

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОАГУЛЯНТОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПЛАСТОВЫХ ВОД

С. В. Азопков, Е. Н. Кузин, Н. Е. Кручинина

СЕРГЕЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ АЗОПКОВ – аспирант кафедры промышленной экологии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. E-mail: sergej.azopkov@mail.ru.

ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ КУЗИН – к.т.н., доцент кафедры промышленной экологии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. E-mail: e.n.kuzin@mustr.ru.

НАТАЛИЯ ЕВГЕНЬЕВНА КРУЧИННИНА – д.т.н., заведующий кафедрой промышленной экологии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева. E-mail: krutch@mustr.ru.

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Проведена оценка эффективности коагулянтов на основе соединений титана в сравнении с электрокоагуляцией в процессах очистки пластовых вод. Эффективность очистки от нефтепродуктов и взвешенных веществ при использовании растворов тетрахлорида титана составила 95 %, а при использовании комплексного коагулянта – 90 %. Эффективность удаления нефтепродуктов в процессе электрокоагуляции на титановых и алюминиевых электродах не превышала 76 %.

Ключевые слова: титановый коагулянт, очистка воды, тетрахлорид титана.

STUDY OF THE EFFECTIVENESS OF COMPLEX TITANIUM- CONTAINING COAGULANTS IN THE PROCESS OF RESERVOIR WATER TREATMENT

S. V. Azopkov, E. N. Kuzin, N. E. Krutchinina

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The effectiveness of using coagulants based on titanium compounds and electrocoagulation in the process of formation water treatment was evaluated. The high efficiency of removal of oil products with solutions of solutions of titanium tetrachloride in the process of removing oil products from their waters with a high mineralization rate of highly mineralized waters has been established and the efficiency of using electrocoagulation for the treatment of produced water has been shown. The efficiency of purification from oil products and suspended solids when using solutions of titanium tetrachloride was 95 %, and when using titanium coagulant – 90 %. Also, the efficiency of removal of oil products on tin and aluminum electrodes is more than 76 %.

Key words: titanium coagulant, watertreatment, titanium tetrachloride, electrocoagulation.

Введение

Потребность в различных видах энергоносителей увеличивается из года в год, что в свою очередь ведет к росту производственных мощностей нефтеперерабатывающих предприятий и увеличению количеств нефтедобывающих скважин.

Процесс нефтедобычи сопровождается операциями заводнения нефтеносных пластов и, как следствие, образованием больших объемов пластовой высокоминерализованной воды. При добыче 1 тонны нефти в среднем образуется до 5 тонн загрязненных вод [1].

Пластовая вода имеет сложный химический состав и характеризуется высокой минерализацией (свыше 10 г/л), высокой температурой (70–80 °С), а также содержит такие компоненты, как:

- нефтепродукты, нефтяные кислоты и их соли;
- конденсационную и остаточную капиллярную (поро-капиллярную) влагу;
- фильтрат бурового раствора;
- различные растворы, применяемые в процессе ремонта, эксплуатации скважин (ингибиторы коррозии, кислоты, реагенты, влияющие на поверхностное натяжение и смачивание, и т.п.);
- растворенные газы: CO_2 , H_2S , CH_4 , H_2 , N_2 и др.

Присутствие в пластовой воде ряда токсичных компонентов делает невозможным ее очистку до требований, позволяющих сбрасывать пластовые воды на поверхность или в открытые водоемы.

Содержание нефтепродуктов в пластовых водах может достигать до 500 мг/л. Нефтепродукты и их производные, попадая в водоем, уже при их концентрации выше 2 мг/л существенно ухудшают органолептические показатели воды (запах, привкус) и нарушают процессы тепло- и кислородообмена.

На сегодняшний день основным способом очистки пластовых вод является физико-химическая очистка – коагуляция (или ее частный случай, электрокоагуляция) [2, 3].

Наиболее распространенными реагентами, используемыми в коагуляционной обработке воды, являются соединения алюминия или железа в форме сульфатов или хлоридов. Однако, соединения алюминия малоэффективны в холодной воде, а коагулянты на основе солей железа имеют высокую коррозионную активность [4].

Поиск новых высокоэффективных коагулянтов – актуальная и интересная задача. Среди перспективных реагентов можно отметить комплексные коагулянты (далее КК) [5]. В зависимости от условий получения промышленные образцы КК

могут содержать в своем составе до 40 % активных компонентов, представленных хлоридом алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и до 12 % титана в виде TiO_2 [6].

Высокая эффективность образцов комплексного титансодержащего коагулянта была доказана в процессах очистки сточных вод различного происхождения [7], а также в процессах водоподготовки [8]. Основными недостатками данного продукта является его высокая стоимость, избыточное содержание твердой нерастворимой фазы, представленной $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также значительное количество образующегося осадков. В последнее время набирают популярность коагулянты на основе чистых соединений титана. Так растворы тетрахлорида титана показали высокую эффективность в процессах очистки сточных вод фильтрата полигонов твердых коммунальных отходов [9].

В качестве альтернативного направления очистки может быть применен электрохимический метод (электрокоагуляция). Процесс электрохимической обработки пластовой воды основан на процессе электролиза с использованием растворимых железных и алюминиевых электродов, а в качестве альтернативного материала – титановых электродов.

Основной задачей данной работы является оценка эффективности очистки пластовых вод с использованием образцов комплексных титансодержащих коагулянтов в сравнении с традиционными реагентами. В качестве дополнительной задачи необходимо провести оценку возможности очистки пластовых вод с использованием процесса электрокоагуляции.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны попутные пластовые воды процесса нефтедобычи.

Исходная вода на выходе из пласта имеет высокую общую минерализацию (до 20–30 г/л), содержание взвешенных веществ – 3256 мг/л и нефтепродуктов – 380 мг/л.

В настоящее время для очистки подобных вод используют отстаивание в течение 48–72 часов, при этом остаточные концентрации нефтепродуктов могут достигать до 50 мг/л.

Как уже было отмечено, пластовые воды характеризуются высокой минерализацией, что в свою очередь является хорошим условием эффективного протекания электрохимических процессов, не требуя корректировки проводимости воды.

В качестве материала для электродов были выбраны: лист титана марки ВТ-01 (1 мм) и алюминиевый лист марки Д-31-Т1 (2 мм).

На первом этапе экспериментов процесс электрокоагуляции проводили на модельной пластовой воде, отображающей химический состав реальных пластовых вод.

В лабораторный реактор помещали заданный объем модельной пластовой воды и погружали электроды (из одного металла) подключенные к источнику питания. Плотность тока изменяли от 12,5 до 50 А/м². Время пребывания модельной воды в реакторе 5 минут. Эффективность электрокоагуляции оценивали по остаточному содержанию нефтепродуктов и содержанию взвешенных веществ в очищенной воде. Характеристики образующегося осадка оценивали по высоте слоя (объему) и скорости оседания. Исходные параметры воды: рН 7,8; содержание нефтепродуктов (далее НП) – 49,75 мг/л, взвешенные вещества (далее ВВ) 54 мг/л.

Содержание взвешенных веществ измеряли гравиметрически, а также с использованием портативного турбидиметра-мутномера HANNA HI 98703 (USA) с калибровкой по каолину.

Определение содержания нефтепродуктов проводили на ИК-концентрационном КН-2М.

Пробную коагуляцию модельной пластовой воды проводили на лабораторном флокуляторе фирмы VELP. В заданный объем воды вводили различные дозы коагулянтов и оценивали эффективность очистки.

Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента по очистки представлены в таблице 1. Количество образующегося осадка во всех пробах оценивали после отстаивания в мерных цилиндрах в течение 15 минут после отключения источника питания и окончания перемешивания.

Из данных таблицы 1 видно, что количество осадка, образующегося при использовании титановых электродов, более чем в 2 раза ниже, по сравнению с использованием алюминиевых электро-

дов, что хорошо согласуется с литературными данными [10].

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что эффективность удаления нефтепродуктов, как для титановых, так и для алюминиевых недостаточна и сопровождается высоким электропотреблением (особенно для титановых электродов), что оказывает существенное влияние на стоимость процесса очистки.

Отмечено, что процесс электрокоагуляции сопровождается частичным всплыванием осадка, что в свою очередь создает дополнительные технологические трудности при эксплуатации очистных сооружений.

Оценка эффективности растворимых коагулянтов в процессах очистки проводили с использованием следующих реагентов:

- водный раствор сульфата алюминия;
- водные растворы тетраоксида титана (далее ТХТ) с начальной концентрацией по TiCl₄ 50 % [11–13];
- водный раствор тиосульфата титана TiOSO₄ [14].
- солянокислый раствор треххлористого титана (TiCl₃) с концентрацией 15 %.

Данные по остаточным концентрациям загрязняющих веществ в модельной воде после коагуляционной очистки приведены на рисунках 1–4. Исходные параметры модельной воды: рН 7,8; содержание нефтепродуктов – 49,75 мг/л, взвешенные вещества 54 мг/л, цветность 47 град (по Cr-Co шкале).

Из данных рисунка 1 была определена эффективная доза сульфата алюминия (80 мг/л по Al₂O₃), при которой удалось достичь снижения цветности на 37 % и содержания взвешенных веществ на 35 %. Дальнейшее увеличение дозы сульфата алюминия позволяет снизить показатель цветности, в то время как остаточное содержание взвешенных веществ повышается. По всей вероятности, увеличение содержания взвешенных веществ обусловлено процессами перезарядки ионов осад-

Таблица 1

Эффективность электрокоагуляционной очистки модельной воды

Материал электрода	Плотность тока, А/м ²	Ост. содержание НП, мг/л	Ост. содержание ВВ, мг/л	Высота слоя осадка, мм	Эффективность очистки от НП, %	Эффективность очистки от ВВ, %
Титан	25,0	18,20	4,60	7,0	63,50	82,40
	50,0	12,40	7,40	12,0	75,10	71,50
Алюминий	12,50	16,20	5,60	19,0	67,40	78,50
	25,0	11,80	8,30	32,0	76,20	68,10

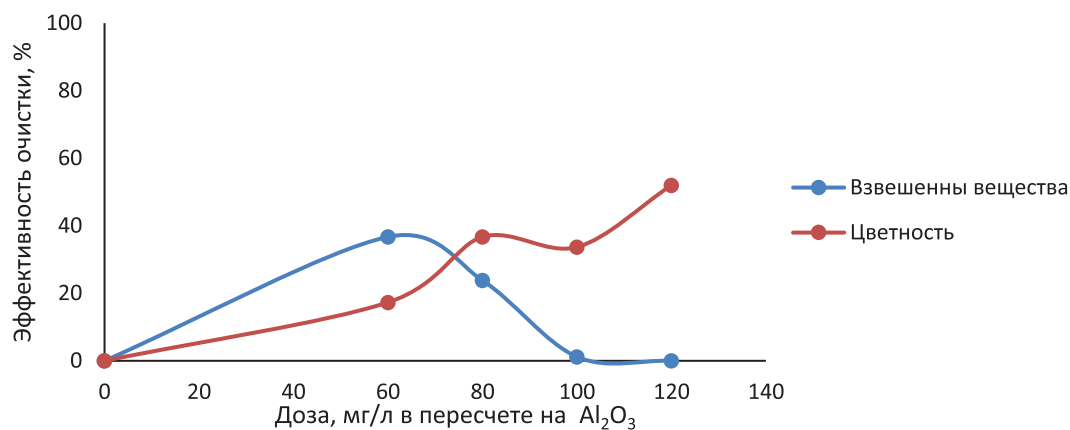


Рис. 1. Эффективность очистки модельной воды при использовании сульфата алюминия

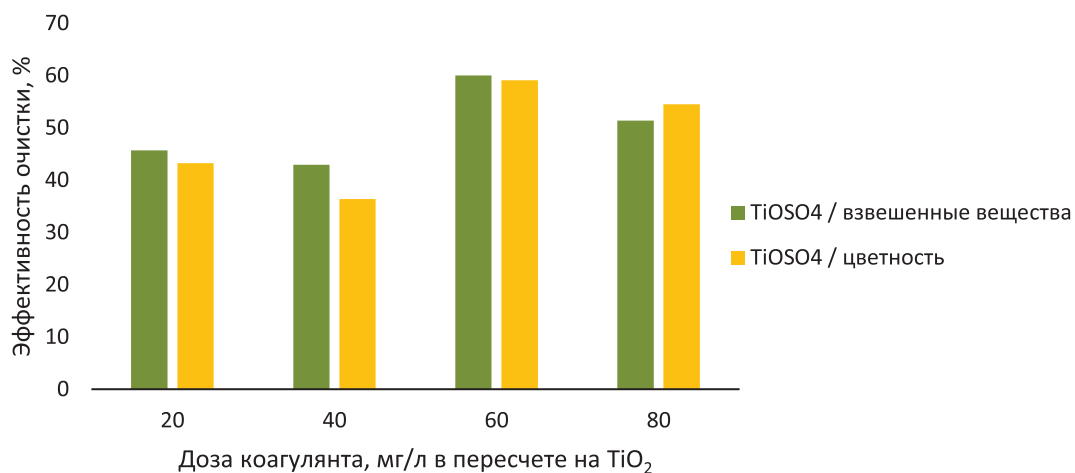


Рис. 2. Эффективность очистки модельной воды при использовании тиосульфата титана

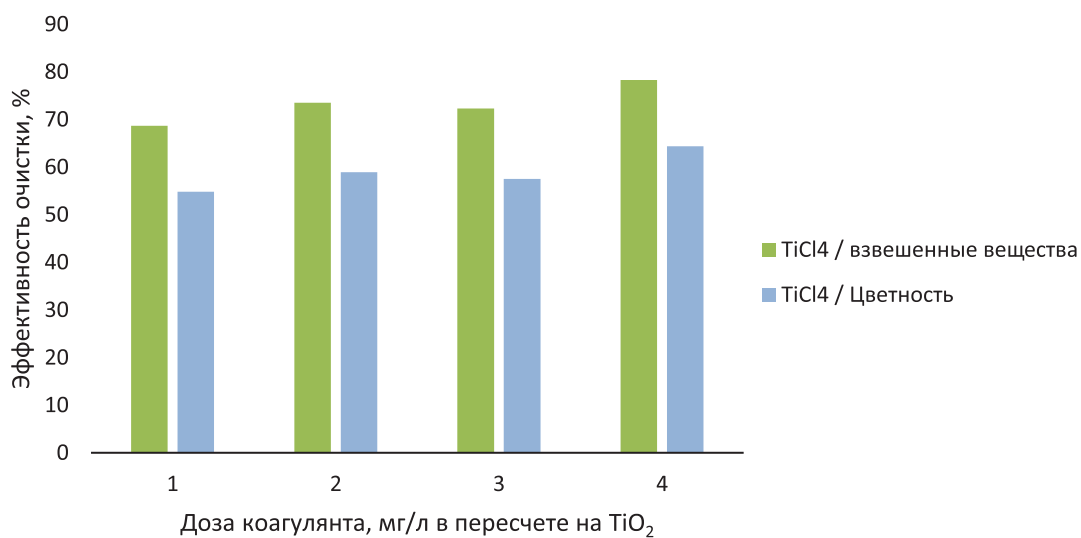


Рис. 3. Эффективность очистки модельной воды при использовании тетрахлорида титана

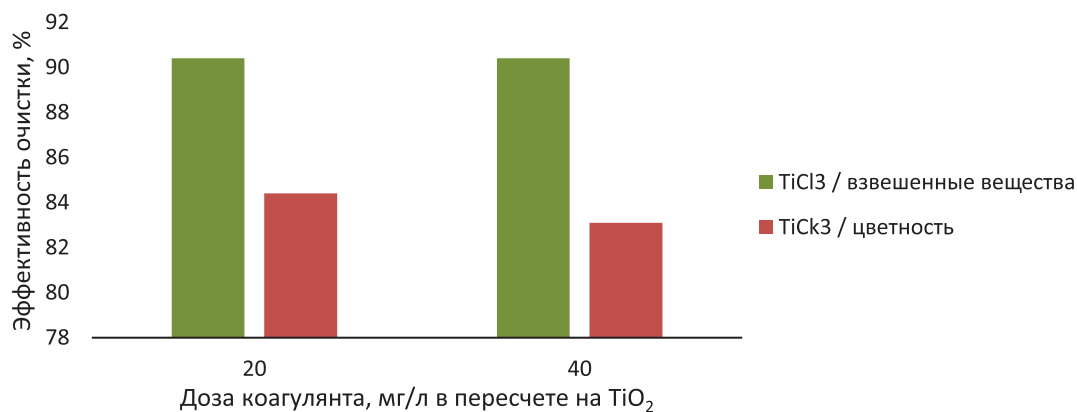


Рис. 4. Эффективность очистки модельной воды при использовании $TiCl_3$

кообразующих комплексов алюминия, приводящими к стабилизации коллоидной системы и увеличению сил электростатического отталкивания между заряженными частицами гидроксида алюминия и взвешенных веществ [15].

Сравнивая данные рисунков 1–4 видно, что коагулянты на основе солей титана более эффективны по сравнению с сульфатом алюминия, что объясняется правилом Шульце-Гарди и протеканием процессов поликонденсации [16] соединений титана, приводящих к образованию более развитой сорбционной поверхности и обладающих большим отрицательным зарядом на поверхности мицелл.

Из литературных данных известно [17], что совместное применение различных коагулянтов в ряде случаев позволяет увеличить степень очистки сточной воды, а также сократить расходы реагентов по сравнению с их индивидуальным использованием реагентов (синергетический эффект).

Принимая во внимание данное обстоятельство, были исследованы комплексные алюмотитановые коагулянты. В качестве комплексных коагулянтов использовали раствор сульфата алюминия с добавками соединений титана, изменяя процентное содержание последних от 2,5 до 10,0 % по TiO_2 от массы основного коагулянта [14].

Эффективность очистки комплексным алюмотитановым коагулянтом предварительно оценивали по показателям цветности и содержания ВВ в очищенной воде. Данные по эффективности КК представлены на рисунках 5–7.

Из представленных на рисунках 5–7 данных видно, что введение добавки соединений титана к сульфату алюминия в количестве до 7,5 % от массы коагулянта позволяет повысить эффективность очистки по взвешенным веществам и цветности в 1,5–2,0 раза (рисунки 1–4) по сравнению с применением индивидуальных соединений алюминия или титана.

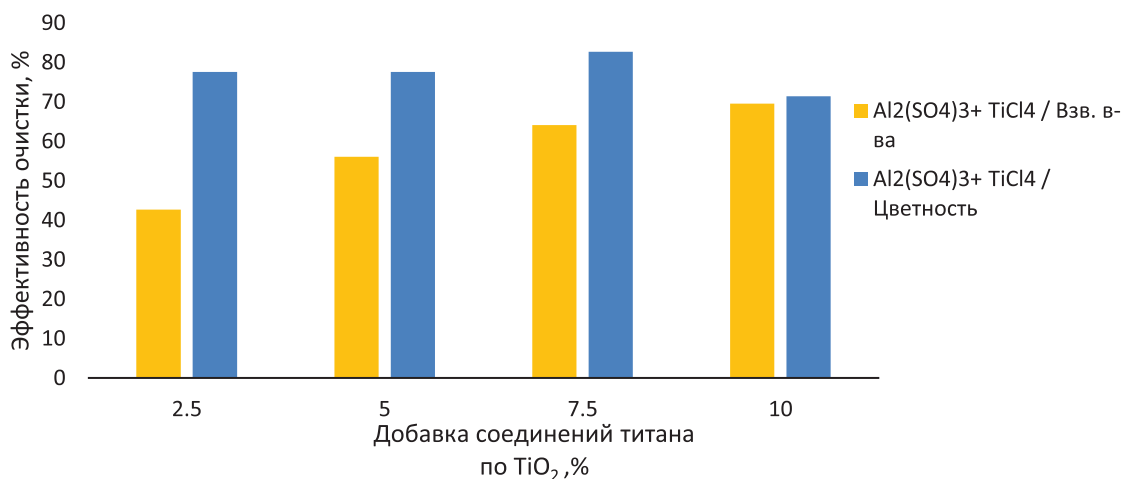


Рис. 5. Эффективность очистки с использованием комплексных реагентов: сульфат алюминия + тетрахлорид титана

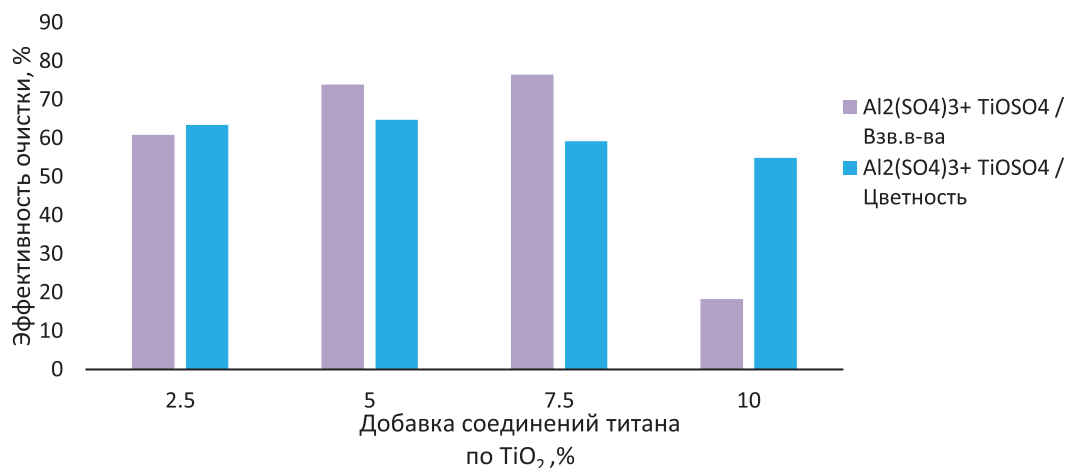


Рис. 6. Эффективность очистки с использованием комплексных реагентов: сульфат алюминия + тиосульфат титана

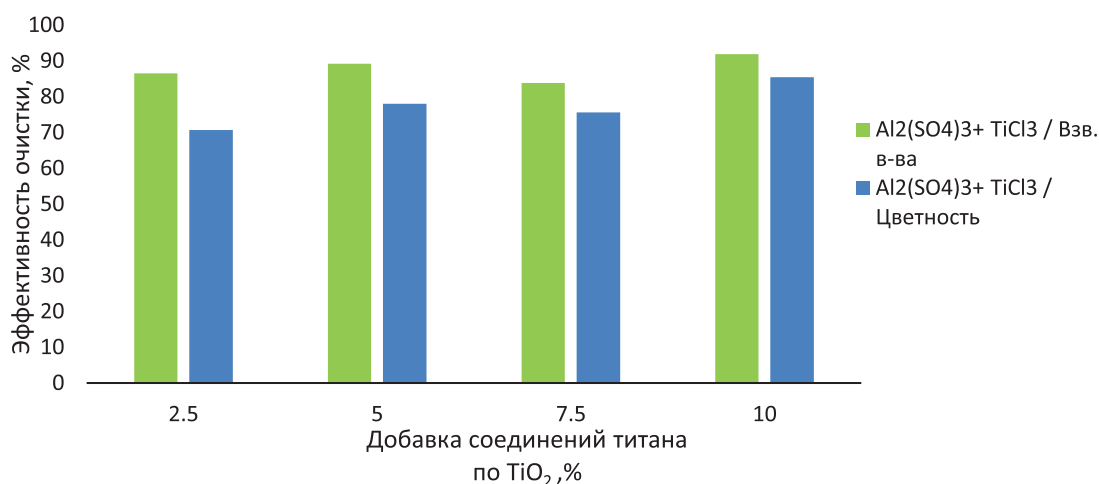


Рис. 7. Эффективность очистки с использованием комплексных реагентов: сульфат алюминия + TiCl₃

Повышенная эффективность очистки при использовании в качестве добавки тетраоксида титана объясняется особенностями его гидролиза и явлениями, протекающими на поверхности образующихся оксихлоридов и оксисульфатов титана [16, 18]. Отмечено, что увеличение массовой доли соединений титана в составе КК свыше 7,5 % не увеличивает эффективность очистки, при увеличении стоимости реагента.

В процессе дальнейших экспериментов были определены эффективные дозы коагулянтов, обеспечивающие наилучшие показатели очистки реальной воды. Результаты экспериментов по удалению нефтепродуктов из пластовой воды представлены в таблице 2.

Важным параметром, характеризующим эффективность подобранного реагента для коагуляционной очистки, является скорость фильтрации

образующегося шлама, так как именно от этого параметра будут зависеть габариты и производительность фильтрующего оборудования.

Для оценки влияния добавок TiCl₄, TiOSO₄ и TiCl₃, проведен ряд экспериментов по определению скорости фильтрации осадков, образующихся в процессе коагуляции.

В качестве объекта исследования использовали модельную пластовую воду в объеме 250 мл, а в качестве коагулянтов – растворы сульфата, хлорида и оксихлорида алюминия с эффективной дозой 80 мг/л по активному компоненту. Титаносодержащие добавки вводились в виде водных растворов после дозирования раствора основного коагулянта в количестве от 2,5 до 10 % (в пересчете на TiO₂) относительно эффективной дозы сульфата алюминия. По завершении процесса коагуляции пробы пластовой воды без отстаивания филь-

Эффективность очистки пластовой воды от нефтепродуктов

Коагулянт	Доза коагулянта, мг/л (в пересчете на Me_xO_y)	Остаточное содержание НП после очистки, мг/л	Эффективность удаления НП, %
$Al_2(SO_4)_3$	80	5,40	89,2
$TiOSO_4$	60	2,90	94,2
$TiCl_4$	80	5,70	88,6
$TiCl_3$	20	4,65	90,0
$Al_2(SO_4)_3+TiOSO_4$	80 + 5% по TiO_2	4,70	90,6
$Al_2(SO_4)_3+TiCl_4$	80 + 7,5% по TiO_2	5,70	88,5
$Al_2(SO_4)_3+TiCl_3$	80 + 2,5% по TiO_2	4,76	91,9

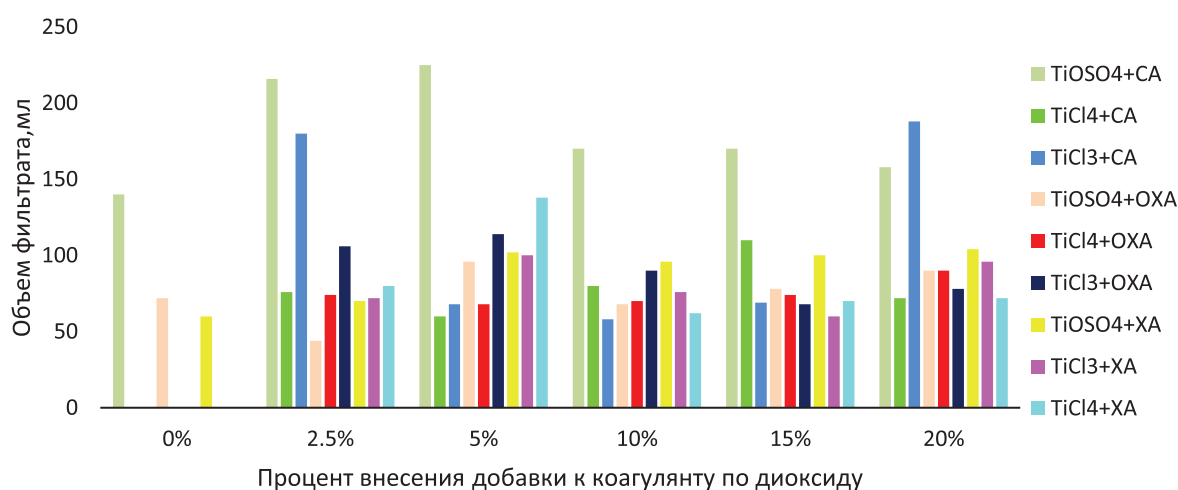


Рис. 8. Влияние добавок соединений титана на объем фильтрата после коагуляции

травали через фильтр марки «белая лента» в мерные цилиндры и фиксировали объем накопленного фильтрата в течение 1 минуты. Результаты эксперимента приведены на рисунке 8.

Из результатов рисунка 4, видно, что скорость фильтрации осадка значительно возрастает при использовании следующих сочетаний: $Al_2(SO_4)_3 + TiOSO_4$, $Al_2(SO_4)_3 + TiCl_3$, $AlCl_3 + TiCl_4$. Эффективное количество добавки соединений титана находится в диапазоне от 2,5 до 5 % (в пересчете на TiO_2) от массы вносимого сульфата алюминия (по Al_2O_3).

Преобладание скоростей фильтрации при сочетании сульфата алюминия с добавками $TiOSO_4$, $TiCl_4$ или $TiCl_3$, а также хлорида алюминия и $TiCl_4$ над другими сочетаниями, по-видимому заключается в большем сродстве потенциал образующих анионов (Cl^-) с ядром мицеллы гидроксида алюминия. По справочным данным сила гидролиза кислот увеличивается при уменьшении pK_a : для соляной

кислоты, присутствующей в растворе тетрахлорида титана $pK_a(HCl) = (-7)$, для серной кислоты, присутствующей в растворе тиосульфата титана, $pK_a(H_2SO_4)$ составляет $Ka_1 = (-3)$ и $pKa_2 = 1,9$ [19], что означает, что соляная кислота полнее подвергается гидролизу, чем серная, а следовательно, концентрация анионов Cl^- увеличивается. Образовавшиеся хлорид-анионы более активно участвуют в нейтрализации двойного электрического слоя алюминийсодержащих частиц и образуют более крупные агрегаты, увеличивая тем самым структурное пространство между частицами осадка для более свободного движения воды во время фильтрации. Подобное явление нейтрализации ДЭС возникает в условиях нейтрализационной коагуляции, в результате которой может также происходит перезарядка коллоидной частицы гидроксида алюминия в случае добавления избытка электролита, приводящая к снижению скорости фильтрации после введения определенной дозы добавки титана (рис. 4).

Заключение

Проведены исследования образцов комплексных коагулянтов в процессах очистки модельной и пластовой воды. Установлено, что процессы электрокоагуляции подобных стоков неэффективны и не могут быть масштабированы.

По результатам проведенных исследований установлено, что комплексные титансодержащие реагенты могут быть эффективно использованы (наиболее эффективные сочетания $Al_2(SO_4)_3$ и $TiCl_3$, $AlCl_3$ и $TiCl_4$, $Al_2(SO_4)_3$ и $TiOSO_4$) в процессах очистки попутных пластовых вод. Определены эффективные соотношения алюминийсодержащего коагулянта и модифицирующей добавки соединений титана, при которых скорость фильтрации осадка увеличивается в 2 раза по сравнению со скоростью при использовании чистого сульфата алюминия.

По результатам предварительной экономической оценки стоимость комплексных реагентов возрастет не более чем на 15 %, при этом повышение эффективности очистки, снижение эффективной дозировки по сравнению с традиционными реагентами и увеличение скорости фильтрации позволят нивелировать увеличение стоимости.

Литература

1. Мещурова Т.А., Ходяшев М.Б. Экологическая безопасность строительства и городского хозяйства, Пермь. 2018. №4. С. 68–73.
2. Ильченко В.П. Гидрогеоэкологический контроль на полигонах закачки промышленных сточных вод: Методическое руководство: РД 51-31323949-48-2000 : зам. Председателя Правления ОАО «Газпром» В.В. Ремизовым 10.02.2000 г. – М. : ООО «ИРЦ Газпром», 2000. 181 с.
3. Ганоцкая Е.Д. Разработка экологически безопасной технологии электрокоагуляционной деминерализации нефтяных сточных пластовых вод (на примере месторождения Дыш Краснодарского края): Дисс. / ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». Казань. 2015. с.
4. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: «Наука», 1997. 347 с.
5. Минеев Д.Ю. Закономерности коагуляции водных дисперсий сульфатного лигнина солями титана, алюминия и композициями на их основе : автореферат дис. ... кандидата химических наук : 02.00.11 / С.-Петерб. гос. ун-т растительных полимеров. Санкт-Петербург, 2005. 134 с.
6. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В., Чечиков И.А., Петрухин Д.Ю. Экология и промышленность, Москва. 2017. № 2. С. 24–27.
7. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В. Комплексные коагулянты в процессах очистки сточных вод с высоким содержанием нефтепродуктов / Материалы 8-й международной научно-технической конференции Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2018. С. 209–210.
8. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В., Чечиков И.А., Петрухин Д.Ю. Алюмо-титановый коагулянт – новое направление в процессах водоподготовки // Химия и инженерная экология: международная научная конференция, 25–27 сентября 2016 г.: материалы конференции. Сборник статей. Казань: изд-во «фолиант», 2016. 193 с.
9. Кручинина Н.Е., Кузин Е.Н., Азопков С.В. Химическая промышленность сегодня. Издательство: ООО «Химпром сегодня» (Москва) ISSN: 0023-110X. 2017. №8. С. 36–410.
10. Шохина К.А., Офлиди А.И., Назаренко М.А., Буков Н.Н. Экология и промышленность России. 2010. 2. С. 50–51.
11. Zhao Y.X., Gao B.Y., Zhang G.Z., Phuntsho S., Shon H.K. Desalination. 2014. V. 335. P. 70–77.
12. Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., Tijing L.D., Jeong S., Zhao Y.X., Gao B.Y., Park S.H., Shon H.K. Separation and Purification Technology. 2015. V. 152. P. 94–100.
13. Zhao Y.X., Gao B.Y., Zhang G.Z., Qi Q.B., Wang Y., Phuntsho S., Kim J.-H., Shon H.K., Yue Q.Y., Li Q. Separation and Purification Technology. 2014. V. 130. P. 19–27.
14. Измайлова Н.Л. Исследование коагулирующей способности композиционных коагулянтов на основе солей титана и алюминия по отношению к компонентам бумажной массы /Н.Л. Измайлова // Тезисы конференции XVII МЭСК – 2012 «Экология России и сопредельных территорий». Том 1.:Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. С. 109–110.
15. Серпокрьлов Н.С., Вильсон Е.В., Гетманцев С.В., Марочкин А.А. Экология очистки сточных вод физико-химическими методами.-М.:Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. 264 с.
16. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие // М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 309 с.
17. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: «Наука», 1997. 347 с.
18. Wang T.H., Navarrete-López A.M., Li S., Dixon D.A., and Gole J.L. J. Phys. Chem. 2010. A114(28). P. 7561–7570.
19. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник; под ред. Р.А. Лидина. 3-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2008. 685 с.