

УДК 622.24.442.063.2

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ БУРОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Г.А. Тептерева

Уфимский государственный нефтяной технический университет

**USE OF PETROCHEMICAL WASTES TO PRODUCE
DRILLING CHEMICALS**

G.A. Teptereva

Ufa State Petroleum Technical University

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Аннотация. Буровые реагенты по своей химической природе являются комплексными органическими соединениями. Как правило, основой является полимерная матрица, модифицированная различными способами с целью придания буровым реагентам заданных технологических свойств. Для реагентов на основе лигносульфонатной полимерной матрицы, модификаторами зачастую служат катионы поливалентных металлов (железа, хрома, марганца), образующие растворимые комплексные соединения, способные далее в глинистых промывочных растворах к обменному взаимодействию и закреплению на решетке глины. Однако подобные взаимодействия связаны с окислительно-восстановительным потенциалом лигносульфонатной матрицы, который весьма широко варьируется в зависимости от качества сырья (древесины) и способов ее делигнификации (варки): кислые и нейтральные сульфитные варки, щелочные и др. С целью повышения восстановительной способности лигносульфоната, структурным звеном которого является фенилпропановая единица (ФПЕ), в работе

исследовалась возможность применения серосодержащих отходов нефтехимического производства: сульфитно-щелочных стоков и серы элементарной. Методами электрохимии и спектрофотометрии доказано, что вовлечение в процесс производства бурового реагента соединений серы в различных степенях окисления, позволило получить новые эффективные буровые реагенты (ХЛС-М и ХЛС-S), качественные характеристики которых не уступают промышленному отечественному аналогу – феррохромлигносульфонату (ФХЛС), а по ряду свойств имеют значительные преимущества. В составе модифицированных сернистыми соединениями буровых реагентов содержание токсичных соединений анионного хрома снижено с 4 до 1,3 масс.ч, степень восстановления анионного хрома до катиона хрома III достигает 89%, что способствует реакциям образования комплексных соединений – буровых реагентов. К тому же, серохромлигносульфонатные буровые реагенты, помимо снижения затрат на их получение (исключение из технологической цепочки сульфата железа и уменьшение количества дорогостоящего бихромата натрия), характеризуются стабильностью во времени без проявления процессов брожения, свойственных лигносульфонатным реагентам.

Abstract. Chemically, drilling agents are complex organic compounds based on polymer matrix which can be modified to provide specified properties of drilling chemicals. Multivalent metal (iron, chromium, manganese) cations often serve as modifiers for lignosulfonate-matrix-based chemicals. These metal cations form soluble complex compounds exchangeable in drilling muds and setting on clay matrix. However, these exchanges rely on redox potential of lignosulfonate matrix, which varies greatly depending on raw material (wood) quality and ways of its delignification, i.e. acidic and neutral sulfite pulping, alkaline pulping, etc. This paper discusses applicability of sulfur-containing

petrochemical wastes (sulfite-alkaline effluents and elemental sulfur) to improve reducing capacity of lignosulfonate, with phenylpropane unit as its structural component.

Electrochemical and spectrophotometric methods showed that use of sulfur compounds with various rates of oxidation provides production of new high quality drilling chemicals comparable to their domestic equivalent – ferrochrome lignosulfonate. Moreover, these new drilling chemicals have some competitive advantages. For example, toxic anionic chrome compounds were reduced from 4 to 1.3 wt. fr. Degree of anionic chrome III reduction to generate chrome cation reaches 89%, which promotes complex compounds reactions. In addition, sulfur-chrome-lignosulfonate drilling agents provide reduction of production costs due to elimination of ferric sulfate from the process flow and reduced amount of expensive sodium dichromate, as well as they feature stability over time with no fermentation typical of lignosulfonate agents.

Ключевые слова: лигносульфонат; комплексообразующая способность; серосодержащие отходы; оптическая плотность; батохромный сдвиг.

Key words: lignosulfonate; complexing ability; sulfur-containing wastes; optical density; bathochromic shift.

При бурении скважин на нефть и газ, в рабочие промывочные жидкости (растворы) вводятся добавки специальных химических реагентов. Назначением этих химических реагентов является структурирование свойств рабочих жидкостей (как правило, глинистых растворов) и придание им необходимых технологических характеристик.

По механизму взаимодействия, реакция химических буровых реагентов с глинистыми растворами, относится к типу реакций обмена и основана на явлении адсорбции [1,2]. При этом происходит вытеснение

обменных катионов глины катионами внутренней сферы водорастворимого комплексного соединения, которым и являются буровые химические реагенты. Структурно, эти катионы являются катионами-комплексобразователями. В составе рабочих глинистых буровых растворов они закрепляются на кристаллической решетке глины, причем закрепление носит необменный характер, а количество закрепленных катионов-комплексобразователей эквивалентно количеству вытесненных катионов глины. В качестве катионов-комплексобразователей химических буровых реагентов зачастую выступают катионы поливалентных металлов – железа, хрома, марганца. Образуя внутреннюю сферу водорастворимого комплексного соединения, эти катионы способны закрепляться на глине и совместно с лигандами [1,2]. Как правило, лигандами являются анионы, причем и органические. Например, анионы лигносульфоновой кислоты – продукта гидролиза лигносульфонатов. Способность лигносульфонатов связывать поливалентные катионы доказана многими исследователями [1,2,4,7,12]. Однако комплексообразующая способность лигносульфонатов связана также с их окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП), который весьма широко варьируется в зависимости от качества сырья и способов его варки: кислые и нейтральные сульфитные варки, щелочные и др.[3,4,7]. Поэтому, получение комплексных соединений (химических буровых реагентов на лигносульфонатной матрице) и возможности регулирования их технологических характеристик зависят от целого ряда факторов, одним из которых является применение реагентов, способных влиять на ОВП лигносульфонатного звена – фенилпропановой единицы (ФПЕ).

С этой целью, в работе исследована возможность использования в производстве лигносульфонатных химических буровых реагентов некоторых серосодержащих отходов нефтехимического комплекса.

В качестве объектов исследования и сравнительного анализа использовались химические буровые реагенты на основе лигносульфоната

- феррохромлигносульфонат ФХЛС-М (реагент на основе лигносульфоната, модифицированного солями железа и хрома) и серохромлигносульфонаты ХЛС-S и ХЛС-М (реагенты на основе лигносульфоната, модифицированные солью хрома и соединениями серы в различных степенях окисления).

Принципиальная технологическая схема получения указанных реагентов приведена на рис. 1.

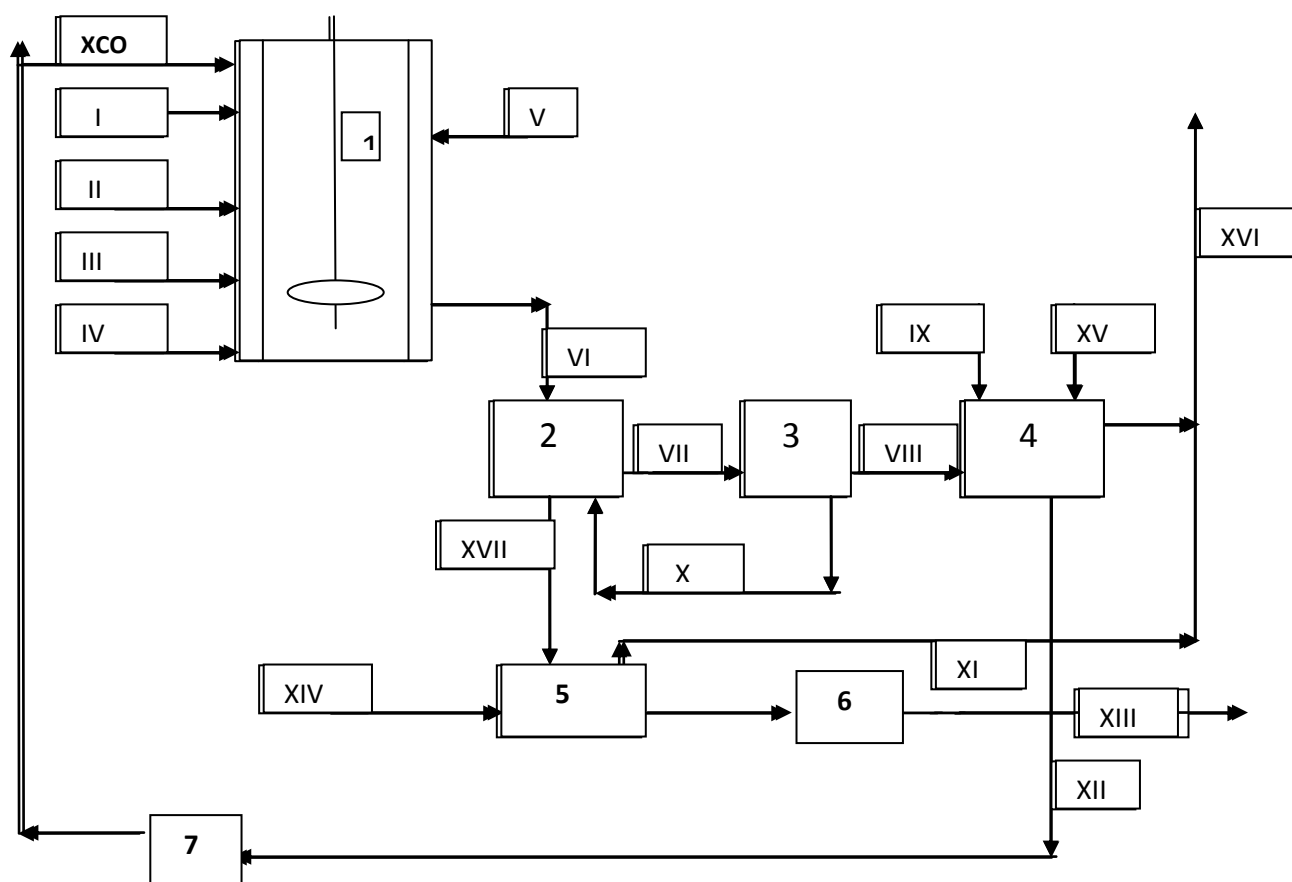


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема получения хромлигносульфонатных реагентов с рециклом хромсодержащего отхода.

1-реактор, 2-сушилка, 3-циклон, 4-скруббер, 5-сепаратор, 6-робот-упаковщик, 7-емкость-отстойник.

Потоки: I-лигносульфонат, II-серная кислота, III- бихромат натрия, IV- сульфат железа*, V- гидроксид натрия, VI-жидкий хромлигносульфонат из реактора на сушилку; VII-запыленный воздух после сушилки на циклон; VIII-воздух на скруббер; IX-свежая вода на скруббер; X-хромлигносульфонат с циклона на сушилку; XI-отходящий воздух с сепаратора на теплообменник; XII-сточная вода со скруббера (хромсодержащий отход); XIII- хром-лигносульфонат с сушилки на сепаратор; XIV-свежий воздух на сепаратор; XV-воздух на распыление воды в скруббере; XVI-воздух на теплообменник; XVII-упакованный порошок хромлигносульфоната.

*-отсутствует в производстве ХЛС-S и ХЛС-М. В реакционную зону подается раствор сульфидно-щелочных стоков [16] или сера элементарная мелкодисперсная [17] .

При этом в целях значительного снижения экологических рисков, использована технология возврата хромсодержащего отхода производства в реакционную зону процесса [15].

Серосодержащие отходы нефтехимического производства, использованные для получения хромлигносульфонатов ХЛС-S и ХЛС-M, представлены серой элементарной состава S_8 (отход установок коксования, гидроочистки) и сульфидно-щелочными стоками (с установок первичной переработки нефти, каталитического крекинга, газодифракционирования, обессоливания-ЭЛОУ). Состав сульфидно-щелочных стоков нестабилен и варьируется в различных образцах по основным показателям (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика состава сульфидно-щелочных стоков

Наименование показателей	№ образцов							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание мг/л							
рН	7,5	8,2	8,9	9,2	9,5	9,2	10,0	7,5
Нефтепродукты	26	89	420	150	41	56	12	70
Мех.примеси	53	52	42	46	41	23	35	26
Фенолы	5	56	11	87	23	10	12	8
Соединения серы (S^{-2})	7120	8523	7520	74000	135000	7423	7103	6389
Азот аммонийный	100	520	423	700	145	653	451	145

Данные табл. 1 показывают, что содержание соединений серы сульфидной в составе сульфидно-щелочных стоков варьируется в пределах 7000 – 135000 мг/л. Содержание фенолов составляет 5-80 мг/л, азота аммонийного - 100-700 мг/л, рН стока находится в пределах 7,5-10,0.

Показано, что сера сульфидная является основным компонентом сульфидно-щелочных стоков и ее содержание в составе сульфидно-щелочных стоков, достигает 90-92% (в расчете на сухое вещество). При этом содержание серы сульфидной в составе сульфидно-щелочных стоков в пределах 70000-135000 мг/л соответствует экстремальным технологическим ситуациям и не является характерным для состава

серосодержащих отходов нефтехимического комплекса. В норме, содержание серы сульфидной, направляемой на биологические очистные сооружения в составе сульфидно-щелочных стоков, составляет 7000-8000 мг/л. При проведении исследований использовался сульфидно-щелочной сток (СЩС) с содержанием серы сульфидной 7000 мг/л.

Указанные серосодержащие отходы содержат соединения серы (S^0 , S^{-2}), обладающие высокими восстановительными свойствами (табл. 2).

Таблица 2

Сравнительная характеристика качества хромлигносульфонатов

№	Содержание редуцирующих сахаров в сырье, % масс	Загрузка компонентов, масс.ч.								Показатели качества хромлигносульфоната			
		Лигносульфонат	Техническая вода	Na ₂ Cr ₂ O ₇	Сульфиднощелочные стоки (СЩС)	Сера элементарная	FeSO ₄	H ₂ SO ₄	NaOH	pH	Содержание влаги, %	Растворимость, %	Показатель разжижения, %
1. Получение хромлигносульфоната ФХЛС													
1	3-6*	100	30	4-5	-	-	1	20	4	4	8,7	92,8	58,1
2	6-9*	100	30	4-5	-	-	1	20	4	4	7,9	91,2	56,2
3	9-12*	100	30	4-5	-	-	1	20	4	4	7,7	92,2	53,8
4	12-16**	100	30	4-5	-	-	1	20	4	4	7,6	94,0	44,6
2. Получение хромлигносульфоната ХЛС-М													
1	3-6*	100	30	1,3	-	-	-	20	4	4	8,5	97,1	58,0
2	6-9*	100	17	1,3	13	-	-	20	4	4	9,1	92,2	56,8
3	9-12*	100	17	1,3	13	-	-	20	4	4	8,4	94,8	50,8
4	12-16**	100	17	1,3	13	-	-	20	4	4	9,1	93,0	46,0
3. Получение хромлигносульфонатаа ХЛС-S													
1	3-6*	100	30	1,3	-	-	-	20	4	4	7,9	92,2	60,1
2	6-9*	100	30	1,3	-	1,0	-	20	4	4	8,2	94,2	58,3
3	9-12*	100	30	1,3	-	1,0	-	20	4	4	7,8	93,5	56,4
4	12-16**	100	30	1,3	-	1,0	-	20	4	4	8,2	95,1	50,3

*- производитель ЦБК г.Котласс, ** - производитель ЦБК г.Соликамск

По данным табл. 2 видно, что получение реагентов ХЛС-М и ХЛС-S проводилось с уменьшенным до 1,3 масс.ч содержанием бихромата натрия (33%), по отношению к загрузке сырья-лигносульфоната натрия. При этом

получены высокие качественные характеристики, не уступающие ферросодержащему хромлигносульфонату ФХЛС, при получении которого используется бихромат натрия в количестве 4 масс.ч.

К тому же, показатели разжижения (условная вязкость) ХЛС-М и ХЛС-S, в ряде случаев, превосходят характеристики реагента ФХЛС, при одинаковом качестве сырья, составляя 46,0-58,0% (РВ=6-9%); 50,3-60,1% (РВ=3-6%) и 44,6-56,1 % (РВ=12-16%), соответственно.

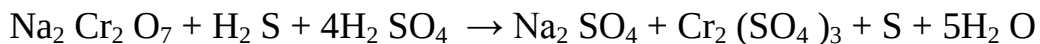
В целом, сравнительный анализ качества серосодержащих хромлигносульфонатов ХЛС-М и ХЛС-S с показателями качества ферросодержащего хромлигносульфоната ФХЛС на сырье различных производителей (табл. 2) показал обоснованность применения серосодержащих соединений как реагентов-восстановителей, альтернативных использованию солей железа в производстве хромлигносульфонатов по схеме с рециклом хромсодержащего отхода (рис. 1).

Практическим аспектом положительного влияния сернистых соединений на ОВП системы является их устойчивость против процессов гниения при длительном хранении. Известно, что в основе жизнедеятельности микроорганизмов, в данном случае, гнилостных бактерий, лежит совокупность последовательных ферментативных реакций, для каждой из которых характерен свой оптимальный диапазон окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) [5,12]. Наиболее вероятно, что в диапазоне ОВП, устанавливающихся в водных и водноорганических растворах ХЛС-М и ХЛС-S, сообщество данного вида микроорганизмов не способно к нормальной жизнедеятельности.

В химическом отношении, полученные данные служат подтверждением повышения восстановительных свойств серохромлигносульфонатов ХЛС-М и ХЛС-S.

При этом для хромлигносульфоната ХЛС-М, в кислой среде реакционной зоны, возможно протекание следующих химических реакций:

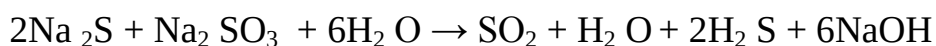
а) при pH 1-1,5



б) после нейтрализации (pH 4-4,5)

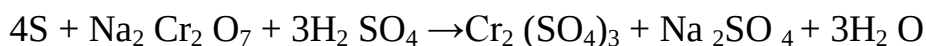


в) после скруббера (появление хромсодержащего отхода и образование продуктов гидролиза):

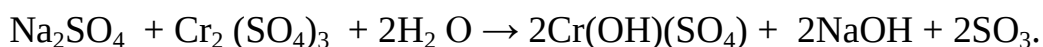


При получении ХЛС-S:

а) в реакционной зоне



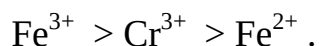
б) после скруббера (появление хромсодержащего отхода и образование продуктов гидролиза):



Подобным образом, в составе хромсодержащего отхода процесса получения хромлигносульфонатов, появляются соединения серы (продукты гидролиза), что вполне согласуется с литературными данными [1,2,3,4]. Содержание сернистых соединений увеличивается с каждым рециклом хромсодержащего отхода. В этих случаях равновесие реакции смещено вправо. Восстановителем для ФХЛС является ион Fe^{2+} , для ХЛС-М и ХЛС-S – S^{-2} и S^0 соответственно.

Кроме того, повышение восстановительной способности системы серохромлигносульфонатов и феррохромлигносульфонатов дополнительно исследовано методами спектрофотометрии. Как известно, образование комплексных соединений, которыми и являются хромлигносульфонаты, связано с появлением в системе ионов-комплексобразователей. В данном случае характерными комплексобразователями являются катионы Fe^{2+} ,

Fe^{3+} , Cr^{3+} . Причем, комплексообразующая способность этих катионов по величинам констант устойчивости расположена в ряд [1,12,13]:



В кислой среде процесса получения хромлигносульфонатов, приоритетной будет реакция комплексообразования с Fe^{3+} в качестве центрального иона для реагента ФХЛС и с Cr^{3+} - для реагентов ХЛС-М и ХЛС-S.

Тогда одним из основных факторов получения реагентов ХЛС-М и ХЛС-S является прохождение реакции комплексообразования, которая зависит от полноты восстановления анионных соединений хрома до Cr^{3+} .

В этой связи, спектрофотометрическим методом исследована полнота восстановления соединений хрома.

Как известно, максимумы светопоглощения ионов хрома III и хрома VI в кислой среде определяются при длине волны 340 и 590 нм соответственно [6-10]. Максимум светопоглощения растворов лигносульфоната ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) соответствует длине волны 280 нм. Обработка лигносульфоната соединениями хрома приводит к сдвигу оптической плотности в сторону более длинных волн (батохромный сдвиг). Для растворов хромлигно-сульфоната максимум определяется уже при длине волны 620 нм, что является свидетельством образования комплексного соединения хрома III с лигносульфонатом. По Саввину, такие реакции относятся к реакциям средней контрастности и обладают хорошей воспроизводимостью и достоверностью результатов. В среде, где pH составляет 4,5-5, что соответствует pH реакционной зоны при получении хромлигносульфонатов, присутствуют одновременно хром III и хром VI [13,14,15].

Зависимость оптической плотности от длины волны в ферросодержащих ФХЛС и серосодержащих хромлигносульфонатах ХЛС-М, ХЛС-S показана на рис. 2.

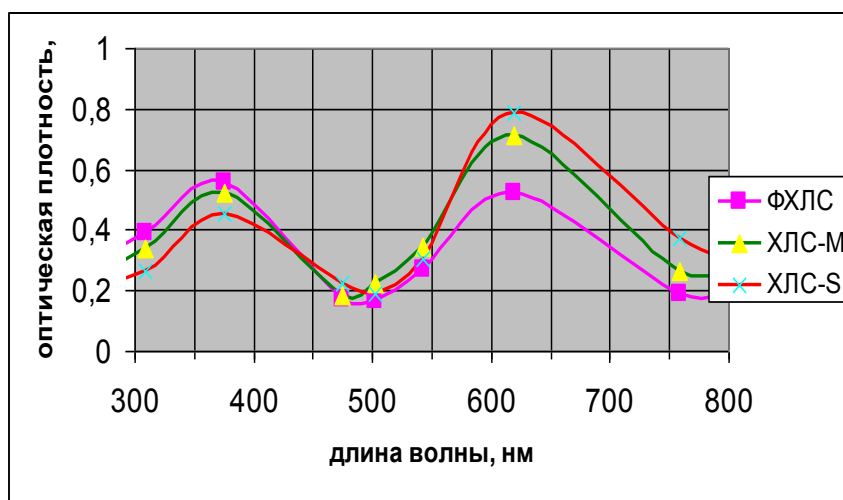


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны для растворов хромлигносульфонатов ФХЛС, ХЛС-М и ХЛС-S

На рис. 2 видно наличие двух максимумов на кривой поглощения каждого реагента. Установили наличие батохромного сдвига оптической плотности соединений хрома, составляющей $\Delta\lambda=20$ нм для анионного хрома (Cr^{+6}) и $\Delta\lambda=29$ нм для восстановленного хрома (Cr^{+3}), что характеризует реакцию образования хроморганического комплексного соединения как реакцию средней контрастности [10].

Соотношение высоты и площади пиков невосстановленного (360 нм) и восстановленного хрома (619 нм) составляют в процентном выражении для ФХЛС 52-60%, для ХЛС-М – 83-87 %.

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что вовлечение сернистых отходов нефтехимии в процесс производства буровых реагентов позволяет значительно снизить использование токсичных соединений анионного хрома, увеличить степень его восстановления до катиона хрома III, необходимого для модификации лигносульфонатной матрицы и образования комплексного соединения, снизить расход технической воды за счет рецикла хромсодержащего отхода производства и получить серосодержащие хромлигносульфонатные

буровые реагенты ХЛС-М и ХЛС-S, характеризующиеся высокими качественными характеристиками и реакционной стабильностью.

Список литературы

1. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов - М.:Недра, 1972.-392 с.
2. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар, 2004. - 523 с.
3. Закис Г.Ф. Методы определения функциональных групп лигнина / Г.Ф. Закис, Л.Н. Можейко, Г.М. Тельшева – Рига: Зинатне, 1975.-176с.
4. Хабаров Ю.Г. Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования / Ю.Г. Хабаров, Н.Н. Кошутина // Лесной журнал.-2001.-№1.- С.43-47.
5. Некрасов Б.В. Основы общей химии –М.: Химия,1969. – Т1 – 518 с; 1969 –Т.2 – 399 с; 1970 Т.3 – 415с.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов- М.:Мир.-1971. - С455
7. Бек М., Надъпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами – М.:Мир, 1989
8. Дорохова Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова – М.: Высшая школа, 1983.- 267с.
9. Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений /2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1975.-360с.
10. Саввин С.Б. Электронные спектры и структура органических реагентов / С.Б. Саввин, Э.Л. Кузин – М.: Наука.1974. - 277с.
11. Влияние таннидности лигносульфоната на показатель разжижения бурового реагента // Известия ВУЗов, сер. Химия и химическая технология. - 2009 - Т. 52. - Вып. 4. - С. 69-70.
12. Взаимодействие лигносульфоната натрия с соединениями железа в различных степенях окисления / Г.А. Тептерева [и др.] // Экологические системы и приборы. – 2009. - № 2. - С. 50-52.
13. Использование хромсодержащего отхода в производстве бурового реагента / Г.А. Тептерева [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2008. - Т. 15- № 4.-С. 111.

14. Влияние технологических параметров на глубину окисления лигносульфоната в производстве бурового реагента / Г.А. Тептерева [и др.] // Химическая промышленность сегодня. - 2010. - № 2. - С. 44-46.
15. Патент № 2375404. Способ получения бурового реагента / Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Тептерева Г.А., Куляшова И.Н., Гимаев Р.Н., Бикбулатов Р.Х., Небит А.Н., Юлбарисов И.М. – Заявл. 27.06.2008. Оpubл. 10.12.2009 // БИ. – 2009, № 34.
16. Патент №2451042. Способ получения бурового реагента / Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Тептерева Г.А., Куляшова И.Н., Гимаев Р.Н., Заявл. 24.09.2010. Опубликовано: 20.05.2012
17. Патент №2443747 Способ получения бурового реагента/ Кудашева Ф.Х., Мустафин А.Г., Бадикова А.Д., Тептерева Г.А., Куляшова И.Н., Гимаев Р.Н. Заявл. 26.07.2010. Опубликовано 27.02.2012. БИ №6.

Сведения об авторах

Тептерева Галина Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Autors

G.A. Teptereva, Ph.D., Assistant Professor of Well Drilling Chair at Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Тептерева Галина Алексеевна

450062, Российская Федерация, Республика Башкортостан

г.Уфа, ул. Космонавтов, 1

Тел. 8 927 339 19 64

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru