

УДК 628.179.2:665.664

Э. Б. ХОБОТОВА (д-р хим. наук, проф.), В. В. ДАЦЕНКО (канд. хим. наук, доц.),
М. С. БОБОНЕЦ (студент)

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД НЕФТИ ОТ ИОНОВ ХЛОРА

Разработан способ очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора. Способ включает химическое осаждение ионов хлора $AgNO_3$ с последующей регенерацией реагента-осадителя. Разработана технологическая схема процесса с описанием всех стадий.

ионы хлора, химическое осаждение, реагент, экологический чистый способ очистки вод

Постановка проблемы. До сих пор основным сырьем для производства топлив, масел и синтетических материалов является нефть. Поэтому количество добываемой и перерабатываемой нефти и объемы мирового промышленного производства увеличиваются с каждым годом. Это создает значительную угрозу окружающей среде и здоровью населения. Существующие в настоящее время традиционные технологии переработки нефти являются неэффективными с точки зрения экологии и экономики. Поэтому для повышения качества нефтепродуктов, а также для решения экологических и экономических проблем, возникающих в связи с загрязнением окружающей среды при переработке сырья, необходимо создание экономичных, экологически чистых и ресурсосберегающих технологий обработки нефтепродуктов.

В литературе описываются различные химические и электрохимические способы очистки сточных вод от ионов хлора. Предлагаемые в работах [1 - 4] способы не являются экономичными, экологичными и ресурсосберегающими, т.к. не предусматривают регенерацию используемых реагентов и замкнутости технологического цикла, требуют использования сложного технологического оборудования.

В настоящее время широкое применение в нефтеперерабатывающей промышленности находит простой и эффективный метод кавитационной обработки нефти. Сущность данного метода состоит в интенсивном перемешивании нефти и воды в специальных устройствах – кавитаторах (гидромеханических или ультразвуковых), с превращением нефти в эмульсию. При этом соли $NaCl$, $CaCl_2$ и $MgCl_2$, содержащиеся в нефти, растворяются в водной фазе. Дальнейшее разрушение эмульсии приводит к отделению воды, которая уносит растворенные соли. В воде хлориды металлов диссоциируют, образуется соляная кислота, являющаяся причиной коррозии технологических установок и понижающая калорийность и качество нефтяных топлив.

Концентрированные хлоридсодержащие сточные воды после обработки нефти обычно сливаются в промышленную канализацию. На большинстве действующих предприятий отсутствует замкнутое водопотребление, объемы промывных вод очень велики.

Целью работы являлось решение экологических проблем, возникающих при переработке нефти. Решение этой проблемы связано с разработкой способа очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора и оптимизацией параметров всех его стадий.

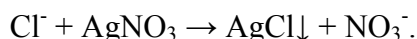
Материалы и обсуждение. Ионы хлора в периодически отбираемых пробах определяли потенциометрическим методом с использованием рабочего хлор - селективного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Контроль содержания ионов серебра в растворе после осаждения ионов хлора проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» при длине волны $\lambda = 328,1$ нм; щель = 0,1 нм; $J = 10$ мА. Идентификацию соединений осадка после осаждения осуществляли рентгенографическим методом на порошковом дифрактометре «Simens D – 500» в медном излучении с никелевым фильтром. Количественный рентгенофазовый анализ выполнен с использованием программы FullProf и литературных данных по структурам кристаллических решеток.

Предлагаемый способ очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора в процессе химического осаждения обеспечивает возврат промывных вод нефти в рецикл и регенерацию реагента-осадителя. Для очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора до норм технологического процесса использовался химический метод их осаждения в виде труднорастворимого и низкотоксичного соединения. Сточные воды после кавитационной обработки нефти, содержащие 300 мг/л ионов хлора, обрабатывались сухим реагентом. В качестве

реагента-осадителя был выбран аргентум нитрат AgNO_3 , взятый в избыточном количестве, превышающем стехиометрическое в 1,05 раза. Такое количество AgNO_3 является оптимальным и было выбрано на основании экспериментальных данных. Его обоснование заключается в следующем:

- перерасход соединения серебра делает способ неэкономичным, так как ведет к его удорожанию;
- превышение соотношения «ионы хлора: аргентум нитрат» = 1:1,05 повлечет дополнительное снижение концентрации ионов хлора, что является нецелесообразным по технологии процесса: остаточная концентрация может составлять 3-5 мг/л.

Реакцию осаждения проводили в нейтральной среде при значении pH 6-7 с предположением, что в растворе протекает химическая реакция

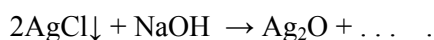


Для получения крупнодисперсного осадка образовавшуюся суспензию кипятили в течение 15 - 30 мин. Кипячение прекращали после того, как фильтрат становился прозрачным, а осадок приобретал темно-коричневый цвет. Анализ 3/4 отделенного фильтрата показал, что концентрация ионов хлора Cl^- в нем составляет 5 мг/л, что удовлетворяет требованиям технологического процесса. Таким образом, промывная вода может быть возвращена в технологический процесс кавитационной обработки нефти. Цикл водопотребления замкнулся.

Повышение экономичности способа очистки вод кавитационной обработки нефти может быть достигнуто при регенерации реагента-осадителя – аргентум нитрата и его возвращении в виде раствора-осадителя AgNO_3 на стадию химического осаждения ионов хлора. В связи с этим необходимо знать состав осадка после осаждения ионов хлора, который в процессе кипячения приобретал темно-коричневый цвета с одновременным укрупнением конгломератов. Однако общеизвестно, что осадок аргентум хлорида должен быть белого цвета.

Результаты рентгенофазового анализа осадка показали, что в образце содержится аргентум хлорид AgCl с заметной примесью кальций карбоната в двух модификациях: кальцит и арагонит. Расчет содержания фаз в образце методом Ритвельда позволил определить, что весовое содержание AgCl составляет 76,8(6)%, арагонита – 11,1(5)%, кальцита – 12,1(4)%. Выявленное несоответствие между результатами элементного и рентгенофазового анализа по содержанию углерода в образце можно пояснить наличием в образце аморфного углерода, который не дает дифракционной картины. Его же присутствием можно объяснить темно-коричневую окраску осадка AgCl .

Труднорастворимый в минеральных кислотах аргентум хлорид переводили в хорошо растворимый в концентрированной азотной кислоте аргентум оксид с помощью натрий гидроксида NaOH по схеме реакции



Для этого к оставшейся после декантации 1/4 части раствора с осадком порционно добавляли твердую щелочь. Первоначально щелочь добавляли в соотношении 1 : 10 и кипятили в течение 5 - 10 мин до момента ее полного растворения. Для проверки растворимости осадка проводили отбор 0,02 г осадка, промывали его небольшим количеством воды и добавляли концентрированную нитратную кислоту. Если осадок не растворялся, то к раствору с осадком дополнительно добавляли сухую щелочь NaOH в соотношении 1 : 2 и кипятили. Порционные добавления щелочи проводили до момента, когда взятая проба осадка полностью растворялась в нитратной кислоте. После этого, отстоявшийся раствор с осадком разделяли декантацией. Для этого 9/10 объема фильтрата, содержащего щелочь NaOH , декантировали в отдельную емкость и сохраняли для повторного использования. Оставшуюся после декантации 1/10 часть раствора с осадком промывали водой до понижения значения pH до 7,5 – 8,5. Промытый осадок растворяли в концентрированной азотной кислоте HNO_3 при соотношении 1:1,05. Образовавшийся раствор реагента-осадителя с последующим концентрированием может быть применен в технологическом процессе очистки вод кавитационной обработки нефти на стадии химического осаждения.

Способ очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора и последующая регенерация реагента-осадителя объединены в единую технологическую схему (рис. 1).

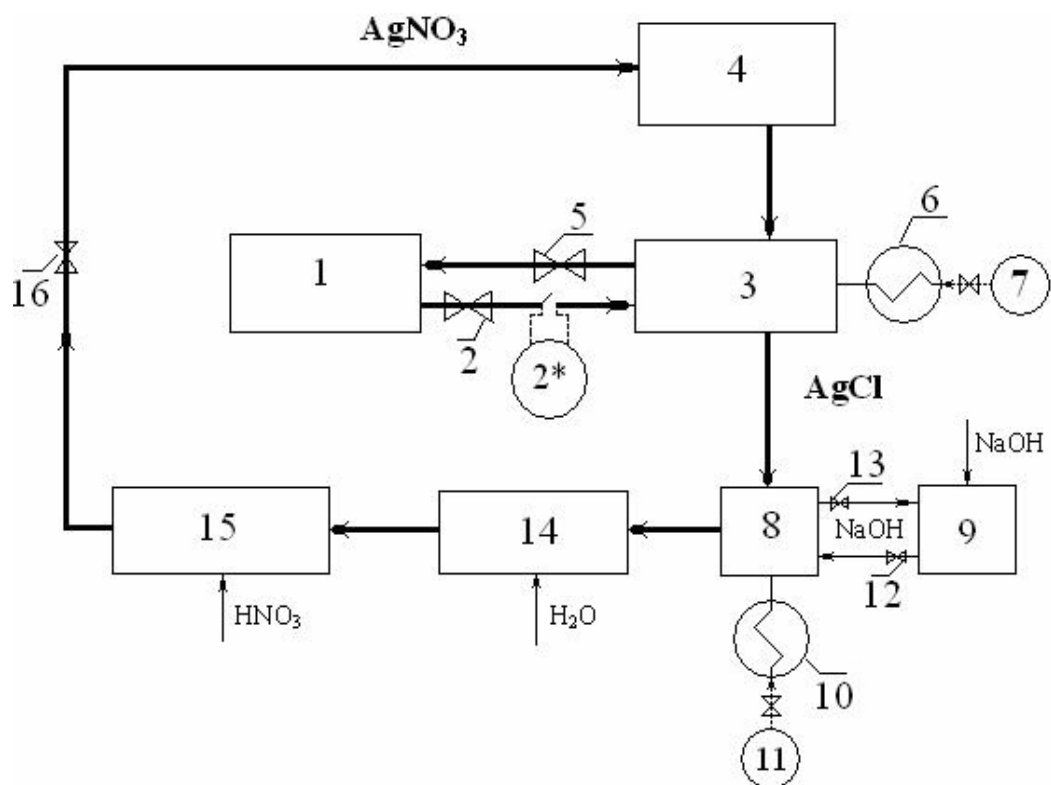


Рисунок 1 – Схема очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора:
 1 – кавитатор; 2, 5, 10, 13, 16 – насосы; 2* – регулятор расхода; 3 – отстойник-распределитель; 4 – расходная емкость; 6, 11 – подогреватели; 7, 12 – терморегуляторы; 8 – резервуар порционного добавления NaOH; 9 – резервуар приготовления NaOH; 14 – резервуар для промывания водой; 15 – резервуар-растворитель

Промывные воды, содержащие ионы хлора, из отделения кавитационной обработки нефти 1 через насос 2 поступают в отстойник-распределитель 3, где проводят осаждение ионов хлора аргентум нитратом AgNO₃ и кипячение раствора. Количество подаваемых промывных вод, автоматически регулируется регулятором расхода 2*, действующим на выкидную задвижку насоса. Реагент-осадитель подается из расходной емкости 4. После образования суспензии проводят подогрев отстойника-распределителя 2 с помощью подогревателя трубчатого типа 6.

Температура подогрева автоматически регулируется с помощью терморегулятора 7 изменением расхода пара, поступающего в подогреватель. После оттаивания в отстойнике-распределителе 3, поток регенерированной воды через насос 5 вновь направляют в кавитатор 1.

Оставшийся в отстойнике-распределителе 3 раствор с осадком AgCl подают на регенерацию в отделение 8, куда порционно добавляют щелочь NaOH из резервуара 9 и кипятят с помощью подогревателя 10 с терморегулятором 11. В первом цикле щелочь подается в виде твердого вещества, а в последующих циклах – в виде раствора щелочи с помощью насоса 12. Щелочной фильтрат из отделения 8 через насос 13 откачивают в резервуар для приготовления щелочи 9, откуда он после дополнительного концентрирования поступает в отделение 8 на следующем цикле обработки.

Образовавшийся после обработки щелочью осадок из отделения 8, после проведения анализа на растворимость в концентрированной азотной кислоте, поступает в резервуар для промывания водой 14. После чего осадок подают в резервуар 15, где проводят его растворение в концентрированной азотной кислоте HNO₃. Образовавшийся раствор аргентум нитрата AgNO₃ через насос 16 поступает в расходную емкость 4, где проводят его концентрирование до необходимой концентрации и вновь используют в замкнутом технологическом рецикле.

Вывод. Предлагаемый способ очистки вод кавитационной обработки нефти имеет следующие преимущества:

- замкнутость и малоотходность технологического цикла;
- простота осуществления и высокие скорости химических превращений на стадиях технологического процесса;
- практически полное удаление ионов хлора из отработанных промывных вод нефти;
- экономия энергоресурсов за счет сокращения времени кипячения;
- отсутствие дополнительной затраты химических реагентов;
- регенерация используемых реагентов.

Библиографический список:

1. Пат. RU № 2272065 С2. Способ очистки тяжелой нефти от сероводорода / Мазгаров А.М., Гарифуллин Р.Г., Шакиров Ф.Г., Хрущева И.К., Вильданов А.Ф., Аюпова Н.Р. – Заявка 2004113324/04; заявл. 29.04.2004; опубл. 20.03.2006, Бюл. № 08.
2. Пат. RU № 2279464 С2. Способ предотвращения загрязнения и коррозии, вызванной хлоридом аммония в процессах переработки сырой нефти и нефтехимических процессах / Веркаммен Ферван – Заявка 2004112760/15; заявл. 05.09.2002; опубл. 10.07.2006, Бюл. № 19.
3. Пат. RU № 2006 107 860 А. Способ извлечения галогенов / Новиков О.Н., Казакова Ю.В. – Заявка 2006107860/04; заявл. 13.03.2006; опубл. 20.10.2007, Бюл. № 29.
4. Пат. RU № 2 304 017 С2. Способ очистки газов от хлора и хлорида водорода и устройство для его осуществления / Кирьянов С.В., Рзянкин С.А., Черных О.Л. – Заявка 2005125586/15; заявл. 11.08.2005; опубл. 10.08.2007, Бюл. № 22

Надійшла до редакції 14.08.09

Е. Б. Хоботова, В. В. Даценко, М. С. Бобонець

ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТІЙ СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИВНИХ ВОД НАФТИ ВІД ІОНІВ ХЛОРУ

Розроблено засіб очищення вод кавітаційної обробки нафти від іонів хлору. Засіб включає хімічний осад іонів хлору $AgNO_3$ з наступною регенерацією реагенту-осадителя. Розроблено технологічну схему процесу з описом усіх стадій.

іони хлору, хімічний осад, реагент, екологічно чистий засіб очищення вод

E. Chobotova, V. Datsenko, M. Bobonets

ENVIRONMENTALLY SAFE METHODS FOR PURIFYING OIL RINSING WATER OF CHLORINE IONS

The method of purifying oil rinsing water of chlorine ions has been developed. This method involves chlorine ions $AgNO_3$ chemical sedimentation and further regeneration of precipitating reagents. The flowchart of the process with all its stages taken into account is presented.

chlorine ions, chemical sedimentation, reagent, environmentally safe way of water purification

© Э. Б. Хоботова, В. В. Даценко, М. С. Бобонец, 2009