

*Даценко В. В., к.х.н., доц., Оковита Я. С., студентка  
Харківський національний автомобільно-дорожній університет*

## **ВИРІШЕННЯ ДЕЯКИХ ПРОБЛЕМ НАФТОПЕРЕРОБНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

У теперішній час об'єми світового промислового виробництва по переробці нафти збільшуються з кожним роком. Підвищений вміст забруднювачів у нафті, що надходить на нафтопереробні заводи, значною мірою ускладнює їх нормальну експлуатацію і погіршує якість кінцевих продуктів: погіршується розчинність і розтяжність бітумів, збільшується зольність вказаного палива. З нафти з високим вмістом солей неможливо одержати кокс високого ступеню чистоти.

Промислова обробка нафти полягає в її знесолюванні та зневодненні. Встановлено, що після попереднього знесолювання сирової нафти якість нафтопродуктів значно зростає, а експлуатація технологічних нафтопереробних установок збільшується. Так, при обробці нафти методом кавітації промивні води поступово збагачуються іонами хлору. Концентрація іонів хлору за цим методом підвищується до 70 разів, в порівнянні з допустимими кількостями 2-5 мг/л.

Зазвичай нафта, яка поступає на нафтопереробні заводи, містить від 9 до 570 мг/л хлористих солей. 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 і істотно погіршує умови праці.

Крім того, на нафтопереробних підприємствах, із-за відсутності замкнутого водоспоживання, нерідка практика скидання великих об'ємів стічних вод процесу переробки в промислову каналізацію. Скидання неочищених стічних вод у промсток, забруднених вихідною сировиною, усілякими неорганічними й органічними речовинами, завдає великий збиток навколишньому середовищу.

Для видалення хлорид-іонів з промивних вод нафти обрано реагентний метод осадження. У якості реагента-осаджувача використано аргентум нітрат  $\text{AgNO}_3$ , який осаджує іони  $\text{Cl}^-$  у вигляді малорозчинної і малотоксичної сполуки.

На початку роботи були визначені основні параметри процесу очистки:

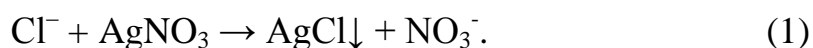
- кількість реагенту-осаджувача  $\text{AgNO}_3$  по відношенню до кількості хлорид-іонів, що містяться, на стадії осадження;
- час кип'ятіння суспензії  $\text{AgCl}$ ; об'ємні співвідношення промивної води, що декантується, і осаду  $\text{AgCl}$  на стадії їх розділення;
- кількість луку  $\text{NaOH}$ , необхідного для обробки розчину, що залишився після декантації, з осадом аргентум хлориду  $\text{AgCl}$ ;
- 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  $\text{HNO}_3$  на стадії розчинення отриманого осаду.

Реагент-осаджувач  $\text{AgNO}_3$  використовували в надмірній кількості, що перевищує стехіометричну в 1,05 раз. Оптимальна кількість  $\text{AgNO}_3$  вибрана на підставі експериментальних даних, її обґрунтування полягає в наступному

– зменшення співвідношення «Cl<sup>-</sup>:AgNO<sub>3</sub>» = 1:1,05 спричинить додаткове зниження концентрації хлорид-іонів, що є недоцільним за технологією процесу;

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

Реакцію осадження проводили в нейтральному середовищі при значенні рН = 6-7 з припущенням, що в розчині протікає наступна хімічна реакція



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 хлорид-іонів.

Аналіз фільтрату на вміст Cl<sup>-</sup>-іонів показав, що їх концентрація складає C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 5 мг/л. Технологічний процес кавітаційної обробки нафти передбачає вміст іонів Cl<sup>-</sup> не вище 5 мг/л. Тому, зазначений вміст хлорид-іонів в розчині повністю задовольняє всім вимогам процесу обробки нафти, тому промивна вода знов може бути повернена в технологічний цикл.

Для підвищення економічності процесу очищення промивних вод нафти подальший етап роботи полягав в регенерації срібла і поверненні його у вигляді розчину-осаджувача AgNO<sub>3</sub> у технологічний цикл.

Після осадження хлорид-іонів і кип'ятіння, утворений осад, ставав чорно-коричневого кольору з укрупненими конгломератами частинок. Однак відомо, що осад аргентум хлориду повинен бути білого кольору. Для з'ясування цієї обставини було проведено рентгенофазовий аналіз зразка осаду. Результати рентгенівського мікроаналізу INCA на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV показали, що у зразку міститься аргентум хлорид AgCl з помітною домішкою кальцій карбонату в двох модифікаціях: кальцит і арагоніт.

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 аргентум хлориду  $\text{AgCl}$  складає 76,8(6)%, арагоніту  $\text{CaCO}_3$  у вигляді ромбічних призм – 11,1(5)%, кальциту  $\text{CaCO}_3$  у вигляді тригональних кристалів – 12,1(4)%. Спостерігається явна невідповідність між результатами елементного і рентгенофазового аналізу за вмістом вуглецю у зразку. Це можна пояснити наявністю у зразку аморфного вуглецю, який не дає дифракційної картини, тому не визначається методом рентгенофазового аналізу. Можна також відмітити, що аргентум 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.

Грунтуючись на вище висловлених результатах, подальший хід експерименту полягав в перетворенні малорозчинного в мінеральних кислотах (в концентрованій азотній кислоті) аргентум хлориду в добре розчинну сполуку  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Для цього до залишеної після декантації 1/4 частини розчину з осадом порційно додавали твердий луг  $\text{NaOH}$ . Спочатку луг додавали в 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 і додавали концентровану нітратну кислоту. Якщо осад не розчинявся, то до розчину з осадом ще додавали сухий луг  $\text{NaOH}$  в 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  $\text{NaOH}$ , декантували в окрему ємність і зберігали для повторного використання. Залишену після декантації 1/10 частину розчину з осадом промивали водою до зниження значення  $\text{pH} = 7,5-8,5$ . Промитий осад розчиняли в концентрованій нітратній кислоті  $\text{HNO}_3$  при співвідношенні

1:1,05. Після чого, розчин початкового реагенту-осаджувача, що утворився, з подальшою концентрацією може бути застосований в технологічному процесі очищення вод кавітаційної обробки нафти.

Таким чином, на підставі проведених експериментальних досліджень процесу очистки промивних вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів зроблені наступні 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 рази;

– визначені основні параметри процесу реагентної очистки промивних вод нафти від хлорид-іонів, який включає хімічне осадження іонів хлору аргентум нітратом  $\text{AgNO}_3$  з подальшою регенерацією реагента-осаджувача;

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

Розглянутий в роботі процес очищення вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів, що включає хімічне осадження хлорид-іонів аргентум нітратом  $\text{AgNO}_3$  з наступною регенерацією реагента-осаджувача, може бути використаний на підприємствах газонафтодобуваючої і нафтопереробної промисловостей.