



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41194 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C02F 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

### (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ ВОД КАВІТАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ НАФТИ ВІД ХЛОРИД-ІОНІВ СІ

1

(21) u200814160

(22) 08.12.2008

(24) 12.05.2009

(46) 12.05.2009, Бюл. № 9, 2009 р.

(72) ХОБОТОВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA, КОЗАКОВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ДМИТРЕНКО НИНА ВАДИМІВНА, UA

(73) ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ УНІВЕРСИТЕТ, UA, ХОБОТОВА ЕЛІНА БОРИСІВНА, UA, ДАЦЕНКО ВІТА ВАСИЛІВНА, UA, КОЗАКОВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ДМИТРЕНКО НИНА ВАДИМІВНА, UA

2

(57) Спосіб очищення вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів СІ, що включає хімічне осадження іонів хлору СІ реагентом і відділення осаду від фільтрату, який відрізняється тим, що як реагент вибраний аргентум нітрат  $\text{AgNO}_3$ , взятий у кількості, що перевищує стехіометричне 1,05, з наступним кип'ятінням протягом 15-30 хвилин і декантацією осаду аргентум хлориду  $\text{AgCl}$ , відділений фільтрат знову направляють на кавітаційну обробку нафти, утворену суспензію  $\text{AgCl}$  порційно обробляють надлишком твердого луку  $\text{NaOH}$ , осад промивають водою та розчиняють у концентрованій азотній кислоті  $\text{HNO}_3$  з утворенням розчину вихідного реагенту-осаджувача  $\text{AgNO}_3$ .

Даний спосіб очищення вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів, передбачає їх повернення в рецикл і може бути використаний на підприємствах газонафтовидобування і нафтопереробної промисловості.

Відомий спосіб очищення нафти від сірководню (RU № 2272065 С2. Спосіб 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, 29.04.2004; Опубл. 20.03.2006 Бюл. № 08), що дозволяє проводити дезодоруюче очищення сировини шляхом введення розчину амонієвих солей сульфоталацианінів кобальту в 20-30 %-вому водяному розчині аміаку. Відповідно до даного способу вихідні реагенти частково повертаються в процес, тобто замкнутість технологічного циклу не досягається. Крім того, технологія не передбачає очищення нафти від хлорид-іонів.

Відомий спосіб запобігання забруднення сирої нафти й корозії обладнання в присутності хлориду амонію (RU № 2279464 С2. Спосіб предотвращения загрязнения и коррозии, вызванной хлоридом аммония в процессах переработки сырой нефти и нефтехимических процессах / Веркаммен Ферван - Заявка: 2004112760/15, 05.09.2002; Опубл. 10.07.2006 Бюл. № 19). Спосіб передбачає введення холіну і його похідних у технологічний потік, в результаті чого хлорид амонію перетворюється в

летучий хлорид, що може бути вилучений шляхом відпарювання або рециркуляції газу. Недоліком даного способу є відсутність замкнутого циклу й можливості регенерації й повторного використання компонентів процесу. Крім того, переведення іонів хлору в летучі сполуки ускладнює технологію процесу й вимагає її забезпечення уловлювальним і вентиляційним обладнанням.

Відомий спосіб витягу галогенів (RU № 2006 107 860 А. Спосіб извлечения галогенов / Новиков О.Н., Казакова Ю.В. - Заявка: 2006107860/04, 13.03.2006; Опубл. 20.10.2007 Бюл. № 29), який відрізняється тим, що у відпрацьованому технологічному розчині, що містить галоген у молекулярній формі, додатково розчиняють полімер, який зв'язує його в комплекс. Реакція протікає при пропуску через хімічну систему електричного струму. Надалі даний комплекс виділяють за допомогою мембранної технології, руйнують із вивільненням вільного галогену. Недоліком способу є витрата електроенергії й використання складної технології зворотного осмосу. Істотним недоліком є неможливість застосування способу до витягу іонів галогенів з вод при кавітаційній обробці нафти й повернення їх у цикл.

Відомий спосіб очищення газів від хлору й хлориду водню (RU № 2304017С2. Спосіб очистки газов от хлора и хлорида водорода и устройство для его осуществления / Кирьянов СВ., Рязанки

(19) UA (11) 41194 (13) U

С.А., Черних О.Л. - Заявка: 2005125586/15, 11.08.2005; Опубл. 10.08.2007 Бюл. № 22), заснований на взаємодії газів з розчином вапняного молока з концентрацією гідроксиду кальцію 100 г/л, з наступним висновком відпрацьованого розчину із системи циркуляції. Недоліком способу є неекономічність і неекологічність, тому що не передбачена регенерація відпрацьованого розчину і його повернення в технологічний цикл. Для кожного циклу необхідні нові об'єми реагенту-осадника.

Найбільш близьким до запропонованого є спосіб (Новый метод обработки разбавленной хлористоводородной кислоты с использованием магний-алюминиевого оксида / Кабеда Томохито, Юшиока Тошиоки, Ухидо Михо, Мыджано Юшино, Окувакы Акитсугу - Bull. Chem. Soc. Jap. 2002/75, № 3. С. 595-599. Библ. 15. Англ.) кількісного видалення хлорид-іонів  $\text{Cl}^-$  з 0,5 М розчину  $\text{HCl}$  при додаванні до розчину 1,75 стехіометричної кількості змішаного оксиду  $\text{Mg}_{0,70}\text{Al}_{0,20}\text{O}$  при 60°C за 1 годину. Недоліками запропонованого способу є використання як реагенту-осадника рідкого подвійного оксиду, який необхідно спеціально синтезувати, разом з тим, регенерація осаджувача реагенту в способі не передбачена. Крім того, технологічний процес неекономічний через тривале нагрівання при видаленні хлорид-іонів. Істотним недоліком розробленої технології також є неповне видалення хлорид-іонів з розчину.

В основу корисної моделі поставлене завдання розробка способу очищення вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів у процесі хімічного осадження, що забезпечує повернення промивних вод нафти в рецикл і маловідходність процесу регенерації реагенту-осадника.

Поставлене завдання вирішується шляхом хімічного осадження іонів хлору  $\text{Cl}^-$  реагентом і відділення осаду від фільтрату, відповідно до корисної моделі як реагент обраний аргентум нітрат  $\text{AgNO}_3$ , взятий у кількості перевищуючому стехіометричне 1,05, з наступним кип'ятінням протягом 15-30 хвилин і декантацією осаду аргентум хлориду  $\text{AgCl}$ , відділений фільтрат знову направляють на кавітаційну обробку нафти, суспензію, що утворилася,  $\text{AgCl}$  порційно обробляють надлишком твердого луку  $\text{NaOH}$ , осад промивають водою й розчиняють у концентрованій азотній кислоті  $\text{HNO}_3$  з утворенням розчину вихідного реагенту-осадника  $\text{AgNO}_3$ .

Для здійснення способу потрібне дотримання оптимальних параметрів процесу: кількість реагенту-осадника  $\text{AgNO}_3$  стосовно кількості вміщуючися хлорид-іонів на стадії осадження; час кип'ятіння суспензії  $\text{AgCl}$ ; об'ємні співвідношення декантуємої промивної води та осаду  $\text{AgCl}$  на стадії їх поділу; кількість луку  $\text{NaOH}$ , необхідного для обробки розчину з осадом аргентум хлориду  $\text{AgCl}$ , що залишився після декантації; об'ємні співвідношення декантуємого лужного розчину та осаду, що утворився, на стадії їх поділу; об'єми води, необхідної для промивання осаду; об'єми концентрованої азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  на стадії розчинення осаду. Вибір оптимальних значень кожного параметру ілюструється прикладами.

Схема способу очищення вод кавітаційної обробки нафти від хлорид-іонів представлена на фіг. 1.

Промивні води, що містять хлорид-іони, з відділу кавітаційної обробки нафти 1 надходять у відстійник-розподільник 2, де проводять осадження хлорид-іонів аргентум нітратом  $\text{AgNO}_3$  і кип'ятіння розчину. Після відстоювання у відстійнику-розподільнику 2, потік регенованої води через насос 3 знову направляють у відділ кавітаційної обробки нафти 1. Розчин з осадом  $\text{AgCl}$ , що залишився у відстійнику-розподільнику 2, подають на регенерацію у відділ 4, де проводять порційне додавання луку  $\text{NaOH}$  і кип'ятіння. Лужний фільтрат з відділу 4 відкачують через насос 5 у резервуар 6, звідки він надходить через насос 7 у відділ 4 на наступному циклі обробки. Осад, що утворився після обробки лугом, з відділу 4, після проведення аналізу на розчинність у концентрованій азотній кислоті, надходить у резервуар для промивання водою 8. Після промивання водою осад подають у відділення 9, де проводять його розчинення в концентрованій азотній кислоті  $\text{HNO}_3$ . Розчин аргентум нітрату  $\text{AgNO}_3$ , що утворився, з відділу 9 через насос 10 знову подають у відстійник-розподільник 2.

Приклад 1. Стосується хімічного осадження хлорид-іонів реагентом-осадником аргентум нітратом  $\text{AgNO}_3$ . До води після кавітаційної обробки нафти, що містить 300 мг/л хлорид-іонів  $\text{Cl}^-$ , додали 1,05-кратний надлишок сухого аргентум нітрату  $\text{AgNO}_3$ . Суспензію, що утворилася, прокип'ятили протягом 15-30 хвилин. Після охолодження розчину осад відокремили від фільтрату декантацією. Зміст хлорид іонів у фільтраті становить  $C_{\text{Cl}^-}=5$  мг/л, тому він знову може бути повернутий у технологічний цикл кавітаційної обробки нафти. 1 Перевищення стехіометричної кількості аргентум нітрату 1:1,05 спричинить зниження концентрації хлорид-іонів, що є недоцільним за технологією процесу. Крім того, перевитрата срібла робить спосіб неекономічним, тому що веде до його подорожчання.

Приклад 2. Стосується часу кип'ятіння суспензії  $\text{AgCl}$ . Для одержання крупнодисперсного осаду  $\text{AgCl}$ , суспензію кип'ятять протягом 15 -30 хвилин. Коли фільтрат стане прозорим, а осад придбає темно-коричневі кольори, кип'ятіння припиняють, розчин відстоюють 10-20 хвилин і декантують.

Приклад 3. Стосується об'ємних співвідношень декантуємої промивної води та осаду  $\text{AgCl}$  на стадії їх поділу. Відстояний розчин з осадом розділяють декантацією. 3/4 об'єму фільтрату, що містить хлорид-іонів  $C_{\text{Cl}^-}=5$  мг/л, повертають у технологічний цикл кавітаційної обробки нафти, а 1/4 частину розчину з осадом  $\text{AgCl}$ , що залишилася після декантації, обробляють лугом  $\text{NaOH}$ .

Приклад 4. Стосується кількості луку  $\text{NaOH}$ , необхідного для обробки розчину з осадом аргентум хлориду  $\text{AgCl}$ , що залишився після декантації. До вологого осаду  $\text{AgCl}$  з невеликим об'ємом розчину порційно додають твердий луг, спочатку в співвідношенні 1:7 і кип'ятять протягом 5-10 хвилин до моменту розчинення луку. Для перевірки розчинності осаду проводять відбір 0,02 г осаду,

промивають його невеликою кількістю води й додають концентровану нітратну кислоту. Якщо осад не розчинився, то до розчину з осадом ще додають сухий луг NaOH у співвідношенні 1:2 і кип'ятять. Порційні додавання лугу проводять до моменту, коли взята проба осаду буде повністю розчинятися в нітратній кислоті. Після цього осад, що утворився, відокремлюють декантацією.

Приклад 5. Стосується об'ємних співвідношень декантуемого лужного розчину та осаду, що утворився, на стадії їх поділу. Відстояний розчин з осадом розділяють декантацією. 9/10 об'єму фільтрату, що містить луг NaOH, декантують в окрему ємність і зберігають для повторного використання. 1/10 частину розчину з осадом, що відстоялась після декантації, промивають водою.

Приклад 6. Стосується об'єму води, необхідно для промивання осаду, що утворився після об-

робки лугом. Осад промивають водою до зниження значення pH=8-9.

Приклад 7. Стосується об'єму концентрованої азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  на стадії розчинення промитого водою осаду. Промитий осад розчиняють у концентрованій азотній кислоті  $\text{HNO}_3$  при співвідношенні 1:1,05.

Пропонований спосіб очищення вод кавітаційної обробки нафти має наступні переваги: замкнутість та маловідходність технологічного циклу, простота здійснення та високі швидкості хімічних перетворень на стадіях технологічного процесу, практично повне видалення хлорид-іонів з відпрацьованих промивних вод нафти, економія енергоресурсів за рахунок скорочення часу кип'ятіння, відсутність додаткової втрати хімічних реагентів, регенерація реагентів, які використовуються.

