

УДК 622.244.442.063.2

**ОСОБЕННОСТИ АДсорбЦИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТНЫХ БУРОВЫХ РЕАГЕНТОВ НА ТВЕРДЫХ
ФАЗАХ**

**¹Г.А. Тептерева, ²А.Д. Бадикова, ²И.Н. Куляшова, ³В.К. Конесев,
¹Р.Н. Абдрахманов**

¹ФГУП ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,

²ФГУП ВПО Башкирский государственный университет,

³ООО «Газпромнефть НТЦ»

**CHARACTERISTICS OF MODIFIED LIGNOSULPHONATES
ADSORPTION ON SOLID PHASES**

**¹G.A. Teptereva, ²A.D. Badikova, ²I.N. Kulyashova, ³V.K. Konesev,
¹R.N. Abdrakhmanov**

¹ Ufa State Oil Technical University

² Bashkir State University

³ООО Gazpromneft NTC

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы адсорбционной активности лигносульфонатов, получаемых нейтрально-сульфитным способом делигнификации и продуктов их модификации различными агентами. Исследование проводилось методом измерения поверхностного натяжения растворов лигносульфонатов различной концентрации на границе жидкость-жидкость, с последующим определением величины адсорбции на твердых фазах. В качестве твердых фаз были использованы бентонит (глина), песок кварцевый.

Экспериментально установлено, что модификация нейтрально-сульфитных лигносульфонатов катионами поливалентных металлов

способствует количественному возрастанию адсорбционной способности, однако адсорбционные кривые на бентоните и кварцевом песке имеют различный характер и показывают разную величину адсорбции, измеряемую в граммах на единицу массы адсорбента. Для образца промышленного феррохромлигносульфоната, получение которого проводилось с уменьшенным содержанием модифицирующих агентов, по сравнению с исследованными лабораторными образцами, адсорбционная способность характеризуется относительно меньшими количественными значениями, что характерно для продукта, получаемого на основе лигносульфоната нейтрально-сульфитного щелока, имеющего низкую реакционную способность. Повышение реакционной активности нейтрально-сульфитного щелока путем дополнительной модификации образца стандартного феррохромлигносульфоната фосфоновыми группами, способствует значительному увеличению адсорбционной способности бурового реагента. Количественной характеристикой увеличения адсорбции бурового реагента на основе лигносульфоната, модифицированного и поливалентными катионами и фосфоновыми группами на твердых фазах, является величина предельной адсорбции A , численно превышающая аналогичную характеристику стандартного фкхрохромлигносульфоната более, чем в три раза.

Abstract. The paper considers the issues of adsorption activity of lignosulfonates obtained by neutral sulfite delignification and modified lignosulfonates. For modification of neutral sulfite lignosulfonates, multivalent cations and phosphonic groups were used. Surface tension of various-concentration lignosulfonates solutions at the fluid-fluid boundary was measured, then, adsorption on solid phases was determined. Bentonite (clay) and quartz sand were used as solid phases. It was found that modification by multivalent cations results in quantitative increase of adsorption activity of

neutral sulfite lignosulfonates, however, the adsorption curves for bentonite and quartz sand differ, just as the value of adsorption measured in grams per unit mass of adsorbent. Additional modification of ferro-chromelignosulfonate by phosphonic groups significantly increases adsorption activity of lignosulfonates.

Ключевые слова: сульфитные щелока, лигносульфонат, реагенты-модификаторы, адсорбция, изотермы адсорбции, твердые фазы.

Keywords: sulphite waste lye, lignosulfonate, modifiers, adsorption, adsorption isotherms, solid phases.

Отличительной особенностью буровых реагентов, получаемых модификацией лигносульфонатов, является зависимость их физико-химических и технологических параметров от качества сырьевой основы – сульфитных щелоков. Вариабельность состава и свойств сульфитных щелоков связана со способами их получения, основным же действующим веществом щелоков во всех случаях являются лигносульфонаты [1,2]. Причем, в зависимости от основания варки, лигносульфонаты могут быть представлены натриевыми, кальциевыми, аммонийными солями лигносульфоновой кислоты. Кроме того, способ получения, представляющий собой химический процесс делигнификации древесины, проходит при различных значениях pH, что оказывает значимое влияние на покомпонентный состав сульфитных щелоков и, следовательно, на их реакционную способность, на механизм модификации матрицы лигносульфоната при получении буровых реагентов [5,6]. Использование различных реагентов-модификаторов может привести к изменению кинетики поверхностных явлений на границе раздела фаз буровых промывочных жидкостей, одним из важнейших видов которых является адсорбция.

В этой связи, целью работы является исследование адсорбционной способности на поверхности твердой фазы дисперсной системы реагентов, получаемых на основе нейтрально-сульфитных лигносульфонатов при модификации их различными агентами.

Объектами исследования являлись:

- лигносульфонат нейтрально-сульфитного щелока (НСЩ)–образец 1;
- лигносульфонат НСЩ, модифицированный солями железа II – образец 2;
- лигносульфонат НСЩ, модифицированный совместным воздействием солей железа II и бихромата натрия – образец 3;
- буровые реагенты на основе НСЩ: феррохромлигносульфонат (ФХЛС)– образец 4;
- феррохромлигносульфонат ФХЛС-2М, полученный дополнительной модификацией ФХЛС фосфоновыми группами – образец 5.

В качестве твердой фазы были использованы: кварцевый песок; бентонит.

Измерение величины адсорбции проводилось по методике [3,4], сущность которой заключается в измерении величины поверхностного натяжения растворов различной концентрации на границе жидкость-жидкость до и после 24-часового контакта раствора с твердой фазой.

В представленной работе измерения поверхностного натяжения проводились на приборе «Стагмометр – Рубин 02-А».

Данные рис. 1 показывают, что кривые адсорбции как на глинистых частицах, так и на кварцевом песке, проходят через экстремум, однако наблюдается тенденция кривой адсорбции на кварцевом песке к переходу в область отрицательных значений. Подобный тип изотерм адсорбции характерен для многокомпонентных систем ионогенных ПАВ, одними из которыми являются сульфитные щелока [4]. Это может быть результатом избирательной адсорбции, идущей без достройки кристаллической

решетки адсорбента - кварцевого песка. При этом активные центры будут, в первую очередь, занимать диполи воды, как вещества, способные к молекулярному виду адсорбции, в отличие от солей лигносульфоновой кислоты, где адсорбция идет по ионному механизму, оставшиеся же места займут карбоксильные группы органических кислот (в частности, уксусной кислоты и ее солей), анионы лигносульфоновой кислоты, в соответствии с условием, что адсорбционная способность функциональных групп возрастает в следующем порядке [7]:

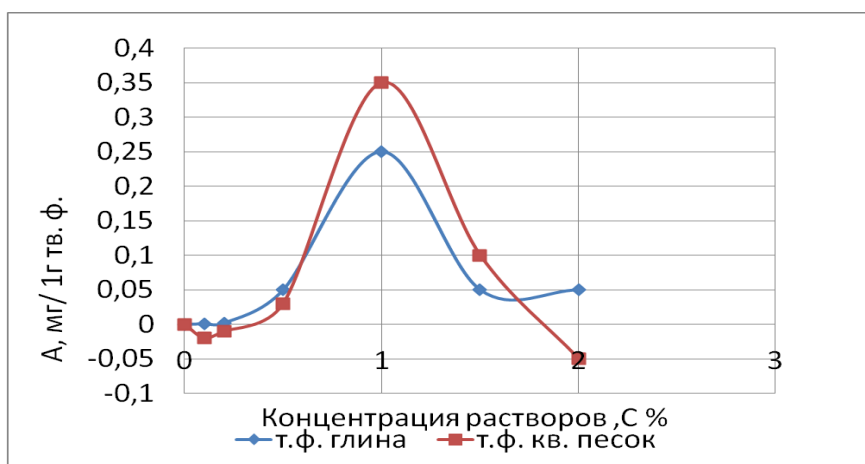
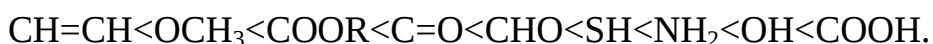


Рис. 1. Кривые адсорбции лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения на твердых фазах.

Далее, при модификации лигносульфоната катионами поливалентных металлов, возникает явление конкурентной адсорбции, когда диполи воды, ранее занимавшие большинство активных центров адсорбента, начинают переориентацию под действием электростатических сил многозарядных катионов переходных металлов. Это увеличивает площадь поверхности и, как следствие, приводит к росту адсорбции как на глинистых минералах, так и на кварцевом песке (рис. 2).

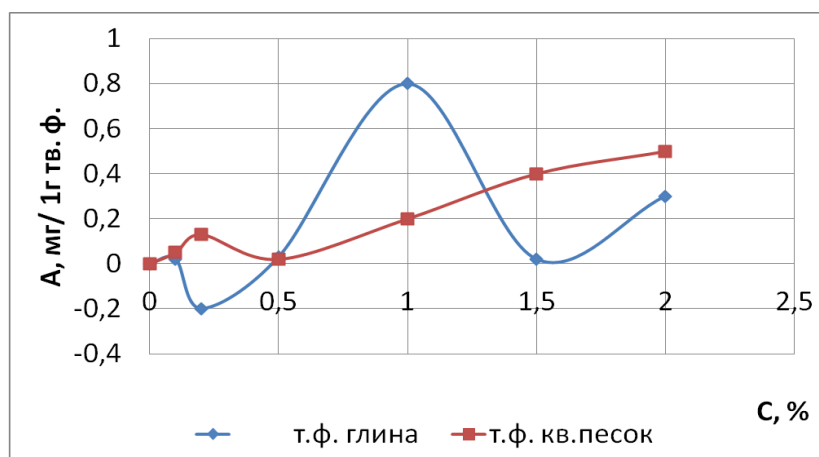


Рис. 2. Кривые адсорбции лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения, модифицированного солями железа II, на твердых фазах.

По рис. 2 видно, что численные значения адсорбции возрастают для обеих твердых фаз. Однако характер кривой на кварцевом песке меняется и, при величине адсорбции 0,5 мг/1г, обнаруживает тенденцию к насыщению всех активных центров. На глинистых минералах рост адсорбции наблюдается только в районе экстремума (до 0,8 мг/ 1г тв.фазы), с последующим снижением и, даже, предваряется кратковременными явлениями отрицательной адсорбции при низких концентрациях, что свидетельствует о явлении необменного встраивания катионов железа в кристаллическую решетку глины, а также изменением кинетических параметров адсорбционного процесса на границе раздела фаз. Дальнейшая модификация матрицы лигносульфоната бихроматом натрия, вновь приводит к появлению отрицательной адсорбции на кварцевом песке, поскольку адсорбционная способность бихромат-аниона значительно превышает аналогичные свойства нуклеофильных функциональных групп по свойству электроотрицательности. Это приводит к переориентированию, как диполей воды, так и изначально адсорбированных на активных центрах катионов железа, сначала десорбируя поверхность, а далее – насыщая ее активные центры уже катионами восстановленного хрома, способного удерживать за счет

образования координационных связей анионы лигносульфоновой кислоты. (рис. 3).

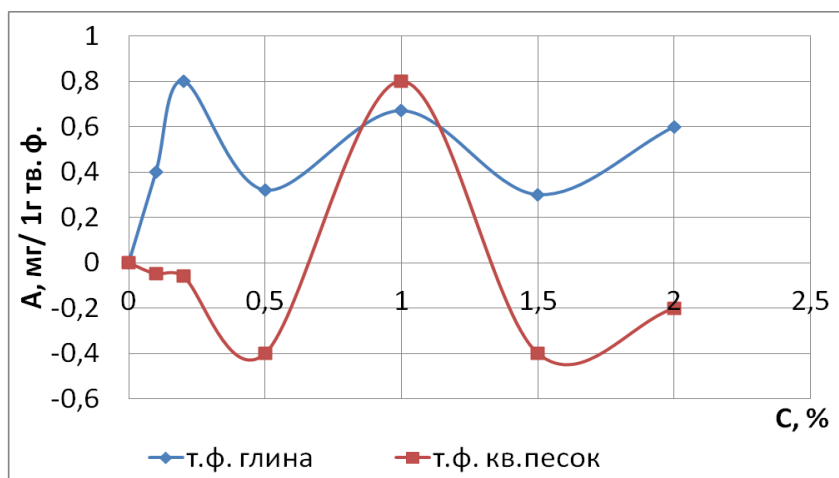


Рис. 3. Кривые адсорбции лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения, модифицированного солями железа II и бихроматом натрия, на твердых фазах.

По рис. 3 видно, что адсорбция на глине значительно возрастает за счет встраивания катионов поливалентных металлов в кристаллическую решетку глины и увеличивается практически на 40% по сравнению с адсорбцией немодифицированного исходного лигносульфоната.

Применительно к процессу бурения, увеличение адсорбции, являясь характеристикой снижения поверхностного натяжения на межфазной границе, повышает устойчивость дисперсной системы горная порода : буровой раствор. Однако, получение бурового реагента модификацией поливалентными катионами лигносульфоната нейтрально-сульфитной варки (феррохромлигносульфоната), встречает ряд трудностей, связанных с особенностями его химического состава и термодинамическими характеристиками, в частности, с его низкой реакционной способностью (рис.4). При этом необходимо учитывать уменьшенное содержание модифицирующих катионов (% масс) более, чем в полтора раза по бихромату натрия и железу (II).

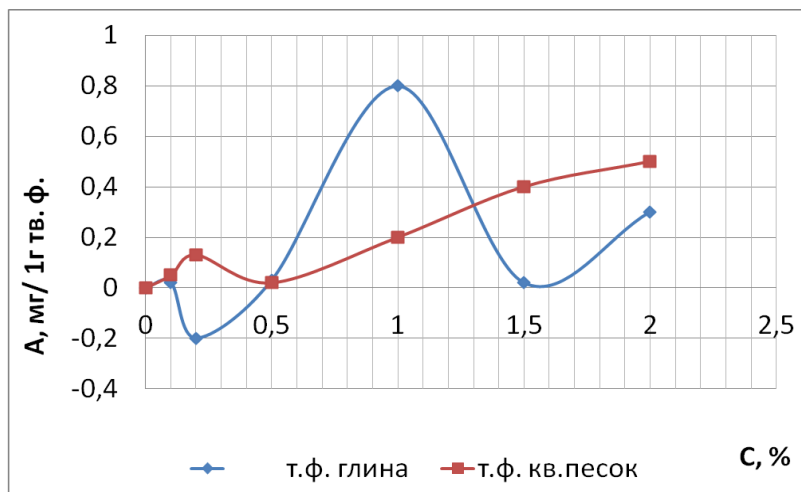


Рис. 4. Кривые адсорбции феррохромлигносульфоната, полученного на основе лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения.

Данные рис. 4 показывают относительное снижение адсорбционной способности феррохромлигносульфоната, полученного на основе сырья нейтрально-сульфитной варки с сохранением общей тенденции кривых к насыщению поверхностного слоя адсорбента.

В этой связи, использована модификация лигносульфонатной матрицы фосфоновыми группами нитрилметиленфосфорной кислоты (НТФ) и триполифосфата натрия (ТПФ) дополнительно к модификации поливалентными катионами железа и хрома. На этой основе получен реагент ФХЛС-2М, адсорбционные свойства которого значительно превосходят аналогичные для феррохромлигносульфоната (ФХЛС) по стандартной методике (рис. 5).

Данные рис. 5 показывают значительное возрастание величин адсорбции на твердых фазах с изменением характера кривых, которые можно классифицировать по Бабалян [3,4], как кривые второго типа, характерные, в случае ионогенных ПАВ, для процессов мицеллообразования и уменьшения электрокинетического потенциала системы.

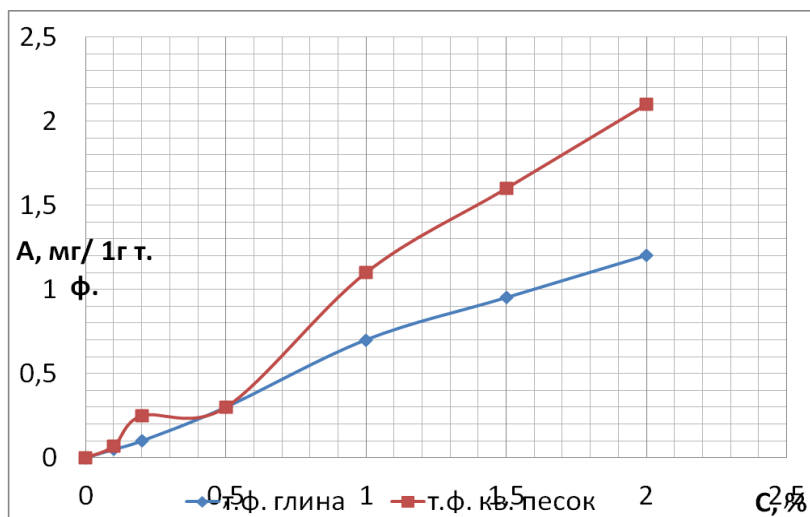


Рис. 5. Кривые адсорбции феррохромлигносульфоната, модифицированного фосфоновыми группами

Таким образом, проведенными исследованиями адсорбционной способности на твердых фазах модифицированных лигносульфонатных буровых реагентов, установлено, что использование в качестве сырья лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа варки, имеет ряд особенностей:

- модификация лигносульфонатов нейтрально-сульфитных щелоков катионами железа и хрома способствует повышению адсорбционной способности на твердых фазах, увеличивая количественные характеристики адсорбции на 50–55%.
- адсорбционные кривые на бентоните и кварцевом песке имеют различный характер насыщения поверхностного слоя адсорбатом с кратковременным переходом на кварцевом песке в область отрицательных значений, причиной чего может быть повышенное содержание полисахаридов, в частности, ксиланов, в составе углеводной части нейтрально-сульфитного щелока.
- буровые реагенты, получаемые по стандартной методике модификации поливалентными катионами, показывают пониженную адсорбционную способность, что свидетельствует о сложностях образования

комплексных соединений на межфазной поверхности, в связи с характерной для нейтрально-сульфитных щелоков инактивацией реакционных центров лигносульфоната;

- фосфоновые группы, как ионы-комплексообразователи, используемые для дополнительной модификации инактивной матрицы лигносульфоната, способствуют значительному увеличению адсорбции, стабилизируя дисперсную систему буровой раствор – горная порода и улучшая технологические показатели процесса бурения.

Список литературы

1. Гаврилов Б. М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов.– Краснодар: 2004.– 523 с.
2. Кистер Э. Г. Химическая обработка буровых растворов.– М.: Недра, 1972.– 392 с.
3. Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л., Рудаков Г.В. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных пластов. Гостоптехиздат, 1962
4. Бабалян Г.А. О методах исследования адсорбции водо–и нефтерастворимых ПАВ// Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности / Под ред. П.А.Ребиндера, Г.А.Бабаляна, И.И.Кравченко. М.: Изд-во ВНИИОЭНГ, 1966.– С 8-13.
5. Куляшова И. Н., Тептерева Г. А., Асфандияров Л. Х., Конесев Г. В., Дихтябрь Т. Д., Бадикова А. Д. Исследование комплексообразующих и технологических свойств реагентов для нефтедобычи, получаемых модификацией сульфитных щелоков фосфоновыми группами // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн.– 2015.– № 1.– С. 406-425.
6. Тептерева Г. А., Куляшова И. Н., Асфандияров Л. Х., Конесев Г.В., Бадикова А. Д., Четвертнёва И. А. Реакционная способность сульфитных щелоков как основы буровых реагентов // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн.– 2015.– № 3.– С. 91-115.
7. Ю.Г.Фролов Курс коллоидной химии.: М. Химия. 1982, 400с.

Сведения об авторах

Тептерева Галина Алексеевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Бадикова Альбина Дарисовна, доктор технических наук, доцент, ФГУП ВПО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: badikova_albina@mail.ru

Куляшова Ирина Николаевна, аспирант, начальник, ЦЗЛ ООО «Дубитель», ФГУП ВПО Башкирский государственный университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: irina-0472@yandex.ru

Конесев Василий Геннадьевич, кандидат технических наук, руководитель, направление управления буровых и тампонажных растворов, ООО «Газпромнефть НТИЦ», Санкт-Петербург, Российская Федерация

E-mail: Konesev.VG@gazpromneft-ntc.ru

Абдрахманов Руслан Назипович, магистрант, ГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

E-mail: abdrik@list.ru

Authors

G.A. Teptereva, PhD (Chem.), Assistant Professor of Well Drilling Chair at Ufa State Oil Technical University, Ufa, Russia

E-mail: teptereva.tga@yandex.ru

A.D. Badikova, Dr.Sc., Assistant Professor of Well Drilling Chair at Ufa State Oil Technical University, Ufa, Russia

E-mail: badikova_albina@mail.ru

I.N. Kulyashova, PhD candidate, Bashkir State University, Ufa, Russia

E-mail: irina-0472@yandex.ru

V.G. Konesev, PhD, Head of Drilling Mud Dpt., ООО Gazpromneft NTC, St. Petersburg, Russia

E-mail: Konesev.VG@gazpromneft-ntc.ru

R.N. Abdrakhmanov, master's degree candidate, Ufa State Oil Technical University, Ufa, Russia

E-mail: abdrik@list.ru

Тептерева Галина Алексеевна
450062, Российская Федерация, Республика Башкортостан
г.Уфа, ул. Космонавтов, 1
Тел. 8 927 339 19 64
E-mail: teptereva.tga@yandex.ru