

Очистка вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора

Даценко В.В., Хоботова Э.Б., Дмитренко Н.В.

Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

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

Ключевые слова: нефть, кавитационная обработка, промывные воды, химическое осаждение, ионы хлора, регенерация.

Розроблено спосіб очищення вод кавітаційної обробки нафти від іонів хлору. Спосіб включає хімічне осадження іонів хлору аргентум нітратом AgNO_3 з подальшою регенерацією реагента-осаджувача. Розроблено технологічну схему процесу з описом всіх стадій.

Ключові слова: нафта, кавітаційна обробка, промивні води, хімічне осадження, іони хлора, регенерація.

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 [1–4] способы не являются экономичными, экологичными и ресурсосберегающими, так как не предусматривают регенерации 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 , содержа-

щиеся 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.

Цель работы — 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.

Ионы хлора в периодически отбираемых пробах определяли потенциометрическим методом с использованием рабочего хлорселективного 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 литератур-

ных 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 AgNO_3 , взятый в избыточном количестве, превышающем стехиометрическое в 1,05 раза. Такое количество AgNO_3 является оптимальным и выбрано на основании экспериментальных данных. Его обоснование заключается в следующем: а) перерасход соединения серебра делает способ неэкономичным, так как ведет к его удорожанию; б) превышение соотношения $\text{Cl}^- : \text{AgNO}_3 = 1:1,05$ 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 pH 6–7 в предположении, 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 (рис.1).

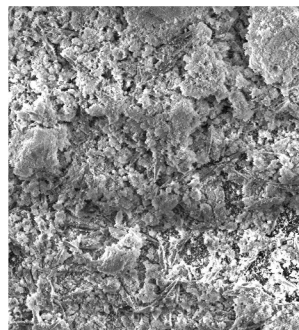
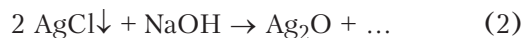


Рис.1. Микрофотография осадка, полученная на электронном растровом микроскопе.

Однако общеизвестно, что осадок аргентум хлорида должен быть белого цвета.

Результаты рентгенофазового анализа осадка показали, что в образце содержится аргентум хлорид с заметной примесью кальций карбоната в двух модификациях: кальцит и арагонит. Расчет содержания фаз в образце методом Ритвельда позволил определить, что массовое 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 гидроксид 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 ем-

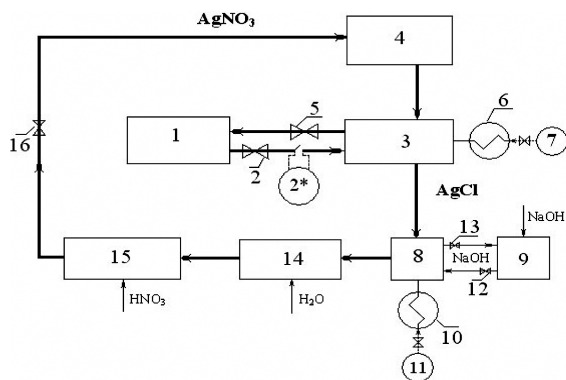


Рис.2. Схема очистки вод кавитационной обработки нефти от ионов хлора: 1 – кавитатор; 2, 3, 10, 13, 16 – насосы; 2* – регулятор расхода; 4 – расходная емкость; 5 – отстойник-распределитель; 6, 11 – подогреватели; 7, 9 – терморегуляторы; 8 – резервуар приготовления NaOH; 12 – резервуар порционного добавления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

кость 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 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.2). Промывные воды, содержащие ионы хлора, из отделения кавитационной обработки нефти 1 через насос 2 поступают в отстойник-распределитель 5, где проводят осаждение ионов хлора нитратом серебра 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 5 с помощью подогревателя трубчатого типа 6.

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

Оставшийся в отстойнике-распределителе 5 раствор с осадком AgCl подают на регенерацию

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

Образовавшийся после обработки щелочью осадок из отделения 12 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. Образовавшийся раствор AgNO_3 через насос 16 поступает в расходную емкость 4, где проводят его концентрирование до необходимой концентрации и вновь используют в замкнутом технологическом цикле.

Таким образом, предлагаемый способ очистки вод кавитационной обработки нефти имеет следующие преимущества: 1) замкнутость и малотходность технологического цикла; 2) простота осуществления и высокие скорости химических превращений на стадиях технологического процесса; 3) практически полное удаление ионов хлора из отработанных промывных вод нефти; 4) экономия энергоресурсов за счет сокращения времени кипячения; 5) отсутствие дополнительной затраты химических реагентов; 6) регенерация используемых реагентов.

Список литературы

1. Пат. 2272065 С2 РФ. МКИ⁷ С 10 G 27/04. Способ очистки тяжелой нефти от сероводорода / А.М.Мазгаров, Р.Г.Гарифуллин, Ф.Г.Шакиров и др. – Оpubл. 20.03.06, Бюл. № 8.
2. Пат. 2279464 С2 РФ. МКИ⁷ С 10 G 7/10, С 10 G 9/16. Способ предотвращения загрязнения и коррозии, вызванной хлоридом аммония в процессах переработки сырой нефти и нефтехимических процессах / Веркаммен Фернан. – Оpubл. 10.07.06, Бюл. № 19.
3. Пат. 2006 107860 А РФ. МКИ⁷ С 01 В 7/00. Способ извлечения галогенов / О.Н.Новиков, Ю.В. Казакова. – Оpubл. 20.10.07, Бюл. № 29.
4. Пат. 2304017 С2 РФ. МКИ⁷ В 01 D 53/68, В 01 D 53/18, . Способ очистки газов от хлора и хлорида водорода и устройство для его осуществления / С.В.Кириянов, С.А. Рзянкин, О.Л.Черных. – Оpubл. 10.08.07, Бюл. № 22.

Поступила в редакцию 26.02.09

Waters Purification by Cavitational Oil Processing from Chlorine Ions

Datsenko V.V., Khobotova E.B., Dmitrenko N.V.

Kharkov National Automobile and Highway University

The method of waters purification by cavitational oil processing from chlorine ions is developed. The method includes chlorine ions chemical precipitation by AgNO_3 with subsequent precipitant reagent regeneration. The process technological scheme with all stages description is developed.

Key words: oil, cavitational processing, washing waters, chemical sedimentation, chlorine ions, regeneration.

Received February 26, 2009

УДК 662.612.32:517

Особенности моделирования гетерогенных реакций з учетом конвективного межфазного потока

Колесник В.В., Орлик В.М.

Институт газа НАН Украины, Киев

На примере горения угольной частички показано, что учет только концентрационной диффузной составляющей массообмена между газовой и твердой фазами может приводить к значительной погрешности. Для корректного расчета физико-химических процессов с участием гетерогенных реакций важно учитывать дополнительный общий массовый (стефановский) межфазный поток, одной из причин возникновения которого может быть значительная разность температур твердой поверхности и ядра газовой фазы.

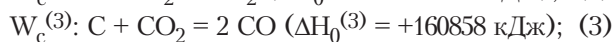
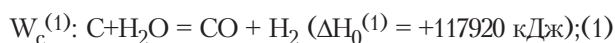
Ключевые слова: гетерогенные реакции, диффузионный поток, стефановский поток, константа равновесия, скорость химической реакции.

На прикладі горіння вугільної частинки показано, що врахування лише концентраційної дифузійної складової масообміну між газовою та твердою фазами може призводити до значної похибки. Для коректного розрахунку фізико-хімічних процесів за участю гетерогенних реакцій важливо враховувати додатковий загальний масовий (стефанівський) міжфазний потік, однією з причин виникнення якого може бути значна різниця температур твердої поверхні та ядра газової фази.

Ключові слова: гетерогенні реакції, дифузійний потік, стефанівський потік, константа рівноваги, швидкість хімічної реакції.

Як приклад розглядається сукупність реакцій, що відбуваються на поверхні вугільної частинки при її контакті з реакційною газовою сумішшю. У переважній більшості практичних випадків у складі газової фази присутні вода, моно- та діоксид вуглецю, водень, кисень, метан, азот, монооксид азоту.

На поверхні вугільної частинки враховуються такі реакції:



де $W_c^{(i)}$ ($i = 1, \dots, 4$) – питома швидкість витрати вуглецю частинки по кожній реакції, кмоль/($\text{m}^2 \cdot \text{c}$).

Загальна швидкість витрати С складає

$$W_c = W_c^{(1)} + W_c^{(2)} + W_c^{(3)} + W_c^{(4)}. \quad (5)$$

Наведені гетерогенні реакції є типовими при термічній переробці твердих відходів, перебіг яких супроводжується зміною твердої фази на відміну від каталітичних реакцій із незмінною твердою фазою. При високо-температурній переробці твердих відходів для обчислення швидкості перебігу таких реакцій важливим є врахування дифузійного масообміну між твердою поверхнею та ядром газової фази. Як правило, при розрахунках не