

УДК 622.276.63

Л.А. Магадова¹, e-mail: lubmag@gmail.com; **Л.Ф. Давлетшина¹**, e-mail: luchiad@mail.ru;
К.А. Потешкина¹, e-mail: poteshkina.k@gubkin.ru; **Д.Р. Едзиева¹**, e-mail: dianaedzieva@mail.ru;
О.А. Карабельская², e-mail: oksana@avrora-lab.com

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (Москва, Россия).

² ООО «Аврора» (Москва, Россия).

Изучение реологических характеристик кислотных составов на основе сульфаминовой кислоты, загущенных ксантаном разной молекулярной массы

В статье представлены результаты исследования, предметом которого была оценка влияния молекулярной массы биополимера ксантана, а также концентрации сульфаминовой кислоты на реологические характеристики загущенных кислотных составов. В ходе исследования были подготовлены три образца ксантана, для которых методом динамического рассеяния света были определены молекулярные массы, составившие соответственно $9,82 \cdot 10^6$, $22,7 \cdot 10^6$ и $3,97 \cdot 10^6$ а. е. м. Для данных образцов были проведены исследования эффективной вязкости растворов на дистиллированной воде с массовой концентрацией 0,01; 0,05; 0,1 и 0,5 % масс. и проанализированы показатели неньютоновского поведения и консистенции. Анализ показал, что молекулярная масса оказывает неоднозначное влияние на реологические характеристики. При исследовании растворов ксантана на основе сульфаминовой кислоты не была обнаружена прямая зависимость изменения вязкости от молекулярной массы, более устойчивое поведение в кислой среде проявлял образец со средней молекулярной массой. Сделан вывод, что на реологические свойства полимера в различных средах могут оказывать влияние пировиноградная и ацетатная составляющие молекулы ксантана, в связи с чем для получения полной характеристики ксантана в качестве загустителя кислотных составов необходимо проведение дальнейших исследований структуры образцов, а именно анализ содержания кислотных остатков пировиноградной и уксусной кислот в макромолекулах.

Ключевые слова: биополимер, ксантан, сульфаминовая кислота, реология, молекулярная масса, вязкость, загуститель.

.....

Л.А. Магадова¹, e-mail: lubmag@gmail.com; **Л.Ф. Давлетшина¹**, e-mail: luchiad@mail.ru;
К.А. Потешкина¹, e-mail: poteshkina.k@gubkin.ru; **Д.Р. Едзиева¹**, e-mail: dianaedzieva@mail.ru;
О.А. Карабельская², e-mail: oksana@avrora-lab.com

¹ Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education "Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)" (Moscow, Russia).

² Avrora LLC (Moscow, Russia).

Study of the Rheological Properties of Xanthan Gums with Different Molecular Weights in Solutions of Sulfamic Acid

The article presents the results of a study, the subject of which was to assess the influence of the molecular weight of the biopolymer xanthan gum, as well as the concentration of sulfamic acid on the rheological characteristics of thickened acid compositions. In the course of the study, three xanthan samples were prepared, for which the molecular weights were determined by the method of dynamic light scattering, amounting to $9.82 \cdot 10^6$, $22.7 \cdot 10^6$ and $3.97 \cdot 10^6$ Da. For these samples, studies were carried out of the effective viscosity of solutions in distilled water with a mass concentration of 0.01; 0.05; 0.1 and 0.5 weight percent and analyzed the indicators of non-Newtonian behavior and consistency. The analysis showed that molecular weight has an ambiguous effect on rheological characteristics. In the study of xanthan gum solutions based on sulfamic acid, there was found no direct dependence of the change in viscosity on molecular weight. A sample with an average molecular weight exhibited a more stable behavior in an acidic medium. It was concluded that the rheological properties of the polymer in various media can be influenced by the pyruvic and acetate components of the

xanthan molecule, and therefore, to obtain a complete characterization of xanthan as a thickener for acid compositions, it is necessary to conduct further studies of the structure of the samples, namely, to analyze the content of acid residues of pyruvic and acetic acids in macromolecules.

Keywords: biopolymer, xanthan, sulfamic acid, rheology, molecular weight, viscosity, thickener.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в условиях постепенного истощения крупных нефтяных месторождений все большее значение приобретают технологии увеличения нефтеотдачи пластов, к числу которых относятся кислотные обработки. Зачастую при проведении кислотной обработки, в особенности кислотного гидроразрыва пласта, возникает необходимость в повышении вязкости закачиваемого раствора, для чего применяются различные загустители. До недавнего времени в качестве загустителей применялись в основном синтетические полимеры, однако практика показала, что биополимеры по сравнению с синтетическими полимерами (например, полиакриламидами) обладают рядом преимуществ, основными из которых являются [1]:

- устойчивость к механической и химической деструкции;
- стабильность в широком интервале температур (до 100–120 °С);
- сохранение вязкостных свойств как в щелочной, так и в кислой средах. При этом в отличие от полисахаридов растительного происхождения микробные полисахариды, в частности ксантан, можно получать в необходимых объемах независимо от времени года и климатических условий.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КСАНТАНА

Ксантаны представляют собой гетерополисахариды с молекулярной массой от одного до нескольких миллионов а. е. м., молекулы которых сформированы из трех типов моносахаридов – β-D-глюкозы, α-D-маннозы и α-D-глюкуроновой кислоты в соотношении 2:2:1. Структурной единицей молеку-

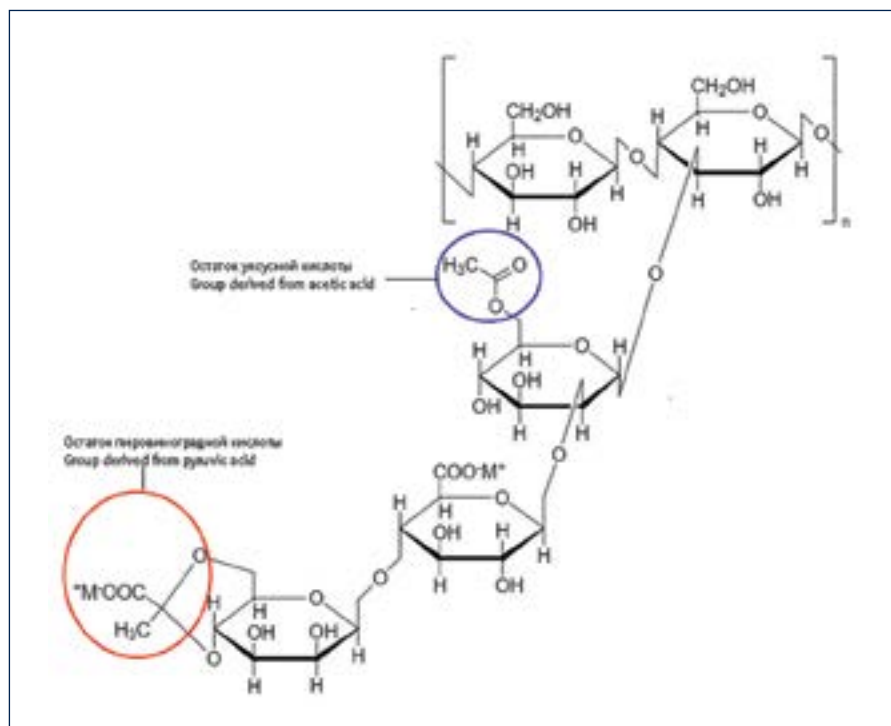


Рис. 1. Структура молекулы ксантана

Fig. 1. The structure of the xanthan molecule

лы ксантана является пентасахаридное повторяющееся звено [2]. Молекулы β-D-глюкозы, соединяясь 1,4-гликозидной связью, образуют основную цепь, где каждый второй глюкозный остаток содержит короткое боковое звено из трех моносахаридных единиц, в котором остаток глюкуроновой кислоты располагается между двумя остатками α-D-маннозы (рис. 1). Конечная манноза может содержать остаток пировиноградной кислоты, а манноза, примыкающая к основной цепи, – остаток уксусной кислоты при шестом углеродном атоме α-D-глюкуроновой кислоты [3]. В водных растворах молекулы ксантана склонны к самоассоциации: с повышением ионной силы раствора или кон-

центрации полисахарида формируется гель, представляющий собой трехмерную сетку, образованную из двойных спиралей ксантана, связанных межмолекулярными водородными связями. При концентрации полисахарида 0,1 % масс. вязкость системы возрастает на порядок, а при 1,0 % масс. в водном растворе формируется гель [4]. В целом ксантан обладает следующими свойствами:

- при использовании в небольших концентрациях увеличивает вязкость раствора;
- имеет хорошую тиксотропность и псевдопластичность;
- устойчив к окислению и ферментативному разложению;

Ссылка для цитирования (for citation):

Магадова Л.А., Давлетшина Л.Ф., Потешкина К.А., Едзиева Д.Р., Карабельская О.А. Изучение реологических характеристик кислотных составов на основе сульфаминовой кислоты, загущенных ксантаном разной молекулярной массы // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2021. № 1–2. С. 50–54.
Magadova L.A., Davletshina L.F., Poteshkina K.A., Edzieva D.R., Karabelskaya O.A. Study of the Rheological Properties of Xanthan Gums with Different Molecular Weights in Solutions of Sulfamic Acid. Territorija "NEFTEGAS" [Oil and Gas Territory]. 2021;(1–2):50–54. (In Russ.)

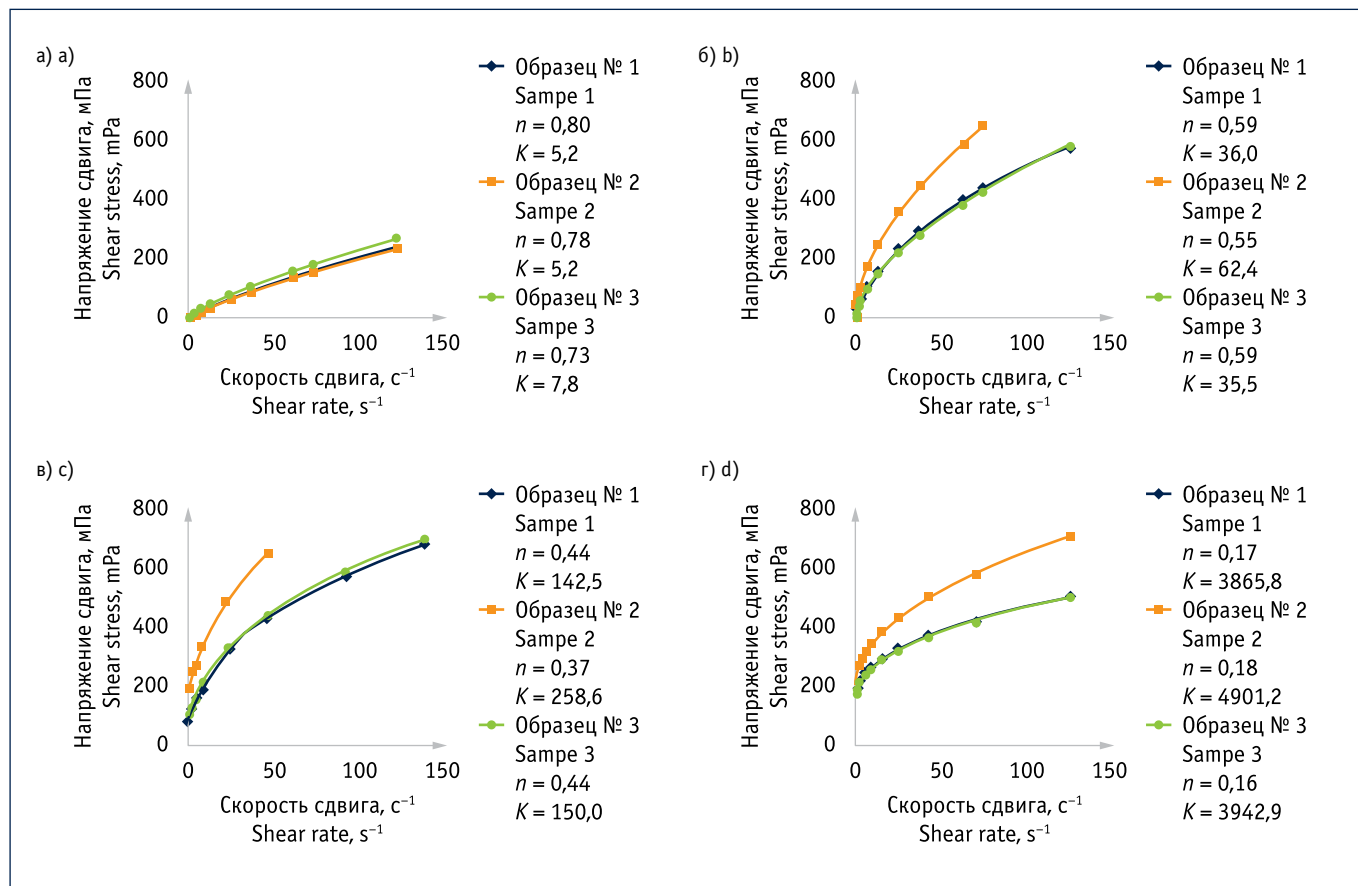


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для раствора на дистиллированной воде с концентрацией ксантана: а) 0,01 % масс.; б) 0,05 % масс.; в) 0,1 % масс.; г) 0,5 % масс., где K – мера консистенции жидкости, Па·с; n – показатель неньютоновского поведения жидкости
 Fig. 2. Dependence of the shear stress on the shear rate for a solution in distilled water with a concentration of xanthan: а) 0.01 % wt; б) 0.05 % wt; в) 0.1 % wt; г) 0.5 % wt, where K is a measure of the consistency of the liquid, Pa·s; n is an indicator of the non-Newtonian behavior of the fluid

- хорошо совместим не только с щелочами и кислотами, но и с солями, поверхностно-активными веществами, загустителями;
- безвреден как для окружающей среды, так и для человека.

Все эти свойства позволяют рассматривать ксантан в качестве эффективного загустителя кислотных составов [4]. К примеру, в работе [5] были представлены данные по исследованию полимеров ксантанового ряда в качестве загустителей кислотных растворов на основе соляной кислоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГУЩАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КСАНТАНА В ОТНОШЕНИИ РАСТВОРОВ СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Целью исследования, результаты которого представлены в данной статье, было изучение загущающей способности ксантана в отношении раство-

ров сульфаминовой кислоты. Выбор кислоты обусловлен рядом факторов. Так, по сравнению с HCl сульфаминовая кислота характеризуется более низкой скоростью взаимодействия с карбонатной породой [6], что увеличивает глубину проникновения кислоты в пласт, и более низкой коррозионной активностью. Кроме того, сульфаминовая кислота выпускается в виде порошка, что облегчает ее транспортировку и хранение. Сульфаминовая кислота имеет ограниченную растворимость в воде (до 17,57 % масс. при 20 °С), на практике в основном применяется в концентрациях 5–15 % масс. [7], поэтому для исследования были выбраны именно эти концентрации.

Были взяты три образца биополимера ксантана, имеющие идентичные характеристики по паспортам и соответствующие требованиям ГОСТ. Образцы

различались по цвету (от молочного до бледно-желтого), размеру гранул и однородности. Поскольку ксантан является продуктом жизнедеятельности бактерий, возможны существенные различия как в структуре, так и в молекулярной массе молекул. В связи с этим на первом этапе исследований методом динамического рассеяния света (англ. dynamic light scattering – DLS) с помощью анализатора Litesizer 500 были определены молекулярные массы образцов, для чего были изучены растворы на дистиллированной воде. После измерения интенсивности света при различных концентрациях по уравнению Дебая:

$$\frac{K_c}{R_0} = \frac{1}{M} + 2A_2c, \tag{1}$$

где R_0 – коэффициент рассеяния; K – оптическая постоянная раствора; c – весовая концентрация, г/см³;

A_2 – второй вириальный коэффициент; M – средневесовая молекулярная масса, а. е. м., строится зависимость Дебая $[K_c/R_0(c)]$.

В результате проведенных экспериментов были получены следующие молекулярные массы:

- образец № 1 – $9,82 \cdot 10^6$;
- образец № 2 – $22,7 \cdot 10^6$;
- образец № 3 – $3,92 \cdot 10^6$.

Согласно теории разбавленных растворов полимеров существует зависимость между молекулярной массой и вязкостью раствора. Для ксантана в работе [8] были представлены зависимости вязкости от концентрации, но не от молекулярной массы. Поэтому в целях определения зависимости вязкости от молекулярной массы на следующем этапе исследования были приготовлены растворы ксантанов на дистиллированной воде с массовой концентрацией 0,01; 0,05; 0,1 и 0,5 % масс.

Измерения проводились на ротационных вискозиметрах. Движение псевдопластичной жидкости аппроксимируется степенным законом зависимости касательного напряжения и модуля скорости деформации по формуле:

$$\tau = K \left(\frac{\partial \gamma}{\partial t} \right)^n, \quad (2)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; K – мера консистенции жидкости, Па·с; $(\partial \gamma / \partial t)$ – скорость сдвига, s^{-1} ; n – показатель неньютоновского поведения жидкости. Данное уравнение является классической интерпретацией реологической модели Оствальда – де Вилля и используется при сравнении вязкостных свойств жидкостей.

Графическая интерпретация результатов реологических исследований зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига водных растворов анализируемых образцов ксантана для концентраций 0,01; 0,05; 0,1 и 0,5 % масс. представлена на рис. 2. Для полученных зависимостей были составлены реологические уравнения согласно модели Оствальда – де Вилля (формула 2) и рассчитаны значения n и K .

Анализ полученных зависимостей и значений n и K показал, что при концентрации ксантана 0,01 % масс. система

Эффективная вязкость растворов сульфаминовой кислоты, загущенных ксантаном 0,5 % масс.
The effective viscosity of sulfamic acid solutions thickened with xanthan of the 0.5 wt %

Концентрация кислоты, % масс. Acid concentration, wt %	Номер образца Sample number	Эффективная вязкость, мПа·с Effective viscosity, mPa·s		
		Скорость сдвига, s^{-1} Shear rate, s^{-1}		
		1	10	100
5	1	3287,6	516,3	81,1
	2	2069,3	374,0	67,6
	3	2800,3	463,7	76,8
15	1	2159,4	364,2	61,4
	2	1511,6	292,7	56,7
	3	2410,0	413,0	70,8

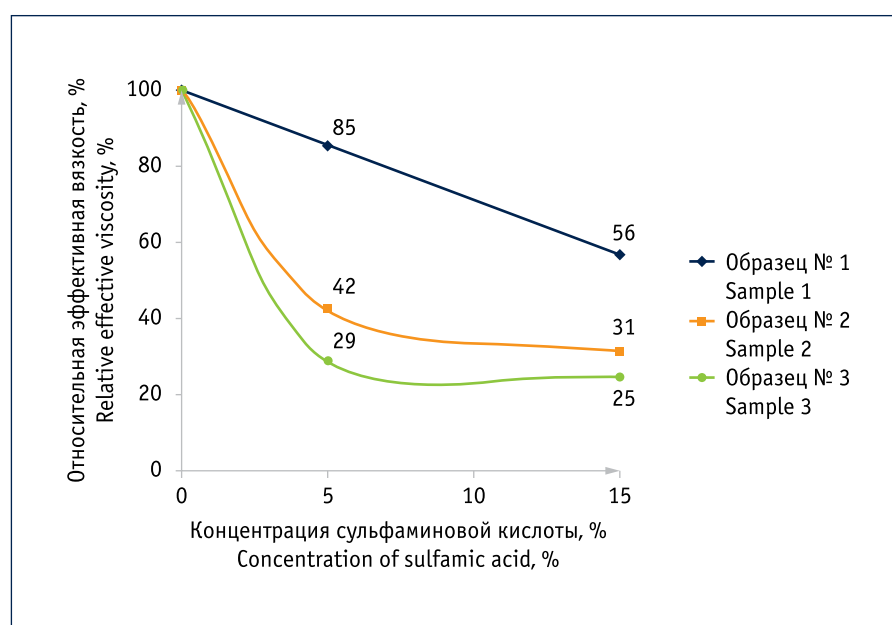


Рис. 3. Изменение эффективной вязкости растворов ксантанов с увеличением концентрации сульфаминовой кислоты

Fig. 3. Change in the effective viscosity of xanthan solutions with an increase in the concentration of sulfamic acid

ведет себя практически как ньютоновская, о чем свидетельствует значение n , стремящееся к 1. При концентрациях ксантана 0,05 и 0,1 % масс. в системе начинает формироваться структура. Образец № 2 с наибольшей молекулярной массой обладает наибольшим значением K при всех концентрациях. Однако в результате проведенных исследований не была получена прямая зависимость между значениями вязкости и молекулярной массой образцов ксантана.

По всей вероятности, помимо разветвленного строения свойства загустителя ксантану придает наличие

большого числа химически активных групп – гидроксильных, карбоксильных, ацетатных и др., в то же время неоднозначно влияющего на его реологические свойства. При достижении определенной концентрации полимера в воде образуются водородные связи, в результате чего формируется сложная, переплетенная сеть слабо связанных между собой молекул. Однако электростатические взаимодействия между ними слабы, и, если раствор подвергнуть сдвиговой деформации, силы притяжения, связывающие полимеры, начинают ослабевать. Наличие различных функциональных групп и водород-

ных связей также влияет на поведение в средах с различным pH [9].

На следующем этапе в целях изучения реологического поведения ксантана в кислой среде было проведено исследование зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига растворов сульфаминовой кислоты, загущенных полимером. Концентрация ксантанов составляла 0,5 % масс., а концентрация сульфаминовой кислоты – 5 и 15 % масс. [7].

Согласно полученным данным, все зависимости описываются степенным уравнением Оствальда – да Виля (2) и, судя по показателям n и K , для всех растворов сохраняется псевдопластический характер течения. Значения эффективной вязкости растворов сульфаминовой кислоты, загущенных 0,5 % масс. ксантаном, при скоростях сдвига 1,0; 10,0; 100,0 с^{-1} приведены в таблице. Из представленных данных очевидно наличие закономерности изменения эффективной вязкости от молекуляр-

ной массы. Однако при рассмотрении относительного изменения эффективной вязкости (1 с^{-1}) биополимера в зависимости от концентрации сульфаминовой кислоты (рис. 3), причем за 100%-ную эффективную вязкость принята вязкость водного раствора ксантана (0 % сульфаминовой кислоты), можно отметить, что наибольший спад эффективной вязкости наблюдается у образца № 3. Образец № 1, напротив, оказался наиболее устойчивым к кислой среде. Его реологические характеристики с увеличением массовой доли сульфаминовой кислоты практически не изменились, что подтверждает отсутствие пропорционального изменения вязкостных свойств в зависимости от молекулярной массы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе исследования результаты не подтверждают общераспространенного мнения, что ксантан устойчив к воздействию кислот.

По-видимому, определенную роль играет наличие дополнительных параметров, влияющих на вязкостные свойства биополимеров. Так, считается, что большое влияние на реологические свойства полимера в различных средах оказывают пировиноградная и ацетатная составляющие молекулы ксантана. При этом, поскольку ксантан является продуктом жизнедеятельности разных штаммов бактерий, содержание данных функциональных групп существенно различается. Поэтому определение содержания каждого из этих двух компонентов является важным этапом при изучении реологических свойств образца ксантана.

Исследование также показало, что для получения полной характеристики ксантана в качестве загустителя кислотных составов необходимо дальнейшее изучение структуры образцов, а именно анализ содержания кислотных остатков пировиноградной и уксусной кислот в макромолекулах.

Литература:

1. Гимазова Г.К., Вахитова А.К., Верховых А.А., Елпидинский А.А. Обзор методов увеличения нефтеотдачи пласта путем потокотклонения и выравнивания профиля приемистости // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 4. С. 257–262.
2. Хисаметдинов М.Р., Гамаюрова В.С., Сагдеева Р.Р. и др. Влияние состава питательной среды на рост культуры *Xanthomonas campestris* и синтез экзополисахарида ксантана // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 2. С. 104–110.
3. Валиева О.И., Шарова О.Ю., Клеттер В.Ю. и др. Исследование эффектов синергетического взаимодействия ксантановой и гуаровой смол в водных растворах // Вестник Башкирского университета. 2013. Т. 18. № 1. С. 52–55.
4. Ермаков Д.М. Использование биополимеров ксантановой камеди в нефтедобыче // Нефть. Газ. Новации. 2013. № 7 (174). С. 66–68.
5. Силин М.А., Магадова Л.А., Пономарева В.В. и др. Исследование ксантановых загустителей, применяемых в технологиях кислотного гидравлического разрыва пласта // Технологии нефти и газа. 2010. № 2 (67). С. 25–28.
6. Амиян В.А., Уголев В.С. Физико-химические методы повышения производительности скважин. М.: Недра, 1970. С. 153–156.
7. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И. и др. Аспекты взаимодействия ПАВ-кислотных составов на межфазной границе с углеводородами // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1732–1741.
8. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. М.: Техносфера, 2016. 383 с.
9. Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J. Self-Association of Xanthan in Aqueous Solvent-Systems // Carbohydrate Research. 1980. Vol. 84. P. 287–295.

References:

1. Gimazova G.K., Vakhitova A.K., Verkhovych A.A., Yelpidinsky A.A. Review of Methods for Enhanced Oil Recovery by Flow Diversion and Leveling of the Injectivity Profile. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. 2014;17(4):257–262. (In Russ.)
2. Khisametdinov M.R., Gamayurova V.S., Sagdeeva R.R. et al. Influence of Nutrient Medium Composition on the Growth of *Xanthomonas Campestris* Culture and Synthesis of Xanthan Exopolysaccharide. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. 2009;(2):104–110. (In Russ.)
3. Valieva O.I., Sharova O.Yu., Kletter V.Yu. et al. Study of Synergetic Effects Interaction of Biopolymer Reagents in Polysaccharide Drilling Fluids. Vestnik Bashkirskogo universiteta [Bulletin of Bashkir University]. 2013;18(1):52–55. (In Russ.)
4. Yermakov D.M. Use of Xanthan Gum Bio-Polymers in Oil Production. Neft'. Gaz. Novatsii [Oil. Gas. Innovations]. 2013;7(174):66–68. (In Russ.)
5. Silin M.A., Magadova L.A., Ponomareva V.V. et al. Study on Xanthan Viscosifier for the Technology of Acid Fracturing. Tekhnologii nefiti i gaza [Oil and Gas Technologies]. 2010;2(67):25–28. (In Russ.)
6. Amiyani V.A., Ugolev V.S. Physicochemical Methods for Increasing Well Productivity. Moscow: Nedra; 1970. P. 153–156. (In Russ.)
7. Silin M.A., Magadova L.A., Tolstykh L.I. et al. Aspects of Interaction of Surfactant-Acid Compositions at Phase Boundary with Hydrocarbons. Zhurnal prikladnoy khimii [Russian Journal of Applied Chemistry]. 2019;92(12):1810–1819. (In Russ.)
8. Kirsanov E.A., Matveenko V.N. Non-Newtonian Behavior of Structured Systems. Moscow: Tekhnosfera; 2016. (In Russ.)
9. Southwick J.G., Lee H., Jameson A.M., Blackwell J. Self-Association of Xanthan in Aqueous Solvent-Systems. Carbohydrate Research. 1980;84:287–295.