشيح الكمية وأجريت القياسات والتجارب على كل 100 غرام من الرشاحة قبل المعالجة. فقيس كل من ($[S]_{Total}$, $[S^{2-}]$, BOD , COD) وذلك باستخدام الأجهزة الموجودة في مخبر شركة مصفاة بانياس.

الأجهزة المستخدمة:

جهاز فولط – أمبير من نوع (797 VA Computrace) صنع شركة Metrohm سويسرا, الذي يعتمد على إرجاع الشوارد المدروسة على إلكترود من الزئبق عند كمون محدد.

<u>حساب الكبريت الكلي $[S]_{Total}$:</u>

الكبريت الكلي عبارة عن كبريتات و سولفيدات, إذ حسبت كمية الكبريت على شكل كبريتات وكذلك كمية الكبريت على شكل شوارد السولفيد, إذ إن مجموع الكميتين يمثل كمية الكبريت الكلي , وفق الطريقة الآتية:

أ- كمية الكبريت على شكل كبريتات: تم إضافة محلول كلوريد الباريوم بكمية كافية إلى 100 غرام من العينة وحسب وزن الراسب كبريتات الباريوم (Y) و وفق لوزن الكبريت الناتج عن الكبريتات كما يلي :

$BaSO_4$	S	(1)
233 gr	32 gr	
Y_1 gr	X_1 gr	

حيث (X_1) كمية الكبريت الناتج عن الكبريتات.

ب- كمية الكبريت على شكل سولفيد: تم حساب الكمية من خلال أكسدتها إلى الكبريتات بإضافة كمية فائضة من الماء الأوكسجيني, وترسيب الكبريتات بإضافة كلور الباريوم وفقاً للتالي:

S^{2-}	$\longrightarrow$ SO_4^{2-}	(2)
32 gr	96 gr	
Y_2 gr	X_2 gr	

$$S_{Total} = X_1 + X_2$$

<u>حساب الكبريت بعد المعالجة:</u>

تم إضافة كميات مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم (100 , 150 , 175 , 200 , 225 مل) وبقيم مختلفة من درجة الحرارة (C° 20 , 10 , 0 , 5-) و قيم من (pH) (5 , 7 , 9 , 12) لأكسدة شوارد السولفيد, وفق ما توضح المعادلة الآتية:

$$S^{2-}\ (RSR\ ,\ RSH\ ,\ Na_2S\ ) \ +\ OC\square^{-} \longrightarrow S \ +\ C\square^{-}$$

تم قياس كمية الراسب الغروي من الكبريت العنصري في كل مرة وكذلك كمية الكبريت بشكل شوارد السولفيد وكمية الكبريت المتبقي بشكل كبريتات من خلال إضافة محلول كلوريد الباريوم وترسيب الكبريتات وفق المعادلة رقم (1).

النتائج والمناقشة :

عند إجراء القياسات على 100 غرام من العينة قبل الأكسدة ويوضح الجدول (1) نتائج القياس:

الجدول(1) : نتائج القياسات على العينة قبل الأكسدة

SO_4^{2-} (g/100g)	S^{2-} (g/100g)	S_{Total} (g/100g)	BOD (mg/L)	COD (mg/L)
0.271	0.131	0.412	43	54

1- دراسة تأثير درجة الحرارة :

عند قيمة (pH=12), أضيفت كميات مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم إلى 100غرام من العينة عند درجات حرارة مختلفة (C° 20 , 10 , 0 , 5-). وتم حساب كميات كل من السولفيد المتبقية والكبريت الغروي الحر والكبريت الكلي المتبقي والنتائج وفقاً لما هو موضح في الجداول (2) و (3) و (4) و (5):

الجدول(2) : نتائج الأكسدة عند الدرجة (C° 5-)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم (mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة (gr)
100	0.115	0.010	0.275
150	0.125	0.002	0.275
175	0.125	0.002	0.275
200	0.125	0.002	0.275
225	0.125	0.002	0.275

يلحظ ثبات في قيم الكميات مع ازدياد كميات هيبوكلوريت الصوديوم التجاري المضاف عند الدرجة (C° 5-) وانخفاض في كمية السولفيد الذي يتحول إلى الكبريت الغروي وبقاء كمية الكبريتات ثابتة دون تغير. وتجدر الإشارة إلى أن مجموع كميات السولفيد والكبريت الغروي والكبريتات بعد الأكسدة تساوي كمية الكبريت الكلي المحسوب قبل الأكسدة.

الجدول(3) : نتائج الأكسدة عند الدرجة (°C 0)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.110	0.013	0.275
150	0.118	0.002	0.275
175	0.123	0.001	0.275
200	0.125	0.001	0.275
225	0.125	0.001	0.275

الجدول(4) : نتائج الأكسدة عند الدرجة (°C 10)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.105	0.018	0.275
150	0.111	0.017	0.275
175	0.118	0.008	0.275
200	0.118	0.008	0.275
225	0.120	0.005	0.275

الجدول(5) : نتائج الأكسدة عند الدرجة (°C 20)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.101	0.022	0.275
150	0.111	0.015	0.275
175	0.115	0.008	0.275
200	0.118	0.008	0.275
225	0.120	0.005	0.275

نلاحظ من النتائج السابقة المبينة في الجداول (3,4,5), وعند درجات الحرارة (°C 0 , 5−) أن كمية الراسب أكبر ما يمكن وكمية السولفيد أقل ما يمكن, إذ إن زياد كمية الهيبوكلوريت المضافة فوق 150 غرام لا تؤثر في عملية الأكسدة, وعند درجات الحرارة (°C 20 , 10) تنخفض كمية الراسب مقارنة مع الحرارة الأقل وأن زيادة الهيبوكلوريت تزيد قليلاً من كمية الراسب وتخفض من كمية السولفيد.

2- دراسة تأثير (pH) :

عند درجة الحرارة (20 C°)، وأضيفت كميات مختلفة من هيبوكلوريت الصوديوم إلى 100غرام من العينة عند قيم مختلفة من (pH) (12 , 9 , 7 , 5) وحسبت كميات كل من السولفيد المتبقية والكبريت الغروي الحر والكبريت الكلي المتبقي والنتائج كانت وفق الآتي :

الجدول(6) : نتائج الأكسدة عند (pH=12)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.101	0.022	0.275
150	0.111	0.015	0.275
175	0.115	0.008	0.275
200	0.118	0.008	0.275
225	0.120	0.005	0.275

الجدول(7) : نتائج الأكسدة عند (pH=9)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد (gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.079	0.021	0.275
150	0.091	0.015	0.275
175	0.095	0.008	0.275
200	0.095	0.008	0.275
225	0.102	0.005	0.275

الجدول(8) : نتائج الأكسدة عند (pH=7)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.055	0.004	0.275
150	0.062	0.006	0.275
175	0.071	0.005	0.275
200	0.071	0.003	0.275
225	0.071	0.005	0.275

وبإحداث أكسدة عند قيمة (pH=5), لوحظ أن كمية السولفيد المتبقية (0 غرام) وكمية الراسب قليلة جداً وذلك بسبب تحول السولفيد إلى غاز كبريت الهيدروجين, وفق ما هو موضح في الجدول (9):

الجدول(9) : نتائج الأكسدة عند (pH=5)

كمية هيبوكلوريت الصوديوم(mℓ)	كمية الراسب الغروي (gr)	كمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد(gr)	كمية الكبريت بشكل كبريتات في الرشاحة(gr)
100	0.002	0.00	0.275
150	0.002	0.00	0.275
175	0.001	0.00	0.275
200	0.001	0.00	0.275
225	0.002	0.00	0.275

يلحظ من النتائج أعلاه أن قيمة (pH) تؤثر بشكل واضح على نتائج الأكسدة وعلى كميات الكبريت الغروي وكميات السولفيد المتبقية, إذ تناقصت في الوسط المعتدل والحمضي بسبب تحول شوارد السولفيد إلى غاز كبريت الهيدروجين, في حين بقيت كميات الكبريتات في العينة كما هي دون تغيير .

الاستنتاجات والتوصيات :

- تحتوي مياه الصودا المستهلكة على كميات كبيرة من الكبريت بشكل شوارد السولفيد وتسبب تلوثاً كبيراً ورائحة كريهة.
- تزداد كمية الراسب الغروي (الكبريت العنصري) في حال تمت الأكسدة بدرجات منخفضة من الحرارة.
- تنخفض كمية الكبريت بشكل شوارد السولفيد أقل ما يمكن في درجة الحرارة (5 C° −) وقيمة (12=pH) وكمية من الهيبوكلوريت (150 غرام).
- تتناقص كمية الراسب الغروي وكمية الكبريت المتبقية بشكل سولفيد في الوسط المعتدل والحمضي وذلك بسبب تشكل غاز كبريت الهيدروجين.
- تبقى كمية الكبريت بشكل كبريتات في العينة قبل الأكسدة وبعد الأكسدة ثابتة رغم اختلاف العوامل المؤثرة.
- انخفاض كلفة هذه الأكسدة عن الطرق السابقة (الأكسدة الكيميائية والكهربائية) وإمكانية تطبيقها على مياه الصودا المستهلكة عن وحدة الميروكس وذلك قبل ترحيلها إلى الحوض البيولوجي .
- متابعة العمل لدراسة تأثير الزمن على عملية الأكسدة وأثر بقاء هذه الشوارد في الخزانات دون معالجة .

المراجع:

[1]. CHATILA, S. *''Evaluation of Crude Oils,'' Chapter 8, In ''Crude Oil Petroleum Products Process Flowsheets'' Petroleum Refining*. Vol. 1, Wauquier, J. ed., TECHNIP, France,1995.

[2]. SONG, C. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today U.S.A. Vol.86,2003, 211-263.

[3]. MAGYAR, S; HANCSO´K, J; KALLO, D. *Hydrodesulfurization and hydroconversion of heavy FCC gasoline on PtPd/H-USY zeolite*. Fuel Processing Technology Hungary.Vol.86,2005,1151-1164.

[4] . كتاب تشغيل الوحدة 103 (وحدة ميروكس الغاز) في مصفاة النفط في بانياس

[5]. GOIFMAN, A ; GUN,J; BO¨RNICK.H. *Pyrolysed carbon supported cobalt porphyrin: a potent catalyst for oxidation of hydrogen sulfide*. Applied Catalysis B: Environmental Germany.Vol.54,2004,225-235.

[6]. SUN.J; STANBURY. D. M. *Trace metal-ion catalysis of oxidation of aqueous hydrogen sulfide by outer-sphere oxidants*. Inorganica Chimica Acta U.S.A.Vol.336,2002,39-45 .

[7]. MURUGANANTHAN.M; RAJU.G.B; PRABHAKAR.S. *Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation*. Journal of Hazardous Materials India.Vol.109,2004,37-44.

[8]. ATEYA.B.G; Al-KHARAFI.F.M; ABDALLAH.R.M; Al-AZAB. A. S. *Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes*. Journal of Applied Electrochemistry Kuwait.Vol.35,2005,297-303.