

На правах рукописи

Стенина Анна Викторовна

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАКРИЛАТОВ ДЛЯ БУРОВЫХ
РАСТВОРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание
степени магистра по направлению 04.04.01 - Химия
Магистерская программа 04.04.01.05 - Химия и технология
нефти и газа

Красноярск 2017

Работа выполнена на базовой кафедре «Химия и технология природных энергоносителей и углеродных материалов» Института нефти и газа Сибирского Федерального Университета

Научный руководитель:

кандидат химических наук,
доцент БК ХТПЭиУМ

Е. И. Лесик

Рецензент:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник ФГБНУ
ФИЦ КНЦ СО РАН ИХХТ СО РАН

С. Н. Калякин

Защита диссертации состоится 19 июня 2017 г. в 10.00 часов в ФГАОУ ВО «Сибирский Федеральный Университет» УЛК Института нефти и газа аудитория 605 по адресу:

660041, г. Красноярск, проспект Свободный 82, стр.6

Руководитель магистерской программы:

кандидат химических наук,
доцент БК ХТПЭиУМ

Ф. А. Бурюкин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. На сегодняшний день используется большое количество химических реагентов для обработки буровых растворов с целью повышения эффективности процесса бурения и сохранения коллекторских свойств продуктивного пласта. Среди них особое место занимают акриловые полимеры. Водорастворимые полимеры акриламида (АА) широко применяются в разных отраслях промышленности ввиду наличия у них уникальных прикладных свойств и способности к различным химическим превращениям. Большая доля потребления полиакрилатов приходится на очистку сточных вод, однако технологии их производства ограничивают применение полимеров акриламида в процессах химической обработки буровых промывочных жидкостей (БПЖ). Одной из актуальных задач является оптимизация существующих и разработка новых технологий синтеза полиакрилатов с возможностью регулирования их свойств в зависимости от требований процесса бурения. Кроме того, на сегодняшний день в нефтедобывающей отрасли используются, как правило, импортные полимеры, что также обуславливает необходимость разработки отечественных реагентов для обработки БПЖ.

Цель работы: совершенствование технологии получения полиакриламида (ПАА) с заданными свойствами (молекулярной массой, молекулярно-массовым распределением (ММР)), необходимыми для приготовления качественных буровых растворов.

Для её достижения необходимо решить следующие задачи:

– провести анализ научно-технической и патентной литературы по методам синтеза и выделения ПАА и на

основе проделанного анализа предложить эффективную технологию синтеза полиакрилатов для производства буровых растворов;

– исследовать кинетические закономерности полимеризации АА в гомогенной (водном растворе) и гетерогенной средах (микроэмульсиях);

– определить технологию получения микроэмульсий для производства полиакрилатов;

– провести исследование физико-химических свойств и технических характеристик синтезированного ПАА в модельных системах и буровых растворах.

Научная новизна работы.

1. Изучены закономерности радикальной полимеризации АА в обратной микроэмульсии. Исследовано влияние на стабильность мономерной эмульсии концентрации АА в дисперсной фазе, типа и концентрации эмульгатора.

2. Предложен способ получения обратной микроэмульсии АА путем инверсии фаз при введении в прямую эмульсию солей металлов II и III групп.

Практическая значимость работы.

1. Предложена оптимальная рецептура стабильной обратной эмульсии, содержащая 30% масс. АА и 7,5% масс. эмульгатора.

2. Определена технология получения обратной микроэмульсии для синтеза высокомолекулярного полимера при высокой скорости процесса полимеризации.

3. Лабораторные исследования показали возможность использования синтезированного микролатекса в качестве реагента для снижения гидратации глин. Показана зависимость реологических параметров обратной микроэмульсии на основе ПАА от температуры и установлена её устойчивость при температурах порядка 52°C.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из аннотации, введения, 3 глав, заключения, списка сокращений, списка использованных источников, включающего 98 наименований, и 8 приложений. Текст диссертации изложен на 82 страницах и содержит 4 таблицы и 22 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе проведён литературный обзор систем буровых растворов и их функций. Анализ литературных данных показал, что полиакрилаты занимают значительный объём реагентов, используемых для обработки БПЖ. Часть главы посвящена обзору методов синтеза ПАА. Выявлено, что перспективным методом получения водорастворимого высокомолекулярного ПАА является полимеризация в обратной микроэмульсии.

Во второй главе представлено описание объектов и методов экспериментальных исследований.

В третьей главе описаны результаты исследований процессов синтеза ПАА методом радикальной полимеризации в гомогенной (в водном растворе) и гетерогенной (в обратной микроэмульсии) средах. Полимеризацией АА в гомогенной среде был синтезирован полимер невысокой молекулярной массы и с широким ММР, что обусловлено диффузионными осложнениями. Анализ литературных данных дал основание полагать, что избежать вышеупомянутых ограничений и получить ПАА с заданными свойствами позволяет метод радикальной полимеризации АА в обратной микроэмульсии.

В работе было изучено влияние концентрации АА в дисперсной фазе и концентрации эмульгатора на физико-химические характеристики и стабильность обратных эмульсий. В качестве дисперсионной среды было использовано парафиновое масло, выбор которого основан на оптимальной кинематической вязкости, позволяющей увеличить долю дисперсной фазы, а также обусловлен его доступностью, относительно невысокой стоимостью и экологической безопасностью.

Присутствие в системе АА приводит к снижению поверхностного натяжения на границе раздела сред «углеводород – вода» и дестабилизации эмульсии. Экспериментальные данные показали, что увеличение концентрации мономера в системе от 0% до 50% способствует снижению межфазного натяжения с 44,0 мН/м до 29,2 мН/м.

Введение АА в систему оказывает влияние на поверхностно-активные свойства эмульгатора и снижает величину его максимальной адсорбции на границе раздела фаз, что приводит к дестабилизации эмульсии. Были исследованы поверхностные свойства ПАВ на границе раздела сред «парафиновое масло – водный раствора АА». В качестве ПАВ использовали Твин-80, олеиновую кислоту и олеат натрия. Результаты опыта показали, что с увеличением концентрации ПАВ наблюдается снижение поверхностного натяжения в результате адсорбции на границе раздела фаз, что способствует образованию прочных адсорбционных слоёв и повышению устойчивости капель эмульсии против коалесценции. Наибольшей поверхностной активностью обладают Твин-80 и олеат натрия (рисунок 1).

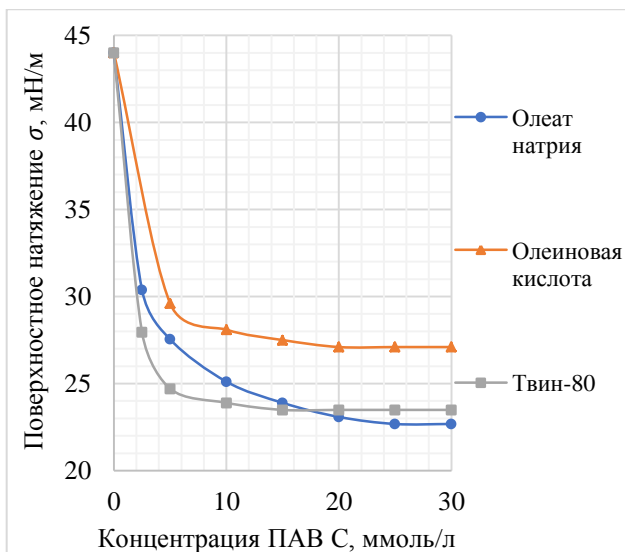


Рисунок 1 – Изменение поверхностного натяжения на границе раздела фаз «30% водный раствор АА – парафиновое масло с добавлением ПАВ»

Проанализировано влияние на стабильность эмульсии неорганических солей металлов II, III групп, добавленных в различных концентрациях в водную фазу, при использовании в качестве эмульгатора олеата натрия. Опыт проводили с 50%-ым раствором АА. Результаты эксперимента показали, что длительная устойчивость эмульсий может быть достигнута добавлением в водный раствор АА сульфата цинка. При увеличении концентрации данной соли свыше 15 ммоль/л устойчивость эмульсии снижается. Стабилизирующее действие солей алюминия выражено в наименьшей степени (рисунок 2).

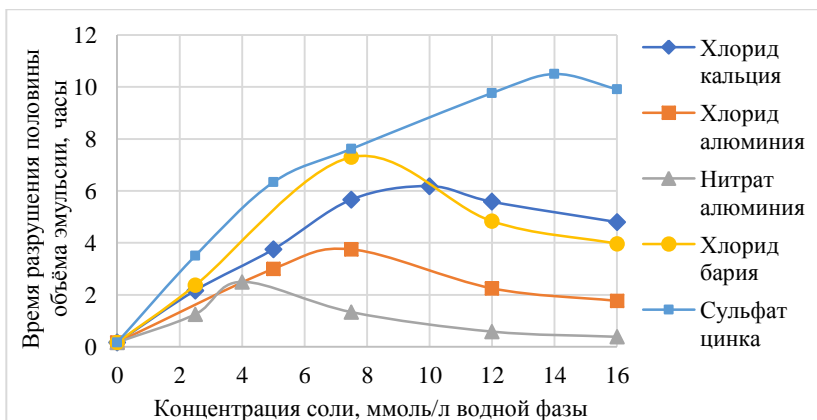


Рисунок 2 – Влияние солей на устойчивость эмульсии при концентрации ПАВ 7,5%

Следующим этапом исследования стал синтез ПАА в обратной микроэмульсии. Радикальной полимеризацией АА в гетерогенной среде удалось получить высокомолекулярный полимер с достаточно узким ММР (таблица 1).

Таблица 1 – Изменение степени конверсии мономера, молекулярной массы полимера и содержания карбоксильных групп с увеличением времени полимеризации

Номер пробы	1	2	3	4	5
Молекулярная масса M , г/моль	$1,531 \cdot 10^6$	$3,778 \cdot 10^6$	$6,735 \cdot 10^6$	$7,364 \cdot 10^6$	$8,273 \cdot 10^6$
Конверсия мономера, %	35	51	60	72	85
Время синтеза τ , ч	1	2	3	4	5

Определение размеров капель на лазерном анализаторе Nanotrac 250 показало, что средний размер

капель дисперсной фазы составляет 6,63 нм, а, значит, соответствует размерам капель микроэмульсии. Следует отметить также узкое распределение частиц по размерам.

С помощью тестера линейного набухания OFITE синтезированный микролатекс на основе парафинового масла с 1% ПАА был проанализирован для оценки его ингибирующей способности. Степень набухания глинистых образцов за 70,47 часов в присутствии микролатекса составила 2,7%, в то время как в присутствии воды – 69,2% (рисунок 3).

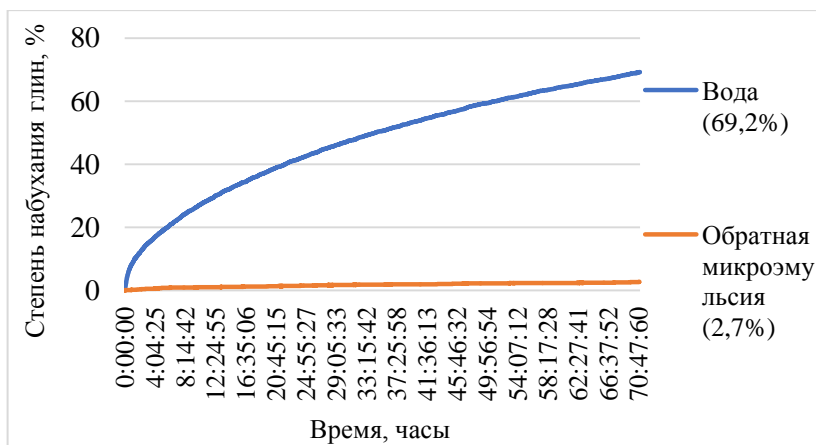


Рисунок 3 – Изменение интенсивности набухания глинистого образца с течением времени с использованием ингибитора

На рисунке 4 приведены вязкостно-скоростные кривые, построенные на основе результатов опытов на ротационном вискозиметре OFITE Модель 1110. Результаты исследований продемонстрировали снижение реологических параметров при повышении температуры и псевдопластичное поведение полимерной эмульсии. При увеличении скорости сдвига вязкость монотонно

снижается, что может обеспечить лучшее проникновение эмульсии в трещины породы. При низких скоростях сдвига для эмульсии, напротив, характерно увеличение вязкости, что способствует улучшению выносящей способности.

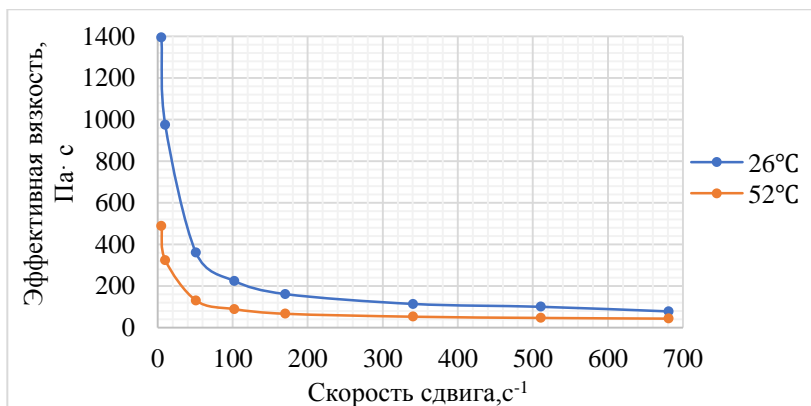


Рисунок 4 – Зависимость эффективной вязкости обратной микроэмульсии на основе 1% ПАА от скорости сдвига при скорости сдвига от 5,1 до 680,9 с⁻¹

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАБОТЫ

В работе определены механизмы и закономерности радикальной полимеризации АА в гомогенной (в водном растворе) и гетерогенной (в обратных микроэмульсиях) средах, установлена зависимость кинетических параметров процесса от продолжительности синтеза. Выявлено, что синтез ПАА в обратной микроэмульсии характеризуется более высокой скоростью процесса и позволяет получить высокомолекулярный водорастворимый полимер с узким ММР и узким распределением частиц по размерам. Высказано предположение, что возможность получения микрочастиц обусловлена эффективными процессами

микроэмульгирования и протеканием полимеризации по механизму нуклеации в каплях.

Установлено влияние АА на устойчивость эмульсии, увеличение концентрации которого приводит к снижению поверхностной активности эмульгатора на поверхности раздела фаз «углеводород – вода» и, как следствие, к разрушению эмульсии или обращению фаз. Также рассмотрено влияние неорганических солей металлов II и III групп на стабильность эмульсий. Показана специфическая связь эмульгатора с исследуемыми солями металлов, выражающаяся в регулировании распределения ПАВ на межфазной поверхности и обеспечении устойчивости обратной эмульсии.

Определена оптимальная рецептура мономерной эмульсии, включающая 70% дисперсионной среды и 30% дисперсной фазы; 30% масс. АА в дисперсной фазе; 7,5% масс. эмульгатора; 14 ммоль/л водной фазы сульфата цинка как стабилизационной добавки. В качестве компонентов эмульсии предложено использование доступного и недорогого отечественного сырья: минерального (парафинового) масла как дисперсионной среды обратной эмульсии и олеата натрия в качестве эмульгатора.

Установлена возможность значительного снижения степени гидратации глин с использованием в качестве ингибитора синтезированного микролатекса на основе 1% ПАА, что достигается уникальными свойствами полимера и использованием в качестве дисперсионной среды минерального масла. Показано снижение реологических параметров обратной микроэмульсии при повышении температуры и выявлена её устойчивость при температурах порядка 52°C.