

УДК 622.246

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ  
КАК ОСНОВЫ БУРОВЫХ РЕАГЕНТОВ**

**REACTION ABILITY OF THE SULFITE LIQUORS AS  
A BASIS FOR OBTAINING THE DRILLING COMPONENTS**

**Тептерева Г. А., Куляшова И. Н., Асфандиаров Л. Х., Конесев Г. В.,  
Бадикова А. Д., Четвертнева И. А.**

**ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», г. Уфа, Российская Федерация**

**ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,  
г. Уфа, Российская Федерация**

**ОП "Сервисный Центр СБМ", г. Уфа, Российская Федерация**

**G. A. Tepтереva, I. N. Kulyashova, L. H. Asfandiarov, G. V. Konesev,  
A. D. Badikova, I. A. Chetvertneva**

**FSBEI HPE "Ufa State Petroleum Technological University", Ufa,  
the Russian Federation**

**FSBEI HPE "Bashkir State University", Ufa, the Russian Federation**

**LLC "Service Center SBM", Separate Division, Ufa,  
the Russian Federation**

**e-mail: teptereva.tga@yandex.ru**

**Аннотация.** Проведен сравнительный анализ свойств сульфитных щелоков (лигносульфонатов технических), получаемых путем сульфирования лигнина древесины в относительно кислой и нейтральной средах. В ходе исследования электрохимическим методом получена зависимость окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) растворов лигносульфонатов от величины рН и проведен сравнительный анализ значений ОВП в зависимости от способа получения сульфитных

щелоков. Установлено значительное отличие величин электропроводности растворов щелоков, различных способов получения. Методом кондуктометрического титрования в водно-органической среде проведено дифференцированное определение кислых функциональных групп в составе структурной единицы лигносульфоната - фенилпропанового звена и установлено повышенное содержание серосодержащих групп для щелока, получаемого нейтральным способом сульфирования лигнина. Кроме того, исследована комплексообразующая способность щелоков нейтрально-сульфитного и сульфитного способов получения методом потенциометрического титрования. Получены кривые потенциометрического титрования растворов щелоков солями поливалентных катионов (железа II и железа III). Данные исследований позволили провести сравнительную оценку реакционной способности и возможности использования полимерной матрицы лигносульфоната щелоков в качестве основы для получения химических реагентов, используемых в буровой технологии. Установлено, что буровые реагенты на основе щелоков нейтрально-сульфитного способа варки имеют ряд преимуществ, поскольку их получение основано на модификации матрицы лигносульфоната менее дорогостоящими реагентами-модификаторами. Указанное, в совокупности с относительно невысокой стоимостью (почти в два раза ниже стоимости сульфитных щелоков), низкой вспенивающей способностью и устойчивостью к воздействию высоких забойных температур позволяет оценить щелока нейтрально-сульфитного способа варки как перспективное сырье для производства буровых реагентов.

**Abstract.** The comparative analysis of the sulfite liquor properties (technical lingsulfonатов), obtained by wood lignin sulfonation in relatively acidic and neutral environments, was conducted. During the research by electrochemical method there was obtained the dependence between redox potentials of lingsulfonатов solutions and pH value, and there was conducted the comparative analysis of redox potentials values depending on the method for

producing sulfite liquor. There was significant distinction among liquor solutions conductivity values of different methods for producing. Differentiated determination of acidic functional groups of the structural units of lignosulfonate-fenipropanovogo link was conducted by the conductometric titration method, and there was the significant sulfogroups excess in the liquors obtained by the neutral sulphite method of wood lignin boiling. Moreover, the complexing ability of neutral sulphite and sulphite liquors for producing was researched by the potentiometric titration method. As a result, there were obtained potentiometric titration liquors solutions curves by salts of polyvalent cations (Fe II and Fe III). These studies have been allowed a comparative evaluation of reactivity and an opportunity of lingosulfonatov liquors polymeric matrix application as bases for producing of chemical reagents used in drilling technology. It was found that the drilling reagents on bases of liquors by the neutral and sulphite boiling method have several advantages since their obtaining base on the modification of lingosulfonatov matrix by less expensive reagents modifiers. The above mentioned studies in conjunction with relatively low cost, low foaming power and high resistance to high temperature were allowed to recommend the liquors of the neutral and sulphite boiling method as the perspective raw material for the drilling reagents production.

**Ключевые слова:** сульфитные щелока, фосфоновые группы, потенциометрическое титрование, комплексные соединения, реагенты-понижители вязкости буровых промывочных жидкостей.

**Key words:** sulfite liquor, phosphonic group, potentiometric titration, complex compounds, reagents, viscosity reducers drilling fluids.

Сульфитные щелока (лигносульфонаты технические) являются побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности и получаются при различных способах варки и сульфирования лигнина древесины. Лигнин представляет собой растительный полимер,

мономерным звеном которого является фенилпропановая единица (ФПЕ). Лигнин нерастворим в воде, поэтому перевод его в растворимое состояние возможен путем реакций сульфирования, осуществляемых в процессе переработки древесины [10,13,14,16,22,25].

Расщепление лигнина происходит в результате различных способов варок древесины: сульфитной, бисульфитной, нейтрально-сульфитной. Во всех случаях основным сульфирующим агентом является ион  $\text{HSO}_3^-$ .

Сульфитный процесс варки в течение долгого времени являлся преобладающим, поскольку обеспечивал не только высокий выход целлюлозы из древесины, но и относительную дешевизну технологической цепочки.

В настоящее время происходят существенные изменения в структуре требований к продукции целлюлозно-бумажной промышленности: новые виды искусственных волокон требуют особой химической чистоты и реакционной способности исходной целлюлозы. При этом, запасы ели и пихты для химической переработки, в большинстве промышленно развитых стран сокращаются и преобладающими становятся ресурсы сосны и лиственной древесины. В этой связи, разработаны новые методы сульфитной варки. Сегодня преимущество отдается нейтрально-сульфитному методу, отличительными особенностями которого являются интенсификация процесса сульфитной варки, увеличение мощности производства, повышение выхода и качественных показателей вырабатываемой целлюлозы при снижении ее себестоимости, а также расширение диапазона перерабатываемых пород древесины. Компонентный состав сульфитных щелоков, получаемых при различных вариантах сульфитной варки хвойных и лиственных пород древесины, приведен в таблице 1.

Таблица 1. Групповой состав органических веществ сульфитных щелоков, %

Компоненты	Варианты варок					
	Сульфитная		Бисульфитная		Нейтрально-сульфитная	
	Древесина различных пород					
	хвойных	листвен.	хвойных	листвен.	-	листвен.
Лигносульфонаты	60-55	37-30	66-65	55-56		49-45
Углеводы (по РВ)	28-32	38-42	17-16	19-17		12
Органические кислоты	11-13	23-26	16-18	24-25		36-38
Экстрактивные вещества и другие компоненты	1	2	1	2		3

Как видно по данным таблицы 1, нейтрально-сульфитный щелок содержит в своем составе от 45 до 49% лигносульфонатов и их солей, 12-14% полисахаридов, 3% экстрактивных веществ (таннидов), 36-38% органических кислот.

Поскольку большинство целлюлозно-бумажных комбинатов переходит на нейтрально-сульфитный способ варки, актуальным является вопрос сравнительной оценки химического состава и реакционной активности щелоков. К тому же, значительно повышаются требования нормативных документов на содержание загрязнений в сточных водах и газовых выбросах, что в совокупности с необходимостью переработки низкосортного древесного сырья, требует совершенствования технологий и их соответствия современным экологическим требованиям.

Одним из перспективных направлений применения щелоков является нефтедобыча, где они используются в качестве сырья для получения буровых химических реагентов [5,9,10,24]. Химические реагенты широко используются в практике строительства и эксплуатации скважин для придания технологическим растворам необходимых целевых свойств. Известно, например, что в процессе бурения идет обогащение промывочного раствора твердой фазой - мелкодисперсными частицами выбуренной породы, повышается минерализация за счет пластовых вод и

вследствие проходки интервалов галита, ангидритов, гипсов, происходит также увеличение забойных температур и давлений в связи с ростом глубин бурения. Все это вызывает изменение структурно-механических, фильтрационных, реологических и других показателей промывочного раствора. Обработка химическими реагентами позволяет обеспечить заданные показатели свойств и стабилизировать на необходимом уровне устойчивость раствора [5,10,19,23,24].

Данные (таблица 1) показывают, что изменение способа сульфирования лигнина приводит к вариативности состава сульфитных щелоков. Это способно оказывать влияние и на характеристики качества буровых реагентов, получаемых на их основе.

Целью исследования, в этой связи, являлось изучение влияния способа варки лигнина на окислительно-восстановительную и комплексообразующую способность сульфитных щелоков применительно к использованию получаемых комплексных соединений в качестве реагентов для буровой технологии.

Сравнительная характеристика щелоков, полученных нейтрально-сульфитным и сульфитным способами варки, представлена в таблице 2.

Данные таблицы 2 показывают, что состав примесей водного сульфитно-нейтрального щелока, в основном, представлен лигносульфонатами (до 49,58%, в пересчете на сухое вещество), органическими веществами до 60,37%, золой до 42,81%. Важным для реакций комплексообразования представляется повышенное содержание серы, кислот и углеводов (пентоз) в нейтрально-сульфитных щелоках, по сравнению с сульфитными щелоками. Кроме того, значение имеют и танины (экстрактивные вещества).

Таблица 2. Усредненный состав нейтрально-сульфитного и сульфитного щелоков

Показатель	Содержание, % масс.		
	Нейтрально-сульфитный щелок		Сульфитный щелок
	г/дм <sup>3</sup>	В пересчете на сухое вещество, %	
Сухие вещества	71,87	100	100
Органические вещества	43,39	60,37	79,57
Лигносulfонаты	35,63	49,58	55
Зола	30,77	42,81	20
Сульфатная зола	39,29	54,67	-
Редуцирующие вещества: до инверсии	5,29	7,36	-
после инверсии	12,55	17,46	28
Пентозы (после инверсии)	7,76	10,79	20,6
Лигнин	12,76	17,75	-
Сера в органических соединениях	1,85	2,58	-
Летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту	6,64	9,21	3,15
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,2	1,42	2,06
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15,07	20,97	2,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,63	5,05	1,2
CH <sub>3</sub> COONa	9,77	12,18	-

Следует отметить, что лигносульфонаты нейтрально-сульфитного щелока характеризуются невысокой молекулярной массой (порядка 4300-7500 г/моль). К тому же, большое влияние на состав щелоков оказывает порода перерабатываемой древесины. Так, например, лигносульфонаты лиственных пород и хвойных пород отличаются по показателю таннидности [9,10,18]. Как известно, таннидность отражает содержание OH-фенольных групп, а поскольку сульфирование увеличивает количество OH-фенольных групп в составе фенилпропановой единицы за счет групп метоксильных (-OCH<sub>3</sub>), то создаются условия для появления соединений пирокатехинового и пирогаллолового типа. Это, в свою очередь, способствует увеличению общего количества кислых функциональных групп в составе фенилпропанового звена лигносульфоната и оказывает влияние на его окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). К тому

же, с увеличением числа кислых групп, в т.ч. и ОН-фенольных, растет восстановительная способность, а также способность к реакциям замещения протона [3,4,12,15,19,21]. Встраивание электрофила (катиона) в матрицу сульфитного щелока по ОН-фенольным группам приводит к модификации полимерной матрицы путем образования комплексных соединений. Протон ( $H^+$ ), попадая в раствор, снижает показатель рН раствора. На этом явлении основан принцип потенциометрического титрования, по характеру кривых которого можно судить о комплексообразующей способности вещества.

Сравнительная характеристика кривых потенциометрического титрования позволяет не только проанализировать комплексообразующую способность щелоков, но и оценить влияние способа варки на образование комплексных соединений, которые, в практике нефтедобычи используются в качестве химических реагентов.

При этом необходимо учитывать, что в зависимости от рН сульфитного щелока, окислительно-восстановительные процессы в матрице полимера идут по-разному: в относительно кислой среде сульфитного щелока (рН 4) могут проходить реакции окисления железа II до железа III. Электродвижущая сила окислительно-восстановительной реакции, рассчитанная по уравнению Нернста с учетом потенциала лигносульфоната [1,2,4,15], имеет значение, равное -0,111 В, что совпадает с результатами электрохимического определения окислительно-восстановительного потенциала, графически представленными зависимостью ОВП-рН для нейтрально-сульфитного (рисунок 1) и сульфитного щелоков (рисунок 2). Испытания проводились в электрохимической ячейке со стеклянным индикаторным и хлоридсеребряным электродом сравнения для растворов сульфитных щелоков концентрации  $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М.



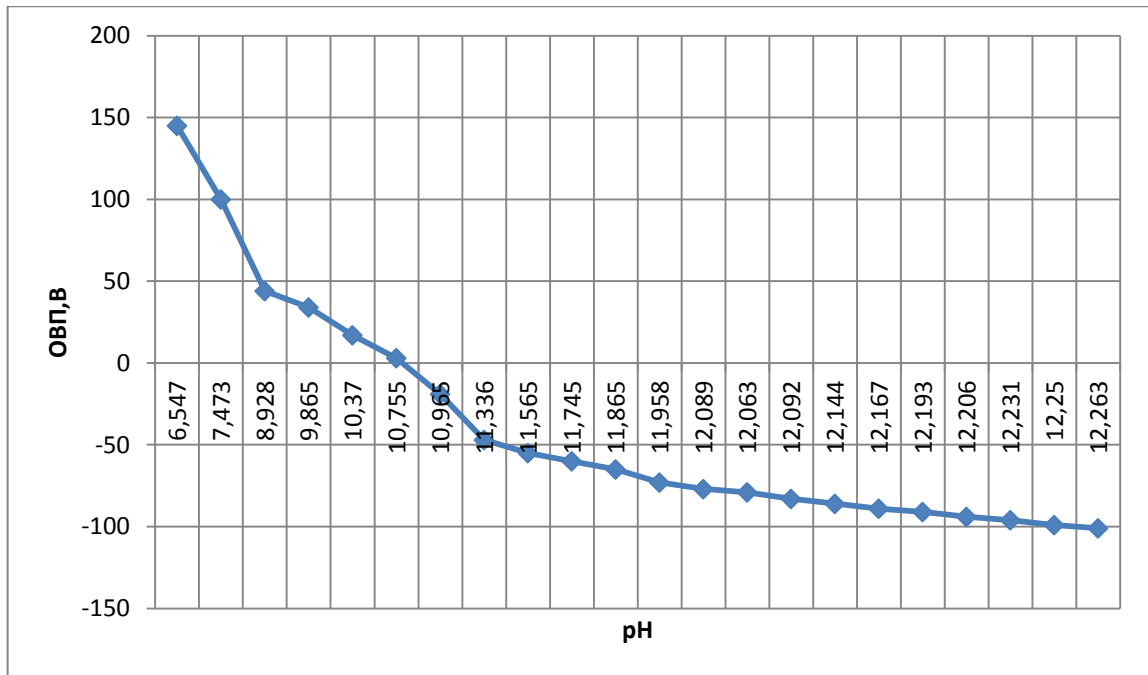


Рисунок 1. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) нейтрально-сульфитного щелока от рН

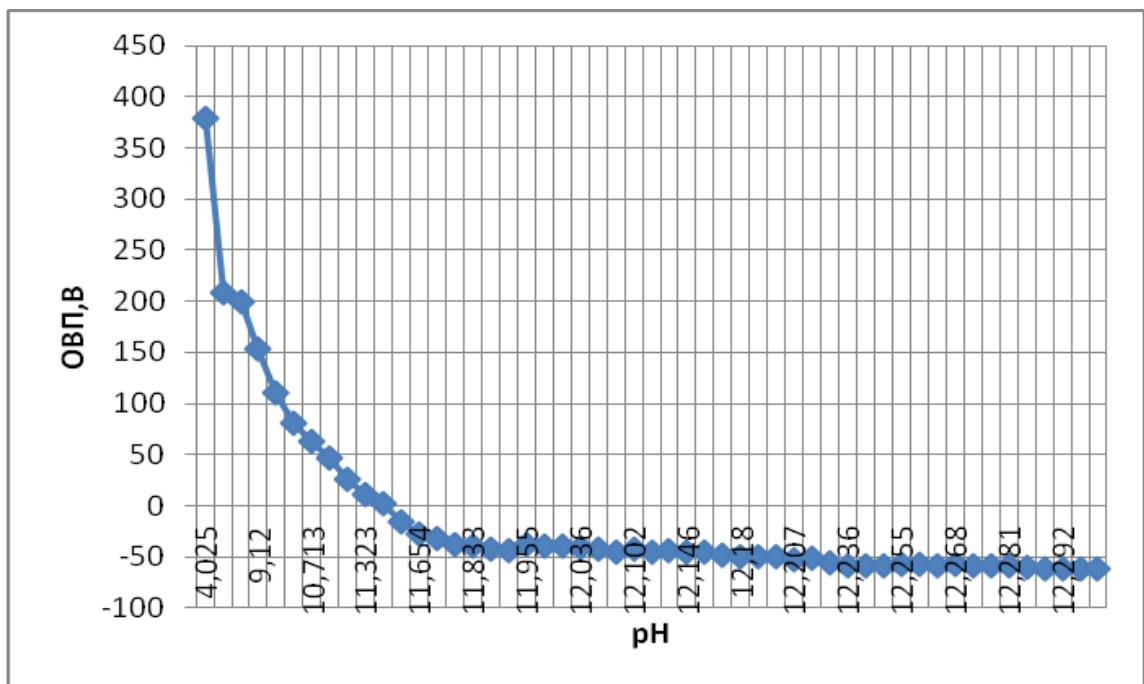


Рисунок 2. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) сульфитного щелока от рН

Данные рисунков 1,2 показывают, что ОВП нейтрально-сульфитного щелока ( $\text{pH} = 6,547$ ) составляет  $-0,102$  В, что свидетельствует о его низкой окислительной способности, по сравнению с щелоком сульфитной варки, где  $\text{pH} = 4,025$ , а ОВП составляет  $-0,52$  В.

Как установлено ранее, повышенная восстановительная способность нейтрального щелока обуславливается высоким содержанием кислых функциональных групп в составе фенилпропановой единицы лигносульфоната: сульфогрупп ( $-\text{OSO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ), карбонильных ( $-\text{C=O}$ ),  $\text{OH}$ -фенольных [3,4,7,8]. Дифференцированный групповой состав был определен методом кондуктометрического титрования по методике: навеску пробы, взятую с точностью до 0,0001 г, растворили в водно-органической среде (изопропиловый спирт-вода), 100 мл полученного раствора ( $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М), титровали водно-органическим раствором гидроксида лития ( $C = 5 \cdot 10^{-2}$  М) в электрохимической ячейке со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения в условиях термостатирования. Полученные дифференциальные кривые кондуктометрического титрования показаны на рисунках 3,4.

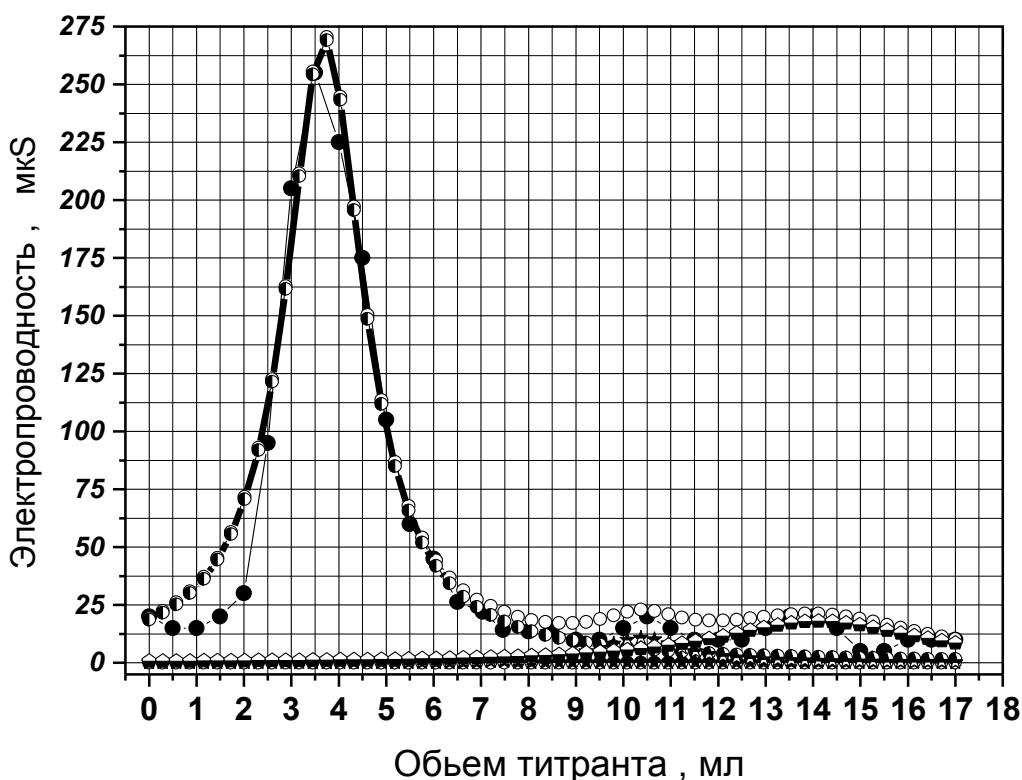


Рисунок 3. Зависимость электропроводности раствора нейтрально-сульфитного щелока от объема титранта

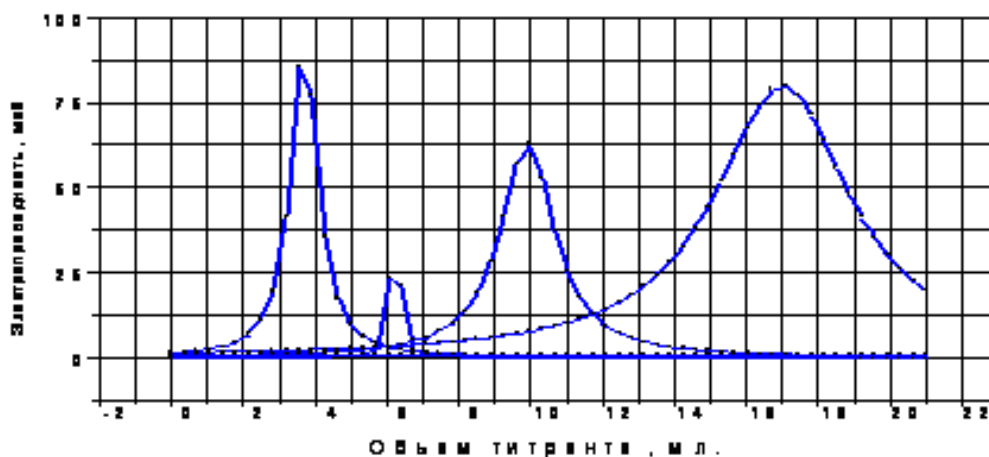


Рисунок 4. Зависимость электропроводности раствора сульфитного щелока от объема титранта

Сравнительный анализ данных рисунков 3,4 показывает, что электропроводность для нейтрально-сульфитного и сульфитного щелоков значительно отличаются и составляют 260 и 90 мкS соответственно.

По рисунку 3 видно дифференцированное расположение кислых функциональных групп в составе фенилпропанового звена лигносульфоната нейтрально-сульфитного щелока. Для определения качественного состава функциональных групп, проведено титрование щелочным раствором в водно-органической среде. Известно, что при титровании раствором щелочи, первыми титруются группы с наибольшей кислотностью и далее — по убыванию константы кислотности  $pK$ : сульфогруппы, карбоксильные, карбонильные и ОН-фенольные [3,4,7,8,]. Процентное соотношение групп по рисунку 3 может быть представлено как 87:4:4:5. По данным рисунка 4, соотношение кислых групп иное и составляет в процентном соотношении 30:10:20:40.

Таким образом, содержание серосодержащих групп, представленных составом  $-OSO_2H$ ,  $-SO_3H$ , в нейтральных щелоках почти в 2,5-3 раза превосходит содержание серосодержащих групп в щелоках сульфитной варки.

Это согласуется с данными таблицы 2 по содержанию органической серы (% масс.) для нейтральных и сульфитных щелоков.

Повышенное содержание кислых функциональных групп, как известно, свидетельствует о сравнительно высокой восстановительной способности системы [2,4,12,15,19], что, в свою очередь, подтверждается данными расчета э.д.с. системы (окислительно-восстановительного потенциала, равного - 0,102 В для щелока с рН = 6 и - 0,52 В для щелока с рН = 4).

Отсюда видно, что при отрицательном значении ОВП (э.д.с.) системы, окислительно-восстановительные реакции являются термодинамически невыгодными ( $\Delta G > 0$ ) и не самопроизвольными ( $E < 0$ ). Получается, что реакции комплексообразования сульфитных щелоков проходят только с катионом железа II [17,21], который, в таком случае, не подвергается окислению до железа III, в отличие от аналогичных реакций в кислой среде, где окисление железа II до железа III происходит, поскольку  $E > 0$  и равновесие реакции сдвинуто вправо. При этом необходимо учитывать, что в водных растворах лигносульфонатов гидроксиды железа не образуются, что ранее отмечено другими исследователями [16]. Наличие комплексообразования с катионом железа II подтверждается данными потенциометрического титрования растворов щелоков ( $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$  М) солями железа II и железа III (0,05 н), проведенными в электрохимической ячейке со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения (рисунки 5,6).

Кроме того, необходимо отметить, что в случае, когда равновесие реакции смещено влево, не проходят и реакции восстановления сульфат-ионов до сульфитов, следовательно, сульфат-ион, обладая большей электроотрицательностью и нуклеофильной активностью, будет вступать в реакции нуклеофильного замещения, чем способствовать выходу в раствор ОН- групп фенилпропанового звена [6,14,19].

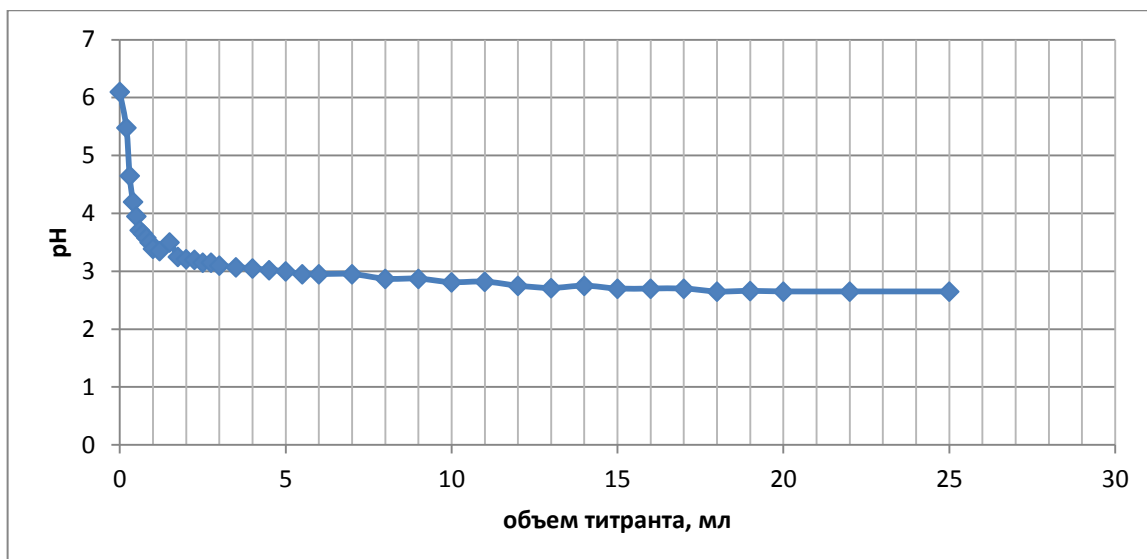


Рисунок 5. Зависимость pH раствора нейтрально-сульфитного щелока от объема титранта (соль железа II)

По данным рисунка 5 видно, что при титровании нейтрально-сульфитного щелока раствором соли железа II, кривая имеет отчетливо выраженную точку перегиба, что свидетельствует о прохождении реакции комплексообразования вследствие замещения протона кислотных функциональных групп фенилпропанового звена катионом железа. Выход протона в раствор сопровождается снижением pH, но после точки перегиба кривая титрования идет параллельно оси абсцисс, что объясняется частичным связыванием протонов гидроксильными группами.

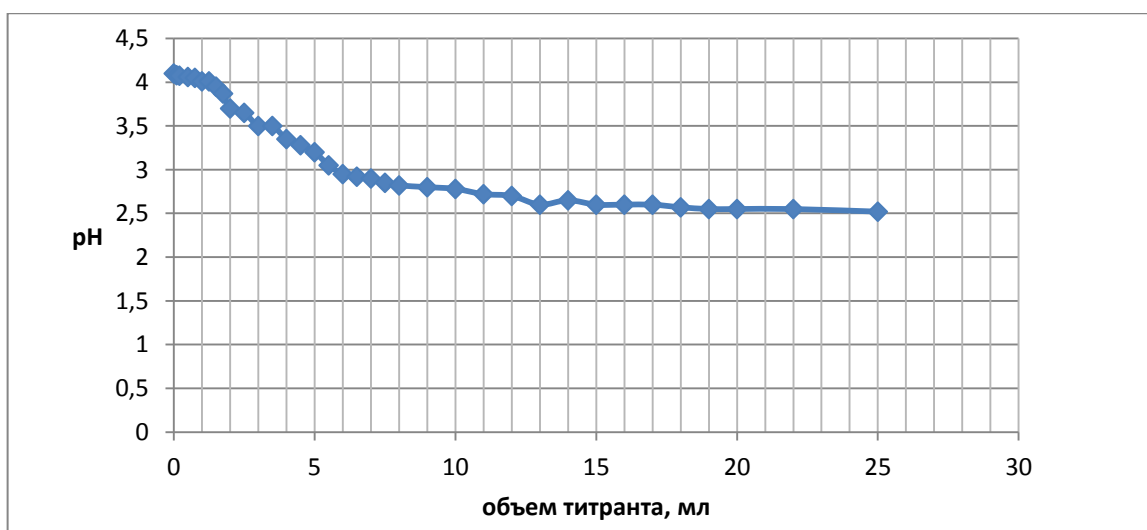


Рисунок 6. Зависимость pH раствора сульфитного щелока от объема титранта (соль железа II)

По рисунку 6 также видно наличие реакции комплексообразования и выхода протона в раствор, но кривая титрования имеет пологий характер, и точка перегиба достигается при добавлении объема титранта, кратно превышающем объем при титровании нейтрального щелока (0,8 и 5,2 мл соответственно). Указанное свидетельствует о частичном смещении равновесия реакции вправо и наличии окислительных процессов в растворе сульфитного щелока, где рН 4 – 4,3. Однако одновременно проходят конкурирующие реакции, поэтому связывание протона гидроксильными группами идет менее активно, и кривая рН продолжает снижаться.

При титровании сульфитных щелоков раствором соли железа III (рисунки 7,8) точка перегиба присутствует, как в случае сульфитного, так и нейтрально-сульфитного щелоков, но выражена более явно для последнего.

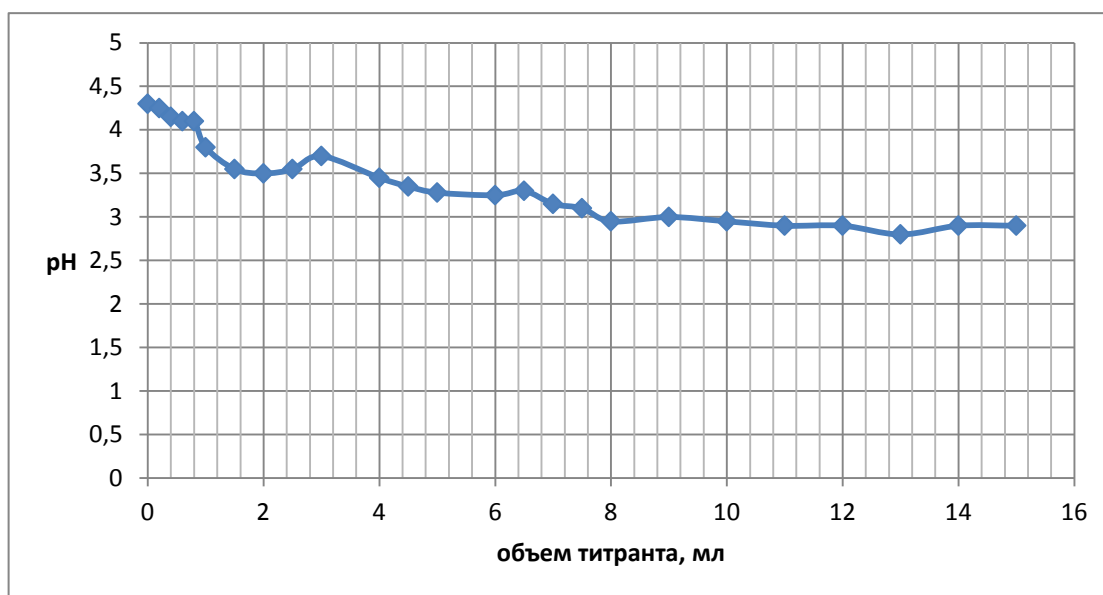


Рисунок 7. Зависимость pH раствора сульфитного щелока от объема титранта (соль железа III)

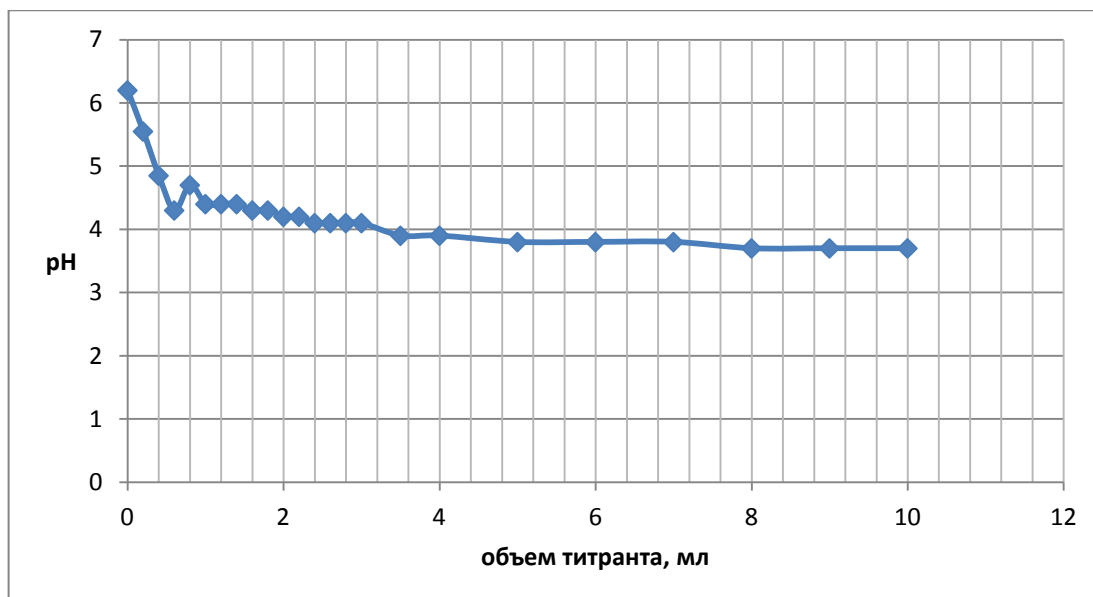


Рисунок 8. Зависимость pH раствора нейтрально-сульфитного щелока от объема титранта (соль железа III)

К тому же, по рисункам 7,8 видно, что в присутствии катиона железа III, кривая титрования имеет пологий характер, что свидетельствует о прохождении конкурирующих комплексообразующих реакций или создании неустойчивых комплексных соединений, при которых равновесие системы (горизонтальный участок кривой, параллельный оси абсцисс) устанавливается с течением времени. Причем, для нейтрально-сульфитного щелока (рисунок 8) равновесие устанавливается при добавлении объема титранта более чем вдвое, меньшего по сравнению с сульфитным щелоком (рисунок 7). Подобные результаты характеризуют систему нейтрально-сульфитного щелока как энергетически более стабильную по сравнению со щелоками сульфитного способа получения [2,15,20].

В целом, при потенциометрическом титровании растворов сульфитных щелоков солями поливалентных катионов (железом II и железом III), видно, что характер кривых с железом II коррелирует с описанием кривых потенциометрического титрования с железом III, а именно: кривые нейтрально-сульфитного щелока (рисунки 5,8) имеют ярко выраженную точку перегиба и, по сравнению с кривой сульфитного щелока,

равномерный горизонтальный участок, параллельный оси абсцисс. Это означает, что в системе нейтрально-сульфитного щелока реакции образования комплексных соединений являются доминирующими среди одновременно проходящих реакций различных типов.

Так проведенными исследованиями установлены существенные отличия в компонентном групповом составе и в количественных соотношениях компонентов для щелоков различных способов получения. Показано, что окислительная способность щелоков сульфитной варки почти в два раза превышает окислительную способность щелоков нейтральной варки. Это характеризует систему нейтральных щелоков как менее реакционно-активную, равновесие в которой устанавливается быстрее, а повышенное содержание кислых функциональных групп способствует реакциям нуклеофильного замещения с образованием комплексных соединений. Такие соединения могут использоваться в качестве буровых реагентов в нефтедобыче, придавая промысловым жидкостям необходимые технологические свойства [5,10,11]. К тому же, проведенными исследованиями установлено, что сравнительно высокий восстановительный потенциал нейтральных щелоков, способствуя реакциям нуклеофильного замещения и комплексообразования, стабилизирует матрицу лигносульфоната, частично ее инактивируя. Это приводит к необходимости ее обработки реагентами-модификаторами, поэтому технологические условия получения буровых реагентов на основе нейтрально-сульфитного и сульфитного щелоков взаимно отличны. В качестве реагентов-модификаторов были использованы фосфоновые группы в составе нитрилметилениуксусной кислоты (НТФ) и триполифосфата натрия (ТПФ). Как известно [6], фосфоновые группы взаимодействуя с углеводородными молекулами алифатического ряда, способствуют модификации их путем замещения менее электроотрицательных функциональных групп. Ранее проведенными исследованиями [19], показана способность фосфоновых групп в составе



НТФ и ТПФ к модификации и ароматических фрагментов углеводородных молекул, что позволило использовать возможности этих группы для получения буровых реагентов на основе щелоков нейтрально-сульфитного способа получения.

С учетом особенностей процесса получения, буровые реагенты на основе нейтрально-сульфитных щелоков способны обеспечивать промывочным растворам заданные технологические параметры (таблица 3).

Таблица 3. Сравнительная характеристика параметров полимерглинистых растворов на основе щелоков различных сульфитных варок

№	Параметры раствора по РД 39-2-645-81.	Значения параметров для составов полимерглинистого раствора (ПГР)											
		ФХЛС на основе сульфитного щелока			ФХЛС на основе нейтрально-сульфитного щелока			ФХЛС на основе нейтрально-сульфитного щелока, модифицированного фосфоновой кислотой (НТФ)			ФХЛС на основе нейтрально-сульфитного щелока, модифицированного полифосфатами (ТПФ)		
		Температура, °С											
		20	150	190	20	150	190	20	150	190	20	150	190
1	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,08			1,07			1,08			1,06		
2	УВ 700/500, с	26	38	58	48	48	62	26	28	32	25	26	28
3	ПФ, см <sup>3</sup> /30 мин	9,2	12	15,1	12	15	18	9	11	12	8	13	11
4	$\eta$ , мПа*с	17	18	15	18	21	26	16	23	14	18	16	15
5	$\tau_0$ , дПа	43	43	38	57	53	48	41	42	36	42	43	34
6	СНС 10с, дПа	29	29	24	29	48	29	30	29	18	29	14	10
7	СНС 10мин, дПа	33	33	29	35	33	33	32	28	67	33	24	24
8	рН	7,2	7,4	7,3	7,0	7,3	7,1	7,1	7,1	7,2	7,4	7,4	7,5

Данные таблицы 3 показывают, что использование модификаторов, в частности, фосфоновых соединений, позволяет получать реагенты на основе нейтрально-сульфитного щелока не только не уступающие, но и превосходящие по ряду параметров реагенты на основе щелока сульфитного способа варки: при высоких забойных температурах (150 и 190 °С), один из основных качественных показателей - условная вязкость

(УВ, с) реагента ФХЛС на основе щелока сульфитной варки имеет значения 38 и 58 с, в то время, как для реагента, модифицированного фосфоновыми группами на основе нейтрально-сульфитного щелока, этот показатель составляет 26 и 32 с, соответственно. К тому же реагенты, получаемые на основе нейтрально-сульфитных щелоков, обладают сравнительно низкой пенообразующей способностью, поскольку содержание омыляемых продуктов реакции в них весьма незначительно. Кроме того, необходимо учитывать существенную (в 1,5-2 раза) ценовую уступку в стоимости нейтрально-сульфитных щелоков по сравнению со щелоками сульфитного способа варки, а также значительную (более 70%) замену дорогостоящих компонентов в технологической цепочке получения бурового реагента на сравнительно дешевые реагенты-модификаторы.

## **Выводы**

1. Проведенными исследованиями показано, что вынужденный переход большинства целлюлозно-бумажных комбинатов на нейтрально-сульфитный способ делигнификации древесины приводит к изменению химического состава и реакционной способности сульфитных щелоков, которые являются побочным продуктом процесса получения целлюлозы. Указанные изменения свойств матрицы лигносульфоната (основного действующего вещества сульфитных щелоков) негативно сказываются на качестве буровых реагентов, получаемых на их основе (ФХЛС).

2. При активации матрицы путем вовлечения в технологическую цепочку процесса получения буровых реагентов фосфоновых соединений, способствующих прохождению дополнительных реакций комплексообразования, качество получаемых реагентов не только соответствует нормативным требованиям, но и по ряду показателей превосходит характеристики реагента ФХЛС на основе щелока сульфитной варки.

3. В технологической цепочке получения реагентов на основе нейтрально-сульфитного щелока, модифицированного фосфоновыми соединениями, значительно (более 70%) снижено использование токсичного бихромата натрия, что, в совокупности с низкой вспенивающей способностью, характеризует реагент как экологически менее агрессивный.

4. Установлена возможность получения качественных химических реагентов для нефтедобычи на основе щелоков нейтрально-сульфитного способа варки путем активации лигносульфонатной матрицы реагентами-модификаторами, содержащими фосфоновые группы, в частности фосфоновой кислотой (НТФ) и полифосфатами натрия (ТПФ) [19], имеющими высокие качественные показатели, выгодную ценовую политику и сравнительную экологическую безопасность.

#### **Список используемых источников**

1 Айзенштадт А.М., Богданов М.В., Боголицын К.Г. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина // Лесн. журн. 1998. № 2. С. 83-89.

2 Айзенштадт А.М. Оксрeдметрия в химии и химической технологии древесины: автореф. дис.... д-ра хим. наук. СПб., 1998. 40 с.

3 Способ изменения соотношения кислых функциональных групп в структурном звене лигносульфоната натрия / Бадикова А.Д. [и др.] // Практические аспекты нефтепромысловй химии: тез. докл. Уфа: БашНИПИнефть, 2014. С. 81-83.

4 Дифференцированное определение констант кислотности структурных фрагментов лигнина / Боголицын К.Г. [и др.] // Химия растительного сырья. 2007. № 4. С. 45-52.

5 Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар, 2004. 523 с.

- 6 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 467 с.
- 7 Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.
- 8 Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 265 с.
- 9 Кистер, Э.Г. Калиновская Е.А. Физико-химические исследования хромлигносульфонатов // Химическая обработка буровых и цементных растворов: тр. ВНИИБТ. М.: Недра, 1970. Вып. 27. С.131-143.
- 10 Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов М.: Недра, 1972. 392 с.
- 11 Исследование смазочных добавок к буровым промывочным жидкостям. / Конесев Г.В. [и др.] // История науки и техники: научн. журн. 2011. № 12. (спец. вып.) №3. С.152-156.
- 12 Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах / Под ред. Никольского Б.П., Пальчевского В.В. Душанбе: Изд-во ТГУ, 1973. Вып. 2. 153 с.
- 13 Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 714 с.
- 14 Оболенская А.В. Химия лигнина: учеб. пособие / СПб.: Лесотехническая академия. 1993. 80 с.
- 15 Пономарев В.Д. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1982. 288 с.
- 16 Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. М.: Лесная промышленность, 1981. 402 с.
- 17 Взаимодействие лигносульфоната натрия с соединениями железа в различных степенях окисления / Тептерева Г.А. [и др.] // Экологические системы и приборы. 2009. № 2. С. 50-52.

18 Влияние таннидности лигносульфоната на показатель разжижения бурового реагента/ Тептерева Г.А. [и др.] // Известия вузов, сер. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52, вып. 4. С. 69-70.

19 Исследование комплексообразующих и технологических свойств реагентов для нефтедобычи, получаемых модификацией сульфитных щелоков фосфоновыми группами/ Куляшова И.Н. [и др.] // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. 2015. № 1. С. 406-425. URL: [http://ogbus.ru/issues/1\\_2015/ogbus\\_1\\_2015\\_p\\_406-425\\_KulyashovaIN\\_ru.pdf](http://ogbus.ru/issues/1_2015/ogbus_1_2015_p_406-425_KulyashovaIN_ru.pdf)

20 Эффективный потенциал хвойных малоизмененных препаратов лигнина в водно-щелочной среде / Самылова О.А. [и др.] // Химическая переработка древесины. 2002. № 4. С. 2-8.

21 Рахимова М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: автореф. дис.... д-ра хим. наук. Душанбе. 2013. 40 с.

22 Шлегель Г. Общая микробиология. М.: Мир, 1982. 632 с.

23 Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия. 1982. 400 с.

24 Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Изд-во Летопись, 2005. 664 с.

25 Сарканен К.В. Чанг Н., Алан Г.Г. Отходы целлюлозной промышленности М.: Лесная промышленность, 1979. С. 201-264.

## References

1 Ajzenshtadt A.M., Bogdanov M.V., Bogolicyn K.G. Reakcionnaja sposobnost' model'nyh soedinenij strukturnogo zvena lignina // Lesn. zhurn. 1998. № 2. S. 83-89. [in Russian].

2 Ajzenshtadt A.M. Oksredmetrija v himii i himicheskoj tehnologii drevesiny: avtoref. dis.... d-ra him. nauk. SPb., 1998. 40 s. [in Russian].

3 Sposob izmenenija sootnoshenija kislyh funkcional'nyh grupp v strukturnom zvene lignosul'fonata natrija / Badikova A.D. [i dr.] // Prakticheskie aspekty neftepromyslovoj himii: tez. dokl. Ufa: BashNIPIneft', 2014. S. 81-83. [in Russian].

4 Differencirovannoe opredelenie konstant kislotnosti strukturnyh fragmentov lignina / Bogolicyn K.G. [i dr.] // Himija rastitel'nogo syr'ja. 2007. №4. S. 45-52. [in Russian].

5 Gavrilov, B.M. Ligno-polimernye reagenty dlja burovyh rastvorov. Krasnodar, 2004. 523 s. [in Russian].

6 Djatlova N.M., Temkina V.Ja., Popov K.I. Kompleksny i kompleksnaty metallov. M.: Himija, 1988. 467 s. [in Russian].

7 Zakis G.F., Mozhejko L.N., Telysheva G.M. Metody opredelenija funkcional'nyh grupp lignina. Riga: Zinatne, 1975. 176 s. [in Russian].

8 Zakis, G.F. Funkcional'nyj analiz ligninov i ih proizvodnyh. Riga: Zinatne, 1987. 265 s. [in Russian].

9 Kister, Je.G. Kalinovskaja E.A. Fiziko-himicheskie issledovanija hromlignosul'fonatov // V kn. Himicheskaja obrabotka burovyh i cementnyh rastvorov: tr. VNIIBT. M.: Nedra, 1970 - vyp. 27. S.131-143. [in Russian].

10 Kister Je.G. Himicheskaja obrabotka burovyh rastvorov M.: Nedra, 1972. 392 s. [in Russian].

11 Issledovanie smazochnyh dobavok k burovym promyvochnym zhidkostjam. / Konesev G.V. [i dr.] // Istorija nauki i tehniki: nauchn. zhurn. 2011. №12. (spec. vyp.) № 3. S.152-156. [in Russian].

12 Kompleksoobrazovanie v okislitel'no-vosstanovitel'nyh sistemah / Pod red. Nikol'skogo B.P., Pal'chevskogo V.V. Dushanbe: Izd-vo TGU, 1973.- vyp. 153s. [in Russian].

13 Nikitin, N.I. Himija drevesiny i celljulozy. M.: Izd-vo AN SSSR, 1962. 741 s. [in Russian].

14 Obolenskaja A.V. Himija lignina: ucheb. posobie / SPb.: Lesotehnicheskaja akademija. 1993. 80 s.

- 15 Ponomarev V.D. Analiticheskaja himija. M.:Vysshaja shkola,1982. s. [in Russian].
- 16 Sarkanen K.V., Ljudvig K.H. Ligniny: struktura, svojstva i reakcii. M.: Lesnaja promyshlennost',1981. 402 s. [in Russian].
- 17 Vzaimodejstvie lignosul'fonata natrija s soedinenijami zheleza v razlichnyh stepenjah okislenija / Teptereva G.A. [i dr.] // Jekologicheskie sistemy i pribory. 2009. № 2. S.50-52. [in Russian].
- 18 Vlianie tannidnosti lignosulfonata na pokazatel razgigenia burovogo reagenta/ Teptereva G.A. [I dr.]// Izvestia Vuzov, himja i himicheskaja texnologija. 2009. T.52, vipusk 4. S.69-70.
- 19 Issledovanie kompleksoobrazuushix i texnologicheskix svoistv reagentov dlja neftedobichi, poluchaemix modifikatciei sulfitnix shelokov fosfonovimi gruppami/ Kulyashova I.N. [i dr.]// Neftegazovoe delo: jelektron. nauch. zurn. 2015. № 1. S. 406-425.
- 20 Jeffektivnyj potencial hvojnnyh maloizmenennyh preparatov lignina v vodno-shhelochnoj srede / Samylova O.A. [i dr.] // Himicheskaja pererabotka drevesiny. 2002. №4. S. 2-8. [in Russian].
- 21 Rahimova M. Kompleksoobrazovanie ionov Fe, Co, Mn i Cu s odno-i mnogoosnovnymi organicheskimi kislotami, nejtral'nymi ligandami v vodnyh rastvorah: avtoref. dis.... d-ra him. nauk. Dushanbe. 2013. 40 s. [in Russian].
- 22 Shlegel' G. Obshhaja mikrobiologija. M.: Mir, 1982. 632 s. [in Russian].
- 23 Frolov Ju.G. Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye javlenija i dispersnye sistemy. M.: Himija.1982. 400 s. [in Russian].
- 24 Rjazanov Ja.A. Jenciklopedija po burovym rastvoram. Orenburg: Izd-vo Letopis', 2005. 664 s. [in Russian].
- 25 Sarkanen K.V. Chang N., Alan G.G. Othody celljuloznoj promyshlennosti M.: Lesnaja promyshlennost', 1979. S. 201-264. [in Russian].

## **Сведения об авторах**

### **About the authors**

Тептерева Г.А., канд. хим. наук, доцент кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

G.A. Teptereva, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Chair "Drilling Oil and Gas Wells", FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: teptereva.tga@yandex.ru

Куляшова И.Н., аспирант кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВПО БашГУ, г. Уфа, Российская Федерация

I.N. Kulyashova, Post-graduate Student of the Chair "Analytical Chemistry", FSBEI HPE "Bashkir State University", Ufa, the Russian Federation

Асфандиаров Л.Х., инженер кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

L.H. Asfandiarov, Engineer of the Chair "Drilling Oil and Gas Wells", FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Конесев Г.В., д-р техн. наук, профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

G.V. Konesev, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair "Drilling Oil and Gas Wells", FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Бадикова А.Д., д-р техн. наук, профессор кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВПО БашГУ, г. Уфа, Российская Федерация

A.D. Badikova, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair "Analytical Chemistry", FSBEI HPE "Bashkir State University", Ufa, the Russian Federation



Четвертнева И.А., канд. техн. наук, директор ОП "Сервисный Центр СБМ" г. Уфа, Российская Федерация

I.A. Chetvertneva, Candidate of Engineering Sciences, Director, LLC Service Center SBM, Separate Division, Ufa, the Russian Federation