دراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمياه المعالجة الناتجة من وحدة الديلزة الكهربائية العكسية ووحدة التناضح العكسي في مصفى الناصرية النفطي

هدى ماجد حسن
قسم الكيمياء/ كلية العلوم/ جامعة ذي قار

الخلاصة:
تضمنت الدراسة الحالية إجراء مقارنة بين وحدة معالجة المياه القديمة الديلزة الكهربائية العكسية Electrodialysis Reversal (EDR) ووحدة المعالجة الحديثة التناضح العكسي Reverse Osmosis (RO) في مصفى الناصرية النفطي وتأثيرهما على مرجل وحدة الاسفلت من ناحية الرواسب والانتقال الحراري وكفاءة أداء المرجل, واقتراح طرق حديثة لمعالجة مياه التغذية. وقد بينت الدراسة تباين واضح لقيم الدالة الحامضية والمواد الصلبة الذائبة وايونات الكالسيوم والمغنيسيوم والعكورة للمياه الناتجة من وحدة ال (EDR) ووحدة ال(RO) مما يدل على كفاءة وحدة (RO). ينصح باستخدام التبادل الايوني باستخدام الراتنجات التركيبية للحصول على مياه ذات نقاوة عالية ملائمة للاستخدام في المرجل.

المقدمة

إن من أكبر العوامل المسببة للضرر في إدامة المرجل هو الاستخدام الخاطئ لطريقة معالجة ماء التغذية. و معظم مصادر ماء المراجل هي المياه السطحية, والي تحتوي أغلبها على نسبة عالية من الكالسيوم و السيليكون مما يجعل عملية معالجة الماء ضرورية للتقليل من تكون القشور الكلسية الصلدة, لذلك تضاف عوامل كيميائية قاعدية أخرى إلى الماء و جميعها تحتاج إلى معالجة نوعية, ولكن الجزء المهم في معالجة ماء التغذية هو معالجة مياه التصريف بصورة مستمرة حيث أن معظم معالجات الماء تؤدي إلى تكوين عناصر خطرة تترسب كمواد صلبة, وتؤثر كمية هذه المواد الصلبة في ماء المرجل على نوعية البخار[1].

تحتاج الصناعة إلى كميات كبيرة من المياه , وتختلف المواصفات المستخدمة بشكل كبير من صناعة إلى أخرى اعتمادا على نوع الصناعة, فبعض الصناعات تستخدم المياه الطبيعية من غير معالجة وفي صناعات أخرى يجب أن تكون المياه المستخدمة ذات مواصفات مشابهة لمواصفات الماء المقطر[2].

من الصعب وضع مواصفات واحدة لنوعية المياه المستخدمة في الصناعة عموماً[3]. لهذا السبب أوجدت اغلب المصانع وطورت عددا من التقنيات المختلفة للحصول على المياه الخاصة بها وبطرق اقتصادية وذلك بإتباع أنظمة معالجة مختلفة تشتمل على عمليات فيزيائية وكيميائية وأحيانا حيوية وبحسب مواصفات المياه المطلوبة و نوعية الشوائب الموجودة في الماء الخام لان استخدام المياه غير المعالجة أو المعالجة بطريقة غير صحيحة تتسبب في مشاكل كثيرة منها انفجار المرجل وتلف وتآكل المعدات الصناعية وزيادة كلف التشغيل والإدامة[4]. و تعد كمية ونوعية المياه المتوفرة عاملا أساسيا في تعيين مواقع إنشاء الوحدات الصناعية إذ تحتاج الصناعة إلى مياه متباينة في مواصفاتها, فالمياه المستخدمة في التبريد والنقل لا يشترط فيها مواصفات معينة, في حين المياه المستخدمة في توليد البخار أو الصناعات التي يكون الماء فيها بتماس مع المنتجات خلال مراحل التصنيع يجب أن تكون بدرجة عالية من النقاوة كما في صناعة الورق والنسيج[5].

استخدمت معالجة مياه المراجل للتخلص من مشاكل المرجل الناجمة عن الحمل الزائد, التآكل وتكوين القشور والرواسب داخل المرجل. وحُسنت طرق معالجة المياه منذ العام 1959 [6].و وُضعت شروط على نوعية الماء المطلوبة للمراجل من قبل المواصفات القياسية الصناعية اليابانية (JIS) B 8223 . ثم نقحت هذه الشروط بانتظام اعتماداً على النتائج التشغيلية, الابتكارات التكنولوجية الحديثة [7].

يجب استخدام مياه خالية من الاملاح في المراجل البخارية من أجل تجنب تكون القشور scales داخل المرجل والتي تؤدي إلى تقليل كفاءته. وتنتج قشور المرجل من الشوائب و المواد العالقة المتواجدة في الماء والتي تترسب مباشرة على سطوح انتقال الحرارة و تستقر على المعدن ثم تصبح فيما بعد مواد صلدة و ملتصقة

بالمعدن. و تسبب عملية التبخر في المرجل زيادة تركيز الشوائب وهذا بدوره يؤثر على كفاءة انتقال الحرارة وربما يسبب تكون بقع ساخنة في المرجل. و تشمل ملوثات الماء الشائعة والمسببة لتكون رواسب داخل المرجل الكالسيوم, المغنيسيوم, الحديد, الالمنيوم والسيليكا. وتتكون القشور من أملاح ذات ذوبانية محدودة و غير ذائبة بصورة كلية في ماء المرجل. وتصل هذه الاملاح سطح الترسيب بحالتها الذائبة ثم تترسب عليه[8].

إن وجود كبريتات الكالسيوم والسيلكا في المياه المستخدمة لتغذية المراجل أو المبادلات الحرارية يسبب ترسب القشور التي تؤدي بدورها إلى فقدان في الحرارة المستخدمة للتسخين. حيث يقدر مقدار الخسارة في الحرارة نتيجة لوجود قشرة سمكها (0.3) سم من (10-12%) من القيمة الحرارية للوقود. كما ويحدث أحيانا تشقق في القشور فيتولد بخار في تلك الأماكن ونتيجة للتفاوت في درجات الحرارة يحدث انفجار يؤدي إلى خسائر بشرية ومادية[9]. لذلك يتم إيقاف تشغيل المرجل لإجراء صيانة له وإزالة تلك القشور والرواسب المتراكمة داخله, وهذه العملية ليست بالسهلة إذ تحتاج الكثير من الوقت مما يؤثر بالتالي على سير العمل بالمصفى ويقلل من الإنتاج.

تهدف الدراسة الحالية إلى تقييم مياه المصفى الداخلة والخارجة من وحدتي المعالجة القديمة(EDR) والجديدة(RO) ومقارنة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتلك المياه ثم اختيار الطريقة المثلى للمعالجة.

موقع الدراسة

تم إجراء الدراسة على الماء المعالج (product) والناتج من وحدة معالجة المياه القديمة (EDR) ووحدة المعالجة الحديثة (RO) اللتان تقومان بتنقية ومعالجة الماء الخام لاستخدامه في مرجل وحدة الإسفلت في مصفى الناصرية النفطي التي تنتج حوالي (550) م^3 في اليوم الواحد من الإسفلت.

وتعرف عملية EDR بأنها انتقال الايونات خلال غشاء شبه تنافذي نتيجة لفعل لقوة الدافعة الكهربائية, وقد استخدمت الEDR في البداية لتركيز الأملاح وتنقية البروتينات والأنزيمات في المختبرات والتطبيقات العملية, وتعتبر واسطة لفصل الايونات المختلفة الأحجام [10] .

أما عملية RO فقد اخترعت عام 1959, وكانت طريقة رئيسية جديدة لتنقية المياه وتعمل على إزالة الأملاح والمواد العضوية المذابة. في هذه الطريقة تزال معظم المركبات العضوية و تزال حوالي 99% من الايونات. القوة الدافعة لعملية التنقية بالتناضح العكسي هي ضغط الماء بحدود (50- 1000) psig وهي أكفأ من التنقية بالتقطير لحاجتها لطاقة عالية للانتقال من الطور السائل إلى البخار وأيضا أكفأ من التنقية بالتبادل الأيوني لحاجتها للكثير من المواد الكيميائية[11]. علماً أن عملية التناضح العكسي لا تخلص الماء من نسبة عالية من الأملاح تصل إلى 90-97% فقط, ولكن أيضا تفصل نسبة عالية جداً من المواد العضوية والجسيمات الدقائقية الأخرى [10].

الجزء العملي

تم اخذ عشرة عينات لمياه المصفى الداخلة لوحدة التعاملات والخارج منها خمسة نماذج لوحدة ال(EDR) وخمسة لوحدة ال(RO) والفترة الزمنية بين أخذ العينة والاخرى فترة اسبوع تقريباً, وأُجريت مقارنة بين نوعية الماء الناتج من الوحدتين من ناحية الدالة الحامضية (pH) acid function ونسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية Total Dissolved Solid(TDS) و العكورة Turbidity(Turb) و ايونات الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة في الماء والنتائج مبينة في الجداول(1,2). تم إجراء فحص لعينة المادة المترسبة على سطح انبوب المرجل حيث اجري الفحص في المعهد التقني في قضاء الشطرة و النتائج مبينة في الجدول(3).

تم قياس الpH لعينات الماء باستخدام جهاز (WTW720) موديل InoLab 720 المصنع في المانيا.

تم قياس المواد الصلبة الذائبة الكلية Total Dissolved Solid (TDS) بجهاز (WTW720) موديل InoLab 720 المصنع في المانيا وقدرت بوحدة ppm.

تم قياس العكورة للعينات بجهاز Lovibond موديل swoq/1251 من صنع المانيا وقدرت بوحدة NTU.

قيست ايونات الكالسيوم و المغنسيوم لعينات الماء بطريقة التسحيح وقدرت بوحدات ملغم/ لتر.

تم قياس التوصيلية الكهربائية لعينة الراسب بجهاز من شركة هنا روماني الصنع, وقدرت بوحدات مايكروسيمنز لكل سم ($\mu s.\ cm^{-1}$).

أما بالنسبة لفحوصات عينة الراسب فقد تم قياس النسبة المئوية للسيليكات عن طريق التقدير الكمي, و تم قياس النسبة المئوية للكبريتات بواسطة الاستخلاص, وقيست نسبة الكاربونات بالطرق الكيميائية وقدرت بوحدة ال(ppm).

النتائج والمناقشة:

هنالك نوعان أساسيان من المراجل, هما مرجل إنبوب اللهب ومرجل إنبوب النار. المرجل المستخدم لوحدة الإسفلت في المصفى هو مرجل إنبوب اللهب. في مرجل انبوب اللهب تمر غازات الاحتراق داخل أنابيب المرجل ويحيط الماء الأنابيب من الخارج. ومن ايجابيات هذا النوع من المراجل هي تركيبه الإنشائي البسيط , كلفته المنخفضة و حاجته الأقل لمتطلبات معالجة مياه. أما سلبياته فهي الوزن المفرط لكل باوند من البخار المتولد, الوقت المفرط المطلوب لزيادة ضغط البخار وعدم قدرة مرجل انبوب اللهب للاستجابة بسرعة لتغيرات الضغط بسبب حجم الماء الكبير نسبياً. يستخدم هذا النوع من المراجل للسعة القليلة والمتوسطة حيث تكون سعة البخار له حوالي (200,000 lb/hr), ويستخدم لتوليد البخار تحت الضغط الواطئ أو المعتدل في الوحدات الصناعية حيث يكون الضغط المصمم له أقل من (1,000 psig)[12].

يتغذى مصفى ذي قار بالماء من مصدرين هما (نهر البدعة) و(نهر الفرات) حيث تجمع مياه المصدرين في خزان واحد, ومن هذا الخزان يسحب الماء الخام (Raw) لوحدة المعالجة سواء القديمة أو الحديثة, الماء الناتج من وحدة المعالجة والمسمى علمياً الماء المعالج (product) يجمع في خزانات و منها يدخل الى وحدة تهوية (deaereater) بدرجة حرارة 25 ^{o}م والتي تعمل على إزالة الغازات المذابة في الماء مثل CO2 و O2 تحت ضغط 1 جو, يجب إن يكون تركيز الأوكسجين في مياه المراجل اقل من 0.05 PPM للمراجل التي تعمل بالضغط الواطئ, وبنسبة 0.01 PPM للمرجل التي تعمل بالضغط العالي[13], لذا تستعمل وحدات التهوية حيث يسبب ارتفاع الحرارة داخلها وتعرض الماء إلى البخار بصورة مباشرة إلى طرد معظم الغازات الذائبة فيه, حيث يختزل فيها المحتوى الاوكسجيني للماء إلى 0.005 سم3/لتر. ثم يخرج منها الماء بدرجة حرارة 80-100 ^{o}م, وفي حالة عدم نجاح الطرق الميكانيكية (عملية التهوية) تتم إضافة مواد كيمائية مثل كبريتيت الصوديوم أو الهيدرازين وكذلك هيدروكسيد الصوديوم, ويفضل إضافة فوسفات الصوديوم مع هيدروكسيد الصوديوم [14], بعدها يدخل الماء المعالج مباشرة إلى مرجل وحدة الإسفلت.

تم إجراء فحص للمياه الداخلة والخارجة والمتبقية لوحدة (EDR) لخمسة مرات بين قراءة واخرى فترة إسبوع تقريباً وكانت النتائج مبينة في الجدول(1), نلاحظ من النتائج إرتفاع قراءات الTDS للماء المعالج (product) والمنتج من الوحدة حيث كانت تتراوح بين (312-449) ppm وهذه الزيادة في نسبة الTDS قد تؤدي إلى ترسب نسبة ولو قليلة من الأملاح على سطوح أنابيب المرجل.

تم إجراء فحص للمياه الداخلة والخارجة والمتبقية لوحدة (RO) لخمسة مرات بين قراءة واخرى فترة إسبوع تقريباً وكانت النتائج مبينة في الجدول(2). نلاحظ من النتائج أن الTDS لماء الفرات كانت عالية تتراوح بين(2664-1944) ppm مقارنة بماء البدعة حيث تتراوح بين (734-580) ppm, وعند إجراء فحص الTDS للماء الخام (Raw) كانت القراءة تصل الى 1593 ppm. بعد معالجة الماء في وحدة RO نلاحظ انخفاض نسبة الTDS بشكل واضح لتتراوح (68- 106)ppm, وهذا يدل على وجود كمية من أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم في الماء الناتج من وحدة المعالجة.

كما و نلاحظ أن العسرة الكلية (Turb) للماء المعالج (product) بوحدة الRO قلت بشكل ملحوظ حيث اصبحت قراءاتها تتراوح بين (11.2- 2.4)NTU, و بالتالي قلت معها الرواسب.

الجدول(3) يمثل المواصفات القياسية للماء الخام, بينما الجدول (4)يمثل المواصفات القياسية لماء المرجل للضغوط الأقل من(2) MN/m^2 [15].

جدول(1) فحص الماء الداخل والخارج والمتبقي لوحدة ال(EDR)

الاسبوع الأول	Sample	pH	TDS(ppm)	Turb(NTU)	Ca.H(mg/l)	Mg.H(mg/l)
	Raw	7.2	614	450	250	200
	Product	7.0	445	300	200	100

	Waste	7.3	1353	عالية>1000	العسرة عالية	العسرة عالية
الاسبوع الثاني	Raw	8.0	566	450	300	150
	Product	7.8	312	300	200	100
	Waste	8.3	598			
الاسبوع الثالث	Raw	7.8	516	460	300	160
	Product	7.4	440	320	190	130
	Waste	7.7	1079	عالية	العسرةعالية	العسرةعالية
الاسبوع الرابع	Raw	7.7	625	500	400	100
	Product	7.4	449	350	200	150
	Waste	7.8	1111			
الاسبوع الخامس	Raw	7.3	625	500	400	100
	Product	7.0	434	350	200	150
	Waste	7.4	1225			

جدول(2) فحص المياه الداخلة والخارجة والمتبقية لوحدة ال(RO)

	Sample	pH	TDS, ppm	Ca.H, mg/l	Mg.H, mg/l	Turb, NTU
الاسبوع الاول	نهر البدعة	7.9	590			
	نهر الفرات	7.9	2410			
	Raw	8.0	1404	134	726	892
	Product	6.9	78	1.26	6.07	6.4
	Waste	8.0	3773	607	1569	2176
الاسبوع الثاني	نهر البدعة	8.1	640			
	نهر الفرات	8.1	1944			
	Raw	8.0	1473	131.6	674	802
	Product	7.0	90	6.96	4.6	5.6
	Waste	8.0	3211	369	1623	1992
الاسبوع الثالث	نهر البدعة	8.2	734			
	نهر الفرات	8.1	2149			
	Raw	8.0	1593	126	894	1020
	Product	7.2	89	0.64	1.7	2.4
	Waste	7.9	3330	312	1717	2038
الاسبوع الرابع	نهر البدعة		620			
	نهر الفرات	7.7	2538			
	Raw	8.2	1413	122	695	187
	Product	7.1	68	1.6	5.3	6.9
	Waste	8.5	2634	540	1650	2190
الاسبوع الخامس	نهر البدعة		580			
	نهر الفرات	7.8	2664			
	Raw	7.4	1510	145	710	855
	Product	6.8	106	2.2	8.9	11.2
	Waste	7.7	3929	1140	1360	2500

الجدول (3) يمثل المواصفات القياسية للماء الخام للضغوط الأقل من(2) MN/m^2.

	الفحص

Total Hardness as $CaCO_3$, mg/l, max	10
pH Value	8.5-9.5
Dissolved Oxygen mg/l, max	0.1

الجدول (4)يمثل المواصفات القياسية لماء المرجل للضغوط الأقل من(2) MN/m^2.

الفحص	
Total alkalinity as $CaCO_3$, mg/l	700
caustc alkalinity, mg/l	350
pH Value	11-12
Sodium Sulphate, Na_2SO_3, mg/l	30-50
Total dissolved solid,ppm	3500
Silica, SiO_2	Less than 0.4
Na_2SO_4,	Above 2.5

تم إجراء فحص لخمس عينات لمياه مرجل وحدة الاسفلت بين العينة والاخرى فترة اسبوع والنتائج مبينة في الجدول(5), نلاحظ من النتائج إن درجة الحامضية لجميع العينات أكبر من 7 مما يدل على وجود مواد قاعدية في الماء, كما نلاحظ إن الTDS في ماء المرجل عالية مقارنة بالمواصفات القياسية المبينة في الجدول(4), حيث تراوحت بين (1100-6608)ppm, هذه الأملاح والمواد القاعدية الموجودة في الماء عند تشغيل المرجل وبدرجات حرارية عالية سوف تتفاعل مع بعضها وتترسب داخل المرجل.

تم أخذ عينة من الرواسب المتكونة على الأنابيب الداخلية للمرجل وكانت قطعة صلبة تشبه الخزف بسمك 6 مل تقريبا وأُجريت عليها الفحوصات المبينة نتائجها في الجدول(6):

يتبين من نتائج فحص الراسب أن نسبة الكاربونات والبيكاربونات عالية وقد يعزى ذلك الى إضافة مواد كيمياوية قاعدية للماء الخام مثل NaOH أو Na_2CO_3 وغيرها أثناء عملة التهوية. نلاحظ أيضا إن السليكات تشكل 83% من وزن العينة وهي نسبة عالية جداً قد تكون مؤشر لوجود نسبة من دقائق الرمل والأتربة في ماء المرجل علما رواسب السيليكا صلبة جدا وتشبه الخزف. نسبة الكبريتات قليلة علما ان رواسب الكبريتات تكون أكثر صلابة وكثافة من رواسب الكاربونات لان بلوراته أصغر وملتصقة مع بعضها بقوة[8].

التوصيلية الكهربائية عالية نتيجة لوجود الأملاح, و درجة الحامضية 12.7 دليل على إن الرواسب عبارة عن مواد قاعدية.

الجدول(5) نتائج فحص المياه لمرجل وحدة الإسفلت

Sample	pH	TDS, ppm
1	9.8	>2000
2	9.3	1862
3	8.0	1100
4	8.0	6608
5	8.5	1200

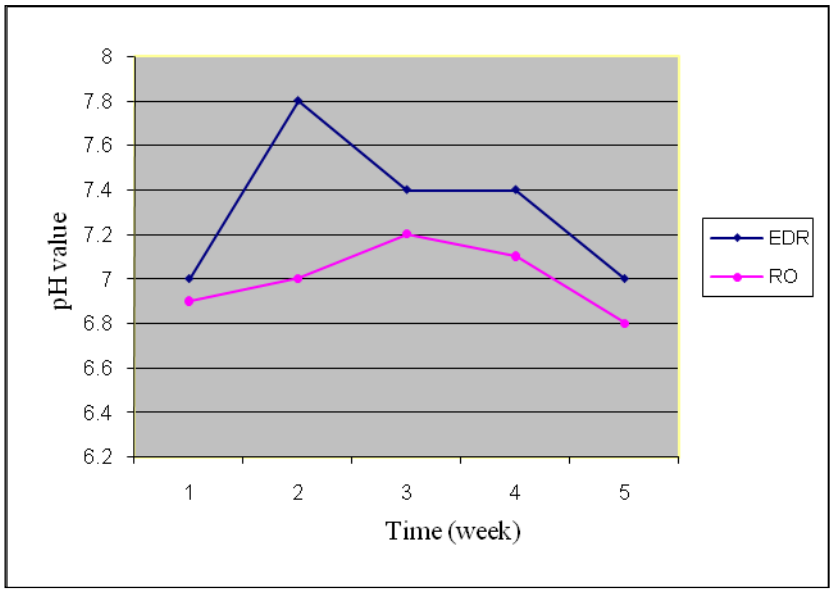
الجدول (6) نتائج فحص عينة الراسب

الفحص	
سيليكات SiO_2	83%

كبريتات SO_4	2.5%
كاربونات وبيكاربونات HCO_3, CO_3^-	1560 ppm
التوصيلية الكهربائية Conductivity	1940 µs. cm^{-1}
درجة الحامضية pH	12.7

تم تمثيل نتائج المياه الناتجة (product) من وحدتي المعالجة EDR و RO لقيم الpH و TDS وأيونات الكالسيوم والمغنسيوم والTurb للعينات المأخوذة بمخططات بيانية.

نلاحظ من الشكل(1) إن TDS المياه المعالجة بوحدة الEDR أعلى بكثير من TDS المياه المعالجة بوحدة ال RO. ونلاحظ من الاشكال 2,3,4 أن ايونات الكالسيوم والمغنسيوم والعسرة للمياه المعالجة بوحدة الEDR أعلى بكثير من الماء المعالج بوحدة الRO. مما سبق يمكن معرفة مدى كفاءة وحدة الRO في معالجة ماء المرجل مقارنة بوحدة الEDR. ونلاحظ من الشكل(5) إن pH المياه المعالجة بوحدة الEDR أعلى من المياه المعالجة بوحدة ال RO مما يدل على وجود مواد قاعدية أكثر في الماء المعالج بوحدة الEDR.



الشكل(5) يمثل مقارنة لدرجة الحامضية بين وحدة EDR ووحدة الRO

التوصيات:

بالرغم من ان مصفى ذي قار قام بإبدال وحدة التعاملات القديمة (EDR) بوحدة ال(RO) وقلت المشاكل في مرجل وحدة الاسفلت نسبيا عن السابق, نوصي بدراسة استخدام التبادل الايوني باستخدام الراتنجات التركيبية وذلك لقلة كلفتها مقارنة بالطرق الاخرى التي تستهلك مواد كيمياوية, السرعة في الانجاز, بساطة أجهزتها, عدم الحاجة لاستخدام الحرارة, والاهم الحصول بواسطتها على ماء عالي النقاوة وخالي بصورة شبه كلية من الايونات الموجبة والسالب[9].

المصادر:

1- Stephen Michael Elonka, Anthony Lawrence Kohan, (1973). Standard Boiler Operators' Questions And Answers.

2 -Abdel-ameer N.K. and Muslih R.M,(1988). Industrial Microbiology,Bayt Al-Hikma,Baghdad University, p190.

3-Craig F.,(1971). The reservoir engineering aspect of water flooding, Buffer Worth, London, No.3, p233.
4- H. A Assadipour, (1987). Corrosion Industrial problems, treatment and control techniques, Pergaman Press,.p46.
5-R.Norris Shreve & Joseph A.Brink,Jr.(fourth edition 1977). Chemical Process Industries, p54.
6- Mitsubishi Heavy Industries Technical Review Vol.50 No.3(September 2013)
7- Water conditioning for Boiler feed Water and Boiler Water JIS B8223-2006
8- http://www.lenntech.com/applications/process/boiler/scaling.htm
10 Harold W. Ballew, F. Jesus Martinez Cassidy Markee,2002. The ABCs OF Filtration and Bioprocessing for The Third Millenniumedtors.
11- Osmonics Pure Water Handbook 2nd Edition1997,
12- VII Recommended Guidelines for the -Care of Power Boilers2011.
13- http://www.eng2all.net/vb/showthread.php?t=43976
14-http://www.arab-eng.org/vb/showthread.php/178819-in
15-Indian Standard Specification for Feed Water and Boiler Water for Low amd Medum Pressures(1983), 3rd Reprint 2008.
9- الكيمياء الصناعية وخاماتها د.علي فليح عجام و د نبيل محمد علي (1989)p51.

Studying some of the Physical and Chemical Properties of the Treated Water that Produced from Electrodialysis Reversal Unit & Reverse Osmosis Unit in Al Nasiriya Refinery

Abstract:

The present work included comparison between the old water treatment unit Electrodialysis Reversal (EDR) and the modern processing unit Reverse Osmosis (RO) in Al Nasiriya refinery and the impact on the asphalt unit boiler regard in terms of sediment, heat transfer, efficient performance of the boiler , and to propose ways of modern nutrition water treatment. The study showed clear contrast to the values of pH, dissolved solids, ions of calcium and magnesium and the turbidity of the water produced by the unit (EDR) and the unit of the (RO) which shows the efficiency of the unit (RO). In order to get water of high purity and suitable for use in the boiler it advise to use ion exchange resins using synthetics.