

На правах рукописи



СТАРОДУБЦЕВА
Ксения Александровна

**РАЗРАБОТКА НИЗКОТОКСИЧНОГО ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО
РЕАГЕНТА ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА УГЛЕВОДОРОДНОЙ
ОСНОВЕ**

1.5.15 – Экология (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина».

Научный руководитель: **Заворотный Виталий Леонидович**
кандидат технических наук, доцент кафедры
промышленной экологии РГУ нефти и газа
(НИУ) имени И.М. Губкина

Официальные оппоненты: **Бочаров Виктор Владимирович**
доктор биологических наук,
профессор кафедры общей химии
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»
Капитонов Владимир Алексеевич
кандидат технических наук, главный специалист
Блока по инжинирингу бурения Управления
инжиниринга бурения отдела сервисных
технологий в бурении
ООО «СамараНИПИнефть»

Ведущая организация: **Акционерное общество «Научно-
производственное объединение «Полицелл»**

Защита состоится «16» мая 2023 г. в 10:00 часов в ауд. 202 на заседании диссертационного совета 24.2.369.03, созданного на базе ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» и на сайте <http://www.gubkin.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.369.03
доктор химических наук, профессор



Л.В. Иванова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной химической природы нашли широкое применение в процессах нефтегазодобывающей промышленности. Особую роль играют ПАВ в процессе бурения нефтяных и газовых скважин, в частности, при регулировании параметров и свойств буровых растворов на углеводородной основе (РУО). От правильно подобранных реагентов и их концентраций во многом зависит технико-экономическая целесообразность и эффективность бурения. В связи с развитием буровых работ на шельфе Арктических и Южных морей, бурением в районах с усиленным экологическим контролем и вблизи с особо охраняемыми территориями активно развивается переход на новое поколение РУО. Это растворы на основе низкотоксичных углеводородных жидкостей (НТЖ) и синтетических биоразлагаемых углеводородных жидкостей (СБУЖ), для создания которых необходимы модифицирование и разработка реагентов для РУО с улучшенными экотоксикологическими свойствами. В современных условиях сложившейся внешнеполитической ситуации и санкционных ограничений разработка эффективных отечественных реагентов в рамках реализации Плана мероприятий по импортозамещению в нефтегазовом секторе до 2024 года имеет также особую **актуальность.**

Степень разработанности темы: В настоящее время известно большое количество исследований как отечественных, так и зарубежных авторов в области разработки реагентов для стабилизации обратных эмульсий, к которым относятся РУО (К.Ф. Жигач, Л.К. Мухин, В.И. Токунов, Б.В. Касперский, С.Н. Шишков, М.Н. Ефимов, В.Н. Глущенко, М.И. Рудь, Л.А. Магадова, Д.О. Сидоренко, Р.Н. Загидуллин, V.M. Abbasov, D.K. Clapper и другие). Экотоксикологическим аспектам применения различных видов ПАВ посвящены работы В.Н. Бочарова и О.А. Рыжковой (в части анионных и неионогенных ПАВ на примерах гомологических рядов линейных алкилбензолсульфонатов и этоксилатов пара-изонилфенолов), Т.С. Смирновой (в части катионных ПАВ вида четвертичных аммониевых солей), А.В. Сушковой (в части углеводородных сред для РУО). Несмотря на широкое применение в составе РУО реагентов-ПАВ аминокамидной

природы, отсутствуют сведения о закономерностях изменения их поверхностно-активных и экотоксикологических свойств в зависимости от состава исходного сырья. При этом данная информация является основополагающей для выбора направлений модифицирования реагентов с целью повышения их экологической безопасности.

Цель работы состоит в разработке модифицированной рецептуры эффективного и более низкотоксичного реагента, способствующего повышению агрегативной и седиментационной устойчивости буровых растворов на углеводородной основе, с применением эколого-ориентированного подхода.

Задачами работы являются:

- модифицирование рецептуры реагента-ПАВ аминокамидной природы посредством исследования процесса амидирования олеиновой кислоты диэтилентриамином в широком диапазоне концентраций исходного сырья;

- установление закономерностей изменения поверхностно-активных и экотоксикологических свойств ряда гомологов аминокамидов олеиновой кислоты, обосновывающих модифицирование рецептуры разрабатываемого реагента-ПАВ для повышения экологической безопасности;

- обоснование выбора отечественного низкотоксичного углеводородного растворителя, обеспечивающего улучшение экотоксикологических свойств разрабатываемого реагента-ПАВ;

- исследование эмульгирующего и гидрофобизирующего действия реагента-ПАВ в различных модельных эмульсионно-суспензионных системах на углеводородной основе.

Научная новизна заключается в следующем:

1. С применением нового способа модификации рецептуры реагентов-ПАВ аминокамидной природы на основе эколого-ориентированного подхода разработана рецептура эффективного полифункционального реагента с улучшенными экотоксикологическими свойствами для современных буровых растворов на углеводородной основе.

2. Выявлена закономерность изменения поверхностно-активных и экотоксикологических свойств в ряду гомологов аминоксидов олеиновой кислоты, для которых установлена положительная корреляция между значениями гидрофильно-липофильного баланса, степени биоразлагаемости и коэффициента распределения октанол:вода.

3. Для оценки экотоксичности углеводородных сред методом биотестирования разработаны рекомендации по проведению специфической пробоподготовки.

4. Для оценки экотоксичности неводных дисперсных систем расчетным методом предложен алгоритм, учитывающий комплексный подход к идентификации состава анализируемых образцов.

Практическая значимость работы: Установленные закономерности изменения поверхностно-активных и экотоксикологических свойств в ряду гомологов аминоксидов олеиновой кислоты позволяют определить наиболее перспективные направления модифицирования рецептур реагентов-ПАВ указанной химической природы с точки зрения повышения их экологической безопасности. Разработанный на основе модифицированной рецептуры с использованием низкотоксичного растворителя и протестированный в ходе исследования реагент-ПАВ проявляет выраженные эмульгирующие и гидрофобизирующие свойства в углеводородных эмульсионно-суспензионных дисперсных системах и может быть использован в нефтегазодобывающей промышленности, в том числе в целях импортозамещения.

Методология и методы исследования: Работа построена на основе результатов анализа научно-технической литературы, экспериментальных данных, полученных в ходе лабораторных исследований с применением синтетических методов органической химии, физико-химических методов анализа, а также расчётных данных по результатам QSAR-моделирования. Исследования проводились на основе современных методик, закрепленных в нормативных документах, а также на основе методик, модифицированных и адаптированных к углеводородным системам в ходе работы. Результаты проведенных исследований проанализированы,

обобщены и обработаны с использованием программного обеспечения EPI Suite, ALOGPS 2.1, Microsoft Excel 2021.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новый способ модификации рецептуры реагента на основе катионного ПАВ аминокамидной природы: характеристики условий и продуктов амидирования олеиновой кислоты диэтилентриамином в широком диапазоне концентраций исходного сырья.

2. Закономерности изменения поверхностно-активных и экотоксикологических свойств ряда гомологов аминокамидов олеиновой кислоты, обосновывающие модификацию рецептуры разрабатываемого реагента-ПАВ с точки зрения эколого-ориентированного подхода.

3. Обоснование выбора отечественного низкотоксичного углеводородного растворителя путем определения классов опасности расчетным и экспериментальным методами.

4. Влияние разработанного реагента-ПАВ на улучшение технологических свойств: реологических характеристик, агрегативной и седиментационной устойчивости, подтверждающее его полифункциональность.

Степень достоверности и апробация результатов: Высокая степень достоверности обеспечивается применением общепризнанных экспериментальных методик и метрологических характеристик поверенных средств измерения, а также статистической обработкой результатов измерений. Модифицированные в ходе исследования методики апробированы автором в ходе педагогической практики во время индивидуальной научно-исследовательской работы со студентами кафедры промышленной экологии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Материалы диссертации используются в учебных программах РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, в частности, в курсах «Экологические аспекты и нормативы использования материалов и реагентов», «Технологии изготовления экологичных буровых растворов» по направлению 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии». Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на VI, VII, VIII, IX

Международных (XIV, XV, XVI, XVII Всероссийских) научно-практических конференциях «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022), XXIII Международной научно-практической конференции «Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса» (Суздаль, 2019), VI Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения» (Краснодар, 2022).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, излагаются цели и задачи диссертационной работы.

Первая глава представляет собой аналитический обзор научно-технической литературы в области современных тенденций применения реагентов-ПАВ в составе РУО, а также сравнительный анализ отечественных и зарубежных методов и методик оценки поверхностно-активных и экотоксикологических свойств таких реагентов.

Современные РУО представляет собой сложную полидисперсную эмульсионно-суспензионную систему, в которой структура формируется в результате сопряженного взаимодействия эмульгированной водной фазы и твердых частиц органического или минерального состава в углеводородной среде (утяжеленная эмульсия Пиккеринга типа «вода в масле»). Проблема стабилизации такой системы решается эмульгатором – за счет повышения прочности защитных оболочек эмульгированной водной фазы, а также гидрофобизатором – путем защиты поверхности тонкодисперсного наполнителя от смачивания ее водой. Агрегативная и седиментационная устойчивость РУО зависит от способности реагентов-ПАВ адсорбироваться на макромозаичной поверхности тонкодисперсного наполнителя и выбуренной породы. Важным фактором при формировании системы РУО является совместимость поверхностно-активных веществ различного функционального назначения. Так, применение модифицированных катионными ПАВ (четвертичными аммонийными солями) бентонитовых глин в рецептурах РУО объясняет интерес и необходимость дальнейшего изучения катионных ПАВ и выбор в качестве объекта исследования аминокамидов олеиновой кислоты. Товарная форма реагентов

указанной химической природы представляет собой активное вещество в углеводородном растворителе (до 40-60%).

Оценку функциональных свойств реагентов-ПАВ на практике осуществляют косвенными методами (прямые методы по результатам анализа не выявлены) путем измерения значений параметров РУО, отвечающих за те или иные свойства (плотность, вязкость, электростабильность и другие). Оценка гидрофобизирующего действия ПАВ и степени сольватации твердой фазы является до сих пор областью активных исследований. Основным критерием оценки агрегативной устойчивости является показатель электростабильности, который определяется величиной напряжения на электродах при протекании между ними определенного тока утечки. Для целей прогнозирования поверхностно-активных свойств удобным является метод расчета гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Применительно к катионным ПАВ в обратных эмульсиях используют шкалу Гриффина.

Экотоксичность и степень биоразлагаемости реагентов-ПАВ оценивают как расчетными методами, включая моделирование свойств индивидуальных соединений, так и экспериментальными методами (биотестирование, биоразложение в специально созданных аэробных и анаэробных условиях). Для реагентов-ПАВ, применяемых в нефтегазодобыче, оценка степени биоразлагаемости не распространена. Исходя из концепции «жизненного цикла», имеются предпосылки для оценки экотоксичности РУО и применяемых в них реагентах-ПАВ по методике оценки класса опасности отходов, однако отсутствует четкое нормативно-правое обоснование. Критериям интегральной оценки, экспрессности и доступности удовлетворяет метод биотестирования, но необходимо адаптировать существующие методики с учетом физико-химических особенностей систем РУО.

В целом отмечено, что для целей разработки более экологически безопасных реагентов недостаточно сведений об изменении поверхностно-активных и экотоксикологических свойств аминокамидов олеиновой кислоты.

Во **второй** главе представлены результаты получения аминокамидов посредством амидирования олеиновой кислоты (ОК) диэтилентриамином (ДЭТА) при мольном соотношении компонентов сырья от ОК:ДЭТА=0,5:1 до ОК:ДЭТА=3:1.

Механизм: амин атакует карбонильный углерод с последующей стабилизацией переходного состояния и расщеплением связи С-О (Рисунок 1). Данный способ является основным промышленным методом получения амидов карбоновых кислот и их производных.

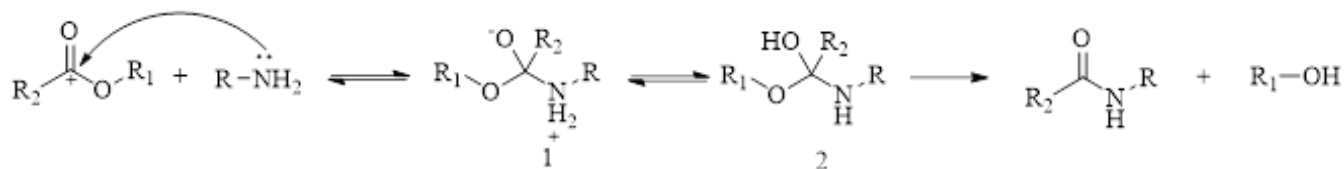


Рисунок 1 – Механизм реакции взаимодействия карбоновой кислоты и первичного амина

Процесс проводился на лабораторной установке, снабженной капельной воронкой и ловушкой Дина-Старка, в среде о-ксилола при температуре 140 °С в течение 2,5-4,5 часов до прекращения выделения воды из конденсата паров. Растворитель отгоняли на роторном испарителе под вакуумом на водяной бане. Общая схема превращений представлена на Рисунке 2.

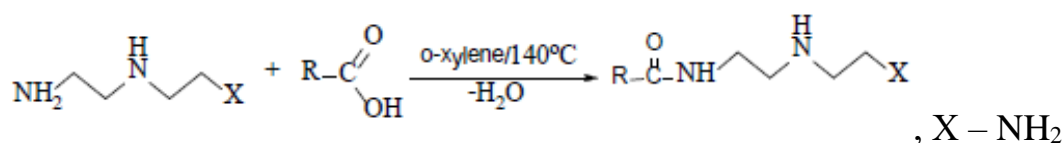


Рисунок 2 – Общая схема превращений

Наибольший выход синтетического продукта, представляющего собой смесь целевых аминоамидов и частично непрореагировавших компонентов сырья, получен при соотношении 2:1 (91,0%), наибольшая конверсия по аминоаминам при соотношении 1:1 (80,4%). Наибольшее содержание целевых аминоамидов олеиновой кислоты (85,88% масс.) при соотношении сырья 1:1 (Таблица 1).

Таблица 1 – Соотношение исходного сырья и состав продуктов амидирования

Образец	Соотношение сырья ОК:ДЭТА		Массовый состав смеси продуктов, %			Выход смеси продуктов, %	Конверсия (по аминоаминам), %
	мольное	массовое	ОК	ДЭТА	Аминоамиды		
1	2	3	4	5	6	7	8
№ 1	0,5:1	1,37:1	6,99	17,70	75,31	84,0	69,1
№ 2	0,75:1	2:1	5,69	13,98	80,33	84,5	76,1
№ 3	1:1	2,75:1	5,13	8,99	85,88	85,8	80,4
№ 4	1,1:1	3:1	6,76	7,39	85,85	86,4	79,6
№ 5	2:1	5,47:1	15,14	3,65	81,21	91,0	68,2
№ 6	3:1	8,21:1	30,08	2,13	67,79	85,4	58,3

Состав смеси продуктов рассчитан по результатам определения кислотного и аминного числа каждого образца. При увеличении соотношения ОК:ДЭТА кислотное

число закономерно растет, что свидетельствует о возрастании доли избыточной кислоты в продуктах синтеза. Аналогично по мере увеличения соотношения ОК:ДЭТА от 0,5:1 до 3:1 аминное число падает от 313,12 мг HCl/г до 37,63 мг HCl/г, что указывает на более полное вовлечение амина в синтез аминокотида.

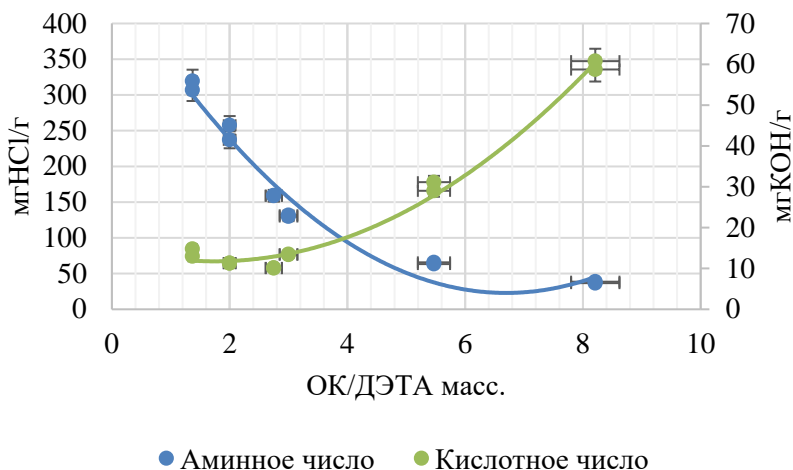


Рисунок 3 – Зависимость значений кислотного и аминного числа смеси продуктов амидирования от массового соотношения компонентов сырья

Наличие функциональных групп целевых соединений в продуктах амидирования было подтверждено посредством ИК-спектроскопии (прибор ИК-Фурье-спектрометр AGILENT TECHNOLOGIES CARY 660, интервал волновых чисел 9000-350 см⁻¹).

Образование целевого продукта качественно оценивали по его ИК-спектрам, по наличию следующих полос поглощения: $\nu_{\text{C=O}}=1690-1650 \text{ см}^{-1}$ (валентное колебание связи -C=O для вторичных амидов), $\nu_{\text{C=C}}=1675-1630 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания, соответствующие двойной связи в радикале олеиновой кислоты), $\nu_{\text{N-C=O}}=1630-1510 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебаниям связи N-C=O во вторичных амидах), $\nu_{\text{NH}}=1570-1510 \text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания связи N-H для вторичных амидов). Отсутствие полосы поглощения 1708 см⁻¹ (валентные колебания связи -C=O олеиновой кислоты) и полосы поглощения 936 см⁻¹ (деформационные колебания связи C-OH олеиновой кислоты) свидетельствует о том, что реакция амидирования прошла. Анализ качественных характеристик продуктов реакции представлен в Таблице 2.

Таблица 2 – Анализ характеристических полос в спектрах полученных продуктов

№ образца	Наличие характеристических полос в ИК-спектре продукта					
	-C=O (амидн.)	C=C	N-C=O	N-H	-C=O (кислотн.)	C-OH
№ 1	+	+	+	+	-	-
№ 2	+	+	+	+	-	-
№ 3	+	+	+	+	-	-
№ 4	+	+	+	+	-	-
№ 5	+	+	+	+	-	-
№ 6	+	-	+	+	+	+

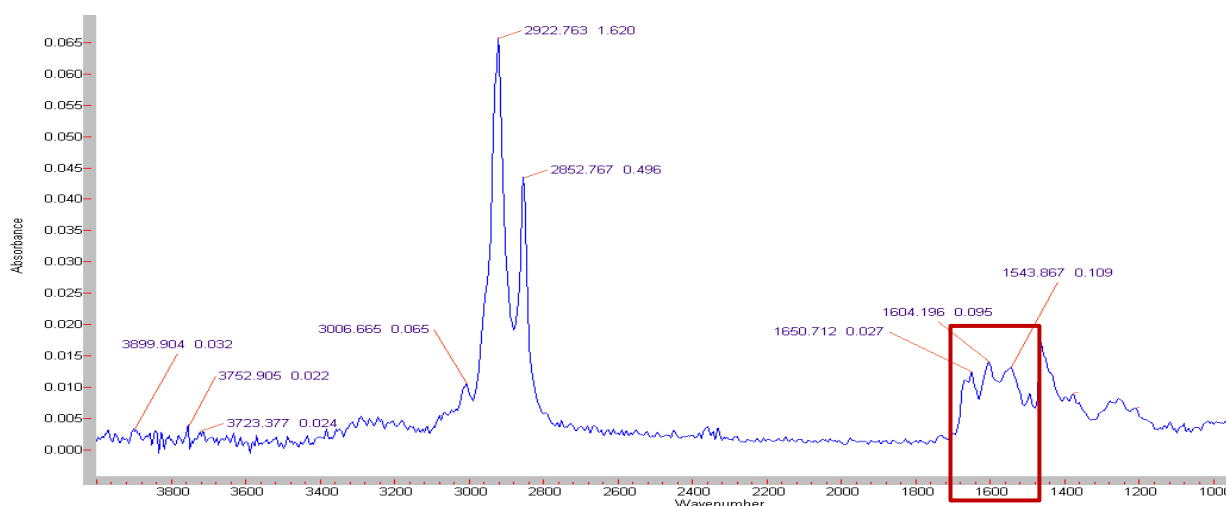


Рисунок 4 – ИК-спектр образца № 3 (мольное соотношение ОК:ДЭТА=1:1), Ось X – волновое число, см⁻¹, Ось Y – оптическая плотность, Красная рамка – область характеристических полос поглощения целевых аминоксидов

На спектрах образцов №№ 1-5 присутствуют все характеристические полосы, соответствующие целевым аминоксидам. Это свидетельствует о том, что реакция амидирования прошла. На спектре образца № 6 отсутствует характеристическая полоса $\nu_{C=C}=1675-1630$ см⁻¹, что может быть следствием частичной полимеризации из-за избытка кислоты, либо перекрытием полос на данном участке. Присутствие непрореагировавшей ОК в образце № 6 также подтверждается наличие характеристических полос поглощения 1708 см⁻¹ и 936 см⁻¹.

По шкале Гриффина стабилизации обратных эмульсий типа «вода в масле» способствуют ПАВ, ГЛБ которых находится в диапазоне от 3 до 6. Расчеты ГЛБ ряда гомологов аминоксидов олеиновой кислоты показывают (Рисунок 5): продукты взаимодействия ОК и ЭДА имеют пограничные значения ГЛБ (2,93-3,64) – образование три-замещенных продуктов и имидазолин-производных (имидов) невозможно с точки зрения строения исходного амина; ГЛБ продуктов ОК и ДЭТА варьируется от 2,23 (имид) до 4,03 (моно-амид); ГЛБ продуктов ОК и ТЭТА – от 2,62

для имида и до 4,34 для три-амида (образование тетра-замещенного продукта в случае ОК и ТЭТА маловероятно с энергетической точки зрения, в связи с чем ГЛБ не рассчитывалось); проведение реакции до стадии образования имидов нецелесообразно (ГЛБ<3).

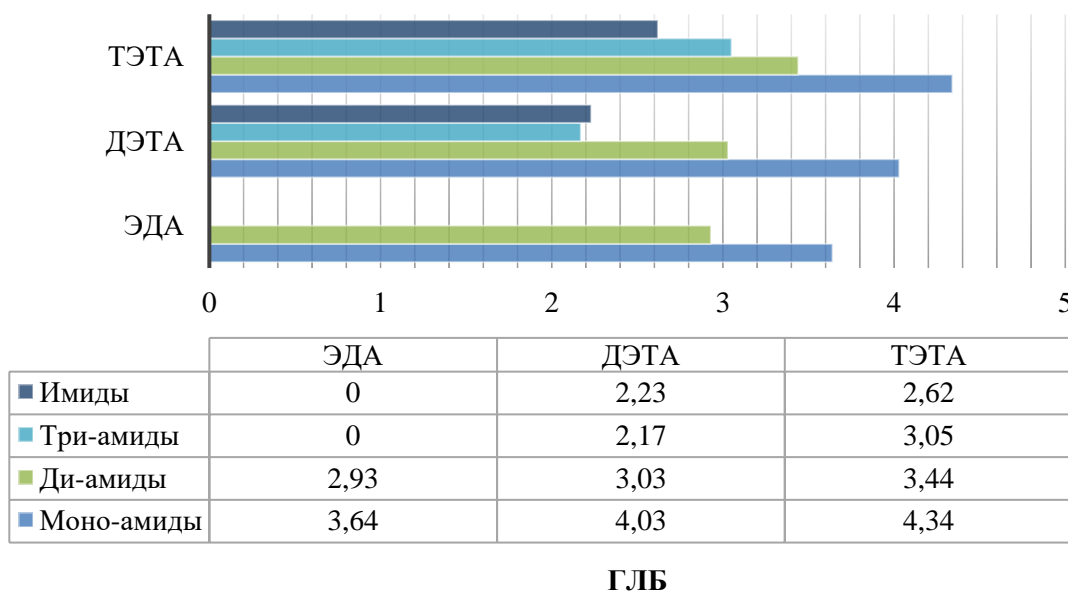


Рисунок 5 – Диаграмма значений ГЛБ потенциальных продуктов взаимодействия олеиновой кислоты и полиэтиленполиаминов на примере этилендиамин (ЭДА), диэтилентриамина (ДЭТА), триэтилентетрамина (ТЭТА)

Рассматриваемые соединения по результатам расчетов в равной мере подвержены первичному биоразложению (линейная модель, диапазон рассчитанных значений от 71 до 74 %). При этом при равном количестве алкильных заместителей в молекуле исходного амина большей биоразлагаемостью обладают соединения с большим количеством NH₂-групп в молекуле, что свидетельствует о большей склонности к первичному биоразложению аминок амидов с большей молекулярной массой (при расчетах по нелинейной модели данная зависимость отсутствует).

Полное биоразложение (нелинейная модель), выраженное в количестве потенциально потребляемого кислорода в процентах, снижается в ряду ЭДА > ДЭТА > ТЭТА (снижение в 1,9 раза для моно-амида на основе ЭДА в сравнении с моно-амидом на основе ТЭТА) при увеличении количества алкильных заместителей в молекуле исходного амина. На примере аминок амидов ОК с ДЭТА и ТЭТА отмечено (Рисунок 6), что наименьшей степенью биоразлагаемости обладают три-замещенные гомологи аминок амидов олеиновой кислоты (при наибольшем значении *LogKow*

(KOWWIN) 20,37 и 19,85 биоразлагаемость снижается до 35,05% и 20,08% соответственно для три-замещенных продуктов ОК и ДЭТА, ОК и ТЭТА).

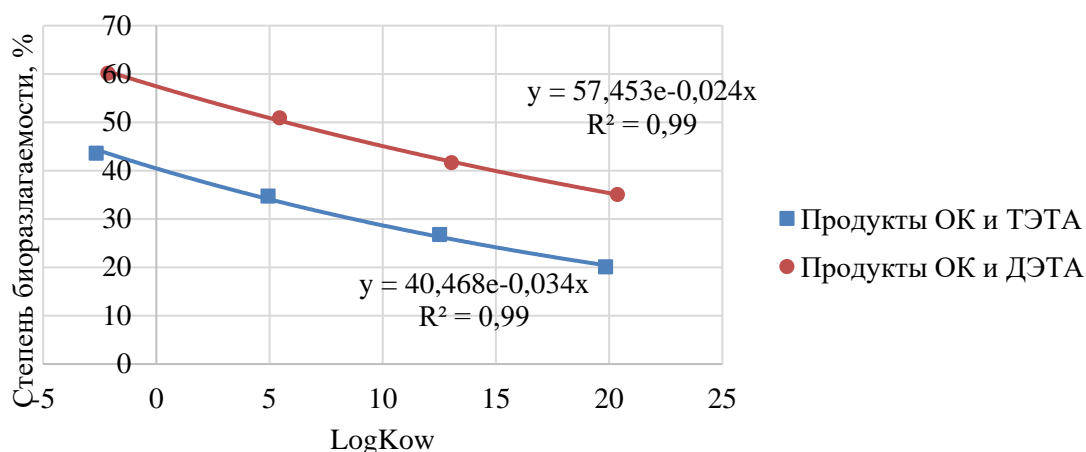


Рисунок 6 – Зависимость степени биоразлагаемости аминоксидов олеиновой кислоты от коэффициента распределения октанол:вода

Данная обратно пропорциональная зависимость подтверждает, что для аминоксидов при увеличении значения коэффициента распределения октанол:вода, характеризующего экотоксикологические свойства, степень биоразлагаемости снижается. Соответственно, чем более гидрофобной является молекула аминоксида, тем менее соединение будет склонно к биодegradации. Путем аппроксимации рассчитанных данных зависимость описана уравнением (1) для продуктов взаимодействия ОК и ДЭТА и уравнением (2) для продуктов взаимодействия ОК и ТЭТА, коэффициенты детерминации (R^2) в обоих случаях равны 0,99.

$$y=57,453e^{-0,024x} \quad (1),$$

$$y=40,468e^{-0,034x} \quad (2),$$

где y – степень биоразлагаемости, x – коэффициент распределения октанол:вода.

Также показано (Рисунок 7), что степень биоразлагаемости и $LogKow$ имеют обратно пропорциональную зависимость от количества алкильных радикалов в молекуле исходного амина, что также объясняется особенностями строения молекул.

Установленная положительная корреляция между значениями ГЛБ аминоксидов олеиновой кислоты и $LogKow$ подтверждает их практически полную гидрофобность (в диапазоне ГЛБ 3-6 для продуктов ОК и ДЭТА $LogKow = 5,45-13,04$, для продуктов ОК и ТЭТА $LogKow = 4,94-19,85$). Для снижения экотоксичности реагентов-ПАВ необходим выбор таких условий амидирования, которые

способствуют преимущественному образованию моно-замещенных продуктов (минимальная температура, минимальное время контакта).

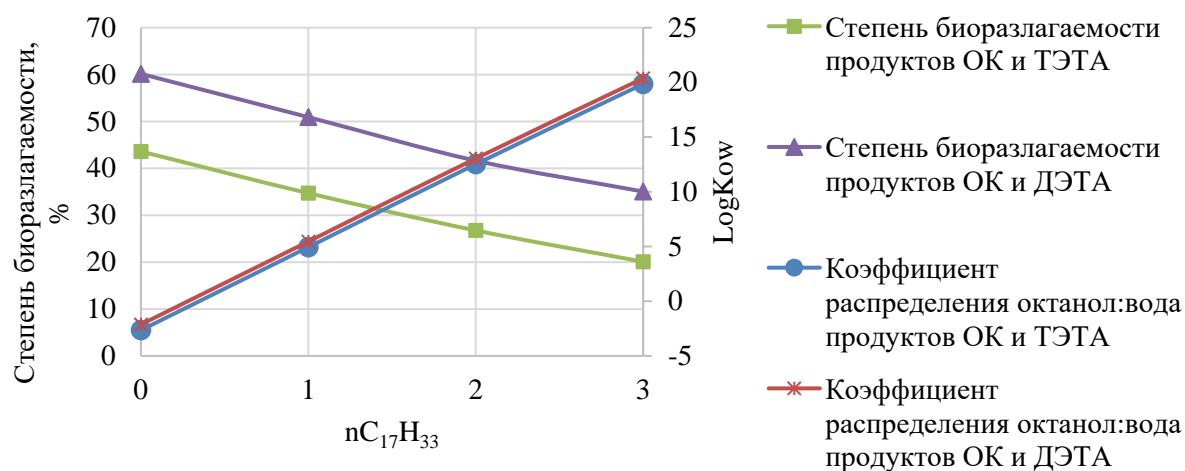


Рисунок 7 – Зависимость степени биоразлагаемости и коэффициента распределения октанол:вода ($LogKow$) от количества углеводородных радикалов ($nC_{17}H_{33}$) в молекуле продуктов взаимодействия ОК с ДЭТА и ТЭТА

Степень биоразлагаемости продуктов ОК и ТЭТА составляет менее 40%, а для моно-замещенных продуктов ОК и ДЭТА выше 50%, что свидетельствует об их большей способности к биодegradации при оптимальных поверхностно-активных свойствах (Рисунок 8).

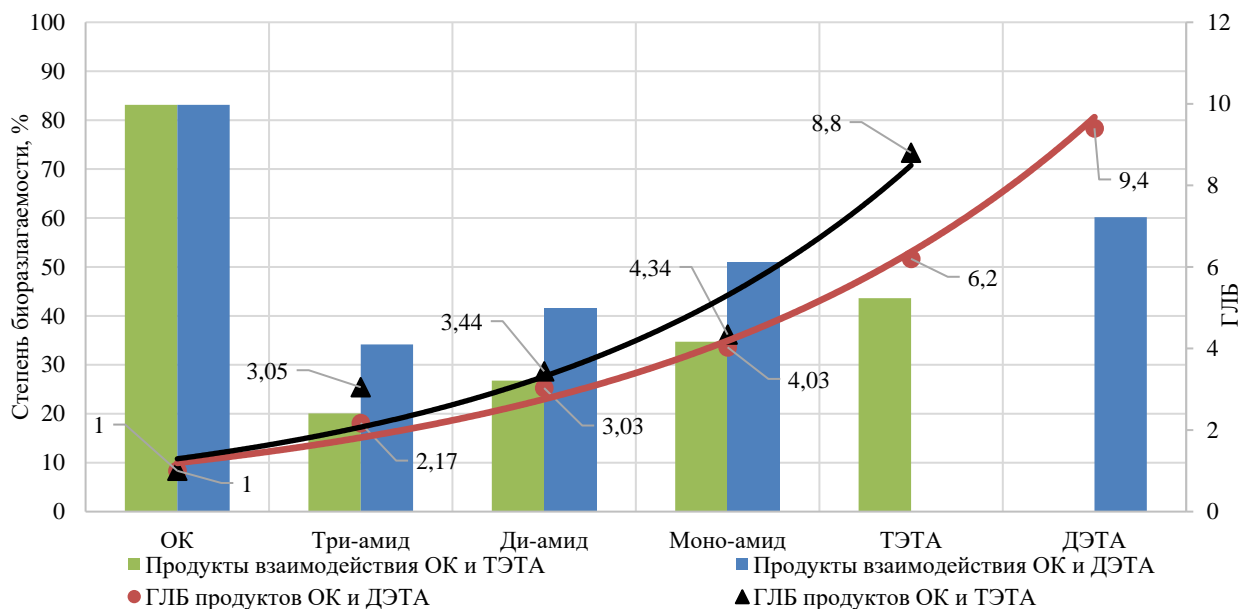


Рисунок 8 – Результаты соотношения степени биоразлагаемости и значений гидрофильно-липофильного баланса продуктов взаимодействия ОК с ДЭТА и ТЭТА

Таким образом, фракция ЭДА в качестве сырья не рекомендуется, так как потенциальные продукты имеют значение ГЛБ < 3 . При приблизительно равных поверхностно-активных свойствах продуктов ОК с ДЭТА и ОК с ТЭТА,

соответствующих эмульгаторам обратных эмульсий, первые являются менее токсичными в случае преимущественного образования моно-замещенных аминоксидов, что подтверждает выбор фракции ДЭТА в качестве исходного сырья для получения аминоксидов олеиновой кислоты при разработке реагентов-ПАВ для РУО с точки зрения экологической безопасности.

Для повышения достоверности прогноза поверхностно-активных свойств для экспериментальных образцов продуктов амидирования ОК ДЭТА (Таблица 1) был проведен уточняющий расчет ГЛБ с учетом свойства аддитивности по формуле (3).

$$\text{ГЛБ}_{\text{смеси}} = \sum_i^n x_i \text{ГЛБ}_i \quad (3),$$

где x_1, x_2, x_n – массовая доля компонентов в смеси, $\text{ГЛБ}_1, \text{ГЛБ}_2, \text{ГЛБ}_n$ – значение гидрофильно-липофильного баланса соответственного компонента.

Уточняющие расчеты свидетельствуют об отсутствии необходимости выделения целевых аминоксидов из смеси продуктов (Рисунок 9), что упрощает технологию производства при практической реализации и может иметь экологический эффект за счет отсутствия отходов производства. Потенциально более эффективными стабилизаторами обратных эмульсий будут образцы, полученные в рамках рассматриваемого диапазона концентраций при соотношении ОК:ДЭТА (масс.) $\leq 2,75$ (ОК:ДЭТА (мольн.) ≤ 1).

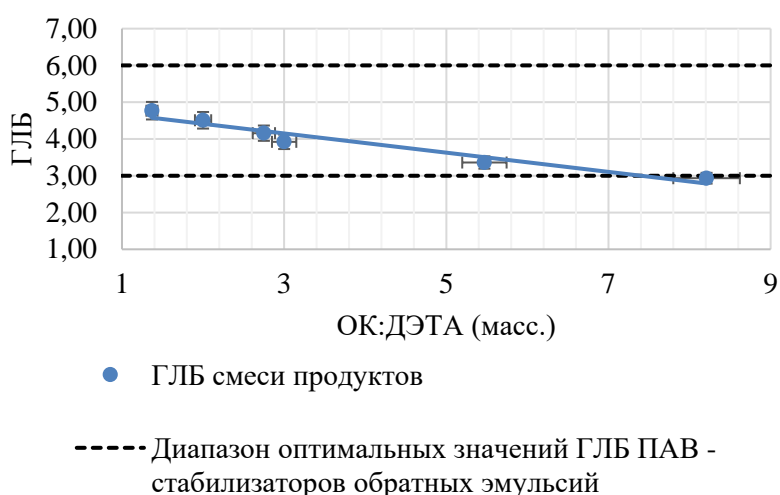


Рисунок 9 – Влияние соотношения сырья на поверхностно-активные свойства продуктов

Третья глава посвящена выбору отечественного низкотоксичного углеводородного растворителя на основе принципов «зеленой» химии. В работе рассмотрены образцы растворителей, приготовленные из компонентов

отечественного производства (Таблица 3): Образец № 1 – изопарафины и альфа-олефины (C₁₂-C₁₄); Образец № 2 – пентамеры пропилена, изопарафины, альфа-олефины (C₁₂-C₁₄); Образец № 3 – дизельное топливо с пониженным содержанием ароматики с добавлением альфа-олефинов (C₁₂-C₁₄) и изопарафинов. Для сравнения взяты зарубежные аналоги: Образец № 4 – низкотоксичное минеральное масло на базе гидрированных углеводородов «EDC 95-11» (производитель Total, Франция); Образец № 5 – СБУЖ на основе производных синтеза Фишера-Тропша (Shell MDS, Малайзия).

Таблица 3 – Характеристики исследуемых образцов растворителей

№ п/п	Показатель	Метод испытания	Образцы растворителей				
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
1	Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	ГОСТ 33	3,16	2,93	3,15	3,48	1,66
2	Плотность, кг/м ³	ГОСТ 51069	798,0	811,0	798,0	798,0	794,0
3	Температура вспышки в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333	102,0	104,0	104,0	125,0	90,0
4	Температура застывания, °С	ГОСТ 20287	-41,0	-45,0	-43,0	-27,5	-37,0
5	Массовое содержание ароматики (аренов), %	ГОСТ EN 12916	Отс.	Отс.	<3,00	1,04	<0,01
6	Показатель степени опасности для окружающей среды, К _i	Приказ Минприроды России от 04.12.2014 № 536	73,11	68,86	72,57	81,85	91,03

Оценка экотоксичности каждого образца была проведена расчетным методом на основе значений первичных показателей опасности каждого компонента (ПДК в различных средах и другие) и дополнительно подтверждена экспериментальным методом посредством биотестирования. Предложенный алгоритм представлен на Рисунке 10.

Отмечено, что в случае расчетного метода целесообразно использование комбинированного подхода при идентификации компонентного состава исследуемых образцов, так как использование технической документации ограничено конфиденциальной информацией о составе реагентов, а количественный химический анализ невозможен без предварительного качественного анализа и ограничен перечнем методик, включенных в области аккредитации лабораторий, проводящих исследования.

Наиболее точную оценку экотоксичности возможно осуществить посредством биотестирования, однако для углеводородных сред потребовалось предварительно адаптировать действующую методику.



Рисунок 10 – Алгоритм оценки экотоксичности неводных дисперсных систем

Обязательна пробоподготовка водных вытяжек, включающая:

1) приготовление культивационной воды; 2) диспергирование исследуемого образца в культивационной воде; 3) отстаивание полученной смеси; 4) декантация смеси и отбор средней части водной вытяжки; 5) измерение рН отобранной пробы и доведение при необходимости до нейтрального. В противном случае образующаяся пленка может препятствовать дыхательному процессу, необходимому для жизнедеятельности тест-объектов, а также спровоцировать гибель некоторых тест-объектов (артемий, дафний), которые погибают, прилипая к масляному слою. В работе биотестирование водной вытяжки каждого образца проводилось с использованием 3-х тест-объектов из разных систематических групп: для образцов №№ 1-3 – светящиеся бактерии, инфузории и артемии; для образцов №№ 4-5 – светящиеся бактерии, инфузории и водоросли. В качестве первого тест-объекта для ориентировочной оценки класса опасности рекомендуется использовать светящиеся бактерии в силу экспрессности и простоты эксперимента. Затем для подтверждения и уточнения результатов – тест-объекты из других систематических групп. Наиболее чувствительными к анализируемым образцам оказались инфузории (Рисунок 11).

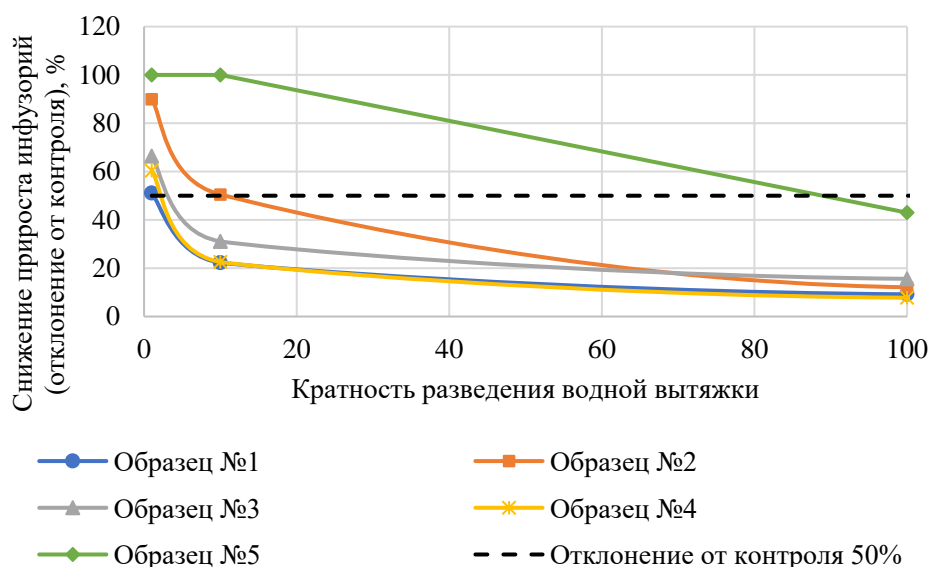


Рисунок 11 – Зависимости изменения экотоксичности образцов при разбавлении с использованием инфузорий в качестве тест-объектов

Все исследуемые образцы по критериям, утвержденным приказом Минприроды России от 04.12.2014 № 536, относятся к IV классу опасности ($K_i < 100$ и $K_p < 100$), тогда как применяемые в реагентах-аналогах керосин и дизельное топливо относятся к III классу опасности. Также образцы на основе отечественного сырья не уступают зарубежным аналогам и могут быть применены в практике производства разрабатываемого реагента. Образцы №№ 1-2 рекомендуются для реагентов при бурении на континентальном шельфе в районах с усиленным экологическим контролем и наличием особо охраняемых природных территорий, а Образец № 3 экономически целесообразнее применять при бурении на суше.

В **четвертой главе** приведены результаты оценки влияния полученных экспериментальных образцов реагента-ПАВ на реологические свойства, агрегативную и седиментационную устойчивость модельных дисперсных систем посредством стандартных и разработанной автором методик.

В составе РУО утяжелитель и впоследствии выбуренная порода содержатся в высоких концентрациях (от 10%). Возможность обобщения результатов оценки эффективности гидрофобизирующего действия ПАВ по закономерностям, полученным по стандартным методикам при малых концентрациях твердой фазы, для концентрированных суспензий не очевидна. На основе седиментационного анализа была предпринята попытка разработки экспресс-методики оценки эффективности

ПАВ по показателю седиментационного объема в модельных системах с объемной концентрацией твердой фазы от 10% при постоянном объеме дисперсионной среды (100 мл). Навеску образца твердой фазы (барит, мел, мраморная крошка) помещают в градуированный цилиндр и заливают дисперсионной средой (минеральное масло). Твердую фазу путем интенсивного встряхивания перемешивают в цилиндре до полного смачивания и удаления воздуха в течение 10 минут и оставляют в вертикальном положении при температуре 25 °С. Для определения гидрофобизирующего действия ПАВ в готовые суспензии вводят рассчитанные концентрации исследуемых образцов реагентов (не менее 2-х параллельных опытов для каждой концентрации). Значения седиментационного объема осадка отмечают по уровню не расслоившейся суспензии через 30 мин, 1, 2, 3 и 24 часа. По результатам строится график зависимости седиментационного объема от концентрации реагента-гидрофобизатора: $V_c=f(C)$. Преимуществами методики являются: экспрессность, возможность сравнивать эффективность исследуемых реагентов в промышленных концентрациях, возможность подбирать эффективные (минимальные) концентрации для достижения гидрофобизации поверхности твердой фазы (точка перегиба). Особенностью методики является ее применимость для конкретной марки (состава) дисперсионной среды и утяжелителя, в случае замены одного из компонентов модельной суспензии необходимо предварительно построить градуировочные графики зависимости $V_c=f(t)$ для временного интервала, соответствующего показательным значениям седиментационного объема.

Для оценки эффективности экспериментального образца реагента-ПАВ на основе полученной смеси продуктов ОК и ДЭТА с максимальным содержанием аминоксидов – 85,88% (образец № 3), было проведено сравнение с промышленными реагентами марок: «Полиойлчек Гидрофоб» - анионное ПАВ на основе кальциевых солей алкилбензолсульфокислоты и «Полиойлчек Гидрофоб АБР» - катионное ПАВ на основе продуктов взаимодействия полиэтиленполиаминов, жирных кислот таллового масла и растительных жиров (производитель – АО НПО «Полицелл»). Эффективная концентрация, определяемая по первой точке перегиба, составляет для экспериментального образца – 0,02 %; для «Полиойлчек Гидрофоб АБР» - 0,02 %; для

«Полиойлчек Гидрофоб» - 0,05 % (Рисунок 12). Экспериментальный образец не уступает образцам сравнения.

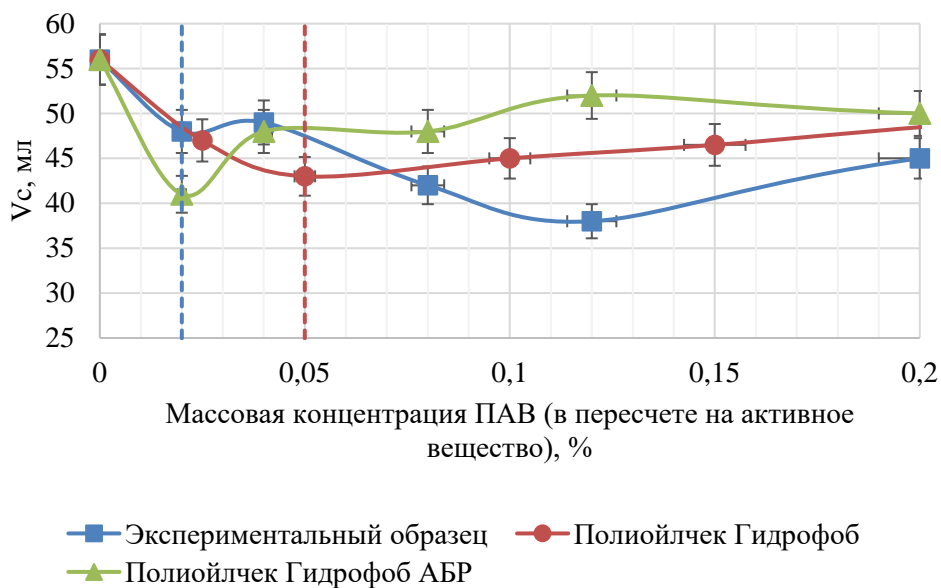


Рисунок 12 – Зависимость седиментационного объема твердой фазы от концентрации ПАВ в 10%-ной модельной суспензии мела в минеральном масле

Наличие двух точек перегиба объясняется в первом случае достижением концентрации насыщения адсорбционного слоя, во втором случае достижением критической концентрации мицеллообразования (Рисунок 13).



Рисунок 13 – Изотерма поверхностного натяжения экспериментального образца при $T = 25^{\circ}\text{C}$ в координатах $\sigma = f(\ln C)$: C_m – концентрация насыщения адсорбционного слоя (соответствует точке 1 на кривой); $C_{ккм}$ – критическая концентрация мицеллообразования (соответствует точке 2 на кривой)

Также было проведено сравнение гидрофобизирующих свойств для всех полученных в диапазоне мольных концентраций исходного сырья ОК:ДЭТА от 0,5:1 до 3:1 образцов аминоксидов. Наибольшую эффективность в модельной суспензии

барита в минеральном масле при массовой концентрации 0,1% показал Образец № 2 (ОК:ДЭТА=0,75:1 молн.) – седиментационный объем на временном интервале 1 час составил 50,5 мл, ГЛБ = 4,51. Для всех образцов в целом отмечена положительная корреляция между расчетными (по числам ГЛБ) и экспериментальными (по седиментационному объему твердой фазы) данными.

При оценке влияния подобранных углеводородных растворителей установлено: область эффективных массовых концентраций активного вещества для всех исследуемых образцов (за исключением образца с растворителем № 3) находится в диапазоне от 0,02 до 0,04 %. Для раствора с образцом растворителя № 3 диапазон составляет от 0,08 до 0,12 %. Наибольшая стабильность суспензии при минимальной концентрации отмечена при обработке раствором активного вещества в образце растворителя № 1 (58 мл при концентрации 0,04%). Таким образом, показано, что замена растворителя на предложенные образцы СБУЖ и НТЖ не влияет на эффективность гидрофобизации мела, что подтверждает возможность их использования в составе разрабатываемого реагента-ПАВ на основе аминокрилатов олеиновой кислоты. Однако в составе конкретной рецептуры РУО будет необходима проверка влияния на технологические свойства РУО из-за риска ухудшения реологических параметров.

Подтверждение результатов, полученных по разработанной автором методике, а также оценка эмульгирующего действия экспериментального образца реагента-ПАВ проведены на основе стандартных методик измерения динамики реологических характеристик (пластическая вязкость ($\eta_{\text{пласт}}$), динамическое напряжение сдвига (τ_0) и определения электростабильности модельных дисперсных систем (Таблица 4). Также наблюдаются аналогичные резкие изменения значений пластической вязкости и динамического напряжения сдвига в диапазоне концентраций ПАВ 0,02-0,04% (в зависимости от температуры), что подтверждает достоверность разработанной методики. При этом также отмечено увеличение электростабильности при увеличении концентрации реагента: при 25 °С в 1,1 раза, при 50 °С в 1,8 раза.

Таблица 4 – Динамика реологических характеристик и электростабильности модельных дисперсных систем (утяжелитель – барит)

Массовая концентрация ПАВ, %	$\eta_{\text{пласт}}$, мПа*с		τ_0 , дПа		Электростабильность, В	
	ГОСТ 33697-2015					
	при 25 °С	при 50 °С	при 25 °С	при 50 °С	при 25 °С	при 50 °С
0,00	100,0	73,0	264,0	156,4	307	177
0,01	102,0	66,0	264,0	154,3	317	205
0,02	103,0	78,0	229,7	151,5	326	240
0,03	102,0	77,5	220,0	151,5	323	257
0,04	105,0	70,0	219,5	127,1	326	256
0,05	99,0	66,0	229,7	122,2	333	249
0,08	100,0	63,0	215,1	122,2	332	273
0,10	99,0	62,5	215,1	122,2	331	275
0,50	98,0	64,0	180,9	117,3	330	307
1,00	97,0	65,0	190,6	116,1	340	315

Результаты анализа реологических кривых (напряжение сдвига при различных скоростях сдвига) утяжеленных обратных эмульсий до и после обработки экспериментальным образцом реагента-ПАВ также свидетельствуют о явно выраженном гидрофобизирующем и эмульгирующем действии:

- пластическая вязкость ($\eta_{\text{пласт}}$) после обработки экспериментальным образцом снижается на 24,8% при $t=25^{\circ}\text{C}$ (со 109 мПа*с до 82 мПа*с) и на 4,1% при $t=50^{\circ}\text{C}$ (с 49 мПа*с до 47 мПа*с);

- динамическое напряжение сдвига (τ_0) после обработки экспериментальным образцом снижается на 54,3% при $t=25^{\circ}\text{C}$ (с 342,2 дПа до 156,4 дПа) и на 51,4 % при $t=50^{\circ}\text{C}$ (со 171,1 дПа до 83,1 дПа).

При этом агрегативная устойчивость, оцененная по показателю электростабильности, увеличивается: при 25 °С в 1,2 раза, при 50 °С в 1,3 раза. Седиментационная устойчивость, оценённая по разности плотностей при суточном отстое, также соответствует установленным требованиям для систем РУО (0,02-0,03 г/см³).

Наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных реологических характеристик (описание характера течения исследуемой системы) дает модифицированная степенная модель Гершеля-Балкли, что также соотносится с данными, используемыми в практике планирования промывки скважин с использованием РУО.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. С применением нового способа модификации рецептур реагентов-ПАВ аминокамидной природы разработан реагент, представляющий собой 40%-ый раствор смеси продуктов амидирования олеиновой кислоты диэтилентриамином (выход смеси – 85,8%, конверсия по целевым аминок амидам – 80,4%, массовое содержание целевых аминок амидов в смеси – 85,88%) в низкотоксичном углеводородном растворителе.

2. Улучшение экотоксикологических свойств достигнуто за счет применения подхода, который заключается в выборе:

исходного сырья и условий получения активного вещества на основе закономерностей изменения экотоксикологических характеристик при изменении поверхностно-активных свойств (преимущественное содержание моно-замещенных продуктов амидирования с ГЛБ=4,16 (соответствует эмульгаторам обратных эмульсий по шкале Гриффина), расчетная степень полной биоразлагаемости >50%, коэффициент распределения октанол:вода=5,45);

углеводородного растворителя на основе результатов расчета экотоксичности и их дополнительного подтверждения по адаптированной для углеводородных сред методике биотестирования.

3. Предложенные углеводородные растворители, приготовленные из отечественных компонентов НТЖ и СБУЖ, являются более низкотоксичными (IV класс опасности), чем используемые керосин и дизельное топливо (III класс опасности), и не уступают по технологическим и экотоксикологическим характеристикам зарубежным аналогам, что может способствовать импортозамещению.

4. Полифункциональность разработанного реагента-ПАВ заключается в проявлении комбинированного гидрофобизирующего и эмульгирующего действия, определенного в модельных полидисперсных эмульсионно-суспензионных системах путем оценки агрегативной устойчивости (электростабильность при 25⁰С и при 50⁰С >200В и увеличивается в зависимости от концентрации реагента в 1,1-1,8 раза), седиментационной устойчивости (разность плотностей при суточном

отстаивании = 0,02-0,03 г/см³), реологических характеристик (пластическая вязкость и динамическое напряжение сдвига после обработки снижается на более чем 20% и 50% соответственно). Экспериментальные образцы не уступают по эффективности промышленным аналогам (эффективная массовая концентрация от 0,02% активного вещества на массу твердой фазы по показателю седиментационного объема).

5. По результатам исследований разработан комплект нормативно-технической документации на линейку реагентов TechnoMul OBA GF (паспорта безопасности, изменения в технические условия). Реагенты линейки TechnoMul OBA GF, TechnoMul OBA EM, производимые ООО «Техноцентр» с использованием результатов настоящей диссертационной работы (акт о внедрении от 25.10.2022 № б/н), применялись в течение 2019-2022 гг. на Волгоградском месторождении бишофита ООО «Волганефтетранс».

6. Материалы диссертации использованы при разработке методических рекомендаций СТО ТЭКСЕРТ 7.1-2022 «Оценка токсичности дисперсионной среды буровых растворов и других систем на углеводородной основе методом биотестирования» (рег. № СЦ-941/126 от 01.11.2022).

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, из которых 12 – тезисы докладов по материалам всероссийских и международных конференций, 3 – статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Разработка и исследование низкотоксичных базовых жидкостей инвертно-эмульсионных буровых растворов для бурения на шельфе / Заворотный В.Л., **Стародубцева К.А.**, Запорожская А.А. [и др.] // Нефть. Газ. Новации. – 2022. - №4. - С. 16-22;

2. Оценка экотоксичности дисперсионной среды промывочных жидкостей на углеводородной основе методами расчета и биотестирования / Заворотный В.Л., Запорожская А.А., **Стародубцева К.А.**, Капустина А.В. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2022. - № 5. - С. 11-16. – DOI: 10.33285/2411-7013-2022-5(308)-11-16;

3. **Стародубцева К.А.**, Заворотный В.Л., Гречищева Н.Ю. Исследование закономерностей поверхностно-активных и экотоксикологических свойств аминомидов олеиновой кислоты // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2023. - № 1. - С. 5-12. – DOI: 10.33285/2411-7013-2023-1(310)-5-12.