ЕКОЛОГІЯ

УДК 574.63:665.664 **DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2019.86.1.74**

РЕАГЕНТНА ОЧИСТКА ПРОМИВНИХ ВОД НАФТИ

Хоботова Е.Б., Даценко В.В.,
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. *У роботі розглянуто процес очищення промивних вод нафти від хлорид-іонів до норм технологічного процесу, що містить хімічне осадження хлорид-іонів аргентум нітратом $AgNO_3$ з наступною регенерацією реагенту-осаджувача. Визначені основні параметри процесу та оптимізовані його стадії.*

Ключові слова*: промивні води нафти, реагентна очистка, хлорид-іони.*

Вступ

З кожним роком обсяги світового промислового виробництва з переробці нафти збільшуються [1, 2]. Промислова обробка нафти полягає в її знесолюванні та зневодненні [3–5]. Установлено, що після попереднього знесолювання сирої нафти якість нафтопродуктів значно зростає, а експлуатація технологічних нафтопереробних установок збільшується. Так, у процесі обробки нафти методом кавітації промивні води поступово збагачуються іонами хлору. Концентрація іонів хлору за цим методом підвищується до 70 разів порівняно з допустимими кількостями 2–5 мг/л [6].

Зазвичай нафта, яка поступає на нафтопереробні заводи, містить від 9 до 570 мг/л хлористих солей [4]. Часом вміст цих домішок буває набагато вищим. Їх присутність зумовлює утворення хлоридної кислоти в подальших технологічних стадіях термічної обробки нафти. Пари HCl знижують продуктивність виходу нафтопродуктів, порушують режим роботи нафтопереробних установок, знижують калорійність і якість нафтових палив, викликають корозію апаратури нафтопереробних установок. Крім того, повітря робочої зони забруднюється токсичною сполукою HCl, що є негативним чинником для здоров'я людей, які працюють на підприємстві, викликає корозію технологічного устаткування та істотно погіршує умови праці.

Крім того, на нафтопереробних підприємствах через відсутність замкнутого водоспоживання поширена практика скидання великих об'ємів стічних вод унаслідок процесу переробки в промислову каналізацію [1]. Скидання неочищених стічних вод, забруднених вихідною сировиною усілякими неорганічними й органічними речовинами, у промсток завдає великий збиток навколишньому середовищу.

Аналіз публікацій

У літературі описуються різні способи очищення стічних вод [7–9]. Порівняння ефективності методів очищення промивних вод наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Порівняння ефективності методів очищення промивних вод

Методи очищення	Компоненти промивної води нафти								Обладнання
	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	
	Вміст, мг/л								
	83,0	0,1	14,0	3,7	58,0	53,0	1,8	110,0	
	Ступінь очищення, %								
Термічний	95	–	92	–	–	–	–	32	складне
Електричний	–	96	–	–	–	96	92	54	складне, коштовне
Реагентний	98	96	98	98	96	98	97	98	просте, дешеве

З наведених даних табл. 1 видно, що запропоновані способи дозволяють ефективно знесолювати промивні води, однак мають значні недоліки: термічні методи визначаються високими капітальними й експлуатаційними витратами; механічні – мають до-

сить просте обладнання, але не є ефективними для знесолювання води; електричні та електролітичні – не є рентабельними; реагентні хімічні методи – є дешевими, доступними та дозволяють практично повністю знесолювати воду.

Після аналізу наявних методів знесолювання промивних вод [7–9] зароблено висновок, що реагентний метод осадження є найефективнішим, так як дозволяє очищення хлоридвміщувальних вод на рівні міліграмових концентрацій і має ступінь очищення промивних вод нафти від хлорид-іонів 98 %.

Мета і постановка завдання

Мета роботи: очистка промивних вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів. Завдання роботи: визначити основні параметри процесу реагентної очистки промивних вод нафти від хлорид-іонів та провести оптимізацію його стадій.

Матеріали й методи дослідження

Іони хлору в періодично відібраних пробах вод визначали методом потенціометрії з використанням робочого хлор-селективного електрода та хлор-срібного електрода порівняння.

Контроль вмісту іонів срібла в розчині після осадження іонів хлору проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» за умови довжини хвилі λ = 328,1 нм; щілина = 0,1 нм; J = 10 мА.

Ідентифікацію сполук осаду після осадження здійснювали рентгенографічним методом на порошковому дифрактометрі «Simens D – 500» у мідному випромінюванні з нікелевим фільтром. Мінералогічний склад окремих гранулометричних фракцій визначався за допомогою рентгенофазового аналізу, виконаного на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором. Використано приблизно по 0,5 см^3 кожного зразку. Указаний об’єм зразків ретельно розтирали й перемішували в алундовій ступці протягом 20 хв, після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету с робочим об’ємом 2×1×0,1 мм^3 для регістрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 120°$ з кроком 0,02° і часом накопичення 30 с у кожній точці. Первинний пошук фаз зроблений за картотекою PDF-1 [10], після чого виконаний розрахунок рентгенограма за методом Рітвельда з використанням програми FullProf [11].

Морфологічні особливості поверхні осаду після осадження вивчені відповідно до методу електронно-зондового мікроаналізу (ЕРМА) на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV із системою рентгенівського мікроаналізу INCA. Збільшення поверхні зразків відбувалося в межах 1000–20000.

Виміри кислотності води проводили вимірювальним пристроєм pH-метр – мілівольтметр, який містить твердофазний селективний електрод і модифікований електрод порівняння в поліпропіленових корпусах. Тривалість одиничного виміру становила 1–2 с.

Як об’єкт роботи обрані промивні води кавітаційної обробки нафти (pH = 7,53), склад яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Показники контролю промивних вод нафти

Іонний склад	Концентрація, мг/л
Натрій + калій	226
Кальцій	106
Магній	30
Хлориди	241
Сульфати	269
Гідрокарбонати	268
Силікати	24

Результати та їх обговорення

Для видалення хлорид-іонів з промивних вод нафти обрано реагентний метод осадження. Реагентом-осаджувачем використано аргентум нітрат $AgNO_3$, який осаджує іони Cl^- у вигляді малорозчинної та малотоксичної сполуки.

На початку роботи були визначені основні параметри процесу реагентної очистки промивних вод нафти від хлорид-іонів:

- кількість реагенту-осаджувача $AgNO_3$ щодо кількості наявних хлорид-іонів на стадії осадження;
- час кип’ятіння суспензії AgCl; об’ємні співвідношення промивної води, що декантується, і осаду AgCl на стадії їх розділення;
- кількість лугу NaOH, необхідного для обробки розчину, що залишився після декантації, з осадом аргентум хлориду AgCl;
- об’ємні співвідношення лужного розчину, що декантується, і осаду, що утворився, на стадії їх розділення;
- об’єми води, необхідної для промивання осаду;

- об'єми концентрованої азотної кислоти HNO_3 на стадії розчинення отриманого осаду.

Реагент-осаджувач $AgNO_3$ використовували в надмірній кількості, що перевищує стехіометричну в 1,05 раза. Оптимальну кількість $AgNO_3$ вибрано на підставі експериментальних даних, її обґрунтування полягає в такому

– зменшення співвідношення «Cl^--іони : $AgNO_3$» = 1:1,05 спричинить додаткове зниження концентрації хлорид-іонів, що є недоцільним за технологією процесу;

– перевищення кількості реагенту-осаджувача робить спосіб неекономічним, оскільки веде до його подорожчання.

Реакцію осадження проводили в нейтральному середовищі за умови значення pH 6–7 з припущенням, що в розчині проходить така хімічна реакція:

$$Cl^- + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NO_3^-. \qquad (1)$$

Осад утворюється у вигляді суспензії. Для отримання низькодисперсного осаду суспензію кип'ятять протягом 15–30 хв. Коли фільтрат стає прозорим, а осад набуває темно-коричневого кольору, кип'ятіння припиняють, а розчин відстоюють 30–60 хв. Після чого 3/4 об'єму фільтрату декантують і аналізують на вміст іонів хлору.

Аналіз фільтрату на вміст іонів хлору показав, що концентрація хлорид-іонів у ньому становить C_{Cl^-} = 5 мг/л. Технологічний процес кавітаційної обробки нафти передбачає вміст іонів Cl^- не вищий ніж 5 мг/л. Тому зазначений вміст іонів хлору в розчині повністю задовольняє всім вимогам процесу обробки нафти, тому промивна вода знову може бути повернена в технологічний цикл.

Для підвищення економічності розробленого способу очищення промивних вод нафти подальший етап роботи полягав у регенерації срібла та поверненні його у вигляді розчину-осаджувача $AgNO_3$ у технологічний цикл.

Після осадження хлорид-іонів і кип'ятіння утворений осад ставав чорно-коричневого кольору з укрупненими конгломератами частинок (рис. 1).

Однак відомо, що осад арґентум хлориду повинен бути білого кольору. Для з'ясування цієї обставини було встановлено елементний склад зразка осаду (табл. 3) та проведено його рентгенофазовий аналіз (рис. 2).

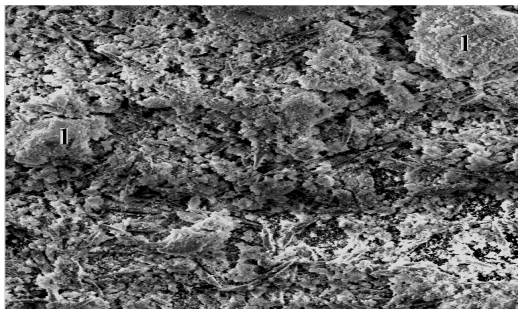

Рис. 1. Мікрофотографії поверхні частинок отриманого осаду

Таблиця 3 – Елементний склад зразка осаду

Елемент	Масова частка, %
C	13,69
K	14,92
Cl	16,86
Ca	8,01
Ag	46,52

Результати рентгенівського мікроаналізу INCA на скануальному електронному мікроскопі JSM-6390 LV (рис. 2) показали, що в зразку міститься арґентум хлорид AgCl з помітною домішкою кальцій карбонату в двох модифікаціях: кальцит і арагоніт.

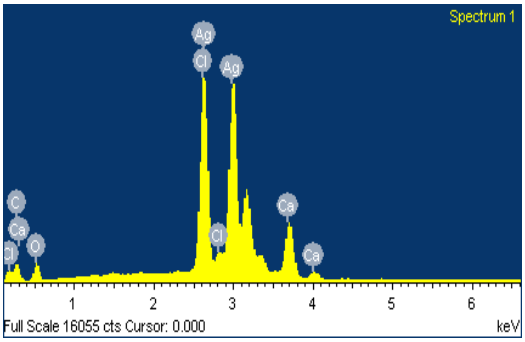

Рис. 2. Результати рентгенівського мікроаналізу на скануальному електронному мікроскопі

Перевірка решти можливих сполук з обмеженням елементного складу відповідно до результатів елементного аналізу дала негативний результат. Розрахунок вмісту фаз у зразку методом Рітвельда дозволив визначити, що ваговий вміст арґентум хлориду AgCl становить 76,8(6) %, арагоніту $CaCO_3$ у вигляді ромбічних призм – 11,1(5) %, кальциту $CaCO_3$ у вигляді тригональних кришталів – 12,1(4) %. Спостерігається явна невідповідність між результатами елементного й рентгенофазового аналізу за вмістом вуглецю у зразку. Це можна пояснити на-

явністю у зразку аморфного вуглецю, який не дає дифракційної картини, тому не визначається методом рентгенофазового аналізу. Можна також відмітити, що арґентум хлорид, арагоніт та кальцит – речовини безбарвні (білі, у вигляді порошку), тоді як досліджений зразок мав чорно-коричневий колір, що є додатковим свідченням наявності у зразку аморфного вуглецю. Ґрунтуючись на висловлених вище результатах, подальший хід експерименту полягав у перетворенні малорозчинного в мінеральних кислотах (у концентрованій азотній кислоті) арґентум хлориду в добре розчинну сполуку Ag_2O за рівнянням реакції

$$2AgCl\downarrow + NaOH \rightarrow Ag_2O + \ldots. \quad (2)$$

Для цього до залишеної після декантації 1/4 частини розчину з осадом порційно додавали твердий луг NaOH. Спочатку луг додавали у співвідношенні 1:10 і кип'ятили протягом 5–10 хв до моменту його повного розчинення. Для перевірки розчинності осаду проводили відбір – 0,02 г осаду промивали невеликою кількістю води й додавали концентровану нітратну кислоту. Якщо осад не розчинявся, то до розчину з осадом ще додавали сухий луг NaOH у співвідношенні 1:2 і кип'ятили. Порційні додавання лугу проводили до моменту, коли узята проба осаду повністю розчинялася в нітратній кислоті. Після цього 9/10 об'єму фільтрату, що містить луг NaOH, декантували в окрему ємність і зберігали для повторного використання. Залишену після декантації 1/10 частину розчину з осадом промивали водою до зниження значення pH 7,5–8,5. Промитий осад розчиняли в концентрованій нітратній кислоті HNO_3 за умови співвідношення 1:1,05. Після чого розчин початкового реагенту-осаджувача, що утворився, з подальшою концентрацією може бути застосований у технологічному процесі очищення вод кавітаційної обробки нафти.

Висновки

На підставі проведених експериментальних досліджень процесу очистки промивних вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів зроблені такі висновки:

– показано, що серед різних методів очищення промивних вод нафти від хлорид-іонів більш ефективним методом є реагентний спосіб осадження, який дозволяє знизити їх вміст у 48,2 раза;

– визначені основні параметри процесу реагентної очистки промивних вод нафти від хлорид-іонів, який містить хімічне осадження іонів хлору арґентум нітратом $AgNO_3$ з подальшою регенерацією реагенту-осаджувача;

– оптимізовано всі стадії очистки промивних вод нафти та регенерації реагенту-осаджувача.

Розглянутий у роботі процес очищення вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів, що містить хімічне осадження хлорид-іонів арґентум нітратом $AgNO_3$ з подальшою регенерацією реагенту-осаджувача, може бути використаний на підприємствах газонафтодобувної та нафтопереробної промисловостей.

Література

1. Ващенко В.В. Аналіз ринку нафти та нафтопродуктів в Україні. *Землеустрій, кадастр і моніторинг земель*. 2018. № 3. С. 86–93. doi: http://dx.doi.org/10.31548/zemleustriy2018.03.10
2. Енергетична стратегія України до 2030 року [Електронний ресурс]. URL: http://mpe.kmu.gov.ua.
3. Бойченко С.В., Пузік О.Г., Топільницький П.І., Черняк Л.М., Романчук В.В., Бабатунд О., Лейда К. Оцінка екологічного впливу нафтопереробного підприємства на навколишнє середовище. *Енергетика: економіка, технології, екологія*. 2016. № 4. С. 109–122.
4. Бойченко С., Лейда К., Матейчик В., Топільницький П. Проблеми хімотології. Теорія та практика використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: монографія / за заг. ред. проф. С. Бойченко. Київ: Центр навчальної літератури, 2017. 452 с.
5. Голич Ю.В., Бойченко С.В., Топільницький П.І., Романчук В.В. Залежність зневоднення нафт від їх фізико-хімічної характеристики. *Нафтогазова галузь України*. 2015. № 1. С. 25–30.
6. Лаврова І.О., Аммар В.С. Дослідження впливу технологічних факторів на ефективність процесу кавітаційної обробки нафтопродуктів. *Східно-Європейський журнал передових технологій*. Харків: Технологічний центр, 2013. 6/6 (66). С. 47–51.
7. Запольский А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М.. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. Київ: Лібра, 2000. 552 с.
8. Gitis V., Hankins N. Water treatment chemicals: Trends and challenges. *Journal of Water Process Engineering*. 2018. Vol. 25. P. 34–38. doi: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.003
9. Спосіб очистки вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів Cl^-: пат. на корисну модель Україна: МПК51 C02F 1/100. № 41194; заявл.

08.12.2008; опубл. 12.05.09; Бюл. № 9. 4 с.
10. JCPDS PDF-1 File. *International Committee for Diffraction Data, release 1994*. PA, USA.
11. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. Full Prof.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter*. (May-August) Summer 1998. № 20.

References

1. Vaschenko, V.V. (2018). AnalIz rinku nafti ta naftoproduktIv v UkraYinI [Analyze market naphtha and naftoproduktov in Ukraine] *ZemleustrIy, kadastr I monItoring zemel*, 3, 86-93. doi: http://dx.doi.org/10.31548/zemleustriy2018.03.10 [in Ukrainian]
2. Energetichna strategIya UkraYini do 2030 roku [Elektronniy resurs]. – Rezhim dostupu do resursu: http://mpe.kmu.gov.ua. [in Ukrainian]
3. Boychenko, S.V., PuzIk, O.G., TopIlnitskiy, P.I., Chernyak, L.M., Romanchuk, V.V., Babatund, O., Leyda, K. (2016). OtsInka ekologIchnogo vplivu naftopererobnogo pIdpriEmstva na navkolishnE seredovische [Assessment of the environmental impact of the oil refinery on the environment] *Energetika: ekonomIka, tehnologIYi, ekologIya*, 4, 109–122. [in Ukrainian]
4. Boychenko, S., Leyda, K., Mateychik, V., TopIlnitskiy, P. (2017). Problemi hImotologIYi. TeorIya ta praktika vikoristannya traditsIynih I alternativnih palivno-mastilnih materIalIv: MonografIya [Problems of chemotology. Theory and practice of using traditional and alternative fuel and lubricants: Monograph]. Kyiv: Tsentr uchbovoYi lIteraturi. [in Ukrainian]
5. Golich. Yu.V., Boychenko, S.V., TopIlnitskiy, P.I., Romanchuk, V.V. (2015). ZalezhnIst znevodnennya naft vId Yih fIziko-hImIchnoYi harakteristiki. [Dependence of dehydration of oil on their physical and chemical characteristics]. *Naftogazova galuz UkraYini,* 1, 25–30. [in Ukrainian]
6. Ammar, V. SaId, Lavrova, I. O. (2013). DoslIdzhennya vplivu tehnologIchnih faktorIv na efektivnIst protsesu kavItatsIynoYi obrobki naftoproduktIv [Investigation of the influence of technological factors on the efficiency of the process of cavitation treatment of petroleum products]. *ShIdno-Evropeyskiy zhurnal peredovih tehnologIy*, 6/6 (66), 47–51. [in Ukrainian]
7. Zapolskiy, A.K., MIshkova-Klimenko, N.A. (2000). FIziko-hImIchnI osnovi tehnologIYi ochischennya stIchnih vod [Physico-chemical bases of sewage treatment technology]. Kyiv: LIbra. [in Ukrainian]
8. Gitis, V., Hankins, N. (2018). Water treatment chemicals: Trends and challenges. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 34–38. doi: https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.003
9. Hobotova, E.B., Datsenko, V.V., Kozakov, V.M. Patent na korisnu model 41194. SposIb ochistki vod kavItatsIynoYi obrobki nafti vId hlorid-IonIv Cl^- [A method for purifying water from cavitation treatment of petroleum from chloride ions Cl^-], 9, 12.05.09. [in Ukrainian]
10. JCPDS PDF-1 File (1994). *International Committee for Diffraction Data, release*, *PA, USA*.
11. Rodriguez-Carvajal, J., Roisnel, T. (1998) Full Prof.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. *Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No. 20 (May-August) Summer*.

Хоботова Еліна Борисівна, д.х.н., проф.,
Даценко Віта Василівна, к.х.н., доцент, кафедра технології дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Я. Мудрого, 25, тел. (057)7073652, chemistry@khadi.kharkov.ua.

Реагентная очистка промывных вод нефти

Аннотация. *В работе рассмотрен процесс очистки промывных вод нефти от хлорид-ионов до норм технологического процесса, который включает химическое осаждение хлорид-ионов аргентум нитратом $AgNO_3$ с последующей регенерацией реагента-осадителя. Определены основные параметры процесса и оптимизированы его стадии.*

Ключевые слова*: промывные воды нефти, реагентная очистка, хлорид-ионы.*

Хоботова Элина Борисовна, д.х.н., проф., **Даценко Вита Васильевна**, к.х.н., доцент, кафедра технологии дорожно-строительных материалов и химии, Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, 61002, Украина, г. Харков, ул. Я. Мудрого, 25, тел. (057)7073652, chemistry@khadi.kharkov.ua.

Reagent cleaning of oil washing water

Abstract. *Problem. The volumes of the oil production are growing year by year. The industrial processing of oil lies in its dehydration and demineralization. When treating oil by the method of cavitation, flashing water get enriched by chloride ions. Their presence implies the creation of chloride acid during the following technological stages of the thermal treatment of oil. HCl fumes decrease the volumes of the oil products' production, disrupt the operation mode of oil-processing machines, worsen the calorific value and quality of petrol, and cause the corrosion of oil-processing machines.* ***Goal.*** *The aim of the work is purification of flushing waters of cavitation treatment from chloride ions.* ***Objectives of the work*** *are to determine the basic parameters of the process of the reactant purification of the cavitation treatment's flushing waters of oil production from chloride ions and optimize its*

stages. ***Methodology.*** *The work implied determination of chloride-ions content in periodically collected water samples. The control of the content of silver ions in he solution after the sedimentation was held on the atomic absorption spectrophotometer. The identification of sediment compounds after the sedimentation was carried out by the radiography method. The morphological peculiarities of the compound's surface were studied in accordance with the electron-probe microanalysis method. The assessment of water acidity was carried out by the measuring device – milliohmmeter. The chemicalreagent method of sedimentation was suggested for the purification of oil flushing waters from chloride ions to the standard level of the technological process. Argentum nitrate was selected as the sedimentation reagent - its optimal amount was defined by the experimental data.* ***Results.*** *The basic parameters of the reagent-based process of the purification of oil flushing waters from chloride ions have been determined. Its stages have as well been optimized: the amount of the sedimentation reagent AgNO 3 in relation to chloride ions that are present at the sedimentation stage; the boiling time of the AgCl suspension; volume ratios of the decantation flushing water and the AgCl sediment on the stage of their separation; the amount of the NaOH lye necessary to process the solution left after the decantation, with the AgCl sediment; the ratios of the lye solution that is being decantated, and the sediment formed during he separation stage; volumes of water necessary to rinse the sediment; the volumes of the concentrated HNO 3 acid during the stage of the dissolution of the produced sediment. The suggested method of thepurification of flushing waters of the cavitation oil treatment from chloride ions, that involves the chemical sedimentation of chloride ions by the Argentum nitrate, with the subsequent regeneration of the sedimentation reagent, can be used in oil-producing and oil-refining industries.*

Key words: *washing waters oil, reagent purification, chloride ions.*

Khobotova Elina, Dr. Sci. (chem.), Prof.,
Datsenko Vita, Ph. D. (chem.), Assoc. prof. The department of technology of road-construction materials and chemistry, tel. (057) 707-36-52, chemistry@khadi.kharkov.ua