

УДК 622.24.06

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ**

**SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERISTICS
OF LIGNOSULFONATES OF DIFFERENT WAYS OF GETTING**

Тептерева Г.А., Логинова М.Е., Конесев В.Г.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

г. Уфа, Российская Федерация

ООО «Газпром нефть НТЦ»,

г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

G.A. Tepтереva, M.E. Loginova, V.G. Konesev

Ufa State Petroleum Technological University,

Ufa, Russian Federation

Gazprom нефt Scientific and Technical Center LLC,

Saint-Petersburg, Russian Federation

e-mail: tepтереva-tga@yandex.ru

Аннотация. Статья посвящена исследованиям особенностей физико-химических свойств лигносульфонатов, являющихся основой для получения буровых реагентов в нефтедобыче. Реагенты на основе лигносульфоната используются для регулирования свойств буровых промывочных жидкостей, обеспечивая эффективность технологических процессов бурения, ремонта и строительства нефтегазовых скважин. Функцией химических реагентов на основе лигносульфоната является стабилизация параметров дисперсной системы, к которой относятся буровые промывочные жидкости.

Проблемой является снижение качественных характеристик буровых реагентов, получаемых на основе лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения. Способность лигносульфонатов снижать вязкостные и фильтрационные свойства дисперсной системы буровых растворов связана с наличием и количественным содержанием ОН-фенольных функциональных групп в составе мономерного звена лигносульфоната – фенилпропановой единицы. Проведено сравнительное исследование спектрофотометрических характеристик лигносульфонатов при длине волны 280 нм, характерной для поглощения ОН-фенольных групп. Содержание ОН-фенольных групп характеризует количественное содержание дубящих веществ, называемых таннидами, и определяет ингибирующую и стабилизирующую способность лигносульфонатных буровых реагентов.

Содержание ОН-фенольных групп, в свою очередь, зависит от породы древесного сырья и способа ее делигнификации. Спектрофотометрическим методом при сканировании образцов проб лигносульфонатов, подготовленных согласно ГОСТ 16109-2014, установлено, что в составе лигносульфонатов различных способов получения содержание ОН-фенольных функциональных групп значительно различается: в лигносульфонатах нейтрально-сульфитной варки содержание их более чем вдвое снижено по сравнению с лигносульфонатами кислого сульфитного способа получения. Результаты экспериментальных исследований позволяют сделать заключение об основных причинах снижения качества нейтральных лигносульфонатов и буровых реагентов на их основе, а также предложить перспективные направления модификации лигносульфонатной матрицы на стадии сырьевой основы. В работе группой авторов были получены и исследованы спектрофотометрические характеристики лигносульфонатов различных способов получения, а именно технический сульфитный ЛСТ и технический нейтрально-сульфитный ЛСТ.

Abstract. The article is devoted to the study of the characteristics of the physicochemical properties of lignosulfonates, which are the basis for the production of drilling agents in oil production. Reagents based on lignosulfonate are used to control the properties of drilling fluids, ensuring the effectiveness of technological processes of drilling, repair and construction of oil and gas wells. The function of chemical reagents based on lignosulfonate is to stabilize the parameters of the disperse system, which includes drilling fluids.

The problem is the reduction of quality characteristics of drilling reagents, obtained on the basis of lignosulfonates neutral sulfite method of production. The ability of lignosulfonates to reduce the viscosity and filtration properties of a dispersion system of drilling fluids is associated with the presence and quantitative content of OH-phenolic functional groups in the composition of the monomeric unit of lignosulfonate – phenylpropane unit. A comparative study of the spectrophotometric characteristics of lignosulfonates at a wavelength of 280 nm, characteristic of the absorption of OH-phenol groups, has been carried out. The content of OH-phenolic groups characterizes the quantitative content of tanning agents, called tannins, and determines the inhibiting and stabilizing ability of lignosulfonate drilling agents.

The content of OH-phenolic groups, in turn, depends on the type of wood raw material and the method of its delignification. When scanning samples of lignosulfonates prepared according to GOST 16109-2014 by a spectrophotometric method, it was established that the content of OH-phenolic functional groups differs significantly in lignosulfonates of different methods of preparation: their content in lignosulfonates of neutral sulfite cooking is more than halved compared to lignosulfonates sulfite production method. The results of experimental studies allow to make a conclusion about the main reasons for the decline in the quality of neutral lignosulfonates and drilling reagents based on them, as well as to offer promising ways of modifying the lignosulfonate matrix at the raw material stage. In this paper, a group of authors obtained and studied the spectrophotometric characteristics of lignosulfonates of various

production methods, namely technical sulfite LST and technical neutral sulfite LST.

Ключевые слова: буровые реагенты, понизители вязкости и фильтрации, лигносульфонаты, фенольные гидроксильные группы, фенилпропановая единица

Key words: drilling reagent, neutral sulfite lignosulfonate, nucleophiles, sulfite lignosulfonate, bathochromic shift

В настоящее время использование экологически безопасных буровых растворов, обладающих высокими технологическими свойствами, является экономически и технологически оправданным направлением развития реагентной базы для строительства нефтегазовых скважин [1-6]. Перспективным в этом качестве представляется использование отечественного ресурсозобновляемого сырья – побочного продукта переработки древесины – сульфитного шелока, основным действующим веществом которого является лигносульфонат. Лигносульфонаты технические являются основным веществом щелоков – побочных продуктов переработки древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. По своему происхождению лигносульфонаты технические (ЛСТ) – это природные водорастворимые сульфопроизводные лигнина, образующиеся при сульфитном способе делигнификации древесины, представляют собой натриевые соли лигносульфоновых кислот с примесью редуцирующих и минеральных веществ [1-4, 6-8].

Выход лигносульфонатов из 1 т древесины составляет примерно 300 кг.

Как товарный продукт, технический лигносульфонат впервые в российской промышленности появился в 1937 году и назывался «сульфитцеллюлозный экстракт» [4]. Рынок лигносульфонатов в России представлен тремя группами: «жидкий», «модифицированный» и «порошкообразный».

Сегодня лигносульфонаты технические (ЛСТ) выпускаются в жидком и порошкообразном видах по ТУ 2455-028-00279580-2014, варьируются по маркам и областям применения.

Основными производителями технических лигносульфонатов в России являются: ОАО «Сясьский ЦБК» (Ленинградская обл.), ПАО «Сокольский ЦБК» (Вологодская обл.), ОАО «Соликамскбумпром» (Пермский край), ОАО «Кондопога» (Республика Карелия) [3].

Получение лигносульфонатов основано на процессах делигнификации (варки) древесины на целлюлозно-бумажных комбинатах (ЦБК). Результатом варки древесного сырья, после отбора основного целлюлозного продукта, является сульфитный щелок (рисунок 1).

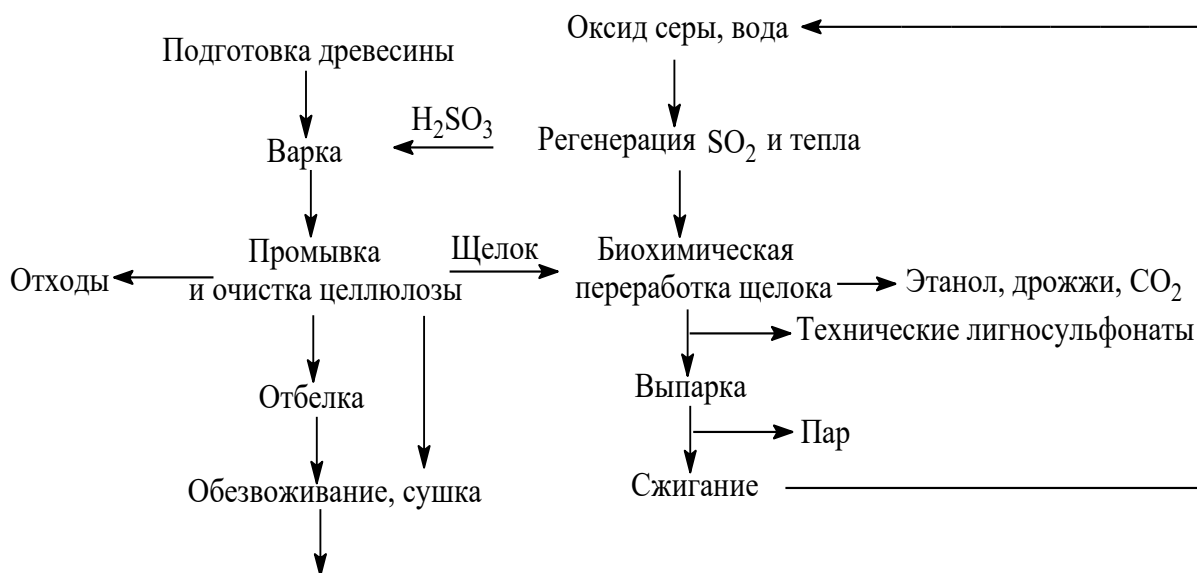


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема получения технического лигносульфоната

Лигносульфонаты выпускаются нескольких марок, что показывает разнообразие областей применимости лигносульфонатов в хозяйственных целях (таблица 1).

Таблица 1. Характеристика технических лигносульфонатов

Характеристика	Марка					
					Е	
Содержание сухих веществ, масс. %, не менее	7,0	7,0	7,0	6,0	47,0	6,0
Содержание золы в сухих, масс. %, не более	8,0	5,0	2,0	5,0	Не оговаривается	8,0
Содержание нерастворимых в воде веществ, масс. % к общей массе, не более			0,8	0,8	1,3	1,1
pH 20 % водного раствора, не менее	4,4	6,0	4,5	4,5	4,0	4,5
Плотность, кг/м ³ , не менее			240	Не оговаривается		
Содержание СаО, масс. %, не более	Не оговаривается			0,8	Не оговаривается	
Содержание редуцирующих веществ, масс. % к массе СВ, не более	Не оговаривается			12	Не оговаривается	

Примечание: А – лигносульфонаты с улучшенными связующими свойствами; Б – лигносульфонаты нейтрализованные для производства технического углерода; В – лигносульфонаты общего назначения; Д – аммонийные лигносульфонаты для дубления; Е – лигносульфонаты для цементной промышленности; Т – твердые лигносульфонаты общего назначения.

В нефтегазовой отрасли лигносульфонаты применяются как:

- компонент гелеобразующих систем;
- реагент для регулирования буровых растворов;
- повышение нефтеотдачи;
- флотореагент;
- компонент растворов в технологии укрепления буровых шахт.

Интерес к лигносульфонатам обусловлен их высокой поверхностной и комплексообразующей активностью, что позволяет использовать данные добавки в различных отраслях промышленности – нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, химической, строительной индустрии и металлургии, производстве смесей и бетона, литейном деле.

В нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей промышленности лигносульфонаты используются в качестве реагента для регулирования основных параметров буровых растворов при строительстве нефтяных и газовых скважин, а также в технологии их бурения.

В нефтегазовом деле лигносульфонаты используются в качестве основы для получения водорастворимых комплексных соединений – буровых реагентов [9-12]. Применение буровых реагентов обусловлено их способностью к стабилизации свойств дисперсных систем [3-6, 12-14]. В частности, лигносульфонатные буровые реагенты являются хорошими понизителями вязкости и фильтрации буровых промывочных жидкостей [4, 8]. Однако проблемой последнего десятилетия является существенное изменение свойств лигносульфонатной матрицы, причиной чего является переход большинства целлюлозно-бумажных предприятий на нейтральные способы варки.

Современные требования к снижению экологических рисков в технологии получения целлюлозы, а также снижение доли хвойных пород в объеме перерабатываемого древесного сырья, обусловили переход большей части ЦБК на новые нейтрально-сульфитные способы делигнификации древесины, что привело к изменению состава побочных продуктов – сульфитных щелоков: снижение содержания лигносульфоната на 10-15 %, наличие нерастворенного лигнина до 17 %, органически связанной серы, негидролизированных полисахаридов в составе гемицеллюлозы углеводной части щелока, золы – до 40 %.

Изменение способа варки (делигнификация) является вынужденной мерой, поскольку лигносульфонаты кислых сульфитных варок обладают негативным с экологических позиций свойством – способностью к вспениванию растворов. Кроме того, способность к образованию пены является отрицательным свойством для буровых растворов, снижая их плотность и дестабилизируя агрегативную устойчивость системы.

Задачей сегодняшнего дня в области получения и использования химических реагентов для обработки буровых промывочных жидкостей является преимущественное использование продуктов отечественного производства [3].

Таким образом, возникла необходимость корректирования химического состава лигносульфонатных реагентов, получаемых на ЦБК по современным технологиям делигнификации древесины, для соответствия их качественных характеристик современным требованиям к реагентам технических растворов для добычи углеводородов.

В этой связи актуальным является поиск путей модификации матрицы лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения, что возможно при условии установления причин инактивных свойств матрицы.

Для решения поставленных задач нами проведено сравнительное исследование химического состава лигносульфонатов различных способов получения спектрофотометрическим методом. В работе использовался спектрофотометр СПЕКСС-701.

Молярная масса лигносульфоната сульфитного способа получения составляет порядка 40000-50000 г/моль, лигносульфонаты нейтрально-сульфитного способа получения имеют молярную массу на порядок меньше: 4350-7500 г/моль. Объектами исследования являлись растворы лигносульфонатов концентрации $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М. Необходимым условием подготовки пробы являлось проведение гидролиза указанных растворов лигносульфонатов 0,1 М раствором гидроксида натрия до $pH = 8$. Варьированием молярных масс объясняется и различие структурной формы лигносульфоната как полимера: глобулярной – для сульфитных и линейной – для нейтральных лигносульфонатов.

В результате измерений оптической плотности указанных растворов была получена спектрофотометрическая характеристика для сульфитного лигносульфоната (рисунок 2).

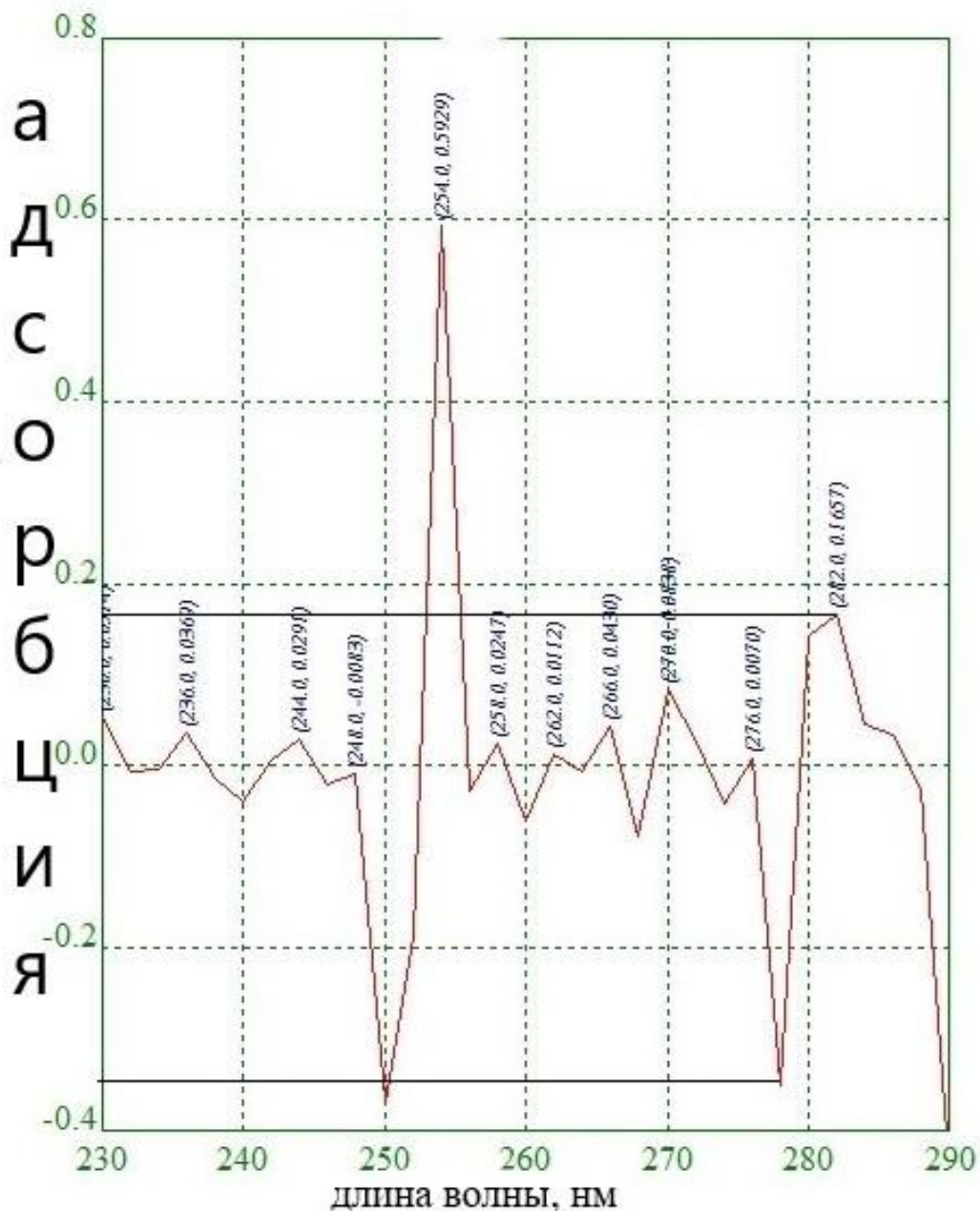


Рисунок 2. Спектрограмма для лигносульфоната сульфитного способа получения

Аналогичная характеристика была получена нами для нейтрально-сульфитного лигносульфоната (рисунок 3).

Данные полученных измерений разницы оптических плотностей при длинах волн 280 и 276 нм, характерных для лигносульфонатов, получаемых делигнификацией различных пород древесины (ΔAbs), а также расчетные данные по содержанию ОН-фенольных ФАГ (С, %) приведены в таблице 1.

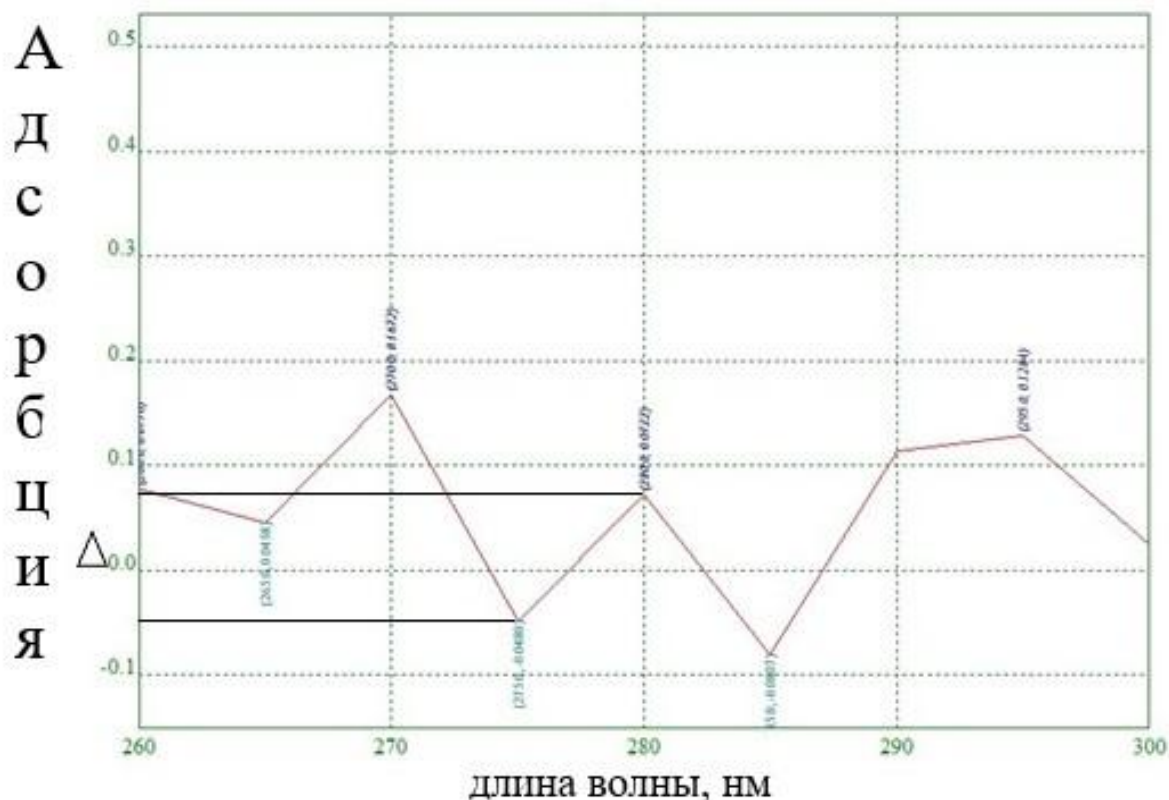


Рисунок 3. Спектрограмма для лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения

Таблица 1. Сравнительная характеристика содержания ОН-фенольных групп в лигносульфонатах различных способов получения

Наименование объекта исследования	ΔAbs	C, %
ЛСТ нейтрально сульфитного способа	0,12	0,389
ЛСТ сульфитного способа	0,51	2,515

По данным экспериментов видно, что снижение количественного содержания ОН-фенольных групп составляет почти 75 %. Указанное подтверждает, что способ делигнификации (варки) оказывает существенное влияние на технологические свойства лигносульфонатов, используемых в бурении в качестве стабилизаторов промывочных жидкостей, а также как основы для получения водорастворимых

комплексных соединений – буровых реагентов (таблица 2), что коррелирует с данными других исследователей [1-3].

Таблица 2. Технологические свойства лигносульфонатов разных способов получения

Показатель химического состава	Технический сульфитный ЛСТ	Технический нейтрально-сульфитный ЛСТ	Технологические свойства
Содержание лигносульфоната, % масс.	60	49	Разжижающая способность, термостабильность, снижение фильтрации, поверхностно-активные свойства
Содержание углеводов, % масс.	Моносахариды 8	Полисахариды 12	Растворимость, поверхностно-активные свойства
Степень сульфирования	До 1 сульфогруппы на ФПЕ	0,3 атома серы на ФПЕ	Растворимость, пенообразующая способность
Содержание нерастворимых веществ в растворе, %	0,5	10,2	Отсутствие возможности получения реагента в порошкообразном виде
рН раствора	4-5	6-7	рН реакционной среды
Молекулярная масса, а. е. м.	< 40000	4350-7500	Разжижающая способность, термостабильность, снижение фильтрации, поверхностно-активные свойства
Степень деструкции	Существенная фрагментация сетки лигнина	Отсутствует деструкция сетки лигнина	Термостабильность

В результате анализа данных таблицы 2 видно, что нейтрально-сульфитные способы делигнификации приводят к получению продукта, характеризующегося присутствием недеструктированных фрагментов лигнина, наличие которых в лигносульфонате затрудняет технологичность процесса сушки для получения его порошкообразных форм, снижает эффективность реакции комплексообразования, необходимой для обеспечения требуемых свойств промывочных жидкостей с добавками лигносульфонатных реагентов.

Одной из причин является невысокая (по сравнению в сульфитными формами варки) степень окисленности мономерного звена лигносульфоната – фенилпропановой единицы (ФПЕ). Для лигносульфонатов сульфитной варки различия по содержанию кислых функциональных групп незначительны даже при разных варочных основаниях (натриевом, кальциевом или аммонийном), в то время как лигносульфонаты нейтрально-сульфитной варки, имея вдвое меньший окислительно-восстановительный потенциал [3], возможно не содержат карбоксильных групп, являясь малоокисленными соединениями, но имеют значительно большее содержание сульфогрупп и сероорганических соединений. Поскольку для лигносульфонатов основными функциональными группами являются метоксильные, карбонильные, сульфо- и сульфоксильные группы, ОН-спиртовые, ОН-фенольные, то их соотношение, с учетом различий окислительно-восстановительной реакционной способности, будет различным.

Вывод

Таким образом, снижение качественных характеристик лигносульфонатов, связанное с переходом на нейтрально-сульфитные способы делигнификации древесины, в совокупности со снижением ассортимента древесины (уменьшением доли хвойных сортов и использовании не только лиственных, но и кустарниковых растений) обусловлено более чем в 6 раз сниженным содержанием ОН-фенольных групп в составе ФПЕ. Указанным объясняются и сниженные разжижающая, антифильтрационная, комплексообразующая и поверхностно-активная способности как самих нейтрально-сульфитных лигносульфонатов, так и буровых реагентов на их основе, что недопустимо в условиях потери стабильности параметров системы буровых промывочных жидкостей и способно привести к осложнениям и

значительным экономическим затратам, увеличивающим стоимость метра проходки при бурении и строительстве нефтегазовых скважин.

Кроме того, проведенными исследованиями показано, что регулирование свойств лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа получения необходимо вести за счет увеличения количественного содержания ОН-фенольных групп с перспективой улучшения качественных характеристик лигносульфоната, как сырьевой основы и получением, таким образом, буровых реагентов на отечественном ресурсозобновляемом сырье, одним из преимуществ которого на сегодняшний день является выгодная ценовая политика [3].

Список используемых источников

1. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И., Богданович Н.И., Соколов О.М., Кутакова Н.А., Селянина Л.И. Производство сульфитной целлюлозы. Комплексная химическая переработка древесины / Под ред. И.Н. Ковернинского. Архангельск: Изд-во Архангельского государственного технического университета, 2002.
2. Рыженков А.В. Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе // Интернет-журнал «Науковедение». 2015. Т. 7, № 6.
3. Тептерева Г.А., Конесев Г.В., Исмаков Р.А. Основы получения и применения лигносульфонатов в буровой технологии. Берлин: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 70 с.
4. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. М.: Недра, 1972. 392 с.
5. Петров Н.А., Султанов В.Г., Давыдов И.Н., Конесев В.Г. Повышение качества первичного и вторичного вскрытия продуктивных пластов. СПб.: ООО «Недра», 2007. 544 с.
6. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. Краснодар, 2004. 523 с.

7. Park L.S. A New Chrome-Free Lignosulfonate Thinner: Performance without Environmental Concerns // Society of Petroleum Engineers. 1988. URL: <https://doi.org/10.2118/16281-PA> (дата обращения: 17.05.2017).
8. Meister J.J., Patil D.R., Channell H. Synthesis, Characterization, and Testing of Lignin Graft Copolymers for Use in Drilling Mud Applications // Society of Petroleum Engineers. 1985. URL: <https://doi.org/10.2118/13559-MS> (дата обращения: 15.05.2017).
9. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 467 с.
10. Закис Г.Ф., Можейко Л.Н., Тельшева Г.М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.
11. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне, 1987. 265 с.
12. Ребиндер П.А., Шрейнер Л.А., Жигач К.Ф. Понижители твердости в бурении: Физико-химический метод облегчения механического разрушения твердых горных пород при бурении. М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1944. 200 с.
13. Лихтман В.И., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958. 64 с.
14. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3.

References

1. Koverninskiy I.N., Komarov V.I., Tretiakov S.I., Bogdanovich N.I., Sokolov O.M., Kutakova N.A., Selyanina L.I. *Proizvodstvo sulfitnoy tsellyulozy. Kompleksnaya khimicheskaya pererabotka drevesiny* [Production of Sulfite Cellulose. Complex Chemical Processing of Wood]. Arkhangelsk, Arkhangelsk State Technical University Publ, 2002. [in Russian].

2. Ryzhenkov A.V. *Khimicheskaya tekhnologiya lignina i perspektivnyye materialy na ego osnove* [Chemical Technology of Lignin and Advanced Materials on Its Basis]. *Internet-journal «Naukovedenie»*, 2015, Vol. 7, No. 6. [in Russian].
3. Teptereva G.A., Konesev G.V., Ismakov R.A. *Osnovy polucheniya i primeneniya lignosulfonatov v burovoy tekhnologii* [Fundamentals of Production and Application of Lignosulfonates in Drilling Technology]. Berlin: LAP LAMBERT Academic Publ. 2017. 70 p. [in Russian].
4. Kister E.G. *Khimicheskaya obrabotka burovyykh rastvorov* [Chemical Treatment of Drilling Fluids]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 392 p. [in Russian].
5. Petrov N.A., Sultanov V.G., Davydov I.N., Konesev V.G. *Povysheniye kachestva pervichnogo i vtorichnogo vskrytiya produktivnykh plastov* [Improving the Quality of Primary and Secondary Opening of Productive Layers]. Saint-Petersburg, Nedra Publ., 2007. 544 p. [in Russian].
6. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernyye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-Polymer Reagents for Drilling Fluids]. Krasnodar, 2004. 523 p. [in Russian].
7. Park L.S. A New Chrome-Free Lignosulfonate Thinner: Performance without Environmental Concerns. *Society of Petroleum Engineers*. 1988. Available at: <https://doi.org/10.2118/16281-PA> (accessed 17.05.2017).
8. Meister J.J., Patil D.R., Channell H. Synthesis, Characterization, and Testing of Lignin Graft Copolymers for Use in Drilling Mud Applications. *Society of Petroleum Engineers*. 1985. Available at: <https://doi.org/10.2118/13559-MS> (accessed 15.05.2017).
9. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Kompleksy i kompleksony metallov* [The Chelators and Metal Complexonate]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 467 p. [in Russian].
10. Zakis G.F., Mozheyko L.N., Telysheva G.M. *Metody opredeleniya funktsionalnykh grupp lignina* [Methods for Determining the Functional Groups of Lignin]. Riga, Zinatne Publ., 1975. 176 p. [in Russian].

11. Zakis G.F. *Funktsionalnyy analiz ligninov i ikh proizvodnykh* [Functional Analysis of Lignins and their Derivatives]. Riga, Zinatne Publ., 1987. 265 p. [in Russian].

12. Rebinder P.A., Shreyner L.A., Zhigach K.F., *Poniziteli tverdosti v bureanii: Fiziko-khimicheskiy metod oblegcheniya mekhanicheskogo razrusheniya tverdykh gornyykh porod pri bureanii* [Hardness Reducers in Drilling: a Physico-Chemical Method of Facilitating the Mechanical Destruction of Solid Rock in Drilling]. Moscow, Academy of Sciences of the USSR Publ., 1944. 200 p. [in Russian].

13. Likhtman V.I., Schukin E.D., Rebinder P.A. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika* [Physico-Chemical Mechanics]. Moscow, Knowledge Publ. 1958. 64 p. [in Russian].

14. Rebinder P.A. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur* [Physico-Chemical Mechanics of Dispersed Structures]. Moscow, Knowledge Publ., 1966, pp. 3. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

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

G.A. Teptereva, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of Oil and Gas Wells Drilling Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: teptereva-tga@yandex.ru

Логинова М.Е., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин», ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

M.E. Loginova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Assistant Professor of Oil and Gas Wells Drilling Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Конесев В.Г., канд. техн. наук, руководитель направления ООО «Газпромнефть НТЦ», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

V.G. Konesev, Candidate of Engineering Sciences, Head of Direction, Gazprom нефть Scientific and Technical Center LLC, Saint-Petersburg, Russian Federation