

И. Н. Куляшова (к.т.н., доц.), А. Д. Бадикова (д.т.н., проф., зав. каф.), А. Х. Бикмеева (к.х.н., доц.),
К. М. Бабанкина (студ.), М. К. Решетников (студ.)

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫМ СУЛЬФОМЕТИЛИРОВАННЫМ ОКСИАРОМАТИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

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. Kh. Bikmeeva, K. M. Babankina, M. K. Reshetnikov

INVESTIGATION OF A METHOD FOR MODIFYING SODIUM LIGNOSULFONATE WITH A METHYLENE SULFATED OXYAROMATIC COMPOUND

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

Показана возможность получения термостойкого бурового реагента путем модифицирования лигносульфоната натрия конденсированным сульфометилированным оксиароматическим соединением. Проведено математическое планирование эксперимента с использованием программного комплекса STATISTICA 12. Исследован состав модификатора и проведен сравнительный анализ содержания функциональных групп относительно исходного источника сырья методом ИК-спектроскопии. Определена концентрация модификатора, обеспечивающая максимальное снижение показателя поверхностного натяжения на границе «раствор ПАВ–керосин». Эффективность модифицирования достигается при равном массовом соотношении (по абсолютно сухому веществу) конденсированного сульфометилированного продукта и лигносульфоната натрия.

Ключевые слова: глинистый раствор; ИК-спектроскопия; конденсация; модификатор; модифицированный лигносульфонатный реагент; оксиароматическое соединение; поверхностное натяжение; растворимость; снижение вязкости; сульфометилирование; термостойкость

В настоящее время востребованными и широко применяемыми в нефтедобыче являются реагенты на основе лигносульфоната натрия, входящие в состав большинства ингибированных буровых растворов,^{1, 2}

Предложено большое разнообразие способов модифицирования лигносульфонатов, включаю-

The purpose of this work was to obtain a modifier by simultaneously carrying out the processes of condensation and sulfomethylation of an oxyaromatic compound and subsequent modification of sodium lignosulfonate. Mathematical planning of the experiment was carried out using the STATISTICA 12 software package. The composition of the modifier was investigated and a comparative analysis of the content of functional groups relative to the initial source of raw materials was carried out by IR spectrometry. The concentration of the modifier was determined to maximize the reduction of surface tension at the «surfactant solution–nonpolar liquid» boundary on the stalagmometer. The modification efficiency is achieved with an equal mass ratio (in terms of absolutely dry matter) of the condensed sulfomethylated product and sodium lignosulfonate.

Key words: clay solution; condensation; heat resistance; IR spectrometry; modified lignosulfonate reagent; modifier; oxyaromatic compound; solubility; surface tension; sulfomethylation; viscosity reduction

щие использование соединений хрома и железа, смеси углеводородов и поверхностно активных веществ, сополимеров малеинового ангидрида и полиакриламида с целью получения термостойких реагентов^{3, 4}, однако полученные такими методами реагенты не обладают способностью снижать вязкость глинистого бурового раствора и не отвечают экологическим требованиям.

Дата поступления 12.02.25

На основе ранее проведенных исследований установлено, что эффективность проводимых модификаций усиливается с увеличением органической части исходного лигносульфоната⁵.

Таким образом, является интересным исследовать возможность модифицирования лигносульфоната поликонденсированным водорастворимым оксиароматическим соединением, что увеличит органическую часть, усилит поверхностно-активные свойства за счет дополнительного введения гидроксильных и сульфогрупп, а также обеспечит эффективность снижения условной вязкости бурового раствора в условиях высоких температур.

Целью настоящей работы является разработка способа модифицирования лигносульфоната водорастворимым конденсированным сульфометилированным оксиароматическим соединением с целью получения термостойкого реагента-понижителя вязкости бурового глинистого раствора.

Материалы и методы

Объектами исследования выбраны: лигносульфонат натрия сульфитного способа производства (ОАО «Сясьский ЦБК»), формалин технический, натрий сернистокислый технический и оксиароматическое соединение – дифенилолпропан технический (бисфенол А).

Процесс конденсирования и сульфометилирования оксиароматического соединения осуществляли на лабораторной установке периодического действия путем загрузки в трехгорлую колбу 100 г оксиароматического соединения, 100 мл воды, 46 г сульфита натрия (Na_2SO_3) и 52 г формалина (CH_2O) при постоянном перемешивании в условиях температуры $90 \pm 5^\circ\text{C}$. Продолжительность реакции составляла 2 ч (рис. 1).

Затем в реакционную массу полученного модификатора вводили 165 г 50%-го водного раствора лигносульфоната натрия (в пересчете на абсолютно сухое вещество) и при постоянном перемешивании выдерживали при температуре $60 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Готовый модифицированный лигносульфонатный реагент представлял собой однород-

ную темноокрашенную массу, которую высушивали в сушильном шкафу при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$.

Определение оптимальных соотношений исходных компонентов одновременного процесса конденсации и сульфометилирования, а также модифицирования лигносульфоната проведено методом математического моделирования на основе программы STATISTICA 12^{6,7}.

Инфракрасные спектры (ИК) экспериментального образца модификатора и исходного оксиароматического соединения анализировали с использованием Фурье-спектрометра «i-Red 7800» в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} . Для регистрации спектров образцы наносились на приставку НПВО-Алмаз. Построение базовой линии осуществлялось с применением программного обеспечения SiLab WSI.

Поверхностно-активные свойства модификатора оценивались сталагмометрическим методом путем определения значений поверхностного натяжения водных растворов исследуемых образцов с концентрацией от 0.125 до 1.0 %.

Эффективность модифицированного лигносульфонатного реагента оценивалась по определению показателя условной вязкости глинистого раствора до и после введения исследуемых образцов при температуре 180°C согласно РД 39-00147001-773-2004 «Методика контроля параметров буровых растворов».

Результаты и их обсуждение

Процесс получения модификатора осуществляли при одновременной конденсации и сульфометилировании оксиароматического соединения ($\text{R}-\text{OH}$) сульфитом натрия (Na_2SO_3) и формалином (CH_2O). В процессе происходит одновременно образование поликонденсированной смолы и ее сульфометилирование, что приводит к получению полностью растворимого вязкого продукта светло-желтого цвета.

В ходе лабораторных испытаний варьировалась масса исходных компонентов: Na_2SO_3 от 40 до 46 г, CH_2O от 45 до 56 г при постоянной массе $\text{R}-\text{OH}$, равной 100 г.

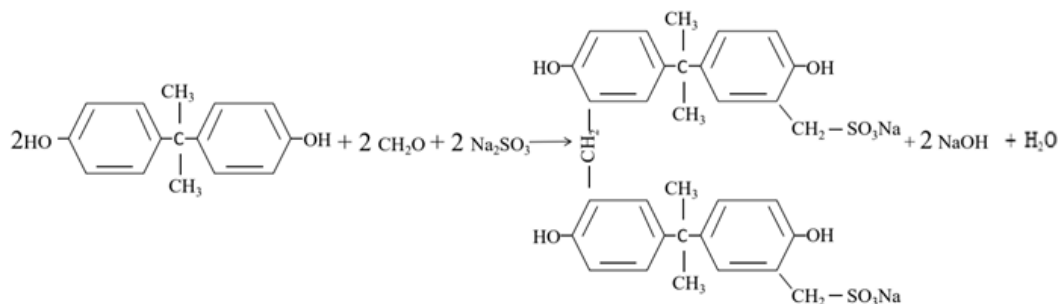


Рис. 1. Получение метилсульфированного модификатора

Методом математического моделирования, на основе программы STATISTICA 12, определены оптимальные соотношения исходных компонентов процесса получения метилсульфированной смолы (рис. 2). В качестве отклика принята растворимость 1% мас. навески исследуемого образца.

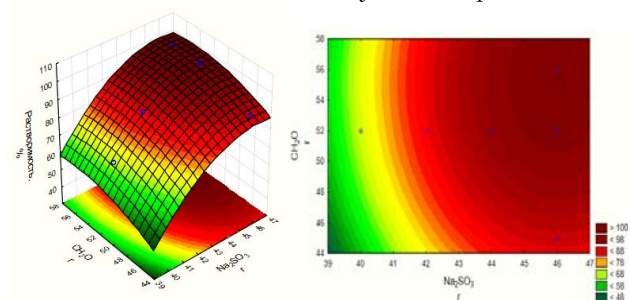


Рис. 2. Зависимость растворимости метилсульфированного продукта от соотношения массы исходных компонентов

Как видно из рис. 2, полная (100%) водорастворимость продукта достигается при соотношении исходных компонентов 46 г Na_2SO_3 , 52 г CH_2O и 100 г R-OH , температуре $90 \pm 5^\circ\text{C}$ и продолжительности 2 ч при постоянном перемешивании.

Методом ИК-спектрии исследован состав модификатора и проведен сравнительный анализ содержания функциональных групп относительно исходного оксиароматического соединения. В ИК спектрах исходного источника сырья наблюдаются полосы поглощения при 3321 см^{-1} , соответствующие колебаниям O-H групп. Валентные колебания C-H в метильных группах фиксировались при 2851 см^{-1} , а деформационные колебания $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ -групп – при 1358 и 1439 см^{-1} , соответственно. В области $1604\text{--}1506\text{ см}^{-1}$ регистрировались валентные колебания C=C -связей ароматических колец. Полосы поглощения в области $1217\text{--}1174\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям C-S и C-H -связей в замещенном бензольном кольце (рис. 3).

В отличие от ИК-спектров сырьевого источника, в конденсированном сульфометилированном продукте наблюдаются полосы поглощения, характерные для сульфоксидных групп (S=O) при 1036 и 1095 см^{-1} . Установлено, что данные полосы указывают на присутствие S -содержащих функциональных групп, отсутствующих в исходном оксиароматическом соединении (рис. 4).

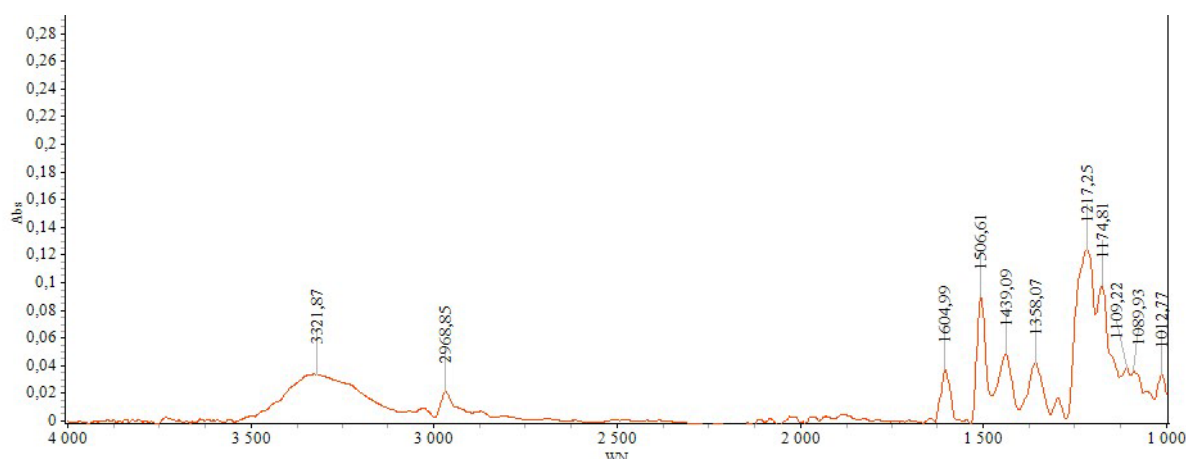


Рис. 3. ИК- спектр исходного оксиароматического соединения

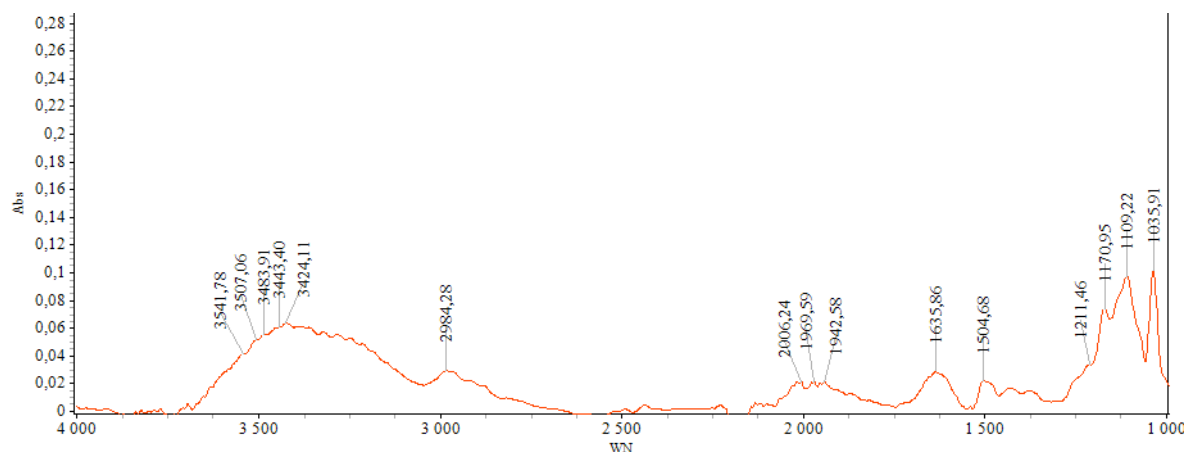


Рис. 4. ИК спектр модификатора

По стандартным методикам ⁸ рассчитаны спектральные коэффициенты ароматичности (K_1), алифатичности (K_2), разветвленности (K_3) и осерненности (K_4) исследуемых образцов (табл. 1).

Таблица 1

Спектральные коэффициенты				
Образцы	K_1	K_2	K_3	K_4
Сырье	0.47	0.97	0.71	-
Модификатор	0.87	0.72	1.36	9.0

Анализ ИК-спектров исследуемых образцов показал, что структура полученного модификатора существенно отличается от исходного сырья. Наблюдается снижение ароматичности, связанное с замещением ароматических колец вводимыми сульфогруппами. При этом разветвленность структуры увеличивается за счет появления метильных ($-\text{CH}_3$) групп. Следует отметить, что снижение алифатичности указывает на замещение части алифатических цепей, а значительное повышение коэффициента осерненности свидетельствует о высокой степени введения сульфогрупп в поликонденсированную структуру.

Для определения поверхностной активности реагента сталагмометрическим методом было измерено межфазное натяжение на границе водных растворов исследуемых образцов конденсированного сульфометилированного продукта в диапазоне концентраций раствора от 0.125 до 1.0 % с керосином (рис. 5).

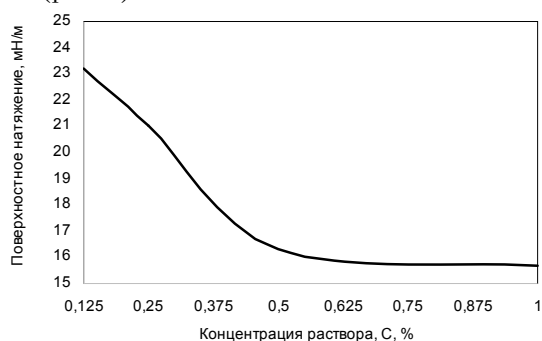


Рис. 5. Изотерма межфазного натяжения на границе раствора сульфированного модификатора с керосином при температуре 20 °С

Максимальная эффективность снижения значения поверхностного натяжения модификатором достигается при 0.5% концентрации раствора – 16 мН/м.

Модификацию лигносульфоната натрия осуществляли путем введения в реакционную массу конденсированной сульфометилированной смолы 165 г лигносульфоната натрия (ЛК) при температуре 60 ± 5 °С и продолжительности процесса 1 ч.

Соотношение компонентов модифицирования установлено методом математического моделирования на основе программы STATISTICA 12 ^{6, 7}.

В качестве отклика принят показатель условной вязкости глинистого раствора при введении 1% мас. навески исследуемого образца модифицированного лигносульфонатного реагента (рис. 6).

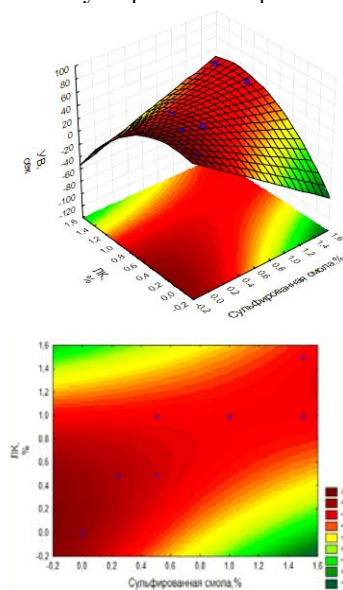


Рис. 6. Зависимость показателя условной вязкости от соотношения компонентов модифицирования

Как видно из рис. 6, эффективный показатель условной вязкости бурового глинистого раствора при введении 1% мас. навески модифицированного реагента достигается при равном массовом соотношении (по абсолютно сухому веществу) модификатора и лигносульфоната натрия (1:1 % мас.).

Для исследования возможности применения модифицированного лигносульфонатного реагента в качестве термостойкого бурового реагента определены показатели условной вязкости глинистого раствора при температуре 180 °С (рис. 7). Для приготовления исходного глинистого раствора (ИГР) использован глинопорошок марки ПБМВ Серпуховского месторождения.

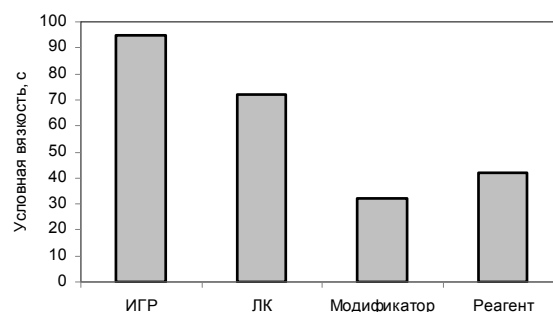


Рис. 7. Показатели условной вязкости исследуемых образцов при 180 °С

Эффективность действия реагента достигается за счет введения метилсульфированного модификатора, снижающего показатель вязкости.

Литература

1. Щербин С.А., Евдокименко Д.С., Борисов А.В. Термостойкие реагенты для бурения скважин // Современные технологии и научно-технический прогресс. – 2023. – Т.2023. – №1. – С.85-86.
2. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2004. – 398 с.
3. Martinko B. Determination of Thermal Stability of Polymers for Water Base Muds // *Nafta*. – 1987. – V.38, №11-12. – Pp.679-685.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Боровиков В.П. Statistica. Искусство анализа данных на компьютере. – СПб.: Питер, 2003. – 688 с.
8. Сафиева Р.З., Иванова Л.В., Кошелев В.Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского университета. – 2008. – №4. – С.869-874.

References

1. Shcherbin S.A., Evdokimenko D.S., Borisov A.V. *Termostoykiye reagenty dlya bureniya skvazhin* [Heat-resistant reagents for drilling wells]. *Sovremennyye tekhnologii i nauchno-tehnicheskii progress* [Modern technologies and scientific and technological progress], 2023, vol.2023, no.1, pp.85-86.
2. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernye reagenty dlya burovyyh rastvorov* [Ligno-polymer reagents for drilling fluids]. Krasnodar, Prosveshchenie-Yug Publ., 2004, 398 p.
3. Martinko B. [Determination of Thermal Stability of Polymers for Water Base Muds]. *Nafta*, 1987, vol.38, no.11-12, pp.679-685.
4. 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.
5. 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.
6. Kosyh A.V. *Ispol'zovanie paketa prikladnykh programm «STATISTICA» dlya optimizatsii tekhnologii proizvodstva yacheistykh betonov s kompleksnoi dobavkoi* [Using the application software package «STATISTICA» to optimize the production technology of cellular concrete with a complex additive]. *Sistemy. Metody. Tekhnologii* [Systems. Methods. Technologies], 2013, no.2, pp.132-136.
7. Borovikov V.P. *Statistica. Iskustvo analiza dannykh na komp'yutere* [Statistics. The art of data analysis on a computer]. Saint Petersburg, Piter Publ., 2003, 688 p.
8. Safieva R.Z., Ivanova L.V., Koshelev V.N. *IK-spektroskopiya v analize nefi i nefteproduktov* [IR spectroscopy in the analysis of oil and petroleum products]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of the Bashkir University], 2008, no.4, pp.869-874.