

УДК 544.344 : 542.061

DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-348-355

О.С. Кудряшова^{1,3}, А.М. Елохов^{1,2}¹Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, Пермь, Россия²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия³Пермский государственный аграрно-технологический университет, Пермь, Россия

ОЧИСТКА ТЯЖЕЛЫХ ЖИДКОСТЕЙ ГЛУШЕНИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ ОТ НЕФТИ ЭКСТРАКЦИЕЙ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

В работе исследованы фазовые равновесия в псевдотройной системе [50 % нитрата кальция + 50 % хлорида кальция] – хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ) – вода при 25°C. Определены концентрационные границы области расслаивания и условия проведения экстракции нефти из тяжелой жидкости на основе нитрата и хлорида кальция. Определено влияние концентрации катамина АБ в расслаивающейся системе и концентрации нефти в тяжелой жидкости на ее степень извлечения. Установлено, что максимальная степень извлечения нефти составляет 85 % при содержании катамина АБ в расслаивающейся смеси 9,1 мас. %.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; нитрат кальция; хлорид кальция; жидкостная экстракция; нефтепродукты

O.S. Kudryashova^{1,3}, A.M. Elokho^{1,2}¹Natural Science Institute, Perm State University, Perm, Russia²Perm State University, Perm, Russia³Perm State Agrarian-Technological University, Perm, Russia

DECONTAMINATION OF HEAVY KILLING FLUIDS BASED ON CALCIUM SALTS FROM OIL BY SURFACTANTS EXTRACTION

Phase equilibrium in the [50% calcium nitrate + 50% calcium chloride] – alkylbenzyl dimethyl ammonium chloride (catamine AB) – water pseudo-ternary system has been investigated at 25°C. The concentration boundaries of stratification region and conditions for oil extraction from heavy workover fluids based on calcium nitrate and calcium chloride have been determined. The influence of the catamine AB concentration in a stratified system and the oil concentration in a heavy killing fluid on its extraction ratio has been determined. It was found that the maximum oil extraction ratio is 85% with the catamine AB content in the stratified mixture of 9.1 %

Keywords: surfactants; calcium nitrate; calcium chloride; liquid-liquid extraction; petroleum products

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются приемлемой альтернативой органическим растворителям в жидкостной экстракции, так как являются нелетучими веществами с низкой токсичностью и в ряде случаев с высокой степенью биоразлагаемости. Кроме того, экстракты, полученные в системах на основе ПАВ, хорошо растворимы в воде, что значительно упрощает дальнейшие стадии анализа за счет сочетания экстракции и большинства физико-химических методов анализа (спектрофотометрия, хроматография и другие). Однако в отличие от органических растворителей, которые практически не растворимы в воде, создание расслаивания в системах с ПАВ возможно лишь при нагревании их водных растворов выше определенной температуры – «точки помутнения» [1, 2] или высаливания ПАВ из растворов неорганическими солями [3, 4]. Начиная с 1980-х гг., экстракция ПАВ получила широкое распространение при анализе техногенных и природных объектов, пищевых продуктов и биоматериалов в качестве способа пробоподготовки при определении тяжелых и цветных металлов [5, 6], лекарственных средств [7, 8], органических токсикантов [9, 10]. Другим направлением развития экстракции ПАВ является концентрирование продуктов биосинтеза [11, 12], причем проведение экстракции при сравнительно низких температурах и использование в качестве высаливателя питательных сред или буферных растворов позволяет извлекать метаболиты без вреда для продуцирующих микроорганизмов.

В процессе эксплуатации и ремонта нефтяных скважин образуется значительное количество тяжелых жидкостей глушения, содержащих различное количество сырой нефти. В

настоящее время в силу отсутствия эффективных методов очистки тяжелых жидкостей для повторного использования производится их захоронение, наносящее значительный вред окружающей среде. Простота аппаратного оформления и возможность автоматизации процесса жидкостной экстракции ПАВ позволяет предложить его использование для очистки тяжелых жидкостей от нефти. Широкое распространение получили тяжелые жидкости на основе водных растворов смеси хлорида и нитрата кальция, имеющие плотность 1350–1600 кг/м³ в зависимости от состава [13, 14]. Таким образом, целью настоящего исследования стало определение принципиальной возможности очистки тяжелых жидкостей глушения на основе солей кальция от нефти экстракцией ПАВ.

Объекты и методы исследования

В работе использованы: катионное ПАВ – катамин АБ ($[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$, $n = 10–18$, хлорид алкилбензилдиметиламмония, основное вещество – 49,0–51,0 %; третичные амины – 0,5 %; соли третичных аминов – 1,7 %), безводный хлорид кальция и тетрагидрат нитрата кальция квалификации ч.д.а, вода дистиллированная, нефть Кокуйского газонефтяного месторождения (Пермский край). Чистоту солей контролировали по величине растворимости в воде при 25°C.

Для определения растворимости и состава твердых фаз применяли метод сечений [15, 16]. В качестве физического свойства жидкой фазы использовали показатель преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-454Б при 25°C. Герметично закрытые пробирки со смесями-навесками (по 5 г при точности взвешивания на аналитических весах

± 0.0002 г) термостатировали при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ до установления равновесия, что подтверждалось постоянством показателя преломления жидкой фазы во времени. Отсчет значений показателя преломления производили для двух-трех проб одного раствора и дважды для каждой пробы при различных положениях лимба дисперсии. Принятое значение было средним из приведенного количества измерений.

Экстракцию нефти осуществляли в делительных воронках. В воронку помещали 15,0 г модельной тяжелой жидкости состава 25.0 мас. % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 25.0 мас. % CaCl_2 , 50.0 мас. % воды и навеску нефти. Полученную смесь тщательно перемешивали (до полного растворения солей) и добавляли катамин АБ, после чего гетерогенную смесь встряхивали в течение 3 минут. Степень извлечения нефти рассчитывали по остаточному содержанию в рафинате гравиметрическим методом согласно ПНД Ф 14.1:2.116-97.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований подобрано ПАВ, обеспечивающее образование расслаивания в широком концентрационном интервале при введении в его водные растворы нитрата и хлорида кальция. Ряд исследований, посвященных закономерностям высаливания неионных оксиэтилированных ПАВ из растворов солей, свидетельствует, что образование области расслаивания в системах с нитратами и хлоридами двухзарядных металлов возможно только при температуре выше комнатной [17], что усложнило бы процесс экстракции. Наиболее перспективным является катионное ПАВ хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ), которое хорошо высаливается хлоридом и

нитратом кальция при комнатных температурах [18].

В качестве модельной выбрана смесь, содержащая 50 мас. % хлорида кальция и 50 мас. % нитрата кальция. 50 % водный раствор указанной смеси используется в качестве тяжелой жидкости глушения с плотностью 1600 кг/м^3 . На первом этапе изотермическим методом сечений исследованы фазовые равновесия в системе $[50\% \text{CaCl}_2 + 50\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – катамин АБ – вода при 25°C . Изучено пять сечений треугольника состава, исходящих из вершины $[50\% \text{CaCl}_2 + 50\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ на сторону катамин АБ – вода в точки с концентрацией катамина АБ 10.0; 20.0; 30.0; 50.0 и 100.0 мас.%. Так как катамин АБ представляет собой водный раствор хлорида алкилбензилдиметиламмония за вершину «Катамин АБ» на фазовой диаграмме принят технический продукт.

На фазовой диаграмме системы (рис. 1) установлены области: L – гомогенная; L_1+L_2 – расслаивания; L_1+L_2+S – монотектического равновесия. Ноды в области расслаивания незначительно расходятся в сторону псевдодвойной системы $[50\% \text{CaCl}_2 + 50\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – вода, что свидетельствует о преобладающем взаимодействии в этой двойной подсистеме. Область монотектического равновесия незначительна по площади, положение предельной ноды монотектического равновесия не определено, в связи с длительным установлением равновесия в этой области. Состав насыщенных растворов приведен в таблице.

С целью сравнения высаливающей способности индивидуальных солей и их смеси построены границы областей расслаивания в системах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (CaCl_2 или смесь солей) – катамин АБ – вода (рис. 2). Данные по высали-

ванию катамина АБ хлоридом и нитратом кальция взяты из работы [18].

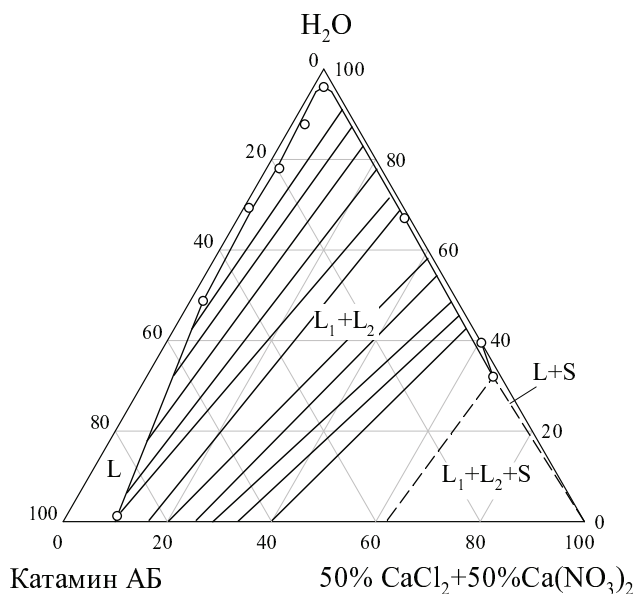


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы [50%CaCl₂ + 50% Ca(NO₃)₂] – катамин АБ – вода при 25°C

Состав насыщенных растворов системы [50%CaCl₂ + 50% Ca(NO₃)₂] – катамин АБ – вода при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Равновесные фазы
50%CaCl ₂ + 50% Ca(NO ₃) ₂	Вода	Катамин АБ	
9,8	1,2	89,0	L ₁ +L ₂
2,5	48,8	48,8	L ₁ +L ₂
1,7	69,3	29,0	L ₁ +L ₂
2,0	78,0	20,0	L ₁ +L ₂
1,0	95,0	4,0	L ₁ +L ₂
2,0	96,0	2,0	L ₁ +L ₂
32,0	67,0	1,0	L ₁ +L ₂
66,5	32,0	1,5	L ₁ +L ₂
60,5	39,5	0,0	L+S

Высаливающая способность нитрата кальция в отношении катамина АБ значительно выше, чем у хлорида кальция, поэтому расслаивание образуется при меньшей концентрации соли. Высаливающая способность смеси 50 % CaCl₂ + 50 % Ca(NO₃)₂ близка к нитрату кальция, что свидетельствует о доминирующем влиянии нитрат-иона на процесс высаливания. В работах [18, 19] отмечено, что высаливание

катионных ПАВ, в том числе и катамина АБ, является результатом обменного взаимодействия аниона высаливателя и положительно заряженных групп на поверхности мицелл ПАВ. Так как величина энергии Гиббса гидратации нитрат-иона (-300 кДж/моль) больше, чем у хлорид-иона (-340 кДж/моль), то образующийся ионный ассоциат катамина АБ с нитрат-ионом гидратируется в меньшей степени и поэтому его высаливающая способность выше.

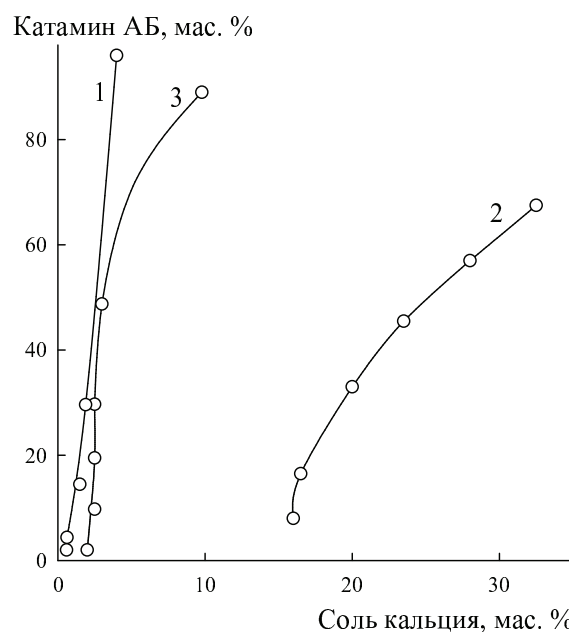
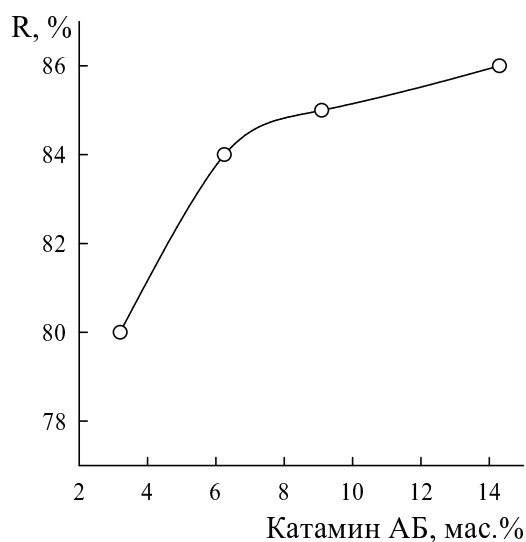


Рис. 2. Граница области расслаивания в системах соль кальция – катамин АБ – вода при 25°C: 1 – Ca(NO₃)₂, 2 – CaCl₂, 3 – 50%CaCl₂ + 50% Ca(NO₃)₂

Экстракцию нефти исследовали на модельной тяжелой жидкости состава 25.0 мас. % Ca(NO₃)₂, 25.0 мас. % CaCl₂, 50.0 мас. % воды. На первом этапе исследовано влияние концентрации катамина АБ на степень извлечения нефти. Составы экстракционных смесей на фазовой диаграмме расположены на линии, соединяющей точку, отвечающую модельной смеси, и вершину, отвечающую катамину АБ.

С ростом концентрации катамина АБ в экстракционной смеси увеличивается объем образующегося экстракта и снижается содержание в нем воды, при этом происходит разбавление исходной тяжелой жидкости, что необходимо учитывать при ее дальнейшем использовании после очистки.

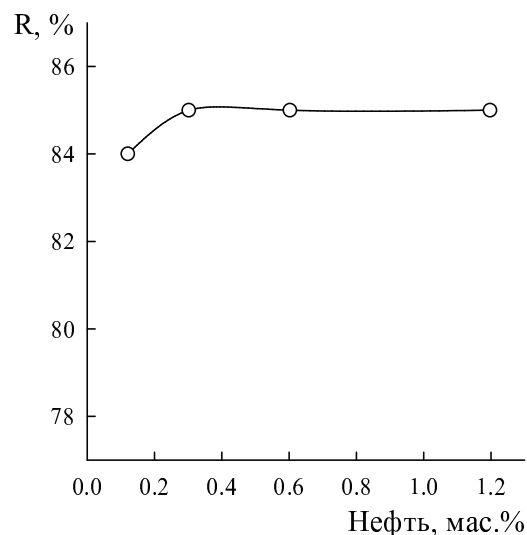
Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации в экстракционной системе катамина АБ с 3 до 14 мас. % степень извлечения нефти увеличивается с 80 до 86 % (рис. 3, а). Очевидно, уменьшение концентрации воды в экстракте при увеличении содер-



а

жания катамин АБ благоприятствует концентрированию нефти. Дальнейшее увеличение содержания катамин АБ является нецелесообразным, вследствие значительного разбавления тяжелой жидкости.

На следующем этапе исследовано влияние начальной концентрации нефти в тяжелой жидкости глушения для смеси, содержащей 9.1 мас. % катамина АБ. Установлено, что степень извлечения нефти практически не зависит от ее начальной концентрации и составляет 84–85 % (рис.3, б).



б

Рис. 3. Зависимость степени извлечения нефти от концентрации катамина АБ (а) и начальной концентрации нефти (б): $m(\text{ТЖ}) = 15,0 \text{ г}$, $m(\text{нефти}) = 0,05 \text{ г}$ (а), $m(\text{катамин АБ}) = 1,5 \text{ г}$ (б)

Таким образом, полученные данные по фазовым равновесиям в псевдотрехкомпонентной системе $[50 \% \text{CaCl}_2 + 50 \% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ – катамин АБ – вода и установленные закономерности извлечения нефти из 50 % водного раствора смеси $[50 \% \text{CaCl}_2 + 50 \% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$, позволили доказать принципиальную возможность использования ПАВ для очистки содержащих соли кальция тяжелых жидкостей глушения от нефтепродуктов.

Публикация подготовлена в рамках реализации Программы деятельности научно-образовательного центра мирового уровня «Рациональное недропользование» на 2019–2024 годы при финансовой поддержке Минобрнауки России (распоряжение Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. №537) и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А20-120081990070-9).

Библиографический список

1. *Silva M.F., Cerutti E.S., Martinez L.D.* Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis // *Microchimica Acta*. 2006. Vol. 155, № 3–4. P. 349–364.
2. *Ojeda C.B.* Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications // *Microchimica Acta*. 2012. Vol. 177, №. 1–2. P. 1–21.
3. *Леснов А.Е., Денисова С.А.* Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // *Вестник Пермского университета. Серия Химия*. 2014. №. 1. С. 79–93.
4. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* Возможность использования систем соль магния – моноалкилполиэтиленгликоль – вода в мицеллярной экстракции // *Журнал неорганической химии*. 2016. Т. 61, № 2. С. 256–262.
5. *Altunay N.* Utility of ultrasound assisted-cloud point extraction and spectrophotometry as a preconcentration and determination tool for the sensitive quantification of mercury species in fish samples // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 189. P. 167–175.
6. *Khudhair A.F., Hassan M.K., Alesary H.F., et al.* A Simple Pre-concentration Method for the Determination of Nickel (II) in Urine Samples Using UV-Vis Spectrophotometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry Techniques // *Indonesian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 19, № 3. P. 638–649.
7. *Giebultowicz J., Kojro G., Piotrowski R., et al.* Cloud-point extraction is compatible with liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry for the determination of antazoline in human plasma // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2016. Vol. 128. P. 294–301.
8. *Cacho J.I., Campillo N., Viñas P., et al.* Cloud point extraction and gas chromatography with direct microvial insert thermal desorption for the determination of haloanisoles in alcoholic beverages // *Talanta*. 2016. Vol. 160. P. 282–288.
9. *Ghasemi E., Kaykhaii M.* Application of Microcloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 164. P. 93–97.
10. *Luo X., Zheng H., Zhang Z., et al.* Cloud point extraction for simultaneous determination of 12 phenolic compounds by high performance liquid chromatography with fluorescence detection // *Microchemical Journal*. 2018. Vol. 137. P. 148–154.
11. *Leong Y.K., Lan J.C.W., Loh H.S., et al.* Cloud-point extraction of green-polymers from *Cupriavidus necator* lysate using thermoseparating-based aqueous two-phase extraction // *Journal of bioscience and bioengineering*. 2017. Vol. 123, №. 3. P. 370–375.
12. *Racheva R., Tietgens N., Kerner M., et al.* In situ continuous countercurrent cloud point extraction of microalgae cultures // *Separation and purification technology*. 2018. Vol. 190. P. 268–277.
13. *Рябокоть С.А.* Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин. Краснодар, 2009. 337 с.
14. *Kudryavtsev P., Kudryashova O., Elokhov A.* Solubility, density and freezing temperature in multicomponent systems with potassium and calcium nitrates and chlorides // *Journal "Scientific Israel – Technological Advantages"*. 2018. Vol. 20, № 1. P. 40–45.

15. Никурашина Н.И., Мерцлин Р.В. Метод сечений. Приложение его к изучению многофазного состояния многокомпонентных систем. Саратов: Саратов. ун-т, 1969. 240 с.
16. Кудряшова О.С., Елохов А.М. Изучение тройных расслаивающихся систем методом сечений // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9, вып. 4. С. 320–330.
17. Станкова А.В., Елохов А.М., Кудряшова О.С. Высаливающая способность неорганических солей в растворах оксиэтилированных нонилфенолов // Журнал физической химии. 2018. Т. 92, № 7. Р. 1145–1150.
18. Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Чухланцева Е.Ю., и др. Фазовые равновесия в системах вода – катамин АБ – нитрат или/и хлорид кальция // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2017. Т. 7, вып. 2. С. 126–136.
19. Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А., и др. Растворимость и экстракция ионов металлов в системах неорганическая кислота – хлорид алкилбензилдиметиламмония – вода // Журнал физической химии. 2019. Т. 93, № 2. С. 220–224.
4. Elokhov, A.M., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2016), “Potential of Magnesium Salt – Monoalkylpolyethylene Glycol – Water Systems for Use in Micellar Extraction”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 61, no. 2, pp. 243–249.
5. Altunay, N. (2018), “Utility of ultrasound assisted-cloud point extraction and spectrophotometry as a preconcentration and determination tool for the sensitive quantification of mercury species in fish samples”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 167–175.
9. Ghasemi, E. and Kaykhai, M. (2016), “Application of Micro-cloud point extraction for spectrophotometric determination of Malachite green, Crystal violet and Rhodamine B in aqueous samples”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 164, pp. 93–97.
10. Luo, X., Zheng, H., Zhang, Z., Wang, M., Yang, B., Huang, L. and Wang, M. (2018), “Cloud point extraction for simultaneous determination of 12 phenolic compounds by high performance liquid chromatography with fluorescence detection”, *Microchemical Journal*, vol. 137, pp. 148–154.
11. Leong, Y.K., Lan, J.C.W., Loh, H.S., Ling, T.C., Ooi, C.W., and Show, P.L. (2017), “Cloud-point extraction of green-polymers from *Cupriavidus necator* lysate using thermoseparating-based aqueous two-phase extraction”, *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 123, no. 3, pp. 370–375.
13. Ryabokon, S.A. (2009), *Tekhnologicheskie zhidkosti dlya zakachivaniya i remonta skvazhin* [Process fluids for completion and workover fluids], Krasnodar, Russia.
14. Kudryavtsev, P., Kudryashova, O. and Elokhov, A. (2018), “Solubility, density and

References

1. Silva, M.F., Cerutti, E.S. and Martinez, L.D. (2006), “Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis”, *Microchimica Acta*, vol. 155, no. 3–4, pp. 349–364.
2. Ojeda, C.B. and Rojas, F.S. (2012), “Separation and preconcentration by cloud point extraction procedures for determination of ions: recent trends and applications”, *Microchimica Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 1–21.
3. Lesnov, A.E. and Denisova, S.A. (2014), “Gel extraction with surfactants”, *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya*, no. 1, pp. 79–93.

- freezing temperature in multicomponent systems with potassium and calcium nitrates and chlorides”, *Journal “Scientific Israel – Technological Advantages”*, vol. 20, no. 1, pp. 40–45.
15. Nikurashina, N.I., Mertslin, R.V. (1969), *Metodsechenij. Prilozhenie ego k izucheniyu mnogofaznogo sostoyaniya mnogokomponentnyh sistem*. [The method of sections. Application to the study of his state multiphase multicomponent systems], Saratov. un-t., Saratov.
16. Kudryashova, O.S. and Elokhov, A.M. (2019), “Study of the triple stratifying systems by the section method”, *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiya*, vol. 9, no. 4, pp. 320–330.
17. Stankova, A.V., Elokhov, A.M. and Kudryashova, O.S. (2018), “Salting-out Ability of Inorganic Salts in Solutions of Ethoxylated Nonylphenols”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 92, no. 7, pp. 1386–1391.
18. Kudryashova, O.S., Lesnov, A.E., Chukhlantseva, E.Yu., Bortnik, K.A. and Denisova, S.A. (2017), “Phase equilibria in water – catamine AB – calcium nitrate or / and chloride systems”, *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya Khimiya*, vol. 7, no. 2, pp.126–136.
19. Isaeva, Y.I., Elokhov, A.M., Denisova, S.A., Kudryashova, O.S. and Lesnov, A.E. (2019), “Solubility and Extraction of Metal Ions in Inorganic Acid – Alkylbenzyl dimethylammonium Chloride – Water Systems”, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 93, no. 2, pp. 255–259.

Об авторах

Кудряшова Ольга Станиславовна,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Генкеля, 4.
oskudr@psu.ru

Елохов Александр Михайлович,
кандидат химических наук, доцент,
кафедра неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности,
Пермский государственный национальный исследовательский университет
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
elhalex@yandex.ru

About the authors

Kudryashova Olga Stanislavovna,
Doctor of Chemistry, Professor,
chief research, Natural Science Institute, Perm State University
614990, 4, Genkel st., Perm, Russia.
oskudr@psu.ru

Elokhov Aleksandr Mikhailovich,
Candidane of Chemistry, docent,
Department of inorganic chemistry, chemical technology and technosphere safety, Perm State University
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia
elhalex@yandex.ru

Информация для цитирования:

Кудряшова О.С., Елохов А.М. Очистка тяжелых жидкостей глушения на основе солей кальция от нефти экстракцией поверхностно-активными веществами // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. Т. 10, вып. 4. С. 348–355. DOI: 10.17072/2223-1838-2020-4-348-355.

Kudryashova O.S., Elokhov A.M. *Ochistka tiazhelykh zhidkosteï glusheniia na osnove solei kaltsiia ot nefiti ekstraktsiei poverkh-nostno-aktivnymi veshchestvami* [Decontamination of heavy killing fluids based on calcium salts from oil by surfactants extraction] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2020. Vol. 10. Issue 4. P. 348–355 (in Russ.). DOI:10.17072/2223-1838-2020-4-348-355.