

© Г.С. Поп

д-р хім. наук

Ю.С. Бодачівський

О.Є. Донець

Інститут біоорганічної хімії

та нафтохімії НАН України

Оливорозчинні емульгатори-стабілізатори на базі вищих жирних кислот олій для нафтогазової галузі

УДК 665.3:665.7.038.2

Огляд присвячено аналізу сировинних ресурсів вищих жирних кислот природного походження, шляхів і методів їх хімічної трансформації в поверхнево-активні речовини у поєднанні з комплексним підходом до створення і використання дисперсних систем у нафтогазовидобувній галузі.

Ключові слова: біосировина, вищі жирні кислоти, поверхнево-активні речовини, дисперсні системи.

Обзор посвящен анализу сырьевых ресурсов высших жирных кислот природного происхождения, путей и методов их химической трансформации в поверхностно-активные вещества вместе с комплексным подходом создания и использования дисперсных систем в нефтегазодобывающей отрасли.

Ключевые слова: биосырье, высшие жирные кислоты, поверхностно-активные вещества, дисперсные системы.

Review is devoted to analysis of bioraw materials such as higher fatty acids, ways and methods of their chemical transformations into surfactants in combination with a comprehensive approach to creating and application of disperse systems in oil and gas recovery.

Key words: bioraw materials, higher fatty acids, surfactants, disperse systems.

В утворенні емульсійних інвертних систем основну роль відіграє оливорозчинний емульгатор – поверхнево-активна речовина (ПАР), здатна знижувати міжфазовий поверхневий натяг (σ) на межі поділу вуглеводневої рідини–водна фаза так, щоб під час перемішування частинки водної фази диспергувалися у вуглеводневому середовищі до найменших крапель. Адсорбуючись на їх поверхні, емульгатор виконує й іншу важливу функцію – створює захисний бар'єр, що попереджає коалесценцію новоутворених крапель і забезпечує стабільність емульсій.

На сьогодні відомо багато олійнорозчинних емульгаторів-стабілізаторів інвертних систем – емульсій, суспензій, пін та їх сумішей. Із них найширше застосування отримали ПАР, основним компонентом яких є вищі жирні кислоти (ВЖК) та їх чисельні азотвмісні похідні, що зумовлено як доступністю і низькою вартістю сировинних ресурсів, так і розробленістю технологічних і відносно дешевих методів їх синтезу. Однак ПАР нафтохімічного походження токсичні й канцерогенні, а продукти їх деструкції в живих організмах здатні до біоаккумуляції (накопичення). Можливість втягнення їх в кругообіг речовин у природі за біорозщеплюваності мікроорганізмами у навколишньому середовищі всього на 30–40 % зобов'язала чисельних дослідників повернутися до розроблення ПАР і технологічних систем на основі відтворюваної біосировини, зокрема продуктів олеохімії [1–4]. Узагальненню відомих шляхів і методів синтезу емульгаторів-стабілізаторів на базі олій у поєднанні з комплексними підходами до створення, стабілізації і використання інвертних дисперсних систем для нафтогазової галузі і присвячена ця робота.

Аналіз науково-технічної і патентної інформації вказує на те, що заміна нафтохімічної сировини і зменшення техногенного навантаження на ґрунти, водойми та підземні води значною мірою досягається використанням рослинних олій, тваринних жирів і побічних продуктів їх виробництва, які,

поруч із синтетичними жирними кислотами (СЖК) і кислотами талової олії, складають найчисельнішу групу ВЖК для синтезу ПАР і створення композиційних систем різноманітного технічного призначення [3, 4].

Здебільшого ВЖК отримують шляхом гідролізу чи омилення олій, жирів і супутніх їм продуктів, що являють собою естери гліцерину [3–5]. Насичені ВЖК $C_nH_{2n+1}COOH$ представлені в них, головним чином, фрагментами лауринової, міристинової, пальмітинової, стеаринової і арахінової кислот, а ненасичені – з однією чи кількома подвійними зв'язками у молекулі (від $C_nH_{2n-1}COOH$ до $C_nH_{2n-g}COOH$) репрезентовані олеїновою, еруковою, лінолевою і ліноленою кислотами. Склад кислотних фрагментів та їх співвідношення різняться залежно від походження, природи гліцеридів та умов отримання і можуть змінюватися під час зберігання та зміни зовнішніх чинників.

Отримання ПАР на основі тригліцеридів зводиться до зв'язування кислотних залишків $RCOO^-$ із йонами металів чи органічними основами з утворенням здатних до дисоціації солей – аніоноактивних ПАР або шляхом синтезу функціональних похідних жирних кислот відомими хімічними методами. Властивості цих речовин залежать передусім від гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ), який характеризує ступінь взаємодії молекул із розчинником (водою) окремих груп дифільних молекул, наприклад гідрофільних $-OH$ і $-COO^-$ -груп, та довжини ацильних залишків, що відповідають за гідрофобні властивості.

Умовним кордоном між гідрофільними і ліпофільними ПАР є групове число за шкалою Гріффіна [4]. Оливорозчинні ПАР, що характеризуються числами ГЛБ нижче 10, наприклад 3–6, є емульгаторами зворотних емульсій “вода в олії” (в/о), а водорозчинні ПАР із ГЛБ вище 10, наприклад 8–18, – емульгаторами прямих емульсій “олія у воді” (о/в). Шкала ГЛБ, окрім підбору емульгатора, є важливою ще й для з'ясування іншо-

го призначення ПАР. Так, за ГЛБ=1–3 амфіфіли проявляють властивості піногасників, 7–8 – мийних і засобів чищення, 7–11 – змочувачів, 10–15 – детергентів, 10–18 – солюбілізаторів [4].

Історично першими біоПАР були речовини, одержані шляхом омилення поташем (зола) чи содою жирів [5]. Калієві й натрові солі карбонових кислот, загальновідомі як мила, досі становлять близько половини світового виробництва ПАР (понад 11 млн т) [4] і широко використовуються у різноманітних галузях народного господарства [3–5]. Під час розроблення технологічних систем на вуглеводневій основі як основні ПАР застосовують солі полівалентних металів. Додатковими ПАР, які слугують не лише емульгаторами-стабілізаторами, а й структуроутворювачами і регуляторами реологічних властивостей ІД, є переважно продукти взаємодії індивідуальних та сумішей ВЖК, їх естерів або безпосередньо олій і жирів з моно-, ді-, три-, тетра- й поліамінами, спиртами, аміноспиртами, а також їх чисельні оксіетильовані похідні. Оскільки склад і технологія одержання цих продуктів є власністю фірм-розробників, інформація щодо їх синтезу і фізико-хімічних властивостей в опублікованій літературі малодоступна. В окремих довідниках зібрано лише загальні відомості про емульгатори [4]. Їх технологічні властивості подано під шифрами, не зв'язаними з хімічною будовою, а розроблені зарубіжними фірмами зворотні системи охарактеризовано в довіднику [6] та композит-каталозі [7] у рамках комерційної інформації. Хоча ці відомості, на відміну від засобів побутового призначення [4], не містять конкретних даних щодо методів одержання ПАР і створення технологічних композицій, у них чітко простежується екологічна спрямованість і створення технічних систем переважно на основі відтворюваної олеохімічної сировини.

Серед таких синтетичних емульгаторів-стабілізаторів ІД для різних технологічних процесів під час будівництва, експлуатації і ремонту нафтових, газових, газоконденсатних свердловин одними з перших були продукти конденсації олеїнової кислоти з чотирьохатомним спиртом пентаеритритом – емульфор і пентол [8]. Це масляниста суміш моно- і діестерів золотисто-жовтого кольору, яка в необмежених кількостях змішується з водою, вуглеводнями, жирами і олівами. Утворені ними емульсії стійкі під час зберігання, заморожування, нагрівання, але через високий ГЛБ та глибоке проникнення високогідратованих молекул ПАР у порове середовище погіршують фільтраційні характеристики порід-колекторів при-свердловинної зони.

Наступний продукт конденсації олеїнової кислоти з триетаноламіном (ТЕА) – оленол [7], який відповідно до ТУ 2458-008-18947160-2001 належить до важкогорючих речовин і являє собою в'язку рідину від коричневого до темно-коричневого кольору з кислотним числом (к.ч.) не більше 10 мг КОН/г, аміним числом (а.ч.) не менше 30 мг НСІ/г, температурою спалаху понад 200 °С. За токсичністю він належить до 4-го класу – малонебезпечна речовина. Для приготування 1 м³ ІД потрібно від 10 до 40 кг реагенту, залежно від складу емульсійного розчину, виду і складності технологічного процесу. Термостабільність таких зворотних емульсій не перевищує 80 °С, а фільтрація досить значна. За нормальної температури такі емульсії практично безперешкодно проходять через па-

перові фільтри. Це пояснюється високими пластичними властивостями міжфазних шарів ПАР і малим розміром глобул. В умовах підвищених температур через недостатню поверхневу активність оленолу, незадовільну міцність стабілізаційних прошарків і, як наслідок, легке руйнування ІД у складі фільтрату наявна вільна водна фаза.

Численні емульсійні системи розроблені з використанням біологічно розкладаваних емульгаторів «Span» із ГЛБ 1,8–4,7, що являють собою продукти естерифікації шестиатомного спирту сорбітолу олеїновою чи стеариновою кислотами [4, 8]: Span-60 (ГЛБ=4,7) і Span-65 (4,6) – моно- і тристеарат сорбітану, Span-80 (4,3) і Span-85 (4,2) – моно- і триолеат сорбітану. Ці ПАР добре розчинні в оливах та етиловому спирті. Утворені ними емульсії стійкі в температурному діапазоні від мінус 15 до +50 °С. Завдяки приведеним властивостям їх використовують переважно в харчовій і фармацевтичній промисловостях та обмежено – в нафтогазовій галузі. Частково це зумовлено невідповідністю ГЛБ емульгаторів «Span» дисперсійному олівному середовищу. Наприклад, за спроби використання екологічно безпечних олій хохоби, ріпаку, бавовни, арахісу, які мають ГЛБ=6–7, або пальмової і кукурудзяної олій із ГЛБ 10 підібрати індивідуальний емульгатор із таким же ГЛБ досить складно. Для цього використовують композиційний метод підбору емульгатора-стабілізатора [3, 4].

Оксіетильованням продуктів сорбітану та вищих жирних кислот у широкому діапазоні зміни довжини ланцюгів кислот і ступеню оксіетильовання отримують етоксилати естерів сорбітану з різним ГЛБ, відомі під торговою назвою «Tween»: Tween 60 (ГЛБ=14,9), Tween 80 (ГЛБ=15,0). Ці ПАР добре розчиняються у воді і органічних розчинниках, легко змішуються з вуглеводнями і жирами. Вони широко застосовуються як нетоксичні гідрофільні емульгатори емульсій типу о/в, включаючи мазі й емульсії медичного призначення, солюбілізатори і стабілізатори багатьох ІД із концентрацією водної фази до 90 %. Основними емульгаторами останніх систем слугують гідрофобні ПАР із низьким ГЛБ типу «Span», які найбільш поширені на теренах СНД. Так, для ріпакової олії, комбінуючи Span 60 із масовою долею у суміші n і Tween 60 – $(1-n)$, із рівняння $4,7n+14,9(1-n)=6$ знаходимо вміст у суміші: Span 60 – 87 % і Tween 60 – 13 %. Аналогічно для кукурудзяної олії – відповідно 48 і 52 %.

Завдяки систематичним дослідженням естерів олеїнової кислоти з сорбітаном і пентаеритритом установлено, що вони мають вищу поверхневу активність (на межі розчин ПАР у ксилолі – вода поверхневий натяг $\sigma=6,7$ мН/м) і забезпечують утворення більш тонкодисперсних емульсій, ніж аналогічні естери стеаринової кислоти ($\sigma=8,0-9,3$ мН/м). Проте останній має покращену стабілізуючу здатність за менших концентрацій. Так, діаметр крапель води d , утворених діолеатом пентаеритриту у вазеліновій оліві сягає $2,2 \cdot 10^{-6}$ м, а період напіврозпаду ІД – 3 доби, тоді як емульсія, стабілізована аналогічним дістеаратом за $d=31,8 \cdot 10^{-6}$ м, стійка більше року. Потрібно зауважити, що додавання до діолеату пентаеритриту естерів насичених кислот призводить до стрімкого підвищення як стійкості емульсій, так і дисперсності внутрішньої фази, досягаючи 40 % вмісту глобул води з $d=1,1 \cdot 10^{-6}$ м.

Підвищення ефективності та здешевлення ПАР досягають шляхом трансестерифікації жирів чи олій метиловим або

етилловим спиртами [1–4, 9] із подальшою взаємодією естерів із моноетаноламіном (МЕА) за 120–130 °С чи аліфатичними амінами за наявності СаО як каталізатора, підтримуючи мольне відношення ВЖК(естер)–амін рівним 1 до (1,1–1,3). Згідно з промисловим способом [10], процес проходить три стадії: на першій температуру підтримують у межах 25–90 °С, на другій – 90–160 °С, на третій – 140–260 °С протягом 6–8 год. Синтезовані амідні насичених і ненасичених ВЖК належать до НПАР і є вихідними сполуками для одержання солей сульфостерів алкілоламідів жирних кислот – одного із найважливіших класів аніонних емульгаторів-стабілізаторів. Звісно, попереднє отримання метилових чи етилових естерів ВЖК, як і необхідність відділення від продуктів реакції низькомолекулярних спиртів, особливо пожежонебезпечного і отруйного метанолу, ускладнюють технологію. Усунення цих недоліків досягнуто авторами [11] шляхом взаємодії олій (соняшникова, ріпакова) та яловичого жиру з амінами (етилендіамін, діетилентріамін, триетилентетраамін, поліетиленполіамін) в одну стадію за мольного співвідношення триацилгліцерин–амін, що дорівнювало 1:(1+3) при 50–160 °С протягом 30–150 хв зі ступенем перетворення вихідних речовин 90–98 %. Протикорозійний захисний ефект за методом поляризаційного опору (ГОСТ 4233-77), який характеризує адсорбційну здатність цих ПАР, сягає 72–99 %.

За подібних умов синтезовано ряд катіонних ПАР [12] – комплексних сполук ВЖК олій із МЕА та α -алкілетилендіамінами (алкіл – фракції C_{8-20} та C_{11-15}), які завдяки протонуванню амінів Cl^- -іонами, перезарядці поверхні сталі й посиленню адсорбції амінів мають не тільки інгібіторний захист (до 91,5 %) ст.3 від корозії у 0,05 моль/л фоновому розчині HCl , а й за концентрації 100 мг/л забезпечують високу бактерицидну активність відносно сульфатвідновлюючих бактерій пластових вод. Проте їх емульгувальні властивості залишаються посередніми.

За твердженням авторів патенту [13], кращими емульгаторами є продукти кислотного гідролізу жирів чи олій із подальшою конденсацією ЖК із вуглеводневим ланцюгом C_{8-24} із діетаноламіном (ДЕА) за мольного співвідношення реагентів 1:(1+3) і 90–180 °С протягом 4–5 год. Під час взаємодії вихідних компонентів спочатку утворюється триборатдіетаноламін, а після взаємодії з ЖК – моно-, ді- чи триаміди, які і є активною основою емульгатора. Триборатдіетаноламін одночасно є і каталізатором для розщеплення тригліцеридів ЖК із вивільненням гліцерину в кількості 0,5–2,5 % об. Одержана таким чином активна основа емульгатора під час розчинення у вуглеводневих розчинниках (нефрас, дизельне паливо тощо) набуває товарної форми такого складу, % мас.: олієрозчинна ПАР – 10–30, вуглеводневий розчинник – до 100 або олієрозчинна ПАР – 10–30, гліцерин – 0,5–2,5, вуглеводневий розчинник – до 100. Вміст ПАР 10–30 % є оптимальним, оскільки за концентрації, меншої за 10 %, властивості емульсії погіршуються, а більшої за 30 %, – вже майже не змінюються. Одержаний емульгатор характеризується низькою температурою застигання, високою емульгувальною здатністю та термостабільністю.

Німецькі дослідники [14] довели, що методом прямого амідування тригліцеридів із ацильними залишками C_{6-22} моно- і діалканоламінами за наявності кислотного каталізатора можна отримати алканоламідні жирних кислот із більш ви-

соким виходом, ніж завдяки використанню метилових естерів відповідних карбонових кислот. За цим методом на базі ріпакової олії синтезовано широкий спектр усіх видів ПАР [15].

Естери та аміносолі кислот шерстяного жиру і ТЕА (еком) у концентрації 2–5 % ефективні в технологічних системах для підвищення продуктивності нафтових і газових свердловин [16], а у поєднанні з нафтенатом натрію (15–18 %) перевершують аналогічні ПАР на основі СЖК у рідинах для глушіння і консервації свердловин в умовах, ускладнених обводненням [17].

Для одержання різних типів ПАР сировиною можуть слугувати не лише базові продукти, а й відходи від їх виробництва. Так, суміш гудронів рослинних і тваринних жирів (СГ), яка утворюється під час дистиляції жирних кислот із соапстоків олій (бавовняна, соняшникова) чи тваринних жирів і переважно складається з ненасичених і насичених ВЖК, стеаринів та їх естерів, госиполу та інших високомолекулярних сполук, використовують як природний емульгатор, або як допоміжну речовину у поєднанні зі СМАД-1, бітумом, емульгалом та іншими ПАР у розроблених складах різного призначення, або як вуглеводневий розчинник. За фізико-хімічними характеристиками СГ – однорідна, в'язка маса від темно-коричневого до чорного кольору з йодним числом – 60–85 мг I_2 /г, естерним числом – 50–165 мг КОН/г, к.ч. – 50–60 мг КОН/г, ч.о. – 160–220 мг КОН/г, температурою застигання – не вище 40 °С, густиною – 930–970 кг/м³. Загальний вміст органічних речовин у СГ досягає 99 %, неорганічних – 1,0–2,5 %, вологи – не перевищує 5 %. Більша частина продукту (від 80 до 100 %) розчиняється у вуглеводнях і майже не містить водорозчинних компонентів (0,4–0,6 %). Відносна молекулярна маса СГ знаходиться у межах 475–520. СГ має слабо виражені емульгуючі, стабілізуючі і гідрофобізуючі властивості, тому ефективна тільки за концентрації близько 30 %.

Шляхом хімічної трансформації гудронів рослинних і тваринних жирів МЕА утворюється суміш складних алкілоламідів, відома під товарною назвою «Украмін» [16]. Він являє собою пасту темно-коричневого кольору з температурою плавлення 45 °С та густиною 950 кг/м³, яка добре розчиняється у вуглеводнях і майже нерозчинна у воді. Цей емульгатор-стабілізатор ІД також має ряд недоліків. Серед основних із них:

1. Низька емульгуюча здатність, що призводить до збільшення як його витрат до 3–4 %, так і часу на приготування емульсії.

2. Слабка стабілізуюча здатність, яка відображається у високій фільтрації – понад 16 см³/30 хв, низькій ефективній в'язкості й структурній міцності ІД, що не дає змоги безпосередньо використовувати їх у тривалих технологічних процесах капітального ремонту, зокрема під час глушіння свердловин, та як бурові промивальні рідини.

3. Необхідність введення активного твердого дрібнозернистого наповнювача типу крейди у кількості 100–200 г/л для зменшення фільтрації.

4. Утворення в результаті взаємодії МЕА з альдегідною групою госиполу, що міститься в гудронах, колоїдно набрякаючих у вуглеводнях сполук, які разом із фосфатидами та жирними кислотами, які не прореагували, погіршують емульгуючу здатність укрामіну і потребують введення в систему додаткових реагентів.

Іншим прикладом побічних продуктів виробництва олій, які вдало використовують у технологічних процесах видобування вуглеводнів, є соапстоки і фосфатидний концентрат (ФК) [5]. Соапстоки – продукти омилення лугами вільних жирних кислот, власне мила, у концентрації $0,60 \div 1,33$ % мас., запропоновані для емульгування нафти у пластовій воді із загальною мінералізацією 262 г/л [18]. Одержана високоструктурована пряма емульсія рівномірно утримує в об'ємі до 50 % піску чи пропанту без помітного седиментаційного розділення, завдяки чому її рекомендовано як рідину-носіє для гідравлічного розриву пласта. За твердженням авторів [18], емульсія не погіршує проникності продуктивного пласта після гідроцілінування, сприяє підвищенню нафтовидобутку, а також придатна для глушіння, консервування і проведення перфораційних робіт у свердловинах. Проте декларована ефективність та універсальність, на нашу думку, є бажаною. Насправді, в реальних умовах вона не досягається, оскільки добре відомо [19, 20], що застосування прямих емульсійних систем не забезпечує збереження природних чи доремонтних колекторських властивостей продуктивного пласта.

ФК являє собою естери гліцерину з вищими насиченими (пальмітинова, стеаринова) і ненасиченими кислотами (олеїнова, ерукова, лінолева, ліноленова) та холіном – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})(\text{CH}_3)_3$, коламіном – $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, серином – $\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ чи шестиатомним циклічним спиртом інозитом. Відповідно до ТУ 9146-203-00334534-97, це в'язкий продукт темно-коричневого кольору з густиною 950–1090 $\text{кг}/\text{м}^3$, який добре розчиняється у вуглеводнях і утворює емульсії з водою та водоолійними сумішами. ФК складається із фосфатидів (40–60 %), ефірнерозчинних речовин (1–5 %) і олій (39–59 %) із залишковою вологістю (0,5–3 %). Незважаючи на високий вміст поверхнево-активних фосфатидів, ФК тривалий час не знаходив кваліфікованого використання. Намагання запровадити у нафтогазовій галузі доступний, нетоксичний природний емульгатор-стабілізатор дисперсних систем для забезпечення екологічної рівноваги у районах видобування і переробки вуглеводневої сировини [21] також не дали бажаного результату. Додавання ФК у концентрації до 32 % не забезпечує належного структуроутворення і термостійкості дисперсних систем у широкому діапазоні реологічних властивостей. Утворені ними численні емульсії та суспензії без додавання допоміжних співПАР не придатні для надійного блокування поглинаючих пластів у процесі завершення будівництва і закриття свердловин.

Невдалою виявилася і спроба приготування на основі ФК інвертних емульсій для глушіння і ремонту свердловин. Хоча фосфатиди і мають певні стабілізуючі властивості [22], через низьку поверхневу активність (міжфазовий натяг на межі вуглеводневого розчину з водою становить 11 мН/м) і емульгуючу здатність ФК якість приготування емульсій незадовільна. Навіть за уведення понад 10 % об. ФК і інтенсивного перемішування емульсії впродовж 2–3 год досягти необхідного ступеня диспергування не вдається: вже через добу система розшаровується. Звісно, практичного використання такі емульсії не отримали.

Певного підвищення стійкості і термостабільності зі зменшенням антифільтраційних втрат досягнуто регулюванням лужності ІД та обважнення системи крейдою чи

баритом [23]. Постульований авторами синергетичний ефект, зумовлений взаємодією вказаних компонентів, справді сприяє структуроутворенню і надає інвертній системі агрегативної стійкості завдяки взаємодії жирних кислот із $\text{Ca}(\text{OH})_2$ із утворенням при 80 °С кальцієвих мил. Останні, сорбуючись на природному карбонаті кальцію чи сульфаті барію, утворюють захисні стабілізаційні шари. Сформований гомогенний оптично-ізотропний і стійкий органогель за концентрації фосфоліпідів 7–10 % забезпечує істотне зниження фільтрації. Проте стійкість гелю обмежена температурою 80 °С. Руйнування викликає поява продуктів окиснення, присутність яких перешкоджає формуванню гелевої фази, а отже, запропоновані ІД не можуть використовуватися при високих температурах і придатні лише для короткотривалих робіт. Уже через 7–10 діб, а при >80 °С упродовж доби, системи розділяються на окремі фази, які в реальних умовах будуть відфільтровуватися у продуктивний пласт із усіма негативними наслідками, притаманними системам на водній основі, – ускладненням післяремонтного освоєння, а часто і необхідністю проведення робіт із декільматациї привибійної зони пласта і відновлення продуктивності свердловин.

Подібні недоліки притаманні і гідратованій емульсії ФК із концентрованим розчином аміаку, яка за концентрації амонійно-фосфатидних солей 5,5–33,2 % мас. запропонована для глушіння і завершення будівництва свердловин [21]. Через водну основу та фільтрацію понад 4 $\text{см}^3/30$ хв водний розчин цих солей проникає у привибійну зону свердловин і спричиняє незворотне погіршення фільтраційних характеристик порового середовища, що істотно ускладнює післяремонтне освоєння свердловин та їх подальшу експлуатацію. Це особливо важливо для високопроникних колекторів із низьким пластовим тиском, із яких часто надходження флюїду до експлуатаційного вибою після проведення ремонтних робіт припиняється, а робочі свердловини виводяться з розробки.

Екобезпечні ІД на базі олійно-жирової сировини широко використовуються як промивальні рідини і бурові розчини. Саме добавки омиленних лугами технічних тваринних і рибних жирів (марки СПРИНТ-33 і ТРИБОС) [24], відпрацьованих олій і тваринних жирів (серія реагентів з торговою назвою ЖИРМА) [25], жировмісних відходів ріпакової, соняшникової, лляної, рицинової олій (серії ФК) [24, 26, 27] і переробки риби (МОРЖ) [28], а також омиленних чи модифікованих етаноламінами (серії ФФ-На, ФФ-К, ФФ-МЕА) [29] та сульфуром сумішей [30], окрім стійкості й захисних якостей, надають ІД покращені змашуючі, протизадирні і кольматуючі властивості за одночасного зниження піноутворення. Розроблені добавки поліфункціональної дії за концентрації у буровому розчині 0,3–2,0 % мають високу поверхневу активність, адгезійну і захисну здатність щодо металу, кількаразово зменшують липкість кірки глинистих розчинів, сальнікоутворення і небезпеку прихватів, крутний момент і коефіцієнт тертя між буровими штангами і стінкою свердловини, швидкість зношування бурового інструменту і кольматацию порового середовища водним фільтратом [24–30]. У розрахунку на одну свердловину економія експлуатаційних витрат становить понад 26 тис. дол. США. При цьому витрати на хімічні реагенти та вартість розчинів зменшуються на 12,5 тис. дол. США, а комерційна швидкість буріння підвищується на 4–5 %. Вартість бу-

дівництва свердловини загалом зменшується в середньому на 18,8 тис. дол. США [30].

Підвищена зацікавленість до ФК виникла з розробкою базового реагента на його основі [31]. Зручна товарна форма і сумісність із більшістю технологічних розчинів дали змогу розробити з його використанням і швидко впровадити ряд композицій для розкриття продуктивних пластів і капітального ремонту свердловин у густонаселених районах із близькими горизонтами питної і лікувальної вод [32, 33].

Подальше зростання активності й комплексне поліпшення емульгуючої і стабілізуючої здатності та термостабільності із одночасним зниженням енергетичних і матеріальних витрат досягнуто хімічною трансформацією ФК, зокрема етаноламінами за 120–125 °С [3, 34, 35]. Одержана складна суміш ПАР, названа фосфатидином, – це однорідні, тверді, парафіноподібні чи мастилоподібні продукти з кольором від світло-жовтого до темно-коричневого. Вона складається переважно з алкілоламідів і аміноестерів із вмістом активної основи від 63 до 90 %. Утворення в процесі синтезу 10–37 % мас. суміші гліцерину, гліцеролфосфатидів та їх амінних солей із неприємним аміним запахом, які не змішуються з основною масою фосфатидину і потрапляють до розряду відходів, зумовило пошук методів його усунення. Виходили з того, що під час додавання гашеного вапна чи оксиду кальцію (1,5÷3,0 %) досягаються гомогенізація системи і підвищення агрегативної стійкості ІД без витратного виділення активної частини продукту [34, 36]. До того ж, за сприяння лужного каталізатора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ полегшується трансамідування і омилення гліцеридів. Висока поверхнева активність отриманої суміші алканоламідів і амідоестерів пришвидшує утворення тонкодисперсних емульсій. Підвищена стабільність забезпечується формуванням Сагліцеролфосфатидами змішаного структурованого адсорбційно-сольватного шару, що запобігає коалесценції крапель води чи високодисперсних твердих додатків. За агрегативною стійкістю, електростабільністю, добовим відстоєм емульгатор на високоеруковій олії є ефективнішим [37] за його безеруковий аналог і переважає широкоживаний в промисловості емультал – естер СЖК і ТЕА.

Позитивного результату нам вдалося досягти і створенням композиційного реагенту шляхом додавання до ФК продуктів його трансамідування або циклоконденсації ВЖК олій та ФК із поліетиленполіаміном за наявності СаО. Реагент сумісний із усіма технологічними рідинами, які застосовують під час ремонту свердловин, виключає набухання глинистого матеріалу в пласті та не виявляє негативного впливу на проникливість колектора присвердловинної зони, не утворює нерозчинних осадів із пластовими флюїдами і має антикорозійні властивості. На його основі з додатковим використанням рослинних олій розроблено ряд полегшених до 530 кг/м³ і обважнених до 1740 кг/м³ ІД із регульованою стійкістю, адгезією, водовіддачею і структурно-реологічними параметрами, які апробовано на родовищах Західного Сибіру в процесах глушіння і завершення будівництва свердловин в умовах високопроникливих колекторів і аномальних пластових тисків [38–40]. Однак із підвищенням температури захисна органогелева структура, утворена кальцієвими милами разом із залишками гідратованих фосфатидів, які сорбуються на обважнювачах (CaCO_3 , BaSO_4) і краплях гідрофільної фази (вода, гліцерин),

послаблюється, і вже при 45 °С через 7–10 діб, а при >80 °С – упродовж доби системи діляться на дві фази. Малорозчинні дегідратовані фосфатиди не лише перестають виконувати стабілізаційну функцію, а й істотно погіршують проникність порового середовища привибійної зони в разі тривалого знаходження рідини у свердловині.

Ряд неіоногенних (жиринокс, ріпокс – оксіетильований свинячий жир та ріпакова олія відповідно), аніонних (сульфопіпокс – сульфований оксіетилат ріпакової олії) і катіонних ПАР (катіонний жир – продукт конденсації ріпакової олії кубовим залишком виробництва β -(оксіетил)-етилендіаміну фірми «Барва» (м. Івано-Франківськ) виявилися ефективними в процесах оброблення ПЗП і підвищення нафтовидобутку [41, 42]. Організовано їх дослідно-промислове виробництво. За результатами дослідно-виробничих випробувань у НГВУ «Долинанафтогаз» додатково видобуто в середньому 400–790 т нафти і 155 тис. м³ газу з кожної з оброблених свердловин. Порівняльні випробування довели, що як за зниженням міжфазового натягу на межі поділу з гасом, так і ефективністю нафтовилучення нові реагенти не поступаються превоселу виробництва фірми «Буна» (Німеччина) чи міцелярним розчинам на основі карпатолу (Новополицьк, Білорусь) і можуть ефективно використовуватися як для оброблення ПЗП, так і в процесах третинних методів підвищення нафтовіддачі замість нафтових сульфонатів або разом із ними.

Найкращого практичного результату досягнуто трансамідуванням N, N'-біс (оксіетил)-етилендіаміном тригліцеридів олій або їх метилових естерів (олеодін) [43, 44] та ФК (фосфолідін) [44, 45]. Синтезовані катіонні ПАР – продукти комплексної дії: емульгатори-стабілізатори, гідрофобізатори, інгібітори корозії. Маючи у своєму складі гідрофільні та ліпофільні ділянки, вони добре змочуються як водною, так і вуглеводневою фазами, а концентруючись на міжфазовій поверхні, з одного боку, у процесі руху в поровому середовищі міцно зв'язують воду з утворенням стабільних мікроемульсійних систем, а з іншого – забезпечують надійний захист металевих поверхонь від корозії. Завдяки зниженню міжфазового натягу і покращенню змочування твердих поверхонь на етапі власне герметизації олеодін чи фосфолідін у поєднанні з ФК у вуглеводневому розчиннику глибоко проникають у розгерметизовані ділянки різьових з'єднань та цементного каменю, а завдяки плівкоутворенню з міцним адгезійним контактом ФК із поверхнями як металевих труб, так і порового середовища забезпечують високу міцність, тривалість герметизації та антикорозійний захист труб і обладнання [46].

Застосування приведених функціональних додатків у поєднанні з олеохімічними розчинниками (соапстоки, біодизель) як дисперсійного середовища дало змогу максимально вилучити зі складу технологічних розчинів складники нафтового походження і в такий спосіб зменшити токсичність відпрацьованих розчинів, забезпечити екологічність і захист навколишнього середовища в процесах нафтогазовидобутку і капітального ремонту свердловин. Зокрема, вдалося повністю замінити нафтохімічні емульгатори і розробити (з використанням карбонату кальцію, сульфату барію, алюмосилікатних, скляних чи полімерних мікрокульок) емульсійно-суспензійні системи з регульованими густиною, стійкістю, захисними, реологічними і структурно-механічними властивостями для за-

доволення потреб нафтогазової галузі в ІД відповідно до умов їх застосування.

Висновок

Отже, можна стверджувати, що розроблені й апробовані в дослідних умовах екологічно сприятливі поліфункціональні олеохімічні ПАВ – емульгатори-стабілізатори дисперсних систем, інгібітори корозії, гідрофобізатори [35–39, 43–46] за якістю, вартістю, токсикологічною і екологічною безпечністю не поступаються імпортним аналогам [6, 7]. Проте до цих пір вони не знаходять споживача в Україні. Передусім це зумовлено відсутністю пріоритетного впровадження вітчизняних науково-технічних розробок екологічно сприятливої продукції за умови досягнення ними світового рівня, наявністю декларованих, але так і не затверджених норм енергетичної і екологічної державної політики стимулювання екологічно орієнтованих технологій виробництва і споживання паливно-енергетичних ресурсів та сприяння інвесторам, що впроваджують вітчизняні маловідходні та безвідходні енергозберігаючі технології, використовують вторинні ресурси і промислові відходи як паливо і сировину для виробництва ліквідних продуктів.

Список літератури

1. **Gunstone F.D.** Oleochemical manufacture and applications / F.D.Gunstone, R.J.Hamilton. – Sheffield Academic Press, 2001. – 325 p.
2. **Sevim Z.E.** Industrial uses of vegetable oils / Z.E. Sevim. – AOCSS Press, 2005. – 184 p.
3. **Поп Г.С.** Синтез і властивості поверхнево-активних речовин на базі вищих жирних кислот і продуктів їх хімічної трансформації / Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська // Катализ і нефтехимія. – 2012. – № 20. – С. 22–34.
4. **Поверхностно-активные** вещества и композиции: справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
5. **Тютюнников Б.Н.** Химия жиров / Б.Н. Тютюнников. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
6. **Drilling, completion and workover fluids:** справочник // Нефтегазовые технологии (приложение). – 2007. – № 1. – С. 1–48.
7. **Композит-каталог** продукции и услуг. – 2006. – Вып. 1. – С. 107.
8. **Абрамзон А.А.** Поверхностно-активные вещества: справочник / А.А. Абрамзон, В.В. Бочаров, Г.М. Гаевой [и др.]. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
9. **Ковалев В.М.** Альтернативный источник сырья для ПАВ / В.М. Ковалев, С. Шваренина, М. Кралик [и др.]. // Хім. пром-сть України. – 2007. – № 3. – С. 10–13.
10. **Бухштаб З.И.** Технология синтетических моющих средств / З.И. Бухштаб, А.П. Мельник, В.М. Ковалев. – М.: Легбытпромиздат, 1988. – 260 с.
11. **Пат. 38027 Україна**, МПК⁷ С 11 Д 3/16. Спосіб переробки олій та жирів в азотовмісні речовини «Інко» / А.П. Мельник, Я.І. Сенишин, П.Ф. Слесар. – Опубл. 15. 05. 2001, Бюл. № 5.
12. **Аббасов В.М.** Создание новых катионных ПАВ и исследование их в качестве бактерицидов-ингибиторов коррозии / В.М. Аббасов, А.М. Самедов, Н.М. Гусейнова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2001. – № 4. – С. 6–10.
13. **Пат. 2203130 РФ**, В 01 F 17/22. Эмульгатор для приготовления инвертных эмульсий / А.Г. Селезнев, Д.Ю. Крянев, С.В. Макарашин. – Опубл. 27.04.2003, Бюл. № 4.
14. **Pat. 19827304 DE** C07, C233/17. Preparation and use fatty acid alkanolamides / M. Oskar, S. Setsuo, F.A. Ferreira. – Ger. Offen. 25.05.1998, Бюл. № 5.
15. **Corma A.** Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // Chem. Rev. – 2007. – № 107. – P. 2411–2502.
16. **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.
17. **Пат. 2201498 РФ**, E21B43/12, C09K7/06. Жидкость для глушения и консервации скважин / С.А. Рябоконь, Н.К. Герцева, Р.Я. Бурдило [и др.]. – Опубл. 27.03.2003, Бюл. № 3.
18. **Пат. 2061853 РФ**, E 21 B 43/12 43/26. Жидкость-песконоситель для гидравлического разрыва пласта / Н.И. Крысин, Т.А. Скороходова, С.В. Матяшов. – Опубл. 16.03.1997, Бюл. № 3.
19. **Поп Г.С.** Технико-экономический анализ результатов воздействия технологических жидкостей на призабойную зону продуктивных пластов газоконденсатных месторождений / Г.С. Поп, В.М. Кучеровский, П.А. Гереш // Обз. информ. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М.: ВНИИЭгазпром, 1995. – 101 с.
20. **Савула С.Ф.** Методи поліпшення фільтраційно-ємнісних властивостей привибійної зони свердловин ПСГ УМГ «Львівтрансгаз» / С.Ф. Савула, Я.В. Держко // Наук.-практ. конф. «Стан і перспективи впровадження технологій інтенсифікації видобування газу та нафти на родовищах України»: зб. праць. – Івано-Франківськ, 2001. – С. 187–192.
21. **Троцький В.П.** Глушіння свердловин ПГС гелевими розчинами на основі фосфатидно-аміачних солей / В.П. Троцький, І.Г. Зезекало // Нафт. і газова пром-сть. – 1995. – № 4. – С. 45–47.
22. **Пат. 30388 Україна**, С 09 К 7/02. Інвертна емульсія для глушіння і ремонту свердловин / О.В. Бачеріков, В.М. Бульбас, М.В. Лігоцький [та ін.]. – Опубл. 15.11.2000, Бюл. № 11.
23. **Пат. 39503 Україна**, С 09 К 7/02. Розчин для глушіння свердловин / Р.В. Вінярський, В.С. Гаркот, Р.В. Лилак, В.В. Гушул [та ін.]. – Опубл. 15.06.2001, Бюл. № 6.
24. **Мойса Ю.Н.** Эффективность смазочных и поверхностно-активных свойств отечественных и зарубежных смазочных добавок для буровых растворов / Ю.Н. Мойса, П.В. Касирум, Н.В. Фролова, П.Н. Плотников // Нефт. хоз-во. – 1999. – № 7. – С. 12–14.
25. **Гноевых А.Н.** Разработка новых смазочных добавок к буровым растворам / А.Н. Гноевых, Е.А. Коновалов, В.И. Вяхирев, Ф.Б. Ибрагимов // Нефт. хоз-во. – 1998. – № 4. – С. 18–19.
26. **Мойса Ю.Н.** Смазочная добавка ФК-2000 Плюс для бурения и вскрытия пластов / Ю.Н. Мойса, Н.В. Фролова, С.А. Горошко, П.П. Павленко // Газовая пром-сть. – 2004. – № 1. – С. 76–78.
27. **Пеньков А.И.** Повышение эффективности действия смазочных добавок для буровых растворов / А.И. Пеньков, Л.П. Вахрушев [и др.]. // Нефт. хоз-во. – 2000. – № 5. – С. 33–35.
28. **Мотылева Т.А.** Технология переработки и использования антифрикционной смазочной композиции на основе жиродержащих отходов рыбоперерабатывающих предприятий / Т.А. Мотылева, Б.Ф. Петров // Вестник МГТУ. – Мурманск: МГТУ, 2006. – Т. 9. – № 2. – С. 340–343.
29. **Кашкаров Н.Г.** Многофункциональные компоненты буровых растворов / Н.Г. Кашкаров // Газовая пром-сть. – 2006. – № 4. – С. 45–47.
30. **Лукманов Р.Р.** Эффективность смазочных добавок в раство-

рах различного типа / Р.Р. Лукманов, Э.В. Бабушкин, Р.З. Лукманова / Стр-во нефт. и газовых скважин на суше и на море. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – № 9. – С. 54–58.

31. Пат. 52980А Україна С09К7/06. Реагент для інвертних емульсійних розчинів / Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, В.І. Біленька. – Опубл. 15.01.2003, Бюл. № 1.

32. Поп Г.С. Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин в нафтогазовидобутку / Г.С. Поп, В.І. Біленька, В.М. Кучеровський // Матеріали науково-технічної конференції «Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин в нафтогазовидобутку». – Івано-Франківськ: ІФДТУНГ, 27–30.03.2000. – С. 30–33.

33. Поп Г.С. Утилізація відходів олійноекстракційних заводів для одержання екологічно безпечних дисперсій / Г.С. Поп, В.І. Біленька // Екологія и ресурсосбережение. – 2002. – № 5. – С. 38–44.

34. Поп Г.С. Поверхнево-активні речовини та композиційні системи на основі рослинних олій і фосфатидів / Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Р.Л. Вечерік // Хімічна пром-сть України. – 2008. – № 3. – С. 39–42.

35. Пат. 81369 Україна, В01F17/22, С11D 3/16. Спосіб одержання емульгатора-стабілізатора інвертних емульсій / Г.С. Поп, В.І. Біленька, Р.Л. Вечерік [та ін.]. – Опубл. 26.11.2007, Бюл. № 11.

36. Пат. 80658 Україна, С09К8/02, В01F17/00. Спосіб одержання емульгатора-стабілізатора інвертних емульсій / Г.С. Поп, В.І. Біленька, Р.Л. Вечерік [та ін.]. – Опубл. 25.05.2007, Бюл. № 5.

37. Bodachivskiy Yu. Synthesis and properties of ethanolamides acids of high erucic rapeseed oil / Yu. Bodachivskiy, Yu. Bilokoruyov, G. Pop // Proceedings of the National Aviation University. – 2013. – № 4 (57). – P. 128–133.

38. Поп Г.С. Облегченные инвертные дисперсии для капитального ремонта скважин в условиях низкого пластового давления // Г.С. Поп, М.Г. Гейхман, В.М. Кучеровский [и др.]. // Газовая пром-сть. – 2006. – № 5. – С. 66–69.

39. Пат. № 2319539 РФ, В01F17/00, С09К8/28. Облегченная инвертная дисперсия для бурения, глушения и ремонта скважин / М.Дж. Шабо, Г.С. Поп, В.М. Кучеровский [и др.]. – Опубл. 20.03.2008., Бюл. № 8.

40. Pop G.S. Disperse systems based on vegetal phosphatides / G.S. Pop, Yu.S. Bodachivskiy, V.I. Bilenka // Катализ и нефтехимия. – 2013. – № 22. – С. 19–26.

41. Литвин Б.Л. Застосування поверхнево-активних речовин виробництва фірми «Барва» в процесах нафтовидобутку / Б.Л. Литвин, В.Д. Михайлюк // Матеріали науково-технічної конференції «Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин в нафтогазовидобутку». – Івано-Франківськ: ІФДТУНГ, 27–30.03.2000. – С. 54–57.

42. Михайлюк В. Використання поверхнево-активних речовин в процесах нафтовидобутку на родовищах ВАТ «Укрнафта» / В. Михайлюк, М. Рудий [та ін.]. – Івано-Франківськ: «ПП Галицька друкарня ПЛЮС», 2009. – 400 с.

43. Поп Г.С. Трансамідування тригліцеридів олій оксидетильованими етилендіамінами / Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Р.І. Мала // Катализ и нефтехимия. – 2009. – № 17. – С. 78–83.

44. Поп Г.С. Трансформація тригліцеридів і фосфатидів олій амінами: синтез, властивості, застосування / Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, Л.В. Железний // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 104–109.

45. Пат. №2320403 РФ, В01F17/14; С09К 8/035. Эмульгатор-стабилизатор инвертных эмульсий и способ получения его активной основы / Г.С. Поп, М.Дж. Шабо, В.П. Кухарь [та ін.]. – Опубл. 27.03.2008, Бюл. № 3.

46. Пат. №102121 Україна, Е21В33/138, Е21В43/32. Спосіб ліквідації міжколонного та заколонного плинину газу в свердловинах / Г.С. Поп, Л.Ю. Бодачівська, В.О. Перепічай. – Опубл. 10.06.2013, Бюл. № 6.

Автори статті

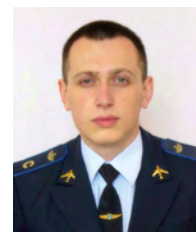


Поп Григорій Степанович

Доктор хімічних наук, завідувач відділу поверхнево-активних речовин Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Закінчив Ужгородський державний університет. Основні напрями наукових досліджень – розроблення наукових основ синтезу поверхнево-активних речовин та створення композиційних систем і технологій їх використання в технологічних процесах паливно-енергетичного комплексу.

Бодачівський Юрій Станіславович

Магістрант Національного авіаційного університету, інженер I кат. Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Основний напрям наукових досліджень – олеохімічний синтез емульгаторів-стабілізаторів дисперсних систем та поліфункціональних додатків до мастильних матеріалів.



Донець Олег Євгенович

Аспірант Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. Закінчив Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». За фахом – інженер-дослідник із обладнання хімічних виробництв. Основний напрям наукових досліджень – олеохімічний синтез поверхнево-активних речовин, вивчення їх властивостей та розроблення композиційних систем різного технічного призначення.

