



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



TRATAMENTO DAS ÁGUAS DE PRODUÇÃO UTILIZADAS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Andre Duarte Isaías de Macedo¹, Anderson Cesar Tiburcio Coelho², Ana Karla Costa de Oliveira³, Bruna Marcela Soares de Araujo⁴, Florestan Nunes⁵, Isamar Alves de Sá⁶

Bolsista IERN-DIAREN, andre.duarte90@hotmail.com, ¹DEPEQ-Departamento de pesquisa, Campus Natal Central, Instituto Federal do Rio Grande do Norte,

R E S U M O

Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção. Os quais são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre os seus contaminantes encontram-se os metais pesados e o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor. Atualmente, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter uma utilização industrial mais nobre para os óleos vegetais. Diante disso o trabalho consistiu no isolamento dos ácidos graxos do óleo de coco a partir de três rotas: hidrólise alcalina, hidrólise ácida e método folch para utilizá-los como extratantes, assim como o óleo de coco *in natura*. Neste contexto, foi realizado um estudo sistemático da extração de metais pesados e petróleo verificando-se o comportamento de complexação e separação tanto em ensaios de bancada, como fazendo uso do protótipo de Laboratório do Misturador-decantador à Inversão de Fases (MDIF) para tratar as águas de produção. As melhores porcentagens de eficiência de extração obtidas foram 83,5% para Cd, 77,0% para Pb, 65,5% para Ni e 84,0% para petróleo utilizando-se óleo de coco como extratante.

ABSTRACT

Among the various effluents generated in the petroleum industry are the production waters which are complex mixtures of suspended and dissolved inorganic and organic materials. Among its contaminants are heavy metals and petroleum, whose concentration in these effluents can exceed the limits allowed by the legislation in force. Several studies are currently underway to achieve a more noble industrial use for vegetable oils. Thus, the work consisted in the isolation of the fatty acids of coconut oil from three routes: alkaline hydrolysis, acid hydrolysis and folch method to use them as extracts, as well as coconut oil *in natura*. In this context, a systematic study of the extraction of heavy metals and petroleum was carried out, verifying the behavior of complexation and separation in both bench tests and using the Laboratory of the Mixer-Settler to Inversion of Phases (MDIF) to treat the waters of production. The best extraction efficiency percentages were 83.5% for Cd, 77.0% for Pb, 65.5% for Ni and 84.0% for petroleum using coconut oil as an extractant.

INTRODUÇÃO

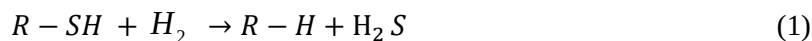
Os processos de exploração de petróleo estão associados com águas produzidas. O volume de água produzida obtida oriundo dos campos de petróleo depende de fatores como: estrutura geológica da formação, práticas de produção e tempo de produção dos fluidos do reservatório (Bayati, Shayegan & Noorjahan, 2011). Estes efluentes se constituem de misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, juntamente com metais pesados (Moraes, Paulo & Medeiros, 2011) e traz consigo elementos característicos da rocha reservatório de onde foram produzidos os fluidos, além de produtos químicos adicionados para evitar corrosão dos tubos (Burns et al, 1999) e a alcalinização na injeção para recuperação de poços (Zang et al., 2010). Gases ácidos como CO_2 e H_2S também são componentes presentes na água de produção, originados da composição do petróleo e do gás natural. Nos processos convencionais de remoção de gases ácidos no gás natural, estes são removidos através de uma Unidade de Remoção de Gás Ácido (AGRU), usando processo de absorção com solução aquosa de amina (Rufford et al, 2012). O H_2S deve ser removido dos fluidos da indústria do petróleo, pois é um gás altamente tóxico, potencialmente letal e misturado à água forma um ácido corrosivo aos dutos e linhas de fluxo e outros equipamentos (Rufford et al, 2012). Neste contexto, é possível que as concentrações de gases ácidos existentes nesses efluentes excedam os limites permissíveis pela legislação em vigor, ou seja, concentração de sulfetos menor que 0,3mg/L em águas de descarte. Os órgãos ambientais estabelecem uma concentração de 21mg/L de petróleo como limite estabelecido para o descarte dos efluentes provenientes do processo de produtividade dos hidrocarbonetos, após separação da parte oleosa da água de produção (Burns et al, 1999).

Em correntes gasosas, os gases ácidos podem ser removidos seletivamente para minimização dos impactos ambientais. Um dos processos mais utilizados para remoção dos componentes ácidos é a absorção com alcanolaminas; neste processo, os componentes ácidos reagem com uma alcanolamina líquida como solvente, através do contato gás/líquido; numa etapa posterior, os componentes ácidos são removidos num regenerador, geralmente a baixas pressões e altas temperaturas. Huttenhuis et al, 2006 promoveram estudos de solubilidade dos gases em soluções aquosas de alcanolaminas, sob temperaturas de 283 a 298K, as pressões parciais de gases ácidos de 0,05-10 kPa e pressão total do sistema de 6,9-69 bar, com metano como amostra de gás. Os dados de solubilidade foram avaliados e correlacionados com uma equação de eletrólitos do modelo do Estado (EOS), como proposto originalmente por Fürst & Renon, 1993. Park, 2008 utilizou, como absorvente, metabólitos naturais secundários, obtendo uma eficiência de remoção de 62%. A eficiência aumentou para 96%, utilizando complexo absorvente misturado com 1,0% de um produto químico de amina. O coeficiente de transferência de massa de líquido foi usada para determinar as condições para a eficiência de remoção ótima, utilizando a taxa de fluxo convectivo, temperatura e pH. Os resultados mostraram que uma solução aquosa contendo metabólitos naturais secundários, pode ser um bom absorvente de uma coluna empacotada com anéis de Raschig para a remoção biológica de H_2S . Roosta, A. et al., 2012 estudaram a remoção biológica de sulfeto, a partir do gás natural, num biorreator contínuo para a estimativa das condições operacionais ótimas. Os resultados da simulação mostram que a selectividade de enxofre elementar é uma função do oxigênio dissolvido, carga de sulfeto, pH e concentração de bactérias. Nas condições ótimas, 87,76% de sulfeto, carregados no bioreactor, é convertido em enxofre elementar.

Segundo Kohl e Nielsen (1997), aminas primárias reagem diretamente com H_2S , CO_2 e COS.

Aminas secundárias reagem diretamente com H_2S , CO_2 e COS , sendo este último em menor grau. Aminas terciárias reagem diretamente com H_2S , indiretamente com CO_2 e indiretamente, com pouca intensidade, com o COS . O exemplo mais comum de amina terciária é a metildietanolamina (Kohl e Nielsen, 1997). Existem, ainda, as aminas estericamente impedidas, caracterizadas pela presença de um grupo substituinte volumoso próximo ao átomo de nitrogênio. Ainda segundo Kohl e Nielsen, 1997, Aminas primárias e secundárias, como a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), respectivamente, são muito reativas e, portanto, exibem altas taxas de remoção de gases ácidos.

A equação (1) mostra como os componentes de enxofre, presente nos hidrocarbonetos, são removidos, em presença de catalisadores adequados, formando sulfeto de hidrogênio. Na segunda etapa, a equação (2) descreve como o H_2S é removido da corrente gasosa através de um solvente de lavagem (aminas), seguido da conversão do mesmo para enxofre elementar.



Neste trabalho é proposto um processo onde os contaminantes são separados dos efluentes através do processo de extração líquido – líquido em regime de batelada, onde os constituintes misturados à fase aquosa (petróleo e H_2S) migram preferencialmente para a fase oleosa após ação do solvente extratante, uma mistura de Querosene de Aviação (QAV) e aminas. O princípio de funcionamento do sistema é inicialmente uma fase orgânica e gasosa (petróleo e H_2S) dispersa na fase aquosa que, de contínua, passa a ser dispersa na fase orgânica (Hadjiev et al 1995), definida como a mistura de solvente (QAV) e extratante (aminas). Além da minimização do gasto de energia, o estudo apresenta aspecto inovador, já que as aminas em geral são bastante solúveis em água, devido seu caráter polar, assim, os processos de remoção de H_2S , de forma geral, na literatura, não abordam aminas removedoras de gases ácidos, que, após remoção, solubilizem no meio orgânico. Neste contexto, este trabalho apresenta os resultados de investigação da remoção de H_2S e petróleo, simultaneamente, em água de produção real, utilizando-se três aminas comerciais, variando-se a quantidade de extratante, em relação ao solvente QAV. As aminas utilizadas possuem função tensoativa e caráter hidrofóbico (alquilaminas). Os teores de H_2S e petróleo (ppm) foram avaliados antes e depois do contato entre as fases. O presente trabalho tem por objetivo apresentar resultados de um estudo fundamental realizado com o objetivo de investigar a eficiência de remoção de sulfetos, bem como de resíduos de petróleo, contidos em soluções reais de águas produzidas. Para o processo de extração líquido-líquido empregado utilizou-se como extratante uma mistura composta de aminas/QAV (querosene de aviação). As variáveis estudadas foram diferentes aminas em várias concentrações deste extratante (ppm). Os resultados analisam a influência destas variáveis sobre a eficiência de extração dos sulfetos e do petróleo, simultaneamente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Sistema estudado

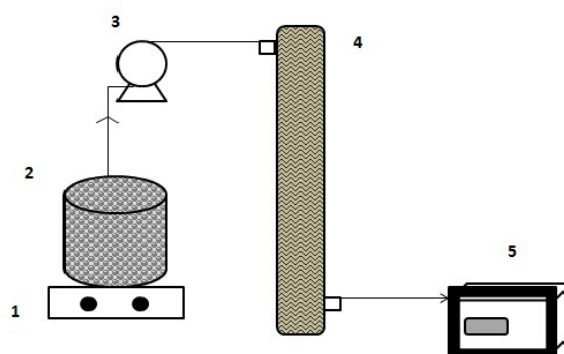
A água produzida utilizada foi obtida da entrada da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) da empresa PETROBRAS- BRAZIL, consistindo em amostra real para tratamento no sistema em batelada para remoção do H_2S . A fase orgânica foi composta do Querosene de Aviação (QAV), cedida pela mesma empresa. As três diferentes aminas (DUOMEEN T, ARQUAD 2C-75 E DUOMEEN O) foram obtidas da empresa AKZO NOBEL (USA) e foram adicionadas à fase orgânica, em diferentes concentrações. As propriedades físico-químicas do sistema estudado estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físico – químicas do sistema estudado

Materiais	Densidade 10³ kg/m³	Viscosidade 10⁻³ pa.s	pH	Tensão superficial 10⁻³ n/m
Água produzida	1.150	1.079	8.01	72.45
Querosene de aviação (QAV)	0.775	1.220	6.60	24.95
DUOMEEN T	0.840	21	7.00	30.81
ARQUAD 2C-75	0.880	120	7.00	14.87
DUOMEEN O	0.841	19	8.00	27.41

2.2 – Aparato experimental

O sistema em batelada mostrado na Figura 1 é composto por um agitador mecânico (Brazil) (1) para homogeneização do orgânico (QAV com o extratante) (2); em seguida, o orgânico é enviado, através de uma bomba tipo micropump (Cole-Parmer, Brazil) (3), para a câmara de mistura (4), onde as fases orgânica e aquosa (contaminada com os sulfetos) interagem. Na base da câmara de mistura, a água deve ser analisada em espectrofotômetro DR 2000 para avaliar o teor de sulfetos em 665nm (5).

**Figura 1.** Esquema Geral de remoção dos sulfetos

2.3 – Preparação de amostra e procedimento experimental

A amostra de água de produção foi submetida a 2mL de hidróxido de sódio (NaOH), numa relação 1:1, para estabilização dos sulfetos por 48h. A amostra de entrada foi submetida à leitura espectrofotométrica, em equipamento DR 2000, para avaliação do teor de sulfetos. As amins foram misturadas ao QAV, em proporções pré-definidas, sob agitação magnética e posteriormente enviadas à câmara de mistura. Nessa etapa, a água de produção contaminada também foi direcionada à câmara de mistura para contato entre as fases.

O Querosene de Aviação (QAV), junto com uma porcentagem de cada amina foi bombeado (Figura 01) para a câmara de mistura (Figura 01). A amostra de água de produção contaminada com sulfetos foi bombeada para o topo da câmara de mistura (fase aquosa). Observou-se que as fases foram admitidas na câmara de mistura em co-corrente. Promoveu-se a agitação no sistema com a finalidade de

transferir os contaminantes da fase aquosa para o solvente Extratante+QAV. Na remoção dos sulfetos, pela mistura de aminas com o Querosene de Aviação, as aminas reagem com os sulfetos, formando um complexo neutro, enquanto o querosene de aviação, absorve quantidades consideráveis do petróleo, também contaminante do efluente. O petróleo contaminante aderiu ao QAV, por afinidade química, já que o QAV é um subproduto do hidrocarboneto.

Ao chegar à base da câmara de mistura, a água de saída não deveria conter sulfetos, nem petróleo, que fora complexado e solubilizado na fase orgânica. Assim, as amostras de saída foram sequencialmente submetidas a leituras espectrofotométricas em equipamento DR 2000. Outras análises como TOG (teor de óleos e graxas), pH, densidade, condutividade, turbidez, nitrato foram realizadas na amostra de entrada e nas amostras de saída.

As condições operacionais para os ensaios de bancada foram: **Aminas (tipos) – DUOMEEN O/ARCUAD 2C-75 /DUOMEEN T; Relação orgânico/aquoso de 1/3; Concentração de extratante (% v:v) – 0.01; 0.05;0.10;0.25;0.50.**

A eficiência de remoção para os sulfetos e para o petróleo, a partir dos testes de bancada, foi calculada a partir das leituras em espectrofotômetro DR 2000 e TOG (Teor de Óleos e Graxas) das amostras realizadas na entrada e na saída do equipamento, dessa forma, a equação (5) mostra o cálculo realizado:

$$Efe = \left(\frac{Ce - Cs}{Ce} \right) * 100 \quad (5)$$

Onde, *Efe* é a eficiência de separação em (%); *Ce* é a concentração de contaminante na entrada em ppm e *Cs* é a concentração de saída do contaminante, também em ppm.

3. RESULTADOS

Os resultados de remoção de sulfetos, utilizando-se as três aminas, mostram que a amina comercial DUOMEEN O promoveu melhor remoção, solubilizada em relação ao QAV (0,25% v:v), proporcionando uma remoção de aproximadamente 76% de sulfetos; a amina comercial ARQUAD 2C-75, em mesma relação v:v com o querosene de aviação obteve aproximadamente 59% de remoção; a amina comercial DUOMEEN T, no seu melhor teste, demonstrou menor eficiência (aproximadamente 42%), utilizando-se 0,50% v:v, em relação ao querosene de aviação, quando comparada às demais aminas.

A Figura 2 mostra a eficiência de remoção das três aminas utilizadas nos testes de bancada. Observa-se que as aminas DUOMEEN O E ARCUAD 2C-75 apresentaram melhores resultados em 0,25% v:v (amina/querosene), numa relação 1/3 de querosene de aviação/água produzida.

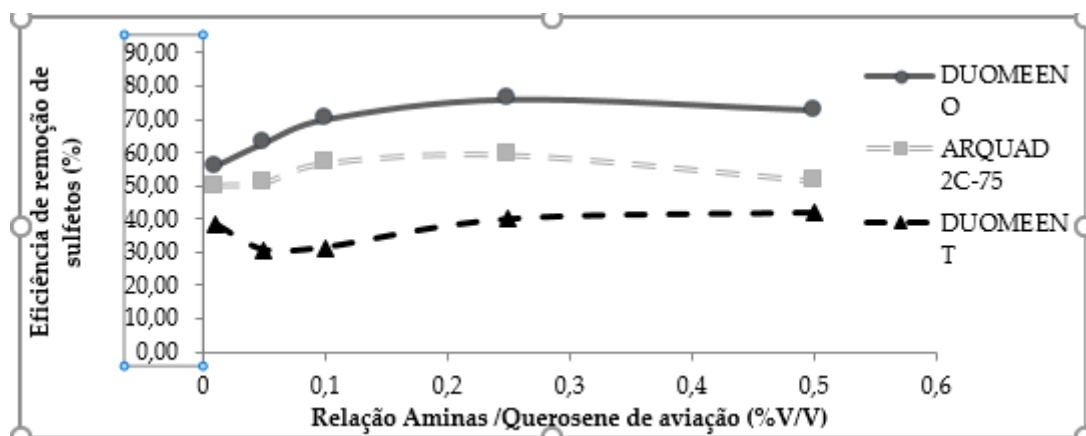


Figura 2 Gráfico representando Eficiência de remoção de sulfetos

A Figura 3 mostra os resultados de TOG nas amostras de água tratada ; comparando com os resultados de eficiência de remoção de sulfetos, verifica-se que em 0,25% v:v os valores de TOG são baixos, mostrando que há remoção de petróleo nesta faixa, o que é confirmado pelos resultados de turbidez na mesma água (Figura 4).

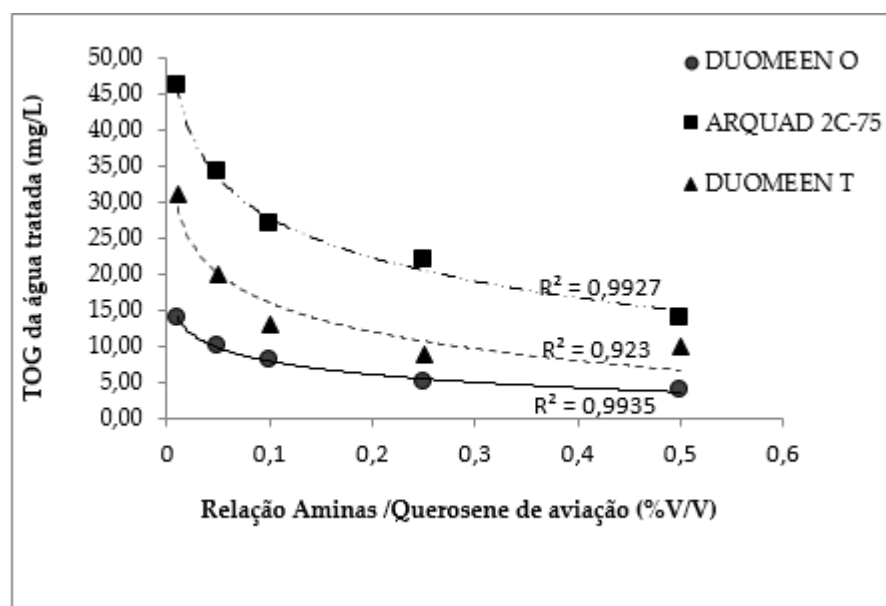


Figura 3 Gráfico de teor de óleos e graxas na água tratada para diferentes concentrações de extratante

CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos mostraram que a amina Duomeenn O foi a mais eficiente na remoção de 76% dos sulfetos, na relação amina/ QAV, 0,25%v: v. A amina Arcuad 2c-75 obteve 59%, na mesma relação proporcional e a amina Duomeen T, 42% para uma relação de 0,50% amina/QAV. Os resultados do teor de óleos e graxas e turbidez constatarem simultaneidade de remoção de sulfetos e petróleo, considerável, quando utilizada a amina Duomeen O em 0,25% v:v. Apesar da amina Duomeen T apresentar propriedades físicas similares à amina Duomeen O, sua eficiência de remoção pode ter sido reduzida, bem como apresentar TogS mais altos na água de saída.

REFERÊNCIAS

- Bayati, F.; Shayegan J.; Noorjahan A. 2011. **Treatment of Oil Field Produced Water by Dissolved Air Precipitation/Solvent Sublation**, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 80:26-31.
- Burns K. A.; Codi S.; Furnas M.T.; Heggies, D. Holdway, D.; King B. A. and McCallister F. A.(1999). **Dispersion and Fate of Produced Formation Water Constituents in an Australian Northwest Shelf Shallow Water Ecosystem**. *Marine Pollution Bulletin* 38:593-603.
- Fürst, W., Renon, H., **Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state**. *AIChE J.* 39 (1993) 335.
- Hadjev D., Aurelle Y. (1995). **Phase inversion: a method for separation of fine liquid-liquid dispersions**. *The Chemical Engineering Journal* 58 45-51.
- Huttenhuis, P.J.G., Agrawal, N.J. , Hogendoorn J.A. , Versteeg G.F. **Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine**. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 55 (2007) 122–134.
- Kohl, A., Nielsen, R. **Gas Purification**. 5th Edition, Gulf Publishing Company, Houston, 1997.
- Moraes, N. A.; Paulo, J. B. A; Medeiros, G. S.;2011. Influence of Main Processes Variables on the treatment of waste Waters using a new technology (MSPI). *Brasilian Journal of Petroleum and Gas*. V.5, N.2.75-85
- Roosta, A. et al., 2012 **Optimization of biological sulfide removal in a CSTR bioreactor Bioprocess and Biosystems Engineering**. Volume 35, Issue 6, pp 1005-1010
- Rufford, T.E., Smart S., Watson, G.C.Y. , Graham, B.F. , Boxall, J. , Diniz da Costa , J.C., May, E.F. **The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 94-95 (2012) 123–154.
- Zhang, Y.; Gao B.; Lu, L.; Yue, Q. Wang Q.; Jia, Y. (2010). **Treatment of Produced water from polymer flooding in oil production by the combined method of hydrolysis acidification-dynamic membrane bioreactor – coagulation process**. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 74 14–19