

ФЕДИНА РЕГИНА АЛСЫНОВНА

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИРОВАННОГО
РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ
ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА**

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа – 2020

Работа выполнена на кафедре «Физическая и органическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный
руководитель: доктор технических наук, профессор
Бадикова Альбина Дарисовна

Официальные
оппоненты: **Агаев Славик Гамид оглы**
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тюменский индустриальный университет» / главный научный сотрудник кафедры переработки нефти и газа

Ишмияров Эмиль Робертович
кандидат химических наук
ООО «РН-БашНИПИнефть» /
ведущий специалист лаборатории
физико-химических исследований

Ведущая
организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева», г. Красноярск

Защита диссертационной работы состоится «10» декабря 2020 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте: www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Углубление переработки нефти и рост доли высоковязких нефтей способствует накоплению нефтяных остатков: мазут, полугудрон, гудрон и т.д. Кроме того, при добыче, транспортировке и переработке нефти образуются отходы – нефтешламы, амбарная нефть, нефтезагрязненные почвы. Все эти нефтяные остатки и отходы применяются лишь частично (10-15%). Большая их часть используется неэффективно, например, мазут сжигают в качестве котельного топлива, нефтеотходы складировуют в отвалы. В результате создается возрастающее перепроизводство нефтяных остатков и наносится огромный ущерб окружающей среде. Поэтому разработка технологии переработки и использования в качестве дополнительного источника сырья нефтяных остатков является одной из важнейших проблем отрасли.

Также предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности являются источниками образования крупнотоннажных отходов, большую часть среди которых составляют серосодержащие отходы, в том числе отработанная серная кислота процесса алкилирования изоалканов алкенами. Состав которой, определяется содержанием до 70-86% мас. моногидрата серной кислоты, до 5-8% мас. воды и остальное сульфорганические соединения (сульфоокислоты и сульфозфиры). Это позволяет рассматривать отработанную серную кислоту как источник вторичного сырья; например, как сульфорирующего агента, при получении реагентов, обладающих поверхностно-активными свойствами (ПАВ) за счет присутствия сульфогрупп $R-CH_2-OSO_3Na$ (или $R_1R_2-CH_2-OSO_3Na$).

Из большого ассортимента реагентов, обладающих поверхностно-активными свойствами, востребованы реагенты на основе лигносульфоната – побочного продукта переработки лигнина на целлюлозно-бумажных комбинатах. Однако свойства и состав образующихся на сегодня лигносульфонатов (невысокая молекулярная масса, низкая степень сульфирования и др.) требуют регулирования и усиления поверхностно-активных свойств путем проведения модифицирования.

В этой связи исследование нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами позволит установить компонентный состав этих смесей и предложить квалифицированные пути их применения, утилизации и частично решить задачи импортозамещения по

реагентам для регулирования параметров промывочных жидкостей, что является актуальной задачей нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Исследование выполнено в рамках грантов по программам: УМНИК (2014 г.) по теме «Разработка способа получения бурового реагента» и СТАРТ-1 (2019 г.) по теме «Разработка технологии получения инновационного модификатора для лигносульфонатного бурового реагента» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Степень разработанности темы

Переработке и использованию нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами посвящены работы Хайрутдинова И.Р., Доломатова М.Ю., Якубова М.Р., Мусиной Н.С., Милордова Д.В., Кудашевой Ф.Х., Гимаева Р.Н., Бадиковой А.Д., Зиновьева М.Д. и др. Труды указанных авторов содержат исследования по определению состава и свойств тяжелой нефти, нефтяных остатков, отработанной серной кислоты и разработок по получению из них целевых продуктов.

Вопросы квалифицированного использования и создания процессов для экономичного превращения нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами, разработка технологий получения на их основе целевых продуктов имеет важное практическое значение.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 02.00.13: создание научных основ производства технически полезных продуктов (топлива и масла, присадки к топливам и маслам, растворители и др.). Область исследования: получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти сульфированием (п.3) и глубокая переработка нефти, утилизация побочных продуктов и отходов (п.5).

Цель работы и задачи исследования

Целью работы является разработка технологии получения реагента путем сульфирования нефтяных остатков отработанной серной кислотой процесса сернокислотного алкилирования изоалканов алкенами с последующим модифицированием лигносульфоната.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить состав нефтяных остатков, отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами, лигносульфонатов натрия различных производителей;

- выявить рабочие условия процесса сульфирования нефтяных остатков отработанной серной кислотой и изучить их влияние на качественные характеристики сульфированных реагентов;
- исследовать возможность модифицирования лигносульфоната сульфированным реагентом;
- определить состав функциональных групп, физико-химические свойства и технические параметры полученного сульфированного реагента и модифицированного лигносульфоната, и сравнить их с характеристиками промышленных аналогов;
- разработать принципиальную технологическую схему процесса получения сульфированного реагента с последующим модифицированием лигносульфоната;
- изучить эффективность модифицированного лигносульфонатного реагента и его влияние на основные технологические параметры глинистого бурового раствора.

Научная новизна

1. Впервые для сульфирования смеси нефтяных остатков предложено использовать отработанную серную кислоту процесса алкилирования изоалканов алкенами, которая содержит органические компоненты (сульфоокислоты и сульфозфиры), в качестве сульфорирующего агента для получения сульфированного реагента, что позволяет упростить технологический процесс, частично решить проблему утилизации полупродукта нефтехимических производств и получить продукт, обладающий водорастворимыми, поверхностно-активными и разжижающими свойствами.
2. Разработаны технико-химические основы технологии сульфирования смеси нефтяных остатков отработанной серной кислотой процесса сернокислотного алкилирования с целью получения сульфонатов (патент РФ № 2688694).
3. Полученный сульфированный реагент – модификатор – на основе смеси нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами впервые использован для модифицирования лигносульфонатного сырья с целью получения многофункционального, термически стабильного бурового реагента с поверхностно-активными свойствами, обеспечивающего стабилизирующее действие на основные технологические параметры глинистого бурового раствора (патент РФ № 2708428).

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в научном обосновании возможности применения нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами для получения сульфированного реагента.

Проведена модернизация усовершенствованной методики получения модифицированного лигносульфоната сульфированным реагентом. Изучено влияние модифицированного лигносульфонатного реагента на технологические показатели глинистого бурового раствора.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработаны методика получения и принципиальная технологическая схема процесса получения сульфированного реагента на основе нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами для модифицирования лигносульфоната с получением высоко-эффективного компонента бурового раствора (Патент РФ № 2688964, Патент РФ № 2708428).
2. Проведен экспериментальный выпуск сульфированного реагента на основе смеси нефтяных остатков и модифицированного лигносульфонатного реагента, подтвердивший перспективность дальнейшего их применения для нужд нефтяной отрасли.
3. Разработанная методика проведения сульфирования нефтяных остатков используется при чтении курса лекций и проведении лабораторных работ по дисциплине «Теоретические основы получения и применения технологических жидкостей в нефтегазодобыче» для магистрантов направления 18.03.01 «Химическая технология», направленность «Технология реагентов нефтепромысловой химии и специальных нефтепродуктов».

Методология и методы исследований

Методология исследований заключалась в системном изучении свойств нефтяных остатков нефтепереработки и нефтехимии, а также компонента бурового раствора, полученного на их основе. При проведении экспериментов использовались: ВЭЖХ, ИК-спектроскопия, потенциометрия, а также гостированные методы измерения свойств и параметров модифицированного лигносульфонатного реагента и глинистого бурового раствора, статистическая обработка результатов исследований.

Положения, выносимые на защиту:

- условия получения сульфированных реагентов из вторичных сырьевых ресурсов – нефтяных остатков и отработанной серной кислоты;
- результаты изучения основных свойств сульфированного реагента физико-химическими методами исследования;
- оценка возможности применения сульфированного реагента для модифицирования лигносульфонатного сырья с целью получения компонента глинистых буровых растворов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, и обусловлена использованием современных средств анализа. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы докладывались на научных конференциях: VI Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (Уфа, 2016); Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии органического синтеза» (Уфа, 2018); IV Международной конференции «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии» (Казань, 2019), Всероссийской научно-практической конференции с Международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, 2020) и др.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 25 научных трудах, из которых 3 статьи в журналах, индексируемых Scopus и WoS, 2 статьи в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 1 монография. Получено 2 патента РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и содержит 149 источников, приложения, 23 таблицы и 27 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, сформулированы положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Приведен краткий литературный обзор, в котором сделан анализ современного представления о химическом составе и реакционной способности нефтяных остатков в процессе нефтепереработки и нефтехимии, сульфированных реагентов и лигносульфонатного сырья.

В результате анализа показано, что:

- основным резервом получения дополнительных сырьевых источников являются нефтяные остатки (мазуты, гудроны);
- использование в качестве сырья нефтяных остатков и фракций сопровождается рядом трудностей, связанных с повышенным содержанием в них асфальто-смолистых веществ, сернистых соединений, а также технологическими особенностями переработки тяжелых видов сырья;
- переработка существенной доли этих отходов позволит, наряду с расширением сырьевой базы нефтепереработки и нефтехимии, обеспечить дополнительное получение товарных продуктов, а также снизит экологическую нагрузку.

Из анализа литературных данных определены направления исследования, обоснованы цель и задачи исследования, а также пути их решения.

Во второй главе обоснован выбор объекта исследования, описаны методы исследования, а также методики анализа исходного сырья и полученных продуктов. Для исследования использованы стандартные и физико-химические методы исследования нефтяного сырья, сульфопродуктов и модифицированных лигносульфонатных реагентов.

Определялся групповой химический состав с помощью хроматографических методов. Обоснован режим процесса получения сульфированного реагента и модифицированного лигносульфоната.

В качестве объектов исследования для получения сульфированного реагента выбран продукт висбрекинга тяжелых нефтяных остатков нефтепереработки, представляющий собой смесь нефтяных остатков (мазут,

гудрон и т.д. с температурой кипения 350 °С и выше). Смесь нефтяных остатков (СНО) характеризуется групповым углеводородным составом, % мас.: асфальтены – 2,7, смолы – 20,9, ароматические углеводороды – 52,6, парафино-нафтеновые углеводороды – 23,8.

В качестве сульфорирующих агентов использовались концентрированная, техническая и отработанная серная кислота (ОСК) процесса алкилирования изоалканов алкенами.

Определялся состав смеси нефтяных остатков с помощью градиентного элюирования. Сульфированные реагенты, лигносульфонатное сырье и реагенты на его основе анализировались методами потенциометрического, хроматографического и ИК-спектрального анализа. Выбранные физико-химические методы позволили обеспечить необходимый уровень проведенных исследований, оценить эффективность и качество полученного продукта.

В третьей главе приведены исследования возможности сульфирования СНО в направлении образования сульфокислот с последующей нейтрализацией с целью получения сульфированного реагента для модифицирования лигносульфонатного сырья. Проведено математическое планирование эксперимента с использованием программного комплекса Statistica 13. Исследованы состав и свойства сульфированных реагентов.

С целью изучения влияния факторов на свойство сульфированного реагента использовали подогнанные поверхности отклика (Рисунок 1). В качестве отклика рассматривалась водорастворимость (ось ординат).

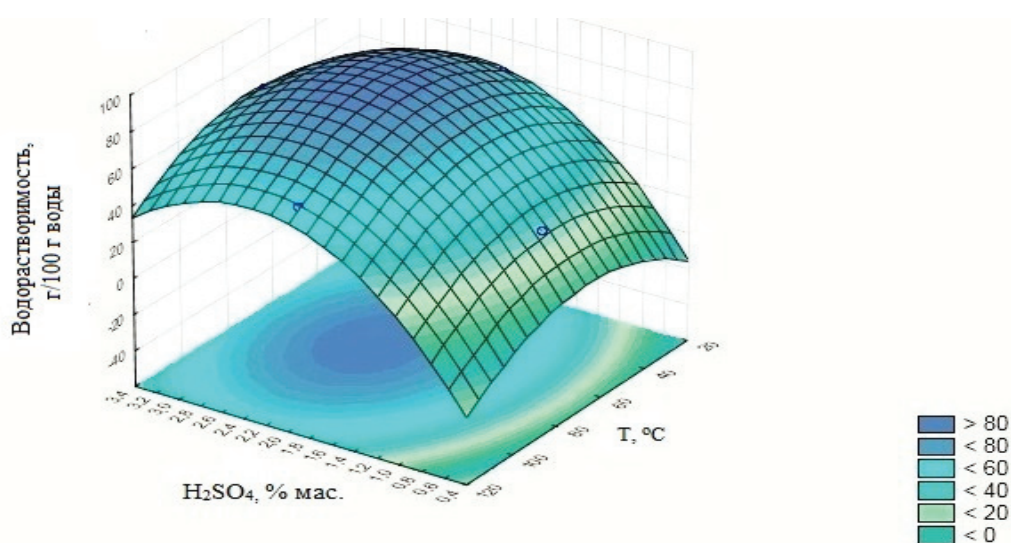


Рисунок 1 – Зависимость водорастворимости сульфированного реагента от соотношения СНО:Н₂SO₄(отр.) и температуры процесса

СНО – это сложная смесь углеводов различных классов, поэтому для сульфирования таких продуктов подбирались определенные параметры, такие как: температура, продолжительность ведения процесса и соотношение сульфируемого вещества и сульфлирующего агента также в условиях физического эксперимента.

Сульфирование осуществлялось следующим образом: в емкость для сульфирования помещали СНО. Отработанную серную кислоту подавали в емкость с СНО равномерно, при перемешивании и температуре 25–120 °С (Рисунок 2).

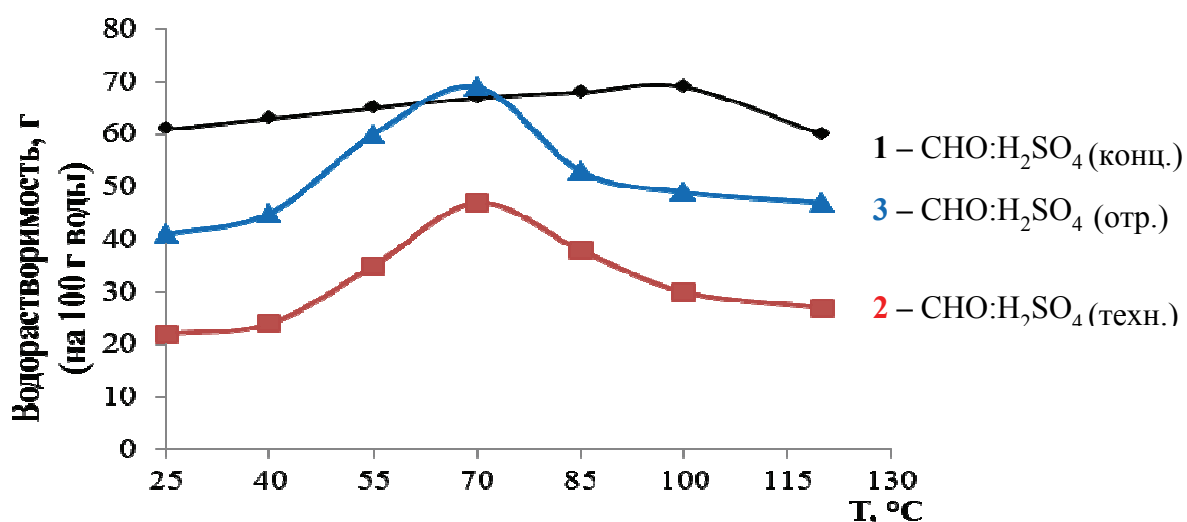


Рисунок 2 – Влияние температуры сульфирования на водорастворимость сульфированного реагента

Продолжительность ведения процесса сульфирования – 30–150 мин; массовое соотношение $\text{CHO}:\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{отпр.})}$ – 1:0,5-1:2,5; pH реакционной смеси при сульфировании – 2–3. В результате получали однородную жидкую фазу темного цвета, которую затем нейтрализовали 35% раствором NaOH до pH 5–6. Затем продукт высушивался до порошкообразного состояния. В качестве характеристики степени сульфирования использовалась водорастворимость, так как сульфогруппы, вводимые в молекулу органического вещества, придают ей гидрофильные свойства.

При температуре 25–55 °С глубина процесса сульфирования была низкой, о чем свидетельствуют значения водорастворимости продуктов, это, вероятно, связано с ухудшением массопередачи между реагентами в связи с низкой текучестью СНО. Положительный эффект значения растворимости при

сульфировании концентрированной серной кислотой достигнут при температуре 100 °С (Рисунок 2, кривая 1).

Изучение влияния температуры на процесс сульфирования отработанной серной кислотой показало, что с повышением температуры основная реакция сульфирования протекает более глубоко и при температуре 70 °С проходит через максимум (Рисунок 2, кривая 3). Дальнейшее повышение температуры выше 70 °С приводит к снижению степени сульфирования в результате более интенсивно протекающей реакции, когда уже образовавшаяся сульфоновая кислота действует как сульфирующий агент. Содержание моногидрата в отработанной серной кислоте составляет – 70% мас.

При сульфировании технической серной кислотой наибольшая растворимость сульфированного продукта достигалась при температуре 70 °С (Рисунок 2, кривая 2); массовая доля моногидрата в технической серной кислоте 75%.

Повышение вязкости СНО с понижением температуры определяется, согласно литературным данным, присутствием в них углеводородов парафинового ряда. При температуре превышающей 70 °С количество нерастворимого продукта становится также нежелательно высоким. Наилучшие результаты в отношении водорастворимости достигаются при температуре 55–70 °С.

Продолжительность реакции изменялась в интервале 30–150 мин. Образование сульфопродукта наблюдалось в первые несколько минут, однако для завершения реакции сульфирования требуется не менее 60 мин, что связано с диффузией сульфирующего агента внутрь образовавшегося сульфоната. Результаты экспериментов представлены на Рисунке 3.

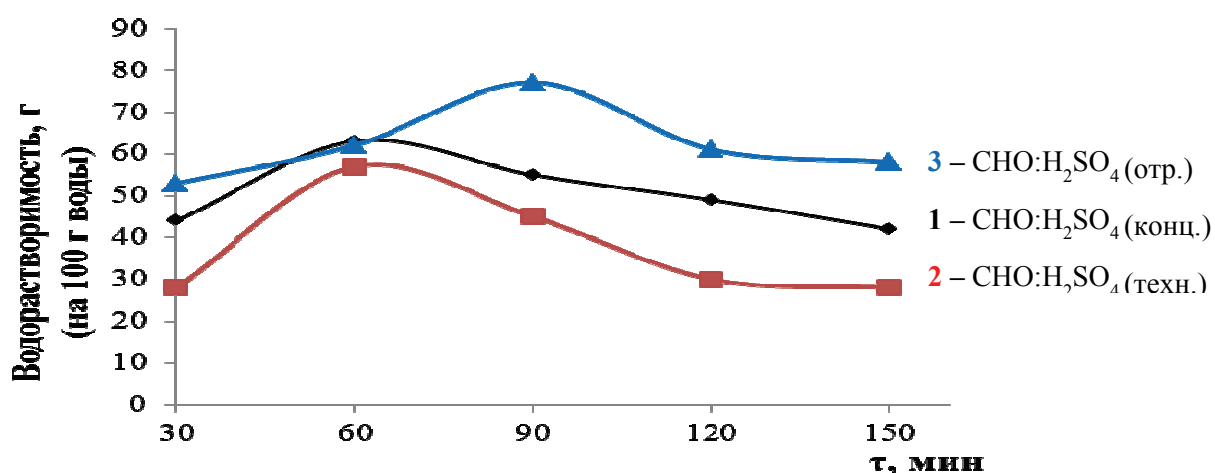


Рисунок 3 – Влияние продолжительности сульфирования на водорастворимость

Увеличение продолжительности сульфирования до 150 минут уменьшает водорастворимость полученного продукта, а также содержание сульфокислот в полученном продукте.

Для завершения реакции сульфирования смеси нефтяных остатков отработанной серной кислотой при температуре 60 °С и соотношении СНО:ОСК, равном 1:1, требуется 90 мин, что связано с затруднением диффузии сульфлирующего агента в твердую фазу СНО.

Увеличение продолжительности сульфирования более 120 мин не оказывает существенного влияния на показатель водорастворимости. Оптимальное время для получения сульфонов с высоким содержанием сульфогрупп составило 90 мин.

Серная кислота, как сульфлирующий агент, обладает невысокой активностью, также в процессе может выделяться вода, которая снижает концентрацию сульфлирующего агента (Рисунок 4).

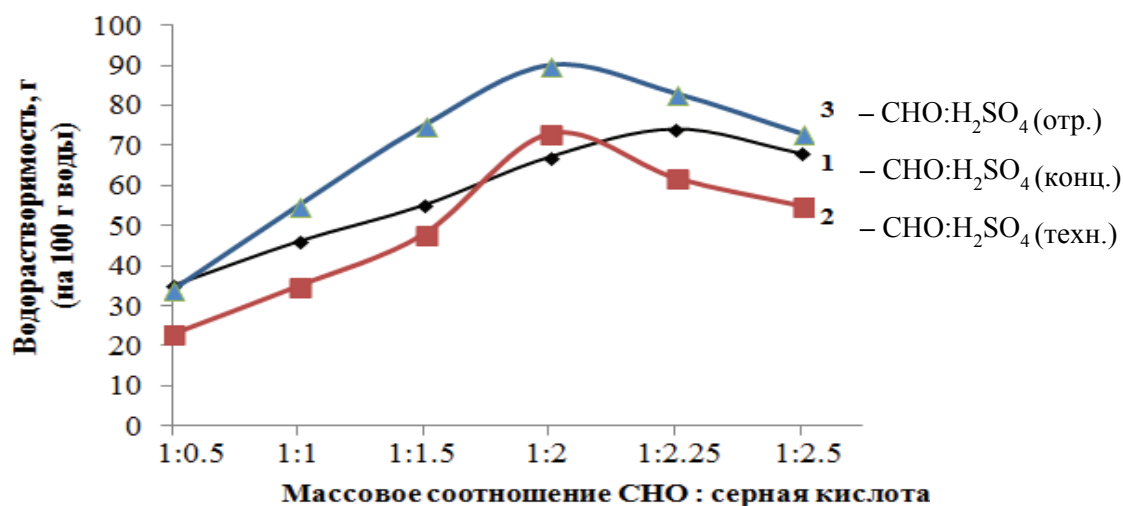


Рисунок 4 – Влияние массового соотношения смеси нефтяных остатков и серной кислоты на водорастворимость сульфированного реагента

При расходе серной кислоты меньше 1,5 частей наблюдается низкая водорастворимость продукта. Ведение процесса при массовом соотношении СНО:СК – 1:1,5–2,5 обеспечивает получение качественного водорастворимого сульфированного реагента из легкодоступного не дорогого сырья. Дальнейшее увеличение более 2,5 частей расхода серной кислоты экономически нецелесообразно, а увеличение количества смеси тяжелых нефтяных остатков

выше указанных пределов сопровождается накоплением нерастворимых продуктов.

Для оценки эффективности образовавшегося сульфопродукта определялось общее содержание образовавшихся сульфокислот в реакционной смеси.

Проведение процесса сульфирования обуславливает также присутствие в полученных сульфопродуктах непрореагировавшей серной кислоты. Поэтому анализ сульфокислот состоит из определения содержания свободной (непрореагировавшей) серной кислоты, наличие которой затрудняет растворение сульфокислот в воде. Экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние количества кислоты на процесс сульфирования

Соотн. (мас.) «CHO : H ₂ SO ₄ »	Содержание, мас. %					
	CHO : H ₂ SO ₄ конц. T=100 °C, τ = 60 мин		CHO : H ₂ SO ₄ техн. T=70 °C; τ = 60 мин		CHO : H ₂ SO ₄ отр. T=70 °C; τ = 90 мин	
	RSO ₃ H	H ₂ SO ₄	RSO ₃ H	H ₂ SO ₄	RSO ₃ H	H ₂ SO ₄
1:0,75	60	29	48	39	52	28
1:1	62	23	61	24	66	24
1:1,5	64	18	69	22	72	19
1:2	72	14	78	17	88	9
1:2,25	74	11	70	18	77	15
1:2,5	70	22	67	27	71	21

Из всего количества серной кислоты, участвующей в процессе сульфирования, на образование сульфогрупп расходуется, соответственно, 56–88 % мас.

Химические превращения асфальтенов, смол, масел при взаимодействии с сульфлирующим агентом протекают по следующим направлениям:

- 1) Основная реакция сульфирования сопровождается замещением в ароматических конденсированных структурах атомов водорода сульфогруппой с образованием сульфо- и полисульфокислот.
- 2) Последовательные реакции сульфообразования осуществляются при взаимодействии молекул асфальтенов, смол и масел с соответствующими сульфокислотами, а также между отдельными полициклическими фрагментами внутри сложных молекул.

- 3) Параллельно сульфированию протекает окислительно-восстановительный процесс, следствием которого является восстановление серной кислоты, с одной стороны, и окислительная конденсация асфальтенов, смол, масел и их сульфопроизводных с образованием сульфопродуктов.

Присутствие сульфогрупп в полученном реагенте подтверждено данными ИК-спектрального анализа. Изучение структурных особенностей полученного сульфированного реагента по ИК-спектру (Рисунок 5) позволило установить присутствие солей сульфокислот, на что указывает интенсивная полоса поглощения с частотой 1133, 879 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи $\text{S}=\text{O}$ в $\text{R}-\text{SO}_3^-$.

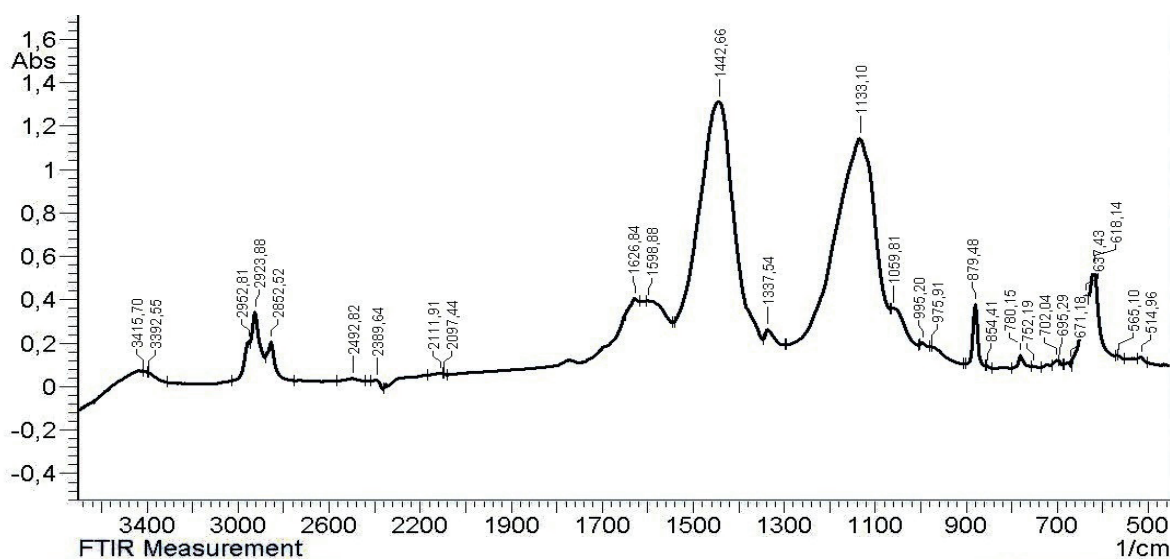


Рисунок 5 – ИК-спектр сульфированного реагента

На присутствие гидроксильных групп указывают полосы поглощения в области 3415–3392 см^{-1} . Полосы поглощения с частотами 2952–2623 см^{-1} и 1442 см^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям метиленовых и метильных групп. Валентные скелетные колебания связи $\text{C}-\text{C}$ в ароматических углеводородах подтверждаются полосами поглощения с частотой 1626–1598 см^{-1} .

В четвертой главе представлена блок-схема получения сульфированного реагента и модифицирования лигносульфонатного сырья сульфированным реагентом, изучена структура и свойства модифицированных лигносульфонатных реагентов физико-химическими методами анализа.

По результатам проведенных исследований разработана блок-схема получения сульфированных реагентов на основе смеси нефтяных остатков

сульфированием отработанной серной кислотой с последующей нейтрализацией полученного продукта и применением в качестве модифицирующего агента для лигносульфонатного бурового реагента (Рисунок 6).

Полученным сульфированным реагентом осуществили модифицирование лигносульфонатного сырья с целью получения порошкообразного водорастворимого компонента для глинистого бурового раствора.

Использовали лигносульфонатное сырье нейтрально-сульфитного способа варки с содержанием основного компонента, лигносульфоната – 50% мас.

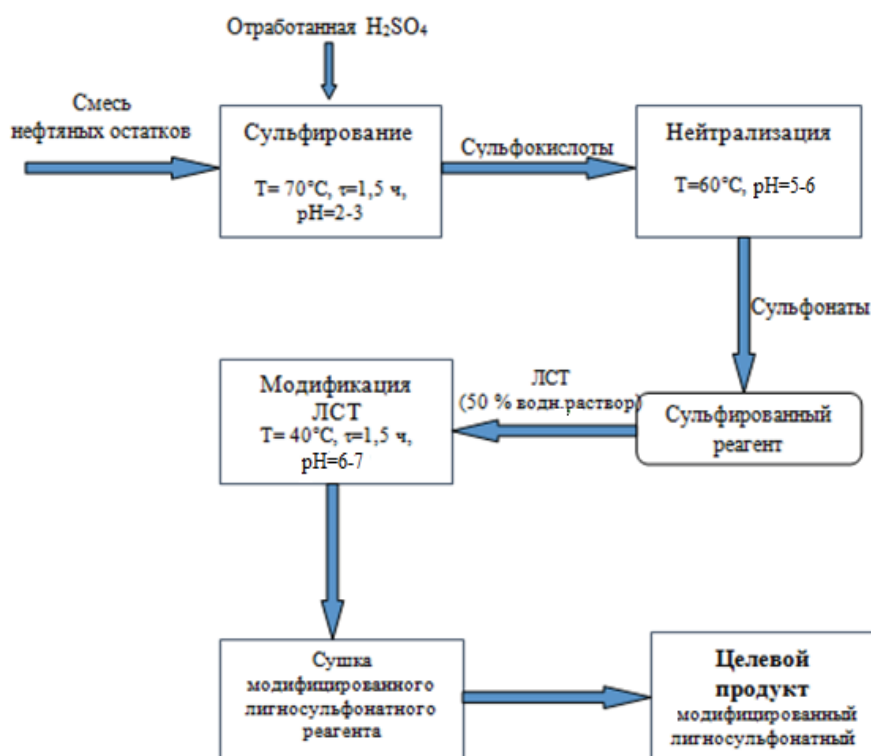


Рисунок 6 – Блок-схема получения сульфированного реагента и модифицированного лигносульфоната

Экспериментально осуществлялось смешивание смеси нефтяных остатков и отработанной серной кислоты при температуре 70 °С в течение 1,5 ч. В результате получалась жидкая вязкая фаза темно-коричневого цвета. Затем полученную реакцию смесь нейтрализовали 35% раствором гидроксида натрия до pH 5–6. Полученная реакция смесь самопроизвольно разделялась на два слоя: нижний – сульфированный реагент и верхний – смесь незначительного количества кристаллической соли сульфата натрия,

непрореагировавшая отработанная серная кислота и вода, выделившаяся в ходе реакции сульфирования.

Сульфированный реагент отделялся, выпаривался, высушивался и добавлялся в раствор: лигносульфонатный полимер – 96 г в виде 50% водного раствора и сульфированный реагент – 4 г. Процесс продолжается 1,5 ч при температуре 40 °С. Готовую массу высушивали до порошкообразного состояния.

Значительная часть сульфонатных, фенольногидроксильных групп образуется в процессе модифицирования, что подтверждено ИК-спектральным анализом модифицированного лигносульфоната (Рисунок 7).

Широкая полоса поглощения при 3421–3393, 1119 см^{-1} характерна для гидроксильных групп в фенольных и карбоновых кислотах.

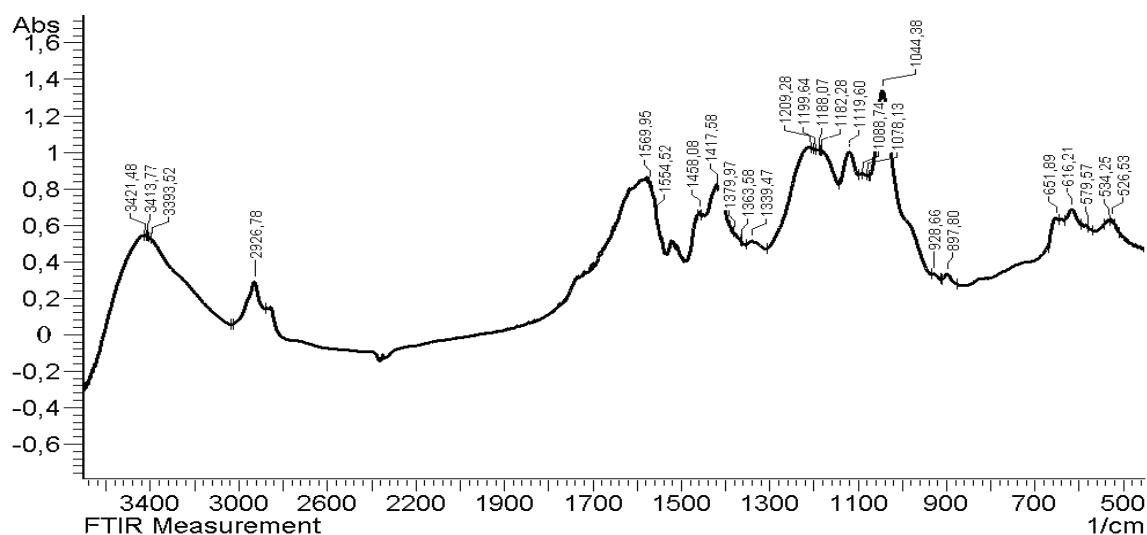


Рисунок 7 – ИК-спектр лигносульфоната, модифицированного сульфированным реагентом

Поглощение в областях 2926 см^{-1} свидетельствует о наличии структурных фрагментов вида $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$. Поглощение при 1504 см^{-1} характеризует замещенное ароматическое кольцо лигнина. В областях 1569 см^{-1} проявляются колебания $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца. Структурные элементы сульфонатных групп обнаруживаются при 1417 см^{-1} , 1209–1182 см^{-1} . Полоса поглощения с частотой 1044 см^{-1} указывает на наличие простой эфирной связи $\text{C}-\text{O}$, полоса с частотой 651–616 см^{-1} – на связи $\text{C}-\text{S}$, 534–517 см^{-1} – на связи $\text{S}-\text{S}$. Наличие сульфогрупп в макромолекуле лигнина придают водонерастворимому полимеру гидрофильные свойства.

Включение в неполярную ароматическую цепочку молекулы лигносульфонатов полярных групп, в число которых входят сульфоновые, карбонильные, карбоксильные, алифатические и фенольные гидроксигруппы, обуславливает проявление поверхностно-активных свойств.

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ различной концентрации определялось на границе «раствор ПАВ – неполярная жидкость».

На рисунке 8 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ различной концентрации на границе с очищенным керосином.

Из рисунка видно, что межфазное натяжение водного раствора сульфированного реагента при концентрации от 0,1 до 1,0 % меняется значительно, уменьшаясь от 38,0 до 23,0 мН/м.

Полученные данные показывают, что при определении показателя поверхностного натяжения все исследуемые образцы активно снижают поверхностное натяжение относительно показателя поверхностного натяжения на границе керосин-вода 45,7 мН/м (при 20 °С) уже при введении 0,1% добавки.

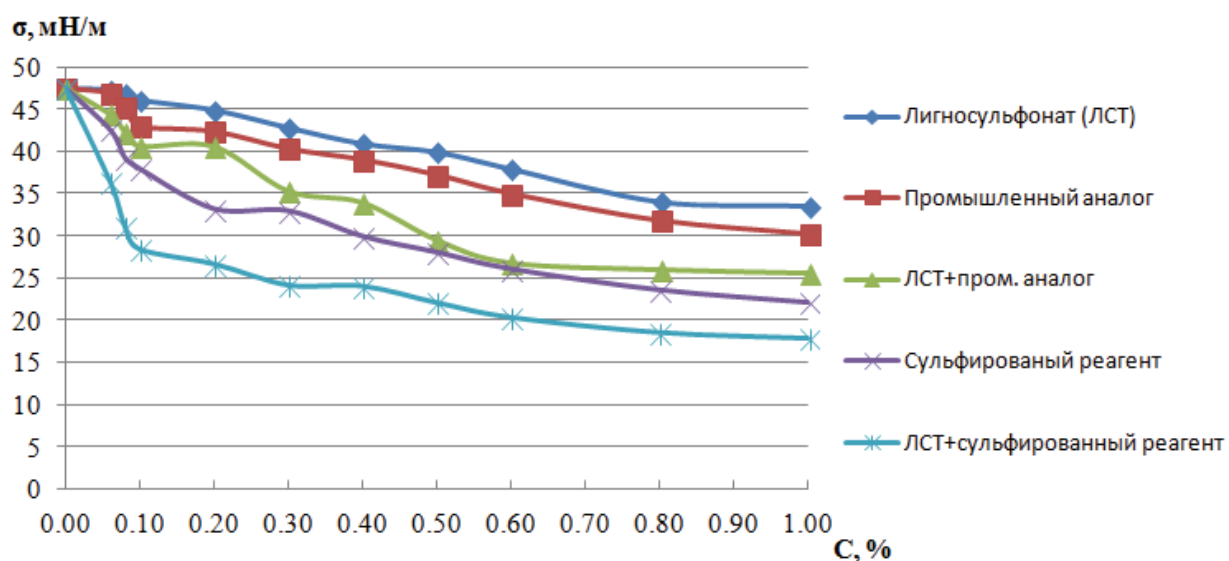


Рисунок 8 – Изотермы поверхностного натяжения исследуемых водных растворов на границе жидкость/жидкость

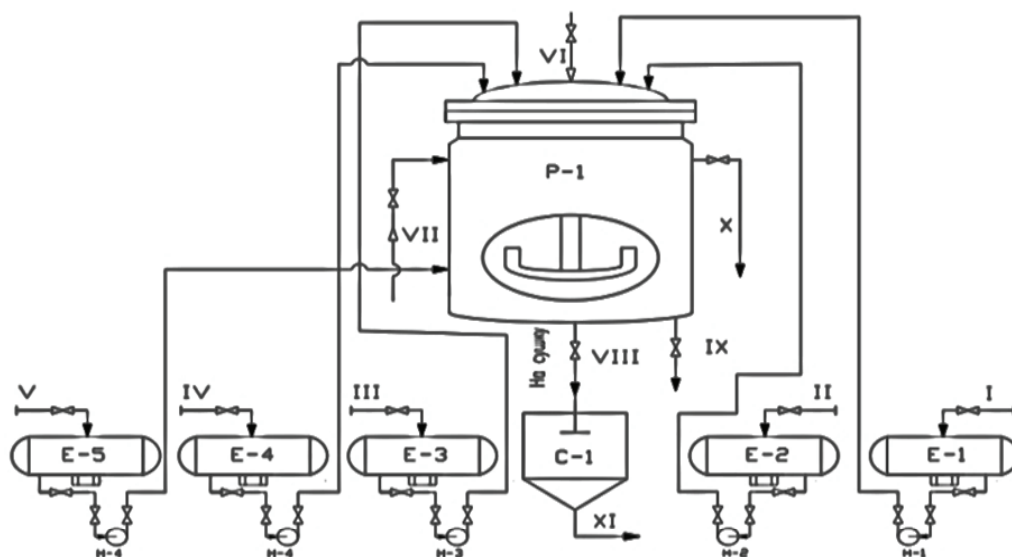
Однако наиболее эффективное снижение показателя поверхностного натяжения с увеличением концентрации достигается при введении лигносульфоната, модифицированного сульфированным реагентом, и составляет 18,0 мН/м при концентрации 1,0%, относительно лигносульфоната, модифицированного сульфированным асфальтом (промышленным аналогом) – 25,0 мН/м.

Исследование полимолекулярных свойств лигносульфоната натрия и модифицированных реагентов на его основе проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Наибольшим значением среднемассовой молекулярной массы обладает опытный реагент, модифицированный сульфированным реагентом – 44 кДа, а наименьшим – образец лигносульфонатного сырья (нейтрально-сульфитной варки) ЛСТ – 30 кДа. Полидисперсность лигносульфонатов не стабильная, что доказывается молекулярно-массовым распределением фракций при исследовании образцов хроматографическими методами.

Распределение частиц по размерам в водных растворах ЛС-На изучено методом лазерной дифракции. В экспериментальных образцах исходного лигносульфоната различных способов варки средний диаметр частиц составляет 0,3 мкм, а в целом – не более 0,6 мкм. В модифицированных образцах лигносульфонатных реагентов среднее распределение частиц по размерам равно 0,6 мкм. Размер частиц исходных лигносульфонатов значительно меньше модифицированных образцов. Полученные данные свидетельствуют о том, что размер основной массы макромолекул лигносульфонатов натрия не превышает 0,6 мкм. Присутствие некоторого количества частиц с размером до 0,8 мкм косвенно указывает на их ассоциативную природу. Можно предположить, что образование ассоциатов обусловлено водородными связями и гидрофобными взаимодействиями макромолекул.

В пятой главе приведена принципиальная технологическая схема процесса получения сульфированного реагента на основе смеси нефтяных остатков и отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами с последующим модифицированием лигносульфонатного сырья (Рисунок 9). Сырьевые емкости снабжены электрообогревом. Смесь нефтяных остатков из емкости *E-1* поступает на прием насоса *H-1* и далее в реактор *P-1* для проведения реакции сульфирования. Температуру реакционной массы доводят до 70 °С при постоянном перемешивании. При данной температуре выдерживают массу в течение 90 мин. Затем в сырьевую емкость *E-2* загружают 35% раствор щелочи, откуда насосом *H-2* осуществляется подача в реактор *P-1* для нейтрализации образующегося сульфированного реагента. Существует возможность отвода конденсата из реактора, а также вывода воды в градирню. Готовый сульфированный продукт направляется на участок сушки для получения реагента порошкообразного вида.



*P-1 – реактор с мешалкой и паровой рубашкой; E-1-5 – сырьевые емкости; H-1-5 – насосы;
C-1 – распылительная сушилка*

Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема процесса получения сульфированного реагента на основе смеси нефтяных остатков с последующим модифицированием лигносульфоната

Модифицирование лигносульфоната натрия, полученным сульфированным реагентом, проводится путем перекачки лигносульфоната натрия из емкости *E-3* насосом *H-3* в реактор *P-1* с последующей выдержкой при температуре 40 °С в течение 90 мин. Далее полученный модифицированный лигносульфонатный реагент направляется на участок сушки в сушилку *C-1* для получения реагента порошкообразного вида с последующей фасовкой. Разработанная принципиальная технологическая схема позволяет получить водорастворимый экспериментальный сульфированный реагент (содержание растворимого в воде вещества – не менее 90% без экстремальных рабочих параметров).

Приведены результаты исследования влияния модифицированных лигносульфонатных буровых реагентов на свойства буровой промывочной жидкости (Таблица 2).

Для характеристики свойств бурового раствора использовали: плотность, условную вязкость (УВ), пластическую вязкость (η), показатель фильтрации (ПФ), предельное динамическое напряжение сдвига (ДНС), статистическое напряжение сдвига (СНС) через 1 и 10 мин. Эксперимент проводили при 20 ± 2 °С.

Таблица 2 – Влияние модифицированного лигносульфонатного реагента на технологические параметры глинистых буровых растворов

№	Состав бурового раствора	ρ , кг/м ³	УВ, с	ПФ, см ³ /30 мин	η , мПа	ДНС, дПа	СНС, дПа		рН
							1 мин	10 мин	
1	ИГР (исходный глинистый раствор)	1080	64	18,0	16	68	50	64	8,9
2	ИГР + 1 % ЛСТ	1080	52	18,0	9	81	48	81	8,8
3	ИГР + 1 % сульф. реагент	1070	28	15,0	6	20	15	18	7,8
4	ИГР + 0,5 % (ЛСТ + сульф.реагент)	1080	37	15,4	12	37	22	28	9,0
5	ИГР + 1,0 % (ЛСТ + сульф.реагент)	1080	30	13,1	10	22	16	20	9,1
6	ИГР + 2,0 % (ЛСТ + сульф.реагент)	1070	33	14,0	11	23	20	25	9,1
7	ИГР + 1,0 % (ЛСТ + пром. аналог)	1070	46	16,0	9	90	46	52	9,0
8	ИГР + 1,0 % ФХЛС-М	1080	33	15,2	17	23	19	23	8,9

Наибольшая эффективность регулирования основных технологических параметров бурового глинистого раствора достигается введением 1% добавки лигносульфоната, модифицированного полученным сульфированным реагентом, который снижает условную вязкость с 64 до 30 с; показатель фильтрации с 18,0 до 13,1 см³ за 30 мин в отличие от лигносульфоната, модифицированного промышленным аналогом, снижающего УВ с 64 до 46 с, а ПФ – с 18,0 до 16,0 см³/30 мин.

Исследуемые реагенты модифицированного лигносульфоната 1–2 % мас. проявляют стабилизирующие свойства, изменяя показатели СНС глинистого раствора с 50/64 до 16/20 и 20/25 дПа. При количестве добавки 1–2 % мас. в глинистом растворе происходит и снижение динамического напряжения сдвига от 68 до 22–23 дПа.

Результаты исследований с использованием лигносульфонатов, модифицированных сульфированным реагентом, показали, что применение опытного образца в количестве 1–2 % мас. в глинистом растворе позволяет снизить условную вязкость с 64 до 30–33 с, при этом показатель фильтрации меняется с 18 до 13 см³/30 мин. Плотность глинистых растворов с добавлением модифицированных лигносульфонатных реагентов находится в пределах 1070–1080 кг/м³.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения сульфированного реагента на основе смеси нефтяных остатков с использованием в качестве сульфорирующего агента отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами; выявлены рабочие условия процесса: массовое соотношение $\text{CNO}:\text{H}_2\text{SO}_4(\text{отр.}) - 1:2$; $T - 70^\circ\text{C}$, время – 1,5 ч.
2. Установлено, что полученный сульфированный реагент отличается высоким содержанием растворимого в воде вещества – не менее 90%, и эффективно снижает поверхностное натяжение до 22–23 мН/м при введении 0,9–1,0 % мас.
3. Показано, что в результате воздействия отработанной серной кислоты на исходный образец смеси нефтяных остатков происходит изменение состава за счет новообразования сульфонатных групп при частоте 1133, 879 cm^{-1} в сульфированном реагенте.
4. Предложено использовать сульфированный реагент для модифицирования лигносульфоната с целью получения компонента глинистого бурового раствора: время – 1,5 ч, $T - 40^\circ\text{C}$. Полученный модифицированный реагент характеризуется коэффициентом полидисперсности 1,78, молекулярно-массовым распределением 42–44 кДа и увеличением интенсивности полос поглощения сульфонатных групп при частоте 1209–1182 cm^{-1} .
5. Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения сульфированного реагента на основе нефтяных остатков с последующим модифицированием лигносульфоната натрия.
6. Доказано эффективное влияние модифицированного лигносульфонатного реагента на основные технологические параметры глинистых буровых растворов; модифицированный буровой реагент в составе промывочной жидкости снижает условную вязкость глинистого раствора с 64 до 30 с и показатель фильтрации с 18 до 13 $\text{cm}^3/30$ мин.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 25 научных трудах, в том числе:

3 статьи в рецензируемом журнале, включенном в базы данных Scopus и Web of Science:

1. Badikova, A.D. Complex technological solution for recycling of spent sulfuric acid from alkylation of isobutene by olefins / A.D. Badikova, F.Kh. Kudasheva, M.A.

Tsadkin, E.S. Mortikov, R.A. Yalalova // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.– 2017.– V.52, №1.– Pp.29-37.

2. Бадикова, А.Д. Возможности спектральных методов анализа для изучения состава нефтешламов / А.Д. Бадикова, Ф.Х. Кудашева, Р.А. Ялалова, А.В. Рулло, С.Р. Сахибгареев // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология.– 2017.– Т.7, №2.– С.33-37.
3. Badikova, A.D. Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents / A.D. Badikova, I.N. Kulyashova, F.Kh. Kudasheva, M.A. Tsadkin, E.S. Mortikov, R.A. Yalalova // Chemistry and Technology of Fuels and Oils.– 2017.– V.52, №6.– Pp.656-662.

2 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ и входящих в международную базу Chemical Abstracts:

4. Бадикова, А.Д. Оценка распределения частиц по размерам в лигносульфонатном сырье и буровых реагентах на его основе методом лазерной дифракции / А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Ф.Х. Кудашева, Р.А. Ялалова, С.Р. Кашаева // Башкирский химический журнал.– 2015.– Т.22, №2.– С.69-73.
5. Федина, Р.А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, Е.А. Удалова, И.Н. Куляшова, Д.А. Дубовцев // Башкирский химический журнал.– 2019.– Т.26, №1.– С.62-69.

монография:

6. Бадикова, А.Д. Совершенствование процесса получения хромлигносульфонатных буровых реагентов / А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, Р.А. Ялалова, Ф.Х. Кудашева.– Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. – 108 с.

2 патента РФ:

7. Патент №2688694 РФ, МПК C07 303/06 (2019.02). Способ получения сульфонов / А.Д. Бадикова, Р.А. Федина, А.Г. Мустафин, А.В. Сидельников. –№ 2018141519; заявл. 26.11.2018; опубл. 22.05.2019, Бюл. № 15. – Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО УГНТУ.– 6 с.
8. Патент №2708428 РФ, МПК C09K 8/035 (2019.08). Способ получения бурового реагента для глинистых растворов / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, С.Р. Сахибгареев. – № 2018146926; заявл. 26.12.2018; опубл. 06.12.2019, Бюл. № 34. – Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО УГНТУ.– 6 с.

в материалах конференций:

9. Бадикова, А.Д. Исследование термостабильности модифицированного бурового реагента на основе нейтрально-сульфитного щелока / А.Д. Бадикова, Р.А. Ялалова, И.Н. Куляшова // VIII Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники-2015».– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015.– С.62-64.

10. Бадикова, А.Д. Определение размеров частиц в лигносульфонатном сырье и модифицированных буровых реагентах методом лазерной дифракции / А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Р.А. Ялалова, В.Ф. Ташбулатова, С.Р. Сахибгареев // VI Междунар. научно-практ. конф. «Практические аспекты нефтепромысловой химии».– Уфа: Изд-во БашНИПИнефть, 2016.– С.122-124.
11. Бадикова, А.Д. Возможности модификации лигносульфонатного сырья с получением буровых реагентов / А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Г.А. Тептерева, Р.А. Ялалова, В.Ф. Ташбулатова // XXX Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии Реактив-2016».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2016.– С.188-189.
12. Ялалова, Р.А. Нейтрально-сульфитные лигносульфонаты как новый источник сырья для получения термостойких буровых реагентов / Р.А. Ялалова, А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, В.Ф. Ташбулатова, С.Р. Сахибгареев, И.С. Хакимова // Междунар. молодежная науч. конф. «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса».– Уфа: РИЦ БашГУ, 2016.– С.153-155.
13. Сахибгареев, С.Р. Потенциометрическое исследование модифицированных лигносульфонатных реагентов / С.Р. Сахибгареев, Д.А. Стеценко, Р.А. Федина, Р.А. Хрипунова, А.Д. Бадикова // IV Всерос. молодежная конф. «Достижения молодых ученых: химические науки».– Уфа: РИЦ БашГУ, 2018.– С. 292-294.
14. Бадикова, А.Д. Определение молекулярной массы лигносульфонатных буровых реагентов методом гель-хроматографии / А.Д. Бадикова, Р.А. Федина, Р.А. Хрипунова, С.Р. Сахибгареев, Д.А. Стеценко // VIII Междунар. научно-практ. конф. «Практические аспекты нефтепромысловой химии».– Уфа: Изд-во БашНИПИнефть, 2018.– С.168-170.
15. Федина, Р.А. Разработка способа получения сульфированного продукта на основе отходов нефтепереработки / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, Г.М. Казбулатова, Р.А. Хрипунова, С.Р. Сахибгареев // V Междунар. молодежная научно-практ. школа-конференция «Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения».– Уфа: РИЦ БашГУ, 2018.– С.28-31.
16. Бадикова, А.Д. Получение сульфированного реагента на основе тяжелых нефтяных остатков / А.Д. Бадикова, Р.А. Федина, И.Н. Куляшова, Р.А. Хрипунова, С.Р. Сахибгареев // Междунар. науч. конф. «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза».– Уфа: Изд-во «Реактив», 2018.– С. 152-153.
17. Федина, Р.А. Гель-хроматографическое определение молекулярной массы модифицированных лигносульфонатных буровых реагентов / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, С.Р. Сахибгареев, Р.А. Хрипунова // Российская научно-практ. конф. с международным участием «Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы».– Уфа: Изд-во Фонда поддержки и развития науки РБ, 2018.– С. 89-91.

18. Федина, Р.А. Сульфированная добавка для глинистых буровых растворов / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, Р.А. Хрипунова, С.Р. Сахибгареев // Междунар. молодежная науч. конф. «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С.39-40.
19. Федина, Р.А. Пенообразующие свойства сульфированных реагентов / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, Р.А. Хрипунова, С.Р. Сахибгареев // Междунар. молодежная науч. конф. «Наукоемкие технологии в решении проблем нефтегазового комплекса». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С.206-208.
20. Федина, Р.А. Сульфированный продукт на основе тяжелых нефтяных остатков / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, А.Г. Мустафин, Д.А. Дубовцев, Р.Р. Шамсутдинова // IV Междунар. конф. «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии». – Казань: РИЦ «Школа», 2019. – С.75-77.
21. Федина, Р.А. Исследование состава сульфированной добавки ИК-спектрометрическим методом анализа / Р.А. Федина, Р.Р. Шамсутдинова, А.Д. Бадикова, Д.А. Дубовцев // VIII Междунар. научно-практ. конф. «Практические аспекты нефтепромысловой химии». – Уфа: Изд-во БашНИПИнефть, 2019. – С.135-137.
22. Федина, Р.А. Определение межфазного натяжения сульфированного реагента / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Д.А. Дубовцев // Междунар. науч. конф. «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии». – Сумгаит: РИЦ СГУ, 2019. – С.253-254.
23. Федина, Р.А. Определение группового углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, И.Н. Куляшова, Д.А. Дубовцев, Р.Р. Фаткуллин // Всерос. научно-практ. конф. «Современные тенденции развития химической технологии, промышленной экологии и техносферной безопасности». – Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – С.275-276.
24. Федина, Р.А. Определение коэффициента набухания глинопорошка в присутствии сульфированного реагента / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова, Д.А. Дубовцев, И.Н. Куляшова, Р.Р. Фаткуллин // Всероссийская научно-практ. конф. с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика». – Пермь: Изд-во ПНИПУ, 2020. – С.183-185.
25. Федина, Р.А. Использование пакета прикладных программ «STATISTICA» для оптимизации технологии получения сульфированного реагента / Р.А. Федина, А.Д. Бадикова // X Междунар. научно-практ. конф. «Практические аспекты нефтепромысловой химии». – Уфа: Изд-во БашНИПИнефть, 2020. – С.95-96.