

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ РЕАГЕНТА НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

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

I. N. Kulyashova, A. D. Badikova, A. V. Sidelnikov, A. G. Mustafin, A. R. Safina

INVESTIGATION OF THE POSSIBILITY OF OBTAINING OIL AND GAS PRODUCTION REAGENT BASED ON NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS

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

Представлены разработки в области получения реагентов для регулирования параметров буровой промывочной жидкости на основе полиэлектролитного комплекса с подбором мольных соотношений анионных и катионных природных и синтетических полимеров с применением импедансной спектроскопии. Проведены исследования и сравнительный анализ функциональных групп лигносульфоната натрия различных способов производства. Получены два полиэлектролитных комплекса: на основе природных полимеров: лигносульфоната натрия и катионного крахмала при мольных соотношениях 1 : 1 и на основе природного и синтетического полимеров: лигносульфоната натрия и полидиметилдiallyламмоний хлорида при мольных соотношениях исходных компонентов 1.1 : 2.1 соответственно. Проведена оценка эффективности экспериментальных образцов в качестве реагента для регулирования параметров бурового раствора с определением показателей условной вязкости и фильтрации.

Ключевые слова: буровой реагент; катионный крахмал; лигносульфонат натрия; метод импедансной спектроскопии; показатель фильтрации; полидiallyлдиметиламмоний хлорид; полиэлектролитный комплекс; реологические свойства; условная вязкость.

Исследование выполнено в рамках реализации стратегического проекта «Химия новой экономики». Научно-исследовательский проект «Разработка способов получения реагентов нефтегазодобычи на основе природных и синтетических полимеров».

The article is devoted to the consideration of a method for obtaining reagents for regulating the parameters of a drilling washing liquid based on a polyelectrolyte complex by selecting the molar ratios of anionic and cationic natural and synthetic polymers using the method of impedance spectroscopy. In the course of the work, studies and comparative analysis of the functional groups of sodium lignosulfonate of various production methods were carried out. The method of impedance spectroscopy has been developed and tested to obtain polyelectrolyte complexes. Two polyelectrolyte complexes were obtained: based on natural polymers: sodium lignosulfonate and cationic starch at molar ratios of 1 : 1 and based on natural and synthetic polymers: sodium lignosulfonate and polydimethyldiallylammonium chloride at molar ratios of the initial components 1.1 : 2.1, respectively. The evaluation of the effectiveness of experimental samples as a reagent for regulating the parameters of drilling mud with the determination of conditional viscosity and filtration parameters was carried out.

Key words: cationic starch; conditional viscosity; drilling reagent; filtration index; impedance spectroscopy method; polydiallyldimethylammonium chloride; polyelectrolyte complex; rheological properties; sodium lignosulfonate.

The research was carried out as part of the implementation of the strategic project «Chemistry of the New Economy». The name of the project is «Development of methods for obtaining oil and gas production reagents based on natural and synthetic polymers».

Дата поступления 10.01.23

В настоящее время интерес специалистов, работающих в области производства реагентов для нефтегазодобычи, привлекают полиэлектролитные комплексы на основе полимеров природного и синтетического происхождения катионного и анионного типов.

Уникальность химической структуры, функциональное разнообразие в сочетании с биоразлагаемостью, экологической безопасностью и неограниченно воспроизводимой сырьевой базой, а также технологической простотой и возможностью варьирования условий их получения открывают широкие возможности для их практического применения¹.

Из большого ассортимента различных полианионных природных полимеров, по объему применения, лигносульфонат натрия занимает в России второе место и является побочным продуктом переработки лигнина на целлюлозно-бумажных комбинатах.

Лигносальфонаты натрия представляют собой высокомолекулярный анионоактивный полимер сложного строения, содержащий различные функциональные группы: метоксильные, гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные и ионизированные сульфогруппы, придающие молекуле отрицательный заряд, уравновешенный катионами натрия².

В качестве катионной основы таких комплексов зачастую используют природные и синтетические полимеры.

В качестве природного полимера широко используются полисахариды – крахмал и его производные, которые благодаря наличию реакционно-активных гидроксильных групп способны легко вступать в химические реакции, которые позволяют регулировать физико-химические свойства получаемых реагентов.

Перспективным направлением модифицирования крахмалов на сегодняшний день является процесс катионирования³.

Катионированный крахмал имеет положительный заряд макромолекулы, что обеспечивает его электростатическое взаимодействие и удержание при контакте с анионными группами лигносульфоната натрия⁴.

Использование в качестве катионного составляющего ПЭК синтетического полимера способствует менее интенсивному развитию микроорганизмов, способных разлагать основной активный компонент – лигносульфонат натрия⁵.

В качестве синтетического полимера катионного типа представляет интерес рассмотреть полидиметилдиалламмоний хлорид (ПДАДМАХ), который относят к группе катионных ингибиторов, содержащих аминогруппы, рекомендуемых

для снижения интенсивности отложений сульфата кальция⁶.

Сложность использования исходных компонентов сложного состава для получения полиэлектролитных комплексов, прежде всего, связано с неоднородностью химического состава и диктует необходимость использования методов и подходов, которые позволили бы рассматривать подобные системы без выделения углеводородной матрицы от примесных компонентов при подборе технологических параметров⁷.

Метод импедансной спектроскопии, основанный на измерении зависимости импеданса электрохимической ячейки от частоты переменного тока, на сегодняшний день является наиболее перспективным методом для онлайн контроля реакций и процессов, протекающих в системе на границе раздела фаз, в том числе и сложного многокомпонентного состава вследствие высокой скорости регистрации импеданса ячейки⁸.

В этой связи, целью данной работы явилось сравнительное исследование физико-химических показателей лигносульфоната натрия различных способов производства – основного исходного компонента для получения устойчивого полиэлектролитного комплекса путем подбора мольных соотношений исходных реагентов (анионных и катионных природных и синтетических полимеров сложного состава) с применением метода импедансометрии в потенциометрическом режиме титрования и апробация полученных композитов в качестве эффективного комплексного реагента для регулирования параметров буровой промывочной жидкости.

В качестве объектов исследования были выбраны: лигносульфонаты натрия сульфитного способа производства СТО 8418-022-2010 (производитель ОАО «Сясьский ЦБК») и лигносульфонаты натрия нейтрально-сульфитного способа производства (ОАО ЦБК «Пермский картон»), катионный крахмал ГОСТ Р 56095-2014 (производитель ООО «Биполь») и полидиметилдиалламмоний хлорид (ПДАДМАХ) – водорастворимый полимер марки ВПК-402 производства ОАО «БСК» ТУ 2227-184-00203312-2012.

Для проведения сравнительных качественных характеристик лигносульфонатов сульфитного и нейтрально-сульфитного способов производства, как источника сырья для получения реагентов, проведены исследования функциональных групп ($-C=O$, $-OH$, $-SO_3H$ и др.) методом ИК-спектроскопии.

В данной работе разработана и апробирована методика определения соотношений катионных и анионоактивных ПАВ методом импедансной спектроскопии с использованием хемометричес-

кого метода главных компонент (МГК) для создания полиэлектролитных комплексов.

Оценка способности полученного полиэлектролитного комплекса регулировать реологические свойства и показатель фильтрации глинистого бурового раствора, а также проявлять устойчивость в условиях высоких температур, проведена согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Определение функциональных групп в составе лигносульфонатов осуществлялось методом ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры (ИК-спектры) образцов записывали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400S фирмы «Shimadzu» в области $700\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , сканирование вели программным обеспечением IRSolution (рис. 1, 2).

Результаты ИК-спектроскопического анализа лигносульфонатов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты ИК-спектроскопии лигносульфонатов разных способов получения

Лигносульфонат	Интенсивность пиков исследуемых функциональных групп			
	-C=O	-OH	-SO ₃ H	-CH ₃
Сульфитный	0.083	0.308	0.193	0.063
Нейтрально-сульфитный	0.139	0.264	0.140	0.157

Исходя из сравнительной характеристики спектров рис. 1, 2 и табл. 1, видно, что наличие функциональных групп в лигносульфонате сульфитно-нейтрального способа варки идентично

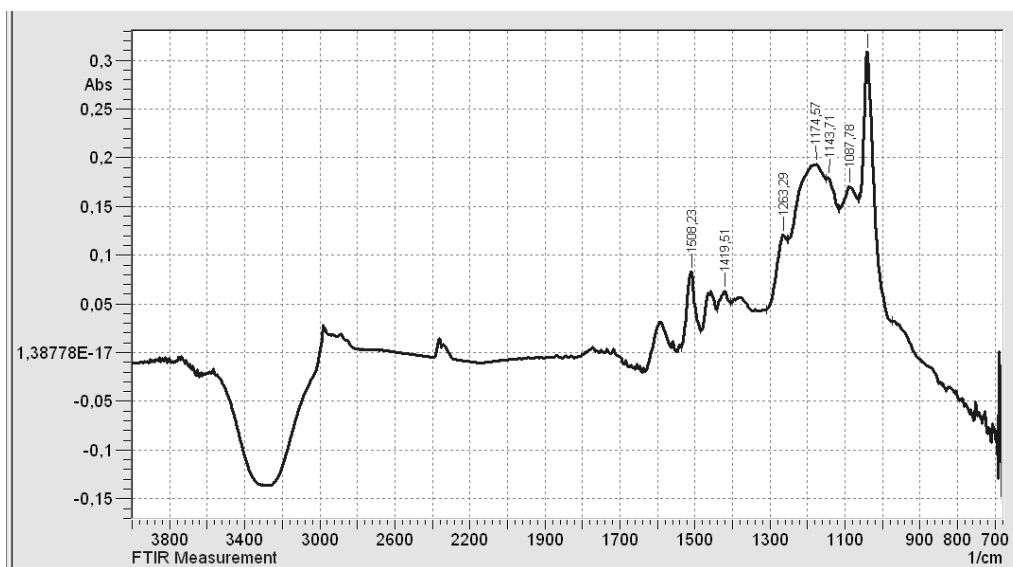


Рис. 1. ИК-спектр сульфитного лигносульфоната

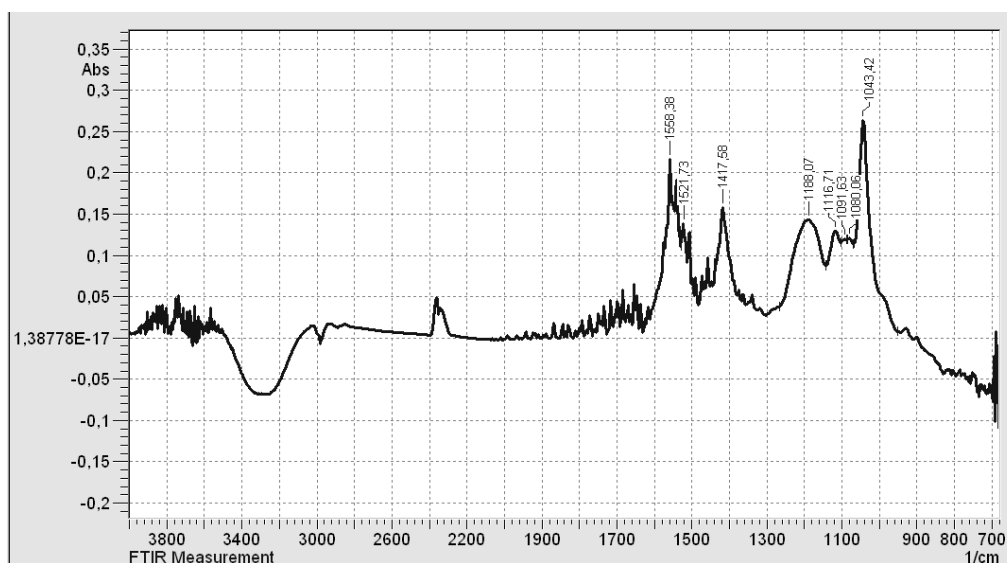


Рис. 2. ИК-спектр нейтрально-сульфитного лигносульфоната

группам в лигносульфонате натрия сульфитного способа получения и содержат функциональные группы ($-C=O$, $-OH$, $-SO_3H$, $-CH_3$) способные участвовать в различных реакциях модифицирования.

Для подбора мольных соотношений анионных и катионных составляющих полиэлектролитного комплекса применяли метод импедансной спектроскопии. Спектры импеданса в формате диаграммы Найквиста регистрировали с помощью электрохимического комплекса «Элинс» марки Р-40Х при потенциале индикаторного электрода равным нулю с постоянным перемешиванием исследуемого раствора. Единичные режимы регистрации спектральных данных подбирали на основании литературных данных.

Полученные спектры преобразовали в массив данных с помощью программного обеспечения Microsoft Excel. Для хеометрической обработки спектральных данных импедансометрического титрования использовали метод главных компонент, реализованный в программном обеспечении фирмы CAMO TheUnscrambler. Точку эквивалентности определяли методом двух касательных по точке перегиба кривой титрования на графике счетов МГК модели.

Результаты эксперимента, титрования крахмала лигносульфонатом натрия подтверждают возможность получения комплекса (рис. 3, 4).

Точка эквивалентности достигается при равенстве объемов растворов лигносульфоната натрия и катионного крахмала при мольном соотношении веществ 1 : 1 моль.

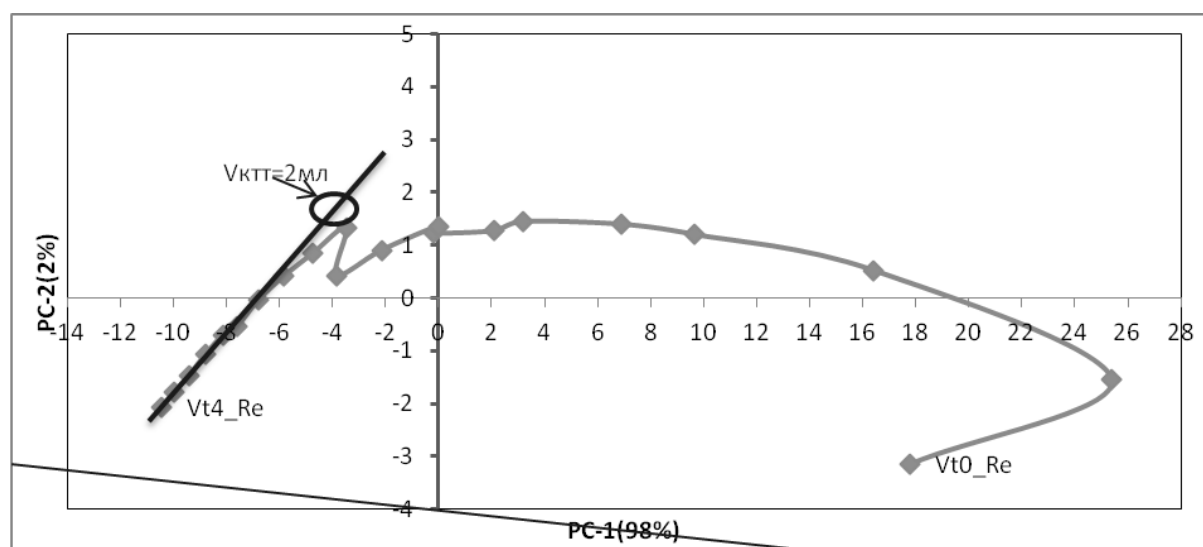


Рис. 3. Точка эквивалентности катионного крахмала с лигносульфонатом натрия

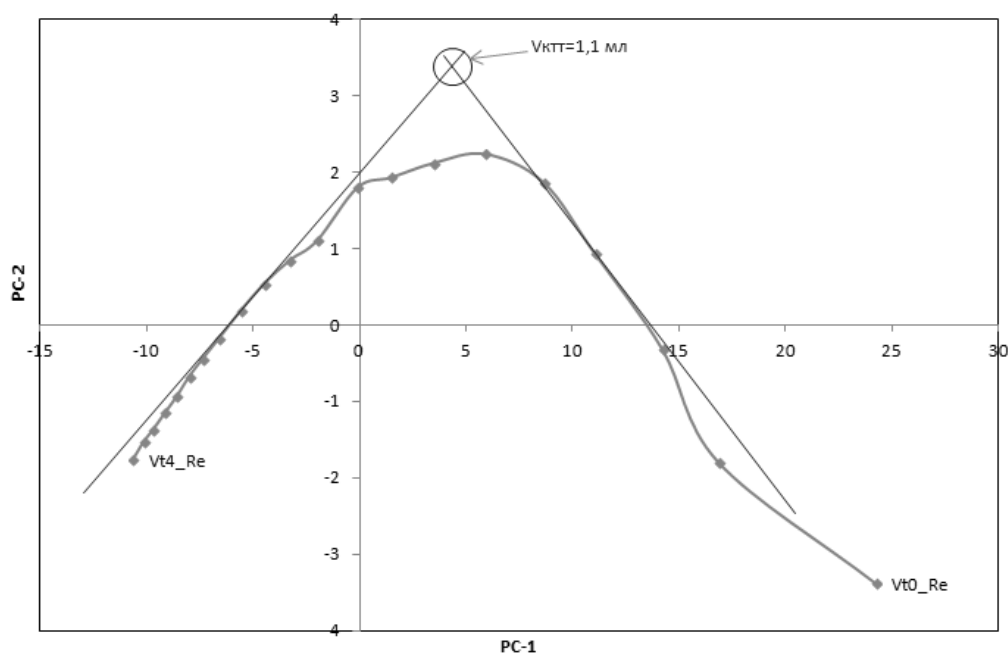


Рис. 4. Точка эквивалентности ПДАДМАХ с лигносульфонатом натрия

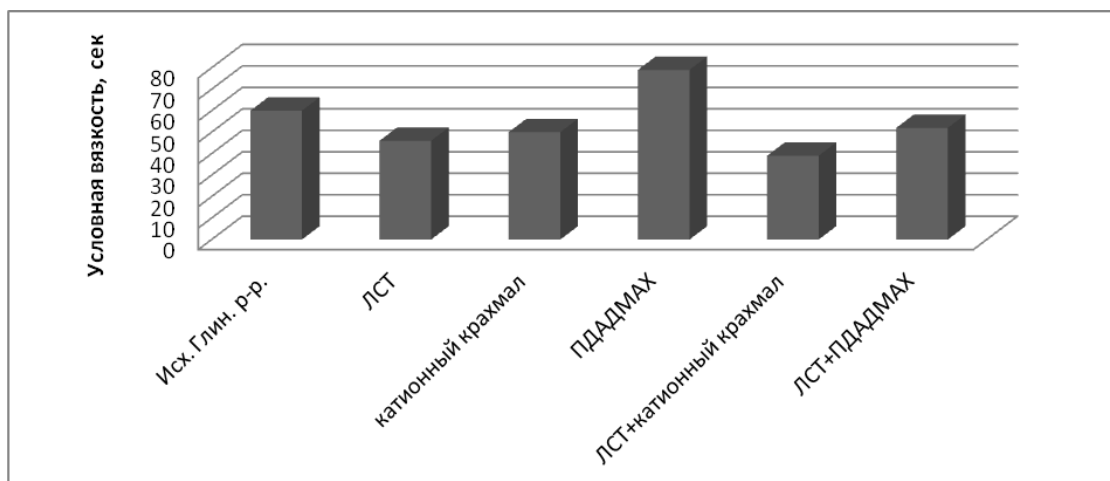


Рис. 5. Сравнительные показатели условной вязкости глинистого раствора при введении 1% навески экспериментальных образцов

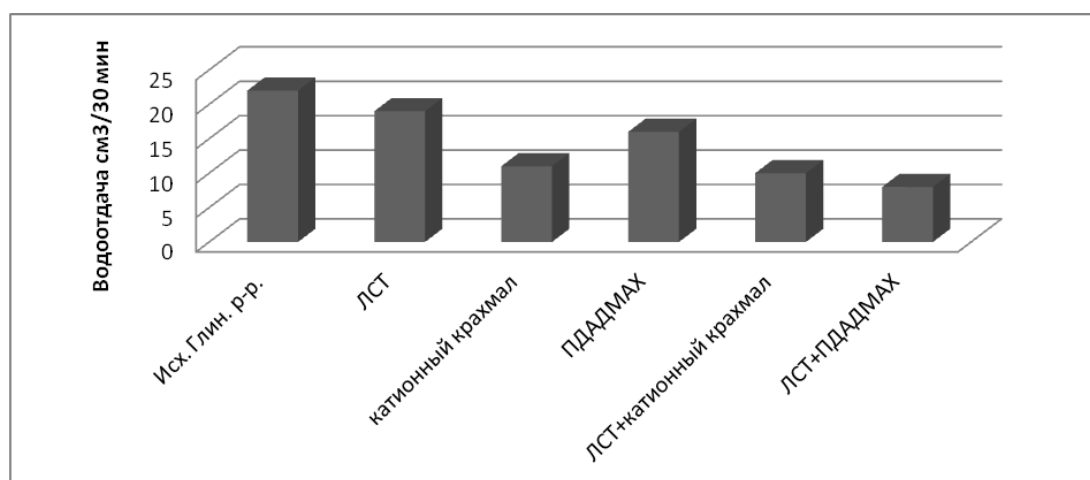


Рис. 6. Сравнительные показатели фильтрации глинистого раствора при введении 1% навески экспериментальных образцов

Точка эквивалентности при титровании раствора лигносульфоната натрия раствором ПДАДМАХ наблюдается при добавлении между 1 мл и 1.2 мл титранта.

Следовательно, для создания полиэлектролитного комплекса на основе лигносульфоната и ПДАДМАХ исходные компоненты должны быть взяты в соотношении 1.1 : 2 моль.

Проведена оценка эффективности исходных компонентов и полученных комплексов (ПЭК) в качестве реагента, способного эффективно снижать показатели условной вязкости и фильтрации глинистого раствора.

В ходе испытаний навеску реагента, в количестве 1% от объема глины, вводили в рабочий глинистый раствор, перемешивали в течение 10 мин и выдерживали в ячейке старения «БОМБА А-Б-05» при температуре 180 °С в течение 3 ч с последующим определением показателей условной вязкости и показателя фильтрации. Результаты эксперимента представлены на рис. 5, 6.

Введение в глинистый раствор 1% навески ПЭК на основе лигносульфоната натрия и катионного крахмала характеризуется эффективным снижением значения условной вязкости с 60 с до 26 с относительно исходного глинистого раствора. ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ проявляет более низкую эффективность снижения условной вязкости с 60 с до 45 с относительно исходного глинистого раствора.

Показатель фильтрации ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ характеризуется значительно низким значением – 6 см³/30 мин относительно глинистого раствора – 22 см³/30 мин и ПЭК на основе катионного крахмала и лигносульфоната – 9 см³/30 мин, а также исходных компонентов: ЛС-На – 19 см³/30 мин, ПДАДМАХ – 15 см³/30 мин, катионного крахмала – 10 см³/30 мин.

Введение ПЭК на основе лигносульфоната натрия и ПДАДМАХ увеличивает эффективность снижения показателя фильтрации с 22 до 6 см³/30 мин относительно глинистого раствора.

Таким образом, в ходе проведенных исследований предложен способ получения устойчивого полиэлектролитного комплекса путем подбора молярных соотношений исходных реагентов (анионных и катионных природных и синтетических полимеров сложного состава) с применением метода импедансометрии в потенциометрическом

режиме титрования. Проведен сравнительный анализ функциональных групп лигносульфоната натрия различных способов производства - основного исходного компонента ПЭК. Полученные реагенты показали высокую эффективность снижения показателей вязкости и фильтрации буровой промывочной жидкости в условиях повышенных температур (180 °C).

Литература

1. Шилова С. В., Зинурова О. А., Третьякова А. Я., Баранов В. П. Полимер-коллоидные комплексы хитозана с додецилсульфатом натрия в водно-спиртовых средах // ЖПХ. – 2014. – Т.87, №3. – С.350-359.
2. Шилова С. В., Безруков А. Н., Третьякова А. Я., Барбанов В. П. Ассоциация додецилсульфата натрия с катионным полиэлектролитом в водно-этанольных средах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т.57, №6. – С.38-43.
3. Нифантьев Н. Э., Фахреева А. В., Ишмуратов Ф. Г., Волошин А. И., Рабаев Р. У., Бахтизин Р. Н., Докичев В. А. Природные полисахариды – «зеленые» высокоэффективные нефтепромысловые реагенты. Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С.65-83.
4. Муллина Э. Р., Чупрова Л. В. Модифицированные формы крахмала, используемые для улучшения эксплуатационных свойств целлюлозных композиционных материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – №11-1. – С.18-20.
5. Тептерева Г. А., Кудашева Ф. Х., Бадикова А. Д., Куляшова И. Н., Константинов К. Н. Влияние танидности лигносульфоната на показатель разжижения бурового реагента // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2009. – Т.52, №4. – С.69-70.
6. 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.
7. Бадикова А. Д., Куляшова И. Н., Кудашева И. Н., Цадкин М. А., Мортиков Е. С., Ялалова Р. А. Модифицирование нейтрально-сульфитных щелоков с получением лигносульфонатных буровых реагентов // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – Т.598, №6. – С.21-24.
8. Сидельников А. В., Дубровский Д. И., Майстренко В. Н., Кудашева Ф. Х., Максюткова Э. И., Тихонова А. А. Импедансометрическое определение катионных поверхностно-активных веществ методом титрования // Вестник Башкирского университета. – 2017. – №2. – С.373-378.

References

1. Shilova S.V., Zinurova O.A., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. [Polymer colloid complexes of chitosan with sodium dodecyl sulfate in water-alcohol media]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol.87, no.3, pp.315-323.
2. Shilova, S.V., Bezrukov A.N., Tret'yakova A.Ya., Barabanov V.P. *Assotsiatsiya dodetsilsulfata natriya s kationnym polielektrolitom v vodno-etanolnykh sredakh* [Association of sodium dodecyl sulfate with cationic polyelectrolyte in aqueous ethanol media]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2014, no.6, pp.38-43.
3. Nifantev N.E., Fakhreeva A.V., Ishmuratov F.G., Voloshin A.I., Rabaev R.U., Bakhtizin R.N., Dokichev V.A. *Prirodnye polisakharidy – «zelenye» vyskoeffektivnye neftepromyslovyye reagenty* [Natural polysaccharides – «green» highly efficient oilfield reagents]. Ufa, USPTU Publ., 2017. pp.65-83.
4. Mullina E.R., Chuprova L.V. *Modifitsirovannyye formy krakhmala, ispolzuemye dlya uluchsheniya ekspluatatsionnykh svoystv tsellyuloznykh kompozitsionnykh materialov* [Modified forms of starch used to improve the performance of cellulosic composites]. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamentalnykh issledovaniy* [International Journal of Applied and Fundamental Research], 2018, no.11-1, pp.18-20.
5. Teptereva G.A., Kudasheva F.Kh., Badikova A.D., Kulyashova I.N., Konstantinov K.N. *Vliyanie tannidnosti lignosulfonata na pokazatel razzhizheniya burovogo reagenta* [Influence of the tannin content of lignosulfonate on the dilution rate of the drilling reagent]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2009, no.4, pp.69-70.
6. 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.
7. 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, no.6, pp. 656-662.
8. Sidel'nikov A.V., Dubrovskiy D.I., Maystrenko V.N., Kudasheva F.Kh., Maksyutova E.I., Tikhonova A.A. *Impedansmetricheskoe opredelenie kationnykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv metodom titrovaniya* [Impedance determination of cationic surfactants by titration]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2017, no. 2, pp. 373-378.