

УДК 543.731.66.061
AGRIS P05

<https://doi.org/10.33619/2414-2948/52/03>

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛАСТОВЫХ ВОД

©Шекилиев Ф. И., канд. хим. наук, Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

©Келбалиев Г. И., д-р хим. наук, чл.-корр. НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

©Сулейманов Г. З., д-р хим. наук, Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

METHOD OF EXTRACTING NAPHTHENIC ACIDS FROM OIL-FIELD WATERS

©Shekiliyev F., Ph.D., Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of Azerbaijan NAS, Baku, Azerbaijan

©Kalbaliyev G., Dr. habil., Corresponding Member of Azerbaijan NAS, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of Azerbaijan NAS, Baku, Azerbaijan

©Suleimanov G., Dr. habil., Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M.Nagiyev of Azerbaijan NAS, Baku, Azerbaijan

Аннотация. Изучена степень извлечения нафтеновых кислот из производственных пластовых вод путем экстракции керосином в присутствии железа (III). Сырьевым источником является нафталанская нефть. Для получения обессоленного нафталана, нафталанскую нефть очищают кислотно-контактным методом. Показано, что в целях дальнейшей очистки углеводородов от небольших количеств смол, и частично от нафтеновых кислот и выделение так называемого белого нафталана, полученный продукт (обессоленный нафталан) пропускают через колонку, заполненную адсорбентом — активированной глиной. Установлено, что оптимальное условие для количественного удаления нафтеновых кислот из воды при общей равновесной щелочности \sim равно $Fe^{3+}:HK=3$, $V_w:V_o=0,008$.

Abstract. The extraction of naphthenic acids from industrial reservoir waters by extraction with kerosene in the presence of iron (III) was studied. The raw material source is Naftalan oil. To obtain desalted Naftalan oil, her is purified by the acid-contact method. It was shown that in order to further purify hydrocarbons from small amounts of resins, and partially from naphthenic acids and to isolate the so-called white Naphthalan oil, the resulting product (desalted Naphthalan oil) is passed through a column filled with adsorbent — activated clay. It was established that optimum condition for quantitative removal of naphthenic acid from water in general alkalinity \sim equals to $Fe^{3+}:NA=3$, $V_w:V_o=0.008$.

Ключевые слова: нефтяная пластовая вода, нафтеновая кислота, керосин, экстракция, йод, бром, нафтенат.

Keywords: oil-field water, naphthenic acid, kerosene, extraction, iodine, bromine, naphthenic.



Введение

В условиях интенсивной индустриализации различных отраслей экономики, познание всех возможностей для целенаправленного решения этой проблемы и рационального использования огромных природных богатств в интересах человека основная роль отводится совершенствованию технологии различных производств, особенно нефтеперерабатывающих заводов и максимальному сокращению нефтяных отходов и их утилизации.

Как известно, нефтяные пластовые воды являются одним из основных источников получения брома и йода и на базе этих вод, сегодня осуществляется их производство [1]. Эти воды содержат значительные количества солей нафтеновых кислот, распространение и распределение которых хорошо изучены в пластовых водах основных месторождений нефти, установлены закономерности их содержания в зависимости от химического состава этих вод и контактирующихся с ними нефтей [2].

Пластовая вода, извлекаемого совместно с нефтью, представляет собой высокоминерализованный рассол, в котором содержатся ионы хлора, карбоната, бикарбоната, сульфатов кальция, магния, натрия, калия и железа (Fe^{3+} -200мг/л).

По составу солей, вода относится к хлор-кальциево-натриевого типа. Эти воды имеют, как правило, высокую минерализацию (200-300 г/л) и повышенное содержание ионов натрия, калия, хлора, кальция, магния, концентрация же карбонат- и бикарбонат-ионов в них невелика. Как правило, вода имеет $pH=7,2-7,5$.

Вода содержит в г/л: Na_2SO_4 -0,248, $CaSO_4$ -0,714, $CaCO_3$ -0,016, $NaCl$ -19,394, $MgCl_2$ -0,183, $NaHCO_3$ -0,197.

Производственные сточные воды нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих заводов могут быть использованы на нужды производственного водоснабжения. На нефтепромыслах щелочные пластовые воды могут быть использованы для закачки в пласт, чтобы увеличить нефтотдачу, так как они обладают повышенной нефтевымывающей способностью [3]. Пластовые воды нефтяных месторождений содержат иногда йод, бром, бор и другие ценные вещества, являющиеся сырьём для получения химических продуктов. Такие пластовые воды должны выделяться из вод нефтепромыслов и направляться на переработку на соответствующие промышленные предприятия, созданные на их базе.

Проведение экспериментов и обсуждение результатов

Нафтеновые кислоты, содержащиеся в пластовых нефтяных водах, во всех стадиях технологического процесса в производстве йода и брома сопутствуют им, осложняют технологию (уменьшают активность сорбента, увеличивают расход химических реагентов и т.д.) и загрязняют конечный продукт. В связи с этим, изучение разработки условий очистки производственных вод от этих кислот, несомненно имеет большое практическое значение. Кроме того, если учесть масштаб и объем добычи нефти со связанной с ней водой, то они содержат большие потенциальные запасы нафтеновых кислот, являющимися сырьевым источником многих отраслей промышленности [4, 5].

Сырьевым источником также является нафталанская нефть. Например, для получения обессоленного нафталана нафталанскую нефть очищают кислотным методом. В целях дальнейшей очистки углеводородов от небольших количеств смол и частично от нафтеновых кислот и выделение так называемого белого нафталана, полученный продукт (обессоленный нафталан) пропускают через колонку, заполненную адсорбентом — активированной глиной [4].

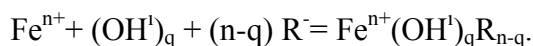
Для очистки производственных сточных вод от нефтяных кислот известны многие методы: осаждение в виде основных солей кальция [1], алюминия и железа [3-5], флотацией, после подкисления воды серной кислотой, адсорбцией, глиной и активированным углем [4].

В указанных работах показано, что при всех этих способах нефтяные кислоты удаляются частично, но даже частичное удаление этих кислот улучшает дальнейший технологический процесс получения йода [6-9].

При проведении исследований по экстракционному извлечению металлов, в частности железа из водных растворов с помощью нефтяных кислот, полученные результаты привлекли нас использования данного процесса для извлечения малых количеств нефтяных кислот из вод, экстракцией органическим растворителем, с добавлением железа.

Настоящая работа посвящена извлечению нефтяных кислот из производственных пластовых вод, путем экстракции керосином в присутствии железа (III).

Сущность процесса заключается в следующем: как известно нефтяные кислоты в пластовых водах (в основном в гидрокарбонатно-натриевых типах), находятся преимущественно в виде натриевой соли. При добавлении к этой воде солей железа (III), происходит обменная реакция между нефтенатом натрия и железом по следующей уравнении:



Образующийся нефтенат (преимущественно основная соль) из системы извлекается керосином.

Работа проводилась на производственных водах Бакинского йодного завода. Методика эксперимента заключается в следующем: в делительные воронки емкостью 1 л, вливали 500 мл пластовой воды, определенное количество 10% раствора хлорного железа и 25 мл керосина, затем содержимое — перемешивали в течение 10 мин.

После расслаивания фаз (через 10-12 мин), водный слой отделяли от органической составляющей, и в нем определяли оставшееся количество нефтяных кислот экстракционно-фотометрическим методом [10].

Полученные результаты по определению оптимального условия извлечения нефтяных кислот в зависимости от количества добавленного железа (III) и объема органического растворителя приведены в Таблице и на Рисунке 1-2.

Таблица 1.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НАФТЯНЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПЛАСТОВЫХ ВОД КЕРОСИНОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖЕЛЕЗА (III).

$C_{\text{НК}}=0,138 \text{ Г/Л}$, $V_{\text{О}}: V_{\text{В}} = 20:500$, $\tau = 10 \text{ МИН}$

<i>Fe, г</i>	<i>Соотношения Fe к НК, г/л</i>	<i>Равновесная щелочность H₂O, м. моль/дм³</i>	<i>Равновесная концентрация НК в фазах, м. моль/дм³</i>		<i>E%</i>
			<i>водная</i>	<i>органическая</i>	
-	-	20,800	0,138	-	0,00
0,0686	1,20	15,450	0,124	0,014	10,15
0,1376	2,00	8,240	0,110	0,028	20,30
0,1720	2,40	4,120	0,069	0,069	50,00
0,2064	3,00	2,260	-	0,138	100,0
0,2408	3,40	0,497	0,082	0,056	40,58
0,2700	4,00	0,250	0,138	-	0,00

Как видно из полученных данных (Таблица), максимальное извлечение нефтяных кислот в системе происходит в узком интервале соотношений $Fe^{3+}:HK$. При добавлении к 1 л воды, содержащий 0,183 г НК и 0,4 г $FeCl_3$, происходит полное извлечение их в органическую фазу. При этом фазы отделяется довольно быстро, и водный раствор становится прозрачным.

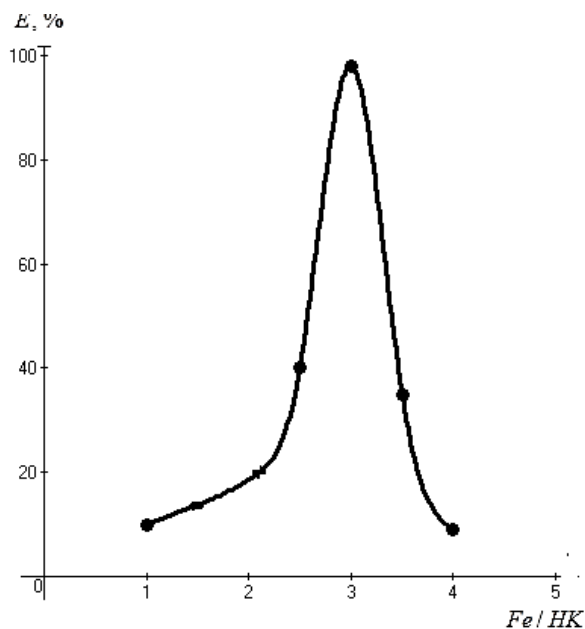


Рисунок 1. Зависимость извлечения нефтяных кислот от соотношения $Fe^{3+}:HK$ в системе

Добавления соли железа (III) в воду способствует также резкому снижению общей щелочности раствора (Рисунок 2). Как видно из Рисунка 1, оптимальное извлечение НК соответствует общей щелочности воды ~ 3 . При оптимальном соотношении $Fe^{3+}:HK$ в системе и общей щелочности раствора в интервале 2-3, количественное извлечение нефтяных кислот зависит еще и от соотношений фаз. Из Рисунка 3 видно, что соотношение фаз $V_o:V_b=0,008$ обеспечивает полное извлечение нефтяных кислот из водной фазы.

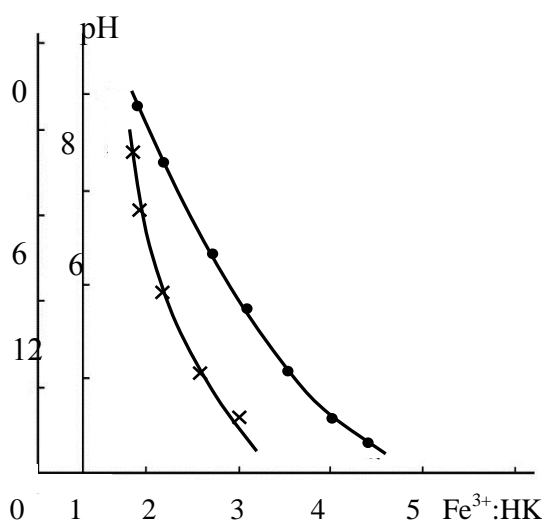


Рисунок 2. Зависимость уменьшения общей щелочности воды и pH от соотношения $Fe^{3+}:HK$ в системе: $V_o:V_b=0,008$ ● – щелочность, × – pH раствора

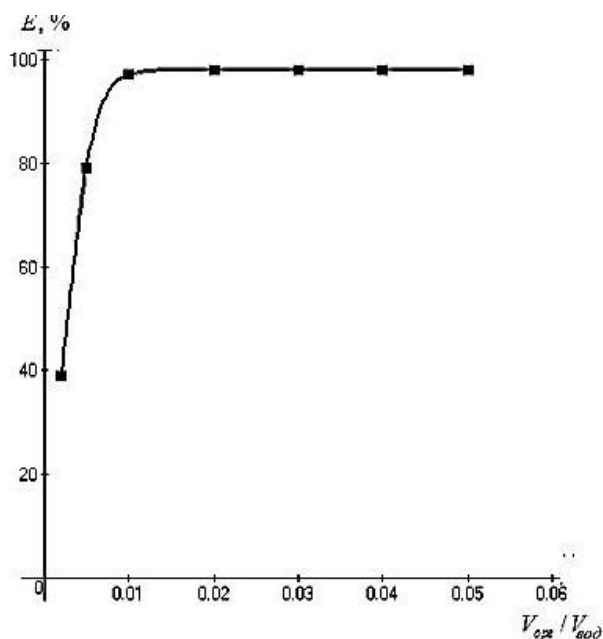


Рисунок 3. Зависимость извлечения нефтяных кислот от соотношения фаз $Fe^{3+} : НК=3$

Для проверки применимости полученных данных в условиях работы с большим объемом воды, был проведен ряд опытов с различными количествами производственных вод, результаты которых приводится в Таблице 2.

Таблица 2.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ВОД КЕРОСИНОМ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОБЪЕМА ВЗЯТЫХ ВОД. $\tau = 10$ МИН. τ ОТСТОЙ=10МИН

Взятая вода, л	Содержание НК в воде, г/л	Прибавлено в систему		pH равновесный.	E %
		Fe^{3+} , г.	Керосин, л		
0,50	0,1242	-	0,02	23,69	0,00
0,50	-	0,2014	0,02	2,5	100
1,00	-	0,4128	0,02	-	-
5,00	-	2,0640	0,10	-	-
10,0	-	4,1280	0,20	-	-
15,0	-	6,1920	0,30	-	-

Как видно из данных Таблицы 2, при создании оптимальных условий, т.е. при соотношении: $V_o : V_v = 0,008$; $Fe^{3+} : НК \equiv 3$ в системе и общей щелочности ~ 3 , не зависимо от объема взятой воды, происходит количественное извлечение нефтяных кислот.

Следует отметить, в процессе извлечение НК указанным способом, вода очищается не только от всех возможных органических веществ и механических примесей, а также от продуктов сероводородного брожения.

Эксперименты, проведенные с водами, имеющими явную сероводородную основу, дали идентичные результаты.

Выводы

Таким образом, на основании полученных результатов при проведении экспериментов можно сделать вывод, что в присутствии Fe^{3+} , керосин является эффективным и селективным экстрагентом для извлечения нефтяных кислот из производственных пластовых вод.

Список литературы:

1. Йод и его производство // Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2. С. 251.
2. Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия. 1995.
3. Шекилиев Ф. И. Технология по очистке пластовых вод, извлекаемых совместно с нефтью // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2009. №6. С. 66-70.
4. Литвиненко В. И., Варфоломеев Б. Г. Ионообменное производство йода из пластовых вод нефтяных месторождений // Нефтепромысловое дело. 1999. №4. С. 48–50.
5. Шарипов К. К., Хамроев У. М. Извлечение ценных веществ из производственных сточных вод НПЗ // Молодой ученый. 2014. №21. С. 247-249.
6. Полякова Л. Л., Джафаров С. И., Адыгезалова В. А., Мовсум-заде Э. М. Химический состав и свойства нефтей различных горизонтов нафталанского месторождения. Уфа. 2001.
7. Воронович Н. В., Самойленко Е. Е. Технология утилизации сульфидсодержащих сточных вод // Ежеквартальный специализированный информационный бюллетень, Экология производства (химия и технология). 2007. №3. С. 1-5.
8. Девяткин П. Н. Сорбционная очистка растворов от нафтенной кислоты // Вестник МГТУ. 2010. Т. 13. №4/2. С. 895-898.
9. Яворский С. И., Петрова К. И. К изучению методов очистки йодосодержащих буровых вод от нафтенных кислот // Химия и технология йода, брома и их производных. М.-Л. Химия. 1985.
10. Алекперов Р. А., Эфендиева Н. Г. Экстракционно-фотометрический метод определения малых количеств нафтенных кислот // Доклады АН Азерб. ССР. 1966. №1. С. 47-50.

References:

1. Iod i ego proizvodstvo. (1990). In *Khimicheskaya entsiklopediya, Moscow*. 2. 251. (in Russian).
2. Ksenzenko, V. I., & Stasinevich, D. S. (1995). *Khimiya i tekhnologiya broma, ioda i ikh soedinenii*. Moscow. (in Russian).
3. Shekiliev, F. I. (2009). *Tekhnologiya po ochistke plastovykh vod, izvlekaemykh sovместно s нефтью*. *Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozyaistvo*, (6). 66-70. (in Russian).
4. Litvinenko, V. I., & Varfolomeev, B. G. (1999). *Ionoobmennoe proizvodstvo ioda iz plastovykh vod neftnyanykh mestorozhdenii*. *Neftpromyslovoe delo*, (4). 48–50. (in Russian).
5. Sharipov, K. K., & Khamroev, U. M. (2014). *Iz vlechenie tsennykh veshchestv iz proizvodstvennykh stochnykh vod NPZ*. *Molodoi uchenyi*, (21). 247-249. (in Russian).
6. Polyakova, L. L., Dzhaфарov, S. I., Adygezalova, V. A., & Movsum-zade, E. M. (2001). *Khimicheskii sostav i svoistva neftei razlichnykh gorizontov naftalanskogo mestorozhdeniya*. Ufa. (in Russian).
7. Voronovich, N. V., & Samoilenko, E. E. (2007). *Tekhnologiya utilizatsii sul'fidosoderzhashchikh stochnykh vod*. *Ezhekvar'tal'nyi spetsializirovannyi informatsionnyi byulleten', Ekologiya proizvodstva (khimiya i tekhnologiya)*, (3). 1-5. (in Russian).
8. Devyatkin, P. N. (2010). *Sorbtsionnaya ochistka rastvorov ot naftenovoi kisloty*. *Vestnik MGTU*, 13(4/2). 895-898. (in Russian).
9. Yavorskii, S. I., & Petrova, K. I. (1985). *K izucheniyu metodov ochistki iododerzhashchikh burovnykh vod ot naftenykh kislot*. *Khimiya i tekhnologiya ioda, broma i ikh proizvodnykh*, Moscow. (in Russian).

10. Alekperov, R. A., & Efendieva, N. G. (1966). Ekstraktsionno-fotometricheskii metod opredeleniya malykh kolichestv naftenovykh kislot. *Doklady AN Azerb. SSR*, (1). 47-50. (in Russian).

*Работа поступила
в редакцию 15.02.2020 г.*

*Принята к публикации
19.02.2020 г.*

Ссылка для цитирования:

Шекилиев Ф. И., Келбалиев Г. И., Сулейманов Г. З. Экстракционный метод извлечения нафтеновых кислот из производственных пластовых вод // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6. №3. С. 32-38. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/52/03>

Cite as (APA):

Shekiliyev, F., Kalbaliyev, G., & Suleimanov, G. (2020). Method of Extracting Naphthenic Acids From Oil-field Waters. *Bulletin of Science and Practice*, 6(3), 32-38. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/52/03> (in Russian).