DOI: 10.12737/article_5bf7e357aa4f11.67674617

[1,*]Ключникова Н.В., [2]Генов И., [1]Кудина А.Е.
[1]Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46
[2]Фонд науки и образования.
Болгария, г. Бургас, ул. Оборище, 21
*E-mail: 4494.55@vail.ru

ПОЛИМЕРНОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО ДЛЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕЙ ОТРАСЛИ

Аннотация. *Поверхностно-активные вещества (ПАВ), используемые в нефтедобывающей промышленности в качестве эмульгаторов обратной эмульсии, являются одним из очень важных направлений, так как они применяются при таких технологических процессах, как вторичное вскрытие продуктивного пласта, глушение скважин перед подземными ремонтами, обработка призабойной зоны скважин и ограничение водопритоков. Агрегатную устойчивость эмульсии позволяют повысить эмульгаторы. Происходит это за счет образования прочной полимерной пленки вокруг капель в системе вода-нефть, что делает ее более стабильной. В качестве полимерной основы особый интерес для ПАВ представляют ксилол-формальдегидные смолы благодаря их высоким молекулярным массам и реакционной способности. Ранее использовалось в поверхностно-активных веществах дорогое сырье для применения, такие как антипирин, который нужен был для придания свойств гидрофильной составляющей. Для того чтобы удешевить продукт, в данной работе был использован сходный по характеристикам и строению 4-аминоантипирин, который присоединяется к полимерной основе из-за конденсации. Благодаря появлению характерных свойств у синтезированного полимерного поверхностно-активного вещества, оно сможет применяться в нефтедобывающих отраслях в качестве смачивателя. Целью данной работы являлся синтез полимерного ПАВ на основе ксилол-формальдегидной смолы и 4-аминоантипирина в качестве эмульгатора обратных эмульсий. Разработана рецептура для производства высокомолекулярного поверхностно-активного вещества на основе ксилол-формальдегидной смолы и 4-аминоантипирина. Изучены технологические характеристики синтезированного вещества.*

Ключевые слова: *поверхностно-активные вещества, ксилол-формальдегидная смола, 4-аминоантипирин, технологические характеристики.*

Введение. Интерес к изучению поверхностно-активных веществ набрал в последнее время значительные обороты [1, 2, 3]. Их способность напрямую зависит от их строения. Молекула имеет дифильное строение, то есть состоит из гидрофильной и гидрофобной части. Гидрофильная (полярная) способна взаимодействовать с водой, а гидрофобная (не полярная) с жиром. (рис. 1).

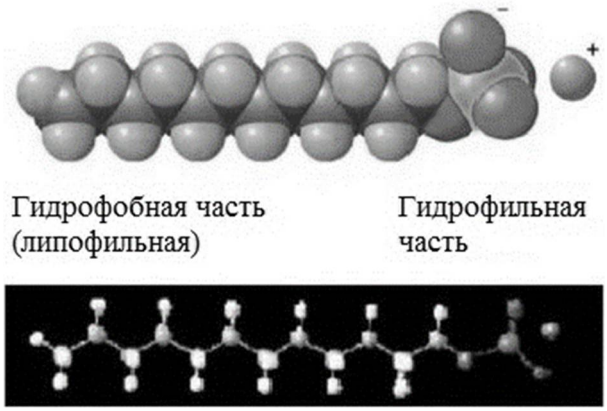


Рис. 1. Дифильное строение молекулы ПАВ

Такого типа молекула имеет сродство с разными по природе веществами, соединяя ранее не соединяющиеся вещества.

Объем потребления ПАВ в последние годы растет стабильно на 4–5 % и этот процент не мал, если сравнивать его с другими отраслями [1] (рис. 2).

Чтобы возможно было использование полимерного поверхностно-активного вещества в качестве смачивателя при добыче нефти, он должен: обладать растворимостью в воде, высокой степенью сродства к межфазным границам; высокой молекулярной массой, которая обеспечивает эффективность при низких концентрациях; способностью понижать поверхностное натяжение и изменять краевой гол смачивания.

ПАВ используют в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и быту. Очень широкое использование всех видов ПАВ при получении и применении синтетических полимеров и олигомеров [5]. Во многом от ПАВ типа и концентраций зависят технологические и физико-химические свойства получаемых латексов [6].

Одним из важных в настоящее время направлений применения является использование ПАВ

в нефтеперерабатывающей отрасли, в виде смачивателей породы и для повышения коэффициента нефтеотдачи пласта, но он должен обладать хорошей растворимостью в воде, высокой молекулярной массой и степенью сродства к межфазным границам, еще способностью понижать поверхностное натяжение и краевой угол смачивания [7, 8].

Рис. 2. Объем потребления ПАВ

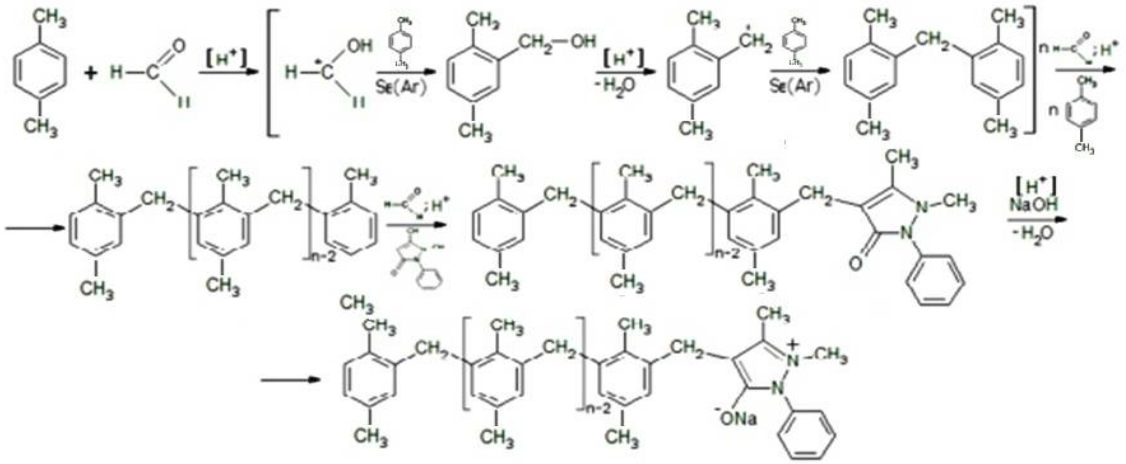
Методология. Роль липофильного (поглощающего) участка в продукте, в котором проходит синтез, выполняли продукты взаимодействия ксилола и формальдегида, а гидрофильного молекула 4-аминоантипирина.

Синтез поверхностно-активного вещества проводился в три стадии:

1. Построение полимерной ароматической цепи;
2. Конденсация цепи молекулой 4-аминоантипирина;
3. С помощью натриевой щелочи перевод продукта в соляную форму.

В ходе опытов было подобрано оптимальное соотношение исходных компонентов для получения стабильного полимерного поверхностно-активного вещества. Многократным лабораторным экспериментальным образом был подобран температурный интервал синтеза, Выявлено, что при использовании температур ниже 80°С синтез не протекает до конца, что говорит о не протекании реакции, а при использовании более высоких температур происходит осмоление продуктов синтеза, то есть деструкция, и их дальнейшее применение невозможно.

Основная часть. Синтез олигомерного ПАВ проходил по следующей предполагаемой схеме:



Наиболее интенсивные полосы поглощения сложных эфиров находятся в области 1444 и 1656см-1 – валентные колебания метильной и метиленовой группы. Доказательством наличия аминогруппы служит полоса поглощения 697 и см$^{-1}$. ИК-спектр подтверждает соединение полимерной цепи с молекулой 4-аминоантипирином, через аминогруппу, о чем говорит пик 1128 см$^{-1}$ (рис.3).

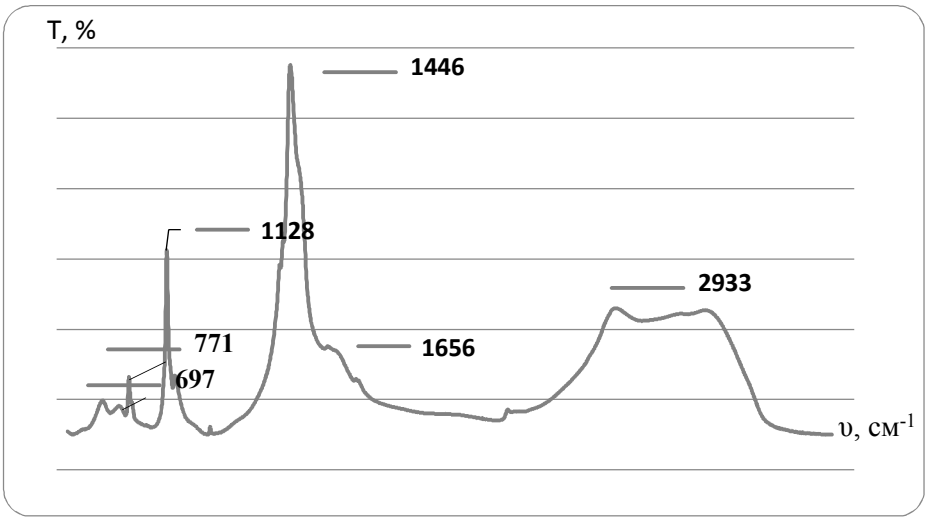
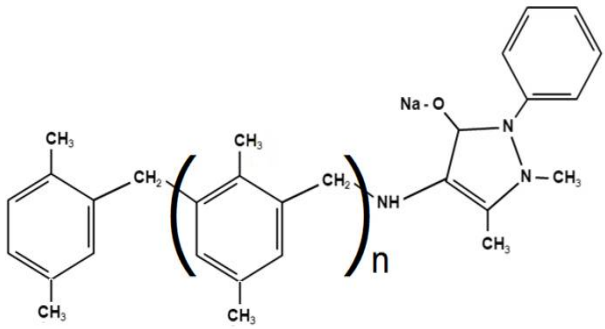


Рис. 3. ИК-спектр синтезированного вещества

Исследование ИК-спектра показало, что синтез прошел в соответствии с теоретическими расчетами и состав полученного продукта совпадает с предполагаемым составом:



Для изучения интенсивности смачиваемости твердой поверхности ситезировованным полимерным ПАВ был выбран метод лежащей капли. При росте концентрации поверхностно-активного вещества в дистиллированной воде улучшаются свойства смачивателя. При концентрации 1% происходит моментальное впитывание в поверхность. Было доказано (табл. 1), что при уменьшении концентрации ПАВ в воде, способность смачивания заметно снижалась.

Проанализировав результаты полученных зависимостей (табл 1.) можно утверждать, что полученный ПАВ обладает хорошей впитывающей способностью. Как мы видим, рост контакта раствора, содержащего ПАВ с поверхностью, зависит от повышения концентрации процентного содержания поверхностно-активного вещества. Что говорит о том, что полученный и исследуемый ПАВ обладает свойствами смачивания пород. При 0,05 % содержании вещества происходит впитывание и пропадает потребность повышать концентрацию.

Таблица 1

Влияние концентрации ПАВ на краевой угол смачивания на поверхности глины юрской и песка

Измеряемая величина		Концентрация поверхностно-активного вещества (С), %				
		0,1	0,05	0,0125	0,00625	0,003125
Глина Юрская	θ, град	7,1	9,5	15,5	17	18,1
	Cosθ	0,99378	0,98888	0,98888	0,98888	0,98888
Песок	θ, град	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1
	Cosθ	0,99191	0,99191	0,99191	0,99191	0,99191

Поверхностное натяжение является важной характеристикой ПАВ. Поверхностное натяжение определяли на приборе тензиометр процессорный К100. Видно (рис 4.), что поверхностное натяжение изменяется обратно пропорционально росту концентрации раствора ПАВ. При концентрации 1,2 % поверхностное натяжение удалось снизить до 38,7мДж/м^2.

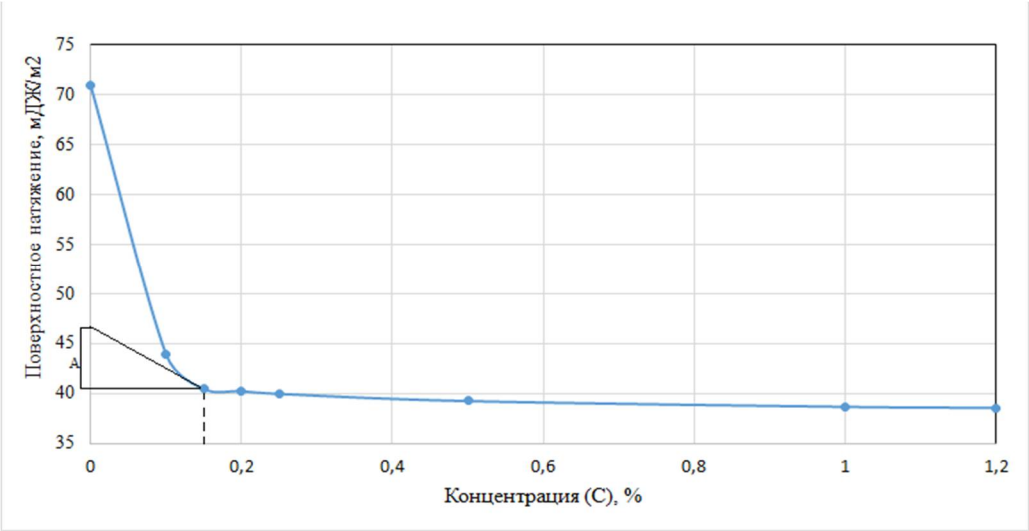


Рис. 4. Изотерма поверхностного натяжения синтезированного ПАВ

Очень важной количественной характеристикой поверхностно-активного вещества является гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) Гриффина Дэвиса (табл. 2). Применение и использование ПАВ очень сильно зависит от числа ГЛБ. Если поверхностно-активные вещества имеют числа ГЛБ от 7 и до 9, то их применяют в качестве смачивателей. Если от 13 до 15, то они используются в качестве моющих средств, а от 15 и до 18 – в качестве стабилизаторов в водных растворах.

Таблица 2

Результаты измерений для определения ГЛБ

	Высота эмульсионного слоя, см	Общая высота содержимого, см
Без добавления синтезированного ПАВ	5	12
С добавлением синтезированного ПАВ	0,2	12

Расчет проводится по формуле:

$$ГЛБ_{ПАВ} = 20 \cdot \frac{L_1}{L}$$

где L_1– высота, образовавшегося эмульсионного слоя, L -высота всего содержимого цилиндра или пробирки (сосуда).

После сравнения рассчитанного значения ГЛБ, которое равно 8,33, со шкалой Гриффина, можно сделать вывод, что синтезированный и исследуемый олигомерный ПАВ соответствует смачивателям.

Выводы. Таким образом, в ходе исследований установлено, что синтезированный олигомерный ПАВ повышает эффективность смачивания, следовательно, возможно его дальнейшее использование в качестве смачивающей добавки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гумерова О.А. Исследование физических свойств водонефтяных дисперсных систем в процессе их движения через погружные центробежные насосы // Нефтегазовое дело. Т.11, №4. 2013. С. 73–76.

2. Вералайнен Н.В. Получение композиционных материалов при участии поверхностно-активных веществ // Интернациональный журнал экспериментов. 2015. №4.С. 422.

3. Богданова Д.А., Нургалиев Т.Р. Сравнительный анализ адсорбционных свойств различных адсорбентов // Молодой ученый. 2016. №13. С. 97–100.

4. Крылов А.Т.Рынок ПАВ в России. Исследование рынка производителей химических продуктов для производства ПАВ в России // DISCOVERY Recearch Group. 2017. С. 50.

5. Ерген Д.В. В поисках энергии: Ресурсные войны, новые технологии и будущее энергетики. М.: Альпина Паблишер, 2016. С. 552.

6. Солнангы С.В., Лапова Т.В., Елугачева Н.С. Поверхностно-активные вещества. Теория и практика применения // Материалы 58-й научно-технической конференции. М. С. 31-37.

7. Шимуук А.П. Синтез ПАВ на основе толуол-формальдегидных смол и антипирина //

Международный журнал «Символ науки», 2015. №6. С.17–21.

8. Урозаев А.В. Гидрофильность и гидрофобность // Технология в электронной промышленности. 2006. №3. С. 33–36.

Информация об авторах

Ключникова Наталья Валентиновна, кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: 4494.55@vail.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Генов Иван, директор Фонда науки и образования. E-mail office@sciencebg.net. Болгария, г. Бургас , ул. Оборище 21.

Кудина Анастасия Евгеньевна, магистрант кафедры теоретической и прикладной химии. E-mail: a.burdasova@inbox.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

Поступила в сентябре 2018 г.

© Ключникова Н. В., Генов И., Кудина А.Е., 2018

[1,]*Klyuchnikova N.V., [2]Genov I., [1]Kudina A.E.

[1]Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov
Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46
[2]Foundation for Science and Education
Bulgaria, Bourgas, Str. Oborishche, 21 Bulgaria, Bourgas, Str. Oborishche, 21
**E-mail: 4494.55@vail.ru*

POLYMERIC SURFACE-ACTIVE SUBSTANCE FOR OIL PRODUCING INDUSTRY

Abstract. *Surface-active substances (surfactants) used in the oil industry as emulsifiers for inverse emulsions are one of the very important areas, as they are used in such technological processes as secondary opening of the productive formation, killing wells before underground repairs, well bottom hole treatment and restriction of water inflows. Aggregate stability of the emulsion can improve emulsifiers. This happens due to the formation of a solid polymer film around the droplets in the water-oil system, which makes it more stable. As a polymer base, xylene-formaldehyde resins are of particular interest for surfactants due to their high molecular weights and reactivity. Previously used in surfactants, expensive raw materials for use, such as antipyrine, which was needed to impart the properties of the hydrophilic component. In order to reduce the cost of the product, 4-aminoantipyrine, similar in characteristics and structure, was used in this work, which is attached to the polymer base due to condensation. Due to the appearance of the characteristic properties of the synthesized polymeric surfactant, it can be used in the oil-producing industries as a wetting agent. The purpose of this work was the synthesis of a polymeric surfactant based on xylene-formaldehyde resin and 4-aminoantipirin as an emulsifier for inverse emulsions. A formulation has been developed for the production of a high molecular weight surfactant based on xylene-formaldehyde resin and 4-aminoantipyrine. The technological characteristics of the synthesized substance were studied.*

Keywords: *surfactants, xylene-formaldehyde resin, 4-aminoantipyrine, technological characteristics.*

REFERENCES

1.Gumerova, O.A. Investigation of the physical properties of water-oil dispersed systems in the process of their movement through submersible centrifugal pumps. Oil and Gas Business, 2013, vol. 11, no. 4, pp. 73–76.

2.Veralainen, N.V. Obtaining composite materials with the participation of surfactants. International Journal of Experiments, 2015, no. 4, 422 p.

3. Bogdanova D.A., Nurgaliyev T.R. Comparative analysis of the adsorption properties of various adsorbents. Young scientist, 2016, no. 13, pp. 97–100.

4. Krylov A.T. Surfactory market in Russia. Market research of manufacturers of chemical products for the production of surfactants in Russia. DISCOVERY Recearch Group, 2017, p. 50.

5. Yergen D.V. In search of energy: Resource wars, new technologies and the future of energy. M.: Alpina Publisher, 2016, 552 p.

6. Solnangy S.V., Lapova T.V., Elugacheva Surfactants N.S. Theory and practice of application Proceedings of the 58th Scientific and Technical Conference. M., pp. 31–37.

7. Shimuuk A.P. Synthesis of surfactants based on toluene-formaldehyde resins and antipyrine International Journal "Symbol of Science", 2015, no. 6, pp. 17–21.

8. Urozaev A.V. Hydrophilicity and

hydrophobicity. Technology in the electronic industry, 2006, no. 3, pp. 33–36.

Information about the authors
Klyuchnikova, Natalya V. PhD. E-mail: 4494.55@vail.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Genov, Ivan. Director of the Foundation for Science and Education. E-mail office@sciencebg.net.Bulgaria, Bourgas, Str. Oborishche, 21.

Kudina, Anastasia E. Master student. E-mail: a.burdasova@inbox.ru. Belgorod State Technological University named after V.G.Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in Sebtember 2018

Для цитирования:
Ключникова Н.В., Генов И., Кудина А.Е. Полимерное поверхностно-активное вещество для нефтедобывающей отрасли // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №11. С. 99–104. DOI: 10.12737/article_5bf7e357aa4f11.67674617

For citation:
Klyuchnikova N.V., Genov I., Kudina A.E. Polymeric surface-active substance for oil producing industry. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 11, pp. 99–104. DOI: 10.12737/article_5bf7e357aa4f11.67674617