

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.),
А. Р. Сафина (асп.)

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫМ ОЛИГОМЕРОМ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра физической и органической химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: irina-0472@yandex.ru

I. N. Kulyashova, A. D. Badikova, A. R. Safina

MODIFICATION OF SODIUM LIGNOSULFONATE WITH A SYNTHETIZED OLIGOMER BASED ON ACRYLAMIDE AND CITRIC ACID

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: irina-0472@yandex.ru

Целью данной работы явилось получение синтезированного модификатора путем поликонденсации акриламида и лимонной кислоты с последующим созданием композиции с лигносульфонатом натрия. В ходе проведения синтеза варьировались соотношения компонентов исходных веществ, температурный и временной режим. Определение соотношений основных исходных компонентов синтезированного модификатора подтверждено методом математического моделирования с использованием программного комплекса *STATISTICA 12*. При получении композиции на основе лигносульфоната натрия и синтезированного модификатора соотношение компонентов составило 50:50 % мас. (по абсолютно сухому веществу). Эффективность полученного реагента оценивалась значением поверхностного натяжения водного раствора исследуемых образцов с различной концентрацией. Исследована возможность применения полученного модифицированного лигносульфоната натрия в качестве реагента для регулирования параметров буровой промывочной жидкости.

Ключевые слова: акриламид; глинистый раствор; лигносульфонат натрия; лимонная кислота; математическое моделирование; модифицирование; поверхностное натяжение; показатель фильтрации; реологические свойства; синтезированный олигомер; условная вязкость.

The purpose of this work was to obtain a synthesized modifier by polycondensation of acrylamide and citric acid, followed by the creation of a composition with sodium lignosulfonate. During the synthesis, the ratios of the components of the starting substances, the temperature and time regime varied. The determination of the ratios of the main initial components of the synthesized modifier is confirmed by the method of mathematical modeling using the *STATISTICA 12* software package. When obtaining a composition based on sodium lignosulfonate and a synthesized modifier, the ratio of components was 50:50 % by weight (for absolutely dry matter). The effectiveness of the obtained reagent was evaluated by the value of the surface tension of the aqueous solution of the samples under study with different concentrations. The possibility of using the obtained modified sodium lignosulfonate as a reagent for regulating the parameters of the drilling washing liquid is investigated.

Key words: acrylamide; citric acid; clay solution; conditional viscosity; filtration index; mathematical modeling; modification; rheological properties; sodium lignosulfonate, surface tension, synthesized oligomer.

Дата поступления 14.01.22

Значительную роль при строительстве нефтяных скважин оказывают применяемые буровые растворы. От состава и свойств промывочного агента и правильности управления его качеством зависит успешность буровых работ, которая заключается в предупреждении геологических осложнений, отсутствии аварийных ситуаций и сохранения продуктивных характеристик коллектора ¹.

В настоящее время востребованными и широко применяемыми химическими соединениями, входящими в состав большинства промывочных жидкостей и эффективно улучшающих их качество, являются реагенты на основе лигносульфоната натрия – побочного продукта целлюлозного производства, образующиеся в процессе сульфитной варки древесины с водными растворами сернистой кислоты и ее солей ².

Лигносульфонаты натрия представляют собой разветвленные полиароматические полиэлектролиты, растворимые в воде и обладающие поверхностно-активными свойствами ³.

Имея в своем составе разнообразные функциональные группы (гидроксильные и эфирные группы облегчают адсорбцию лигносульфоната на поверхности глины посредством водородных связей, карбоксильные и сульфоновые группы повышают коллоидную стабильность, солеустойчивость и термическую стабильность), лигносульфонаты натрия могут быть использованы в качестве основы реагентов, вводимых в состав буровых растворов для нефтяных скважин в качестве разжижителей, загустителей, стабилизаторов глины, агентов для контроля потерь жидкости и т.д. ⁴.

Для получения реагента, способного эффективно снижать показатели условной вязкости и фильтрации бурового раствора, лигносульфонат натрия подвергается различным способам модификации, в том числе введением в состав дополнительных соединений ^{5,6}.

В последние годы все больший интерес привлекают к себе водорастворимые олигомеры на основе оксикислот. Соединения, получаемые поликонденсацией оксикислоты с акриламидом, находят широкое применение в биотехнологии ⁷ и могут быть использованы в качестве дополнительного функционального соединения для модифицирования лигносульфоната натрия.

В этой связи, целью данной работы явилось разработка способа модифицирования лигносульфоната натрия синтезированным олигомером на основе акриламида и лимонной кислоты для получения эффективного реагента регулирующего параметры бурового раствора.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны: лигносульфонат натрия СТО 8418-022-2010 (производитель ОАО «Сясьский ЦБК») с массовой долей сухих веществ 50%; кислота лимонная моногидрат пищевая ГОСТ 908-2004 с массовой долей лимонной кислоты моногидрата 99.5%; акриламид – бесцветные кристаллы растворимые в воде – 216 г/100 мл, температура плавления 82–86 °С; формалин технический ГОСТ 1625-2016 с массовой долей формальдегида 36.5%; гидрохинон (парадиоксибензол) ГОСТ 19627-74 с массовой долей гидрохинона 99.0%.

Получение синтезированного модификатора (АА-ЛК) осуществляли на лабораторной установке периодического действия (рис. 1).

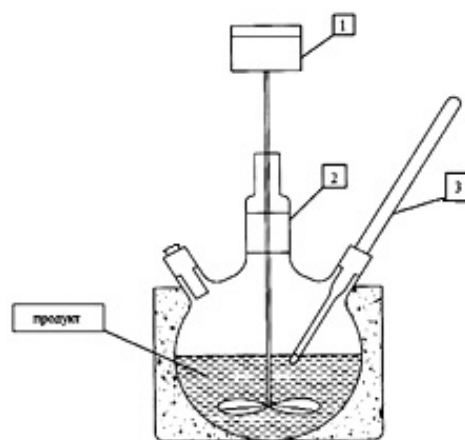


Рис. 1. Лабораторная установка синтеза: АА-ЛК1 – механическая мешалка; 2 – круглодонная трехгорлая колба; 3 – термометр

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, помещали 14.2 г акриламида, 0.003 г гидрохинона, 12 мл формалина. Затем добавляли 38.4 г лимонной кислоты. Синтез проводили при постоянном перемешивании, поддерживая температуру 90 °С. Продолжительность реакции составляла 3 ч ⁸.

В реакционную массу синтезированного модификатора (АА-ЛК) порционно, при периодическом перемешивании, добавляли 55 г 50%-ного водного раствора лигносульфоната натрия (в пересчете на а.с.в). Соотношение исходных компонентов, по массе абсолютно сухих веществ составляет 1:1. Реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании, поддерживая температуру 60 °С в течение 2 ч, после чего реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт представлял собой однородную темноокрашенную массу, которую высушивали сначала при температуре 70–80 °С, а затем до постоянной массы в сушильном шкафу.

Математическое планирование эксперимента проводилось с использованием программного комплекса *STATISTICA 12*^{9,10}. Изучалась зависимость показателя фильтрации от соотношения основных исходных компонентов. В качестве отклика рассматривался показатель фильтрации глинистого раствора при введении синтезированного модификатора.

Измерение поверхностного натяжения исследуемых образцов проведено сталагмометрическим методом.

Основные показатели параметров буровых растворов до и после введения исследуемых образцов определялись согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Результаты и их обсуждение

В ходе лабораторных испытаний варьировались следующие параметры: масса акриламида, вводимая в реакционную среду варьировалась от 7.1 до 14.2 г; масса лимонной кислоты от 38.4 до 76.8 г, объем формалина от 3 до 12 мл; температура от 60 до 90 °С; время от 1 до 3 ч.

Оптимальным режимом и соотношением основных исходных компонентов при проведении синтеза получения модификатора на основе акриламида и лимонной кислоты является: 14.2 г (0.2 моль) акриламида, 12 мл (0.4 моль) формалина и 38.4 г (0.2 моль) лимонной кислоты при температуре 90 °С и продолжительности 3 ч. Процесс модификации проводили при введении в реакционную массу 55 г синтезированного модификатора лигносульфоната натрия (ЛС-Na), температуре 60 °С и продолжительности процесса 2 ч (табл. 1).

Определение оптимальных соотношений основных компонентов синтеза – акриламида и лимонной кислоты подтверждено методом математическим моделированием с использованием программного комплекса *STATISTICA 12*. В качестве отклика рассматривали показатель фильтрации глинистого раствора при введении 1% мас. навески синтезированного олигомера.

Исследование графиков зависимостей показало, что оптимальным соотношением (количество вещества) исходных компонентов при проведении синтеза с целью получения эффективного реагента-понижителя фильтрации достигается при эквимолярном соотношении акриламида и лимонной кислоты (рис. 2).

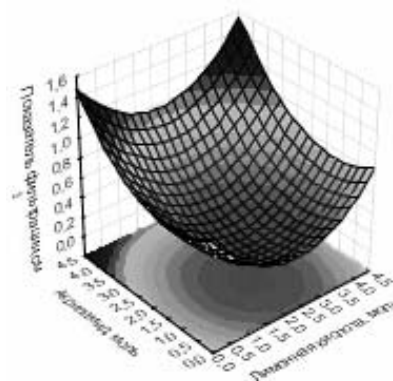


Рис. 2. Зависимость показателя фильтрации от соотношения количества вещества акриламида и лимонной кислоты

Способность исследуемых образцов синтезированного модификатора снижать значение поверхностного натяжения водного раствора оценивалось методом счета капель на сталагмометре СТ-1. Поверхностная активность характеризует

Таблица 1

Влияние соотношений исходных компонентов и режимов процесса

№ п/п	Условия проведения процесса						Характеристика реагента		
	ЛСТ, г	АА, г	ЛС-Na, г	СН ₂ O, моль	T, °С	Время, ч	Растворимость в воде	УВ, с	ПФ см ³ /30 мин
1	-	14.2	38.4	3	90	3	осадок	43	17
2	-	14.2	38.4	12	90	3	раств	28	9
3	-	14.2	38.4	6	90	3	раств	32	10
4	-	14.2	38.4	12	90	1	раств	46	12
5	-	14.2	38.4	12	60	3	нераст	52	18
6	-	14.2	76.8	12	90	3	раств	25	16
7	-	7.1	38.4	12	90	3	раств	42	8
8	60	14.2	38.4	12	60	2	раств	22	6

Примечание.

1. АА – акриламид, ЛК – лимонная кислота; ЛС-Na – лигносульфонат натрия, УВ – условная вязкость, ПФ – показатель фильтрации.

2. Параметры исходного глинистого раствора (ПБМВ): УВ – 60 с, ПФ – 18 см³/30 мин.

свойства реагента способствовать снижению вязкости глинистого раствора.

На рис. 3 представлена кривая зависимости величины поверхностного натяжения от концентрации раствора для исходных веществ: акриламида (АА), лимонной кислоты (ЛК) и модификатора на их основе (ЛК+АА).

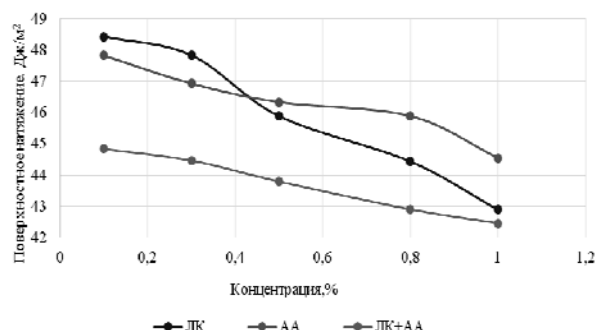


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения исследуемых образцов от концентрации раствора

На основании результатов, представленных на рис. 3, можно сделать вывод, что синтезированный модификатор характеризуется наименьшим значением поверхностного натяжения – 42.5 Дж/м² относительно лимонной кислоты (ЛК) – 42.9 Дж/м² и акриламида (АА) – 44.6 Дж/м².

Низкие значения поверхностного натяжения достигаются при всех концентрациях исследуемых растворов.

Результаты определенных параметров условной вязкости исследуемых образцов представлены на рис. 4.

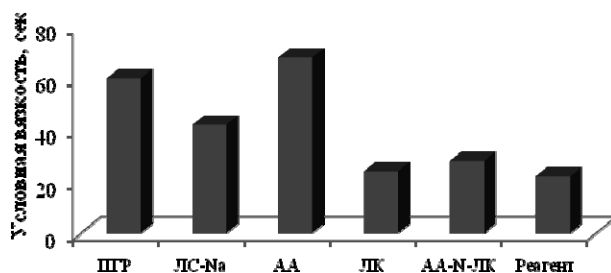


Рис. 4. Сравнительные показатели условной вязкости исходных компонентов, синтезированного модификатора и реагента

Из рис. 4, видно, что при введении 1% мас. навески в глинистый раствор наиболее эффективно снижает показатель условной вязкости (до 22 с) разработанный реагент комплексного действия (Рреагент) относительно исходного глинистого раствора (ИГР) – 60 с и образцов исходных

компонентов: лигносульфоната натрия (ЛС-На) – 42 с, лимонной кислоты (ЛК) – 24 с, синтезированного модификатора (АА-Н-ЛК) – 28 с.

Результаты показателя фильтрации глинистого раствора при введении 1% мас. навески исследуемых образцов представлены на рис. 5. Показано, что при введении 1% мас. навески в глинистый раствор наиболее эффективно снижает показатель фильтрации (до 6 см³/30 мин) разработанный реагент комплексного действия (Рреагент) относительно исходного глинистого раствора (ИГР) – 20 см³/30 мин и образцов исходных компонентов: лигносульфоната натрия (ЛС-На) – 18 см³/30 мин, лимонной кислоты (ЛК) – 29 см³/30 мин, акриламида (АА) – 10 см³/30 мин, синтезированного модификатора (АА-ЛК) – 9 см³/30 мин.

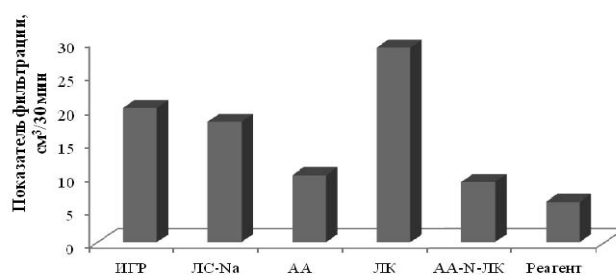


Рис. 5. Сравнительные показатели фильтрации исходных компонентов, синтезированного мономера и реагента

Таким образом, оптимальными технологическими параметрами процесса синтеза модификатора и соотношения исходных компонентов являются: 14.2 г (0.2 моль) акриламида, 12 мл (0.4 моль) формалина и 38.4 г (0.2 моль) лимонной кислоты при температуре 90 °С и продолжительности 3 ч. Оптимальные соотношения основных компонентов синтеза: акриламида и лимонной кислоты подтверждены методом математического моделирования с использованием программного комплекса STATISTICA 12. Синтезированный модификатор эффективно снижает поверхностное натяжение до 42.5 Дж/м² относительно лимонной кислоты (ЛК) – 42.9 Дж/м² и акриламида (АА) – 44.6 Дж/м². Исследования полученного модифицированного лигносульфонатного реагента до и после введения в буровой раствор показало, что реагент комплексного действия эффективно снижает показатели условной вязкости и фильтрации относительно исходных компонентов и синтезированного модификатора.

Литература

1. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. – 398 с.
2. Вахрушев Л.П. Химические реагенты для обработки буровых растворов и задачи, связанные с повышением их качества. – М: ВНИИОЭНГ, 1981. – 84 с.
3. Badikova A.D., Kulyashova I.N., Fedina R.A., Kudasheva F.Kh., Tsadkin M.A., Mortikov E.S. Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2017. – V.52, №6. – Pp.656-662.
4. Федина Р.А., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Удалова Е.А., Куляшова И.Н., Дубовцев Д.А. Исследование молекулярно-массового распределения в лигносульфонатных буровых реагентах методами ВЭЖХ // *Баш. хим. ж.* – 2019. – Т.26, №1. – С.62-69.
5. Сидоров Н.А., Вахрушев Л.П., Сибирко И.А., Шишкова Г.В. Полимерные буровые растворы // *Техника и технология бурения скважин*. – 1998. – №18. – С.36-39.
6. Боголицын К.Г., Аксенов А.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Модификация лигносульфонатов и оценка возможности их комплексообразования с хитозаном // *Известия высших учебных заведений. Лесной журнал*. – 2012. – №1(325). – С.80-87.
7. Гуломова И.Б., Мухамедиев М.Г. Мономеры и полимеры на основе природных оксикислот и акриламида // *Universum: Химия и биология*. – 2017. – №2(32). – С.36-39.
8. Куляшова И.Н., Сафина А.Р., Бадикова А.Д. Получение мономера на основе акриламида и лимонной кислоты // *Матер. XIV Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы науки и техники-2021»*. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021. – С.300-301.
9. Косых А.В. Использование пакета прикладных программ «STATISTICA» для оптимизации технологии производства ячеистых бетонов с комплексной добавкой // *Системы. Методы. Технологии*. – 2013. – №2. – С.132-136.
10. Боровиков В.П. *STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере*. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.

References

1. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-polymer reagents for drilling fluids]. Krasnodar, Prosveshchenie-YUG Publ., 2004, 398 p.
2. Vakhrushev L.P. *Khimicheskie reagenty dlya obrabotki burovyykh rastvorov i zadachi, svyazannye s povysheniem ikh kachestva* [Chemical reagents for the treatment of drilling fluids and tasks associated with improving their quality]. Moscow, VNIIOENG Publ., 1981, 84 p.
3. Badikova A.D., Kulyashova I.N., Fedina R.A., Kudasheva F.Kh., Tsadkin M.A., Mortikov E.S. [Modification of neutral sulfite liquors with production of lignosulfonate drilling reagents]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2017, vol.52, no.6, pp. 656-662.
4. Fedina R.A., Badikova A.D., Mustafin A.G., Udalova E.A., Kulyashova I.N., Dubovtsev D.A. *Issledovanie molekulyarno-massovogo raspredeleniya v lignosulfonatnykh burovyykh reagentakh metodami VEZhKh* [Investigation of molecular weight distribution in lignosulfonate drilling reagents by HPLC]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.1, pp.62-69.
5. Sidorov N.A., Vakhrushev L.P., Sibirko I.A., Shishkova G.V. *Polimernyye burovyye rastvory* [Polymer drilling fluids]. *Tekhnika i tekhnologiya bureniya skvazhin* [Technique and technology of well drilling], 1998, no.18, pp.36-39.
6. Bogolitsyn K.G., Aksekov A.S., Palamarchuk I.A., Boytsova T.A. *Modifikatsiya lignosul'fonatov i otsenka vozmozhnosti ikh kompleksobrazovaniya s khitozonom* [Modification of lignosulfonates and assessment of the possibility of their complex formation with chitosan]. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2012, no.1(325), pp.80-87.
7. Gulomova I.B., Mukhamediyev M.G. *Monomery i polimery na osnove prirodnnykh oksikislot i akrilamida* [Monomers and polymers based on natural hydroxy acids and acrylamide]. *Universum: Khimiya i biologiya* [Universum: Chemistry and Biology], 2017, no.2(32), pp.36-39.
8. Kulyashova I.N., Safina A.R., Badikova A.D. *Polucheniye monomera na osnove akrilamida i limonnoy kisloty* [Obtaining a monomer based on acrylamide and citric acid]. *Mater. XIV Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Aktual'nye problemy nauki i tekhniki-2021»* [Proc. of the XIV Int. sci. and pract. conf. «Actual problems of science and technology-2021»]. Ufa, USPTU Publ., 2021, pp.300-301.
9. Kosyh A.V. *Ispol'zovaniye paketa prikladnykh programm «STATISTICA» dlya optimizatsii tekhnologii proizvodstva yacheistykh betonov s kompleksnoy dobavkoy* [Using the application software package «STATISTICA» to optimize the production technology of cellular concrete with a complex additive]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Systems. Methods. Technology], 2013, no.2, pp. 132-136.
10. Borovikov V.P. *STATISTICA. Iskustvo analiza dannykh na komp'yutere* [STATISTICA. The art of data analysis on a computer]. Saint Petersburg, Piter Publ., 2003, 688 p.