



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 547-32+547-38+544.77

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

Седиментация бентонитовых суспензий под влиянием низкомолекулярных полимеров на основе солей аминокэфиров

Д. Ю. Вандышев^{1✉}, О. В. Слепцова¹, В. Ю. Газин¹, С. А. Малютин², Н. Р. Малкин²,
Х. С. Шихалиев¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

²АО «Петрохим»,
ул. Рабочая, 14, Белгород 308017, Российская Федерация

Аннотация

Среди доступных технологий очистки природных и сточных вод от глинистых материалов наиболее распространенным методом является коагуляция/флокуляция благодаря своей высокой эффективности, простоте и экономичности. Неорганические коагулянты, такие как сульфат алюминия и хлорид железа, широко используемые в качестве дестабилизирующих агентов для коллоидных частиц, обладают рядом существенных недостатков: низкой эффективностью и токсичностью. Хорошей альтернативой являются органические реагенты как природного, так и синтетического происхождения.

Данная работа посвящена оценке флокулирующего действия новых реагентов, представляющих собой низкомолекулярные полимеры на основе солей аминокэфиров на глинистые суспензии, а также подбору их оптимальной концентрации, обеспечивающей максимальную скорость седиментации.

Проведенные исследования показали, что соли аминокэфиров могут эффективно использоваться для обработки водно-глиняных суспензий. Важным фактором является природа используемого аниона, который оказывает значительное влияние на коагулирующую способность эфиров. Так, 40–50 % (масс.) водные растворы хлоридов аминокэфиров, добавляемых в глиняные суспензии в количестве, не превышающем 0.1 % (об.), могут быть использованы для сгущения глиняных суспензий. В то же время, водные растворы бромидов аминокэфиров независимо от концентрации, вводимые в бентонитовые суспензии в количестве 0.1–0.4 %, способствуют улучшенной седиментации, снижая вязкость и увеличивая фильтроотдачу. Данные результаты позволяют рекомендовать использование хлоридов аминокэфиров в качестве загустителя при приготовлении буровых растворов для укрепления стенок скважин при бурении, а бромиды – для флокуляции бентонитовых суспензий при нефтедобыче.

Ключевые слова: флокуляция, коагуляция, аминокефиры, скорость седиментации, реологические свойства, бентонит, буровой раствор

Источник финансирования: Результаты получены в рамках выполнения работ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022–2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

Благодарности: Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Для цитирования: Вандышев Д. Ю., Слепцова О. В., Газин В. Ю., Малютин С. А., Малкин Н. Р., Шихалиев Х. С. Седиментация бентонитовых суспензий под влиянием низкомолекулярных полимеров на основе солей аминокэфиров. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 424–434. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

✉ Вандышев Дмитрий Юрьевич, e-mail: francy_2007@mail.ru

© Вандышев Д. Ю., Слепцова О. В., Газин В. Ю., Малютин С. А., Малкин Н. Р., Шихалиев Х. С., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Vandyshev D. Yu., Sleptsova O. V., Gazin V. Yu., Malyutin S. A., Malkin N. R., Shikhaliev Kh. S. Sedimentation of bentonite suspensions under the influence of low molecular weight polymers based on aminoether salts. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 424–434. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11391>

1. Введение

Бентонит состоит из глинистых минералов на основе гидроалюмосиликата, таких как монтмориллонит, иллит, кварц, пирит и другие минералы [1, 2]. В воде бентонитовая глина диспергируется до коллоидного состояния, в котором частицы приобретают отрицательный поверхностный заряд, и следовательно отрицательный дзета-потенциал ($\xi < -35$ мВ) вследствие изоморфного замещения ионов алюминия на ионы магния и железа (Mg^{2+} и Fe^{2+}), а также ионов кремния на Al^{3+} , происходящее в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях соответственно [3]. Это объясняет тот факт, что при диспергировании в воде бентонит образует высокостабильную коллоидную суспензию, взаимное отталкивание частиц в которой препятствует их агрегации и седиментации [4–6].

Частицы бентонита имеют пластинчатую форму с малым средним диаметром ($D_{50} < 5$ мкм), что обуславливает высокую площадь поверхности дисперсной фазы. При этом величина отрицательного заряда на различных участках поверхности частиц неодинакова и заряд на выступающих искривленных участках зависит от pH дисперсионной среды. Поэтому степень флокуляции бентонитовой суспензии и структура образующихся осадков сильно зависят от pH среды [5].

Бентонит обладает рядом преимуществ, в числе которых нетоксичность, высокая ионообменная способность, способность к набуханию и большая площадь поверхности, обладающая избытком свободной поверхностной энергии [7]. Его можно использовать непосредственно в натуральном виде или предварительно обработать с применением различных химических и физических методов активации [8]. Состав и желательные потребительские свойства глинистых минералов вызвали популярность бентонита в качестве сырья в промышленном секторе [2]. Однако его использование в пищевой, нефтедобывающей промышленности, виноделии, строительстве и сельском хозяйстве сопровождается образованием сточных вод, содержащих мелкие коллоидные частицы глины. Образующиеся при этом коллоидные суспензии требуют специальной очистки и отделения от воды твердых загрязняющих веществ [9]. Прямой сброс стабиль-

ной коллоидной суспензии в водоемы запрещен, так как он вызывает значительное увеличение мутности и приводит к серьезным проблемам для водной флоры и фауны [10]. Поэтому очень важно надлежащим образом очищать образующиеся сточные воды перед их сбросом в водоемы [9, 11]. Особенно остро этот вопрос стоит в сфере нефте- и газодобычи. Формирование скважин в нефтегазовой отрасли сопровождается загрязнением окружающей среды буровыми растворами (БР), их отработанной или сточной частью, буровыми шламами и т. д. Отработанные БР накапливаются из-за длительности осадения выбуренной чаще всего глинистой породы при отстаивании в шламовых амбарах.

Для очистки коллоидных суспензий используются различные методы разделения твердой и жидкой фаз, включая физические и химические методы. Существует несколько технологий, таких как электрокоагуляция, мембранная фильтрация, электроосмос и термомеханическое обезвоживание [12–15], однако эти методы энергоемки и имеют высокую стоимость [16]. Коагуляция/флокуляция является одним из наиболее часто используемых процессов для очистки воды и сточных вод, особенно для отделения взвешенных коллоидных частиц. Данный метод является высокоэффективным, не требует больших финансовых вложений и позволяет рационально использовать энергоресурсы в оптимальных количествах [17–20]. Ключевым принципом процессов коагуляции и флокуляции является снижение чистого отрицательного заряда частиц и стимулирование Ван-дер-Ваальсовых сил притяжения между ними [17]. Коагуляция направлена на дестабилизацию коллоидных частиц и образование микроагрегатов, а флокуляция – на дальнейшую агломерацию частиц и образование более крупных флокул [17]. Таким образом, образовавшиеся агрегаты оседают под действием силы тяжести, что приводит к образованию относительно прозрачного супернатанта. Для дестабилизации коллоидной суспензии используются различные химические вещества, включая соли металлов (коагулянты) и полиэлектролиты (флокулянты) [20]. Сульфат алюминия, а также хлориды железа и алюминия являются распространенными коагулянтами, однако их применение ограничено из-за низкой эффек-

тивности удаления, экологических и медицинских проблем, связанных с наличием остаточного металла в супернатанте и образованием токсичного осадка [18]. Поэтому постоянно ведется поиск экологичных и экономичных альтернативных коагулянтов.

В последние годы использование полиэлектролитов в качестве флокулянтов стало распространенной практикой благодаря их эффективности в обработке коллоидных суспензий посредством мостикового механизма [17]. Флокуляция мелких коллоидных частиц с помощью полиэлектролитов, таких как полиакриламид (ПАА), может происходить по различным механизмам, включая адсорбцию и связывание полимера, нейтрализацию заряда, образование комплекса частица-поверхность и флокуляцию с обеднением, либо комбинацию этих механизмов [6, 21–24]. Для дестабилизации и разделения стабильной коллоидной суспензии буровых растворов чаще всего используют катионный полиакриламид (КПАА). Процесс дестабилизации с помощью КПАА осуществляется за счет адсорбции катионных полимерных цепей благодаря образованию водородных связей между поверхностью частиц и первичными амидными функциональными группами полимера. Таким образом, нейтрализация заряда становится основным механизмом, при котором КПАА локально изменяет заряд поверхности частиц [17]. Основная характеристика КПАА, ответственная за его функцию как дестабилизирующего агента, определяется наличием четвертичной аммониевой соли, несущей положительный заряд. Аналогичное справедливо и для дешевого низкомолекулярного флокулянта/коагулянта – хлорида алюминия ($AlCl_3$). Стоит также отметить, что свои флокулирующие свойства $AlCl_3$ проявляет лишь в значительно высоких концентрациях по отношению к глинистым суспензиям. В связи с этим его чаще используют в качестве загустителя и стабилизатора (свойство коагулянта) в индивидуальном виде или в составе смеси с неорганическими и высокомолекулярными реагентами [25–26]. Однако важно отметить, что потенциальная опасность указанных реагентов определяется содержанием мономеров, остатков исходных галогенпроизводных углеводородов, используемых при их синтезе, и других примесей. Поэтому при их применении требуются дополнительные стадии очистки. В связи с этим поиск более простых (с синтетической точки зрения), подходящих, эффективных и

экологически безопасных альтернатив традиционным коагулянтам/флокулянтам является актуальной задачей.

С этой точки зрения перспективными являются аминоэфирные полимеры, преимуществом которых является биоразлагаемость и нетоксичность. Данный класс соединений нашел широкое применение при производстве биологически активных веществ (БАВ) [27], полиуретанов [28–30], катализаторов и модификаторов [31], эмульгаторов обратных эмульсий [32–33], смягчителей тканей [34], а также в сфере микроэлектроники [35–40]. Однако их применение для очистки сточных вод, в частности, буровых растворов, ранее не рассматривалось.

В связи с этим целью данной работы заключалась в оценке флокулирующего действия новых реагентов, представляющих собой низкомолекулярные полимеры на основе солей аминоэфиров, на глинистые суспензии, а также подборе их оптимальной концентрации, обеспечивающей максимальную скорость седиментации.

2. Экспериментальная часть

В работе использовались следующее сырье и реактивы:

1) Бентонитовая глина с размером частиц в диапазоне 5–75 мкм.

2) Флокулянты/коагулянты в виде низкомолекулярных полимеров на основе гидрохлоридов (АЭ-1) и гидробромидов (АЭ-2) аминоэфиров, которые были синтезированы на кафедре органической химии Воронежского государственного университета с применением реагентов марки ХЧ. Структура соединений доказана комплексом физико-химических методов, таких как:

– ЯМР 1H (спектры зарегистрированы на приборе Bruker DRX-500 (500.13 МГц) в $DMCO-d_6$ и внутренним стандартом Me_4Si);

– ВЭЖХ-МС (спектры записаны на хроматографе Agilent Infinity 1260 с МС интерфейсом Agilent 6230 TOF LC/MS. Условия разделения: подвижная фаза $MeCN/H_2O + 0.1\% FA$ (муравьиная кислота), элюирование градиентное, колонка – Poroshell 120 EC-C18 (4.6×50 мм, 2.7 мкм), термостат 23–28 °С, скорость потока 0.3–0.4 мл/мин. Ионизация – электроспрей (капилляр –3.5 кВ; фрагментор +191 В; OctRF +66 В – положительная полярность);

– Для исследования седиментационной устойчивости пользовались комбинированной методикой, основанной на работах Шкопа А. А.

[41] и Аверкиной Е. В. [42], которая состояла из следующих этапов:

1. **Приготовление бентонитовой суспензии (БС).** В колбу на 250 мл помещали 100 мл дистиллированной воды и стабилизатор глины (ChCl), концентрация которого составляла 0.2 % (об.). В полученный раствор вносили 1.7 г бентонитовой глины, колбу плотно закрывали пробкой и перемешивали на вибростоліке ВБ 1.1 (2 частоты вибрации 3000, 6000 мин⁻¹, регулятор амплитуды колебаний, вибрационная дуга, рабочий стол 185×135 мм) для равномерного распределения глины в объеме жидкости за счет диспергирования агломератов. Полученную смесь оставляли для набухания частиц глины на 24 часа. После выдержки колбу тщательно взбалтывали для получения устойчивой БС.

2. **Оценка скорости осаждения.** Полученную БС переносили в мерный цилиндр объемом 100 мл (диаметром 30 мм и высотой 230 мм) и добавляли определенное количество (0.1–0.6 % (об.)) раствора испытуемого реагента (АЭ-1 или АЭ-2) с различной концентрацией 40, 50, 60, 70 % (масс.). Диапазон концентраций реагентов был выбран на основе анализа имеющегося рынка близких по химическому строению флокулянтов/коагулянтов. После ввода порции реагента содержимое цилиндра перемешивали десятикратным медленным его опрокидыванием. Определяли промежуток времени, в течение которого граница раздела между осветленным слоем жидкости, предположительно не содержащим частиц глины, и уплотненным слоем суспензии проходит путь, соответствующий зоне свободного осаждения частиц. По полученным экспериментальным данным рассчитывали скорость осаждения флокул (V , мм/мин) ко времени прохождения флокулами этого пути. Первичные результаты эксперимента графически представляли собой точки в координатах «скорость оседания флокул V – количество введенного раствора-реагента N ». Каждая точка являлась усредненным значением результатов трех-четырёх опытов. Относительное отклонение экспериментальных данных от среднего значения не превышало 4.5 %.

Для оценки качества флокуляции БС (механической прочности агрегатов) после завершения осаждения флокул и измерения скорости осаждения V_1 повторно перемешивали образец механической мешалкой со скоростью 600 об/мин в течение 40 с в химическом стакане. Затем переносили содержимое обратно в мер-

ный цилиндр и определяли скорость осаждения взвешенных частиц в пробе (V_2 , мм/мин).

3) После каждого измерения скорости седиментации отбирали пробы для **контроля за размером образующихся частиц**. Для качественной оценки размеров формирующихся агломератов использовали микроскоп «Биомед-6», снабженный цифровой фотокамерой, при увеличении в 40 раз. Микроскоп оснащен объективом ахроматического типа 40×0.65, галогеновым осветителем с плавной регулировкой яркости.

4) **Измерения вязкости** испытуемых суспензий было произведено на вибровязкозиметре SV-100A компании A&D. Принцип действия прибора основан на зависимости мощности, которая затрачивается на возбуждения вибрации двух тонких сенсорных пластинок с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм, от произведения динамической вязкости на плотность суспензии (ν). Измерения проводились при постоянной температуре 25 °С количеством не менее трех повторений. Стандартизация и калибровка прибора производилась по дистиллированной воде перед каждым новым измерением.

Для определения плотности БС и получаемых систем применяли пикнометрический метод. Полученные значения являлись усредненными результатами трех измерений, выполненных при постоянной температуре 25 °С.

5) **Определение кислотности среды** выполняли при помощи рН-метра «Иономер И-160 МИ». Рабочие условия применения прибора соответствуют значениям для приборов группы 2 по ГОСТ 22261-94. Прибор соответствует ТУ 4215-053-89650280-2009. Измерения проводились при постоянной температуре 25 °С, количеством не менее 3 повторений.

3. Результаты и обсуждение

С целью подбора флокулянта/коагулянта для БС с наилучшими флокулирующими показателями эксперименты осуществлялись в два этапа.

Первый этап заключался в сравнении скоростей седиментации в свободных условиях образцов БС, содержащих добавки реагентов АЭ-1 и АЭ-2.

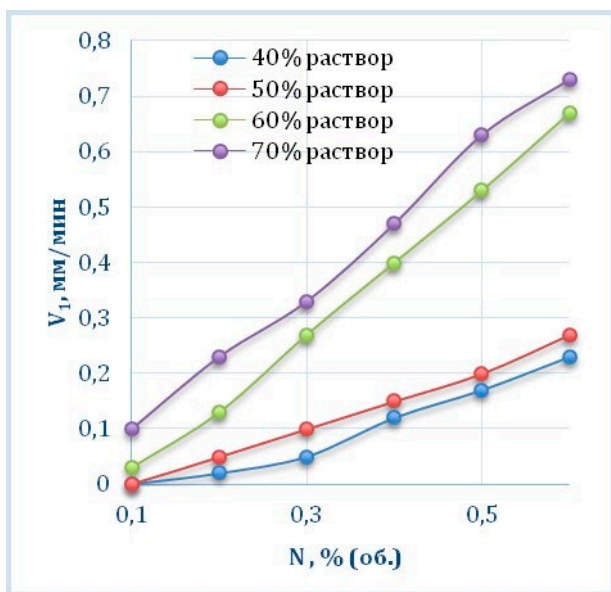
Второй этап экспериментов включал механическое воздействие на получаемые системы, имитирующее движение сфлокулированной суспензии от аппарата сгущения (отстойник) до аппарата обезвоживания (центрифуга или фильтр-пресс). Остаточная скорость осаждения V_2 после механического воздействия

характеризовала способность БС к седиментации, определяемую размером образовавшихся агрегатов, и, следовательно, прочность исходных флокул. Выявление оптимальной концентрации добавок производилось на основании построенной графической зависимости по аналогии с первым этапом.

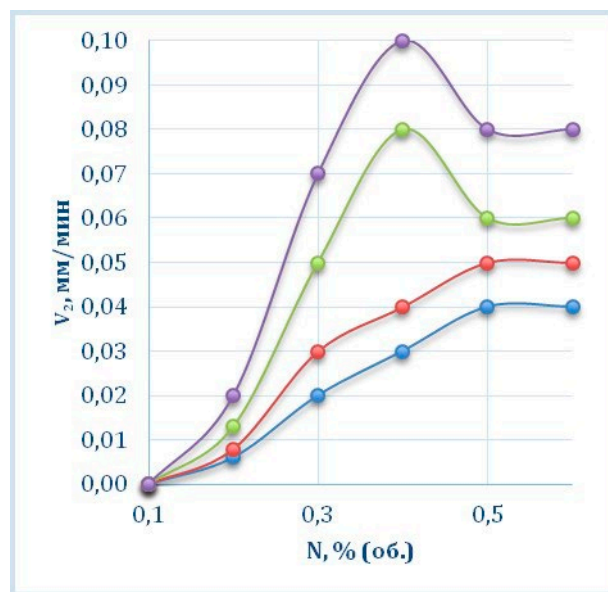
В процессе каждого испытания проводилась визуальная оценка структуры, стабильности, чистоты фильтрата БС, а также отделения воды. Помимо этого, анализировались вязкость, плот-

ность суспензии и pH дисперсионной среды, размер образующихся агрегатов.

Согласно данным, полученным при измерении скорости седиментации до механического воздействия (рис. 1а и 2а), добавки АЭ-1 и АЭ-2 обладают флокулирующим действием, вызывая протекание коагуляционно-седиментационных процессов. Максимальная скорость седиментации наблюдается при использовании 70 % (масс.) водного раствора флокулирующего агента в количестве 0.6 % (об.) и составляет

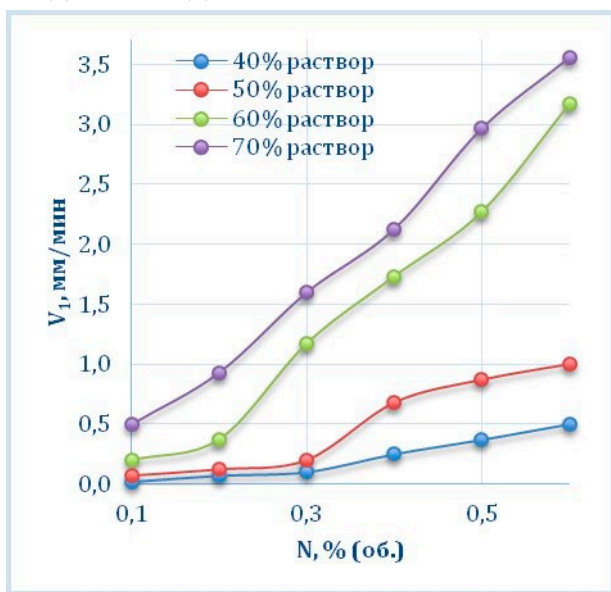


а

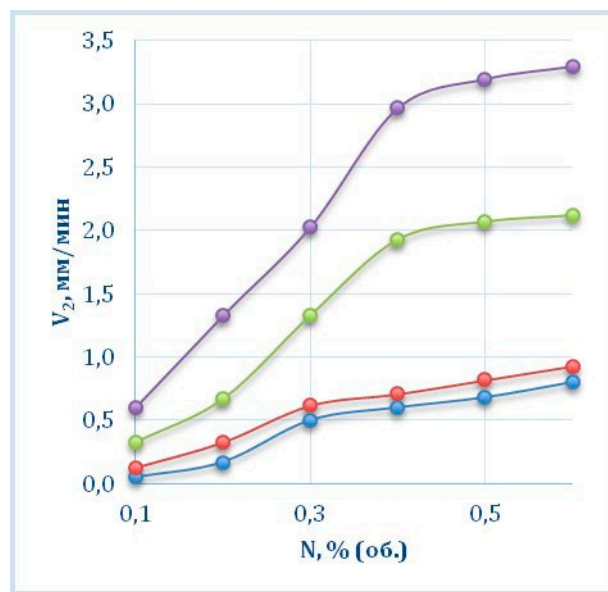


б

Рис. 1. Зависимость скорости осадения флокул (V) от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-1 до (а) и после (б) механического воздействия



а



б

Рис. 2. Зависимость скорости осадения флокул (V) от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-2 до (а) и после (б) механического воздействия

для АЭ-1 0.73 мм/мин, а для АЭ-2 3.56 мм/мин. При визуальной оценке отмечается образование агломератов для обеих добавок, но при введении АЭ-2 в БС практически сразу образуются гораздо более крупные агрегаты, а надосадочный слой становится прозрачным. С течением времени образующиеся флоккулы практически полностью оседают на дно мерного цилиндра. То есть реагент АЭ-2 при равных условиях в большей степени нарушает агрегативную и седиментационную устойчивость БС и, следовательно, обладает более выраженным флокулирующим действием, приводящим к ускорению седиментации. При введении АЭ-1 образование агломератов сопровождается загущением глинистой суспензии, при этом высота осветленного слоя после загущения уплотненного слоя суспензии практически не изменяется в течение нескольких дней. Вероятно, причиной загущения является структурообразование в уплотненном слое суспензии, в основе которого также лежат коагуляционно-флокуляционные процессы с участием вводимого реагента. Очевидно, что механизм этих процессов при введении исследуемых добавок несколько различается.

Практический интерес представляет изменение скорости осаждения сфлокулированной глины после механического воздействия на суспензию (рис. 1б и 2б), которое позволяет оценить прочность агрегатов, образовавшихся на первом этапе исследований. Остаточная скорость седиментации образцов БС, содержащих АЭ-1, значительно, практически на порядок, снижается (рис. 1). Нарушается практически линейная зависимость скорости осаждения от количества введенного реагента, что свидетельствует о переходе седиментации из свободных условий в стесненные. Разрушенные флоккулы визуально приобретают бесформенный вид. В отличие от первого этапа испытаний осветленная жидкость после повторной седиментации суспензии становится мутной, к этому приводит увеличение дисперсности системы, подвергшейся механическому воздействию, и появление коллоидных частиц, устойчивых к седиментации в силу своего небольшого размера.

Механическое воздействие на сфлокулированный образец БС, содержащий реагент АЭ-2, практически не приводит к изменению скорости повторного осаждения агломератов. Только при высоких концентрациях АЭ-2 скорость седиментации перестает зависеть от количества введенного реагента, что может быть связано с перехо-

дом процесса седиментации в уплотненном слое в стесненные условия. Следует отметить, что для всех БС с введенным АЭ-2 жидкость над уплотненным слоем остается прозрачной вне зависимости от механического воздействия.

Обнаруженное различие в протекании седиментационных процессов в БС при введении реагентов АЭ-1 и АЭ-2 до и после механического воздействия подтверждает предположения о различном механизме коагуляционно-флокуляционных процессов с участием данных добавок.

В дополнение к наблюдаемым закономерностям макроскопических процессов осаждения частиц, была проведена оценка размерных характеристик агломератов БС с помощью оптической микроскопии. На снимках, полученных с 40-кратным увеличением (рис. 3, 4) видно, что введение реагентов АЭ-1 и АЭ-2 в БС вызывает протекание процесса коагуляции, то есть слипания частиц глины с образованием агломератов (снимки Ф1). При использовании добавки АЭ-1 наблюдается структура с более равномерным распределением агломератов и включением воды в структурную сетку (рис. 3). Вероятно, введение добавки АЭ-1 приводит к образованию коагуляционной структуры с непрочными контактами через прослойки дисперсионной среды. Такие контакты легко разрушаются при механическом воздействии, что и показал снимок Ф2 (рис. 3). Наблюдаемый ранее загущающий эффект и некоторая седиментационная устойчивость уплотненного слоя суспензии возможны при закреплении молекул АЭ-1 на одной частице и формированию структурированных полиэлектролитных слоев аминоэфира в С1-форме.

При использовании в качестве флокулирующего агента добавки АЭ-2 происходит образование более крупных и прочных агрегатов, не разрушающихся при механическом воздействии (рис. 4). Скорее всего, при использовании АЭ-2 происходит образование некоторого количества фазовых контактов в результате снижения ионно-электростатического фактора устойчивости, обеспечиваемого отрицательным поверхностным зарядом частиц глины. Скоагулировавшие частицы могут также связываться за счет «мостичного» закрепления с помощью введенного реагента АЭ-2, а дисперсионная среда будет находиться в свободном состоянии в пространстве между агломератами.

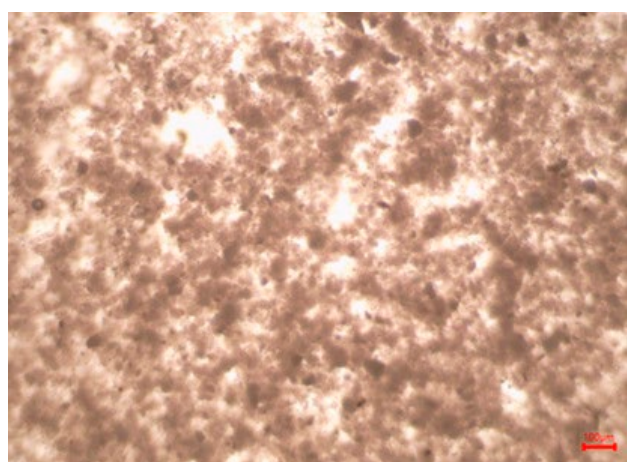
Вискозиметрические исследования подтвердили наблюдаемое визуально увеличение вязкости при увеличении концентрации АЭ-1 (рис. 5а)



а



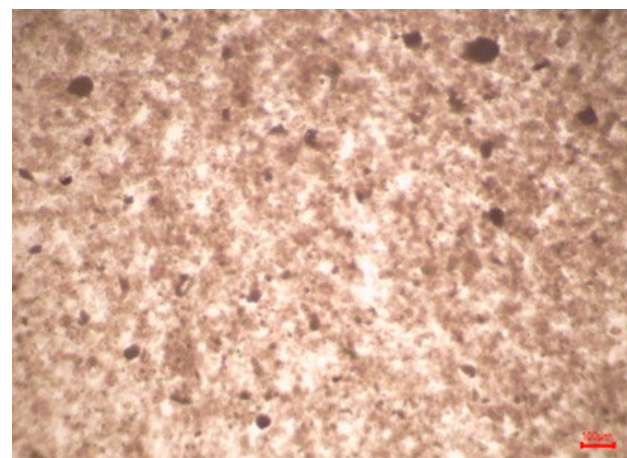
а



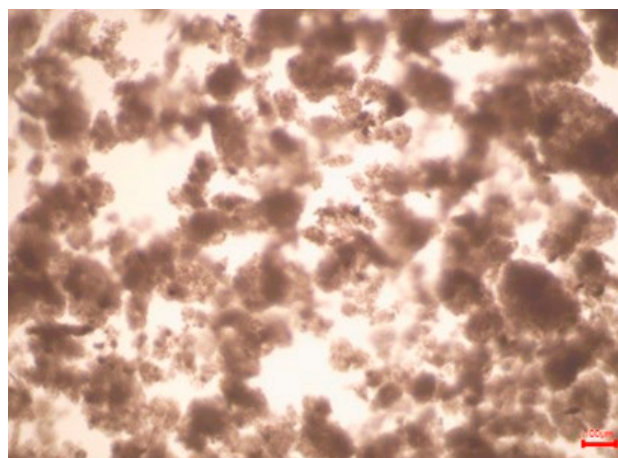
б



б



в



в

Рис. 3. Вид БС без добавки (а), до (б) и после (в) механического воздействия при введении 40 % (масс.) раствора реагента АЭ-1 количестве 0.1 % (об.)

и снижение вязкости при увеличении концентрации АЭ-2 в БС (рис. 5б), связанное с формированием различных структур при протекании коагуляционно-флокуляционных процессов с участием исследуемых реагентов. Очевидно, что

Рис. 4. Вид БС без добавки (а), до (б) и после (в) механического воздействия при введении 60 % (масс.) раствора реагента АЭ-2 в количестве 0.4 % (об.)

определяющее влияние на эти процессы оказывают адсорбционные слои полиэлектролитов на основе гидрохлоридов (АЭ-1) и гидробромидов (АЭ-2) аминоэфиров, в которых Cl^- и Br^- выполняют роль противоионов двойного электриче-

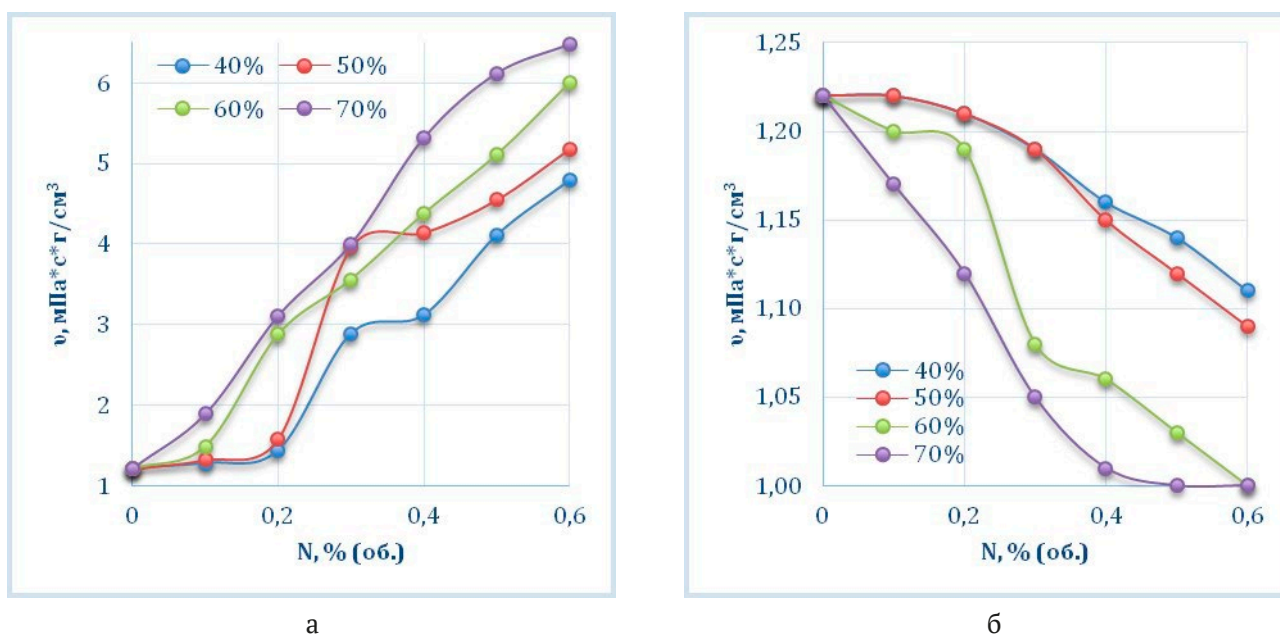


Рис. 5. Зависимость вязкости (ν) от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-1 (а) и АЭ-2 (б)

ского слоя. Br^- обладает большим ионным радиусом по сравнению с Cl^- , меньшей степенью гидратации и более высокой адсорбционной способностью, и, следовательно, преимущественно будет находиться в плотной адсорбционной части двойного электрического слоя. Это приведет к уменьшению ξ -потенциала и, как следствие, снижению агрегативной устойчивости БС в результате образования достаточно прочных агрегатов – флокул. Поэтому олигомеры бромидов аминокэфиров (реагент АЭ-2) обладают ярко выраженными флокулирующими свойствами и могут быть использованы в качестве флокулянтов БС.

Cl^- -ион гидрохлоридов аминокэфиров (АЭ-1), обладающий большей подвижностью, участвует в основном в формировании диффузной части двойного электрического слоя, обеспечивая достаточно высокое значение ξ -потенциала, и поэтому будет выполнять роль стабилизатора и загустителя суспензии. Анизометричные (пластинчатые) частицы глины при введении АЭ-1 смогут взаимодействовать своими выступающими частями через прослойки воды, образуя непрочные коагуляционные контакты, легко разрушающиеся в результате механического воздействия. Формирование коагуляционной структуры (сетки), а также участие в этом процессе молекул воды (ее связывание), приводит к загущению суспензии и повышению ее седиментационной устойчивости. Способность АЭ-1 выполнять функцию загустителя может быть исполь-

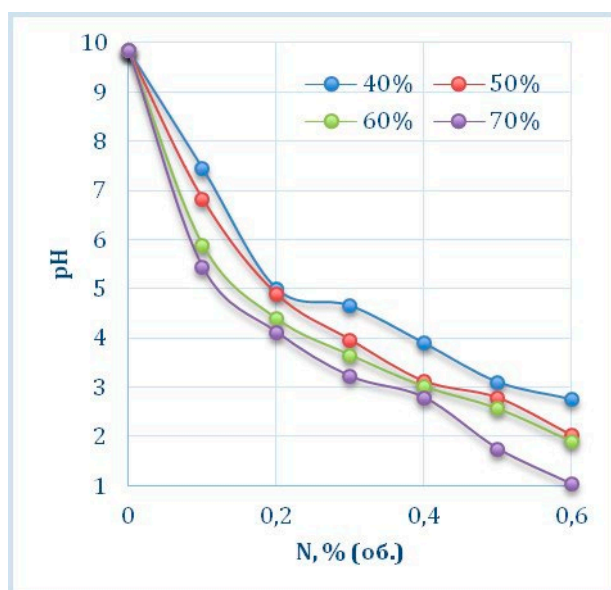
зована при приготовлении буровых растворов для укрепления стенок скважины при бурении.

Использование АЭ-1 может быть ограничено гидролизом солей аминокэфиров. Например, увеличение концентрации АЭ-1 в БС приводит к значительному снижению pH дисперсионной среды (рис. 6а). Данный параметр ограничивает использование АЭ-1, и оптимальными в качестве загустителей БС являются 40–50 % (масс.) водные растворы, вводимые в количествах, не превышающих 0.1 % (об.). Для АЭ-2 также наблюдается снижение pH, однако оно находится в допустимых пределах (рис. 6б).

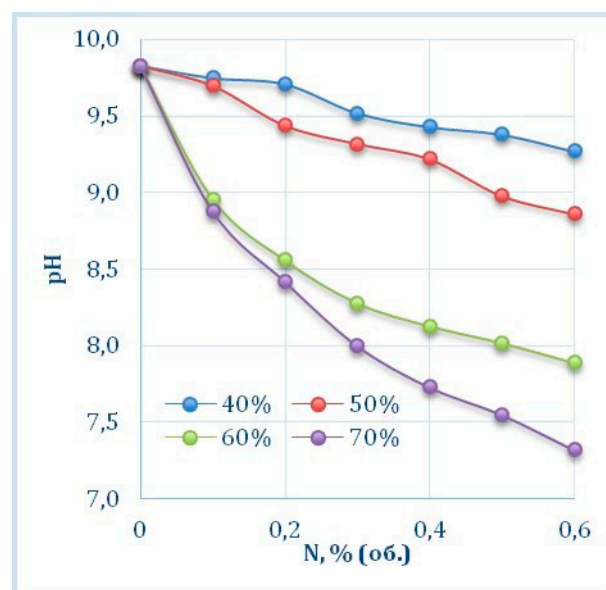
Стоит также отметить, что независимо от наблюдаемых явлений, вязкости системы и pH плотность БС была неизменной и составляла 1.023 г/см^3 . Изменение физико-химических параметров после механического воздействия на БС было не существенным (в пределах 10^{-3}).

4. Выводы

В результате проведенного исследования показано, что полученные нами соли аминокэфиров могут быть эффективно использованы в процессах обработки водно-глиняных суспензий. При этом природа используемого аниона оказывает существенное влияние на коагулирующую способность эфиров: хлориды аминокэфиров АЭ-1 могут быть использованы в виде 40–50 % (масс.) водных растворов, вводимых в количествах, не превышающих 0.1 % (об.) для сгущения глиняных суспензий. В тоже время водные растворы



а



б

Рис. 6. Зависимость pH БС от количества (N) вводимого раствора реагента АЭ-1 (а) и АЭ-2 (б)

бромидов аминоэфиров АЭ-2 вводимые в бентонитовые суспензии в количестве 0,1–0,4 % (об.) независимо от концентрации способствуют улучшенной седиментации. На основании этого можно заключить, что полученные результаты позволяют рекомендовать использовать АЭ-1 в качестве загустителя при приготовлении буровых растворов для укрепления стенок скважины при бурении, АЭ-2 – для флокуляции бентонитовых суспензий при нефтедобыче. При этом обе добавки характеризуются низким расходом, что делает их экономически привлекательными для практического использования.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Abu-Jdayil B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International Journal of Mineral Processing*. 2011;98(3-4): 208–213. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.01.001>
2. Karnland O. *Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository*. Stockholm: Clay

Technology AB; Technical Report, SKB-TR-10-60, 2010. 25 p.

3. Duman O., Tunç S. Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous Mesoporous Materials*. 2009;117(1-2): 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.007>

4. Tchobanoglous G., Burton F. L., Stensel H. D. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill Education, Boston; 2003. 1819 p.

5. Shaikh S. M. R., Nasser M. S., Hussein I. A., Benamor A. Investigation of the effect of polyelectrolyte structure and type on the electrokinetics and flocculation behavior of bentonite dispersions. *Chemical Engineering Journal*. 2017;311: 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.098>

6. Zhang B., Su H., Gu X., X. Huang. Wang H. Effect of structure and charge of polysaccharide flocculants on their flocculation performance for bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013;436: 443–449. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.07.017>

7. Carlson L. *Bentonite Mineralogy*. Working Report. POSIVA OY, Finland. 2004. 189 p.

8. Karimi L., Salem A. The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011;17(1): 90–95. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.12.002>

9. Nasser M. S., Twaiq F. A., Onaizi S. A. Effect of polyelectrolytes on the degree of flocculation of papermaking suspensions. *Separation and Purification Technology*. 2013;103: 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.024>

10. Yousefi S. A., Nasser M. S., Hussein I. A., Benamor A., El-Naas M. H. Influence of polyelectrolyte structure and type on the degree of flocculation and rheological behavior of industrial MBR sludge. *Separation and Purification Technology*, 2020;233: 116001. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116001>
11. Chatterjee T., Chatterjee S., Woo S. H. Enhanced coagulation of bentonite particles in water by a modified chitosan biopolymer. *Chemical Engineering Journal*. 2009;148(2-3): 414–419. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.016>
12. Ghernaout D., Ghernaout B., Boucherit A. Effect of pH on electrocoagulation of bentonite suspensions in batch using iron electrodes. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2008;29(9): 1272–1275. <https://doi.org/10.1080/01932690701857483>
13. Hilal N., Ogunbiyi O. O., Al-Abri M. Neural network modeling for separation of bentonite in tubular ceramic membranes. *Desalination*. 2008;228(1-3): 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.006>
14. Ju S., Weber M. E., Mujumdar A. S. Electroosmotic dewatering of bentonite suspensions. *Separations Technology*. 1991;1(4): 214–221. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(91\)80016-s](https://doi.org/10.1016/0956-9618(91)80016-s)
15. Mahmoud A., Fernandez A., Chituchi T. M., Arlabosse P. Thermally assisted mechanical dewatering (TAMD) of suspensions of fine particles: Analysis of the influence of the operating conditions using the response surface methodology. *Chemosphere*. 2008;72(11): 1765–1773. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.075>
16. Shaikh S. M. R., Nasser M. S., Magzoub M., Benamor A., Hussein I. A., El-Naas M. H., Qiblawey H. Effect of electrolytes on electrokinetics and flocculation behavior of bentonite-polyacrylamide dispersions. *Applied Clay Science*. 2018;158: 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.017>
17. Shaikh S. M. R., Nasser M. S., Hussein I., Benamor A., Onaizi S. A., Qiblawey H. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*. 2017;187: 137–161. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.050>
18. Lee C. S., Robinson J., Chong M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014;92(6): 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
19. Lin J. L., Huang C., Chin C. J. M., Pan J. R. Coagulation dynamics of fractal flocs induced by enmeshment and electrostatic patch mechanisms. *Water Research*. 2008;42(17): 4457–4466. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.043>
20. Barbot E., Dussouillez P., Bottero J. Y., Moulin P. Coagulation of bentonite suspension by polyelectrolytes or ferric chloride: Floc breakage and reformation. *Chemical Engineering Journal*. 2010;156(1): 83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.001>
21. Daifa M., Shmoeli E., Domb A. J. Enhanced flocculation activity of polyacrylamide-based flocculant for purification of industrial wastewater. *Polymers for Advanced Technologies*. 2019;30: 2636–2646. <https://doi.org/10.1002/pat.4730>
22. Ma J., Shi J., Ding L., ... Fu K. Removal of emulsified oil from water using hydrophobic modified cationic polyacrylamide flocculants synthesized from low-pressure UV initiation. *Separation and Purification Technology*. 2018;197: 407–417. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.036>
23. Liu T., Ding E., Xue F. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017;103: 1107–1112. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.098>
24. Nasser M. S., James A. E. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology*. 2006;52: 241–252. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.04.005>
25. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep eutectic solvents (DESS) and their 186 applications. *Chemical Reviews*. 2014;114(21): 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
26. Zhang Q., De Oliveira Vigier K., Royer S., Jérôme R. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(21): 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
27. Шомуродов А. И., Махсумов А. Г., Исмаилов Б. М., Обидов Ш. Б. Синтез N-диэтанолоилоамино-(бутин-2-ил)-сорбината и его физико-химические свойства. *Universum: химия и биология: электронный научный журнал*. 2021;6(84): 20–24. <https://doi.org/10.32743/UniChem.2021.84.6.11856>
28. Давлетбаева И. М., Дулмаев С. Э., Сазонов О. О., Гумеров А. М., Давлетбаев Р. С., Валиуллин Л. Р., Ибрагимов Р. Г. Полиуретаны на основе модифицированных аминоэфиров борной кислоты. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2020;62(4): 295–305. <https://doi.org/10.31857/S2308113920040038>
29. Низамов А. А., Мясников Г. В., Давлетбаев Р. С., ... Давлетбаева И. М. Полиуретановые гелевые электролиты на основе модифицированных фталевым ангидридом аминоэфиров орто-фосфорной кислоты. *Вестник технологического университета*. 2022;25(8): 121–125. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_8_121
30. Сазонов О. О., Закиров И. Н., Давлетбаев Р. С., Коробкина А. А., Сидорова М. И., Давлет-

баева И. М. Термочувствительные паропроницаемые полиуретаны на основе аминокэфиров ортофосфорной кислоты. *Вестник технологического университета*. 2021;22(1): 37–40. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44548999>

31. Давлетбаев Р. С., Емелина О. Ю., Давлетбаева И. М., Гумеров А. М. Комплексы аминокэфиров борной кислоты в качестве модификаторов полидиметилсилоксанов. *Вестник Казанского технологического университета*. 2012;10: 120–122. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17788724>

32. Токунов В. И., Хейфец И. Б. *Гидрофобно-эмульсионные буровые растворы*. М.: Недра. 1983. 167 с.

33. *Drilling.completion and workover fluids: справочник по буровым растворам*. Нефтегазовые технологии. 2008;11 (Приложение). 63 с.

34. Кейз Р. О., Тоуни К. Дж., Джефверт Д. Л. *Кватернизованные сложные эфиры МДЭА, обладающие большим содержанием сложного моноэфира в смесях с кватернизованными сложными эфирами ТЭА*. Патент РФ: № 2006100036/04. Оpubл. 27.06.2006, бюл. № 18. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2006100036A/ru>

35. Кузнецова Н. А., Чальцева Т. В., Норкина Р. Н., ... Королева Н. А. *Негативный фоторезист для «взрывной» фотолитографии*. Патент РФ: № 2017103195. Оpubл. 22.03.2018, бюл. № 9. Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2648048C1/ru>

36. Lemaire P. C., Oldham C. J., Parsons G. N. Rapid visible color change and physical swelling during water exposure in triethanolamine-metalcone films formed by molecular layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2016;34(1): 01A134. <https://doi.org/10.1116/1.4937222>

37. Dutta S., Karak N. Synthesis. Characterization of poly(urethane amide) resins from nahar seed oil for surface coating applications. *Progress in Organic Coatings*. 2005;53(2): 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.02.003>

38. Ashraf S. M., Ahmad S., Riaz U. Development of novel conducting composites of linseed-oil-based poly(urethane amide) with nanostructured poly(1-naphthylamine). *Polymer International*. 2007;56(9): 1173–1181. <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2265>

38. Yadav S., Zafar F., Hasnat A., Ahmad S. Poly(urethane fatty amide) resin from linseed oil — a renewable resource. *Progress in Organic Coatings*. 2009;64(1): 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.006>

39. Lee C. S., Ooi T. L., Chuah C. H., Ahmad S. Rigid polyurethane foam production from palm oil-based epoxidized diethanolamides. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 2007;84: 1161–1167. <https://doi.org/10.1007/s11746-007-1150-5>

40. Palanisamy A., Rao. B. S., Mehazabeen S. Diethanolamides of castor oil as polyols for the development of water-blown polyurethane foam. *Journal of Polymers and the Environment*. 2011;19: 698–705. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0316-2>

41. Шкоп А. А., Цейтлин М. А., Шестопапов А. В. Исследование путей интенсификации процесса обезвоживания полидисперсных суспензий. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016;6(10 (84)): 35–40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.86085>

42. Аверкина Е. В., Шакирова Э. В., Бутакова Л. А. Влияние реагентов-флокулянтов на параметры глинистых суспензий. *Науки о Земле и недропользование*. 2020;43(2): 230–241. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2020-43-2-230-241>

Информация об авторах

Вандышев Дмитрий Юрьевич, к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8606-458X>
francy_2007@mail.ru

Слепцова Ольга Валентиновна, к. х. н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-7467-275X>
slepts@gmail.com

Газин Владислав Юрьевич, магистр 2 г/о кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-4000-6638>
gazin2000@gmail.com

Малютин Станислав Александрович, к. т. н., генеральный директор АО «Петрохим» (Белгород. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-0572-8545>
malyutin@petrohim.ru

Малкин Наум Романович, главный технолог АО «Петрохим» (Белгород. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-9744-3044>
n.malkin@petrohim.ru

Шихалиев Хидмет Сафарович, д. х. н., профессор, заведующий кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж. Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>
shikh1961@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 07.03.2023; принята к публикации 15.04.2023; опубликована онлайн 25.09.2023.