УДК 622.24

ПОЛУЧЕНИЕ БУРОВЫХ РЕАГЕНТОВ МОДИФИКАЦИЕЙ НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНЫХ ЩЕЛОКОВ ФОСФОНОВЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Тептерева Галина Алексеевна¹,
teptereva.tga@yandex.ru

Конесев Геннадий Васильевич¹,
Konecev burenie@mail.ru

Исмаков Рустэм Адипович¹,
Ismakovrustem@gmail.ru

Кантор Евгений Абрамович¹,
evgkantor@mail.ru

Дихтярь Татьяна Дмитриевна²,
dihttd@gmail.com

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Россия, 450000, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

² Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Октябрьском,
Россия, 452620, г. Октябрьский, ул. Девонская, 54.

Актуальность работы обусловлена задачей создания низкотоксичных, биоразлагаемых и недорогих реагентов для химической обработки буровых промывочных жидкостей на водной основе. В связи с этим рассматриваются способы повышения реакционной способности нейтрально-сульфитных щелоков, используемых в качестве основы таких реагентов.

Цель работы: исследование возможности применения фосфоновых соединений при получении реагентов на основе нейтрально-сульфитных щелоков для обработки буровых промывочных жидкостей с целью улучшения их технологических параметров

Методы исследования: инструментальные методы определения параметров буровых растворов по РД 39–00147001–773–2004 (где ρ – плотность; UV – условная вязкость; $\eta_{пл}$ – пластическая вязкость; τ_0 – динамическое напряжение сдвига; $СНС$ – статическое напряжение сдвига; $ПФ$ – показатель фильтрации; pH – показатель содержания ионов водорода) с добавками нейтрально-сульфитных щелоков, фосфоновых соединений в составе нитрилметилефосфоновой кислоты, триполифосфата натрия как при отдельном, так и совместном их вводе в состав буровых промывочных жидкостей.

Результаты. Установлено, что вовлечение фосфоновых соединений в состав реагентов на основе нейтрально-сульфитного щелока позволяет улучшать качественные характеристики технологических промывочных жидкостей, способствуя устойчивости параметров буровой системы к воздействию повышенных забойных температур и минеральной агрессии, обеспечивая высокую разжижающую способность и снижая показатель фильтрации бурового раствора. Указанные свойства буровых реагентов, модифицированных фосфоновыми соединениями, позволяют перевести низкорекреационные нейтральные щелока, используемые в качестве основы, в состав перспективного ресурсовозобновляемого отечественного сырья.

Вывод. Исследование физико-химических свойств и особенностей щелоков нейтрально-сульфитной варки показало, что они, несмотря на сниженную реакционную способность, являются весьма перспективным компонентом для получения реагентов, особенно в условиях повышенного спроса на возобновляемые сырьевые источники.

Ключевые слова:

Нейтрально-сульфитный щелок, лигносульфонат, фосфоновые соединения, делигнификация, комплексные соединения, буровые промывочные жидкости, условная вязкость, показатель фильтрации.

Введение

Феррохромлигносульфонатный реагент (ФХЛС), получаемый путем обработки лигносульфонатов сернистым железом и бихроматом натрия, используется для снижения вязкости и частично фильтрации буровых промывочных жидкостей на водной основе [1, 2 и др.]. Реагент ФХЛС характеризуется повышенной устойчивостью к термической и минеральной агрессии. Однако в его составе присутствуют высокотоксичные соединения хрома в высшей степени окисления (шестивалентный хром). К тому же реагент проявляет пенообразующую способность в вязкокопластичных технологических жидкостях, например в глинистых растворах [1, 3–6].

Современные феррохромлигносульфонатные реагенты выпускаются с уменьшенным содержанием соединений хрома, а проблемы, связанные с экологией и повышенным пенообразованием, частично снимаются введением специальных реагентов [7–10 и др.].

Все отмеченное выше характерно для буровых реагентов, основой которых являются лигносульфонаты кислых сульфитных варок.

При сульфитных методах варки древесное сырье обрабатывают сульфитными варочными растворами – водными растворами сернистой кислоты и ее солей в широком интервале pH 1–13 и температур 125–180 °С в течение 1–7 ч.

В этом случае буровой реагент получают путем модификации лигносульфоната катионами поливалентных металлов. В результате образуется комплексное водорастворимое соединение – катионами-комплексобразователями являются трехвалентные железо и хром, как результат окисления двухвалентного железа и восстановления шестивалентного хрома [1, 11]. Полученный продукт имеет весьма приемлемые свойства реагента-понижителя фильтрации и вязкости буровых промышленных жидкостей.

Однако повышение требований к безопасности реагентов ставит задачи создания низкотоксичных, биоразлагаемых [12] и недорогих реагентов для химической обработки буровых растворов. Кроме того, в связи с интенсификацией целлюлозно-бумажного производства с целью повышения выхода целлюлозы, существенно снижено содержание основного вещества щелоков – лигносульфоната, и, как следствие, уменьшено содержание фенольных гидроксильных групп в составе фенилпропанового звена, отвечающих за разжижающую способность получаемого бурового реагента и его устойчивость к воздействию высоких забойных температур и минерализованной дисперсионной среды (солевой агрессии).

К тому же при высоком уровне выхода целлюлозы делигнификация древесного сырья проводится в других технологических условиях: рН 6–9 и наличие в варочном растворе сульфитов, гидросульфитов и катионов натрия или аммония в качестве основания варки. Очевидно, способ делигнификации трансформируется из сульфитного в нейтрально-сульфитный, основной реакцией которого является сульфирование. Процесс проводится под давлением при температуре от 135 до 150 °С в течение 4–12 часов, получаемые лигносульфонаты нейтрально-сульфитного щелока имеют сравнительно невысокую молекулярную массу 4350–7500 г/моль (на порядок меньше, чем при кислых сульфитных варках) [1, 13].

Нейтрально-сульфитные лигносульфонаты являются сравнительно малоизученным сырьевым компонентом основы для получения буровых реагентов. В этой связи исследования структуры и свойств нейтрально-сульфитных щелоков и лигносульфоната в качестве ресурсозобновляемого и недорогого отечественного сырья становится весьма актуальным.

Сравнительная характеристика щелоков сульфитного и нейтрально-сульфитного способов получения приведена в табл. 1. (органическая составляющая представлена лигносульфонатами, пентозами, лигнином, серой органической).

Видно, что нейтрально-сульфитный щелок (НСЩ) характеризуется меньшим содержанием основного вещества – лигносульфоната: 35,6 г/дм³, (45 %), в отличие от 55 % в щелоках сульфитной варки. К тому же НСЩ содержит значительное количество не растворившегося лигнина, полностью отсутствующего в щелоке сульфитной варки. Зола

составляет до 42,81 %, минеральные вещества щелока представлены сульфитами и гидросульфитами, возможно, и продуктом их разложения – полисульфатами. Обнаружены следы тиосульфата и сульфата. Сера при нейтрально-сульфитной варке обычно связана с органическими соединениями.

Таблица 1. Характеристика покомпонентного состава щелоков
Table 1. Characteristics of the liquor component composition

Показатель/Indicator	Содержание продуктов Product content		
	нейтрально-сульфитный щелок neutral-sulphite lye		сульфитный щелок sulphite lye
	г/дм ³ g/dm ³	% в пересчете на сухое вещество % in terms of dry matter	
Сухие вещества Dry substances	71,87	100	100
Органические вещества Organic matter	43,39	60,37	79,57
Лигносульфонаты Lignosulfonates	35,63	45,58	55,00
Зола/Ash	30,77	42,81	20,00
Сульфатная зола Sulphated ash	39,29	54,67	–
Редуцирующие вещества Reducing substances: до инверсии/before inversion после инверсии/after inversion	5,29 12,55	7,36 17,46	– 28
Пентозы (после инверсии) Pentosis (after inversion)	7,76	10,79	20,6
Лигнин/Lignin	12,76	17,75	–
Сера в органических соединениях Sulfur in organic compounds	1,85	2,58	–
Летучие кислоты в пересчете на уксусную кислоту Volatile acids in terms of acetic acid	6,64	9,21	3,15
Na ₂ SO ₃	1,2	1,42	2,06
Na ₂ SO ₄	15,07	20,97	2,7
Na ₂ CO ₃	3,63	5,05	1,2
CH ₃ COONa	9,77	12,18	–

Все указанные примеси, в совокупности, и создают ряд проблем по направлению использования нейтрально-сульфитного щелока в производстве буровых реагентов. К тому же, если при сульфитной варке древесины около 90 мас. % лигнина становится водорастворимым, то при нейтрально-сульфитной растворимым становится только 20–30 % лигнина [14].

Лигносульфонат сульфитных варок, используемый в течение десятков лет как основа для получения буровых реагентов, значительно изменил свои физико-химические свойства с переходом большинства перерабатывающих предприятий на нейтральные способы делигнификации древесины, буровые реагенты ухудшили свои качественные характеристики: снизилась способность

к разжижению и регулированию показателя фильтрации, а также формированию устойчивых структурно-механических свойств систем буровых промывочных жидкостей. В связи со снижением доли хвойной и широколиственной древесины в составе перерабатываемого сырья, ужесточением экологических требований к технологическому процессу делигнификации древесины [13, 15, 16] и снижением содержания массовой доли лигносульфоната в получаемых щелоках возникла необходимость в новом подходе к модификации лигносульфонатов при производстве буровых реагентов.

В целом эти и другие факторы привели к изменению свойств буровых реагентов, получаемых на основе нейтрально-сульфитного щелока, которые весьма ухудшились по сравнению с реагентами сульфитной технологии (табл. 2).

Исследования реагентов на основе нейтрально-сульфитного лигносульфоната

Для исследования реагентов на основе нейтрально-сульфитного лигносульфоната в качестве основы использован глинистый раствор, приготовленный из Серпуховского глинопорошка марки ПБМВ. Термообработка реакционной смеси при температуре 40 °С проводилась в течение 3 часов. Показатели свойств глинистого раствора определялись по РД 39-00147001-773-2004 (табл. 2).

Анализ табл. 2 показал, что при температуре 20 °С 0,5 мас. % нейтрально-сульфитного лигносульфоната в глинистом растворе снижает условную вязкость на 19 % (с 64 до 52 с), не оказывая влияния на показатель фильтрации. ФХЛС, полученный на нейтрально-сульфитном лигносульфо-

нате, снижает условную вязкость на 49 %, в то время как ФХЛС на основе сульфитного лигносульфоната – на 57 %. Показатель фильтрации снижается на 22 и 44 % соответственно. Воздействие высоких температур ухудшает свойства нейтрально-сульфитного щелока. Реагент ФХЛС, полученный на основе нейтрально-сульфитного щелока, загущает глинистый раствор до условной вязкости 125 с, в то время как ФХЛС, получаемый на сульфитном лигносульфонате загущает глинистый раствор до 76 с (на 40 % меньше). Условная вязкость при использовании зарубежного реагента BORRE-THIN (аналога ФХЛС) при T=150 °С практически не изменилась.

Исследование реагентов, содержащих фосфоновокислотные группы

Приведены результаты исследований по устранению указанных недостатков изменением технологии производства бурового реагента на основе нейтрально-сульфитного щелока и способов его модифицирования. Обоснована возможность использования комплексобразующей способности фосфоновокислотных групп ($\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$).

Как известно, фосфоновокислотные группы имеют несколько протонированных форм: PO_3^{2-} ; PO_3H^- ; PO_3H_2 , которые, являясь по отношению к карбоксильным группам (COO^-) более активными нуклеофильными реагентами, способствуют высвобождению карбоксильных групп и выходу анионов в раствор в соответствии с рядом нуклеофильной активности: $\text{COO}^- < \text{OH}^- < \text{SO}_3\text{H}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [1, 13, 14, 17, 18].

Роль фосфоновокислотных групп исследована на примере нитро-триметилфосфоновокислоты (НТФ)

Таблица 2. Сравнительная характеристика реагента ФХЛС, получаемого на основе сульфитных и нейтрально-сульфитных щелоков

Table 2. Comparative characteristics of the ferrochromolignosulfonat (FCLS) reagent derived from the sulfite and neutral sulfite liquors

Состав Composition	Параметры раствора/Solution parameters							
	ρ , кг/м ³ ρ , kg/m ³	УВ, с UV, s	$\eta_{\text{пл}}$, мПа·с $\eta_{\text{пл}}$, mPa·s	τ_0 , дПа τ_0 , dPa	СНС, дПа SNS, dPa		ПФ, см ³ /30 мин PF, cm ³ /30 min	рН
					1	10		
Температура/Temperature T=20 °С								
№ 1 Исходный глинистый раствор/No. 1 Initial clay mud	1080	64	16	68	50	64	18	9,0
№ 1+0,5 % ЛСТ нейтрально-сульфитного No. 1+0,5 % LST of neutral sulphite	1080	52	9	81	48	81	18	9,1
№ 1+0,5 % ФХЛС на нейтрально-сульфитном ЛСТ No. 1+0,5 % FCLS on a neutral sulphite LST	1080	32	6	37	9	13	14	8,8
№ 1+0,5 % ФХЛС на сульфитном ЛСТ No. 1+0,5 % FCLS on sulphite LST	1070	28	17	23	9	13	10	8,9
Термостатирование при T=150 °С, 3 часа Thermostatting at T=150 °С, 3 hours								
№ 1+0,5 % ЛСТ нейтрально-сульфитного No. 1+0,5 % LST of neutral sulphite	1080	не течет does not flow						
№ 1+1 % ФХЛС на нейтрально-сульфитном ЛСТ No. 1+1 % FCLS on a neutral sulphite LST	1080	125	16	45	95	138	16,0	8,0
№ 1+0,5 % ФХЛС на сульфитном ЛСТ No. 1+0,5 % FCLS on sulphite LST	1080	76	27	53	26	33	18	8,9

и триполифосфата натрия (ТПФ). Выявлено резкое повышение ЭДС реакции (до +0,989 В для нейтральных и +0,890 В для сульфитных щелоков). Испытания проводились в электрохимической ячейке со стеклянным индикаторным и хлоридсеребряным электродом сравнения для растворов сульфитных щелоков концентрации $C=2,5 \cdot 10^{-4}$ М.

Указанное свидетельствует о том, что взаимодействие фосфоновых соединений с матрицей лигносульфоната термодинамически выгодно.

При модификации фенилпропановой группировки лигносульфоната появляются карбоксильные группы (изначально отсутствующие в сульфитных щелоках), увеличивается число сульфогрупп, ОН-фенольных и пирокатехиновых групп за счет возможной трансформации метоксильных групп в бензольном ядре [19]. Карбоксильные группы в составе фенилпропановой группировки замещаются на фосфоновые с образованием комплексных соединений. Таким образом, в составе фенилпропановой группировки сульфитных щелоков возможно образование комплексных соединений как минимум двух видов: за счет создания координационных связей катиона – электрофила с фенилпропановыми группировками, и за счет замены аниона-нуклеофила (для реагентов с добавкой НТФ или ТПФ – карбоксильной группы) на фосфоновую группу [14, 18, 20].

Фосфоновые соединения в составе НТФ и ТПФ исследованы как при их отдельном, так и при совместном (реагент ФХЛС-2М) вводе в исходный глинистый раствор. Параметры исходного и обработанного ФХЛМ-2М глинистого раствора представлены в табл. 3.

Показано, что вовлечение 0,5 % НТФ в состав глинистого раствора снижает его условную вязкость (УВ) на 64 %, а ТПФ – на 65 %, в то время как нейтрально-сульфитный лигносульфонат сни-

жает УВ глинистого раствора только на 18 % (с 64 до 52 с). Указанное свидетельствует об эффективности ввода фосфоновых соединений в состав глинистого раствора. При этом столь незначительное введение НТФ, как и ТПФ, не оказывает заметного влияния на рН реакционной смеси, как при совместном, так и раздельном использовании.

На величину показателя фильтрации значительно большее влияние оказывает ТПФ, снижая ПФ до $8 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$, в отличие от НТФ – $22 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$ и нейтрально-сульфитного щелока – $18 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$. Совместный ввод фосфоновых соединений (реагент ФХЛС-2М) дает высокий синергетический эффект, снижая УВ до 25 с при 20°C и до 26 с при 150°C , т. е. на 60 и 61 % соответственно по отношению к исходному глинистому раствору, для которого УВ равна 64 с.

Результаты исследования свойств глинистого раствора с 1 % добавками ФХЛС+НТФ и ФХЛС+ТПФ приведены в табл. 4.

Данные табл. 4 показывают, что полученные на основе нейтрально-сульфитных щелоков с использованием НТФ и ТПФ буровые реагенты превосходят по качественным характеристикам промышленный феррохромлигносульфонатный реагент ФХЛС, полученный на сульфитном щелоке.

Выводы и рекомендации

Установлено, что полученные с использованием НТФ и ТПФ комплексные соединения (буровые реагенты на основе нейтрально-сульфитных щелоков) обладают ярко выраженными свойствами реагентов-понижителей вязкости и фильтрации, проявляют устойчивость параметров в широком интервале температур, вплоть до $150\text{--}190^\circ\text{C}$, не имеют таких недостатков, как образование устойчивой пены и высокое содержание соединений токсичного шестивалентного хрома (снижено до 0,56 %).

Таблица 3. Параметры глинистого раствора с добавками нейтрально-сульфитного лигносульфоната и реагентов, содержащих фосфоновые группы. Время термообработки 3 часа

Table 3. Parameters of clay mud with addition of neutral sulfite lignosulfonate and reagents containing phosphonic groups. Cooking time is 3 hours

Состав/Composition	Параметры раствора/Solution parameters							
	ρ , кг/м ³ ρ , kg/m ³	УВ, с UV, s	$\eta_{\text{пл}}$, МПа·с η_{pl} , mPa·s	τ_0 , дПа τ_0 , dPa	СНС, дПа SNS, dPa		ПФ, см ³ /30 мин PF, cm ³ /30 min	рН
					1	10		
Температура/Temperature T=20 °C								
№ 1 Исходный глинистый раствор/No. 1 Initial clay mud	1080	64	16	68	50	64	18	9,0
№ 1+0,5 % лигносульфоната нейтрально-сульфитного щелока No. 1+0,5 % lignosulfonates of neutral-sulphite lye	1080	52	9	81	48	81	18	9,1
№ 1+0,5 % НТФ/No. 1+0,5 % NTF	1080	23	18	22	8	5	22	9,0
№ 1+0,5 % ТПФ/№ 1+0,5 % TPF	1080	24	10	96	0	10	8	9,0
№ 1+0,5 % ФХЛС-2М/No. 1+0,5 % FCLS-2M	1080	25	10	20	7	10	9	9,0
Термостатирование при T=150 °C/Thermostating at T=150 °C, 3 hours								
№ 1+0,5 % НТФ/No. 1+0,5 % NTF	1080	26	34	19	0	0	28	9,2
№ 1+0,5 % ТПФ/№ 1+0,5 % TPF	1080	48	16	48	14	18	9	9,1
№ 1+0,5 % ФХЛС-2М/No. 1+0,5 % FCLS-2M	1080	26	10	38	10	12	8	8,9

Таблица 4. Параметры глинистого раствора с 1 % добавками ФХЛС, НТФ и ТПФ на нейтральном и сульфитном ЛСТ. Время термообработки 3 часа

Table 4. Parameters of clay mud with 1 % additives FCLS, NTF and TPF for neutral sulfite and LST. Cooking time is 3 hours

Состав/Composition	T, °C	Параметры/Parameters							
		ρ , кг/м ³ ρ , kg/m ³	УВ, с UV, s	$\eta_{\text{пп}}$, МПа·с $\eta_{\text{пл}}$, mPa·s	τ_0 , дПа τ_0 , dPa	СНС, дПа SNS, dPa		ПФ, см ³ /30 мин PF, cm ³ /30 min	рН
						1	10		
№ 1 Исходный глинистый раствор No. 1 Initial clay mud	20	1090	60	12	103	97	132	15	8,9
	150	1080	81	13	126	106	141	21	9,2
	190	1009	86	15	119	96	140	25	9,1
№ 1+1 % ФХЛС на сульфитном ЛСТ No. 1+1 % FCLS on sulphite LST	20	1060	37	13	69	45	63	10	8,8
	150	1040	48	15	75	39	53	14	9,1
	190	1060	75	15	107	94	129	16	9,0
№ 1+1 % ФХЛС на нейтрально-сульфитном ЛСТ+НТФ No. 1+1 % FCLS on sulphite LST+NTF	20	1030	25	10	50	9	17	8	9,2
	150	1050	27	12	52	12	15	11	9,0
	190	1060	25	14	57	15	44	18	9,0
№ 1+1 % ФХЛС на нейтрально-сульфитном ЛСТ+ТПФ No. 1+1 % FCLS on sulphite LST+TPF	20	1060	26	11	50	9	16	9	9,2
	150	1060	27	13	51	13	15	11	9,0
	190	1040	30	15	56	15	42	16	9,0

Исследованиями показана возможность получения комплексных соединений, содержащих фосфоновые группы, сшитые с матрицей лигносульфоната и имеющие не только алифатические, но и ароматические фрагменты, на примере фенилпропанового звена лигносульфонатов.

Перспективным представляется также направление «облагораживания» лигносульфонатной матрицы за счет реакций деметилирования с получением пирокатехинатов, способных повысить исходные качественные показатели сырья – нейтрально-сульфитного щелока, являющегося мало-

востребованным, однако потенциально перспективным в экологическом и стоимостном плане сырьевым компонентом, пригодным для получения реагентов для буровых промысловых жидкостей.

В целом исследование физико-химических свойств и особенностей щелоков нейтрально-сульфитной варки показало, что они, несмотря на сниженную реакционную способность, являются весьма перспективным компонентом для получения реагентов, особенно в условиях повышенного спроса на возобновляемые сырьевые источники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов. – М.: Недра, 1972. – 392 с.
- Lauzon R.V., Short J.S. The Colloidal Interaction of Ferrochrome Lignosulfonate with Montmorillonite in Drilling Fluid Applications // Society of Petroleum Engineers. – 1979. – URL: <https://doi.org/10.2118/8225-MS> (дата обращения: 15.05.2017).
- Реакционная способность сульфитных щелоков как основы буровых реагентов / Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, Л.Х. Асфандияров, Г.В. Конесев, А.Д. Бадикова, И.А. Четвертнёва // Нефтегазовое дело: электрон. науч. журн. – 2015. – № 3. URL: http://www.o.g.b.u.s.ru/issues/3_2015/o.g.b.u.s.3_2015_p91-115_TepterevaGA_ru.pdf (дата обращения: 31.05.2017).
- Совершенствование процесса получения хромлигносульфонатных буровых реагентов: монография / А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.Н. Куляшова, Р.А. Ялалова, Ф.Х. Кудашева. – Уфа: Изд-во БашГУ, 2015. – 108 с.
- 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).
- 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).
- Li-Ming Zhang, Dai-Yi Yin. Novel modified lignosulfonate as drilling mud thinner without environmental concerns // Applied Polymer science. – 1999. – V. 74. – Iss. 7. – P. 1662–1668.
- Structural modification of commercial lignosulphonates through laccase catalysis and ozonolysis / D. Areskogh, Jiebing Li, G. Gellerstedt, G. Henriksson // Industrial Crops and Products. – 2010. – V. 32. – № 3. – P. 458–466.
- Jie Zhang, Gang Chen, Nai-wang Yang. Development of a New Drilling Fluid Additive from Lignosulfonate // Advanced Materials Research. – 2012. – V. 505–507. – P. 1157–1160.
- Preparation of Nitration-oxidation Lignosulfonate as an Eco-friendly Drilling Fluid Additive / J. Zhang, G. Chen, N.-W. Yang, Y.-G. Wang // Journal Petroleum Science and Technology. – 2014. – V. 32. – Iss. 14. – P. 1661–1668.
- Айзенштадт А.М. Оксредметрия в химии и химической технологии древесины: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Архангельск, 1998. – 40 с.
- Microbial treatment of industrial lignin: Successes, problems and challenges / A.I. Brzonova, E. Kozliak, A. Kubatova, Yun Ji // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 77. – P. 1179–1205.
- Оболенская А.В., Леонович А.А. Химия древесины. – Л.: Изд-во ЛТА, 1989. – 89 с.
- Исследование комплексообразующих и технологических свойств реагентов для нефтедобычи, получаемых модификацией сульфитных щелоков фосфоновыми группами / И.Н. Куляшова, Г.А. Тептерева, Л.Х. Асфандияров, Г.В. Конесев, Т.Д. Дихтярь, А.Д. Бадикова // Нефтегазовое дело: электрон.

- науч. журн. – 2015. – № 1. URL: http://www.ogbus.ru/issues/1_2015/ogbus_1_2015_p406-425_KulyashovaIN_ru.pdf (дата обращения: 31.05.2017).
15. Гаврилов Б.М. Лигно-полимерные реагенты для буровых растворов. – Краснодар: [б.и.], 2004. – 523 с.
 16. 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.
 17. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 265 с.
 18. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах / под ред. Б.П. Никольского, В.В. Пальчевского. – Душанбе: Изд-во ТГУ, 1973. – 153 с.
 19. Сарканен К.В., Людвиг К.Х. Лигнины: структура, свойства и реакции. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 402 с.
 20. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 467 с.

Поступила 18.08.2017 г.

Информация об авторах

Тептерева Г.А., кандидат химических наук, доцент кафедры бурения нефтяных и газовых скважин горно-нефтяного факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Конесев Г.В., доктор технических наук, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин горно-нефтяного факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Исмаков Р.А., доктор технических наук, профессор кафедры бурения нефтяных и газовых скважин горно-нефтяного факультета Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Кантор Е.А., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики факультета общенаучных дисциплин Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Дихтярь Т.Д., кандидат технических наук, доцент кафедры разведки и разработки нефтяных и газовых месторождений филиала Уфимского государственного нефтяного технического университета в г. Октябрьском.

UDC 622.24

OBTAINING DRILL REAGENTS BY MODIFICATION OF NEUTRAL-SULPHITE ALKALI PHOSPHONIC COMPOUNDS

Galina A. Teptereva¹,
teptereva.tga@yandex.ru

Gennady V. Konesev¹,
konecev burenie@mail.ru

Rustem A. Ismakov¹,
ismakovrustem@gmail.com

Eugeny A. Kantor¹,
evgkantor@mail.ru

Tatiana D. Dikhtyar²,
dihttd@gmail.com

¹ Ufa State Petroleum Technical University,
1, Kosmonavtov street, Ufa, 450064, Republic of Bashkortostan, Russia.

² Branch of Ufa State Petroleum Technical University in Oktyabrsky City,
54, Devonskaya street, Oktyabrsky, 452620, Republic of Bashkortostan, Russia.

Relevance of the work is determined by the task of developing low-toxic, biodegradable and inexpensive reagents for water based drilling muds chemical treatment. In this connection, the paper considers the methods for increasing the reactivity of neutral-sulphite liquors used as the basis of such reagents.

The aim of the research is to study the feasibility of using phosphonic compounds in preparation of reagents based on neutral-sulphite liquors for treatment of drilling flushing fluids in order to improve their technological parameters

Research methods: instrumental methods for determining drilling fluids parameters for taxivay 39–00147001–773–2004 (ρ is the density, RV is the relative viscosity, η_{pl} is the plastic viscosity, τ_0 is the yield point, the SSS is the static shear stress, IF is the index filtration, pH is the index of hydrogen ions content) supplemented with neutral sulfite liquors phosphonic compounds in acid nitrilomethylenephosphonic, sodium tripolyphosphate for both separate and combined entering into composition of drilling liquid

Results. It was ascertained that inclusion of phosphonic compounds in composition of drilling reagents based on the neutral-sulfite liquor allows improving quality indicators of drilling fluids, contributing to sustainability of drilling system parameters to exposure of higher downhole temperature and mineral aggression providing high-thinning ability and reducing the drilling mud filtration rate. These properties of drilling reagents, modified by phosphonic compounds, allow converting low-reaction liquors used as the basis, to the part of the advanced resource-renewable domestic raw materials.

Conclusion. Investigation of physicochemical properties and characteristics of liquors of neutral-sulfite digestion showed that, in spite of the reduced reactivity, they are a very promising component for reagents obtaining, especially in conditions of increased demand for renewable raw materials sources.

Key words:

Neutral-sulphite liquor, lignosulfonate, phosphonic compounds, delignification, complex compounds, drilling fluids, conditional viscosity, filtration index.

REFERENCES

- Kister E.G. *Khimicheskaya obrabotka burovnykh rastvorov* [Drilling fluids chemical treatment]. Moscow, Nedra Publ., 1972. 392 p.
- Lauzon R.V., Short J.S. The Colloidal Interaction of Ferrochrome Lignosulfonate with Montmorillonite in Drilling Fluid Applications. *Society of Petroleum Engineers*, 1979. Available at: <https://doi.org/10.2118/8225-MS> (accessed 15 May 2017).
- Teptereva G.A., Kulyashova I.N., Asfandiyarov L.Kh., Konesev G.V., Badikova A.D., Chetvertneva I.A. Reaktsionnaya sposobnost sulfitnykh shchelokov kak osnovy burovnykh reagentov [Sulphite liquors reactivity as drilling reagents basis]. *Neftegazovoe delo: elektron. nauch. zhurn*, 2015, no. 3. Available at: http://www.ogbus.ru/issues/3_2015/ogbus_3_2015_p91-115_TepterevaGA_ru.pdf (accessed 31 May 2017).
- Badikova A.D., Teptereva G.A., Kulyashova I.N., Yalalova R.A., Kudasheva F.Kh. *Sovershenstvovanie protsessy polucheniya khromlignosulfonatnykh burovnykh reagentov: monografiya* [Perfection of obtaining chrome-lignosulfonate drilling reagents: monograph]. Ufa, BashGU Publ., 2015. 108 p.
- 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 May 2017).
- 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 May 2017).
- Li-Ming Zhang, Dai-Yi Yin. Novel modified lignosulfonate as drilling mud thinner without environmental concerns. *Applied Polymer science*, 1999, vol. 74, Iss. 7, pp. 1662–1668.
- Areskog D., Jiebing Li, Gellerstedt G., Henriksson G. Structural modification of commercial lignosulphonates through laccase

- catalysis and ozonolysis. *Industrial Crops and Products*, 2010, vol. 32, no. 3, pp. 458–466.
9. Jie Zhang, Gang Chen, Nai-wang Yang. Development of a New Drilling Fluid Additive from Lignosulfonate. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 505–507, pp. 1157–1160.
 10. Zhang J., Chen G., Yang N.-W., Wang Y.-G. Preparation of Nitration-oxidation Lignosulfonate as an Eco-friendly Drilling Fluid Additive. *Journal Petroleum Science and Technology*, 2014, vol. 32, Iss. 14, pp. 1661–1668.
 11. Ayzenshtadt A.M. *Oksredmetriya v khimii i khimicheskoy tekhnologii drevesiny*. Dis. Dokt. nauk [Oxidimetry in chemistry and wood chemical technology. Dr. Diss.]. Arkhangelsk, 1998. 40 p.
 12. Brzonova A.I., Kozliak E., Kubatova A., Yun Ji. Microbial treatment of industrial lignin: Successes, problems and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 77, pp. 1179–1205.
 13. Obolenskaya A.V. *Khimiya lignin* [Lignin chemistry]. St-Petersburg, LTA Publ., 1993. 80 p.
 14. Kulyashova I.N., Teptereva G.A., Asfandiyarov L.Kh., Konesev G.V., Dikhtyar T.D., Badikova A.D. Issledovanie kompleksobrazuyushchikh i tekhnologicheskikh svoystv reagentov dlya nefte dobychi, poluchaemykh modifikatsiy sulfitnykh shchelokov fosfonovymi gruppami [Oil production reagents complex-forming and technological properties investigation obtained by sulphite liquors with phosphonic groups modification]. *Neftegazovoe delo: elektron. nauch. zhurn*, 2015, no. 1. Available at: http://www.ogbus.ru/issues/1_2015/ogbus_1_2015_p406-425_KulyashovaIN_ru.pdf (accessed 31 May 2017).
 15. Gavrilov B.M. *Ligno-polimernye reagenty dlya burovyykh rastvorov* [Ligno-polymeric reagents for drilling fluids]. Krasnodar, 2004. 523 p.
 16. Teptereva G.A., Konesev G.V., Ismakov R.A. *Osnovy polucheniya i primeneniya lignosulfonatov v burovoy tekhnologii* [Principles of obtaining and using lignosulfonates in drilling]. Berlin, LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017. 70 p.
 17. Zakis G.F. *Funktsionalny analiz ligninov i ikh proizvodnykh* [Functional analysis of lignins and their derivatives]. Riga, Zinatne Publ., 1987. 265 p.
 18. *Kompleksoobrazovanie v oksiditelno-voosstanovitelnykh sistemakh* [Complexation in oxidation-reduction systems]. Eds. B.P. Nikolskiy, V.V. Palchevskiy. Dushanbe, TGU Publ., 1973. 153 p.
 19. Sarkanen K.V., Lyudvig K.Kh. *Ligniny: struktura, svoystva i reaktivnosti* [Lignins: structure, properties and reactions]. Moscow, Lesnaya promyshlennost Publ., 1981. 402 p.
 20. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. *Kompleksy i kompleksony metallov* [Metals Complexes and Complexes]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 467 p.

Received: 18 August 2017.

Information about the authors

Galina A. Teptereva, Cand. Sc., associate professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Gennady V. Konesev, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Rustem A. Ismakov, Dr. Sc., professor, Vice-rector, Ufa State Petroleum Technical University.

Eugeniy A. Kantor, Dr. Sc., professor, Ufa State Petroleum Technical University.

Tatiana D. Dikhtyar, Cand. Sc., associate professor, Branch of Ufa State Petroleum Technical University in Oktyabrsky City.