دراسة تأثير بعض العوامل في ترسيب أيونات المغنزيوم باستخدام الفسفات ثلاثية الصوديوم من المياه المرافقة لإنتاج النفط الخام في حقل العمر

سوزان محمد عبدالله و عبد المجيد البلخي و محمد غفر

قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق ـ سورية

تاريخ الإيداع 2008/11/04
قبل للنشر في 2009/05/12

الملخص

درست تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية تركيز فسفات ثلاثية الـصوديوم وزمن الخلط ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة بغية تقصي إمكانية إزالة القساوة المفرطة للمياه المرافقة لاستخراج النفط الخام في حقل العمر بدير الزور باستخدام فسفات ثلاثية الصوديوم. تـشير نتـائج هـذا البحث إلى أن مردود ترسيب المغنزيوم الأعظمي 100 % تقريباً الموافق لأقل تركيز ممكن من الفـسفات لتفادي التلوث بالفسفات يوافق المنظومة الآتية:

$$C_{Mg} = 0.01M, C_{Na_3PO_4} = 0.1M$$

وذلك في زمن خلط مدته ساعة واحدة وفي pH>10 و درجة حرارة 27 ± 2^0C.

الكلمات المفتاحية: المياه المرافقة، فسفات ثلاثية الصوديوم، مغنزيوم، ترسيب.

Study of the Effect of Some Factors on the Precipitation of Magnesium Ions with Trisodium Phosphate from Water Accompanied the Produced Crude Oil At Al-Omar's Field

S. M. Abdullah ; A. Balkhi and M. Ghafar
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Damascus, Syria

Received 04/11/2008
Accepted 12/05/2009

ABSTRACT

The variations of the yield of removing Mg^{+2} ions with PO_4^{---} have been studied as a function to time, pH and temperature at different concentrations of Na_3PO_4 and Mg^{+2}, aiming to remove the excess hardness of accompanied water at Al-Omar's field by using Trisodium phosphate. The results of the research show that at $C_{Mg} = 0.01M, C_{Na_3PO_4} = 0.1M$, the percentage of magnesium precipitated is almost 100% with the minimum concentration of phosphate, when mixing time is one hour, pH>10 and T=27±2 °C.

Key words: Produced water, Trisodium phosphate, Magnesium, Precipitation.

المقدمة

تتضمن عمليات التعاقب تفاعلات إذابة (حل) الصخور الأكثر وفرة بعض (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 الآتي:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

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

يلاحظ بصورة عامة، وجود تراكيز ملموسة من الكالسيوم والمغنيزيوم والسيليكا في المياه الطبيعية جميعها سواء كانت مياه أنهار أو بحيرات أو بحار. أما ما يخص المياه الجوفية أو مياه الآبار العميقة، ووفقاً للمعطيات التي يشير إليها Opsito [2]، فإن وجود الكالسيوم والمغنيزيوم والبيكربونات bicarbonates مرهون بجريان المسيلات المائية عبر الصخور الرسوبية. أما بالنسبة إلى المسيلات العابرة للصخور البلورية، فإن محتواها من حمض السيليسيك يكون عالياً وذلك على حساب تناقص المحتوى من الأيونات Ca^{2+} وMg^{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 فلزات حاوية على الكالسيوم والمغنيزيوم والسيليكا [3]. وعلى التعاقب، يمكن لهذه المياه أن تكون فوق مشبعة supersaturated بواحدة أو أكثر من الأيونات الناجمة عن انحلال الفلزات السابقة. وبصورة عامة، تُعزى قساوة المياه إلى وجود تراكيز تفوق حداً معيناً من مركبات الكالسيوم والمغنيزيوم: بيكربونات، كربونات، كبريتات، كلورات ونترات[3]. أما السيليكات فتنشأ من تفاعل $SiO_2(s)$ المتبلور وغير المتبلور مع القواعد، وكذلك من أغلب الفلزات الغضارية كالـ Kaolinite وIllite وMontmorillonite.

تترافق عمليات إنتاج النفط والغاز مع 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. يمرر عموماً الدفق المنتج والحاوي على المزيج: نفط/ غاز/مياه على معدات وتجهيزات لفصل كل من النفط والغاز والمياه، ولمعالجة المياه المرافقة قبل طرحها إلى البيئة[5][4].

تتشكل المياه المرافقة من الماء الحاوي على كميات متفاوتة من المكونات اللاعضوية والعضوية الناشئة من السحنات الجيولوجية والمرتبطة مع الهدروكربونات. كما يمكن للمياه المرافقة أن تحتوي على كميات صغيرة من المواد الكيمياوية 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، مياهاً عسرة hard water نظراً إلى احتوائها على كميات ملموسة من أيونات الكالسيوم Ca^{2+} والمغنيزيوم Mg^{2+} . وعلى العموم، فإن وجود هذه الأيونات 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، فإن العنصرين السامين: الكادميوم Cd^{2+} والزئبق Hg^{2+} يرتبطان ارتباطاً قوياً بالمرتبطات الحاوية على الكبريت. وعليه، فإن ترسيب الأيونات المنحلة السابقة (Mg^{2+},Ca^{2+}) باستخدام فسفات ثلاثية الصوديوم، ومن ثم تشكيل راسب من هدروكسي أباتيت hydroxyl apatite وفسفات ثلاثية المغنيزيوم Trimagnesium phosphate سيجرف معه أيونات الكادميوم والزئبق. ويتميز هذا الراسب بأنه متبعثر وغير حرشفي، ومن ثم 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 فسفات ثلاثية الصوديوم Na_3PO_4 وذلك بتوظيف التفاعلات الآتية:

$$5Ca(HCO_3)_2 + 4Na_3PO_4 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{hydroxyapatite}}{Ca_5(OH)(PO_4)_3} + 10NaHCO_3 + Na_2HPO_4 \quad .....(1)$$

$$3MgSO_4 + 2Na_3PO_4 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{trimagnesiumphosphate}}{Mg_3(PO_4)_2} + 3Na_2SO_4 \quad .....(2)$$

هذا ويمكن تحويل بيكربونات أحد العناصر إلى كربونات عن طريق التعديل. ولضمان هذا التحويل، يمكن، وكمرحلة 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 والهـدروكربونات، ومن ثم إخراج أراضٍ شاسعة من الاستثمار. هذا من جهة، من جهة ثانية، تتركز صناعة استخراج النفط والغاز في مناطق قاحلة، مما أدى ويؤدي إلى استنزاف المخزون المـائي في تلك المناطق. وعليه، سيسهم هذا البحث في عملية التنمية الجارية في القطر عبر تنقية المياه المرافقة باستخدام منظومات غير مكلفة، ومن ثم حماية البيئة من التلوث والمحافظة على الاستخدامات المستدامة للأراضي وإعادة تدوير هذه المياه مـن أجـل اسـتخدامات أخرى كالري أو في عمليات استخراج النفط والغاز. وتعرض هذه الورقة العلمية الجـزء الأول من نتائج البحث الجاري الذي يتناول إزالـة كـل مـن الكالـسيوم والمغنيزيـوم والكبريتات والكادميوم من المياه المرافقة المتولدة في حقل العمر بـدير الـزور وذلـك باستخدام فسفات ثلاثية الصوديوم.

مواد البحث وطرائقه

مواد البحث

استخدم في جهازي البولاروغراف والامتصاص الذري كل مـن المحاليـل القياسـية التالية المنحلة في محلول حمض الآزوت ذي التركيز 0.5mol/l وهي من صنع شـركة MERCK:

$Fe(NO_3)_3$، $Co(NO_3)_2$، $Ni(NO_3)_2$، $Zn(NO_3)_2$ ذات التركيز 2±1000 mg/l، NH_4VO_3 ذو التركيز 5±1001 mg/l، أما $Cd(NO_3)_2$ فهـو ذو تركيـز 2±1001 mg/l، و $Cu(NO_3)_2$ ذو تركيز 2±999 mg/l.

أما المواد المستخدمة في هذا البحث فهي: $MgCl_2.6H_2O$، (70.72%) $HClO_4$، (25%) NH_4OH، $NH_4Cl.24H_2O$ ومشعر الأيروكروم الأسود وهي جميعاً من صنع شركة MERCK، أما المواد: فهي $Na_3PO_4.12H_2O$، $LiOH.H_2O$، $Na_2Y.2H_2O$ (EDTA) من صنع BDH.

وقد استخدم الماء ثنائي التقطير لحل المواد.

طرائق البحث

أخذت العينات من المياه المرافقة لحقل العمر بدير الزور وكذلك من مياه التـصريف لخزانات النفط الخام في موقع الشركة السورية لنقل النفط بطرطـوس. حـدد محتـوى

العينات المائية من الكادميوم باستخدام تقانة البـ ـولاروغراف [8] مـن نـوع 797 VA Computrace صنع شركة Metrohm أما العناصـر Fe، Co، Ni، Mn، Zn، Cu فحللت بواسطة جهاز الامتصاص الذري من نوع 6800 A-A من شـركة Shimadzu نوع اللهب (هواء – أستيلين) أما Si، V فحللت باستخدام اللهب (نتروز – أستيلين)، حيث قيست الامتصاصية لثلاثة تراكيز مختلفة لكل عنصر، ومن ثم رسم المنحنى العياري بين الامتصاصية والتركيز ماراً من المبدأ، أمـا الأيونـات PO_4^{3-}، SO_4^{2-}، NO_2^- ، NH_4^+ فحللت بواسطة جهاز المطيافية الضوئية من نوع Optima SP3000 وفق المرجع [9]. حضرت محاليل من العامل المرسب باستخدام $Na_3PO_4.12H_2O$، وحـضرت محاليـل المغنيزيوم باستخدام $MgCl_2.6H_2O$. حصل علـى التـدرج المطلـوب فـي درجـات الحموضة باستخدام محاليل من $CClO_4$ وLiOH وقيست بجهاز744 PH Meter مـن صنع شركة Metrohm خُلط 5 مل من الأطوار المائية الحاوية على المغنيزيوم مع 0.5 مل من الأطوار المائية الحاوية على تراكيز مختلفة من $Na_3PO_4.12H_2O$ في أنابيـب سعة 15 مل مصنوعة من البولي إيتيلين، ثم خضعت العينات لعملية تثفيل عنـد سـرعة 3500 دورة/دقيقة. وباستخدام المعـايرة بالـ ـ EDTA، Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid حدد تركيز أيونات المغنزيوم [9]، ودرست تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنيزيوم بتابعية زمن الخلط ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة وذلك عند تراكيز متغيرة من $Na_3PO_4.12H_2O$.

النتائج والمناقشة

1- نتائج تحليل عينات المياه المرافقة المأخوذة من آبار النفط في حقل العمر بـدير الزور ومن مصب طرطوس:

يقدم الجدول (1) نتائج تحليل عينات المياه المرافقة المأخوذة من الآبار GSA وGSB وGSC في حقل العمر بدير الزور، فضلاً عن العينات المأخوذة من الخزانين (1 و2) في مصب طرطوس (الحاوي على خزانات النفط قبل دخولها المصفاة) للمقارنة.

يلاحظ من الجدول (1) أن جميع عينات المياه المرافقة المأخوذة من حقل العمر و من مصب طرطوس هي عينات مائية مفرطة القساوة وفق التصنيف الدولي للمياه [3]، كمـا أن عينات المياه المرافقة جميعها تحتوي على تراكيز عالية جداً مـن الكلوريـد وعلـى تراكيز ملموسة من العناصر الثقيلة، مما يشكل خطراً جدياً على اسـتخدامات الأراضـي ويخرجها من الاستخدام المستدام، فضلاً عن مخاطر تلويث المنظومة المائية المجاورة ولا سيما عندما يتعلق الأمر بمياه نهر الفرات.

الجدول (1) نتائج تحليل عينات المياه المرافقة لآبار النفط

2	1	GSC	GSB	GSA	المياه قبل الحقن	
6.50	7.21	5.42	6.35	5.86	7.8	**pH**
0.53	0.75	0.09	0.47	0.10		**PO_4^{3-} (ppm)**
0.16	0.17	0.10	0.12	0.10	0.03	**NO_2^-(ppm)**
0.85	0.78	2.0	5.1	5.2	1.9	**NH_4^+(ppm)**
91971.5	78975.5	44986.1	3998.8	9197	17.5	**Cl^-(ppm)**
4320	4560	5280	720	1240	44	**Ca^{2+}(ppm)**
1584	1200	432	144	216	26.2	**Mg^{2+}(ppm)**
11.23	9.28	35.12	10.49	28.73	0.06	**Fe(ppm)**
17400	16400	15000	2400	4000	220	**الفساوة الكلية كـ $CaCO_3$(ppm)**
0.924	-	-	0.068	-	-	**Co(ppm)**
6.84	4.77	1.34	14.54	13.44	0.53	**Ni(ppm)**
-	-	1.09	0.17	0.39	-	**Mn(ppm)**
-	-	0.23	0.30	0.13	0.0028	**Zn(ppm)**
-	-	-	-	-	-	**Cu(ppm)**
21.74	23.91	39.13	58.70	56.52	-	**Si(ppm)**
38.89	24.31	4.86	9.72	0	-	**V(ppm)**
21.48	79.97	23.30	12.36	12.24		**Cd(µg/l)**

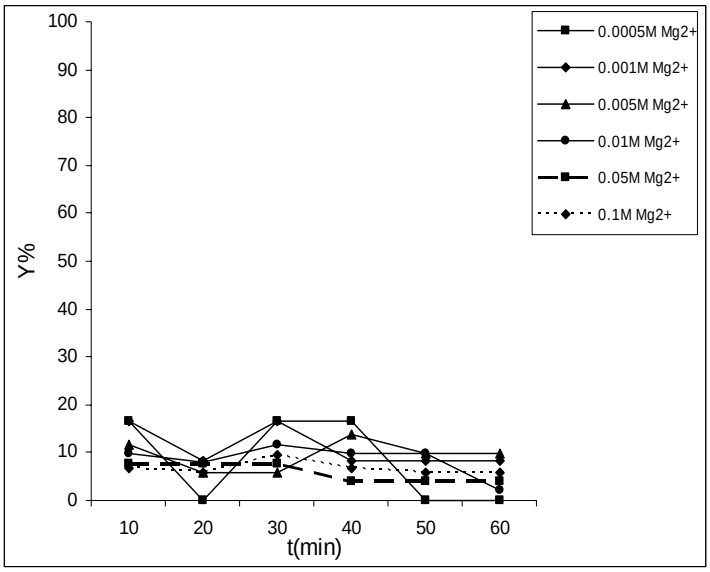
2- دراسة مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم باستخدام فـسفات ثلاثيـة الصوديوم:

ـ دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية زمن الخلـط عند درجة الحرارة $27\pm2\ ^oC$ و عند pH=8.1:

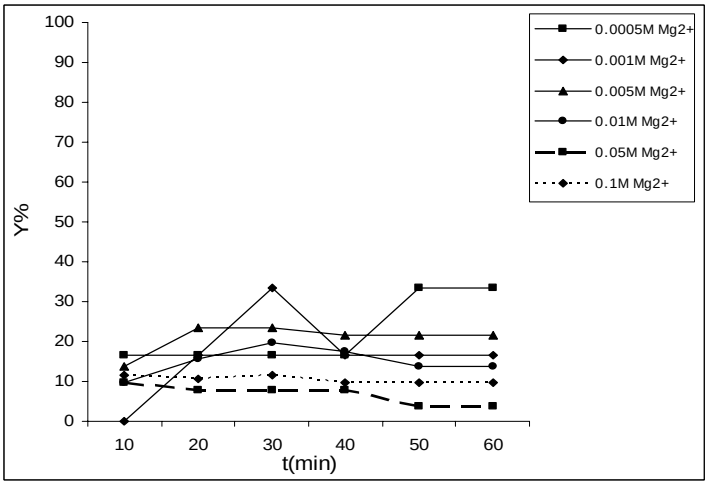
تمثل الأشكال (1-5) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعيـة زمن الخلط عند $T=27\pm2C^o$ و$pH=8.1$ وذلك عند:

$$C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-3},10^{-2},5\times10^{-2},10^{-1},5\times10^{-1}M$$

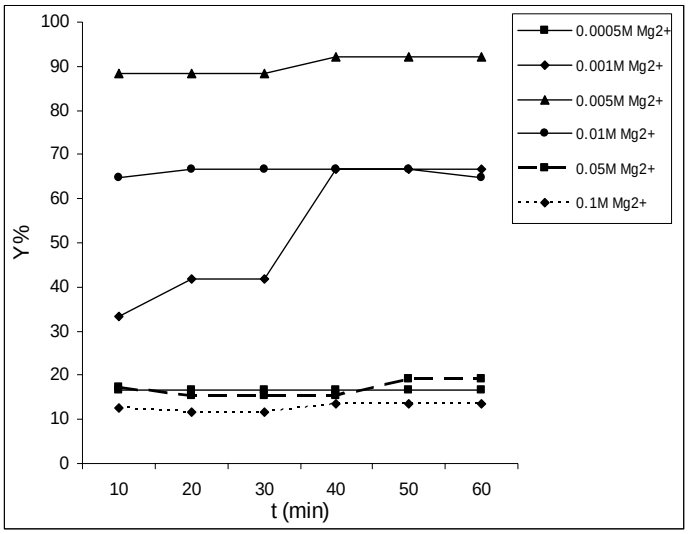
و$C_{Mg}=5\times10^{-4}M,10^{-3}M,5\times10^{-3}M,10^{-2}M,5\times10^{-2}M,10^{-1}M$.



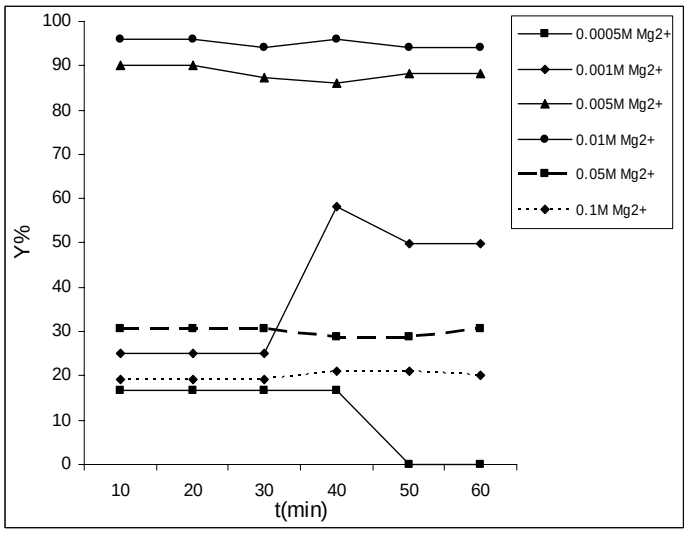
الشكل (1) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعيـة زمـن الخلـط عنـد $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-3}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **.**



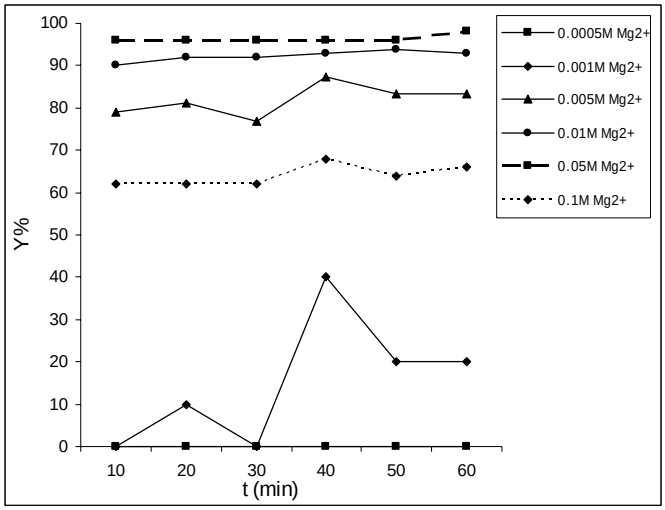
الشكل (2) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية زمـن الخلـط عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-2}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **.**



الشكل (3) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعيـة زمـن الخلـط عنـد $C_{Na_3PO_4} = 5 \times 10^{-2}\,M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **·**



الشكل (4) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونيـة مـن المغنزيـوم بتابعيـة زمـن الخلـط عند $C_{Na_3PO_4} = 0.1M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$



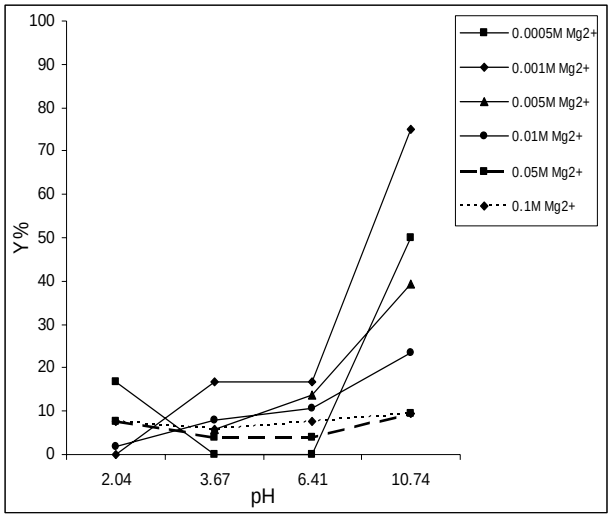
الشكل (5) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعيـة زمـن الخلـط عنـد $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **و** $C_{Na_3PO_4} = 0.5M$ **.**

يلاحظ من الأشكال (1-5) أنه للحصول على المردود الأفضل يجب أن يكون تركيز الفسفات دائماً أكبر بعشر مرات من تركيز أيونات المغنزيوم باستثناء المنحنيات الموافقـة لتراكيز المغنزيوم $C_{Mg^{2+}} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M$.

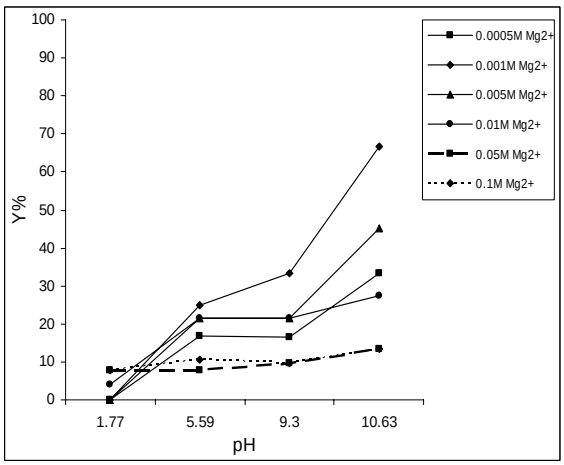
وأن المردود الأعظمي للترسيب تقريباً 100% الموافق لأقل تركيز ممكن من الفـسفات كان عند تركيز أيونات المغنزيوم $10^{-2}M$ وتركيز الفسفات $10^{-1}M$ وأنه يمكن الوصول إلى التوازن، الموافق لقيم أعظمية لمردود ترسيب المغنزيوم، بعد زمن خلط قصير مدته سـاعة واحدة، ولهذا تأثير إيجابي في زمن مكوث المياه المرافقة في أحواض الترسيب، فقـد تبـين لـ Montastruc ولآخرين [10] بأنه يمكن الوصول إلى الحالة المـستقرة ترموديناميكيـاً لترسيب الكالسيوم على شكل $Ca_3(PO_4)_2$ خلال مدة أقصاها ساعة واحدة، تضمن تحويـل كل الحمولة الكاتيونية من الكالسيوم إلى مركب فسفاتي. وتشير دراسة Basakcilardam-Kabakci وآخرين [11] إلى التأثير الطفيف لزمن الخلط في مردود ترسيب الكالسيوم.

ـ دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيـوم بتابعيـة درجـة الحموضة وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة و درجة حرارة $27\pm2\ ^oC$:

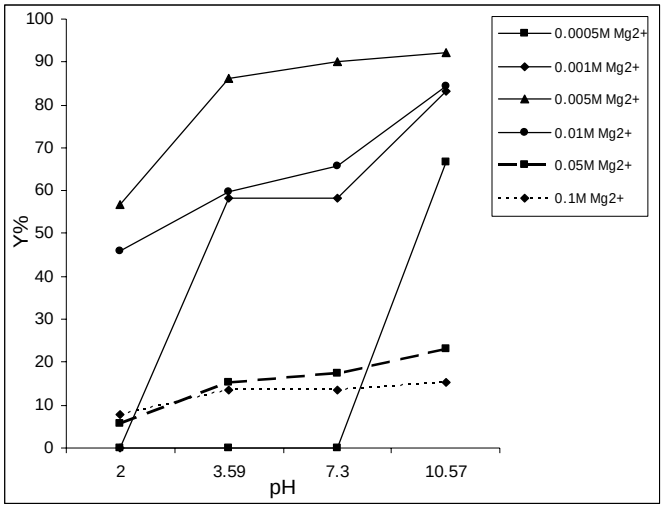
توضح الأشكال (5-10) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحموضة وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة ودرجة حرارة $27\pm2\ ^oC$.



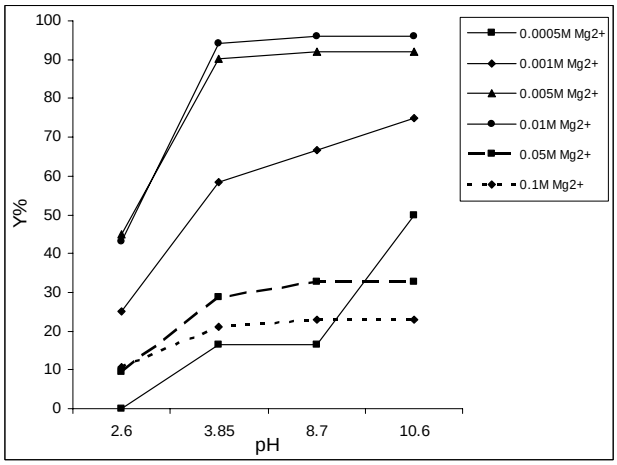
الشكل (6) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحموضة عند $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M,10^{-3}M,5\times10^{-3}M,10^{-2}M,5\times10^{-2}M,10^{-1}M$ $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-3}M$ **وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.**



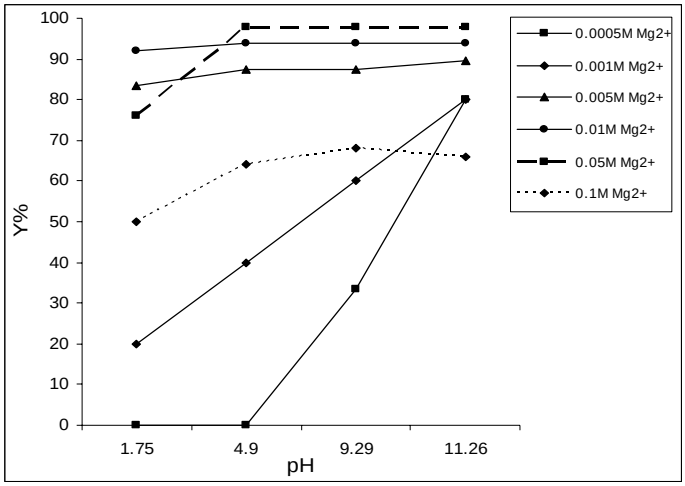
الشكل (7) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحموضة عند $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M,10^{-3}M,5\times10^{-3}M,10^{-2}M,5\times10^{-2}M,10^{-1}M$ **و** $C_{Na_3PO_4} = 10^{-2}M$ **وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.**



الشكل (8) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-2}M$ و $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M,10^{-3}M,5\times10^{-3}M,10^{-2}M,5\times10^{-2}M,10^{-1}M$ وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.



الشكل (9) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-1}M$ و $C_{Mg} = 5.10.^{-4}M,10^{-3}M,5.10^{-3}M,10^{-2}M,5.10^{-2}M,10^{-1}M$ وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.



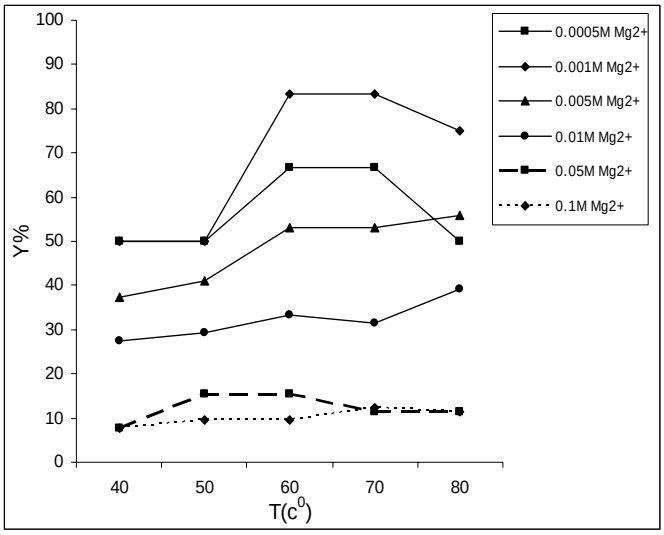
الشكل (10) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحموضة عند $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-1}M$ و $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M,10^{-3}M,5\times10^{-3}M,10^{-2}M,5\times10^{-2}M,10^{-1}M$ وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.

ومن الواضح، وكما تظهر الأشكال (5-10) أن مردود ترسيب $Mg_3(PO_4)_2$ يزداد بازدياد قيم الـ pH عند القيم المنخفضة للفسفات ثلاثية الصوديوم مثل $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-3},10^{-2},5\times10^{-2}$ باستثناء المنحنيات التي تعبر عن تراكيز المغنزيوم $C_{Mg2+} = 5\times10^{-4}M,10^{-3}M$.

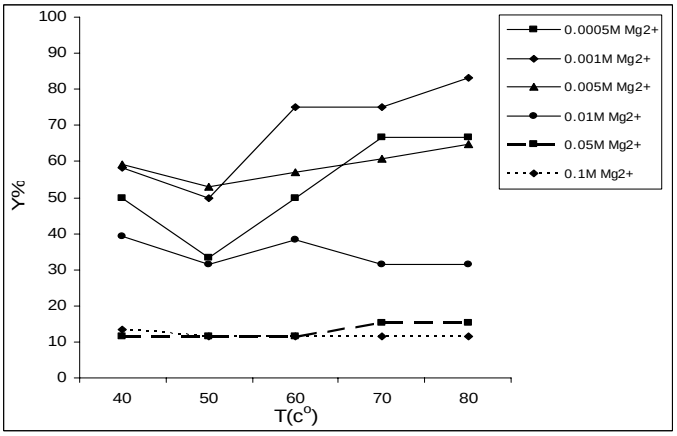
ويمكن أن يعزى ذلك إلى سببين رئيسين، إذ يتعلق الأول بتحرير أعداد أكبر من OH^- لدى الانتقال إلى الأوساط القلوية وشديدة القلوية، مما يحفز على ترسيب المغنزيوم على شكل $Mg_3(PO_4)_2$ [12]. أما السبب الثاني، فيقرن زيادة مردود الترسيب بظاهرة الترسيب المتزامن لهدروكسيد المغنزيوم في الأوساط القلوية، مؤدياً ذلك إلى ازدياد مردود ترسيب المغنزيوم بشكليه الفسفاتي والهدروكسيدي [13]. أما عند التراكيز $C_{Na_3PO_4} = 0.1M,0.5M$ فإن المردود يثبت عند pH>3.85 ماعدا بعض تراكيز المغنزيوم يمكن أن يعزى ذلك إلى أن الفسفات ثلاثية الصوديوم تؤدي دور القلوي.

ـ دراسة تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة وعند pH>10:

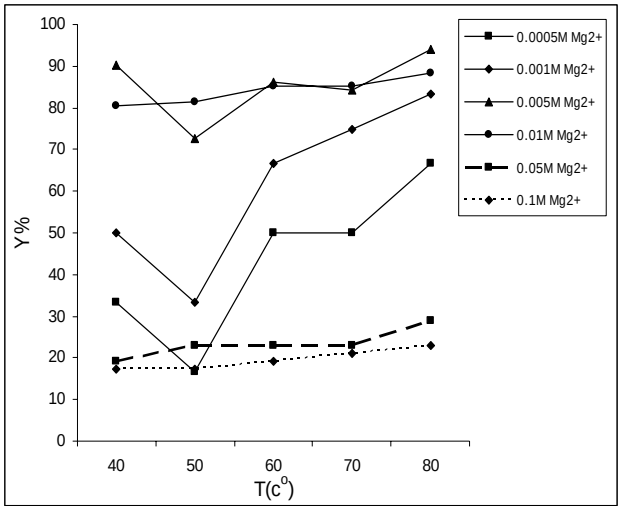
توضح الأشكال (11-15) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة و عند pH>10 .



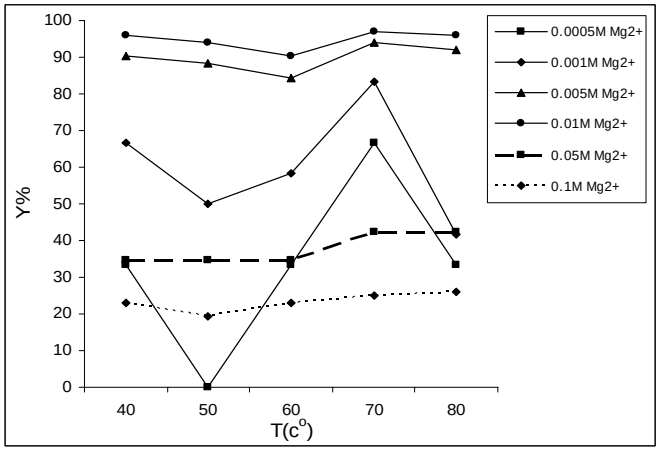
الشكل (11) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-3}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.**



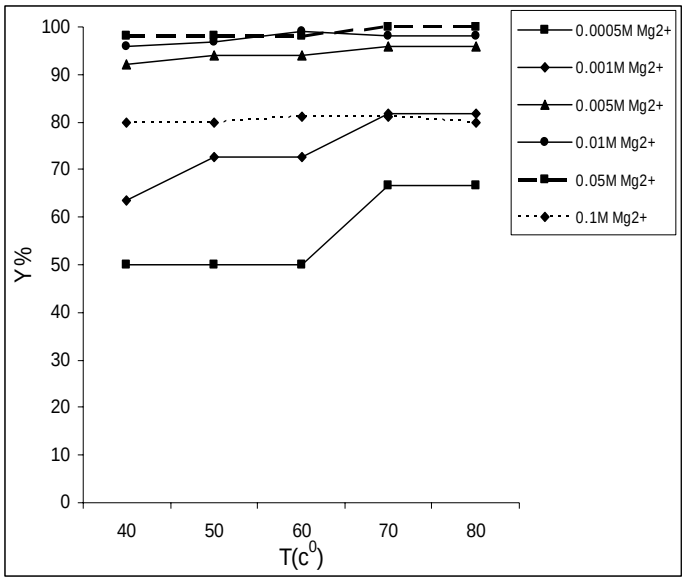
الشكل (12) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-2}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.**



الشكل (13) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-2}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.**



الشكل (14) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 10^{-1}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$ **وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.**



الشكل (15) تغيرات مردود إزالة الحمولة الكاتيونية من المغنزيوم بتابعية درجة الحرارة عند $C_{Na_3PO_4} = 5\times10^{-1}M$ **و** $C_{Mg} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M, 5\times10^{-3}M, 10^{-2}M, 5\times10^{-2}M, 10^{-1}M$

وعند زمن خلط مدته 60 دقيقة.

تشير الأشكال (11-15) إلى أن زيادة درجة الحرارة تكون ذات تأثير طفيف في زيادة مردود ترسيب المغنزيوم (باستثناء المنحنيات التي تعبر عن تراكيز المغنزيوم $C_{Mg2+} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M$) في الحالات التي يكون فيها تركيز Na_3PO_4 أصغرياً ($10^{-2}M, 5\times10^{-3}M$).

هذا ويمكن أن يعزى التأثير المتناقص لدرجة الحرارة في معدلات الترسيب إلى ما يسمى بمؤشر الإشباع saturation index، فقد استطاع Song وآخرون [14]، وباستخدام البرنامج الحاسوبي PHREEQC، إيجاد علاقة خطية تربط بين درجة الحرارة ومؤشر الإشباع عند تراكيز منخفضة من الفسفات. من جهة أخرى، تشير النتائج التي توصل إليها Song وآخرون إلى أن زيادة درجة الحرارة وتركيز الفسفات ستترافق مع تفاعلات إذابة لبعض الأصناف الفسفاتية، ومن ثم الحد من تأثير درجة الحرارة في زيادة معدلات الترسيب.

الاستنتاجات والتوصيات

على الصعيد العالمي، تستخدم طرائق المبادلات الأيونية والأغشية الرقيقة لتخليص المياه المرافقة لآبار النفط والغاز من حمولتها اللاعضوية، إلا أن هذه الطرائق غير عملية نظراً إلى احتواء المياه المرافقة على كميات كبيرة من الكالسيوم والمغنزيوم والسيليكا مما يجعل هذه الطرائق 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 هدروكسيد 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.

ونظراً إلى أنه في سورية، تتركز صناعة استخراج النفط والغاز في مناطق قاحلة، مما أدى ويؤدي إلى استهلاك المخزون المائي المحدود في تلك المناطق، ومن ثم سيسهم هذا البحث في عملية التنمية الجارية في القطر عبر تنقية المياه المرافقة باستخدام منظومات غير مكلفة، حيث سيكون للمتبقي من الفسفات في الطور المائي دور مهم 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 ستؤدي دوراً مخصباً للتربة.

تبين لنا من خلال هذا البحث أن مردود الترسيب الأعظمي للمغنزيوم تقريباً 100% الموافق لأقل تركيز ممكن من الفسفات لتفادي حدوث تلوث بالفسفات يوافق التراكيز $C_{Mg} = 0.01M, C_{Na_3PO_4} = 0.1M$ حيث يمكن الوصول إلى الزمن التوازني الموافق لقيم أعظمية لمردود ترسيب المغنزيوم خلال مدة أقصاها ساعة واحدة،

ولهذا تأثير إيجابي في أحواض الترسيب، ودرجة الحموضة أكبر من 10 في حين لم تتأثر قيم مردود ترسيب المغنزيوم بدرجة الحرارة بصورة ملحوظة.

تشير الأشكال السابقة (1-15) إلى شذوذ المنحنيات التي تعبر عن تراكيز المغنزيوم $C_{Mg^{2+}} = 5\times10^{-4}M, 10^{-3}M$، وربما يعود السبب إلى صغر هذه التراكيز بالأساس، ومن ثم يجب استخدام طريقة تحليل أخرى غير الطريقة الحجمية.

ننصح باستكمال دراسة تأثير كل من أيونات الكلوريد، الكبريتات، النيكل، الفاناديوم والكادميوم في مردود ترسيب الكالسيوم والمغنزيوم بواسطة فسفات ثلاثية الصوديوم عند زمن ساعة واحدة ودرجة حموضة المحلول الموافقة وعند درجة الحرارة الطبيعية.

REFERENCES

1. **SIGG, L. *et al., Chimie des milieux aquatiques*. 2e 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*, 2e 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*. Elsevir 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 differetieller Pulsvoltammetrie in Materialien der deutschen Umweltbank Frecniu*. 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, 15July2003,41-50.**
11. **BASKCILARDAM-KABAKCI, S., NURSFN IPEKOGLU, A., TALINLI, I., *Precipitation of Urinary Phosphate*. Environmental Engineering Science,Vol.24, N^0.10,2007,1399-1408.**
12. **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 .**
13. **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^0 . 1, 2002,159-163.**
14. **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.**