

На правах рукописи



ФАХРЕЕВА АЛСУ ВЕНЕРОВНА

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ «ЗЕЛЕННЫХ» ИНГИБИТОРОВ
СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ И ГАЗОГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЁ СОЛЕЙ**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2021

Работа выполнена в Уфимском Институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук в лаборатории биоорганической химии и катализа

Научный руководитель

Докичев Владимир Анатольевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Васильев Александр Викторович
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет им. С.М. Кирова» /
Институт химической переработки
биомассы дерева и техносферной
безопасности, директор

Голованов Александр Александрович
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет» /
Научно-исследовательская лаборатория
№ 13 им. С. П. Коршунова
"Органический синтез и анализ",
начальник лаборатории

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Башкирский
государственный университет»

Защита диссертации состоится «29» сентября 2021 года в 12:00 на заседании объединенного диссертационного совета Д 999.123.02 на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан " __ " _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Полетаева Ольга Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В технологических процессах разработки и эксплуатации нефтегазовых месторождений при добыче нефти солеотложение и газогидратообразование на скважинном нефтепромысловом оборудовании являются одними из наиболее распространенных видов осложнений. Солеотложение в пласте и скважинах приводит к снижению проницаемости нефтеносного пласта, дебита скважин, увеличению эксплуатационных расходов и ремонту или отказу глубинно-насосного оборудования. В группу наиболее распространенных солевых отложений входят водонерастворимые природные минералы CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 . Наряду с этим, при добыче и транспорте углеводородного сырья наблюдается образование газогидратов, отложение которых на нефтепромысловом оборудовании и в трубопроводах приводит к уменьшению пропускной способности добывающих скважин и технологических трубопроводов. В настоящее время для борьбы с образованием техногенных отложений широко применяют нефтепромысловые реагенты на основе анионо(катионо)активных и неионогенных поверхностно-активных веществ, фосфорсодержащих соединений и синтетических водорастворимых полимеров, которые оказывают токсическое воздействие на окружающую среду.

Сложившаяся экологическая ситуация и уязвимость природы диктуют целесообразность создания новых «зеленых» биоразлагаемых реагентов, применение которых позволит снизить антропогенную нагрузку нефтедобывающих предприятий на окружающую среду при добыче нефти.

Среди многообразия органических природных соединений полисахариды представляют самую внушительную по своей биомассе природную "продукцию". Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ) является одним из наиболее коммерчески доступных водорастворимых полисахаридов, физико-химические свойства которой, а также термическая устойчивость, биоразлагаемость в аэробных и анаэробных условиях определяют поиск и создание на её основе «зеленых» нефтепромысловых реагентов.

Поэтому, несомненно, актуальным и востребованным является синтез новых производных карбоксиметилцеллюлозы, исследование их влияния на кристаллизацию солей щелочноземельных металлов и образование газовых гидратов с целью разработки новых высокоэффективных «зеленых» ингибиторов солеотложений и газогидратообразования для нефтегазовой промышленности.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ УФИХ УФИЦ РАН по теме «Создание новой группы высокоэффективных сорбентов и «зеленых» нефтепромысловых реагентов для решения экологических проблем, связанных с разработкой нефтегазовых месторождений и очисткой территорий, акваторий и природных объектов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами» (гос. номер АААА-А20-120012090031-3) при финансовой поддержке Российского научного фонда

(грант № 14-33-00022) и Академии наук Республики Башкортостан молодым ученым (грант №27ГР от 14.03.2019г).

Степень разработанности. Несмотря на наличие выполненных ранее исследовательских работ, в настоящее время отсутствуют данные по получению этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы определенной молекулярной массы, не установлена зависимость эффективности ингибирования солеотложения и газогидратообразования от молекулярной массы производных карбоксиметилцеллюлозы и природы функциональных групп. Не изучено влияние молекулярной массы натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на размеры и морфологию образующихся кристаллов карбоната кальция с целью направленного синтеза CaCO_3 заданного строения. Отсутствуют данные по влиянию натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на коррозию стали, свойства и устойчивость водонефтяных эмульсий, без знания которых невозможно её применение в процессах добычи и подготовки нефти. Эти направления исследований являются ключевыми для получения фундаментальных основ, направленных на создание новых «зеленых» нефтепромысловых реагентов для нефтегазовой промышленности.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 02.00.03 – «Органическая химия» ВАК РФ: п.1 (выделение и очистка новых соединений), п.3 (развитие рациональных путей синтеза сложных молекул), п.7 (выявление закономерностей типа «структура-свойство»).

Цель работы: Разработка методик получения этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы и изучение ингибирующей активности их, а также натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы, сульфата и фосфата карбоксиметилцеллюлозы на предотвращение отложений карбоната кальция, сульфатов кальция и бария и газогидратообразование.

В соответствии с настоящей целью поставлены следующие **задачи**:

– разработка новых методик получения этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы;

– выявление основных закономерностей «структура соли карбоксиметилцеллюлозы – ингибирующая эффективность» в процессах кристаллизации карбоната кальция, сульфатов кальция и бария;

– изучение влияния молекулярной массы натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на размеры и морфологию образующихся кристаллов карбоната кальция с целью направленного синтеза CaCO_3 заданного строения;

– изучение ингибирующей способности натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на процесс газогидратообразования в условиях квазиравновесного термодинамического эксперимента;

– исследование влияния натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на коррозию стали, свойства и устойчивость водонефтяных эмульсий.

Научная новизна. Разработаны новые модифицированные методики получения этаноламмонийных солей и амида карбоксиметилцеллюлозы.

Впервые систематически исследовано влияние натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы, сульфата и фосфата карбоксиметилцеллюлозы, молекулярной массы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на процесс формирования карбоната кальция (размеры и морфологию кристаллов), на эффективность ингибирования отложений сульфата кальция, а также на процесс ингибирования газогидратообразования нефтяного газа. Установлено, что NaКМЦ с молекулярными массами 90 и 250 тыс. ингибируют процессы агрегации и агломерации кристаллов CaCO_3 , приводя к уменьшению среднего размера кристаллов с 24.1 до 10.6 и 18.5 мкм соответственно. Под действием NaКМЦ с молекулярной массой 700 тыс., напротив, наблюдается увеличение размеров кристаллов до 49.3 мкм. Показано, что NaКМЦ с молекулярными массами 90 и 250 тыс. замедляют скорость и изменяют условия газогидратообразования, проявляя свойства термодинамических и кинетических ингибиторов с эффективностями, превосходящими метанол в 300-450 раз при использовании в одинаковых дозировках. Установлено, что натриевая и этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы проявляют антикоррозионные свойства, снижают эффективную вязкость и стабильность водонефтяных эмульсий Приобского месторождения и не оказывают негативного воздействия на сырую нефть. На основе солей карбоксиметилцеллюлозы с этаноламинами получены новые высокоэффективные ингибиторы карбонатных отложений кальция, превосходящие по эффективности NaКМЦ. Предложено решение актуальной научно-технической задачи – создание новых «зеленых» нефтепромысловых реагентов на основе промышленно доступной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость работы заключается в разработке научных основ получения современных эффективных экологически безопасных ингибиторов солеотложения и газогидратообразования на основе NaКМЦ. Практическая ценность полученных результатов определяется созданием на основе промышленно доступной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы новых перспективных «зеленых» ингибиторов солеотложений и газогидратообразования, отвечающих экологическим требованиям.

Методология и методы исследования. Методология исследования включала в себя: анализ литературных данных, свойств и методов получения производных карбоксиметилцеллюлозы; разработку методик получения этаноламмонийных солей и амида карбоксиметилцеллюлозы с определенной молекулярной массой и степенью замещения; установление основных закономерностей «структура полисахарида – ингибирующая активность» в процессах газогидратообразования и кристаллизации карбоната кальция, сульфатов кальция и бария. Изучение влияния природы производных карбоксиметилцеллюлозы на морфологию и размерность образующихся солей щелочноземельных металлов в процессе кристаллизации. В качестве методов исследования использовались ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК-Фурье спектроскопия, метод

«блокирования капилляра», технология Turbiscan, лазерный метод определения размеров частиц, электронная микроскопия, РФА и др.

Положения, выносимые на защиту. Новые методики получения этаноламмонийных солей и амида карбоксиметилцеллюлозы. Данные исследований по установлению основных закономерностей влияния молекулярной массы и структуры солей карбоксиметилцеллюлозы на ингибирующую активность при кристаллизации CaCO_3 (размеры и морфологию частиц), BaSO_4 и CaSO_4 . Результаты по ингибирующей активности натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы как ингибитора газогидратообразования и созданию на её основе нового нефтепромыслового реагента.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения исследований и основана на большом объеме экспериментальных данных, полученных с применением современного испытательного и аналитического оборудования, и статистической обработке полученных результатов.

Результаты работы представлены на VII Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2017 г.), Третьем междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы» (г. Москва, 2017 г.), Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза» (г. Уфа, 2018 г.), IX Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.), Пятом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2019 г.), XXI YUCORR International conference «Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection» (г. Тара, Сербия, 2019 г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано восемь статей (из них 4 работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 4 статьи в зарубежных журналах, входящих в базу данных Scopus) и тезисы 14 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 41 рисунок и 26 схем. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (196 наименований).

Автор выражает глубокую признательность члену-корреспонденту РАН, д.х.н. Нифантьеву Н.Э., д.х.н. Томилову Ю.В., д.х.н. Волошину А.И. и к.х.н. Телину А.Г. за совместную работу, анализ и обсуждение полученных результатов, к.х.н. Спирихину Л.В. за помощь в интерпретации спектров ЯМР.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

В литературном обзоре (Глава 1) обобщены литературные данные по синтезу, превращениям и применению производных карбоксиметилцеллюлозы.

Современные тенденции в области нефтепромышленной химии направлены на создание новых высокоэффективных и экологически безопасных («зеленых») реагентов, применяемых при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений. Использование возобновляемого растительного сырья - природных углеводов и их производных при разработке нефтепромышленных реагентов комплексного действия (ингибиторов газогидратообразования, коррозии и солеотложений) для добычи нефти и газа считается одним из наиболее перспективных направлений нефтегазовой промышленности.

Данная работа посвящена получению этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, натриевых солей сульфата и фосфата карбоксиметилцеллюлозы на основе NaКМЦ с целью создания базовых структур для разработки новых ингибиторов солеотложения и газогидратообразования. Введение различных по своей природе функциональных групп в глюкозный фрагмент целлюлозы приводит, как правило, к повышению ее растворимости в воде разной степени минерализации и устойчивости её водных растворов к ионам щелочноземельных металлов. Поэтому можно было ожидать, что введение в молекулу карбоксиметилцеллюлозы четвертичных аммонийных, сульфатных и фосфатных групп приведёт к увеличению растворимости карбоксиметилцеллюлозы и проявлению более выраженных таких практически важных свойств как ингибирование солеотложения и газогидратообразования.

В работе использовали NaКМЦ с молекулярными массами 90 тыс. (NaКМЦ-90), 250 тыс. (NaКМЦ-250) и 700 тыс. (NaКМЦ-700).

Во второй главе представлено обсуждение результатов проведенных исследований.

1. Получение амида, этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы и натриевых солей сульфата и фосфата карбоксиметилцеллюлозы

Известен ряд способов получения аммонийных солей карбоксиметилцеллюлозы, которые получают, как правило, взаимодействием NaКМЦ с гидрохлоридами аминов. Недостатком этих методов является сложность очистки образующегося субстрата от хлорида натрия. Поэтому для синтеза этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы определенной молекулярной массы использовали реакцию этаноламинов с карбоксиметилцеллюлозой **2**, полученной путем обработки натриевой соли

карбоксиметилцеллюлозы **1** 20 % раствором H_2SO_4 в 70 %-ном растворе этанола при комнатной температуре (Схема 1).

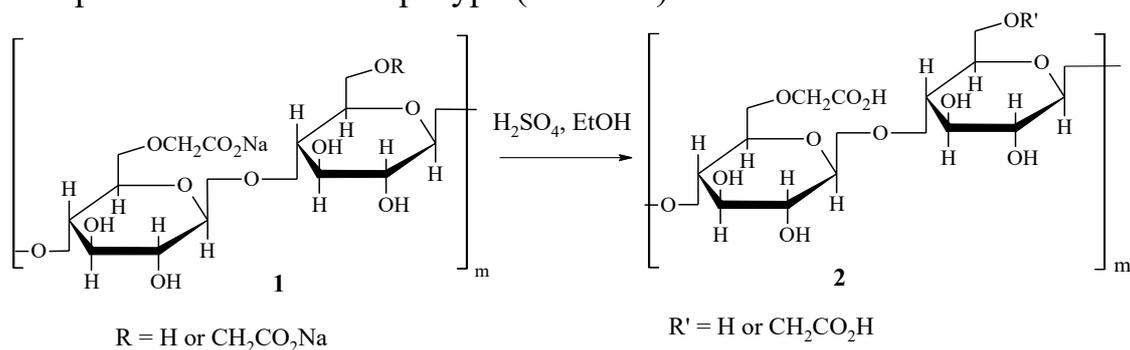


Схема 1 – Получение карбоксиметилцеллюлозы **2**

Нами установлено, что взаимодействие карбоксиметилцеллюлозы **2** с моноэтаноламином, диэтаноламином и триэтаноламином в мольном соотношении 2:1 (в расчете на карбоксильную группу) в течение 5 ч при $80^\circ C$ в водной среде приводит к образованию моноэтаноламмонийной **3**, диэтаноламмонийной **4** и четвертичной триэтаноламмонийной **5** солей карбоксиметилцеллюлозы с выходами 85, 89 и 93 % соответственно. Найденные условия синтеза являются оптимальными. При использовании ультразвукового облучения (частота 42 кГц, мощность 55 Ватт) выход этаноламмонийных солей понизился до 73 %.

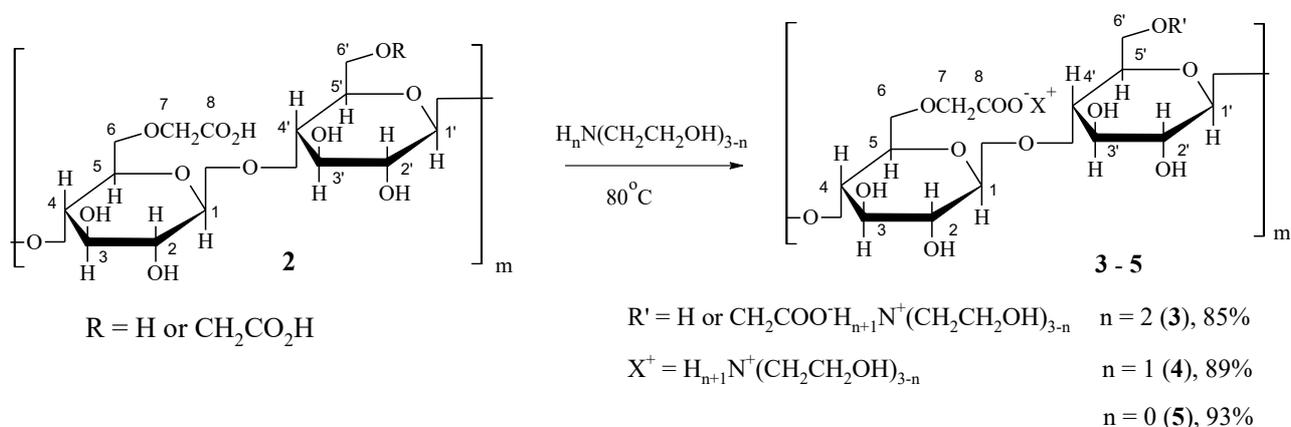


Схема 2 – Получение этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы **3-5**

Особый интерес представляют азотсодержащие производные целлюлозы, содержащие в своей структуре наряду с гидроксильными и амидные группы, которые перспективны не только в качестве ингибиторов солеотложения и газогидратообразования, но и коррозии. Взаимодействие карбоновых кислот с мочевиной является одним из удобных методов их синтеза. Так, кипячение карбоксиметилцеллюлозы с мочевиной в среде о-ксилола при $140^\circ C$ протекает с превращением карбоксильных групп в амидные и образованием амида карбоксиметилцеллюлозы **6** с выходом 95 % (Схема 3). Степень превращения карбоксильных групп в амидные составила 90 %. Полученный полисахарид практически нерастворим в воде. Растворимость его существенно повышается

после обработки 1 % раствором NaOH в этаноле, что, вероятно, обусловлено образованием натриевых солей в результате взаимодействия непрореагировавших карбоксильных групп с NaOH.

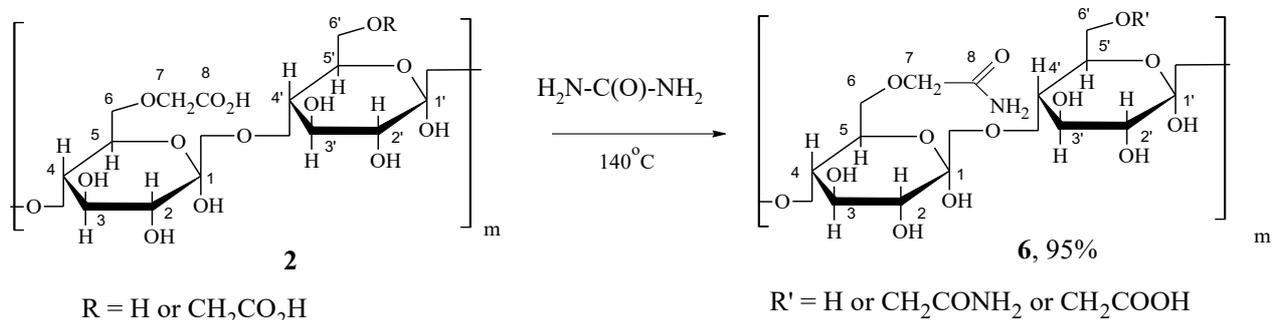


Схема 3 – Синтез амида карбоксиметилцеллюлозы **6**

Синтезированные полисахариды **3-5** были охарактеризованы спектрами ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C . Во всех ПМР-спектрах наблюдается сдвиг сигнала метиленовых протонов CH_2N^+ - группы по сравнению с аналогичным сигналом в исходных этаноламинах на 0.39 – 0.5 м.д., а химический сдвиг протонов CH_2O -фрагмента практически не меняется, что однозначно подтверждает образование аммонийных солей. Сигналы углеродных атомов этаноламмонийных групп наблюдаются при δ_{C} 56.54-57.73 (CH_2O) и 41.33-48.95 м.д. (CH_2N). Соотношение интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^{13}C сигналов свободного COO^- карбоксилатаниона и фрагмента COO^-N^+ в растворе D_2O составляет 1:1 и свидетельствует о диссоциации этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы в водной среде. Наблюдаемые в спектре ПМР полисахарида **5** четыре триплетных сигнала при δ_{H} 3.24, 3.48, 3.86 и 3.95 м.д., относящиеся к метиленовым протонам (CH_2N) триэтанолламмонийного фрагмента, два из которых удвоенной интенсивности, говорят о том, что два из трёх CH_2CH_2 -фрагментов эквивалентны.

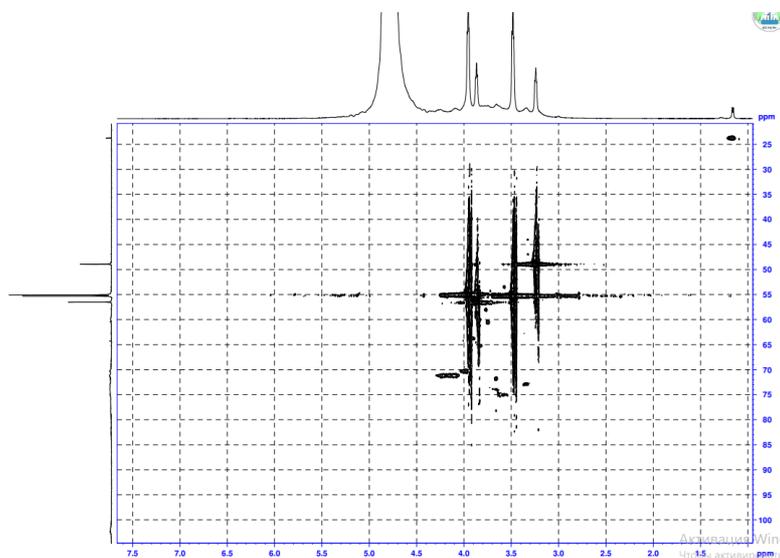


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ^1H , ^{13}C -HSQC триэтанолламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5**

Двумерный спектр ^1H , ^{13}C -HSQC триэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5** подтверждает отнесение водородных атомов к углеродным атомам в триэтаноламмонийном фрагменте: 3.24 м.д. ^1H – 48.95 м.д. ^{13}C , 3.48 м.д. ^1H – 55.06 м.д. ^{13}C , 3.86 м.д. ^1H – 56.54 м.д. ^{13}C , 3.95 м.д. ^1H – 55.34 м.д. ^{13}C (Рисунок 1).

В ИК-спектрах полученных соединений **3-5** валентные колебания О-Н групп проявляются в широком интервале частот 3100-3650 см^{-1} . Полосы поглощения характерные для карбоксилатаниона наблюдаются в области 1582-1588 см^{-1} , а для аммониевого фрагмента при ~ 2870 см^{-1} . Данные ИК спектроскопии в области 1582-1590 см^{-1} свидетельствуют о том, что аммонийные соединения **3-5**, как и NaКМЦ, являются солями в кристаллическом состоянии.

Сульфатирование полисахарида **1** проводили последовательным взаимодействием его с *n*-толуолсульфоновой кислотой и хлорсульфоновой кислотой в *N,N*-диметилацетамиде при комнатной температуре в течение 1 ч (Схема 4). Натриевая соль сульфата карбоксиметилцеллюлозы **7** была выделена с выходом 60 % после нейтрализации реакционной массы водным раствором NaOH.

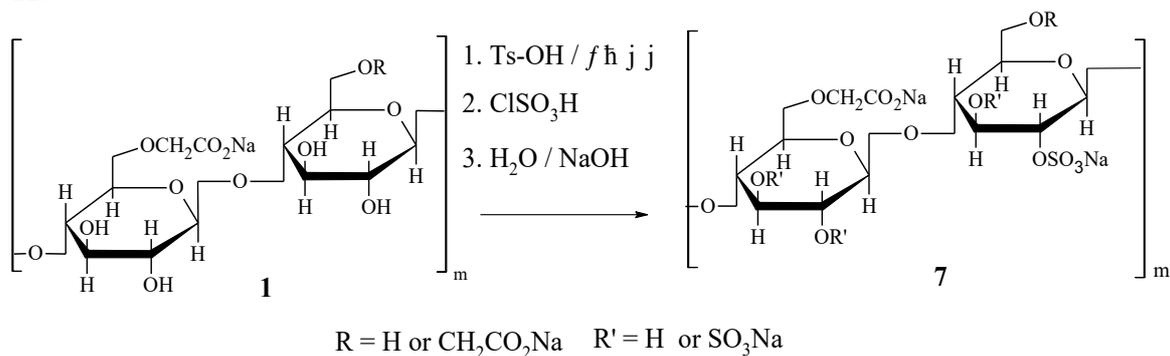


Схема 4 – Синтез натриевой соли сульфата карбоксиметилцеллюлозы **7**

Известно, что органические производные фосфорной и фосфоновой кислот являются эффективными ингибиторами отложений солей щелочноземельных металлов. С целью создания новых «зеленых» ингибиторов солеотложений была получена натриевая соль фосфата карбоксиметилцеллюлозы **8**.

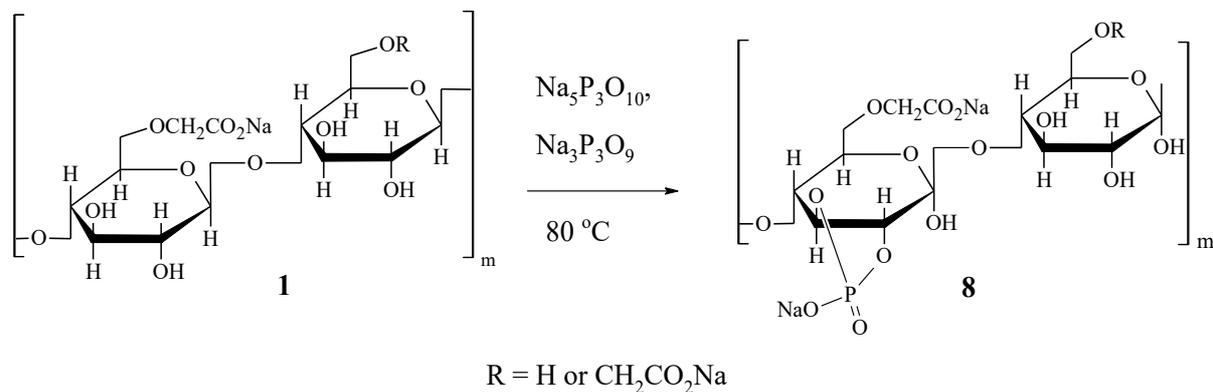


Схема 5 – Синтез натриевой соли фосфата карбоксиметилцеллюлозы **8**

Натриевую соль фосфата карбоксиметилцеллюлозы **8** получали взаимодействием NaКМЦ **1** с триполифосфатом натрия и триметафосфатом натрия в течение 2 ч при 80 °С в водной среде (Схема 5). Продукт выделили с 82 % выходом в результате осаждения при добавлении 95 % этилового спирта.

2. Влияние солей карбоксиметилцеллюлозы и её производных на ингибирование образования карбоната кальция

Процесс кристаллизации солей состоит из двух стадий: зародышеобразования и роста кристаллов. Начальная стадия реакции зависит от индекса насыщенности, а скорость реакции кристаллообразования описывается уравнением для реакций второго порядка. Известно, что NaКМЦ может образовывать достаточно устойчивые комплексы с ионом Ca^{2+} . Учитывая адсорбцию полисахарида на поверхности растущего кристалла и предположив, что NaКМЦ и её функциональные производные могут таким образом препятствовать выпадению кальциевых солей из пересыщенных водных растворов и ингибировать солеотложение, мы изучили влияние NaКМЦ-90, NaКМЦ-250, NaКМЦ-700 и полисахаридов **3-5, 7, 8** на процесс кристаллизации карбоната кальция.

В качестве модели минерализованной воды для исследования кристаллизации CaCO_3 использовали типичный для пластовых вод месторождений Западной Сибири раствор следующего ионного состава: Ca^{2+} - 250; Mg^{2+} - 85; Na^+ - 3120; Cl^- - 4492; HCO_3^- - 1525 мг/л, приготовленный из солей CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaCl и NaHCO_3 квалификации “ч. д. а.”.

Наиболее высокую ингибирующую активность (100%) среди производных карбоксиметилцеллюлозы по отношению к карбонату кальция продемонстрировала натриевая соль фосфата карбоксиметилцеллюлозы **8** (Таблица 1).

Таблица 1 – Влияние природы производных карбоксиметилцеллюлозы и их молекулярной массы на эффективность ингибирования солеотложения карбоната кальция

Полисахарид	Концентрация, мг/л		
	10	30	50
	Эффективность, %		
NaКМЦ-90	52	61	60
NaКМЦ-250	50	61	60
NaКМЦ-700	20	51	62
3	80	77	75
4	60	62	62
5	53	53	26
8	100	100	100

При концентрации 10 мг/л полисахарида **8** в растворе не наблюдалось образование кристаллов CaCO_3 . В то же время, натриевая соль сульфата карбоксиметилцеллюлозы **7** не оказала влияния на процесс кристаллизации солей. Низкая растворимость в воде амида карбоксиметилцеллюлозы **6** не соответствует требованиям, предъявляемым к ингибиторам солеотложений. Поэтому дальнейшие исследования полисахаридов **6** и **7** в качестве ингибиторов солеотложений не проводили.

Исследование зависимости влияния молекулярной массы NaКМЦ на процесс ингибирования солеотложения методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С показало, что в концентрациях 10, 30 и 50 мг/л полисахариды ингибируют процессы солеотложения CaCO_3 и их эффективность составляет 20–62 % (Рисунок 2, Таблица 1).

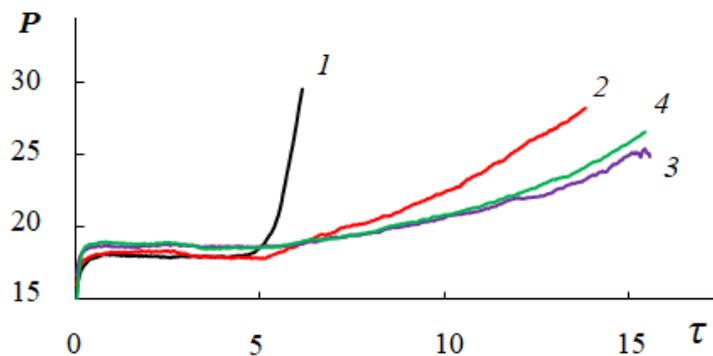


Рисунок 2 – Влияние NaКМЦ-90 на процесс солеотложения CaCO_3 при концентрациях 0 (1), 10 (2), 30 (3) и 50 (4) мг/л при 80 °С.
P – давление (кПа), τ – время (мин)

Все образцы NaКМЦ ингибируют образование карбоната кальция, однако при низких концентрациях (10 мг/л) эффективность низкомолекулярных образцов выше в 2.5 раза.

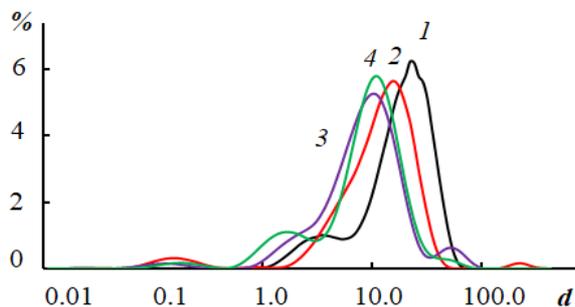


Рисунок 3 – Влияние NaКМЦ-90 на распределение размеров образующихся кристаллов CaCO_3 . Без полисахарида (1), в концентрации 10 (2), 30 (3) и 50 (4) мг/л. % – Объемная доля кристаллов CaCO_3 , %; d – диаметр, мкм

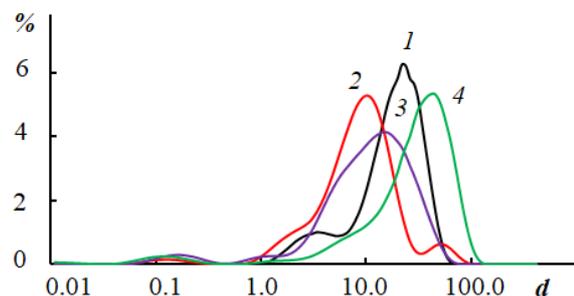


Рисунок 4 – Влияние молекулярной массы NaКМЦ на распределение размеров образующихся кристаллов CaCO_3 в концентрации 30 мг/л. Без полисахарида (1), NaКМЦ-90 (2), NaКМЦ-250 (3), NaКМЦ-700 (4). % – Объемная доля кристаллов CaCO_3 , %; d – диаметр, мкм

Молекулярная масса NaКМЦ оказывает существенное влияние на размеры образующихся кристаллов CaCO_3 (Рисунок 3, 4). Средний размер образующихся частиц в присутствии NaКМЦ-90 при концентрации полисахарида 30 мг/л уменьшается с 24.1 до 10.8 мкм, для NaКМЦ-250 до 18.4, а NaКМЦ-700, наоборот, способствует увеличению образующихся кристаллов карбоната кальция до 49.3 мкм.

Исследование солей карбоксиметилцеллюлозы с этаноламинами в качестве ингибиторов солеотложений методом капиллярного тестирования при температуре 80 °С показало, что при концентрации 10-30 мг/л реагенты ингибируют кристаллизацию CaCO_3 и их эффективность составляет 53-80 % (Таблица 1). В концентрации 10 мг/л этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы по эффективности превосходят NaКМЦ, но при более высоких концентрациях этот эффект исчезает. Рассматривая эффективность ингибирования, можно отметить, что в ряду от моноэтанолламмонийной **3** к диэтанолламмонийной **4** и триэтанолламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **5** она снижается.

В присутствие солей карбоксиметилцеллюлозы с этаноламинами происходит существенное изменение размера образующихся кристаллов (Рисунок 5). Средний размер образующихся кристаллов в присутствии аммонийных производных карбоксиметилцеллюлозы уменьшаются на 24.8-29.6 мкм до 15.4 -20.2 мкм.

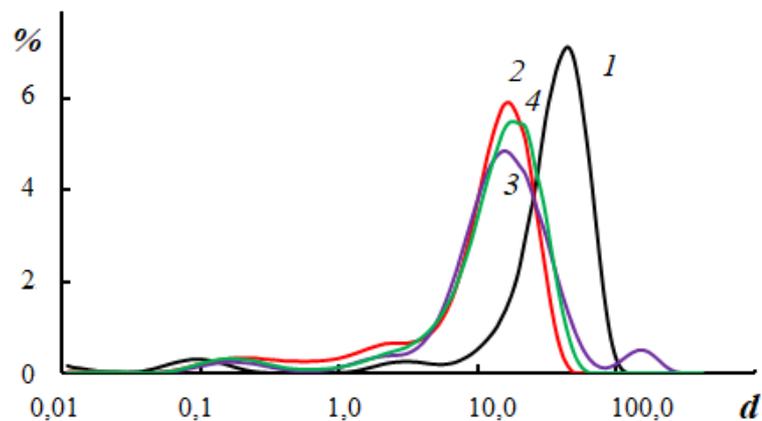


Рисунок 5 – Влияние этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на распределение размеров образующихся кристаллов CaCO_3 при концентрации 30 мг/л. Без полисахарида (1), **3** (2), **4** (3), **5** (3). % – Объемная доля кристаллов CaCO_3 , %; d – диаметр, мкм

Исследование морфологии образующихся кристаллов CaCO_3 на рентгеновском дифрактометре «Rigaku Ultima IV» показало влияние как NaКМЦ, так и её молекулярной массы на фазовый состав образующегося карбоната кальция (Рисунок 6, Таблица 2). Применение полисахарида **1** приводит к увеличению содержания ватерита и арагонита, количество которого уменьшается с увеличением молекулярной массы натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

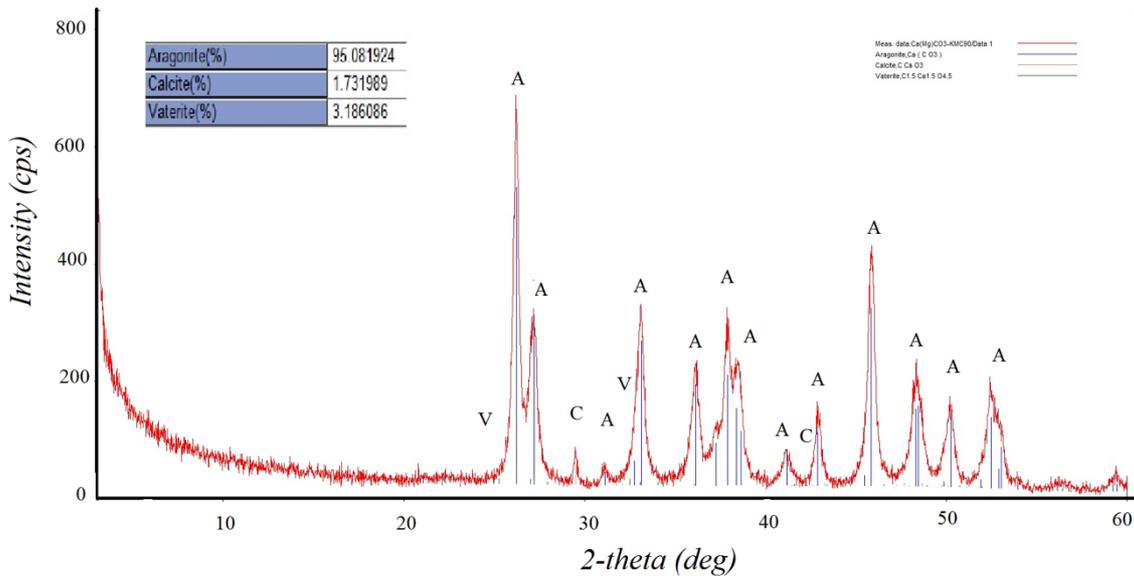
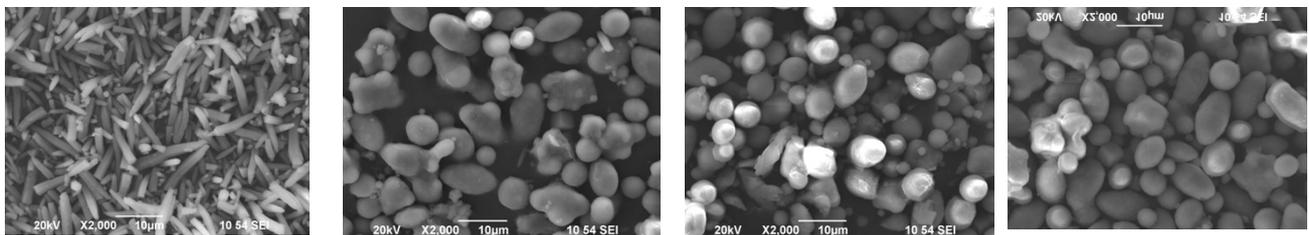


Рисунок 6 – Дифрактограмма кристаллов CaCO_3 , полученных в присутствии NaКМЦ-90 в модели пластовой воды Приобского месторождения

Таблица 2 – Зависимость фазового состава образующегося CaCO_3 от молекулярной массы NaКМЦ в модели воды Приобского месторождения

Полисахарид	Содержание, %			
	Кальцит	Арагонит	Ватерит	Галит
без NaКМЦ	10.23	87.92	0.76	1.09
NaКМЦ-90	1.73	95.08	3.18	-
NaКМЦ-250	1.88	93.85	4.26	-
NaКМЦ-700	5.91	90.94	2.11	1.04

Электронные микрофотографии частиц CaCO_3 , полученных в присутствии NaКМЦ, свидетельствуют о полиморфности карбоната кальция (Рисунок 7).



а) б) в) г)

Рисунок 7 – Микрофотографии частиц CaCO_3 , полученных в модели пластовой воды Приобского месторождения без полисахарида (а) и в присутствии NaКМЦ-90 (б), NaКМЦ-250 (в), NaКМЦ-700 (г)

В образце, полученном в отсутствие полисахарида, содержатся вытянутые кристаллы арагонита, которые в выбранных условиях являются термодинамически наиболее устойчивой фазой. При кристаллизации карбоната

кальция в присутствии исследуемых образцов NaKMЦ частицы арагонита приобретают неправильную форму с закругленными гранями, для которых характерна низкая адсорбция на металлической поверхности труб и нефтепромысловом оборудовании.

Известно, что сферические пористые кристаллы карбоната кальция (ватерит) перспективны в качестве универсальной биосовместимой нано- и микросистемы доставки лекарственного средства, способной сохранять свойства биологически активных соединений.

В связи с этим мы разработали простой и технологичный метод получения ватерита. Добавление низкомолекулярного образца NaKMЦ-90 в концентрации 30 мг/л при взаимодействии водных растворов CaCl_2 и NaHCO_3 приводит к образованию ватерита с выходом 85 %. Ионы Mg^{2+} способствуют образованию CaCO_3 в форме арагонита.

Механизм взаимодействия между солями карбоксиметилцеллюлозы и карбонатом кальция является достаточно сложным. Вероятно, основной причиной влияния полисахаридов на кристаллообразование можно считать специфическую адсорбцию их на формирующихся гранях кристаллов солей как за счёт электростатического взаимодействия ионизированных карбоксильных групп с ионами Ca^{2+} , расположенными на поверхности кристалла, так и за счёт координационных и водородных связей с атомами кислорода и OH-группами D-глюкозных фрагментов. Такое взаимодействие приводит к образованию полиморфных форм без выраженных морфологических признаков и изменению размеров кристаллов карбоната кальция.

3. Влияние натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование образования сульфатов кальция и бария

Наряду с карбонатом кальция, в группу распространенных солевых отложений входят природные минералы CaSO_4 (гипс) и BaSO_4 . Изучение ингибирующих свойств натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на образования сульфатов кальция и бария проводили на инструментальном комплексе для измерения дисперсионной стабильности «Turbiscan Tower» (Formulation SA). Показателем устойчивости дисперсной среды является Индекс стабильности Turbiscan (TSI), чем выше значение TSI, тем менее устойчива данная система.

В качестве модели минерализованной воды использовали водные растворы следующего ионного состава:

Сульфатная вода: Ca^{2+} - 4912; Mg^{2+} - 74; Na^+ - 2863; Cl^- - 11758; SO_4^{2-} - 5245 мг/л.

Бариевая вода: Ba^{2+} - 157; Na^+ - 5966; Cl^- - 9180; SO_4^{2-} - 135 мг/л.

Седиментационную устойчивость водных дисперсных систем CaSO_4 – полисахарид и BaSO_4 – полисахарид изучали при 80 и 25 °С соответственно. В отсутствие полисахарида образуются мелкодисперсные взвеси кристаллов, которые в результате агрегации и агломерации оседают, и наблюдается

осветление раствора. В этом случае индекс устойчивости дисперсной системы TSI (Turbiscan Stability Index) имеет самое высокое значение за все время процесса (Рисунок 8, 9).

При концентрациях NaКМЦ-90, NaКМЦ-250 и NaКМЦ-700 более 10 мг/л значение TSI уменьшается, что свидетельствует об увеличении устойчивости дисперсной системы NaКМЦ – CaSO₄. В течение трех часов не происходит образование и выпадение кристаллов CaSO₄, что говорит о высокой эффективности NaКМЦ в качестве ингибитора солеотложения (Рисунок 8). Однако для BaSO₄ применение NaКМЦ оказалось не эффективным (Рисунок 9).

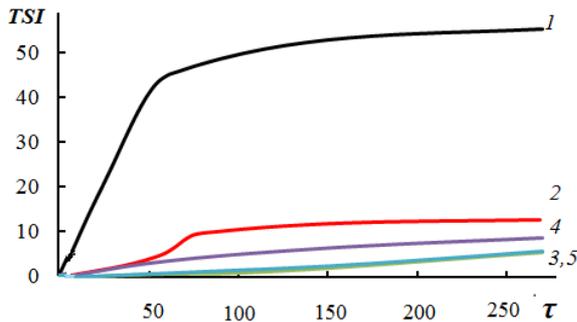


Рисунок 8 – Влияние полисахаридов на процесс солеотложения CaSO₄ при 80 °С. Без полисахарида 0 (1), NaКМЦ-90 в концентрации 10 (2) и 100 (3) мг/л, 3 в концентрации 10 (4) и 100 (5) мг/л. τ – Время, мин; TSI – индекс устойчивости Turbiscan

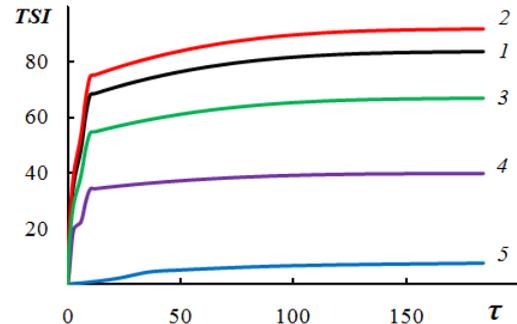


Рисунок 9 – Влияние полисахаридов на процесс солеотложения BaSO₄ при 25 °С. Без полисахарида (1), NaКМЦ-90 в концентрации 10 (2) и 100 (3) мг/л, 3 в концентрации 10 (4) и 100 (5) мг/л. τ – Время, мин; TSI – индекс устойчивости Turbiscan

Из полученных данных видно, что NaКМЦ проявляет высокую защитную активность только к сульфату кальция и её эффективность ингибирования зависит от молекулярной массы полисахарида (Таблица 3). Наибольшая активность при концентрации 10 мг/л наблюдается для низкомолекулярных образцов NaКМЦ-90 и NaКМЦ-250. Полное блокирование зародышеобразования и ингибирование солеотложения для NaКМЦ-90 наблюдается при 30 мг/л, а для NaКМЦ-250 и NaКМЦ-700 при концентрациях полисахарида выше 50 мг/л.

По сравнению с NaКМЦ соли карбоксиметилцеллюлозы с этаноламинами показали более высокую ингибирующую активность как к образованию карбоната, так и сульфата кальция. Введение аммонийной группы обуславливает появление также защитного эффекта по отношению к солеотложению сульфата бария (Таблица 3).

Таблица 3 – Эффективность ингибирования солеотложений сульфатов кальция и бария NaКМЦ-90, NaКМЦ-250, NaКМЦ-700 и этаноламмонийными солями карбоксиметилцеллюлозы 3-5

Концентрация полисахарида, мг/л	Эффективность ингибирования солеотложения, %								
	CaSO ₄						BaSO ₄		
	NaКМЦ-90	NaКМЦ-250	NaКМЦ-700	3	4	5	3	4	5
10	81	82	22	83	77	77	52	30	49
20	93	77	70	91	81	86	73	53	51
30	96	89	73	92	81	94	83	67	71
50	94	93	93	92	83	94	85	54	74
100	95	93	92	93	82	93	91	37	54

Таким образом, этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы являются эффективными ингибиторами солеотложения сульфатов кальция и бария.

4. Влияние натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование газогидратообразования

Одной из важнейших проблем при эксплуатации нефтегазопроводов является образование газогидратов. Отлагаясь на внутренних стенках труб, газогидраты резко уменьшают их пропускную способность и могут привести к аварийной остановке эксплуатации нефтегазопровода.

Современные тенденции управления газогидратообразованием в нефтедобыче направлены на замену токсичного метанола ингибиторами газогидратообразования малой концентрации, которые эффективно работают в дозировках в 100–500 раз меньше метанола (кинетические ингибиторы гидратообразования, антиагломеранты). Требования в области охраны окружающей среды обуславливают необходимость разработки новых высокоэффективных «зеленых» ингибиторов газогидратообразования, применение которых не оказывает негативного воздействия на природу.

В связи с этим мы изучили влияние солей карбоксиметилцеллюлозы на процесс газогидратообразования. Ингибирующую газогидратообразование способность NaКМЦ исследовали в условиях квазиравновесного термодинамического эксперимента. В качестве газогидратообразующей модельной среды использовали смесь газов, состав которой соответствовал составу нефтяного газа. Фазовую кривую газогидратообразования для выбранного состава газа рассчитывали с использованием программного комплекса HWHYD (Heriot-Watt University).

Напряжение сдвига регистрировали на приборе Mars «Haake» в реологической ячейке ThermoEC (Karlsruhe) под давлением 136 атмосфер в условиях постоянной скорости сдвига ($\dot{\gamma} = 34.4 \text{ с}^{-1}$) при снижении температуры.

Начальная температура во всех опытах была 40 °С, далее температуру снижали до -2 °С. Через каждые 3 градуса производилась регистрация напряжения сдвига и давления в течение 300 с. Увеличение напряжения сдвига при снижении температуры свидетельствовало об образовании гидратов.

Эффективность (α) NaКМЦ в качестве ингибитора газогидратообразования оценивали по соотношению концентраций полисахарида и метанола при одинаковом давлении начала газогидратообразования. Наиболее высокую ингибирующую активность продемонстрировал полисахарид с молекулярной массой 90 тыс. в концентрациях 0.005, 0.01 и 0.05 % (Рисунок 10).

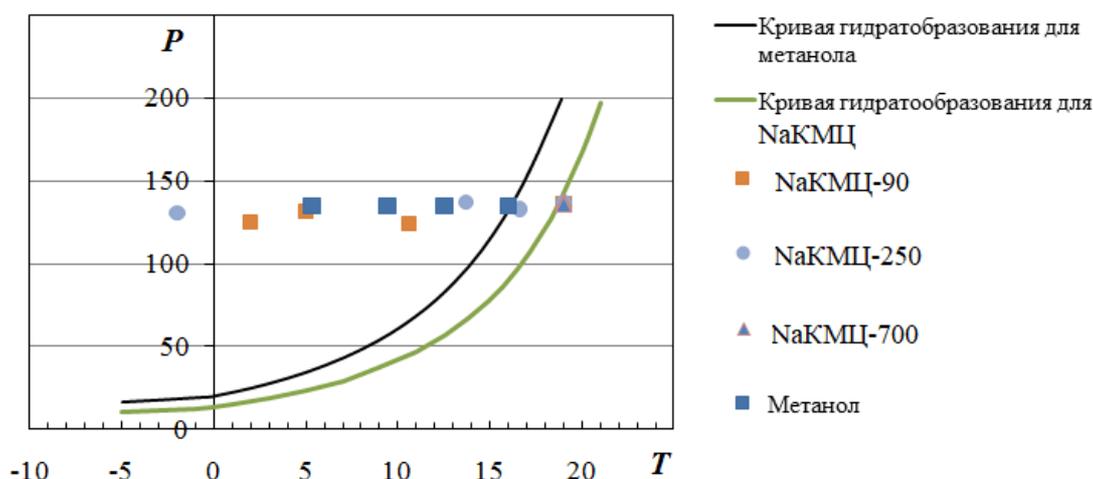


Рисунок 10 – Газогидратообразование в присутствии метанола и NaКМЦ-90, NaКМЦ-250, NaКМЦ-700

Следует отметить существенное влияние молекулярной массы NaКМЦ на процесс газогидратообразования (Таблица 4).

Таблица 4 – Влияние молекулярной массы NaКМЦ на эффективность ингибирования газогидратообразования нефтяного газа

NaКМЦ	Дозировка, %	Температура газогидратообразования, °С	Эффективность, α
NaКМЦ-90	0.005	10.6	180
	0.010	5.0	200
	0.050	2.0	400
NaКМЦ-250	0.005	16.6	1
	0.010	13.7	40
	0.050	-2.0	500
NaКМЦ-700	0.005	19.0	1
	0.010	19.0	1
	0.050	19.0	1

Полисахарид с массой 700 тыс. не ингибировал образование газогидратов. Необходимо отметить, что натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы с молекулярной массой 90 тыс. изменяет условия газогидратообразования, проявляя свойства как термодинамического, так и кинетического ингибитора с эффективностью, превосходящей метанол в 350 раз. С ростом концентрации полисахарида в изотермических условиях увеличивается давление, при котором происходит газогидратообразование, и снижается скорость образования газогидратов.

Среди этаноламмонийных солей наибольшую эффективность ингибирования газовых гидратов проявила моноэтанолламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы. При концентрации 0.1 % соли **3** практически не наблюдается гидратообразование за все время эксперимента. При переходе к ди- и триэтанолламмонийным солям карбоксиметилцеллюлозы эффективность падает.

Вероятно, ингибирование газогидратообразования происходит в результате как электростатического взаимодействия ионизированных карбоксильных групп NaКМЦ и катионов натрия с молекулами воды, так и образования водородных связей с атомами кислорода и ОН-группами D-глюкозных фрагментов.

В результате проведенных исследований разработан новый ингибитор газогидратообразования для предотвращения образования газогидратных отложений в газовых, газоконденсатных и газонефтяных скважинах, а также в трубопроводных системах. Создана товарная форма ингибитора газогидратообразования «Гликан РУ» и наработана опытная партия в количестве 9 тонн. Проведены опытно-промысловые испытания на 15 скважинах Приобского, Приразломного, Омбинского, Западно-Угутского месторождений ООО «РН-Юганскнефтегаз». Ингибитор газогидратообразования «Гликан РУ» рекомендован к промышленному применению по технологии постоянного дозирования через УДЭ.

5. Коррозионные и эмульсионные свойства натриевой и этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы

Необходимыми условиями применения новых нефтепромысловых реагентов при добыче нефти являются их низкая коррозионная активность, совместимость с нефтью и отсутствие негативного влияния на водонефтяные эмульсии (ВНЭ). В связи с этим мы изучили влияние полисахаридов **1, 3-5** на коррозию стали марки 20, а также реологические и седиментационные характеристики искусственно полученных водонефтяных эмульсий на основе нефти Приобского месторождения без и в присутствии низкомолекулярной NaКМЦ-90.

Влияние полисахаридов **1, 3-5** на коррозию стали марки 20 оценивали гравиметрическим методом по ГОСТ Р 9.905-2007. Исследования проводили при концентрации полисахаридов 50 мг/л в водной среде - модели воды Приобского месторождения (ионный состав: Ca^{2+} - 250, Mg^{2+} - 85, Na^+ - 3048,

Cl^- - 4425, HCO_3^- - 1658 мг/дм³). В водный раствор погружали прямоугольные стальные пластины размером 20x25x2 мм и равномерно подавали углекислый газ при температуре 20 °С в течение 6 ч.

Результаты гравиметрических исследований показали, что полученные полисахариды **3-5** ингибируют процесс коррозии стали. Скорость коррозии низкоуглеродистой стали 20 в среде модели воды Приобского месторождения без полисахарида составила 0.7211 г/м²·ч, в их присутствии – 0.5485-0.5999 г/м²·ч. Защитный эффект функционализированных азотистых полисахаридов **3-5** на 16-19 % выше, чем при применении натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы.

Для приготовления эмульсий в качестве углеводородной фазы использовали образец нефти Приобского месторождения с плотностью – 0.876 г/см³ при 20 °С и обводнённостью – 0 %. Компонентный состав нефти: парафины – 3.6 %, асфальтены – 2.6 %, смолы – 15.2. Эмульсии готовили смешением в объемном соотношении 1:1 нефти и модели воды Приобского месторождения, содержащей NaКМЦ-90 в концентрациях 0, 50, 100 и 200 мг/л.

Реологическая кривая нефти Приобского месторождения при температуре 20 °С незначительно отклоняется от закона Ньютона. Вязкость ВНЭ при скорости сдвига $\gamma = 2.8 \text{ с}^{-1}$ составила 578 мПа·с и выросла более чем в 16 раз по сравнению с вязкостью нефти (34.6 мПа·с). Зависимость вязкости от скорости сдвига характерна для типичной вязко-пластичной неньютоновской жидкости (Рисунок 11). Вязкость ВНЭ в присутствии NaКМЦ-90 (50 мг/л) уменьшается более чем на 30 % при малых скоростях сдвига. При увеличении концентрации полисахарида эффект снижения вязкости падает (Рисунок 12). Вероятно, с ростом концентрации полисахарида происходит формирование «бронирующего» слоя на границе раздела фаз, стабилизирующего водонефтяную эмульсию.

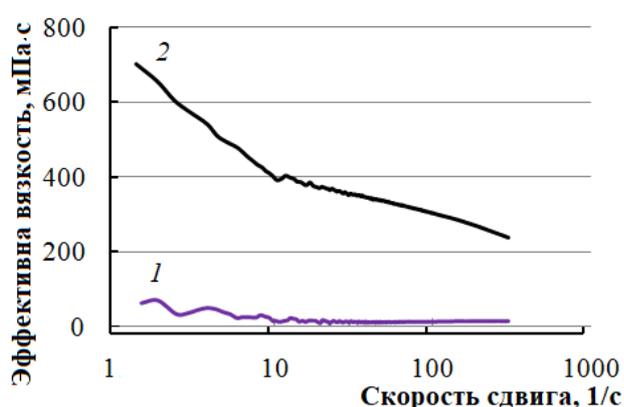


Рисунок 11 – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига нефти Приобского месторождения (1) и ВНЭ, приготовленной без NaКМЦ-90 (2)

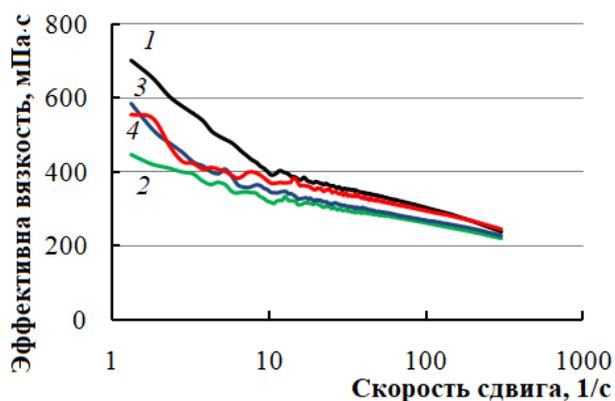


Рисунок 12 – Зависимость эффективной вязкости ВНЭ от скорости сдвига в присутствии NaКМЦ-90 при концентрациях 0 (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4) мг/л

Профили пропускания и индексы нестабильности (Lumi Fuge Stability Analyser) водонефтяных эмульсий, содержащих NaКМЦ-90, показывают, что полисахарид оказывает дестабилизирующее влияние на ВНЭ и способствует её расслоению.

Таким образом, натриевая и этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы проявляют антикоррозионные свойства, а NaКМЦ-90 снижает эффективную вязкость и стабильность водонефтяных эмульсий Приобского месторождения и не оказывает негативного воздействия на сырую нефть.

6. Технологическая схема получения моноэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы

На основе модифицированной методики нами предложена следующая технологическая схема получения моноэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы (Рисунок 13).

В 4-х кубовый реактор с мешалкой 5 загружают 50 кг натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и закачивают насосом 1 300 л раствора H_2SO_4 в водном этаноле, приготовленного из 32.6 л концентрированной серной кислоты и 276.8 л 70 % этанола. Полученную суспензию тщательно перемешивают в течение 20 мин при комнатной температуре (20-25 °С).

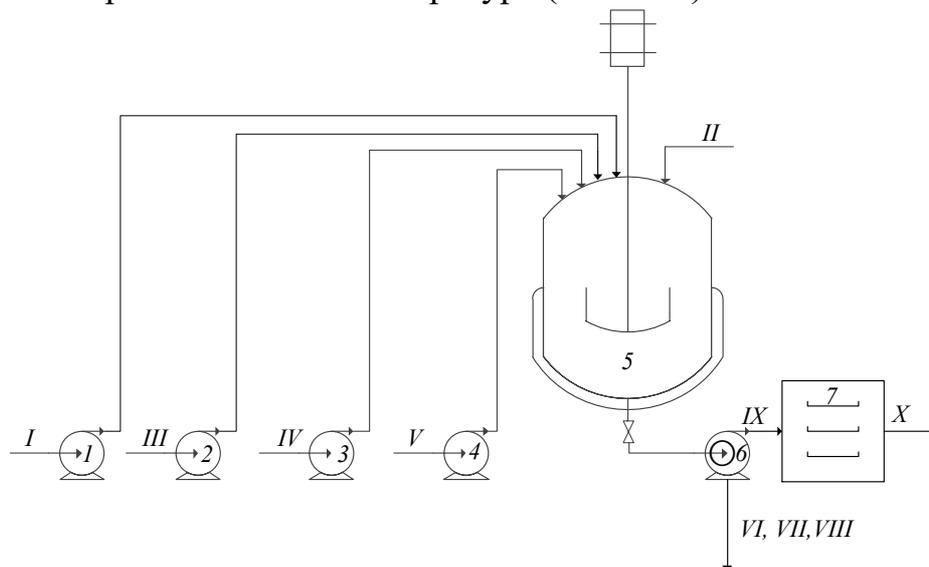


Рисунок 13 – Технологическая схема получения этаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы. 1-4 – компрессоры, 5 – реактор, 6 – фильтр, 7 – сушильный шкаф, I – раствор H_2SO_4 в водном этаноле, II – NaКМЦ, III – 70 % этанол, IV – водный раствор моноэтанолamina, V – изопропиловый спирт, VI – раствор H_2SO_4 в водном этаноле после получения НКМЦ, VII – 70 % этанол после промывки НКМЦ, VIII – водный раствор моноэтанолamina и изопропилового спирта, IX – влажная моноэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы, X – моноэтаноламмонийная соль карбоксиметилцеллюлозы

Смесь отстаивают и откачивают жидкую фазу. Промывают твердую карбоксиметилцеллюлозу 0.5 м³ 70% этанола. К полученной карбоксиметилцеллюлозе насосом 3 подают раствор 19.6 кг моноэтаноламина в 770 л воды. Полученную суспензию нагревают до 80 °С и выдерживают в течение 5 ч при постоянном перемешивании. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и закачивают в реактор 2.5 м³ изопропилового спирта. Через 3 ч полученную массу фильтруют и отправляют на сушку выделенную моноэтаноламмонийную соль карбоксиметилцеллюлозы.

Наряду с целевым продуктом получают сульфат натрия. Этиловый и изопропиловый спирты выделяют из водных растворов ректификацией и возвращают в технологический цикл.

Таким образом, предложена технологическая схема получения моноэтаноламмонийной соли карбоксиметилцеллюлозы **3**, перспективной в качестве «зеленого» ингибитора солеотложений и газогидратообразования для нефтегазовой промышленности.

В третьей главе (экспериментальная часть) представлены физико-химические характеристики полученных полисахаридов, методики их исследования в качестве ингибиторов отложения карбоната кальция, сульфатов кальция и бария, газогидратообразования.

ВЫВОДЫ

1. На основе NaKMЦ, моноэтаноламина, диэтанолламина, триэтанолламина и мочевины разработаны препаративные методики получения этаноламмонийных солей и амида карбоксиметилцеллюлозы.
2. Установлено, что этаноламмонийные соли карбоксиметилцеллюлозы являются эффективными ингибиторами карбонатных и сульфатных отложений кальция и бария, превосходящие по эффективности NaKMЦ, оксиэтилидендифосфоновую кислоту и обладающие защитными свойствами по отношению к углекислотной коррозии на поверхности стали 20. Результаты капиллярного тестирования при температуре 80 °С показали, что в концентрации 10-30 мг/л реагенты ингибируют процессы солеотложения CaCO₃ и их эффективность составляет 53-80 %. Введение этаноламмонийной группы обуславливает появление защитного эффекта по отношению к солеотложению сульфата бария.
3. Впервые показано, что молекулярная масса NaKMЦ оказывает существенное влияние на эффективность ингибирования кристаллизации карбоната и сульфата кальция, размерность образующихся кристаллов и морфологию. NaKMЦ с молекулярными массами 90 и 250 тыс. ингибируют процессы агрегации и агломерации кристаллов CaCO₃, приводя к уменьшению среднего размера образующихся кристаллов. Под действием NaKMЦ с молекулярной массой 700 тыс., напротив, наблюдается увеличение размеров кристаллов карбоната кальция.
4. Разработан метод получения практически важной формы карбоната кальция – ватерита на основе взаимодействия CaCl₂ и NaHCO₃ в присутствии

низкомолекулярной NaКМЦ-90 с выходом 85 %. Установлено, что ионы Mg^{2+} приводят к образованию $CaCO_3$ в форме арагонита.

5. Показано, что NaКМЦ с молекулярными массами 90 и 250 тыс. замедляют скорость и изменяют условия газогидратообразования, проявляя свойства как термодинамических, так и кинетических ингибиторов с эффективностями, превосходящими метанол в 300-450 раз при использовании в равных дозировках, в то время как, NaКМЦ с молекулярной массой 700 тыс. практически не оказывает влияния. Разработан ингибитор газогидратообразования «Гликан РУ» и проведены опытно-промышленные испытания на 15 скважинах Приобского, Приразломного, Омбинского, Западно-Угутского месторождений ООО «РН-Юганскнефтегаз».

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Фахреева, А.В. О влиянии натрий-карбоксиметилцеллюлозы на ингибирование солеотложения карбоната и сульфата кальция / А.В. Фахреева, В.Н. Гусаков, А.И. Волошин, Ю.В. Томилов, Н.Э. Нифантьев, В.А. Докичев // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т.89. – №12. – С.1541-1545. DOI: 10.1134/S1070427216120053.
2. Волошин, А.И. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче / А.И. Волошин, В.Н. Гусаков А.В. Фахреева, В.А. Докичев // Нефтепром. дело. – 2018. – №11. – С. 60-72. DOI: 10.30713/0207-2351-2018-11-60-72.
3. Докичев, В.А. Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы как базовый реагент для создания линейки «зеленых» нефтепромышленных реагентов / В.А. Докичев, А.В. Фахреева, А.И. Волошин, В.Н. Гусаков, Э.Р. Ишмияров, С.А. Грабовский // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2018. – №5. – С. 43-48. DOI: 10.30713/1999-6934-2018-5-43-48.
4. Фахреева, А.В. Синтез этаноламмонийных солей карбоксиметилцеллюлозы и их влияние на ингибирование солеотложения карбоната кальция / А.В. Фахреева, В.В. Носов, А.И. Волошин, В.А. Докичев // Баш. хим. ж. – 2020. – Т. 27. – №2 – С. 20-26. DOI: 10.17122/bcj-2020-2-20-26.
5. Fakhreeva, A.V. Environmentally safe oil-field reagents for development and operation of oil-gas deposits / A.V. Fakhreeva, D.A. Manaure, V.A. Dokichev, A.I. Voloshin, A.G. Telin, Yu.V. Tomilov, N.E. Nifantiev // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2018. – Vol. 347. – P. 012029. DOI: 10.1088/1757-899X/347/1/012029.
6. Fakhreeva, A.V. Carboxymethylcellulose sodium salt – effective “green” reagent for management of calcium carbonate crystallization and natural gas hydrate formation / A.V. Fakhreeva, A.I. Voloshin, A.F. Musin, A.G. Telin, V.A. Dokichev // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2019. – Vol. 525 (012050). – P. 1-8. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012050.
7. Fakhreeva, A.V. Production of Ethanolamine Salts and Amides of carboxymethyl cellulose – perspective oilfield reagents for oil production / A.V. Fakhreeva, A.I. Voloshin, Yu.V. Tomilov, V.A. Dokichev // IOP Conf. Ser.: (EES). – 2020. – Vol. 459 (052050). – P. 1-7. DOI: 10.1088/1755-1315/459/5/052050.

8. Fakhreeva, A.V. Inhibitors based on new polysaccharides in technological processes of oil production. Efficiency of inhibition of scale formation and influence on stability of water-oil emulsion / A.V. Fakhreeva, A.I. Voloshin, A.G. Telin, L.A. Magadova, L.V. Spirikhin, V.A. Dokichev // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – Vol. 848 (012029). – P. 1-5. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012018.

Монография:

9. Нифантьев, Н.Э. Природные полисахариды – «зеленые» высокоэффективные нефтепромысловые реагенты / Нифантьев Н.Э., Фахреева А.В., Ишмуратов Ф.Г., Волошин А.И., Рабаев Р.У., Бахтизин Р.Н., Докичев В.А. // Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза: монография / под общ. ред. акад. АН РБ, проф., д-ра физ.-мат наук Р.Н. Бахтизина. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С. 65-83.

Сборник трудов:

10. Fakhreeva A.V. Polysaccharides as promising compounds for the creation of corrosion and scaling inhibitors / A.V. Fakhreeva, A.I. Voloshin, E.Yu. Chernyaeva, V.V. Sayarova, Yu.V. Tomilov, G. Khalikova, V.A. Dokichev // «XXI YuCorr International conference Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, 2019. – P. 107-111.

14 работ опубликованы в материалах международных и всероссийских конференций.