

Нитрилотриметилфосфоная кислота (НТФ-кислота) (I) широко используется на предприятиях нефтедобывающей промышленности в качестве регулятора физико-химических свойств буровых, тампонажных, буферных растворов, в качестве ингибитора солейотложений 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 солейотложения 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. (I) По существующей технологии НТФ-кислоту получают взаимодействием уротропина с формалином в присутствии треххлористого фосфора при атмосферном давлении и температуре от 35 до 60 °C. Тринатриевую соль НТФ-кислоты получают обработкой водного раствора НТФ-кислоты гидроокисью 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 (pH=8,5-9,5, температура 60-70 °C, время обработки 2 часа) значение ХПК снижается от 153 до 0 г O₂/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 C = 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 тринатриевую соль НТФ-кислоты получали способами, приведенными ниже: - смешением сухой кристаллической соды

(Na_2CO_3) 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 Na_2CO_3 и НТФ-кислоты, с последующим дозированием раствора NaOH при температуре до 70 °С. Реакция между компонентами происходит, пока в массе есть вода, в конце загрузки щелочи масса влажная, плохо промешивается, 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 Венулет. 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 Венулет, 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.

№ опыта	Загружено	Условия проведения	нейтрализации	и сушки	Получено	Выход, %	Мольное соотношение НТФ : NaOH	В техническом весе, г	Нейтрализованная масса, г	Тринатриевая соль НТФ-кислоты, г	НТФ кислота	Вода	NaOH
1	1	1 : 2,0	1169	490	651	P = 0,55-0,6 кгс/см ² , T = 96 °С	(на выходе)	2160	густая суспензия с pH = 1,2, d = 1,44г/см ³	1325	белый		

мелкокрист. порошок с легким запахом 100 (суммарный) 2 1 : 3 1169 420 917
 Нейтрализация в стакане при $T \leq 85$ °C. Сушка: $P = 0,46-0,6$ кгс/см², $T = 85-96$ °C в течение 4 часа 2320, густая легко отстаивающаяся суспензия с $pH \sim 5,4$ 900, сначала - «глыбы», после размолла - серый мелкокрист. порошок 69,5 (по сушке), 64 (суммарный) 3 1 : 3,0 1002 420 786 Нейтрализация в сушилке Венулет, $P = 0,55-0,6$ кгс/см², $T = 96$ °C (на выходе) 860, белый мелкокрист. порошок с характерным запахом 71 (суммарный) 4 1:2,5 1336 560 872 Нейтрализация при $T \leq 85$ °C. Сушка: $P = 0,46-0,6$ кгс/см², $T = 85-96$ °C Время сушки = 4 ч 2580, густая легкоотстаиваемая суспензия с $pH \sim 4$ 950, белый мелкокристал. порошок 65,8 (по сушке), 61,3 (суммарный) 5 1 : 2,5 1002 420 654 Нейтрализация в сушилке Венулет перед сушкой, $P = 0,55-0,6$ кгс/см² $T = 96$ °C (на выходе) 865, мелкокрист. порошок с характерным специфическим запахом 74 (суммарный) 6 1 : 2,3 1336 560 800 Нейтрализация как в оп. 5. Продолжительность сушки = 3 ч 2500, густая легкоотстаиваемая суспензия с $pH = 3,7$ 1370, белый мелкокрист. порошок 96,4 (по сушке) 89 (суммарный) 7 1 : 2,3 1169 490 700 Нейтрализация как в оп. 5. Время сушки = 3 ч 2150, густая легкоотстаиваемая 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/см² $T = 96$ °C (на выходе) 2200, густая легкоотстаиваемая суспензия с $pH = 3,2$ 1250, белый мелкокрист. порошок с легким запахом 100 (по сушке), 91 (суммарный) 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 ($Na_3HTF \cdot 2H_2O$), % 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 PO_4^{3-} , % 25,6 20,5 22,3 23,1 23,8 23,8 23,4 23,2
 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 $HTF : NaOH = 1 : 2,3$. 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 HTF -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 HTF -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 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.