Archive of SID

تصفیه پسماند روغنی واحدهای شیرین سازی پروپان و بوتان شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی و تولید بخشی از اودورانت مورد نیاز شرکت ملی گاز ایران

نوراله فرهی قلاتی [۱] ، مژگان مالکی شیخ آبادی [۲] ، مهدی امانی [۳]

عسلویه، شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی، بهره برداری پالایشگاه سوم

farrahi_n@yahoo.com

چکیده

یکی از مشکلات پالایشگاه های گاز ترش در ایران از جمله پالایشگاه های شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی، مدیریت تولید، نگهداری و فروش و یا دفع ایمن پسماند روغنی (Oily waste) واحدهای مرکاپتان زدایی (شیرین سازی) پروپان و بوتان است. این پسماند که با نام عمومی دی سولفید اویل (DSO) نامیده می شود، عمدتا شامل ترکیبات شیمیایی دی متیل دی سولفید، دی اتیل دی سولفید، دی پروپیل دی سولفید، متیل اتیل دی سولفید، متیل پروپیل دی سولفید، اتیل پروپیل دی سولفید و مقادیر جزئی از سایر ترکیبات سولفوره و مقداری کاتالیست کبالت و کاستیک ضایعاتی (Waste caustic) و غیره است که در فرآیند مراکس (Merox) بعنوان محصول جانبی تولید می گردد و در ایران تاکنون در صورت عدم فروش بعنوان سوخت کوره و غیره، پسماند روغنی مضر تلقی شده و برای کاهش مضرات زیست محیطی آن، در یکی از واحدهای جانبی پالایشگاه به نام برن پیت (Burn pit) سوزانده شده و در صورت احتراق کامل به دو ترکیب کم خطرتر دی اکسید کربن و دی اکسید گوگرد تبدیل می شود که به نوبه خود با ایجاد باران اسیدی به محیط زیست آسیب می رساند. با ممنوعیت سوزاندن آن، بدلیل مشکلات زیست محیطی ذکر شده و خطرات خاص انتشار آن در اتمسفر، در صورت احتراق ناقص، این پژوهش می کوشد روشی کاربردی ارایه و پیشنهاد نماید که این پسماند خطرناک و پر هزینه را پس از تصفیه و حذف ناخالصی های مضر، به محصولی با ارزش افزوده قابل توجه برای مصرف بعنوان ماده اولیه اودورانت مورد نیاز شرکت ملی گاز ایران که برای بودار کردن گاز طبیعی در ایستگاه های تقلیل فشار به آن می افزایند، و یا موارد دیگر مصرف آن، تبدیل کرده و نقشی هر چند کوچک، ولی با ارزش در راستای استفاده بهینه از سرمایه های ملی و رونق تولید ملی ایفا نماید.

واژه های کلیدی: دی سولفید اویل، DSO، پسماند، پسماند روغنی، Oily waste، واحد مرکاپتان زدایی، اودورانت

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

برای آشنایی بیشتر با چگونگی تولید دی سولفید اویل در پالایشگاه گاز و شناخت ناخالصی ها، ابتدا لازم است به تشریح فرآیند تشکیل آن پرداخته شود.

یکی از روش های متداول در جداسازی مرکاپتان ها (RSH) از پروپان و بوتان، فرآیند مراکس است. در این فرآیند ابتدا پروپان و بوتان، جدا از یکدیگر و از پایین وارد برج هایی با بستر مناسب می گردند که به کمک تجهیزی دوش مانند، محلول آبی کاستیک با درصد معین بروی آن ریخته می شود. طی واکنش شیمیایی زیر مرکاپتان ها با کاستیک وارد واکنش شده و از جریان گاز حذف و وارد محلول آبی می گردند.

1) $RSH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O$

گازهای تصفیه شده خروجی از بالای برج ها پس از شستشو با آب برای حذف قطرات ریز محلول کاستیک غنی از سدیم مرکاپتید (RSNa)، در مسیرهای مشخص، جهت ذخیره و فروش به واحدهای نگهداری پروپان و بوتان منتقل می شوند.

در پایین هر یک از برج ها مسیری جهت تخلیه مداوم محلول آبی کاستیک غنی از سدیم مرکاپتید تعبیه شده است که آنرا به برج بازیافت کاستیک انتقال می دهد که به کمک تجهیزی دوش مانند، از بالا وارد آن می شود. در این برج که شباهت زیادی با برج های قبل دارد، طی واکنش شیمیایی زیر، سدیم مرکاپتید در حضور کاتالیست کبالت با اکسیژن هوای ورودی از پایین برج، وارد واکنش شده و مخلوط دی سولفید اویل تولید و با تشکیل یک فاز روغنی، از محلول آبی حذف می شود.

2) $4\ RSNa + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ RSSR + 2\ NaOH$

مخلوط فازهای آبی و روغنی بصورت پیوسته از مسیری در پایین برج مذکور به یک جداکننده مایع، مایع هدایت شده و در آنجا از یکدیگر جدا می گردند. فاز آبی که طی واکنش فوق درصد کاستیک آن به حد مطلوب رسیده است، جهت استفاده مجدد در برج های ابتدای فرآیند، در مخازن مربوطه نگهداری می گردد. فاز روغنی که شامل دی سولفید اویل و مقداری ناخالصی است نیز به مخزن خاص خود انتقال می یابد.

در ابتدای این پژوهش به ترتیب به بررسی نتایج آنالیز پسماند روغنی واحد مرکاپتان زدایی پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی که توسط پژوهشگاه صنعت نفت به شماره ۱۰۳۰۳/۵۶۶۰ انجام شده [1] و سایر مدارک موجود، پرداخته و در ادامه به بررسی و تحلیل احتمالات تشکیل ترکیباتی خواهیم پرداخت که توسط ناخالصی ها و در واکنش های ناخواسته این فرآیند تشکیل و دی سولفید اویل، کاستیک و کاتالیست را آلوده می کند. در هر مورد واکنش های شیمیایی احتمالی نیز آورده خواهد شد. سپس روش کاربردی پیشنهادی جداسازی آنهایی که وارد پسماند روغنی شده اند، تحلیل می گردد.

نتایج آنالیزهای اولیه و سایر اطلاعات فنی

نمونه ای از این پسماند جهت اطلاع از مشخصات کیفی و کمی آن، به درخواست پالایشگاه سوم جهت آنالیز به پژوهشگاه صنعت نفت ارسال شد که نتایج آن در ذیل آورده شده است.

جدول شماره ۱. نتایج آنالیز پسماند روغنی واحد مرکاپتان زدایی توسط پژوهشگاه صنعت نفت[1]

No.	Test name		Test method	Result
1	Density @ 25°C	g/ml	ASTM D4052	۱,۰۱۰۳
2	Color (Say bolt)		ASTM D156	< -16
3	Flash point	°C	IP 170	15
4	Water content mass	%	ASTM D1533	۰,۲۰
5	Distillation range at 760 mmHg		ASTM D86	
	IBP	°C		126
	10% Vol.	°C		133
	50% Vol.	°C		139
	90% Vol.	°C		152
	95% Vol.	°C		158
	FBP	°C		178

در ضمن آزمایش نمونه با دستگاه GC بطور کیفی انجام گردیده و نمونه شامل مخلوطی از هیدروکربن های گوگردی زیر می باشد.

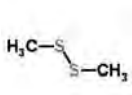
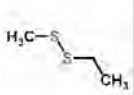
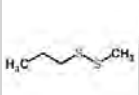
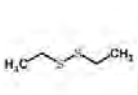
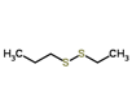
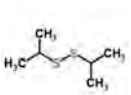
www.SID.ir

Archive of SID

متیل اتیل سولفاید، دی اتیل سولفاید، دی متیل دی سولفاید، آمیل مرکاپتان، دی نرمال پروپیل سولفاید، هگزیل مرکاپتان، دی نرمال بوتیل سولفاید و ترکیبات گوگردی سنگین ناشناخته.

اطلاعات استاندارد و مشخصات دی سولفید هایی با احتمال تشکیل بیشتر، در جدول شماره ۲ و نتایج آزمایشهای شناسایی کمی ترکیبات پسماند روغنی یا DSO پالایشگاه های دوم و سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی [2] در جدول شماره ۳ آورده شده است.

جدول شماره ۲. اطلاعات و مشخصات فیزیکی استاندارد دی سولفید های معروف [6] و [7] و [8] و [9] و [10] و [11] و [12]

Name	dimethyl disulfide	ethyl methyl disulfide	methyl propyl disulfide	diethyl disulfide	ethyl propyl disulfide	diisopropyl disulfide
IUPAC Name	Methyl disulfanyl methane	Methyl disulfanyl ethane	1-methyl disulfanyl propane	Ethyl disulfanyl ethane	1-ethyl disulfanyl propane	2-propan-2-yl disulfanyl propane
CAS Number	624-92-0	20333-39-5	2179-60-4	110-81-6	30453-31-7	4253-89-8
Molecular Weight	94.19982	108.22676	122.2537	122.2537	136.28064	150.30758
Formula	C2 H6 S2	C3 H8 S2	C4 H10 S2	C4 H10 S2	C5 H12 S2	C6 H14 S2
Solubility in water	3739 mg/L @ 25 °C	1055 mg/L @ 25 °C	358.7 mg/L @ 25 °C	358.7 mg/L @ 25 °C	120.3 mg/L @ 25 °C	53.32 mg/L @ 25 °C
ساختار ملکولی						
Specific Gravity	1.055 to 1.065 @ 20 °C	1.017 to 1.027 @ 20 °C	0.99 to 0.999 @ 25 °C	0.99 to 0.996 @ 25 °C	0.943 to 0.953 @ 25 °C	0.843 to 0.847 @ 25 °C
Boiling Point	109 to 110 °C @ 760 mm Hg	137 °C @ 760 mm Hg	69 to 71 °C @ 43 mm Hg	152 to 154 °C @ 760 mm Hg	176 to 180 °C @ 760 mm Hg	175 to 177 °C @ 760 mm Hg
Vapor Pressure	28.7 mm/Hg @ 25 °C	17.9 mm/Hg @ 25 °C	4.14 mm/Hg @ 25 °C	4.28 mm/Hg @ 25 °C	2.1 mm/Hg @ 25 °C	1.35 mm/Hg @ 25 °C
Flash Point	76 °F TCC (24.44 °C)	90 °F TCC (32.22 °C)	109 °F TCC (42.78 °C)	104 °F TCC (40 °C)	154 °F TCC (67.78 °C)	65 °F TCC (18.33 °C)

جدول شماره ۳. نتایج آزمایشهای شناسایی کمی ترکیبات پسماند روغنی یا DSO پالایشگاه های دوم و سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی [2]

Composition (W %)	DSO Ph. 2&3 (Second Refinery)	DSO Ph. 4&5 (Third Refinery)
Dimethyl DSO	8.32	10.38
Methyl ethyl DSO	39.66	39.32
Diethyl DSO	51.65	49.26
Other organic compounds	0.36	0.95
Caustic	0.0081	0.0045
Density (g/cm3)	1.0058	1.0097

با در نظر گرفتن نتایج آزمایش های انجام شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت بر روی نمونه گاز ترش ورودی، پس از حذف میعانات گازی، که از محل نمونه گیری SC10 واحد ۱۰۰ پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی گرفته شده [3] و [4] و میانگین گیری از آنها که به همراه اطلاعات اصلی در جدول زیر آورده شده و با مقایسه این اطلاعات و نتایج تقطیر (جدول شماره ۱) و نقاط جوش ترکیبات خالص (جدول شماره ۱) متوجه می شویم دی اتیل دی سولفید، اتیل متیل دی سولفید و دی متیل دی سولفید حدود ۹۰ تا ۹۵ درصد پسماند مورد بررسی را شامل می شوند که واکنش های تشکیل آنها در زیر آورده شده است:

4) $4\ CH_3SNa + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ CH_3SSCH_3 + 2\ NaOH$

۵) $4\ C_2H_5SNa + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ C_2H_5SSC_2H_5 + 2\ NaOH$

۶) $2\ C_2H_5SNa + 2\ CH_3SNa + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ C_2H_5SSCH_3 + 2\ NaOH$

جدول شماره ۴. نتایج آزمایشهای انجام شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت بر روی نمونه گاز ترش ورودی، پس از حذف میعانات گازی پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی [3] و [4] و میانگین آنها

	Composition	Test method	Sample 1 (ppm)	Sample 2 (ppm)	Average (ppm)
۱	Methyl mercaptan	ASTM 5504	32	39	35.5
۲	Ethyl mercaptan	ASTM 5504	140	154	147
۳	n-Propyl mercaptan	ASTM 5504	7	9	8
۴	Iso Propyl mercaptan	ASTM 5504	3	4	3.5
۵	Tert Buthyl mercaptan	ASTM 5504	46	45	45.5
۶	Iso Buthyl mercaptan	ASTM 5504	10	12	11
۷	n-Buthyl mercaptan	ASTM 5504	3	4	3.5

www.SID.ir

Archive of SID

تشکیل و حضور ترکیبات ناخواسته در محصول (ناخالصی های پسماند روغنی)

جهت تحلیل احتمالات تشکیل ترکیبات ناخواسته و آلوده شدن دی سولفید اویل تولیدی به آنها، لازم است فرآیند مورد استفاده را از نظر ناخالصی های همراه مواد اولیه و ... بررسی نمود.

الف: ناخالصی های همراه پروپان و بوتان

دی هیدروژن سولفید (H_2S) و دی اکسید کربن (CO_2) از مهمترین ترکیباتی هستند که در گاز ورودی پالایشگاه حضور داشته و مقادیری از آنها به همراه پروپان و بوتان تصفیه نشده به این فرآیند وارد می شوند. واکنش های زیر تشکیل ترکیبات ناخواسته از آنها را نشان می دهد.

واکنش های ناخواسته دی اکسید کربن (CO_2)

7) $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$
8) $H_2CO_3 + Co^{2+} \rightarrow CoCO_3\downarrow + 2\ H^+$
9) $3\ H_2CO_3 + 2\ Co^{3+} \rightarrow Co_2(CO_3)_3\downarrow + 6\ H^+$
10) $H_2CO_3 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2\ H_2O$

واکنش های ناخواسته دی هیدروژن سولفید (H_2S)

11) $H_2S + Co^{2+} \rightarrow CoS\downarrow + 2\ H^+$
12) $3\ H_2S + 2\ Co^{3+} \rightarrow Co_2S_3\downarrow + 6\ H^+$
13) $H_2S + 2\ NaOH \rightarrow Na_2S + 2\ H_2O$

تشکیل این ترکیبات باعث از دست رفتن مقداری از کاستیک و کاتالیست شده و در صورت عدم افزودن مقدار مصرف شده به سیستم، راندمان فرآیند را بشدت کاهش می دهند. این محصولات یا بصورت رسوب جامد در فازهای مایع و عمدتا فاز آبی معلق می مانند یا در فاز آبی محلولند. بنابراین با دادن زمان ماند مناسب، از پسماند روغنی جدا می شوند.

ب: ناخالصی های همراه هوا

بدلیل ویژگی های خاص منطقه عسلویه و مجاورت مجتمع های پتروشیمی با پالایشگاه های شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی، علاوه بر دی هیدروژن سولفید و دی اکسید کربن که واکنش های ناخواسته فوق را بوجود می آورند، گازهایی نظیر آمونیاک، فرمالین، هیدروکربن های آروماتیک، مونوکسید کربن، ازن و ... در هوا موجود هستند که بدلیل مقدار کم آنها قابل صرف نظر کردن می باشند.

ج: ناخالصی های همراه آب

بدلیل استفاده از آب خالص یون زدایی شده در فرآیند، احتمال نفوذ ناخالصی به سیستم و تشکیل ترکیبات مضر از راه آب تقریبا نزدیک به صفر است. این در حالیست که قطرات بسیار ریز محلول کاستیک می توانند بصورت امولسیون در پسماند روغنی برای مدتی معلق باقی بمانند.

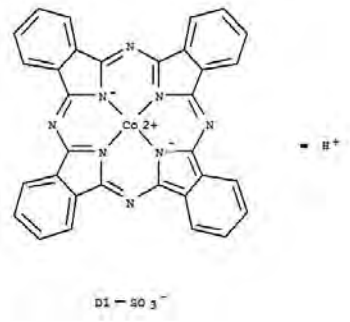
د: ناخالصی های همراه کاتالیست

کاتالیست رایج مورد استفاده در این فرآیند با نام شیمیایی "کبالت فتالوسیانین سولفونات" (cobalt phthalocyanine sulphonate) ($C_{32}H_{15}CoN_8O_3S.H$) بصورت آماده خریداری و به مقدار مشخص به سیستم تزریق می شود و در حالی که وجود ناخالصی قابل توجه در آن در صورت عدم سپری شدن تاریخ مصرف آن و نگهداری مناسب قبل از مصرف، تقریبا نزدیک به صفر است، خود بدلیل داشتن قسمت آلی (چربی دوست) در پسماند روغنی یا دی سولفید اویل تولیدی حل شده و آنرا آلوده می نماید، ضمن اینکه این انحلال باعث کاهش درصد کاتالیست در فاز آبی و نیاز به تزریق مداوم آن می شود. ساختار ملکولی این کاتالیست جهت استفاده در ذیل آورده شده است.

www.SID.ir

Archive of SID

شکل ۱- ساختار ملکولی "کبالت فتالوسیانین سولفونات"



با بررسی نتایج آنالیزهای انجام شده روی این پسماند و تطابق دیتاهای بدست آمده با مشخصات استاندارد درج شده در جدول شماره ۲، و با در نظر گرفتن واکنش های ناخواسته، نتایج زیر حاصل می گردد:

- عمده ناخالصی محلول در پساب روغنی، کاتالیست کبالت مورد استفاده در این فرآیند است که با توجه به احتمال سرطانزایی و سمی بودن، باید از آن جدا شود.
- روش تقطیر برای جداسازی مجموعه دی سولفید اویل از ناخالصی های آن مناسب است.
- ذرات جامد و قطرات ریز پسماند آبی موجود در این پسماند نیز باید از آن جدا شود.

روش پیشنهادی جدا و خالص سازی پسماند روغنی واحد مرکاپتان زدایی از پروپان و بوتان

مراحل زیر، روش پیشنهادی جدا و خالص سازی این پسماند روغنی را تقدیم می نماید.

۱. جمع آوری و نگهداری پسماند خام روغنی

در پالایشگاه های شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی مخزنی برای این منظور وجود دارد که اگر این پروژه در خارج از این مجموعه بخواهد انجام شود، باید مخزنی مشابه با ابعاد مورد نیاز طراحی و ساخته شود که امکان تخلیه تانکر حمل کننده را نیز داشته باشد. بدلیل آتشگیر بودن، این پسماند باید زیر جو نیتروژن نگهداری شود.

۲. شستشو با آب

این عمل باید توسط پاشش آب خالص یون زدایی شده در چند مرحله انجام شود، به صورتی که از شستشوی کامل و خروج آخرین قطرات قلیایی معلق اطمینان حاصل شود. در آزمایش های تحقیقاتی پروژه، این مرحله به کمک دکانتور و با همزدن شدید و در سه مرحله انجام شد که کانداکتیویته فاز آبی پس از هر مرحله جداسازی دقیق، کاهش قابل توجهی پیدا کرد و بیانگر حذف ناخالصی های غیر محلول در پسماند روغنی بود.

۳. جداسازی و دفع محلول آبی

خروجی مرحله شستشو با آب، به این جداکننده وارد و با در اختیار داشتن زمان ماند کافی، به دو فاز مجزا تفکیک می گردد.

در پایین فاز آبی قرار دارد که برای خنثی سازی، حذف یون های سنگین مضر برای محیط زیست و دفع مناسب از این مجموعه خارج می شود.

در بالا فاز روغنی قرار گرفته و به مرحله بعد ارسال می گردد.

۴. جدا سازی مجموعه دی سولفید اویل و ناخالصی ها

با در نظر گرفتن اطلاعات جداول شماره ۱ و ۲ و ۳ و مقایسه فشار بخار و نقطه جوش متفاوت ناخالصی ها و مجموعه دی سولفید اویل، می توان در یک برج تقطیر، آنها را از یکدیگر جدا کرد که این عمل را توسط تقطیر مرحله ای توسط این گروه در آزمایشگاه پالایشگاه

www.SID.ir

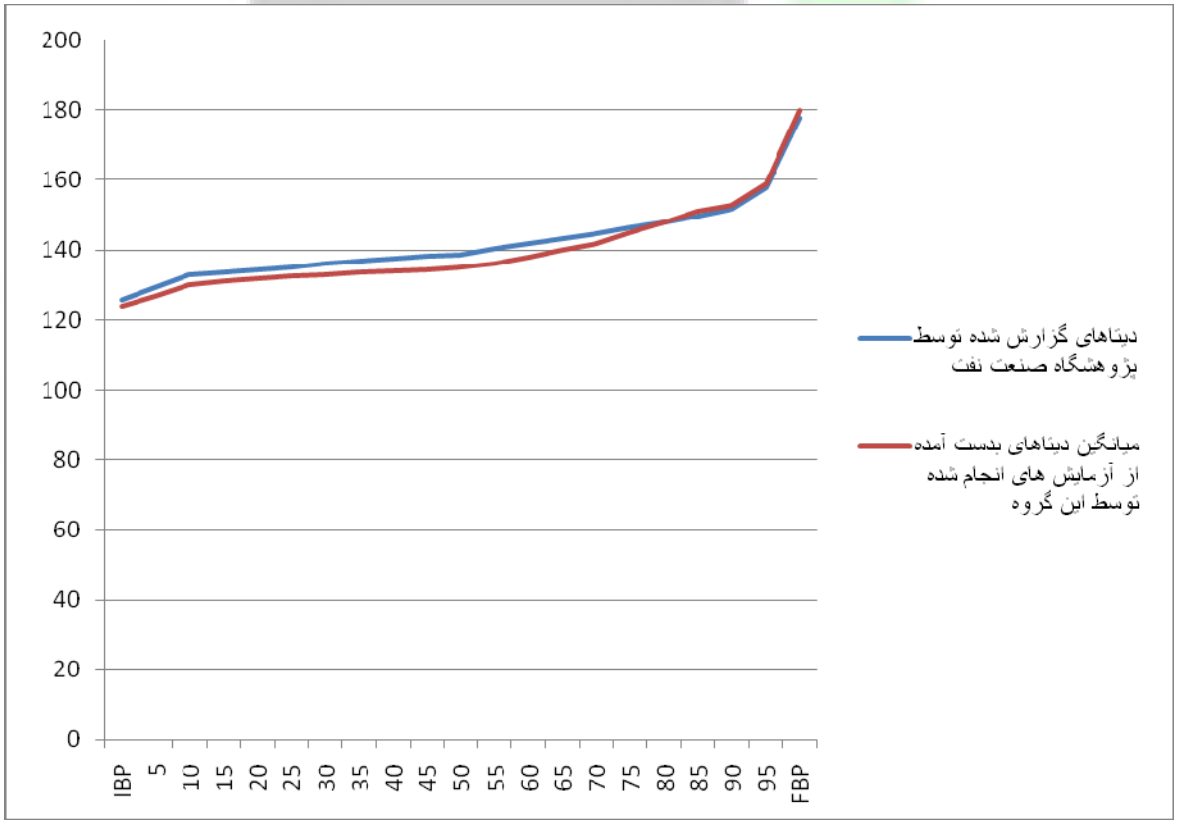
Archive of SID

سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی انجام شد و نتایجی شبیه آنچه از سوی آزمایشگاه پژوهشگاه صنعت نفت [1] و به درخواست این پالایشگاه گزارش شده بود، بدست آمد. البته با توجه به اینکه مجموعه دی سولفید اویل را به همراه مقداری مرکاپتان در ایستگاه های تقلیل فشار جهت بودار کردن گاز شهری تحت عنوان اودورانت (Odorant) مورد استفاده قرار می گیرند (فعلا بدلیل عدم تولید داخل این ماده، اودورانت مورد نیاز شرکت ملی گاز ایران از خارج از کشور وارد می گردد.) نیازی به جداسازی جزء به جزء آن نیست و کافیست مجموعه دی سولفید اویل از ناخالصی های مضر نظیر کاتالیست و سایر ترکیبات آلی فلزی و مرکاپتیدها جدا شود.

لازم به ذکر است که مقدار مجاز اودورانت در گاز طبیعی حدود 15ppm وزنی است و تزریق مجموعه دی سولفید اویل بدست آمده به تنهایی و یا همراه با سایر اودورانت ها، در صورت نشت گاز خطری برای انسان نداشته و به مقدار مورد نیاز تحریک کننده است. برای تحقیق این مورد ابتدا مقداری گاز طبیعی را ضمن عبور دادن از محلول کاستیک ۴ درصد بی بو و جمع آوری نموده و به مقدار حدود 15ppm وزنی از مجموعه دی سولفید اویل تصفیه شده توسط مراحل قبل را به آن افزودیم که توسط افراد مختلف شرکت کننده در یک تحقیق آماری، مشابه گاز شهری بودار شده توسط اودورانت، قابل تشخیص بود.

با توجه به دماهای بدست آمده در آزمایش برای درصدهای مختلف تقطیر این پسماند روغنی، مندرج در جدول شماره ۱ و نمودار شماره ۱، اگر دمای برج حدود ۱۶۰ درجه سانتیگراد تنظیم شود، تا حدود ۹۵ درصد از پسماند تقطیر و به محصول تبدیل می شود و ۵ درصد بقیه برای نگهداری و حذف فلزات سنگین و دفع ایمن باقی مانده روغنی، به قسمت مربوطه ارسال و سایر مراحل بر روی آن انجام می گردد. این فرآیند بصورت بسته ای یا مداوم قابل انجام است. در زیر میانگین نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده با نتایج گزارش شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت مقایسه شده است که تغییر عمده شیب در دمای حدود ۱۶۰ درجه سانتیگراد به وضوح قابل مشاهده است.

نمودار شماره ۱- نتایج آزمایش تقطیر پسماند روغنی ترسیم شده بر حسب درصد تقطیر در دماهای مربوطه



۵. نگهداری، بسته بندی و فروش دی سولفید اویل

اگر جداسازی در مرحله قبل به صورت تقطیر جزء به جزء انجام و برشهای مختلفی از دی سولفید تولید گردد، نیاز به مخازن متعددی برای نگهداری آنهاست. در این پروژه، تهیه مخلوط دی سولفید اویل جهت مصرف بعنوان اودورانت، هدف فرآیند است لذا در این قسمت به یک مخزن نگهداری با ظرفیتی مشابه مخزن اولیه نیاز است. در کنار مخزن نگهداری باید یک سیستم پرکننده بشکه ۲۲۰ لیتری نیز نصب گردد تا برای انتقال به ایستگاه های تقلیل فشار گاز طبیعی و مصرف در دستگاه اودورایزر بسته بندی گردد.

www.SID.ir

Archive of SID

در تحقیقات دیگری که در پژوهشگاه صنعت نفت در حال انجام می باشد، فرآیندی جهت شیرین سازی کاندنسیت و تهیه مرکاپتان به عنوان محصول فرعی پیشنهاد شده است که در صورت به انجام رسیدن آن، مرکاپتان های تولیدی آن واحد و مخلوط دی سولفید اویل تولید شده در این فرآیند را می توان با یکدیگر به مقدار مناسب میکس کرده و اودورانتی با کیفیت برای مصرف داخلی یا صادرات تولید نمود و از طرفی مشکل دفع آن نیز برطرف می گردد.

۶. نگهداری و دفع باقی مانده روغنی

کمتر از پنج درصد از کل پسماند روغنی ورودی به این سیستم، به مایعی قیر مانند تبدیل می گردد که پس از جداسازی فلزات مضر، قابل افزودن قیر و استفاده در آسفالت است. به هر حال، مخزن مناسبی جهت نگهداری آن باید در نظر گرفته شود.

چون در دمای برج که حدود ۱۶۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است، عمده کاتالیست موجود در پسماند روغنی خام تجزیه می شود، برای جداسازی کبالت و سایر فلزات، از شستشوی سه مرحله ای با اسید سولفوریک ۵ درصد در یک دکانتور شیشه ای استفاده شد که از نظر استوکیومتری حدود ۹۴ درصد آنها از باقیمانده پسماند حذف گردید

در تحقیقی دیگر، جداسازی کامل کبالت موجود در پسماندهای واحدهای شیرین سازی پروپان و بوتان بدلیل مشکلات زیست محیطی و اثرات سوئی که بر بدن انسان می گذارد و در مراحل تکمیلی آن، تهیه مجدد کاتالیست "کبالت فتالوسیانین سولفونات" از کبالت بازیافتی هدف گذاری شده و در حال انجام آن هستیم.

نتیجه گیری:

عطف به مستندات، آزمایش ها و مطالب ارائه شده، حدود ۹۵ درصد از کل دی سولفیدهای موجود در پسماند روغنی واحدهای شیرین سازی پروپان و بوتان پالایشگاه های گاز را می توان بکمک روش ارائه شده از ناخالصی ها و سایر ترکیبات سنگینتر جدا نموده و به عنوان بخشی از اودورانت مورد نیاز در ایستگاه های تقلیل فشار گاز طبیعی شرکت ملی گاز ایران به استفاده رساند و از آلودگی محیط زیست در اثر سوزاندن آن جلوگیری نمود.

در ضمن با حذف فلزات سنگین نظیر کبالت، که از طریق کاتالیست وارد این پسماند روغنی می شود، از اثرات منفی آن بر بدن انسان و حیوانات [13] (از طریق تماس مستقیم یا ورود آن به دریا و مصرف آبزیان و ...) و محیط زیست جلوگیری و در گامی مهم تر به تولید مجدد کاتالیست "کبالت فتالوسیانین سولفونات" پرداخت.

www.SID.ir

Archive of SID

ضمائم:

ضمیمه شماره [1]. نتیجه آزمایشات انجام شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت
بر روی نمونه پسماند روغنی پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی

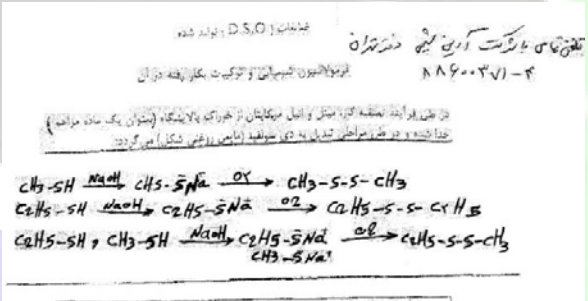
جناب آقای صارمی
مدیرعامل محترم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی
شرکت ملی گاز ایران

موضوع : ارسال نتایج آزمایش

No.	Test Name		Test Method	Result
1	Density @ 25°C	g/ml	ASTM D4052	1.0103
2	Colour (Saybolt)		ASTM D156	<-16
3	Flash Point	°C	IP 170	15
4	Water Content max%	%	ASTM D1533	0.20
5	Distillation Range at 760 mmHg		ASTM D86	
	IBP	°C		126
	10% Vol	°C		133
	50% Vol	°C		139
	90% Vol	°C		152
	95% Vol	°C		158
	FBP	°C		178

من ا... التوفیق
محمد تیموری
رییس پژوهشکده پالایش نفت

ضمیمه شماره [2]. نتیجه آزمایشات انجام شده توسط شرکت آرین شیمی
بر روی نمونه پسماند روغنی پالایشگاه های دوم وسوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی



$CH_3-SH \xrightarrow{NaOH} CH_3-SNa \xrightarrow{ox} CH_3-S-S-CH_3$

$C_2H_5-SH \xrightarrow{NaOH} C_2H_5-SNa \xrightarrow{O_2} C_2H_5-S-S-C_2H_5$

$C_2H_5-SH + CH_3-SH \xrightarrow{NaOH} C_2H_5-SNa + CH_3-SNa \xrightarrow{ox} C_2H_5-S-S-CH_3$

Composition (wt %)	DSO Ph#2&3	DSO Ph#4&5
Dimethyl DSO	8.32	10.38
Methyl Ethyl DSO	39.66	39.32
Diethyl DSO	51.65	49.26
Other Organic Compl.	0.36	0.85
Caustic	0.0081	0.0045
Density (gr/cm3)	1.0056	1.0097

ANALYSES & METHODS			RESULTS
SPECIFIC GRAVITY @ 60/60 °F		ASTM D - 1298	1.023
FLASH POINT	°C	ASTM D - 92	R.T.
TOTAL SULPHUR		ASTM D - 4294	33.5
COPPER CORROSION 3HRP @ 100 °C		ASTM D - 130	4b
VISCOSITY KINEMATIC @ 100 °F	CST	ASTM D - 445	0.67
POUR POINT	C	ASTM D - 97	<-30
COLOUR		VISUAL	Blue
CARBON RESIDUE	%wt	ASTM D - 524	Trace
ASH CONTENT	%wt	ASTM D - 482	Trace
DISTILLATION : (IBP)	C	ASTM D - 86	122
10 %			130
20%			132
30%			133
40%			134
50%			135
60%			

ضمیمه شماره [3]. نتیجه آزمایشات انجام شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت بر روی نمونه گاز ترش ورودی، پس از حذف میعانات گازی گرفته شده از محل نمونه گیری SC10 واحد ۱۰۰ پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی به شماره نامه ۱۱۲۹۲۳۹

www.SID.ir

Archive of SID

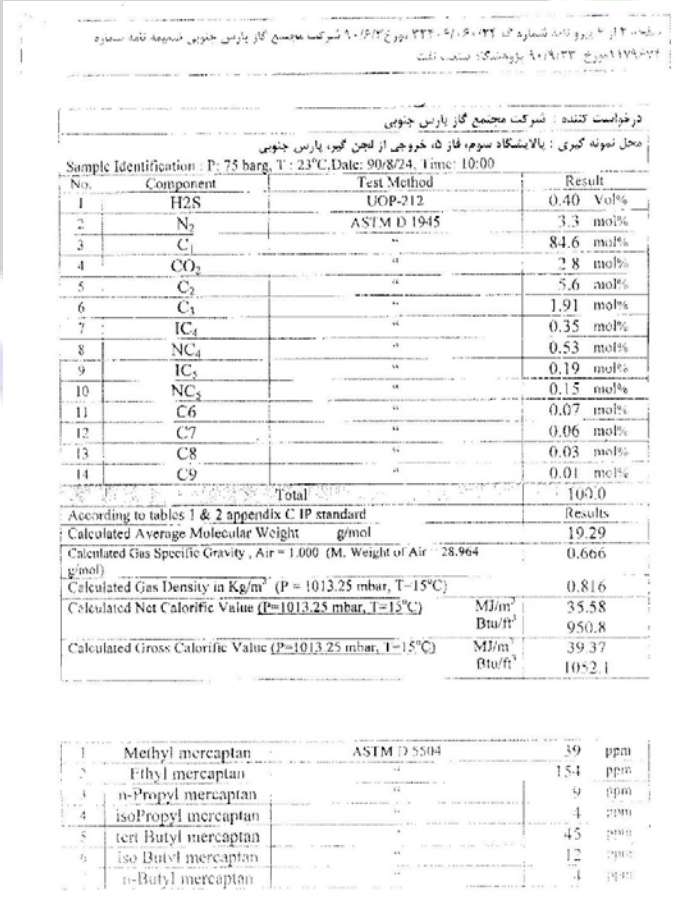
درخواست کننده : شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی

محل نمونه گیری : sludge catcher outlet, phase 4,5

Sample Identification : P: 75.8 barg, T : 22.5°C,Date: 90/5/1, Time: 10:00

No.	Component	Test Method	Result
1	H_2S	UOP-212	0.33 mol%
2	N_2	ASTM D 1945	3.5 mol%
3	C_1	"	85.1 mol%
4	CO_2	"	2.3 mol%
5	C_2	"	5.3 mol%
6	C_3	"	1.91 mol%
7	IC_4	"	0.42 mol%
8	NC_4	"	0.65 mol%
9	IC_5	"	0.21 mol%
10	NC_5	"	0.17 mol%
11	C6	"	0.06 mol%
12	C7	"	0.04 mol%
13	C8	"	0.01
Total			100.0
According to tables 1 & 2 appendix C IP standard			Results
Calculated Average Molecular Weight g/mol			19.18
Calculated Gas Specific Gravity , Air = 1.000 (M. Weight of Air = 28.964 g/mol)			0.662
Calculated Gas Density in Kg/m^3 (P = 1013.25 mbar, T=15°C)			0.811
Calculated Net Calorific Value (P=1013.25 mbar, T=15°C)		MJ/m^3 / Btu/ft^3	35.72 / 954.6
Calculated Gross Calorific Value (P=1013.25 mbar, T=15°C)		MJ/m^3 / Btu/ft^3	39.53 / 1056.3

ضمیمه شماره [۴]. نتیجه آزمایشات انجام شده توسط پژوهشگاه صنعت نفت بر روی نمونه گاز ترش ورودی، پس از حذف میعانات گازی گرفته شده از محل نمونه گیری SC10 واحد ۱۰۰ پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی به شماره نامه ۱۱۷۹۶۷۴



درخواست کننده : شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی

محل نمونه گیری : پالایشگاه سوم، فاز ۵، خروجی از لجن گیر، پارس جنوبی

Sample Identification : P: 75 barg, T : 23°C,Date: 90/8/24, Time: 10:00

No.	Component	Test Method	Result
1	H_2S	UOP-212	0.40 Vol%
2	N_2	ASTM D 1945	3.3 mol%
3	C_1	"	84.6 mol%
4	CO_2	"	2.8 mol%
5	C_2	"	5.6 mol%
6	C_3	"	1.91 mol%
7	IC_4	"	0.35 mol%
8	NC_4	"	0.53 mol%
9	IC_5	"	0.19 mol%
10	NC_5	"	0.15 mol%
11	C6	"	0.07 mol%
12	C7	"	0.06 mol%
13	C8	"	0.03 mol%
14	C9	"	0.01 mol%
Total			100.0
According to tables 1 & 2 appendix C IP standard			Results
Calculated Average Molecular Weight g/mol			19.29
Calculated Gas Specific Gravity , Air = 1.000 (M. Weight of Air = 28.964 g/mol)			0.666
Calculated Gas Density in Kg/m^3 (P = 1013.25 mbar, T=15°C)			0.816
Calculated Net Calorific Value (P=1013.25 mbar, T=15°C)		MJ/m^3 / Btu/ft^3	35.58 / 950.8
Calculated Gross Calorific Value (P=1013.25 mbar, T=15°C)		MJ/m^3 / Btu/ft^3	39.37 / 1052.1

1	Methyl mercaptan	ASTM D 5504	39	ppm
2	Ethyl mercaptan	"	154	ppm
3	n-Propyl mercaptan	"	9	ppm
4	isoPropyl mercaptan	"	4	ppm
5	tert Butyl mercaptan	"	45	ppm
6	iso Butyl mercaptan	"	12	ppm
7	n-Butyl mercaptan	"	4	ppm

ضمیمه شماره [5]. نتایج آزمایش بررسی اثرات کبالت بر موش و خرگوش موجود در وبلاگ بهداشت حرفه ای ساوه

www.SID.ir

Archive of SID

Organism	Test Type	Route	Reported Dose (Normalized Dose)	Effect	Source
rabbit	LD	skin	> 2gm/kg (2000mg/kg)	BEHAVIORAL: MUSCLE WEAKNESS SKIN AND APPENDAGES (SKIN): "DERMATITIS, OTHER: AFTER SYSTEMIC EXPOSURE"	National Technical Information Service. Vol. OTS0535983,
rat	LD50	oral	3600mg/kg (3600mg/kg)	GASTROINTESTINAL: OTHER CHANGES LIVER: OTHER CHANGES KIDNEY, URETER, AND BLADDER: OTHER CHANGES	National Technical Information Service. Vol. OTS0535983,

تقدیر و تشکر:

در اینجا بر خود لازم می دانیم از مدیران، کارشناسان و پرسنل محترم پالایشگاه سوم شرکت مجتمع گاز پارس جنوبی علی الخصوص مدیریت پالایشگاه جناب آقای مهندس ایرج خرم دل و مدیریت عملیات جناب آقای مهندس پیمان قصور و سرپرست واحدهای جانبی جناب آقای مهندس محسن عطارزاده و سرپرست واحدهای بهره برداری جناب آقای مهندس عبدالرضا علیزاده و سرپرست شیفت 'C جناب آقای مهندس موسی عبادی نژاد و مدیریت آزمایشگاه جناب آقای مهندس داریوش مجرد و مسئول تحقیق و توسعه سرکار خانم عالم برکت و مدیران، کارشناسان و پرسنل محترم پالایشگاه فجر جم و شرکت عملیات غیر صنعتی گاز ایران و مدیریت، اعضای هیئت علمی، کارشناسان و پرسنل دانشگاه پیام نور واحد کنگان که ما را در انجام این تحقیق و فراهم نمودن امکانات و اطلاعات فنی مورد نیاز یاری نمودند تشکر و قدردانی نماییم.

مراجع:

[6]. Robert H. Perry / Consultant – Cecil H. Chilton / Section 3 –Physical and chemical data - Chemical engineers' handbook - fifth edition
[7]. ASTM test methods
[8]. MERCK chemical company - Chemicals & Reagents Catalog 2002 - MERCK KGaA, Darmstadt, Germany
[9]. Carlo Erba Reagenti catalogue - Reagent and chemicals products - Via G. Winckelmann, 1 - 20146 Milano – Italy
[10]. Applichem chemical company - General Catalog - 2003.2005 – Ottoweg 10 b - D-64291 Darmstadt, Germany
[11]. Gessner g. Hawley / Revised by - The Condensed Chemical dictionary - tenth edition
[12] WebPages:
http://www.favidetci.org/index.php?option=com_content&view=article&id=٧٤&Itemid=٣٤&lang=en
http://www.merichem.com/services/chemical_products/index.php
[13]. وبلاگ بهداشت حرفه ای ساوه

واژه نامه:

برن پیت = Burn pit
پسماند روغنی = Oily waste
دی اکسید کربن = CO_2
دی سولفید اویل = DSO
دی هیدروژن سولفید = H_2S
سدیم مرکاپتید = RSNa
کاستیک ضایعاتی = Waste caustic
کبالت فتالوسیانین سولفونات = (Cobalt phthalocyanine sulphonate) $(C_{32}H_{15}CoN_8O_3S.H)$
مراکس = Merox
مرکاپتان ها = RSH

www.SID.ir