

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой
(д.х.н., профессор)
_____ Т.А. Кремлева.
_____ 2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистра)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПАВ-ЭМУЛЬГАТОРОВ НА
ОСНОВЕ ЭТАНОЛАМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

04.04.01. Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
Очной формы обучения

Ростовщикова Екатерина Александровна

Научный руководитель
(к.х.н., доцент)

Томчук Наталия Николаевна

Рецензент
(к.х.н., доцент)

Беляцкий Михаил Кириллович

Тюмень
2020 г.

РЕФЕРАТ

с. 60, рис. 9, табл.7, библи.61.

В условиях необходимости усовершенствования имеющихся рецептур буровых растворов и разработка новых отечественных реагентов является актуальной задачей. Поэтому установление оптимального строения и состава синтезированных в ходе настоящей работы образцов этаноламидов жирных кислот позволит повысить эффективность и расширить область их применения в промышленности. В связи с этим цель настоящей работы состоит в установлении характера влияния состава и строения этаноламидов жирных кислот различной природы на их эмульгирующую способность. Для этого необходимо: оценить применимости опытных образцов этаноламидов жирных кислот в качестве эмульгаторов с помощью расчетных и экспериментальных методов; установить характер влияния длины углеводородного радикала в молекуле этаноламида на стабильность образующихся эмульсий; выбрать образцы с оптимальными свойствами в качестве эмульгаторов; установить взаимосвязь технологических параметров буровых растворов на углеводородной основе с составом эмульгатора.

Объектами исследования являлись производные этаноламинов и алифатических кислот с длиной углеводородного радикала $C_{11}-C_{18}$; инвертные эмульсии и буровой раствор, стабилизированные добавками опытных образцов этаноламидов в качестве эмульгаторов.

При выполнении работы получены производные этаноламинов и жирных кислот различной природы; найдены физические константы и определены спектральные характеристики. Идентификация проведена методом ИК-спектроскопии, измерение межфазного натяжения методом вращающейся капли, оценка типа и областей применения полученных ПАВ путем расчета гидрофильно-липофильного баланса.

Ключевые слова: синтез, ПАВ-эмульгаторы, этаноламиды жирных кислот, обратные эмульсии, буровой раствор на углеводородной основе.

СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	2
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1. Поверхностно – активные вещества	8
1.1.1. Классификация ПАВ.....	8
1.1.2. Применение ПАВ.....	11
1.1.3. Особенности применения ПАВ в нефтедобыче	13
1.2. Синтез ПАВ-эмульгаторов	14
1.2.1. Общие сведения о синтезе ПАВ-эмульгаторов	14
1.2.2. Синтез моноэтаноламидов с использованием жирных кислот	16
1.2.3.Способ получения диэтаноламидов жирных кислот.....	16
1.2.4. Синтез моноэтаноламидов на основе растительных масел (триглицеридов)	17
1.2.5. Синтез производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов	17
1.3. Эмульсии	18
1.3.1. Классификация эмульсий	18
1.3.2. Основные характеристики эмульсий	20
1.3.3. Обратные эмульсии.....	21
1.3.4. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче.....	25
1.3.5. Методы получения эмульсий	26
1.4. Буровые растворы	26
1.4.1. Назначение буровых растворов	27
1.4.2. Свойства буровых растворов	27
ГЛАВА 2: ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	30
2.1. Объекты исследования и их свойства	30
2.1.1. Индивидуальные жирные кислоты.....	30
2.1.2. Этаноламины	31
2.1.3. Этаноламиды жирных кислот	33
2.1.4. Талловое масло	34

2.2. Методы исследования	35
2.2.1. Очистка исходных веществ.....	35
2.2.2. Методика синтеза эмульгаторов.....	36
2.2.3. Идентификация веществ	36
2.2.3.1. Температура плавления.....	36
2.2.3.2. ИК-спектроскопия	37
2.2.4. Определение поверхностно-активных свойств	37
2.2.4.1. Межфазное натяжение	37
2.2.4.2. Расчет гидрофильно-липофильного баланса	38
2.2.5. Приготовление обратных эмульсий	39
2.2.6. Физико-химические параметры эмульсий	39
2.2.6.1. Определение электростабильности	39
2.2.6.2. Определение реологических параметров эмульсий	40
ГЛАВА 3: РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	41
3.1. Синтез ПАВ-эмульгаторов	Error! Bookmark not defined.
3.2. Очистка и идентификация продуктов синтеза.....	Error! Bookmark not defined.
3.2.1. Очистка веществ методом перекристаллизации	Error! Bookmark not defined.
3.2.2. Идентификация продуктов синтеза	Error! Bookmark not defined.
3.2.2.1. Определение температуры плавления	Error! Bookmark not defined.
3.2.2.2. Идентификация продуктов синтеза методом ИК-спектроскопии ...	Error! Bookmark not defined.
3.3. Расчет ГЛБ	Error! Bookmark not defined.
3.4. Оценка поверхностной активности эмульгаторов.....	Error! Bookmark not defined.
3.5. Определение реологических параметров	Error! Bookmark not defined.
3.5.1. Физико-химические параметры обратных эмульсий .	Error! Bookmark not defined.
3.5.2. Физико-химические параметры бурового раствора ...	Error! Bookmark not defined.
ВЫВОДЫ.....	Error! Bookmark not defined.
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	42

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РУО – растворы на углеводородной основе

ДТМ- дистиллят таллового масла

ПАВ – поверхностно-активные вещества

УВ-радикал – углеводородный радикал

МЭАУК – моноэтаноламид ундекановой кислоты

МЭАТК – моноэтаноламид тридекановой кислоты

МЭАПК – моноэтаноламид пентадекановой кислоты

МЭАСК – моноэтаноламид стеариновой кислоты

ДЭАУК -диэтаноламид ундекановой кислоты

ДЭАТК-диэтаноламид тридекановой кислоты

ДЭАПК-диэтаноламид пентадекановой кислоты

ДЭАСК-диэтаноламид стеариновой кислоты

ВВЕДЕНИЕ

Технологический процесс промывки ствола является важным аспектом освоения скважины, обеспечивающим эффективность сопутствующих бурению процессов, качество и стоимость скважины. Например, если неэффективный процесс разрушения породы может сделать менее результативным процесс бурения скважины, то использование неэффективной технологии промывки может привести к невозможности использования скважины уже на стадии бурения [1].

Обеспечить минимальное отрицательное воздействие при бурении скважины на продуктивный пласт могут буровые растворы на углеводородной основе (РУО). Такие растворы способны препятствовать образованию малоподвижных смесей, блокирующих поровое пространство пласта, т.к. являются родственными по природе пластовому флюиду.

К пользе РУО, по оценке специалистов, относят сокращение сроков строительства, в том числе и сложных скважин, возможность многократного использования растворов, уменьшение жидких отходов, сокращение расходов технической воды и снижение объемов приготавливаемых растворов [2].

Основу буровых углеводородных растворов составляют инвертные эмульсии. Их использование приводит к сохранению, повышению и восстановлению коллекторских свойств призабойной зоны пласта. Рентабельность использования таких эмульсий обусловлена широким спектром регулируемых технологических свойств и доступностью составляющих компонентов, но в условиях постоянно изменяющихся требований к технологическим параметрам таких эмульсий, разработка новых и усовершенствование имеющихся отечественных реагентов является актуальной задачей.

Одним из способов улучшения рецептур обратных эмульсий для бурения скважины является добавление в их состав эффективных гидрофобных эмульгаторов.

Исходя из этого, цель настоящей работы заключалась в установлении характера влияния состава и строения этаноламидов жирных кислот различной природы на их эмульгирующую способность.

Задачи работы:

1. Синтез и идентификация опытных образцов этаноламидов жирных кислот различной природы;
2. Оценка применимости моно- и ди-этаноламидов жирных кислот в качестве эмульгаторов с помощью расчетных и экспериментальных методов;
3. Установление характера влияния длины углеводородного радикала в молекуле этаноламида и его строения на стабильность эмульсий;
4. Выбор образцов с оптимальными свойствами в качестве эмульгаторов обратных эмульсий для применения в буровых растворах на углеводородной основе;
5. Установление взаимосвязи технологических параметров буровых растворов на углеводородной основе с составом этаноламидов жирных кислот.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Поверхностно – активные вещества

ПАВ — это активные на поверхности раздела фаз соединения, которые включают в себя олеофильную и олеофобную составляющие, самоорганизующиеся в воде, либо в других растворителях с образованием мицелл.

В качестве примера можно привести довольно простые вещества, такие как спирты и амиды с короткой цепью углеводородного радикала. Молекулы такого рода, в основном, активны на поверхности и их свойства могут проявляться не только в снижении поверхностного натяжения.

1.1.1. Классификация ПАВ

Общим свойством для всех поверхностно-активных веществ служит их развитый углеводородный радикал. Отличительный признак в их химической сущности – присутствие функциональных групп, обеспечивающих их растворимость в полярных жидкостях, различие в поведении их на межфазной границе при адсорбции и ряд других свойств. Т.е. для образования, например, эмульсии необходимы такие ПАВ, которые эффективно снижают межфазное натяжение и создают на ней адсорбционный слой, препятствующий коалесценции капель.

Вещества, проявляющие поверхностную активность, могут изменять свойства межфазной поверхности при адсорбции и влиять при этом на многие важные показатели дисперсных систем. Такое свойство является определяющим фактором при использовании ПАВ в широком спектре технологических процессов. Влияние ПАВ, при этом, различно и зависит от условий применения, химической природы и строения молекул веществ.

По ионной характеристике ПАВ разделяют на две группы: неионогенные и ионогенные поверхностно-активные вещества.

Неионогенные ПАВ (НПАВ)

НПАВ – соединения, не диссоциирующие в воде и растворимые в кислой и в щелочной среде.

К данному типу соединений относятся:

- оксиалкилированные первичные и вторичные жирные спирты;
- полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов;
- оксиалкилированные алкилфенолы;
- блок-сополимеры полиокси -этилена и -пропилена;
- глицериды, глюкозиды, сахариды и т.п.

Наравне с моющими агентами, отличающихся высоким качеством, неионогенные активные на поверхности вещества действуют в продуктах для мытья для взаимодействия с водой, содержащей как большое количество растворенных солей, так и наоборот -малое, в щелочных и кислотных средах, действуют в роли гасителя пены. Двойственные свойства данных соединений объясняются присутствием в веществах таких структурных фрагментов органической молекулы, которые способны присоединяться к молекулам воды, но при этом не распадаться на ионы.

Ионогенные ПАВ Анионоактивные (АПАВ)

АПАВ считаются такие органические соединения, в состав которых входит УВ-радикал, образующий анион при присоединении к молекуле воды, при этом катион не проявляет активности.

К числу таких веществ относятся:

- мыла RCOONa , RCOOK ;
- алкилсульфаты и алкилфосфаты ROSO_3Me , ROPO_3Me_2 ;
алкиларилсульфонаты (чаще всего алкилбензосульффонаты)

Катионоактивные (КПАВ)

Это органические соединения дифильного характера, которые слабо проявляют свои свойства в щелочных растворах и активно – в кислых. Способны к диссоциации в воде и образованию катиона активного на поверхности раздела фаз и, соответственно, неактивного аниона. ПАВ такого

рода используют как вещества, подавляющие процесс развития коррозии, бактерицидных, фунгицидных и дезинфицирующих средств, но из-за высокой стоимости их применение ограничено.

К ПАВ такого рода относят:

- алифатические и ароматические первичные, вторичные, третичные амины и их соли;
- четвертичные аммонийные соли (ЧАС), в том числе соли пиридиновых оснований;
- оксиды третичных аминов.

Амфолитные ПАВ

Это те соединения, в состав которых входят молекулы кислотной (в основном карбоксильная составляющая) и основной групп (аминогруппа разной степени замещения).

В зависимости от меры кислотности среды соединения этого характера могут проявлять свойства катионных ($\text{pH} < 4$), неионогенных ($\text{pH}=4-9$), анионных ($\text{pH} > 9$) соединений.

В процессах промышленного характера отдают предпочтение в использовании производным кислот аминокарбоновых, амфолитам карбоксибетаинового и имидазолинового ряда. Так как в данных активных на поверхности соединениях задействованы и кислые и основные структурные фрагменты, то параметры ПАВ такого характера с параметрами смесей НПАВ с АПАВ и НПАВ с КПАВ, что позволяет повысить моющий эффект от применения таких веществ[4].

По растворимости ПАВ подразделяют на:

- 1) растворимые в воде и малорастворимые в неполярной жидкости – низшие гомологи спиртов и карбоновых кислот;
- 2) не растворимые в воде, но хорошо растворимые в неполярной жидкости, например, высшие гомологи спиртов и жирных кислот (с числом атомов углерода более 20);
- 3) растворимые в воде и в неполярной жидкости (таким свойством обладают ПАВ с числом атомов углерода в УВ- радикале 10–18).

1.1.2. Применение ПАВ

Поверхностной активностью, структурой адсорбционных слоев и объемными свойствами растворов объясняется широкий спектр применения ПАВ в отраслях народного хозяйства. Значительная доля промышленно полученных веществ задействуют в составе средств, используемых для мытья, при изготовлении тканей и изделий на основе синтетических и природных волокон. К наиболее значимым областям потребления ПАВ относят: строительную, нефтяную, химическую и ряд других областей промышленности.

С другой стороны, важным свойством активных на поверхности веществ можно назвать способность к регулированию устойчивости и образованию структур систем с дисперсионной средой, представленной в виде водной или органической фазы. В качестве регуляторов параметров коллоидных систем выбирают ПАВ, которые применяют для измельчения твердых частиц, понижают их твердость, а также способны повышать смазочную способность жидкости, понижать трение и др.

Сферы промышленного применения ПАВ:

- повышение нефтеотдачи пластов;
- антиокислительные и др. присадки в производстве минеральных масел и пластических смазок;
- регулирование смачивания при флотации железных и марганцевых руд, руд редких металлов;
- регулирование механических реологических свойств смесей за счет адсорбционного модифицирования компонентов;
- производство синтетических моющих средств;
- улучшение структуры почв, предотвращение эрозионных процессов.

Для количественного описания соотношений олеофильных и липофобных свойств молекул ПАВ применяют понятие баланса гидрофильных и липофильных молекулы. Сущность такого подхода заключается в том, что молекула любого ПАВ состоит из олеофильных и олеофобных групп, свойства которых влияют на характер эмульгирования. По расчетным числам ГЛБ нельзя

оценить эффективность эмульгирования и устойчивость эмульсий, но эти значения используются для характеристики применения ПАВ (таблица 1.1).

Таблица 1.1

Значения ГЛБ и области применения ПАВ

Числа ГЛБ	Растворимость ПАВ в воде	Область применения
0	Полностью гидрофобные	
от 1 до 3	Пеногаситель	
от 3 до 6	Не растворимо	Эмульгатор обратных эмульсий
от 7 до 8	Диспергируется	Смачиватель
от 8 до 15	Образует растворот опалесцирующего до прозрачного	Эмульгатор прямых эмульсий
от 12 до 15	Образует прозрачный раствор	Моющее вещество
от 15 до 18	Образует прозрачный раствор	Солюбилизатор
Выше 20	Полностью гидрофильные	

Стабильные В/М системы образуются в присутствии эмульгаторов с числами ГЛБ 10-16, М/В системы образуются 3-5; при ГЛБ от 7 до 8 происходит обращение фаз; для ПАВ, которые проявляют свойства смачивателей - 7-9; для средств, обладающих моющей способностью – от 13 до 15 и для солюбилизаторов в водных растворах – 15-16[3].

ПАВ, которые используют как эмульгаторы обратных эмульсий, характеризуются наличием следующих функциональных групп:

-COOH, -OH, -NH₂, -CO, -CN, -COOR и неразветвленного гидрофобного радикала.

Обеспечение оптимальных значений адсорбции и межфазного натяжения веществ, активно проявляющих свои свойства на границе раздела фаз зависит от свободной энергии взаимодействия молекул поверхностно-активных веществ, т.е. энергия сводится к минимуму при действии с УВ-фазой и к максимуму – с водной фазой.

1.1.3. Особенности применения ПАВ в нефтедобыче

При разработке нефтяных месторождений в таких процессах как: вскрытие продуктивных пластов; глушения, ремонт, эксплуатация скважин происходит ухудшение способности призабойной зоны пласта пропускать флюиды из-за повреждения и загрязнения пласта буровым раствором с основной водной. Проницаемость пород в наибольшей степени снижается под действием фильтрата бурового раствора. Причины снижения проницаемости пластов могут быть следующими:

- происходит набухание глины, которая содержится в пласте;
- образуются водо-нефтяные эмульсии при вытеснении флюида;
- химическое взаимодействие фильтрата с пластовой жидкостью, а также фильтратов разных растворов (бурового, тампонажного, жидкости перфорации) между собой.

Для улучшения способности промывочных жидкостей уносить флюид и шлам из зоны работы буровой колонны нужно снизить капиллярное давление с помощью активных на поверхности веществ. Этот способ позволит также обеспечить фильтрацию нефти и снизить поверхностное натяжение на границе фильтрат – флюид [4].

Исходя из вышесказанного, ПАВ должен соответствовать следующим требованиям:

- обладать высокой поверхностной активностью, снижать межфазное натяжение на границе "фильтрат раствора – нефть";
- препятствовать набуханию глины в породе;
- приводить к гидрофобизации внутренней поверхности коллектора;
- препятствовать образованию эмульсии в призабойной зоне пласта или снижать устойчивость в случае ее образования;
- не оказывать отрицательного влияния на свойства технологических жидкостей;
- не вступать в химическое взаимодействие с содержимым коллектора с выпадением нерастворимых осадков;
- обладать пожароустойчивостью, малотоксичностью и др. [5].

Поверхностно-активные вещества в нефтегазовой промышленности применяются также в качестве: диспергаторов (например глины в буровых растворах), деэмульгаторов, осаждающих агентов (например, необходимо,

чтобы ил и глина осаждались на дно для предотвращения образования пены), ингибиторов коррозии бурильного оборудования и трубопроводов и др.

При Применении ПАВ в качестве ингибиторов комплексного воздействия можно увеличить срок использования промышленного оборудования, защищая его от отложения парафинов. Введение незначительного количества поверхностно-активного вещества в ствол скважины позволяет блокировать образующуюся твердую фазу парафинов в объеме добываемой нефти.

Ингибиторы отложения парафинов оказывают влияние на поверхностное натяжение и смачиваемость поверхности, тем самым определяя направление поверхностных процессов.

Наиболее широкое распространение синтетические поверхностно-активные вещества получили в качестве эмульгаторов. ПАВ класса сульфонатов, являющиеся побочными продуктами нефтепереработки, являются эффективными смачивающими агентами, антикоррозийными добавками и эмульгаторами. Продукты реакции моноэтаноламина и жирных кислот традиционно применяют в качестве эмульгаторов при производстве взрывчатых веществ и обеспечивают получение эмульсии с высокой степенью дисперсности, сохраняя длительное время устойчивость коллоидной системы.

1.2. Синтез ПАВ-эмульгаторов

1.2.1. Общие сведения о синтезе ПАВ-эмульгаторов

Получают этаноламиды жирных кислот путем взаимодействия моно или диэтаноламидов с жирными кислотами, их хлорангидридами или эфирами.

Синтез производных жирных кислот и этаноламинов осуществляют в основном двумя группами методов. Первый метод заключается в нагревании реакционной смеси этаноламинов со свободными жирными кислотами при повышенных температурах.

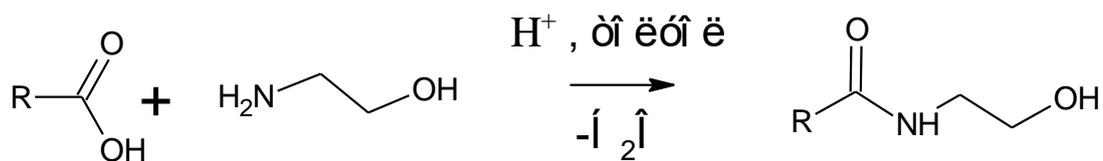


Рис. 1.1. Схема синтеза моноэтаноламинов жирных кислот

Недостаток такого взаимодействия продуктов заключается в отсутствии полной конверсии реагентов, вступающих в реакцию. Т.е. происходит образование равновесной смеси продуктов реакции и реагентов, вступающих в реакцию.

Второй метод синтеза заключается в реакции аммонолиза этаноламинами триглицеридов жирных кислот. В ходе реакции глицерин из полученной смеси продуктов и исходных веществ не выделяется, что является особенностью этого метода.

Продукты конденсации триглицеридов, жирных кислот и их метиловых эфиров с моно- и ди- этаноламинами называют алканоламидами. Состав смеси таких продуктов будет зависеть от условий протекания реакции из-за бифункциональности аминов. Подобная конденсация со сложными эфирами протекает в мягких условиях, а выход продукта реакции – алканоламида оставляет 95%. По-другому эти продукты называются суперамидами. Реакции со свободными жирными кислотами необходимо проводить при температуре выше 170°C, иначе может произойти побочная реакция конденсации до аминоэфиров и в результате основным продуктом реакции будет выступать смесь алканоламида и аминоэфира.

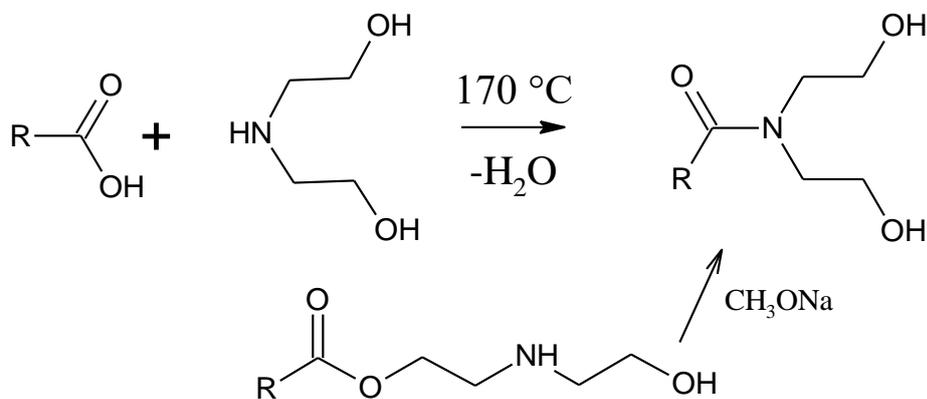


Рис.1.2. Схема превращения аминоэфиров в алканоламиды

1.2.2. Синтез моноэтаноламидов с использованием жирных кислот

Традиционно этаноламиды жирных кислот получают путем взаимодействия метилового эфира жирной кислоты с алканоломином в присутствии кислотного катализатора. Общая последовательность процесса занимает более 24 часов, что значительно затрудняет получение эмульгаторов, т.к. при промышленном производстве с точки зрения экономики и быстроты процесса такие затраты нерентабельны.

Сам метод заключается в кипячении смеси компонентов (этанолamina, метилового эфира жирной кислоты, серной кислоты в качестве катализатора) в течение 5 часов в присутствии обратного холодильника. По истечению указанного времени реакционную смесь охлаждают и отгоняют выделившийся метиловый спирт на роторном испарителе, затем вымывают из реакционной смеси катализатор и извлекают полученный продукт, используя диэтиловый эфир. Затем высушивают экстракт в течение суток над хлоридом кальция. После чего осадок отфильтровывают и отгоняют эфир на роторном испарителе[6].

1.2.3. Способ получения диэтаноламидов жирных кислот

Способ заключается во взаимодействии диэтаноламина и жирных кислот в виде индивидуальных веществ или смесей, имеющих от 10 до 24 атомов углерода, при мольном соотношении реагентов (жирные кислоты и диэтаноламин) как 1:(0,9-1,5). Способ характеризуется тем, что процесс ведут по непрерывной схеме в реакторе проточного типа в изотермическом режиме при температуре, выбираемой из диапазона 170-250°C, с продолжительностью пребывания в реакторе от 45±15 мин до 5,5±1 мин в зависимости от температуры синтеза. В конце синтеза из реакционной системы удаляют воду, после чего продукт быстро охлаждают. Предлагаемый способ характеризуется высокой производительностью, позволяет сократить время синтеза и получить продукты с повышенным содержанием активных компонентов, а также позволяет получить продукты, характеризующиеся повышенным содержанием

активных компонентов и способностью образовывать эмульсии с высокой стабильностью. При этом технологический процесс характеризуется высокой производительностью, малым временем синтеза и высокой энергоэффективностью по сравнению с прототипом и аналогами[7].

1.2.4. Синтез моноэтаноламидов на основе растительных масел (триглицеридов)

Синтез проводят путем смешивания расчетного количества растительного масла соответствующего объема моноэтаноламина, который содержит 5,0% алкоголята натрия. Смесь реагентов нагревают в интервале температур 100-150°C, затем перемешивают в реакционной колбе около 10 мин, добиваясь полной гомогенизации. Затвердевание смеси происходит в процессе охлаждения [6].

1.2.5. Синтез производных кислот дистиллята таллового масла и этанолламинов

В реактор с насадкой Дина – Старка, обратным холодильником и термометром помещают предварительно рассчитанный объем дистиллята таллового масла (ДТМ), соответствующего этаноламина и толуола. Как катализатор реакции используют концентрированную серную кислоту (3 – 4 капли). Колбу с реагентами нагревают до достижения кипения. В ходе реакции выделяется азеотроп, поступающий в насадку Дина – Старка, в которой он разделяется на воду и толуол. Толуол циркулирует по системе, унося из реакционной смеси оставшуюся воду. После того, как выделится рассчитанный объем воды, завершают реакционный процесс. Толуол отгоняют с помощью роторного испарителя под вакуумом [8].

1.3. Эмульсии

Эмульсией называют микрогетерогенную систему, которая состоит из взаимно нерастворимых или малорастворимых жидкостей, распределенной одна в другой в виде капель.

Жидкость, взвешенная в виде капель – дисперсная фаза, а жидкость, в которой распределена дисперсная фаза – дисперсионная среда[9].

Эмульсии широко распространены в природе (нефть, сливки, мази и кремы, смазочно-охлаждающие жидкости и др.) и имеют обширное практическое применение:

- в процессах добычи нефти и газа;
- фармацевтическое производство;
- производство эмульсионных красок;
- производство молочных продуктов;
- процессы механической обработки с применением эмульсионных смазочно-охлаждающих жидкостей и т.д.

Важнейшим представителем природных обратных эмульсий является сырая нефть – эмульсия, содержащая 50-60 % засоленной воды и стабилизированная природными ПАВ; разрушение этой эмульсии является первой и достаточно трудной стадией переработки нефти.

1.3.1. Классификация эмульсий

Эмульсии классифицируют по признакам:

1. Концентрация дисперсной фазы (C_d)

- Разбавленные ($C_d < 0,1\%$)
 - a) Содержат обычно 0,01 – 0,1% дисперсной фазы.
 - b) Наблюдается броуновское движение, рассеяние света и т.д. (вследствие малых размеров капель эмульсии).
 - c) Являются высокодисперсными (по сравнению с концентрированными и желатиновыми эмульсиями).
 - d) Седиментационно устойчивы из-за малой концентрации частиц в среде и, следовательно, низкой вероятности их столкновения в дисперсной фазе

e) Получаются при энергичном перемешивании малорастворимых друг в друге жидкостей между собой.

f) Типичный пример - эмульсия машинного масла в воде, образующаяся при конденсации отработанного пара в паровых двигателях, сырая нефть (в ней капли воды образуют эмульсию второго рода).

- Концентрированные ($C_d < 74\%$)
 - a. Седиментационно неустойчивы.
 - b. Легко наступает коалесценция (из-за высокой концентрации капель).
 - c. Устойчивость зависит от введения эмульгатора.
 - d. Концентрация дисперсной фазы приблизительно равна 74%;
 - e. Являются абсолютно неустойчивыми системами и расслаиваются, как только прекратится диспергирование и требуют введения эмульгаторов для стабилизации.

- Высококонцентрированные/желатинированные ($C_d > 74\%$)
 - a. По своим свойствам схожи со свойствами гелей.
 - b. Концентрация дисперсной фазы составляет от 74% до 95%.
 - c. Готовят посредством последовательного введения малых объемов дисперсной фазы (при механическом воздействии) в дисперсионную среду. Если не соблюдать такую последовательность действия, то это может привести к образованию множественной эмульсии, в которой дисперсная фаза сама является эмульсией, содержащей капельки другой фазы [12].

2. Полярность дисперсной фазы и дисперсионной среды

- Эмульсии 1 рода/прямые (М/В). В эмульсиях такого типа дисперсионной средой является масло, а дисперсной фазой – вода.

- Эмульсии 2 рода/инвертные (В/М). В эмульсиях этого типа дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – масло.

- Множественные эмульсии представляют собой систему, в которой эмульсия одного рода диспергирована в эмульсии противоположного рода.

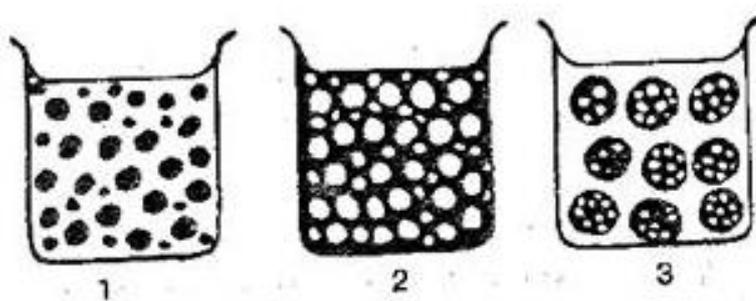


Рис.1.3. Типы эмульсий: 1 - прямая (М/В), 2 – инвертная (В/М), 3 – множественная

1.3.2. Основные характеристики эмульсий

Для оценки свойств эмульсий используют несколько основных характеристик:

1. Дисперсность - это степень раздробленности капель дисперсной фазы в дисперсионной среде. Характеризуется:

- Диаметром капель,
- Дисперсностью (обратная величина диаметру капель),

Удельной межфазовой поверхностью (отношение суммарной поверхности частиц к их общему объему).

2. Устойчивость во времени - важнейший фактор применения эмульсий, определяющий время их жизни. Особенностью устойчивости во времени является аналогичность агрегатного состояния двух смежных фаз. Устойчивость характеризуется:

- Скоростью расслоения эмульсии. Ее можно определить, измерив высоту фазы, отслоившейся через определенные промежутки времени после получения эмульсии.
- Временем жизни капель. Его определяют с помощью микроскопических наблюдений за каплей, помещенной на межфазную границу. То есть капля масла подводится к границе капли воды и измеряется время, через которое она сольется с водой.

3. Структурно-механический фактор устойчивости. На поверхности капле образуется слой молекул, создающийся при добавлении эмульгатора, который обладает повышенной вязкостью и упругостью, препятствуя этим слиянию капле эмульсии.
4. Сольватно – адсорбционный фактор устойчивости. Эмульгаторы, адсорбируясь на поверхности капли, снижают поверхностное натяжение на границе «капля – среда», делая систему более устойчивой.
5. Объемная структура эмульсий. Это важное технологическое свойство, позволяющее снижать проникновение эмульсии в пласт при бурении скважины и удерживать мелкодисперсные твердые частицы во взвешенном состоянии[10].

Для получения эмульсий с удовлетворительными свойствами необходимо контролировать их параметры, которые облегчают поиск необходимого состава системы и позволяют оценить эффективность используемого эмульгатора и их смесей, а также определять область применения эмульсий.

1.3.3. Обратные эмульсии

Эмульсии типа В/М (инвертные) используют как технологические жидкости на различных стадиях добычи нефти, а именно: освоение и глушение скважин; обработка призабойной зоны продуктивных пластов, в том числе в роли блокирующих агентов для ограничения водопритоков и гидроразрыва пласта для направленных кислотных обработок и др.

Эмульсии типа В/М образуются в процессе механического перемешивания с постепенным вводом дисперсной фазы в дисперсионную среду, с предварительно растворенным в ней эмульгирующим агентом или их смесей.

Один из важнейших технологических параметров обратных эмульсий – электростабильность, которая позволяет охарактеризовать агрегативную устойчивость эмульсий. Значение величины электростабильности зависит от

прочности межфазных адсорбционных слоев вокруг молекул дисперсной среды.

Показатель величины напряжения электрического пробоя выше 180 В указывают на стабильность системы, т.е. чем выше показатель, тем стабильнее эмульсия и выше напряжение, которое необходимо для деэмульгирования системы. Исходя из этого, электростабильность можно использовать при исследовании зависимости стабильности систем от времени их диспергирования и концентрации применяемого эмульгатора.

На электростабильность системы оказывают влияние такие факторы, как:

- Содержание воды. При увеличении содержания воды электростабильность снижается. Это происходит из-за слияния частиц воды, т.к. уменьшения расстояния между ними. При этом в результате быстрее образуется электропроводящая цепь, а значит – снижается значение электростабильности.
- Смоченная водой твердая фаза. Также на снижение электростабильности влияет наличие твердых частиц, смоченных водой. Это можно объяснить тем, что твердая фаза, смоченная водной фазой, ведет себя как частицы воды и в результате их слипания образуется электропроводящая цепь аналогичная цепи из слившихся капель воды. Следовательно, электростабильность системы снижается.
- Устойчивость эмульсии. В неустойчивой водо-углеводородной системе (то есть «свежеприготовленной») частицы воды хуже эмульгированы и такие смеси обладают заниженными показателями электростабильности. С увеличением силы сдвига и температуры, а также в результате попадания в систему (буровой раствор) шлама, стабильность такой эмульсии в значительно повышается. В старых растворах рост концентрации эмульгатора и смачивающего агента ведет к повышению стойкости эмульсии. Значит стабильность эмульсии зависит от концентрации эмульгатора и размера частиц воды.

- Температура системы. Температура, при которой производят замер электростабильности системы, влияет на стабильность эмульсии и ее электропроводность. Определение данного параметра необходимо производить при одинаковой температуре системы (по стандарту $T=+49^{\circ}\text{C}$).

- Утяжеляющий материал. При использовании эмульсионных систем в качестве основы для буровых растворов в их состав могут добавлять утяжелители. Буровые растворы высокой плотности утяжеленные гематитом или другим минеральным веществом, обладают меньшей электростабильностью, чем буровые растворы с добавкой барита.

Следующим важным параметром обратных эмульсий являются реологические свойства.

Реологические свойства жидкостей устанавливаются экспериментальными методами. Измеряя реологические характеристики жидкости (например, бурового раствора) можно определить, как раствор будет течь при различной температуре, давлении и скорости сдвига.

К основным реологическим параметрам относят:

- Пластическая вязкость (сП или $\text{мПа}\cdot\text{с}$). Это та часть сопротивления течению, которая вызвана механическим трением. В первую очередь на нее влияют концентрация, размер и форма твердой фазы, вязкость жидкой фазы, соотношение углеводородной фазы с водной фазой, тип эмульгатора и др.

- Динамическое напряжение сдвига ДНС (фунты/100 кв. футов или Па). Это составляющая сопротивления течению, которая контролируется соответствующей химической обработкой раствора. Выражает электрохимические силы или силы притяжения в жидкости. Эти силы возникают в результате отрицательных или положительных зарядов на поверхности или около поверхности частиц. Высокое значение ДНС может являться причиной высоких значений вязкости.

- Статическое напряжение сдвига (фунты/100 кв. футов или Па). Данный параметр должен быть достаточной величины, достаточной для удержания частиц выбуренной

породы во взвешенном состоянии во время бурения и при прекращении циркуляции промывочной жидкости.

Вместе с тем, статическое напряжение сдвига должно быть минимальным, так как завышенное значение данного параметра может вызывать трудности при запуске насосов, и создавать высокое давление на стенки скважины, вызвав гидроразрыв пласта слабосвязанных пород. Еще одним побочным эффектом повышенной прочности структуры промывочной жидкости может стать ухудшение условий очистки ствола от шлама.

Дисперсные системы обладают нелинейной зависимостью скорости сдвига от напряжения сдвига (вязкость), т.е. являются неньютоновскими жидкостями.

Реологические свойства таких систем, как правило, рассчитывают по уравнению Шведова-Бингама (1.1):

$$\eta_{\text{пл}} = (\tau - \tau_0) / \gamma \quad (1.1)$$

где $\eta_{\text{пл}}$ – пластическая вязкость; τ_0 – структурная составляющая вязкости, которая учитывает сопротивление, обусловленное наличием прочности [6].

Концентрированные эмульсии II рода не подчиняются закону Ньютона (1.2), так как характеризуются неньютоновским течением:

$$\eta = \tau / \gamma \quad (1.2)$$

где η – вязкость системы; τ – напряжение сдвига; γ – скорость сдвига.

Индуктируемое напряжение сдвига определяется по формуле (1.3):

$$\tau = F / A \quad (1.3)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; F – сила, Н; A – площадь границы раздела, м².

Характер поперечного распределения скоростей в жидкости обусловлено параметром напряжения сдвига. На границе «жидкость - движущая плоскость» скорость течения $v_{\text{макс}}$ максимальна.

Минимальная скорость течения $v_{\text{мин}}=0$ достигается при увеличении расстояния между жидкостью и плоскостью. При скольжении одного слоя (толщина $\rightarrow 0$) жидкости по-другому наблюдается ламинарное течение. Скоростью сдвига называют градиент скорости поперек зазора, которая математически выражается (1.4):

$$\gamma = d_v / d_y \quad (1.4)$$

где d_v – градиент скорости, м/с; d_y – расстояние до подвижной плоскости, м.

Технологические параметры инвертных эмульсий зависят от соотношения водной и органической фазы, а также эмульгирующего агента.

Применение эмульсий такого рода в процессе добычи нефти подразумевает значительное воздействие на них высоких давлений, а термическое воздействие на стабильные обратные эмульсии позволяет довольно быстро оценить их агрегативную устойчивость, что часто является затруднительным в нормальных условиях [10].

1.3.4. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче

Применение основано на использовании обратных эмульсий в качестве транспортного средства на забой скважины и вглубь пласта различных реагентов, жидкостей для промывки песчаных пробок, проведения направленного термогазохимического воздействия на пласт и др.

Успешность использования инвертных эмульсий в нефтедобыче обусловлена их способностью к сохранению, восстановлению и повышению коллекторских свойств пласта, а также доступностью составляющих компонентов. При этом для внутренней фазы таких эмульсий помимо воды, различной по составу, можно использовать растворы кислот, полимеров, цемент; в качестве внешней среды – нефть, нефтепродукты и их смеси.

1.3.5. Методы получения эмульсий

Эмульсия может быть получена несколькими методами: конденсационным и диспергационным. Чаще используют диспергационные методы, основанные на дроблении двух несмешивающихся слоев.

Диспергационные методы можно разделить на три группы:

1. Механическое диспергирование.
 - а) Метод прерывистого встряхивания (применяется для небольшого объема системы, представляющего собой пробирку, в которой находятся две несмешивающиеся жидкости, которую энергично встряхивают в течение нескольких минут)
 - б) Применение смесителей. В промышленности – мешалки пропеллерного и турбинного типов, гомогенизаторы.
2. Эмульгирование ультразвуком. Перспективно, но не находит широкого применения в промышленности, так как для эмульгирования должен применяться ультразвук большой мощности.
3. Самопроизвольное эмульгирование. Этот процесс происходит без затрат энергии из вне. Имеет место в двухкомпонентной системе при температуре, близкой к критической температуре взаиморастворения этих жидкостей (это та температура, при которой поверхностное натяжение на границе двух жидкостей крайне мало).

1.4. Буровые растворы

Успех бурения скважин в значительной степени зависит от состава и свойств буровых растворов, обеспечивающих безопасность и безаварийность ведения работ на высоких скоростях. Применение буровых растворов с регулируемыми свойствами требует значительных средств, но они оправдываются экономией рабочего времени, которое может быть потрачено на устранение аварий и различных осложнений, при применении жидкостей с нерегулируемыми параметрами.

1.4.1. Назначение буровых растворов

Буровой раствор – это смесь, состоящая из большого количества компонентов, которую используют в качестве промывающей жидкости скважин в при бурении.

Во время перемещения в скважине такие жидкости должны осуществлять следующие функции:

- очищать забой скважины от шлама и удерживать его во взвешенном состоянии при остановке бурильного оборудования;
- облегчать процесс разрушения породы;
- предотвращать осыпи, обвалы и др.,
- обеспечивать качественное вскрытие продуктивных горизонтов;
- смазывать и оказывать антикоррозийное действие на буровой инструмент и др.

При бурении скважин в основном используют буровые растворы на основе воды (например технической или с применением растворов различных солей или глинистых растворов) или масляной, а иначе называемой углеводородной (например обратная эмульсия) основе. При разбурировании пород осадочных групп используют глинистые растворы, насыщенные солями; при бурении с воздействием высоких температур — термостойкие (термосолестойкие) глинистые растворы и РУО, эффективность которых проявляется и при вскрытии продуктивных горизонтов, и при бурении осадочных неустойчивых пород. При бурении в условиях, которые осложнены давлением, характеризующимся как аномальное, задействуют утяжеленные промывочные жидкости, в иных условиях — техническую воду, полимерные безглинистые и полимерглинистые растворы, в которых практически не содержится твердая фаза[25].

1.4.2. Свойства буровых растворов

Эффективность применения буровых растворов зависит от их свойств, к важнейшим из которых относятся:

- плотность, кг/м³. Плотность бурового раствора можно определить, используя рычажные весы, обеспечивающие достаточную точность измерений

и являющиеся надежными в работе в сложных полевых условиях независимо от колебаний температуры. Рычажные весы позволяют определять плотность в диапазоне 0,9–2,4 кг/м³.

- вязкость, сП. Условная вязкость- время истечения бурового раствора из специальной воронки через трубку с калиброванными диаметром и длиной. Определяют временем, за которое заданный объем раствора стечет из стандартной воронки; Эффективная вязкость, измеряется с помощью ротационного вискозиметра, который отражает соотношение между касательными напряжениями в потоке и действующим градиентом скорости (в среднем 600 с⁻¹) и составляет 1-100 сП.
- фильтратоотдача. Этот параметр является важным, т.к. характеризует способность промывочной жидкости изолировать продуктивный пласт от ее воздействия. Изоляция осуществляется в виде фильтрационной корки на стенках скважины.
- статическое напряжение сдвига. Данный параметр характеризует прочностное сопротивление, находящегося в покое бурового раствора. Сопротивление определяется напряжением сдвига, которое нужно приложить для начала течения жидкости.

Чтобы бурение скважин было эффективным (в зависимости от конкретных геолого-технических условий), необходимо регулировать свойства промывочной жидкости с помощью добавления таких реагентов, как:

- эмульгаторы (мыла жирных кислот, эмультал и др.);
- стабилизаторы-структурообразователи (битум, органоглина);
- гидрофобизаторы (сульфонол, четвертичные амины, кремнийорганические соединения);
- понизители фильтрации (органогуматы)[29].

Проведя широкий обзор литературных данных можно заключить о дальнейшей перспективности применения инвертных эмульсий в качестве основы для буровых растворов, т.к. на данный момент одной из актуальных задач в области нефтедобычи является извлечение остаточных запасов нефти из продуктивного пласта. Важную функцию для решения этой задачи выполняют физико-

химические воздействия на пласт, в том числе и возможность регулирования свойств эмульсионных буровых растворов под необходимые параметры. Например, благодаря регулируемой вязкости обратной эмульсии, последняя может проникать в промытые зоны пласта, перераспределять воду, закачанную с целью поддержания пластового давления, в зоны с меньшей проницаемостью, обеспечивая тем самым более полное извлечение нефти из плоходоступных пропластков. Поэтому, усовершенствование имеющихся отечественных реагентов, с помощью которых можно регулировать свойства инвертных эмульсий, является актуальной задачей.

ГЛАВА 2: ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования и их свойства

В качестве объектов исследования в настоящей работе были изучены жирные кислоты (ундекановая, тридекановая, пентадекановая и стеариновая) этаноламины (моноэтаноламин и диэтаноламин), продукты их взаимодействия - моноэтаноламиды жирных кислот.

2.1.1. Индивидуальные жирные кислоты

Основные физические свойства жирных кислот представлены в таблице 2.2

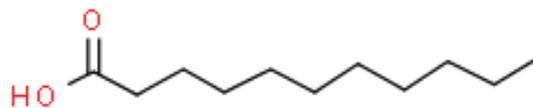
Таблица 2.2

Физические свойства жирных кислот

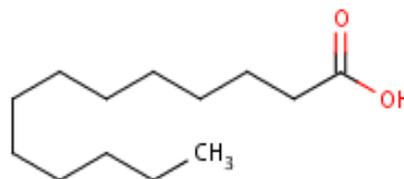
Название	Формула	Агрегатное состояние	M, г/моль	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C
Ундекановая кислота	$C_{10}H_{21}COOH$	Кристаллы от белого до светло-желтого цвета.	186,3	28,0-30,5	284,0
Тридекановая кислота	$C_{12}H_{27}COOH$	Кристаллы от белого до светло-желтого цвета.	214,4	41,0-42,0	236,0
Пентадекановая кислота	$C_{14}H_{29}COOH$	Кристаллы от белого до светло-желтого цвета.	242,4	42,0-43,0	339,0
Стеариновая кислота	$C_{17}H_{35}COOH$	Кристаллы от белого до светло-желтого цвета.	284,5	69,0-70,0	360,0

Структурные формулы индивидуальных жирных кислот имеют следующий вид:

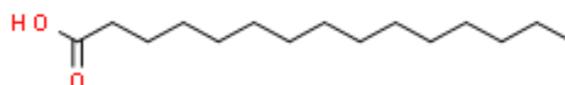
Ундекановая кислота



Тридекановая кислота



Пентадекановая кислота



Стеариновая кислота



Ундекановая кислота применяется в органическом синтезе, в качестве нефтехимической добавки, в противогрибковых средствах и в виде парфюмерных компонентов. Пентадекановая кислота используется в протеомических исследованиях; в качестве биомаркера молока для диетического питания; в качестве жирной кислоты как биотоплива миокарда и др. Стеариновая кислота применяется при производстве свечей и резины, пластичных смазок и при производстве стеарина, при производстве моющих и косметических средств (шампуни, пены для бритья, и др.) и в синтезе поверхностно-активных веществ [33, 34].

2.1.2. Этанолламины

- Моноэтаноламин

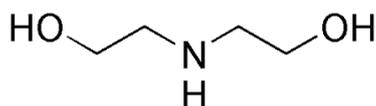


Простейший стабильный аминспирт, является первичным амином и первичным спиртом.

Вязкая маслянистая жидкость с температурой кипения 170 °С. Имеет слабый аминный запах. Смешивается с водой во всех соотношениях. Хорошо растворим в этаноле, бензоле, хлороформе.

Растворы этаноламина в воде обладают щелочной реакцией и хорошо поглощают такие газы, как: CO_2 , SO_2 , H_2S , а также газообразные тиолы. При нагреве таких растворов из них выделяются поглощенные ранее газы и дегазированную жидкость снова направляют для поглощения. Благодаря такой обратимости растворы этаноламина широко используются в качестве абсорбента в различных процессах газоочистки и для разделения газов (в частности, абсорбция углекислого газа из смеси газов при производстве водорода конверсией метана). Применяется также в качестве заменителя раствора аммиака в средствах для окрашивания волос, в текстильной, лакокрасочной, фармацевтической промышленности, при производстве пластмасс[55].

- Диэтаноламин

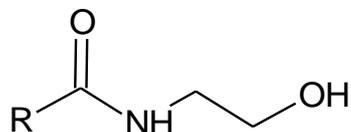


Густая маслянистая жидкость, смешивается с водой во всех соотношениях, обладает сильными основными свойствами.

Находит применение в качестве ПАВ, в различных процессах газоочистки, в частности при извлечении CO_2 из топочных газов при производстве сухого льда; также его используют при обработке древесины и производстве иминов. Диэтаноламин является исходным веществом в синтезе лекарственных средства, например - таурина. Так же применяется при производстве моющих средств, эмульгаторов, косметических препаратов и в качестве ингибиторов коррозии[56].

2.1.3. Этаноламиды жирных кислот

Этаноламиды жирных кислот с общей формулой $RCONHCH_2CH_2OH$, где R-насыщенный или ненасыщенный алифатический радикал.



Алкилоламиды (алканоламиды) жирных кислот это важный тип НПAB в практическом отношении, относящийся к мицеллообразующим поверхностно-активным веществам; биологически хорошо разлагаем. Известны как ингибиторы коррозии металлов, антистатики и увлажняющие косметические средства. Промышленное значение имеют моно- и диэтаноламиды, а также моноизопропаноламиды жирных кислот.

Моноэтаноламиды и моноизопропаноламиды жирных кислот представляют собой в обычных условиях твердые нерастворимые в воде вещества. В гомологическом ряду индивидуальных моноэтаноламидов жирных кислот температуры плавления изменяются от $68^{\circ}C$ до $102^{\circ}C$.

Диэтаноламиды жирных кислот имеют жидкую или пастообразную форму и растворимы в воде. В качестве эмульгаторов, как и моноэтаноламиды жирных кислот, хорошо диспергируются в нефтяных топливах и маслах.

Этаноламиды жирных кислот - составная часть синтетических моющих средств, шампуней, пенных препаратов для ванн, косметико-гигиенических средств. Повышают моющую способность алкансульфонатов, алкилбензолсульфонатов и других мицеллообразующих ПАВ, улучшая при этом совместимость АПАВ с кожей; стабилизируют пену при стирке, являются эффективными загустителями, проявляют антисептическое и антикоррозионное действие.

Алканоламиды используются как пено-усилители/стабилизаторы, структурообразователи; могут проявлять свойства детергентов, эмульгаторов, смачивателей [58].

Этаноламиды, сами являясь эмульгаторами обратных эмульсий, могут усиливать эмульгирующие свойства моноэфиров многоатомных спиртов и высших жирных кислот, обеспечивая эффективное эмульгирование водных растворов солей в минеральном масле [11].

2.1.4. Талловое масло

Смесь органических соединений, получаемая разложением сульфатного мыла серной кислотой. Темноокрашенная жидкость с резким характерным запахом, представляющая собой смесь органических соединений, преимущественно ненасыщенных и жирных кислот; продукт обработки серной кислотой сульфатного мыла, получаемого в качестве побочного продукта при варке целлюлозы сульфатным способом.

В талловом масле содержатся такие вещества: смоляные, или канифольные, кислоты (палюстровая, абиетиновая, неоабиетиновая, дигидро- и тетрагидроабиетиновая) – 40-45%; ненасыщенные жирные кислоты (олеиновая, стеариновая, линоленовая, линолевая, пальмитиновая) – 40%; неомыляемые вещества (алифатические, дитерпеновые углеводороды, стеарин, фитостерин, спирты и другие) – 12%; оксикарбоновые кислоты – около 5%.

В основном применяются:

- сырое талловое масло, богатое смоляными кислотами;
- дистиллированное талловое масло;
- талловые жирные кислоты (содержащие менее 2% неомыляемых смоляных кислот).

Талловое масло применяется для получения моющих, очищающих и эмульгирующих веществ, используется в рецептурах различных буровых растворов, часто применяют в качестве смазочной добавки или исходного компонента для производства эмульгаторов, а также полуфабрикат для получения канифоли, органических кислот и других соединений[57].

Дистиллированное талловое масло находит применение в мыловарении, производстве лаков, смол, красок, эмульгаторов, линолеума; регенерации

каучука, введение в качестве связующего в состав песчано-глинистых литьевых форм и др.

Масло в сыром, недистиллированном виде, используется при производстве минеральной и стеклянной ваты; как размягчающая добавка для каучуков; при производстве смол и лакокрасочных материалов (краски, лаки), пластификаторов[58].

Поверхностно-активные вещества на основе дистиллята талового масла и некоторых кислот с добавками гидрофильных компонентов, обладают хорошими эмульгирующими, смачивающими и моющими свойствами и пониженной пожароопасностью.

Широкое применение в рецептурах буровых растворов талловое масло приобрело благодаря разработке эмульгатора «Эмультал» (выпускается с конца 70-х годов), получаемого смешением талового масла и триэтаноламина. Эта смесь используется при стабилизации пеногасителя для буровых растворов[57].

Также известно, что при нагревании дистиллята талового масла с триэтаноламином при 155-165°C, получают смесь эфиров смоляных и жирных кислот, которую можно использовать в качестве эмульгаторов для эмульсий[59].

2.2. Методы исследования

2.2.1. Очистка исходных веществ

Моноэтаноламин и диэтаноламин использовали свежеперегнанными. Очистку продуктов реакции проводили методом перекристаллизации в гексане, суть которой заключается в отделении кристаллического продукта от нежелательных примесей, растворенных в маточном растворе.

На первом этапе перекристаллизации необходимо подобрать растворитель. Для этого нужно оценить зависимость растворимости вещества от температуры в различных растворителях. При правильном выборе растворителя вещество должно растворяться в системе при нагревании и постепенно выпадать в осадок из раствора при охлаждении.

Вторым этапом является создание пересыщенного раствора образца в подобранном растворителе. Затем проводят охлаждение раствора и ожидают выпадения осадка. После производят разделение твердого вещества и жидкости и высушивают твердый остаток для получения кристаллического продукта.

Обезвоживание толуола проводили в ходе простой перегонки над хлоридом кальция.

2.2.2. Методика синтеза эмульгаторов

В реактор объемом 0,5 дм³, снабженный градуированной насадкой Дина – Старка на 0,01 дм³, обратным холодильником и термометром помещают предварительно рассчитанное количество жирной кислоты и соответствующего объема этаноламина. Толуол вводят от 70 до 100 миллилитров. Как катализатор реакции используют концентрированную серную кислоту (3 – 4 капли). Колбу с реагентами нагревают до достижения кипения. В ходе реакции выделяется азеотроп, поступающий в насадку Дина – Старка, в которой он разделяется на воду и толуол. Толуол циркулирует по системе, унося из реакционной смеси оставшуюся воду. После того, как выделится рассчитанный объем воды, завершают реакционный процесс. Толуол отгоняют с помощью роторного испарителя под вакуумом.

2.2.3. Идентификация веществ

2.2.3.1. Температура плавления

Температуру плавления (Тпл.) исследуемых образцов определяли на приборе Stuart SMP10. Методика заключается в следующем:

Достаточное количество тонкоизмельченного вещества помещают в капиллярную трубку для получения уплотненного столбика и помещают в прибор с воздушной баней, температуру которой выставляют приблизительно на 10°С ниже предполагаемой и нагревают со скоростью 1°С в минуту. Отмечают температуру, при которой все твердые частички вещества перешли в жидкую фазу.

2.2.3.2. ИК-спектроскопия

При интерпретации ИК-спектров используют линейную шкалу волновых чисел (ν , см^{-1}). ИК-спектр подразделяется на три основные области: валентных колебаний простых связей ($4000\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$); валентных колебаний кратных связей ($2500\text{-}1500\text{см}^{-1}$) и так называемая «область отпечатков пальцев» ($1500\text{-}500\text{см}^{-1}$), которая характеризуется сугубо индивидуальными для каждого вещества положением и интенсивностью полос поглощения в этом диапазоне. Наиболее информативными являются области валентных колебаний простых и кратных связей.

ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали на приборе ИК-Фурье спектрометре, используя метод съемки образцов в виде твердых прозрачных спрессованных таблеток в смеси с бромидом калия, т.к. поглощение инфракрасного излучения бромидом калия ниже 450 см^{-1} и не перекрывает поглощение органических соединений.

Исследование включает три этапа: подготовка образца, регистрация спектра и его расшифровка. Для измерений необходимо: тонко измельчить определенное количество синтезированного образца, тщательно смешать с небольшим количеством высушенного порошка бромида калия, спрессовать полученную смесь в специальном держателе в таблетку. Правильно приготовленная таблетка должна быть прозрачной, не иметь трещин и различных инородных включений. Затем нужно поместить пробу в кювету для регистрирования ИК-спектра и расшифровать полученные результаты.

2.2.4. Определение поверхностно-активных свойств

2.2.4.1. Межфазное натяжение

Величину межфазного натяжения на границе «органическая фаза-водная фаза» проводили при помощи тензиометра методом пластинки Вильгельми. Органической фазой выступали растворы синтезированных эмульгаторов с концентрацией 3% в дизельном топливе.

Метод заключается в измерении силы, которая действует на вертикально подвешенную пластину, прикрепленную к датчику силы тензиометра и погруженную в жидкость. Когда пластина касается поверхности жидкости - на нее действует сила, коррелирующая с межфазным натяжением и краевым углом смачивания жидкости, в соответствии с формулой:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos\theta} \quad (2.5)$$

где, σ -межфазное натяжение; F – сила; L – линия смачивания; θ – краевой угол смачивания. Линия смачивания равна периметру пластинки.

2.2.4.2. Расчет гидрофильно-липофильного баланса

Расчет чисел гидрофильно-липофильного баланса производили при помощи метода Дэвиса. Для расчета ГЛБ необходимы групповые числа (таблица 2.3), т. е. числа ГЛБ не для молекул в целом, а для составляющих их групп.

Таблица 2.3

Групповые числа фрагментов молекул ПАВ

Гидрофильные группы	Групповые числа
-SO ₄ Na	38,7
-COOK	21,1
-COONa	19,1
-N (третичный и четвертичный амин)	9,4
-O-	1,3
-COOH	2,1
-OH (свободный)	1,9
Эфир (сорбитановое кольцо)	6,8
Эфир (свободный)	1,9
-OH (сорбитановое кольцо)	0,5
Липофильные	
-CH-; -CH ₂ -; -CH ₃ ; =CH-	-0,475
Сложные	
-CH ₂ -CH ₂ -O-	0,33
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-	-0,15

При сложении этих чисел получается ГЛБ ПАВ по формуле:

$$\text{ГЛБ} = \Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{г.г.}} + \Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{л.г.}} + 7 \quad (2.6)$$

где $\Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{г.г.}}$ - сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп, $\Sigma (\text{ГЛБ})_{\text{л.г.}}$ - сумма чисел ГЛБ всех липофильных групп [3].

Эта система дает общие представления о свойствах вещества и качественно объясняет поведение ПАВ, однако она не позволяет осуществить количественных расчетов — в этом ее основной недостаток.

2.2.5. Приготовление обратных эмульсий

Приготовление обратных эмульсий осуществляют при помощи высокооборотистой лабораторной мешалки со скоростью вращения 12000 об/мин при комнатной температуре. Метод заключается в следующем: в дизельном топливе, выступающим в качестве органической фазы растворяют эмульгатор в течение 30 минут, затем добавляют раствор хлорида кальция-водную фазу с плотностью 1,18 г/см³ и известь. Диспергирование системы ведут 4 часа, фиксируя каждые 30 минут показатели электростабильности эмульсии. Соотношение фаз (УВ:ВФ) 70:30 на практике принято оптимальным.

2.2.6. Физико-химические параметры эмульсий

2.2.6.1. Определение электростабильности

В процессе приготовления эмульсий значений электростабильности систем измеряют каждые 30 минут при комнатной температуре. Этот параметр характеризует агрегативную устойчивость, полученных инвертных эмульсий по величине напряжения пробоя. Для определения величины используют анализатор стабильности эмульсий OFITE, который предназначен для повседневного использования в полевых и лабораторных условиях.

2.2.6.2. Определение реологических параметров эмульсий

Для определения реологических параметров используют ротационный вискозиметр OFITE модель 900. Измеряемые параметры: напряжение сдвига (τ , Па), скорость сдвига ($\dot{\gamma}$, сек⁻¹), динамическая вязкость (η , сПз). Пластическую вязкость рассчитывают исходя из показаний вискозиметра при 300 об/мин и 600 об/мин по формуле (2.7):

$$Pv = SS_{600} - SS_{300} \quad (2.7)$$

где Pv – пластическая вязкость, Па·с; SS_{600} – напряжение сдвига при 600 об/мин, Па; SS_{300} – напряжение сдвига при 300 об/мин, Па.

В чистый измерительный стакан наливают исследуемую жидкость до метки и помещают в термостакан вискозиметра. Затем с помощью программного обеспечения устанавливают необходимую температуру испытания и проводят измерения при температурах 50°C и 70°C на различных скоростях сдвига (600, 300, 200, 100, 60, 30, 6, 3 об/мин).

Вискозиметр измеряет угол закручивания внутреннего цилиндра, который создает тестируемая жидкость, характеризующий ее вязкостные свойства.

По полученным данным строят графики зависимости напряжения сдвига и динамической вязкости исследуемых образцов от скорости сдвига.

ГЛАВА 3: РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Глава удалена автором

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Царьков А.Ю. Совершенствование технологии промывки скважин путем применения полифункциональных реагентов на основе таллового пека.
2. Нефтегазовый журнал «Сибирская нефть», №147, 2017 г. Углеводородные растворы для буровых растворов.
3. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. – М.: Химия, 1988
4. Абрамзон А.А.. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение.-2-е изд., перераб. и доп. – Л.:Химия, 1981. -304 с., ил.
5. Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии пластов Деркач С.Р., Берестова Г.И., Мотылева Т.А. (статья)
6. Черных Е.И. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел / Е.И. Черных, А.С. Шестаков, Т.Н. Пояркова, К.В. Илюшина, А.В. Фалалеев // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2016. - №1. – С.35-42
7. Способ получения диэтаноламидов жирных кислот. Яновский В.А., Чуркин Р.А., Минаев К.М. и др. Патент RU 2 637 121 С1
8. Яновский В.А. Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламинов // Вестн. Том. гос. ун-та. 2013. № 370.
9. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия.
10. Орлов, Г.А. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче / Г.А. Орлов, М.Ш. Кендис, В.Н. Глущенко. – М.: Недра, 1991.
11. Абрамзон А.А., Гаухберг Р.Д., Григорьев С.Н.: Поверхностно-активные вещества и моющие средства. Справочник . 1993. 7. Поверхностно активные вещества. Справочник, под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого, Л., 1979.]
12. Ребиндер П.А.: Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. –М.: «Наука», 1978, стр. 368.

13. Фридрихсберг Д.А. курс коллоидной химии. -2-е изд., переаб. и доп. Л.:Химия, 1984. -368 с., ил
14. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства и применение: Учеб.пособие для вузов. – Л.:Химия, 1988. -200 с., ил.
15. Пасынский, А. Г. Коллоидная химия: учеб. пособие для вузов. – Москва: Высшая школа, 1959.
16. Башкирцева Н.Ю. Поверхностно-активные вещества и методы исследования их свойств: учебно-методическое пособие / Н. Ю. Башкирцева, О. Ю. Сладовская и др. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 132.
17. Холмберг К.,Йёнссон Б.,Кронберг Б.,Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Издательство: "Лаборатория знаний", 2015. -532с.
18. Кириченко О.А. Практикум по коллоидной химии: Учебно-методическое пособие/ О.А. Кириченко.-М.:Прометей 2012 г. -110 с.
19. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. -Лань,2015г.-672с.
20. Вережников В.Н.,Гермашева И.И., Крысин М.Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебно-методическое пособие/ Вережников В.Н.,Гермашева И.И., Крысин М.Ю.-Лань,2015г.-304с.
21. Свойства органических соединений: Справочник. - Под ред. Потехина А.А. - Л.: Химия, 1984. - С. 262-263
22. Гумбатов Г.Г., Дашдиев Р.А., Асадов З.Г. и др. Неионогенные поверхностно-активные вещества. Характеристики, получение, свойства и применение. — Баку: Элм, 2000.
23. Учебное пособие для инженеров по буровым растворам, А.И. Пеньков.
24. Маркман А.Л. Химия липидов. - Вып. 1: Жирные кислоты. - Ташкент: Издательство АН Узбекской ССР, 1963. - С. 16
25. Yalkowsky S.H., Yan H., Jain P. Handbook of aqueous solubility data. – 2nd ed. - CRC Press, 2010. - С. 978

26. CRC Handbook of Chemistry and Physics. - 90ed. - CRC Press, 2010. - С. 8-119
27. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р. Нефтехимия и нефтехимический синтез. — Баку: Чашыюглы, 2003.
28. Горная энциклопедия. Буровой раствор. Рубрика техника и технологии
29. Руководство по буровым растворами для инженеров-технологов. Ред.2.1.
30. Бедина Ж. А., Усманова Л. М., Басова Л. А., "Хим. пром-сть", 1978, № 7, с. 493-95
31. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. – М.: Пищеваяпромышленность, 1974.
32. Food and Agriculture Organization of the United Nations, электронныйресурс, <http://www.fao.org/home/en>
33. Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific, <https://www.alfa.com/ru/>
34. Беззубов Л.П. Химия жиров. – М.: Пищевая промышленность, 1975
35. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. – М.: ЭКОХИМТ, 1992.
36. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: учебник для вузов.-М.Химия, 1988.-592 с.
37. NIST National Institute of Standards and Technolody . –электронныйресурс
38. Миков А.И. Шипилов А.И. Эмульгатор инвертных эмульсий,используемый преимущественно в нефтедобыче. Патент RU 2 269 375 С1
39. Способ получения диэтаноламидов жирных кислот. Андропов М.О., Фахрисламова Р.С. И др. – электронный ресурс.
40. Способ получения активной основы эмульгатора инвертных эмульсий и эмульгатор инвертных эмульсий. Лебедев Н.А., Хлебников В.Н., и др. Патент RU 2 296 614 С1
41. Рязанов, Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. - Оренбург: Летопись, 2005. – 664 с
42. Токунов, В.И. Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы / В.И. Токунов, И.Б. Хейфец. – М.: Недра, 1983. – 167 с.

43. Drilling, completion and workover fluids [Текст]: справочник по буровым растворам: прил. к журн. «Нефтегазовые технологии» / учредитель изд-во «Топливо и энергетика». – 2008. - №11. – 63 с.
44. Сахраи Эгбаль. Разработка составов и сравнительная оценка тампонирующих свойств обратных эмульсий для повышения нефтеотдачи. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. – Москва, 2005. – 24 с
45. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / пер. с англ. И.А. Лавыгина; под ред. В.Г. Куличихина. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
46. Эмульсии / под ред. Ф. Шерман; пер. с англ. под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1972. – 448 с.
47. Kabalnov A.S. Coalescence in Emulsions // Modern Aspects of Emulsion Science/ Ed. by V.P.Binks. - Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. - P. 205-260.
48. Токунов, В. И. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин / В. И. Токунов, А. З. Саушин. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. – 711 с.
49. Деркач, С.Р. Использование ПАВ для интенсификации нефтедобычи при первичном и вторичном вскрытии пластов / С.Р. Деркач, Г.И. Берестова, Т.А. Мотылева // Вестник МГТУ. – 2010. - №4-1. – С.784-792.
50. Skeen J.R. Surface-active agents from petroleum – history and statistics / J.R. Skeen, Foster Dee Snell // Third world petroleum congress The Hague; proceedings; section V; production of chemicals from petroleum their properties and applications. – 1951. – P. 119-126
51. Синтез и исследование свойств эмульгаторов обратных эмульсий на основе производных кислот дистиллята таллового масла и этаноламиноэтаноломинов / В.А. Яновский, Р.А. Чуркин, М.О. Андропов, Н.И. Косова// Вестник Томского гос. ун-та. – 2013. - №370. – С.194-199
52. Роджерс, В. Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин; пер. с англ. – изд. 3-е. – М.: Недра, 1967. – 559 с.

53. Рябченко, В. И. Управление свойствами буровых растворов. – М.: Недра, 1990. – 230 с.
54. ТУ 2423-002-78722668-2010. Моноэтаноламины.
55. ТУ 2423-151-00203335-2003. Диэтаноламины.
56. Применение талового масла и его производных в нефтегазовой отрасли, Царьков А.Ю. и др
57. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства, М., 1988. Г. А. Узлов.
58. Акимова Г.С., Курзин А.В.. Химия и технология компонентов сульфатного мыла. Спб, 2008 г.
59. Овчинников В.П., Таланов И.А., Яковлев И.Г., Герасимов Д.С. Рожкова О.В.. Синтез и свойства эмульгаторов обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот. Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень. ООО «НПП Инновации ТЭК».
60. Садыкова Д.Р. Исследование свойств обратных эмульсий на углеводородной основе в присутствии этаноламидов жирных кислот C_{11} – C_{18} :диссертация магистра химии. Тюменский государственный университет, Тюмень, 2018.
61. Черных Е.И., Шестаков А.С., Пояркова Т.Н., Илюшина К.В., Фалалеев А.В. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел. Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация, 2016 №1.