

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И ТОПЛИВА»**

**КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И ПЛАСТМАСС имени Т.Р.АБДУРАШИДОВА»**

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**“РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ПОРОШКООБРАЗНЫХ ГОССИПОЛОВЫХ СМОЛ ДЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
БУРОВЫХ РЕАГЕНТОВ”**

Студент группы № 25-14

Негматов Жахонгир Носиржон ўғли

Руководители:

**Заведующий кафедрой “Технология
высокомолекулярных соединений
и пластмасс ” д.т.н., доцент
Э.У.Тешабаева**

**Заведующий лаборатории
“Механохимическая технология
композитов и буровых растворов”
ГУП “Фан ва тараккиёт” ТашГТУ
д.т.н., профессор
К.С.Негматова**

Ташкент – 2018

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И ТОПЛИВА»
КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И ПЛАСТМАСС имени Т.Р.АБДУРАШИДОВА»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой

_____ доц.Тешабаева Э.У.

«_____» _____ 2018 г.

ЗАДАНИЕ

по выпускной квалификационной работе

Студент (Ф.И.О.): Негматов Жахонгир Носиржон ўғли

1. Тема выпускной квалификационной работы: Разработка составов и технологии получения модифицированных водорастворимых порошкообразных госсиполовых смол для производства композиционных полимерных буровых реагентов

Утверждено на основании приказа института _____

2. Срок сдачи выполняемой выпускной квалификационной работы _____

3. Материалы для выпускной квалификационной работы: производственные материалы, литература, данные интернета

4. Содержание расчетной части: содержание, введение, технологический процесс, характеристика сырьевых материалов, методы измерения, использование отходов производства, технико-экономические расчеты, список использованных литератур

5. Число и перечень чертежей 4

6. Руководители выпускной квалификационной работы Э.У.Тешабаева - заведующий кафедрой “Технология высокомолекулярных соединений и пластмасс” д.т.н., доцент; К.С.Негматова -заведующий лаборатории “Механохимическая технология композитов и буровых растворов” ГУП “Фан ва тараккиёт” ТГТУ д.т.н., профессор

(подпись, фамилия, имя, отчество, занимаемая должность)

7. Принял к выполнению работы «_____» _____ 2018 г.

8. Исполнитель выпускной квалификационной работы _____

(подпись)

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

**ФАКУЛЬТЕТ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ И ТОПЛИВА»**

**КАФЕДРА «ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ И ПЛАСТМАСС»**

Тема выпускной квалификационной работы: Разработка составов и технологии получения модифицированных водорастворимых порошкообразных госсиполовых смол для производства композиционных полимерных буровых реагентов

ПО ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
расчетно-пояснительная записка

Заведующий кафедры _____ **доц.Тешабаева Э.У.**
(подпись, Ф.И.О., занимаемая должность)

Руководитель выпускной работы _____
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Консультанты по частям:

Технологическая _____
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Экономическая _____
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Охрана труда и гражданская защита _____
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Автоматизация _____
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Экология _____
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Исполнитель выпускной квалификационной работы _____ **Негматов Ж.Н.**
(подпись, Ф.И.О., степень, занимаемая должность)

Ташкент-2018 год

РЕФЕРАТ

Данная выпускная квалификационная работа состоит из 96 стр., 17 рис., 25 таблиц, 60 использованных литератур.

Ключевые слова. Госсиполовая смола, ингредиенты, рецептура, композиция, технология, свойства, использование, омыление, отвердитель, реагент, производство, температура, время, гидролизный лигнин, герметизирующий мастик.

Объект исследования. Явились госсиполовая смола, каустическая и кальцинированная сода, алюмак и некоторые отходы химических производств.

Целью данного исследования является разработка составов и технологии получения модифицированных водорастворимых порошкообразных госсиполовых смол в качестве поверхностно-активного вещества и их использовании в производстве композиционных полимерных реагентов и буровых растворов на их основе.

Методы исследования. Физико-химические, механические, инфракрасноспектроскопия, эксплуатационные свойства определялись согласно соответствующих действующих ГОСТов.

Полученные результаты. Разработаны рецептуры для получения композиционных химических реагентов с использованием госсиполовой смолы и некоторых ингредиентов из местных сырьевых ресурсов. Разработана технологическая линия для получения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол, которая состоит из ёмкостей для жидких и бочков для сыпучих ингредиентов, двух червячных машин для проведения процесса порошкообразования и упаковочной линии. Разработана конструкция для приёма госсиполовой смолы и изготовлен образец ёмкости для госсиполовой смолы. Изготовлено приспособление для равномерной подачи ингредиентов для смешения и модификации госсиполовой смолы. Проведены пробные пуско-наладочные работы по получению порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы. Определены области её применения, в частности в производстве композиционных химических реагентов.

Рекомендации по внедрению. Рекомендуются применять при бурении нефтегазовых скважин в качестве химических реагентов для буровых растворов.

Область применения. Результаты разработок применяются при бурении нефтегазовых скважин.

Экономическая эффективность. Предварительными технико-экономическими расчетами установлено, что использование разработанной порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы при бурении одной нефтегазовой скважины составляет более одного миллиарда сумов.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ГОССИПОЛОВОЙ СМОЛЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЁ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	10
1.1 Вторичные продукты переработки семян хлопчатника –госсипол и госсиполовая смола.....	10
1.2 Структура и свойств госсиполовой смолы отхода масложирового производства.....	19
1.3 О возможности использования госсиполовой смолы в различных отраслях промышленности.....	24
2 ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЯЗКО-ТЕКУЧИХ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ ГОССИПОЛОВЫХ СМОЛ.....	38
2.1 Изучение и выбор ингредиентов для получения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол (КПГС)	38
2.2 Методика получения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол	46
2.3 Методики исследований физико-химических свойств вязко-текучих и порошкообразных госсиполовых смол.....	48
3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ГОССИПОЛОВЫХ СМОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ.....	53
3.1 Разработка эффективных составов водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол....	53
3.2 Исследование о возможности использования разработанных водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол в производстве композиционных химических реагентов для буровых растворов, применяемых при бурении нефтегазовых скважин.....	63

4	РАЗРАБОТКА НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОРГАНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГОССИПОЛОВЫХ СМОЛ-КПГС	65
4.1	Разработка научно-методических принципов получения водорастворимых порошковых модифицированных госсиполовых смол.....	65
4.2	Разработка технологии получения водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол...	69
4.3	Организации производства водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов на их основе.....	70
4.4	Разработка технологического регламента на производства порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов на их основе и стандарт предприятие (технические условия) на них..	73
4.5	Организации выпуска опытной партии новых порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов на их основе.....	77
4.6	Расчет технико-экономической эффективности от применения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол в производстве композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе, используемых при бурении нефтегазовых скважин.....	81
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	86

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ПАА	–	полиакриламид;
КПГС		Композиционная порошкообразная госсиполовая смола
КМЦ	–	карбоксиметилцеллюлоза;
К – 4	–	катионит К-4;
К – 9	–	катионит К-9;
ГИПАН	–	гидролизованный полиакрилонитрил;
ССБ	–	сульфидно-спиртовая бражка;
КССБ	–	калиевая сульфидно-спиртовая бражка;
УЩР	–	углещелочной раствор;
М – 14	–	эмульгатор;
NaOH	–	каустическая сода;
Na₂CO₃	–	кальцинированная сода;
CaCO₃	–	мелкодисперсный мел;
CaO	–	оксид кальция;
КПГС – 1	–	Порошкообразная водорастворимая модифицированная госсиполовая смола -1;
КПГС – 2	–	Порошкообразная водорастворимая модифицированная госсиполовая смола -2;
КПГС – 3	–	Порошкообразная водорастворимая модифицированная госсиполовая смола -3;

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Узбекистане ежегодно заготавливается более 3,5 млн. тонн хлопка сырца. Из них около 30% составляют семена, которые перерабатываются в масложиркомбинатах и вырабатывается хлопковое масло. В процессе производства хлопкового масла образуется соапсток и госсиполовая смола.

В Узбекистане на сегодняшний день функционирует порядка 23 масложиркомбинатов, на пятерых из них как конечный продукт образуется госсиполовая смола в количестве 50 тыс. тонн ежегодно в виде густой вязкотекучей массы, которая является отходом производства и не находит должного эффективного использования.

Предлагаемая дипломная работа предусматривает эффективное использование вязкотекучей нерастворимой в воде госсиполовой смолы в различных отраслях промышленного производства путем перевода её в порошкообразное водорастворимое состояние, непосредственно в масложиркомбинатах, где вырабатывается госсиполовая смола.

В области использования госсиполовой смолы работали многие ученые как в Республике Узбекистан, так и за рубежом и достигли определенных результатов. В частности ими установлены возможность использования госсиполовой смолы для получения ионитов, покрытий и герметизирующих составов, мастик, шпаклевок, лаков, огнезащитных составов, антисептиков, смазок – охлаждающих жидкостей. В дорожном строительстве в качестве крепителя гравийно-песчаных смесей, песков и иных сыпучих грунтов, в литейном производстве в качестве связующего.

Необходимо отметить, что результаты этих исследований до настоящего времени не нашли широкого производственного применения и остаются в рамках лабораторных исследований. Причиной этого является то, что госсиполовая смола представляет собой вязкотекучую массу и ее транспортировка связана с большими затруднениями.

Преимущество предлагаемой технологии перед схожими технологиями и методами заключается в том, что по разработанной технологии госсиполовая смола с использованием определенных ингредиентов на основе местного сырья превращается в порошкообразное состояние, непосредственно в масложиркомбинатах путем ее подачи и переработки в специальном реакторе, вмонтированном на линии выгрузки госсиполовой смолы. В этом реакторе осуществляется ее модификация различными ингредиентами, с соблюдением ранее установленных в лабораторных условиях технологических режимов до получения порошкообразной госсиполовой композиции. Полученная композиция будет, затариваться в полиэтиленовые мешки, и передаваться в склад готовой продукции. Следует отметить, что, при этом отпадает ее транспортирование на большие расстояния в вязкотекучем состоянии до потребителей различных отраслей промышленности, создающие большие затруднения при их транспортировке и их использовании.

Необходимо отметить, что рецептуры порошкообразной водорастворимой госсиполовой смолы разработаны впервые по итогам, полученным нами, и не имеют аналогов в мировой практике. Разработанная порошкообразная водорастворимая госсиполовая смола может успешно применяться для защиты от коррозий оборудования и трубопроводов химической, нефтегазовой промышленности. Было экспериментально установлено, что поверхности металлические части оборудования, соприкасающиеся с агрессивной средой и трубопроводов покрываются госсиполовой композицией толщиной от 0,5 до 2 и более миллиметров в зависимости от условий их эксплуатации, что значительно увеличивает срок службы частей оборудования.

Кроме этого, разработанная модифицированная госсиполовая смола может использоваться в приготовлении буровых растворов при бурении нефтегазовых скважин. Было установлено, что обработанные модифицированной госсиполовой смолой стандартные буровые растворы на основе таких реагентов, как ГИПАН, К-4, УЦР, ССБ, и другие, показали более высокую степень стабилизации. Использование модифицированной госсиполовой смолы в буровых растворах может значительно улучшить процесс бурения, сократить расходы на химические реагенты, уменьшить риск осложнений в скважине.

Таким образом, переработка госсиполовой смолы в композиционное твердое или порошкообразное состояние и расширения ее области применения в различных отраслях промышленности является задачей сегодняшнего дня, на решение которой направлена данная работа.

В связи с этим целью настоящей дипломной работы является разработка технологии переработки вязкотекучей госсиполовой смолы в порошкообразную водорастворимую форму для применения в различных отраслях промышленности.

Для достижения данной цели необходимо решать следующие задачи:

1. Проведение анализа современного состояния госсиполовой смолы и перспективы ее использования в различных отраслях промышленности;
2. Обоснование выбора и методики исследований физико-химических свойств вязкотекучей госсиполовой смолы;
3. Разработка эффективных составов водорастворимой модифицированной порошкообразной госсиполовой смолы;
4. Разработка методических принципов и технологии получения водорастворимой порошкообразной модифицированной госсиполовой смолы;
5. Разработка технико-экономической эффективности от применения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол в производстве композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе, используемых при бурении нефтегазовых скважин.

I. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГОССИПОЛОВОЙ СМОЛЫ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

1.1 Вторичные продукты переработки семян хлопчатника – госсипол и госсиполовая смола

В производствах хлопкового масла и жирных кислот в зависимости от технологической схемы и способ выделения основных продуктов и отходов.

Рафинация представляет собой процесс очистки жиров и масел от сопутствующих им примесей. Обработка жиров растворами-щелочи – один из наиболее распространенных методов; в результате образуются нерастворимые в нейтральном жире соли, мыла, водные растворы которых вследствие большей плотности легко отделяются от жира. Таковую мыльную массу называют соапстоком. Образующиеся мыла, обладая высокой стабилизирующей и абсорбционной способностью и абсорбционной способностью, увлекают из жира значительную часть примесей: фосфатидов, белков, слизей, красящих веществ и других, причем растворы щелочей разрушают красящие вещества.

Таким образом, соапсток экстракционных хлопковых масел содержит нейтральный жир, жирные кислоты, госсипол и продукты его превращения, в частности продукты окисления кислородом воздуха, взаимодействия с белками, фосфатидами и жирными кислотами. Отходы прессовых масел имеют до 0,6% госсипола. Именно госсипол и продукты его превращения затрудняют использование соапстока в мыловаренной промышленности.

Хлопковый соапсток по ТУ-18-38-70 должен иметь следующие показатели: цвет от темно-коричневого до темно-желтого с сероватым оттенком, консистенция при 20⁰С от жидкой до мазеобразной; массовая доля общего жира в масле соапстока не менее 35%, массовая доля общих жирных кислот и нежирных веществ в массе соапстока не менее 30%.

Часть вырабатываемого соапстока осветляется путем разложения жиров с последующей дистилляцией полученных сырых жирных кислот [1]. Несмотря на принимаемые меры, в частности [2] сооружение дополнительных дистилляционных установок и поиск новых областей применения [3], пока используется не более половины образующихся масложировых отходов.[4]

Соапстоки, образующиеся при нейтрализации хлопковых масел и жиров, различаются по содержанию общего жира, соотношению нейтрального и связанного жира, наличию сопутствующих веществ. В частности, хлопковые соапстоки Ташкентский масложирового комбината содержит 40,8-61,2% общего жира, 16,2-22,4% нейтрального жира, 3,6-6,2% нежировых веществ, 9,0-30,6% влаги [5]. Средний состав жирных кислот соапстока: C₁₄-1,3%, C₁₆-42,8%, C₁₈-23,2%; средняя молекулярная масса [6].

По одной из технологии переработки соапсток доомыляется путем варки со щелочью, получается так называемый клей, который обрабатывают концентрированной серной кислотой, при этом выделяются бурые жирные

кислоты, содержащие госсипол. После промывки водой до нейтральной реакции получают сырые жирные кислоты (СЖК) с кислотным числом 180-200. Отстоявшуюся воду сливают, СЖК передают в приемник и затем в сушилку (70-80⁰С) т подогреватель (120-130⁰С), откуда их направляют в 9-секционный непрерывный дистиллятор, работающий под вакуумом, где температура повышается от секции до секции от 190 до 250⁰С.

Нагретые, в выносных секциях СЖК перегоняются с помощью барботажного пара. После охлаждения СЖК конденсируются и стекают в сборник. Легкокипящие кислоты и частично сконденсированные водяные пары из ловушки стекают в сборник, где после отстаивания от воды жирные кислоты выкачиваются насосом в сборник дистиллированных жирных кислот. Остатки из последней секции куба собираются в специальный приемник и направляются на переработку.

При периодическом способе дистилляции нагретые до 60-70⁰С жирные кислоты передаются из емкости в вакуум-сушильный аппарат, где нагреваются до 120⁰С и высушиваются. Затем их подают в дистилляционный куб, где поддерживается температура 220-230⁰С (остаточное давление не выше 10 мм рт. ст.) и вводится перегретый пар под давлением 1,2-1,3 атм. СЖК конденсируют, отделяют от воды и собирают в сборники. Неперегоняющуюся часть (смоляная масса, или гудрон) из куба переводят в сборник. При таком способе переработки соапстока достигается высокая степень дистилляции. Получаемый гудрон содержит меньше жирных кислот, но имеет вязкую консистенцию. Выход дистиллированных жирных кислот - 82-83% [7, 8].

При непрерывном способе дистилляции черные жирные кислоты пропускают последовательно на двух типах установок: в куб №1 непрерывного действия они подаются из подогревателя-осушителя, в куб №2 периодического действия загружается полу- гудрон, выходящий из куба №1. Во все секции куба № 1 при 130⁰С вводят насыщенный пар (1,2-1,5 атм.).

Сборник дистиллированных жирных кислот после заполнения отключают, и содержимое откачивают в специальную емкость. Гудрон удаляют, предварительно прекратив питание куба № 2 полугудроном. При отжиме температура в аппарате должна быть 230-235⁰С. Гудрон направляется в сборник (гудронник), при этом подача не отключается. Производительность сборника - 20-22 т дистиллированных жирных кислот в сутки. В качестве вторичного сырья образуется 4-8 т гудрона - госсиполовой смолы.

Дистилляция соапстока в «мягких» условиях (не выше 220-232⁰С) разработана в ВНИИЖ. Процесс проходит при непрерывной подпитке сырыми жирными кислотами, при этом содержание мыл после разложения соапсточных кислот не превышает 30% по массе. Образующаяся госсиполовая смола хорошо растворяется в бензине (уайт-спирит) и ацетоне, она характеризуется пониженной вязкостью.

Госсиполовые смолы, полученные при нарушении температурного режима и не растворимые в уайт-спирите, не находят применения,

необходимо подвергать их дополнительной обработке водой или известковым молоком или получать на их основе кальциевые и другие соли.

Дистиллированные жирные кислоты, свободные от госсипола, окрашены в белый или светло-желтый цвет. В состав дистиллированных жирных кислот из соапстока входят 70-75% ненасыщенных кислот C_{10} — C_{18} (преимущественно C_{16} - C_{18}) [9] со средней молекулярной массой. Смесь жирных кислот с кислотным числом 200-210 мг КОН включает лауриновую (0,43%), миристиновую (16,7%), пальмитиновую (55,3%), стеариновую (10,4%), олеиновую (17,25%) кислоты. Ежегодно только в Узбекистане вырабатывают примерно 59 тыс.т СЖК, 31 тыс.т дистиллированных жирных кислот (выход 7,50% из общего количества жирных кислот) и более 11 тыс.т госсиполовой смолы [10].

Разделение жирных кислот на фракции ведут несколькими методами. Широко применяется карбамидный метод, основанный на образовании комплексов. Чем меньше непредельность жирных кислот, тем легче образуются нерастворимые комплексы с мочевиной [11].

С помощью колоночной хроматографии на окиси алюминия изучены жирнокислотный и стеариновый состав хлопкового соапстока. Из неглицеридной части соапстока выделено 4 кристаллических вещества с $T_{пл}$ 62-63°C, 68-69°, 73-74° и 137-138°C, которые идентифицированы как пальмитиновая, стеариновая, арахидиновая кислоты и β -ситостерин. Из глицеридной части соапстока после омыления выделены методом газожидкостной хроматографии и идентифицированы миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая и арахидиновая кислоты. Установлено, что содержание неглицеридных жирных кислот в соапстоке достигает 4% [12].

Большинство масложировых предприятий Узбекистана, где перерабатывается хлопковый соапсток, не имеют локальной очистки сточных вод. Это ведет к загрязнению каналов, рек, водоемов. Поэтому на Андижанском и Каттакурганском масложирокомбинатах с 1980 г. ведутся работы по локальной очистке стоков цехов дистилляции жирных кислот по схеме: нейтрализация, обезжиривание, обесцвечивание.

При нейтрализации щелочных и кислых стоков выделяется жировая масса с числом омыления 80-92 мг КОН и общим содержанием жира 30-60% массы. Согласно ТУ 18 - 45—81, жировая масса должна быть от темного до темно-коричневого цвета, содержать жира не менее 40%; иметь число омыления не менее 85 мг КОН. В ее состав входят три насыщенные кислоты (до 14% массы миристиновая, до 16% пальмитиновая, до 18% стеариновая) и 9,12-октадекандиеновая (до 18% линолевая).

Вторичные продукты при физико-химических методах рафинации жиров и масел. У растительных масел окраска варьирует от коричнево-красной до бурой. Основную группу красящих веществ растительных масел составляют хлорофилл и каротиноиды, в хлопковом масле - также госсипол и его производные. Красящие вещества можно разделить на три группы: 1) находящиеся в жиросодержащих клетках и переходящие в масло в

неизменном виде; 2) изменяющие состав и окраску в процессе маслодобыывания; 3) образующиеся в процессе маслодобыывания под влиянием нагревания, влаги и т. д. Адсорбционная рафинация масел и жиров основана на свойстве активированных глин избирательно поглощать, удерживая на поверхности некоторые примеси, находящиеся в маслах.

Для адсорбционной рафинации хлопкового масла, идущего на гидрирование и приготовление саломаса, на Ташкентском масложиркомбинате используют активированные отбельные глины-алюмосиликаты и природные бентонитовые глины, которые проходят предварительную химическую обработку кислотами. При взаимодействии с кислотами растворяется некоторое количество кальция, магния, железа, алюминия и других элементов. Как следствие, возрастает пористость адсорбентов. Перед использованием отбельную глину промывают водой, сушат и измельчают. Отбеливающая способность активированной глины превосходит исходную в 2 раза и более. Хлопковое масло и активированную отбельную глину в количестве 0,5-1,5% массы масла помещают в аппарат с мешалкой, обогреваемый глухим паром, и тщательно перемешивают (20-30 мин., 30-95°C).

Очищенное хлопковое масло передается насосом на рамочные фильтрпрессы. Давление прессования не более 2,5-3, кг/см², температура 85-90°C. Фильтрпрессы периодически очищают, и отработавшие отбельные глины собирают в поддонах. Для уменьшения потери масла с отбельными глинами фильтрпресс перед чисткой продувают сжатым инертным газом. Масло собирают в приемник и возвращают на повторную щелочную рафинацию.

В отработанных отбельных глинах остается значительное количество жира (до 30%), поэтому предложено несколько способов дополнительного его извлечения.

Метод флотации. Отработанные отбельные глины обрабатываются горячим 5%-ным раствором соды в течение 3-4 ч. Затем в них добавляют 20%-ный раствор поваренной соли и перемешивают 30 мин. После отстаивания смеси (6-8 ч) образуются три слоя. Верхний слой, который состоит из жира, используется для технических целей, средний в виде раствора используется повторно, а нижний (обезжиренные отбельные глины) вывозится на свалку.

Экстракционный метод. Глины обрабатываются бензином или другим растворителем, а также горячей водой [13, 14].

Следует отметить, что на масложиркомбинатах Узбекистана, как правило, отработанные отбельные глины не обезжиривают и достаточно ценный продукт, вывозится на свалку. В зависимости от качества хлопкового масла и его назначения расходуются различные количества адсорбента, в среднем его норма составляет 1% массы отбеливаемых масел и жиров. Количество отработанных отбельных жирных глин в Узбекистане достигает 1,0 тыс.т в год.

К отходам масложирового производства относится и отработанный катализатор гидрирования растительных масел, животных жиров и жирных кислот. В производстве применяют катализатор двух типов: никелевый, осажденный на кизельгуре, и никель-медный, без носителя (невосстановленный) [15]. На производства 1 т гидрированных масел и жиров расходуется 0,2-2,4 кг никелевого катализатора, причем это зависит от качества исходного сырья и требуемых свойств гидрированного продукта; из этого количества образуется 30-50% отработанного катализатора, общее количество его достигает примерно 100 т в год; отработанный катализатор частично используется на предприятиях цветной металлургии.

Способы выделения госсипола из семян и масла. Масложировые предприятия Узбекистана осваивают комплексную переработку хлопковых семян по современной технологии, обеспечивающей полное выделение госсипола и его производных, красящих веществ, СЖК и сохранение природных свойств основных и вторичных продуктов. Это позволяет уменьшить производственные потери. Однако технология производства хлопкового масла по схеме форпрессование — экстракция имеет существенные недостатки. Мятые семена и жмых подвергаются температурному воздействию и чем выше температура, тем большая часть протеинов претерпевает денатурацию. Как следствие, значительно снижается кормовая ценность важного побочного продукта-шрота: при 100-105°C содержание аминокислот в нем падает до 66%, лизина - до 1,74, при 112-115°C - до 58,40 и 1,54, при 120-125°C - до 42,79 и 1,18%. Поэтому целесообразно применять прямую экстракцию хлопкового масла из мятых семян.

Предложен [14] следующий способ получения хлопкового масла. Семена хлопчатника, содержащие 6- 10% шелухи, перед измельчением увлажняются водой до 8,5-9,5% и выдерживаются при 15-35°C 2-4 ч для равномерного набухания ядра и госсиполовых железок, затем тщательно измельчаются. Полученная мятка дополнительно увлажняется до 10-12% и сушки: при 70-90°C до влажности 6,58%. Полученный материал гранулируется, после чего подвергается многоступенчатой экстракции углеводородным растворителем (например, гексаном) в изотермических условиях. При такой технологии получения хлопкового масла предотвращается связывание госсипола фосфатидами и аминокислотами и переход его в шрот. Как следствие, уменьшается степень изменения аминокислот.

Сырое хлопковое масло, полученное прессованием или экстракцией, имеет темную окраску и содержит примеси слизистого вещества органического и неорганического характера, существенно снижающие качество масла. К ним относятся госсипол и его производные, свободные жирные кислоты, красящие вещества, фосфатиды и др.

Ранее очистку сырого масла сводили к обычной щелочной рафинации, при которой были значительными потери основных и побочных продуктов, например, фосфатидов, токоферолов (витамин Е), а соапсток загрязнялся госсиполом и его производными. При получении хлопкового масла в результате тепловой и влажностной обработки семян основная масса госсипола и его производных переходит в форпрессовое масло, содержащее 1,5-2% «связанного» госсипола. Бензиновый экстракт содержит 0,6-0,8% «связанного» госсипола (в пересчете на масло). Предложено несколько способов получения чистого госсипола [16]. Мархлевский в 1899 г., выделив из черного хлопкового масла технический госсипол, подверг его очистке, обрабатывая эфирный раствор уксусной кислотой. Продукт взаимодействия госсипола с уксусной кислотой выпадал в осадок.

Ф. Е. Каррут и В. А. Уайтзерс предложили три метода извлечения госсипола непосредственно из ядра хлопковых семян [16]. Первый метод воспроизводит в принципе метод Л. Мархлевского. По второму методу эфирный экстракт хлопковых семян, содержащий госсипол, обрабатывают разбавленным водным раствором едкого натра, при этом натриевая соль госсипола переходит в водный раствор. Водный слой отделяют от эфирного, к водному слою во избежание окисления кислородом воздуха прибавляют гидросульфит натрия. При подкислении раствора выделяется госсипол.

Согласно третьему методу, к эфирному экстракту, содержащему госсипол, прибавляют анилин (5% по массе). Выпавший осадок анилинпроизводного госсипола отделяют, промывают эфиром, перекристаллизовывают из анилина и растворяют в спиртово-водном растворе едкого кали. Освобождающийся анилин отгоняют водным паром.

Извлекают госсипол также подкислением омыленной массы с последующей фильтрацией, при этом отделяются и жировые вещества [17]. Известны следующие методы промышленного и I полупромышленного извлечения госсипола: 1) обработка госсипола гидрофильными растворителями с последующей экстракцией освобожденных от госсипола веществ бензином; 2) максимальное растворение госсипола в форпрессовом масле и бензиновых мицеллах с последующим выделением его специфическими реагентами; 3) одновременная экстракция госсипола и масла бинарными растворителями и последующее извлечение госсипола аммиачными растворами; 4) экстракция госсипола полярными растворителями; 5) извлечение свободного госсипола гидрофильными растворителями из предварительно обезжиренной гексаном смеси; 6) извлечение госсипола из госсипотеиновых комплексов шрота специфическими реагентами; 7) выведение госсипола из масла гидратацией и последующее извлечение его ацетоном из гидрофузов.

Необходимо отметить, что химические превращения госсипола в ходе извлечения масла из хлопковых семян оказывают влияние на качество готовых продуктов, так как госсипол попадает в жмых, масло и соапсточные жиры. Однако применяемые методы, как правило, не позволяют получить

высококачественное рафинированное масло, соапсточные жиры требуемого качества, комплексно и полно использовать многие полезные вещества, содержащиеся в хлопковых семенах. Для получения высококачественных белковых концентратов в виде жмыхов и шротов, выработки масел, жирных кислот и других веществ необходим поиск методов переработки хлопковых семян с выделением госсипола из масла и мисцеллы перед их рафинацией.

Госсипол хорошо растворяется в масле, но практически нерастворим в ароматических углеводородах, применяемых для промышленного извлечения масла [18, 19, 20]. При экстракции сырого хлопкового лепестка бензином в обычных условиях в мисцеллу переходит около 10-12% свободного госсипола [16]. Предприняты попытки увеличить перевод госсипола в бензиновые мисцеллы [21, 22, 23]. При экстракции хлопковых семян гексаном или бензином количество госсипола, перешедшего в мисцеллу, зависит от скорости перемешивания реакционной смеси, толщины и влажности лепестка, гидромодуля и т. д. Выявлено [21, 24, 25] влияние природы щелочей на степень выведения госсипола из гексано-ацетоновых мисцелл растворами NH_4OH , натриевой солью тетраборной кислоты (буры), углекислого и едкого натрия. Максимальное выведение госсипола наблюдалось при использовании 2%-ного раствора едкого натрия. Разработан [26] метод выделения госсипола из масел и прессованных бензо-масляных мисцелл с помощью антралиновой кислоты. Разработан способ выделения госсипола из водно-ацетоновых экстрактов путем перевода его в бензо-ацетоновый раствор методом высаливания и последующего осаждения из раствора с помощью ацетона и воды [27].

Среди промышленных методов выделения госсипола заслуживает внимания боратный, предусматривающий обработку госсиполсодержащих масел растворами буры. Госсипол в водных растворах буры наиболее стоек к окислительным и другим изменениям по сравнению с водными растворами KOH , NaOH и Na_2CO_3 [28]. Первый вариант боратного метода выделения госсипола, по которому масло или мисцеллу обрабатывают водными растворами буры, содержащими едкий натр, предложен К. Цендлером и Т. Сешари [22]. При такой обработке бора сначала селективно взаимодействует с госсиполом, а затем со свободными жирными кислотами.

Очистку по этому методу осуществляют следующим образом: хлопковое масло смешивают ($20-75^\circ\text{C}$) с водным раствором натриевой соли тетраборной кислоты (0,5-1,5 мас. ч. буры на 100 мас. ч. масла), затем смесь промывают водой ($20-98^\circ\text{C}$) до полного удаления боратного комплекса из масла.

Согласно [29, 30], 1000 г масла смешивают (20 мин., 60°C) с водным раствором буры (10 г в 50 мл воды), при 40°C добавляют раствор щелочи (14 г NaOH в 25 мл воды) и через 15 мин. заканчивают перемешивание. Водный слой отделяют, масло промывают водой 4 раза, сушат в вакууме и фильтруют. Полученное масло не содержит госсипола и при хранении (1 месяц, 40°C) не изменяет цвета.

Для полного освобождения масла от госсипола предложен метод его очистки путем связывания госсипола и родственных ему соединений борной кислотой с последующим гидролизом осажденного комплекса [31]. При обработке соапстоков хлопковых масел (212-215°C, 20-21 кг/см²) при 0,946 л/ч в непрерывном потоке на камеральной установке содержание общего и «сводного госсипола, определяемое пара-анизидиновым методом, снижается до 0,003%.

Разработан адсорбционный метод выделения госсипола из сырого (черного) хлопкового масла [32]. В качестве адсорбента использован капроновый сорбент - отход чулочного производства трикотажных фабрик. Рафинация технического госсипола независимо от способа его получения протекает путем сорбции на капроновом порошке и избирательного элюирования. Выход особо чистого (99-100%-ного) госсипола составляет 72-74%. Рекомендовано применение четыреххлористого углерода в качестве экстрагента для получения чистого госсипола в производственных условиях

Предложен способ выделения госсипола из хлопкового масла в процессе его форрафинации [33]. Для этого нерафинированное (черное) масло или мисцеллу, полученную при экстракции при температуре 50-60°C, обрабатывают строго рассчитанным (по кислотному числу) количеством 2%-ного раствора каустической соды при 40-50°C в присутствии гидросульфида натрия в качестве антиоксиданта. Осадок госсиполата натрия, мыла, фосфатидов и других веществ отделяют от масла и разлагают 5%-ной серной кислотой. Выделившийся госсипол отмывают от жирных кислот бензином и высушивают. Полученный технический госсипол (чистота 65-76%) растворяют в четыреххлористом углероде и очищают зерненым капроном. Выход госсипола фармакопейной чистоты (98-99%) составляет 70%.

Метод получения технического госсипола испытан на Кокандском масложиркомбинате, при этом из 10 т масла получается более 60 кг технического госсипола. Метод очистки технического госсипола опробован на ВИЛР [33]. Раствор госсипола в ССl₄ пропускали через колонку с зерненым капроном. Выход госсипола 98-99% чистоты составлял 70%. Госсипол из раствора хлороформа адсорбировали на природных и активированных серной и уксусной кислотами сорбентах Келесского и Акнамарского месторождений [34].

Госсипол из сорбентов практически не десорбируется: степень извлечения его не превышает 7% при расходе растворителя 1000 мл на 1 мг адсорбента, что, очевидно, обусловлено образованием прочной водородной связи между реакционноспособными фенольными и альдегидными группами госсипола и ОН-группами, содержащимися в адсорбенте.

Для извлечения госсипола были использованы и иониты [35], в частности аниониты марок ЭДЭ-10п, АН-2Ф АН-1 АН-9 АВ-18, АВ-16, АВ-17-6, АН-25. Анионит ЭДЭ-10п в ОН-форме, набухший в метиловом спирте, имеет максимальную обменную емкость по госсиполу. Для сорбции госсипола использован также бентонит, активированный серной и уксусной кислотами [36]. Методы промышленного и полупромышленного извлечения

госсипола достаточно полно освещены А. Л. Маркманом и В. П. Ржехиным [16]. Однако можно считать, что промышленное извлечение госсипола при производстве масла из семян хлопчатника практически не осуществлено, только в Институте биоорганической химии АН РУз производится в опытном масштабе некоторое количество госсипола фармакопейной чистоты.

Поскольку госсипол токсичен, важно определить его содержание в получаемых продуктах, в частности, ввиду использования жмыхов и шротов в качестве кормов и хлопкового масла как пищевого продукта. Кроме того, ведутся поиски способов получения из хлопкового шрота пищевой муки и пищевого белка. Токсичность хлопковых жмыхов и шротов обуславливается присутствием свободного госсипола [37], растворяющегося в диэтиловом эфире или 70%-ном водном растворе ацетона. Содержание свободного госсипола в жмыхах и шротах до 0,02% безвредно для животных, при 0,02-0,05% он оказывает слабое физиологическое действие, при 0,15-0,20% может возникнуть сильное отравление [22]. По данным У. А. Pons [38], содержание свободного госсипола в хлопковой муке, предназначенной для птиц, не должно превышать 0,045%.

При влаготепловой обработке семян, необходимой для извлечения масла, часть госсипола теряет способность растворяться в этиловом эфире и экстрагируется только при обработке горячим анилином или щавелевой кислотой [39]. Такой госсипол называется связанным и представляет собой смесь химических соединений при взаимодействии (по альдегидной группе) с белками, аминокислотами, фосфатидами и др.

При тепловой обработке для извлечения масла из семян белки денатурируют, оболочки госсиполовых железок разрываются, госсипол выходит наружу и связывается с компонентами семени, прежде всего, с белками, аминокислотами, минеральными веществами, витаминами. Продукт, извлекаемый при нагревании госсипола со щавелевой кислотой, называют общим госсиполом.

Широко применяется связывание госсипола, содержащегося, в частности, в кормах, с помощью некоторых солей металлов (железа, кальция, натрия, калия, магния и др.). Например, с хлорным железом, серноокислым железом и др. госсипол реагирует в мольном соотношении 1:1, превращаясь в физиологически инертные (неусваиваемые) комплексы.

Для извлечения госсипола из хлопкового масла можно применять также аммиак, формальдегид, гипохлорит натрия, парааминобензойную кислоту, диэтилентриамин, перекись водорода, парааминосалициловую кислоту, борную кислоту и пр. Некоторые из этих веществ, а также соли ртути, свинца, цинка и других металлов рекомендовано использовать для связывания и одновременного осаждения госсипола.

Считалось, что связанный госсипол не токсичен, однако показано, что госсипол, связанный с аминокислотами, также токсичен, например, в жмыхе [22]. Поэтому ведется интенсивный поиск путей более эффективной активации госсипола.

1.2 Структура и свойств госсиполовой смолы – отхода масложирового производства

Госсиполовая смола - вязкотекучая масса чернокоричневого цвета с кислотным числом 56-100 мг КОН, числом омыления 80-130 мг КОН и молекулярной массой 600-1000, содержащая до 52% жирных и оксигирных кислот в виде лактонов [40]. В ней обнаружено также 12% азотсодержащих соединений, 36% продуктов превращения госсипола, сохранившего нафтольные гидроксилы с удельной массой 0,98-0,99 г/см³, растворимостью в ацетоне 70-80% и с зольностью 1,0-1,2% [41]. Свойства ее зависят от качества сырья, соблюдения технологических режимов разложения жиров, глубины дистилляции жирных кислот и других факторов [40]. Она образуется при дистилляции жирных кислот из соапстока – вторичного продукта масложировой промышленности. Выход составляет 15-17% от массы сырых кислот. Соапсток и госсиполовая смола является отходами масложирового комбината. В республике они считаются одними из важнейших крупнотоннажных отходов, утилизация которого является актуальной задачей.

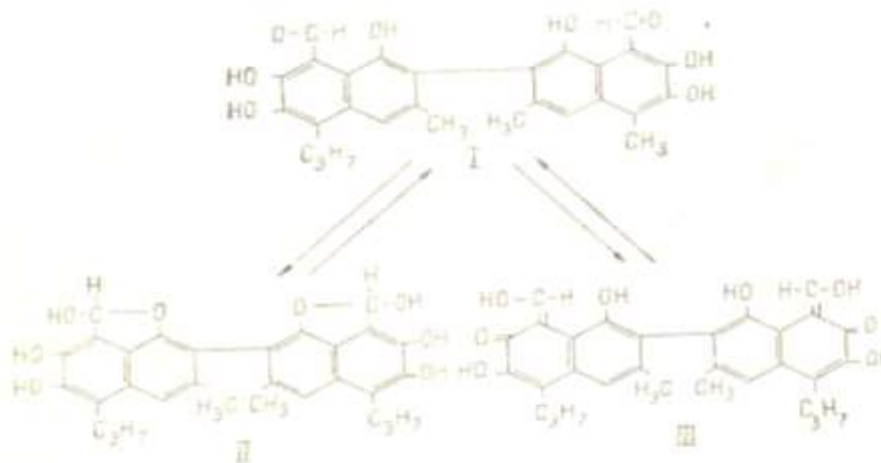
Химическое строение госсипола интересовало многих исследователей [42, 43, 16]. Госсипол — гидрофобное и одновременно ионогенное вещество. Строение госсипола СдоНзоОв [41] подтверждено синтезами апогоссипола и дезапогоссипола.

Его масс-спектр характеризуется пиками ионов с m/e 518 (M^+ , 17%); 500 ($M-H_2O$), 100%; 485 ($M-H_2O-CH_3$), 33%; 482 ($M-2H_2O$), 20%; 467 ($M-H_2O-CH_3$), 457 ($M-CH_2O_2-CH_3$), 40% [44].

В его ПМР-спектре в (СБС1₃) проявляются следующие сигналы (м. д.): д, 1,55; 12 Н (СН₃ - изопрпилов), С, 2,2; 6Н (СН₃ при С₃) септет; 3,75; 24 (изопрпильных групп); С, 5,9; 2Н (ароматические протоны при С₄); С, 11,3; 2Н (ароматические ОН при С₇).

УФ-спектр госсипола в этаноле имеет максимумы при 236, 283 (плечо) 289, 376 нм, ИК-спектр госсипола содержит полосы при 3570 (свободные фенольные группы), 3050, 1429 (СН-), 1613 (-С = О); 1351, 1316 (-СН₃); 1028, 995, 905, 845 см- ПМР-спектры госсипола в некоторых растворителях приведены в работе [45].

Химические и спектроскопические исследования госсипола позволили уточнить его строение. Госсипол-ароматическое соединение с фенольными гидроксильными группами и карбонильной группой в ортоположении к гидроксильной. Госсипол химически активен, проявляет ярко выраженные кислотные свойства, способен реагировать и как фенольное, и как альдегидное соединение. Как сильная двухосновная кислота госсипол образует нейтральные соли в разбавленных водных растворах щелочей.



Госсипол является 2,2'-ди-(1,6,7-триокси-3-метил-5-изопропил-8-альдегидонафтил)ом (I) с двумя таутомерными формами — лактольной (II) и карбонильной (III).

Иногда химическую формулу госсипола записывают как 1,1',6,6',7,7'-гексогидроксил-5,5'-диизопропил 3,3'-диметил (2,2'-би- карбоксилин)-8,8'-дикарбоальдегид.

Для объяснения хода химических реакций госсипола с некоторыми соединениями предложены три таутомерные формы: нафталинальдегидная, нафталинлактольная, нафталон-карбинольная. Лактольная и карбинольная формы госсипола обнаружены с помощью прецезионных физических методов исследования. ПМР-спектры различных образцов госсипола показали, что в слабополярных растворителях он существует в основном в альдегидной форме, в полярных образуются другие таутомерные формы. Так, в диметилсульфоксиде наблюдается динамическое равновесие между лактольной и альдегидной формами госсипола. Установлены [46, 47] значения химических сдвигов сигналов в ПМР-спектрах госсипола в различных растворителях.

Количественное соотношение таутомерных форм госсипола найдено М. С. Абдугаббаровым и др. [47] на основании изучения спектров DADIM+ нативной смеси гексаметиловых эмиров госсипола. Содержание диальдегидной, дилактольной и монолактол- моноальдегидной форм в смеси гексаметиленовых эфиров, полученной метилированием госсипола диметилсульфатом в присутствии щелочи, составляет 27,09; 20,80, 52,10%.

Химия госсипола, его свойства и применение достаточно полно описаны А. Л. Маркманом и В. П. Ржехиным [16].

Госсипол кристаллическое вещество лимонного цвета. Растворяется в большинстве органических растворителей, притом тем лучше, чем резче выражена полярность растворителя; практически не растворим в неполярных. Госсипол гидрофобен, хорошо растворяется в метиловом, этиловом, изопропиловом и бутиловом спиртах, диэтиленгликоле, диоксане, ацетоне, диэтиловом эфире, этилацетате, хлороформе, четыреххлористом

углероде, феноле, пиридине, в расплавленном нафталине, в растительном масле (при нагревании).

Наличие фенольных групп определяет растворимость госсипола в водно-щелочных растворах. Госсипол характеризуется весьма высокой реакционной способностью. Альдегидные группы сообщают ему свойства, характерные для этого класса соединений. Однако одновременное присутствие -ОН и -С(О)Н-групп и их взаимное влияние несколько изменяют свойства госсипола как фенола и альдегида.

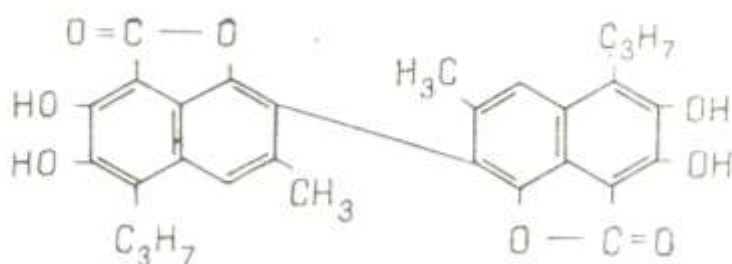
В молекуле госсипола образуются внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи. Возможны три типа водородных связей: шестичленный внутримолекулярный цикл, пяти-членный внутримолекулярный цикл, межмолекулярный цикл.

Из шести гидроксильных групп наиболее прочную внутримолекулярную водородную связь образуют НО-группы, находящиеся в ортоположении к альдегидной группе. Сдвиг электронов НО- группы увеличивает электроноакцепторную способность альдегидной группы. Следовательно, альдегидная группа в госсиполе должна проявлять высокую активность в реакциях с соединениями, молекулы которых имеют атомы с неподеленными электронными парами [48].

Госсипол как сложное полифункциональное соединение способен взаимодействовать со многими веществами, образуя простые и сложные эфиры, ароматические и алифатические аминопроизводные, госсифосфатиды, ангидриды и другие соединения. Значительных успехов в исследовании процесса окисления госсипола достигли А. С. Садыков с сотрудниками. Из продуктов окисления после метилирования диазометаном им удалось выделить кристаллическое вещество ненасыщенного характера, не содержащее свободных карбоксильных и фенольных групп, и обнаружить диметоксильные группы. Предложена наиболее вероятная формула конечного продукта окисления госсипола [49].

Госсипол достаточно термически устойчив. Заметное изменение его химической структуры в растворе хлопкового масла, свободном от перекисей, белков и фосфатидов, в атмосфере углекислого или любого другого инертного газа начинается только при 140°C и выше. Процесс химических изменений госсипола (переход в аналитически не определяемую форму) идет значительно быстрее в присутствии перекисей (50°C) и интенсифицируется с повышением температуры [50].

При взаимодействии госсипола с растворами серной кислоты образуется дилактон (по данным ПМР-спектра) [51].



Среди пигментов хлопчатника, генетически связанных с госсиполом, следует указать госсипурпурин (красный), госсифульвин (оранжевый), госсикаэрулин (голубой) и госсивердурин (зеленый) [52].

Госсипурпурин выделяется из хлопкового масла вместе с госсиполом, но в хлопковом масле его значительно меньше, чем основного пигмента — госсипола. Состав госсипурпурина точно не установлен. Предполагают следующую общую формулу: $C_{30}H_{32}ON$.

Госсифульвин ($C_{34}H_{34}O_8N_2$) - оранжевый пигмент, который экстрагируется серным эфиром из хлопковых семян, хранившихся в очень влажном состоянии. Температура плавления 238-239°C. Растворяется в хлороформе, анилине, горячем ацетоне; очень плохо в спирте, холодном ацетоне, диэтиловом эфире. Нерастворим в водном растворе едкой щелочи, не восстанавливает фелинговую жидкость и не реагирует с анилином.

Госсикаэрулин ($C_{30}H_{30}O_8$) образуется при сильном нагревании мятки из хлопковых семян, хранившихся во влажном состоянии. Твердый продукт, окрашенный в темно-синий цвет. Температура плавления 169°C (с разложением). Растворим в диэтиловом эфире и спиртах. Его свинцовые и серебряные соли нерастворимы в воде. При обработке его солей азотной кислотой образуется сильная органическая кислота. Реагирует с галоидами, давая желтоокрашенные продукты. Не реагирует с перекисью водорода при комнатной температуре, но при нагревании превращается в желтовато-коричневое вещество. Рассматривается как продукт окисления госсипола. Предположительно это хинон, в котором гидроксильная и хинонная группа находятся в смежных положениях. Изменение окраски под влиянием кислот и щелочей обусловлено таутомерным превращением химического соединения в результате ионизации.

Госсивердурин найден в госсиполовых железках семян хлопчатника (до 2% от массы) и считается аналогом госсипола. Зеленое кристаллическое вещество, плавящееся при нагревании до 310°C с изменением окраски. Хорошо растворяется в ацетоне, хлороформе, метаноле, диэтиловом эфире, не растворяется в петролейном эфире. По спектру в хлороформном растворе он существенно отличается от госсипола и госсипурпурина. Значительно более токсичен, чем госсипол.

В корнях хлопчатника кроме госсипола найдены еще пять терпеноидных альдегидов: 6-метоксигоссипол, 6,6'-диметоксигоссипол, гемигоссипол, 6-метоксигемигоссипол и 6-диоксигемигоссипол. Из зараженных вертициллезным вилтом и другими заболеваниями корней и коры стебля хлопчатника выделены соединения фенольной природы вергозин, изогемигоссипол, госсивертин, гемигоссиполон. Из других разновидностей хлопчатника получены соединения, структурно связанные с гемигоссиполом, названные гелиоцидами [52]. В обзоре М. П. Назаровой, А. И. Глушенковой и А. У. Умарова [52] идентифицированы следующие терпеноиды, содержащиеся в различных сортах хлопчатника (см схему): 1 - нафталин-альдегидная форма госсипола; 2 - нафталин-лактольная форма

госсипола; 3 - нафталин-карбинольная форма госсипола; 4 - диальдегидная форма гексаметилового эфира госсипола; 5 - дилактольная форма гексаметилового эфира госсипола; 6 - монолактол-моноальдегидная форма госсипола; 7 - 6-метоксигоссипол; 8 - 6,6'-диметоксигоссипол; 9 - гемигоссипол; 10- 6-метоксигемигоссипол; 11 - 6-деоксигемигоссипол; 12 - вергозин;

Определение состава госсиполовой смолы. С 1958 г., когда впервые было запрещено использовать черные хлопковые соапстоки и дано указание обязательно дистиллировать жирные кислоты для мыл при их переработке, возникла ,настоятельная необходимость в исследовании состава хлопковых соапстоков и хлопкового гудрона или, как его называли во ВНИИЖ, госсиполовой смолы; начались поиски путей их рационального использования в народном хозяйстве.

В госсиполовой смоле содержится от 52 до 64% СЖК и их производных, остальная часть - продукты конденсации и полимеризации госсипола и его превращения, образующиеся при извлечении масла, главным образом в процессе дистилляции жирных кислот из соапстоков.

Приведем типичный состав госсиполовой смолы (Каттакурганский масложирокомбинат) при 1-м режиме: 97,29% органических веществ; 2,71% неорганических веществ; 100% эфирорастворимых веществ; кислотное число 65,3 мг КОН; йодное число (по Ганусу) 99; число омыления 199 мг КОН/г; эфирное число 134 мг КОН; гидроксильное число 91%; 64% жирных кислот, высвобождаемых при омылении; 36% нежирных веществ; 0,2165% фосфора (в пересчете на P₂O₅); 8,55% кальция в кальциевых солях госсиполовой смолы.

Высокие эфирные числа в госсиполовой смоле указывают на присутствие большого количества лактонов.

Состав госсиполовой смолы следующий: смолу омыляют 20%- ным спиртовым раствором КОН, спирт отгоняют, после чего добавляют эфир. Продукт разделяется на омыляемую (77%) и неомыляемую (23%) части. При растворении неомыляемой части в хлороформе выделяется 0,7-0,75% углеводов C₂₇—C₃₃ (установлено газожидкостным хроматографированием). Из бензольного элюата после перекристаллизации из ацетона выделены три вида спиртов (1,2-1,5%): гексаказанол (T_{пл} 77-78°C), октаказанол (T_{пл} 80-81°C) и триокантанол (T_{пл} 84-85°C).

После отделения спиртов от неомыляемой части выделено еще два кристаллических вещества - β-ситостерин (T_{пл} 137-138°C) в количестве 7-7,2% и β-амирин (T_{пл} 196-197°C) 0,15-0,2%.

В остальной части - смесь полимеров сложных эфиров пальмитиновой, стеариновой и линолевой кислот. Практический интерес представляет β-ситостерин, поскольку он широко применяется для синтеза гормональных препаратов и препаратов, снижающих содержание холестерина в крови [53].

Омыляемую часть госсиполовой смолы подкисляют 10%-ной серной кислотой до pH 3 и 4 раза экстрагируют бензином. Бензиновые экстракты объединяют, растворитель отгоняют, в результате чего получается

жирнокислотная часть госсиполовой смолы (57%), которая представляет собой смесь жирных кислот C_{16} — C_{18} и лактонов. Маточник выпаривают до 1/3 части и выделяют (20%) фенольную часть смолы в кристаллической форме [54].

В смеси насыщенных и ненасыщенных кислот гудронов жирных черных хлопковых соапстоков идентифицированы миристиновая кислота (0,5- 1 %), пальмитиновая кислота (15-20%), стеариновая кислота (1-2%), олеиновая кислота (20-25%), линолевая кислота (30-40%); остальное - продукты полимеризации и поликонденсации [55].

В госсиполовой смоле обнаружено 12% азотсодержащих соединений, 36% продуктов превращения госсипола и 52% жирных и оксигирных кислот [56, 57]. Это однородная вязкогекучая масса от темно-коричневого до черного цвета. Ее свойства могут существенно варьировать, что зависит от качества исходного сырья, соблюдения технологических режимов разложения жиров, глубины дистилляции полученных жирных кислот и других факторов. Большое влияние на свойства госсиполовых смол оказывает аппаратура дистилляции. При дистилляции СЖК непрерывным методом контроль за процессом затруднен, поэтому госсиполовая смола получается более жидкой, с большим разбросом значений кислотного числа (от 56,11 до 94,26). Выход дистиллированных жирных кислот снижается. Низковязкая смола применяется в качестве стабилизаторов для полимеров и пр.

1.3 О возможности использования госсиполовой смолы-отхода масложирового производства в различных отраслях промышленности

Вторичный гудроны, получаемые из жирных кислот саломаса и светлых растительных масел, без дополнительной подготовки можно использовать в качестве компонентов при изготовлении консистентных смазок и активированного минерального порошка, применяемого в качестве поверхностно-активной добавки в асфальтовом производстве и дорожном строительстве. Смесь, полученная после омыления гудрона (50%) и сырого талового масла (50%), используется в качестве флотореагента, например, при флотации апатитовой руды (58).

Первичный гудрон, полученный из жирных кислот хлопкового соапстока (госсиполовая смола), используется, как правило, после дополнительной подготовки при изготовлении: крепителя СКТ-10 (гудрон смешивается с уайт-спиртом в соотношении 70 к 30); реагента ОВГС; госсиполовую смолу омыляют каустической содой (4%-ным водным раствором), получаемое водорастворимое мыло идет на растворы для бурения нефтяных и газовых скважин; флотореагента (госсиполовую смолу омыляют каустической содой и смешивают с мылонафтом в соотношении 50 к 50), полученный продукт нужен для флотации фосфитных руд; стабилизатора для полимеров унипол.

На госсиполовую смолу, применяемую в литейном производстве, разработан ОСТ-18-114-83 [59]. Различают два вида смолы последующим качественным показателям в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Показатели госсиполовой смолы ОСТ-18-114-83

Показатель	Первый вид	Второй вид
Внешний вид	однородная масса	вязкотекучая
Цвет	от темно-коричневого	до черного
Кислотное число, мг КОН	70-100	50-70
Содержание золы, %	1,0	1,2
Содержание влаги летучих веществ, %	4,0	4,0
Растворимость в ацетоне, %	80	70
Примерный состав госсиполовой смолы, %		
жирные и оксигирные кислоты	52	52
продукты превращения	36	36
азотсодержащие соединения	12	12
Удельная масса, г/см ³	0,98 – 0,99	
Число омыления, мг КОН	От 80 до 130	

Для получения стержневых крепителей в литейном производстве используют качественную госсиполовую смолу, отвечающую требованиям ОСТ по зольности, кислотному числу (К. ч.), растворимости в ацетоне и другим показателям. Однако, показатели смолы по предприятиям и по времени выработки могут существенно различаться, даже выходить за пределы стандарта (такие продукты непригодны для изготовления стержневых крепителей), о чем свидетельствуют следующие данные в таблице 2.

Новой, исключительно интересной и важной областью использования госсиполовой смолы стало применение ее как химиката - добавки к полимерам, в первую очередь для пластифицированного поливинилхлорида.

Таблица 1.2- Показатели госсиполовой смолы по предприятиям

Масложиркомбинат	Растворимость в ацетоне, %	Зольность, %	К.ч. (мг КОН на 1г смолы)	Молекулярная масса по К.ч.
Янгиюльский (февраль 1977г.)	68,98	2,46	56,11	1000,0
Янгиюльский (январь 1978г.)	79,17	0,12	84,27	665,8
Янгиюльский (ноябрь 1978г.)	70,51	0,58	94,26	595,3
Каттакурганский (июнь 1977г.)	71,00	2,94	70,14	799,9
Ферганский (июль 1977г.)	75,20	0,70	93,51	600,0
Чимкентский (ноябрь 1978г.)	77,80	2,38	70,14	799,9
По ОСТ 18-119-73				
Первый вид	не >80	не >1,0	70-100	-
Второй вид	не >70	не >1,2	50 - 70	-

Госсиполовая смола как стабилизатор для поливинилхлорида

Госсиполовая смола, содержащая замещенные полифенолы, жирные кислоты, углеводороды, азот-соединения и др., стала универсальным стабилизатором комплексного действия. Она сочетает свойства высокоэффективного антиоксиданта, механохимического стабилизатора-лубриканта, синергиста с металлсодержащими, эпокси- и фосфорсодержащими стабилизаторами и оказывает некоторое пластифицирующее, модифицирующее действие в отношении к ПВХ.

На госсиполовую смолу, применяемую в качестве стабилизатора гомо- и сополимеров винилхлорида и других полимеров, - «унипол» (от «университет» и «политех», т. е. Башкирский государственный университет и Ташкентский политехнический институт) разработаны технические условия ТУ 18 УзССР 50-83. В отличие от госсиполовой смолы для литейного крепителя «унипол» характеризуется меньшим содержанием влаги и летучих веществ (до 2,0%) регламентированной условной вязкостью (при 80°C не более 120 с по ГОСТ 8420-74). По технологии производства он не отличается от госсиполовой смолы. Необходимо лишь точно соблюдать технологические режимы производства, что не требует дополнительных затрат.

Госсипол полифункциональный, малотоксичный и весьма эффективный для пластифицированного ПВХ стабилизатор. Его использование в полимерных композициях на основе ПВХ, применяемых в химической, электротехнической, легкой и других отраслях промышленности (кабельные пластикаты, упаковочные пленки, искусственные кожи и т. п.), обеспечивает, во-первых, снижение потребления свинцовых, барий-кадмиевых, простых и сложных дорогостоящих стабилизаторов (в 2 – 5 раз), что приводит помимо прочего к снижению общей токсичности готовой продукции; во-вторых, полный отказ от применения лубрикантов, в первую очередь остродефицитных (стеариновая кислота) карбоксилатов металлов, сложных эфиров на основе ди- и полиспиртов; в-третьих, полный отказ от применения синтетических антиоксидантов фенольного типа; в-четвертых, снижение потребности в сложноэфирных пластификаторах (на 5-10%); в пятых, уменьшение расхода технического углерода (сажа) на 50%.

Использование госсиполовой смолы в рецептурах пластикатов для защитных оболочек кабельных изделий, например, марки 0-40, позволяет более чем в 3 раза снизить общее содержание свинцовых стабилизаторов; при этом заменить дорогостоящие соединения, например трехосновной сульфат свинца, на значительно более дешевых и доступные, считавшиеся исключительно мало эффективными стабилизаторы – силикат свинца или основной карбонат свинца без снижения эффекта стабилизации; на 4-5% снижается также содержание пластификаторов в рецептуре, исключается стеарат кальция. Производительность экструзионного оборудования на предприятиях Минхимпрома СССР и Минэлектротехпрома СССР может быть повышена от 20 до 100%.

Приведем технические характеристики кабельного пластика с госсиполовой смолой (0-40) в сравнении с пластиком фирмы Industria generale (Италия) (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – технические характеристики кабельного пластика и госсиполовой смолы

Наименование	СССР, 0-40	Италия, Р-3/А-4073
Удельное объемное сопротивление при 20 ⁰ С (не менее), Ом ·см	2,5 · 10 ¹¹	5 · 10 ¹⁰
Прочность при разрыве, МПа	16,5	11,7
Относительное удлинение при разрыве, %	366	300
Температура хрупкости, ⁰ С	-40	-40
Потеря массы при 160 ⁰ С, %	1,62	3,0
Светостойкость при 70 ⁰ С, ч	1550	1500
Твердость, МПа		
при 20 ⁰ С	1,19	1,47
при 70 ⁰ С	0,66	0,98
Температура размягчения, ⁰ С	168	172

Стабилизатор унипол успешно используется и при производстве мелонаполненных пластиков марки ОМ-40ГС. С учетом больших объемов производства кабельных пластиков экономия металлосодержащих стабилизаторов оказывается значительной.

Искусственная кожа с ПВХ - покрытием, содержащем госсипол, и галантерейная безосновная пленка для легкой промышленности характеризуются следующими показателями в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Показатели искусственной кожи и пленки

Наименование	Пленка	Кожа
Прочность при растяжении, МПа, кгс/см ²	10-12	12-14
Относительное удлинение при разрыве, %	100-120	1,2-1,4
Морозостойкость, ⁰ С	180-400	13-14
Жесткость, Н(кгс)	30	42 (4,2)
Сопротивление прорыву, Н/мм (кгс/мм ²)		120 (12)

Изделия, изготовленные из композиций с госсиполом, обладают и биоцидными свойствами, имеют хороший внешний вид и гладкую поверхность. Ограничение использования госсипола обусловлено темным цветом, что делает его пригодным только для темноокрашенных материалов. Применение стабилизатора госсипол затрудняется формой выпуска при несоблюдении заводами-изготовителями технических требований на продукт (таблица 1.5).

Таблица 1.5- Влияние состава стабилизирующих смесей на основе госсиполовой смолы на термостабильность ПВХ (175⁰С)

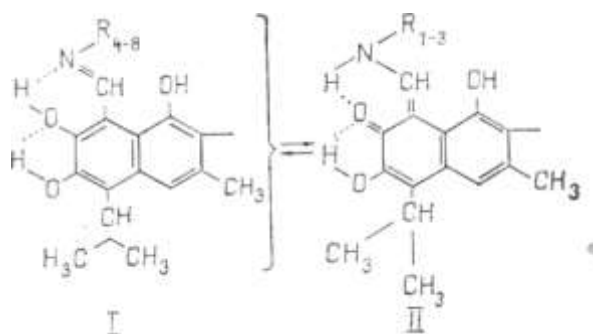
Состав стабилизирующей смеси, мас.ч	Количество стабилизирующей смеси, % от массы ПВХ – композиций; 100 мас.ч. ПВХ, 40 мас.ч. ДОФ				
	0,5	1,5	2,0	3,0	4,0
Меламин	8	8	9	10	12
Дициандиамид	13	14	14	19	25
Мочевина, сода (2)	16	22	25	27	30
NaH ₂ PO ₄ , мочевины (0,5)	5	6	8	8	9
Госсиполовая смола (унипол)	8	9	10	11	11
Хлопковый soapstock	9	11	15	17	18
Мочевина (1), сода (1), унипол (2)	26	28	33	39	45
Меламин (1), сода (1), унипол (2)	40	60	62	70	83
Дициандиамид (1), сода (1), унипол (2)	45	73	78	80	85
NaNH ₄ HPO ₄ (2), мочевины (2), унипол (2)	21	45	46	49	50
NaPO ₄ (5), мочевины (2), унипол (2)	22	30	32	39	50
NaH ₂ PO ₂ (5), мочевины (2), унипол (2)	24	29	30	54	60
soapstock (10), меламин (5)	9	11	19	22	25
Soapstock (10), дициандиамид (5)	19	20	21	24	28
Soapstock (15), мочевины (1), NaH ₂ PO ₂ (5)	30	32	39	45	56

В Ташкентском политехническом институте разработано несколько способов модификации госсиполовой смолы при взаимодействии ее с химическими соединениями, получены перспективные отвержденные продукты, отличающиеся высокими стабилизирующими свойствами в отношении поливинилхлорида и пригодные для гранулирования или брикетирования.

Для стабилизации ПВХ можно использовать сочетание смеси мочевины с содой, меламином или дициандиамидом, фосфорноватистой кислотой и ее солями, фосфата натрия, ортофосфата натрия, NaH₂PO₂ и других химических веществ с различными маслами, но обычно применяемые масла дефицитны и дорогостоящи. Повышение стабилизирующего эффекта в отношении ПВХ достигнуто путем модификации смолы смесью мочевины и соды при следующем соотношении компонентов: 1-2 мас.ч мочевины, 2-3 соды, 1-6 госсиполовой смолы.

Заменой карбамида меламином или дициандиамидом достигнуто повышение термостабильности ПВХ при следующем соотношении компонентов: 20-200 мас.ч госсиполовой смолы, 50-100 соды, 100 меламина или дициандиамида[27]. Повышение термостабильности ПВХ, стабилизированного госсиполовой смолой, достигнуто также при использовании синергической смеси: 5 мас. ч. NaNH₄HPO₄, Na₃PO₄ или NaH₂PO₂, 0,1-10 госсиполовой смолы, 0,1-2 мочевины [28].

Повышение стабилизирующего эффекта смеси может быть связано с возможностью $\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ тормозить окисление жирно-кислотной части госсиполовой смолы [21]. Из данных, представленных в табл. 7, следует, что термостабильность ПВХ при 0,5-1%-ном содержании стабилизирующей смеси мочевины - соды - госсиполовая смола составляет 24-28 мин.; смеси с меламинам или дициандиамидом вместо мочевины 31-40 мин.; смеси госсиполовой смолы с мочевиной и ортофосфатами 40-41 мин., тогда как термостабильность ПВХ со стабилизаторами в отсутствие госсиполовой смолы всегда не менее чем в 2-3 раза меньше. Наблюдаемый синергический эффект результат образования производных госсиполовой смолы типа госсипол-мочевина, причем для алкилпроизводных характерна кетоаминная форма (II), а для арилпроизводных — фенолиминная (I), определенная Л. Бектемировым и др. На схеме $\text{R}_1 - \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2 - \text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{R}_3 - \text{CH}_2-\text{CONH}_2$, $\text{R}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_5 - \text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{R}_6 - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $\text{R}_7 - \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $\text{R}_8 - \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$.



Однослойный линолеум, полученный с использованием разработанных стабилизирующих смесей на Ахангаранском комбинате стройматериалов, соответствует требованиям ГОСТ и имеет следующие показатели: упругость не менее 60%, истираемость не более 0,02%, водопоглощение не более 0,9%, усадка не более 0,2%.

Новые стабилизаторы, полученные из отходов масложировой промышленности путем их совмещения с порошкообразными и жидкими компонентами, могут иметь в зависимости от требований потребителя и различный товарный вид: паста, гранула, брикеты. Универсален в виде гранул.

Сотрудники Башкирского госуниверситета и Ташкентского политехнического института разработали новые полимерные электроизоляционные композиции на основе поливинилхлорида, содержащие 1-7% госсиполовой смолы при следующем соотношении компонентов, масс. ч.: 100 поливинилхлорида, 40-60 диоктилфталата, 0,1-3,0 силиката свинца, 1-7 «унипола», 1-6 Са-соль α -разветвленных монокарбоновых насыщенных кислот фракции $\text{C}_{21}-\text{C}_{51}$, «кагостаб» [47].

При сочетании стабилизаторов госсипол появляется синергическое увеличение индекса расплава композиции при сохранении термостабильности, удельного объемного электрического сопротивления и физико-механических показателей пластифицированных ПВХ-материалов.

Разработана новая полимерная композиция для изоляционного материала с уменьшенной усадкой, масс, ч.: 100 ПВХ, 20-70 пластификатора сложноэфирного типа, 0,1-4,0 силиката свинца, 0,5-1,5 сажи, 10-40 термогазойля с $T_{\text{кип}}$ 221-432°C, 1-10 «госсипола» [48]. Положительные результаты дает применение добавок, получаемых на основе и других отходов переработки растительных масел.

Жирные отбеленные глины после осветления масел используются в качестве наполнителя или добавки, улучшающей перерабатываемость и стабильность жестких и пластифицированных композиций, увеличивающей скорость вспенивания ПВХ-покрытий.

Шлам от нейтрализации кислотных стоков в производстве жирных кислот из растительных масел идет в качестве добавки, улучшающей термостабильность ПВХ-композиций и интенсифицирующей процесс порообразования при получении вспененных ПВХ-материалов.

Кубовый остаток от дистилляции глицерина, получаемый из растительных масел, употребляется в качестве реологической добавки, улучшающей перерабатываемость и вспениваемость ПВХ-композиций, некоторые эксплуатационные, в частности физико-механические, свойства готовых ПВХ-материалов. Широкое использование этого вторичного сырья обеспечивает экономию остродефицитных лубрикантов металлосодержащих стабилизаторов и других химикатов-добавок к полимерам в производстве ряда пластифицированных и жестких ПВХ-материалов. Жирные отбеленные глины, шлам от нейтрализации кислотных стоков, кубовый остаток от дистилляции глицерина прошли испытания и уже частично внедрены в производство ПВХ-материала.

Госсиполовая смола в резино-технических изделиях. Вещества, используемые в резинотехнических изделиях в качестве пластификаторов, мягчителей, диспергаторов, должны быть технически доступными (наличие сырьевой базы, освоенной технологии и др.) и обладать следующими характерными свойствами: совместимостью с полимером, химической и термической стойкостью во всех процессах производства и при эксплуатации резиновых изделий, малой летучестью, отсутствием неприятного запаха и токсического действия, минимальным изменением вязкости при перепадах температуры, возможно меньшим влиянием на поведение ингредиентов резиновых смесей, отсутствием влияния на длительность вулканизации, способностью сохранять окраску светлоокрашенных резин, низкой стоимостью [58].

В резиновой промышленности в качестве пластификаторов обычно применяют продукты переработки нефти (мазуты, гудроны, нефтяной битум-рубракс) и мягчители, получаемые из продуктов переработки каменного угля или лесохимических материалов, растительные масла и жирные кислоты. Вместе с тем заслуживают внимания возможности использования продуктов и отходов масло-жировой промышленности, содержащие жирные кислоты, госсипол и их производные.

Госсипол или антранилат госсипола предложены в качестве полифункционального стабилизатора бутадиенстирольного и бутадиенметилстирольного каучуков и вулканизуемых резиновых смесей. Однако сведения о применении кубовых остатков дистилляции жирных кислот хлопкового соапстока — госсиполовой смолы в рецептурах резинотехнических изделий отсутствуют, несмотря на то что этот вторичный продукт переработки хлопчатника по многим свойствам отвечает требованиям к пластификаторам резиновых смесей.

Госсиполовая смола может успешно применяться в качестве добавки к каучукам при получении изделий различного назначения, например для изготовления клееных чехлов и корпусов аккумуляторных баков типа ТЖН-350 и деталей к ним. Резиновые смеси изготавливали на лабораторных вальцах по общепринятым режимам смешения и вулканизовали их в электропроцессе при температуре $143\pm 1^\circ\text{C}$ в оптимум вулканизации. Свойства резиновых смесей и вулканизатов характеризуются данными.

Резиновые смеси обладают повышенной на 10-15% пластичностью и на 40-50% клейкостью. Вулканизаты, полученные из смесей с использованием госсиполовой смолы, имеют улучшенные физико-механические свойства, высокую термомеханическую и тепловую устойчивость, в частности, коэффициент щелочестойкости выше на 8-10%, электрическая прочность лучше в 1,3-1,5 раза, условная прочность при растяжении на 10%, относительное удлинение в 1,4-1,9 раза. Коэффициент теплостойкости по относительному удлинению при 100°C в течение суток у этих смесей на 40-45% выше, чем у серийных [51, 58].

Для выявления стабилизирующего действия госсиполовой смолы в смесях каучуков наирит СР-50 и СКИ-3-01, резин на их основе готовили резиновые смеси по стандартной рецептуре, но заменяли стандартный стабилизатор-ацетонанил равным количеством госсиполовой смолы. Рецептуры резиновых смесей приводим ниже.

Антранилат госсипола может также использоваться при производстве синтетического каучука. Ожидаемый эффект только на одном заводе синтетического каучука может составить 900 тыс руб. в год (при использовании 220-240 т антранилата госсипола), цена вторичного продукта — 1200 руб. за 1 т.

Использование отработанных жирных отбельных глин и госсиполовой смолы при изготовлении искусственных кож и подошвенных резин также позволяет экономить дефицитное сырье. При введении отработанных отбельных глин в резину марки ВШ улучшаются все ее физико-механические показатели. Использование госсиполовой смолы в рецептурах износоустойчивых резин и пористой резины марки В позволяет повысить скорость вулканизации в 1,4-1,5 раза [59,60].

Госсиполовая смола для ионитов. Очистка сточных вод и пищевых продуктов, концентрирование ионов металлов в гидрометаллургии, катализ многих органических реакций, дезактивация вод ядерных реакторов, обескислороживание вод тепловых электростанций невозможны без

использования ионообменных материалов. В связи с этим к ионитам предъявляются повышенные требования, в первую очередь к их термостойкости и радиационной устойчивости. Ведутся поиски доступных и дешевых мономеров, других сырьевых источников для синтеза ионообменных материалов.

Значительный интерес представляют ионообменные материалы на основе госсипола и госсиполовой смолы. Молекула госсипола содержит нафталиновое ядро, что придает ему высокую термическую, химическую и радиационную устойчивость. Фенольные гидроксильные и альдегидные группы в структуре госсипола и госсиполовой смолы обуславливают их большую реакционную способность и комплексообразующие свойства.

На основе госсипола и госсиполовой смолы синтезированы сульфо- и фосфорнокислотные иониты путем форконденсации госсипола и госсиполовой смолы с альдегидами в кислой среде.

Конденсация госсипола с альдегидами протекает одновременно по нескольким функциональным группам. При взаимодействии госсипола с фурфуролом в кислой среде уменьшается интенсивность полос поглощения ОН-группы в области $1250-1400\text{ см}^{-1}$, исчезает полоса поглощения в области 1630 см^{-1} (альдегидная группа), изменяется область $700-900\text{ см}^{-1}$ (ароматические ядра). В УФ-спектрах госсиполо-фурфуролового полимера в тех же условиях отчетливо наблюдается уменьшение полосы поглощения альдегидных групп в области 370 нм и изменения в области 290 нм , связанные с замещением в ароматических ядрах госсипола. Об исчезновении альдегидных групп в форконденсате при взаимодействии госсипола и фурфурола в ЯМР-спектре свидетельствует отсутствие однопротонных сигналов при $11,34\text{ м. д.}$, кроме того, уменьшается интенсивность сигнала при $5,8\text{ м. д.}$, что обусловлено присутствием гидроксильной группы.

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции конденсации госсипола с фурфуролом по гидроксильным группам госсипола и альдегидным группам фурфурола. Следует иметь в виду, что госсипол в кислой среде способен вступать в реакцию самоконденсации за счет взаимодействия собственных гидроксильных и альдегидных групп, а также за счет активного водорода в положении $4,4'$.

Изменение ароматических протонов при $7,7\text{ м. д.}$ (ПМР- спектр), изменение в ИК-спектрах при $700-900\text{ см}^{-1}$ (ароматическое ядро), в УФ-спектре в области поглощения 290 нм дают основание полагать, что конденсация госсипола с фурфуролом может протекать с участием 2 атомов водорода в положении $4,4'$ и альдегидной группы фуранового реагента аналогично конденсации фенолов с альдегидами.

Оптимальные условия поликонденсации госсипола и госсиполовой смолы: температура конденсации $70-80^\circ\text{C}$, продолжительность синтеза - 6 ч, отношение госсипол: альдегид $1:0,5$ (масс, ч.), госсиполовая смола : альдегид от $1:0,1$ до $1:0,5$ (масс, ч.), катализатор - концентрированная серная кислота (10% массы исходных компонентов), время термообработки продуктов поликонденсации - 6 ч. при 120°C .

Аналогично синтезированы смолы на основе госсипола и госсиполовой смолы и α -фурилакroleина или кротонового альдегида, акroleина, изовалерианового альдегида и уксусного альдегида. Статическая обменная емкость смолы (СОЕ) по 0,1 н. раствору NaOH 1,5-2 мг·экв/г за счет ионогенных групп (ОН-, ОН-фенольных) в структуре исходных веществ и COOH-групп, которые образуются в результате частичного окисления полимера серной кислотой (катализатор). Потенциометрическое титрование катио-нитов на основе госсиполовой смолы или госсипола с ароматическими альдегидами позволило установить, что у него вид, характерный для полифункциональных ионообмшников. Перегибы кривой титрования сульфокатионитов следует отнести при pH 3,2 (pK 2,3) к группе SO₃H, pH 9,2 (pK 8,8) к группе COOH, pH 10,3 (pK 10,69) к группе ОН-фенола, pH 12,3 (pK 13,05), по-видимому, к ОН-группе. Для фосфорнокислотных катеонитов перегиб кривой при pH 8,9 (pK 8,9) характерен для групп фосфоновой кислоты.

В спектрах катионитов, полученных на основе госсиполовоГг смолы, наблюдаются полосы поглощения в области 3000-3500 см⁻¹, которые относятся к колебаниям ОН-фенольных групп, После обработки полимера концентрированной серной кислотой или треххлористым фосфором в спектрах катионитов наблюдаются изменения. В области поглощения 1050-1210 и 950-1200 см⁻¹ появляются новые полосы, относящиеся к колебаниям групп – SO₃H и –P-POз . В окисленном катионите присутствует также полоса поглощения при 1710 см⁻¹. Эта полоса относится к колебаниям -C = O-групп в -COOH-группировках.

Продукты поликонденсации госсипола и госсиполовой смолы с альдегидами, полученные при оптимальных условиях, были использованы для синтеза сульфо- и фосфорнокислотных катионитов. Высушенные и измельченные частицы смолы до размера 1-1,2 мм сульфировали концентрированной серной кислотой при 120-140°C в течение 5 ч, фосфорилировали треххлористым фосфором в присутствии безводного AlCl₃ при 60-70°C в течение 6 ч с последующим гидролизом водой при 0°C. Полученные катиониты путем обработки 5%-ным раствором щелочи, а затем кислоты переводили в Н⁺-форму.

Полученные катионы имеют СОЕ до 7,5 мг • экв/г на основе госсипола и до 6,0 мг • экв/г на основе госсиполовой смолы.

Госсиполовая смола для покрытий и герметизирующих составов. Гидроксилсодержащие соединения, особенно фенолы, ускоряют отверждение эпоксидных смол в присутствии третичных аминов. В этом случае первоначально образуется алкоксильный анион, инициирующий отверждение эпоксидной смолы.

Госсиполовую смолу с успехом можно использовать в качестве активного модификатора эпоксидных смол [60]. Компоненты композиции берутся в следующих соотношениях: 90 -70% эпоксидной смолы, 10 - 30% госсиполовой смолы, 7 - 9% полиэтиленполиамина.

Хемостойкость покрытия на основе данной композиции (марка КГ-5) повышается на 35% по сравнению с покрытием на основе эпоксидной смолы ЭД-5, в частности, 3%-ный раствор хлористого натрия в течение 5 месяцев не оказывает на нее влияния, в то время как у покрытия со смолой ЭД-5 (без госсиполовой смолы) появляются два очага коррозии уже на 10-й день испытаний. Прочность на удар у эпоксидной композиции марки КГ-с 30 кг/см², твердость по отношению к стеклянному числу 0,6 с, в то время как у эпоксидной композиции на основе ЭД-5 (без госсиполовой смолы) - 20 кг/см² и 0,68 с.

На основе гудронов, образующихся при дистилляции растительных масел, в Институте нефтяной промышленности (Укрگیпро - НИИНефть) разработан герметизирующий материал с повышенными фрикционными характеристиками и герметизирующей способностью. В его составе кроме гудронов содержится 12 - 20% полиэтилена, 6 - 20% растительных и минеральных масел, 1 - 7,5% ПА-сетки, 1 - 2% крезола или резорцина, а также волокнистый наполнитель.

Гудроны служат пластификатором полиэтиленовой матрицы, выполняют функции дисперсионной жидкости студней и являются ингибитором углекислотной и сероводородной коррозии. Герметизирующий материал имеет коэффициент трения в воде 0,0 - 0,25, интенсивность массового износа в воде (1,2 ÷ 4) · 10⁵ кг/м². Испытания этого материала в уплотнениях насосов, перекачивающих нефть, показали, что ресурс уплотнения повышается в 2 - 3 раза.

Гудроны чернохлопкового масла и технического жира при следующих соотношениях компонентов: 40 - 60 мас. % полиэтилена, 40 - 60 гудронов минеральных и растительных масел предложены в качестве ингибитора коррозии для композиции на основе полиэтилена, предназначенного для антикоррозионной защиты металлических изделий от агрессивных сред.

Водные растворы полностью омыленного отхода (гудрона) обладают поверхностной активностью и могут покрывать поверхность металла плотной маслянистой пленкой, предохраняющей его от воздействия кислорода воздуха. Испытания показали, что раствор может предохранять металлическую поверхность от коррозии до одного года при влажности до 90% и изменении температуры в пределах от 20° до + 20°С .

Госсиполовая смола для мастик, шпаклевок, лаков, огнезащитных составов, антисептиков. Госсиполовую смолу предложено использовать в рецептурах для получения клеев, предназначенных для приклеивания линолеума на бетонный пол, и для многих других шпаклевок и мастик. В частности, разработаны две кровельные мастики, содержащие 49,0 масс, ч госсиполовой смолы, 1,0 борной кислоты, 50 битума БАК-2, или 47,5 госсиполовой смолы, 2,5 буры, 50 битума БАК-2. Температура размягчения вяжущего для приготовления кровельных мастик не ниже 70°С. Вяжущий приготавливают при 210°С с добавлением высушенного асбеста № 7 в количестве 170 кг на 406,7 кг госсиполовой смолы, 8,3 кг борной кислоты, 415 кг битума БНК-2 (первый рецепт) или вместо борной кислоты берут ее

соль – буру в количестве 20 кг (второй рецепт). Полученная мастика отвечает требованиям ГОСТ 28884-67 по теплостойкости, адгезии и гибкости.

Разработана также безолифная шпаклевка «госсипол» (ВСН 66,24,29-78) с использованием госсиполовой смолы в качестве связующего. Она содержит 2,5 мас. ч. госсиполовой смолы, 6,5 мас. ч. 10%-ного водного раствора хозяйственного мыла, 61 мас. ч. мела молотого, воду добавляют до рабочей густоты.

Для получения клеевой композиции на основе хлоропренового каучука предложена резиновая смесь, модифицированная госсиполовой смолой, что улучшает клейкость, снижает себестоимость клеевой композиции, увеличивает скорость растворения каучука и снижает расход растворителя. Приведем сравнительную характеристику мастик на основе госсиполовой смолы и серийной инден-кумароновой КН-3 (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Сравнительная характеристика мастик на основе госсиполовой смолы

Исходное сырье	КН-3	Предложенная мастика
Наирит	80	80
Госсиполовая смола	-	60
Мел	82	82
Каолин	100	100
Иден-кумариновая смола	68	68
Растворитель-бензин: этилацетат (1:1)	400	200
Время приготовления (растворитель), ч	5	3

О свойствах мастики КН-3 и предложенной на основе госсиполовой смолы можно судить по следующим данным в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Свойства мастики КН-3 на основе госсиполовой смолы

	Норма по ТУ 21-29-2-68	КН-3	Предложенная мастика
Летучесть, % (не более)	50	31	31,6
Предел прочности, кг/см ² при разрыве через 24 ч	1,2	1,5	3,5
	3	3,1	4,5
Вязкость, Пуазы	40 - 75	51	72

При использовании госсиполовой смолы на 70 - 100% увеличивается клейкость, вдвое снижается расход смеси растворителей и сокращается время приготовления резинового клея.

Разработан лак на основе битума, ксилола, уайт-спирита, сиккатива и модифицирующей добавки, состоящей из инден-кумароновой смолы и гудрона как отхода дистилляции жирных кислот растительных масел, содержащего 30 - 50% свободных жирных кислот, имеющий эфирное число 119 - 137 мг КОН/г, кислотное число 40 - 60 мг КОН/г, при следующем соотношении компонентов; 30 - 50 мас. ч. битума, 3 - 7 гудрона, 20 - 40 ксилола, 25 - 35 уайт-спирита, 1,5 - 3,5 инден-кумароновой смолы, 1 - 1,5 сиккатива. Атмосферостойкость лака повышена, время сушки покрытия, сокращено.

Госсиполовая смола может применяться в качестве добавки для производства антисептиков с целью защиты древесины от домового грибка и в производстве огнезащитных составов для древесины.

Антисептик для защиты древесины от домового грибка представляет собой цинковые соли госсиполовой смолы, получаемые непосредственно на защищаемой поверхности древесины. Обработка древесных деталей производится последовательно в горяче-холодных ваннах сначала щелочным раствором госсиполовой смолы, затем раствором хлористого цинка. Огнезащитные составы для древесины готовятся путем сульфирования смолы концентрированной серной кислотой. Сульфированный продукт наносится на защищаемую древесину, затем обрабатывается известью для нейтрализации свободной серной кислоты.

При взаимодействии 200 мас. ч. госсиполовой смолы с 20,75 мас. ч. фосфорной кислоты в присутствии 1,1 мас. ч. катализатора (H_2SO_4) при $150^{\circ}C$ в течение 18 - 34 ч получены огнезащитные составы для пропитки хлопчатобумажной ткани. Для повышения огнезащитных свойств антисептиков в них дополнительно вводятся азотсодержащие соединения, в частности путем нейтрализации их аммиаком и углекислым аммонием. Испытания показали, что пропитанная на 75% ткань не загоралась при действии пламени в течение 5 мин.

Госсиполовая смола в дорожном строительстве и мелиорации. Госсиполовую смолу успешно применяют для укрепления гравийно-песчаных смесей, песков и иных сыпучих грунтов, в частности при строительстве автомобильных дорог. Эта смола заменила дефицитный битум, увеличила долговечность дорожного полотна. Экономический эффект от ее применения превысил 5 тыс. руб. на каждый километр дороги. Специалисты Ташкентского ДОРНИИ в содружестве с учеными Института экспериментальной биологии растений АН РУз предложили использовать эмульсию из госсиполовой смолы в качестве пленки при посеве хлопчатника. Оказалось, что такая эмульсия, разбрызганная на грядки, после отверждения надежно защищает семена от заморозков, аккумулирует тепло в почве, сохраняет в ней влагу, что позволяет хлопчатнику созревать значительно раньше.

Для защиты почвы от водной и ветровой эрозии, особенно в южных и восточных районах страны, для обеспечения бесперебойной работы автомобильного и железнодорожного транспорта, строительства и нормальной эксплуатации различных народнохозяйственных объектов в условиях песчаных пустынь необходимо ликвидировать источники дефляции песков и песчаные заносы.

Доказана целесообразность использования госсиполовой эмульсии в качестве вяжущего для закрепления подвижных песков. Концентрированная эмульсия состоит из 50% госсиполовой смолы, 0,7% щелочи (NaOH), 0,5% ПАВ (оксиэтилцеллюлоза), 48,8% воды. Ее разбавляют водой до требуемой концентрации. Засеянную пескостойкими растениями поверхность обрабатывают эмульсией с помощью тракторного опрыскивателя ОВХ-14, расходуя 3,5 - 4 л/м².

Трехлетние наблюдения за состоянием опытных участков показали, что такая эмульсия не обладает гербицидными свойствами, но не препятствует прорастанию семян, обеспечивает их всхожесть, создает благоприятные условия для нормального роста и развития растений.

Экономический эффект от применения эмульсии в качестве вяжущего для закрепления подвижных барханных и других песков в сравнении с используемой битумной эмульсией достигает 3:39,18 руб/га, тяжелой нефтью - 1377,52 руб/га, цементно-песчаными пластинами - 3030,32 руб/га, клетками из пиломатериалов - 21367,58 руб/га.

Госсиполовая смола при строительстве дорожных покрытий позволила улучшить сцепление битума с сухой и влажной поверхностью основных пород и сухой поверхностью кислых пород.

Однако, как видно вышеприведенных теоретических и практических информации, что несмотря имеются возможность использования госсиполовые смолы в различных отраслях промышленности из-за трудности её транспортировки вязкотекучей состоянии до настоящего времени она не нашла промышленного применения в вышеуказанных отраслях производств.

II. ВЫБОР ОБЪЕКТА И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЯЗКОТЕКУЧИХ И ПОРОШКООБРАЗНЫХ ГОССИПОЛОВЫХ СМОЛ

2.1. Изучение и выбор ингредиентов для получения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол (КПГС).

В Узбекистане ежегодно высевается более 100 тыс. тонн семян хлопчатника, для предпосевной обработки которых расходуется 300-400 тонн химического препарата. В связи с этим целью объектом является создание и освоение технологии получения новых композиционных химических реагентов на основе местного сырья и отходов производств для применения в буровых растворах, применяемых при бурении нефтегазовых скважин.

Исходя из вышеизложенного и на основе поставленной цели и задач при выборе исследования и разработке рецептур, а также технологии производства химического реагента для разработки композиционных химических реагентов, мы руководствовались необходимостью создания технологии производства композиционных химических реагентов для применения в буровых растворах при бурении нефтегазовых скважин сложных горно-геологических условиях на нефтегазоносных площадях нашей республики.

Учитывая анализа литературных источников вышесказанное, нами, в качестве объектов исследований, были выбраны нижеследующие ингредиенты:

- | | | |
|---------------------------|-----------------------------------------------------|------------------|
| 1. Госсиполовая смола | - | ОСТ – 18-114-73 |
| 2. Каустическая сода | - | ГОСТ 2263-71 |
| 3. Кальцинированная сода | - | ГОСТ 5100-85 |
| 4. Алюмак | - отход производства и переработки цветных металлов | |
| 5. Карбоксиметилцеллюлозы | – | TSh 88.2-12:2005 |
| 6. Гидролизный лигнин | – | |
| 7. Полиакриламид (ПАА) | – | |
| 8. Реагент ФХЛ-1 | – | TSh 6.19-41-2008 |

При выборе объектов исследований для разработки водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол исходили из нижеследующих рассуждений, основываясь на сырьевых возможностях нашей республики и их характеристиках, которые позволят разработать рецептуру и технологию производства композиционного химического реагента с заранее заданными свойствами.

В данный раздел включены результаты исследований физико-химических свойств таких ингредиентов органического происхождения, как госсиполовая смола, технический гидролизный лигнин, полиакриламид и др.

В первом плане рассмотрим отхода масложирового производства – госсиполовой смолы.

Госсиполовая смола образуются на предприятиях масложировых комбинатах в большом количестве как вторичное сырье и до настоящего времени не находят своего эффективного способа применения в

многотоннажных масштабах. Ниже приводятся структуры, компоненты и характеристики госсиполовой смолы.

Основу госсиполовой смолы составляет госсипол, имеющий структурное строение, симметрично замещенное 2,2 - дм (нафтол - 1) – производным, вероятно образующимся при конденсации фенола, ароматическое соединение с фенольными гидроксильными группами и карбонильной группой в ортоположении к гидроксильной. Госсипол химически активен, проявляет ярко выраженные кислотные свойства, способен реагировать и как фенольное, и как альдегидное соединение.

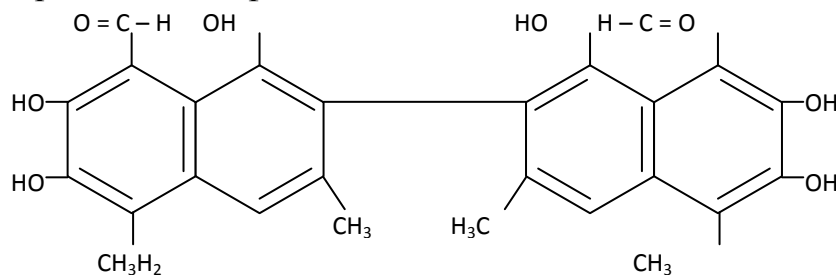


Рисунок 2.1 - Структурная формула госсиполовой смолы

Госсипол - кристаллическое вещество лимонного цвета. Растворяется в большинстве органических растворителей. Он гидрофобен, хорошо растворяется в метиловом, этиловом, фурфуроловом, изопропиловом и бутиловом спиртах, керосине, сольвенте, уайт-спирте, диэтиленгликоле, диоксане, ацетоне, диэтиловом эфире, этилацетате, хлороформе, четыреххлористом углероде, феноле, пиридине, в расплавленном нафталине, в растительном масле (при нагревании).

Наличие фенольных групп определяет растворимость госсипола в водно-щелочных растворах. Госсипол характеризуется весьма высокой реакционной способностью.

Как сложное полифункциональное соединение, госсипол способен взаимодействовать с многими веществами, образуя простые и сложные эфиры, ароматические и алифатические аминопредельные, госсифосфотиды, ангидриды и другие соединения, представляющие собой госсиполовую смолу.

Согласно исследований, проведенных Сергеевым А.Г., типичный состав госсиполовой смолы характеризуется следующими показателями: 97,29% органических веществ; 2,71% неорганических веществ; 100% эфирорастворимых веществ; кислотное число 65,3 мг КОН; йодное число (по Ганусу) 99; число омыления 199 мг КОН/г; эфирное число 91%; 64% жирных кислот, высвобождаемых при омылении; 36% нежирных веществ; 0,2165% фосфора (в пересчете на P_2O_5); 8,55% кальция в кальциевых солях госсиполовой смолы.

Согласно ОСТ 18-114, госсиполовая смола отвечает нижеследующим требованиям:

- 1) внешний вид – вязкотекучая масса;
- 2) цвет – от темно-коричневого до черного;
- 3) кислотное число, мг КОН – 50-100;

- 4) содержание золы, мас.% - 1,0-1,2;
- 5) содержание влаги и летучих веществ, % - до 4;
- 6) растворимость в ацетоне, мас.% - 70-80;
- 7) удельная масса, г/см³ – 0,98-0,99;
- 8) число омыления, мг КОН – 80-130.

Мы в своих исследованиях использовали госсиполовую смолу Андижанского, ташкентского и др. масложировых комбинатов.

Нашими исследованиями по методике авторов установлено, что в госсиполовой смоле содержится от 52 до 64% синтетической жирной кислоты (СЖК) и её производных, остальная часть - продукты конденсации и полимеризации госсипола и его превращения, образующиеся при извлечении масла, главным образом, в процессе дистилляции жирных кислот из соапстоков. В госсиполовой смоле обнаружено 12% азотсодержащих соединений, 36% продуктов превращения госсипола и 52% жирных и оксигирных кислот, что подтверждается и результатами исследований ИК – спектроскопическим методом анализа (рис. 2.2).

Как видно, в ИК – спектре поглощения госсиполовой смолы – 1,1',6,6',7,7' – гексаокси 3.3'-диметил – 5,5' - ди-изо-пропил-2,2'-динафтил – 8,8'1 – диальдегид (C₃₀H₃₀O₈) обнаружены частоты при частоте 3751, 3725, 3711, 3670, 3648, 3628, 3608, 3357, 2923, 2853, 1712, 1645, 1634, 1557, 1464, 1456, 1377, 1280 1110, 967, 842 и 723 см⁻¹.

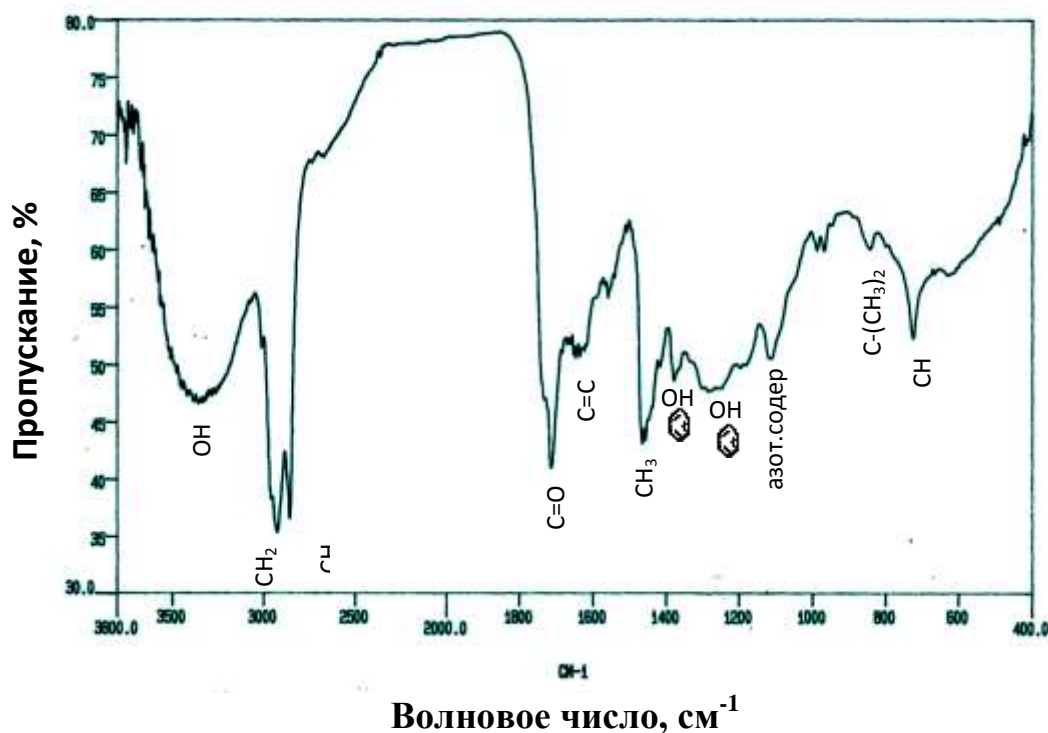


Рис. 2.2 ИК – спектр госсиполовой смолы

Ниже приводится характеристика госсиполовой смолы Андижанского масложиркомбината (МЖК):

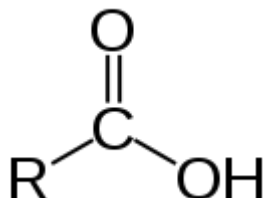
1. внешний вид - однородная вязкотекучая масса;
2. цвет – от темно-коричневого до черного;

3. кислотное число, мг КОН – 70-100;
4. содержание золы, в % - 1,0;
5. содержание влаги и летучих, % - 4,0;
6. растворимость в ацетоне, % - 80;
7. примерный состав госсиполовой смолы:
 - жирные и оксигирные кислоты – 52 %;
 - продукты превращения - 36%;
 - азотосодержащие соединения - 12%;
8. удельная масса, г/см³ – 0,99;
9. число омыления, мг КОН – от 80 до 130.

Как видно, выбранная нами госсиполовая смола вполне соответствует требованиям ОСТ 18-114. Состав и свойства госсиполовой смолы зависят от качества исходного сырья, соблюдения технологических режимов разложения жиров, глубины дистилляции полученных жирных кислот и других факторов.

Далее рассмотрим основные кислоты и другие компоненты входящих в состав госсиполовой смолы.

Карбоновые кислоты - класс органических соединений, молекулы которых содержат одну или несколько функциональных карбокисильных групп -COOH. Кислые свойства объясняются тем, что данная группа может сравнительно легко отщеплять протон. За редкими исключениями карбоновые кислоты являются слабыми. Например, у уксусной кислоты CH₃COOH константа кислотности равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Ди- и трикарбоновые кислоты более сильные, чем монокрбоновые.



По рациональной номенклатуре к названию углеводорода добавляют окончание "овая" и слово "кислота", не включая при этом в нумерацию цепи атом углерода карбокисильной группы. Например, C₅H₉COOH - *циклопентанкарбоновая кислота*, CH₃-C(CH₃)₂-COOH - *трет-бутилкарбоновая кислота*.

Карбоновые кислоты - исходные соединения для получения промежуточных продуктов органического синтеза, в частности кетенов, галогенангидридов, виниловых эфиров, галогенкислот. Соли карбоновых кислот и щелочных металлов применяют как мыла, эмульгаторы, смазочные масла; соли тяжелых металлов - сиккативы, инсектициды и фунгициды, катализаторы. Эфиры кислот - пищевые добавки, растворители; моно- и диэфиры гликолей и полигликолей пластификаторы, компоненты лаков и алкидных смол; эфиры целлюлозы - компоненты лаков и пластмассы. Амиды кислот эмульгаторы и флотореагенты.

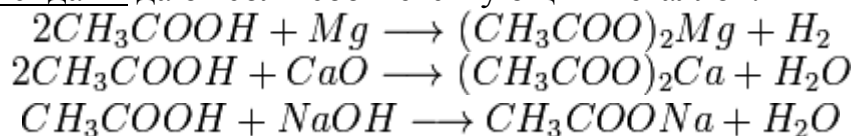
Физические свойства карбоновых кислот. Низшие карбоновые кислоты - жидкости с острым запахом, хорошо растворимые в воде. С

повышением относительной молекулярной массы растворимость кислот в воде и их плотность уменьшаются, а температура кипения повышается. Высшие кислоты, начиная с пеларгоновой (н-нонановой) $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$, - твердые вещества, без запаха, нерастворимые в воде. Низшие карбоновые кислоты в безводном виде и в виде концентрированных растворов раздражают кожу и вызывают ожоги, особенно муравьиная кислота и уксусная кислота.

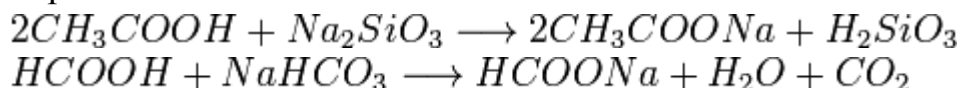
На физических свойствах карбоновых кислот сказывается значительная степень ассоциации вследствие образования водородных связей. Кислоты в отличие от спиртов, образуют более прочные водородные связи, вследствие того что связи O-H в них в большей степени поляризованы по типу $\text{O}^- \leftarrow \text{H}^+$. Кроме того, у карбоновых кислот имеется возможность образования водородных связей с кислородом карбонильного диполя, обладающим значительной электроотрицательностью, а не только с кислородом другой гидроксильной группы. Действительно, в твердом и жидком состояниях карбоновые кислоты существуют в основном в виде циклических димеров.

Характерные химические реакции. Наиболее важные химические свойства, характерные для большинства карбоновых кислот:

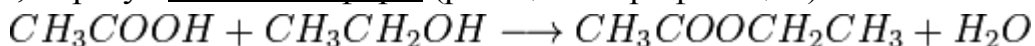
1. Карбоновые кислоты при реакции с металлами, их оксидами или их основными гидроксидами дают соли соответствующих металлов:



2. Карбоновые кислоты могут вытеснять более слабую кислоту из её соли, например:



3. Карбоновые кислоты в присутствии кислого катализатора реагируют со спиртами, образуя сложные эфиры (реакция этерификации):



4. При нагревании аммонийных солей карбоновых кислот образуются их амиды:



Карболовая кислота, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, первый член ряда одноатомных фенолов, т. е. ароматических углеводородов, в которых один атом водорода замещен водным остатком. Карболовая кислота содержится в значительном количестве вместе с высшими фенолами (крезол, ксиленолом и др.) в порциях каменноугольного масла, перегоняющихся при t° от 150° до 180° и от 210° до 240° , откуда ее и добывают, переводя фенолы действием едкого натра в феноляты натрия, из которых выделяют карболовые кислоты, и полученный сырой продукт подвергают очистке перегонкой и перекристаллизацией. Синтетически карболовая кислота получается сульфированием бензола, сплавлением полученных сульфокислот с едким

кали и выделением карболовой кислоты из образовавшегося фенолята действием на него серной кислоты.

Чистая карболовая кислота при комнатной t° имеет вид бесцветных ромбоидальных кристаллов с характерным запахом и жгучим вкусом, легко окрашивающихся от действия света при доступе воздуха и присутствии некоторых органических и неорганических веществ в красноватый цвет. Плавится при 42° , кипит при $182-183^{\circ}$, растворяется в 20 ч. воды, легко в хлороформе и жирных маслах, почти во всех пропорциях в спирте и эфире; при смещении 100 частей расплавленной карболовой кислотой с 10 ч. воды получаем жидкую карболовую кислоту, растворяющуюся в 14 ч. воды. Карболовая кислота имеет слабокислую реакцию; растворы ее окрашивают лакмусовую бумажку в розоватый цвет. С растворами едких щелочей она образует легко растворимые феноляты; труднее растворима в растворе аммиака и почти не растворяется в растворе соды. Благодаря своей способности растворяться в липоидах карболовая кислота легко проникает в живые клетки, денатурируя белки протоплазмы, чем и объясняется ее дезинфицирующее действие. При этом карболовая кислота не вызывает образования нерастворимого осадка на поверхности клеток, препятствующего проникновению вещества внутрь клеток, как это происходит при действии веществ, образующих нерастворимые альбуминаты.

Бактерицидное действие карболовых кислот, как и др. дезинфицирующих средств, подвержено колебаниям в зависимости от разных условий. Не все микробы одинаково чувствительны к карболовым кислотам; так, холерные вибрионы, помещенные в виде взвеси в 1%-ный раствор К. к., гибнут через 4 мин., тифозные палочки - через 20 мин., стафилококки - через 45 мин.; размножение микробов после часового воздействия раствора Усилению дезинфицирующего действия карболовых кислот способствует прибавление к ее раствору солей щелочных металлов, причем по своей активности соли располагаются в следующем порядке их анионов и катионов: $SO_4 > Cl > Br > NO_3$ и $Na > K > Li > NH_4$. Причину такого влияния солей видят в том, что распределение К. к. между двумя фазами - водой и бактериальными телами - повышается в сторону второй фазы при прибавлении солей, уменьшающих растворимость карболовой кислоты в воде; обратно, вещества, неспособные высаливать карболовых кислот из раствора, не усиливают ее действия (мочевина, глицерин, бензойнокислый натрий). Прибавление кислот также усиливает дезинфицирующее действие карболовых кислот, причем по степени такого влияния идут в убывающем порядке: серная, щавелевая, уксусная, винная, лимонная, борная кислоты.

Госсиполовые смолы по качественным показателям по ОСТ -18-114-83 бывают в основном два вида, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Показатели госсиполовой смолы ОСТ-18-114-83

Показатель	Первый вид	Второй вид
Внешний вид	однородная масса	вязкотекучая
Цвет	от темно-коричневого	до черного
Кислотное число, мг КОН	70-100	50-70
Содержание золы, %	1,0	1,2
Содержание влаги летучих веществ, %	4,0	4,0
Растворимость в ацетоне, %	80	70
Примерный состав госсиполовой смолы, %		
жирные и оксигирные кислоты	52	52
продукты превращения	36	36
азотсодержащие соединения	12	12
Удельная масса, г/см ³	0,98 – 0,99	
Число омыления, мг КОН	От 80 до 130	

В таблице 2.2 приведены показатели госсиполовой смолы получаемых из различных масложиркомбинатах.

Таблица 2.2- Показатели госсиполовой смолы по предприятиям

Масложиркомбинат	Растворимость в ацетоне, %	Зольность, %	К.ч. (мг КОН на 1г смолы)	Молекулярная масса по К.ч.
Янгиюльский (февраль 1977г.)	68,98	2,46	56,11	1000,0
Янгиюльский (январь 1978г.)	79,17	0,12	84,27	665,8
Янгиюльский (ноябрь 1978г.)	70,51	0,58	94,26	595,3
Каттакурганский (июнь 1977г.)	71,00	2,94	70,14	799,9
Ферганский (июль 1977г.)	75,20	0,70	93,51	600,0
Чимкентский (ноябрь 1978г.)	77,80	2,38	70,14	799,9
По ОСТ 18-119-73				
Первый вид	не >80	не >1,0	70-100	-
Второй вид	не >70	не >1,2	50 - 70	-

В нашем случае при приготовлении композиционных химических реагентов процесс смешивания компонентов из различных ингредиентов производится при высоких температурах. В связи с этим нами было исследовано влияние температуры

на свойства госсиполовой смолы.

Термическая обработка образцов госсиполовой смолы проводилась с целью расшифровки фракционного состава и определения физико-химических свойств полученных фракций.

Фракционирование фиксировалось поначалу и окончанию температуры кипения каждой фракции. Следует отметить, что по окончании перегонки каждой фракции наблюдался скачок температуры в среднем на 10-15°C (таблица 2.3).

Таблица 2.3 - Фракционный состав госсиполовой смолы термообработанной при различных температурах

№ фракции	Температура, °С	Внешние характеристики	рН	Содержание от общей массы, %
1	100-110	б/ц жидкость без запаха	6,4	14-16
2	110-150	коричневая жидкость с резким запахом	4,6	8-9
3	150-180	светло-желтая жидкость с резким запахом	6,1	4-6
4	180-250	светло-желтая жидкость с резким запахом	6,1	1,2
Остаток	после термообработки	черное твердое вещество	-	71-73

По внешним признакам и полученным данным фракция № 1, в основном, состоит из воды, образованной в результате конденсации острого пара, используемого в технологии транспортировки госсиполовой смолы по заводским трубопроводам.

После термической обработки госсиполовой смолы до температуры 240-260°C остается черное твердое вещество, хорошо растирающееся в порошок. Этот остаток хорошо растворим в ацетоне, но не растворяется в воде, полярных и неполярных органических растворителях.

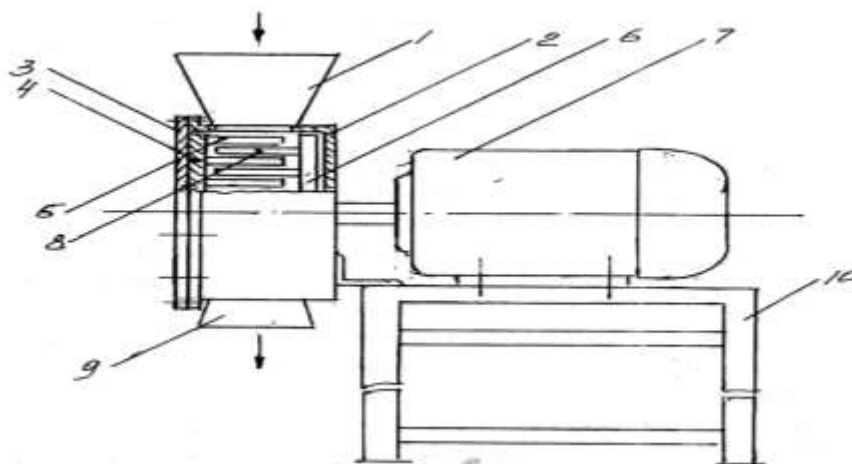
Известно, что вязкой госсиполовой смолы трудно транспортировать и использовать при получении порошкообразного композиционного химического препарата. В связи с этим необходимо были в первую очередь провести исследования по превращению вязко-текучей госсиполовой смолы в твердую порошкообразную госсиполовую смолу. В связи с этим, ниже приводятся результаты исследований проведенных с целью превращения вязкотекучей госсиполовой смолы в порошкообразную композиционную госсиполовую смолу.

Предметом исследования является выявление закономерностей изменения физико-химических и технологических характеристик разработанных композиционных материалов – химических реагентов для буровых растворов, применяемых при бурении нефтегазовых скважин в зависимости от вида и содержания ингредиентов.

При определении физико-химических и технологических характеристик разработанных водорастворимых порошкообразных госсиполовых смол композиционных химических реагентов на их основе, а также органических и неорганических ингредиентов были использованы методы, приборы и установки согласно требованиям соответствующих ГОСТов, принятых в СНГ.

2.2 Методика получения порошкообразных композиционных химических реагентов и буровых растворов с их использованием

Разработанная методика получения образцов водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов с использованием вязкотекучих госсиполовых смол и других ингредиентов, а также буровых растворов на их основе для определения их физико-химических и технологических свойств заключается в том, что, в первую очередь, госсиполовая смола и другие ингредиенты подвергается модификации и сушке в сушильном шкафу при $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов до остаточной влажности не более 2%. Затем они подвергаются диспергированию на измельчителе (рис. 1), в котором госсипол и другие ингредиенты измельчаются до крупности частиц 20-50 мкм.



1- патрубок; 2- корпус; 3-крышки; 4,6-диск; 5-элемент;
7-электродвигатель; 8-пальцы; 9-выходное окно; 10-рама.

Рисунок 2.3. Схема установки для диспергирования ингредиентов и композиционных химических реагентов

Принцип работы измельчителя состоит в следующем. Высушенный недопал подается в измельчитель, состоящий из загрузочного патрубка 1, корпуса 2, крышки 3, внутри которой закреплен неподвижной диск 4 с закрепленными на нем концентрично по окружности элементами 5, подвижного (вращающего) диска 6, закрепленного на валу электродвигателя

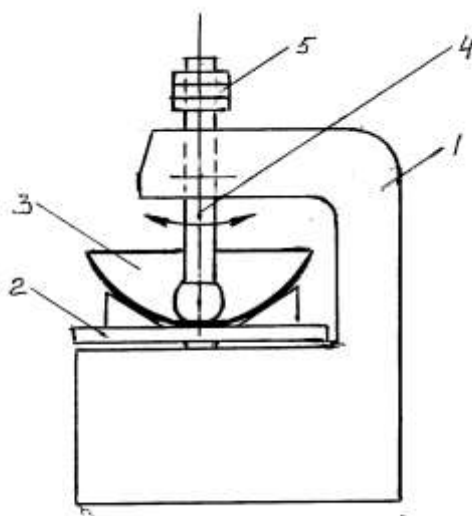
7. На диске 6 закреплены на торцевой плоскости пальцы 8, concentрично расположенные по окружности диска; причем пальцы этого диска входят в зазор между окружностями concentрично расположенных сегментов неподвижного диска. Внизу корпуса 2 имеется выходное окно 9. Измельчитель установлен на раме 10.

Измельчение органоминеральных ингредиентов происходит следующим образом: из патрубкa 1 материал, попадая в зону вращающегося диска 6, подвергается ударному воздействию благодаря элементом 5 и быстровращающимся пальцам 8. Недопал, пройдя зону измельчения, в измельченном виде выходит через окно 9.

Для получения образцов композиционных химических реагентов с использованием органоминеральных ингредиентов на аналитических весах взвешивается 20 граммов ингредиента с точностью $\pm 0,5$ гр. Затем взвешивается 80 гр порошкообразного химреагента марки КПГС-3 на основе госсиполовой смолы. Взвешенные компоненты, т.е. недопал и порошкообразный химреагент, тщательно перемешиваются в механической ступке (рис. 2) до образования однородного порошка. Механическая ступка состоит из корпуса 1, вращающегося диска 2 с приводом, расположенным внутри корпуса 1, чашки 3 для тщательного перемешивания химреагентов, стержня 4 с шарообразным нижним концом, входящим в чашку 3.

Стержень 4 совершает дугообразные горизонтальные колебания, что обеспечивает хорошее истирание и перемешивание химреагентов в чашке 3 и, кроме того, стержень 4 снабжен съемными грузами 5, обеспечивающими различную степень истирания материалов.

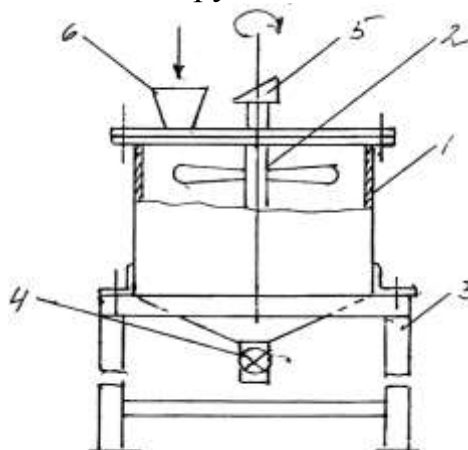
Принцип работы механической ступки заключается в следующем: в чашку 3 засыпаются различные химреагенты, включается в работу ступка 4. После тщательного перемешивания и измельчения полученной композиции работа ступки останавливается, чашка освобождается от композиции, и процесс повторяется в той же последовательности



1- корпус; 2-диск; 3-чашка; 4-стержень; 5-съемный груз

Рисунок 2.4. Схема механической ступки

Буровые растворы получали на установке, схема которой показана на рис.3. Установка состоит из емкости 1, мешалки 2, рамы 3, вентиля 4, привода мешалки 5 и загрузочного патрубка 6.



1-емкость; 2-мешалка; 3-рама; 4-вентиль; 5-привода

Рисунок 2.5. Схема установки для получения буровых растворов

Процесс приготовления буровых растворов заключается в следующем: в загрузочный патрубок 6 заливается растворитель, засыпается порошок и при помощи вращающейся мешалки 2 происходит полное растворение порошка. Готовый раствор при открывании вентиля 4 уходит из емкости 1.

Из полученной композиции отбирается образец-проба для приготовления буровых растворов. В зависимости от необходимой плотности, вязкости, водоотдачи, степени напряжения сдвига и толщины коркообразования готовится раствор различной концентрации на установке путем растворения отобранной пробы в воде при комнатной температуре в достаточном количестве для проведения комплексных исследований физико-химических и технологических свойств полученных образцов буровых растворов на основе композиционных химических реагентов, содержащих недопал.

Определение физических характеристик порошковых ингредиентов, физико-химических и технологических характеристик полученных буровых растворов осуществляется согласно действующим стандартным методам, которые рассмотрены ниже.

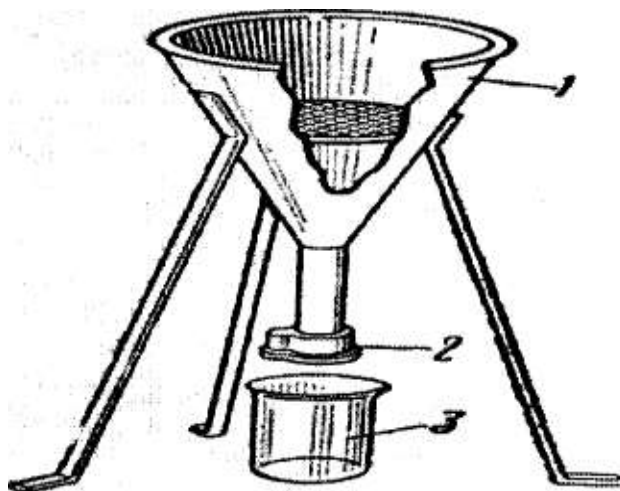
2.3 Методики исследований физико-химических свойств вязкотекучих и порошкообразных госсиполовых смол и буровых растворов

Свойства как неорганических, так и органических порошковых ингредиентов играют определенную роль при получении буровых растворов на их основе. Поэтому необходимо, в первую очередь, перед получением качественных буровых растворов изучить свойства порошковых ингредиентов. Для получения качественных буровых растворов особую роль играет насыпная объемная масса, удельный вес, плотность и гранулометрический состав порошковых ингредиентов.

Методика определение насыпной массы порошковых материалов.

Насыпная объемная масса $\gamma_{o.n}$ - масса единицы объема рыхлого порошкообразного сыпучего материала с пустотами.

Для определения этого показателя применяют стандартную воронку, имеющую в нижней части затвор. Под воронкой устанавливают заранее взвешенный сосуд (g_1). Емкость сосуда зависит от вида и крупности материала, например для определения насыпной массы песка – 1 л (V_0). Открыв затвор воронки, медленно заполняют сосуд с высоты 10 см до образования пирамидки, которую затем осторожно срезают линейкой и взвешивают сосуд с материалом (g_2).



1-воронка с материалом; 2-затвор; 3-сосуд

Рисунок 2.6. Воронка для определения объемной насыпной массы

Объемную насыпную массу определяют в $г/см^3$, как среднее арифметическое из результатов трех определений по формуле:

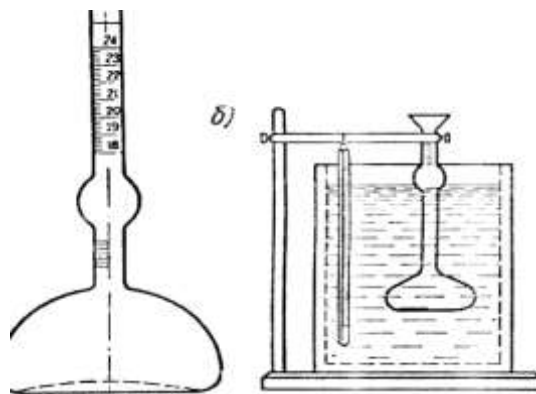
$$\gamma_{o.n} = g / V_0 = (g_2 - g_1) / V_0$$

Методика определения удельной массы (плотности) порошковых ингредиентов. Плотность твердой фазы (удельная масса) - масса единицы объема материала в плотном состоянии.

Плотность твердой фазы буровых растворов определяют с помощью волюметра (прибор Ле-Шателье-Кандло), мерной колбы или методом высушивания.

Волюметр представляет собой стеклянную колбу, горло которой в средней ее части расширено в виде резервуара и оканчивается воронкой (рисунок 5). Объем резервуара составляет 20 см^3 , сверху и снизу имеются метки. Верхняя шейка колбы проградуирована через $0,2 \text{ см}^3$.

Волюметр заполняют керосином до нижней метки, помещают в сосуд с водой, имеющей температуру 20°C , и выдерживают до тех пор, пока жидкость в нем примет температуру воды (примерно 15-20 минут). Если при этом уровень керосина изменяется относительно отметки, то, соответственно, или убирают избыток керосина полоской фильтровальной бумагой, или доливают его точно до метки. Затем в волюметр высыпают



a-колба Ле-Шателье-Кандло; *б*- прибор в собранном виде
Рисунок 2.7. Прибор для определения удельной массы

небольшими порциями навеску твердой фазы анализируемого бурового раствора массой 100 г, высушенного до постоянного веса, растертого в ступке и просеянного через сито с ячейками 0,25 мм. Взвешивание навески производят с точностью до 0,01 г как средне - арифметическое значение результатов трех испытаний. Засыпание навески производят при легком встряхивании волюметра, пока уровень керосина не поднимется до верхней метки или до деления выше этой метки в пределах градуированной части пикнометра. Затем волюметр поворачивают вокруг вертикальной оси до полного прекращения выделения пузырьков воздуха. Далее волюметр с навеской твердой фазы выдерживают в сосуде с водой до тех пор, пока уровень керосина в волюметре не перестанет изменяться.

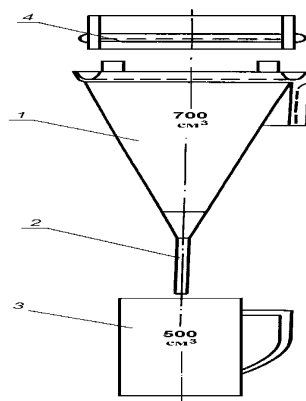
По разнице верхней и нижней отметок уровня керосина в волюметре определяют объем керосина, вытесненного навеской твердой фазы. Уровень керосина в волюметре до и после высыпания навески отсчитывают по нижнему мениску. Остаток твердой фазы после наполнения волюметра снова взвешивают и по разности масс твердой фазы до анализа P_1 и остатка P_2 находят массу твердой фазы: $P = P_1 - P_2$.

Плотность твердой фазы вычисляют по формуле: $P_{\text{тв}} = P/V_{\text{к}}$,
 где P - масса твердой фазы, насыпанной в волюметр, г;
 $V_{\text{к}}$ - объем керосина, вытесненный твердой фазой (объем твердой фазы), см^3 .

При исследовании физико-химических и структурно-механических свойств буровых растворов нами в основном были изучены их плотность, статическое напряжение сдвига, вязкость, водоотдача, водородный показатель.

Для измерения вязкости буровых растворов используют вискозиметры ВБР-1, ВСН-3, ВСН-2М, FANN и воронка Марша. Нами был использован вискозиметр ВБР-1.

Условная вязкость - величина, косвенно характеризующая гидравлическое сопротивление течению. Условная вязкость (УВ, с) определяется временем истечения 500 см^3 промывочной жидкости через вертикальную трубку 2 вискозиметра ВБР-1 из воронки 1, заполненной 700 см^3 промывочной жидкостью (рисунок б). В состав ВБР-1 также входят мерная кружка 3 и сетка 4.



1-воронка; 2-трубка; 3-мерная кружка; 4-сетка
Рисунок 2.8. Схема вискозиметра ВБР-1

Техническая характеристика ВБР-1.

- постоянная вискозиметра (время истечения 500 см³ дистиллированной воды при температуре 20 ± 5 °С), с.....15;
- абсолютная погрешность постоянной вискозиметра, с.....±0,5;
- диаметр отверстия трубки , мм.....5;
- длина трубки вискозиметра, мм.....100;
- вместимость при температуре (20 ± 5) °С, см³;
- воронки вискозиметра.....700;
- мерной кружки.....500.

Порядок работы:

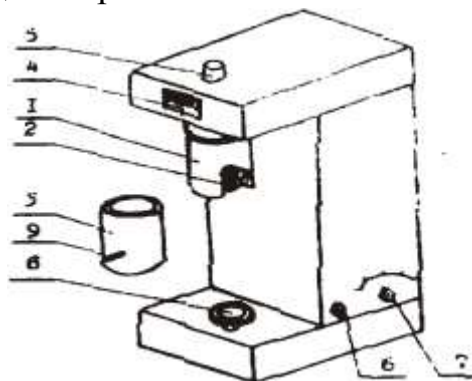
- промывают воронку вискозиметра водой;
- закрывают отверстие трубки снаружи и наливают в воронку через сетку предварительно перемешанный испытуемый раствор в количестве 700 см³;
- подставив мерную кружку под трубку вискозиметра, открывают отверстие трубки, одновременно включая секундомер;
- в момент заполнения кружки раствором до краев останавливают секундомер;
- значение условной вязкости вычисляют как среднеарифметическое из трех последовательных измерений, отличие между которыми не должно быть более 2 секунд;
- после каждого использования вискозиметр промывают водой.

Проверку водного числа вискозиметра производят по времени истечения чистой пресной (или дистиллированной) воды объемом 500 см³ при температуре (20±5) °С. Время истечения должно быть равным (15±0,5) с. Если значение будет больше 15,5 с, то трубку вискозиметра прочищают, если меньше 14,5 - вискозиметр заменяют.

При определении условной вязкости в лабораторных условиях в воронку наливают 200 см³ раствора и фиксируют время истечения 100 см³. Полученное значение $T = 200/100$ умножают на 4.

Для определения пластической и эффективной вязкости буровых растворов был использован ротационный вискозиметр ВСН-3 (рисунок 7).

При определении пластической и эффективной вязкости порядок работы осуществляют следующим образом:



1 – наружный вращающийся цилиндр; 2 – внутренний вращающийся цилиндр; 3 – стакан; 4 – шкала с вертикальной риской смотрового окна; 5 – винт-головка; 6 – выключатель; 7 – переключатель; 8 – подъемный столик; 9 – штанцер

Рисунок 2.9. Схема вискозиметра ВСН-3

- перемешивают буровой раствор при частоте вращения наружного цилиндра 600 об/мин;

- используют лишь две частоты вращения цилиндра: 600 и 300, или 400 и 200 об/мин для получения значений $\varphi_{1,2}$ и $n_{1,2}$.

Расчет пластической вязкости и динамического напряжения сдвига производят по следующим формулам: для пружины № 2: при использовании частоты вращения 600 и 300 об/мин:

$$\eta_{\text{пл}} = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (2.5)$$

$$\tau_0 = 3 (\varphi_1 - \eta_{\text{пл}}), \quad (2.6)$$

при использовании частоты вращения 400 и 200 об/мин:

$$\eta_{\text{пл}} = 1,5 (\varphi_2 - \varphi_1), \quad (2.7)$$

$$\tau_0 = 3\varphi_1 - 2\eta_{\text{пл}} \quad (2.8)$$

Эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$, мПа·с, вычисляют по формуле:

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{A \cdot \varphi_1}{600}, \quad (2.9)$$

где: А - константа вискозиметра ВСН-3 (в паспорте к прибору);

φ_1 - показание шкалы вискозиметра ВСН-3.

Учитывая вышеизложенное, в качестве объектов исследований выбраны госсиполовая смола, являющаяся отходом масложирового производства, КМЦ, ПАА, ФХЛ-1, каустическая, кальцинированная сода, отход производства азотных удобрений - недопал, отход производства и переработки цветных металлов - алюмак и красная глина и подробно изучены их характеристики.

Установлены и подробно изложены методы получения и определения физико-химических и технологических свойств ингредиентов, химических реагентов буровых растворов, получаемых на их основе с использованием как пресной, так и минерализованной пластовой воды.

3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВОДОРАСТВОРИМОЙ ПОРОШКООБРАЗНОЙ ГОССИПОВОЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ

3.1. Разработка составов водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол.

Для разработки (модификации) вязкотекучей госсиполовой смолы нами были проведены ряд исследований с использованием следующих ингредиентов:

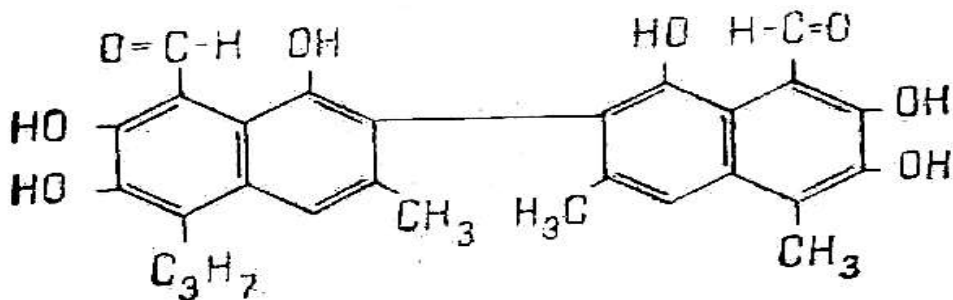
- госсиполовая смола - ОСТ 18-114-73;
- натрикарбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) - ТУ5-588-2000;
- полиакриламид (ПАА) – ТУ 6.1-00203849-29:1994;
- сода каустическая - ГОСТ 2263-79;
- сода кальцинированная - ГОСТ 5100-85;
- алюмак – отход производства и переработки цветных металлов;
- вода хозяйственная Oz DSt 950;

Далее рассмотрим технологии превращения вязко-текучей госсиполовой смолы в порошкообразную композиционную госсиполовую смолу.

Для получения водорастворимой модифицированной порошкообразной госсиполовой смолы путем её физико-химической модификации в качестве модификаторов, как указано выше, применены каустическая сода, кальцинированная сода и алюмак, являющийся отходом переработки цветных металлов, играющий роль катализатора и способствующий переходу вязкотекучей госсиполовой смолы в гранулированное водорастворимое состояние.

Основу вязкотекучей госсиполовой смолы составляет госсипол, имеющий структурное строение, симметрично замещенное 2,2 - дм (нафтол - 1) – производным, вероятно, образующимся при конденсации фенола, ароматическое соединение с фенольными гидроксильными группами и карбонильной группой в ортоположении к гидроксильной [79-80].

Госсипол химически активен, проявляет ярко выраженные кислотные свойства, способен реагировать и как фенольное, и как альдегидное соединение (рисунок 3.1).



Госсипол - кристаллическое вещество лимонного цвета. Растворяется в большинстве органических растворителей. Он гидрофобен, хорошо растворяется в метиловом, этиловом, фурфуроловом, изопропиловом и

бутиловом спиртах, керосине, сольвените, уайт-спирте, диэтиленгликоле, диоксане, ацетоне, диэтиловом эфире, этилацетате, хлороформе, четыреххлористом углероде, феноле, пиридине, в расплавленном нафталине, в растительном масле (при нагревании).

Наличие фенольных групп определяет растворимость госсипола в водно-щелочных растворах. Госсипол характеризуется весьма высокой реакционной способностью.

Как сложное полифункциональное соединение, он способен взаимодействовать со многими веществами, образуя простые и сложные эфиры, ароматические и алифатические аминопериодиды, госсифосфотиды, ангидриды и другие соединения.

Исследованиями сотрудников NTTS «КОМПОЗИТ» [81] по методике авторов [82] установлено, что в госсиполовой смоле содержится от 52 до 64% синтетической жирной кислоты (СЖК) и её производных, остальная часть – продукты конденсации и полимеризации госсипола и его превращения, образующиеся при извлечении масла, главным образом, в процессе дистилляции жирных кислот и соапстоков.

В госсиполовой смоле обнаружено 12% азотсодержащих соединений 36% продуктов превращения госсипола и 52% жирных и оксигирных кислот, что подтверждено результатами исследований ИК-спектроскопическим методом анализа (рисунок 3.2).

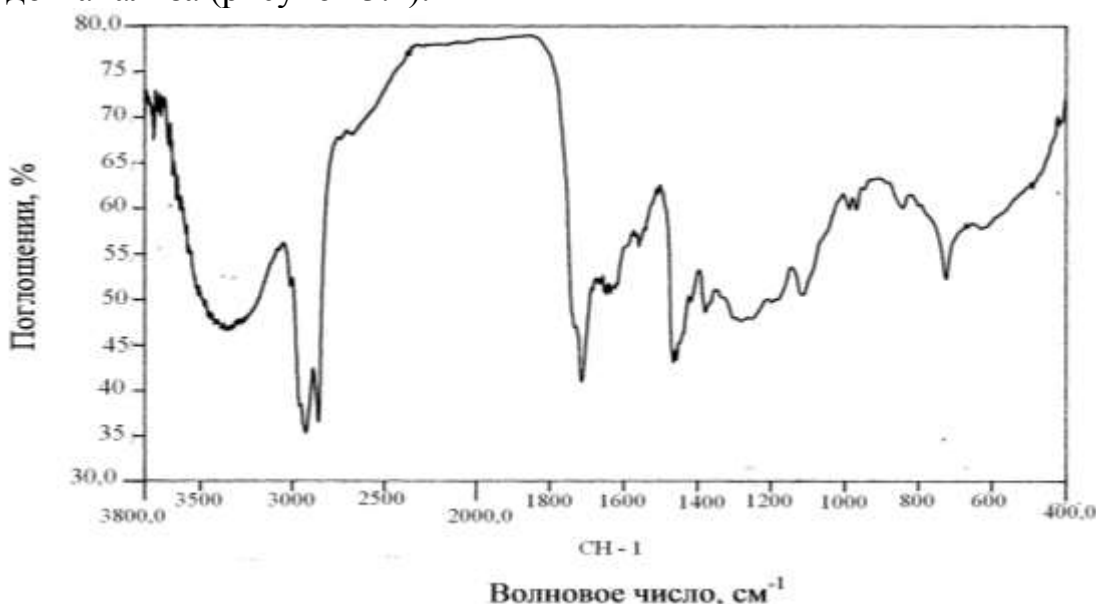


Рисунок 3.2. ИК – спектр госсиполовой смолы

Как видно, в ИК – спектре поглощения госсиполовой смолы – 1,1', 6,6', 7,7' – гексаокси 3.3'-диметил – 5,5' - ди-изо-пропил-2,2'-динафтил – 8,8'1 – диальдегид ($C_{30}H_{30}O_8$) обнаружены частоты при 3751, 3725, 3711, 3670, 3648, 3628, 3608, 3357, 2923, 2853, 1712, 1645, 1634, 1557, 1464, 1456, 1377, 1280 1110, 967, 842 и 723 cm^{-1} .

Мы в своих исследованиях использовали госсиполовую смолу Ферганского масложирового комбината (ФМЖК), которая характеризовалась нижеследующими показателями [80]:

10. внешний вид - однородная вязкотекучая масса;
11. цвет – от темно-коричневого до черного;
12. кислотное число, мг КОН – 70-100;
13. содержание золы, в % - 1,0;
14. содержание влаги и летучих, % - 4,0;
15. растворимость в ацетоне, % - 80;
16. примерный состав госсиполовой смолы:
 - жирные и оксигирные кислоты – 52%;
 - продукты превращения - 36%;
 - азотосодержащие соединения - 12%;
17. удельная масса, г/см³ – 0,99;
18. число омыления, мг КОН – от 80 до 130.

Эти показатели полностью согласуются с требованиями ОСТ 18-114 [59] к госсиполовой смоле, образующейся на масложиркомбинатах нашей республики.

Изучением отхода масложирового производства - госсиполовой смолы установлено, что она имеет ряд реакционноспособных групп, таких как гидроксильные, карбоксильные, может взаимодействовать своими реакционноспособными группами при её модификации с каустической, кальцинированной содой и алюмаком, являющимися отходами производств и переработки цветных металлов, играющих роль катализатора и способствующие переходу вязкотекучей госсиполовой смолы в мелкогранулированное водорастворимое состояние. Поэтому, с целью получения водорастворимой порошкообразной госсиполовой смолы путем ее физико-химической модификации, как было отмечено выше, в качестве модификаторов нами были выбраны каустическая и кальцинированная сода и алюмак.

Модификацию проводили путем смешивания нагретой до 90-95⁰С вязко-текучей госсиполовой смолы с водным раствором каустической соды при участии алюмака в качестве катализатора. Для этого был подготовлен омыляющий раствор, который затем предварительно, в течение 3-5 минут, смешивали с госсиполовой смолой, после чего в течение 15-20 минут смешивали с кальцинированной содой. Смешивание проводили в смесителе типа СМ-3. Перед смешиванием алюмак был тонкоизмельчен в измельчителе типа дисмембратора и имел гранулометрический состав в пределах 10-100 мкм.

Проведенные исследования показали, что модификация вязкотекучей госсиполовой смолы каустической содой и алюмаком, а также кальцинированной содой способствует образованию твердого порошкообразного материала, то есть, композиционной порошкообразной госсиполовой смолы (КПГС).

Механизм превращения вязко-текучей госсиполовой смолы в порошкообразное состояние протекает следующим образом. При взаимодействии госсиполовой смолы с омыляющим раствором протекают поликонденсационные процессы между карбоксильными группами

синтетических жирных кислот и гидросильной группой каустической соды по следующей схеме (рис.3.3):

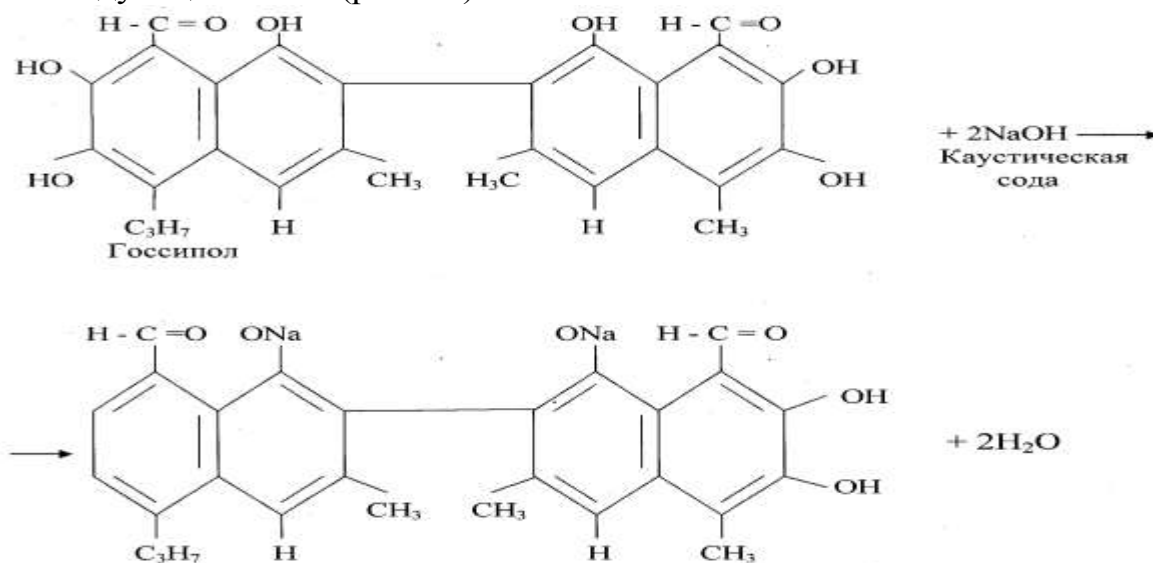
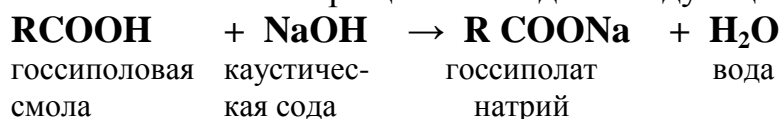


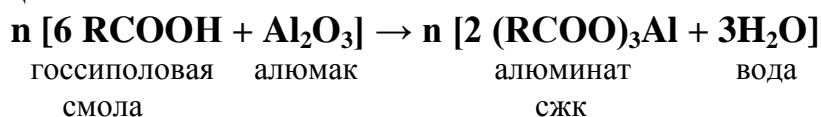
Рисунок 3.3. Схема взаимодействия между карбоксильными группами синтетических жирных кислот и гидросильной группой каустической соды

Её можно написать в сокращенном виде в следующем образом:

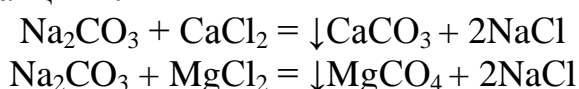


где: **R**- синтетические жирные кислоты, содержащие:
 0,5-1% - миристиновой кислоты, 1,5-20% пальмитиновой кислоты $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{COOH}$, 1-2% стеариновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, 20-25% олеиновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$; 30-40% линоловой кислоты $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{COOH}$.

В процессе поликонденсации, одновременно, с карбоксильными группами госсиполовой смолы взаимодействует алюмак – Al_2O_3 по следующей реакции:



Образующаяся при этом, вода испаряется после сушки продукта. Кальцинированная сода, т.е. Na_2CO_3 , вводится в омыленную госсиполовую смолу с целью снижения её влажности и перевода её в более твердое состояние. При этом кальцинированная сода поглощает определенное количество воды и образует кристаллогидраты ($n\ \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), затем переходит в кристаллическое состояние. При использовании высокоминерализованных пластовых вод Na_2CO_3 взаимодействует с солями CaCl_2 и MgCl_2 по реакциям:



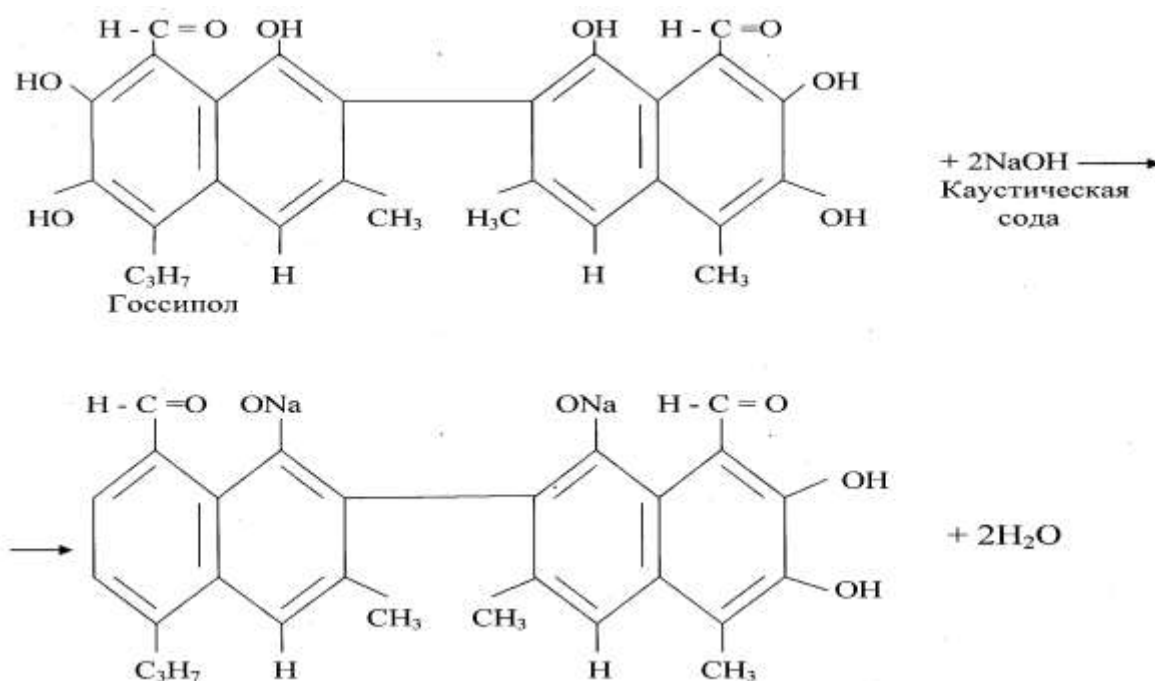
При этом CaCO_3 и MgCO_4 оседают в осадок, и минерализованная вода освобождается от этих минералов.

Таким образом, в результате поликонденсационных процессов, протекающих при взаимодействии госсиполовой смолы с омыляющим раствором при участии NaOH и Al_2O_3 , молекулы и олигомеры, соответствующие госсиполовой смоле превращаются в твердое гранулированное вещество. Путем измельчения последнего получается композиционная порошкообразная госсиполовая смола.

Модификацию проводили путем смешивания нагретой до $90-95^\circ\text{C}$ вязко-текучей госсиполовой смолы с водным омыляющим раствором каустической соды при участии алюмака в качестве катализатора. Омыляющий раствор в течение 3-5 минут, смешивали с госсиполовой смолой, после чего в течение 15-20 минут смешивали с кальцинированной содой. Смешивание проводили в смесителе типа СМ-3. Перед смешиванием алюмак был тонкоизмельчен в измельчителе типа дисмембратора и имел гранулометрический состав в пределах 10-100 мкм.

Механизм превращения вязко-текучей госсиполовой смолы в порошкообразное состояние протекает следующим образом.

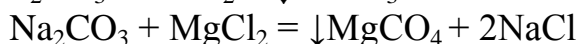
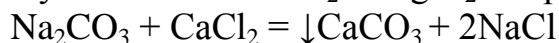
При взаимодействии госсиполовой смолы с омыляющим раствором протекают поликонденсационные процессы между карбоксильными группами синтетических жирных кислот и гидросильной группой каустической соды по следующей схеме:



В процессе поликонденсации, одновременно, с карбоксильными группами госсиполовой смолы взаимодействует алюмак – Al_2O_4 .

Образующаяся при этом, вода испаряется после сушки продукта. Кальцинированная сода Na_2CO_3 вводится в омыленную госсиполовую смолу с целью снижения её влажности и перевода её в более твердое состояние.

Кальцинированная сода поглощает определенное количество воды и образует кристаллогидраты ($n \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), затем переходит в кристаллическое состояние. При использовании высокоминерализованных пластовых вод Na_2CO_3 взаимодействует с солями CaCl_2 и MgCl_2 по реакциям:



При этом CaCO_3 и MgCO_4 оседают в осадок, и минерализованная вода освобождается от этих минералов.

В результате процессов, протекающих при взаимодействии госсиполовой смолы с омыляющим раствором при участии NaOH и Al_2O_3 , молекулы и олигомеры, соответствующие госсиполовой смоле превращаются в твердое гранулированное вещество. Путем измельчения последнего получается композиционная порошкообразная госсиполовая смола.

Технические характеристики полученной композиционной порошкообразной госсиполовой смолы (КПГС) приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Технические характеристики модифицированной композиционной порошкообразной госсиполовой смолы – КПГС

Наименование показателя	Характеристика нормы
Цвет	от светло-коричневого до коричневого
Консистенция	твердый порошок
Массовая доля общего жира к массе КПГС, %, не менее	5,5
Массовая доля нейтрального жира к КПГС, %, не менее	1,5
Массовая доля свободной щелочи к КПГС, %, не менее	1,5
Массовая доля влаги, %, не более	4,2
Концентрация водородных ионов (1% водной вытяжки), рН	8,0-13,5
Устойчивость эмульсии, час, не менее	2

Исследование физико-химических и технологических свойств растворов с использованием модифицированной порошкообразной госсиполовой смолы. С целью стабилизации растворов, получаемых на основе различных химических веществ, нами был разработан химический реагент на основе модифицированной композиционной порошкообразной госсиполовой смолы, который был условно назван КПГС.

КПГС в своем составе содержит, кроме госсиполовой смолы, каустическую и кальцинированную соду, отвердитель - алюмак (являющийся отходом производства и переработки вторичных цветных металлов), которые способствуют переводу госсиполовой смолы в порошкообразное водорастворимое состояние. Технические характеристики КПГС приведены в табл. 20 и на рис.3.4.

Из хода кривых рисунка 3.4 можно отметить, что по мере увеличения концентрации КПГС в водном растворе вязкость (кр. 1) возрастает от 15 до 23,8 с, а водоотдача (кр. 2) и плотность (кр.3) снижаются.

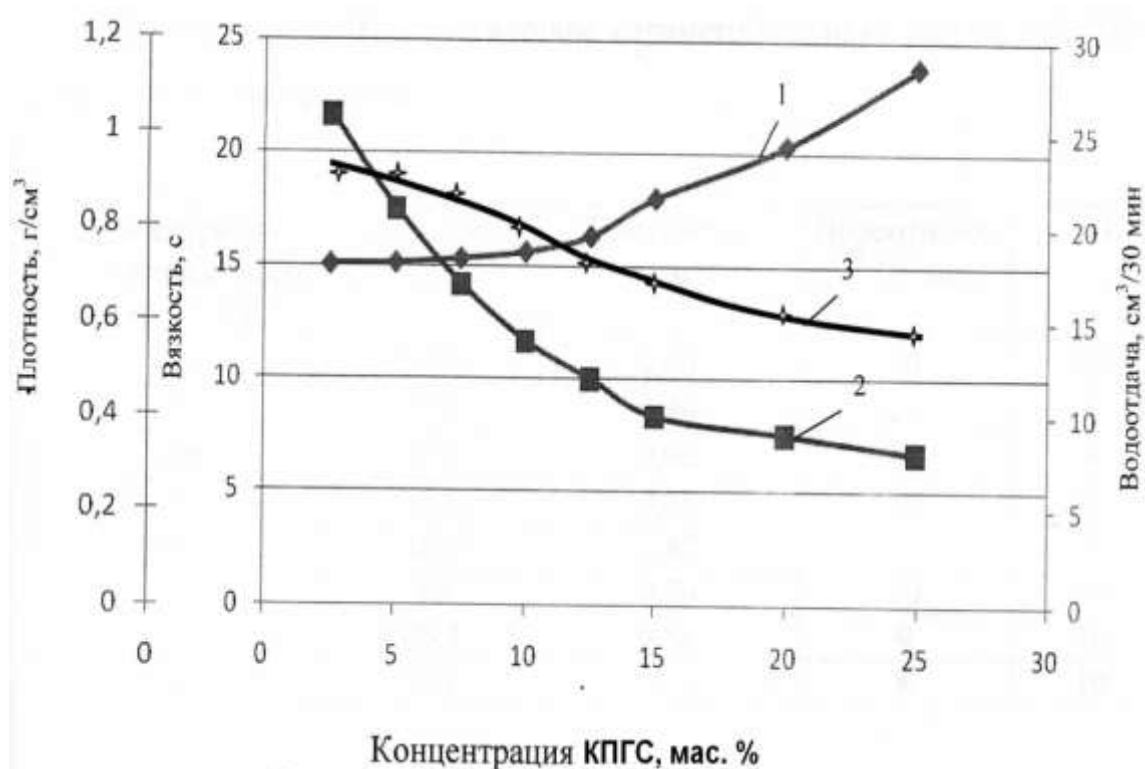


Рисунок 3.4. Зависимость вязкости (1), водоотдачи (2) и плотности (3) водного раствора КПГС от его концентрации

При этом водоотдача снижается от 26 до 8 см³/30 мин, а плотность от 0,96 до 0,6 г/см³. Последнее связано с тем, что при растворении КПГС в воде происходит эмульсионное пенообразование, которое ведет к снижению плотности растворов.

В таблице 3.2 приведены результаты исследований технологических параметров водных растворов КПГС различной концентрации.

Таблица 3.2- Технологические параметры водных растворов КППС различных концентраций

Концентрация водного раствора КППС, мас %	Вязкость, с	Плотность, г/см³	pH
2,5	15,05	0,96	7,5
5	15,1	0,94	8
7,5	15,3	0,92	8
10	15,6	0,88	9
12,5	16,3	0,82	9
15	18	0,76	9,5
20	20,3	0,68	10
25	23,8	0,6	10

Из данных табл. 3.2 видно, что при увеличении концентрации КППС от 2,5 до 25%, соответственно, вязкость раствора увеличивается, а плотность и водоотдача снижаются, водородный показатель pH повышается от 7,5 до 10.

Технические характеристики полученной композиционной порошкообразной госсиполовой смолы (КППС) представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Физико-химические и технические характеристики модифицированной композиционной порошкообразной госсиполовой смолы – КППС

Наименование показателя	Характеристика нормы
Цвет	от светло-коричневого до коричневого
Консистенция	твердый порошок
Массовая доля общего жира к массе КППС, %, не менее	5,5
Массовая доля нейтрального жира к КППС, %, не менее	1,5
Массовая доля свободной щелочи к КППС, %, не менее	1,5
Массовая доля влаги, %, не более	4,2
Концентрация водородных ионов (1% водной вытяжки), pH	8,0-13,5
Устойчивость эмульсии, час, не менее	2

Для определения оптимального соотношения компонентов, входящих в КППГС изменяли количество каустической соды, которая в основном влияет на водорастворимость госсиполовой смолы.

Для этого в первом случае 100 гр госсиполовой смолы нагревали до 90-95⁰С и перемешивали с 50 мл омыляющей смеси, состоящей из 10% NaOH, 20% Na₂CO₃ и 1% алюмака в качестве отвердителя.

Для установления оптимального соотношения компонентов, входящих в КППГС постепенно увеличивали количество каустической соды, которая в основном, влияет на водорастворимость госсиполовой смолы.

Во втором опыте приготовили омыляющий раствор, который состоял из 15% NaOH и 20% Na₂CO₃. При таких условиях, как и в первом опыте, 100 гр. госсиполовой смолы омыляли раствором, состоящим из 50 мл воды, 15% NaOH, 20% Na₂CO₃ и 1% алюмака, до получения твердой мелкогранулированной водорастворимой госсиполовой смолы, которая была названа КППГС-2.

В третьем опыте при таких же условиях меняли количество каустической соды в омыляющем растворе, т.е. в 50 мл воды добавили 20% NaOH, 20% Na₂CO₃ и 1% алюмака. Полученный продукт назвали КППГС-3.

В лабораторных условиях были исследованы физико-химические свойства водных растворов с использованием полученных продуктов – КППГС-1, КППГС -2 и КППГС – 3, результаты которых приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Физико-химические свойства разработанных композиционных химических реагентов типа КППГС

№ образцов	Водные растворы, полученные с использованием реагентов			Параметры раствора			
	КППГС-1	КППГС-2	КППГС-3	γ, г/см ³	T ₅₀₀ , сек	V, см ³	pH
1	5	-	-	0,95	15,2	22	8
2	10	-	-	0,89	16,3	15	8
3.	15	-	-	0,78	18,1	11	8
4	-	5	-	0,92	15,8	21	9
5	-	10	-	0,86	17,2	17	9
6	-	15	-	0,76	18,6	12	9,5
7	-	-	5	0,88	17,1	20	9,5
8	-	-	10	0,80	18,8	12	10
9	-	-	15	0,64	20,6	9	10

Из данных, приведенных в таблице 3.4, видно, что лучшими технологическими показателями, особенно по водоотдаче и, вязкости обладают буровые растворы на основе КППГС – 3. В зависимости от условий бурения можно применять для буровых растворов и реагенты КППГС – 1 и

КПГС – 2, которые имеют соответствующие физико-химические и технологические свойства.

Для получения водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол типа КПГС, как было отмечено выше, применяли следующие компоненты:

- вязкотекучая госсиполовая смола;
- каустическая сода;
- кальцинированная сода;
- отвердитель (окись алюминия);

В таблице 3.5 приведены оптимальные составы водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол КПГС-1, КПГС-2 и КПГС-3.

Таблица 3.5 - Оптимальные составы водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол КПГС-1, КПГС-2 и КПГС-3

№ п/п	Наименование компонентов	Композиционный полимерный материал, мас.ч		
		КПГС-1	КПГС-2	КПГС-3
1.	Госсиполовая смола	80	75	70
2.	Каустическая сода	8	8	10
3.	Кальцинированная сода	5	6	8
4.	Окись алюминия	7	11	12
	Итого:	100	100	100

Водорастворимые порошкообразные модифицированные госсиполовые смолы КПГС-1, КПГС-2 и КПГС-3 применяются для получения композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе, используемые при бурении нефтегазовых скважин в осложненных геолого-технических условиях на месторождениях с высокоминерализованными водами.

По качественным показателям водорастворимые порошкообразные модифицированные госсиполовые смолы КПГС-1, КПГС-2 и КПГС-3 должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 3.6.

Таблица 3.6 –Показатели водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол

№ п/п	Наименование показателей	Характеристики и нормы		
		КПГС-1	КПГС-2	КПГС-3
1.	Внешний вид	Гранулы темно-коричневого цвета		
2.	Растворимость в воде (10% водный раствор)	Растворим		
3.	РН, 1% раствора не менее	8	8,5	9
4.	Плотность 10% водного раствора, г/см ³ , не более	1,01	1,06	1,12
5.	Условная вязкость 10% вод. раст. по СПВ-5, не менее, сек.	17	20	25
6.	Водоотдача 15% вод. раст. по прибору ВМ-6, см ³ /30 мин, не более	10	12	15

Буровые растворы на основе водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3 должны обладать стабильными физико-химическими и технологическими показателями в течение всего периода эксплуатации в интервале температур эксплуатации, установленных техническими условиями на конкретного вида композиционного полимерного материала КПГС.

При изготовлении КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3 не должны выделять в окружающую среду вредные вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации.

3.2. Исследование о возможности использования разработанных водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол в производстве композиционных химических реагентов для буровых растворов, применяемых при бурении нефтегазовых скважин.

На основе результатов исследований и их анализа, приведенных выше, с использованием созданных модифицированных порошкообразных водорастворимых госсиполовых был разработан рецептур и технология получения эффективных композиционных химических реагентов, используемых для приготовления буровых растворов, способных эксплуатироваться при различных геолого-технических условиях бурения нужного качества. Было установлено, что при создании эффективных рецептур композиционных химических реагентов важно использовать модифицированной порошкообразной водорастворимой госсиполовой смолы (КПГС). Исходным сырьем для его производства, как показали было

отмечено выше, служит вязкотекучая госсиполовая смола - отход масложирового производства после модификации с каустической и кальцинированной содой и алюмак.

На рис. 3.5 приведены зависимости физико-химических и технологических свойств 10%-ных буровых растворов, полученных с использованием реагентов КПГС и КМЦ, приготовленных на минерализованной воде месторождения Северный Бердах.

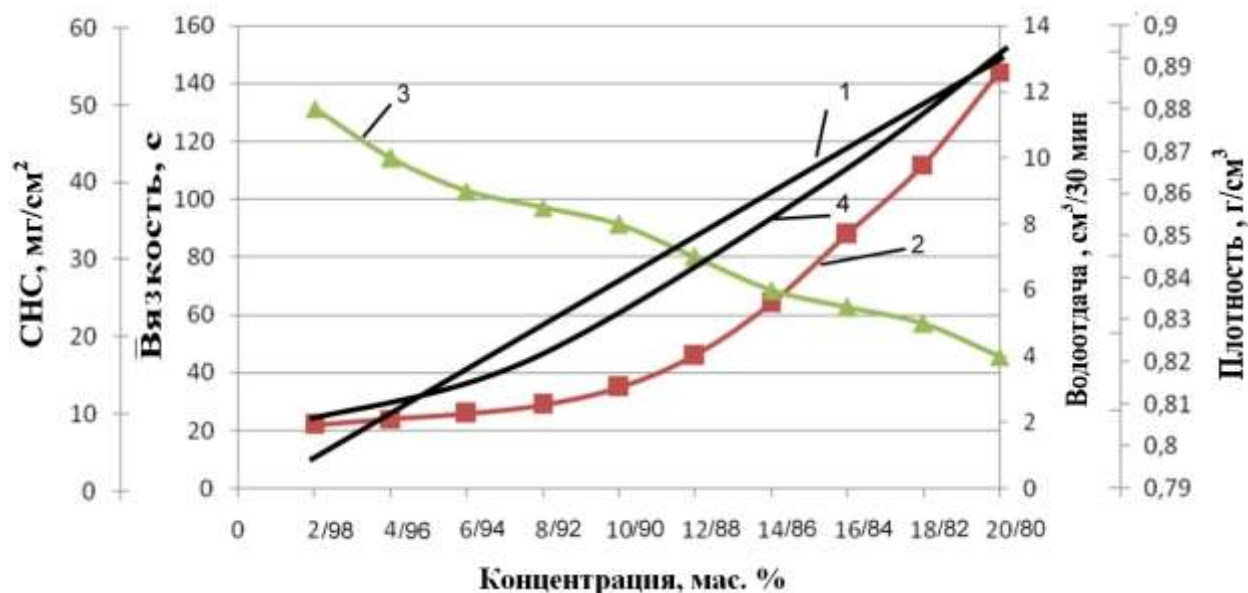


Рис. 3.5. Зависимость плотности (1), вязкости (2), водоотдачи (3) и СНС₁₀ (4) от соотношения КПГС и КМЦ

Из хода кривых рис. 3.5 видно, что 10%-ные буровые растворы, в зависимости от соотношения КПГС и КМЦ и их содержания, имеют различные физико-химические и технологические свойства. Легко заметить, что с увеличением количества КПГС в буровом растворе наблюдается снижение всех физико-химических и технологических показателей, кроме показателя водоотдачи. Так, при изменении соотношения КПГС и КМЦ от 2/98 до 20/80 плотность буровых растворов лежит в пределах 0,8 – 0,89 г/см³, вязкость – от 22 до 144 с, водоотдача снижается от 11,5 до 4,0 см³/30 мин и СНС – от 10 до 56 мг/см².

Наиболее приемлемыми из этих рецептов являются те, которые содержат КПГС от 86 до 92% и КМЦ от 8 до 14%. При содержании КМЦ в составе композиции от 2 до 6% вязкость и СНС 10% -ного бурового раствора сравнительно низкие и неспособны обеспечить полного выброса бурового шлама. При указанных выше концентрациях водоотдача довольно высокая, что достаточно повышает проницаемость бурового раствора в пласт, естественно, его расход будет значительным.

Следовательно, можно заключить, что в зависимости от условий бурения можно выбрать нужный состав из вновь разработанных рецептов для практического использования.

В табл. 3.7 приведены оптимальные составы разработанных композиционных химических реагентов КХР-1.

Таблица 3.7

Оптимальные составы разработанных композиционных химических реагентов типа КХР-1

Ингредиенты		КХР-1-1	КХР-1-2	КХР-1-3	КХР-1-4	КХР-1-5
		Содержание ингредиентов, мас.ч.				
Состав КППС	Госсиполовая смола (Гс)	65,24	63,99	62,54	61,16	59,74
	Каустическая сода (NaOH)	13,04	12,69	12,40	12,12	11,84
	Кальцинированная сода (Na ₂ CO ₃)	13,04	12,69	12,40	12,12	11,84
	Алюмак	0,64	0,63	0,61	0,60	0,58
Общая сумма КППС		92	90	88	86	84
КМЦ		8,0	10,0	12,0	14,0	16,0

При бурении нефтегазовых скважин использовали композиционные химические реагенты типа КХР. Для получения композиционного химического реагента КХР-1 в модифицированную порошкообразную водорастворимую госсиполовую смолу типа КППС мы добавляли 10% КМЦ. С целью улучшения физико-химических показателей буровых растворов, в зависимости от необходимости, в состав КХР добавляется от 20 до 50 мас.ч порошкообразная госсиполовая смола.

Руководствуясь технологическими линиями, разработанными на экспериментальной базе научно-технологического центра NTTS «КОМПОЗИТ» были выпущены опытно-промышленные партии композиционной порошкообразной госсиполовой смолы - КППС в количестве 40 тонн для получения композиционных химических реагентов КХР-1 и КХР-2 по 25 тонн каждого, а также приготовили 60 тонн буровые растворы на их основе.

При проведении опытно-промышленного испытания на скважине №50 Сургил ДП «Устюртского УРБ» израсходовали всего 60 м³ бурового раствора с использованием нового композиционного химического реагента КХР-1 включающих в себя композиционных порошкообразных госсиполовых смол. При этом экономическая эффективность при использовании 60 м³ бурового раствора с использованием КХР-1 при бурении составила 23505000 сум.

4 РАЗРАБОТКА НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДРАСТВОРИМЫХ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ГОССИПОЛОВЫХ СМОЛ-КППС

4.1. Разработка научно-методических принципов получения водорастворимых порошковых модифицированных госсиполовых смол

Для приготовления водорастворимых порошковых модифицированных госсиполовых смол типа КППС применяли следующие компоненты:

- вязкотекучая госсиполовая смола;
- каустическая сода;
- кальцинированная сода;
- отвердитель (окись алюминия);

В таблице 4.1 приведены оптимальные составы водорастворимых порошковых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС-1, КПГС, КПГС-3.

Таблица 4.1 - Оптимальные составы водорастворимых порошковых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС-1, КПГС, КПГС-3

№ п/п	Наименование компонентов	Композиционный полимерный материал, мас.ч		
		КПГС-1	КПГС-2	КПГС-3
1.	Госсиполовая смола	80	75	70
2.	Каустическая сода	8	8	10
3.	Кальцинированная сода	5	6	8
4.	Окись алюминия	7	11	12
	Итого:	100	100	100

Порошковые водорастворимые модифицированные госсиполовые смолы КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3 применяются для получения буровых растворов использующиеся при бурении нефтегазовых скважин в осложненных геолого-технических условиях на месторождениях с высокоминерализованными водами.

По качественным показателям композиционные полимерные материалы должны соответствовать требованиям, приведенным в таблице 4.2.

Таблица 4.2–Показатели порошковых водорастворимых модифицированных госсиполовых смол

№ п/п	Наименование показателей	Характеристики и нормы		
		КПГС-1	КПГС-2	КПГС-3
1.	Внешний вид	Гранулы темно-коричневого цвета		
2.	Растворимость в воде (10% водный раствор)	Растворим		
3.	РН, 1% раствора не менее	8	8,5	9
4.	Плотность 10% водного раствора, г/см ³ , не более	1,01	1,06	1,12
5.	Условная вязкость 10% вод. раст. по СПВ-5, не менее, сек.	17	20	25
6.	Водоотдача 15% вод. раст. по прибору ВМ-6, см ³ /30 мин, не более	10	12	15

Буровые растворы на основе порошковых водорастворимых модифицированных госсиполовых смол КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3 должны обладать стабильными физико-химическими и технологическими показателями в течение всего периода эксплуатации в интервале температур эксплуатации, установленных техническими условиями на конкретного вида порошковой водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы КПГС.

При изготовлении КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3 не должны выделять в окружающую среду вредные вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации.

На рисунке 4.1 представлен, разработанный нами научно-методический принцип получения водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол – КПГС для производства композиционных химических реагентов, применяемых в буровых растворах в процессе бурения нефтегазовых скважин.



Рисунок 4.1. Научно-методические принципы получения водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол для производства композиционных химических реагентов, применяемых при бурении нефтегазовых скважин

4.2. Разработка технологии получения водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол

На рисунке 4.2 представлена разработанная нами производственная технологическая линия, позволяющая вырабатывать 2-2,5 тонны водорастворимого порошкообразного модифицированного композиционного химического реагента типа КППС в сутки.

Технологический процесс приготовления КППС состоит из следующих основных стадий:

- заготовка и хранение компонентов входящих в КППС;
- подготовка компонентов для получения КППС;
- дозировка и подача компонентов в соответствующие агрегаты;
- приготовление КППС;
- гранулирование;
- затаривание и передача потребителям.

Технологическая линия для производства композиционных полимерных материалов типа КППС состоит из рисунок 4.1:

- цистерны для госсиполовой смолы – 1;
- насоса для откачки госсиполовой смолы из цистерны – 2;
- сборника госсиполовой смолы – 3;
- насоса для закачки госсиполовой смолы в напорный бак– 4;
- напорного бака госсиполовой смолы – 5;
- сборника щелочи – 6;
- насоса для закачки щелочи в напорный бак – 7;

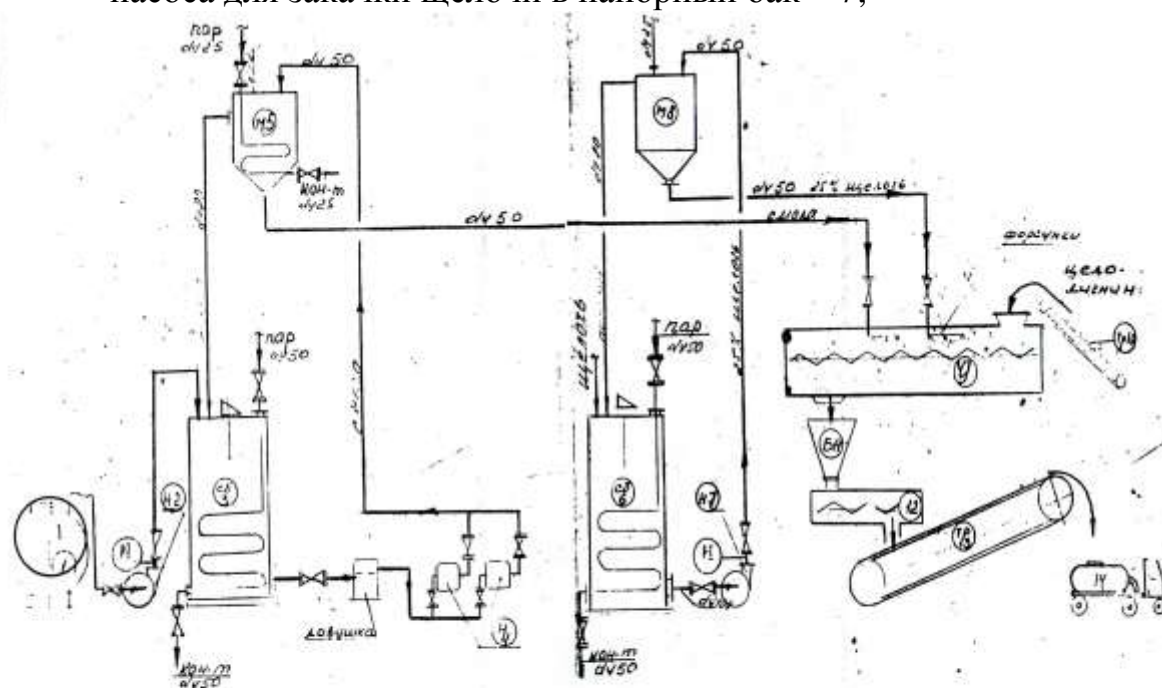


Рис. 4.2. Технологическая схема производства композиционных полимерных материалов типа КППМ для буровых растворов.

1. Цистерна.
2. Насос откачки смолы из цистерны.
3. Сборник смолы.
4. Насос закачки смолы в напорный бак.
5. Напорный бак смолы.
6. Сборник щелочи.
7. Насос для закачки щелочи в напорный бак.
8. Напорный бак щелочи.
9. Шнек смеситель.
10. Скребок транспортер.
11. Бункер.
12. Шнек.
13. Транспортер.
14. Затариванное и передача потребителю.

- напорного бака для щелочи -8;
- червячного смесителя – 9;
- скрепкового транспортера – 10;
- бункера для КППС -11;
- шнекового гранулятора – 12;
- транспортера – 13;
- сборочной ёмкости -14.

Полный технологический процесс включает в себя следующие вспомогательные и основные операции: из масложиркомбинатов госсиполовая смола автотранспортом поступает в цистерну 1, которая снабжена тенами для обогрева смолы до текучего состояния, т.е. до 70-80⁰С. Из цистерны смола посредством насоса для откачки 2 поступает в сборник 3, который обогревается посредством пара до температуры 80-100⁰С. Из сборника 3 расплавленная госсиполовая смола перекачивается посредством насоса для закачки 4 в напорный бак 5, который так же обогревается паром до температуры порядка 80-100⁰С. Из напорного бака 5 госсиполовая смола передается в смесительную червячную машину 9, для омыления щелочью и модификации целлолигнином.

Щелочь расплавляется при температуре 90-100⁰С в сборнике щелочи 6, откуда насосом 7 закачивается в напорный бак 8. Из напорного бака 8 расплавленная щелочь непрерывно подается в червячный смеситель 9, в этот же смеситель согласно разработанной рецептуры подается целлолигнин посредством скрепкового транспортера 10.

В шнековом смесителе протекает процесс омыления госсиполовой смолы и ее модификация целлолигнином. В результате этого госсиполовая смола превращается в комкообразный композиционный полимерный материал (КПМ-1). Из шнекового смесителя композиционный полимерный материал через бункер 11 поступает в шнековый гранулятор 12. Из шнекового гранулятора композиционный полимерный материал КПМ-1 выходит в виде гранул длиной 3-5 мм и диаметром 3-3,5мм. Из гранулятора материал поступает посредством транспортерной ленты 13 в сборочную ёмкость 14. Из сборочной ёмкости гранулы затариваются в полиэтиленовые или полипропиленовые мешки по 30 кг для поставки потребителям.

4.3. Организации производства водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов на их основе.

В соответствии с технологической схемой была разработана технологическая линия для производства водорастворимых порошкообразных модифицированных госсиполовых смол, схема которая приведена на рисунке 4.3.

На рисунке 4.3. представлена разработанная нами технологическая схема производства порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы (КППС), включающая следующие виды оборудования: 1-емкость для каустической соды; 2,6, 11,14 - вентили; 3,9,18- дозаторы; 4-смеситель для приготовления омыляющей смеси; 5-насос для подачи воды; 7-

ёмкость для алюмака; 10-ёмкость сборник госсиполовой смолы; 12-насос для подачи госсиполовой смолы в ёмкостный мерник; 13-ёмкостной мерник для госсиполовой смолы; 15,19 - двухшнековые смесители; 16-ёмкость для кальцинированной соды; 20 - агрегат для сушки; 21-измельчитель; 22-бункер; 23 -шнековый питатель; 24-упаковочная линия.

Технологический процесс предложенного способа получения порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы (КПГС) заключается в следующем:

Из емкости 1 каустическая сода, пройдя через вентиль 2 и дозатор 3, поступает в смеситель 4. В него насосом 5 подается вода и катализатор алюмак из емкости 7, через вентиль 14 и дозатор 9.

В процессе перемешивания в емкости 4 полученный омыляющий раствор через вентиль 6 поступает в двухшнековый смеситель 15. В него же из сборника 10 подается подогретая до 90-95 °С вязкотекучая госсиполовая смола, пройдя через насос 12, мерник 13 и вентиль 14.

После предварительного перемешивания в смесителе 15 в течении 5-7 минут смесь подается во второй двухшнековый смеситель 19, где происходит процесс смешивания с кальцинированной содой, поступающей из емкости 16 и проходящей через вентиль 17 и дозатор 18. Длительность смешивания 15-20 мин. Далее полученный продукт подвергается сушке в сушильной камере 20, измельчению на установке 21, собирается в сборнике 22, и в дозированном количестве (23) поступает на упаковочную линию 24.

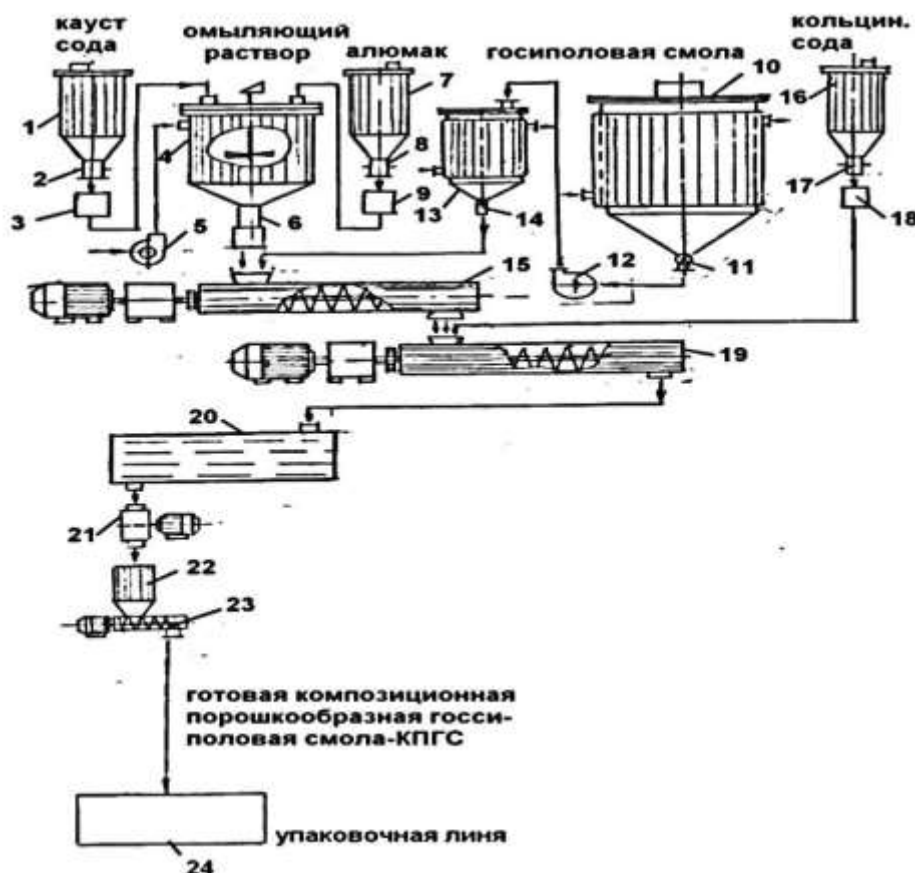


Рисунок 4.3. Технологическая схема получения порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы

Для организации производства в соответствии с вышеприведенной технологической линией были разработаны и изготовлены следующие виды нестандартного оборудования:

1. Ёмкость с мешалкой для омыляющего раствора.
2. Смеситель двухнековой для перемешивания жидкой фазы-госсиполовой смолы с омыляющим раствором с порошкообразными ингредиентами.
3. Баки с заслонками для сыпучих порошкообразных ингредиентов.
4. Шнековый дозатор для парциальной подачи ингредиентов в смеситель.

Все виды выше представленного оборудования были переданы в организацию ООО “KOMPOZIT NANOTEKNOLOGIYASI” для проведения монтажных работ.

Проведение монтажных пуско-наладочных работ комплекта оборудования, приборов в технологическую линию и запуск ее в работу были осуществлены на производственной базе ООО “KOMPOZIT NANOTEKNOLOGIYASI”. Приобретенные стандартные и изготовленные нестандартные виды оборудования в соответствии со схемой технологической линией были установлены в организации ООО “KOMPOZIT NANOTEKNOLOGIYASI” и были проведены монтажные и пусконаладочные работы.

В процессе монтажа комплекта оборудования для обеспечения устойчивой работы технологической линии были изготовлены и установлены дополнительные приспособления, обеспечивающие цикличность и режимы технологического процесса.

После выполнения вышеперечисленных операций по монтажу и пуско-наладке были проведены работы по пробному запуску технологической линии работу в холостом режиме и убедившись в ее работоспособности технологическая линия запущена в работу с использованием госсиполовой смолы, омыляющего раствора и сыпучих ингредиентов. Были получены опытные партии порошкообразные водорастворимые модифицированные госсиполовые смолы.

Технические характеристики полученной композиционной госсиполовой препарат КППС, как было отмечено выше, представлены в таблице 21.

Для определения оптимального соотношения компонентов, входящих в КППС, как было отмечено выше, изменяли количество каустической соды, которая в основном влияет на водорастворимость госсиполовой смолы.

Пример 1. В соответствии с технологическим процессом для определения оптимального соотношения компонентов брали 100 гр госсиполовой смолы, нагревали до температуры 90-95 °С и перемешивали с 50 мл омыляющей смеси, состоящей из 10% NOOH (переменная величина) и 20% Na₂CO₃, 1% катализатора – алюмака (постоянная величина).

Пример 2. При прочих равных условиях как в примере 1, концентрация щелочного раствора NaOH составляла 15%.

Пример 3. При прочих равных условиях, как в примере 1, концентрация щелочного раствора NaOH составляла 20%.

Полученные результаты физико-химических свойств порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Физико-химические свойства водного раствора порошкообразной модифицированной госсиполовой смолы

№ образцов	Водные растворы, полученные с использованием реагентов			Параметры раствора			
	NaOH,%	Na ₂ CO ₃ ,%	алюмак,%	γ, г/см ³	T ₅₀₀ , сек	V, см ³	pH
1	10	20	1	0,78	18,1	11	8
2	15	20	1	0,76	18,6	12	9,5
3	20	20	1	0,64	20,6	9	10

В соответствии с результатами, приведенными в таблице 13 наилучшими оптимальными показателями по физико-химическим свойствам является порошкообразная водорастворимая модифицированная госсиполовая смола, полученная в 3-ем примере: она обладает высокой водоотдачей, меньшим удельным весом и пониженной кислотностью при уменьшении расхода химического сырья.

4.4. Разработка технологического регламента на производства порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов на их основе и стандарт предприятие (технические условия) на них

Большое государственное стратегическое и экономическое значение имеет интенсификация и повышение производительности добычи нефти и газа в Узбекистане.

В связи с вышеизложенным представленная технология и разработанный технологический регламент (приложение 2) позволяет организовать производства и выпуск порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол-КПГС (приложение 3), обладающих уникальными свойствами и позволяющих получать высокоэффективных композиционных химических буровых реагентов.

Составы и области применения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол - КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3, КПГС-4, КПГС-5.

Для приготовления порошкообразных водорастворимых модифицированных реагентов типа КПГС применяют следующие компоненты:

- госсиполовая смола;
- каустическая сода;
- кальцинированная сода;
- алюмак;

В таблице 4.4 приведены оптимальные составы порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол - КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3, КПГС-4, КПГС-5.

Таблица 4.4 - Оптимальные составы разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС

Ингредиенты		КПГС-1	КПГС-2	КПГС-3	КПГС-4	КПГС-5
		Содержание ингредиентов, мас.ч.				
Состав КПГС	Госсиполовая смола (Гс)	73,24	73,99	74,54	75,16	75,74
	Каустическая сода (NaOH)	13,04	12,69	12,40	12,12	11,84
	Кальцинированная сода (Na ₂ CO ₃)	13,04	12,69	12,40	12,12	11,84
	Алюмак	0,64	0,63	0,61	0,60	0,58
Общая сумма КПГС		100	100	100	100	100

Порошкообразные водорастворимые модифицированные госсиполовые смолы - КПГС применяются для получения композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе используемых при бурении нефтегазовых скважин.

В таблице 4.5 приведены результаты физико-химических и технологических свойств разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС.

Таблица 4.5 - Физико-химические и технологические характеристики разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС

Характеристики буровых растворов	КПГС-1	КПГС - 2	КПГС - 3	КПГС - 4	КПГС - 5
Внешний вид	порошок темно-коричного цвета				
Водорастворимость (10% водный раствор)	растворим				
Плотность, γ , г/см ³	0,83	0,84	0,85	0,86	0,87
Условная вязкость 10% водного раствора по СПВ-5 не менее, Т, с	29	35	46	64	88
Водоотдача 10% водного раствора по прибору ВМ-6, В см ³ /30мин	8,5	8	7	6	5,5
Статическое напряжение сдвига, СНС, 1/10мин, мг/см ²	18	23	28	34	41
Водородный показатель, рН	9	9	9	9	9
Толщина корки, мм	следы	следы	следы	следы	следы

При изготовлении порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КППС не должны выделяться в окружающую среду вредные вещества в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации.

Контроль качества порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КППС. Контроль качества порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КППС осуществляется по нижеследующим показателям:

Определение внешнего вида. Внешний вид порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КППС определяется визуально.

Определение растворимости в воде.

Аппаратура и реактивы.

Весы лабораторные общего назначения 4 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 1 кг по ГОСТ 24104-80

Набор гирь Г-4-III по ГОСТ 7328-82,

Цилиндр I - 100 по ГОСТ 1770-74.

Палочка стеклянная, воронка Бюхнера по ГОСТ 8613-75.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Проведение анализа.

10 г совершенно сухого порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КППС взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в цилиндр вместимостью 100 см³ и растворяют в 90 см³ дистиллированной воде при температуре 20°С. Раствор тщательно перемешивают до получения однородной массы. Далее определяют содержание сухого остатка не растворившихся частиц.

Определение сухого остатка препарата: раствор фильтруют через стеклянный фильтр с пористой пластинкой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-115⁰С до постоянной массы. Содержание сухого остатка в г (х) вычисляют по формуле:

$$X = (m_1 - m_0)$$

где, m_1 - масса фильтра с сухим остатком;

m_0 - масса пустого фильтра.

Производятся два параллельных определения, выводят среднее значение.

Определение рН 1% водного раствора.

Аппаратура и реактивы.

рН - метр любого типа со стеклянным электродом с погрешностью измерения 0,05 единиц. Магнитная мешалка.

Весы, лабораторные общего назначения 4 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 1 кг по ГОСТ 24104-80.

Набор гирь Г-4-III по ГОСТ 7328-82.

Стакан Б-1-100 по ЮСТ" 25336-82 .

Цилиндр Т-100 по ГОСТ 1770-74.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Проведение анализа. 1г порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КППС, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в стакан вместимостью 100 мл, растворяют в 99 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают до получения однородной массы и измеряют рН раствора на рН-метре. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное значение расхождений между которыми не превышает 0,1 единицы рН.

Определение плотности 10% водного раствора КППС. Определение производится ареометром АГ-ЗПП (полевой геологический ареометр или денсиметр ГОСТ 1835).

Проведение анализа: Для измерения плотности 10% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КППС мерный стакан ареометра заполняется КППС затем соединяют стакан с поплавком и погружают прибор в ведро с чистой дистиллированной водой и делают отсчет. Деление, до которого ареометр погрузился в воду, покажет величину плотности раствора.

Определение условной вязкости. Для определения применяют стандартный полевой вискозиметр СПВ-5 с диаметром капилляра 5 мм по ТУ 25-04-1477-77.

Методика анализа. Измерительной кружкой через сетку в воронку заливают 700 мл 10% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КППС. Нижнее отверстие в воронке держится закрытым, подставляется кружка объемом 5 мл и при открытии отверстия и начала течения жидкости включается секундомер. Время, за которое (сек) истекает 500 мл раствора - есть условная вязкость испытуемого образца раствора КХР.

Определение водоотдачи 15% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КППС.

Аппаратура и реактивы.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Масло индустриальное И-30А по ГОСТ 20799-75 или любое другое.

Прибор ВМ-6 по ТУ 2504-2547-80.

Проведение анализа.

Показатель водоотдачи представляет собой объем фильтрата см³, выделившийся в течение 30 мин под избыточным давлением (1×10^5 Па) с площади фильтрации 75 мм². При измерении водоотдачи раствора определяют так же толщину образующейся на фильтре корки. Для параллельного определения требуется 200 мл раствора. Испытуемый раствор, приготовленный, наливают в фильтрующий стакан с бумажным фильтром на решетке и закрытым клапаном.

На фильтрационный стакан наворачивается цилиндр, заполненный маслом. В этот цилиндр входит плунжер с грузом - шкалой, создающим давление фильтрации 1×10^5 Па. Фильтрация начинается после открытия

клапана. Плунжер под действием груза, за счет выделившегося фильтрата опускается. Объем заделавшегося фильтрата определяют по числу делений градуированной шкалы плунжера с грузом (одно деление шкалы = 1 см³ фильтрата), за время 30 мин выдержки при подскоке плунжера внести поправку в конечный результат.

Разработаны технические условия на созданной порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы для производства композиционных химических реагентов (приложение 4), состав и физико-химических и технологических свойств которого приведены в таблице 25 и 26. Настоящее техническое условие распространяется на порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КППС для применения в производстве композиционных химических реагентов, представляющий собой продукт омыления госсиполовой смолы водным раствором щелочи и содержащей отходы третичной переработки шлаков алюминиевого производства.

4.5. Организации выпуска опытной партии новых порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол и композиционных химических реагентов на их основе

Организация опытно-промышленного выпуска разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол –КППС осуществлена на Андиганском масложировом комбинате, где создана технологическая линия для производства разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол. Выпущены 10 тонн опытно-промышленных партий разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол для производства композиционных химических реагентов, применяемых в буровых растворах при процессе бурения нефтегазовых скважин.

В таблице 4.6 приведены оптимальные составы порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол КППС-1, КППС-2, КППС-3.

Таблица 4.6 - Оптимальные составы разработанных порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КППС

Ингредиенты		КППС-1	КППС-2	КППС-3	КППС-4	КППС-5
		Содержание ингредиентов, мас.ч.				
Состав КППС	Госсиполовая смола (Гс)	73,24	73,99	74,54	75,16	75,74
	Каустическая сода (NaOH)	13,04	12,69	12,40	12,12	11,84
	Кальцинированная сода (Na ₂ CO ₃)	13,04	12,69	12,40	12,12	11,84
	Алюмак	0,64	0,63	0,61	0,60	0,58
Общая сумма КППС		100	100	100	100	100

Проведены исследования физико-химических свойств полученных химических реагентов КПГС-1, КПГС-2, КПГС-3, которые имеют ниже следующие физико-химические и эксплуатационные свойства.

В таблице 4.7 приведены физико-химические свойства опытно-промышленных партий порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС.

Таблица 4.7 - Физико-химические свойства опытно-промышленных партий порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС

№ образцов	Водные растворы, полученные с использованием реагентов			Параметры раствора			
	КПГС-1	КПГС-2	КПГС-3	γ , гсм ³	T _{500,сек}	V, см ³	pH
1	5	-	-	0,77	11,7	24	9
2	10	-	-	0,77	12,8	17	8
3	15	-	-	0,67	14,5	13	8
4	-	5	-	0,74	12,2	23	9
5	-	10	-	0,68	14,0	19	9
6	-	15	-	0,65	14,9	14	9,5
7	-	-	5	0,70	15,3	22	9,5
8	-	-	10	0,62	17,1	14	10
9	-	-	15	0,52	18,4	11	10

Как видно из таблицы 4.7 выявленные физико-химические параметры опытно-промышленных партий порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС показывает, что они полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к химическим реагентам, применяемых при бурении нефтегазовых скважин.

Контроль качества порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол типа КПГС осуществляется по нижеследующим показателям:

Определение внешнего вида. Внешний вид порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы (КПГС) определяется визуально.

Определение растворимости в воде.

Аппаратура и реактивы: Весы лабораторные общего назначения 4 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 1 кг по ГОСТ 24104-80

Набор гирь Г-4-III по ГОСТ 7328-82,

Цилиндр I - 100 по ГОСТ 1770-74.

Палочка стеклянная, воронка Бюхнера по ГОСТ 8613-75.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Проведение анализа. 10 г совершенно сухой водорастворимой порошкообразной модифицированной госсиполовой смолы (КПГС) взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в цилиндр вместимостью 100 см³ и растворяют в 90 см³ дистиллированной воде при температуре 20°C. Раствор тщательно перемешивают до получения однородной массы. Далее определяют содержание сухого остатка не растворившихся частиц.

Проведение определения: раствор фильтруют через стеклянный фильтр с пористой пластинкой и высушивают в сушильном шкафу при температуре 105-115⁰С до постоянной массы. Содержание сухого остатка в г (х) вычисляют по формуле:

$$X = (m_1 - m_0)$$

где, m₁ - масса фильтра с сухим остатком;

m₀ - масса пустого фильтра.

Производятся два параллельных определения, выводят среднее значение.

Определение рН 1% водного раствора. Аппаратура и реактивы: рН - метр любого типа со стеклянным электродом с погрешностью измерения 0,05 единиц. Магнитная мешалка.

Проведение анализа. 1 г порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, помещают в стакан вместимостью 100 мл, растворяют в 99 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают до получения однородной массы и измеряют рН раствора на рН-метре. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное значение расхождений между которыми не превышает 0,1 единицы рН.

Для определения плотности 10% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС производится ареометром АГ-ЗПП (полевой геологический ареометр или денсиметр ГОСТ 1835). Для измерения плотности 10% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС мерный стакан ареометра заполняется порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС, затем соединяют стакан с поплавком и погружают прибор в ведро с чистой дистиллированной водой и делают отсчет. Деление, до которого ареометр погрузился в воду, покажет величину плотности раствора.

Для определения условной вязкости применяют стандартный полевой вискозиметр СПВ-5 с диаметром капилляра 5 мм по ТУ 25-04-1477-77.

Измерительной кружкой через сетку в воронку заливают 700 мл 10% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС. Нижнее отверстие в воронке держится закрытым, подставляется кружка объемом 5 мл и при открытии отверстия и

начала течения жидкости включается секундомер. Время, за которое (сек) истекает 500 мл раствора - есть условная вязкость испытуемого образца раствора КПМ-1.

Определение водоотдачи 15% водного раствора порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС.

Аппаратура и реактивы. Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Масло промышленное И-30А по ГОСТ 20799-75 или любое другое.

Прибор ВМ-6 по ТУ 2504-2547-80.

Проведение анализа. Показатель водоотдачи представляет собой объем фильтрата см^3 , выделившийся в течение 30 мин под избыточным давлением ($1 \times 10^5 \text{ Па}$) с площади фильтрации 75 мм^2 . При измерении водоотдачи раствора определяют так же толщину образующейся на фильтре корки. Для параллельного определения требуется 200 мл раствора. Испытуемый раствор, приготовленный по п. 6.2., наливают в фильтрующий стакан с бумажным фильтром на решетке и закрытым клапаном.

На фильтрационный стакан наворачивается цилиндр, заполненный маслом. В этот цилиндр входит плунжер с грузом - шкалой, создающим давление фильтрации $1 \times 10^5 \text{ Па}$. Фильтрация начинается после открытия клапана. Плунжер под действием груза, за счет выделившегося фильтрата опускается. Объем заделавшегося фильтрата определяют по числу делений градуированной шкалы плунжера с грузом (одно деление шкалы = 1 см^3 фильтрата), за время 30 мин выдержки при подскоке плунжера внести поправку в конечный результат.

На основе выше проведенных результатов разработан стандарт предприятий - технологические условия на производства порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС. По качественным показателям порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы типа КПГС должны соответствовать нижеследующим требованиям: растворимость в воде (10% водный раствор) - водорастворим; рН, (1% раствора не менее) -8; плотность 10% вод.раст., г/см^3 - 1,01; условная вязкость 10% вод.раст. по СПВ-5, не менее, сек. - 17; водоотдача 15% вод.раст. по прибору ВМ-6, в $\text{см}^3/30 \text{ мин.}$ не более - 10.

4.6. Расчет технико-экономической эффективности от применения порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол в производстве композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе, используемых при бурении нефтегазовых скважин

Согласно геолого-техническому наряду (ГТН), при бурении нефтегазовых скважин на месторождении «Плато-Устюрт» в настоящее время применяется буровой раствор, имеющий технологические параметры: плотность – 0,95 г/см³, вязкость 30-40 сек; водоотдача – 5,0-8,5 см³; pH-10-11.

Для приготовления 1 м³ бурового раствора с такими технологическими параметрами расходуется: 700 литров высокоминерализованной пластовой воды «Арал-4»; 250 кг нефтабадской глины (порошок) по цене 125000 сум за тонну; 100 кг К-4 по цене 900000 сум за тонну; 50 кг КМЦ-600 по цене 5000000 сум за тонну; 60 кг каустической соды по цене 1358000 сум за тонну; 40 кг разжижителя – ПХЛС по цене 2165000 сум за тонну; 5 кг кальцинированной соды по цене 750000 сум за тонну; 100 кг нефти по цене 200000 сум за тонну. При таких ценах стоимость одной тонны бурового раствора составляет 563000 сум.

При приготовлении 1 м³ бурового раствора с использованием разработанного нами реагента КХР-2 с техническими параметрами: плотностью 1,040 – 1,120 г/см³; вязкостью 40-50 сек; водоотдачей 8-10 см/30 мин; pH=9,5-10; корка К - 0,5-2,0 мм расходуется так же 700 литров высокоминерализованной пластовой воды «Арал-4», 100 кг КХР-2 по цене 750000 сум за тонну, 50 кг К-4 по цене 900000 сум за тонну, 100 кг нефти по цене 200000 сум за тонну. При приведенных действующих ценах (январь 2010 г.) и нормах расхода для приготовления 1 м³ бурового раствора на основе КХР-2 расходуется 171250 сум.

Для получения глинистых буровых растворов, используемых в процессе бурения нефтегазовых скважин, как отмечено выше, в основном применяется нефтабадская красная глина, К-4, КМЦ, ПХЛС, нефть, каустическая и кальцинированная сода, количество и договорная цена которых приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8

Количество и стоимость глины, химических и композиционных реагентов для подготовки 1 м³ бурового раствора

Наименование реагентов	Масса и стоимость глины и реагентов, использованных для существующего бурового раствора		Масса и стоимость глины и реагентов, применяемых для бурового раствора с использованием КХР-2		Стоимость 1 тонны реагентов, сум
	^x масса, кг	цена, сум	^x масса, кг	цена, сум	
Нефтабадская красная глина	250	31250	250	31250	125000
К-4	100	90000	50	45000	900000
КМЦ	50	250000	-	-	5000000
Каустическая сода	60	81400	-	-	1356667
Кальцинированная сода	5	3750	-	-	750000
ПХЛС	40	86600	-	-	2165000
КХР-2	-	-	100	75000	750000
Нефть	100	20000	100	20000	200000
Общая сумма	605	563000	500	171250	

Примечание: ^x расход минерализованной воды при подготовке 1 м³ бурового раствора составляет 700 л.

Во время проведения опытно-промышленного испытания нами взамен существующего глинистого бурового раствора использовалась новая рецептура бурового раствора с использованием композиционного химического реагента КХР-2 и К-4, нефть, нефтабадская красная глина (см. табл. 4.8).

Из вышеприведенного следует, что при замене 1 м³ бурового раствора, применяющегося в настоящее время при бурении нефтегазовых скважин на месторождении «Плато-Устюрт», на 1 м³ раствора на основе разработанного нами композиционного полимерного материала КХР-2 экономическая эффективность будет составлять:

$$C_1 = C_1 - C_2 = 563000 - 171250 = 391750 \text{ сум}$$

где C_1 – цена 1 м³ существующего бурового раствора, применяющегося в настоящее время;

C_2 – цена 1 м³ предлагаемого бурового раствора с использованием разработанного композиционного химического реагента КХР-2.

Для бурения одной скважины на месторождении «Плато-Устюрт» в среднем расходуется 250 м³ бурового раствора.

При проведении опытно-промышленного испытания и осуществление внедрения на скважине №50 Сургил ДП «Устюртского УРБ» израсходовали всего 60 м³ бурового раствора с использованием нового композиционного химического реагента КХР-2. При этом фактическая экономическая эффективность при использовании 60 м³ бурового раствора с использованием КХР-2 при бурении составила:

$$\mathcal{E}_{60} = V_1 \times \mathcal{E}_1 = 60 \text{ м}^3 \times 391750 = 23\,505\,000 \text{ сум}$$

где V_1 – объем (60 м³) расхода бурового раствора на основе КХР-2 для бурения нефтегазовой скважины;

\mathcal{E}_1 – экономическая эффективность от применения 1 м³ бурового раствора с использованием КХР-2.

Таким образом, суммарная экономическая эффективность при бурении одной нефтегазовой скважины на месторождении «Плато-Устюрт» при общем расходе бурового раствора в среднем 250 м³ только взамен существующих составов бурового раствора на новый буровой раствор с использованием композиционного химического реагента КХР-2 будет составлять:

$$\mathcal{E}_{\text{общ}} = V_2 \times \mathcal{E}_1 = 250 \text{ м}^3 \times 391750 = 97\,937\,500 \text{ сум}$$

где V_2 – общий объем расхода бурового раствора с использованием КХР-2, К-4, нефти и нефтабадской красной глины при бурении нефтегазовой скважины.

При бурении 10 нефтегазовых скважин с использованием бурового раствора на основе КХР-2 экономическая эффективность будет составлять:

$$\mathcal{E}_{\text{общ}}^{10} = \mathcal{E}_{\text{общ}}^1 \times n_{\text{скв}} = 97\,937\,500 \times 10 = 979\,375\,000 \text{ сум}$$

где $n_{\text{скв}}$ – количество нефтегазовых скважин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В первой главе рассмотрены вторичные продукты переработки семян хлопчатника – госсипол и госсиполовая смола. Подробно проанализированы структуры и свойства госсиполовой смолы. Изложены возможные сферы использования госсиполовой смолы в различных отраслях промышленности и перспективы расширения применения её в многотоннажном количестве в дорожном строительстве и получении из неё порошкообразных композиционных химических реагентов для буровых растворов, применяющихся при бурении нефтегазовых скважин.

2. В качестве объектов исследований выбраны вязкотекучая госсиполовая смола – отход масложировых комбинатов, алюмак – отход переработки кусковых отходов цветных металлов и местные сырьевые ресурсы – КМЦ, ПАА, ФХЛ-1, каустическая сода и кальцинированная сода. Изложены методы исследований физико-химических свойств вязкотекучих и порошкообразных госсиполовых смол, к которым относятся определение удельной массы (плотности) порошковых ингредиентов, для определения вязкости использованы вискозиметр ВБР-1 и воронка Марша.

3. Исследованием физико-химических и технологических характеристик выбранных органоминеральных ингредиентов, в том числе госсиполовой смолы и продуктов её модификации установлено, что путем модификации госсиполовую смолу соответствующими ингредиентами можно перевести её в твердое, порошкообразное состояние, что улучшает её транспортабельность и расширяет область применения. Разработаны эффективные составы модифицированной порошкообразной водорастворимой госсиполовой смолы на основе ингредиентов из местного сырья и отходов производств. Полученная модифицированная порошкообразная госсиполовая смола, т.е. КПГС может быть использована при производстве композиционных химических реагентов стабилизирующих буровых растворов применяющихся при бурении нефтегазовых скважин.

4. Разработаны научно-методические принципы технологии получения порошкообразной водорастворимой модифицированной госсиполовой смолы

для производства композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе.

5. Разработаны, изготовлены нестандартные виды оборудования и приспособлений и смонтировано технологическое оборудование для технологической линии производства порошкообразных водорастворимых модифицированных госсиполовых смол и производства композиционных химических реагентов и буровых растворов на их основе в производственной базе ООО «KOMPOZIT NANOTEKNOLOGIYASI», в число которых входят баки с заслонками для сыпучих минеральных ингредиентов, шнековый дозатор с приводом, измельчитель для получения тонкоизмельченного реагента, транспортная упаковочная линия и других оборудования и приборов. В качестве измельчителя был предложен дисмембратор конструкции ГУП «Фан ва тараккиёт», работающих по принципу ударно-раскалывающего истирающего способа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов А.И. Бурение нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 2002. – 496 с.
2. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: Учеб. пособие для вузов. – М.: ОАО «Издательство «Недра», 1999. – 424 с.
3. Булатов А.И., Аветисов А.Г. Справочник инженера по бурению: В 4 т. – М: Недра, 1993-1995. – Т. 1. – 32 с.
4. Булатов А.М., Пеньков А.М., Проселков Ю.М. Справочник по промывке скважин. – М.: Недра, 1984. – 24 с.
5. Булатов А.М., Проселков Ю.М., Рябченко В.М. Технология промывки скважин. – М: Недра, 1981. – 111 с.
6. Булатов А.И., Макаренко П.П., Будников В.Ф. и др. Теория и практика закачивания скважин: В 5 т. – М: Недра, 1997-1998. – Т.5. – 22 с.
7. Skalle P. Drilling fluids engineering. Allen Parkway, 6 edition, Houston. 2012. – p. 159.
8. Hackett G. Drilling and Constructing Monitoring Wells with Hollow-Stem Augers, Part I: Drilling Considerations. Ground Water Monitoring Review. Palo Alto, California. 1987. Vol. 7, No.4, pp. 51–62.
9. Вяхирев Р.И., Никитин Б.А., Мирзоев Д.А. Обустройство и освоение морских нефтегазовых месторождений. – М.: Изд. Академии горных наук, 1999. – 373 с.
10. Шарафутдинова Р.З. Современные проблемы нестабильности ствола скважины// Научно-технический вестник ОАО «НК «Рос-нефть».- 2008. – № 5. –С. 13–15.
11. Van Dyke, K. Drilling Fluids, Mud Pumps, and Conditioning Equipment/ University of Texas at Austin Petroleum, TADS Journal, 1998, pp. 10.
12. Рахимов А.К., Курбанов А.Н., Галлямов Р.М., Турсунов Ш.Т., Бутаев Ш.Н. Эмульсионно-битумный раствор для вскрытия продуктивных горизонтов с пластовым давлением ниже гидростатического// Узб. журн. нефти и газа. – Ташкент, 2003. – № 3. – С. 32-33.
13. Едгоров Н. Химические реагенты и материалы в нефтегазовом комплексе. – Ташкент: ООО и Voris-Nashrioti, 2009. – 519 с.
14. Структурообразование в дисперсных системах в присутствии полиэлектролитов /Под редакцией акад. АН РУз Ахмедова К.С. –Ташкент: «Фан», 1970. – 175 с.
15. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Осложнения и аварии при бурении нефтяных и газовых скважин: Учеб. для вузов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 679 с.
16. Басарыгин Ю.М., Булатов А., Проселков Ю.М. Бурение нефтяных и газовых скважин: учеб. пособие для вузов. – М.: Недра, 2002. – 632 с.
17. Калинин А.Г., Ганджумян А.Р., Мессер А.Г. Справочник инженера-технолога по бурению глубоких скважин. – М.: Недра, 2005. – 808 с.

18. Булатов А.И., Измайлов Л.Б., Крылов В.И. и др. Справочник по креплению нефтяных и газовых скважин. Под редакцией проф. А.И. Булатов. – М.: Недра, 1981. – 240 с.
19. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Закачивание скважин: Учеб. пособие для вузов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 670 с.
20. Попов А.Н. Спивак А.И., Акбулатов Т.О., Мавлютов М.Р. и др. Технология бурения нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 2003. – 510 с.
21. Ruda T. and Farrar J. Environmental Drilling for Soil Sampling, Rock Coring, Borehole Logging, and Monitoring Well Installation. In: D. M. Nielsen (editor), Practical Handbook of Environmental Site Characterization and Ground-Water Monitoring. CRC Press, Taylor and Francis Group. Boca Raton, Florida. 2006. – p. 344.
22. Тагиров К.М., Нифантов В.И. Бурение скважин и вскрытие нефтегазовых пластов на депрессии. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2003. – 160 с.
23. Середа Н.Г., Соловьев Е.М. Бурение нефтяных и газовых скважин. Учеб. для вузов. – М.: Недра, 1974. – 456 с.
24. Булатов А.И., Проселков Ю.М., Шаманов С.А. Техника и технология бурения нефтяных и газовых скважин: Учеб. для вузов. – М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2003. – 1007 с.
25. Вадецкий Ю.В. Бурение нефтяных и газовых скважин. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1978. – 471 с.
26. Булатов А.И., Качмар Ю.Д., Макаренко П.П., Яремийчук Р.С. Освоение скважин. Справочное пособие. – М.: Недра, 1999. – 467 с.
27. Вадецкий Ю.В. Бурение нефтяных и газовых скважин: учебник для нач. проф. образования. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 352 с.
28. Крылов В. И., Крецул В. В. Применение кольматантов в жидкостях для первичного вскрытия продуктивных пластов с целью сохранения коллекторских свойств //Ж. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море, 2005. – № 4. – С. 36 – 41 .
29. Новиков В.С. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин. – М.: Недра, 2000. – 270 с.
30. Шмелев П.С. Бурение глубоких скважин в условиях аномального воздействия коррозионно-активных сред. – М.: Наука, 1998. – 351 с.
31. Кошелев В.Н. Научные и методические основы разработки и реализации технологии качественного вскрытия продуктивных пластов в различных геолого-технических условиях: Дис. . д-р техн. наук. – Краснодар, 2004. – 403 с.
32. Янсен М. // Бурение и нефть. – М.: Наука, – 2010. – №3. – С. 48.
33. Мойса Ю.Н., Фролова Н.В., Бармотин К.С., Бородин А.М. //Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2007. – №3. – С.24.

34. Капитонов В.А. Повышение эффективности первичного вскрытия и освоения продуктивных пластов на основе применения биополимерных растворов: Дис. на соиск. степ. канд. техн. наук / Санкт-Петерб. госуд. горн, ин-т. СПб., 2007. – 115 с.

35. Ибрагимов Г.З., Фазлитдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти. – М.: Недра, 1991. – 348с.

36. Нифантов В.И., Рудницкий А.В., Нифантова Е.П., Ячиков В.А. Особенности фильтрации трехфазных пен //Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: – М.:ИРЦ Газпром, 2001. – № 2. – С.11 – 21.

37. Нифантов В.И., Рудницкий А.В., Нифантова Е.П., Ячиков В.А. Исследования фильтрации газа и воды в пористых средах, насыщенных трехфазной пеной //Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений.– М.:ИРЦ Газп., 2000. – № 8-9. – С. 16–25.

38. Меденцев С.В. Стабилизация реологического профиля буровых растворов на углеводородной основе// «Территория «НЕФТЕГАЗ». –М. – 2010. – №10. – С 25–28.

39. Ангелопуло О.К., Подгорнов В.М., Аваков В.Э. Буровые растворы для осложненных условий. – М.: Недра, 1988. – 116с.

40. Рябченко Н.И. , Войтенко В.С. Управление горным давлением при бурении скважин. – М.: Недра, 1985. – 181 с.

41. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) /Пер.с англ. – М.: Недра, 1985. – 509 с.

42. Treiber L.E., Archer D.L, Owens W.W. Laboratory evaluation of the wettability of fifty oil-producing reservoirs // SPE. 1972. – Vol.253. – P. 531-540.

43. Демихов В.И. РД Методика контроля параметров буровых растворов. 39-00147001-773-2004. – Краснодар: Изд-во ООО «Просвещение-Юг», 2004. – 137с.

44. Рябоконт С.А. Технологические жидкости для закачивания и ремонта скважин: Монография. – М.: НПО «Бурение», 2006. – 230 с.

45. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург: Изд-во «Летопись», 2005. – 664 с.

46. Булатов А.И. и др. Буровые растворы. – М.: Недра, 1999. – 425 с.

47. Shah S.N., Shanker N.H. and Ogugbue C.C. Future challenges of drilling fluids and their rheological measurements. In AADE fluids conference and exhibition, Houston, Texas. 2010. –pp. 39–44.

48. Малышева И.А., Дубровский В.С., Хисметов Т.В. Информативность комплекса геофизических исследований скважин при бурении с использованием полимерных растворов // Нефтяное хозяйство. – Москва, 1990, – №8. – С.18.

49. Токунов В.И., Саушин А.З. Технологические жидкости и составы для повышения продуктивности нефтяных и газовых скважин. – М.: Недра, 2004. – 711 с.

50. Адарбаянц Э.Г. Буровые промывочные жидкости для осложненных условий бурения. – М.: Недра, 1999. – 107с.
51. Кошерев Б.Н. Научные и методические основы разработки и реализации технологии качественного вскрытия продуктивных пластов в различных геолого-технических условиях: Дис. д-ра техн. наук. – Краснодар, 2004. – 214 с.
52. Сурикова О.А. Предупреждение и ликвидация осложнений в трещиноватых породах. – М.: ВНИИОНГ, 1985. – 58 с.
53. Ягудин С.З. Фонтаны рапы из солевых отложений и борьбы с ними // НТС «Бурение». – Москва, 1968. – №10. – С. 18–20.
54. Швецкий В.А. Осложнения при бурении скважин на больших глубинах// Стр-во нефтегаз. скв. на суше и на море. 2001. – №11. – С. 10–14.
55. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. Под ред. Зорина З.М. и Муллера В.М. – М.: Мир. 1979. – 568 с.
56. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия.// Учебник для университетов и химико-технологических вузов. Изд. 3-е, перераб., доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
57. Мищенко В.И., Картунов А.В. Приготовление, очистка и дегазация буровых растворов. – Краснодар: АРТ ПРЕСС, 2008. – 466 с.
58. Антонов К.В., Лукманов Р.Р. Влияние полимерных буровых растворов на качество вскрытия продуктивных пластов и информативность геофизических исследований разреза скважин. –Тюмень: ЗапСиббурНИПИ, 1996. – 59 с.
59. Successfully drilled unstable formations /B.A.Andreson, A.F.Maas, O.G.Isaenco et al. // Hart's E&P. – 2001. – May. – № 71. – P. 71–73.
60. Буровой раствор для бурения в обваливающихся породах: Пат. 2163248 РФ /Б.А.Андресон, Г.П.Бочкарев, И.Х.Фатхутдинов и др. Оpubл. 20.02.01. – Бюл. – №5. – 12.