

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела им. К. Турысова

УДК 665.622.43.046.6-52 (043)

На правах рукописи

Кухарева Анастасия Дмитриевна

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

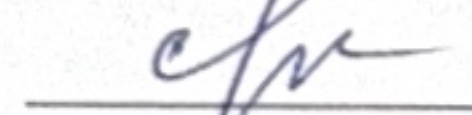
На соискание академической степени магистра

Название диссертации «Разработка буровых растворов на основе бентонитовых глин
и полианионной низковязкой целлюлозы»

Направление подготовки 7М07109 – Химическая инженерия углеводородных
соединений

Научный руководитель

PhD, ассоц. профессор

 С.З. Наурызова

" 11 " 06 2025 г.

Рецензент

PhD, старший преподаватель кафедры

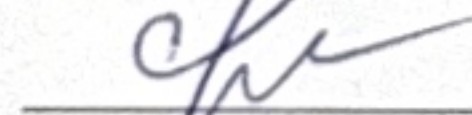
ХиТОВ ПСиП, КазНУ им.Аль-Фараби

 Ж.А. Нурпеисова

" 12 " 06 2025 г.

Нормоконтроль

PhD, ассоц. профессор

 С.З. Наурызова

" 11 " 06 2025 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

«Химической и биохимической
инженерии»

к.х.н, ассоциированный профессор

 Р.А. Мангазбаева

" 13 " 06 2025 г.

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела им. К. Турысова

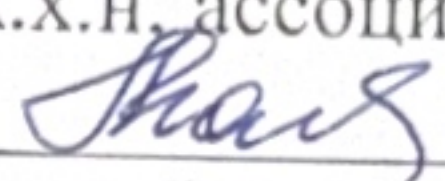
Кафедра «Химическая и биохимическая инженерия»

7М07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Химическая и биохимическая
инженерия»

к.х.н., ассоциированный профессор

 Р.А. Мангазбаева
" 13 " 06 2025 г

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Кухаревой Анастасии Дмитриевне

Тема: Разработка буровых растворов на основе бентонитовых глин и
полианионной низковязкой целлюлозы

Утверждена приказом проректора по академической работе №548-п/в от
"14"12.2023 г.

Срок сдачи законченной диссертации " " 2025 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: образцы бентонитовых глин
месторождений Калжат и Орта Тентек, полианионная низковязкая целлюлоза, а также
методики оценки реологических и фильтрационных свойств буровых растворов

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) Анализ теоретических основ состава, свойств и применения буровых
растворов;

б) Изучение характеристик исходных глин месторождений Калжат и Орта
Тентек;

в) Проведение модификации бентонитовых глин двух месторождений;

г) Получение и определение характеристик полианионной низковязкой целлюлозы;

д) Разработка рецептуры бурового раствора на основе полученных компонентов и
оценка реологических и технологических свойств разработанного бурового раствора

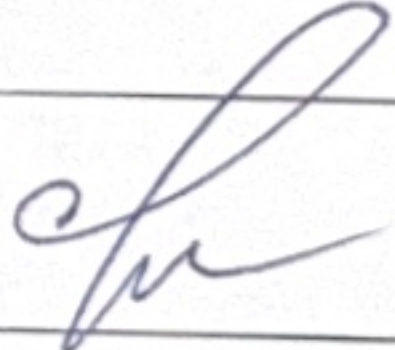
е) Приложения.

Рекомендуемая основная литература: из 101 отечественных и зарубежных литературных
источников.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Анализ литературного обзора, подбор подходящих источников	01.10.2023 – 01.05.2024	Выполнено
Разработка и выбор методов исследования. Отбор проб, проведение лабораторных анализов, интерпретация полученных результатов	02.06.2024 – 28.02.2025	Выполнено
Обработка и обсуждение полученных данных. Завершение исследования и анализ выводов	01.03.2025 – 20.05.2025	Выполнено

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	PhD, ассоц. профессор Наурызова С.З.	11.06.2025	

АННОТАЦИЯ

Магистерская диссертация посвящена разработке буровых растворов на основе бентонитовых глин и полианионной низковязкой целлюлозы. Объектом исследования являются композиционные буровые растворы, направленные на обеспечение стабильности скважин и оптимизацию бурового процесса. Работа включает изучение методов модификации бентонитов с двух казахстанских месторождений Калжат и Орта Тентек, синтез полианионной низковязкой целлюлозы и исследование свойств полученных растворов. Отличительной чертой исследования является комплексный подход к подбору компонентов и оценке эксплуатационных характеристик раствора, что позволяет выработать практические рекомендации по его применению при бурении в нормальных условиях.

Магистерская диссертация на тему «Разработка буровых растворов на основе бентонитовых глин и полианионной низковязкой целлюлозы» включает 88 страниц, 32 рисунка, 13 таблиц. Библиографический указатель включает 101 литературных источника.

ANNOTATION

The master's thesis is devoted to the development of drilling fluids based on bentonite clays and low-viscosity polyanionic cellulose. The object of the research is composite drilling fluids aimed at ensuring borehole stability and optimizing the drilling process. The study involves modification of bentonite from two Kazakhstani deposits Kalzhat and Orta Tentek, synthesis of low-viscosity low viscosity polyanionic cellulose, and evaluation of the properties of the resulting fluids. A distinctive feature of the work is the integrated approach to component selection and performance assessment, resulting in practical recommendations for the use of the developed fluid under standard drilling conditions.

Master's thesis on the topic "Development of drilling muds based on bentonite clays and polyanionic low-viscosity cellulose" includes 88 pages, 32 drawings, 13 tables. The bibliographic index includes 101 literature sources.

АҢДАТПА

Магистрлік диссертация бентонитті саздар мен төмен тұтқырлы полианионды целлюлоза негізіндегі бұрғылау ерітінділерін әзірлеуге арналған. Зерттеу нысаны – ұңғыманың тұрақтылығын қамтамасыз етуге және бұрғылау процесін оңтайландыруға бағытталған кешенді бұрғылау ерітінділері. Жұмыста Қазақстанның екі кен орнынан, Қалжат пен Орта Тентек, алынған бентониттерді модификациялау, төмен тұтқырлы төмен тұтқырлы полианионды целлюлоза синтездеу және алынған ерітінділердің қасиеттерін зерттеу әдістемелері қарастырылған. Зерттеудің ерекшелігі – құрамдас бөліктерді кешенді таңдау және бұрғылау кезінде ерітіндінің қолдану мүмкіндіктерін бағалау бойынша практикалық ұсынымдар әзірлеу.

«Бентонитті саздар мен төмен тұтқырлы полианионды целлюлоза негізіндегі бұрғылау ерітінділерін әзірлеуге арналған» тақырыбы бойынша магистрлік диссертация 88 беттерді, 32 суреттерді, 13 кестелерді қамтиды. Библиографиялық көрсеткішке 101 әдеби көздер кіреді.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	8
Глава 1	Теоретические основы и подбор компонентов бурового раствора	10
1.1	Общие сведения о буровых растворах: функции, классификация, проблемы эксплуатации	10
1.2	Бентонитовые глины: структура, свойства, проблемы диспергирования	13
1.3	Роль полисахаридных добавок и механизмы действия ПАЦ в растворах	17
Глава 2	Экспериментальная часть	24
2.1	Методы физико-химического анализа глин	24
2.2	Модификация бентонитовых глин	25
2.3	Подготовка сырья для получения микрокристаллической целлюлозы	26
2.4	Приготовление пероксиуксусной кислоты (ПУК)	27
2.5	Получение микрокристаллической целлюлозы из лузги подсолнечника окислением органическими растворителями и определение его выхода	29
2.6	Получение полианионной целлюлозы из микрокристаллической целлюлозы	29
2.7	Определение показателей качества целлюлозных материалов	31
2.8	Разработка и оценка буровых растворов на основе ПАЦ и модифицированных бентонитов	32
Глава 3	Результаты и обсуждения	35
3.1	Характеристика исходных бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта-Тентек	35
3.2	Модификация бентонитовых глин и их свойства	43
3.3	Получение микрокристаллической целлюлозы: методика и свойства	60
3.4	Синтез полианионной низковязкой целлюлозы: реакционные условия и анализ	66
3.5	Подбор оптимального состава бурового раствора и определение его свойств	72
	Заключение	78
	Перечень сокращений	80
	Список использованной литературы	81

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Востребованность данной работы обусловлена растущей потребностью в эффективных и экологически безопасных буровых растворах, способных обеспечить стабильность ствола скважины и высокое качество буровых работ в различных геологических условиях. В условиях активного развития нефтегазовой отрасли Казахстана возрастает спрос на инновационные рецептуры буровых растворов, соответствующие современным требованиям технологичности, экономичности и экологической безопасности. Использование местного сырья, в частности бентонитовых глин казахстанских месторождений и полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ), позволяет не только снизить себестоимость производимых растворов, но и повысить их адаптивность к региональной специфике бурения. Комплексное исследование свойств компонентов и их взаимодействия в составе бурового раствора способствует созданию сбалансированной системы с необходимыми реологическими характеристиками и стабильностью. Это делает настоящее исследование особенно актуальным в контексте импортозамещения и рационального использования природных ресурсов.

Объектом исследования являются бентонитовые глины казахстанских месторождений Калжат и Орта Тентек, полианионная низковязкая целлюлоза, а также буровые растворы на их основе.

Цель магистерской диссертации — разработка бурового раствора на основе модифицированных бентонитовых глин и полианионной низковязкой целлюлозы, синтезированной из возобновляемого сырья, с последующей оценкой его реологических и технологических свойств.

Новизна настоящего исследования состоит в использовании бентонитовых глин казахстанских месторождений — Калжат и Орта Тентек, не включенных в промышленную разработку, с последующей их модификацией, направленной на улучшение физико-химических свойств. Дополнительно разработан метод получения полианионной низковязкой целлюлозы на основе микрокристаллической целлюлозы, синтезированной из лузги семян подсолнечника сорта «Алтай». Комплексное применение полученных компонентов позволило создать эффективный и экологически безопасный буровой раствор на основе отечественного сырья.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- проанализировать теоретические основы состава, свойств и применения буровых растворов;
- изучить характеристики исходных глин Калжат и Орта Тентек;
- провести модификацию бентонитовых глин двух казахстанских месторождений, Калжат и Орта Тентек;
- получить и охарактеризовать полианионную низковязкую целлюлозу;

— разработать рецептуру бурового раствора на основе полученных компонентов и оценить реологические и технологические свойства разработанного бурового раствора.

Создание эффективных буровых растворов остаётся приоритетной задачей на фоне стремительного развития технологий бурения и увеличения сложности строительства скважин. Выполняя ключевые функции — удаление шлама, стабилизация стенок, смазка и охлаждение бурового инструмента, предотвращение проникновения раствора в продуктивный пласт — буровые жидкости напрямую влияют на безопасность и эффективность буровых работ. В последние годы особое внимание уделяется составам на основе экологически чистых и экономичных компонентов, в частности ПАЦ и бентонитовых глин. Их сочетание обеспечивает растворам улучшенные фильтрационные и реологические характеристики, а также высокую устойчивость к температурным и минерализационным нагрузкам.

Настоящая работа посвящена разработке бурового раствора на основе модифицированных бентонитов месторождений Калжат и Орта Тентек и синтезированной из возобновляемого сырья ПАЦ, с целью повышения эффективности буровых систем в различных геолого-технологических условиях. Необходимость внедрения устойчивых технологических решений и расширения ассортимента буровых реагентов на основе местных ресурсов подтверждает актуальность данного исследования.

1 Теоретические основы и подбор компонентов бурового раствора

1.1 Общие сведения о буровых растворах: функции, классификация, проблемы эксплуатации

В настоящее время нефтегазовая промышленность является одной из ключевых отраслей экономики Республики Казахстан, оказывающей значительное влияние на развитие смежных секторов, включая металлургию, строительство, машиностроение и химическую промышленность. С момента обретения независимости объем добычи нефти и газового конденсата в стране увеличился более чем в 3,5 раза — с 22 млн тонн до 90 млн тонн по состоянию на 2023 год [1]. Согласно данным Казахстанской ассоциации организаций нефтегазового и энергетического комплекса «KAZENERGY», по состоянию на 1 января 2023 года на государственном балансе числятся 307 месторождений с извлекаемыми запасами нефти, составляющими 4,4 млрд тонн. Этот показатель обуславливает высокую позицию Казахстана в мировой нефтедобыче - 12-е место согласно статистическим данным за 2023 год. [2].

По мере роста количества добываемой нефти спрос на буровые работы растет, вследствие чего увеличивается объем используемых буровых растворов, что приводит к большому потреблению сырья для изготовления буровых растворов и необходимостью расширения их видов для производства. Актуальность разработки новых рецептур, подготовленных специализированно для различных геологических условий, заключается в том, что выбор правильной системы бурового раствора всегда вытекает из нескольких составляющих: экономическая, техническая и общая организационная. Поэтому буровые растворы должны обладать не только хорошими техническими, но и экономическими показателями.

Буровые растворы играют ключевую роль в обеспечении эффективного и безопасного процесса бурения. Эти технологические жидкости выполняют множество функций, включая смазку бурового инструмента, удаление выбуренной породы из ствола скважины, охлаждение долота, стабилизацию стенок скважины и создание противодавления на продуктивный пласт. В условиях интенсификации нефтегазодобычи и усложнения геологических условий всё более остро встаёт задача разработки буровых растворов, адаптированных под конкретные условия эксплуатации [3].

Современные буровые растворы должны соответствовать целому ряду требований: обладать стабильной реологией при изменении температуры и давления, обеспечивать минимальные потери жидкости в пласт, быть экологически безопасными и экономически эффективными. В условиях Казахстана, где активно развиваются как традиционные, так и трудноизвлекаемые месторождения, возрастает спрос на новые рецептуры буровых растворов с применением местного сырья. При этом учитываются

как технические параметры (вязкость, фильтрационные свойства, термостойкость), так и вопросы экономической целесообразности и экологической безопасности.

Выбор оптимального бурового раствора определяется рядом ключевых факторов, включая обеспечение устойчивости ствола скважины в сложных геолого-технических условиях, достижение высокой механической скорости бурения, а также эффективное удаление выбуренной породы. Даже при наличии современного технического оснащения строительство скважины невозможно без применения эффективной промывочной жидкости, способной стабилизировать процесс бурения. Рациональный выбор бурового раствора основывается на накопленном практическом опыте, внедрении инновационных систем буровых растворов и постоянной оптимизации технологических параметров. Неправильный подбор состава бурового раствора может привести к существенным экономическим потерям и снижению эффективности разработки месторождения. Напротив, применение высокоэффективных промывочных систем позволяет значительно сократить затраты на освоение скважины и уменьшить продолжительность буровых работ [4].

1.1.1 Функции и требования к буровым растворам

К буровым растворам предъявляется широкий спектр требований. Исторически их основная функция заключалась в выносе выбуренной породы из скважины. Однако с развитием технологий бурения роль бурового раствора значительно расширилась, что делает затруднительным определение единственной основной функции.

В условиях ротационного бурения буровой раствор выполняет следующие ключевые функции:

- a) Удаление шлама из-под долота, его транспортировка по затрубному пространству и последующее отделение на поверхности.
- b) Охлаждение и очистка долота.
- c) Снижение трения между бурильной колонной и стенками скважины.
- d) Стабилизация стенок, не обсаженных участков ствола скважины.
- e) Предотвращение притока пластовых флюидов — нефти, газа или воды — из проницаемых пород.
- f) Формирование тонкой, низкопроницаемой фильтрационной корки, герметизирующей поры и трещины вскрытых пород.
- g) Обеспечение возможности геолого-технических исследований, включая анализ шлама, керна и данных геофизических исследований.

Помимо вышеуказанных функций, к буровому раствору предъявляются также ограничительные требования, или негативные требования. В частности, буровой раствор должен:

- 1) Не представлять опасности для персонала и не наносить вреда окружающей среде.
- 2) Не требовать применения сложных или дорогостоящих технологий завершения скважины.
- 3) Не снижать проницаемость продуктивных пластов и не препятствовать их нормальной работе.
- 4) Не вызывать коррозию или чрезмерный износ бурового оборудования.

1.1.2 Состав и классификация буровых растворов

Буровые растворы классифицируются по типу дисперсионной среды:

- Растворы на водной основе: Твёрдые частицы диспергированы в воде или рассоле. При необходимости масло может быть эмульгировано в водной фазе, при этом вода остаётся непрерывной фазой.
- Растворы на масляной основе: Частицы находятся в масле, при этом вода или рассол эмульгированы в масле, которое выступает в роли непрерывной фазы.
- Газовые системы: Шлам выносится за счёт потока воздуха или природного газа высокой скорости. Для борьбы с притоками воды могут применяться пеногасители.

В водных растворах твёрдая фаза состоит из:

- Глин и органических коллоидов, придающих раствору вязкость и фильтрационные свойства;
- Утяжелителей (например, барита), добавляемых для увеличения плотности;
- Твёрдых частиц из вмещающих пород, поступающих в раствор в процессе бурения.

Вода, используемая в составе раствора, содержит растворённые соли, которые могут поступать в систему как в результате загрязнения пластовой водой, так и целенаправленно добавляться для регулирования свойств раствора.

1. Твёрдые частицы в буровом растворе условно делятся на три группы по размеру:
2. Коллоиды (0,005–1 мкм) — обеспечивают вязкость и регулируют фильтрационные свойства.
3. Инертные частицы (1–50 мкм), включая шлам и барит — повышают плотность, но при этом могут оказывать негативное влияние на стабильность раствора.
4. Песок (50–420 мкм) — может быть полезен при закупорке крупных пор в особо проницаемых породах, однако обычно считается нежелательной примесью из-за своей абразивности.

Таблица 1 - Классификация буровых растворов по основному компоненту

<i>Тип среды</i>	<i>Форма системы</i>	<i>Описание</i>
Газ	Сухой газ	Воздух, природный газ, выхлопные газы, продукты сгорания
	Туман (Mist)	Капли воды или бурового раствора, переносимые воздушным потоком.
	Пена (Foam)	Пузырьки воздуха, окружённые водной плёнкой, содержащей пеностабилизатор.
	Стабильная пена	Содержит вещества, укрепляющие плёнку, такие как органические полимеры и бентонит.
Вода	Истинный/коллоидный раствор	Твёрдые вещества не оседают при длительном хранении. Растворённые в воде вещества включают: 1.Соли (например, хлорид натрия, хлорид кальция) 2.Поверхностно-активные вещества (например, детергенты, флокулянты) 3.Органические коллоиды (например, полимеры на основе целлюлозы или акрила)
	Буровой раствор (mud)	Суспензия твёрдых частиц (например, глины, барита, мелких шламов) в одной из вышеуказанных жидкостей с добавлением химических реагентов для регулирования свойств.
Нефть	Нефть	Дизельное топливо или сырая нефть
	Эмульсия	Масляная жидкость, стабилизированная в виде мелких капель в воде с помощью эмульгатора (например, дизельное топливо с пленкообразующим ПАВ)
	Нефтяной буровой раствор	Устойчивая буровая жидкость на масляной основе, содержащая: 1. Эмульгаторы для воды 2. Загустители (сuspендирующие агенты) 3. Добавки для контроля фильтрации Также может содержать шлам и барит для повышения плотности

1.2 Бентонитовые глины: структура, свойства, проблемы диспергирования

1.2.1 Минералогический состав и структура бентонита

Бентонит, глинистый минерал, состоящий в основном из монтмориллонита, широко используется в рецептурах буровых растворов благодаря своей исключительной способности к набуханию и образованию вязкой суспензии в воде. Структурная схема бентонита состоит из двух

тетраэдрических листов кремнезема и одного центрального октаэдрического листа глинозема, образующих слоистую структуру с чистым отрицательным зарядом на поверхности (см. Рис. 1) [5]. Этот отрицательный заряд притягивает молекулы воды и катионы, что приводит к набуханию бентонита в водной среде [6].

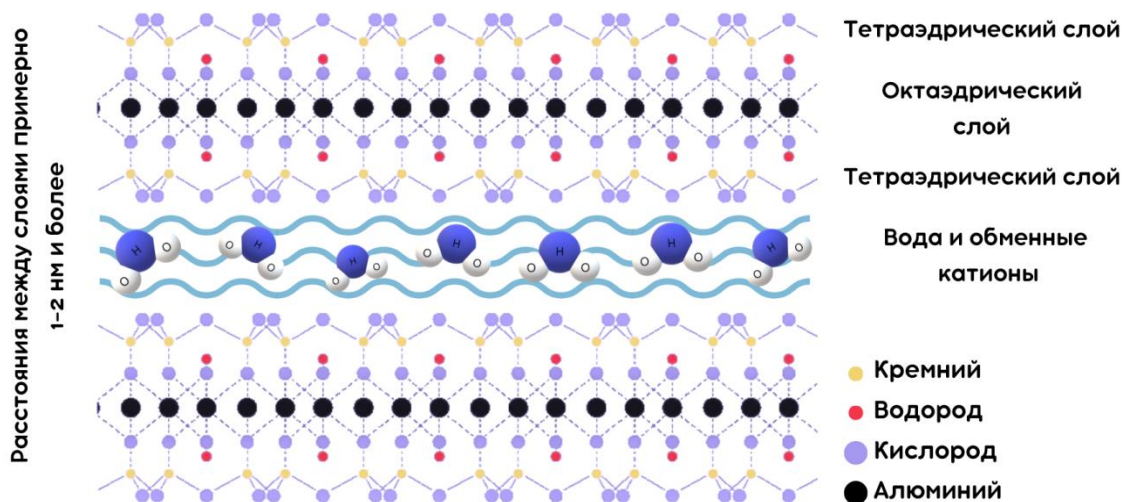


Рисунок 1 - Схематическое изображение слоистой структуры бентонита.

На свойства бентонита существенно влияет его минералогический состав, особенно присутствие вспомогательных минералов, таких как кварц, полевой шпат и карбонаты, которые могут влиять на его набухание и общие характеристики в буровых растворах [7]. Диспергирование бентонита в воде является важнейшим этапом приготовления буровых растворов, поскольку оно определяет реологические свойства раствора и его способность суспендировать буровой шлам. Однако на дисперсию бентонита могут влиять такие факторы, как качество воды, pH и присутствие электролитов, которые могут вызвать флокуляцию и снизить эффективность бурового раствора [8].

1.2.2. Функциональная роль бентонита в буровых растворах

Бентонит является ключевым компонентом буровых растворов, придавая им важнейшие реологические свойства, необходимые для эффективного строительства ствола скважины. Эти свойства включают в себя способность к набуханию, тиксотропию, предел текучести, вязкость и прочность геля, все из которых способствуют общей стабильности и производительности бентонитовых суспензий в течение длительного времени [7]. Способность бентонита к набуханию имеет решающее значение при использовании на полигонах, где он действует как герметик благодаря своей реакции с водой, которая вызывает расширение твердых частиц, следовательно, заполнение пустот и снижение проницаемости почвы, хотя длительное время, необходимое для оценки гидравлических характеристик, представляет собой проблему [8]. Еще одной ключевой функцией бентонита

в буровых растворах является формирование фильтровальной пленки - тонкого низкопроницаемого слоя, откладывающегося на стенках ствола скважины, который эффективно минимизирует проникновение жидкости в проницаемые пласты и стабилизирует ствол скважины [9]. Качество этого фильтровального слоя является решающим фактором для уменьшения повреждения пласта во время буровых работ, особенно в суровых условиях [10]. Использование бентонита выходит за рамки присущих ему свойств, так как он часто служит базовым материалом для дальнейшего улучшения с помощью добавок для удовлетворения конкретных требований бурения [11]. Стабилизация скважин и предотвращение их обрушения, а также осуществление контроля водоотдачи может быть достигнуто посредством введения в буровую жидкость бентонитовой глины, за счет набухания и суспензирования в растворе [12].

1.2.3 Природные источники бентонитовых глин в Казахстане

В Республике Казахстан имеются многочисленные месторождения высококачественных глинистых минералов, что позволяет использовать их как местное, доступное сырье для создания буровых растворов. В Южном Казахстане насчитывается более 6 месторождений бентонита: Келесское, Дарбазинское, Ленгерское, Андреевское, Дзержинское, Ильдерсайское и т.д. В Восточном Казахстане известны такие месторождения как Таганское, Динозавровое, Манракское и т.д. Общий запас бентонитовых глин в Казахстане составляет более 150 млн. т [13]. В данный момент помимо известных месторождений привлекают внимание и новые, обладающими своими уникальными физико-химическими свойствами, в том числе месторождение Калжат, расположенное в Алматинской области и Орта Тентек в области Жетысу. Установлена их пригодность для применения в буровых растворах [14]. Модификация бентонитовых глин различными агентами, такими как, перекись водорода, соляная кислота [15], карбонат натрия [16], наночастицы металлов [17, 18], а также выделение микроглин [19], монтмориллонита [20] может позволить улучшить качество буровых растворов, благодаря приобретенным качествам.

Исследование глин Калжат и Орта Тентек, расположенных в Казахстане в Алматинской и Жетысуйской областях соответственно (см. Рис. 2), показало, что, в основном они состоят из железа и кремния, при этом модификация соляной кислотой приводит к уменьшению и выщелачиванию различных ионов, таких как кальций, калий, магний, барий, цинк, алюминий и молибден, из образцов обеих глин. После модификации соляной кислотой в глинах наблюдается незначительное увеличение содержания ионов железа и других родственных элементов. Обе глины имеют ярко выраженную слоистую структуру с разными исходными размерами частиц. Поверхность частиц после модификации выглядит более гладкой по сравнению с исходными образцами глины. Начальные зета-потенциалы глин

отрицательные: $-32,7 \pm 0,1$ мВ для глины Калжат и $-31,8 \pm 0,251$ мВ для глины Орта Тентек.

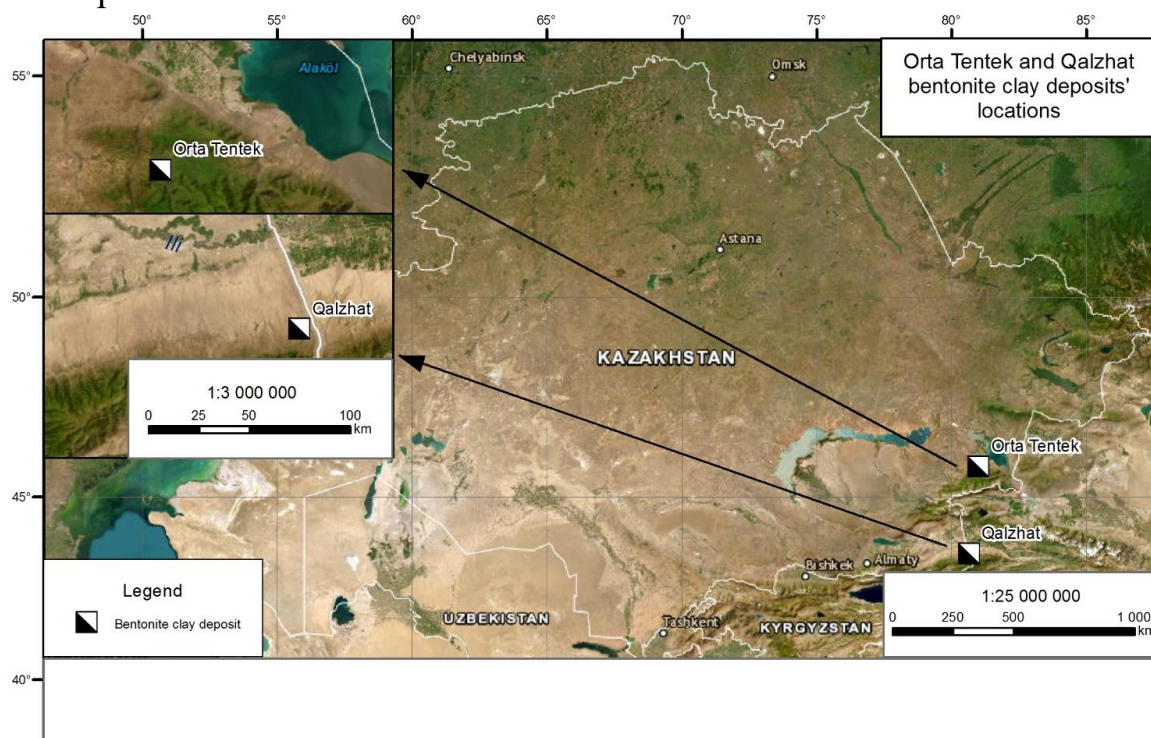


Рисунок 2- Географическое расположение месторождений бентонитовых глин Калжат и Орта Тентек (Казахстан)

Кислотная модификация существенно снижает отрицательное значение зета-потенциала за счет восстановления ионов щелочных и щелочноземельных металлов в глине. После модификации количество гидроксильных групп, связанных с ионами металлов, уменьшается, что приводит к увеличению доли положительно заряженных катионов металлов в глине [15]. В целом, хотя глины Калжат и Орта Тентек имеют сходство по составу и структуре, они демонстрируют различия в степени воздействия модификации и исходных размерах частиц, что является важным фактором, который следует учитывать для дальнейших исследований, особенно в контексте получения полимерных композитов.

1.2.4 Методы модификации для улучшения характеристик

Для преодоления таких проблем и ограничений, как высокая стоимость, сложные процессы синтеза и неоптимальные реологические свойства традиционных добавок, а также склонность наноматериалов к агрегации в водных растворах и их чувствительность к солености, применяются различные подходы. В частности, используются химические и механические методы модификаций, направленные на повышение дисперсности и стабильности бентонитовых суспензий [21]. Широко распространенный подход включает стратегическое включение диспергирующих агентов, таких как полифосфаты, лигносульфонаты и

специально разработанные полимеры, для изменения поверхностных характеристик бентонитовых частиц, что, следовательно, предотвращает вредный процесс флокуляции, усиливая отталкивающие силы между частицами, тем самым способствуя созданию более стабильной и однородной суспензии [21]. Эти добавки действуют за счет снижения поверхностного натяжения воды и увеличения отталкивающих сил между глинистыми частицами, что приводит к улучшению дисперсности и стабильности суспензии. Кроме того, модификация бентонита полимерами может значительно повысить его эффективность в буровых растворах за счет улучшения реологических свойств, контроля фильтрации и термической стабильности [22]. Предварительная гидратация бентонита в воде перед добавлением в буровой раствор также может улучшить его дисперсность и уменьшить образование агломератов. Гранулометрический состав бентонита также играет решающую роль в его эффективности: более мелкие частицы обладают большей площадью поверхности и способностью к набуханию, что приводит к улучшению вязкости и контроля фильтрации. [23].

1.3 Полианионная низковязкая целлюлоза как функциональный компонент буровых растворов

1.3.1 Лузга подсолнечника как источник микрокристаллической и модифицированной целлюлозы: потенциал и перспективы

В настоящее время активно ведутся исследования по извлечению целлюлозных волокон из однолетних растений, в том числе из сельскохозяйственных отходов. Это связано с тем, что данные отходы богаты углеводородными соединениями. Отходы, накапливающиеся на полях и в процессе переработки биомассы, требуют дополнительной утилизации [24]. Одним из таких сельскохозяйственных отходов является лузга семян подсолнечника (ЛСП), которая образуется при извлечении масла из семян подсолнечника. В настоящее время лузга подсолнечника используется в таких областях, как удобрение [25], корм для животных [26], производство спеченных панелей, экстракция ксилоты [27] и производство фурфурола [28], но преобладает использование лузги в качестве топлива [29, 30].

По результатам исследований было установлено, что содержание клетчатки в лузге семян подсолнечника (ЛСП) составляет от 41 % [31] до 50 % [32, 33]. В работах [34, 35] изучены эффективные параметры получения МКЦ из СФХ в «мягких» условиях метода окисления органическим растворителем, выход целлюлозы составил 47,8 %. Это указывает на то, что ЛСП является потенциальным сырьем для производства целлюлозы. Однако, согласно исследованиям [36, 37], состав и количество химических соединений в ЛСП изменяются в зависимости от их сортовых особенностей, почвенно-климатических условий и агротехники выращивания, то есть

семена подсолнечника с высоким содержанием жира имеют определенные отличия от низкожирных сортов, было установлено, что в лузге высоких сортов больше золы, фосфора, азотистых веществ, масла, сахара и лигнина, меньше сырой клетчатки и целлюлозы. Поэтому очень важно определить эффективные параметры, показатели качества и выход целлюлозы при экстракции лузги семян подсолнечника разных сортов. Это связано с тем, что определение качества сырья, используемого при экстракции целлюлозы, выхода целлюлозы и показателей качества позволяет минимизировать количество используемых в производстве реагентов, время, энергию и экономические затраты.

Растущий глобальный спрос на экологически чистые материалы активизировал исследовательские усилия по валоризации сельскохозяйственных отходов, уделяя особое внимание производным целлюлозы в связи с их универсальным применением [38]. Подсолнечная лузга, значительный побочный продукт производства подсолнечного масла, представляет собой малоиспользуемую лигноцеллюлозную биомассу, которую можно использовать для производства высокоценных материалов на основе целлюлозы [39]. Это стремление совпадает с более широким движением в сторону биофабрик, где отходы превращаются в ценные продукты, снижая воздействие на окружающую среду и повышая эффективность использования ресурсов [40, 41]. Лигноцеллюлоза, включающая целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, может быть использована в качестве устойчивого сырья для биоперерабатывающих заводов, которые создают товарные биоматериалы, такие как биотопливо и химикаты платформы, а сельскохозяйственные отходы производят огромные тонны этого сырья [42]. Использование лигноцеллюлозы для производства продукции с добавленной стоимостью решает проблемы утилизации сельскохозяйственных отходов, снижает выбросы вредных веществ в окружающую среду, способствует достижению целей устойчивого развития, а также развитию циркулярной экономики и экономическому росту [42]. Неполное использование целлюлозы и гемицеллюлозы в биотрансформации в новые продукты может быть связано с недостаточным использованием лигноцеллюлозы. В настоящее время полимерная целлюлоза используется для производства бумаги, упаковочных материалов, текстиля и производных целлюлозы [43].

Использование сельскохозяйственных остатков, таких как лузга подсолнечника, не только решает проблемы утилизации отходов, но и представляет собой экономически выгодную альтернативу традиционным источникам целлюлозы, таким как древесина и хлопок, спрос на которые в различных отраслях промышленности растет [44]. Целлюлоза существует в природе в кристаллической форме, в которой целлюлозные цепочки связаны между собой ковалентными связями, водородными связями и силами Ван-дер-Ваальса, образуя микрофибриллы [45]. Однако некоторые участки имеют меньшую упорядоченность (аморфные участки), что приводит к снижению

механических свойств целлюлозного сырья [46]. Степень кристалличности целлюлозы связана с механической прочностью; чем выше кристалличность, тем прочнее материал, а МКЦ служит армированием в композитных материалах. Благодаря своим превосходным качествам, включая армирующую способность, высокую площадь поверхности, биосовместимость, биоразлагаемость и нетоксичность, МКЦ вызывает значительный интерес.

1.3.2 Химическая природа и структура ПАЦ

Полианионная целлюлоза является ключевой добавкой в современных рецептурах буровых растворов, отличающейся своими универсальными функциональными свойствами, которые синергетически способствуют улучшению реологического профиля бурового раствора, контролю потерь жидкости и стабилизации сланцев [47]. Химическая структура ПАЦ характеризуется линейной полисахаридной основой, состоящей из повторяющихся β -1,4-связанных ангидроглюкозных единиц, в которую карбоксиметильные группы ($-\text{CH}_2-\text{COOH}$) вводятся вдоль цепочки целлюлозы посредством реакций этерификации, обычно с использованием монохлоруксусной кислоты или ее натриевой соли в щелочных условиях [48]. Степень замещения, критический параметр, определяющий количество карбоксиметильных групп на единицу ангидроглюкозы, регулирует растворимость полимера в воде, плотность заряда и, следовательно, его взаимодействие с другими компонентами бурового раствора и окружающей средой в стволе скважины. Полимеры РАС имеют различную молекулярную массу, которая, соответственно, определяет вязкость бурового раствора, влияя на его способность суспендировать шлам и поддерживать стабильность ствола скважины в различных скважинных условиях [49]. Анионная природа РАС, обусловленная отрицательно заряженными карбоксилатными группами, способствует электростатическому взаимодействию с положительно заряженными поверхностями глины, препятствуя ее набуханию и диспергированию, тем самым сохраняя целостность ствола скважины и сводя к минимуму риск повреждения пласта. Молекулы РАС обладают выраженным сродством к молекулам воды, что приводит к образованию прочной гидратационной оболочки вокруг полимерной цепи; это явление гидратации вносит существенный вклад как в повышение вязкости, так и в контроль потери жидкости, наблюдаемый в буровых растворах, и эта динамика гидратации заметно чувствительна к солености, температуре и присутствию многовалентных катионов [50]. Кроме того, способность полимера образовывать водородные связи с водой и другими полярными компонентами в матрице бурового раствора усиливает его стабилизирующее воздействие на общую структуру раствора [51]. Данные факторы положительно повлияют на потенциальное применение.

1.3.2 Функциональная роль ПАЦ в буровых растворах

Использование полианионной целлюлозы низкой вязкости представляет собой значительный прогресс в технологии буровых растворов. Это производное целлюлозы обладает рядом преимуществ, включая улучшенные реологические свойства и улучшенный контроль водоотдачи [52]. Исследования показали, что включение целлюлозы усиливает гидратацию и диспергирование частиц бентонита, что приводит к улучшению свойств суспензии и снижению потерь жидкости [53]. Ее совместимость с системами на водной основе делает его привлекательной добавкой к буровым растворам, особенно в регионах, где экологические нормы ограничивают использование жидкостей на нефтяной основе.

Полианионная низковязкая целлюлоза является универсальной добавкой в различных отраслях промышленности, в частности в рецептурах буровых растворов. Одним из примечательных аспектов является возможность получения целлюлозы из сельскохозяйственных отходов, что представляет собой экологически чистый и устойчивый вариант его производства. Из сельскохозяйственных отходов, в т.ч. стебли кукурузы, рисовая шелуха, жмых сахарного тростника, шелуха семян подсолнечника [34, 54], и стебли и листья конопли [55] можно получить целлюлозу, которую впоследствии, проводя химическую модификацию, можно будет использовать для производства полианионной низковязкой целлюлозы. Такой подход не только снижает нагрузку на окружающую среду, но и способствует разработке продуктов с добавленной стоимостью из возобновляемых ресурсов. Последние разработки в области нанотехнологий привели к появлению наночастиц целлюлозы в качестве потенциальных добавок к буровым растворам. Наночастицы имеют высокое соотношение площади к объему, что дает им большую площадь поверхности для взаимодействия с реагентом. Применение наночастиц в буровых растворах, в основном, заключается в формировании тонкого слоя неразрушимой и непроницаемой мембраны вокруг ствола скважины, что предотвращает такие распространенные проблемы, как набухание глины, выбросы жидкости и потери бурового раствора из-за циркуляции. [56].

1.3.3 Типы ПАЦ и их применение

Полианионная целлюлоза (ПАЦ) представляет собой разнообразную группу модифицированных производных целлюлозы, каждая из которых разработана для удовлетворения специфических функциональных требований в различных областях промышленного применения. Различия между видами ПАЦ в первую очередь обусловлены молекулярной массой, степенью замещения и равномерностью распределения карбоксиметильных групп вдоль целлюлозной цепи. Указанные параметры оказывают ключевое влияние на их реологические свойства, эффективность в контроле потерь

жидкости, а также совместимость с различными условиями эксплуатации, в том числе в процессе бурения [57, 58]. ПАЦ-НВ (низковязкая) и ПАЦ-ВВ (высоковязкая) представляют собой два основных типа, выбор между которыми осуществляется в зависимости от конкретных требований к вязкости бурового раствора. ПАЦ-НВ предпочтительно применяется в случаях, когда требуется минимальное повышение вязкости при одновременном обеспечении эффективного контроля потерь жидкости, в то время как ПАЦ-ВВ используется при необходимости значительного увеличения вязкости, например, в условиях, требующих усиленной суспензии выбуренной породы или повышения эффективности очистки ствола скважины [59, 60]. Молекулярная масса ПАЦ напрямую коррелирует с его способностью увеличивать вязкость: высокомолекулярные формы, как правило, обеспечивают более выраженное повышение вязкости при одинаковых концентрациях за счёт усиленной запутанности цепей и межмолекулярных взаимодействий. Степень замещения, отражающая среднее количество карбоксиметильных групп на одну ангидроглюкозную единицу целлюлозной цепи, оказывает существенное влияние на растворимость, плотность заряда и реакционную способность полимера в составе бурового раствора. Более высокая степень замещения, как правило, приводит к лучшей растворимости в воде и увеличению отрицательного заряда, что способствует усилению взаимодействия полимера с глинистыми частицами и повышает его эффективность в качестве реагента для снижения потерь жидкости [61]. Равномерность распределения карбоксиметильных групп вдоль целлюлозной цепи влияет на конформацию полимера и его склонность к межмолекулярной ассоциации: равномерное распределение способствует формированию более вытянутой конфигурации цепи и снижает вероятность агрегации, что, в свою очередь, улучшает характеристики полимера при регулировании потерь жидкости и модификации вязкости [62, 63].

1.3.4 Синергизм ПАЦ и бентонитовых глин в объеме буровых растворов

Синергетическое взаимодействие между полианионной целлюлозой (ПАЦ) и бентонитом является важным направлением в разработке современных буровых растворов. Бентонит, за счёт своей способности к набуханию и формированию устойчивых дисперсий, широко применяется в водоосновных системах в качестве основного дисперсного компонента. Полианионная целлюлоза, в свою очередь, выступает как эффективный стабилизатор, флокулянт и агент контроля фильтрации, обеспечивая стабилизацию структуры раствора и улучшая его эксплуатационные характеристики.

Многочисленные исследования подтверждают, что совместное использование ПАЦ и бентонита обеспечивает выраженный синергетический

эффект, проявляющийся в повышенной устойчивости бурового раствора, снижении потерь жидкости, улучшении вязкостных характеристик и ингибировании набухающих глин [53, 64, 65]. Такая комбинация компонентов особенно эффективна в условиях повышенной минерализации и термического воздействия, где отдельные добавки часто теряют свою эффективность. ПАЦ усиливает диспергирование глинистых частиц, способствует равномерному распределению твердой фазы и препятствует агрегации, а также взаимодействует с поверхностью бентонита через электростатические и стерические механизмы, стабилизируя коллоидную структуру раствора [66].

Адсорбция ПАЦ на поверхности бентонита — это многогранный процесс, включающий в себя сочетание электростатических взаимодействий, водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса [67]. Отрицательно заряженные молекулы ПАЦ притягиваются к положительно заряженным краям бентонитовых пластинок, что приводит к образованию полимерного покрытия на поверхности глины. Это покрытие может предотвратить агрегацию бентонитовых частиц, тем самым повышая стабильность жидкости и снижая её склонность к флокуляции. В результате улучшаются как стабильность раствора, так и его фильтрационные свойства, особенно в условиях воздействия солей и высоких температур.

Отмечается, что эффективность композиции также зависит от ряда факторов: концентрации компонентов, размеров частиц, условий смешивания, а также наличия других реагентов, включая соли и наночастицы. Например, введение диоксида кремния (SiO_2) может дополнительно улучшать структурные свойства бурового раствора, однако его эффект зависит от совместимости с ПАЦ и типом использованного бентонита [68]. В низких концентрациях (2–6%) бентонит также способен выполнять функцию стабилизатора, предотвращая осаждение утяжелителей и нанодобавок. Тем не менее, природные бентониты имеют ограничения по температурной устойчивости и чувствительности к загрязнению, что может быть компенсировано за счёт введения ПАЦ.

В последние годы всё большее внимание уделяется разработке экологически безопасных буровых растворов на водной основе, что обусловлено ужесточением экологических норм и растущим осознанием воздействия буровых работ на окружающую среду. Системы буровых растворов на водной основе обладают рядом преимуществ по сравнению с нефтяными системами, включая меньшую токсичность, снижение затрат на утилизацию и большую совместимость с водочувствительными пластами. Кроме того, такие растворы являются экономически эффективными, легко доступны и безопасны для окружающей среды, что делает их предпочтительным выбором для буровых операций [69]. Однако они также могут быть подвержены загрязнению и характеризуются ограниченной термостойкостью, которую можно значительно повысить за счёт использования полимерных добавок, в частности ПАЦ [70]. Таким образом,

использование композиции ПАЦ и бентонита позволяет не только повысить технико-эксплуатационные показатели бурового раствора, но и отвечает современным экологическим требованиям отрасли.

С практической точки зрения, такое сочетание позволяет не только повысить техническую эффективность бурового раствора, но и достичь экономической выгоды за счёт минимизации потерь жидкости, снижения рисков осложнений и сокращения времени бурения. Это делает системы на основе бентонита и ПАЦ особенно перспективными для устойчивого и адаптивного применения в различных геолого-технических условиях.

В результате анализа можно сделать вывод, что применение композиции из бентонита и низковязкой полианионной целлюлозы обеспечивает выраженный синергетический эффект, улучшающий эксплуатационные характеристики буровых растворов. Это способствует повышению технологической эффективности бурения, снижению экологического воздействия и поддержке устойчивого развития за счёт рационального использования доступных местных ресурсов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методы физико-химического анализа глин

2.1.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Структуру калжатовских глин исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Режим съемки - 5 кВт, скорость сканирования - 2, разрешение-1-100 мкм. Образцы были предварительно покрыты Au для лучшей видимости структуры (Auriga Crossbeam 540, Carl Zeiss, Oberkochen, Germany).

2.1.2 ИК-спектры образцов бентонита анализировали при помощи спектрофотометра SALD-2201 производства «SHIMADZU» методом таблетирования с оптически чистым KBr в области частот 4000 –400 см⁻¹.

2.2.3 Элементный состав бентонита определяли на усовершенствованном спектрометре EDXRF, Rigaku NEX CG II (Japan) с применением поляризованных рентгеновских лучей, диапазон анализа элементов от Na до U, мощность рентгеновской трубки (50 kV 50 W or 65 kV 100 W), SDD обладает способностью сканировать большие площади на высоком уровне.

2.2.4 Рентгеновское дифракционное исследование глин проводилось на дифрактометре Xpert PRO (U = 40kv, I = 30mA CuK α λ = 1.54056 Å) в точечном режиме сканирования с шагом 2θ = 0,02 градуса от 10° до 70° (Θ -2 Θ , геометрия Брэгга-Брентано, PANalytical, Нидерланды). Анализ дифрактограммы проводился с помощью программного обеспечения High Score Plus.

2.2.5 Средний гидродинамический размер (Rh) и зета-потенциал (мкм) исследуемого бентонита измеряли с использованием динамического светорассеяния (ДРС) на приборе Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Великобритания).

2.2.6 Параметры пористой структуры образцов бентонита определяли по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов DSD 660S (Китай). Выбор инертного абсорбируемого вещества (азот) и низкой температуры взаимодействия (температура жидкого азота 77 K = -196 оС) обеспечивают протекание физической адсорбции.

2.2.7 Термические свойства образцов бентонита исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА), используя синхронный термический анализатор SKZ1060A от (Китай) при скорости нагрева 5 оС /мин в воздухе.

2.2 Модификация бентонитовых глин

Методология модифицирования бентонитовых глин включает несколько последовательных этапов, направленных на изменение их свойств. Постадийная схема модификации бентонитовой глины отражена на рисунке 3.

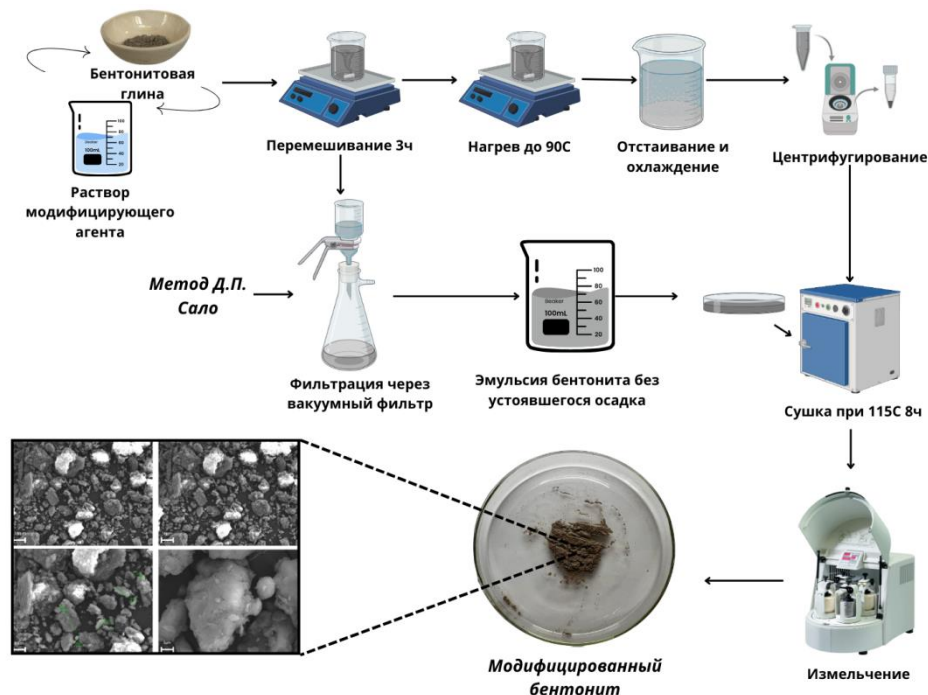


Рисунок 3 - Стадийная схема модификации бентонитовой глины

Для получения модифицированного образца бентонитовой глины 50 г предварительно измельченной до порошкообразного состояния глины смешивают с 1 л раствора, состав которого варьируется в зависимости от требуемой модификации (используется дистиллированная вода, 10%-ный раствор перекиси водорода или 10%-ный раствор карбоната натрия). Смешивание осуществляется в течение 2–3 часов с последующим нагреванием системы до 90 °C. После нагревания раствор оставляют для естественного охлаждения до комнатной температуры. Осадок, образовавшийся в процессе охлаждения, отделяется от жидкой фазы методом центрифугирования. Полученный осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °C на протяжении 8–10 часов до достижения полной сухости. После охлаждения образец измельчают на шаровой мельнице до состояния порошка.

Модификация по методу Д.П. Сало осуществляется следующим образом: бентонитовая глина смешивается с водой в аналогичном соотношении (50 г глины на 1 л воды) и перемешивается в течение 3 часов. Затем перемешивание прекращают, и после 10 минут отстоя суспензия фильтруется через вакуумный фильтр. Полученная суспензия отстаивается в течение 10–15 минут, после чего процедура фильтрации повторяется. Этот

процесс повторяют до тех пор, пока осадок в суспензии не станет стабильным (в течение 10 минут осадок не должен выпадать). Осадок, который выпадает в процессе фильтрации, считается непригодным для дальнейшего использования.

2.3 Подготовка сырья для получения микрокристаллической целлюлозы

Сырье лузки семян подсолнечника (ЛСП) для получения микрокристаллической целлюлозы было получено из ТОО «Восточно-Казахстанская сельскохозяйственная опытная станция», расположенного в г. Усть-Каменогорске. Для исследований был использован сорт подсолнечника «Алтай», который был очищен (рисунок 4). Сорт подсолнечника «Алтай» засухоустойчив, устойчив к полеганию, выдерживает заморозки до -80°C . Содержание масла в семенах - 33,7% [24].



Рисунок 4 - Образцы лузги семян подсолнечника сорта «Алтай»

Подсолнечник сорта «Алтайский» - однолетнее травянистое растение, среднерослое, высотой 170-180 см. Плоды - продолговато-яйцевидные семечки, краевые полосы семечек сильно выражены, слегка сжатые, длиной 14-16 мм и шириной 6-8 мм, с кожистым околоплодником (лузгой) черного цвета. Околоплодник представляет собой твердое деревянистое многослойное образование. Срок цветения средний. Период созревания (группа спелости) ранний. Засухоустойчивость сорта подсолнечника «Алтайский» высокая, содержание масла в семенах 52-54% [24].

Для удаления фитомеланинового пигмента в ЛСП сорта «Алтай» проводят предварительную обработку 5%-ным раствором NaOH в колбе с вращающимся конденсатором. Затем промывали в течение 60 мин. при непрерывном перемешивании в печи с магнитной мешалкой при температуре $90^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$. Затем отфильтровывали через фильтровальную бумагу, промывали дистиллированной водой до достижения pH среды 7 и сушили в печи при $60^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов.

В ходе исследований образцы, полученные из сырья шелухи семян подсолнечника условно обозначались для сорта «Алтай» как - А-ЛСП, а полученная из него МКЦ - МКЦ_{А-ЛСП}.

2.4 Приготовление пероксиуксусной кислоты (ПУК)

Для получения перуксусной (рПУК) кислоты необходимо выполнить анализ всех исходных компонентов и рассчитать необходимые количества реагентов для достижения требуемой концентрации. рПУК получают путем смешивания смешивание ледяной уксусной кислоты (не менее 96%) с пероксидом водорода (33,0...35,6%) при температуре около 20 ± 5 °С. Соотношение уксусной кислоты к пероксиду водорода поддерживается на уровне 1,5:1. Для каталитического воздействия используется концентрированная серная кислота.

Для получения 100 гр рПУК необходима ледяная уксусная кислота объемом 268,7 мл; пероксид водорода объемом 113 мл; концентрированная серная кислота объемом 1,9 мл. Раствор готовится следующим образом: необходимый объем уксусной кислоты отмеряют цилиндром и помещают в колбу на 1000 мл. В эту же колбу добавляют необходимое количество серной кислоты, объем которой отбирают пипеткой. После перемешивания к полученной смеси из бюретки по каплям добавляют необходимый объем пероксида водорода (Рисунок 5).

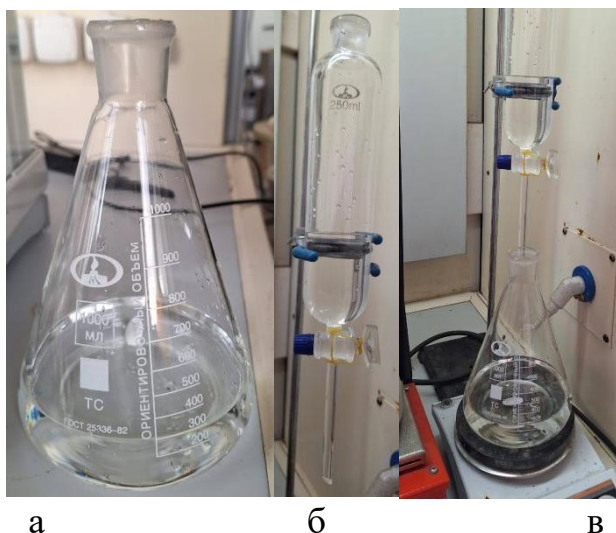


Рисунок 5 – Порядок приготовления раствора рПУК (а - смесь уксусной и серной кислоты; б - пероксид водорода; в – прикапливание пероксида в раствор уксусной кислоты).

По окончании прикапывания смесь перемешивают и оставляют на 24 часа при комнатной температуре в темном месте. Готовую рПУК хранят в холодильнике.

Перед использованием рПУК анализируют, посредством титрования определяют концентрацию пероксида водорода и рПУК. Из анализируемой композиции рПУК отбирают пипеткой 1 мл, который переносят в мерную колбу объемом 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Из полученного раствора пипеткой отбирают аликвоту объемом 10 мл и помещают в колбу для титрования. Затем в эту колбу добавляют 1 мл 2 N серной кислоты (H_2SO_4) и 30 мл дистиллированной воды. Полученную смесь титруют 0,1 N раствором перманганата калия ($KMnO_4$) до появления слабой розовой окраски (V_1). После этого в смесь добавляют 1 шпатель сухого йодида калия (KI) и 5 мл 0,5% раствора крахмала, а затем титруют 0,1 N раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$) до полного обесцвечивания (V_2).

Концентрация пероксида ($C_{H_2O_2}$ г/л) водорода рассчитывают по формуле:

$$C_{H_2O_2} = \frac{V_1 N_1 m_{Э_1} \cdot 100}{V_{пр} \cdot 10 \cdot \rho},$$

где V_1 – объем перманганата калия, пошедший на титрование пробы, мл;

N_1 – нормальность перманганата калия (0,1 N);

$m_{Э_1}$ – миллиэквивалент пероксида водорода (0,017 мг/моль);

$V_{пр}$ – объем пробы, взятой на титрование (1 мл);

ρ – плотность H_2O_2 , г/см³.

Концентрацию рПУК (, СПУК г/л) рассчитывают по формуле:

$$C_{ПУК} = \frac{V_2 N_2 m_{Э_2} \cdot 100}{V_{пр} \cdot 10 \cdot \rho},$$

где V_2 – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование пробы, мл;

N_2 – нормальность тиосульфата натрия (0,1 N);

$m_{Э_2}$ – миллиэквивалент надуксусной кислоты (0,038 мг/моль);

$V_{пр}$ – объем пробы, взятой на титрование (1 мл);

ρ – плотность рПУК, г/см³.

Определили концентрации перекиси водорода и ПУК: $C_{H_2O_2} = 2,2\%$, $C_{ПУК} = 51\%$. Эти значения были выбраны на основе предварительных тестов стабильности и эффективности процесса. Полученные параметры обеспечивают оптимальные условия для проведения реакции модификации.

2.5 Получение микрокристаллической целлюлозы из лузги подсолнечника окислением органическими растворителями и определение его выхода

Методология получения микрокристаллической целлюлозы из отходов агропромышленного комплекса, в частности лузги семян подсолнечника, органосольвентным методом представлена на рисунке 6.

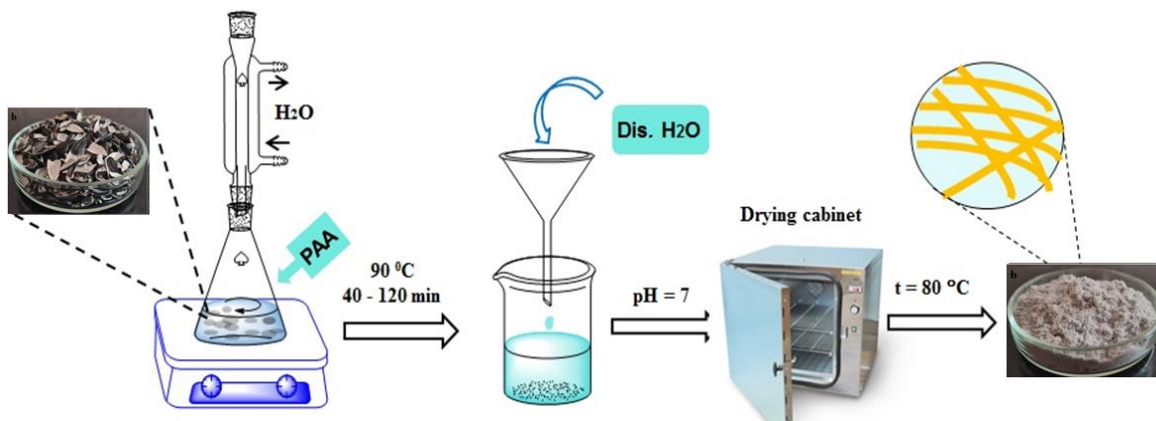


Рисунок 6 - Схема получения МКЦ методом окисления органосольвентом

Получение МКЦ из ЛСП проводили по методике, описанной в работах [11, 12]. То есть для образца А-ЛСП навеской в 10 г, соотношение ЛСП:ПУК составляло: 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20, 1:22, 1:24 г/мл, соответственно. Получение МКЦ проводили кипячением сырья и делигнификатора в колбе с роторным конденсатором при температуре $90 \pm 20^\circ\text{C}$ при непрерывном интенсивном перемешивании. Полученную МКЦ_{А-ЛСП} охлаждали при температуре $25 \pm 20^\circ\text{C}$, фильтровали через фильтровальную бумагу и нейтрализовали дистиллированной водой до $\text{pH}=7$. Нейтрализованный МКЦ сушили при температуре $80 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 6 часов до достижения постоянной массы, затем МКЦ взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и рассчитывали выход по формуле:

$$\eta = (m_{\text{ЛСП}} - m_{\text{МКЦ}}) / m_{\text{ЛСП}} \times 100\%,$$

где $m_{\text{ЛСП}}$ - масса ЛСП, г;

$m_{\text{МКЦ}}$ - масса полученной МКЦ, г.

2.6 Получение полианионной целлюлозы из микрокристаллической целлюлозы

Получение полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ-НВ) осуществляли по модифицированной методике щелочного карбоксиметилирования на основе микрокристаллической целлюлозы

(МКЦ_{А-ЛСП}), предварительно полученной из лузги семян подсолнечника (ЛСП), продемонстрированной на рисунке 7.

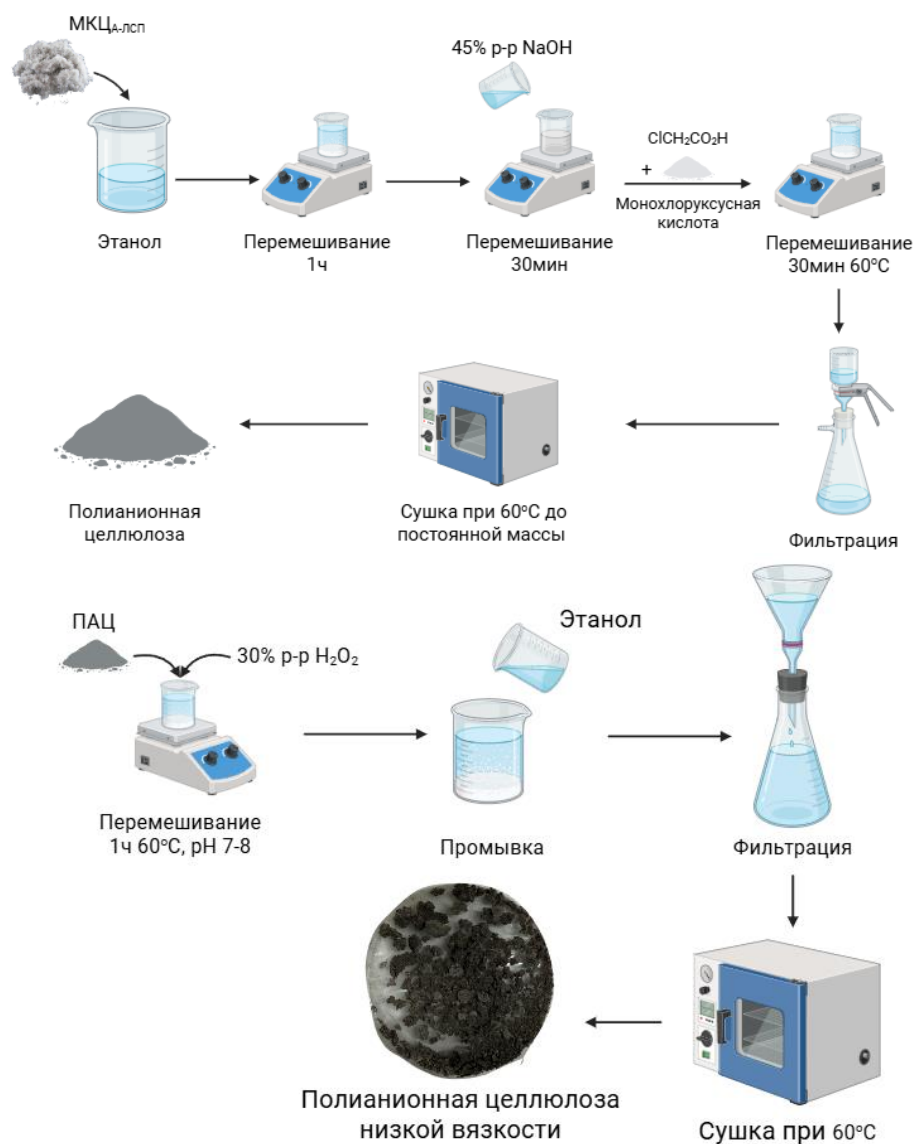


Рисунок 7- схема получения полианионной низковязкой целлюлозы из микрокристаллической целлюлозы (МКЦ_{А-ЛСП})

Навеску МКЦ_{А-ЛСП} диспергировали в 95% этаноле, обеспечивая соотношение МКЦ:этанол 1:20 (г/мл). Полученную суспензию перемешивали с использованием магнитной мешалки при скорости 750 об/мин. После полного диспергирования к суспензии добавляли 45% (w/v) раствора гидроксида натрия (NaOH), при этом обеспечивалось соотношение NaOH:МКЦ \approx 2:1 по массе. Щелочная активация проводилась при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) в течение 30 минут с непрерывным перемешиванием. Щелочная обработка способствует набуханию целлюлозных волокон и активирует гидроксильные группы, подготавливая макромолекулу к последующему карбоксиметилированию.

По завершении активации в реакционную смесь вводили монохлоруксусную кислоту (МХУК), соблюдая эквимольное соотношение с целлюлозой. Реакционную массу продолжали перемешивать при комнатной температуре в течение 3 часов. После этого смесь переносили в водяную баню и инкубировали при температуре $60 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 30 минут для завершения реакции карбоксиметилирования и увеличения степени замещения.

По окончании термообработки суспензию охлаждали до температуры $25 \pm 2^\circ\text{C}$, после чего производили нейтрализацию избыточной щёлочи путём постепенного добавления ледяной уксусной кислоты до достижения нейтрального значения pH ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$). Контроль pH осуществляли с использованием цифрового pH-метра.

Нейтрализованную реакционную смесь фильтровали через воронку Бюхнера с использованием вакуума. Полученный осадок промывали последовательно 80% этанолом до полного удаления побочных продуктов и солей. Далее проводили очистку методом промывки с использованием 250 мл 80% этанола в качестве экстрагента.

После, осадок сушили в сушильном шкафу при температуре $80 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Высушенный материал измельчали в измельчителе до получения порошкообразной массы, которую хранили в эксикаторе до дальнейшего использования.

Для получения ПАЦ с пониженной вязкостью дополнительно применяли метод контролируемого окисления. Навеску высушенной ПАЦ растворяли в дистиллированной воде с получением 1% водного раствора. К раствору добавляли 30% перекись водорода (H_2O_2) в количестве 5% от массы ПАЦ. Смесь перемешивали при температуре $60 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 60 минут при pH 7–8. После завершения реакции раствор охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали остаточную перекись. Осадок ПАЦ повторно осаждали добавлением 3-кратного объёма этанола, фильтровали, промывали и сушили при 60°C до постоянной массы.

Таким образом, в качестве загустителя и структурообразующего компонента в составе буровых растворов получили полианионную целлюлозу с пониженной вязкостью, пригодную для применения.

2.7 Определение показателей качества целлюлозных материалов

2.7.1 Определение показателей качества микрокристаллической целлюлозы

Содержание влаги в МКЦА-ЛСП определяли по ГОСТ -16932, содержание β -целлюлозы - по СТСТ-6840, остаточного лигнина - по СТСТ-11960, гемицеллюлозы - по СТСТ-9002.

2.7.2 Оптическая микроскопия

Морфологию поверхности полученного МКЦ изучали, помещая вещество на поверхность стекла, пропуская свет снизу, при температуре $25 \pm 200^\circ\text{C}$ с помощью оптического микроскопа XSZ-146 (LabSol, Китай).

2.7.3 ИК-Фурье спектроскопия

ИК-Фурье анализ проводили на спектрометре FTIR FT-801 (Симекс, Россия), с разрешением 1 см^{-1} и длиной волны $4500\text{--}4700\text{ см}^{-1}$, путем помещения образца на поверхность навески методом внутреннего и переменного-диффузного отражения, при температуре 25°C и количестве сканирований 100.

2.7.4 Дифракция рентгеновских лучей

Кристаллические структуры веществ изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре X'PertPRO (Malvern Panalytical Empyrean, Нидерланды) с использованием монохроматизированного медного ($\text{CuK}\alpha$) излучения с шагом сканирования $0,02^\circ$, K-Alpha1 [\AA] 0,1542. Угол измерения составлял $10\text{--}40^\circ$, напряжение на рентгеновской трубке - 40 кВ, сила тока - 30 мА, время измерения на каждом шаге - 0,5 с, для измерения в режиме отражения использовался алюминиевый прямоугольный многоцелевой держатель образцов ((PW1172/01). Для анализа рентгенограмм использовалась база данных рентгенограмм ICDD PDF-4/AXIOM.

2.8 Разработка и оценка буровых растворов на основе ПАЦ и модифицированных бентонитов

2.8.1 Разработка буровых растворов на основе ПАЦ и модифицированных бентонитов

Для подготовки бурового раствора применялась следующая рецептура, обеспечивающая стабильность системы и воспроизводимость получаемых результатов. Процесс приготовления включал в себя несколько этапов:

1. Подготовка бентонитовой суспензии: В предварительно очищенную водопроводную или дистиллированную воду с нейтральной или слабощелочной реакцией (pH 7–8) при постоянном перемешивании вносили навеску бентонита в расчёте на получение 4%-ного (мас.) водного раствора. Для корректировки и поддержания оптимального уровня pH раствора использовали гидрофосфат натрия, дигидрофосфат натрия или соду (натрий углекислый). Эти реагенты обеспечивают

стабильную ионную среду, способствующую полному набуханию бентонитовых частиц и диспергированию глинистой фазы.

2. Диспергирование бентонита: После внесения бентонита суспензию подвергали интенсивному перемешиванию при помощи магнитной мешалки или механического смесителя в течение 1–2 часов. Данный этап необходим для полноценного набухания глинистых частиц и формирования устойчивой коллоидной системы.
3. Введение полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ-НВ): По завершении диспергирования бентонита в суспензию вводили полианионную низковязкую целлюлозу в количестве 1% от массы раствора. Добавление ПАЦ-НВ осуществляли при непрерывном перемешивании, что обеспечивало равномерное распределение полимера в объёме и предотвращало образование комков. Перемешивание продолжалось 2–3 часа до получения однородной структуры раствора.
4. Созревание (стабилизация) раствора: Полученную смесь оставляли в закрытом состоянии при комнатной температуре на 24 часа для завершения процессов набухания, гомогенизации и стабилизации структуры бурового раствора. Этот этап позволяет системе достичь термодинамически устойчивого состояния, при котором проявляются все реологические и стабилизирующие свойства компонентов.

2.8.2 Методы исследования буровых растворов

Для оценки реологических и физических характеристик буровых растворов, приготовленных по описанной выше методике, были использованы следующие экспериментальные подходы и приборы:

1. Определение плотности

Плотность бурового раствора определялась с использованием поплавковых ареометров (гидрометров), градуированных в диапазоне, соответствующем плотностям буровых растворов. Измерения проводились при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Перед измерением раствор тщательно перемешивали, чтобы исключить расслоение компонентов. Показания снимались после стабилизации положения ареометра в жидкости.

2. Определение реологических свойств

Реологические параметры буровых растворов, напряжение сдвига (гелеобразование) и скорость напряжения сдвига, определялись с использованием роторного вискозиметра OFITE Model 900, соответствующего требованиям стандарта API RP 13B-1. Измерения проводились при стандартных скоростях вращения ротора (600, 300, 200, 100, 6 и 3 об/мин).

3. Контроль pH среды

Значение pH раствора контролировалось с использованием электронного pH-метра перед началом и после завершения диспергирования бентонита и введения ПАЦ-НВ. Контроль pH обеспечивал стабильные условия для набухания глинистых частиц и растворения целлюлозы.

4. Наблюдение за стабильностью раствора

После 24-часовой выдержки раствор оценивался визуально на предмет наличия расслоения, осадка и пены. При необходимости дополнительно проводилось определение статической стабильности и фильтрационных характеристик раствора по методике API.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Исследование исходных глин месторождений Калжат и Орта Тентек

Комплексная оценка физико-химических и структурных свойств бентонитовых глин является необходимым этапом при выборе сырьевых материалов для разработки эффективных буровых растворов. Изучение таких параметров, как минералогический состав, морфология частиц, кислотность, термическая стабильность и удельная поверхность, позволяет объективно определить технологический потенциал природных глин.

В рамках настоящего исследования объектами анализа выступили бентонитовые глины, отобранные с двух казахстанских месторождений — Калжат и Орта Тентек, характеризующихся различной геологической природой и минералогическим составом. Учитывая необходимость сохранения исходных свойств материала, пробоподготовка включала минимальное вмешательство: сушку при температуре не выше 90 °С, последующее измельчение и фракционирование до частиц менее 100 мкм.

3.1.1 Результаты анализа СЭМ

Анализ морфологии исходных глин показаны на рисунке 8.

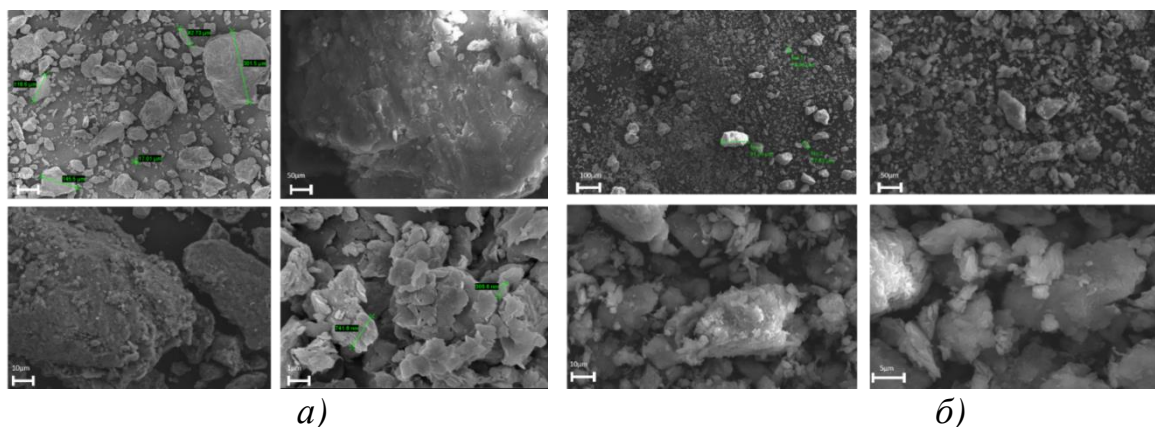


Рисунок 8 – СЭМ анализ исходной бентонитовой глины (а- месторождение Калжат, б- месторождение Орта Тентек)

На изображении 8а, представляющем бентонитовую глину месторождения Калжат, наблюдается мелкозернистая структура с хорошо выраженными агрегациями частиц, характерными для бентонитовых глин [71]. Частицы имеют разнообразные формы, включая угловатые и сферические, что может свидетельствовать о процессах измельчения или естественного эрозионного воздействия [72]. Это также указывает на наличие в структуре как крупнофракционных, так и мелкозернистых компонентов, что подтверждается варьированием размеров частиц от 309 нм до 300 мкм.

Поверхность частиц демонстрирует признаки неоднородности, включая гладкие, упорядоченные участки, а также зоны с выраженными дефектами и трещинами, что может быть связано с различиями в минералогическом составе или особенностями формирования глины [73].

На изображении 8б, представляющем бентонитовую глину месторождения Орта Тентек, частицы образуют агрегации более мелких фрагментов, что типично для глинистых минералов с выраженной фрагментацией [71]. В крупном масштабе частицы имеют угловатую и крупнозернистую форму, что может быть следствием механического измельчения или эрозионных процессов. Шероховатая поверхность крупных агрегатов указывает на относительную неупорядоченность и слабо выраженную кристаллическую структуру в данных областях. При увеличении до 50 мкм наблюдается более гладкая и менее фрагментированная поверхность частиц, свидетельствующая о более высокой степени минералогической организации. На уровне увеличения 10 мкм и 5 мкм частицы приобретают компактную и однородную структуру с гладкой поверхностью, что отражает наличие высокоорганизованных слоев или кристаллических структур [72]. Размер частиц на изображении варьируется в пределах от 20 нм до 90 мкм, демонстрируя значительные различия в масштабе и организации материала.

Таким образом, изображения СЭМ анализов выявляют различия в морфологии и структуре частиц бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек. Глина месторождения Калжат характеризуется большей неоднородностью поверхности и более широким диапазоном размеров частиц, что указывает на комплексные процессы формирования и взаимодействия компонентов [73]. В то же время глина месторождения Орта Тентек демонстрирует более выраженную фрагментацию и высокоорганизованные структуры на мелких масштабах, что может быть связано с минералогическими особенностями и спецификой процессов формирования [74].

3.1.2 Результаты ИК-спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия позволила охарактеризовать структурные особенности исходных бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек. На рисунке 9 представлены ИК-спектры обоих образцов, демонстрирующие характерные полосы поглощения, типичные для алюмосиликатных минералов слоистой структуры.

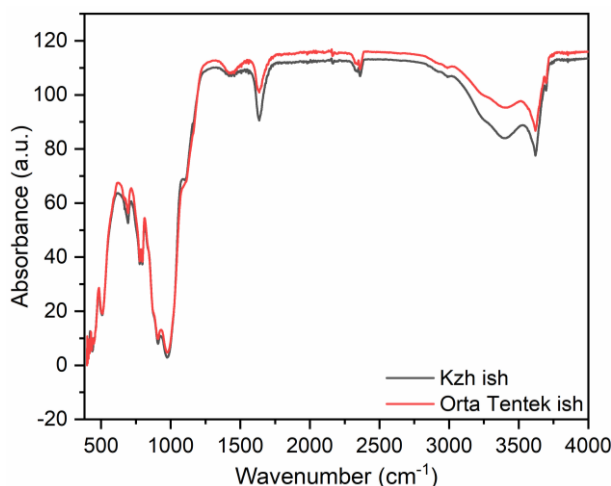


Рисунок 9 – результат ИК спектроскопии исходной бентонитовой глины Калжат и Орта Тентек

Для калжатской глины наблюдаются полосы в области $3620\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям гидроксильных групп (O–H) в кристаллической решётке монтмориллонита, а также в диапазоне $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, обусловленные деформационными колебаниями межслоевой воды. В области $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ фиксируются полосы, связанные с деформацией молекул адсорбированной воды, тогда как пики при $1030\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ указывают на валентные колебания связей Si–O в тетраэдрической сетке. Дополнительные полосы при $790\text{--}800\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}540\text{ см}^{-1}$ отражают деформационные колебания связей Al–O и Si–O–Al [71].

Аналогичный спектральный профиль наблюдается и для глины месторождения Орта Тентек. Её ИК-спектр характеризуется теми же диапазонами поглощения, что указывает на сходство в минералогической природе двух образцов. При этом интенсивность и чёткость полос поглощения варьируется, что связано с различиями в кристалличности, степени гидратации и содержании сопутствующих фаз [71].

3.1.3 Результаты рентгеноструктурного анализа

Рентгенофазовый анализ (XRD) исходных бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек позволил определить их минералогический состав и подтвердить наличие основных кристаллических фаз (рисунок 10).

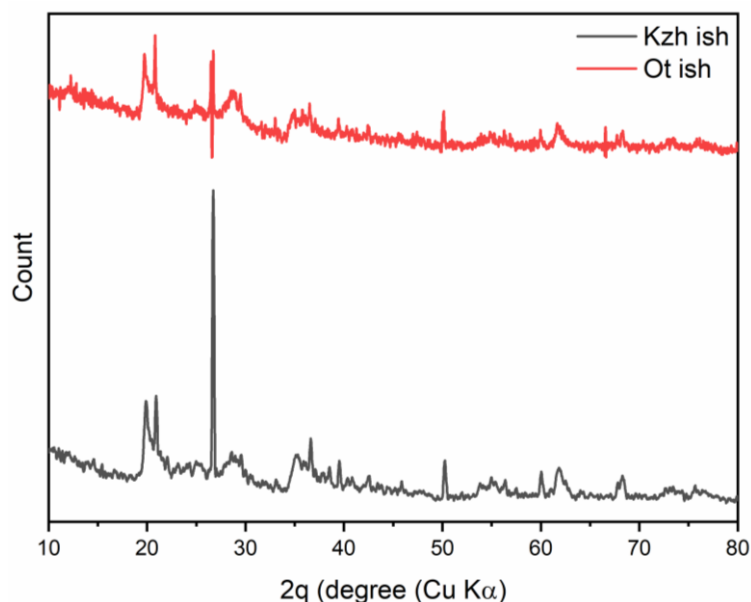


Рисунок 10 – результат рентгеноструктурного анализа исходной бентонитовой глины Калжат и Орта Тентек

Основным компонентом обеих глин является монтмориллонит, о чём свидетельствует наличие характерных дифракционных рефлексов в области $2\theta = 19,8\text{--}20,0^\circ$, соответствующих базальному расстоянию $d_{001} \approx 4,45 \text{ \AA}$ между слоистыми структурами алюмосиликатной решётки. Помимо монтмориллонита, в составе образцов зафиксированы фазы кварца (SiO_2), представленного гексагональной кристаллической решёткой, с характерными пиками в области $2\theta = 26,6^\circ$ и $2\theta = 20,8^\circ$, а также гематита (FeO) с пиками около $2\theta = 33,2^\circ$.

Для калжатской глины в спектре дополнительно выявлены слабые пики, относящиеся к орторомбическому оксиду алюминия (Al_2O_3), гексагональному оксиду натрия (Na_2O), а также граньцентрированной кубической решётке MgO . Наличие данных соединений свидетельствует о природной минералогической неоднородности образца, что может оказывать влияние на его реакционную способность и диспергируемость в составе бурового раствора.

Аналогичный фазовый состав наблюдается и для бентонита месторождения Орта Тентек, с доминирующим монтмориллонитом и примесями кварца и железосодержащих минералов. Умеренная интенсивность рефлекса монтмориллонита в области $2\theta = 20^\circ$ указывает на среднюю степень кристалличности, типичную для природных алюмосиликатов [75].

3.1.4 Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) представлены в таблице 2 и демонстрируют схожий элементный состав бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек, что подтверждает их минеральное

родство. В обоих образцах основным компонентом является диоксид кремния (SiO_2), содержание которого составляет 66,2 % и 70,45 % соответственно, что характерно для монтмориллонитсодержащих алюмосиликатов и подтверждает наличие хорошо выраженной тетраэдрической кремнекислородной сетки [73].

Таблица 2 - Результат рентгенофлуоресцентного анализа исходных бентонитовых глин Калжат и Орта Тентек

Наименование образца		Калжа исходный	Орта Тентек исходный
№	Компонент	Результат, масс %	Результат, масс %
1	MgO	1,53	1,49
2	Al ₂ O ₃	18,1	18,25
3	SiO ₂	66,2	70,45
4	P ₂ O ₅	0,156	ND
5	SO ₃	2,09	0,692
6	Cl	0,0107	0,0035
7	K ₂ O	0,555	0,593
8	CaO	2,09	1,24
9	TiO ₂	0,952	0,913
10	V ₂ O ₅	0,0346	0,0257
11	Cr ₂ O ₃	0,0081	0,011
12	MnO	0,0536	0,0303
13	Fe ₂ O ₃	8	5,5
14	Co ₂ O ₃	0,0235	0,0184
15	NiO	0,012	0,0056
16	CuO	0,0084	0,005
17	ZnO	0,0064	0,0044
18	Ga ₂ O ₃	0,0047	0,0031
19	As ₂ O ₃	ND	0,00035
20	SeO ₂	0,0023	ND
21	Br	0,001	0,0002
22	Rb ₂ O	ND	0,0037
23	SrO	0,005	0,0515
24	Y ₂ O ₃	0,0662	0,0042
25	Nb ₂ O ₅	0,0027	0,0027
26	Ag ₂ O	0,0007	0,0009
27	SnO ₂	0,008	0,0099
28	Sb ₂ O ₃	0,0011	0,0014
29	TeO ₂	0,0037	0,0045
30	BaO	0,0207	0,0369
31	HfO ₂	0,0128	0,0139

Значительные количества оксида алюминия (Al₂O₃) (18,1 % для Калжат и 18,25 % для Орта Тентек) и оксида железа (Fe₂O₃) (8 % и 5,5 % соответственно) указывают на алюмосиликатную природу образцов и присутствие железосодержащих примесей [76]. Относительно низкое содержание оксидов щелочных и щёлочноземельных металлов, таких как Na₂O (неопределяем в обеих пробах) и CaO (2,09 % и 1,24 %), позволяет

отнести глины к кальциево-монтмориллонитовому типу, что характерно для большинства природных бентонитов [8].

Кроме того, в составе были зафиксированы примеси других элементов, таких как MgO , TiO_2 , K_2O и SO_3 , а также микроэлементы: V_2O_5 , MnO , SrO , BaO , CuO , ZnO , и редкоземельные оксиды. Их присутствие обусловлено природной геохимией месторождений и может оказывать влияние на сорбционные и структурные свойства глин. Например, повышенное содержание SO_3 (2,09 %) в калжатской глине может быть связано с сульфатными включениями, в то время как заметная доля SrO в Орта Тентек (0,0515 %) может указывать на присутствие стронцийсодержащих фаз.

3.1.5 Результат ВЕТ анализа

Результаты анализа по методу Брюннера–Эмметта–Теллера (БЭТ), представленные в таблице 3, позволяют оценить текстурные характеристики исходных бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек. Измеренные параметры включают удельную площадь поверхности, а также распределение пор по размерности: микропоры (0,35–2 нм), мезопоры (2–10 нм и 10–50 нм) и макропоры (50–200 нм). Эти показатели являются ключевыми для оценки сорбционного потенциала глин, особенно в применении к буровым растворам, где высокая удельная поверхность способствует удержанию частиц, стабилизации дисперсии и формированию фильтрационного кольца.

Для калжатской глины удельная площадь поверхности составляет 73,99 м²/г, а для глины месторождения Орта Тентек — 65,62 м²/г, что свидетельствует о развитой внутренней пористости обеих систем. Основной вклад в пористость вносят микропоры и мезопоры: у калжатской глины доля микропор составляет 46,61 %, у Орта Тентек — 45,73 %; мезопоры размером 2–10 нм занимают 44,56 % и 44,87 % соответственно. Поры большего диаметра (10–50 нм) составляют незначительную долю (около 9 %), а макропоры практически отсутствуют, что подтверждает преимущественно мезо- и микропористую структуру материала.

Таблица 3 - Результат ВЕТ анализа исходных бентонитовых глин Калжат и Орта Тентек

Наименование образца	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Кол-во микропор (0,35-2нм), %	Кол-во мезоопор (2-10нм), %	Кол-во мезопор (10-50нм), %	Кол-во макропор (50-200нм), %
Калжат	73,9857	46,61	44,56	8,83	0,00
Орта Тентек	65,6156	45,73	44,87	9,40	0,00

На рисунке 11 представлены изотермы адсорбции и десорбции азота для образца Калжат, полученные при температуре 77 К.

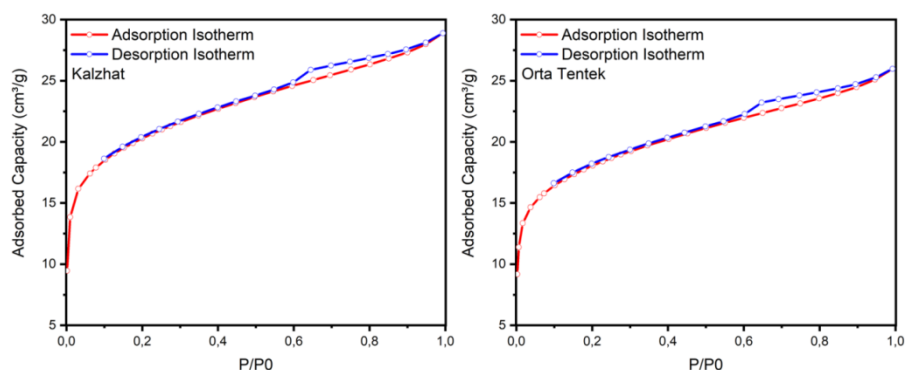


Рисунок 11 - Линейный график изотерм адсорбции и десорбции исходных бентонитов Калжат и Орта Тентек

Характер изотерм соответствует типу IV по классификации IUPAC, что типично для материалов с развитой мезопористой структурой [77]. Наличие гистерезисной петли подтверждает капиллярную конденсацию в пористой структуре и свидетельствует о стабильной адсорбционной ёмкости исходного материала [12].

3.1.6 Результат термогравиметрического анализа

На рисунке 12 представлены термогравиметрические (ТГА) и дифференциально-сканирующие калориметрические (ДСК) кривые для исходных бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек, позволяющие охарактеризовать термическое поведение материала в диапазоне температур от 30 до 900 °С. Анализ термограмм демонстрирует типичную для монтмориллонитсодержащих глин картину, отражающую последовательное удаление адсорбированной и связанной воды, а также термические эффекты, обусловленные фазовыми переходами [78].

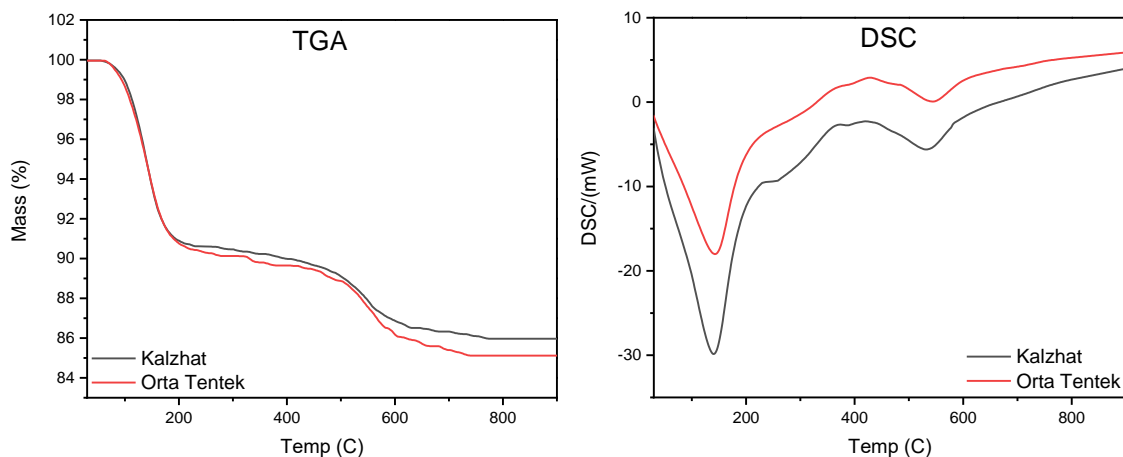


Рисунок 12 - кривые ТГА и ДСК Калжат и Орта Тентек

Для обеих глин основная потеря массы происходит в температурном диапазоне до 200 °С, что соответствует удалению физически адсорбированной воды из межслоевого пространства монтмориллонита. Согласно результатам измерений, потеря массы составляет 8,2 % для глины месторождения Калжат и 7,5 % для Орта Тентек. Эти значения согласуются с литературными данными, указывающими на то, что дегидратация монтмориллонита и удаление связанной влаги происходят преимущественно в интервале 50–200 °С [79].

На ДСК-кривых для обоих образцов в диапазоне 150–200 °С наблюдается выраженный эндотермический пик, соответствующий процессу десорбции адсорбированной воды. Отсутствие значимых тепловых эффектов в более высокотемпературных интервалах свидетельствует об отсутствии в исходных образцах легкоокисляемых органических примесей и подтверждает термическую стабильность алюмосиликатной основы глины до температур порядка 400 °С.

Таким образом, полученные результаты ТГА/ДСК-анализа подтверждают, что исследуемые природные глины обладают высокой степенью термической стабильности на начальных стадиях нагрева, что делает их перспективными для применения в составе буровых растворов, эксплуатируемых при умеренных термических нагрузках.

3.1.7 Результаты измерения Zeta-потенциала

Результаты анализа ζ -потенциала (рисунок 13а, 13б) показывают, что исходный образец глины Калжат обладает отрицательным зарядом - $18,4 \pm 0,107$ мВ, что указывает на достаточную стабильность коллоидной системы.

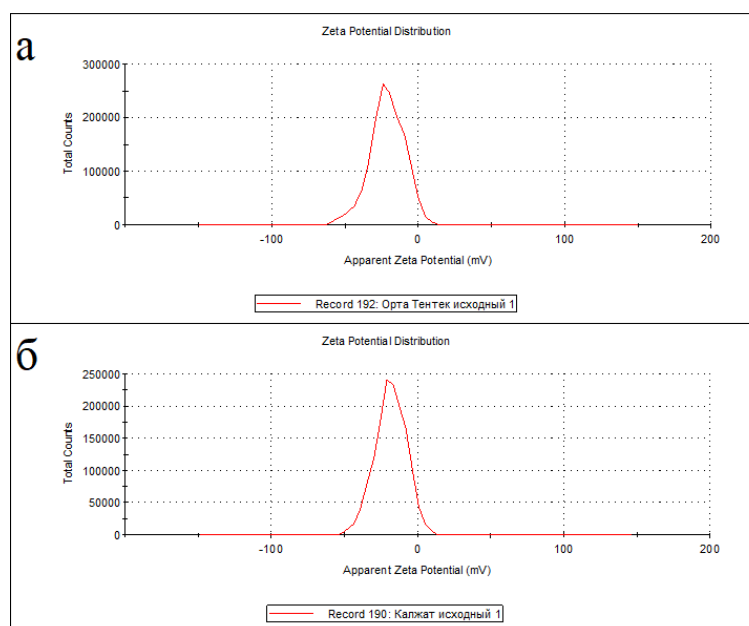


Рисунок 13 – Зета-потенциал исходных образцов глин: а) Калжат; б) Орта Тентек.

Для глины Орта Тентекского месторождения характерен аналогичный отрицательный ζ -потенциал — $-21,0 \pm 0,118$ мВ, свидетельствующий о еще более высокой электрокинетической стабильности. Такие значения позволяют оценить степень коллоидной устойчивости, поверхностный заряд глинистых частиц, а также предпосылки для оценки эффективности последующей модификации. На основе ζ -потенциала можно прогнозировать поведение глин в составе буровых растворов, в частности их склонность к агрегации и стабильность в различных ионных средах.

3.2 Модификация бентонитовых глин и оценка их свойств

С целью повышения функциональных характеристик буровых растворов, основанных на природных бентонитах, в данной работе была проведена модификация глин месторождений Калжат и Орта Тентек различными реагентами. Выбор методов модификации основывался на их способности изменять межслоевую структуру, улучшать диспергируемость, снижать содержание органических и неактивных примесей, а также повышать адсорбционную активность и устойчивость глинистых систем.

В качестве модифицирующих агентов использовались: вода, дистиллированная вода по методике Д.П. Сало, перекись водорода (H_2O_2) и карбонат натрия (Na_2CO_3). Каждый из этих реагентов оказывает различное воздействие на структуру и свойства бентонитовых частиц, включая степень гидратации, ионный обмен, разрыхление агрегатов и раскрытие пор.

Оценка свойств модифицированных глин проводилась по тем же методикам физико-химического анализа, которые применялись для исходных образцов и описаны в разделе 2.1. Это позволило обеспечить корректное сравнение результатов и определить степень влияния различных методов обработки на морфологические, структурные, химические и термические характеристики глин.

3.2.1 Морфология по данным СЭМ

Морфологические особенности модифицированных бентонитовых глин были проанализированы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Оценка изменений микроструктуры проводилась в сравнении с исходными образцами, представленных ранее в разделе 2.2.1 (см. рисунок 3). Для каждой из модификаций были изучены характер разрушения агрегатов, степень дезагрегации, форма частиц и особенности их поверхности при различном увеличении.

Визуальный анализ микрофотографий показал, что характер модификационных изменений зависит не только от используемого реагента, но и от природы исходного сырья. В то время как бентонит Калжат, как

правило, демонстрирует более выраженную рыхлость и интенсивное разрушение структуры, бентонит Орта Тентек характеризуется формированием более упорядоченных и плотных мелкодисперсных агрегатов. Эти различия проявляются как при простой гидратации, так и при более агрессивных методах модификации (например, перекисью водорода или щелочной обработкой).

Ниже представлены результаты СЭМ-анализа для каждого типа модификации с учётом изменений, зафиксированных в структуре глин месторождений Калжат и Орта Тентек.

СЭМ-изображения бентонитовых глин после обработки водой (рисунок 14) демонстрируют изменения, обусловленные гидратацией и набуханием частиц. В случае глины месторождения Калжат на микрофотографиях с низким увеличением сохраняется агрегированная структура с пористыми образованиями и микротрещинами, свидетельствующими о начальном взаимодействии частиц с водой. Поверхность фрагментов остаётся относительно неоднородной, что указывает на ограниченную дезагрегацию и частичную сохранность исходной морфологии.

При увеличении наблюдается формирование плотных зон контакта между частицами, возникших в результате набухания и слабого разрыхления межпластинчатых связей. Эти признаки подтверждают начальный этап реорганизации структуры при водной обработке, характерный для глин с умеренной степенью гидратации.

Для глины месторождения Орта Тентек на изображениях фиксируются более выраженные морфологические изменения. При низком увеличении наблюдается фрагментация крупных агрегатов и образование более равномерных структур. На микрофотографиях с высоким увеличением выявляется интенсивная дезагрегация и образование мелкодисперсных плотных фрагментов с характерными зонами контакта. Поверхность частиц становится более гладкой, что может указывать на активное набухание и разрушение исходной кристаллической решётки.

Сопоставительный анализ показывает, что глина месторождения Орта Тентек демонстрирует большую чувствительность к водной обработке, что проявляется в более выраженных изменениях морфологии. В то время как глина Калжат сохраняет часть исходной структуры, её реакция на модификацию ограничена локальными зонами набухания и частичным разрыхлением агрегатов.

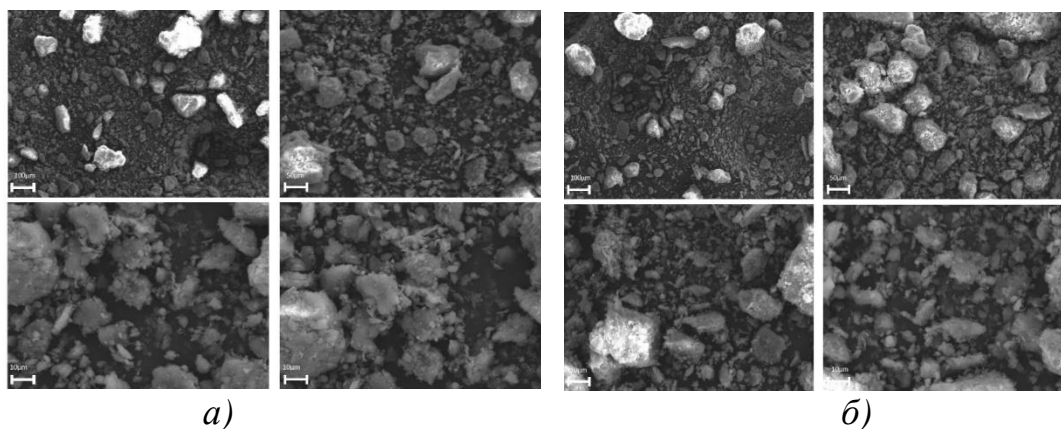


Рисунок 14 – модификация бентонитовых глин с водой (а- Калжат, б- Орта Тентек)

Обработка бентонитовых глин водой по методике Д.П. Сало направлена на более глубокую дезагрегацию и диспергирование частиц, что подтверждается результатами СЭМ-анализа (рисунок 15). Визуальный анализ микроструктуры глины месторождения Калжат показывает выраженное уменьшение размеров агрегатов и повышение равномерности распределения частиц. На изображениях с низким увеличением фиксируется разрыхление плотных структур и распад крупных фрагментов, характерный для эффективно набухших алюмосиликатов.

На более высоком увеличении наблюдается формирование плотных зон контакта между мелкодисперсными частицами с увеличением их относительной доли. Поверхность агрегатов становится менее шероховатой, а структура в целом — более однородной, что указывает на разрушение слабых межчастичных связей и частичную реорганизацию кристаллической структуры. Подобное поведение характерно для глин с рыхлой исходной морфологией и высокой чувствительностью к воздействию воды.

Глина месторождения Орта Тентек демонстрирует сходные морфологические преобразования. На изображениях с низким увеличением также фиксируется дезагрегация крупных агрегатов и выравнивание распределения частиц. Визуально структура становится более дисперсной и упорядоченной. При высоком увеличении отчётливо прослеживается формирование мелкодисперсной структуры с плотными контактами между частицами и частичным разрушением исходной упорядоченной архитектуры.

Сравнение показывает, что модификация по методике Д.П. Сало приводит к существенным изменениям микроструктуры обеих глин, однако степень проявления этих изменений различна. Глина месторождения Калжат демонстрирует более рыхлую и деформируемую структуру, тогда как Орта Тентек характеризуется формированием плотной и равномерной дисперсной системы. Эти различия обусловлены исходными особенностями минералогического состава и кристалличности глин.

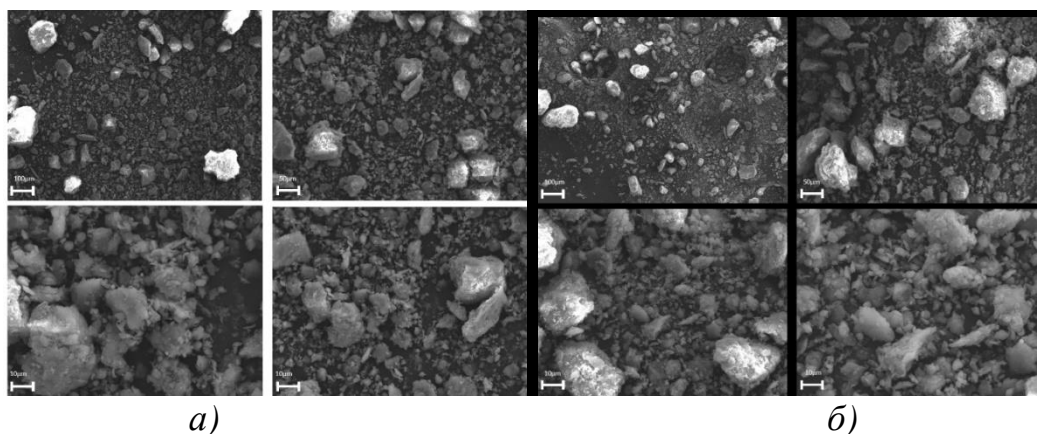


Рисунок 15 – модификация бентонитовых глин с водой по методу Д.П.Сало (а- Калжат, б- Орта Тентек)

Модификация бентонитовых глин с применением перекиси водорода направлена на удаление органических примесей и частичное разрушение структуры с целью повышения дисперсности и раскрытия пор. СЭМ-изображения модифицированных образцов (рисунок 16) демонстрируют выраженные изменения морфологии по сравнению с исходными глинами.

Для глины месторождения Калжат на микрофотографиях с низким увеличением наблюдается разрушение крупных агрегатов и перераспределение частиц, формирующих более рыхлую и неоднородную структуру. При увеличении фиксируются зоны плотных контактов между частицами, наличие микротрещин и дефектов поверхности, что отражает агрессивное воздействие H_2O_2 . Поверхностный слой частиц становится шероховатым, с признаками локального растворения и разрушения, указывающими на изменение кристаллической решётки.

Образцы глины месторождения Орта Тентек также демонстрируют интенсивные микроструктурные преобразования. На изображениях с низким увеличением видны расслоившиеся агрегаты и разупорядоченные фрагменты, указывающие на эффективную деструкцию крупных частиц. При более высоком увеличении наблюдается формирование компактных мелкодисперсных структур с множественными зонами контакта. Поверхность частиц приобретает выраженную неоднородность, включающую трещины, выемки и текстурные дефекты, свидетельствующие о химической переработке поверхностных слоёв.

Сравнительный анализ показывает, что воздействие H_2O_2 приводит к более глубокой деструкции структуры глины Калжат, включая значительную шероховатость и локальное разрушение частиц, тогда как Орта Тентек формирует более плотные, но также фрагментированные агрегаты. Эти различия обусловлены исходной пористостью, содержанием органических веществ и степенью минералогической упорядоченности каждой глины.

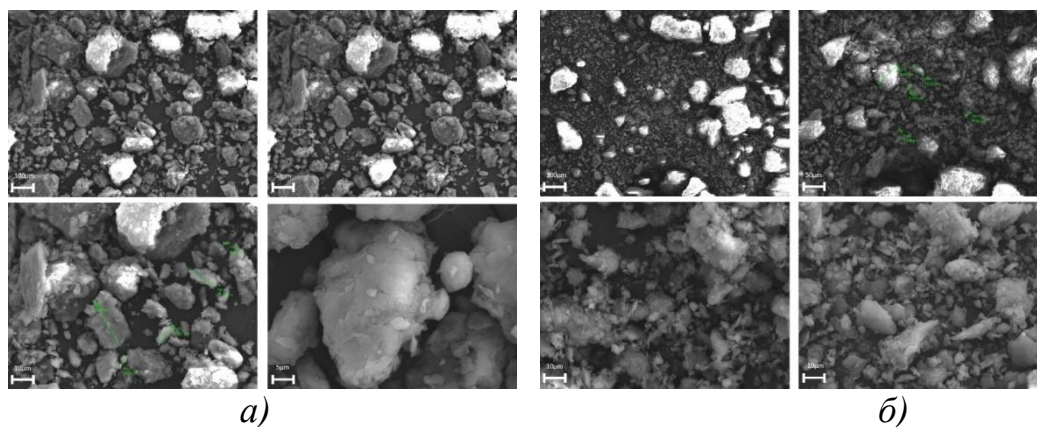


Рисунок 16 – модификация бентонитовых глин с перекисью водорода
(а- Калжат, б- Орта Тентек)

Модификация бентонитовых глин с применением карбоната натрия направлена на ионный обмен в межслоевой структуре и активацию сорбционных свойств за счёт набухания и дезагрегации частиц. СЭМ-изображения модифицированных образцов (рисунок 17) демонстрируют выраженные изменения микроструктуры, характерные для щелочной обработки.

У образцов глины месторождения Калжат на микрофотографиях с низким увеличением наблюдается разрушение агрегатов и формирование рыхлых пористых структур. Мелкие частицы с угловатой морфологией распределены неравномерно, при этом фиксируются зоны разрыхления и образования микропор. На изображениях с высоким увеличением хорошо прослеживаются шероховатые участки с дефектами поверхности и трещинами, указывающими на разрушение межпластинчатых связей и локальное изменение морфологии. Эти признаки свидетельствуют о глубокой дезагрегации и повышении реакционной способности материала.

Для глины месторождения Орта Тентек модификация Na_2CO_3 также приводит к выраженной деструкции агрегатов и перераспределению частиц, однако структура приобретает более упорядоченный характер. На изображениях с низким увеличением наблюдается формирование компактной мелкодисперсной фазы с равномерным распределением. Высокое увеличение выявляет зоны плотного контакта между частицами и наличие характерной сетчатой структуры, сформированной в результате интенсивного набухания и ионного обмена. Поверхность частиц становится более сглаженной по сравнению с калжатской глиной, что указывает на сохранение элементарной кристаллической организации.

Таким образом, модификация с карбонатом натрия оказывает существенное влияние на морфологию обеих глин, инициируя дезагрегацию, увеличение поверхности и изменение текстурных свойств. Глина месторождения Калжат демонстрирует более выраженные признаки разрушения и рыхлой структуры, тогда как Орта Тентек формирует более

компактные и организованные агрегаты. Это подчёркивает различия в реакции глин на щелочную активацию, определяемые их исходной минералогией и степенью упорядоченности кристаллической решётки.

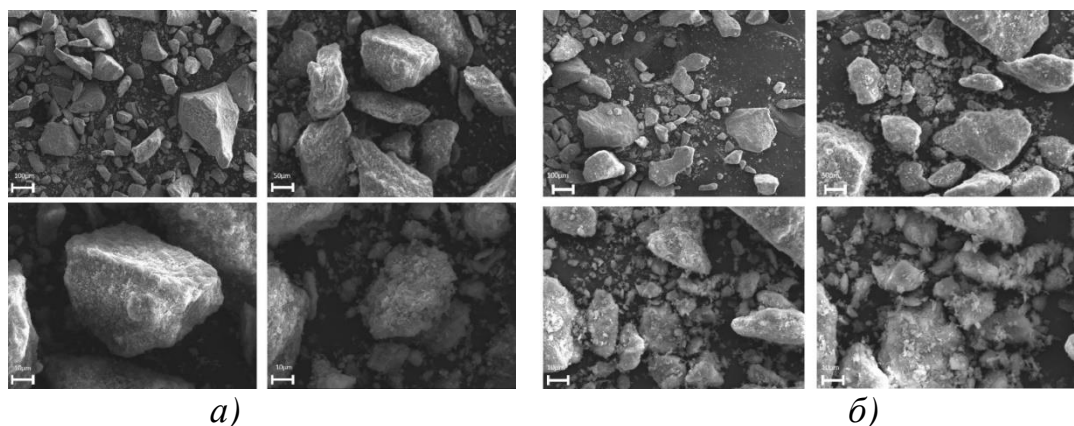


Рисунок 17 – модификация бентонитовых глин с карбонатом натрия (а- Калжат, б- Орта Тентек)

Проведённый морфологический анализ методом сканирующей электронной микроскопии показал, что все применённые методы модификации оказывают заметное влияние на структуру бентонитовых глин, вызывая дезагрегацию частиц, изменение их формы и текстуры поверхности. Наиболее выраженные изменения наблюдаются при обработке перекисью водорода и карбонатом натрия, что связано с химической активацией и разрушением исходной кристаллической решётки. Методика Д.П. Сало способствует эффективному диспергированию частиц и формированию однородной микроструктуры. Простая гидратация оказывает минимальное, но различимое воздействие.

Сравнение глин из месторождений Калжат и Орта Тентек показало, что первая характеризуется большей рыхлостью и склонностью к структурной дезагрегации, в то время как вторая демонстрирует формирование более плотной и упорядоченной мелкодисперсной структуры. Эти различия обусловлены исходной минералогической природой глин и определяют их реакцию на модифицирующие воздействия.

3.2.2 Результаты ИК-спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия (ИК) позволила проследить структурные изменения, происходящие в бентонитовых глинах после модификации различными агентами. На рисунке 18 представлены ИК-спектры образцов месторождений Калжат и Орта Тентек в исходном и модифицированном состояниях. Анализ спектров проводился с акцентом на характерные полосы поглощения, отражающие колебания гидроксильных групп, молекул воды и основных связей в алюмосиликатной решётке.

Для обеих глин в исходном состоянии наблюдаются типичные полосы поглощения:

- в области $3620\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания О–Н-групп в слоистых структурах;
- $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания межслоевой и адсорбированной воды;
- $1030\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания Si–О-связей;
- $790\text{--}800\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}540\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания Al–О и Si–О–Al связей.

Модификация водой вызывает усиление полос в диапазонах $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ и $1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об увеличении содержания межслоевой воды. Метод Д.П. Сало оказывает влияние преимущественно на область $1030\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, указывая на усиленное взаимодействие воды с тетраэдрической сеткой Si–О.

При использовании H_2O_2 наблюдается снижение интенсивности полос, соответствующих адсорбированной воде ($1630\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), что интерпретируется как удаление органических примесей. Одновременно фиксируются незначительные изменения в области деформационных колебаний алюмосиликатной решётки ($520\text{--}540\text{ см}^{-1}$), обусловленные перераспределением Al–О связей.

Наиболее выраженные спектральные сдвиги регистрируются при модификации карбонатом натрия. Усиление полос в интервале $1030\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об активизации Si–О связей, а смещение полос в зоне $3620\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ — об изменении состояния гидроксильных групп в результате щелочной активации.

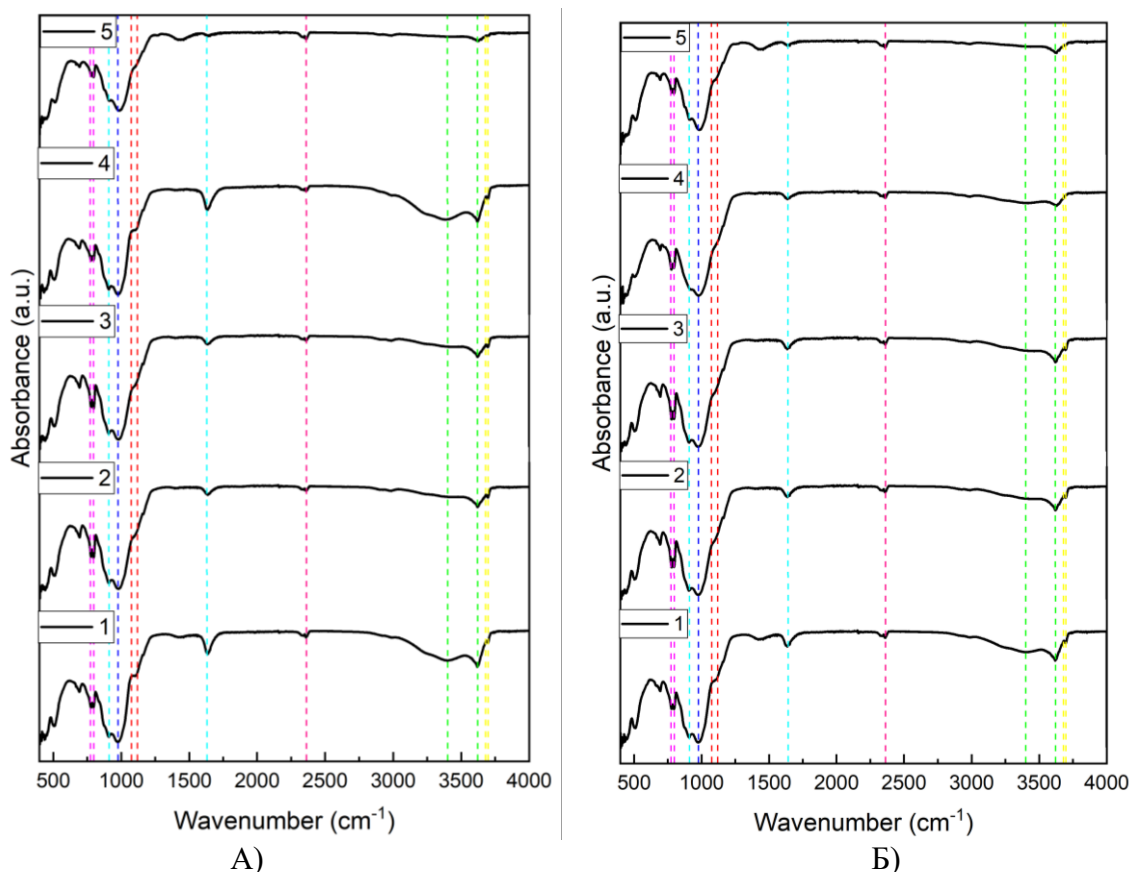


Рисунок 18 – результат ИК спектроскопии бентонитовой глины Калжат(А) и Орта Тентек(Б), где 1- исходный бентонит, 2 – модификация с H_2O , 3 - модификация с H_2O по методике Д.П. Сало, 4 - модификация с H_2O_2 , 5 – модификация с Na_2CO_3

Сравнительный анализ показал, что глины месторождения Орта Тентек проявляют более выраженные изменения в ИК-спектрах при всех вариантах модификации, что может быть связано с их изначально более кристаллизованной структурой. В то же время глина Калжат демонстрирует более устойчивую структуру, особенно при водных обработках, и более локальные изменения при активации.

Таким образом, ИК-спектроскопия подтвердила различную чувствительность глин к химической и физико-химической модификации, отражая как изменения в водной нагрузке, так и в структуре алюмосиликатного остова.

3.2.3 Минералогический состав модифицированных образцов (XRD-анализ)

Рентгенофазовый анализ (XRD) позволил определить изменения в кристаллохимическом составе бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек после модифицирующей обработки. Рисунки 19(а и б) демонстрируют дифрактограммы исходных и модифицированных образцов

обеих глин. В исходном состоянии основной минеральной фазой является монтмориллонит, присутствие которого подтверждается характерными рефлексамми в области $2\theta \approx 20^\circ$. В качестве примесей зафиксированы фазы кварца и других силикатов.

Модификация с использованием карбоната натрия привела к наиболее выраженным изменениям в спектрах: наблюдается значительное усиление интенсивности пиков, соответствующих натрий-монтмориллониту. Эти изменения свидетельствуют о замещении кальциевых ионов на ионы натрия в межслоевом пространстве, что способствует улучшению дисперсных и набухающих свойств глин. Эффект особенно заметен в образцах Калжатской глины, что, вероятно, связано с её большей исходной пористостью и реакционной способностью.

Обработка перекисью водорода вызвала снижение интенсивности монтмориллонитовых рефлексов, что отражает частичную деструкцию кристаллической решётки и удаление органических примесей. Влияние H_2O_2 особенно заметно в образцах Орта Тентек, где структурные изменения выражены сильнее, чем у Калжатской глины. Это может быть обусловлено большим содержанием органических включений в исходном материале.

Методика Д.П. Сало оказывает умеренное воздействие: основные пиковые характеристики монтмориллонита сохраняются, однако фиксируются незначительные изменения интенсивности, указывающие на перераспределение катионов в межслоевых зонах. Эти эффекты проявляются сопоставимо в обеих глинах.

Простая обработка водой практически не влияет на минералогический состав: изменения в дифрактограммах минимальны, что подтверждает ограниченное влияние данного метода на структуру глинистых минералов.

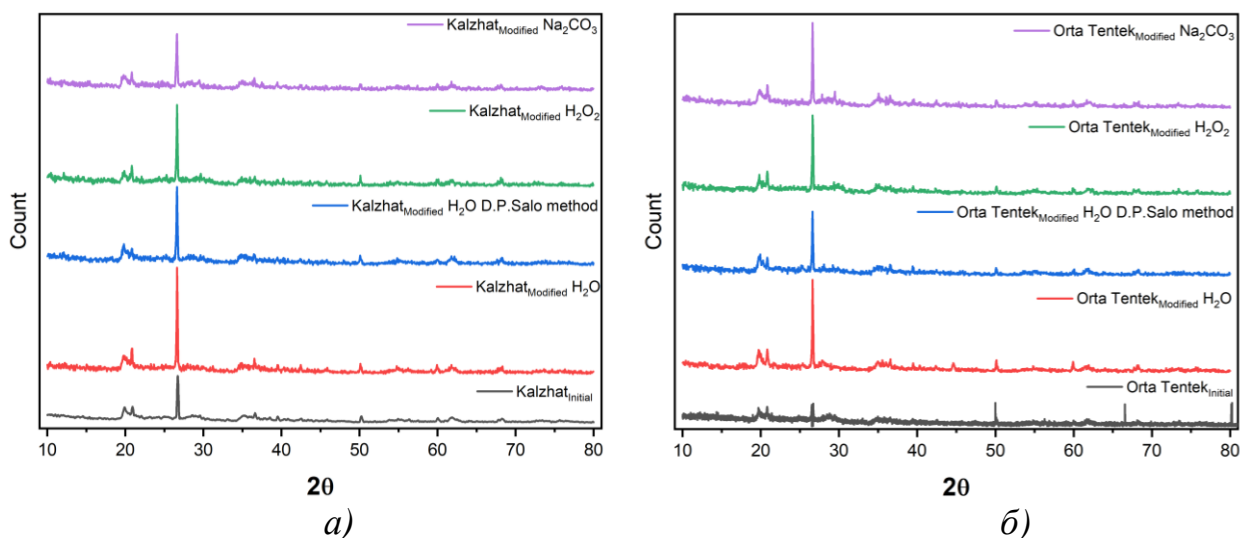


Рисунок 19 – результат XRD спектроскопии бентонитовой глины Орта Тентек и ее модификаций

Таким образом, наибольшие структурные трансформации наблюдаются при применении Na_2CO_3 и H_2O_2 , в то время как водные методы демонстрируют менее выраженный эффект. Устойчивость Калжатской глины к разрушению кристаллической решётки и более выраженная реакция глины Орта Тентек подчёркивают необходимость индивидуального подбора модифицирующих условий в зависимости от исходной минералогии.

3.2.4 Элементный состав модифицированных образцов (РФА-анализ)

Для оценки химических изменений, происходящих в бентонитовых глинах под действием различных методов модификации, был проведён рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Полученные результаты представлены в таблицах 4 и 5 и сравниваются с данными по исходным образцам, ранее рассмотренными в разделе 2.2.4.

В целом, модифицирующие агенты оказывают различную степень влияния на содержание основных оксидов, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO и Na_2O , которые определяют алюмосиликатную природу глин и отражают их структурно-химическое состояние.

Таблица 4 - Результат рентгенофлуоресцентного анализа исходной и модифицированной бентонитовой глины Калжат

Наименование образца		Калжа исходный	Калжат с H_2O	Калжат с H_2O по методике Д.П. Сало	Калжат с H_2O_2	Калжат с 1% Na_2CO_3
№	Компонент	Результат, mass%	Результат, mass%	Результат, mass%	Результат, mass%	Результат, mass%
1	MgO	1,86	1,49	1,54	1,3	1,38
2	Al_2O_3	18,1	18,25	18,3	16,7	18
3	SiO_2	67,6	70,45	70,5	71,3	68,1
4	P_2O_5	0,132	ND	ND	0,293	0,118
5	SO_3	1,65	0,692	0,742	0,234	1,33
6	Cl	0,0084	0,0035	0,004	0,0026	0,005
7	K_2O	0,55	0,593	0,643	0,554	0,527
8	CaO	1,46	1,24	1,29	1,48	1,68
9	TiO_2	0,94	0,913	0,963	0,897	0,954
10	V_2O_5	0,0321	0,0257	0,0307	0,0296	0,0297
11	Cr_2O_3	0,0088	0,011	0,016	0,0079	0,0103
12	MnO	0,0435	0,0303	0,0353	0,0438	0,0427
13	Fe_2O_3	7,43	5,5	5,55	6,97	7,7
14	Co_2O_3	0,0212	0,0184	0,0234	0,0208	0,0241
15	NiO	0,0116	0,0056	0,0106	0,0108	0,0123
16	CuO	0,0085	0,005	0,0055	0,0127	0,0088
17	ZnO	0,0061	0,0044	0,0049	0,0053	0,0063
18	Ga_2O_3	0,0045	0,0031	0,0036	0,0042	0,0049
19	As_2O_3	0,0014	0,00035	0,0004	0,0016	0,0013
20	SeO_2	0,0008	ND	0	ND	0,0005
21	Br	ND	0,0002	0,0007	ND	ND

22	Rb ₂ O	0,0046	0,0037	0,0042	0,0042	0,0045
23	SrO	0,063	0,0515	0,052	0,0563	0,0619
24	Y ₂ O ₃	0,0038	0,0024	0,0029	0,0035	0,0038
25	Nb ₂ O ₅	0,0027	0,0017	0,0022	0,0023	0,0026
26	Ag ₂ O	0,0007	0,00045	0,0005	0,0006	0,001
27	SnO ₂	0,008	0,006	0,0065	0,0119	0,0111
28	Sb ₂ O ₃	0,0011	0,0004	0,0009	0,001	0,0015
29	TeO ₂	0,0037	0,0025	0,003	0,0033	0,0052
30	BaO	0,0207	0,0131	0,0136	0,016	0,0229
31	HfO ₂	0,0128	0,01	0,0105	0,012	0,0144

Щелочная модификация с использованием Na₂CO₃ продемонстрировала наиболее выраженные изменения. Для обеих глин (Калжат и Орта Тентек) наблюдается существенное увеличение содержания Na₂O при одновременном снижении CaO, что указывает на эффективное замещение ионов кальция натрием в межслоевых пространствах. Этот процесс сопровождается незначительным снижением содержания Al₂O₃, вероятно связанным с частичной дезагрегацией алюмосиликатной матрицы. В случае Калжатской глины эффект выражен сильнее, что согласуется с её повышенной реакционной способностью.

Модификация с перекисью водорода (H₂O₂) приводит к снижению содержания Fe₂O₃, что интерпретируется как результат удаления органических и железосодержащих примесей. Увеличение относительной доли SiO₂ по отношению к другим компонентам указывает на обогащение кремнийсодержащей фазы. Эти эффекты наблюдаются в обоих типах глин, однако для Орта Тентек изменения выражены более отчётливо, что может быть связано с их начальным уровнем примесей.

Модификация водой по методике Д.П. Сало оказывает умеренное воздействие: фиксируется небольшое повышение Na₂O и незначительные колебания в содержании других компонентов. Это указывает на ограниченную ионообменную активность данного метода. Простая гидратация практически не влияет на элементный состав глин, что подтверждает её малую эффективность с точки зрения химической модификации.

Дополнительно зафиксированы незначительные изменения в концентрациях микроэлементов (V₂O₅, MnO, SrO и др.), однако они не носят системного характера и, скорее всего, связаны с локальными вариациями фазового состава и структурными перестройками.

Таблица 5 - Результат рентгенофлуоресцентного анализа исходной и модифицированной бентонитовой глины Орта Тентек

Наименование образца		Орта Тентек исходный	Орта Тентек с H ₂ O	Орта Тентек с H ₂ O по методике Д.П. Сало	Орта Тентек с H ₂ O ₂	Орта Тентек с 1% Na ₂ CO ₃
№	Компонент	Результат,	Результат,	Результат,	Результат,	Результат,

		mass%	mass%	mass%	mass%	mass%
1	MgO	1,53	2,03	1,92	1,37	1,69
2	Al ₂ O ₃	18,1	17,4	18	17	17,2
3	SiO ₂	66,2	69,9	69,3	69,6	69,6
4	P ₂ O ₅	0,156	0,132	0,133	0,274	0,129
5	SO ₃	2,09	0,934	0,506	0,247	0,874
6	Cl	0,0107	0,0027	0,0045	0,0038	0,0034
7	K ₂ O	0,555	0,524	0,531	0,586	0,532
8	CaO	2,09	1,69	2,03	2,02	1,93
9	TiO ₂	0,952	0,759	0,824	0,915	0,842
10	V ₂ O ₅	0,0346	0,0279	0,0282	0,0283	0,0287
11	Cr ₂ O ₃	0,0081	0,0094	0,0095	0,0074	0,0113
12	MnO	0,0536	0,046	0,0549	0,0589	0,0522
13	Fe ₂ O ₃	8	6,38	6,5	7,63	6,92
14	Co ₂ O ₃	0,0235	0,0213	0,0272	0,0287	0,0267
15	NiO	0,012	0,0101	0,0106	0,0126	0,0114
16	CuO	0,0084	0,0068	0,0081	0,0084	0,007
17	ZnO	0,0064	0,0056	0,0055	0,0068	0,0056
18	Ga ₂ O ₃	0,0047	0,0035	0,0044	0,0049	0,0041
19	GeO ₂	ND	ND	ND	ND	0,0004
20	As ₂ O ₃	0,0023	0,002	0,0022	0,0014	0,0017
21	SeO ₂	0,001	0,0006	0,0007	0,0005	0,0006
22	Br	ND	ND	0,0002	ND	ND
23	Rb ₂ O	0,005	0,0039	0,0042	0,0052	0,0043
24	SrO	0,0662	0,0491	0,0565	0,0686	0,0567
25	Y ₂ O ₃	0,0042	0,0031	0,0032	0,004	0,0035
26	Nb ₂ O ₅	0,0027	0,0017	0,0025	0,0027	0,0027
27	Ag ₂ O	0,0009	0,0005	0,0011	0,0007	0,0009
28	SnO ₂	0,0099	0,0046	0,012	0,0158	0,0101
29	Sb ₂ O ₃	0,0014	ND	0,0016	0,0016	0,0015
30	TeO ₂	0,0045	ND	0,0055	0,0044	0,0045
31	BaO	0,0369	0,0132	0,03	0,0218	0,0262
32	HfO ₂	0,0139	0,0106	ND	0,0143	0,0123
34	WO ₃	0,0021	ND	ND	ND	ND
35	Ir ₂ O ₃	0,0009	0,0005	0,001	0,0007	0,0005

Таким образом, модификация с Na₂CO₃ и H₂O₂ оказывает наиболее существенное влияние на химический состав глин, что подтверждает их эффективность как агентов структурной активации и очистки. Результаты РФА хорошо согласуются с данными XRD-анализа (раздел 2.3.4), демонстрируя комплексные изменения в кристаллохимических параметрах модифицированных бентонитов.

3.2.5 Текстульные характеристики модифицированных глин

Для оценки влияния модифицирующих агентов на текстульные параметры бентонитовых глин были проведены исследования по методу Брюннера–Эмметта–Теллера (БЭТ), результаты которых представлены в

таблицах 6 и 7. Основное внимание было уделено изменению удельной поверхности, распределению пораи различного диаметра и общей адсорбционной способности образцов. Учитывая важность этих характеристик при использовании глин в составе буровых растворов, полученные данные позволяют провести обоснованную оценку эффективности модификаций.

Таблица 6 - результат БЭТ анализа исходной и модифицированной бентонитовой глины Калжат

Наименование образца	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Кол-во микропор (0,35-2нм), %	Кол-во мезопор (2-10нм), %	Кол-во мезопор (10-50нм), %	Кол-во макропор (50-200нм), %
Исходный	73,9857	46,61	44,56	8,83	0,00
Модификация с H ₂ O	86,7219	35,35	49,88	14,77	0,00
Модификация с H ₂ O по методике Д.П. Сало	80,5450	40,62	48,01	11,38	0,00
Модификация с H ₂ O ₂	89,4965	43,17	46,78	10,06	0,00
Модификация с Na ₂ CO ₃	7,7406	9,33	51,31	39,36	0,00

Модификация водой оказывает минимальное влияние на структуру пор в обеих глинах. Удельная поверхность изменяется незначительно, а структура пористости сохраняется, что свидетельствует об отсутствии значительных процессов дезагрегации или раскрытия межслоевых пространств. Это подтверждается изотермами адсорбции/десорбции, где форма кривых остаётся близкой к исходной, соответствующей типу IV по классификации IUPAC. Таким образом, простой контакт с водой не обеспечивает существенного улучшения адсорбционных свойств материала.

Метод Д.П. Сало, напротив, приводит к более выраженному эффекту. Наблюдается увеличение удельной поверхности (особенно у Орта Тентек — до 79,2 м²/г), рост доли мезопор и микропор, что связано с мягким раскрытием межслоевой структуры и частичным ионным обменом. Эти изменения, хотя и не радикальны, улучшают адсорбционные свойства и делают данный метод перспективным в качестве щадящего способа модификации.

Обработка перекисью водорода (H₂O₂) демонстрирует наиболее устойчивое увеличение удельной поверхности и общего объема пор. Для глины Калжат после модификации H₂O₂ удельная поверхность возрастает почти на 20 %, а доля микропор и мезопор увеличивается. Этот эффект объясняется удалением органических примесей, препятствующих доступу газа к пористой структуре, и разрушением частиц с раскрытием дополнительных адсорбционных центров. Изотермы также показывают повышение адсорбционной ёмкости, что подтверждает улучшение текстурных характеристик.

Наиболее неожиданные результаты показала модификация с карбонатом натрия (Na_2CO_3). Несмотря на то, что этот способ активно используется для активации монтмориллонита, в данном исследовании он привёл к резкому снижению удельной поверхности (до $7,7 \text{ м}^2/\text{г}$ для Калжат и $7,1 \text{ м}^2/\text{г}$ для Орта Тентек). Такой эффект может быть связан с агрегацией частиц, закрытием пор и уплотнением межслоевой структуры в результате замещения кальция на натрий. При этом наблюдается перераспределение пор в сторону увеличения крупной мезопористой фракции (10–50 нм), что указывает на изменение морфологии материала без увеличения общей доступной поверхности. Изотермы подтверждают снижение адсорбционной способности, что делает данный метод наименее эффективным с точки зрения подготовки глин к применению в буровых растворах.

Таблица 7 - результат БЭТ анализа исходной и модифицированной бентонитовой глины Орта Тентек

Наименование образца	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Кол-во микропор (0,35-2нм), %	Кол-во мезоопор (2-10нм), %	Кол-во мезопор (10-50нм), %	Кол-во макропор (50-200нм), %
Исходный	65,6156	45,73	44,87	9,40	0,00
Модификация с H_2O	44,7862	31,88	50,20	17,93	0,00
Модификация с H_2O по методике Д.П. Сало	79,1847	40,82	49,27	9,90	0,00
Модификация с H_2O_2	72,6932	38,35	48,06	13,59	0,00
Модификация с Na_2CO_3	7,0943	9,52	53,24	36,64	0,61

Дополнительную информацию о текстурных преобразованиях модифицированных глин предоставляют изотермы адсорбции и десорбции азота (рисунки 20 и 21), которые отражают характер пористой структуры и подтверждают данные БЭТ-анализа.

На рисунке 20 представлены изотермы для глины месторождения Калжат. Исходный образец демонстрирует типичную для монтмориллонита кривую изотермы IV типа по классификации IUPAC, с выраженной гистерезисной петлёй, характерной для мезопористых материалов. После модификации водой, форма изотермы практически не изменяется, что коррелирует с минимальными изменениями удельной поверхности и объема пор.

Метод Д.П. Сало вызывает умеренное расширение петли гистерезиса, что указывает на рост объема мезопор. Обработка перекисью водорода приводит к более выраженному увеличению площади петли, свидетельствующей об увеличении адсорбционной ёмкости материала. Это связано с разрушением органических включений и частичным раскрытием пор. Напротив, модификация с Na_2CO_3 вызывает резкое сужение гистерезиса

и снижение объёма сорбции, что подтверждает значительное ухудшение текстурных характеристик: уменьшение удельной поверхности, частичное закрытие пор и агрегацию частиц.

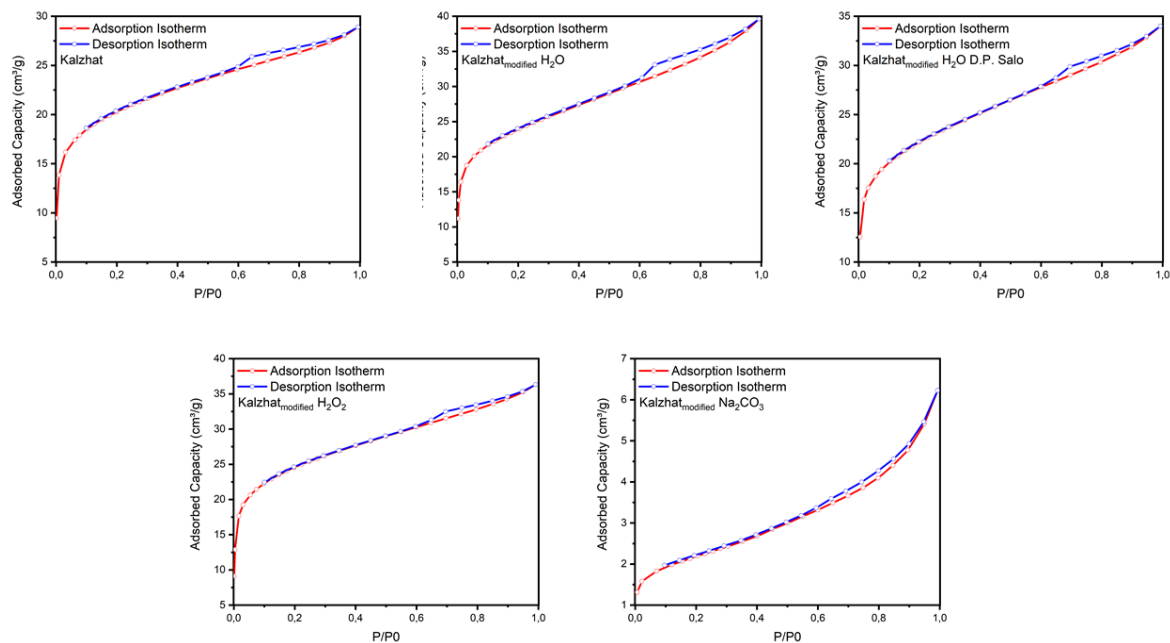


Рисунок 20 – Изотерма сорбции и десорбции бентонитовой глины Калжат и ее модификаций

Аналогичная картина наблюдается на рисунке 21, где представлены изотермы для глины месторождения Орта Тентек. Исходный материал также демонстрирует тип IV с умеренной петлёй гистерезиса. Модификация водой не приводит к существенным изменениям. Метод Д.П. Сало обеспечивает расширение петли, что подтверждает прирост объёма мезопор и повышение сорбционной способности. Наиболее выраженное улучшение наблюдается при обработке H_2O_2 , изотерма демонстрирует расширенную гистерезисную область и увеличенный объём адсорбции. Модификация Na_2CO_3 , как и в случае Калжатской глины, вызывает деградацию текстурных характеристик: снижение объёма сорбции, сужение петли и общую потерю пористости.

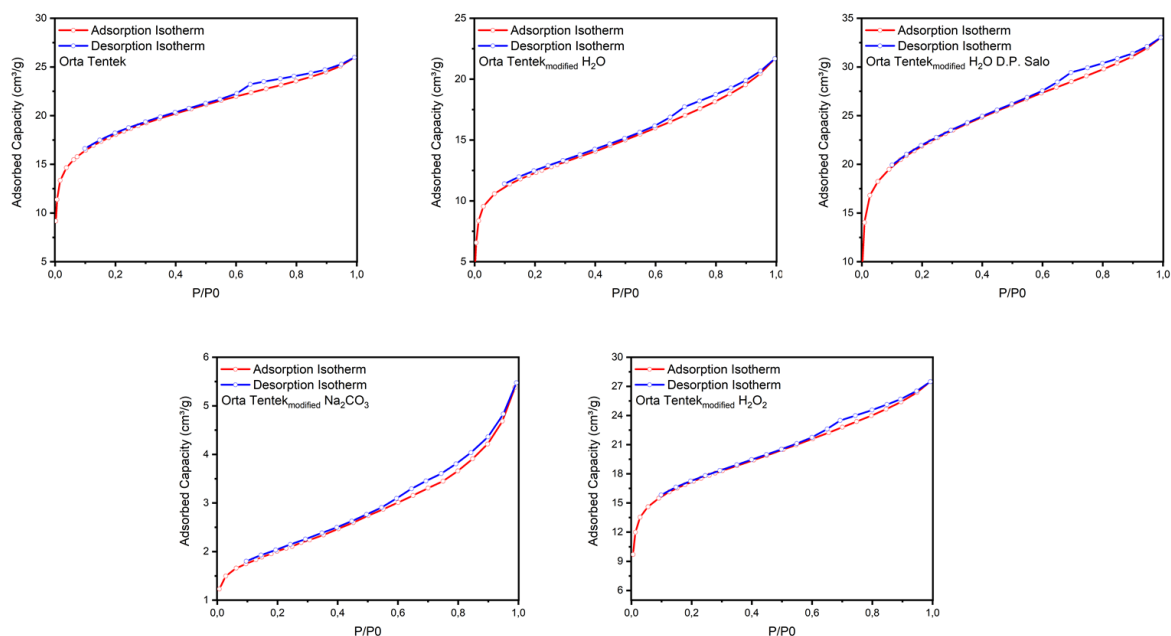


Рисунок 21 – Изотерма сорбции и десорбции бентонитовой глины Орта Тентек и ее модификаций

Таким образом, на основании анализа БЭТ-параметров и графического представления изотерм адсорбции/десорбции можно заключить, что наиболее эффективным способом модификации бентонитовых глин является обработка перекисью водорода (H_2O_2), обеспечивающая стабильное увеличение удельной поверхности, раскрытие пористой структуры и, как следствие, повышение адсорбционного потенциала материала. Метод Д.П. Сало также демонстрирует положительное влияние, способствуя умеренному росту пористости и может быть рекомендован как щадящий и вспомогательный способ активации. В то же время, модификация с использованием Na_2CO_3 , несмотря на свою эффективность в ионном обмене, в представленных условиях приводит к деградации текстурных характеристик: снижению удельной поверхности, уменьшению объема пор и потере сорбционных свойств. Эти результаты подтверждаются как количественными данными БЭТ-анализа, так и формой изотерм, отражающих изменение адсорбционной ёмкости материалов.

3.2.6 Термическая стабильность модифицированных образцов (ТГА/ДСК-анализ)

Для оценки термической стабильности бентонитовых глин, полученных из месторождений Калжат и Орта Тентек, а также анализа влияния различных методов модификации на их тепловое поведение, были проведены термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК). Измерения осуществлялись в диапазоне температур от 30 до 900 °С. Полученные термограммы представлены на рисунках 22 и 23.

В исходных образцах обоих типов глин основная потеря массы наблюдается в интервале температур до 200 °С. Этот процесс обусловлен удалением адсорбированной воды из межслоевого пространства монтмориллонита, что характерно для бентонитовых глин с преобладанием монтмориллонитового компонента (см. [78]). Массовые потери составили 8,2 % для Калжатской глины и 7,5 % для глины Орта Тентек, что соответствует значениям, представленным в литературе для дегидратации глинистых минералов [78]. На соответствующих ДСК-кривых в данном температурном диапазоне регистрируется выраженный эндотермический эффект в области 150–200 °С, свидетельствующий о тепловом эффекте испарения физически связанной влаги.

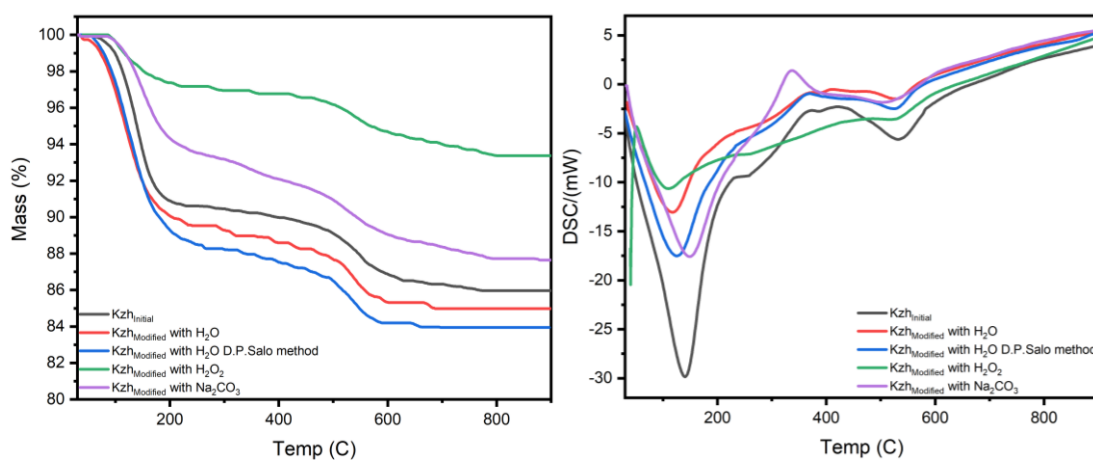


Рисунок 22 – Кривые ТГА и ДСК бентонитовой глины Калжат и ее модификаций

Модификация образцов при помощи деионизированной воды и методики, предложенной Д.П. Сало, не оказывает существенного влияния на тепловое поведение глин. Термограммы модифицированных образцов практически идентичны исходным, что свидетельствует о сохранении межслоевой структуры монтмориллонита и стабильности материала. Аналогично, энергетические характеристики, зафиксированные на ДСК-кривых, не демонстрируют значимых изменений, что позволяет сделать вывод об инертности данных способов модификации по отношению к структуре исследуемых глин.

В отличие от вышеуказанных методов, обработка глин перекисью водорода (H_2O_2) вызывает увеличение потерь массы в температурном интервале 200–400 °С, что обусловлено окислительным разложением органических примесей и частичным разрушением органических включений. Этот эффект наиболее выражен в образцах глины Орта Тентек, что, вероятно, связано с более высокой концентрацией органического вещества в их составе. На ДСК-кривых в этом интервале фиксируются интенсивные эндотермические пики, соответствующие термическому разложению органических компонентов и раскрытию пористой структуры.

Обработка с использованием карбоната натрия (Na_2CO_3) сопровождается термическими изменениями, проявляющимися преимущественно в интервале температур выше 400°C . Это связано с реорганизацией межслоевых катионов и процессами ионного обмена, происходящими при модификации монтмориillonита. Для Калжатской глины наблюдается более выраженное снижение остаточной массы по сравнению с глиной Орта Тентек, что может быть объяснено большей рыхлостью кристаллической структуры и высокой реакционной способностью исходного материала. При этом на ДСК-кривых регистрируются смещения эндотермических эффектов в область повышенных температур, что свидетельствует о частичной стабилизации структуры и изменении её тепловых характеристик.

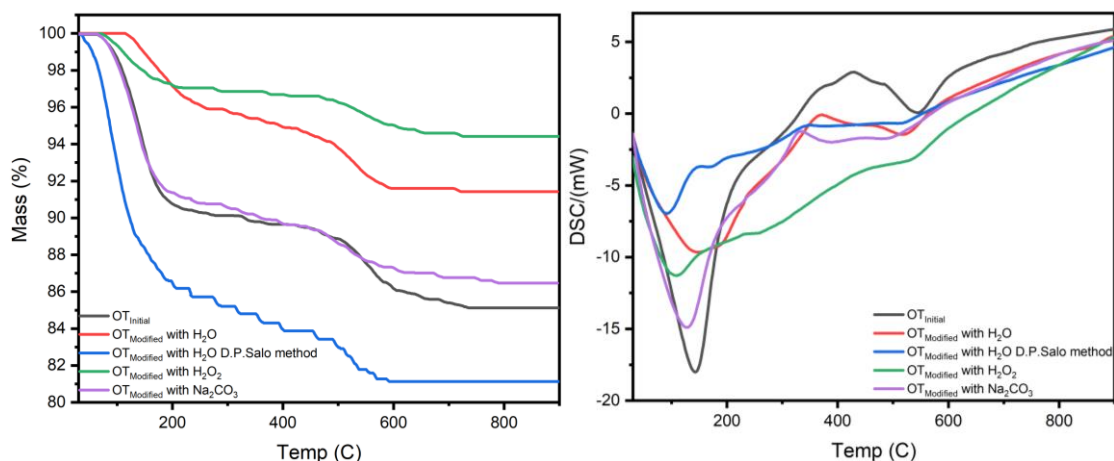


Рисунок 23 – Кривые ТГА и ДСК бентонитовой глины Орта Тентек и её модификаций

Термическое поведение обеих глин подтверждает, что модификация H_2O_2 наиболее эффективно улучшает текстурные свойства за счёт удаления органических примесей и раскрытия пор. Модификация Na_2CO_3 приводит к значительным изменениям в межслоевых структурах, но может снижать остаточную массу и стабильность структуры. Вода и метод Д.П. Сало оказывают минимальное воздействие, сохраняя исходные свойства глин.

2.3.8 Результаты измерения Zeta-потенциала

Результаты анализа ζ -потенциала показывают влияние различных методов модификации на электрокинетические свойства глин из месторождений Калжат и Орта Тентек (таблица 8,9). Значения ζ -потенциала варьируются в зависимости от типа модификатора и условий обработки. Изменение ζ -потенциала указывает на перераспределение зарядов на поверхности частиц и может быть связано с адсорбцией ионных компонентов.

Таблица 8 – величина Zeta-потенциала бентонитовой глины Калжат и ее модификаций

Бентонит месторождения Калжат	
Наименование образца	Показатель Zeta-потенциала (mV)
Исходный	-18,4
Модификация с H ₂ O	-19
Модификация с H ₂ O по методике Д.П. Сало	-19,1
Модификация с H ₂ O ₂ водорода	-18,4
Модификация с Na ₂ CO ₃	-26,5

Для глины Калжат модификация водой приводит к увеличению отрицательного заряда до -27,1 мВ, что связано с усилением гидратации поверхности. Метод Д.П. Сало увеличивает ζ -потенциал до -28,4 мВ за счёт улучшения структуры гидратной оболочки. Обработка H₂O₂ даёт наибольшее увеличение заряда до -32,7 мВ, что обусловлено удалением органических примесей и ростом степени электростатического отталкивания между частицами. В то же время, использование Na₂CO₃ снижает ζ -потенциал до -21,5 мВ, указывая на уменьшение стабильности системы, вероятно вследствие структурного уплотнения и изменений в межслоевых взаимодействиях.

Таблица 9 – Величина Zeta-потенциала бентонитовой глины Орта Тентек и ее модификаций

Бентонит месторождения Орта Тентек	
Наименование образца	Показатель Zeta-потенциала (mV)
Исходный	-21
Модификация с H ₂ O	-18,2
Модификация с H ₂ O по методике Д.П. Сало	-18,6
Модификация с H ₂ O ₂ водорода	-24,7
Модификация с Na ₂ CO ₃	-23,9

Аналогичная тенденция наблюдается и для глины Орта Тентек. Водная модификация увеличивает ζ -потенциал до -26,5 мВ, метод Д.П. Сало — до -27,8 мВ, а обработка H₂O₂ — до -31,9 мВ, что подтверждает эффективность окислительной очистки для повышения коллоидной стабильности. Модификация с Na₂CO₃, напротив, снижает показатель до -20,8 мВ, что свидетельствует об ухудшении дисперсионных свойств.

3.3 Получение микрокристаллической целлюлозы: методика и свойства

3.3.1 Получение МКЦ и МССА-СФХ из ЛСП методом окисления

органосольвентом

На рисунке 24 показана МКЦ_{А-ЛСП}, полученная из А-ЛСП и является светло-серой по цвету, из-за остаточного пигмента в сырье, и хлопкоподобной по мягкости.



Рисунок 24- Образец МКЦ из сорта А-ЛСП

Таким образом используя органосольвентный растворитель получили МКЦ.

3.3.2 Выход и показатели качества МКЦ

В таблице 10 представлены выход и показатели качества МКЦ_{А-ЛСП}, полученной при различных соотношениях ЛСП:ПУК г/мл окислением органическим растворителем в «мягких» условиях. Согласно результатам исследования, выход целлюлозы при соотношении гидромодуля ЛСП:ПУК 1:14 г/мл для А-ЛСП является высоким, т.е. выход составляет 43,49%, влажность 4,7%, β -целлюлоза 65,3%, остаточный лигнин 2,6%, гемицеллюлоза 8,1% и зольность (SiO_2) 1,3%.

Таблица 10- Влияние соотношения ЛСП:ПУК на качество МКЦ

А-ЛСП ЛСП:ПУК, г/мл	Показатели качества МКЦ _{А-ЛСП} , %					
	Выход	Влажность	β - целлюлоза	Остаточный лигнин	Геми- целлюлоза	Зольность (SiO_2)
1:12	42.53 \pm 2	4.8 \pm 0.5	63.93 \pm 3	2.8 \pm 0.5	8.1 \pm 2	1.4 \pm 0.5
1:14	43.49\pm2	4.7\pm0.5	65.30\pm3	2.6\pm0.5	8.1\pm2	1.3\pm0.5
1:16	42.85 \pm 2	5.2 \pm 0.5	65.23 \pm 3	2.6 \pm 0.5	13.5 \pm 2	1.3 \pm 0.5
1:18	41.99 \pm 2	4.8 \pm 0.5	64.50 \pm 3	3.0 \pm 0.5	13.5 \pm 2	1.3 \pm 0.5
1:20	40.58 \pm 2	5.7 \pm 0.5	62.53 \pm 3	3.1 \pm 0.5	13.5 \pm 2	1.4 \pm 0.5
1:22	41.17 \pm 2	4.5 \pm 0.5	61.40 \pm 3	2.8 \pm 0.5	10.8 \pm 2	1.5 \pm 0.5
1:24	41.10 \pm 2	4.2 \pm 0.5	61.37 \pm 3	3.0 \pm 0.5	10.8 \pm 2	1.5 \pm 0.5

Выход МКЦ_{А-ЛСП}, полученной при других соотношениях ЛСП:ПУК г/мл, варьировался от 40 до 42%.

3.3.3 Результаты оптической микроскопии

На рисунке 25 в сравнении показана морфология поверхности сырья А-

ЛСП под оптическим микроскопом. Оболочка плода (околоплодник) состоит из тонких и бесцветных клеток, образующих равномерный слой кожицы. На поверхности плодов видны парные волокна. Клетки кожицы покрыты тонкой пленкой - интегументальной тканью. На внутренней поверхности плодовой оболочки находятся клетки волокнистого слоя с выраженными порами (склеренхима). Склеренхима и внутренняя паренхима состоят из лигнифицированных клеток [80]. Морфологические особенности семян подсолнечника сорта А-ЛСП в строении целомических тканей. У семян сортов А-ЛСП толщина плодовой оболочки составляет 100 мкм. Цвет семян определяется цветом кожицы околоплодника. Черный цвет семян сортов А-ЛСП связан с красящим веществом - фитомеланином. В результате исследования было установлено, что на внутренней поверхности плодовой оболочки имеются гладкие волнистые выступы, которые называются склеренхимой. Благодаря очень развитой активной поверхности склеренхима обладает высокой сорбционной способностью по отношению к различным газам, парам, а также воде, нефти и хорошей массопроводностью.

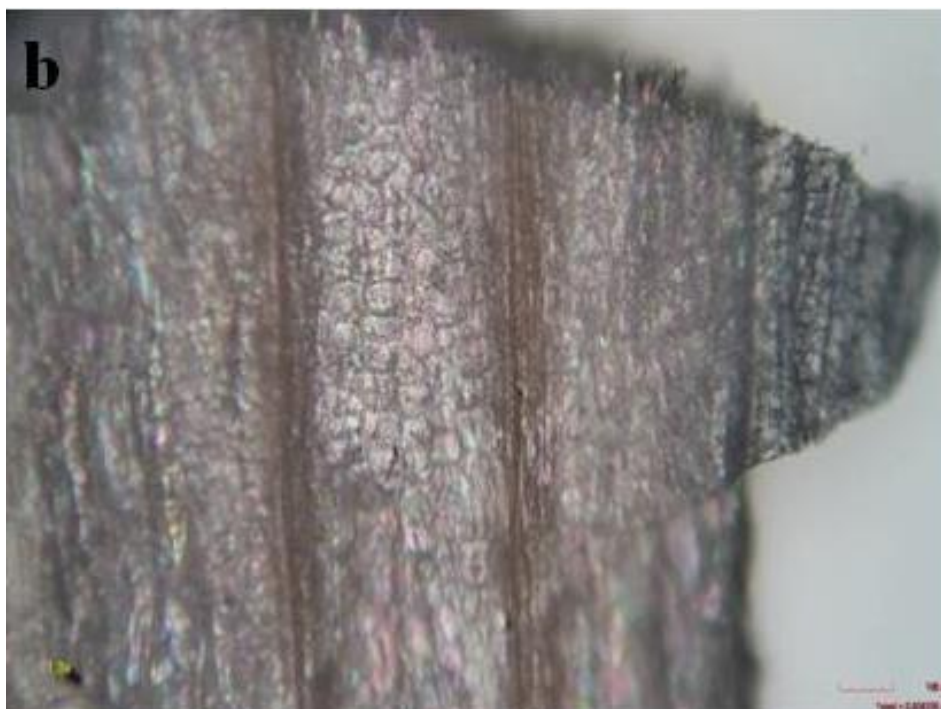


Рисунок 25 - Изображения оптического микроскопа А-ЛСП

На рисунке 26 показана морфология поверхности МКЦ_{А-ЛСП}, полученной в эффективном гидромодуле. Видно, что МКЦ состоит из волокон. Установлено, что длина волокна МКЦ_{А-ЛСП} составляет $333,3 \pm 100$ мкм, а ширина - $20,4 \pm 15$ мкм (рис. 5а-5д), это связано с биологическими особенностями ЛСП.

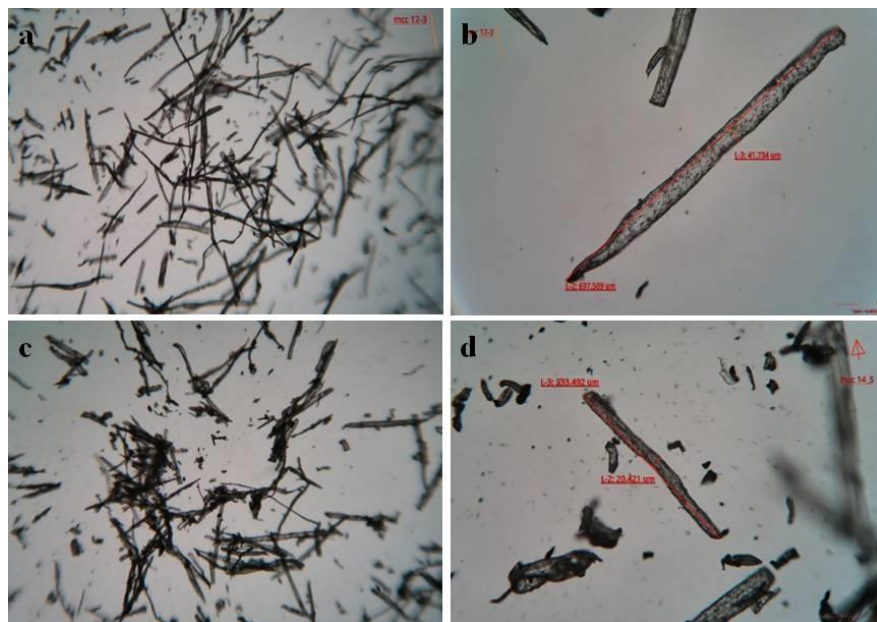


Рисунок 26 - Изображения оптического микроскопа МКЦ_{А-ЛСП}

Кроме того, при окислении органическим растворителем было замечено, что целлюлозные микроволокна, полученные из ЛСП, были извлечены отдельно и очищены от гемицеллюлозы и лигнина. Аналогичные результаты были получены при микроскопическом исследовании в работах [34, 35].

3.3.4 Результаты сканирующей электронной микроскопии волокон МКЦ

Морфология поверхности МКЦ показана на рис. 27. Волокна МКЦ имеют среднюю длину 200–300 мкм и ширину 3,73–21,30 мкм, а их поверхность чистая и относительно гладкая. Это указывает на то, что микроволокна целлюлозы, полученные из А-ЛСП в процессе окисления органическим растворителем, являются отдельными, с ограниченным количеством гемицеллюлозы и лигнина.

Характерная гладкость поверхности и чёткие контуры волокон свидетельствуют о высоком уровне удаления аморфных компонентов — гемицеллюлозы и лигнина, что типично для микрокристаллической целлюлозы с низким содержанием остаточных примесей. Отсутствие выраженной пористости и дефектов также указывает на минимальное повреждение кристаллических областей целлюлозной решётки в процессе обработки, что важно для сохранения реологических и структурных свойств целевого продукта.

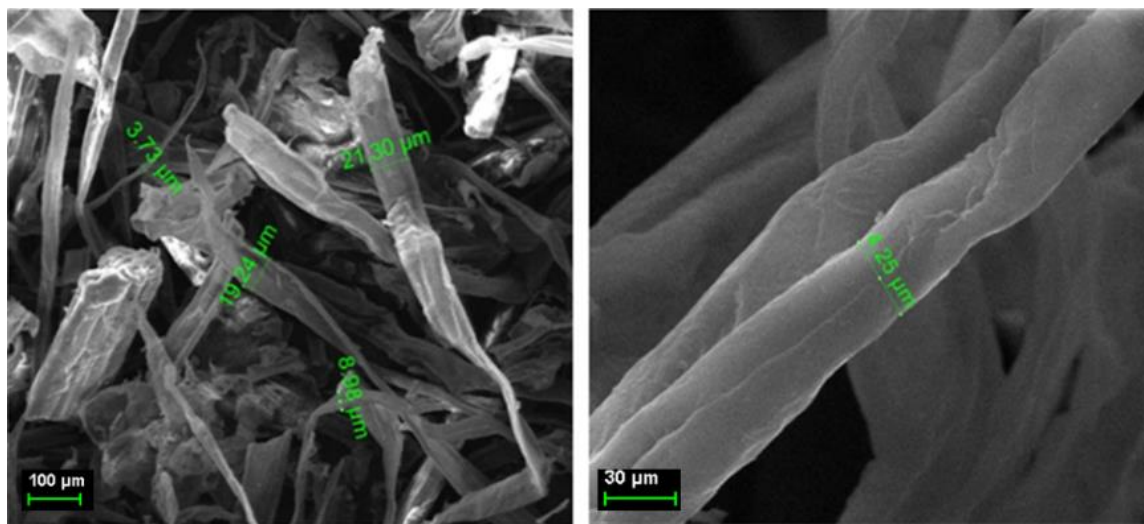


Рисунок 27 - Изображения СЭМ МКЦ_А-ЛСП

Наличие отдельных, несцепленных микроволокон, обнаруженных при СЭМ-анализе, говорит о хорошей дисперсности материала и указывает на разрушение первичной целлюлозной матрицы до элементарных волокон. Подобная морфология характерна для качественно подготовленной МКЦ, используемой в качестве полупродукта для дальнейшей химической модификации — в частности, карбоксиметилирования с целью получения полианионной низковязкой целлюлозы.

3.3.5 Результаты ИК спектроскопии

Химические структуры МКЦ_А-ЛСП, полученные при соотношении ПУК (ЛСП:ПУК, г/мл) 1:12, 1:14, 1:16, 1:18, 1:20, 1:22, 1:24, относительно ИК-спектров, представлены на рисунке 27. Согласно данным ИК-спектроскопии, область поглощения $661,3 \text{ см}^{-1}$ во всех спектрах указывает на внеплоскостные колебания связи С-ОН [81, 82], $896,1 \text{ см}^{-1}$ и $1160,2 \text{ см}^{-1}$ β -(1,4)-гликозидной связи С-О-С (аморфная часть) [83, 84], сигналы высокой интенсивности при $1029,4 \text{ см}^{-1}$ и $1160,2 \text{ см}^{-1}$ - связи С-О и С-С в ароматическом кольце, длительные колебания связи С-О-С в пиранозном кольце при $1050,3 \text{ см}^{-1}$, $1315,5 \text{ см}^{-1}$, $1333,4 \text{ см}^{-1}$ и $1368,3 \text{ см}^{-1}$ С-Н, $1428,4 \text{ см}^{-1}$ С-Н² группы [83], $1639,6 \text{ см}^{-1}$ О-Н связи в молекуле воды, поглощаемой целлюлозой из воздуха [83, 85], сигналы СН и ОН групп при длинах волн $2892,4 \text{ см}^{-1}$ и $3332,7 \text{ см}^{-1}$ [83, 86, 87].

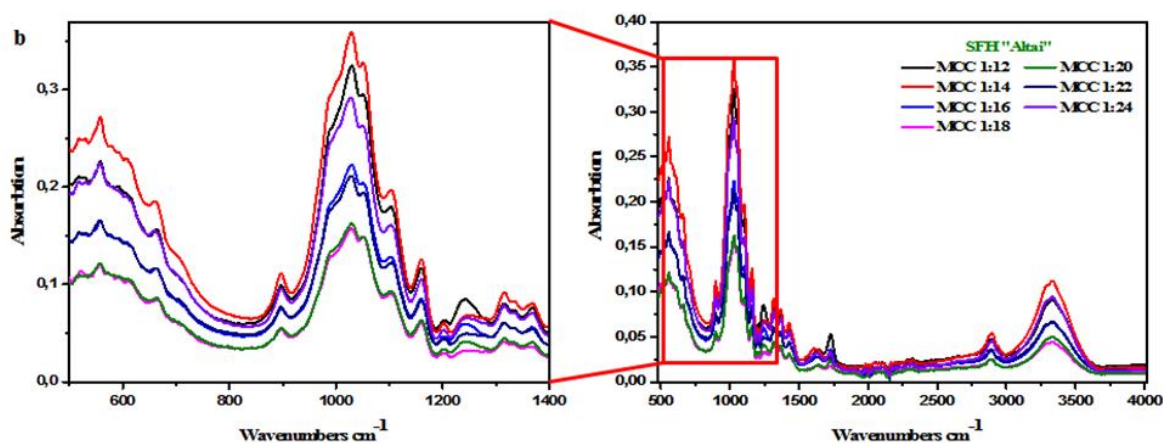


Рисунок 28 - ИК-Фурье спектры МКЦ в различных соотношениях

Во всем спектре слабое поглощение при волновом числе $1512,3 \text{ см}^{-1}$ характерно для ароматического кольца $\text{C}=\text{C}$ в молекуле лигнина [85], $1728,7 \text{ см}^{-1}$ указывает на дальние колебания ацетильной и эфирной $\text{C}=\text{O}$ групп в молекуле гемицеллюлозы [88]. Это объясняет численные значения содержания гемицеллюлозы в диапазоне 8,1-13,5 %, приведенные в таблице 10. В исследованиях [34, 35] видно, что спектры поглощения МКЦ, полученные в результате работы ИК-спектрометра, согласуются с приведенными выше результатами.

3.3.6 Результаты рентгенофазового анализа

Кристалличность целлюлозы - очень важный показатель, определяющий ее термические и механические свойства. На рисунке 29 приведены рентгеновские дифракционные картины МКЦ_{А-ЛСП}, полученной из А-ЛСП в эффективном гидромодуле. Кристаллическая структура целлюлозы была определена на основании исследований [34, 89, 90]. На дифракционной картине А-ЛСП на рисунке 28а отмечены пики при $2\theta=15.7^\circ$, 22.3° . Это в основном характерно для аморфного углерода [10]. Это связано с тем, что сырье содержит неэкстрагированный лигнин, гемицеллюлозу и т.д., которые имеют аморфную структуру под действием углеводов, покрывающих кристаллические целлюлозные волокна [36]. На рентгеновской дифракционной картине полученного МКЦ_{А-ЛСП} на рисунке 28б зарегистрированы три дифракционных пика. Они равны $2\theta=15.6^\circ$, 22.3° , 34.5° и кристаллическая структура молекулы двухцепочечная моноклинная, целлюлоза I β показала дифракционные пики [35, 88]. Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура МКЦ, полученная методом окисления органическим растворителем, не изменяется.

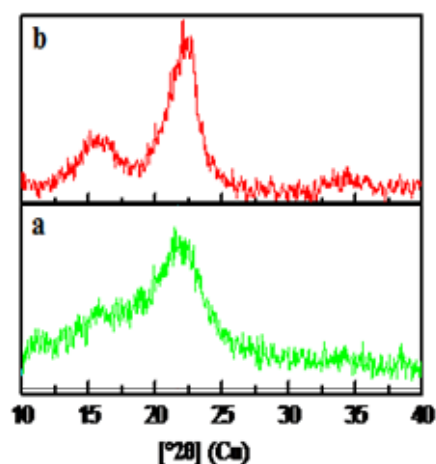


Рисунок 29 – Результат рентгенофазового анализа (а) А-ЛСП и (б) МКЦ_{А-ЛСП}

Кристаллическая структура МКЦ, полученная в ходе исследований [34, 35], согласуется с результатами настоящего исследования. Это свидетельствует о том, что кристаллическая структура материала, полученного в данном исследовании, является типичной для МКЦ.

3.4 Синтез полианионной низковязкой целлюлозы: реакционные условия и анализ

Этапы синтеза ПАЦ-НВ и механизмы их протекания показаны в таблице 11.

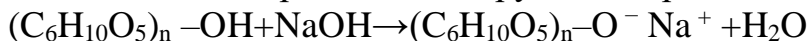
Таблица 11 - Этапы синтеза ПАЦ-НВ и механизмы их протекания

Стадия	Механизм
Щелочная активация	Образование целлюлозных алкоксидов, набухание
Карбоксиметилирование	Нуклеофильное замещение, образование анионных групп
Термообработка	Повышение степени замещения и степени функционализации
Окисление H ₂ O ₂	Контролируемая деполимеризация (цепной разрыв), снижение вязкости

Получение полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ-НВ) на основе микрокристаллической целлюлозы из лузги семян подсолнечника (МКЦА-ЛСП) реализуется поэтапно через щелочное карбоксиметилирование с последующим контролируемым окислением. Механизм протекающих процессов включает ряд последовательных физико-химических преобразований, происходящих как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровне, и направлен на модификацию структуры исходной

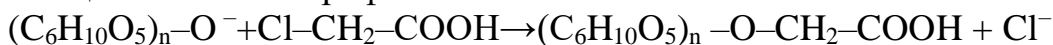
целлюлозы с целью придания ей анионных свойств и снижения вязкости раствора.

На первом этапе щелочной активации МКЦ_{А-ЛСП} происходит взаимодействие целлюлозных гидроксильных групп с гидроксидом натрия.

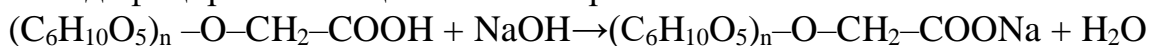


При этом гидроксильные группы частично диссоциируют с образованием целлюлозных алкоксидов, способных к нуклеофильной атаке. Параллельно под действием щёлочи происходит набухание целлюлозных волокон, преимущественно в аморфных участках, за счёт разрыва водородных связей между макромолекулами. Это приводит к частичной деструктуризации упорядоченной системы межцепных взаимодействий, что существенно увеличивает доступность активных центров на поверхности и внутри волокон для последующей химической модификации.

В ходе следующего этапа – карбоксиметилирования – к активированной целлюлозе добавляется монохлоруксусная кислота, представляющая собой электрофильный агент.



В щелочной среде происходит нуклеофильное замещение атома хлора в α-положении карбоксильной группы. Алкоксидные центры целлюлозы атакуют электрофильный углерод хлоруксусной кислоты, что приводит к ковалентному присоединению карбоксиметильной группы к целлюлозной цепи. В условиях избытка гидроксида натрия карбоксильная группа немедленно ионизируется, образуя натриевую соль ($-CH_2COONa$), что придаёт модифицированной целлюлозе выраженные полианионные свойства.

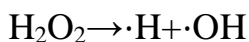


Таким образом, происходит частичное замещение первичных и вторичных гидроксильных групп в положении C₂, C₃ и C₆ глюкопиранозного звена на анионные карбоксиметильные фрагменты.

После завершения реакции и её термического усиления происходит стабилизация молекулярной структуры и формирование пространственно разрыхлённой полимерной сети. Термическая обработка способствует ускорению диффузии реагентов вглубь макромолекулярной массы и завершению реакций замещения, что отражается на степени замещения и однородности введения функциональных групп по длине цепи.



Далее нейтрализация реакционной массы уксусной кислотой предотвращает дальнейшее разрушение полимерной цепи, стабилизируя раствор и прекращая активное действие щёлочи.



На завершающем этапе проводится контролируемое окисление полученного ПАЦ с целью снижения вязкости. В присутствии перекиси водорода при нейтральных или слабощелочных значениях рН активируются механизмы радикального и ионного окисления, в результате чего происходит частичное расщепление β-1,4-гликозидных связей между глюкопиранозными

звеньями. Окисление затрагивает преимущественно аморфные области, где молекулярные связи менее стабильны, что способствует деполимеризации цепей и, как следствие, снижению молекулярной массы и вязкости конечного продукта. Параллельно возможно окисление отдельных гидроксильных групп до карбонильных или карбоксильных, что дополнительно усиливает анионный характер полимера.

Таким образом, в результате целенаправленного щелочного карбоксиметилирования и мягкого окисления микрокристаллическая целлюлоза трансформируется в полианионную модифицированную форму с пониженной вязкостью, обладающую улучшенными растворимостными и реологическими характеристиками, а также высокой химической активностью. Эти свойства делают ПАЦ-НВ эффективной основой для создания буровых растворов и других коллоидных систем, требующих стабильности, псевдопластичности и устойчивости к воздействию ионов, а также позволяет расширить область применения получаемого материала в следствии приобретения соответствующих характеристик. Важно отметить, что данную методику можно отнести к экологичным.

3.4.1 Определение выхода продукта

Одним из ключевых параметров, характеризующих эффективность химической модификации целлюлозы, является выход целевого продукта — полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ-НВ). Расчёт выхода позволяет оценить степень превращения исходного сырья (микрокристаллической целлюлозы из лузги семян подсолнечника) в модифицированную форму, обладающую требуемыми физико-химическими свойствами.

В соответствии с методикой, изложенной в пункте 2.6, синтез ПАЦ-НВ осуществлялся поэтапно с применением щелочного карбоксиметилирования с последующим контролируемым окислением. После завершения реакции продукт подвергался многоступенчатому промыванию до нейтрального значения pH, сушке при 50 ± 2 °C и последующему взвешиванию.

По результатам трёх независимых синтезов было установлено, что среднее значение выхода составляет 85,7 %. Это значение свидетельствует о высокой степени конверсии исходного биополимера в модифицированную форму.

Полученный показатель находится в диапазоне, характерном для аналогичных процессов химической модификации целлюлозы. Так, согласно литературным данным, выход при карбоксиметилировании целлюлозы варьируется в пределах 70–90 % в зависимости от условий реакции, степени замещения и используемого сырья [91, 92]. В данном случае высокая степень выхода может быть обусловлена оптимальным соотношением реагентов, эффективной работой по удалению побочных продуктов и сохранением основной цепи целлюлозы при окислении.

Таким образом, полученные данные подтверждают воспроизводимость методики и её пригодность для получения ПАЦ-НВ в лабораторных условиях с высоким выходом, что делает процесс потенциально масштабируемым для дальнейших технологических разработок, включая применение в качестве модификатора буровых растворов.

3.4.1 Результаты СЭМ

Для исследования морфологических особенностей синтезированной полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ-НВ) был проведён сканирующий электронный микроскопический (СЭМ) анализ при различных увеличениях (рисунок 30).

На изображении с масштабом 100 мкм зафиксирована рыхлая, неоднородная структура, представленная частицами различной формы и размеров. Выделяются волокнистые и хлопьевидные включения, достигающие длины до ~80 мкм. Подобная морфология может свидетельствовать о сохранении фрагментов исходной целлюлозной матрицы и наличии агломератов, сформированных в процессе сушки. Сходные структурные элементы описаны в литературе при изучении карбоксиметилированной целлюлозы [92].

На микрофотографии с увеличением и масштабом 30 мкм (верхний правый фрагмент) обнаружены вытянутые, лентообразные элементы длиной до 35 мкм, имеющие характер волокнистых фрагментов. Вероятно, это участки частично разрушенных целлюлозных фибрилл, сохраняющих ориентированную структуру. Аналогичные структуры наблюдаются при ТЕМРО-окислении целлюлозы [93].

Снимок с масштабом 1 мкм демонстрирует более детализированную поверхность, состоящую из агрегатов каплевидных или сферических образований, равномерно распределённых по субстрату. Формирование такой морфологии может быть связано с межмолекулярными взаимодействиями между функциональными группами модифицированной целлюлозы ($-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$), что способствует агрегации. Сходные структуры отмечены при получении целлюлозных производных в работах [91].

На изображении с масштабом 300 нм отчётливо видна наноструктурированная поверхность, представленная компактно уложенными округлыми частицами размером менее 300 нм. Подобная структура указывает на высокий уровень диспергирования, характерный для ПАЦ-НВ, полученной путём щелочного карбоксиметилирования с последующим окислением. Присутствие таких наноструктур увеличивает удельную поверхность, что положительно сказывается на растворимости и реологических свойствах ПАЦ-НВ.

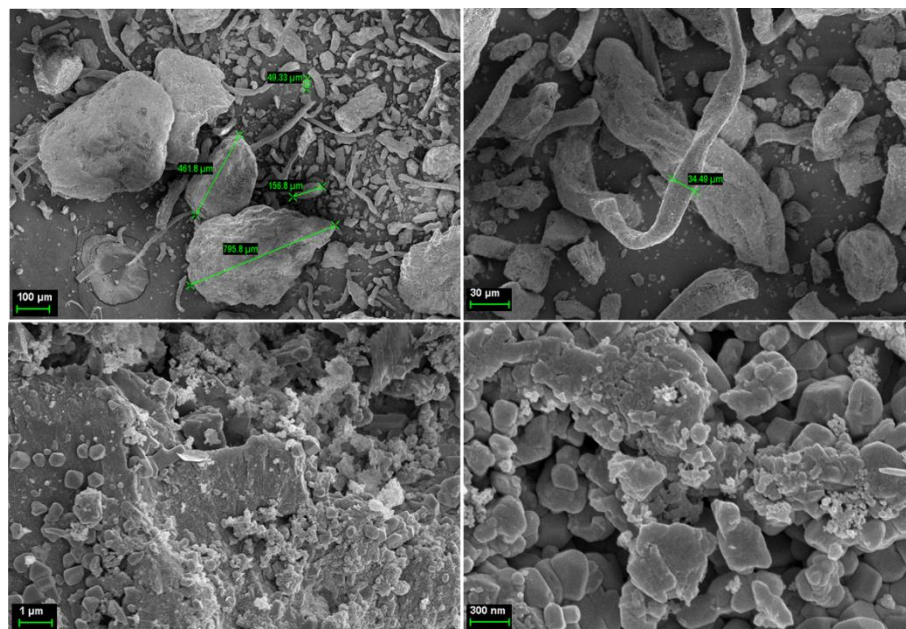


Рисунок 30 – Результат СЭМ анализа полианионной низковязкой целлюлозы

Таким образом, полученные СЭМ-изображения подтверждают эффективность проведённой химической модификации микрокристаллической целлюлозы. Материал демонстрирует как сохранённые макроразмерные фрагменты волокон, так и формирование субмикронных и наночастиц, что свидетельствует о гетерогенном характере разрушения и высокой дисперсности продукта. Полученная морфология обуславливает перспективные свойства ПАЦ-НВ как структурообразующего и стабилизирующего агента в коллоидных системах, в том числе в составе буровых растворов.

3.4.2 Результаты ИК спектроскопии полианионной целлюлозы низкой вязкости

Химические структуры микрокристаллической целлюлозы из лузги семян подсолнечника (МКЦ_{А-ЛСП}) и полученной на её основе полианионной целлюлозы низкой вязкости (ПАЦ-НВ) были исследованы методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены на рисунке 31. Сравнительный анализ спектров указывает на существенные структурные изменения, подтверждающие успешную химическую модификацию.

В спектре ПАЦ-НВ наблюдается появление выраженной полосы при $1602,1 \text{ см}^{-1}$, соответствующей асимметричным валентным колебаниям карбоксилатной группы ($-\text{COO}^-$), а также усиление полосы при $1422,6 \text{ см}^{-1}$, характерной для её симметричных колебаний. Эти пики отсутствуют в спектре исходной МКЦ_{А-ЛСП}, что свидетельствует о введении карбоксильных групп в результате щелочного карбоксиметилирования.

Наблюдаются также новые полосы при $2430,3\text{ см}^{-1}$ и $1931,5\text{ см}^{-1}$, которые, связаны с комбинационными колебаниями —COO^- и —OH -групп, а также с обертонами, отражающими образование внутримолекулярных водородных связей. Эти особенности характерны для полисахаридов с высокой степенью ионизации и указывают на повышение гидрофильности модифицированной структуры.

Дополнительно, в спектре ПАЦ-НВ фиксируется исчезновение полосы при $2350,4\text{ см}^{-1}$, наблюдаемой в спектре МКЦ_{А-ЛСП}, что может быть связано с десорбцией молекул CO_2 либо перераспределением электронного облака карбонильных фрагментов при модификации.

Область $3300\text{—}3350\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям O—H групп, в случае ПАЦ-НВ демонстрирует повышение интенсивности, по сравнению с исходной МКЦ_{А-ЛСП}. Это указывает на увеличение содержания гидроксильных и карбоксильных групп, а также возможное образование дополнительных водородных связей. Данный эффект типичен для полианионных производных целлюлозы и подтверждает повышение гидрофильности материала после модификации, аналогично результатам, представленным в [94].

Изменения в диапазоне $1028\text{—}1160\text{ см}^{-1}$, включающем колебания C—O и C—O—C в пиранозном кольце, свидетельствуют о частичной деструктуризации аморфной фазы, что может быть связано с щелочным воздействием и последующей функционализацией. Наблюдаемое усиление этих полос также коррелирует с увеличением числа полярных фрагментов в молекуле.

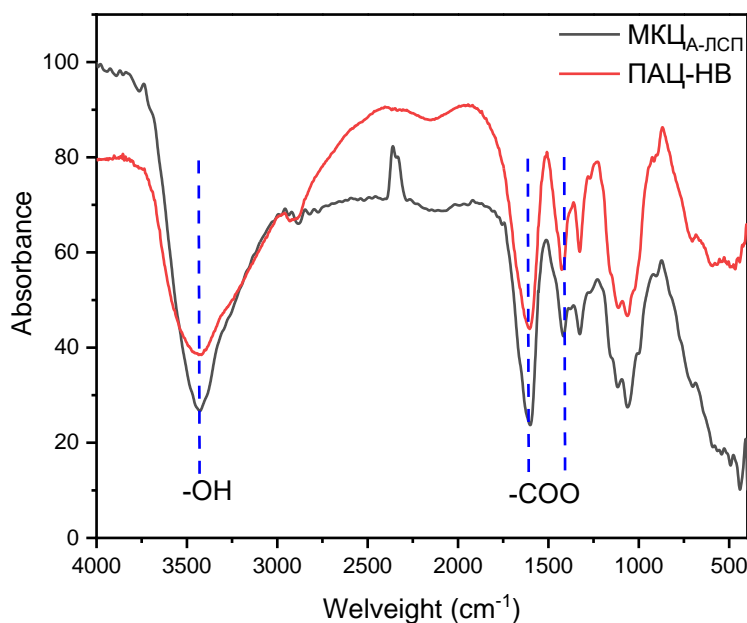


Рисунок 31 – Результаты ИК спектроскопии ПАЦ-НВ в сравнении с МКЦ_{А-ЛСП}

Таким образом, данные ИК-спектроскопии демонстрируют чёткие признаки химического превращения микрокристаллической целлюлозы в полианионную целлюлозу низкой вязкости. Выявленные функциональные группы —COO^- и усиление полос O—H колебаний подтверждают эффективность предложенной методики синтеза и формирование полимера с выраженными анионными свойствами.

3.5 Подбор оптимального состава бурового раствора и определение его свойств

Настоящая работа в значительной степени сосредоточена на создании бурового раствора на основе модифицированных бентонитовых глин и низковязкой полианионной целлюлозы (ПАЦ), полученной из микрокристаллической целлюлозы растительного происхождения. На предыдущих этапах были подробно охарактеризованы как модифицированные природные глины месторождений Калжат и Орта Тентек, так и разработанная методика синтеза ПАЦ с целенаправленным контролем её молекулярной массы и растворимости. Однако практическое значение этих компонентов раскрывается именно в составе бурового раствора, где их свойства реализуются в комплексе.

Ключевой задачей данного этапа стало определение рационального соотношения компонентов бурового раствора, обеспечивающего оптимальные фильтрационные и реологические характеристики при сохранении стабильности и технологичности системы.

На первом этапе работы был проведён подбор состава бурового раствора с использованием модифицированных бентонитовых глин и полианионной целлюлозы (ПАЦ). Согласно данным литературы, для достижения стабильных реологических и фильтрационных свойств содержание бентонита в буровом растворе должно составлять до 5 % масс [95-97]. В ходе исследования были подготовлены серии растворов с различной массовой долей бентонитовой глины: 1 %, 3 % и 5 %. К каждому из этих образцов дополнительно вводилась ПАЦ в концентрациях 0,5 %, 1 % и 3%, с целью определения её влияния на стабильность структуры, вязкость и фильтрационные свойства.

Оценка фильтрационных характеристик растворов проводилась с использованием прибора ВМ-6, результаты представлены на рисунке 32. В качестве основного параметра фильтрационных свойств оценивался коэффициент водоотдачи. Для буровых растворов, предназначенных для применения в нормальных условиях бурения, данный показатель должен находиться на уровне 10 см^3 [98]. В качестве объекта исследования для оценки водоотдачи использован модифицированный перекисью водорода бентонит месторождения Орта Тентек. Выбор обусловлен его высокой доступностью, а также минералогическим сходством с бентонитом

месторождения Калжат, что позволяет прогнозировать схожие реологические и фильтрационные характеристики.

Результаты испытаний показали, что при добавлении 4 % ПАЦ наблюдается резкое увеличение вязкости раствора, вплоть до невозможности корректного измерения водоотдачи на приборе ВМ-6. Это свидетельствует о чрезмерной структурной плотности системы, которая затрудняет фильтрацию и может быть нежелательна при практическом применении. В свою очередь, растворы с содержанием ПАЦ 0,5 % и 1 % демонстрировали удовлетворительные значения водоотдачи. При этом в растворе с 1 % ПАЦ и 3 % бентонита был достигнут оптимальный баланс между структурной стабильностью, вязкостью и приемлемым уровнем водоотдачи.

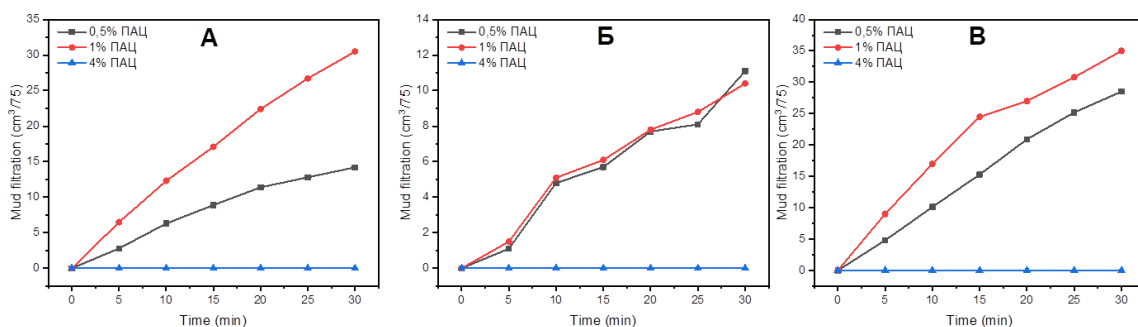


Рисунок 32 – Результаты измерений водоотдачи буровых растворов различного состава (А- раствор с 1% бентонитом, Б- с 3% бентонитом, В- с 5% бентонитом)

Таким образом, на основе экспериментальных данных был выбран оптимальный состав бурового раствора, включающий 3 % модифицированной бентонитовой глины и 1 % полианионной целлюлозы. Данный состав был признан наиболее перспективным для дальнейших исследований и практического применения в условиях стандартного бурения.

Для оценки реологических свойств были исследованы два варианта буровых растворов. Первый раствор был приготовлен на основе коммерческого бентонита и полианионной целлюлозы промышленного производства. Второй раствор содержал бентонит месторождения Орта Тентек, модифицированный по собственной методике, а также полианионную целлюлозу, синтезированную автором из микрокристаллической целлюлозы лузги семян подсолнечника с применением щелочного карбоксиметилирования и контролируемого окисления. Реологические параметры растворов были определены с использованием вискозиметра Model 900 (OFI Testing Equipment, США). Полученные данные приведены в таблицах 12 и 13.

Раствор 1 (таблица 12), на основе коммерческих реагентов, продемонстрировал почти постоянную вязкость в широком диапазоне скоростей сдвига — от 16,1 до 25,1 сП при увеличении оборотов ротора от 1 до 600 об/мин. Напряжение сдвига росло от 1,70 Па до 1021,38 Па, а скорость

сдвига достигала $20,5 \text{ с}^{-1}$. Такие характеристики указывают на поведение, близкое к пластической модели течения Бингема, где жидкость обладает пороговым напряжением текучести, после которого вязкость остаётся практически неизменной. Это может свидетельствовать о достаточно плотной, устойчивой структурной сетке в растворе, что обеспечивает удержание выбуренной породы в режиме покоя.

Таблица 12- Реологические параметры раствора на основе коммерческих компонентов (раствор 1)

RPM	Вязкость, сП	Напряжение сдвига, 1/s	Скорость сдвига, Па
1	23,0	1,70	0
2	23,0	1,70	0
3	17,7	3,4	0,1
6	16,1	5,11	0,1
10	18,0	10,21	0,2
20	20,6	17,02	0,4
30	24,3	34,05	0,8
60	24,6	51,07	1,3
100	25,1	170,23	4,3
200	23,8	340,46	8,1
300	22,6	510,69	11,5
600	20,1	1021,38	20,5

Раствор 2 (таблица 13), полученный с использованием собственных синтезированных компонентов, проявил ярко выраженное псевдопластическое поведение. С ростом скорости сдвига вязкость раствора снижалась с 15,6 до 9,1 сП. При этом напряжение сдвига увеличивалось аналогично раствору 1. Такое поведение характерно для буровых растворов, в которых структура разрушается при нагрузке, снижая сопротивление потоку и, тем самым, облегчая прокачку раствора через циркуляционную систему скважины. Кроме того, наличие начального напряжения сдвига (до 5 Па на малых оборотах) указывает на достаточную прочность образовавшейся структуры, обеспечивающую удержание частиц в статике.

Сравнительный анализ показал, что раствор 2, несмотря на лабораторное происхождение компонентов, обладает современными и сбалансированными реологическими характеристиками, соответствующими требованиям к буровым растворам в промышленности. Он демонстрирует снижение вязкости при высоких скоростях сдвига, что уменьшает гидравлическое сопротивление и снижает энергозатраты при бурении, одновременно сохраняя необходимую структурную вязкость в состоянии покоя. Дополнительным преимуществом является стабильность полученной системы, подтвержденная отсутствием фазового разделения в течение 24 часов. Это указывает на эффективность выбранной композиции и перспективность дальнейшего масштабирования технологии.

Таблица 13- Реологические параметры раствора, синтезированного с использованием местного бентонита и собственной ПАЦ (раствор 2)

RPM	Вязкость, сП	Напряжение сдвига, 1/s	Скорость сдвига, Па
1	0,0	1,70	0
2	8,1	3,40	0
3	11,8	5,11	0,1
6	14	10,21	0,1
10	15,6	17,02	0,3
20	17,6	34,05	0,6
30	14,7	51,07	0,8
60	15,8	102,14	1,6
100	13,9	170,23	2,4
200	12,1	340,46	4,1
300	10,8	510,69	5,5
600	9,1	1021,38	9,3

Согласно литературным данным, оптимальными считаются буровые растворы с псевдопластическим характером течения, поскольку они сочетают в себе высокую устойчивость к седиментации в статике и хорошую текучесть при динамической нагрузке [99-101]. Таким образом, результаты, полученные на основе синтезированных реагентов, подтверждают эффективность разработанного подхода и демонстрируют практическую применимость авторской методики в реальных буровых условиях.

Для количественного подтверждения характера течения бурового раствора, полученного с использованием местной бентонитовой глины (Орта Тентек) и синтезированной ПАЦ, были рассчитаны его пластические параметры в рамках модели Бингема. Согласно данной модели, сдвиговое напряжение (τ) описывается уравнением:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \gamma,$$

где

τ_0 — предел текучести, Па;

η_p — пластическая вязкость, Па·с;

γ — скорость сдвига, с⁻¹.

Для расчёта использованы данные при 600 и 300 об/мин (RPM), соответствующие приближённо скоростям сдвига:

- $\gamma_{600} \approx 1021 \text{ с}^{-1}$
- $\gamma_{300} \approx 511 \text{ с}^{-1}$

Согласно таблице 16:

- $\tau_{600} = 1021,38 \text{ Па}$
- $\tau_{300} = 510,69 \text{ Па}$

Тогда пластическая вязкость:

$$\eta_p = \frac{\tau_{600} - \tau_{300}}{\gamma_{600} - \gamma_{300}} = \frac{1021,38 - 510,69}{1021 - 511} \approx 1,001 \text{ Па}$$

Далее определим предел текучести:

$$\tau_0 = \tau_{300} - \eta_p \cdot \gamma_{300} \approx 0,69 \text{ Па}$$

Таким образом, пластическая вязкость раствора составляет $\sim 1,0 \text{ Па} \cdot \text{с}$, а предел текучести — около $0,7 \text{ Па}$, что подтверждает псевдопластическое поведение с минимальным сопротивлением началу течения. Низкое значение предела текучести обеспечивает лёгкость запуска циркуляции раствора, а стабильная пластическая вязкость указывает на устойчивую структуру системы, сохраняемую при различных скоростях сдвига.

Оценка стабильности раствора показала, что в течение 24 часов в объёме 200 мл не наблюдалось признаков расслоения и пенообразования. На основании этого раствор может быть охарактеризован как стабильно диспергированная система.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. На основе комплексного анализа исходных бентонитовых глин месторождений Калжат и Орта Тентек установлено, что оба материала обладают типичной монтмориллонитовой структурой и сходным элементным составом, что свидетельствует об их минеральном родстве. Высокое содержание диоксида кремния (66,2 % и 70,45 %) подтверждает наличие тетраэдрической кремнекислородной решетки, характерной для алюмосиликатов монтмориллонитового типа. Текстуальный анализ по методу БЭТ выявил развитую пористую структуру с преобладанием микропор и мезопор (более 90 %), а также высокую удельную поверхность (73,99 и 65,62 м²/г), что обуславливает значительный сорбционный потенциал. Эти параметры критически важны для применения глин в буровых растворах, так как способствуют удержанию частиц, стабилизации дисперсной системы и формированию эффективного фильтрационного кольца. Таким образом, исходные глины обоих месторождений обладают перспективными технологическими характеристиками, несмотря на наличие примесей.

2. Модификация бентонитовых глин перекисью водорода (H₂O₂) оказывает выраженное воздействие на их химический и текстуальный состав. Уменьшение содержания Fe₂O₃ и относительное увеличение доли SiO₂ указывают на эффективное удаление органических и железосодержащих примесей и, как следствие, обогащение монтмориллонитовой фазы. Эти изменения особенно заметны для глин месторождения Орта Тентек, что может быть обусловлено их более высокой начальной загрязнённостью. Текстуальный анализ показывает, что обработка H₂O₂ приводит к увеличению удельной поверхности (до 89,5 м²/г для Калжат) и перераспределению пор в сторону мезопор, что улучшает доступность адсорбционных центров. Это подтверждается изменением формы изотерм по классификации IUPAC: расширение гистерезисной петли и увеличение объема адсорбции свидетельствуют о росте сорбционного потенциала. Особенно заметны эти эффекты для глины Калжат, где увеличение площади поверхности составило около 20 %, а также возросло содержание пор в диапазоне 2–50 нм. Для Орта Тентек также наблюдается увеличение доли мезопор, несмотря на некоторое снижение удельной поверхности, что может быть связано с частичной перекристаллизацией или уплотнением структуры после удаления примесей. Таким образом, модификация перекисью водорода является эффективным

методом активации бентонитов, способствующим улучшению их текстурных характеристик и, соответственно, повышению функциональных свойств, особенно в сорбционных и буровых применениях.

3. Синтез полианионной низковязкой целлюлозы (ПАЦ-НВ) из микрокристаллической целлюлозы, полученной из лузги семян подсолнечника, осуществлён поэтапно с применением щелочного карбоксиметилирования и контролируемого окисления. Средний выход продукта составил 85,7 %, что свидетельствует о высокой эффективности и воспроизводимости методики. Полученные значения сопоставимы с литературными данными и подтверждают целесообразность использования данной технологии для получения модифицированной целлюлозы с заданными свойствами. Высокий выход, наряду с экологичностью исходного сырья и технологичностью процесса, указывает на перспективность полученной ПАЦ-НВ для дальнейшего применения в качестве функциональной добавки в буровых растворах, где требуются стабилизирующие и регулирующие свойства в сложных геолого-технических условиях.

4. Разработанные буровые растворы на основе модифицированного перекисью бентонита месторождения Орта Тентек и синтезированной низковязкой полианионной целлюлозы обладают высокими эксплуатационными и реологическими характеристиками, сопоставимыми или превосходящими параметры растворов на основе коммерческих реагентов. Раствор демонстрирует псевдопластическое поведение, высокое значение предела текучести и хорошую структурную устойчивость, что обеспечивает эффективное удержание шлама в статике и стабильную циркуляцию в динамике. Расчёт по модели Гершеля–Бакли подтвердил сложнонелинейный характер течения и высокую адаптивность вязкостных свойств раствора к условиям бурения. Таким образом, композиция, основанная на местном сырье и синтезированных полимерных модификаторах, может рассматриваться в качестве эффективной и экономически оправданной альтернативы импортным буровым реагентам.

Перечень сокращений

ПАЦ – полианионная целлюлоза
ПАЦ-НВ - полианионная целлюлоза низкой вязкости
ПАЦ-ВВ - полианионная целлюлоза высокой вязкости
ЛСП – лузга семян подсолнечника
А-ЛСП - лузга семян подсолнечника сорта «Алтай»
МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза
МКЦ_{А-ЛСП} – микрокристаллическая целлюлоза, синтезированная из
лузги семян подсолнечника сорта «Алтай»
рПУК – раствор пероксиуксусная кислота

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казахстан, М.э.Р. Нефтяная промышленность. Available from: <https://www.gov.kz/memleket/entities/energo/activities/179?lang=ru>.
2. Mhammed Mouraia, P.C., Klaus Stöger, Mohammad Sattar, Mihni Mihnev, Justinas Pelenis, Mansi Ghodsi, Hana Elbadri, Ksenia Gutman, et. al, OPEC Annual Statistical Bulletin. Vol. 58. 2023.
3. Committee, A.S.S.A.S.S., Drilling fluids processing handbook. 2011: Elsevier.
4. Sergey Medentsev, M.C., Artur Gumarov, Abzal Belkairov, Sergey Pilgun, Technology Roundtable: Drilling Fluids. 2017.
5. Hamad, B., M. Xu, and W. Liu, Performance of environmentally friendly silica nanoparticles-enhanced drilling mud from sugarcane bagasse. Particulate Science and Technology, 2021. 39(2): p. 168-179.
6. Amanullah, M. An environment friendly and economically attractive thermal degradation inhibitor for bentonite mud. in SPE Europec featured at EAGE Conference and Exhibition? 2006. SPE.
7. Bentonite and bentonite suspensions, in Bentonite Handbook. 2017. p. 9-20.
8. Barast, G., et al., Swelling properties of natural and modified bentonites by rheological description. Applied Clay Science, 2017. 142: p. 60-68.
9. Bakar, W.Z.W., et al. An investigation on the effect of silica nanoparticle concentration on oil-based mud rheology and fluid loss control characteristic. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. IOP Publishing.
10. Mahmoud, O., et al., Using ferric oxide and silica nanoparticles to develop modified calcium bentonite drilling fluids. SPE Drilling & Completion, 2018. 33(01): p. 12-26.
11. Ibrahim, A.S. and M.A. Al-Bidry, Study the effect of particle sizes and concentration on the rheological properties of Iraqi bentonite for using as drilling fluids. Journal of Engineering, 2020. 26(3): p. 65-76.
12. Zhang, J.R., et al., Clay minerals in drilling fluids: functions and challenges. Clay Minerals, 2020. 55(1): p. 1-11.
13. Ишанова, М.Н., Кадирбаева, А. А., Минаковский Александр Федорович, Очистка природных вод с использованием сорбентов на основе бентонита, in Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. 2023: Минск. p. 382-385.
14. A.Kukhareva, Development of drilling fluids based on polyanionic low-viscosity cellulose and bentonite clays, in ICPCNB-2023. 2023: Almaty.
15. Kabdrakhmanova, S., et al., Acid modification of clays from the Kalzhat, Orta Tentek deposits and study their physical-chemical properties. Materials Today: Proceedings, 2023.
16. Eniola, J.O., et al., A new synthesis route of hydrothermally carbonized Na₂CO₃ activated bentonite-clay as a novel adsorbent for cadmium removal

- from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 2024. 350: p. 127960.
17. Issaabadi, Z., M. Nasrollahzadeh, and S.M. Sajadi, Green synthesis of the copper nanoparticles supported on bentonite and investigation of its catalytic activity. *Journal of cleaner production*, 2017. 142: p. 3584-3591.
 18. de Mattos Amadio, T., et al., Bentonites functionalized by impregnation with TiO₂, Ag, Pd and Au nanoparticles. *Applied Clay Science*, 2017. 146: p. 1-6.
 19. A.G, B., Mineralogy course. 2007, KDU, Ekaterinburg. 709.
 20. Barakan, S. and V. Aghazadeh, Separation and characterisation of montmorillonite from a low-grade natural bentonite: using a non-destructive method. *Micro & Nano Letters*, 2019. 14(6): p. 688-693.
 21. Rabaioli, M., et al. Physical/chemical studies on the surface interactions of bentonite with polymeric dispersing agents. in *SPE International Conference on Oilfield Chemistry? 1993*. SPE.
 22. Praetorius, S. and B. Schöber, *Bentonite handbook: Lubrication for pipe jacking*. 2017: John Wiley & Sons.
 23. Akbar, T., R. Setiati, and R. Akbar. The swelling effect of sodium-bentonite as an additive in water-based drilling sludge with different concentration of polyamine inhibition. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. IOP Publishing.
 24. Shamtsyan, M., et al., Biotechnological processing of agricultural and food industry waste. *Russian Chemical Journal*, 2011(1): p. 17-25.
 25. Efanov, M., et al., Nitrogen-containing organic fertilizer based on sunflower husk. *Chemistry of vegetable raw materials.–Barnaul*, 2002(2): p. 47-51.
 26. Zemnukhova, L., et al., Studies of the amino acid composition of wastes of production of rice, buckwheat, and sunflower. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2010. 36: p. 941-943.
 27. Plotnikov N.P., C.I.N., Study of the properties of heat-insulating materials based on sunflower husks. *Science Journal*, 2021. 1(49).
 28. Kabbour, M. and R. Luque, Furfural as a platform chemical: From production to applications. *Biomass, biofuels, biochemicals*, 2020: p. 283-297.
 29. Alemdar, A. and M. Sain, Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 2008. 68(2): p. 557-565.
 30. Alves, J., et al., Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. *Carbohydrate polymers*, 2015. 115: p. 215-222.
 31. Bondeson, D., A. Mathew, and K. Oksman, Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 2006. 13: p. 171-180.
 32. Burakov, A., et al., Hydrothermal Synthesis of High-Efficiency Carbon Sorbent Based on Renewable Resources. *Technical Physics Letters*, 2023. 49(11): p. 151-158.

33. Khusid, S., A. Gneush, and E. Nesterenko, Sunflower husks as a source of functional feed additives. *Scientific Journal of KubSAU*, 2015. 107(3): p. 3-14.
34. Akatan, K., et al., Highly-efficient isolation of microcrystalline cellulose and nanocellulose from sunflower seed waste via environmentally benign method. *Cellulose*, 2022. 29(7): p. 3787-3802.
35. Imasheva A.A., K.S.K., Ibraeva J.E., Kudaibergenov S.E., Akatan K., Abilev M.B. , Conditions for producing cellulose from wastes of oily cultures, research of morphology and properties. *Bulletin of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan*, 2020. 1(81).
36. De Estrada, E., et al. Sunflower seed production: past, present, and perspectives. in *Proc. 18th International Sunflower Conference*, Mar del Plata, Argentina. 2012.
37. De'Nobili, M.D., et al., Sunflower (*Helianthus annuus* L.) seed hull waste: composition, antioxidant activity, and filler performance in pectin-based film composites. *Frontiers in Nutrition*, 2021. 8: p. 777214.
38. João, C.F., et al., Natural nanofibres for composite applications. *Fibrous and Textile Materials for Composite Applications*, 2016: p. 261-299.
39. Kartushina, Y.N., et al. Technological desition of extraction of melanin from the waste of production of sunflower-seed oil. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. IOP Publishing.
40. Mohd Jamil, N.A., et al., Isolation of cellulose nanocrystals from banana peel using one-pot microwave and mild oxidative hydrolysis system. *Nanomaterials*, 2022. 12(19): p. 3537.
41. Poveda-Giraldo, J.A., J.C. Solarte-Toro, and C.A.C. Alzate, The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021. 138: p. 110688.
42. Ojo, A.O., An overview of lignocellulose and its biotechnological importance in high-value product production. *Fermentation*, 2023. 9(11): p. 990.
43. de Vries, L., et al., Tailoring renewable materials via plant biotechnology. *Biotechnology for Biofuels*, 2021. 14: p. 1-33.
44. Yustira, A., et al. isolation of cellulose from agricultural waste using different treatments: A review. in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2021. IOP Publishing.
45. Legodi, L.M., et al., Enzymatic hydrolysis and fermentation of banana pseudostem hydrolysate to produce bioethanol. *International Journal of Microbiology*, 2021. 2021(1): p. 5543104.
46. Wijaya, C.J., S. Ismadji, and S. Gunawan, A review of lignocellulosic-derived nanoparticles for drug delivery applications: lignin nanoparticles, xylan nanoparticles, and cellulose nanocrystals. *Molecules*, 2021. 26(3): p. 676.

47. Khan, M.A., et al., Cellulose derivatives as environmentally-friendly additives in water-based drilling fluids: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2024: p. 122355.
48. Bui, C.V., T. Rosenau, and H. Hettegger, Synthesis of polyanionic cellulose carbamates by homogeneous aminolysis in an ionic liquid/DMF medium. *Molecules*, 2022. 27(4): p. 1384.
49. Gautam, S. and C. Guria, Optimal synthesis, characterization, and performance evaluation of high-pressure high-temperature polymer-based drilling fluid: The effect of viscoelasticity on cutting transport, filtration loss, and lubricity. *Spe Journal*, 2020. 25(03): p. 1333-1350.
50. Abbas, M.A., et al., A critical parametric review of polymers as shale inhibitors in water-based drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021. 204: p. 108745.
51. Othman, A., et al., Effect of seawater ions on polymer hydration in the presence of a chelating agent: Application to hydraulic fracturing. *ACS omega*, 2022. 8(1): p. 969-975.
52. Li, M.-C., et al., Water-redispersible cellulose nanofiber and polyanionic cellulose hybrids for high-performance water-based drilling fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020. 59(32): p. 14352-14363.
53. Li, M.-C., et al., Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids. *ACS applied materials & interfaces*, 2015. 7(8): p. 5006-5016.
54. Battalova, A., et al., Features of microcrystalline cellulose produced from sunflower seeds of different oil content. *International Journal of Biology and Chemistry*, 2023. 16(1): p. 78-86.
55. Akatan, K., et al., EFFECT OF THE MECHANICAL TREATMENT ON STRUCTURAL FEATURES OF CELLULOSE OBTAINED FROM *Cannabis ruderalis* JANISCH. *Oxidation Communications*, 2021. 44(1).
56. Rafati, R., et al., Effect of nanoparticles on the modifications of drilling fluids properties: A review of recent advances. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018. 161: p. 61-76.
57. Magzoub, M.I., et al. A comprehensive rheological study for a flowing polymer-based drilling fluid used for wellbore strengthening. in *SPE International Conference and Exhibition on Formation Damage Control*. 2020. SPE.
58. Wang, J., et al. Salt-tolerant, thermally-stable rheology modifier for oilfield drilling applications. in *SPE International Conference on Oilfield Chemistry? 2011*. SPE.
59. Kartohardjono, S., et al., Preparation of PVDF-PVP composite membranes for oily wastewater treatment. *Membranes*, 2023. 13(6): p. 611.
60. Yang, P., et al., Analysis of the effect of polyanionic cellulose on viscosity and filtrate volume in drilling fluid. *Materials Research Innovations*, 2015. 19(sup5): p. S5-12-S5-16.

61. Hamad, B.A., et al., A novel amphoteric polymer as a rheology enhancer and fluid-loss control agent for water-based drilling muds at elevated temperatures. *ACS omega*, 2020. 5(15): p. 8483-8495.
62. Ramezani Dana, H. and F. Ebrahimi, Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers. *Polymer Engineering & Science*, 2023. 63(1): p. 22-43.
63. Wang, C.-S., et al., Understanding the effect of conformational rigidity on rheological behavior and formation of polysaccharide-based hybrid hydrogels. *Biomacromolecules*, 2021. 22(9): p. 4016-4026.
64. Menezes, R., et al., Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 2010. 49(1-2): p. 13-20.
65. Abu-Jdayil, B. and M. Ghannam, The modification of rheological properties of sodium bentonite-water dispersions with low viscosity CMC polymer effect. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2014. 36(10): p. 1037-1048.
66. Nóbrega, K., et al., Influence of the chemical structure of different carboxymethylcelluloses on the performance of clay dispersions. *Cerâmica*, 2019. 65(373): p. 28-34.
67. Ren, B., et al., Adsorption mechanism insights into CPAM structural units on kaolinite surfaces: A DFT simulation. *Applied Clay Science*, 2020. 197: p. 105719.
68. Belayneh, M. and B.S. Aadnøy. Effect of nano-silicon dioxide (SiO₂) on polymer/salt treated bentonite drilling fluid systems. in *International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. 2016. American Society of Mechanical Engineers.
69. Abdou, M. and H. El-Sayed Ahmed, Effect of particle size of bentonite on rheological behavior of the drilling mud. *Petroleum science and technology*, 2011. 29(21): p. 2220-2233.
70. Inemugha, O., et al., The effect of pH and salinity on the rheological properties of drilling mud formulation from natural polymers. *International Journal of Engineering and Management Research (IJEMR)*, 2019. 9(5): p. 126-134.
71. Белоусов П. Е., Б.Ю.И., Боева Н. М. , Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин. *Вестник РУДН. Инженерные исследования*, 2015. 4.
72. Сабиров Бахтиёр Тохтаевич, Н.Ш.С., Пулатов Хайрулла Лутпуллаевич, Таиров Саидамир Саидмаликович, Мадатов Тоймас Абсаломович, Пардаев Санжар Тимирович, Комплексное исследование бентонитовых глин перспективных месторождений Узбекистана. *Universum: технические науки*, 2020. 8(3).
73. Белоусов Петр Евгеньевич, К.В.В., Закусин Сергей Вячеславович, Жигарев Василий Валерьевич Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и

- адсорбционных свойств. Вестник РУДН. Серия: Инженерные исследования, 2017. 1.
74. Наседкин, В., Н. Боева, and А. Васильев, Аккалканское месторождение бентонитовых глин (Юго-восточный Казахстан): условия образования и перспективы технологического использования. Геология рудных месторождений, 2019. 61(5): p. 84-95.
 75. Cuevas, J., et al., Bentonite powder XRD quantitative analysis using Rietveld refinement: Revisiting and updating bulk semiquantitative mineralogical compositions. Minerals, 2022. 12(6): p. 772.
 76. Мамажонова Мохфора Абдулхакимовна, С.Д.С., Исмоилова Мухтасар Абдумуталлиб Қизи, Эшметов Иззат Дусимбатович, Абдурахмонов Элдор Баратович, ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ УЗБЕКИСТАНА, С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ. Universum: технические науки, 2020. 10(2): p. 79.
 77. Л. В. Адамова, А.П.С., Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов и удельной поверхности наноразмерных систем. 2008, Федер. агентство по образованию: Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы".
 78. Будыкина, Т. and Л. Гандурина, Исследование свойств глинистых пород методом термического анализа. Известия высших учебных заведений. Геология и разведка, 2023(1): p. 77-88.
 79. Zhang, Y., et al., Thermal behavior analysis of two bentonite samples selected from China. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015. 121: p. 1287-1295.
 80. P.I., K., Integumentary tissues of sunflower seeds and their influence on technology. Food technology, 1993. 1(2).
 81. Saleh, M.E., A.A. El-Refaey, and A.H. Mahmoud, Effectiveness of Sunflower Seed Husk Biochar for Removing Copper Ions from Wastewater: a Comparative Study. Soil & Water Research, 2016. 11(1).
 82. Cao, Y. and H. Tan, Structural characterization of cellulose with enzymatic treatment. Journal of molecular structure, 2004. 705(1-3): p. 189-193.
 83. Boukir, A., L. Hajji, and B. Zghari, Effect of moist and dry heat weathering conditions on cellulose degradation of historical manuscripts exposed to accelerated ageing: ¹³C NMR and FTIR spectroscopy as a non-invasive monitoring approach. J. Mater. Environ. Sci, 2018. 9: p. 641-654.
 84. Cichosz, S. and A. Masek, IR study on cellulose with the varied moisture contents: Insight into the supramolecular structure. Materials, 2020. 13(20): p. 4573.
 85. Kačuráková, M., et al., Molecular interactions in bacterial cellulose composites studied by 1D FT-IR and dynamic 2D FT-IR spectroscopy. Carbohydrate research, 2002. 337(12): p. 1145-1153.

86. Kian, L.K., et al., Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017. 103: p. 931-940.
87. Haafiz, M.M., et al., Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate polymers*, 2014. 103: p. 119-125.
88. Trifol, J., et al., Chemically extracted nanocellulose from sisal fibres by a simple and industrially relevant process. *Cellulose*, 2017. 24: p. 107-118.
89. French, A.D., Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 2014. 21(2): p. 885-896.
90. Podgorbunskikh, E., et al., Disordering of the crystal structure of cellulose under mechanical activation. *Journal of Structural Chemistry*, 2018. 59: p. 201-208.
91. Miao, X., et al., Extraction of cellulose nanofibrils from pine sawdust by integrated chemical pretreatment. *Heliyon*, 2024. 10(3).
92. Wang, S., et al., Structural characterization and antioxidant activity of *Polygonatum sibiricum* polysaccharides. *Carbohydrate polymers*, 2022. 291: p. 119524.
93. Saito, T., et al., Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2006. 7(6): p. 1687-1691.
94. Huang, G., et al., Synthesis, characterization, and debromination reactivity of cellulose-stabilized Pd/Fe nanoparticles for 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether. *PloS one*, 2017. 12(3): p. e0174589.
95. Zhang, Y., et al., Properties of bentonite slurry drilling fluid in shallow formations of deepwater wells and the optimization of its wellbore strengthening ability while drilling. *ACS omega*, 2022. 7(44): p. 39860-39874.
96. Elkatatny, S., et al., Optimizing the rheological properties of water-based drilling fluid using clays and nanoparticles for drilling horizontal and multi-lateral wells. *Applied rheology*, 2018. 28(4): p. 201843606.
97. Assi, A.H., Investigative Study of the Properties of Low Solid Drilling Fluid Prepared by Using Iraqi Bentonite. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 2024. 14(1): p. 36-59.
98. Bayat, A.E., et al., Experimental investigation of rheological and filtration properties of water-based drilling fluids in presence of various nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018. 555: p. 256-263.
99. Weikey, Y., S.L. Sinha, and S.K. Dewangan, Advances in Rheological Measurement of Drilling Fluid—A Review. *Prog. Petrochem. Sci*, 2018. 2: p. 1-3.
100. Keshavarz, M. and R. Moreno. Quantitative Analysis of Non-Newtonian Fluid Flow Through Naturally-Fractured Reservoirs. in *ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium*. 2023. ARMA.

101. Kamal, I., et al. Environmentally Friendly Additives for Aqueous Drilling Fluid Systems: Optimum Flow Characteristics and Models. in E3S Web of Conferences. 2023. EDP Sciences.

ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

Кухаревой Анастасии Дмитриевны

7M07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

Тема: «Разработка буровых растворов на основе бентонитовых
глин и полианионной низковязкой целлюлозы»

Магистерская диссертация Кухаревой Анастасии посвящена изучению методов модификации бентонитов, включая синтез полианионной низковязкой целлюлозы и исследование свойств полученных буровых растворов. Отличительной чертой исследования является использование местного сырья, в частности бентонитовых глин казахстанских месторождений Калжат и Орта Тентек, не включенных пока в промышленную разработку, и полианионной низковязкой целлюлозы, синтезированной из возобновляемого сырья. Работа выполнена как часть проекта грантового финансирования.

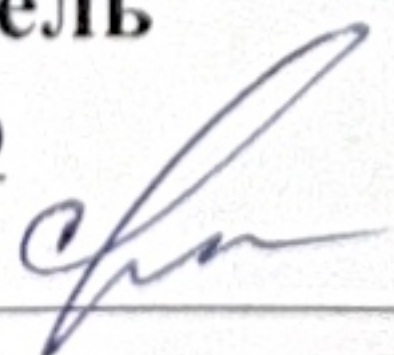
В процессе работы над магистерской диссертацией было видно, что предложенная тема магистранта заинтересовала, проделана большая работа по литературному обзору, систематизации и анализу собранных данных. Выполнен большой объем экспериментальной работы, в ходе которой совершенствуются навыки проведения исследований на современном оборудовании. Так, проведен комплексный анализ исходных бентонитовых глин и установлено, что оба материала обладают типичной монтмориллонитовой структурой. Следует отметить самостоятельность, критический подход и добросовестность к замечаниям, своевременное выполнение разделов пояснительной записки.

Учитывая объем проделанной работы, отношение к выполнению заданий и полученные результаты, считаю, что магистерская диссертация соответствует всем предъявляемым требованиям, и Кухарева Анастасия заслуживает присвоения степени магистра по образовательной программе 7M07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений.

Научный руководитель

PhD, ассоц.профессор

Наурызова С.З.



« 10 » июня 2025 г.

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Кухаревой Анастасии Дмитриевны
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений
(шифр и наименование ОП)

На тему: «Разработка буровых растворов на основе бентонитовых глин и полианионной низковязкой целлюлозы»

Выполнено:

- а) графическая часть на - листах
б) пояснительная записка на 88 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Представленная магистерская диссертация посвящена актуальной теме потребности в эффективных и экологически безопасных буровых растворах, соответствующих современным требованиям технологичности, экономичности и экологической безопасности. Использование местного сырья, в частности бентонитовых глин казахстанских месторождений Калжат и Орта Тентек, не включенных пока в промышленную разработку, и полианионной низковязкой целлюлозы, синтезированной из возобновляемого сырья, придает выполненным исследованиям важность и новизну в контексте импортозамещения и рационального использования природных ресурсов.

Проделан довольно большой объем экспериментальной работы с проведением обстоятельного анализа, полученные результаты сопровождаются сравнительными данными и ссылками на соответствующие научные источники, что указывает на достоверность исследований. В разделе «Результаты и обсуждение» есть некоторая сумбурность в представленных данных, тем не менее, учитывая обработку больших данных, видно стремление методичного толкования каждого пункта.

В целом, содержание пояснительной записки показывает, что проведенные исследования достигли поставленной изначально цели, выполнены все сформулированные задачи с достаточной доказательной базой, а представленная публикационная активность подчеркивает значимость работы.

Оценка работы

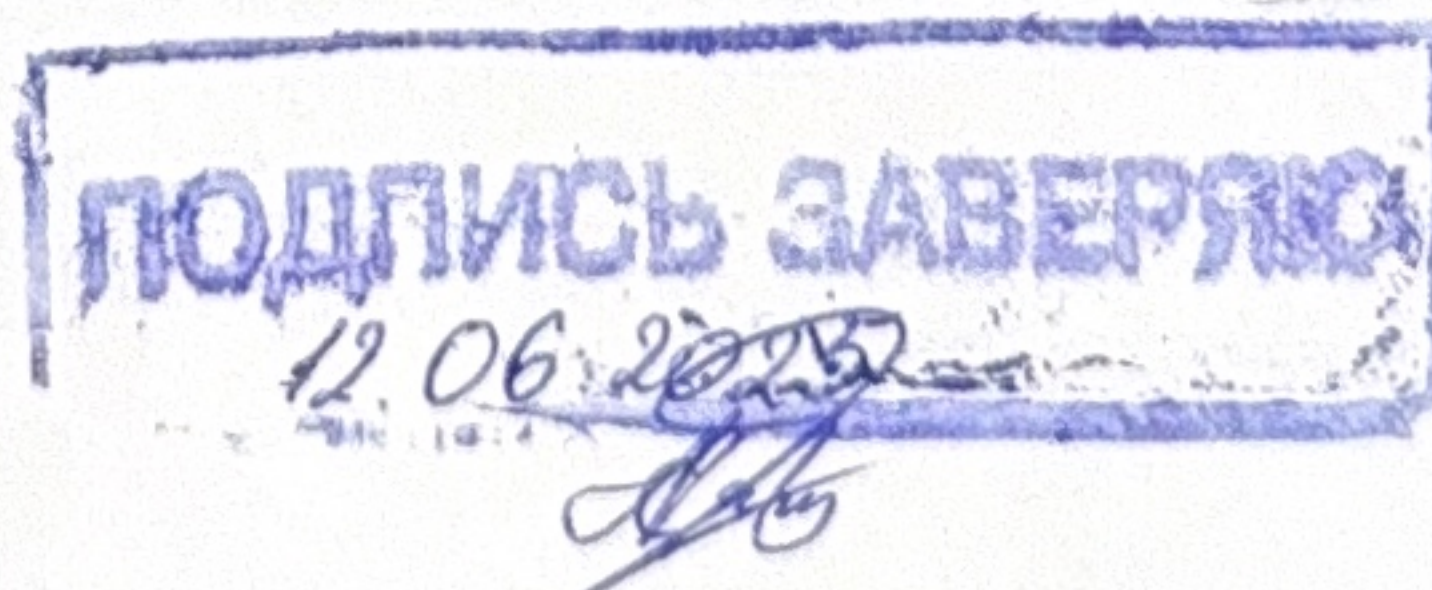
Магистерская диссертация Кухаревой Анастасии Дмитриевны на тему «Разработка буровых растворов на основе бентонитовых глин и полианионной низковязкой целлюлозы» соответствует всем предъявляемым требованиям с получением значимых результатов, представленных в публикациях, что позволяет претендовать на высокую оценку при условии успешного выступления на процедуре защиты.

Рецензент

PhD, старший преподаватель
кафедры ХИТОВ ПС и ПК КазНУ им. аль-Фараби

(должность, ученая степень, звание)
Нурпеисова Ж.А.

« » 2025 г.





Отчет подобия

Метаданные

Название организации

Satbayev University

Название

Разработка буровых растворов на основе бентонитовых глин и полианионной низковязкой целлюлозы

Автор

Научный руководитель / Эксперт

Кухарева Анастасия ДмитриевнаСауле Наурызова

Подразделение

ИГИНГД

Объем найденных подобиий

КП-ия определяют, какой процент текста по отношению к общему объему текста был найден в различных источниках.. Обратите внимание!Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



КП1

25

Длина фразы для коэффициента подобия 2



КП2

17831

Количество слов



КЦ

138175

Количество символов

Тревога

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		29
Интервалы		0
Микропробелы		75
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		24

Подобия по списку источников

Ниже представлен список источников. В этом списке представлены источники из различных баз данных. Цвет текста означает в каком источнике он был найден. Эти источники и значения Коэффициента Подобия не отражают прямого плагиата. Необходимо открыть каждый источник и проанализировать содержание и правильность оформления источника.

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГИНГД)	238 1.33 %

2	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	136 0.76 % <div></div>
3	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	96 0.54 % <div></div>
4	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	81 0.45 % <div></div>
5	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	80 0.45 % <div></div>
6	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	28 0.16 % <div></div>
7	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	23 0.13 % <div></div>
8	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	19 0.11 % <div></div>
9	https://spbti.ru/public/userfiles/files/158/_2016_.pdf	16 0.09 % <div></div>
10	https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-dobavki-magnievyyh-silikatov-na-kolloidnye-protsessy-i-prochnost-betona	12 0.07 % <div></div>

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из домашней базы данных (3.99 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	БУРОВЫЕ РЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН КАЗАХСТАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПОЛИАНИОННОЙ НИЗКОВЯЗКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ СЫРЬЯ: ОБЗОР 3/26/2024 Satbayev University (ИГиНГД)	712 (9) 3.99 %

из программы обмена базами данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---



ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	http://posek.km.ua/biblioteka/%D0%A5/%D0%A5%D1%96%D0%BC%D1%96%D1%8F%2010%20%D0%BA%D0%BB%D0%B0%D1%81%20%D0%A1%D0%B0%D0%B2%D1%87%D0%B8%D0%BD%20%D0%9C.%D0%9C..pdf	33 (5) 0.19 %
2	https://sitytreid.ru/plenka/plenka-semeni-podsolnechnika.html	22 (3) 0.12 %
3	https://spbti.ru/public/userfiles/files/158/_2016_.pdf	16 (1) 0.09 %
4	https://docplayer.net/124663459-lmiya-riven-standartu.html	13 (2) 0.07 %
5	https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-dobavki-magnievykh-silikatov-na-kolloidnye-protsessy-i-prochnost-betona	12 (1) 0.07 %
6	https://www.disserscat.com/content/povyshenie-effektivnosti-vozdelывaniya-podsolnechnika-na-yuzhnykh-chernozemakh-volgogradskoi	12 (1) 0.07 %
7	https://scienceforum.ru/2017/article/2017033724	11 (1) 0.06 %

Список принятых фрагментов (нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	------------	---