УДК 622

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ РАЗЛИЧНОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НА КЛИНКЕРАХ

–––––––

ADSORPTION PROPERTIES OF LIGNOSULPHONATES OF A DIFFERENT METHOD OF PRODUCTION AT CLINKERS

Тептерева Галина Алексеевна
кандидат химических наук,
доцент кафедры бурение нефтяных
и газовых скважин,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
teptereva.tga@yandex.ru

Хабибуллин Тимур Рафилевич
студент,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
timur_khabibullin@list.ru

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы адсорбционной активности лигносульфонатов, получаемых различными способами делигнификации древесины и продуктов их модификации – буровых реагентов. Исследование проводилось методом измерения поверхностного натяжения растворов лигносульфонатов различной концентрации на границе «жидкость – жидкость» с последующим определением величины предельной адсорбции на твердых фазах. В качестве твердых фаз использовали клинкера, представляющие собой мономинералы постоянного состава. Установлено, что компонентный химический состав клинкера непосредственно влияет на характер кривой адсорбции.

Ключевые слова: лигносульфонат, сульфитные щелока, нейтрально-сульфитные щелока, адсорбция, твердые фазы.

Teptereva Galina Alekseevna
Candidate of chemical sciences,
Associate professor of drilling
oil and gas wells department,
Ufa state oil technical university
teptereva.tga@yandex.ru

Khabibulin Timur Rafilevich
Student,
Ufa state oil tekhnicheky university
timur_khabibullin@list.ru

Annotation. The paper considers the issues of lignosulfonate adsorption activity obtained by the different methods of delignification of wood and products of their modification – drilling chemicals. The study was conducted by measuring surface tension of various solutions of lignosulfonate concentration on the boundary of «liquid – liquid», with subsequent determination of the magnitude of the limiting adsorption on solid phases. As solid phases used clinker, which is monomineralic permanent makeup. Established that component and chemical composition of the clinker directly affects the nature of the curve of adsorption.

Keywords: lignosulfonate, sulfite liquor, neutral-sulfite liquor, adsorption, solid phase.

Реагенты на основе модифицированных лигносульфонатов широко применяются для регулирования реологических и структурно-механических свойств промывочных жидкостей при бурении скважин и вскрытии продуктивных пластов.

Лигносульфонаты являются солью лигносульфоновой кислоты и получаются в результате химической переработки древесины, являясь основным веществом сульфитных щелоков – побочных продуктов целлюлозно-бумажной промышленности [1, 5, 6]. Брутто-формула лигносульфоновой кислоты $C_{26}H_{30}O_{12}S$. Изучение адсорбционной способности лигносульфонатов на твердых фазах является важным фактором, позволяющим варьировать технологические свойства буровых реагентов, получаемых на их основе, а также регулировать параметры буровых промывочных жидкостей (буровых растворов).

Адсорбционная способность является характеристикой обменных физико-химических процессов на границе «твердое тело – раствор», что важно при разбуривании горных пород. Поэтому изучение вопросов адсорбции способно оказывать влияние на некоторые технологические аспекты процесса нефтедобычи [2, 3, 4].

С помощью буровых растворов, получаемых на основе лигносульфонатов, также можно оказать влияние на скорость фильтрации, улучшить смачиваемость путем разрыва нефтяной пленки на твердой поверхности. Поэтому буровой раствор легко проникает в трещины, образующиеся вследствие удара долота о породу. Разупрочнение больших объемов горных пород приводит к потере устойчивости массива и дополнительным затратам на поддержание выработанного пространства. Одновременно раствор может понижать прочность пород при мгновенном контакте с пластом. Эффективным средством такого воздействия могут служить поверхностно-активные вещества (ПАВ). Действие ПАВ основано на образовании защитных сорбционных пленок между инструментом и поверхностью породы за счет адсорбции молекул ПАВ, играющей роль смазки. Это обуславливает снижение абразивности горных пород, что приводит к уменьшению износа и затупления буровой коронки или резца. К тому

же, использование ПАВ улучшает смачивание горных пород, что позволяет в несколько раз снизить выход пыли при механическом разрушении горных пород. Однако лигносульфонаты имеют весьма различные свойства и состав, зависящие от способов их получения (варки), что непосредственно сказывается на качестве получаемых на их основе реагентов и параметрах процесса бурения.

В этой связи целью представленной работы является проведение сравнительной характеристики адсорбционных свойств лигносульфонатов различных способов получения на горных породах постоянного состава – мономинералах (клинкерах).

Объектами исследования являлись лигносульфонаты сульфитного и нейтрально-сульфитного способов получения (табл. 1) и мономинералы (табл. 2).

Таблица 1 – Усредненный состав лигносульфонатов нейтрально-сульфитного и сульфитного щелоков

Покомпонентный химический состав	Содержание, % масс.	
	нейтрально-сульфитный щелок pH = 6,7–7,2	сульфитный щелок pH = 4–5
Редуцирующие сахара	17,46	28
Лигнин	17,75	17,7
Зола	42,81	20
Сера в органических соединениях	2,58	–
Na_2SO_3	1,42	2
Na_2SO_4	20,97	3
Na_2CO_3	5,05	1,2
CH_3COONa	12,18	–

Данные таблицы показывают весьма значимые отличия состава щелоков в неорганической части по суммарному содержанию солей 23 % и 5 % соответственно для нейтрально-сульфитного и сульфитного щелоков, а также наличие более 2,5 % сероорганических соединений в составе щелока нейтрально-сульфитной варки и отсутствие их в сульфитном щелоке. Практически на 30 % больше сахаров содержит щелок сульфитной варки.

Химический и покомпонентный состав (в пересчете на CaO) твердой фазы для изучения адсорбционных процессов щелоков представлен мономинералами (табл. 2).

Таблица 2 – Химический состав клинкера

Химический состав клинкера		Свойства	Обозначения
$3CaO \cdot SiO_2$	ω (CaO) = 73,68 %	Трехкальциевый силикат – искусственный минерал. Образуется в виде зерен размером 30–60 мкм. Является важнейшим клинкерным минералом и обеспечивает прочность цементного камня в первые дни и недели твердения	C_3S
$3CaO \cdot Al_2O_3$	ω (CaO) = 62,2 %	Трехкальциевый алюминат – самый быстродействующий минерал. Обеспечивает набор прочности камня в первые часы твердения, в чистом виде не встречается в природе	C_3A
$CaO \cdot 2Al_2O_3$	ω (Al_2O_3) = 78,5 %	Диалюминат кальция – характеризуется высокой прочностью камня, но относительно медленно возрастающей	CA_2
$12CaO \cdot 7Al_2O_3$	ω (Al_2O_3) = 51,52 %	Двенадцатикальциевый семиалюминат – главный минерал, обеспечивающий вяжущие свойства и быстрое твердение	$C_{12}A_7$

Измерение величины адсорбции ПАВ проводилось по методике [3, 4], сущность которой заключается в измерении величины поверхностного натяжения растворов различной концентрации на границе «жидкость – жидкость» до и после контакта раствора с твердой фазой в течение 24 часов, т.е. фактически измеряли концентрацию раствора лигносульфоната до и после адсорбции. Строилась кривая зависимости поверхностного натяжения от концентрации, которая называется тарировочной (рис. 1, 2). По данным построенной кривой определяется величина уменьшения концентрации в результате адсорбции раствора на твердой фазе (мономинерале – клинкере). Измерения поверхностного натяжения проводились на приборе «Сталагмометр – Рубин 02-А».

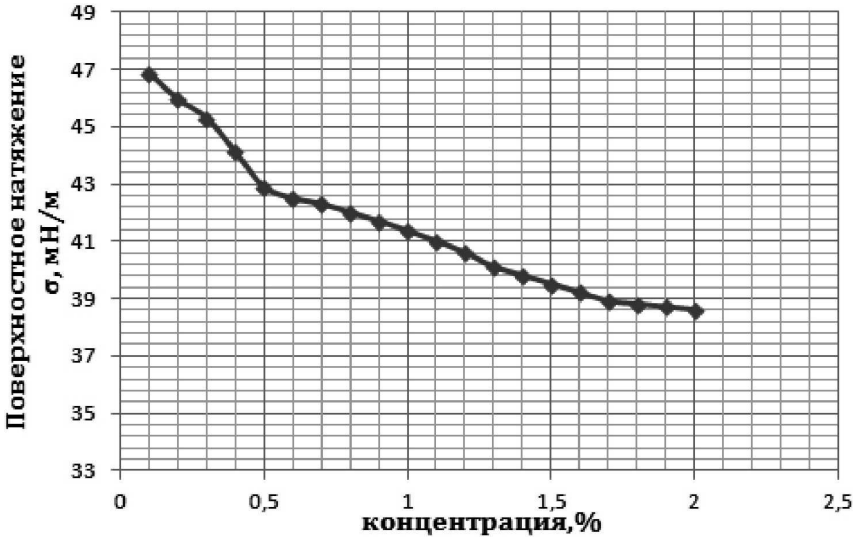

Рисунок 1 – Тарировочная кривая зависимости поверхностного натяжения от концентрации сульфитного лигносульфоната

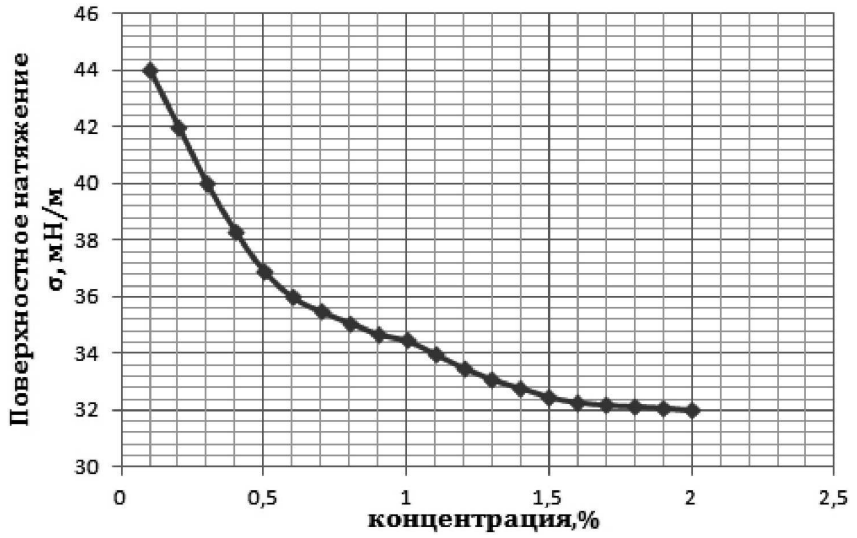

Рисунок 2 – Тарировочная кривая зависимости поверхностного натяжения от концентрации нейтрально-сульфитного лигносульфоната

Далее были измерены величины предельной адсорбции для растворов лигносульфонатов различных концентраций (рис. 3, 4).

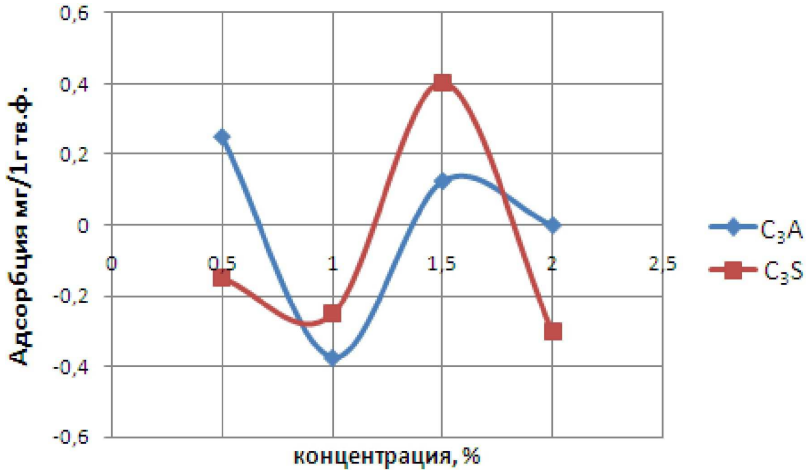

Рисунок 3 – Зависимости величин адсорбции на клинкерах от концентраций водных растворов нейтрально-сульфитного лигносульфоната

По рисунку 3 видно, что для лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения на клинкерах C_3A и C_3S величина адсорбции уменьшается до концентрации 1 %, переходя в отрицательную область значений. Затем с увеличением концентрации раствора адсорбция повышается, оставаясь в области положительных значений для C_3A и, достигнув максимума для C_3S, возвращается в область отрицательных значений, что указывает на насыщение поверхностного слоя адсорбента (клинкера) в области максимумов и переход части молекул в объем. Причем при сопоставимой массовой доле CaO в составе клинкера средняя величина предельной адсорбции больше для мономинерала, содержащего алюминий, практически для всех концентраций растворов лигносульфоната.

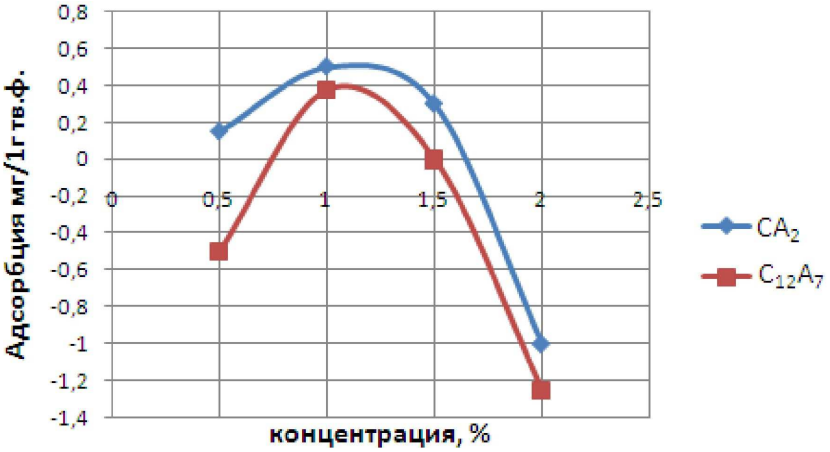

Рисунок 4 – Зависимости величин адсорбции на клинкерах от концентраций водных растворов нейтрально-сульфитного лигносульфоната

По данным рисунка 4 видно, что для лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения на клинкерах CA_2 и $C_{12}A_7$ величина адсорбции возрастает до концентрации 1 %, переходя в положительную область значений, и плавно уменьшается до концентрации 2 %, возвращаясь в отрицательную область. Это сопоставимо с данными рисунка 3, согласно которым при концентрации более 1,5 % часть поверхностных молекул имеет тенденцию к переходу в объем. При этом чем меньше массовая доля CaO (табл. 1) в составе мономинерала, тем меньше величина предельной адсорбции.

Характер кривых адсорбции показывает, что лигносульфонат нейтрально-сульфитного щелока имеет изотермы адсорбции третьего типа на всех рассмотренных мономинералах. Это позволяет квалифицировать нейтрально-сульфитные лигносульфонаты как многокомпонентные системы ионогенных ПАВ [4].

Аналогичные исследования адсорбционной способности были выполнены для щелоков (лигносульфонатов) сульфитной варки, где pH составляет 4–5 (рис. 5, 6).

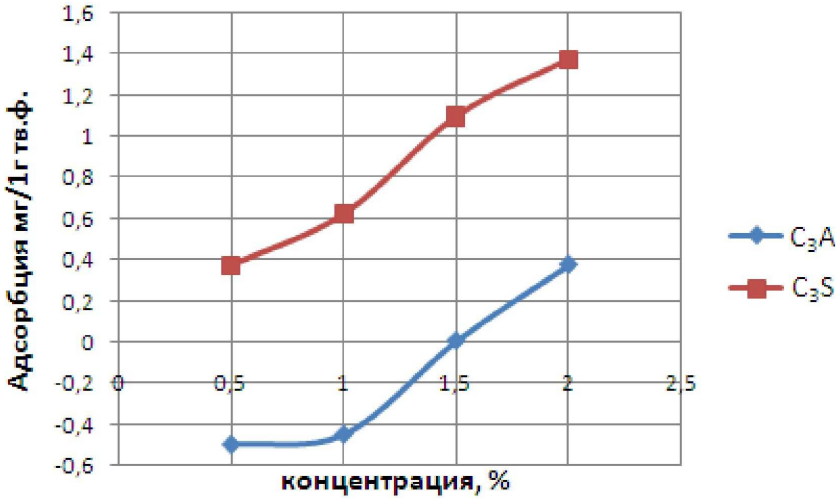

Рисунок 5 – Зависимости величин адсорбции на клинкерах от концентраций водных растворов сульфитного лигносульфоната

По данным рисунка 5 видно, что для лигносульфоната сульфитного способа получения на клинкерах C_3A и C_3S величина адсорбции повышается с ростом концентрации, переходя в положительную область значений адсорбции. Причем в отличие от нейтрально-сульфитных щелоков наибольшая величина предельной адсорбции имеет место для серосодержащего клинкера.

Характер кривых адсорбции позволяет отнести их к изотермам второго типа. Это значит, что на характер кривых адсорбции влияют процессы мицеллообразования и смещение равновесия между длинноцепочными ионами, противоионами и мицеллами, твердая фаза состоит из многокомпонентных систем [4].

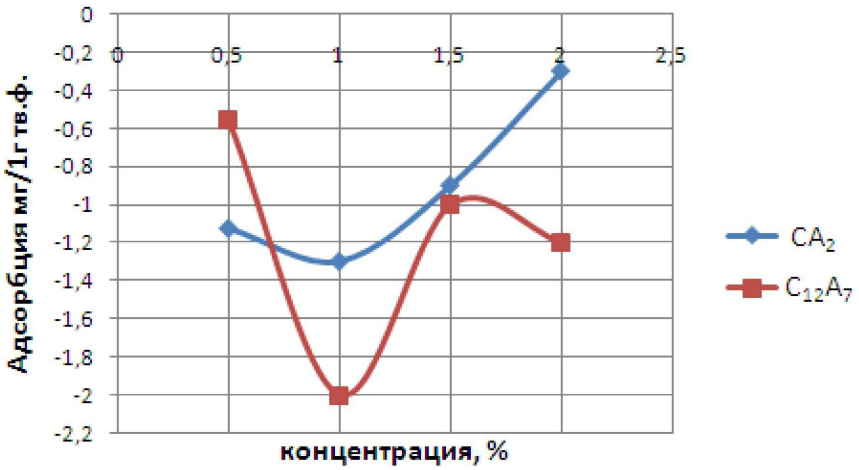

Рисунок 6 – Зависимости величин адсорбции на клинкерах от концентраций водных растворов сульфитного лигносульфоната

По рисунку 6 видно, что для лигносульфоната сульфитного способа получения на клинкерах CA_2 и $C_{12}A_7$ величина предельной адсорбции уменьшается до концентрации 1 %, а затем увеличивается, не покидая область отрицательных значений. Кривые изотермы адсорбции для сульфитного лигносульфоната на клинкерах CA_2 и $C_{12}A_7$ относятся к изотермам четвертого типа [4]. Снижение массовой доли CaO в составе мономинералов (табл. 1), а также высокая молярная масса сульфитных щелоков обуславливают преимущественный переход поверхностных молекул в объем, что характеризуется отрицательной адсорбцией.

Таким образом, различия изотерм адсорбции лигносульфонатов сульфитного и нейтрально-сульфитного способа получения подтверждают отличия в их химическом составе [2]. Характер кривых выявил зависимость адсорбционных процессов от молекулярной массы лигносульфонатов, которая для нейтрально-сульфитных составляет около 4000 г/моль, в то время как для сульфитных щелоков на порядок больше 40000–75000 г/моль. Исследования характеризуют нейтрально-сульфитные щелока как основу буровых реагентов, способную образовывать на поверхности минералов защитную сорбционную пленку. Однако тенденция в область отрицательной адсорбции на различных клинкерах позволяет использовать полученные данные для оценки кольматационной способности лигносульфонатов, что является важной составляющей процессов буровой технологии.

Литература:

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. – М. : 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. : Издательство ВНИИОЭНГ, 1966. – С. 8–13.
5. Куляшова И.Н., Тептерева Г.А., Асфандияров Л.Х., Конесев Г.В., Дихтярь Т.Д., Бадикова А.Д. Исследование комплексообразующих и технологических свойств реагентов для нефтедобычи, получаемых модификацией сульфитных щелоков фосфоновыми группами // Нефтегазовое дело. – 2015. – № 1.– С. 406–425.
6. Тептерева Г.А., Куляшова И.Н., Асфандияров Л.Х., Конесев Г.В., Бадикова А. Д., Четвертнева И.А. Реакционная способность сульфитных щелоков как основы буровых реагентов // Нефтегазовое дело. – 2015.– № 3. – С. 91–115.

References:

1. Gavrilov B.M. Ligno-polymer reagents for drilling mud. – Krasnodar, 2004. – 523 p.
2. Kister E.G. Chemical processing of drilling mud. – M. : Nedra, 1972. – 392 p.
3. Babalyan G.A., Kravchenko I.I., Markhasin I.L., Rudakov G.V. Physical and chemical bases of application of surface-active substance when developing oil layers. – M. : Gostoptekhizdat, 1962.
4. Babalyan G.A. About methods of a research of adsorption water- and oil soluble surfactant : Application of surface-active substance in oil industry / under the editorship of P.A. Rebinder, G.A. Babalyan, I.I. Kravchenko. – M. : VNIIOENG Publishing House, 1966. – P. 8–13.

5. Kulyashova I.N., Teptereva G.A., Asfandiyarov L.H., Konesev G.V., Dikhtyar T.D., Badikova A.D. Research the complex of forming and technological properties of the reagents for oil production received by modification of sulphitic liquor by phosphonew groups // Oil and gas business. – 2015. – No. 1. – P. 406–425.

6. Teptereva G.A., Kulyashova I.N., Asfandiyarov L.H., Konesev G.V., Badikova A.D., Chetvertnyova I.A. Reactionary ability of sulphitic liquor as bases of boring reagents // Oil and gas business. – 2015. – No. 3. – P. 91–115.