

Preparation of Biopolymer and to Study Its Possibility to Remove Vanadium from Crued Oil

Muntaha N athewani Abedl Hussin abedoun

Ministry of Sciences and Tchnology /Baghdad

Emial: alsalman1955@yahoo.com

Muhanad Zuhair Abdulrahman

Ministry of Sciences and Tchnology /Baghdad

ABSTRACT

Syntheses of biopolymer (Alginic acid) was made by reaction of sodium alginate with hydrochloric acid (concs) in aqueous ethanol with ratio (30:70) as adsorption material to remove vanadium from crude oil directly during the purification.

Effect of come factors on adsorption steps by this acid were studied such of time, pH value and concentration.

The capability of this biopolymer for adsorption (in aqueous solution) was known form previous study , and this property become useful to help this work for removing of vanadium from crude oil as take place in refinery. The results also showed that the concentration of Vanadium was decreases with the greater weight of the polymer additive, where focus was before Added 75.0 ppm, while the 67.5 ppm , when adding 0.025g, of polymer. And became (18.75ppm) after the addition of 0.05g of the polymer, Thus results show that whenever the greater weight of the polymer, decreased the concentration of Vanadium.

Key words: Vanadium, crude oil, removing, adsorption.

تحضير بوليمر حيوي ودراسة كفاءته في إزالة الفناديوم من النفط الخام

الخلاصة

تم تحضير البوليمر الحيوي (حامض الألبينيك) من تفاعل أملاح الجينات الصوديوم التجارية مع حامض الهيدروكلوريك المركز في خليط من الأيثانول والماء بنسبة (30:70) كمادة أمدصاصية لأزالة الفناديوم من النفط الخام خلال عمليات التنقية. كما تمت دراسة تأثير بعض العوامل على عملية الأمدصاص بواسطة هذا الحامض كزمن المعالجة والرقم الهايدروجيني للمادة الممدصه وتركيزها . كما تمت الاستفاده من هذا البوليمر الحيوي (من نوع الالجينك) على أمدصاص العناصر الثقيلة في المحاليل المائية وسيتم الأستفاده من هذه الخاصية في هذا البحث لأزالة الفناديوم من النفط الخام لتقليل الأضرار التي يسببها هذا العنصر في النفط الخام خلال عملية التصفية، إذ اظهرت النتائج أن تركيز الفناديوم يتناقص كلما زاد وزن البوليمر المضاف حيث كان تركيزه قبل الاضافه (75.0 ppm)

بينما سجل (67.5 ppm) عند اضافة 0.025g من البوليمر وسجل (18.75ppm) بعد اضافة 0.05g من البوليمر وهكذا تبين النتائج أنه كلما زاد وزن البوليمر كلما أنخفض تركيز الفناديوم .

كلمات مفتاحية: الفناديوم، النفط الخام، الازالة، الامصاص.

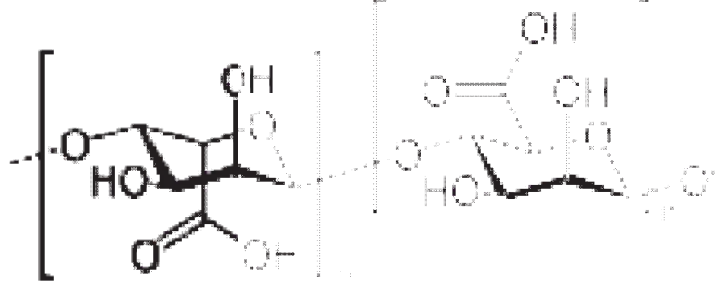
المقدمة

يعد عنصر الفناديوم يعد احد عناصر السلسلة الانتقالية الاولى ذو الرمز الكيميائي v50.4 الموجود في الطبيعة بحالات تأكسدية مختلفة حيث تأتي سمية هذا العنصر من خلال تأثيره في الانظمة الحيوية وتعد حالة الاكسدة الخماسية من اكثر الحالات سمية [1] والذي ينتج عادة من احتراق مادة النفط الاسود في كور الطابوق وافران الصمون وبعض الاسمدة حيث يؤدي ذلك الاحتراق الى تراكم الفناديوم في جسم الانسان وتكمن خطورة ذلك العنصر من خلال تراكمه في جسم الانسان الى ان تبلغ نسبته فوق الحدود المسموح بها عالميا والمصنفة من منظمة الصحة العالمية مما يؤدي الى مضاعفات خطره نظرا لتأثيره الكبير على الجهازين العصبي والتنفسي و خطورته توازي خطورة عنصري الرصاص والكاديوم هذا من حيث التأثير الحيوي على البيئه اما تأثيره في مجال الصناعات النفطية فان جميع النفوط الخام في العالم تحتوي على تراكيز مختلفه من الفناديوم والنيكل وكلما زاد ثقل النفط (كثافته) زاد تركيز هذين العنصرين فيه والعكس صحيح. يزيد وجود المعادن بنسب كبيره في النفط الخام من كلف وزمن عمليات التنقية حيث يتم ازالة العناصر الثقيلة في المعالجة الاولى باستعمال مواد كيميائيه مختلفه منها امينو كار بوكسلت, هيدرو بيروكسايد, دايتيو كاربونيت وغيرها [2].

وتركز معظم مختبرات ومعاهد الشركات النفطية (كمعهد النفط الفرنسي) عند تقييمها النفط الخام تركز على العناصر الرئيسييه وهي الفناديوم والنيكل حيث يشكلان مع مركب البورفارين معقدا خلال عمليات التصفيه مما يسبب التآكل لبرج التقطير في المصافي النفطية لذلك حددت المواصفات العالميه نسب معينه لهذين العنصرين، وفي حالة تجاوز نسبتهما الحدود العليا يتسبب في تسمم العامل المساعد المستخدم في وحدة تهذيب النفط وكما تساعد التراكيز العاليه تساعد على تكوين قشره في وحدة تقطير النفط لذلك يضاف لها مثبطات مساعده Inhibitors [3]

اعطت التحاليل الكيميائيه لعدة انواع مختلفه من الرماد المتبقي Ashi من حرق الفحم والنفط الاسود تركيزات مرتفعه من عنصرى الفاناديوم والنيكل بجانب بعض العناصر الأخرى ذات الأهمية الاستراتيحية وأجريت محاولات مختلفه لمعالجة هذا الرماد بهدف استخلاص الفاناديوم والنيكل، لقيمتيهما الاقتصادية المرتفعه وحاجة السوق العالمى لهما، مما يتيح عائدا ماليا كبيرا يسهم فى تكلفة القضاء على المشكله البيئية [2].

اما بالنسبه للبوليمر المحضر والمستخدم في هذا العمل هو حامض الالجنيك فهو يعد من البوليمرات الحيويه وله استخدامات عديده في مجالات الطب والصناعه وفي السنوات الاخيره بدأت بعض الدراسات استخدامه في مكافحة التلوث بمختلف المجالات وتم اختيار حامض الالجنيك حامض الالجنيك هو نتيجة قابليته على الارتباط بالايونات الموجبه اولا وسهولة التخلص منه بعد الارتباط بالايون الموجب. [4]



شكل (1) يبين تركيب حامض الالجنيك كبوليمر.

اما في مجال معالجة التلوث بالبوليمرات الحيويه فالدراسات محدوده ومنها بعض الدراسات عن طريق استخدام الالياف الجافة لنبات القصب وكرب النخيل واستخدام عزلات من البكتيريا في إزالة الكروم من المياه الصناعية للباحثين [1]. لذلك جاءت هذه الدراسة كمحاولة لأستخدام بوليمر حيوي هو حامض الالجنيك لغرض تقدير مدى كفاءته في سحب وإزالة عنصر الفناديوم من عدة نماذج من النفط الخام العراقي.

المواد وطريقة العمل

النماذج المدروسة

تم جلب نماذج النفط الخام من مصفى الدوره وكانت من اربع حقول مع بعض البيانات الخاصه بالنماذج حسب الجدول المرفق معها :

جدول رقم (1) يبين بعض البيانات لنماذج النفط الخام المستخدمه.

نفط خام الاحدب	نفط خام نفطخان	نفط خام كركوك	نفط خام ستراتيجي	API@ 60 F ⁰
27.2	34.6	34.1	29.6	27.2
0.8911	0.8077	0.8540	0.8779	Density @ 15 ⁰
0.0012	0.0009	0.0012	0.0018	Salt content wt%
0.5	0.5	0.5	0.5	Water and sediment vol%
17.4	2.31	5.52	11.01	Kinviscosity CST@ 37.8 ⁰
110.38	10.17	48.64	76.08	Con. V ppm
26.44	18.47	21.07	20.38	Con. Ni ppm

تحضير البوليمر الحيوي

يحضر حامض الالجنيك من الجينات الصوديوم حيث يضاف 10 غم الى بيكر حجم 400 مل يحتوي على 100 مل من خليط مكون (30 % ايثانول +70 % ماء) مع 5 مل من حامض HCl المركز (35%) يستمر الخلط لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة وعند نهاية التفاعل يتم الترشيح للماده الناتجه وهوحامض الالجنيك وغسله بواسطة الخليط المذكور سابقا ومن ثم تجفيفه في فرن بدرجه 60 C⁰ لمدة ثلاث ساعات كما جاء في [5]، للحصول على بوليمر يستخدم كمامه ادمصاص لازالة الفناديوم من النفط الخام. ولكون الفناديوم موجود في النفط الخام قبل التكرير وايضا في بقايا النفط بعد التكرير لذلك أسستخدما المحلول المائي لحمض الالجنيك كمعالج مع النفط الخام مباشرة حيث عملنا على اذابة البوليمر في حجم معلوم من الماء الايوني واضافته الى حجم مساوي من النفط الخام في قمع الفصل حيث تكونت طبقتين العضويه والمائيه وترك نموذج ليوم كامل ثم ناخذ الطبقة المائيه لقياس تركيز الفناديوم.

أما في حالة عينات الرماد المتبقي Ashing من النفط بعد الحرق تم تطبيق الخطوات التالية:

- 1- يؤخذ حجم 25 مل من النفط الخام ويوضع في جفنه خزفيه ويسخن على مصبح غازي للتخلص من المركبات الهيروكاربونية لحين الانتهاء من الغازات والابخره.
- 2- تبرد الجفنه ويضاف لها حامض النتريك المركز وتترك لمدة ساعه واحده وبعدها تسخن على نار هادئه مع التحريك المستمر بحدود ساعه واحده.
- 3- تبرد ويضاف عليها ماء لاايوني ويرشح ويخفف الى 50 مل .

درست العوامل التي تؤثر على عملية ادمصاص للفناديوم بواسطة هذا الحامض متمثلة بزمان المعالجه حيث تم قياس التركيز بعد ساعتين من الاضافه وايضا بعد اربع ساعات ثم ترك الى اليوم الثاني لقراءته بعد 24 ساعه (وكانت افضل معالجه 24 ساعه). اما الرقم الهيدروجيني (pH) للماده الممدصه قيست النماذج عند (pH=2) فكانت القراءات ثابتة ولا يوجد انخفاض اما عند 4 افضل قليلا وعند (pH=5) كان افضل سحب اما بالنسبه لتركيز الماده الممدصه حسب ما جاء في طريقة العمل.

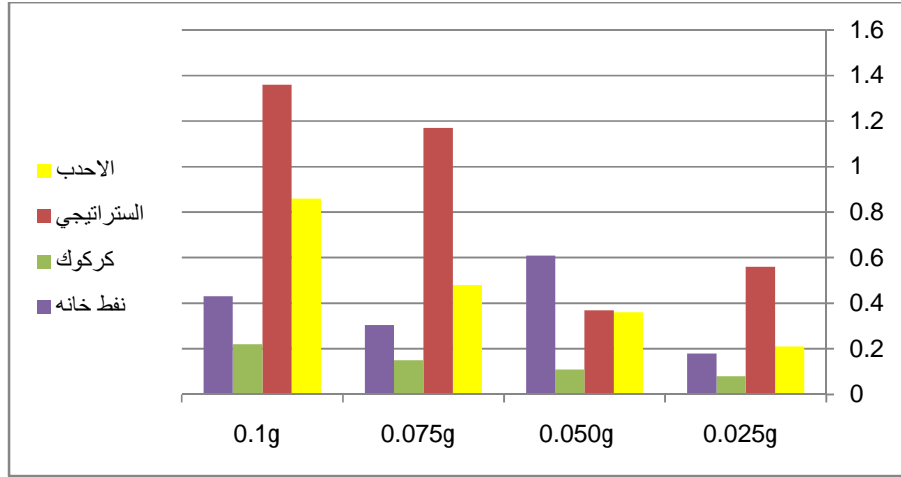
و تم قياس تركيز الفناديوم بوحدة (PPb) جزء من المليون بواسطة جهاز الامتصاص الذري الغير لهبي (Atomic Absorption Spectrophotometer AA- 6800 Shimadxu) وتعتبر هذه التقنيه من التقنيات المهمه جدا في تقدير العناصر الفلزيه الموجه ذات التراكيز الواطئه جدا والتي تقدر ب (ppb) الجزء من البليون والتي لايمكن قياسها بجهاز الامتصاص الذري اللهبي والتي تقيس الزراكيز ب (ppm) جزء من المليون، ويستخدم بدل من اللهب الفرن الكرافيتي والتي تصل درجة حرارته الى 3000م عن طريق هيتز كهربائي وفقاً لما ذكر [6].

النتائج والمناقشة

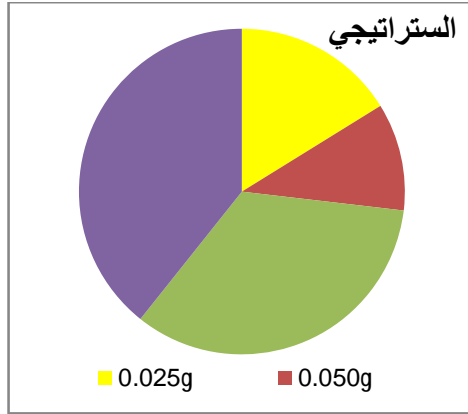
تزداد تراكيز الفناديوم عند قياسها في الطبقة المائيه بعد فصلها من الطبقة العضويه لعينات النفط الخام الاربعه حيث وجد كلما زاد وزن الاجنيك المضاف للطبقه المائيه كلما زاد تركيز الفناديوم كما يظهر من نتائج الجدول (2) وهذا يعني ازدياد السحب للفناديوم من الطبقة العضويه (النفط الخام) الى الطبقة المائيه حيث يوجد المعالج ولوحظ ان تركيز الفناديوم في النفط الخام في كل النسب هو الاقل وهذا مايتفق مع الواقع المعروف لنفط كركوك فكانت النتائج بوزن 0.025 غم إذ سجل أعلى مستوى إزالة في عينة الستراتيجي وكانت 0.58 بينما أوطا إزالة كانت في عينة نفط كركوك 0.08 ووقعت عينات الاحدب و نفط خانة بين القيمتين وكانت على التوالي 0.21 و 0.18 جزء بالمليون . وعند زيادة وزن الكمية المستخدمة من البوليمر الى 0.05 غم نجد أن مستوى الإزالة كان أكبر في عينات نفط خانه 0.61 يليه نفط الستراتيجي 0.37 ثم الاحدب وكركوك بالنسب 0.36 و 0.11 جزء بالمليون على الترتيب. اما عند المعاملة مع الوزن 0.075 غم من البوليمر نجد أن عينات معظم مستويات الإزالة قد أرتفعت وكان أعلى النتائج في عينات الستراتيجي إذ سجلت 1.17 تليه عينات نفط خانه 0.305 ثم عينات حقل الاحدب 0.48 و عينات نفط كركوك 0.15 جزء بالمليون جزء، بينما تذبذب القيم عند المعاملة مع البوليمر بوزن 0.1 إذ حافظت عينات الستراتيجي على أعلى مستوى إزالة 1.36 يليه عينات حقل الاحدب 0.86 و نفط خانه 0.43 ثم عينات كركوك 0.22 جزء بالمليون وكما يظهر في الشكل (2). والاشكال (3,4,5,6). وتتماشى النتائج المتحصل عليها من الدراسه مع ماتوصل اليه الباحثون [7,8,9].

جدول رقم (2) نتائج تركيز الفناديوم (ppm) في نماذج النفط الخام المعاملة مباشرة مع البوليمر الحيوي.

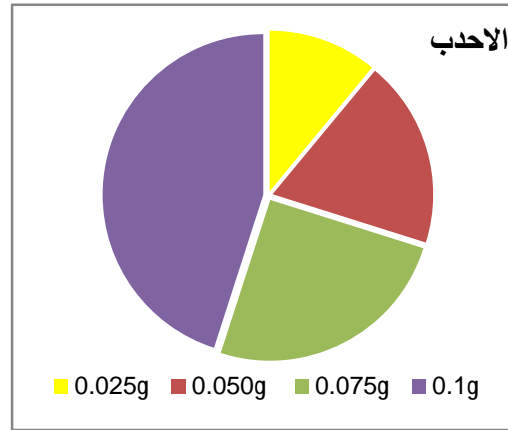
حقل النفط التركيز	الاحدب	الستراتيجي	كركوك	نفط خاته
0.025	0.21	0.56	0.08	0.18
0.05	0.36	0.37	0.11	o.61
0.075	0.48	1.17	o.15	o. 305
0.100	0.86	1.36	o.22	0.43



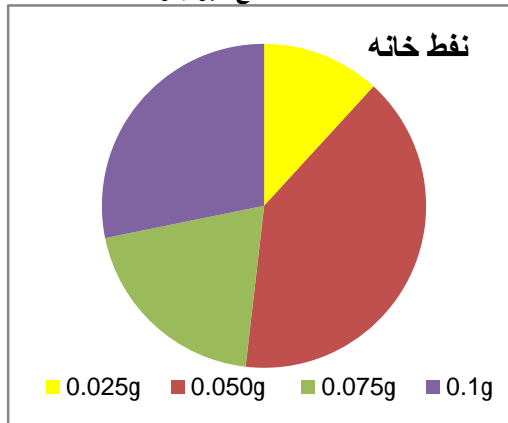
شكل (2) تركيز الفناديوم في عينات النفط الخام بعد المعاملة مباشرة مع البوليمر الحيوي.



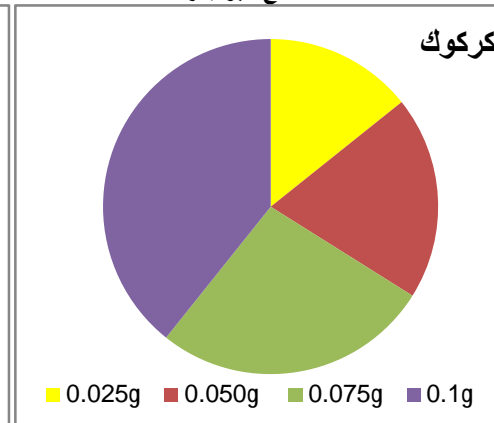
شكل (4) تركيز الفناديوم في النفط الستراتيجي بعد المعاملة مع البوليمر.



شكل (3) تركيز الفناديوم في نفط الاحدب بعد المعاملة مع البوليمر.



شكل (6) تركيز الفناديوم في نفط خانه بعد المعاملة مع البوليمر.

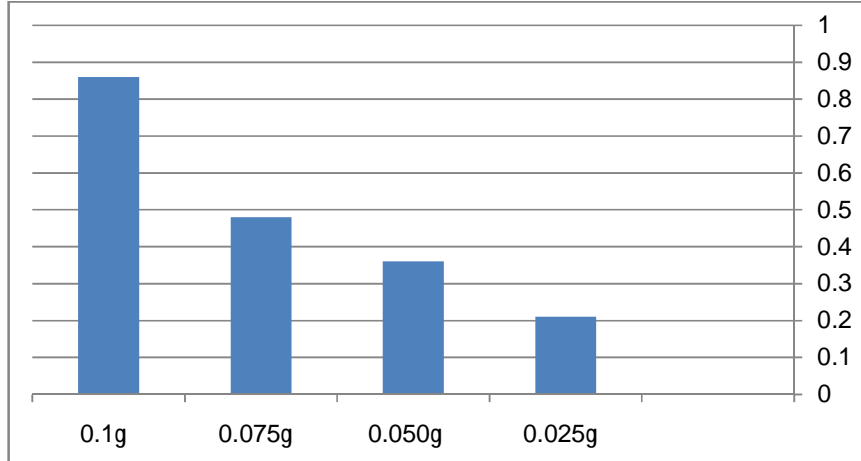


شكل (5) تركيز الفناديوم في نفط كركوك بعد المعاملة مع البوليمر.

وعند استخدام الاوزان ذاتها من البوليمر الحيوي المستخدم في التجربة في سحب الفناديوم من عينات الرماد المتبقي من حرق عينات النفط الخام جدول (3) نجد أن تركيز الفناديوم أخذ بالانخفاض مع زيادة تركيز البوليمر المستخدم في التجربة مقارنة مع عينة الرماد غير المعاملة وهنا تأثير البوليمر كان مباشر على سحب الفناديوم من المحلول المائي للرماد وكان تركيزه 75.00 جزء بالمليون قبل استخدام البوليمر المعالج واصبح 67.50. مع البوليمر بوزن 0.025 و 18.75 مع 0.05 و 5.62 مع الوزن 0.075 و مع الوزن 0.1 غم من البوليمر. كما نجد أن أكبر نسبة إزالة كانت مع التركيز 0.100 وكما يظهر في الشكل (7). تتفق هذه النتائج مع ماتوصل اليه الباحثون [11,10].

جدول رقم (3) نتائج تركيز الفناديوم (ppm) بطريقة الرماد لخليط النفط الخام.

تركيز الفناديوم (ppm)	حامض الالجنيك (gm)
75.00	0
67.50	0.025
18.75	0.050
5.62	0.075
1.87	0.100



شكل (7) تركيز الفناديوم في عينة الرماد بعد المعاملة مع البوليمر الحيوي.

يتضح من جميع النتائج التي ظهرت من خلال الجداول والاشكال ان حامض الالجنيك المحضر والمضاف الى نماذج النفط له القابلية على ازالة الفناديوم من النفط الخام مباشرة او بعد تحوله الى رماد ويزداد السحب كلما زاد تركيز الحامض بثبوت درجة حرارة الغرفة ودرجة الحامضيه (pH) عندما تكون بما يقارب 5 .

REFERENCES

المصادر:

- [1] . محمد، صباح محمود، تلوث البيئة، ط1، مؤسسة الوراق ، عمان – الاردن، ص 110. (2001) .
- [2] . عبد الخالق، علاء الدين بيومي. الملوثات البيئية والتسمم الخلوي، ط 1، دار هبة النيل للنشر والتوزيع، القاهرة – مصر العربية . (2000).

- [3]. Premović, P.I, Đorđević D.M and Pavlović, M.S. "Vanadium of petroleum asphaltenes and source kerogens (La Luna Formation, Venezuela)" Isotopic study and origin Fuel Volume 81, Issue 15, 1 October (2002)
- [4]. National Bureau of standards Monograph, 54, October 1962 Analytical 1.
- [5]. Trent, D and Slavin, W, "Direct it Ies of Nickel in CatalyticFeedstocks by Absorption Spectrotoetry" At, Absorpt. Newsl, 3, 131. (1964).
- [6]. Kerbr, D "Direct Determination of Nicket in catalytic-cra cking feedstock by Atomic Absorption spectrophotometry" Appl, Spectrosc .20, 212 (1966).
- [7]. Amorim FA, Welz B, Costa AC, Lepri FG, Vale MG, and Ferreira SL "Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques" Talanta_ 2007 Apr 30;72(2):349-59. (2007).
- [8]. Reynold, J.G "Removd of Nickel and Vandium from Heavy crude oils by exchange reactions" .Chem-Soc-Div-Fuelchem 2004, 49,(1)80. (2004).
- [9]. Gutinck .D.L and Bach.H and Nakar, D "Production and application of amphipathic biopolemers for application in oil industry" The 5th, Inter, Symp.Biol Process Fossil Fuels. (1999).
- [10]. Cozzi, D, Desideri, P.G and Lepri, L "The mechanism of ion exchange with Alginic acid". J Chromatogr. 40:130:137. (1969).
- [11]. Hussen, H.A, Senousi, M.A, Saad, E.E and Khoda, M "Removal of Pb (11) Ions from Aqueous Solutions onto Carbohydrate Biopolymer" J. of Sebha Univ,for pure and Applied sciences, vol,6, n,.2 : 19-30. (2007).