



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

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



REMOÇÃO DE SULFETOS E PETRÓLEO, DA ÁGUA A PARTIR DE AMINAS COMERCIAIS

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 IFRN-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

As águas produzidas estão associadas aos processos de exploração e produção de petróleo e gás. Essas águas são misturas complexas e possuem muitos contaminantes como petróleo, metais pesados e gases, como o H₂S e o CO₂, que também, são componentes presentes na água de produção. Os gases são originados a partir da própria composição do petróleo e do gás natural. O H₂S (ácido sulfídrico) deve ser removido dos fluidos da indústria do petróleo, pois é um gás altamente tóxico, sendo potencialmente letal. Misturado à água, forma-se um ácido corrosivo aos dutos, linhas de fluxo e outros equipamentos. Na atual legislação ambiental estabelecida pelo CONAMA, a concentração de sulfetos nas águas de descarte, deve ser inferior a 1 ppm e, para reuso, 0,3ppm. Neste trabalho, foram testadas três aminas comerciais solubilizadas em QAV visando a remoção simultânea de óleo e H₂S em águas produzidas com concentração inicial de 0,660 ppm de H₂S. A operação de extração líquido- líquido foi estudada fazendo-se uso de aminas comerciais misturadas ao querosene de aviação. As aminas comerciais testadas foram: DUOMEEN T, ARCUARD 2C-75 e DUOMEEN O. Todas apresentavam função tensoativa e caráter hidrofóbico (alquilaminas). Os teores de ácido sulfídrico e petróleo (ppm) foram avaliados antes e após o contato entre as fases orgânica (solução orgânica amina/QAV) e aquosa (água produzida). Após testes de extração em funis de separação conduzidos em batelada, selecionou-se a amina duomen O. As condições operacionais foram estabelecidas com base nas variações de concentração de cada amina em relação ao QAV. Obteve-se uma melhor eficiência de remoção simultânea de sulfetos e petróleo de 76 e 90%, respectivamente, para uma relação orgânico/aquoso de 1/3.

ABSTRACT

Among the various effluents generated in the petroleum industry are found as production waters which are complex mixtures of suspended and dissolved inorganic and organic materials. Among its contaminants are heavy metals and petroleum, the maximum duration, in these effluents, can exceed the limits allowed by the legislation in force. Several studies are currently under way to obtain 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 method for use as extracts, 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 complexity and separation in bench tests, as well as making use of the Laboratory of the Indecent Laboratory to Invest Phases (MDIF) to treat As waters of production. Percent extraction efficiency was 83.5% for Cd, 77.0% for Pb, 65.5% for Ni and 84.0% for petroleum, as coconut oil as extractant.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Sistema estudado

A água produzida utilizada foi obtida da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) da empresa PETROBRAS- BRAZIL, consistindo em amostra real para tratamento no MDIF. A fase orgânica é composta do Querosene de Aviação (QAV), cedida pela mesma empresa. O óleo de coco (*COCONUT*) contendo os ácidos graxos foi obtido da empresa COCO & CIA (BRAZIL) e foi adicionado 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 10^3 kg/m^3	VISCOSIDADE 10^{-3} Pa.s	PH	TENSÃO SUPERFICIAL 10^{-3} N/m
ÁGUA PRODUZIDA	0,993	1,080	7,95	72,45
QUEROSENE DE AVIAÇÃO (QAV)	0,775	1,220	6,60	24,95
ÓLEO DE COCO	0,912	61,38	4,76	30,81

2.2 – Apparatus Experimental

O equipamento MDIF (Figura1) é composto por uma câmara de mistura, prato perfurado, câmara de decantação e câmara de separação. Outros acessórios do aparelho são uma bomba à engrenagem tipo micropump (Cole-Parmer, Brazil), uma bomba helicoidal com frequencímetro (Netzsch, Brazil) e um agitador mecânico (Brazil).

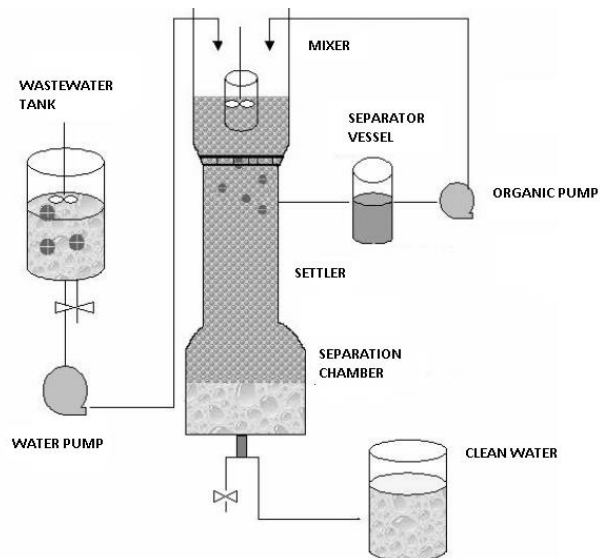


Fig. 1. Esquema Geral do MDIF

2.3 – Princípio do processo de separação na coluna

A Figura 2 apresenta a coluna de separação, que consiste na parte principal do MDIF, onde ocorre o processo de extração líquido-líquido, e, a partir desta, são descritas as etapas do processo de separação dos contaminantes da água de produção. Desta forma, observa-se que a dispersão primária (1) produzida na câmara de mistura, é forçada a passar por ação da gravidade através de um dispersor tipo prato perfurado (2), que separa o decantador do misturador. A fase originalmente contínua passa a ser a fase dispersa no interior do decantador sob a forma de grandes gotas (6), que encapsulam pequenas gotas denominadas de gotas transportadas da fase preliminarmente dispersa (orgânica). Durante o percurso das grandes gotas transportadoras em direção à interface (4), por ação da gravidade, as pequenas gotículas transportadas se deslocam no sentido ascendente e coalescem no leito orgânico de mesma natureza. A fase orgânica sai pelo alto do decantador (ORG) enquanto a fase aquosa tratada é retirada na base do decantador (5). Com este método pretende-se aumentar a taxa de coalescência, diminuindo a distância entre as gotas dispersas e a interface, uma vez que cada gota portadora assume o papel de um “microdecantador” (Paulo and Hadjiev, 2006).

RESULTADOS

Na fig. 2, são mostrados os diferentes comportamentos de extração para os metais cádmio, chumbo e níquel; observando-se que a extração do cádmio foi bastante uniforme e na maioria dos testes apresentou uma maior porcentagem de extração (tabela 3), com coeficiente de extração (D1) em média de 0,83. A extração do chumbo foi superior a do níquel na maioria dos testes, apresentando um coeficiente D2, em média, de 0,72. Nos testes 13,27 e 4 (tabela3) o níquel atingiu 100% de separação, porém , nos demais testes, o MDIF mostrou uma eficiência de separação menor para este metal, com coeficiente de extração de 0,69, mas com bastante irregularidade. O segundo e o terceiro teste, na figura 4, equivalem aos testes 19 e 8 (tabela 3) e demonstram baixa eficiência de extração, explicado pela concentração de extratante do teste 19 (tabela 3) e pela relação O/A desfavorável do teste 8.

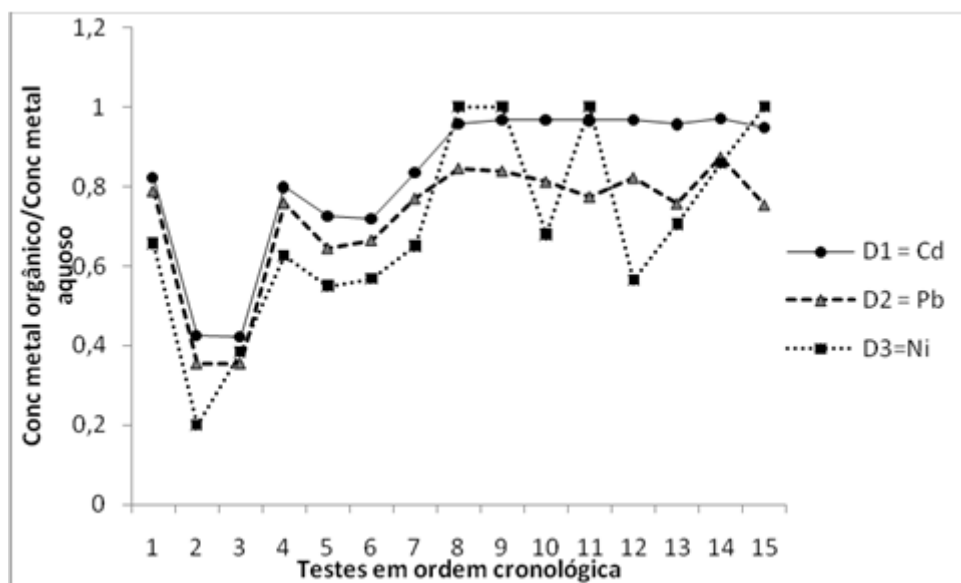
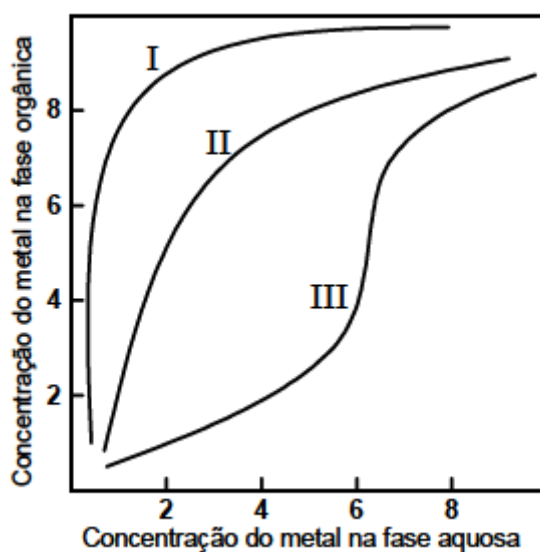


Fig2. Gráfico do coeficiente de extração para Cádmi, Níquel e Chumbo

Para avaliar o coeficiente de distribuição D, deve-se manter constante o pH de 7,95 e a concentração de extratante, nesse caso, para efeito comparativo, foram observados os testes 12, 2, 1, 4, 3 (tabela 3), onde a concentração de extratante é 0,4(%V/V) em relação ao QAV, destacando que para a extração simultânea dos metais, de acordo com a tabela 3, obtiveram-se, no mínimo, valores acima de 70% de separação para Cádmi, acima de 60% para chumbo e 50% para níquel. As isotermas I, II e III representam intensidades de separação metálica na fig 5, assim, as curvas de separação do cádmio na fig 6, chumbo na fig 7 e níquel na fig8 são analisadas e comparadas a estas.



CONCLUSÕES

O melhor resultado de eficiência de separação de metais e petróleo no MDIF ocorreu sob uma agitação de 1100rpm , uma concentração de extratante de 1,0 % em QAV (v:v), uma vazão de 71/h e relação orgânico aquoso de 1/3. Porém, para aplicabilidade industrial sugere-se uso de uma rotação de 700 rpm para evitar possíveis arrastes de orgânico ocasionados por uma agitação excessiva. As melhores porcentagens de eficiência de extração obtidas foram 96,9 % para Cd, 82,2% para Pb, 56,4% para Ni e 83,4% para petróleo para uma rotação de 700rpm. Observou-se que quando há uma diminuição da agitação e da concentração de extratante há uma baixa eficiência de extração. Em relação ao aumento da vazão, há um aumento na eficiência de extração ocasionada pela geração de gotas menores e uniformemente distribuídas. Observa-se uma maior eficiência de separação tanto para petróleo quanto para os metais pesados estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bayati, F.; Shayegan J.; Noorjahan A. 2011. Treatament 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). Dispersiom and Fate of Produced Formation Water Constituents in an Australian Nothwest 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: Areview 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). Tratment of Produced water from polymer flooding in oil production by the combined methody of hydrolysis acidification-dynamic membrane bioreactor – coagulation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 74 14–19