

П. А. Гуревич, В. П. Эндюшкин, П. М. Лукин,
Г. Х. Васильев, Ю. В. Винокуров, К. В. Липин

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИНАТРИЕВОЙ СОЛИ НТФ-КИСЛОТЫ

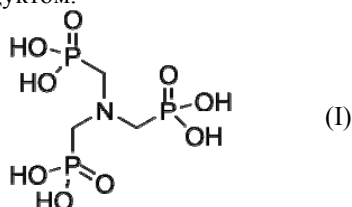
Ключевые слова: 4-нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ-кислота), безотходная технология, утилизация маточника.

Представлены результаты исследований по усовершенствованию технологии получения тринатриевой соли НТФ-кислоты и разработки практически безотходной технологии ее получения.

Keywords: Nitrioltri(methylphosphonic acid), low-waste technology, recycle liquor.

The results of studies on the improvement of the technology of the trisodium salt of NTF-acid and non-waste technology development almost its receipt.

Нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ-кислота) (I) широко используется на предприятиях нефтедобывающей промышленности в качестве регулятора физико-химических свойств буровых, тампонажных, буферных растворов, в качестве ингибитора солеотложений в процессах добычи нефти, в строительстве в качестве замедлителя сроков схватывания бетонных смесей и в производстве товаров бытовой химии в качестве компонента универсальных синтетических моющих средств. Использование НТФ-кислоты и ее солей в качестве активного начала в ингибиторах отложения сульфатных и карбонатных солей позволяет полностью предотвратить солеотложения в оборудовании скважин и в теплообменниках установок термохимического обезвоживания и обессоливания нефти. Несмотря на новые разработки в данных отраслях народного хозяйства [1-3], НТФ-кислота на сегодняшний день остается наиболее востребованным продуктом.



По существующей технологии НТФ-кислоту получают взаимодействием уротропина с формалином в присутствии треххлористого фосфора при атмосферном давлении и температуре от 35 до 60 °С. Тринатриевую соль НТФ-кислоты получают обработкой водного раствора НТФ-кислоты гидроксидом натрия с последующим выделением натриевой соли НТФ-кислоты центрифугированием и сушкой. При этом в качестве отхода образуется 2,7 т/т маточника с массовой долей основного вещества 8-14%, хлорид ионов – 7-10%.

Имеются варианты утилизации маточника с производства тринатриевой соли НТФ-кислоты методом хлорной очистки или термообезвреживания. При обработке маточника с производства тринатриевой соли НТФ-кислоты активным хлором в присутствии едкого натра в режиме работы установки хлорной очистки (рН=8,5-9,5, температура 60-70 °С, время обработки 2 часа) значение ХПК снижается от

153 до 0 г О₂/л; степень очистки составляет 100%. При этом расход хлора составляет – 0,716 т/м³, расход NaOH – 0,81 т/м³.

Ниже представлены результаты сравнительной себестоимости двух разных методов очистки маточника:

1. Хлорная очистка:

- расход хлора – 0,716 т/м³;

- расход гипохлорита натрия С = 120 г/л (0,120 т/м³) составляет: 0,716т / 0,120 т/м³ = 5,97м³;

- себестоимость гипохлорита натрия – 1965 руб/м³.

Себестоимость хлорной очистки: 5,97м³*1965 руб/м³ = 11731 руб.

2. Термообезвреживание:

- себестоимость термообезвреживания стоков – 4168 руб/м³;

Таким образом, по полученным данным себестоимость хлорной очистки маточника дороже термообезвреживания в 2,8 раза: (11731/4168=2,8).

В связи с этим целесообразно маточник нейтрализовать раствором едкого натра из расчета 55,5 кг щелочи (100%-ной) на 1 т отхода и направить на установку термообезвреживания с потоком сточных вод.

Цель данной работы заключается в усовершенствовании технологии получения тринатриевой соли НТФ-кислоты и разработки практически безотходной технологии ее получения.

Для разработки безотходной технологии получения тринатриевой соли НТФ-кислоты использовали способами, приведенными ниже:

- смешением сухой кристаллической соды (Na₂CO₃) с НТФ-кислотой в мольном соотношении: 1,5 : 1. Процесс проводили при комнатной температуре, смешивали в ступке, далее смесь нагревали и выдерживали при 90-100 °С. Химической реакции между загружаемыми компонентами не происходит, это хорошо видно при добавлении нескольких капель воды, когда моментально происходит нейтрализация с характерным «шипением»;

- смешением сухой кристаллической Na₂CO₃ и НТФ-кислоты, с последующим дозированием раствора NaOH при температуре до 70 °С. Реакция между компонентами происходит, пока в массе есть вода, в

конец загрузки щелочи масса влажная, плохо перемешивается, через 10-15 мин. все застывает;

- путем распыления щелочи на НТФ-кислоту при температуре 85-95 °С и непрерывном перемешивании за счет вращения колбы. Получена густая суспензия готового продукта, которая застывает, после растирания и сушки, показатели качества соответствуют требованиям ТУ;

- в сушилке с кипящим (псевдосжиженным) слоем, в качестве газа носителя был взят воздух, нагретый до 90 °С, который подавали под слой НТФ-кислоты противотоком 44% раствору едкого натра, распыляемого через форсунку. При этом установлено, что имеются трудности при загрузке необходимого количества едкого натра, ввиду уноса НТФ-кислоты и адгезии получаемого продукта к поверхности реактора, невысокая производительность процесса.

Проверен также вариант нейтрализации и сушки суспензии НТФ-кислоты в сушилке Вентулет. Для этого первоначально проводилась загрузка НТФ-кислоты в воду, далее на полученную ~70%-ную суспензию принималось расчетное количество едкого натра, при температуре равной 70-90 °С, т.к.

при более низких температурах выделяющийся осадок тринатриевой соли НТФ-кислоты плохо перемешивается. Полученную густую суспензию направляли на сушку в сушилку Вентулет, где при остаточном вакууме 0,5-0,6 кгс/см² и температуре воздуха на выходе 90-96 °С проводили сушку продукта. Полученный продукт представлял собой мелкокристаллический порошок, активно поглощающий влагу из воздуха.

Для экспериментов использовали НТФ-кислоту с массовой долей основного вещества 98%, едкий натр в виде 46%-ного раствора при мольном соотношении: НТФ : NaOH = 1 : 2 (оп. 1); 1 : 3 (оп. 2, 3); 1 : 2,5 (оп. 4, 5); 1 : 2,3 (оп. 6, 7, 8). Температуру в ходе нейтрализации поддерживали не выше 90 °С.

Установлено, что во время нейтрализации наблюдается вначале переход от суспензии к раствору, после подачи ~1/3-1/2 части едкого натра – загустевание, далее, при достижении соотношения НТФ : NaOH = 1 : 3 в конце загрузки наблюдается небольшое разжижение реакционной массы. Полученные данные приведены в таблицах 1, 2.

Таблица 1

№ опы та	Загружено				Условия проведения нейтрализации и сушки	Получено		Выход, %
	Мольное соотно- шение НТФ : NaOH	В техническом весе, г				Нейтрالي- зованная мас- са, г	Тринатриевая соль НТФ-ки- слоты, г	
		НТФ ки- слота	Вода	NaOH				
1	1 : 2,0	1169	490	651	P = 0,55-0,6 кгс/см ² , T = 96 °C (на выходе)	2160, густая суспензия с pH = 1,2, d = 1,44г/см ³	1325, белый мел- кокрист. порошок с легким запахом	100 (суммар- ный)
2	1 : 3	1169	420	917	Нейтрализация в стакане при T ≤ 85 °C. Сушка: P = 0,46-0,6 кгс/см ² , T = 85-96 °C в течение 4 часа	2320 , густая легко от- стаиваю-щаяся суспензия с pH~5,4	900, сначала - «глыбы», после размола – серый мелкокрист. поро- шок	69,5 (по сушке), 64 (сум- марный)
3	1 : 3,0	1002	420	786	Нейтрализация в сушил- ке Венулет, P = 0,55-0,6 кгс/см ² , T =96 °C (на выходе)		860, белый мел- кокрист. порошок с характерным за- пахом	71 (сум- марный)
4	1:2,5	1336	560	872	Нейтрализация при T ≤ 85 °C. Сушка: P = 0,46- 0,6 кгс/см ² , T = 85-96 °C Время сушки = 4 ч	2580, густая легкоот- стаиваемая суспензия с pH~4	950, белый мелко- кристал. порошок	65,8 (по сушке), 61,3 (сум- марный)
5	1 : 2,5	1002	420	654	Нейтрализация в сушил- ке Венулет перед суш- кой, P = 0,55-0,6 кгс/см ² T = 96 °C (на выходе)		865, мелкокрист. порошок с харак- терным специфиче- ским запахом	74 (суммар- ный)
6	1 : 2,3	1336	560	800	Нейтрализация как в оп. 5. Продолжительность сушки = 3 ч	2500, густая легкоот- стаиваемая суспен- зия с pH = 3,7	1370, белый мел- кокрист. порошок	96,4 (по сушке) 89 (сум- марный)
7	1 : 2,3	1169	490	700	Нейтрализация как в оп. 5. Время сушки = 3 ч	2150, густая легкоот- стаиваемая суспензия с pH = 3,8, d = 1,42	1200, белый мелкокрист. порошок с легким запахом	98,2 по стадии сушки 89 общий
8	1 : 2,3	1169	490	700	P = 0,55-0,6 кгс/см ² T = 96 °C (на выходе)	2200, густая лег- коотстаиваемая суспензия с pH = 3,2	1250, белый мелкокрист. порошок с легким запахом	100 (по сушке), 91 (сум- марный)

Таблица 2

Определяемый показатель	Нормы по ТУ 6-09-20-243-94	Результаты анализа							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Массовая доля основного вещества ($\text{Na}_3\text{НТФ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), %	не менее 95	106,5	85	94,8	95,1	100	104,7	102,8	103,7
Массовая доля хлоридов, %	н/б 3	0,48	0,5	0,5	0,87	0,42	0,4	0,43	0,43
pH 5% раствора	2,5-3,5	2,2	4,6	4,68	3,5	3,9	3,37	3,36	3,4
Массовая доля Fe, %	н/б 0,015	0,0028	0,063	0,0023	0,0045	0,0066	0,0034	0,002	0,0018
Массовая доля Pb, %	н/б 0,003	0,0008		0,0066		0,001	0,0017	0,0016	0,0011
Массовая доля $\text{P}_{\text{общ}}$, %		25,6	20,5	22,3	23,1	23,8	23,8	23,4	23,2
Массовая доля PO_4^{3-} , %			0,22						
Потери при высушивании, %		1,14		5,4			0,8	0,7	0,84
Массовая доля влаги (по Фишеру), %			0,22		1,96		0,82	1,1	0,77

Как видно из табл. 1 и 2 лучшие результаты получены при проведении процесса нейтрализации при загрузке компонентов в мольном соотношении $\text{НТФ} : \text{NaOH} = 1 : 2,3$.

Показатели качества готового продукта после отработки режимов сушки на стендовой установке в сушилке Венулет (средние значения) следующие:

- pH 5%-ного водного раствора 3,3-3,4 (норма 2,5-3,5);
- массовая доля основного вещества 100,0-102,3 % (норма не менее 95 %, завышенное содержание объясняется проведением расчетов на тринатриевую соль НТФ-кислоты);
- массовая доля Fe составляет 0,0018-0,0066 % (норма не более 0,015 %);
- массовая доля тяжелых металлов (Pb) составляет 0,001-0,0017% (норма не более 0,003%).

Выводы

1. Утилизация маточника с производства тринатриевой соли НТФ-кислоты методами хлорной очистки или термообезвреживания показывают, что указанные методы дорогие, причем себестоимость хлорной очистки маточника дороже термообезвреживания в 2,8 раза.

2. С целью исключения образования маточного раствора, снижения расхода едкого натра на 1т

готового продукта тринатриевой соли НТФ-кислоты, проведена работа по разработке способа получения тринатриевой соли НТФ-кислоты твердофазным способом.

3. Разработана практически безотходная технология получения тринатриевой соли НТФ-кислоты нейтрализацией суспензии НТФ-кислоты раствором едкого натра в мольном соотношении $\text{НТФ} : \text{NaOH} = 1 : 2,3$, сушкой полученной суспензии в сушилке Венулет при остаточном вакууме 0,5-0,6 кгс/см² и температуре на выходе из сушилки 80-90 °С. Проведена отработка процесса сушки тринатриевой соли НТФ-кислоты на стендовой установке.

Литература

1. Чижова, М.А. Экологическое сопровождение ингибиторной защиты / М.А. Чижова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 10. – С. 271-272.
2. Рафикова, А.Н. Экологичный ингибитор солеотложений на основе цвиттер-ионных ПАВ / А.Н. Рафикова, Р.Р. Мингазов, Р.Р. Рахматуллин, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – № 5. – С. 243-245.
3. Газизова, О.В. Инновационные технологии в нефтегазовом секторе России: миф или реальность / О.В. Газизова, А.Р. Галеева // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – № 6. – С. 247-251.

© П. А. Гуревич – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ; В. П. Эндюськин – канд. техн. наук, доц. каф. химической технологии и защиты окружающей среды Чувашского госуд. ун-та им. И.Н. Ульянова; П. М. Лукин – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; Г. Х. Васильев – вед. инж. службы главного технолога ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск; Ю. В. Винокуров – нач. отдела ОЭСФП ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск; К. В. Липин – канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии и защиты окружающей среды Чувашского госуд. ун-та им. И.Н. Ульянова, lipinkost@mail.ru.