إزالة العناصر الثقيلة من المياه المصاحبة للنفط باستخدام نانوتكنولوجي

الناصر مختار قريمة [1]، عبد الناصر التركي[2]، رمزي العويمري[3]، مفتاح الحسين المدني[4]

[1] المعهد العالي للعلوم التقنية القره بولي، ليبيا

[2] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة طرابلس، طرابلس، ليبيا

[3] شركة الواحة للنفط بليبيا

[4] قسم علوم الحياة، كلية العلوم، جامعة الزيتونة، ترهونة، ليبيا

nasergrima@gmail.com

الملخص:

في هذه الدراسة تم التركيز على الملوثات الناتجة من المياه المصاحبة للنفط لحقل جالو59 التابع لشركة الواحة للنفط وتبين وجود كميات كبيرة من المياه تقدر بحوالي 400 ألف برميل يوميا تطرح دون إجراء أي معالجة لها. بينت النتائج وجود تراكيز عالية من الأملاح الذائبة والعالقة. تم تقدير العناصر الثقيلة (الزئبق، الكروم، الرصاص والكادميوم) ومركب الفينول. سجل أعلى تركيز للرصاص بالمحطة الثانية (2.17mg/l)، تجاوزت الحدود المسموح بها وفقاً للمواصفات الأمريكية، سجل أعلى تركيز للزئبق في المحطة الثانية (1.64 mg/l) تجاوز الحدود المسموح بها حسب المواصفات،. أما باقي العناصر الكروم، الكادميوم، ومركب الفينول من العناصر التي لم تتجاوز الحدود المسموح بها حيث كان تركيز كلاً منهم في المحطة الثانية (0.12 mg/l ، 0.30 ، 0.12) علي التوالي. من خلال النتائج لاحظنا أن المحطة الثانية أكثر تلوث من المحطة الأولي. ثم تطبيق تقنية جزيئات النانو باستخدام مركب اوكسيد التتانيوم وأوكسيد الألمونيوم في معالجة العناصر الثقيلة التي تجاوزت الحدود المسموح بها وكانت كفاءة هذه الدراسة ناجحة عند المقارنة بتراكيز العناصر قبل المعالجة وتراكيزها بعد المعالجة. أخيراً استنتجت الدراسة أنه كلما زاد عمر البئر قل إنتاجه من الخام وزاد انتاجه من الماء المصاحب للنفط، أي وجود علاقة طردية بين عمر البئر وكمية المياه المصاحبة.

الكلمات المفتاحية: *تلوث، تركيزات، عناصر ثقيلة، معالجة، نانوتكنولوجي.*

المقدمة:

المياه المصاحبة هي المياه الموجودة مع النّفط، وتخرج للسّطح مع النّفط الخام والغاز الطبيعي عند عمليّات الحفر لإنتاج النّفط وخلال إنتاج النفط، وتكون على شكل خليط سائل، هذه التركيبة تعتمد على النّفط الخام أو على الغاز الطبيعي المنتج، والتي تحتوي على خليط من السّائل أو الهيدروكربونات الغازيّة والمياه المصاحبة، وتحتوي أيضاً على نسبة من مواد ذائبة وأخرى صلبة، إضافة إلى العوائق الصّلبة مثل الرّمل (زيدان ومحمد، 1996). فالمركبات الرئيسيّة للمياه المصاحبة هي خليط من المياه المنتجة مع النفط أصلاً، والمياه التي في بعض الحالات عادة ما تحقن للمحافظة على ضغط المكمن؛ ومعرفة مكوّنات المياه المصاحبة أمر ضروري قبل تصريف المياه، نظراً لما تحتويه من مواد يتواجد فيها غالباً الزّيت والشّحوم وهي من الخصائص الأوّليّة للمياه بالإضافة إلى الملوحة، المواد الصّلبة والذّائبة (Brost, 2002).

وتحتوي المياه المصاحبة على المركبات العضويّة وقد تحتوي على خليط غير متجانس من عدّة عناصر لها خصائص كيميائيّة وطبيعيّة مختلفة عن بعضها البعض وتشمل البنزين، ايثايل البنزين، التولوين، الفينول والمركبات الاروماتية الهيدروكربونيّة وغير العضويّة (كبريتيد الهيدروجين، ثاني أكسيد الكربون) والنّفط المُشتّت وتحتوي أيضاً على المواد الكيميائيّة المضافة عند عملية الحفر والتّشغيل، هذا بالإضافة إلى العديد من المعادن الثّقيلة مثل الرّصاص، الزِّئبق، والكادميوم، الزّرنيخ، الباريوم و الزّنك، وهذه المكوّنات تتغيّر من موقع لآخر ومن وقت لآخر حتّى في نفس البئر، إنَّ هذه العناصر لها تأثير على جودة ومعالجة المياه كما أنَّ أضرارها على البيئة متعدِّدة، ولهذا السَّبب فإنَّ معالجة المياه المصاحبة للنفط والتّخلص منها بالطّرق التي تضمن سلامة البيئة وحتى عهد قريب لم تكن هناك معايير محددة لنوعية وطبيعة المواد الموجودة بالمياه المصاحبة وذلك عند تصريفها سواء كان ذلك في مياه البحار أو المحيطات أو عند حقن هذه المياه في الآبار المحافظة على الضغط المكامن(Brost, 2002).

ولم يكن هناك قواعد تؤكد ضرورة التخلص من العناصر الثقيلة أو المواد العضوية الأخرى، أي أنّ الأمر تغيَّر حديثاً فهناك معايير دوليّة عن طريق المؤسَّسات والمنظَّمات المحليّة والإقليمية، فعلى سبيل المثال اتفاقية The Oslo "OSPAR" (Paris Convention) أقصى حد للزيوت حوالي 30 ppm، هذا بالإضافة إلى أن نسبة النفط يجب أن تكون أقل من 15% عن المستوى الذي تم تحديده في عام 1999م، وقد اتُّفِق في النرويج على ضرورة أن يصل معدل النفايات النفطية إلى حدِّ الصِّفر عام 2005 م، حيث تم تقليل حدود الزيت والدهون الذي يتم تصريفه من 72mg\l في اليوم إلى 42mg\l يومياً، ومن 84mg\l متوسط شهرياً إلى 29mg\l متوسط شهرياً، والحدود المسموح بها في المياه المصاحبة يومياً في أمريكا هو 42mg\l و 9 mg\l شهرياً، وهذا ما أكَّدت عليه وكالة حماية البيئة الأمريكيّة (الغطاس، 2007).

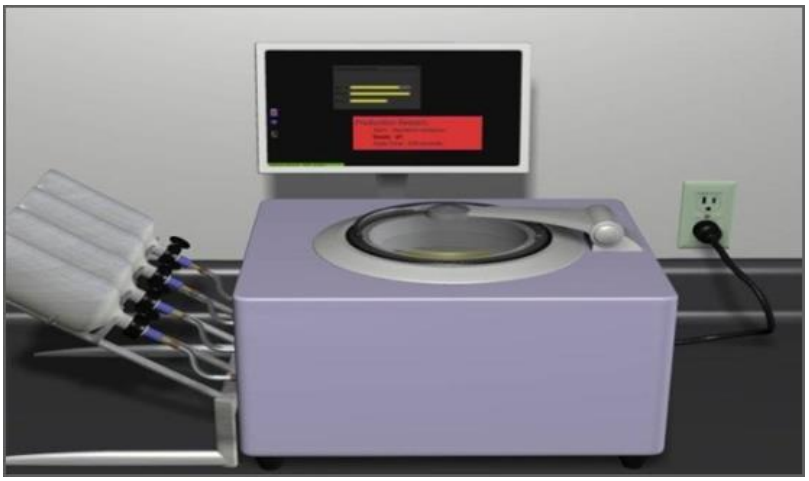
ومن هذه المكونات المعادن الثّقيلة وتشمل المعادن الموجودة في المياه المصاحبة (الزّنك، الرَّصاص، الماغنسيوم، الحديد، الباريوم)، المركّبات العضويّة الذّائبة والتي ليس من السهل إزالتها من المياه المنتجة وغالباً ما يتم التّخلص من المياه إما بالتّصريفات في المسطّحات المائيّة أو اليابسة، وغالباً ما يكون تركيز المركبات العضويّة في المياه المصاحبة أعلى للمركبات ذات الأوزان الجزيئية المنخفضة الذّائبة في المياه المصاحبة تتكوَّن من المركبات ذات الأوزان الجزيئيّة المنخفضة من كربون (C5-C2)، التي هي الأحماض الكربوكسيلية، أحماض الذهنية والكحوليّات الكاتيونات وأحماض أستريك والميثانول ...إلخ. في بعض المياه المصاحبة تركيز هذه المركّبات يصل إلى أكثر من 5g/l ونظراً لدرجة ذوبانها العالية (Brost, 2002).

الهيدروكربونات البترولية لها تأثيرات على الطيور وخصوصاً الطيور البحرية نتيجة التلوث النفطي ، وتنفرد الطيور البحرية دون غيرها من الكائنات البحرية بتعرضها للضرر نتيجة للصفات أو الخصائص الطبيعية للزيت الطافي على سطح الماء حيث أن تلوث الطائر بسائل زيت النفط يفقد الطائر قدرته على مقاومة الماء مما يمنع قدرته على الطّيران والهجرة إلى أماكن بعيدة عن التلوث ومن ضمن المعادن الثّقيلة المنتجة مع المياه آبار النفط عنصر الكروم، ونظراً لمخاطره البيئية المتعددة فلابد من ضرورة إزالته من المياه المصاحبة للنفط حيث انه معدن ثقيل لديه خاصية التراكم البيولوجي داخل الكائنات الحية أو في البيئة المحيطة، ويبقى لفترات زمنية طويلة في البيئة من دون أن يتحول كيميائياً أو يتغير أو يختفي (Stettner, 2003).

ولقد ثبت أن هذا المركب من المواد المسرطنة كما أنه يتسبب في أنواع مختلفة من التسمم والاضطرابات إذا تم ابتلاعه أو لمسه أو استنشاقه كما أنه عند التخلص النهائي من مخلفاته في مصارف المياه غير المحكمة، أو عند تصريفها المباشر إلى وسط بيئي بدون أي تحكم يمكنه التسرّب إلى التربة والوصول إلى مناطق تجمع المياه وبالتالي يتسبب في تلوث مياه الشرب ومياه الاستخدام الآدمي مما يؤدي إلى آثار شديدة الضرر، ولقد حددت ألمانيا التصريف اليومي لعنصر الكروم بالمياه الصناعية 0.50mg\l (Stettner, 2003). ومن العوامل التي تؤثر في حجم وإنتاج المياه المصاحبة هي نوعيّة البئر، موقع البئر في تركيبة المكمن، الاستكمال completion، طريقة فصل المياه ومعدات المعالجة (Brost, 2002).

تقنية النانو تكنولوجي:

النَّانو تكنولوجي هي هندسةُ أنظمة ذاتِ وظائف محدَّدة في مجالٍ مكانيٍّ محدود (على أبعاد النَّانو متر) ، وهي تشير إلى القدرة الهندسيَّة لبناء العناصر ابتداءً من مكوِّناتها الأولية باستخدام تقنيات وأدوات مطوّرة للحصول على منتجات متكاملة وعالية الدّقة (أي باختصار هو هندسة الآلات الدَّقيقة). النَّانو متر: هو جزء من مليار جزء من المتر $\left(\frac{1}{1000000000}\right)$.



شكل رقم (1) جهاز Personal Nano factory

مشكلة الدراسة:

لقد كان التخلص من الماء المنتج والتدفّقات السّائلة الأخرى البارزة من إنتاج النفط دائماً مشكلة تبقى قيد الدراسة، ففي السنوات الحديثة بدأ إدراك الصحاري كبيئات هامة مع فرض الحكومات القوانين لمكافحة التلوث في الحقول النفطية في الصحراء، ليبيا تعتبر من الدول الغنيّة بالنفط استخراجاً وتصديراً فينتج عن الاستخراج والتصدير ملوثات من أهمها المياه المصاحبة للنفط "موضوع الدراسة"، والتي تزداد بزيادة العمر الافتراضي للآبار ومن هذا المنطلق لابد من عمل دراسة ميدانية وتحليلية لمعرفة مدى التأثير الناتج من هذه الملوثات في أحواض الصرف وفي الفواصل إن وجدت.

أهداف ومواضيع الدراسة:

1. تقدير بعض العناصر الثقيلة في المياه المصاحبة للنفط.
2. تقدير تركيز الهيدروكربونات في المياه المصاحبة للنفط.
3. اقتراح طرق للمعالجة و معرفة مدى فعاليتها.

أهميّة الدراسة:

- معرفة مدى وصول هذه الملوثات على الوسط المحيط بشكل خاص و البيئة بشكل عام.
- زيادة الإثراء العلمي في هذا المجال وذلك لقلة التطرّق لمثل هذه الدّراسات في السّابق في مواقع شركة الواحة للنّفط على الأقل بحيث تعتبر من الموضوعات المهمّة التي لم يتم دراستها دراسة وافية.
- التقليل من تأثير الملوّثات المضرَّة النّاتجة عن المياه المصاحبة للنفط على الإنسان والحيوان والنبات بواسطة انتقالها عن طريق السلسلة الغذائيّة أو عن طريق جزئيّات الهواء الجوي مستقبلاً.
- الوقوف على نقاط القوى والضعف والذي بدوره يمكن أن يؤدّي إلى توصيات وإجراءات يمكن استخدامها كحلٍّ جذريٍّ في المستقبل.

الدراســـــات السابقة:

1. المياه المصاحبة للنفط:

بيّن معهد النّفط الأمريكي (API) American Petroleum Institute في دراسة له سنة 1995م أنّ ما نسبته 71% تقريباً من الحجم الكلي للمياه المصاحبة تحقن لزيادة إنتاج النفط (استخدام ذو فائدة)، وأنَّ ما نسبته 21% تُحقن لغرض التصريف أو التَّخلُّص منها، أي أنّ 92% من الحجم الكلي للمياه المصاحبة تعود من حيث أتت لباطن الأرض، وأنّ 3% من المياه المصاحبة يحدث لها ترشيح وتبخير في المستنقعات والبرك التي صرفت إليها ؛ وهناك بعض هذه المواد مثل البنزين حيث تتجمّع هذه المركبات في بعض الأنسجة الحيّة مثل الأنسجة الذهنية وأنسجة الكبد والبنكرياس وبعض الأنسجة العصبيّة U.S Environmental Protection Agency, (1999).

كما قامت شركة فيبا سابقاً (الهروج حالياً) بالاستفادة من المياه المصاحبة وذلك بإعادة رفع معدَّلات حقن هذه المياه حتى تصل إلى 300 ألف برميل يوميّاً إلى باطن الأرض وزيادة معدلات الإنتاج النفطي اليومي حتى تصل إلى 100 ألف برميل، إنّ حقن هذه المياه المصاحبة لا تستهدف من ورائه تحقيق إنتاج أكبر فقط ولكن أهميته تكمن أيضاً في المحافظة على سلامة بيئة المنطقة والقضاء نهائياً على الطرق المستعملة للتخلص من المياه المصاحبة ولتفادي أي تلوث للتربة المحيطة أو المياه الجوفية أو المنابع الأخرى.

وفي دراسة أُقيمت في ولاية تكساس ولوسيانا بالولايات المتحدة الأمريكيّة سنة 1991 م كانت المياه المصاحبة للنفط أكثر من 7.5 بليون برميل وقد تمَّ تصريف أكثر من 254 مليون برميل من المياه المصاحبة سطحيّاً. وبذلك قامت وكالة المحافظة على البيئة بوضع معايير محددة لتصريف النفط في المياه المصاحبة، بحيث يكون كحد أقصى 42 mg\l يومياً أما المتوسط الشهري فيكون 29mg\l على أن تصل هذه النسبة إلى الصفر في المستقبل (tvik T.I. ,2003).

ويؤكِّد الباحثون (Frost) و(Cline)، أنّ المساهم الحقيقي في سمّيّة المياه المصاحبة هي المركّبات العطريّة ومركبات الفينول والهيدروكربونات المذابة، والدّهون بالكامل نتيجة لعدم الفصل التام للنّفط عن المياه المصاحبة، وفي هذه الحالة تستخدم مواد كيميائية لهذا الغرض إلا أنّ بعض هذه المواد الكيميائية المستخدمة لها تأثيرات سلبيّة على البيئة. كما أنّ التّأثير الحقيقي للنفط يعتمد على عمليّة التّراكم الحيوي واستنزاف كمية الأوكسجين الموجودة والمذابة وكذلك على التّركيز الموجود في الوسط المحيط.

وفي دراسة قام بها (Moore) بميناء Flotta في بريطانيا تمَّت عمليّة مراقبة جودة المياه المصاحبة للنّفط والتي يتم التخلُّص منها بتصريفها إلى البحر بعد مرورها بعمليات الفصل والتي تتم في الفواصل، حيث تحتوي المياه الدَّاخلة لهذه الفواصل على أكثر من 1000 جزء في المليون من النفط الخام، ويتم التخلُّص من النّفط الخام عن طريق الفارق في الكثافة، ويصل مستوى النفط في المياه المنتجة من هذه الفواصل إلى 25 جزء في المليون وهو الحد المقبول حسب اللوائح المعمول بها ؛ في حالة وجود نسبة من النفط في المياه المصرفة إلى البحر تزيد عن 25 جزء في المليون يتم إعادة معالجة المياه بترجيعها إلى مدخل الفواصل عن طريق منظومة شبكة الأنابيب والتحكُّم.

تقنية النانو تكنولوجي:

إنّ أوَّلَ من وضّح الأهمية العلمية لمجال النّانو تكنولوجي هو الحائز على جائزة نوبل الفيزيائي Richard Feynman في محاضرته التي ألقاها في عام 1959م. يصف توماس كيني Thomas Kenny من جامعة ستانفورد حجم النَّانو بأمثلة كثيرة، مثل كونه بنفس عرض الحمض النَّووي منقوص الأوكسجين DNA أو بحجم عشر ذرّات هيدروجين، أو معدّل نموّ ظفر الإنسان في ثانية واحدة، أو ارتفاع قطرة ماء بعد بسطها كليّاً على سطح مساحته متر مربّع واحد، والجدير بالذّكر أنّ عرض أصغر مركّب في معالج البنتيوم Pentium هو 100 nm.

المواد وطرق البحث:

موقع الدراسة:

تقع منطقة الدراسة في إحدى مناطق الواحات والتي بدورها لها أهميّة كبيرة في ليبيا حيث توجد أعداد كبيرة من الشركات النفطيّة في هذه المناطق لغرض استكشاف وإنتاج الخام، وتقع منطقة الواحات جيولوجياً ضمن حوض سرت الجيولوجي الذي يتميز بوجود النّفط بصورة كبيرة. أما المناخ فهو مناخ صحراوي حار جاف صيفاً بارد ممطر شتاءً.

خصائص موقع الدراسة:

تعتبر مدينة جالو المركز الرئيسي لمنطقة الواحات وهي تقع عند ملتقى خطي طول وعرض (28-21) وأهم ما يميزها وجود غابات النخيل الكثيفة الرابطة بين كثبان وهضاب الرمال الذهبية. وحقل جالو 59 من المناطق المنبسطة جغرافياً وقليلة الارتفاع في بعض الأماكن حيث يوجد أقصى ارتفاع حوالي 1000 قدم عند بعض قمم الكثبان الرملية المترامية الأطراف، وتقع هذه المنطقة من ضمن مناخ البحر المتوسط ويتميز بالارتفاع في درجة الحرارة صيفاً والانخفاض الملحوظ شتاءً وأن معدل سقوط المطر في هذه المنطقة لا يتجاوز 1.7 mm /سنوياً.

أما من الناحية الجيولوجية فإن منطقة الواحات جيولوجيا تقع ضمن جيولوجية سرت الذي يمتاز بوجود النفط بصورة كبيرة فيه، يبلغ إنتاج الحقل من النفط يومياً ما يعادل (100000 برميل يومياً تقريبا) ويعتبر هذا الحقل من ثاني أكبر الحقول النفطية بشركة الواحة للنفط واكتشف هذا الحقل عام 1961 ميلادي، ويتميز إنتاجه النفطي بالجودة العالية حيث الإنتاج من محطتين رئيسيتين "موضوع الدراسة" يتجمع فيهما النفط من حوالي 300 بئر منتجة للنفط ويعتمد

إنتاج هذا الحقل على التدفق الطبيعي وبالمضخات الغاطسة، ويضم حقل جالو معملاً للغاز ومعملاً لتصنيع وقود الديزل بطاقة إنتاجية (10.000 ألاف برميل يومياً) وأقسام أخرى إنتاجية وخدمية ومسرح ومسبح وقاعات رياضية وملاعب ومطار حيث يبلغ عدد المستخدمين في الحقل حوالي 500 مستخدم. الأمر الذي له التأثير السلبي لانتقال الملوثات من نقطة إلى أخرى نظراً لسهولة انتقالها، وعموماً فإنّ هذا الحقل ينتج من حوالي 8 خزّانات حاملة لهذا الخام مختلفة الأعماق أقربها عند حوالي 2200 قدم وعمقها حوالي 10,500 قدم في بعض الآبار وذلك من خلال التقارير الجيولوجية الموجودة في الحقل.

أماكن جمع العينات:

الأحواض

أخذت العينات من أحواض المياه المصاحبة حيث ثم سحب العينة من اتجاه (الشرق ، الغرب ، الشمال، الجنوب) ومن جهة المصب نفسه على ثلاث مراحل خلال شهر (سبتمبر، مارس ، يونيو) للأحواض.

الفواصل:

في هذه الخطوة أخذت العينات جدول (1) من الفواصل على مرحلتين :-

1- المرحلة الأولى خلال شهر سبتمبر سنة 2012.

2 - المرحلة الثانية خلال شهر مارس سنة 2013.

جدول (1) العينات من الفواصل التي تتميز بالأرقام التالية.

المحطة الأولى خلال شهر سبتمبر 2012 م	المحطة الثانية شهر مارس 2013 م .
العينة (1) C174	العينة (1) T 260
العينة (2) C 175	العينة (2) C 240
العينة (3) C 150	العينة (3) T 250
العينة (4) T 180	العينة (4) T 274
العينة (5) T 160	العينة (5) C 275
	العينة (6) T 280

طرق حفظ العينات:

تم جمع العينات في دوارق زجاجية خاصة وبلاستيكية بِسِعات مختلفة (0.5 ، 1.5 ، 2 ، 3) لتر وكذلك ثم سحب عينات من نفس المصدر في جالونات سعة 5 لتر للرجوع إليها عند الضرورة جدول (2).

جدول (2) يوضح بعض المواد الكيميائية التي أضيفت للعينة

اسم المركب	الحجم (ml مل)	لغرض
رابع كلوريد الكربون	50مل من رابع كلوريد الكربون يضاف الى 2L من المياه المصاحبة	حساب مجموع الهيدروكربونات
W1 كبريتات المنجنيز W2 يوديد البوتاسيوم + هيدروكسيد الصوديوم	100مل من المياه المصاحبة /2مل من العينة W1.W2	لحساب الأكسجين الذائب في الماء
الكلورفلورم	500مل من المياه المصاحبة 2مل من الكلورفلورم	لحساب المغذيات

التحاليل الكيميائية:

قياس كل من عنصر(الرصاص، الكادميوم ،الكروم و الزئبق) بالإضافة الى قياس مركب الفينول.

المعالجة النانومترية للعناصر التي تتجاوز الحدود المسموح بها:

عملية المعالجة لتركيز العناصر الثقيلة التي تجاوزت الحدود المسموح بها سيتم المعالجة بواسطة أوكسيد التتانيوموأكسيد الألمونيوم.

ومراحل المعالجة كالتالي:

- أخذ 20 مل من العينة.
- إضافة 0.1 جرام من مواد المعالجة (أوكسيد التتانيوم ، أوكسيد الألمونيوم) إلي العينة.
- إضافة 0.05 جرام من مواد المعالجة (أوكسيد التتانيوم ، أوكسيد الألمونيوم) إلي العينة.
- وضع العينات في رجاج لمدة ساعتين.
- وضع العينات في رجاج لمدة 4 ساعات.
- تؤخذ العينة ويتم فصل المواد المعالجة منها بواسطة ورقة ترشيح رقم الورقة 42.
- يتم حساب تركيز العناصر بواسطة جهاز طيف الامتصاص الذري"ICB Varian (A.A.S).

النتائج والقياسات:

نتائج العينات المسحوبة من الفواصل

جدول رقم (3) يوضح تركيز بعض العناصر الثقيلة للمياه المصاحبة للنفط للمياه المقذوفة من الأحواض بوحدة mg/l.

اسم المحطة / نوع العنصر	المحطة الأولى		المحطة الثانية	
الرصاص	2.08	0.02±	2.17	0.02±
الزئبق	1.28	0.02±	1.64	0.05±
الكادميوم	0.256	0.02±	0.307	0.01±
الكروم	0.11	0.02±	0.126	0.01±

مناقشة نتائج تحليل العينات:

من خلال مقارنة النتائج المتحصل عليها بالموصفات والمعايير الدولية تبين أن تركيز الزيت في المياه المصاحبة في (حقل جالو النفطي) كانت مرتفعة جدا حيث بلغت 172 mg/l في المحطة الأولى بينما كانت القيمة في المحطة الثانية 208 mg/l وهذه القيم تعتبر مرتفعة جدا أيضا ويرجع السبب في وجود خلل في عملية الإنتاج والتشغيل ، إلا أنه وبغض النظر عن ذلك فإن باقي الأشهر التي سحبت منهم العينة كانت أيضا مرتفعة مقارنة بما تم تحديده من معايير خاصة بتصريف الزيت في المياه المصاحبة وطبقا لما طالبت به اتفاقية (The Oslo Paris Convention Ospar) التي تشير إلى أن يكون أقصي تركيز للزيت في المياه المصاحبة لا يتجاوز 30mg\l كما أن التراكيز المتحصل عليها تجاوزت في الكثير من المواقع الحدود المسموح بها لدى بعض الدول النفطية منها على سبيل المثال النرويج التي حددت تصريف الزيت بالمياه المصاحبة عند 42 mg/l يوميا وكمتوسط شهري 29mg\l، وهذا ينطبق تماما مع الحدود المسموح بها في الولايات المتحدة الأمريكية ، وهى المعايير التي أكدت عليها وكالة حماية البيئة الأمريكية (U.S Environmental Protection Agency, 1999). يرجع سبب الارتفاع في نسبة الزيت بالمياه المصاحبة في منطقة الدراسة لعدة عوامل منها أن عملية فصل الزيت عن الماء غير جيدة من حيث إن مفكك الاستحلاب غير مناسب أو أن تكون الكمية غير كافية. وكذلك حدوث اضطراب في فواصل الزيت نتيجة لوجود نسبة عالية من الغاز في الزيت. وتوقف أخد نازعات الأملاح (Desalter) إضافة إلى أن عملية سحب المياه المصاحبة عن الزيت غير كافية سواء كان ذلك من الخزانات أو في نازعات الأملاح أو فواصل الزيت. وربما يرجع السبب أيضا إلى وجود أسباب تشغيلية نتيجة لعطل بالمعدات أو من المشغل نفسه. من المعروف أن وجود نسبة عالية من الزيت في المياه المصاحبة قد يشكل خطرا على البيئة نظرا لوجود المركبات الهيدروكربونية وهي مركبات سامة قد تتراكم في الكائنات الحية وتتعاظم إلي أن تصل إلى مستويات مرتفعة جدا وربما تحدث أضرارا صحية حيث أن هذه المركبات معروفة في كونها مركبات محدثة للأورام (Stettner, 2003)،

وفى هذا الصدد قد تنفرد الطيور دون غيرها من الكائنات الأخرى بتعرضها نتيجة للخصائص الطبيعية للزيت الطافي على سطح الماء وأن تلوث الطائر بسائل زيت البترول يفقد الطائر قدرته علي مقاومة الماء ويمنعه من الطيران. والتأثير الحيوي للنفط مرتبط ببقايا المركبات الأروماتية العطرية (Rump & Krist, 1992).

إن المخاطر الموجودة بالملوثات تعتمد على طبيعة هذه الملوثات ومدي تأثيرها علي الإنسان والكائنات الحية والطبيعة بشكل عام من مياه جوفية ؛ والملوثات الخطرة والفضلات يتم معالجتها لسببين أولهما: إعادة الاستخدام لها، وثانيهما: إمكانية تصريفها بعد عملية المعالجة من دون أن تسبب أضرارا بيئية، والمعالجة قبل التصريف ينتج عنها تقليل حجم الملوثات أو تلفها وثبات العناصر الضارة الموجودة بالمخلفات. وفي سنة 1972 تم وضع قانون التحكم في الملوثات لعام 1974م ("Control Of Pollution Act "COPA) وقانون حماية البيئة لعام 1990م ("Environmental Protection Act" EPA) نصت جميعها بتحديد تصريف الملوثات وأن تكون تحت الجهات المختصة. نتائج تحليل مركب الفينول في عينات المياه المصاحبة للنفط كانت 0.05 mg/l وهي قيمة منخفضة تقع من ضمن الحدود المسموح بتصريفها وفقا للمعايير الدولية ، وقد حددت المواصفة الألمانية التصريف اليومي للفينول المتطاير بالمياه الصناعية 100 mg/l فهذا المركب ينبغي مراقبه بصورة مستمرة نظرا لسميته وتأثيراته المتعددة على صحة الإنسان والبيئة كذلك ينبغي مراقبته بصورة مستمرة نظرا لسميته وتأثيراته المتعددة على صحة الإنسان والبيئة كذلك لإمكانية تراكمه وانتقاله عبر السلسة الغذائية (الصديق ،1998). نتائج عنصر الرصاص بعينات المياه المصاحبة للنفط في المحطة الأولى كانت 2.08 mg/l أما المحطة الثانية فسجلت نتيجة هذا العنصر 2.17 mg\l وهذه القيم تعتبر مرتفعة مقارنة بالقيم العالمية ، حيث حددت وكالة حماية البيئة الأمريكية تصريف الرصاص عند المياه المصاحبة 0.543 mg\l (13). بينما حددت المواصفة الألمانية التصريف اليومي لعنصر الرصاص بالمياه الصناعية عند 2.0 mg\l فربما يرجع ارتفاع هذه النسبة إلى استخدام المواد الكيميائية المساعدة في عملية الإنتاج التي تحتوي على عنصر الرصاص. نتائج عنصر الزئبق في المياه المصاحبة للنفط كانت في المحطة الأولى 1.28 mg\l أما تركيز هذا العنصر في المحطة الثانية فقد كانت 1.64 mg\l وهذه القيم تعتبر عالية وتتجاوز الحدود المسموح بها والذي لازال يسعى العالم من الحد من استخدامه حيث أن أقصى تركيز مسموح به في الماء هو 0.5 mg\l إن هذا العنصر يسبب العديد من الأضرار فهو يؤثر في عملية التآكل يسبب أيضا ضررا علي مكونات العديد من أبار النفط وأضرار بيئية، ويؤثر في عملية التآكل ويقوم بتحفيزها مما يسبب في حدوث أضرار صناعية بالغة ينتج عنه حوادث صناعية متعددة (عبد الله و وليد، 2001). كما لهذا العنصر أضرار بيئية بالغة علي حياة الكائنات الحية وخاصة إن مجموعة من الكائنات الحية لها القدرة على تراكم وتجميع العناصر الثقيلة من بينها الزئبق في أنسجتها ، حيث تقوم بعض الكائنات الحية بتخزين هذا العنصر على هيئة ثنائي فينيل الزئبق كما أن للكائنات الحية القدرة على تحويل عنصر الزئبق إلى زئبق عضوي ميثيل الزئبق والتي تعرف بظاهرة (Methylation) وهو مركب أكثر سمية من الزئبق وذلك لكونه يذوب في الدهون(عاطف وآخرون، 1994).

كما تشير النتائج إلى أن مستويات عنصر الكادميوم كانت منخفضة بشكل عام حيث وصل تركيزه إلى mg\l 0.256 للمحطة الأولى بينما كان تركيز هذا العنصر في المحطة الثانية 0.307 mg\l وهذه القيم تقع ضمن الحدود المسموح بها لتصريف الكادميوم بالمياه المصاحبة للنفط والتي حددتها المواصفة الألمانية عند 0.50mg\l. بالمقابل

كانت نتائج عنصر الكروم بعينات المياه المأخوذة من أنابيب المياه المتواجدة بالمحطات كان تركيز هذا العنصر بالمحطة الأولى 0.011mg\l وكان تركيزه بالمحطة الثانية 0.126 mg\l وتقع هذه التراكيز ضمن الحدود المسموح بها وفقاً لما حددته المواصفات الألمانية من تصريف يومي لعنصر الكروم بالمياه الصناعية 0.50 mg\l (المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية، 1992).

المعالجة النانومترية للعناصر التي تجاوزت الحدود المسموح بها:

من خلال الجدول التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند اضافة 0.1 g من أوكسيد التتانيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة ساعتين متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت غير فعالة وقدرت قيمة الرصاص والزئبق على التوالي قبل المعالجة 2.17 و1.64 وبعد المعالجة 0.990 و1.071 والعنصران لازال كل منهم متجاوز الحدود المسموح بها وفقا لما نصت عليه المواصفة الامريكية.

جدول رقم (4) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم 0.1g اوكسيد التتانيوم في 20 ml من العينة علماً بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة ساعتين بوحدة mg\l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	2.17	0.02±	0.990	0.05±
2	الزئبق	1.64	0.04±	1.071	0.01±

والجدول (5) التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند اضافة 0.1 g من أوكسيد التتانيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة 4 ساعات متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت فعالة وكانت قيمة الرصاص والزئبق على التوالي قبل المعالجة 2.17 ، 1.64 وبعد المعالجة 0.421 ، 0.483 وأصبح العنصران من ضمن الحدود المسموح بها وفقاً لما نصت عليه المواصفة الأمريكية.

جدول رقم (5) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم 0.1gاوكسيد التتانيوم في 20 ml من العينة علماً بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة أربعة ساعات بوحدة mg/l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	2.17	0.02±	0.421	0.03±
2	الزئبق	1.64	0.04±	0.483	0.02±

من خلال الجدول (6) التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند اضافة 0.1 g من أوكسيد التتانيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة 4 ساعات متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت غير فعالة وقدرت قيمة الرصاص والزئبق على التوالي قبل المعالجة 2.17 ، 1.64 وبعد المعالجة 1.221، 1.114ولازال العنصران متجاوزين الحدود المسموح بها وفقاً لما نصت عليه المواصفة الأمريكية.

جدول رقم (6) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم g 0.05 أوكسيد التتانيوم في 20 ml من العينة علماً بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة أربع ساعات بوحدة mg\l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	0.02±	2.17	0.01±	1.221
2	الزئبق	0.04±	1.64	0.02±	1.114

من خلال الجدول (7) التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند اضافة g 0.1 من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة 4 ساعات متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت مقبولة وكانت قيمت الرصاص والزئبق على التوالى قبل المعالجة 2.17 و1.64 وبعد المعالجة 0.661 و0.754 ولكن لازال العنصران متجاوزين الحدود المسموح بها وفقا لما نصت عليه المواصفة الامريكية.

جدول رقم (7) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم0.1g من اوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة علماً بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة ساعتين بوحدة mg\l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	0.02±	2.17	0.661	0.01±
2	الزئبق	0.04±	1.64	0.754	0.01±

من خلال الجدول (8) التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند إضافة g 0.1من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة 4 ساعات متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت فعالة وكانت قيمت الرصاص والزئبق على التوالي قبل المعالجة 2.17 ،1.64 وبعد المعالجة 0.493، 0.476 وأصبح العنصران من ضمن الحدود المسموح بها وفقاً لما نصت عليه المواصفة الأمريكية.

جدول رقم (8) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم0.1g من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة علماً بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة أربع ساعات بوحدة mg\l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	0.02±	2.17	0.493	0.02±
2	الزئبق	0.04±	1.64	0.476	0.03±

من خلال الجدول (9) التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند إضافة 0.05g من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة 2 ساعتين متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت غير فعالة وكانت قيمت الرصاص والزئبق على التوالي قبل المعالجة 2.17 ،1.64 وبعد المعالجة 1.007،1.808 ولازال العنصران متجاوزين الحدود المسموح بها وفقاً لما نصت عليه المواصفة الأمريكية.

جدول رقم (9) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم 0.05g من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة علماً بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة ساعتين بوحدة mg\l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	2.17	±0.01	1.808	±0.02
2	الزئبق	1.64	±0.02	1.007	±0.03

من خلال الجدول (10) التالي الذي يبين القراءات قبل المعالجة وبعد المعالجة عند إضافة 0.05g من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة وبقيت في الرجاج لمدة 4 ساعات متواصلة تبين إن عملية المعالجة كانت غير فعالة وكانت قيمت الرصاص والزئبق على التوالي قبل المعالجة 2.17 ، 1.64 وبعد المعالجة 1.107، 0.785 ولازال العنصران متجاوزين الحدود المسموح بها وفقاً لما نصت عليه المواصفة الأمريكية.

جدول رقم (10) يوضح تركيز العناصر بعد المعالجة بحجم 0.05g من أوكسيد الألمونيوم في 20 ml من العينة علما بأن مدة الرج بالرجاج قدرت لمدة أربع ساعات بوحدة mg\l.

ت	نوع العنصر	قبل المعالجة		بعد المعالجة	
1	الرصاص	2.17	±0.01	1.107	±0.03
2	الزئبق	1.64	±0.01	0.785	±0.01

الخلاصة:

إن حجم المياه المنتجة مع النفط تعتبر كبيرة، وهذا ما استوجب ضرورة تسليط الضوء علي هذه المشكلة وإيجاد الحلول لها، حيث أن هذه المياه موجودة في المكمن مع النفط وتخرج للسطح مع النفط الخام والغاز الطبيعي خلال عمليات حفر وإنتاج النفط الذي يكون علي شكل خليط سائل أو هيدروكربونات غازية والمياه المصاحبة والعوالق الصلبة مثل الرمل، كل هذه الأشياء موجود في التكوينات النفطية نتيجة لعمليات الحفر والإنتاج. لأن هذه المياه المصاحبة للنفط بعد عملية الفصل عن النفط الخام تكون بها نسبة من الزيت وتعتبر الزيوت النفطية من الملوثات الخطرة نظرا لقدرتها علي الإنتشار السريع عند تصريفها في البيئة المحيطة. ولقد بدأت تظهر آثار التلوث واضحة علي البيئة المحيطة سواء كانت يابسة أو مائية حيث التلوث بالنفط يشكل خطورة كبيرة على كل الكائنات الحية بما

فيها الإنسان نظراً لاحتوائه على الكثير من المركبات العضوية التي يختلف أثرها من حالة إلي أخرى، بعض هذه المركبات قد يسبب الأورام خصوصاً بعض الهيدروكربونات مثل البنزوبايرين، حيث تتجمع هذه المركبات في الأنسجة الحية مثل الأنسجة الذهنية وأنسجة الكبد والبنكرياس والأنسجة العصبية. تأتي هذه الدراسة لتحدد مدي تفاقم هذه المشكلة ومحاولة إيجاد الحلول العلمية المناسبة لها التي تأخذ بعين الاعتبار بالاشتراطات البيئية، وقد تم في هذا البحث باستخدام الطرق القياسية المرجعية في التحاليل ASTM.

من خلال النتائج وجد أن تركيز الزيت في المياه المصاحبة كانت عالية حيث بلغت كحد أقصى 208 mg\l؛ مقارنة بالمواصفة الدولية المتواجدة بالجداول. نتائج العناصر الثقيلة قد تجاوز البعض منها الحدود المسموح بها حسب المواصفات الألمانية والمواصفات الأمريكية، حيث كانت تركيزات الرصاص كانت مرتفعة حيث بلغت بالمحطة الأولى 2.08 mg\l وبالمحطة الثانية 2.17 mg\l، بينما تركيزات عنصر الزئبق بالمحطة الأولى والثانية على التوالي 1.28 و 1.64 mg\l، أما نتائج الفينول والكروم والكادميوم كانت تقع ضمن الحدود المسموح بها دولياً والخاصة بتصريف هذه العناصر بالمياه المصاحبة، إلا أنه يجب الإشارة هنا إلى أن هذه المواصفات التي تم تطبيقها تنطبق على الفينول المتطاير فقط؛ وبصفة عامة إن معظم المواصفات هي في الواقع صارمة فيما يخص تصريف الفينول والمركبات العطرية والمعادن الثقيلة وغيرها من المواد السامة. أما نتائج النترات كانت مرتفعة في جميع المحطات عن الحدود المسموح بها دوليا لتصريف النترات بالمياه المصاحبة.

كما أظهرت هذه الدراسة أنّ التلوث الناتج من بقايا المخلفات النفطية الموجودة حول الأحواض المائية والتي أعطت انخفاض هذه الملوثات كلما ابتعدنا من الأحواض والعكس صحيح كما هو موجود، أما الأضرار الناتجة من الحوضين نتيجة لوجود النسب العالية من الأملاح والعناصر الثقيلة أدى إلى تدهور التربة. واستخدمت في هذه الدراسة تقنية جزيئات النانوتكنولوجي باستخدام مركب اوكسيد التتانيوم وأكسيد الألمونيوم في معالجة العناصر الثقيلة التي تجاوزت الحدود المسموح بها في هذه الدراسة وكانت كفاءة هذه الدراسة ناجحة مقارنةً بتركيز العناصر قبل المعالجة وتركيزها بعد المعالجة. وتبين أيضاً أنه كلما زاد عمر البئر قل إنتاجه من الخام وزاد إنتاجه من الماء المصاحب للنفط كذلك بينت الدراسة بشكل واضح إن كل من حجم المياه ودرجة الملوثات بها تحتاج إلى إدارة جيدة تأخذ بعين الاعتبار البعد البيئي.

كذلك بينت الدراسة أن حسابات كمية إدارة المياه المصاحبة منخفضة الأمر الذي يشجع مبدأ معالجة المياه وإعادة الاستفادة منها في الأغراض المختلفة خاصة في بلد مثل ليبيا التي تعاني من ندرة الموارد المائية.

التوصيات:

1. نتائج هذه الدراسة بينت ضرورة القيام بدراسات أخرى مماثلة في باقي الحقول النفطية وذلك لمعرفة تأثير الملوثات النفطية على البيئة.
2. لوحظ من خلال هذه الدراسة غياب المعايير والموصفات الوطنية الخاصة بتصريف المياه المصاحبة مما يستلزم بضرورة التقيد عند تصريف المياه المصاحبة للنفط بالمعايير الدولية المسموح بها لتصريف هذه الملوثات سواء كان ذلك في اليابسة أو البحر.
3. ضرورة تطبيق مبدأ إدارة النفايات السائلة خاصة في إدارة المياه المصاحبة للنفط واختيار البديل الأفضل الذي

يتناسب مع الموقع والتكاليف اللازمة، سواء كان ذلك بحق المياه او المعالجة ثم إعادة استخدامها أو تصريفها بسبل تحمي للبيئة.

4. إجراء دراسات لباقي العناصر الموجودة التي لم تتناولها الدراسة ومعرفة مدي تأثيرها علي البيئة.
5. أشارت هذه الدراسة إلى المواد الكيميائية الداخلة في الإنتاج الأمر الذي يستجوب ضرورة العمل علي دراسة هذه المواد الداخلة في عملية الإنتاج والتصنيع دراسة بيئية وذلك بهدف التقليل من تأثيراتها البيئية.
6. القيام بدراسات لإمكانية الاستفادة من هذه المياه سواء كان ذلك في زراعة المحاصيل أو في الأغراض الصناعية وذلك بعد المعالجة ومعرفة التكاليف.
7. إلزام كل الشركات النفطية بتطبيق كافة القوانين الليبية المتعلقة بحماية البيئة وتطبيق أشد العقوبات لكل من يخالف وذلك لاستدامة البيئة لنا وللأجيال القادمة.

المراجع:

الصديق، محمد. (1998). أخطار التلوث البيئي نظرة حول المحافظة على المحيط الجغرافي، الجامعة المفتوحة.

المواصفات القياسية الليبية رقم 82، الخاصة بالمياه الصادرة عن المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية لسنة 1992.

الغطاس، خالد. (2007). ورشة عمل عن المياه المصاحبة ومعالجتها، الإمارات العربية.

عبدالحميد، زيدان هندي ومحمد إبراهيم. (1996). الملوثات الكيميائية والبيئية، الدار العربية للنشر والتوزيع مصر.

عليان، عاطف؛ الحصادي، عوض والأشهب، فتحي شاكر. (1994). كيمياء وفيزياء الملوثات البيئية مع طرق الكشف عنها وتأثيراتها، جامعة قار يونس بنغازي، الطبعة الأولى.

الهنشيري، عبد الله وليد قاسم. (2001). دراسات بيئية، المعهد الليبي للنفط.

Brost, D.F. (2002). Water Quality Monitoring at the Kem River Field, presented at the 2002 Ground Water Protection Council Produced Water Conference, Colorado Spring, CO, Oct. 16-17.

Harrison, R .M. (2000). understanding our environment an Intreduction Environmental chemistry, and pollution, third edition, UK.

Rump, H.H., and Krist, H. (1992). laboratory manual for the Examination of water, water, and soil, federal Republic Of Germany, second Edition

Stettner, M. (2003). Prsonal communication between Stettner, California department of conservation, Sacramento, CA, and J. Veil, Argonne national Laboratory, Washington, DC, Feb. 13.

Utvik, T.I. (2003). Composition and Characteristics of oroduced. Water in the North Sea, produced water workshop, Aberdeen Scotland March 26-27.

U.S Environmental Protection Agency. (1999). Federal Register Environment Documents, volume. GY.12.

Removal of Heavy Metals for Oil Wastewater using Nano Technology

M. Grima[1], Naser Turki[2], Ramzi Alawmeri[3], Mftah Alhusen Almadni[4] Naser
[1]**Technology & Al Garabouli High Institute of Sciences**
[2]**Tripoli University**
[3]**Alwaha Oil Company, Country: Libya**
[4]**Biology Department Azzaytuna University**
nasergrima@gmail.com

Abstract:

This study has spotlighted the pollutants produced from the waste water entrained within the crude oil in the Gallo field 59 which is operated by Waha Company. The activity of the field produce and throughout about 400 thousand gallon per day of waste water without of treatment. there is a high concentrated value of the dissolved and suspended salts produced from the separators after the separation process and spread to the separators. Result showed high concentration of dissolved and suspended salts. Chemicals such as mercury, chrome, lead, cadmium and phenol were measured, a maximum concentration of lead was 2.17 mg/l, whereas the mercury concentration was 1.64 mg/l. both were exceed the allowed American limits standard The concentration of the chrome, cadmium and phenol were 0.12 mg/l, 0.30 mg/l, 0.12 mg/l respectively and did not exceeded the allowed limits. The results showed that the contamination of the second station is more than the first station. This study applied the Nano Molecule Technique (NMT) using titanium dioxide and aluminum monoxide in processing the elements which exceeded the allowed limits, and the quality of the method was an effective by comparing the concentrations of the components before and after the treatment process. the study showed also that the amount of waste water increase with an increase of the well age and also decrease of the oil production.

Keywords: *Pollution; concentrations; heavy metals; treatment; Nano technology.*