

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

**ЧЕТВЕРТНЕВА ИРИНА АМИРОВНА**



**РЕАГЕНТНЫЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ  
ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ  
НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

Специальность 1.4.12. «Нефтехимия»

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Научный консультант

доктор химических наук, профессор,

член-корреспондент

Российской Академии образования

Мовсум-заде Эльдар Мирсамедович

Уфа 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1	
ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.....	14
1.1 Перспективы использования лесных возобновляемых природных ресурсов.....	19
1.2 Структура использования мирового объема промышленной древесины.....	34
1.3 Распределение запасов древесины по регионам России.....	44
Выводы по главе 1.....	47
ГЛАВА 2	
СТРОЕНИЕ, СТРУКТУРА И НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ПРИРОДНОГО РЕСУРСА – ДРЕВЕСИНЫ	48
2.1 Строение и структура древесины.....	51
2.2 Древесина – полимерная композиция компонентов ароматических и углеводных веществ.....	53
2.2.1 Целлюлоза – полисахаридная составляющая древесины.....	55
2.2.2 Гемицеллюлозы – нецеллюлозная составляющая древесины	57
2.2.3 Лигнин – ароматическая составляющая древесины.....	60
2.2.4 Экстрактивные вещества.....	64
2.2.5 Смолистые вещества экстрактивной части древесины.....	66
2.2.6 Дубильные вещества – соединения фенольного ряда экстрактивной части.....	67
2.2.7 Камеди – полисахариды экстрактивной части древесины...	70
2.2.8 Крахмал – резервный полисахарид экстрактивной части древесины.....	72
2.2.9 Терпены – углеводороды экстрактивной части древесины...	74
2.3 Виды и способы делигнификации древесины.....	76

2.4	Пути повышения качества инактивных нейтральных лигносульфонатов.....	84
2.4.1	Повышение таннидности ароматической составляющей НЛСТ методом деметилирования.....	84
2.4.2	Проведение модификации НЛСТ ациллирующими агентами на примере ОЭДФК.....	87
	Выводы по главе 2.....	88
ГЛАВА 3		
ФОРМИРОВАНИЕ КОНЦЕПЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ		
УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ НЕЙТРАЛЬНЫХ		
ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ КАК ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩЕГО		
СЫРЬЯ.....		
3.1	Фракционирование нейтральных лигносульфонатов методом гель-фильтрации.....	90
3.2	Особенности углеводной части нейтральных лигносульфонатов.....	97
3.3	Получение фурансодержащих продуктов, антимикробного реагента ЛДФР.....	103
	Выводы по главе 3.....	109
ГЛАВА 4		
РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ РЕАГЕНТНЫХ		
СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО		
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ		
НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ.....		
4.1	Применение целлюлозы и ее модификаций в практике нефтепромысловой химии.....	112
4.2	Применение крахмала и его модифицированных форм в практических вопросах нефтехимии.....	122
4.3	Применение камедей в нефтепромысловой практике.....	130
4.4	Применение лигносульфонатов как сырьевой основы	

	реагентов для нефтепромысловой химии.....	142
4.5	Изучение адсорбционных характеристик лигносульфонатных реагентных систем математическим анализом изотерм Ленгмюра.....	145
4.6	Создание реагентных систем на основе взаимодействия природных полимеров.....	161
4.6.1	Разработка биополимерной реагентной системы ЛКР-1.....	163
4.6.2	Разработка биополимерной реагентной системы ЛГКР-1...	176
4.6.3	Композиционные системы на основе продуктов возобновляемого природного сырья К-2 и К-3.....	186
	Выводы по главе 4.....	223
ГЛАВА 5		
ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ И КОМПОЗИЦИЙ В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ.....		
		225
5.1	Анализ этапов применения полимерных структур в составе промывочных жидкостей (буровых растворах) .....	225
5.2	Применение разработанной биополимерной реагентной системы ЛКР-1 и биополимерной композиции К-2.....	230
5.3	Применение разработанной биополимерной реагентной системы ЛГКР-1 и биополимерной композиции К-3.....	261
	Выводы по главе 5.....	272
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	274
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	276
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	316

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследований**

Обеспечение минимального загрязнения продуктивных пластов с трудноизвлекаемыми запасами углеводородного сырья наряду с безаварийностью работ при строительстве и капитальном ремонте нефтегазовых скважин не снижает своей актуальности в современной нефтепромысловой химии. Особенно актуальным и востребованным это становится при проводке в осложненных условиях скважин с горизонтальным окончанием и низких пластовых давлениях. В этих условиях одним из оправданных практических решений является использование реагентных систем и композиций, создаваемых на основе продуктов возобновляемого природного сырья. Важным становится придание направленных технологических и физико-химических свойств разработанным полисахаридным композициям на основе модифицированных форм крахмалов, целлюлозы, камедей, лигносульфонатов, а также эффект их взаимного влияния (синергетический эффект). Эффективность применения разработанных биополимерных реагентных систем и композиций в составе промысловых жидкостей выражается в снижении рисков осложнений и сроков строительства нефтегазовых скважин, снижении загрязнения продуктивных пластов и, как следствие, увеличении объемов нефтедобычи. Одновременно обеспечивается снижение экологической нагрузки на окружающую среду. Разработанные основы химизма взаимодействий указанных сочетаний полисахаридов, основы технологий их получения реализованы в промышленных условиях, в том числе в нефтепромысловой химии. Предложение использования ценного отечественного пентозансодержащего сырья для получения нового антимикробного реагента, разработка и применение новых многофункциональных реагентных и композиционных систем на основе продуктов возобновляемого сырья расширяют линейку отечественных реагентов для повышения эффективности нефтедобычи, что особенно актуально в настоящее время в условиях выполнения государственной программы импортозамещения.

### **Степень разработанности темы**

При работе над диссертацией были изучены коллективные труды и отдельные монографии российских и зарубежных ученых, посвященные применению в нефтепромысловой химии различных природных полимеров. Природные полимеры, такие как крахмал, целлюлоза, лигнин и их модифицированные формы, являются первыми полимерами, которые стали применяться для обработки промывочных жидкостей с 30-х годов XX в. и в настоящее время являются основой практически всех технологических жидкостей. Вопросами их применения в нефтепромысловой химии занимались такие видные отечественные и зарубежные ученые, как Б.А. Андресон, Г.А. Бабалян, А.И. Булатов, Ф.Э. Браунс, В.Д. Городнов, Дж. Грей, Э.Г. Кистер, Г.В. Конесев, М.И. Липкес, М.В. Мавлютов, В.И. Новиков, К.Г. Овчинников, А.И. Пеньков, П.А. Ребиндер, В.Ф. Роджерс, В.П., Рязанов, А.У. Шарипов и др. Изучению свойств отдельных полисахаридов, таких как лигнин и его производных, посвящены работы, содержащие фундаментальные основы, таких ученых – К.Г. Боголицина, Б.Д. Богомолова, А.В. Васильева, Э.И. Евстигнеева, К.В. Сарканена, Ю.Г. Хабарова и др., изучением некоторых свойств нейтральных лигносульфонатов занимались А.Д. Бадикова, Л.П. Комкова, И.Н. Кулешова, Г.А. Тептерева, но область получения новых продуктов в результате синтеза природных полимеров не тронута. С 70–80-х годов XX в. в нефтепромысловой химии начали применяться камеди, применению которых в составе промывочных жидкостей посвящены работы О.К. Ангелопуло, Б.А. Андресона, А.И. Булатова, В.Н. Кошелева, А.И. Пенькова, С.А., Рябоконт и др., но вопросы исследования камедей как растительного, так и ферментативного способа получения является новыми, недостаточно изученными. В последние годы актуальным и востребованным стало научное направление по изучению продуктов возобновляемого сырья, отдельные вопросы по которым освещены в работах А.А. Берлина, А.И. Волошина, В.А. Докичева, М.П. Егорова, Н.Э. Нифантьева, С.И. Пахомова и др., но комплексный подход к использованию возобновляемого сырья не рассматривался. За последние 15 лет в работах российских ученых

рассматривались отдельные вопросы свойств некоторых природных полимеров, но, несмотря на имеющийся обширный материал по природным полимерам, вопрос создания на их основе реагентных и композиционных систем изучен еще недостаточно. Заявленная в настоящей диссертации тема поиска новых возможностей использования продуктов возобновляемого сырья и создания на их основе многофункциональных реагентных и композиционных систем с внедрением в производство до настоящего времени никем не исследовалась, поэтому результаты, которые легли в основу данной диссертации, можно считать новыми.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствует пункту 6 «Процессы получения синтетического углеводородного сырья и искусственного жидкого топлива. Синтезы на основе оксидов углерода (углеводороды, спирты, продукты гидроформилирования и карбонилирования и др). Получение полупродуктов нефтехимии из возобновляемого и альтернативного сырья» паспорта научной специальности: 1.4.12. «Нефтехимия».

### **Цель работы**

Разработка новых реагентных и композиционных систем с многофункциональными свойствами для практического использования в нефтепромысловой химии на основе возобновляемого природного сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Анализ данных по состоянию мировых и отечественных ресурсов возобновляемого сырья с середины XX века по настоящее время и обоснование перспектив их практического применения в нефтепромысловой химии.
2. Научно-техническое обоснование перспективного направления повышения качества биополимерных реагентов на основе инактивных нейтральных лигносульфонатов.

3. Формирование концепции использования природных полимеров как пентозансодержащего сырья, разработка способа получения нового бактерицидного реагента, продукта фуранового ряда.
4. Изучение возможностей создания биополимерных реагентных и композиционных систем на основе камедей, крахмалов, целлюлозы, лигносульфонатов для снижения рисков осложнений при проводке нефтегазовых скважин в геологически осложненных, со сложным профилем и качественного вскрытия продуктивных пластов.
5. Изучение физико-химических свойств разработанных реагентных систем и композиций на основе продуктов возобновляемого сырья и особенности их практического применения в качестве многофункциональных систем в нефтедобыче.
6. Разработка основ технологии применения реагентных и композиционных систем с многофункциональными свойствами на основе возобновляемого сырья, эффективных при работе в сложных горно-геологических условиях.

### **Научная новизна**

1. Разработаны методики и технологии получения новых многофункциональных реагентных систем на основе химических сочетаний продуктов возобновляемого сырья: камедей, крахмалов, лигносульфонатов – ЛКР-1 и ЛГКР-1 для применения в нефтепромысловой химии.
2. Впервые предложен способ улучшения качества биополимерных реагентов на основе инактивных нейтральных лигносульфонатов методом деметилирования лигноуглеводной матрицы, позволяющий перевести современные инактивные нейтральные лигносульфонаты из категории маловостребованного отхода целлюлозно-бумажной промышленности в категорию перспективного сырьевого компонента.
3. Впервые предложена и научно обоснована концепция использования ароматических полимеров как пентозансодержащего сырья и реализована возможность получения на основе углеводной фракции нейтральных

лигносульфонатов перспективного соединения фуранового ряда – антимикробного реагента ЛДФР.

4. Впервые выявлен синергетический эффект взаимных композиционных сочетаний природных полимеров (камеди, крахмала, лигносульфоната) и предложен доказательно обоснованный подход к определению оптимальных сочетаний биополимерных композиций К-2, К-3 для повышения эффективности воздействия на технологические свойства промывочных жидкостей.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании целесообразности использования производных природного возобновляемого сырья в создании многофункциональных реагентных систем для повышения эффективности работ в нефтепромысловой химии.

Практическая значимость работы заключается в реализации полученных реагентных и композиционных систем для повышения нефтедобычи на основе природных полисахаридов:

- использование синергетического эффекта при одновременном применении: камедью с крахмалом; камедью с крахмалом и феррохромлигносульфонатом в разработанных биополимерных композициях К-2 и К-3 (патент РФ №2742433);
- получение реагентов ЛКР-1, ЛГКР-1 на основе синтеза камеди и крахмала с нейтральным лигносульфонатом с многофункциональными свойствами (патенты РФ №2738153 и №2768208);
- повышение качества биополимерных реагентов на основе инактивных нейтральных лигносульфонатов методом деметилирования (патент РФ №2739026);
- получение полезных продуктов: фурана, тетрагидрофурана, фурфурола, нового реагента ЛДФР на основе пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов (патент РФ №2742668);

- применение разработанных биополимерных реагентных систем ЛКР-1, ЛГКР-1 и композиций К-2, К-3 в составе промывочных жидкостей (патенты РФ №2278890 и №2738187) при бурении нефтегазовых скважин на месторождениях Башкортостана, Оренбургской, Астраханской областей, Республики Коми, п-ва Таймыр.

### **Методология и методы исследований**

Методологической основой работы являются ранее полученные автором результаты лабораторных исследований и промышленных испытаний, посвященных проблемам получения эффективных многокомпонентных биополимерных систем на основе отечественного природного полисахаридного сырья. При решении поставленных задач использованы теоретические и эмпирические методы исследований: методы электрохимических измерений, спектральные методы анализа, методы хроматографического разделения, математической статистики, регрессионного анализа.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Анализ данных по состоянию мировых и отечественных ресурсов возобновляемого природного сырья с середины XX века по настоящее время.
2. Факторы, влияющие на перспективность применения продуктов химической переработки возобновляемого сырья, реагентных и композиционных систем на их основе для решения вопросов повышения эффективности в нефтепромышленной химии.
3. Результаты, позволяющие:
  - выявить взаимосвязь между составом композиции и наличием выраженного синергетического эффекта при совместном использовании крахмала и камеди с нейтральным лигносульфонатом (К-2, К-3);
  - улучшить технологические свойства нейтральных лигносульфонатов способом деметилирования;

- получить реагент на основе сульфозэфиров крахмала и нейтрального лигносульфоната (ЛКР-1), реагент на основе камеди и нейтрального лигносульфоната (ЛГКР-1);
- сформировать доказательно обоснованный подход к выделению и использованию нейтральных лигносульфонатов как источника пентозансодержащего сырья с получением различных полезных продуктов фуранового ряда (реагент ЛДФР).

4. Обоснование целесообразности внедрения в практику промышленных испытаний с последующим промышленным внедрением полученных биополимерных композиций и реагентных систем на основе:

- крахмала и нейтрального лигносульфоната – реагента ЛКР-1;
- камеди и нейтрального лигносульфоната – реагента ЛГКР-1;
- камеди и крахмала – композиция К-2;
- камеди, крахмала и ФХЛС – композиция К-3.

### **Степень достоверности и апробация результатов работы**

Достоверность и обоснованность научных выводов и практических рекомендаций, изложенных в работе, основывается на использовании теоретических и методологических положений, сформулированных в исследованиях российских и зарубежных ученых, применении широко апробированных и оригинальных методов, а также методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: школе-семинаре «Эффективность применения полимерных растворов» (г. Тюмень, 1989 г.); Всероссийской научно-практической конференции «О создании петрофизических моделей интерпретации электрометрии при заканчивании скважин на полимерных растворах» (г. Тюмень, 1995 г.); Республиканской научно-практической конференции «Состояние и перспективы использования геофизических методов для решения актуальных задач поисков,

разведки и разработки месторождений полезных ископаемых» (г. Октябрьский, 1999 г.); Втором Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (г. Уфа, 2000 г.); Втором Конгрессе нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия – с отечественными технологиями в XXI веке» (г. Уфа, 2000 г.); Международной научно-практической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов для нефтяной и газовой промышленности» к 75-летию кафедры органической химии и химии нефти (г. Москва, 2002 г.); Конгрессе нефтегазопромышленников России «Новые достижения в технике и технологии геофизических исследований скважин» (г. Уфа, 2009 г.); XIV Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (г. Уфа, 2014 г.); Международной научно-практической конференции памяти А.Х. Мирзаджанзаде (г. Уфа, 2017 г.); Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021 гг.); IV Международной (XIV Всероссийской научно-практической конференции) «Нефтепромысловая химия» (г. Москва, 2019, 2020, 2021, 2022 гг.); XXII Международной научно-практической конференции «Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса» (г. Суздаль, 2019 г.); Международной научно-практической конференции «Экологически безопасные буровые и технологические жидкости – основа устойчивого развития ТЭК» (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); II Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии: достижения и инновации – 2020» (г. Стерлитамак, 2020 г.); International conference on actual problems of chemical engineering «Reagents for oil production based on sulphoethers of lignosulfonate and starch» (г. Баку, 2020), International Scientific Conference on Actual Problems of Organic Chemistry And Biotechnology (Екатеринбург, 2020 г.); V International Scientific Conference on Agribusiness, Environmental Engineering and

Biotechnologies (г. Красноярск, 2021 г.), VI Международной научно-практической конференции «Булатовские чтения» (г. Краснодар, 2022 г.) и др.

### **Публикации**

Основное содержание диссертационной работы отражено в 102 научных трудах, в том числе: 25 статей, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ; 8 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS; 5 монографий; 50 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; получено 14 патентов Российской Федерации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения, списка литературы из 358 наименований, и содержит 328 страниц машинописного текста, 104 рисунка, 72 таблицы.

## ГЛАВА 1

### ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

Важнейшим показателем развития каждой страны является уровень потребления энергии. Это обеспечивается количеством природных ресурсов, которые условно можно разделить на возобновляемые и невозобновляемые. Мировая потребность в энергии удовлетворяется в большинстве стран преимущественно за счет невозобновляемых источников энергии, таких как каменный уголь, твердый сланец, нефть, торф, природный газ, а с некоторых пор и нефтяной промысловый газ, которые вместе обеспечивают энергопотребность мирового сообщества более чем на 80% [1–6].

Современное общество ориентировано, в основном, на переработку углеводородного сырья, но следует отметить, что технологические способы использования нефти и газа для решения вопросов энергообеспечения формировались с середины XIX века и продолжают совершенствоваться, поскольку в настоящее время невозобновляемое природное сырье стремительно расходуется, происходит истощение запасов старых крупных нефтегазовых месторождений, что требует постоянного расширения сырьевой базы за счет труднодоступных наземных и шельфовых месторождений и продолжением работ на месторождениях с малодебитными, низкопроницаемыми коллекторами.

Первая в мире скважина, выполненная с целью добычи нефти, так называемая «нефтяная» скважина, была пробурена в России в 1846 году инженером Василием Семеновым в Биби-Эйбат близ Баку [7–11]. Зарубежный опыт добычи углеводородного сырья начинается только с 1857 г. – первая нефтяная скважина, пробуренная в Румынии, далее: 1858 г. – Канада; 1859 г. – США; 1863 г. – Венесуэлла [12].

Примечательно, что бурение первых нефтяных скважин осуществлялось ударным способом, но в 1868 г. на Ухтинском нефтяном месторождении (Россия) по инициативе купца М.К. Сидорова скважина глубиной 12,2 м впервые была

пробурена ручным вращательным способом и лишь в 1887 г. вращательный способ бурения был применен в Новом Орлеане (США) [13-16].

Следует отметить, что роторный способ бурения значительно превосходит ударный по скорости бурения – при ударном способе скважина глубиной 1000 м бурилась годами, а применимое бакинским мастером Ага Дадаш Кербалай роторное бурение позволило всего за 4 сут дойти до забоя глубиной 1407 м [7, 17]. Однако труднейшей проблемой, возникшей при бурении скважин роторным способом, была проблема герметизации затрубного пространства, то есть пространства, находящегося между обсадными трубами и стенками скважины, которая была успешно решена российским инженером А.А. Богушевским. В 1906 г. им был предложен способ закачки цементного раствора в обсадную колонну с последующим вытеснением его через низ (башмак) обсадной колонны в затрубное пространство. Этот способ цементирования нефтегазовых скважин не только быстро распространился в отечественной и зарубежной практике бурения, но применяется по настоящее время при строительстве нефтегазовых скважин, так же, как и выдающееся изобретение другого нашего соотечественника М.А. Капелюшникова – гидравлический забойный двигатель (турбобур), который был разработан им в 1922 г. [12, 18].

Впервые новый метод (турбобур) применили при бурении скважины на Сураханском промысле в 1924 году (Россия) с достижением забоя 600 м. Дальнейшие опытно-промысловые испытания турбобура способствовали сокращению количества аварий, особенно при работе на больших глубинах, поскольку при бурении вращается только долото, а тяжелая колонна труб лишь перемещается вдоль траектории скважины по мере ее углубления [13].

Следует отметить, что за последние несколько десятилетий ситуация с нефтегазодобычей в мире коренным образом изменилась. Крупные месторождения большей частью выработаны, а новые структуры представлены в основном труднодоступными, с тяжелыми климатическими условиями, так называемыми «автономными» месторождениями с малодебитными низкопроницаемыми коллекторами. Наиболее перспективными в этом случае

считаются технологии, основанные на горизонтальном бурении. В России начало бурения горизонтальных скважин было положено еще в 1930-х годах XX века.

В 1949 году с целью увеличения продуктивности скважин А.М. Григорян предложил бурить горизонтально-разветвленные скважины по аналогии с корнями деревьев, которые расходятся в разные стороны, чтобы увеличить свое присутствие в почве. Эта идея была поддержана выдающимся русским ученым К. Царевичем, который подтвердил, что скважина с разветвленными стволами, пробуренными в продуктивной зоне, характеризующейся одинаковой проницаемостью, должна дать увеличение дебита пропорционально количеству стволов [12, 13]. А.М. Григорян применил свою теорию в 1953 году, когда в Башкортостане на месторождении ООО «Ишимбайнефть» им была пробурена скважина №66/45, имеющая 9 стволов (Рисунок 1).

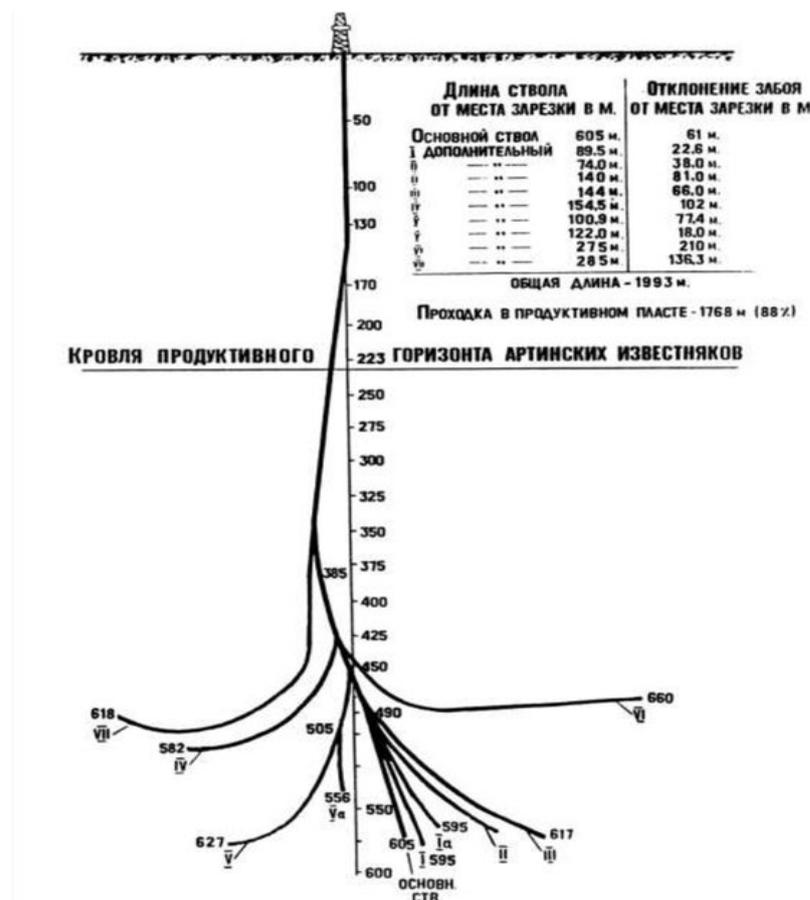


Рисунок 1 – Профиль первой в мире горизонтально-разветвленной (многоствольной) скважины, пробуренной в 1953 г. в Башкортостане

Следует отметить, что затраты на бурение этой многоствольной скважины были в 1,5 раза выше по сравнению с затратами на строительство скважин традиционным способом, при этом дебит нефти был в 17 раз больше (120 против 7 м<sup>3</sup>/сут).

Успешное бурение скважины №66/45 дало толчок дальнейшему применению новой технологии, и в 50-е годы XX века в России было пробурено достаточно много горизонтальных скважин (110-120), около половины, из которых в Башкортостане. По инициативе французского института нефти JFP AGIP в г. Уфе в 1980 г. был проведен первый советско-французский симпозиум по наклонно направленному и горизонтальному бурению, после чего повсеместно продолжили применять технологии горизонтального бурения на отечественных нефтегазовых месторождениях.

Примечательно, что задача расширения сырьевой базы по добыче невозобновляемого природного сырья стала решаться добычей углеводородного сырья на морских месторождениях, так называемой «морской нефти» [19, 20].

Также большой скачок в развитии отечественной нефтегазовой отрасли принесло открытие новых месторождений Севера, Крайнего Севера и Восточной Сибири, которые в последние десятилетия ознаменовали мощное развитие газовой отрасли и развитие глубокой переработки нефтяного промыслового газа.

В апреле 2021 года Президент Российской Федерации В.В. Путин дал распоряжение Правительству РФ «о дополнительных мероприятиях повышения активности разработки и эксплуатации месторождений высоковязких, и соответственно, тяжелых нефтей», а также одобрил доклад компании ОАО НК «РОСНЕФТЬ» о первых результатах добычи нефти на Таймыре, самом северном полуострове России [21].

Этим определяется направление развития технологических методов совершенствования всех видов эксплуатации нефтяных и газовых месторождений в новых труднодоступных российских регионах, с учетом ландшафтных и климатических условий.

Считаем, что постоянно растущие потребности современного общества и осознание важности повышения экологической безопасности среды обитания, обуславливают усиление интереса не только к невозобновляемым, но и к возобновляемым природным ресурсам для активного их использования в производстве высокотехнологичной полезной продукции.

Дополнительным сырьевым источником и естественной альтернативой невозобновляемому сырью является сырье возобновляемое, а именно: мировые лесные ресурсы, запасы древесины, зеленая биомасса. Объем растительной биомассы на планете Земля составляет ежегодно порядка 170 млрд т, что потенциально более чем в 10 раз превышает потребность человечества в энергоресурсах [22–24]. Однако реально количество используемого возобновляемого сырья в настоящее время не превышает 4–5 %. Существует авторитетное и обоснованное предположение, что уже через 15 лет до 30% химического сырья будет получено именно из растительной биомассы [25, 26].

Россия является мировым лидером по лесным запасам и обладает практически четвертью мировых запасов древесины, отходов переработки растительного сырья. «Зеленые» природные ресурсы открывают широчайшие возможности для получения необходимых современному обществу веществ и материалов, составляя перспективный энергетический потенциал России возобновляемого типа, что особенно актуально в настоящее время в условиях выполнения государственной программы импортозамещения.

Для дальнейшего исследования целесообразно определить используемую в работе терминологию. В качестве возобновляемых выступают природные ресурсы, чьи запасы восстанавливаются более оперативно, нежели человек успеваает их реализовать, либо на них не влияет то факт, что они реализовываются [27].

Отметим, что в категорию невозобновляемых ресурсов входят горючие полезные ископаемые, руды металлов, благородные металлы и строительные материалы. Из ранее выведенного определения следует, что насколько активнее люди их используют, насколько их меньшее количество остается в природе.

В группе возобновляемых ресурсов больший упор делается на зеленые растения, чья главная специфическая черта заключается в автотрофности, ведь им доступен процесс создания органических веществ из простых неорганических соединений, используя для этого энергию солнца, имеющуюся в достатке [27]. Данное явление специалисты именуют фотосинтезом, он, по сути, является необходимой базой для наличия у нас возобновляемых ресурсов. За счет этого процесса зеленые растения характеризуются величайшей производительностью, ведь именно с их непосредственным участием в биосфере есть около 98% органического вещества, что составляет ежегодно 80 млн т органической массы.

Под биомассой подразумевается наиболее масштабный по реализации в мировом хозяйстве возобновляемый ресурс, поскольку полная биологическая масса Земли оценивается в  $2,4 \cdot 10^{12}$  т – это пятый по производительности возобновимый источник энергии, который ежегодно образуется (возобновляется) на Земле в количестве 170 млрд т [28]. Следует отметить, что в подавляющем своем большинстве топливная основа биомасс (около 80%) представлена древесиной, формирующей понятие лесные ресурсы.

## **1.1 Перспективы использования лесных возобновляемых природных ресурсов**

Лесные ресурсы – одни из самых необходимых и чрезвычайно важных природных ресурсов мира. В глобальном масштабе лес объединяет в себе древесную, кустарниковую и травянистую разновидности растительности, произрастающей на твердой поверхности планеты, животных, микроорганизмы и иные элементы природной среды, биологически связанные друг с другом. Среди всех достоинств лесов, которые оказывают прямое влияние на качество нашей жизни, выделим вклад в контроль климата, сохранение почвы от разрушения, очищение потребляемого человеком воздуха [29].

Леса занимают около 31% поверхности суши и произрастают на всех материках, кроме Антарктиды. «Общая площадь лесного фонда планеты

составляет 4,08 млрд га», о чем свидетельствует статистика Глобальной оценки лесных ресурсов (ОЛР) в 2020 году.

Основные предназначения мировых лесов для жизнедеятельности человечества представлены как промышленно-технические, социально-медицинские и эколого-стратегические (Рисунок 2).

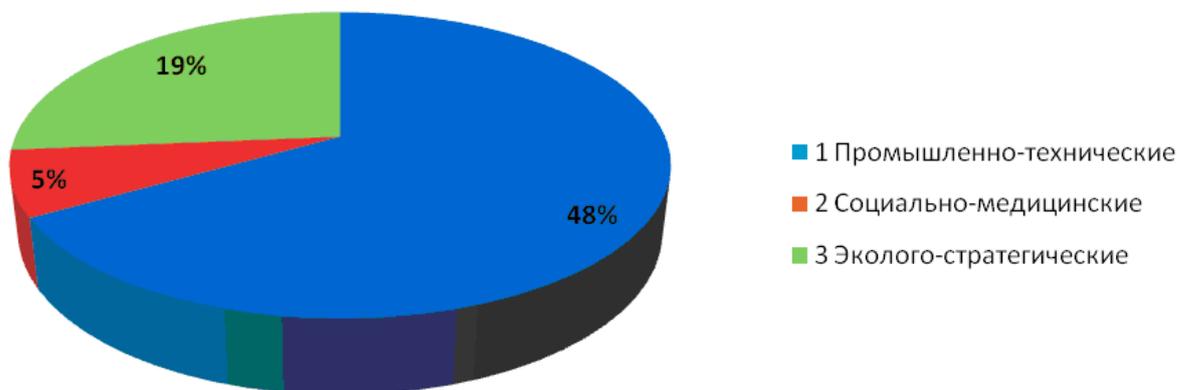


Рисунок 2 – Основные предназначения мировых лесных ресурсов

Отметим, что на планете 5% (186 млн га) лесов используются при предоставлении социальных услуг. В данном случае, речь идет о территориях, которые задействуются в туризме, образовании, научных разработках и поддержании объектов культурного и духовного наследия [30].

При этом примерно треть лесов задействуется при выпуске древесной и недревесной лесной продукции. Но еще 18% (749 млн га) площади отводятся многоцелевому использованию, нередко предполагающему те же цели. Добавим, что с 1990 года цифры по первому показателю в масштабах планеты оставались прежними, а территория лесов многоцелевого использования уменьшилась почти на 71 млн га. Ресурсы леса – возобновляемые и многоцелевые: промышленное сырье и топливо [31, 32].

Во всем мире около 10% (424 млн га) лесов используются таким образом, чтобы оставить в сохранности биоразнообразие и, начиная с 1990 года, для этого выделено 111 млн га лесов. Основная работа в этом направлении велась в 2000-2010 годах, сейчас же эти площади масштабируются гораздо медленнее. В первую очередь увеличивается площадь лесов, которые предназначены для охраны почв и

водных ресурсов, речь идет о 9% (398 млн га) лесов. Данный показатель почти на треть выше аналогичного в 1990 году [33].

По статистике, один гектар леса ежегодно поглощает: углекислый газ (5–6 т); пыль (40–50 т); выделяет кислород (3–5 т). При этом в воздухе леса содержится в 300 раз меньше бактерий, чем в городских условиях, несколько граммов фитонцидов, выделяемых листьями и цветками растений, обеззараживают несколько сотен кубометров атмосферы.

Отметим, что еще столетие назад лесной состав нашей страны не вызывал интереса у исследователей. В период существования СССР ученые проанализировали более 500 млн га территорий, на которых выполнено лесоустройство [34]. По мере увеличения спроса в стране стала ощущаться нехватка древесины, более других ощущалась нужда в крупных частях ствола. При завершении глубокой переработки отходы лесопиления и обработки дерева направляются на самые разные цели: выпуск целлюлозы, бумаги.

В 80-е годы прошлого столетия из-за нарастающей нехватки древесины стала активнее развиваться международная торговля. Если, более предприимчивые в этой области государства Европы и Северной Америки активно вывозили на продажу изделия из дерева, представленные пиломатериалами и бумагой, то отстающие государства из Азии, Африки, Латинской Америки продавали в своем большинстве непосредственно круглый лес. Также в данных государствах доминирует односторонняя эксплуатация леса, из-за чего лесные массивы непременно сокращаются.

В конце прошлого столетия стало очевидно, что в промышленно развитых и густонаселенных странах используется многоцелевая эксплуатация лесов. В этой связи появилась потребность в разработке мероприятий, ориентированных на реабилитацию данного вида ресурсов, что, в свою очередь, должно сказаться на стабилизации всей экономики в каждом конкретном государстве [34, 35].

Мониторинг мировых лесных ресурсов ФАО осуществляет путем проведения периодических оценок в сотрудничестве со своими странами-членами уже с 1946 года. В рамках последней из таких оценок специалистами было

исследовано актуальное состояние и изменения примерно 60 касающихся лесов показателей в 236 государствах за последние 30 лет. Основные выводы ОЛР-2020 дают возможность «сформировать подробное представление о лесах мира, о том, как преобразовывается состояние этого ресурса, что способствует формированию рациональной политики, практики использования и созданию условий для роста инвестиций, затрагивающих состояние леса и лесного хозяйства».

Очевидно, что леса растут определенным образом, из-за чего в каких-то странах их много, а в других они почти не представлены. Так, для европейски государств характерно наличие лесов, а на территории Африки показатель лесистости многократно ниже. Так как наиболее скудная лесистость в Африке, а богатая в Латинской Америке, Европе и Северной Америке [36], мировые лесные ресурсы представлены двумя поясами — северным и южным (Рисунок 3).

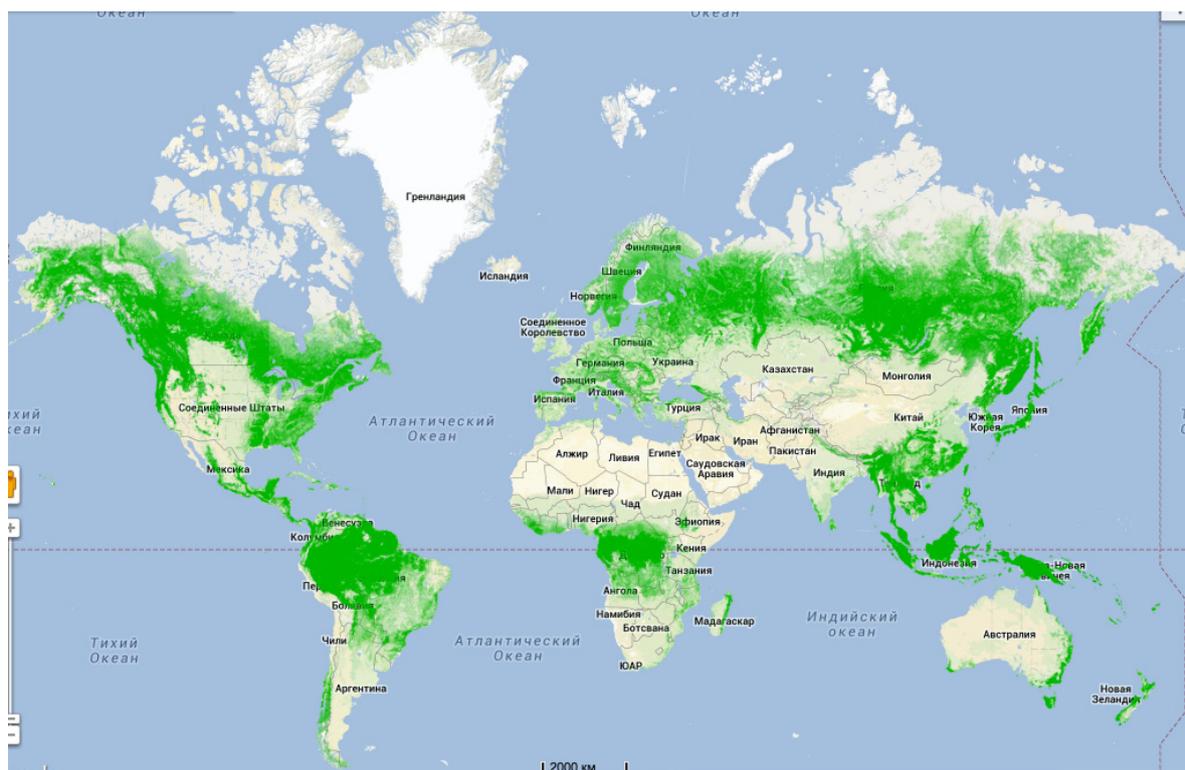


Рисунок 3 – Карта распределения мировых лесов

Отметим, что к северному поясу относится примерно 50% мировых лесных запасов и практически столько же запасов древесины. Территориально он

располагается в умеренном и, в некоторой мере, субтропическом климате. Наиболее обеспеченными данным видом ресурсов здесь выступают такие страны, как Россия, США, Канада, Финляндия, Швеция.

К южному поясу относится вторая половина мировых лесов и запасов древесины. Он располагается в тропическом и экваториальном климате, концентрируясь в ограниченном количестве территорий: Южная Америка (Амазония), Африка (река Конго) и Юго-Восточная Азия.

С точки зрения климатических поясов, площади лесов мира распределяются следующим образом:

- тропический (45%): Центральная, Южная Америка, восток Африки и Восточная Индия. Здесь присутствуют тропические леса, где доминируют вечнозеленые смешанные леса;

- бореальный (27%): на преобладающее количество территорий Европы приходится лесная зона умеренных поясов, на которой можно встретить бореальные хвойные леса;

- умеренный (16%): страны Азии, где находятся тропические леса, хвойные и лиственные насаждения в умеренном поясе, которые составляют и составляют 1/5 часть общего запаса древесины континента;

- субтропический (11%): в Африке леса растут хаотично – общий лесной массив приравнен районами: субтропиками, тропиками, горными тропиками [37, 38].

Отметим, что в Северной Америке активно растут хвойные породы и мелколиственные деревья, при этом леса занимают примерно треть материка. Можно сказать, что на севере североамериканского континента по причине низких температур представлено небольшое разнообразие пород. По мере приближения к экватору выбор пород растет, деревья растут активнее.

Примерно на 50% площади Латинской Америки растут леса, где доминирует лиственная порода. В бассейне Амазонки можно найти богатое наполнение флоры. При этом Мексике и Антильским островам отводятся хвойные породы.

Австралия знаменита своими пустынными безводными землями, поэтому леса на этом континенте находятся ближе к океану, около 85% лесной площади покрыты эвкалиптовыми деревьями.

Нужно понимать, что запасы леса в масштабах планеты выступают значимым элементом биологических ресурсов суши. При их анализе специалисты обращаются к самым разным показателям: лесной площади, лесистости, запасы древесины на корню. Например, лесистость определяется на основании пропорции площади лесов и всей площади, которой располагает страна [39].

Самыми богатыми лесными ресурсами, обладающими более половины (54%) лесов мира, являются: Россия, Бразилия, Канада, США и Китай. При этом 10 самых обеспеченных лесами стран имеют в наличии 67% всей площади лесов мира (Таблица 1).

Таблица 1 – Распределение площади лесов по крупнейшим странам мира

№	Страна	Площадь лесов, км <sup>2</sup>	Доля площади страны
1	Россия	8 148 895	49,76%
2	Бразилия	4 96 7 540	58,93%
3	Канада	3 470 224	38,16%
4	США	3 103 700	33,93%
5	КНР	2 198 635	22,35%
6	Австралия	1 522 666	67,17%
7	Республика Конго	1 250 590	16,26%
8	Индонезия	903 256	49,86%
9	Перу	738 054	57,66%
10	Индия	708 604	23,83%

На основании Таблицы 1 можно увидеть наиболее «лесистые» страны. В Катаре леса нет, а Азия покрыта лесом на 20%, при том, что с 2010 года Азия масштабировала лесные территории на 32 млн га. Лесные запасы африканских

стран невелики и составляют 17% от мировых запасов, а в пересчете на каждого жителя Африки – 0,84 га. В Северной Америке леса занимают почти треть площади материка, а в масштабах планеты на эти леса приходится 20 % мирового богатства. В северных лесах Канады и Аляски растут бореальные леса и деревья из умеренного и тропического климата [41]. На Южную Америку приходится 23 % лесов мира (873 млн га тропического леса и лесами умеренного климата), из которых Бразилия имеет 551 млн га леса, растущих вдоль реки Амазонки, при этом по причине активно набирающего темпы сельского хозяйства здесь ежегодно теряется 2 млн га тропических лесов, где растут ценные розовые и красные деревья [42].

К сожалению, площади лесов уменьшаются из-за незаконных вырубок и чрезмерного уничтожения деревьев. Также тропический лес разрушается для расчистки площадей под сельскохозяйственные угодья и под строительные площадки [40]. Также наблюдается мировая тенденция обезлесения, например, в Мексике в течение 1 года происходит обезлесивание 1,15% территорий. Нельзя сказать, что в США ситуация выглядит лучше, ведь здесь половина лесного массива слишком засолена и разделена, из-за чего на ней не могут проживать многие виды животных.

Примечательно, что Россия не только самая большая страна в мире, она еще и располагает статусом мирового лидера по лесным ресурсам. На территории нашей страны находится 815 млн га леса, что составляет 20,1% мировых запасов. При этом даже такое количество леса не может закрыть и половину площади страны [43].

На Бразилию приходится 12,9% (497 млн га) лесов планеты, Канаду – 7,7% (347 млн га), США – 7,5 % (310 млн га), Китай – 5,1% (220 млн га). Остальные страны мира суммарно имеют площадь лесов 1 870 млн га (Рисунок 4).

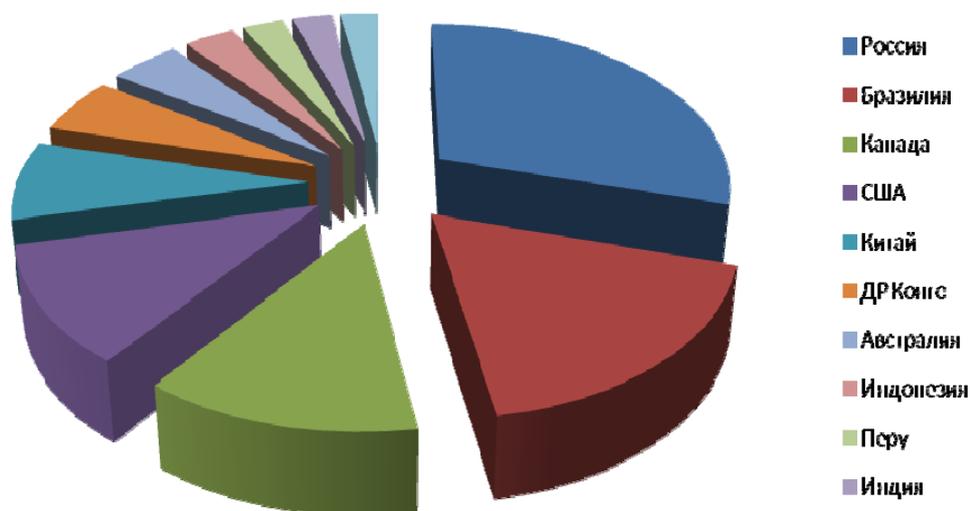


Рисунок 4 – Диаграмма распределения мировых запасов леса по странам лидерам

Необходимо разумно и бережно использовать мировые лесные ресурсы, поскольку только с 1990 года мировые территории, на которых растет лес, сократились на 1 млрд га, а этого не отмечалось за всю историю существования биосферы. Лес становится одним из главных жертв деятельности человека, поскольку леса вырубались в угоду сельскому хозяйству и для утилитарных нужд, в виде строительства из-за стремительного увеличения населения и быстрым ростом потребления.

Применительно к России, запасы лесных ресурсов превышают почти в четыре раза общую суммарную площадь лесов 45 стран Европы (Россия – 8148895 км<sup>2</sup>, европейские страны – 2205738 км<sup>2</sup>).

Площадь лесов России составляет более 20% всех лесов мира (около 815 млн га), что в процентном соотношении – примерно 49% территории. Больше, чем в России лесов только в Финляндии- 72% территории (26,3 млн га, 0,5% мировых запасов), а также в Швеции – 69% территории (23 млн га, около 1% мирового запаса леса). Меньше всего лесов в Исландии – 2%. Также в числе отстающих Ирландия (11%), Великобритания (12%), Дания (14%), Нидерланды (9%), Молдавия (10%) и Украина (17%) [43] (Рисунок 5).

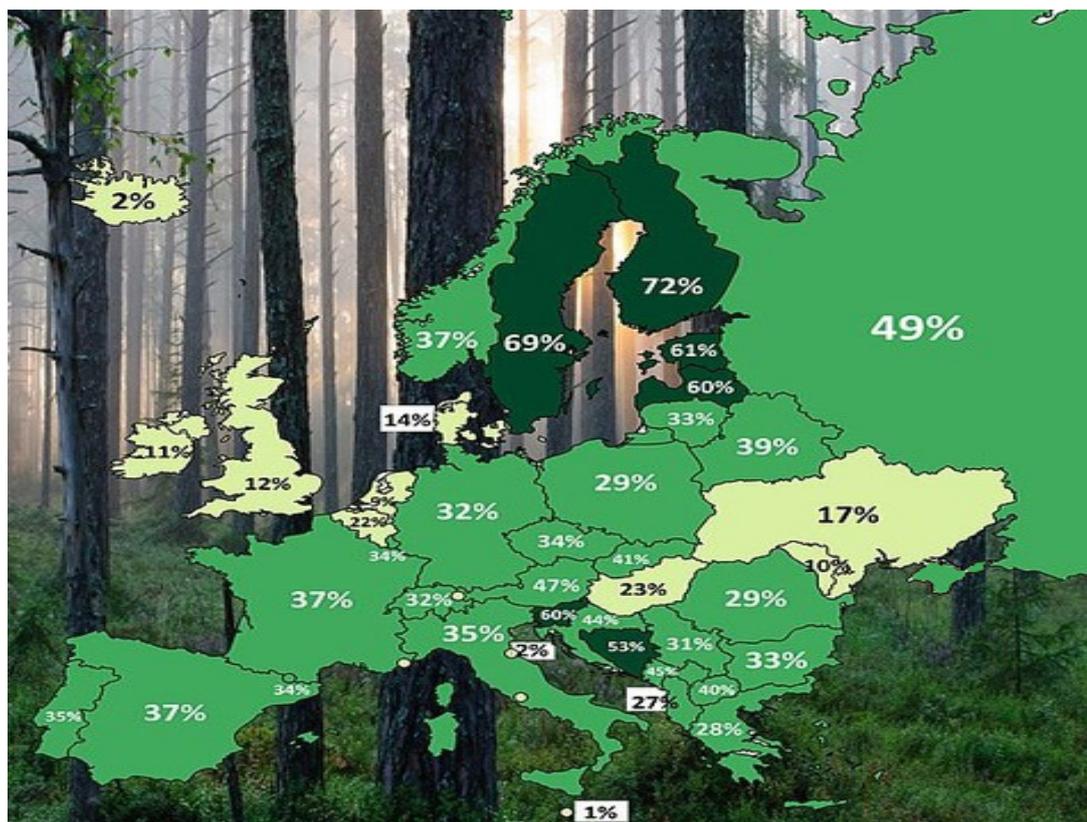


Рисунок 5 – Процентное соотношение площадей лесов в Европе

Дифференцированные по всем странам Европы запасы лесных ресурсов по отношению к площадям стран приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Распределение площади лесов по странам Европы

№	Страна	% от площади страны	Площадь леса, км <sup>2</sup>
1	2	3	4
1	<b>Россия</b>	49,76%	<b>8148895</b>
2	Швеция	68,92%	280730
3	Финляндия	73,11%	222180
4	Испания	36,94%	184520
5	Франция	31,23%	171020
6	Норвегия	33,18%	121140

## Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
7	Турция	15,35%	118174
8	Германия	32,69%	114210
9	Украина	16,71%	96788
10	Польша	30,88%	94562
11	Италия	31,79%	93508
12	Беларусь	42,63%	86534
13	Румыния	30,12%	69302
14	Греция	31,69%	40842
15	Австрия	46,91%	38708
16	Болгария	35,37%	38402
17	Латвия	53,98%	33564
18	Казахстан	1,23%	33090
19	Португалия	34,61%	31706
20	Великобритания	13,07%	31610
21	Грузия	40,62%	28224
22	Сербия	31,12%	27214
23	Чехия	34,56%	26690
24	Эстония	51,34%	22316
25	Босния и Герцеговина	42,68%	21850
26	Литва	34,83%	21820
27	Венгрия	22,91%	20736
28	Словакия	40,35%	19402
29	Хорватия	34,35%	19224
30	Швейцария	31,83%	12578
31	Словения	61,97%	12482
32	Азербайджан	14,10%	11656
33	Македония	39,57%	9980

1	2	3	4
34	Черногория	61,49%	8270
35	Албания	28,12%	7705
36	Ирландия	11,03%	7597
37	Бельгия	22,58%	6838
38	Дания	14,70%	6172
39	Молдова	12,58%	4136
40	Нидерланды	11,18%	3766
41	Армения	11,67%	3322
42	Кипр	18,69%	1727
43	Люксембург	35,68%	867
44	Исландия	0,50%	505
45	Лихтенштейн	43,13%	69
46	Гренландия	0,00%	2
	<b>Европа</b>		<b>2205738</b>

Так, соотношение лесных ресурсов стран Европы и России имеет вид (Рисунок 6).

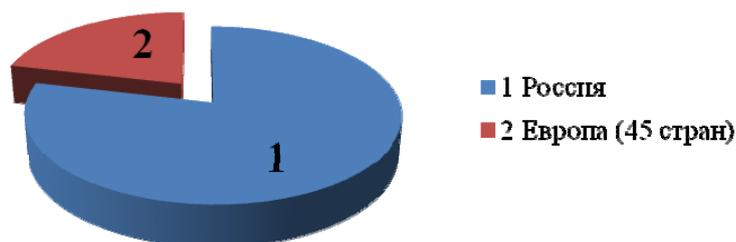


Рисунок 6 – Диаграмма распределения лесных запасов стран Европы и России

На основании анализа представленных ранее сведений можно сделать вывод, что наша страна находится не на первом месте по такому процентному соотношению (45% против 77% Финляндии). В то же время она выступает в качестве наиболее мощной лесной державы, площадь лесного фонда которой

занимает более 1180 млн га ее территории. Примерно 20% от мировых лесов и запасов древесины находятся в распоряжении именно России. При этом в контексте умеренных широт наша страна является монополистом, имея 65% этого вида ресурсов, а запас древесины «на корню» равняется 82 млрд м<sup>3</sup> [44].

Примечательно, что лесные ресурсы в масштабах планеты исчерпаемы, но, что рознит их с иными категориями твердого топлива, являются возобновляемыми. Такой очевидный плюс вполне закономерно приводит человечество к новой проблеме.

Сущность этой проблемы сводится к тому, что площадь, на которой произрастают леса, по всей планете ежегодно сокращается почти на 20 млн га. Происходит это из-за огромного количества вырубок, активнее всего данные процессы протекают в странах Латинской Америки и Азии. Наоборот, в Скандинавии люди больше заинтересованы в сохранности лесного массива, здесь стараются реабилитировать ситуацию и возвращать леса, чтобы их площадь распространения оставалась хотя бы прежней.

Заметим, что начиная с 1990 года происходит ежегодное сокращение площади лесов в мире на 178 млн га. Для понимания масштаба данного явления, можно представить, что это площадь такой страны, как Ливия. Скорость такого уменьшения площади в 1990–2020 годах ошутимо упала благодаря не такому интенсивному обезлесению в некоторых государствах и масштабированию площади лесов в остальных в результате проведения мероприятий лесоразведения.

Но динамика расширения и потери площади лесов в 1990–2018 годах представлена стабилизацией изменения этой площади за последние десять лет (Рисунок 7).

Следующим аспектом проблемы является преобразование лесных земель в другие категории земель. Причем не имеет значения, стало ли подобное преобразование итогом решения человека. Данный процесс трансформации квалифицируется ФАО как понятие «обезлесение» и «чистое изменение площади лесов» – понятия неравнозначные: последнее представляет собой общность

показателей уменьшения площади лесов (обезлесения) и ее прироста (расширение лесов) в течение конкретного отрезка времени. Можно сказать, что чистое изменение представляется величиной и положительной, и отрицательной. На это влияет то, какой показатель больше – прироста или сокращения [45].

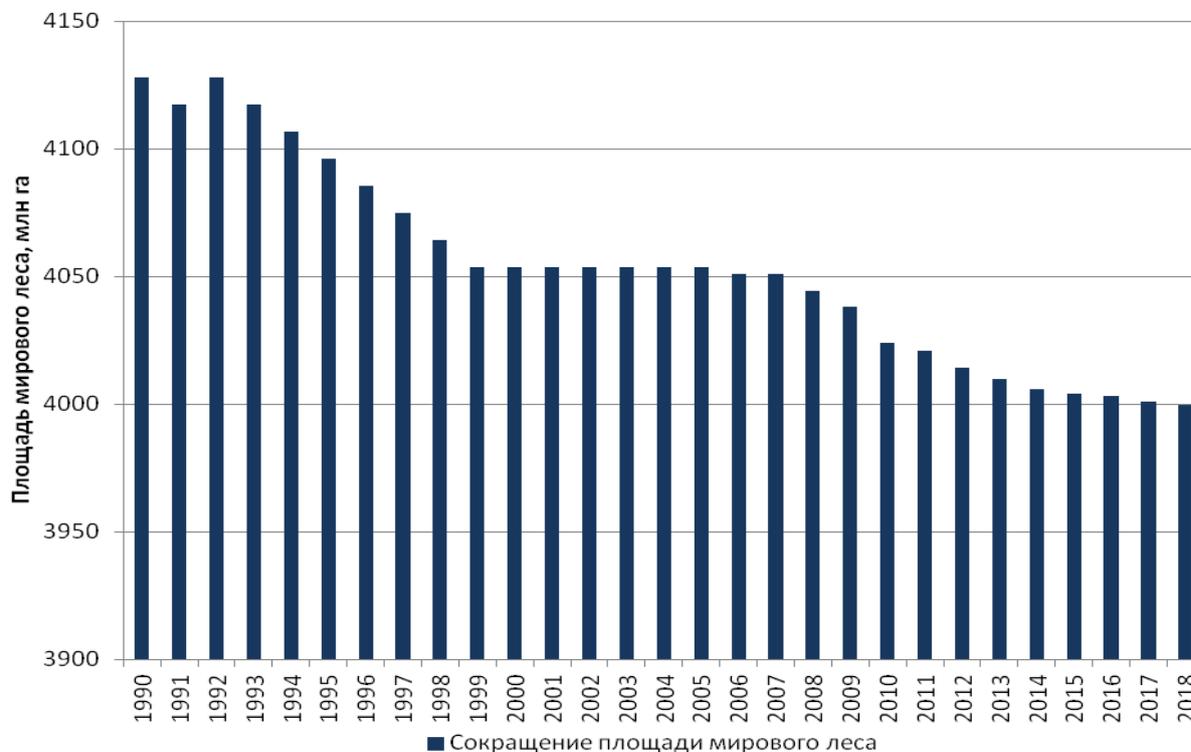


Рисунок 7 – Сокращение площади мирового запаса лесов за период 1990-2018 гг.

Подчеркнем, что скорость чистого сокращения рассматриваемых территорий ощутимо уменьшилась. Она выглядит следующим образом: в период 1990–2010 годов произошло уменьшение на 2,6 млн га, а в период 2010–2020 годах продолжилось снижение на 0,5 млн га (Рисунок 8).

На протяжении 2010–2020 годов замечается наиболее активное годовое чистое уменьшение площади лесов в Африке (3,9 млн га) и Южной Америке (2,6 млн га). При этом с 1990 года в Африке данный процесс становился более интенсивным, а на территории Южной Америки ситуация была обратной [46].

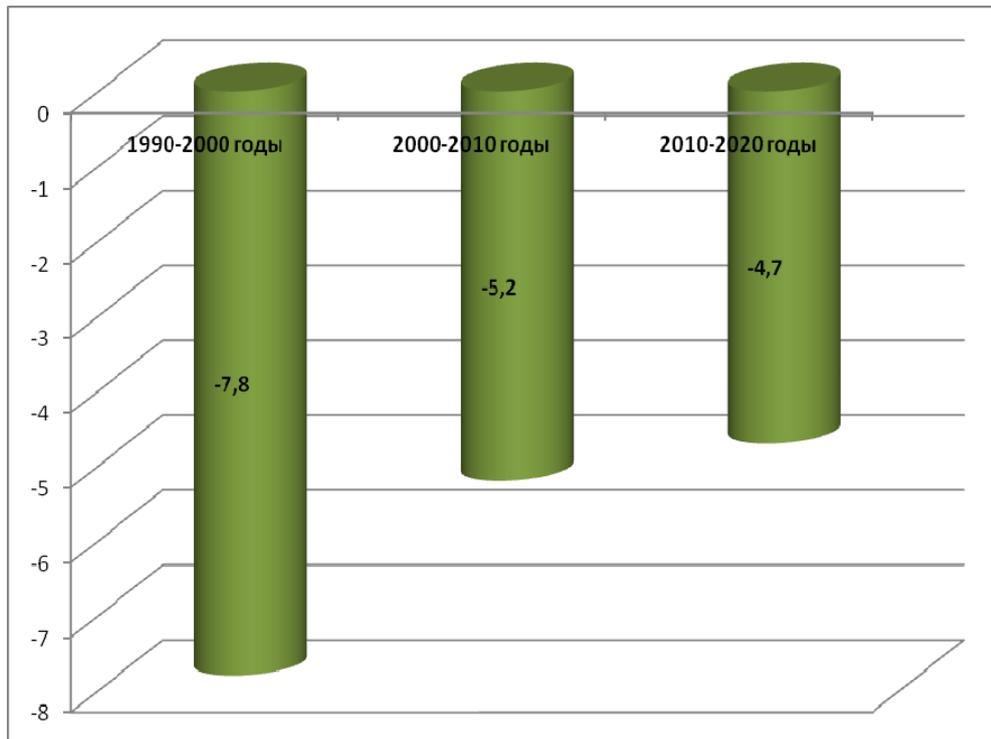


Рисунок 8 – Диаграмма изменения площади лесов с разбивкой по десятилетиям

В Азии наблюдались наиболее высокие показатели чистого увеличения площади лесов в 2010-2020 годах, следующие по темпам увеличения площади лесов являются Океания и Европа. Также, можно заметить, что данные показатели в Европе и Азии были существенно ниже, нежели в 2000-2010 годах. Чистое сокращение площади лесов в периоды 1990-2000 гг. наблюдалось в Океании, но в 2000-2010 годов в этом регионе наблюдалось замедление этого процесса.

Однако примерно с 2010 года на чистое сокращение данных территорий влияло снижение скорости расширения лесов. С 1990 года из-за обезлесения площадь мировых лесов стала меньше на 420 млн га, но протекал данный процесс медленнее. Годовые масштабы обезлесения с 2015 по 2020 год находятся на отметке 10 млн га [47].

Важно отметить, что в мире 93% (3,75 млрд га) леса являются естественно возобновляемыми, 7 % (290 млн га) отводится на лесные культуры. С 1990 года площадь первых существенно уменьшилась, а площадь вторых выросла на 123 млн га, хотя в последнее десятилетии темпы увеличения площади лесных культур снизились.

На плантационные лесные культуры приходится около 3 % лесов мира. Под плантационными лесными культурами подразумеваются активно используемые лесные культуры, которые включают в себя 1 или 2 породы деревьев идентичного возраста, высаженных через идентичное расстояние для промышленных целей. Другие лесные культуры, составляющие около 55% лесных культур, не используются так активно, спустя время они напоминают природные леса [48]. Они могут создаваться для целей восстановления экосистем и охраны почв и водных ресурсов. Наиболее глобально такие культуры представлены на территории Южной Америки. Здесь такие леса образуют 99% всей площади лесных культур и 2% всей площади лесов. Меньше он востребован в странах Европы, составляя 6% площади лесных культур. В масштабах планеты 44% плантационных лесных культур включают в себя, в основном, интродуцированные породы [49].

Отметим, что в Европе планы управления реализовываются касательно большей части лесов; в Африке – менее чем для 25% лесов, а в Южной Америке – менее чем для 20%. При этом территории, где растут леса, касательно которых реализовываются планы управления, увеличиваются в любом регионе: с 2000 года их мировая площадь выросла на 233 млн га и в 2020 году она равнялась 2,05 млрд га (Рисунок 9). Площадь и доля лесов с долгосрочными документально оформленными и пересматриваемыми планами лесоправления выступает значимым свидетельством ориентированности на стабильное управление этими ресурсами.

На основании анализа данных ФАО можно сказать, что лес является сообществом (экосистемой) биотических и абиотических элементов, представленной древесной и кустарниковой растительностью, произрастающей в какой-то мере сомкнуто [50]. Этим обусловлен научный интерес к изучению следующего аспекта проблемы использования лесных ресурсов.

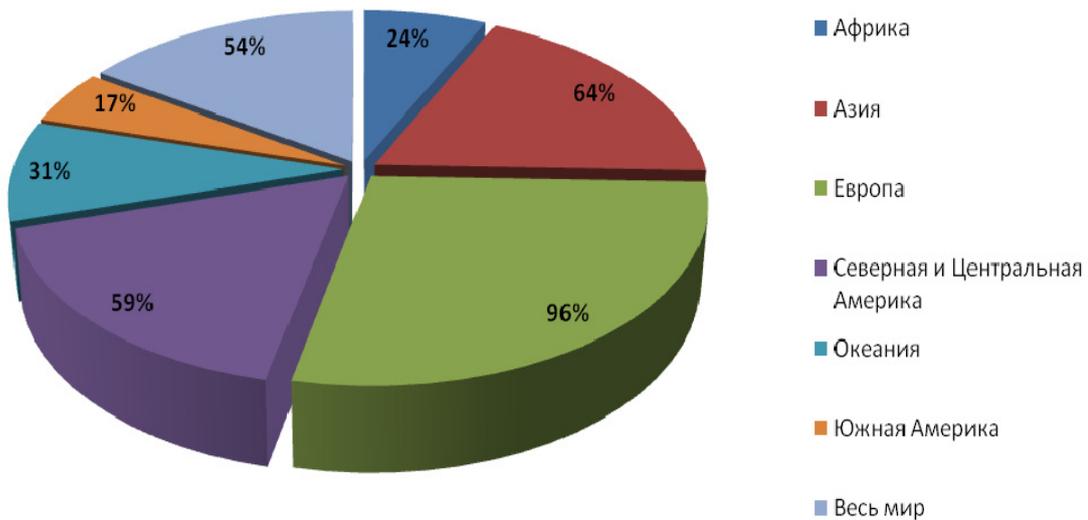


Рисунок 9 – Диаграмма соотношения долей лесов, входящих в планы управления мировыми лесными ресурсами

## 1.2 Структура использования мирового объема промышленной древесины

Наиболее важным и обширным возобновляемым природным зеленым ресурсом обоснованно считается древесина [44]. Состав древесины сложен, до сих пор не изучен полностью, известны только его основные составляющие.

На сегодня древесина также малоизучена, как и нефть, о которой в свое время великий русский химик Д.И. Менделеев писал: «Нефть – не топливо, топить можно и ассигнациями». По прошествии более, чем ста лет аналогичное суждение допустимо сформулировать и о древесине: это не топливо, а обширнейший возобновляемый сырьевой источник, способный во многом удовлетворять потребности человечества, при условии не хищнического, а разумного высокотехнологического использования.

На сегодня, в отличие от современных углубленных технологий переработки углеводородного сырья рациональное, использование древесины находится на примитивном уровне и вопрос развития высоких технологий по переработке древесины практически остается открытым. Более того, даже на вопрос «что такое древесина» нет однозначного ответа. Даже сама современная концепция понятия

древовидности довольно гибкая: молекулярная биология частично обосновывает способность растений порождать древесину в процессе эволюции наличием генов, связанных с регулированием роста направленных вверх побегов, обеспечивающих «основной» рост деревьев и других растений, объясняя сохранение способности производить древесину у растений, которые ее не имеют, а также заново включить на генном уровне эту способность (вторичный рост) [51].

Однако, как не удивительно, чтобы быть деревом, не обязательно производить древесину. Таким примером являются представители однодольных – большая разновидность групп растений, которые потеряли способность к вторичному росту. Примером таких растений, которые по факту не являются деревьями, но внешне похожи на них, являются бананы, высота которых может достигать 2-3 метров.

Специалисты придерживаются мнения, что лесные ресурсы представлены промышленной древесиной, древесным топливом, недревесными материалами, к которым относится фибра, продовольствие и лекарства [52].

Нужно понимать, что на Земле в течение года заготавливается около 5,5–6 млрд м<sup>3</sup> древесины, примерно аналогичный объем представлен приростом деревьев в то же время количество времени. Закон гласит, что в пределах одного участка можно вырубать такой объем деревьев, какой был высажен или появился естественным путем за это время. В реальности же ситуация иная. Увеличивается количество деревьев в пределах одной локации, а вырубка осуществляется не там.

Рассмотрим структуру реализации мирового объема промышленной древесины. Примерно половина объема направляется на производство пиломатериалов, еще 25% следует на производство целлюлозы, около 13% используется при производстве панелей, древесных плит [53, 54].

Эксперты в данной области разработали типологию леса, согласно которой он может быть первичным (его не коснулась активность людей, речь идет о тропических лесах) и вторичным (возник в результате сведения девственных лесов или на сельскохозяйственных землях, которые не эксплуатируются).

На основании иных критериев отмечаются листопадные леса умеренных широт, хвойные леса, которые находятся в пределах субарктического климата, тропические леса приэкваториальных районов. Примечательно, что последнему типу отводится только 7% площади суши, но они крайне значимы для Земли, ведь непосредственно в них концентрируется практически 50% мировых запасов древесины и столько же видов биоорганизмов, которые живут на нашей планете.

Заметим, что запасы древесины на корню в лесах планеты равняются 370 млрд м<sup>3</sup>. Наиболее существенный потенциал ресурсов концентрируется в Евразии, равняясь 42% от объема мирового запаса древесины [44].

Примечательно, что нашей стране отводится лидирующая строчка по запасам древесины (23% мировых запасов). В Канаде концентрируется 6% таких запасов, еще 6% приходится на США [55, 56]. Притом, что все страны Европы имеют не более 5% от мировых запасов древесины (Рисунок 10).

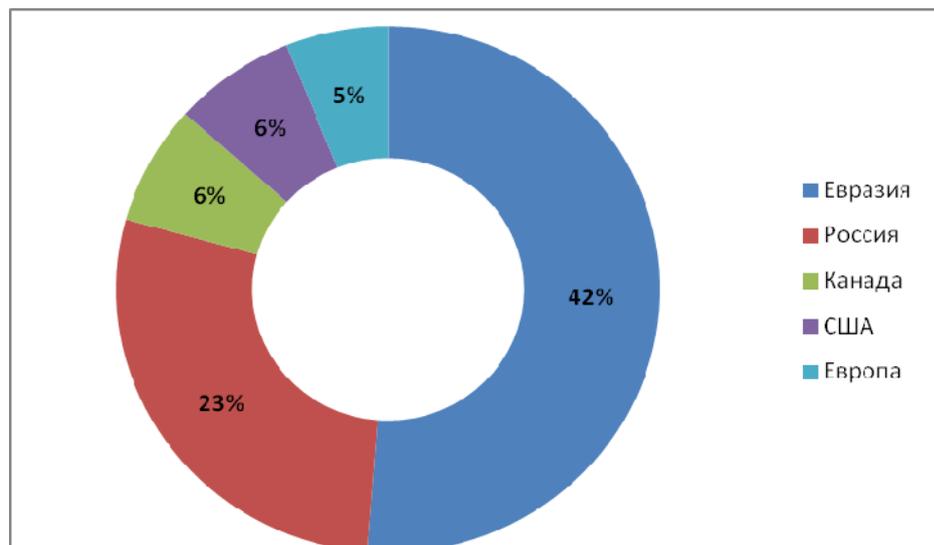


Рисунок 10 – Распределение мировых запасов древесины

Как мы уже определили, лучшие показатели по запасам древесины на душу населения отмечаются у России. В нашей стране человека приходится примерно 3 га леса, а на территории Европы – только 0,3 га. Каждый год прирост древесины, позволяющий человеку вырубать лес, не рискуя при этом лишиться данного вида ресурсов, находится в пределах 3,6-5,5 млрд м<sup>3</sup>, но в доступных освоенных лесах

он равен 1,8 млрд м<sup>3</sup>. Примерно в 1995 году объем заготовок леса равнялся 3,4 млрд м<sup>3</sup> в год, в 1960 г. — 1,9 млрд м<sup>3</sup>. Можно сказать, что объем заготовок приблизился к годовому приросту древесины [57].

Интенсивность ведения лесозаготовок связана как с запасами древесины в наличии, так и с качеством ведения лесного хозяйства. Хотя запасы в России, Северной Америке, Северной Европе и Южной Америке, Азии выглядят достаточно внушительными, возможности экстенсивной эксплуатации этих ресурсов сегодня склонны к своему окончанию [58-62].

Несмотря на лидерство по запасу, по объему заготовки древесины Россия занимает четвертое место (Рисунок 11).

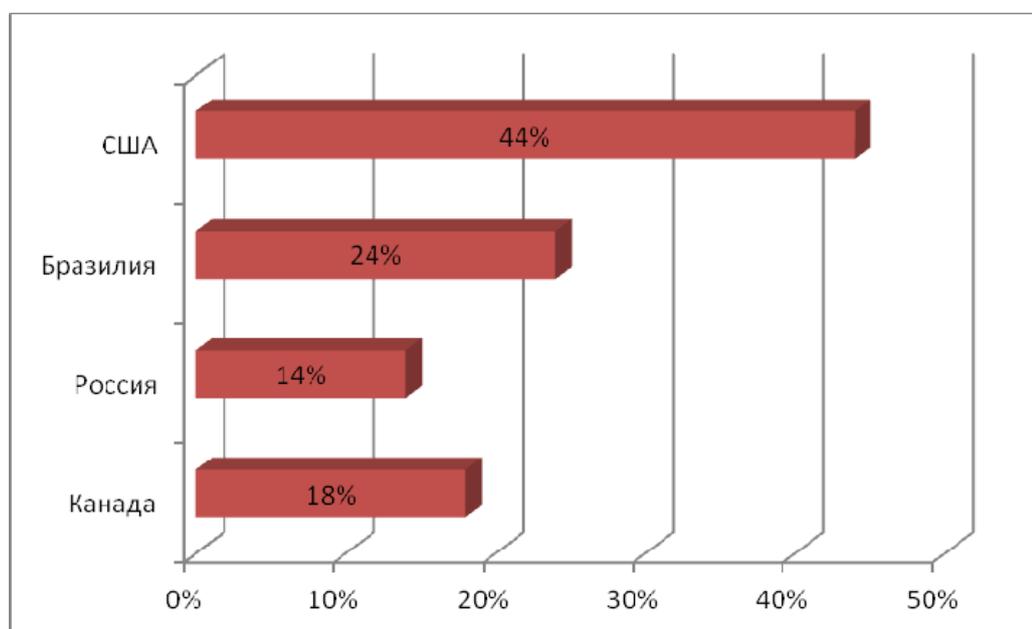


Рисунок 11 – Объемы заготовок древесины по странам мира

Отметим, что лесные ресурсы выступают в качестве стратегического конкурентного преимущества лесного комплекса нашей страны на фоне других. Однако при объеме запасов древесины в 84 млрд м<sup>3</sup> – России отводится только 6% мирового объема лесозаготовки и 3% мировой торговли лесоматериалами. Существенная доля запасов находится на таких участках, которые слишком удалены от цивилизации, здесь нет необходимой для разработки инфраструктуры [63].

При этом нужно понимать, что на территории стран Европы леса, в основном, уже уничтожены. Так, в Англии, Ирландии, Нидерландах чаще можно встретить молодняки и средневозрастные деревья, появившиеся здесь благодаря вмешательству человека. Сегодня хвойные леса присутствуют лишь в Скандинавии, в данной местности отмечается достаточно хорошая лесистость, доминируют чистые хвойные насаждения. В центре Европы представлены сосны, ели, пихты, лиственницы, а лесной массив ощутимо сократился по причине непрерывной рубки и выгула скота. Из всех стран Европы больше всего лесов растет в Скандинавии, где сконцентрировано 35,6% продуктивных лесов и 28,5% общего запаса древесины [64, 65].

Из-за чистого сокращения площади лесов мировые запасы древостоя уменьшились с 560 млрд. м<sup>3</sup> в 1990 году до 557 млрд м<sup>3</sup> в 2020 году. При этом в мире вырос запас древостоя на единицу площади: с 132 м<sup>3</sup>/га в 1990 году до 137 м<sup>3</sup>/га в 2020 году [66, 67]. Наиболее высокие показатели наблюдаются в тропических лесах Южной и Центральной Америки, Западной и Центральной Африки [68].

Известно, что лесной фонд нашей страны представлен тысячами километров от ельников Сахалина и березняков Камчатки до сосняков Калининградской области, от карликовых пролесков Приполярья до богатых лесов Черноземья и Причерноморья. В России растут хвойные, лиственные и смешанные леса. Хвойные доминируют по площади, где растут (70%), и по запасу древесины (77%) [69].

При этом у лесов России в большинстве своем естественное происхождение. На практике это означает, что на лесные культуры и плантации приходится лишь 2,3%. В качестве ключевой специфической черты местных лесов выступает поддержание на внушительных участках естественных лесных экосистем, на которые не влияет деятельность человека.

На территории нашей страны растет действительно качественный лес. В то время, как в Центральной Европе такие показатели лишь у 10 % леса, в России 90 % лесов здоровы [70].

Общность массивов деревьев формирует лесной фонд страны. У леса есть несколько важных функций, которые он реализовывает, они представлены группами. К первой группе лесов, на которую отводится примерно 17% лесопокрытой территории, отнесены леса, осуществляющие водоохранные, защитные, оздоровительные функции, и леса с научным и историческим значением. Во вторую группу входят леса, которые растут в районах с высокой плотностью населения и строгим режимом лесопользования, на них приходится 8% территории [71, 72]. Третьей группе отводится 75% площадей, здесь выполняются лесозаготовки. Данные леса находятся на северо-западе европейской части страны, на Урале, в Сибири и на Дальнем Востоке (Рисунок 12).

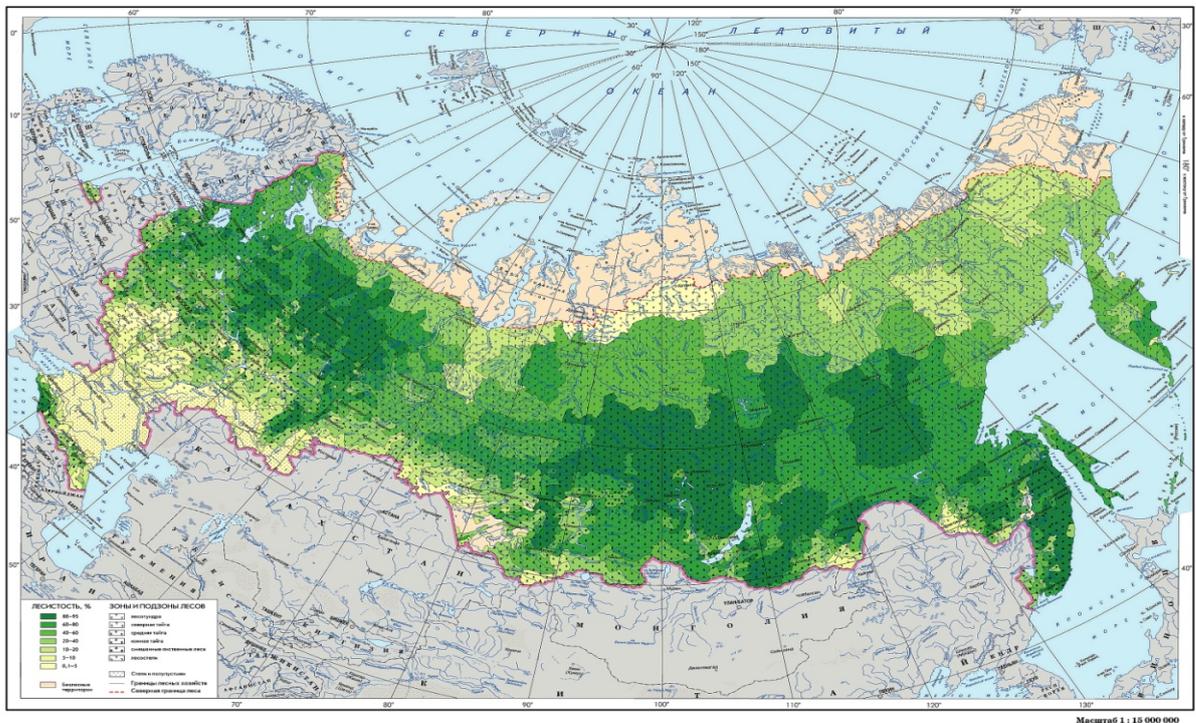


Рисунок 12 – Карта распространения лесов в России

Хвойные леса, которые растут на территории нашей страны, представляют собой практически 50% всех хвойных лесов планеты. Здесь они представлены мягколиственными и твердолиственными видами, им отводится 16% и 2,4% от всей площади, а их запасы равняются 17% и 2,6%, соответственно.

Для анализа смешанных лесов статистических данных специалистами не собрано. При этом растут они, в основном, в европейской части страны [73-77].

Еще в лесные ресурсы входят поросли кустарников, на них приходится примерно 2% запаса древесины.

На долю нашей страны приходится 88% дорогостоящих хвойных лесов, в то же время в преобладающем количестве европейских стран леса, в основном, уже уничтожены. К концу XX века примерно 78% лесов в России включали в себя сосны, ели, пихты, лиственницы, дуба, березы. Очевидно, что у разных стран изначально был разный доступ к лесным ресурсам. Европе отводится лишь 17,06% леса, а на территории Сибири и Дальнего Востока сконцентрировано 82% лесов [78-81].

Современный лес растет во многих природно-климатических поясах. В разных зонах меняется и породный состав, строение древостоя, продуктивность, хозяйственные и экологическое значение.

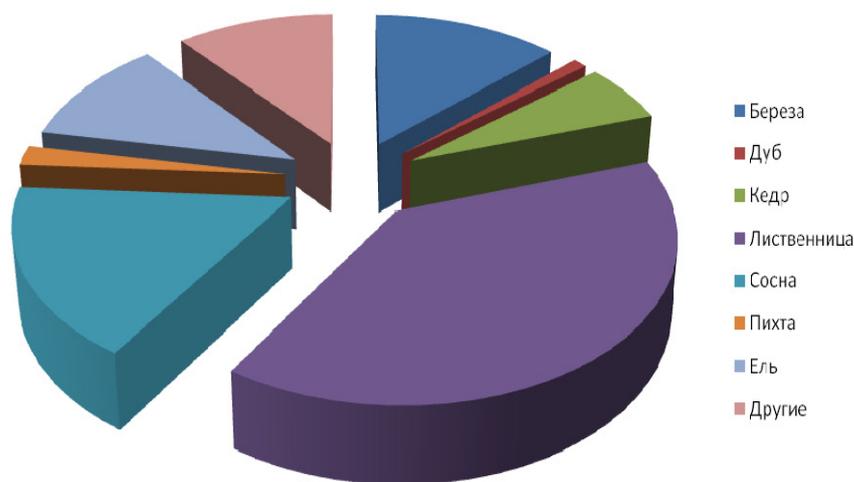


Рисунок 13 – Основные древесные породы в составе лесов России

Из запасов древесины в нашей стране мягколиственным деревьям осины, березы и ольхи отводится лишь 15 %, твердолиственных пород дуба и бука присутствует около 2%. Следует отметить, что 70% деревьев, которые подходят для эксплуатации, растут в Сибири и на Дальнем Востоке [82-86] (Рисунок 13).

У любой древесной породы собственные виды и регионы произрастания, специфика строения и свойства древесины, области использования (Таблица 3).

Таблица 3 – Характеристика основных пород отечественной древесины

Породы и основные виды	Ареалы (области произрастания)	Важные особенности древесины	Промышленное использование
1	2	3	4
<b>Хвойные породы</b>			
<b>Лиственница</b> - сибирская	Западная и Восточная Сибирь	Древесина малосучковатая, с красивой текстурой, отличается высокой плотностью, прочностью и стойкостью к гниению. Может трескаться, трудно обрабатывается.	Строительство гидротехнических сооружений, машиностроение, судо- и вагоностроение, производство шпал, фанеры, паркета, мебели, сырье для химпереработки. Из коры получают дубильные вещества.
- даурская	Забайкалье		
- камчатская	Камчатка, Сахалин		
<b>Сосна</b> - обыкновенная	Европейская часть, Урал, Сибирь	Древесина средней плотности, обладает высокой прочностью, хорошо обрабатывается	Строительство, мебель, тара. Из смолы получают скипидар, канифоль, из хвои – витаминную муку, активные биовещества, ароматические экстракты.
- сибирская кедровая – кедр и кедр корейский	Северо-восточные районы, Урал, Сибирь (до Забайкалья)	Древесина мягкая, легкая, с красивой текстурой, хорошо обрабатывается	Судостроение, производство карандашей, фанеры, мебели. Из кедровых орехов получают ценные пищевые и технические масла.
<b>Пихта</b> - сибирская	Северо-восточные районы, Урал, Сибирь	Древесина по внешнему виду похожа на древесину ели. Мягкая, хорошо обрабатывается	Используется как древесина ели. Из хвои и смолы получают ценные для медицины и парфюмерии вещества.
- кавказская	Северный Кавказ		
- сахалинская	Сахалин		
<b>Ель</b> - обыкновенная, или европейская	Европейская часть	Древесина белая со слабым желтоватым или розоватым оттенком, однородная по строению. По плотности, прочности и стойкости к гниению несколько уступает сосне, трудно обрабатывается из-за обилия сучков. Обладает хорошими резонансными свойствами	Производство мебели, строительство, изготовление музыкальных инструментов. Основное сырье для производства целлюлозы. Из коры получают дубильные вещества, из хвои – витаминную муку.
- сибирская	Северо-восточные районы, Урал, Сибирь		
- аянская	Дальний Восток		

1	2	3	4
<b>Мягколиственные породы</b>			
<b>Береза</b> - бородавчатая	Европейская часть, Северный Кавказ, Урал, Западная Сибирь	Древесина белая с желтоватым или красноватым оттенком, отличается высокой плотностью, твердостью и упругостью, но низкой стойкостью к гниению, хорошо обрабатывается. Ценной разновидностью является древесина березы карельской с красивой текстурой	Производство фанеры, мебели, паркета, лыж, предметов домашнего обихода. Березовые дрова – ценное топливо с высокой теплотворной способностью. При химпереработке получают метиловый спирт, деготь, уксусную кислоту и др.
- пушистая	Европейская часть, Северный Кавказ		
- даурская	Забайкалье, Дальний Восток		
<b>Липа</b> - сердцевидная или мелколистная	Европейская часть, Урал, Западная Сибирь	Древесина белая с розоватым оттенком, легкая, мягкая, достаточно прочная, легко обрабатывается, мало трескается и слабо коробится	Производство фанеры, спичек, карандашей, мебели, чертежных досок, музыкальных инструментов, ульев, тары для пищевых продуктов, художественных резных и токарных изделий. Луб используется для изготовления мочала.
- амурская	Дальний Восток		
- кавказская	Северный Кавказ		
<b>Ольха</b> - черная	Европейская часть, Северный Кавказ, Западная Сибирь	Древесина мягкая, легко обрабатывается, прессуется, стойкая в воде	Производство фанеры, тары, мебели, чертежных досок, ткацких челноков. Из коры получают черную, красную, желтую краску, канифоль.
- серая			
<b>Тополь</b> - дрожащий или осина обыкновенная	Европейская часть, Урал, Сибирь, Дальний Восток	Древесина белая, мягкая, легко обрабатывается и пропитывается, при горении не дает коптящего пламени. Древесина белая или желтовато-бурая, легкая, мягкая, слабостойкая к гниению	Сырье для спичек, картона, тары (бочек), изготовление кровельной дранки, для строительства колодцев и погребов. Производство целлюлозы, строительство, изготовление тары и бытовых изделий.
- черный или осокорь	Европейская часть, южная часть Сибири (до Енисея), Северный Кавказ		

1	2	3	4
<b>Твердолиственные породы</b>			
<b>Дуб</b> -черешчатый или летний	Европейская часть, кроме Карелии, Архангельской области и Республики Коми	Древесина прочная, твердая, упругая, стойкая к гниению, хорошо гнущаяся, красивая текстура	Изготовление мебели, столярных изделий, жилищное и гражданское строительство, бондарное производство (бочки для коньяка, вин и пива). Кора и отходы деревообработки – сырье для получения дубильных веществ.
- скальный монгольский	Северный Кавказ, Восточная Сибирь, Дальний Восток		
<b>Бук</b> - восточный	Северный Кавказ	Древесина твердая, прочная, с красивой текстурой, упругая, хорошо гнется и обрабатывается	Производство мебели, паркета, обувных колодок, деталей машин, облицовки вагонов и внутренних помещений зданий и судов.
- европейский	Калининградская область		
<b>Клен</b> - остролистные, или платановидный	Средняя полоса Европейской части, Северный Кавказ	Древесина плотная, твердая, прочная, с красивой текстурой	Производство мебели, столярных изделий, фанеры, музыкальных инструментов, отделка помещений.
- ложно- платановидный (явор)	Северный Кавказ		
- маньч- журский	Дальний Восток		
<b>Ясень</b> - обыкно- венный	Европейская часть, Северный Кавказ	Древесина с белой, слегка желтоватой или розоватой заболонью и светло- бурым ядром, крепкая, твердая, вязкая, красивая текстура	Производство мебели, паркета, столярных изделий, фанеры, деталей для вагоно-, судо- и машиностроения, изготовление спортивного инвентаря. Из коры получают дубильные вещества и краски.
- маньч- журский	Дальний Восток		

Результаты проведенного исследования говорят о том, что в качестве ведущих лесообразующих пород в нашей стране выступают лиственница, сосна, ель, кедр, дуб, бук, береза, осина. На них приходится практически 90% территорий, покрытых лесами: на хвойную группу – 68,4%, твердолиственную – 2,4%, мягколиственную – 19,4% [87-94].

### 1.3 Распределение запасов древесины по регионам России

Отметим, что на территории нашей страны большая часть запасов древесины приходится на лиственницу, а среди мягколиственных пород – на березу. Но лиственница (в силу нескольких обстоятельств, в первую очередь, таковым является труднодоступность районов произрастания, скромные запасы на 1 га в данных районах и особые режимы обработки) по объемам лесозаготовок и использования уступает иным хвойным породам – ели и сосне [95].

При этом и у березы ограниченное использование из-за ее специфических свойств и своеобразных процессов сушки и обработки. Как и во всем мире, запасы древесины в России распределены неравномерно

Лучшие показатели на данный момент у Восточно-Сибирского, Дальневосточного, Западно-Сибирского регионов, в пределах которых сконцентрировано более 70% запасов. Такое распределение порождает определенные сложности в лесозаготовках из-за того, что здесь нет необходимой инфраструктуры, а еще они находятся слишком далеко от мест производства и потребления.

В контексте изучения мировой проблемы сохранения лесных ресурсов, считаем важным подчеркнуть, что площади, где располагаются ведущие лесобразующие породы в нашей стране, весьма устойчивы в течение уже 30-20 лет [96, 97].

Но специалисты отмечают определенное сокращение участков ельников, обусловленное рубкой и пожарами, слишком низкой скоростью восстановительного процесса.

Считаем, что можно сформулировать главную причину уменьшения площадей хвойных древостоев и замены их на менее ценные лиственные: неэффективное ведение лесного хозяйства, направленного на экстенсивное освоение лесных ресурсов и слабый уход за лесами.

Обнадеживающим фактором здесь является выраженная тенденция к увеличению запаса лесов в стране. Тем не менее, средний запас древесины на 1 га

и средний возраст древостоев ощутимо снижаются. Мы наблюдаем неспешное омоложение лесов из-за рубок и пожаров [98,99].

В результате формирования невысокого спроса на лиственную древесину в некоторых районах происходит старение мягколиственных лесов. Наблюдается интенсивное захламление лесов, ухудшение санитарного состояния. Хуже всего дела обстоят с осиновыми лесами. Здесь доминируют перестойные древостои, на них ощутимо влияет стволовая гниль.

Примечательно, что в промышленных целях используется не более 30 % всех лесов. Уже 30 лет площадь лесов, которые эксплуатируются для производства, в мире остается прежним, а площадь лесов многоцелевого использования уменьшилась на 71 млн га [100-102].

Добавим, анализом информации, посвященной строению и свойствам древесины, занимается такая дисциплина, как древесиноведение. Здесь концентрируются данные о древесине ствола, о коре, корнях и кроне[103].

Для развития в России древесиноведения работали многие исследователи: В.В. Петров (1813 г.), А.Е. Теплоухов (1842 г.), А.В. Гадолин (1873 г.), Д.Н. Кайгородов (1878 г.), П.А. Афанасьев (1979 г.), Н.М. Бурый (1900 г.), Н.А. Филиппов (1912 г.), В.А. Петровский (1913 г.), С.А. Богословский (1915 г.). В их трудах изучались значимые закономерности, рассчитывались показатели разных свойств древесины многих пород, обнаружено воздействие на них условий произрастания.

Нужно понимать, что исследовать свойства древесины стали лишь в XX столетии. Научные подходы разработали ученые Г.Ф. Морозов, С.И. Ванин, Д.Е. Вихров, Л.М. Перелыгин, Б.Н. Уголев, Н.Н. Певцова, Н.Н. Чулицкий [104, 105].

В 30-е годы XX столетия свет увидели первые учебники и руководства по древесиноведению. После этого специалисты стали заниматься стандартизацией методов физико-механических испытаний древесины. Акцент делался и на изучении строения древесины, дефектов. Эксперты выявили связь между свойствами древесины и лесоводственными факторами, влажностью,

температурой. В результате этих изысканий можно было активно использовать этот ресурс в самых разных направлениях промышленности.

В середине XX века организовываются изучения базовых свойств древесины: микроскопического и ультратонкого строения, реологических свойств, влажностных деформаций, внутренних напряжений, анизотропии, теплофизических, диэлектрических, пьезоэлектрических свойств, неразрушающих методов контроля прочности.

С 1968 года свою деятельность начинает вести Координационный совет, работа которого ориентирована на анализ актуальных вопросов древесиноведения при Институте леса и древесины им. В.Н. Сукачева в Красноярске. В 1990 года он работает при МГУЛ (Московский государственный университет леса).

В региональный Координационный совет по древесиноведению (РКСД) входят эксперты из России, Белоруссии, Болгарии, Венгрии, Грузии, Латвии, Польши, Словакии, Украины, Эстонии, Швейцарии, Румынии, Австралии, Германии, Франции. Организация реализовывает ежегодные выездные сессии по всей стране. Проходят достаточно масштабные международные симпозиумы, публикуются итоги исследований в данной области [106-114].

Благодаря советским специалистам и их вкладу заметно расширились знания о древесине. Среди иностранных исследователей можно выделить таких ученых, как Ф. Кольманн, А.Фрей-Висслинг, Г. Марк, Р. Тренделенбург.

Сегодня ежегодный прирост древесины в нашей стране равняется примерно 830 млн. м<sup>3</sup>. Объем леса классифицируется в три группы: защитные насаждения, сырьевые насаждения, резервная древесина (не эксплуатируется в качестве сырья).

В последние годы актуальным и востребованным стало научное направление по изучению продуктов возобновляемого сырья, отдельные вопросы по которым освещены в работах А.А. Берлина, А.И. Волошина, В.А. Докичева, М.П. Егорова, Н.Э. Нифантьева, С.И. Пахомова и др., но комплексного подхода к использованию возобновляемого сырья не рассматривалось.

## Выводы по главе 1

1. Проведен сравнительный анализ мировых запасов невозобновляемых и возобновляемых ресурсов, в ходе которого установлено, что при ежегодной потребности в энергоресурсах более 500 млн т.у.т./год возобновляемое сырье используется только на 4-5 %, в то время как невозобновляемое – более 80%, чем обуславливается поиск альтернативных источников энергии.
2. Проведен анализ открытых публикационных источников по запасам мировых и отечественных лесных и древесных ресурсов по 206 странам мира по состоянию с 60-х годов XX века и по сегодняшний день и установлено, что России принадлежит 23% мирового лесного и 25% древесного запасов.
3. Выявлены и структурированы направления использования и развития мировых и отечественных лесных запасов и установлено, что темпы снижения лесных ресурсов за последние три десятилетия снизились и составляют на сегодняшний момент 38–42 %.
4. Приведен анализ коммуникативных взаимодействий отечественных и зарубежных ученых в области лесопользования, древесиноведения, начиная с 30-х годов XX века.
5. Показана структура и перспективы промышленного использования мирового и отечественного объемов древесины, как возобновляемого природного сырья и установлено, что древесина формирует понятие биомассы, пятого источника в перечне природных возобновляемых энергоресурсов и составляет в ее объеме более 80%.

## ГЛАВА 2

### СТРОЕНИЕ, СТРУКТУРА И НАПРАВЛЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО ПРИРОДНОГО РЕСУРСА – ДРЕВЕСИНЫ

В целом, продукты использования древесины можно разделить на продукцию обрабатывающей (механической) и перерабатывающей (химической) направленности.

Классификация древесных продуктов и лесных материалов может быть по назначению и принципам технологии производства. По назначению они подразделяются на определенные типы: общего, специального назначения и экспортные [115, 116]. По принципам технологии производства они подразделяются на несколько классов, а именно:

- 1) материалы, получаемые простым делением древесного сырья на части;
- 2) материалы, получаемые соединением древесных частиц и элементов;
- 3) материалы, получаемые уплотнением цельной древесины;
- 4) материалы, получаемые пропиткой и облучением древесины;
- 5) продукция, получаемая в результате химической переработки древесного сырья;
- 6) продукция, получаемая при подсочке деревьев;
- 7) продукция, получаемая от побочного пользования лесом.

Лесоматериалы и продукция из древесины востребованы в целом ряде секторов экономики (Рисунок 14).

Условно все рассмотренные отрасли можно разделить на группы: первая (механическая обработка) — это производство пиломатериалов и мебельное производство, вторая (химическая переработка) — лесохимическое производство и целлюлозно-бумажная промышленность [117–119].

Отметим, что лесной комплекс включает в себя как механическую обработку древесины так и химическую и химико-механическую переработку древесины [120–124].

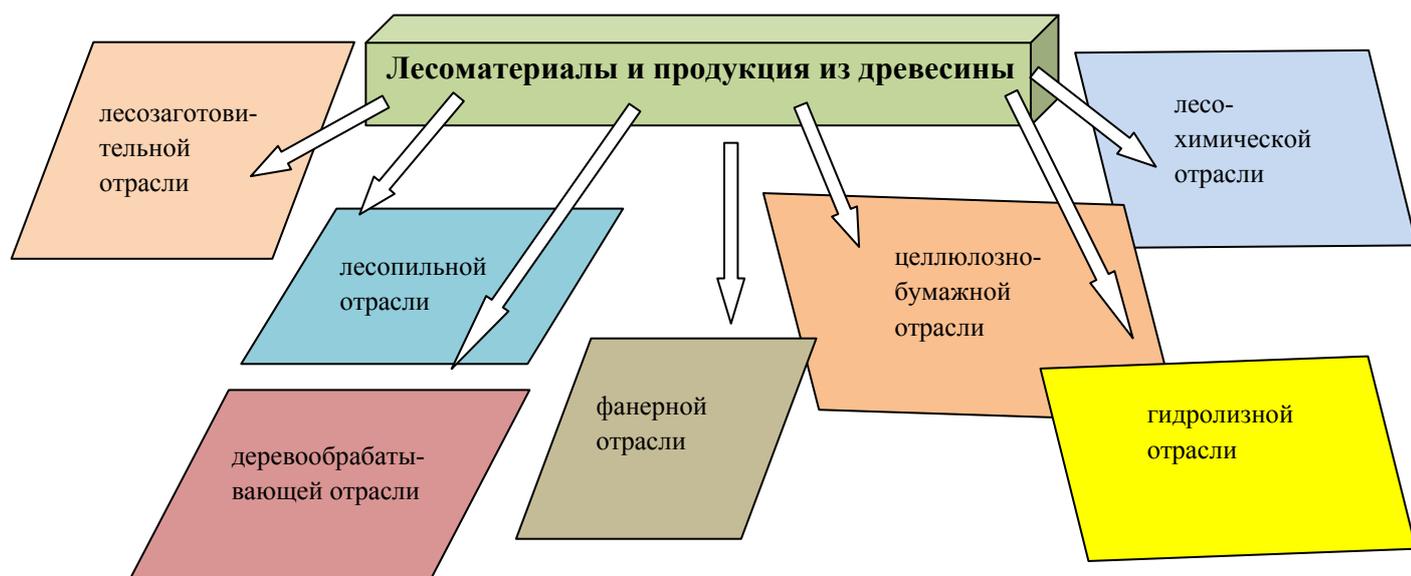


Рисунок 14 – Лесоматериалы и продукция из древесины, применяемые в различных отраслях промышленности

Нужно понимать, что материалы, которые получены только из древесины или смеси древесины (более 50 % массы) с другими материалами [125] называется древесными материалами. А продукция, вырабатываемая из деревьев и продукция недревесного вида, заготавливаемая в лесу носит название – лесная продукция лесного хозяйства. Лесными недревесными ресурсами считают кору с деревьев и кустарников, бересту, пни, упавшие сухие ветки и древесную зелень. Так, с 1 гектара пихтовых насаждений возможно заготовить до 5 т хвойной лапки или древесной зелени [126-133]. К недревесным лесным ресурсам с 01.01.2019 г. относится и валежник.

Интересным представляется факт, что с 2007 года лесные ресурсы, употребляемые человеком в пищу, выделены в отдельные пищевые лесные ресурсы – дикоросы. Лесоматериалами называются материалы из древесины, сохранившие ее природную физическую структуру и химический состав, получаемые из поваленных деревьев, хлыстов и из их частей путем поперечного и продольного деления. В развитых странах заготовка (вывозка) древесины является основной функцией лесозаготовительной промышленности.

Следует отметить, что в таких странах Северного полушария как США, Канаде выход промышленной древесины составляет более 80%-90%, тогда как в экваториальных и тропических странах он не превышает 10%. В то же время, например, Финляндия, Швеция, Япония (высокоразвитые страны), имея достаточные запасы древесины, предпочитают ее импорт [134].

Считаем, что основные проблемы лесоперерабатывающей отрасли в России, это:

- нерациональное использование лесных ресурсов. В районах лесозаготовок остается огромное количество несрубленной древесины, брошены сотни тысяч кубометров уже заготовленного леса, не очищаются площади для посадки саженцев, при рубке леса уничтожаются молодые деревья.

- в экспорте страны преобладает одна отрасль лесной промышленности, а именно 95 % экспорта составляет необработанный круглый лес, а на все остальные отрасли лесной промышленности приходится лишь 5 %.

Отметим, что знание свойств пород древесины определяет целесообразность их промышленного использования. Совокупность определенных свойств характеризует качество древесины каждой породы, но определяющим, приоритетным, является, как правило, свойство, отвечающее конкретным требованиям к конечному продукту из древесины (Рисунок 15).

Совокупность определенных свойств характеризует качество древесины каждой породы, но определяющим, приоритетным, является, как правило, свойство, отвечающее конкретным требованиям к конечному продукту из древесины (рис. 15).

Подчеркнем, что знание свойств пород древесины определяет целесообразность их промышленного использования, как неисчерпаемого сырьевого источника природного происхождения.



Рисунок 15 – Продукция, получаемая из древесного сырья

## 2.1 Строение и структура древесины

Древесина является объектом исследования, обладающим широчайшим спектром полезных свойств. Понятие строения и структура древесины объединяет понятия макро и микроструктуры. К макросоставляющим относятся: ствол, кора, луб, камбий, заболонь, сердцевина и ядро. Ствол дерева состоит из concentрических слоев, идущих от сердцевины до коры, причем каждый из них отделяется от другого камбиальным слоем [135] (Рисунок 16).

Можно увидеть в разрезе ствола наружную, более светлую часть заболонь и внутреннюю, более темную – ядро (Таблица 4) [136-142].

Примечательно, что в структуре, а именно в стенках клеток древесины присутствуют полисахариды целлюлозной и нецеллюлозой природы и ароматическая составляющая – лигнин. В то время, как внеклеточное

Таблица 4 – Краткая характеристика структурных составляющих древесины и их функциональные назначения

№	Название	Состав	Функции
1	Ствол	Клетки, расположенные в виде наслоений на торце в виде концентрических колец	По стволу происходит движение вверх воды с растворенными минеральными веществами (восходящий ток), а вниз по лубу к корням – движение с органическими веществами (нисходящий ток); хранит запасные питательные вещества; служит для размещения и поддержания кроны.
2	Кора	Покровные наслоения, которые значительно отличаются от внутренних наслоений. Разделяются корка или кожица, средний слой пробковой ткани и внутренний луб.	Защищает дерево от внешних воздействий в виде резких колебаний температуры, от действия насекомых вредителей, града, ударов и т. д.
3	Луб	Находится снаружи по отношению к ксилеме, а в листьях – обращен к нижней стороне жилки листовой пластинки. Проводящие пучки корней имеют чередующиеся тяжи флоэмы и ксилемы.	По нему перемещается сок сверху вниз, т.е. от кроны в ствол и корни. В нем находятся запасы питательных веществ. Этот сок является раствором углеводов (у древесных растений — это главным образом сахара).
4	Камбий	Находится в виде очень тонкого клеточного слоя между лубом и древесиной.	Постоянно делясь, камбий ежегодно наращивает клетки в обе стороны между которыми находится, луб и древесину. Плотность древесины зависит от времени года.
5	Заболонь	Клетки, среди которых могут быть живые и мертвые. По своим механическим свойствам заболонь идентична ядру.	По ней перемещается снизу вверх жидкость богатая минер. веществами, поэтому в свежесрубленной древесине заболонь более влажная по сравнению с ядром.
6	Ядро	Мертвые клетки, которые появляются постепенно, по мере отмирания клеток заболони.	Не является проводником для передвижения каких либо веществ или жидкостей. Образующиеся в нем вещества типа смол защищают от гниения.
7	Сердцевина	Клетки располагаются по всей длине сечения ствола и образуют тонкую и слабую ткань.	Образует сердцевинную трубку, которая различается по ширине от породы древесины, с нее начинается гниение дерева.

пространство древесины заполнено экстрактивными веществами – крахмалом, камедями терпенами, смолистыми веществами, восками, полиуронидами [143].

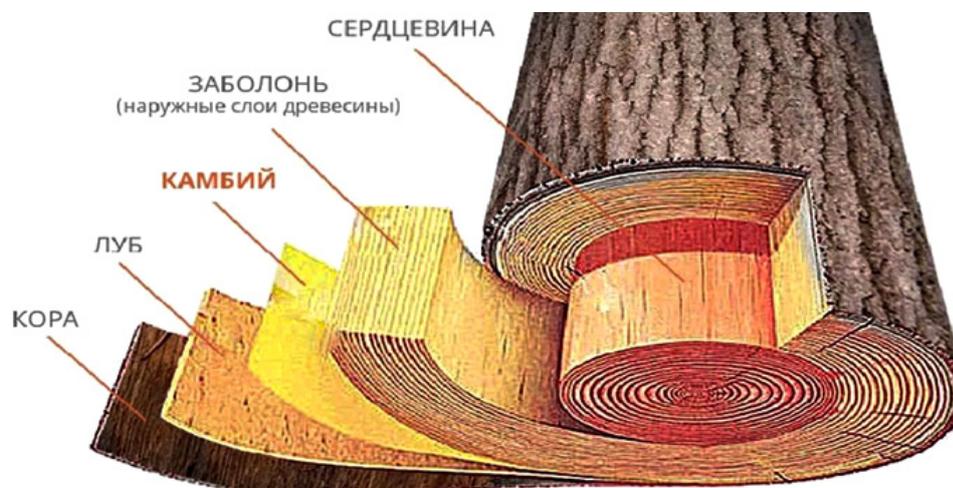


Рисунок 16 – Строение древесины

Важно, что одна часть из них придает древесине органолептические свойства (терпены), другие – дубящие свойства (таниды), бактерицидные и ранозаживляющие свойства (камеди, воски), питательные (крахмал). Практически все эти свойства применимы и востребованы в вопросах нефтепромысловых химии.

## 2.2 Древесина – полимерная композиция компонентов ароматических и углеводных веществ

Из различного растительного сырья аграрного сектора можно получать природные полимеры, но именно древесина содержит одновременно – и целлюлозу, и камеди, и крахмал и лигнин. По сути, древесина – это полимерная композиция, механическую прочность которой придают зацепления сегментов макромолекул лигнина и гемицеллюлоз как между собой, так и с целлюлозой (Рисунок 17).

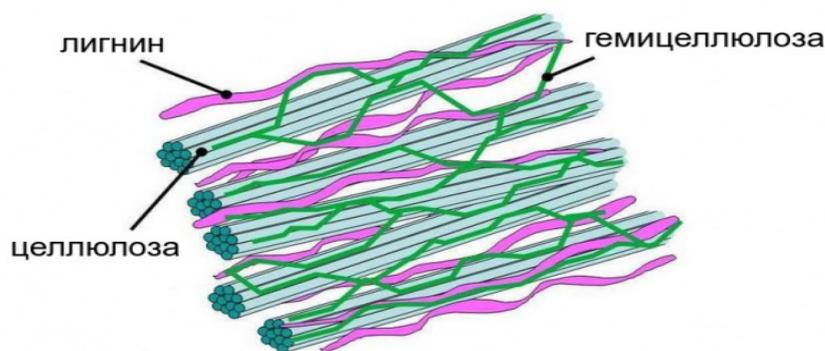


Рисунок 17 – Схема соединения компонентов древесины

Отметим, что в структуре древесины присутствует полисахаридная составляющая, представленная целлюлозной и нецеллюлозной (гемицеллюлозной) структурами [238]. Они вместе с ароматической составляющей древесины – лигнином, формируют стенки клеток древесины, придавая им механическую прочность. Во внеклеточном пространстве древесины находятся экстрактивные вещества – крахмал, камеди, терпены, смолистые вещества [144]. Количественное содержание в %, масс. компонентов древесины для различных пород по мнению ряда исследователей (В.В. Терентьев, Жозья Браун-Бланке, Б.Н. Уголев и др.) указано в Таблице 5.

Таблица 5 – Компонентный состав древесины различных пород

Компоненты древесины	Лиственные, %	Хвойные, %
Целлюлоза	41-51	44-51
Гемицеллюлоза	24,5-35,5	22-31
Лигнин	22,5-28,5	24-31
Экстрактивные	4-7,5	4-6,9

Условно исходный компонентный состав древесины представлен на Рисунке 18.

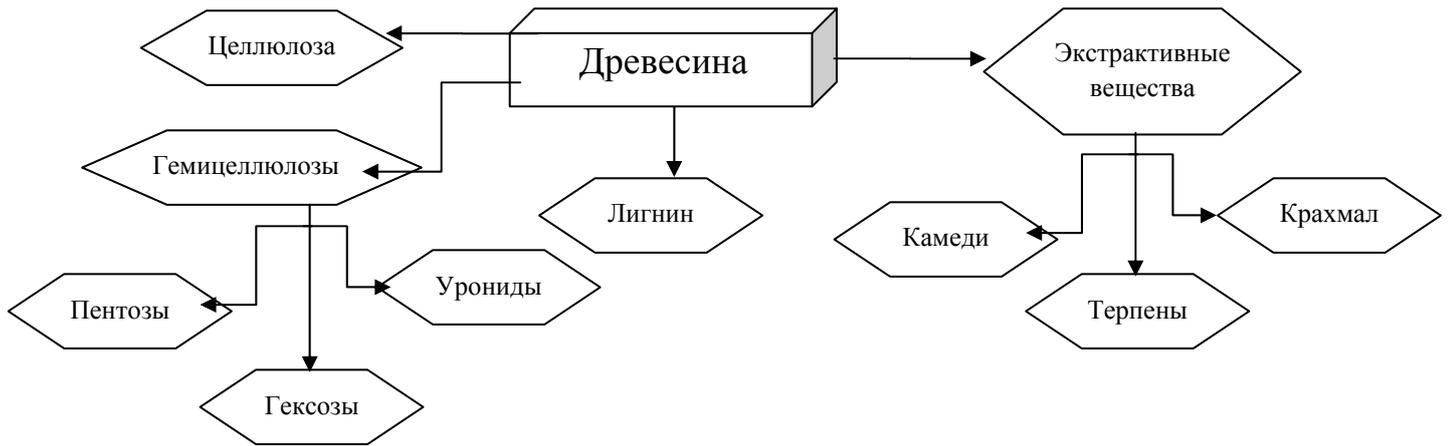


Рисунок 18 – Условный компонентный состав древесины

Видно, что в структуре древесины выделяется полисахаридная составляющая, представленная целлюлозной и нецеллюлозной (гемицеллюлозной) компонентами [238]. Они вместе с ароматической составляющей древесины – лигнином, формируют стеки клеток древесины, придавая им механическую прочность [145-147]. Во внеклеточном пространстве древесины находятся экстрактивные вещества – крахмал, камеди, терпены, последние придают древесине органо-липтические свойства (цвет, запах, вкус).

### 2.2.1 Целлюлоза – полисахаридная составляющая древесины

Известно, что целлюлоза, или клетчатка, растительный полисахарид, является самым распространенным органическим веществом на Земле. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку растительных клеток. Важно, что древесина состоит из целлюлозы примерно на 50%, а волокна хлопчатника (очищенная вата) представляет собой почти чистую целлюлозу (до 96%) – (от лат. *cellula* – клетка) [142].

Целлюлозу можно отнести к линейным негидролизуемым полисахаридам типа моногликанов (*monoglycan*), структура которой представлена остатками

глюкозы, соединенными между собой  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Целлюлоза входит в состав древесины и является целевым продуктом целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности: из нее изготавливают картон, бумагу, вискозу (Рисунок 19).

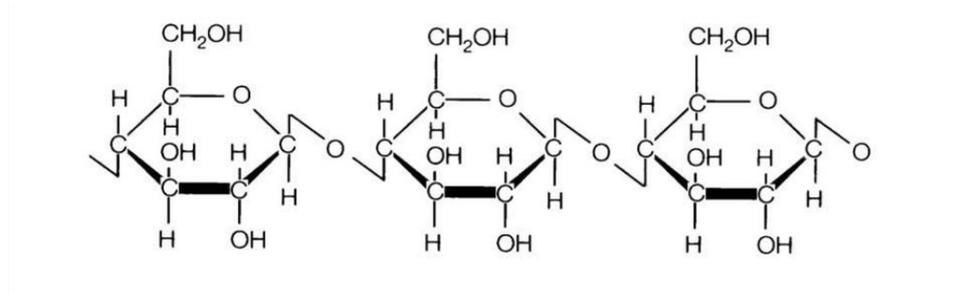


Рисунок 19 – Структурные звенья глюкозы, соединенные  $\beta$ -1,4-гликозидными связями в составе целлюлозы.

Следует отметить, что целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам, в которых гибкость макромолекул практически не проявляется. В связи с этим свойством, наблюдается:

- высокая устойчивость целлюлозы к химическим и механическим влияниям;
- низкая растворимость в воде, а также в спиртах, эфирах, ацетоне и других растворителях.

Макромолекула целлюлозы содержит только неразветвленные молекулы (нитевидные), поскольку остатки  $\beta$ -глюкозы исключают образование спиралевидной формы. В целлюлозе между молекулами нитевидной формы образуются очень прочные водородные связи. В образование этих связей участвуют свободные гидроксильные группы. Нитевидные молекулы объединяются в пучки, а пучки в волокна [148].

Особенностью целлюлозы в составе древесины является ее тесная связь с лигнином, в отличие целлюлоза хлопка. Нужно понимать, что лигнин не встречается в природе отдельно от целлюлозы и в клеточной стенке древесины связан с углеводной частью. Лигнин проникает внутрь фибрилл целлюлозы, образуя совместно с гемицеллюлозами вязкую аморфную массу. Поэтому их

разделение возможно только термохимическим путем, а именно за счет варок древесины. Этот процесс называется делигнификацией [149].

Важно, что в целлюлозе заключено около 50% углерода, содержащегося в растениях. По общей массе на Земле целлюлоза занимает первое место среди природных органических соединений.

### 2.2.2 Гемицеллюлозы – нецеллюлозная составляющая древесины

В 1891 году для обозначения углеводов, выделенных путем экстракции растительного материала разбавленными растворами щелочей, Ф. Шульце ввел термин «гемицеллюлозы» (от греч. *hemi* – «половина»). В разное время и разными исследователями для обозначения гемицеллюлоз предлагались термины: полиозы, нецеллюлозные полисахариды, легкогидролизуемые гексозаны и пентозаны, целлюлозаны, полиурониды [149, 150].

Отличительной способностью гемицеллюлоз от целлюлозы является их растворимость в водных растворах щелочей и кислот и практическая нерастворимость в нейтральных растворителях органической природы. [144, 214] (Рисунок 20).

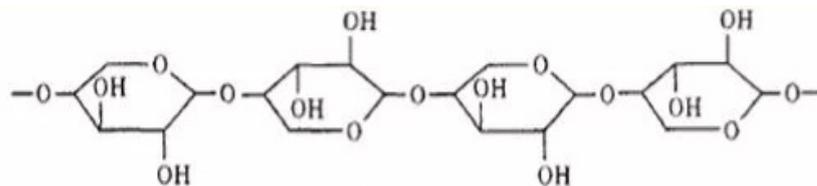


Рисунок 20 – Условное строение гемицеллюлоз

Отметим, что гемицеллюлозы можно назвать полисахаридами нецеллюлозной природы. Гемицеллюлозы и другие нецеллюлозные полисахариды, присутствующие в древесине можно разделить на пентозаны, гексозаны и уроновые кислоты (рис. 21).

Примечательно, что содержание гемицеллюлоз в древесине составляет в среднем около 15–40 %. В отличие от хвойных пород, в лиственной древесине, содержится в полтора – два раза больше гемицеллюлоз.

Следует отметить, содержание гемицеллюлоз зависит от мест произрастания древесного материала (Рисунок 21) [151].

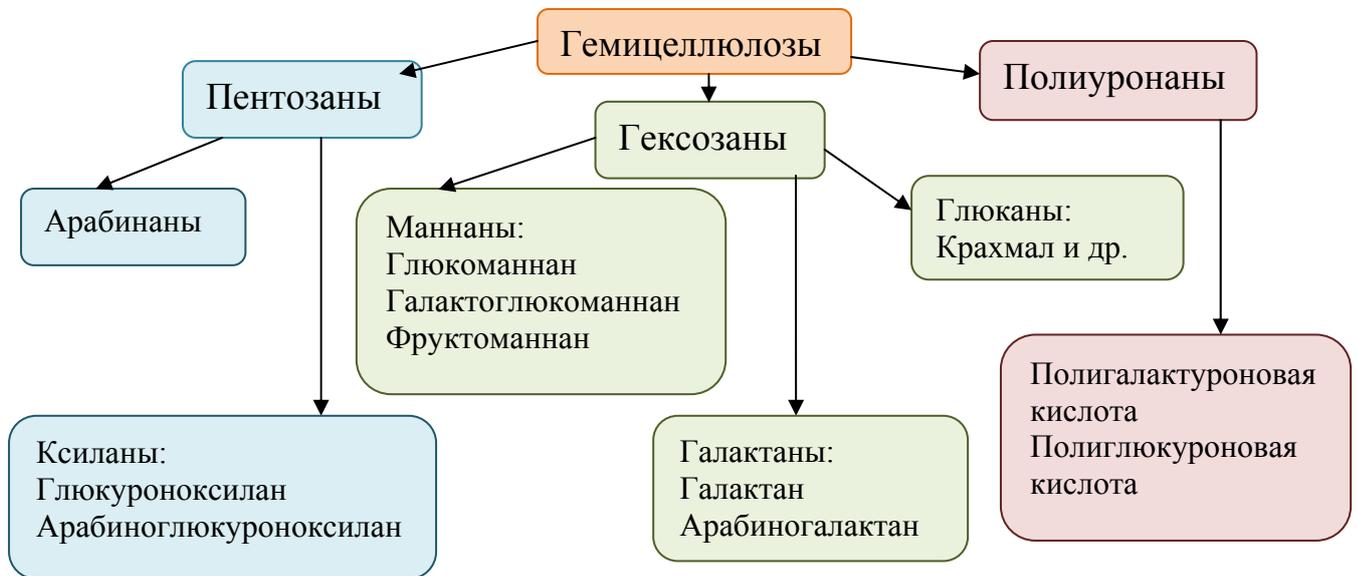


Рисунок 21 – Схема состава гемицеллюлоз

Подчеркнем, что гемицеллюлозы растворяются в растворах щелочей и гораздо легче гидролизуются минеральными кислотами, чем целлюлоза. При делигнификации способом сульфитной варки они переходят в раствор. Основной реакцией, способствующей их растворению, является гидролитическое расщепление до простых сахаров или промежуточных продуктов гидролиза (олигосахаридов) [149].

Поскольку целлюлоза и лигнин это термодинамически несовместимые субстанции, они образуют микрогетерогенные области, окруженные гелем гемицеллюлоз.

Известно, что по принципу термодинамической совместимости компонентов (по Ю.С. Липатову) добавление третьего компонента в композицию двух несовместимых между собой компонентов, последние становятся совместимыми [152]. Таким образом, третьим компонентом, по отношению к составляющим древесины являются гемицеллюлозы по отношению к целлюлозе и лигнину (Рисунок 22).

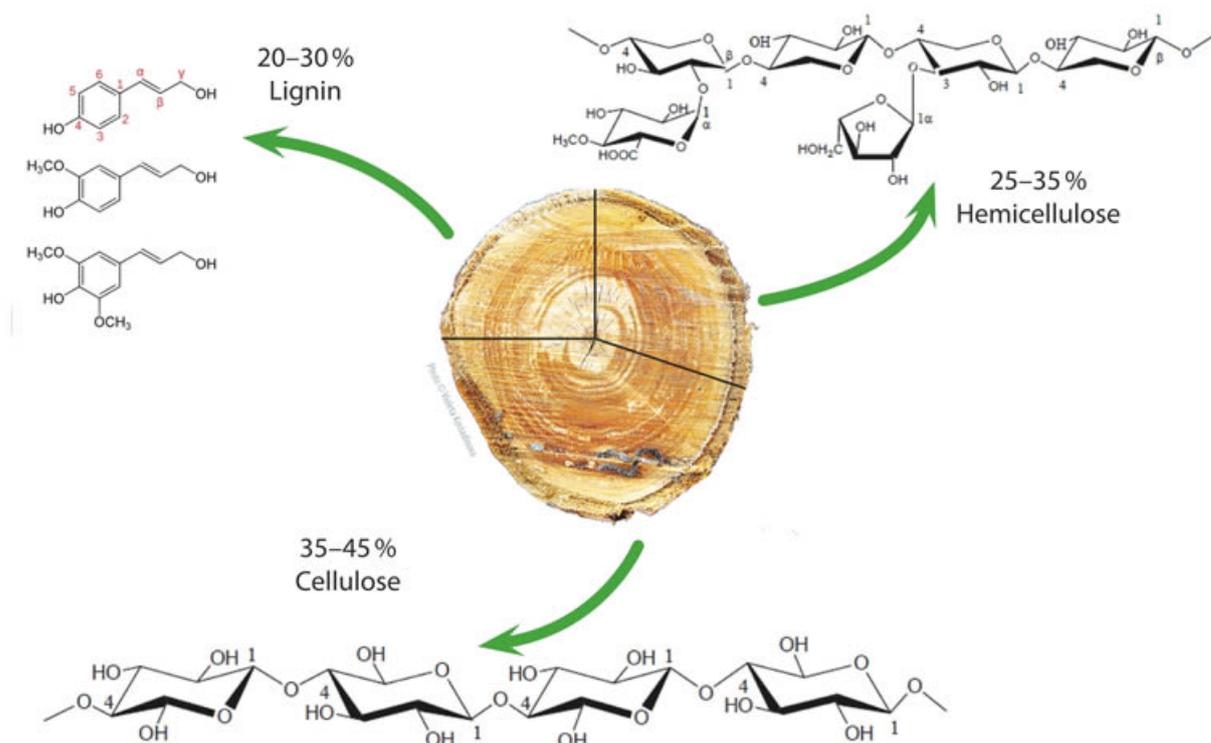


Рисунок 22 – Структурные формулы  
и процентный состав компонентов древесины

Считаем, что кроме тесной механической связи между лигнином и гемицеллюлозами существуют три основных типаковалентных связей лигнина с гемицеллюлозами (нецеллюлозными полисахаридами):

1. Сложноэфирная связь между пропановыми цепочками мономерного звена лигнина с углеводной частью макромолекулы лигнина, а именно со звеньями *D*-галактуроновой кислоты в полиуронидах (пектиновых веществах) и *D*-глюкуроновой кислоты в ксиланах. Такая связь образуется как результат нуклеофильного присоединения карбоксильных групп к промежуточным хинонметидным структурам, что характерно для древесины лиственных пород, богатых глюкуроноксиланами. Сложноэфирные связи гидролизуются в кислой и щелочной средах.

2. Простая эфирная связь (бензилэфирная связь) между звеньями моносахаридов в главных цепях: *D*-ксилозы в ксиланах и *D*-маннозы в маннанах; в пектиновых веществах *L*-арабинофуранозы арабиноглюкуроноксиланов и

арабинанов, *D*-галактопиранозы галактоглоукоманнанов и галактанов. Простая эфирная связь расщепляется только в фенольных единицах при повышенной температуре и в щелочной среде.

3. Фенилгликозидная связь с редуцирующими концевыми звеньями в макромолекулах нецеллюлозных полисахаридов (гемицеллюлоз). Механизм таких связей пока не установлен.

Интересно, что кроме трех основных типов лигнин-углеводных связей возможно существование других связей между лигнином и гемицеллюлозами, различных по устойчивости: простых эфирных и углерод-углеродных.

Заметим, что в составе лигнин-гемицеллюлозной матрицы присутствуют три вида взаимосвязанных сетчатых структур: самого лигнина; сетки ковалентных связей лигнина с гемицеллюлозами и сетки, структура которой получена за счет водородной связи между и сил физического взаимодействия лигнина и гемицеллюлоз.

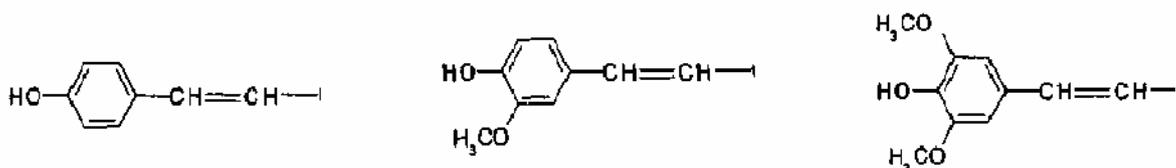
### 2.2.3 Лигнин – ароматическая составляющая древесины

В 1857 году немецкий ученый Ф. Шульце предложил назвать неуглеводную часть древесины лигнином (*lignum* – от «дерево» (лат.)). Долгое время лигнин не находил квалифицированного применения в силу своей сложной структуры, изменяющейся в зависимости от вида древесины и способа выделения [149,153].

Подчеркнем, что этот продукт имеет высокий потенциал для получения из него практически полезных органических соединений. С современных позиций лигнин рассматривают как редокс-полимер, построенный из арилпропановых структурных единиц, не имеющий определенной первичной структуры. Полимер образуется путем окислительного сочетания так называемых монолигнолов, к которым в первую очередь относятся три гидроксикоричных спирта: *p*-кумаровый, кониферилловый и синапиловый [149].

Важно понимать, что макромолекула лигнина – это симбиоз ароматической и углеводной составляющих, соединенных различными связями и ее можно представить как продукт полимеризации *n*-гидроксикоричные спирты – *n*-

кумаровый (I), кониферилловый (II) и синаповый (III), которые являются первичными структурными звеньями лигнина.



*p*-кумаровый спирт (I), кониферилловый спирт (II) синаповый спирт (III)

Ароматическая часть лигнина может иметь условный вид (Рисунок 23).

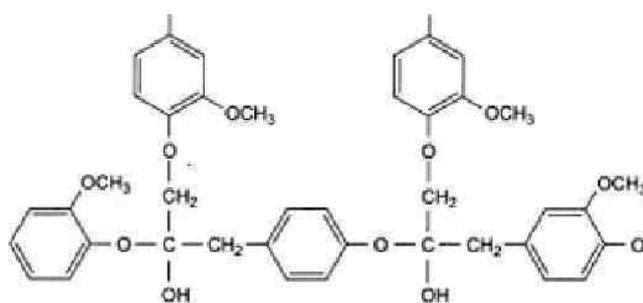


Рисунок 23 – Ароматическая часть лигнина

Образование макромолекул лигнина в растении (лигнификация) представляет собой систему сложных биологических, биохимических и химических процессов.

Так, в целом, согласно К. Фрейденбергу [154], формула лигнина, которая учитывает наличие и ароматической и углеводной составляющих, имеет вид (Рисунок 24). При сульфировании в процессе делигнификации сульфогруппа  $\text{HSO}_3^-$  занимает  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ -положение в пропановой цепочке ФПЕ лигнина. Извлечение лигнина представляет большие трудности, так как он не растворяется в большинстве обычных растворителей и его выделение из растительного материала требует часто довольно жестких условий, приводящих к частичной деполимеризации и химической модификации исходного полимера.

Большой интерес вызывает превращение лигнина в жидкое топливо с использованием термохимических и биологических методов, включая пиролиз, гидротермальное сжижение и ферментативное разложение [149, 155].

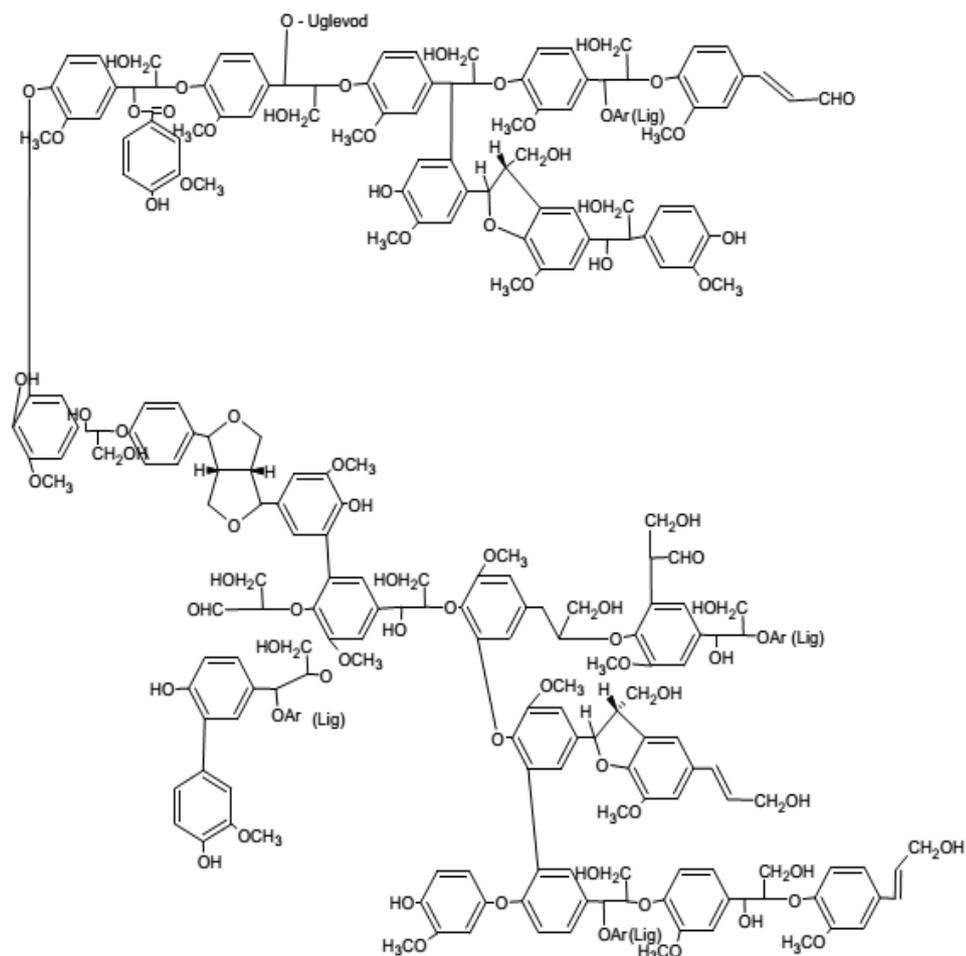


Рисунок 24 – Формула макромолекулы лигнина по К.Фрейденбергу

Среди этих процессов в настоящее время наиболее исследованным является метод гидротермального сжижения, он является многообещающим способом разложения лигнина в биомасло, которое может быть в дальнейшем переработано в жидкое транспортное топливо. Независимо от используемого процесса выделения лигнин претерпевает значительные структурные изменения, что влияет на его дальнейшую реакционную способность и свойства. В промышленных масштабах он остается в качестве побочного продукта при производстве биоэтанола и бумаги. В целлюлозно-бумажной промышленности лигнин получается в результате делигнификации, в основном, в результате сульфатной или сульфитной варки [149].

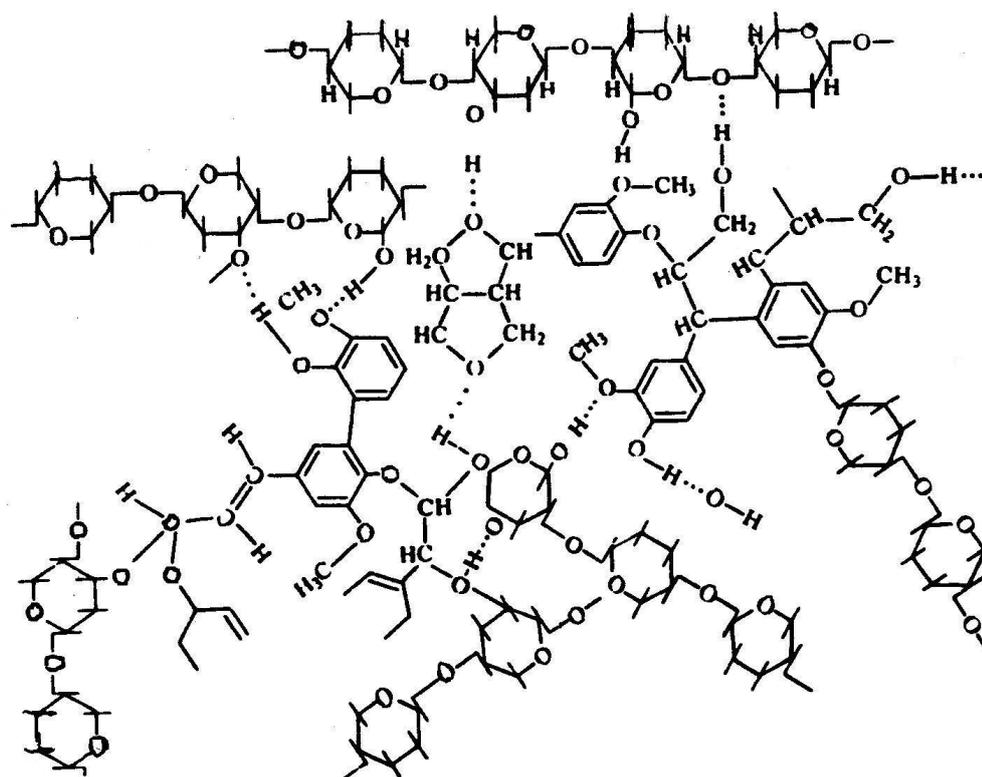


Рисунок 25 – Структура лигноуглеводной матрицы

В составе лигноуглеводной матрицы лигнина показан способ соединения ароматической и углеводной частей. Углеводная часть макромолекулы лигнина – это гемицеллюлозы. В химическом отношении аналогами указанных составляющих можно считать: для лигнина фенол, ванилин, гваякол; аналоги целлюлозы – глюкоза; аналоги гемицеллюлоз – арабиноза и ксилоза (пентозы), галактоза и манноза (гексозы) что отражено схемой строения лигноуглеводной матрицы (Рисунок 25).

Важным является, что строение лигноуглеводной матрицы обусловлено наличием водородных, углерод-углеродных, эфирных химических связей ароматической и углеводной составляющих. Внешне лигнин имеет светло-кремовую окраску или не имеет цвета, но при кислотной обработке его окраска меняется на темно-коричневую [156]. Интересно, что у лигнина есть также специфические свойства, которые наблюдаются в виде окисления, реакции с хлором и хлорсодержащими реагентами, растворяется в водных растворах серной кислоты и ее солей.

#### 2.2.4 Экстрактивные вещества

Целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин находятся в стенках клеток древесины, а во внеклеточном пространстве содержится вещества, к которым относятся смолы, терпены, фенолы, смоляные и жирные кислоты, крахмал, алифатические и ароматические углеводороды, кислоты, эфирные масла, жиры, стеринны и т. д. – экстрактивные вещества. Очевидно, что они могут быть извлечены (экстрагированы) водой и различными растворителями, например, эфиром, спиртом, бензолом, ацетоном и т. п. [157].

Отметим, что экстрактивные вещества находятся во всех видах древесины и составляют в среднем от 3 до 5–7 % от ее состава, но наблюдаются минимальные и довольно значительные значения концентраций. Кроме различия концентраций может различаться и состав экстрактивных веществ в зависимости от породы древесины, а также в составе одного и того же дерева. Например, в заболони содержание крахмала, жиров, а также сахара больше, чем в других частях дерева, а вещества фенольного типа больше содержатся в ядровой древесине. Важно понимать, что на состав экстрактивных веществ и количество питательных веществ оказывает значительное влияние климатические условия и место произрастания, а также время года.

Важно, что, состав экстрактивных веществ древесины, в целом, может быть представлен:

- крахмалом;
- дубильными веществами;
- камедями;
- терпенами;
- смолистыми веществами.

Следует отметить, что разнообразие состава экстрактивных веществ требует различных веществ и способов для их экстракции, которые могут представлять сложные технологические процессы, поэтому при проведении аналитического исследования древесины разделяют экстрактивные вещества, которые могут быть растворимы в воде и в различных органических растворителях (эфире, спирте и т.

д.). При необходимости более детального исследования экстрактивных веществ проводят специальное изучение. Для определения некоторых компонентов древесины, например, лигнина, может быть проведена предварительная операция в виде экстракции.

В зависимости от типа растворителя можно объединить вещества в группы, например, экстрагируются органическими растворителями:

- жиры,
- смоляные и жирные кислоты,
- эфиры этих кислот,
- смолы,
- фитостерины,
- воски и т. п.

Например, для экстракции применяется этиловый эфир (безводный эфир, свободный от перекисей) с помощью которого могут быть удалены смолы, фитостерины, жиры, жирные и смоляные кислоты и воски [160]. Следует отметить, что петролейный эфир в меньшей степени обладает растворяющей способностью, особенно для омыляемых веществ, чем этиловый эфир.

Добавим, что для экстракции применяют также спирт и бензол, чаще спирто-бензольную смесь (1:1 или 1:2 по объему). Спирто-бензольная смесь кроме компонентов, которые могут быть извлечены эфиром, удаляет таниды, красящие вещества, так называемые древесные камеди и некоторые водорастворимые компоненты. Данная смесь превосходит все остальные растворители, поскольку за исключением некоторых таннидов удаляет практически все экстрактивные вещества. Но даже она не способна извлечь экстрактивные вещества полностью.

Считаем, что по способности извлекать экстрактивные вещества распределить органические растворители можно следующим образом: спирто-бензольная смесь, этанол, метанол, ацетон, дихлорэтан, бензол, этиловый эфир, петролейный эфир.

### 2.2.5 Смолистые вещества экстрактивной части древесины

Группу веществ называют «смолами»- гидрофобными веществами, которые могут быть растворимы в нейтральных органических растворителях [158, 159].

Объединенные в группу вещества, называемые смолами, содержатся в различных породах древесины в большем и меньшем количестве – в хвойных до 25% смол, а в лиственных менее 1%, хотя в некоторых лиственных породах (липа американская) количество смол может достигать 13%.

Отметим, что в лиственной древесине, как и в хвойной, смола находится в лучевых паренхимных клетках, но в хвойной основная часть смол (живица) находится в смоляных ходах. Также для всех видов древесины в заболони содержится меньше смол, чем в ядре.

Интересно, что смолистые вещества, находящиеся в смоляных ходах хвойных пород древесины, в виде живицы вытекают при ранениях хвойных деревьев. Живица – прозрачная смолистая жидкость с приятным сосновым запахом, которую можно извлечь путем экстракции органическими растворителями или щелочами [161]. В состав живицы входят: терпеновые углеводороды, нейтральные вещества и смоляные кислоты.

При проведении экстракции живица загустевает, мутнеет, поскольку смоляные кислоты кристаллизуются из-за испарения скипидара. Экстракцией водой из живицы можно выделить водорастворимые таниды, удалить сор в виде веществ, которые загрязняют смолистыми вещества. На канифольно-терпентинном производстве производится переработка живицы на канифоль и скипидар.

Следует отметить, состав смолистых веществ отличается от состава живицы в древесине срубленных деревьев, особенно в пнях, которые остались после рубки деревьев. Смолистые вещества содержат жирные кислоты и продукты окисления смоляных кислот (окисленные смоляные кислоты) и терпеновых углеводородов (терпеновые спирты) [162].

Добавим, что процесс экстракции смолистых веществ из осмола кроме органических растворителей (бензина) может производиться раствором едкого натра, при котором происходит омыление щелочью и смоляные вещества переходят в щелок. Щелок представляет собой канифольные мыла, которые в дальнейшем процессе NaCl высаливаются из раствора.

Подчеркнем, что наряду с неоспоримыми преимуществами данного способа экстракции такими, как пожаробезопасность, успешными промышленными испытаниями в заводских условиях, существует большой недостаток в виде того, что на выходе получается продукт низкого качества.

Отметим, что экстракция смолистых веществ с последующим омылением едким натром также производится при получении целлюлозы. Сульфатное мыло, которое получается при делигнификации сульфатным способом далее подвергается переработке в цехах талловых продуктов целлюлозно-бумажных комбинатах. Важно, что талловые масла также нашли применение в нефтепромысловой химии, например, в качестве смазочных добавок.

### **2.2.6 Дубильные вещества – соединения фенольного ряда экстрактивной части древесины**

Интересным является то, что содержание дубильных веществ в разных породах древесины и различные ее части отличается по концентрациям. Так, если в дубе дубильных веществ (таннидов) содержится 4–6 %, то в коре дуба содержание этих веществ увеличивается до 8–14 %, как и в коре ивы, а в коре лиственницы содержание таннидов составляет 8–16 %.

Известно, что таннидностью или доброкачественностью является содержание таннидов, выраженное в процентах от массы сухого экстракта.

Отметим, что таннидность экстрактов, полученных при экстрагировании дубового и лиственничного материала составляет 62–72 %, в то время как елового материала и ивового – 51–62 % [164-167].

Важно, что в сухом веществе содержание танинов может достигать 70–82 %, причем содержание дубильных веществ в сульфитированных формах значительно выше (Таблица 6).

Таблица 6 – Содержание дубильных экстрактов различных пород

Природный источник	Концентрация дубящих веществ, %	Концентрация недубящих веществ, %
Валонеи	69	21
Квебрахо сульфитированный	71	7
Сумаха (барбарис)	60	29
Еловая древесина	55	34
Мангровая древесина	61	15
Дубовая древесина	60	21
Каштановая древесина	72	18
Квебрахо несульфитированный	66	4,5
Мимоза	63	16

Подчеркнем, что основой гидролизуемых танинов наряду со сложными эфирами кислот (галловая, дигалловая и тригалловая) является глюкоза, представленная циклической таутомерной формой (Рисунок 26).

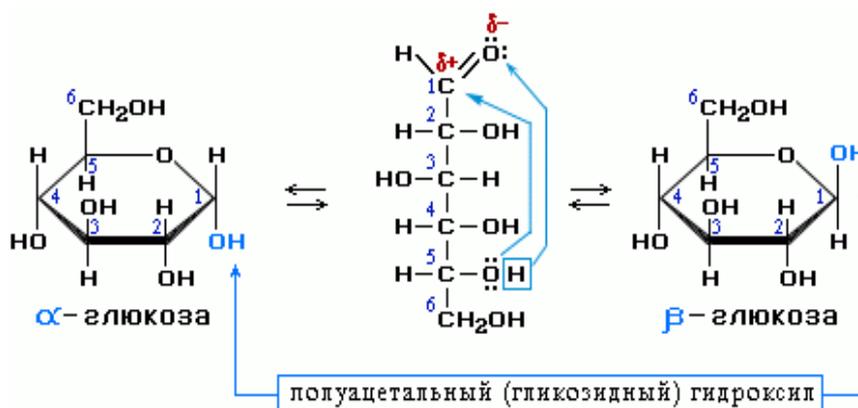


Рисунок 26 – Таутомерные формы глюкозы

Важно отметить, что танины по сути представляют собой анионные поверхностно-активные вещества, которые в щелочной среде проявляют ингибирующие свойства поскольку связывают воду, адсорбируя ОН-группы.

Особая роль в нефтедобыче принадлежит таннидам, обладающим дубящими (ингибирующими) свойствами по отношению к процессам спонтанной гидратации глинистых горных пород. Применение в нефтепромысловой химии таннидсодержащих химических реагентов снижает риски осложнений, т.к. способны к превинтильному воздействию на потенциально опасные горные пород.

Интересно, что до 30-х годов XX века в этом качестве использовались сульфитированные формы дубильных экстрактов южноамериканских древесных растений (квебрахо, сумах и др.), ингибирующей способностью которых основана на наличие в их составе таннидов – соединения фенольного ряда с повышенным содержанием ОН – групп (пирокатехинаты, пирогаллолы), таннидность которых достигает 60–70 % (Рисунок 27).

Подчеркиваем, что экономически оправданным, по сравнению с импортными дубильными экстрактами, стало применение отечественного побочного продукта химической переработки древесины – лигносульфоната (по наличию дубящих свойств и показателю таннидности 37–42 %) (Рисунок 28).

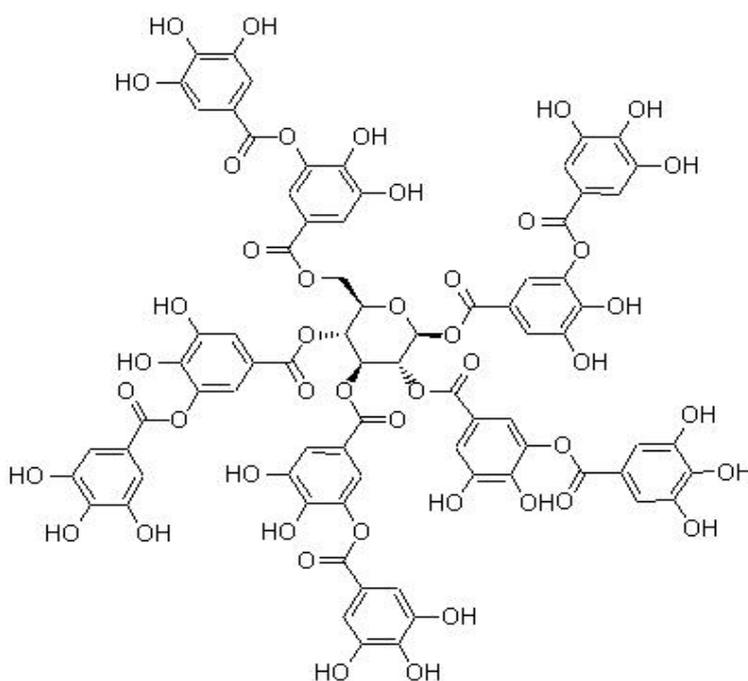


Рисунок 27 – Структурная формула таннида

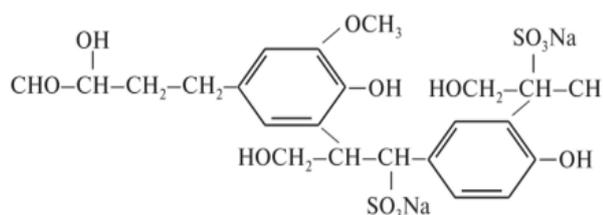


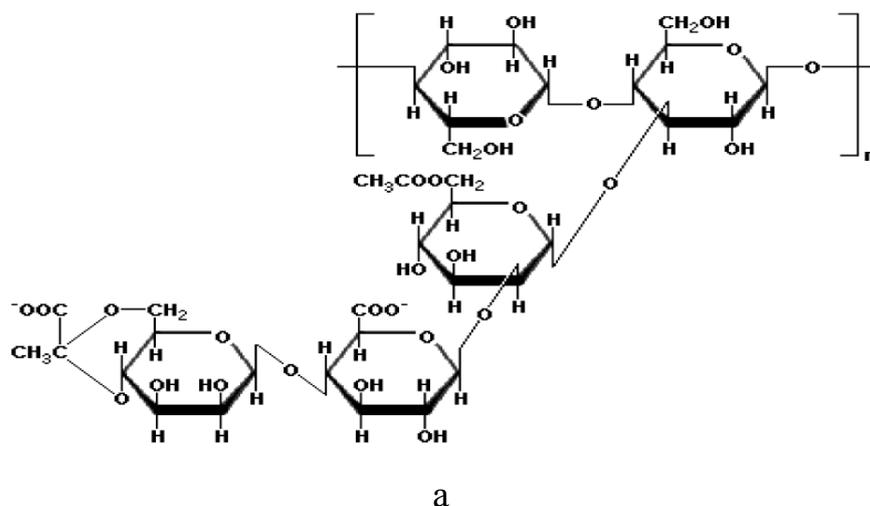
Рисунок 28 – Фрагмент структурной формулы макромолекулы лигносульфоната

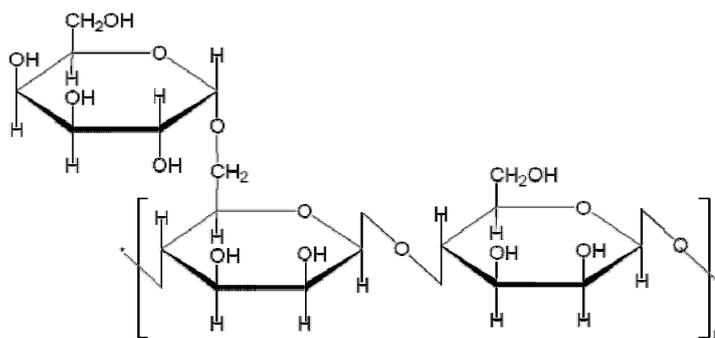
### 2.2.7 Камеди – полисахариды экстрактивной части древесины

Камеди, гумми (от греч. κομμίδιον, κόμμι) – высокомолекулярный углевод, главный компонент экссудатов (флоэнного сока, выпотов), выделяемых растениями при повреждениях коры или заболеваниях.

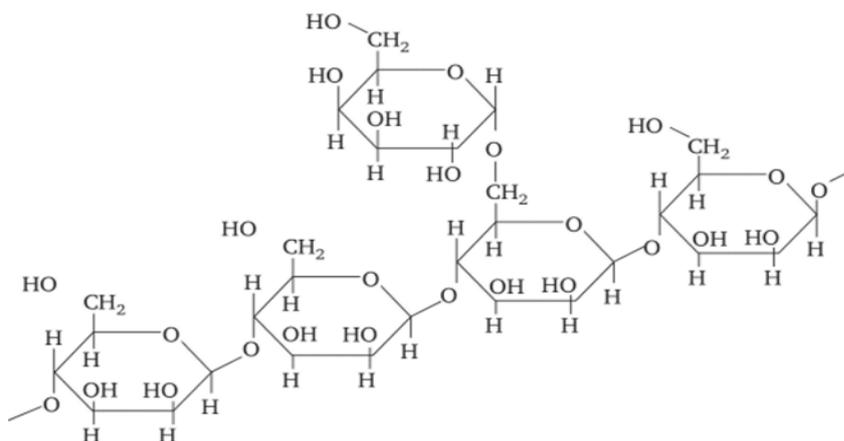
Считаем важным, что главная цепь, основной скелет макромолекул растительных камедей (гуаровой, рожкового дерева, тары), а также ферментативного происхождения (ксантановой или геллановой камедей) составляют галактоманнаны, по структуре аналогична целлюлозе.

В боковой цепи макромолекул находятся арабиноза в фурановой форме, ксилоза в пирановой форме, уроновые кислоты, остатки молекул глюкозы, маннозы, глюкуроновой кислоты, пируватные и ацетильные группы. Боковые цепи стабилизируют общую структуру камедей с помощью водородных связей (Рисунок 29).

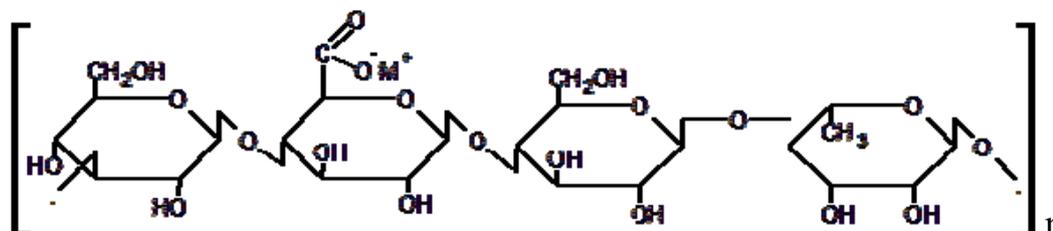




б



в



г

Рисунок 29 – Структурные формулы камедей – ксантановой (а), гуаровой (б), рожкового дерева (в), геллановой камеди (г)

Важно отметить, что камеди по происхождению различаются на растительные и получаемые в результате ферментативной переработки культуральной жидкости, состоящей из полисахаридов (целлюлозы, крахмала). При механическом повреждении тканей древесины, на ее поверхности образуются камеди в виде высоковязкой смолы. При взаимодействии с водой камеди набухают, образуя густые гели или высоковязкие растворы [160].

## 2.2.8 Крахмал – резервный полисахарид экстрактивной части древесины

Примечательно, что кроме целлюлозы в древесине присутствуют полисахариды, цепи которых построены из остатков *D*-глюкозы или глюканов (гексозанов). К ним относится крахмал (гомоклюкан). В деревьях крахмал синтезируется из *D*-глюкозы и находится в виде зерен в клетках флоэмы, заболони, листьях, семенах, но не его не обнаружено в ядровой древесине. Интересно, что концентрация крахмала изменяется в зависимости от времени года и может достигать максимальных значений до 2–5 % (осенью), что особенно характерно для лиственных пород деревьев [168]. В результате того, что зимой крахмал превращается в глюкозу, его содержание в это время года отсутствует в древесине. Второй максимум содержания крахмала, после осеннего, наблюдается ранней весной, но поздней весной он расщепляется и в виде глюкозы передвигается в листья, в которых может принимать участие в процессах фотосинтеза [169]. Далее глюкоза (сахара), получаемая в результате фотосинтеза передвигается по сердцевинным лучам, а также по лубу и оказывается в древесине, в которой снова происходит образование крахмала (Рисунок 30).

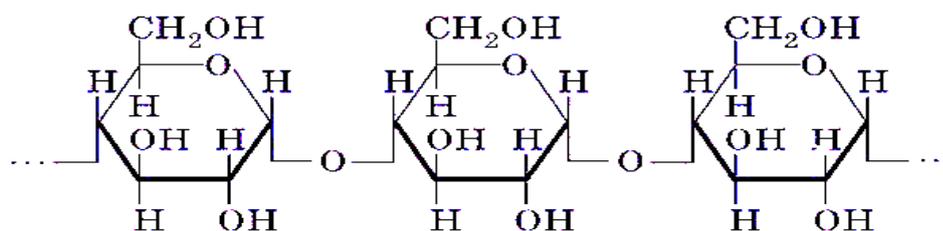


Рисунок 30 – Структурная формула крахмала

Как известно, крахмал – это смесь полисахаридов амилозы (линейных) и амилопектина (сильноветвленных), в массовых соотношениях 15–25 % для амилозы и 75–85 % для амилопектина, макромолекулы которых состоят из остатков  $\alpha$ -*D*-глюкопиранозы, соединенных гликозидными связями 1→4. Качественная реакция с иодом дает интенсивно синее окрашивание для амилозы и красно-фиолетовое для амилопектина (Рисунок 31).

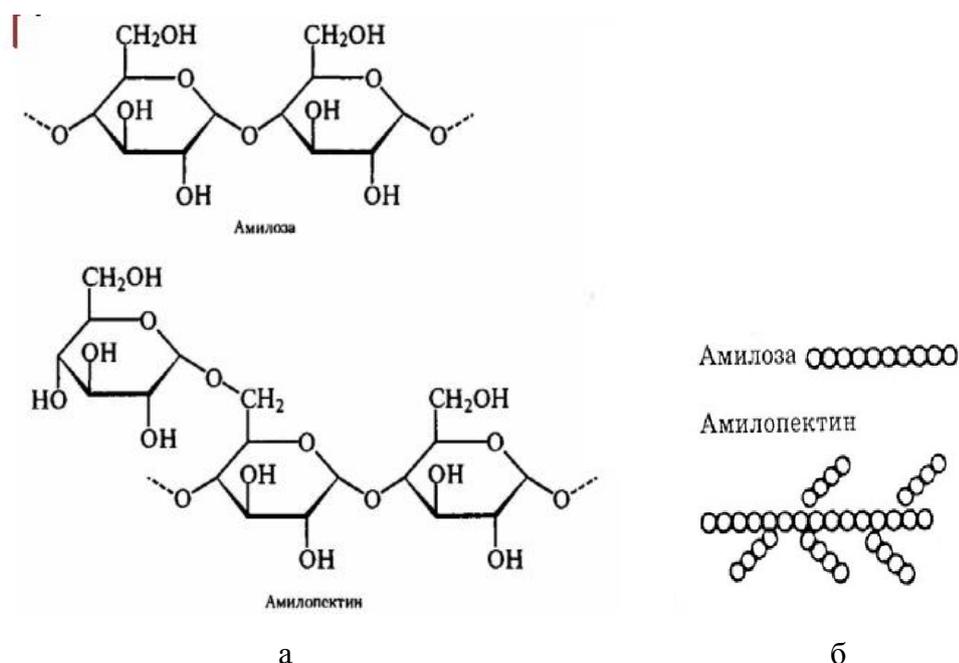


Рисунок 31 – Структуры (а) и формы (б) фракций крахмала

Примечательно, что другим гомоклюканом древесины является каллоза. Это линейный полисахарид, макромолекула которого построена из звеньев  $\beta$ -D-глюкопиранозы [149], соединенных гликозидными связями 1→3. Каллоза образует фибриллярные структуры, из коры сосны каллоза выделена в количестве 2–2,5 % (Рисунок 32).

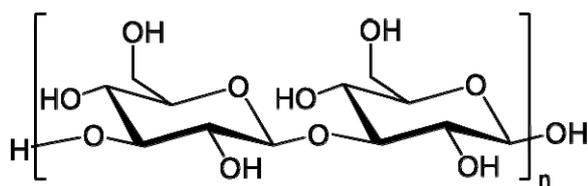


Рисунок 32 – Структурная формула каллозы

Интересны также и смешанные глюканы древесины, имеющие разветвленную структуру – ксилоглюканы, где остатки  $\beta$ -D-глюкопиранозы соединены  $\beta$ -гликозидными связями 1→4. Ксилоглюканы выполняют функцию связывания микрофибрилл целлюлозы с гемицеллюлозами лигноуглеводной матрицы, участвуя в формировании клеточной структуры стенки древесного растения.

Крахмал как компонент древесины, например, яблоневого может быть извлечен экстракцией горячим этиловым спиртом с предварительной обработкой древесины 85%-ным спиртом, содержащим 1%  $\text{HNO}_3$ . Также крахмальный экстракт может быть выделен в процессе варки с использованием фермента слюны, при этом крахмал составляет около 39% экстракта, остальное – 15% золы, 10% сырого протеина, 23% уронового ангидрида и 12% пентозанов.

В состав заболони входит крахмал, что подтверждается реакцией с йодом, происходит синее окрашивание, но известно, что некоторые составляющие гемицеллюлоз заболони тоже могут дать такую же реакцию с йодом, поэтому наличие крахмала можно определить с помощью микроскопа [170].

Отметим, что крахмальные зерна древесины похожи на зерна крахмала, находящиеся в хлебных злаках и картофельных клубнях, и их можно «отмыть» из измельченной древесины с помощью холодной воды. Древесные крахмалы подверженные гидролизу дают в основном глюкозу, но могут содержать и незначительное количество групп уроновой кислоты. Продукт древесины, который получен экстракцией водой с температурой 60 °С и далее водой с температурой 100 °С, можно считать промежуточным продуктом между гемицеллюлозой и «истинным» крахмалом [171, 172].

### 2.2.9 Терпены – углеводороды экстрактивной части древесины

Терпены – основной компонент смол и бальзамов, так, скипидар (эфирное терпентинное масло) получают из живицы (бальзама *терпентина*). Название «терпены» происходит от лат. *oleum terebinthinae* — скипидар. В больших количествах терпены содержатся в хвойных растениях, во многих эфирных маслах. Название «терпены» происходит от лат. *oleum terebinthinae* – скипидар. Терпентинное масло (скипидар) получается перегонкой бальзамов либо древесины хвойных деревьев.

Терпены – класс углеводородов — продуктов биосинтеза общей формулы  $(C_5H_8)_n$ , с углеродным скелетом, формально являющемся производным изопрена  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ .

Терпены, как класс природных углеводородов, содержатся в растениях и животных. Биологическое образование терпенов происходит, когда две молекулы уксусной кислоты ( $CH_3COOH$ ) объединяются с образованием мевалоновой кислоты ( $C_6H_{12}O_4$ ), которая затем превращается в изопентенилпирофосфат. Он содержит изопреновый скелет с пятью атомами углерода, дальнейшее превращение которого дает истинные терпены [173].

Именно терпены придают древесине органо-липтические свойства: цвет, запах, вкус.

Изопреноиды – достаточно большая группа природных химических соединений, образующихся в живых клетках из мевалоновой кислоты, углеродный скелет которых построен как бы из повторяющихся звеньев изопрена. Химическая структура составлена из разного числа пятиуглеродных частиц со скелетом изопрена. К изопреноидам относятся: терпеноиды, стероиды, каротиноиды, ряд витаминов, каучук и др. [174].

Интересно, что изопреноиды встречаются в эфирных маслах, а также в живицах и латексах различных кустарников и деревьев. Эти соединения влияют на рост растений и являются причиной появления желтых, красных и оранжевых пигментов.

Таким образом, в работе рассмотрены не только отдельные компоненты, формирующие полимерную структуру древесины, их взаиморасположение в составе органической и неорганической частей. Описаны как ароматическая и углеводные части, как структурные компоненты, так и резервные полисахариды в составе экстрактивных веществ органической части древесины, что и обосновывает понятие древесины как полимерной композиции.

### 2.3 Виды и способы делигнификации древесины

Известно, что самым распространенным полимером на Земле является целлюлоза, вторым – лигнин, но отдельно от целлюлозы он в природе не встречается. Отделение лигнина от целлюлозы происходит способом делигнификации.

Сущность процесса подразумевает проведение технологического процесса отделения целлюлозы от гемицеллюлоз и лигнина. Для выделения целлюлозы из твердого древесного сырья требуются экологически и технологически сложные процессы делигнификации древесины (Рисунок 33) [184].

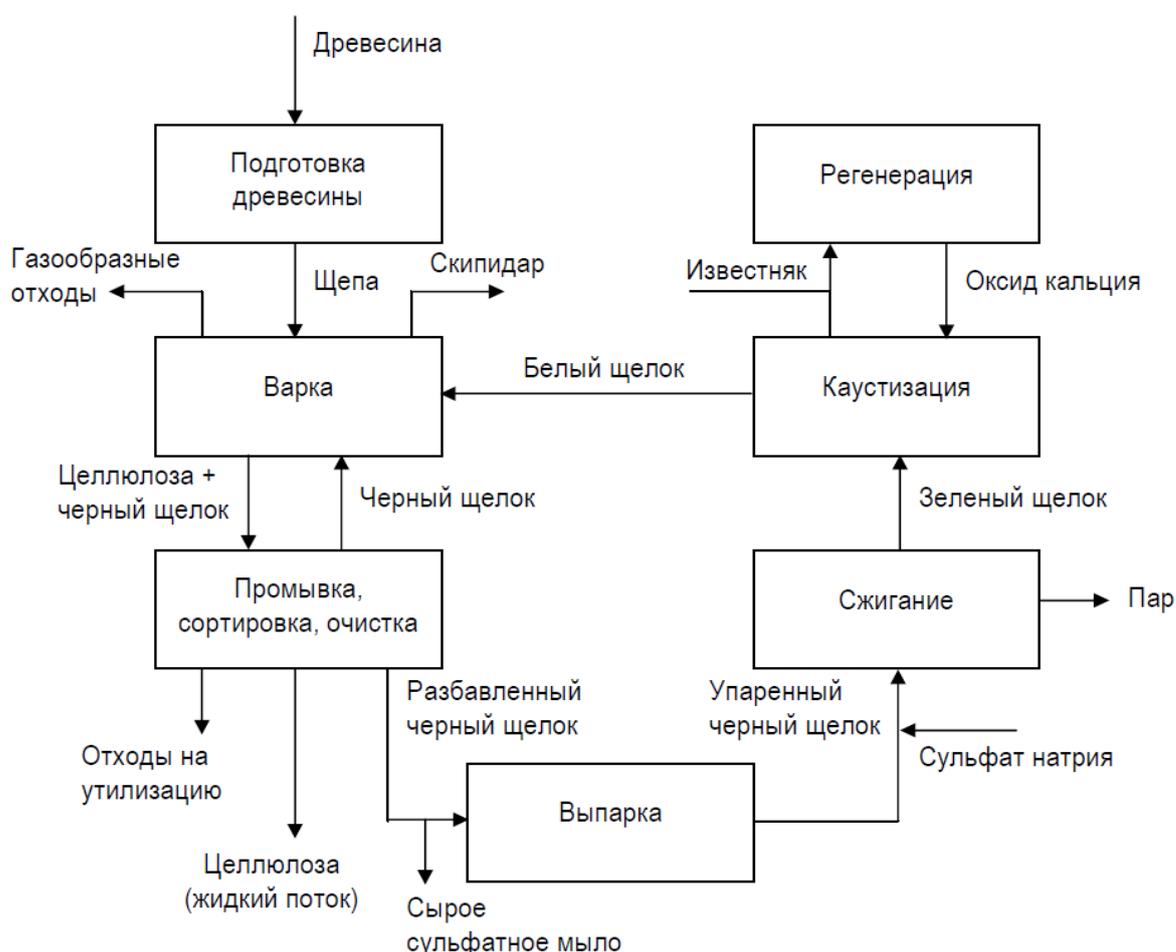


Рисунок 33 – Технологическая схема получения целлюлозы из древесины

В первую очередь древесный материал направляется на переработку и фракционирование до технологической щепы, после чего подвергается делигнификации (варке). Процесс делигнификации может проходить

непрерывным или периодическим способами, что осуществляется, например, при сульфатной способе варки. Сначала технологическую щепу помещают в варочный раствор, а именно в белый щелок, поскольку он состоит из активной щелочи.

Далее происходит нагревание раствора посредством того, что подаваемый щелок проходит через паровой нагреватель, причем при возникающем при этом подъеме температуры проводят скипидарную сдувку, с помощью которой происходит удаление паров скипидара, а также водяных паров и летучих органических продуктов, направляя их на специальный аппарат для получения скипидара. Когда температура повышается до 150–170 °С, то делают остановку в процессе на некоторое время, от получаса до трех часов, в зависимости от того какой вид целлюлозы требуется получить [185]. Полученный в результате сульфатной варки продукт, состоящий из целлюлозной массы и щелока, отправляется на отделение целлюлозы от черного щелока. Сваренная и промытая целлюлоза может быть использована для производства разнообразных видов бумаги и картона, как в небеленом виде, так и после отбелки.

Примечательно, что отделенный в процессе варки от целлюлозной массы черный щелок имеет концентрацию порядка 12–18 % и отправляется на регенерацию химикатов, которые представляют собой – выпаривание, сжигание и каустизацию щелоков, выпаривание до концентрации 60–80 % [186]. Тепло, которое образуется при сжигании черного щелока, может отправляться на получение пара и электроэнергии. Зеленый щелок (раствор зеленого цвета) образующийся путем растворения неорганического плава, который получается после сжигания в регенерационной печи черного щелока. Образующийся в результате сжигания щелоков плавы растворяют в слабом растворе белого щелока, зеленый щелок подвергается каустизации, а полученный при этом белый щелок, содержащий NaOH и Na<sub>2</sub>S, поступает обратно в процесс варки. Поскольку белый щелок используется повторно в процессе варки, то соотношение между щелоками в процессе каустизации обычно составляет 1,03–1,25 зеленого щелока по отношению к белому щелоку [189]. Зеленый щелок характеризуется

содержанием взвешенных частиц, количество которых после растворения плава изменяется в достаточно больших интервалах, от 600 до 2000 мг/л. Химический состав шлама зависит от того, насколько замкнут на предприятии цикл водопользования, от особенностей процессов делигнификации, вида используемого древесного сырья и химикатов [190–193].

Отметим, что представленный сульфатный способ является самым распространенным и представляет собой сложный технологический процесс, связанный с замкнутой системой регенерации химикатов и имеет свои недостатки и преимущества перед сульфитным способом производства целлюлозы [187].

Преимуществом сульфатного способа делигнификации является экономически более выгодным, поскольку могут быть использованы дешевые химикаты  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{CaCO}_3$  для пополнения использованных химикатов; получение пара и электроэнергии за счет сжигания щелока; возможность использования низкокачественного древесного материала; получение целлюлозного продукта с высокой прочностью по сравнению с продуктами, полученных другими способами варок.

К недостаткам сульфатного способа можно отнести невысокий выход целлюлозного продукта, порядка 45–55 %, в то время как при сульфитном способе варки наблюдается выход целлюлозы примерно 75–90 % при равной степени делигнификации.

Заметим, что серьезный вопрос связан с экологической составляющей процесса, поскольку сульфатный способ сопровождается образованием дурнопахнущих газов, загрязняющих атмосферу. Также получается целлюлоза более темного цвета, что требует дополнительных затрат, связанных с ее отбеливанием [188–192].

Подчеркнем, что существуют традиционные (промышленные) и нетрадиционные способы делигнификации, к которым относятся: щелочные восстановители, органосольвентные, биотехнологические и гидротропные [175]. Отметим, что более перспективным является объединение

двух процессов—органосольвентного и окислительного – в этом случае процесс делигнификации осуществляется органическими надкислотами.

При водно-спиртовых варках в качестве растворителей применяют водные растворы метилового или этилового спиртов. Особенности водно-спиртовых варкок делают их малопригодными для производства целлюлозы, в особенности из хвойных пород древесины.

Интересно, что щелочные водно-спиртовые варки – использование щелочи при водно-спиртовых варках позволяет получать высококачественную целлюлозу и перерабатывать древесину хвойных пород, в том числе и высокосмолистых.

При уксуснокислотной варке применяется 50%-я уксусная кислота, способная растворять лигнин. Когда происходит взаимодействие лигнина с растворами уксусной кислоты высокой концентрации (до 50%), то может произойти гидролитическое расщепление  $\alpha$ - и  $\beta$ -эфирных связей, что и способствует отделению лигнина. Повышение же концентрации уксусной кислоты до 75% способствует ускорению процесса делигнификации, тем самым, повышению выхода беленой целлюлозы.

В свете возможности получения углеводородного жидкого топлива и других ценных углеводородных продуктов представляют интерес способ делигнификации с фенолами, которые представляют собой традиционные кислотные варки в которых органическим растворителем и нуклеофильным реагентом выступает фенол и по бензильным карбокатионам (образующимся активным центрам) взаимодействуют с лигнином.

Примечательно, что наиболее актуальным с точки зрения бессернистых способов, как высокоэкологичных способов (полное отсутствие дурнопахнущих токсичных соединений) получения целлюлозы является кислородно-щелочной способ. При этом способом активным делигнифицирующим агентом служит щелочь ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , реже  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и молекулярный кислород. Суть процесса делигнификации традиционным способом заключается в обработке подготовленного древесинного материала варочным раствором, который подбирается по составу в зависимости от способа варки [176–178].

Например, при сульфитных способах варки, вторыми по распространенности после сульфатного способа, сульфлирующим агентом является сернистая кислота, которая представлена водным раствором гидратированного диоксида серы  $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или условно  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и ее соли (Таблица 7).

Таблица 7 – Примеры сульфитной делигнификации

Способ варки	pH	Активный реагент	Основание варки
Сульфитная (кислая) варка	1,5–3	$\text{H}_2\text{SO}_3, \text{HSO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{NH}_4^+$
Нейтрально-сульфитная (моноссульфитная)	6–7	$\text{SO}_3^{2-}$ , частично $\text{HSO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
Варка в водном растворе $\text{SO}_2$	–	$\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_3$	–
Гидросульфитная (бисульфитная)	4–5	$\text{HSO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{NH}_4^+$
Щелочно-сульфитная	9–13	$\text{Na}_2\text{SO}_3, \text{NaOH}$	–

Очевидно, что в зависимости от способа делигнификации (сульфитного или нейтрально-сульфитного) и состава древесного сырья зависит качество получаемых продуктов: основного – целлюлозы и побочного – сульфопроизводного лигнина – лигносульфоната (ЛСТ).

Материальный баланс получаемых при химической переработке древесины продуктов, в зависимости от типа делигнификации (варки), может иметь следующий вид (Таблица 8).

Существуют многоступенчатые технологии варки: комбинации двух- и трех ступенчатые сульфитные способы, а также одновременно примененные способы делигнификации – сульфитные и щелочные.

В общем виде процесс делигнификации можно представить следующей блок-схемой (Рисунок 34).

Таблица 8 – Материальный баланс переработки древесины

а) при сульфитном способе варки

Сырье	Масса, кг	%, мас.	Продукты	Масса, кг	%, мас.
Древесина	1000	100	1. Целлюлоза	500	50
			2. Сульфитный щелок	430	43
			2.1. Лигносульфонат (деструктурированная сетка лигнина + моносахариды гемицеллюлоз + крахмал + камеди)	258	26
			2.2. Гидролизные продукты (дрожжи, этанол и т.п.)	170	17
			3. Потери	70	7
ВСЕГО:	1000	100		1000	100

б) при нейтрально-сульфитном способе варки

Сырье	Масса, кг	%, мас.	Продукты	Масса, кг	%, мас.
Дре- весина	1000	100	1. Целлюлозный полупродукт + лигнин + гемицеллюлозы+ крахмал + камеди	800	80
			2. Сульфитный щелок	150	15
			2.1. Лигносульфонат (недеструктурированная сетка лигнина + полисахариды гемицеллюлоз)	74	7,4
			2.2. Гидролизные продукты (дрожжи, этанол и т.п.)	-	-
			3. Потери	50	5
ВСЕГО:	1000	100		1000	100

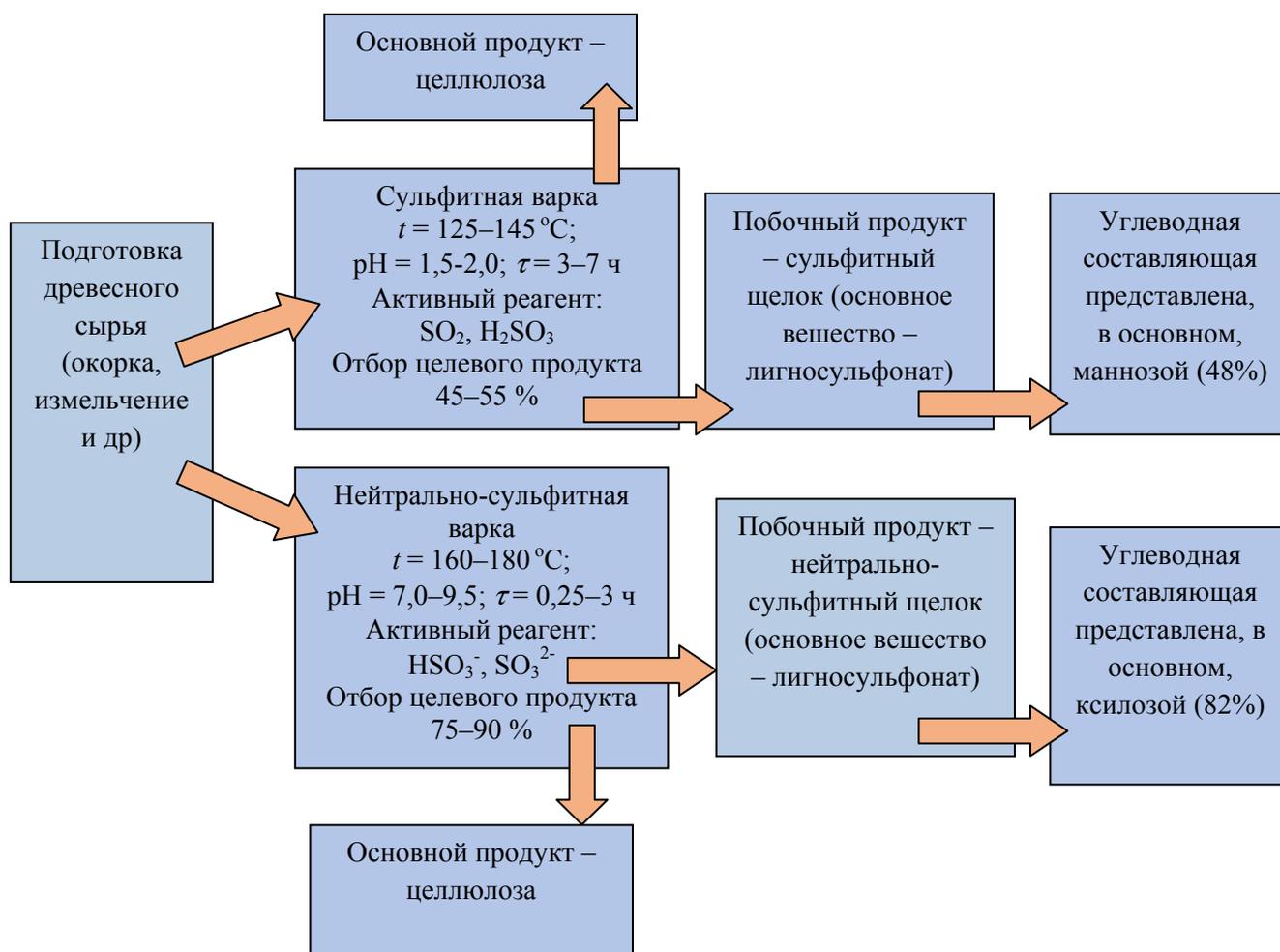


Рисунок 34 – Блок-схема процесса делигнификации древесного сырья различными способами

Процесс сульфитной варки осуществляется под давлением, при значениях pH 1,5–2,0 при температуре 125–145 °С. Время варки составляет 3–7 ч, при этом водорастворимым становится примерно 90% лигнина.

Интересно, что нейтрально-сульфитный способ делигнификации осуществляется при более высокой температуре по сравнению с сульфитной варкой, при 160–180 °С, в более щелочной среде (pH 7,0–9,5), но при этом лигнина становится растворимым только на 20–30 %.

Следует отметить, что одновременно происходит несколько реакций: гидролиз, окисление и сульфирование углеводов, сульфирование лигнина, инактивация его, окислительно-восстановительные превращения сернистой кислоты (при сульфитной варке), причем некоторые из которых могут быть взаимоисключающими, например, процесс инактивации лигнина и

противоположный ему процесс сульфирования. То же можно сказать и об одновременно протекающих при варке процессов сульфирования и инактивации. Поскольку сульфирование способствует растворению лигнина, а инактивация создает противоположный эффект, происходит «черная варка». Поэтому предпочтение отдается кислым бисульфитным варкам [202].

Важно, что в результате сульфитной варки древесного сырья образуется раствор – сульфитный щелок. Сульфитные щелока представляют собой многотоннажный отход целлюлозного производства, но могут быть использованы во многих отраслях промышленности [179-183]:

- в нефтехимической отрасли при производстве технического углерода;
- при производстве формовочных и стержневых смесей при чугунном, стальном и цветном литье (в литейном производстве);
- при изготовлении цемента как пластификатор цемента и бетона, в качестве разжижителя сырьевой смеси для снижения влажности шлама;
- в строительстве при изготовлении древесностружечных, древесноволокнистых и минераловатных строительных плит, в качестве пластифицирующего материала при изготовлении гипсокартонных листов;
- в автодорожном строительстве;
- при изготовлении синтетических дубителей – как исходное сырье и диспергатор.

В результате сульфитной варки древесного сырья образуется раствор – сульфитный щелок. Основным компонентом щелока является продукт сульфирования лигнина – лигносульфоновая кислота или ее соль – лигносульфонат [199-202]. Считаем, что влияние способа варки формирует особенности состава, реакционной способности, ингибирующих, дубящих и других полезных свойств лигносульфонатов.

## **2.4 Пути повышения качества неактивных нейтральных лигносульфонатов**

Проведенными в работе анализами физико-химических свойств лигносульфонатов, полученных различными способами делигнификации, показано, что нейтральные лигносульфонаты имеют значительно сниженные качественные характеристики, что затрудняет их использование в нефтепромысловой химии, как основы для создания реагентных систем [209].

Считаем, что снижение качественных характеристик обусловлено также рядом объективных причин: переходом на растительное сырье, обедненное лигнином – тростник, камыш, кустарник; ужесточение экологических требований к видам варки древесины, из которых наиболее щадящим является именно режим нейтрально-сульфитной варки, обеспечивающей к тому же и экономическую целесообразность, а именно: отбор целевого целлюлозного продукта до 70–95 % [273].

По нашему мнению, в настоящее время актуальным является восстановление качества нейтральных лигносульфонатов (НЛСТ), что позволяет и снизить экологическую нагрузку на состояние окружающей среды [273].

### **2.4.1 Повышение таннидности ароматической составляющей НЛСТ методом деметилирования**

Для улучшения качественных характеристик нейтральных лигносульфонатов нами предложен и успешно апробирован способ изменения соотношения функциональных групп, сущность которого заключается в увеличении содержания ОН-фенольных групп – методом деметилирования.

Известно, что эффективность лигносульфонатов и реагентов на их основе обуславливается во многом количественным соотношением функциональных групп, основными из которых являются группировки фенольного ряда, в том числе пирокатехины, пирогаллолы. В современных лигносульфонатах (ЛСТ) практически отсутствуют пирокатехинаты. Это обусловлено уменьшением доли

качественной древесины и переходом на растительное сырье, обедненное лигнином – тростник, камыш, кустарник. Поэтому получаемые из такого сырья лигносульфонаты отличаются низким содержанием такого качественного показателя, как таннидность. Таннины, как известно, это соединение фенольного ряда с повышенным содержанием ОН-фенольных групп. Именно они формируют такую функцию ЛСТ, как ингибирующая (дубящая) способность.

В этой связи, актуальным является увеличение доли ОН-фенольных групп в составе нейтрального лигносульфоната [273]. Изначальное содержание ОН-фенольных групп для лигно-сульфонатов различных способов делигнификации представлено в Таблице 9.

Таблица 9 – Содержание ОН-фенольных групп для лигносульфонатов различных способов варки

№	Способ делигнификации	Содержание ОН-групп в составе макромолекулы ЛСТ, %
1	Нейтрально-сульфитный	1,7
2	Сульфитный	6,2

Одним из путей достижения этой цели (увеличение доли ОН-фенольных групп) является предложенный нами способ «облагораживания» матрицы лигносульфоната способом деметилирования [212].

В работе предложен способ повышения таннидности нейтральных лигносульфонатов и разработана методика процесса деметилирования, сущность которой состоит в образовании пирокатехиновых группировок за счет отщепления метильной группы в составе фенилпропанового звена лигносульфоната (Рисунок 35) [273].

Предложенная нами методика основана на реакции деметилирования лигносульфоната, который предварительно был обработан 0,1N раствором HBr до pH 4–4,5 по метилоранжу до изменения окраски раствора ЛСТ на более темную. После перемешивания в течение 30 мин при подогреве до 40 °С раствор

фильтровали. К фильтрату добавляли 5 г сухого реактивного сульфита натрия и после перемешивания в течение 1 ч и подогреве до 80 °С, после чего полученный раствор остужали и измеряли pH, который должен быть 6-6,5.

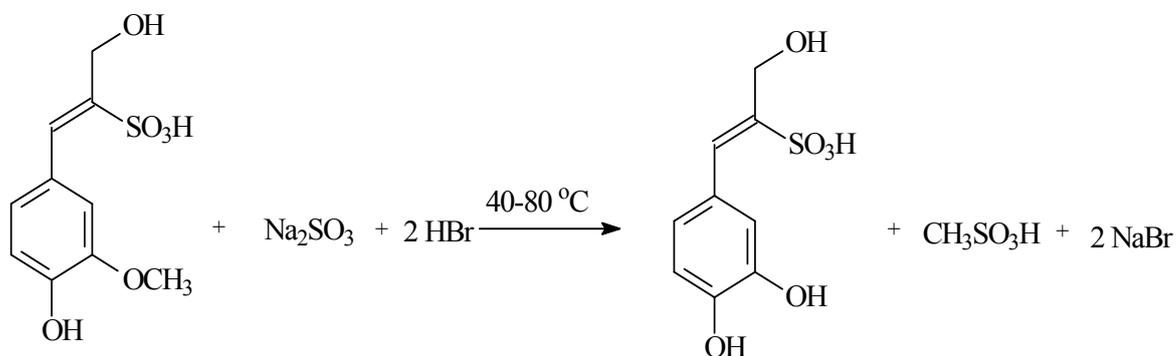


Рисунок 35 – Принципиальная схема реакции деметилирования

Далее измеряли оптическую плотность на приборе «СПЕКСС-700» при длине волны 280 нм, характерной для OH-фенольных функциональных групп (Рисунок 36) [273].

В результате применения деметилирующего HBr и сульфитирующего Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (сульфит натрия) агентов количественное содержание OH-фенольных групп в составе макромолекулы лигносульфоната увеличивается с 1,7 до 6,5 % (Таблица 10).

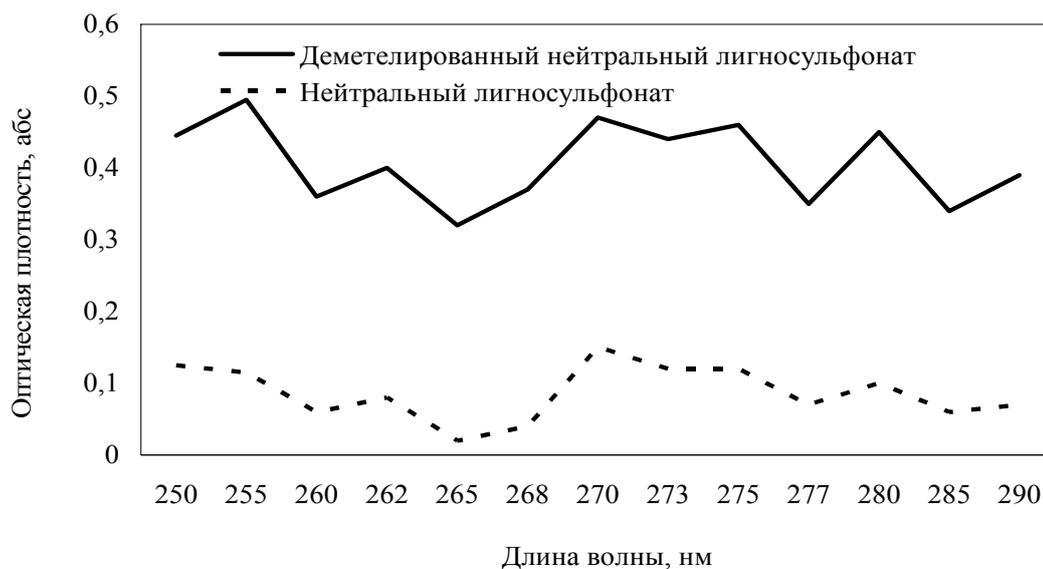


Рисунок 36 – Спектральные характеристики растворов нейтрального ЛСТ и деметилированного нейтрального ЛСТ

Таблица – 10 Содержание ОН-фенольных групп для лигносульфонатов после деметелирования

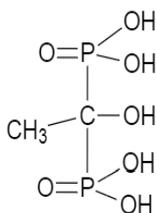
№	Показатели (масса навески ЛСТ 1 г)	Содержание металкильных групп %	Содержание ОН-фенольных групп, %
1	Кол-во HBr (или HI), 0,4 г	2,3	6,5
2	Кол-во Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 3,5 г		

Указанное коррелирует с экспериментальными данными, согласно которым показатель таннидности недеметирированного нейтрального лигносульфоната составлял не более 21% и вырос до 32% (увеличение составило 32–34 %) [273].

Таким образом, деметилирование (облагораживание) матрицы лигносульфоната позволяет перевести современные неактивные нейтральные лигносульфонаты из категории маловостребованного сегодня отхода целлюлозно-бумажной промышленности, в категорию перспективного сырьевого компонента.

#### 2.4.2 Проведение модификации НЛСТ ациллирующими агентами например ОЭДФК

Ранее свойства нейтрального лигносульфоната изучены нами при модификации его фосфоновыми группам в составе различных соединений с получением лигносульфонатного реагента ФХЛС-2М [208, 214, 252]. Ациллирующем агентом в этом случае является оксиэтилендифосфононовая кислота (ОЭДФК).



В основе взаимодействия находятся особенности стереохимии фосфонат-иона, имеющего форму искаженного тетраэдра, в то время как для других функциональных групп фенолпропанового звена лигносульфоната характерна плоская конфигурация. Фосфоновые группы представлены рядом протонированных форм:  $\text{PO}_3^{2-}$ ;  $\text{PO}_3\text{H}^-$ ;  $\text{PO}_3\text{H}_2$ . При этом  $\text{PO}_3^{2-}$  обладает значительно большей электроотрицательностью, чем группа  $\text{COO}^-$ . Замена карбоксильной группы ЛСТ на фосфоновую группу ОЭДФК приводит к образованию новых соединений. В химическом отношении, по нашему мнению, это сложный эфир ЛСТ с ОЭДФК по реакции этерификации (Рисунок 37) [252].

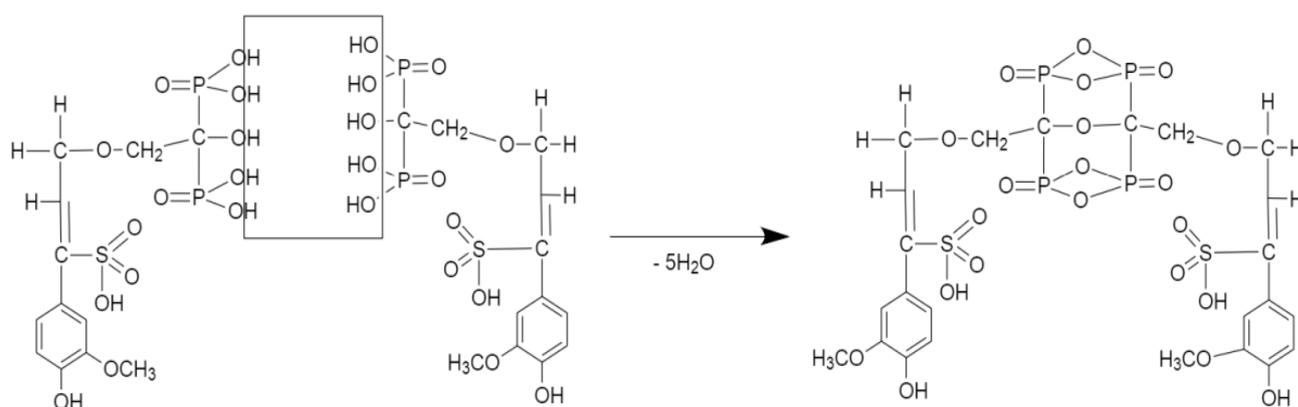


Рисунок 37 – Схема образования сложного эфира ЛСТ и ОЭДФК

Таким образом, предложенным способом деметилирования можно повысить показатель таннидности неактивных нейтральных лигносульфонатов [213]. Дополнительная модификация ацилирующими агентами способствует повышению степени их востребованности и снижению экологической нагрузки.

## Выводы по главе 2

1. Проведено дифференцирование по запасам древесных ресурсов в масштабах регионов России и обозначено 7 векторов практического применения в различных секторах экономики.
2. Выделены особенности структуры и свойств ароматических и углеводных составляющих в структуре древесины, как полимерной композиции.

Проведен дифференцированный анализ свойств и строения компонентов древесины: целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, экстрактивных веществ.

3. Составлен материальный баланс химической переработки древесины в ходе различных варок, на основании которого установлено, что нейтрально-сульфитный способ позволяет увеличить глубину химической переработки древесины практически на 30%.
4. Проведена сравнительная характеристика лигносульфонатов (ЛСТ) полученных методом сульфитной и нейтрально-сульфитной варок и установлено, что качественные характеристики и реакционная способность нейтрального лигносульфоната снижена практически вдвое, что ограничивает его использование в нефтехимии, чем обусловлено проведение дополнительной модификации матрицы НЛСТ фосфолирующим агентом – этидроновой кислотой и получена новая реагентная система.
5. Предложен метод повышения качественных характеристик инактивных нейтральных лигносульфонатов методом деметилирования, позволяющим повысить таннидность нейтральных лигносульфонатов с 18–23 до 32–35 % за счет увеличения количественного содержания ОН-фенольных групп в составе макромолекулы нейтрального лигносульфоната.

## ГЛАВА 3

# ФОРМИРОВАНИЕ КОНЦЕПЦИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕВОДНОЙ ЧАСТИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ КАК ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Эффективным способом улучшения качества инактивных нейтральных лигносульфонатов является предложенная нами возможность разделения ароматической составляющей от углеводной нейтральных лигносульфонатов.

### 3.1 Фракционирование нейтральных лигносульфонатов методом гель-фильтрации

Существует несколько физико-химических способов фракционного отделения фракций вещества – это электрофорез, прямой и обратный осмос, ультрафильтрация, различные виды хроматографии, в том числе гель-хроматография. Способ гель-хроматографии или гель-фильтрации основан на принципе «молекулярного сита», где при прохождении через пористые материалы происходит разделение молекул вещества, как по форме, так и по размеру. В качестве «сита» используются органические полимерные вещества со свойствами гелей, имеющих трехмерную пористую структуру.

Известно, что с 1959 года, когда был предложен способ гель-фильтрации, в качестве пористых материалом («молекулярных сит») предлагался сшитый декстрановый гель, с использованием которого макромолекулы различных веществ фракционировались прежде всего по молекулярной массе [214–218]; предложенный для фракционирования стирол-дивинилбензолный гель используется для разделения полимерных веществ и установления их молекулярной массы [219–222]; стеклянные гранулы (метод «хроматография фильтрованием через стекло») и т.д. Но определяющим для всех методов гель-хроматографии является возможность проникновения молекул через частицы геля, причем размер молекул должен быть большим, а молекулы меньшего

размера будут «захватываться» гелем и скорость их прохождения сквозь гель будет замедляться. Поэтому скорость прохождения молекул разного размера через колонку с гелем определяет кинетику процесса гель-хроматографии (гель-фильтрации), который проходит в стеклянных колонках (хроматографических колонках) различного размера и диаметра, заполненных пористым материалом, сефадексом, например, декстрановым гелем [223–225]. При этом гель выполняет функцию неподвижной фазы, в которой наблюдается разделение молекул (Рисунок 38).

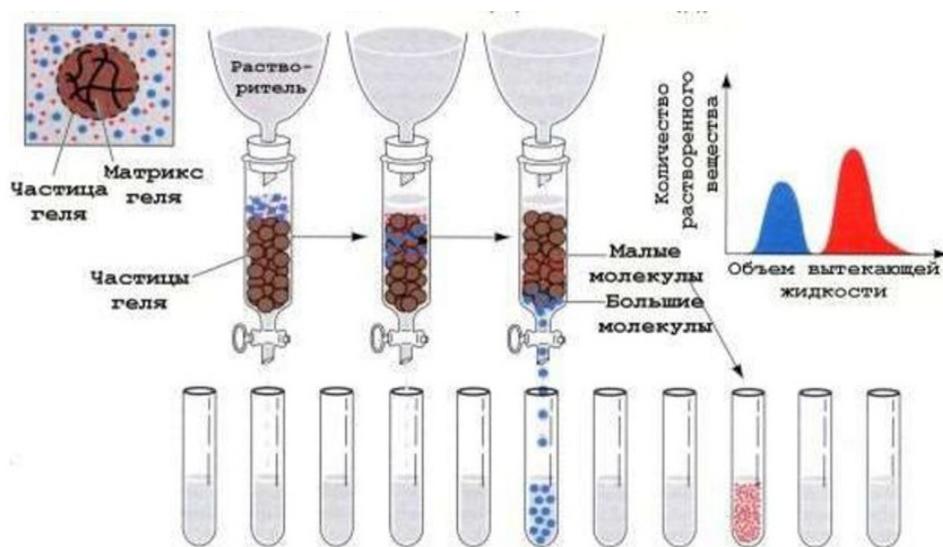


Рисунок 38 – Схема процесса гель-хроматографической фильтрации

Предполагается, что при фильтрации вещества через гель из колонки будет выходить передний фронт, так называемый «фронт элюции», с которым будут перемещаться крупные молекулы, поскольку их размеры не позволят им расположиться внутри геля, между его гранулами, в то время как мелкие молекулы смогут расположиться внутри гранул неподвижного геля, где смогут некоторое время пребывать. Поэтому становится понятным, почему мелкие молекулы проходят весь путь хроматографической колонки намного дольше, чем крупные молекулы. Молекулы, имеющие размеры промежуточные между крупными и мелкими молекулами, смогут лишь частично располагаться внутри гранул геля, поэтому будут передвигаться по хроматографическому пути медленнее крупных молекул, но быстрее мелких, которые обладают

возможностью в большей степени располагаться между гранулами геля. Поэтому от размера пор и свойств растворителя, свойств элюента (солевые или буферные растворы, которыми вымывают разделяемые вещества) зависит качество фракционирования методом гель-хроматографии (гель-фильтрации).

Прошедшие через гель компоненты исследуемого вещества отбираются в колонки и для анализа результатов процесса гель-хроматографии используются свойства: объем колонки свободный ( $V_o$ ), который определяется возможностью пропускать через колонку раствора «голубого декстрана»; объем элюции ( $V_e$ ); свободным объемом колонки ( $V_o$ ), который характеризует объем наибольшей концентрации голубого декстрана; объем элюции ( $V_e$ ), характеризующийся объемом пиковой концентрации определяемого компонента вещества, подвергнутому разделению.

Подчеркнем, что в качестве пористого материала для метода гель-хроматографии (гель-фильтрации) применяют сефадексы различных марок (декстрановые гели) такие как: полистиролы, сагавак, акрилекс, полиакриломорфин, биогель Р, агарозы, сефароза, биогель А и др. Применение гель-хроматографии (гель-фильтрации) с сефадексом дает возможность произвести разделение сложных смесей макромолекул; определение молекулярных масс обессоливание растворов белков, но основным показателем эффективности разделения веществ при движении через гель (неподвижную фазу) является вариативность размеров молекул, поскольку сами гели имеют различный размер пор. Поэтому при необходимости определения молекулярной массы молекул привлекательным аналитическим методом является гель-фильтрационная хроматография, так как определяет связь между размерами молекул с их массами, а также с плотностью упаковки полипептидной или полинуклеотидной цепи и формой молекул.

При методе гель-хроматографии (гель-фильтрации) нередко используются сорбенты, так называемые сефадексы, например, декстрановые гели (Рисунок 39). Декстран – это линейный полимер, основой которого является глюкозы, мономерные звенья полимера связаны между собой  $\beta$ -1,6-гликозидными связями.

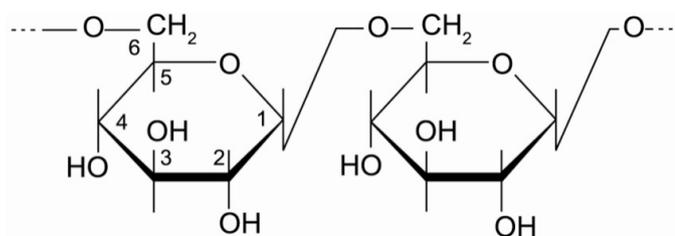


Рисунок 39 – Структурная формула сефадекса

Несмотря на то, что декстран имеет в своей основе целлюлозу, он отличается от нее тем, что не образует агрегатов и меньше устойчив к кислотной агрессии, а к действию щелочи имеет устойчивость в отличие от целлюлозы, представляющей собой полимер на основе глюкозы с  $\beta$ -1,4-гликозидными связями. Регулируя долю эпихлоргидрина, которым соединены нити декстрана, можно варьировать жесткость и прочность сшивки геля, тем самым регулируя размеры пор и пространственной сетки. Декстраны имеют небольшой диапазон размеров пор, но это делает их более однородными и, в отличие от целлюлозы, позволяет получать лучшие результаты анализов по воспроизводимости [179, 214, 226, 227].

Важно отметить, что сефадексы имеют ряд преимуществ, поскольку являются устойчивыми сорбентами к различным условиям, вызванными термодинамическими изменениями, кроме того перед их применением нет необходимости в проведении специальных подготовительных операций, кроме того, что сефадексы необходимо предварительно обрабатывать бактерицидными реагентами из-за антимикробной неустойчивости. Из-за того, что сефадексы содержат небольшое количество карбоксильных групп, они схожи с катионами, но это обстоятельство можно нейтрализовать введением в подвижную фазу (элюент) геля некоторого количества раствора хлорида натрия. Сефадексы можно применять для разделения нуклеиновых оснований, а также ароматических аминокислот, поскольку декстрановые гели имеют невысокие адсорбционные свойства по отношению к ароматическим углеводородам.

Проведенный в работе эксперимент по методу гель-фильтрации выполнялся по принципу распределения по размерам молекул нейтрального лигносульфоната.

При движении раствора нейтрального лигносульфоната через декстрановый гель, крупные молекулы не могут расположиться внутри геля, не только из-за своих больших размеров, но и из-за происходящих процессах диффузии, и довольно быстро опускаются по хроматографической колонке. В то же время молекулы меньших размеров, располагаясь внутри гранул геля и из-за процессов диффузии задерживаются в геле и имеют низкую скорость передвижения. Эксперимент проводился с использованием колонок, имеющих следующие размеры: длина составляла 500 мм, а диаметр составлял 16–20 мм. Колонки заполнялись сефадексом, который предварительно подвергся набуханию на водяной бане. В колонки с набухшим сефадексом вливали 3 мл 1%-го раствора лигносульфоната. Пробу наливали на влажную поверхность геля, после чего (после проникновения пробы в тело геля) вводили (заливали) растворитель и продолжали процесс продвижения пробы, пока из колонки не выходил весь объем раствор, который был окрашен. В качестве растворителя при продвижении через декстрановый гель лигносульфонатов и сульфитных щелоков в нашем случае использовалась либо вода, либо раствор электролита.

Пробы фракций отбирались автоматическим коллектором, который через заданное время поворачивается, и происходит подставление другой пробирки. После введения пробы лигносульфоната на поверхность декстранового геля, производился отбор фракций.

После окончания разделения с помощью мерного цилиндра производилось определение объема каждой полученной фракции, а также определялась оптическая плотность в кювете на 1 мл каждой полученной фракции на спектрофотометре СПЕКСС-701 [214, 226, 228].

Важно отметить, что по значению длины волны возможно определить состав фракции, содержащей фенолпропановые функциональные группы. На Рисунках 40–42 представлены УФ-спектры исходной пробы лигносульфоната нейтрально-сульфитного способа получения и полученных в процессе разделения фракций №1 и №2.

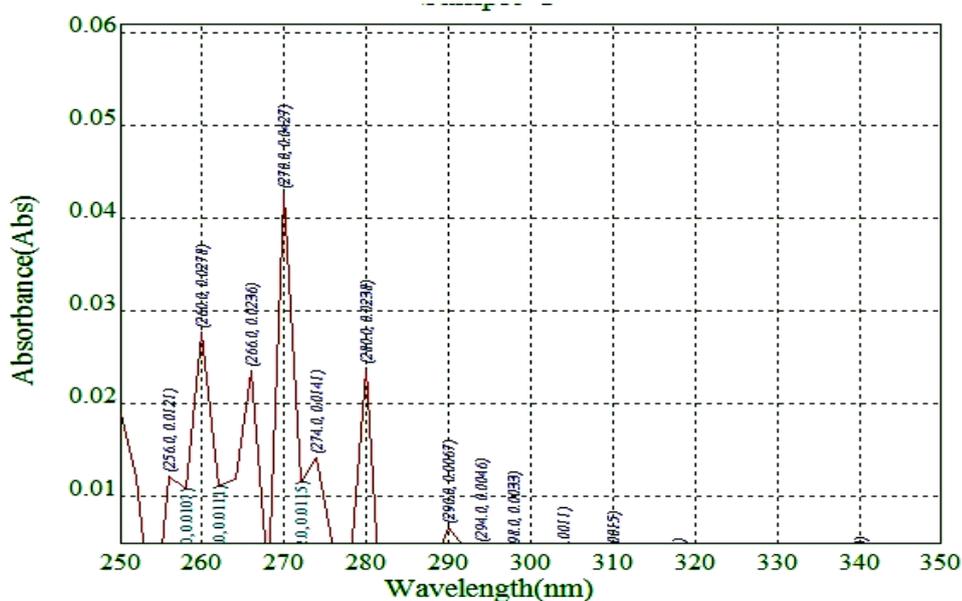


Рисунок 40 – УФ-спектры исходного образца нейтрального лигносульфоната

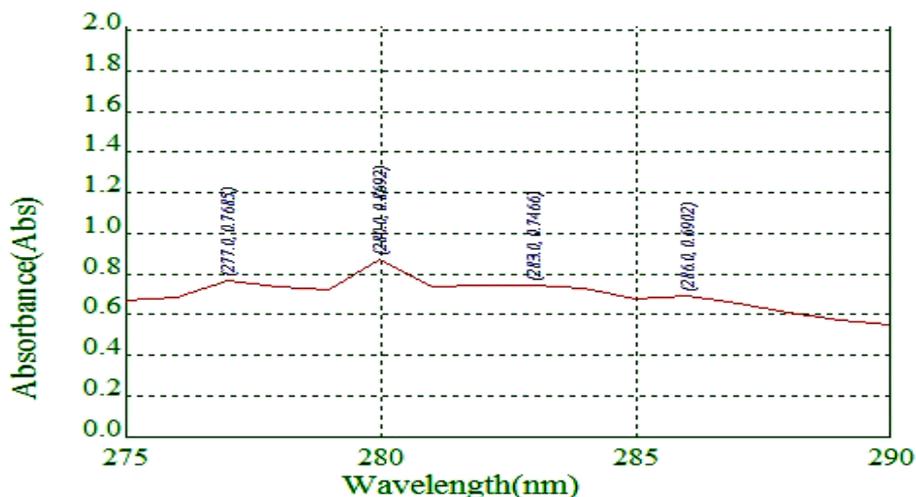


Рисунок 41 – УФ- спектры фракции №1

На Рисунках 40 и 41 наблюдаем максимум оптической плотности при длине волны  $\lambda = 280$  нм, которая свидетельствует о присутствии ОН-фенольных функциональных групп, определяющих ароматическую составляющую, в пробе нейтрального лигносульфоната и во фракции №1, полученную в результате разделения способом гель-фильтрации.

На Рисунке 42 не наблюдается максимум оптической плотности при длине волны  $\lambda = 280$  нм, что свидетельствует об отсутствии в составе фракции №2 ароматической составляющей, а также показывает удовлетворительное

разделение на фракции пробы нейтрального лигносульфоната способом гель-фильтрации.

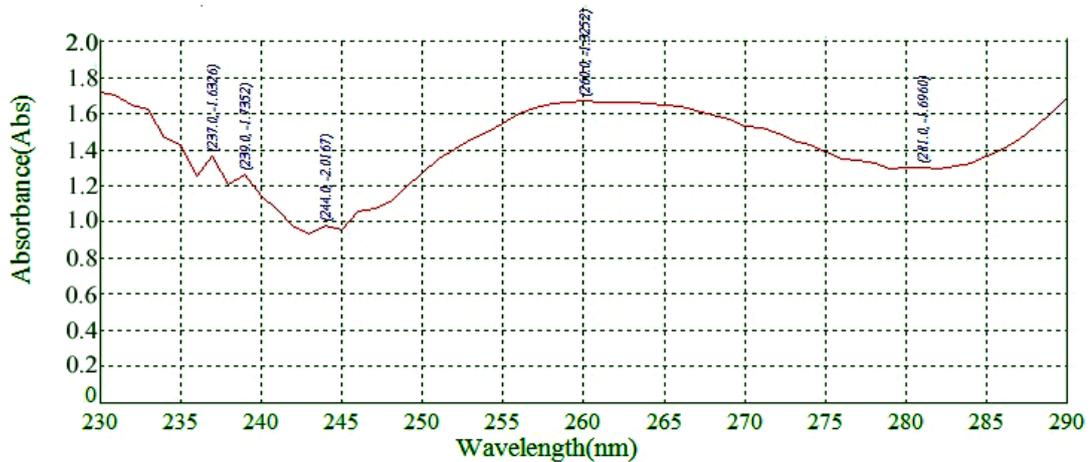


Рисунок 42 – УФ-спектры фракции №2

Таким образом, считаем, что в составе фракции №1 присутствуют в основном ароматическая составляющая, представленной ОН-фенольными функциональными группами, что подтверждается максимумом оптической плотности при длине волны  $\lambda = 280$  нм; а в составе фракции №2 присутствует в основном полисахаридная составляющая, поскольку небольшие молекулы полисахаридов попадая внутрь гранул декстранового геля, вымываются элюирующим растворителем. «Соотношение фракций, получаемых методом гель-фильтрации составляет 48–55 % для первой фракции, 25–30 % для второй и третьей» [214, 229–231].

Весьма перспективным является использование фракционирования методом гель-фильтрации с выделением ароматической составляющей лигносульфонатов.

Весьма перспективным является использование фракционирования методом гель-фильтрации с выделением ароматической составляющей лигносульфонатов. Разделение нейтральных лигносульфонатов на ароматическую и полисахаридную составляющие расширит область их применения, в том числе и для нефтепромысловой химии, а также для использования их в качестве пентозансодержащих сырья [229–231].

Таким образом, исследование особенностей физико-химических свойств лигносульфонатов, показало, что нейтральные лигносульфонаты, несмотря на изначально сниженную реакционную способность и инактивные характеристики, способны вернуть позиции востребованной сырьевой основы для получения эффективных и реагентных систем для нефтедобывающей отрасли путем проведения реакции элиминирования при дополнительной модификации мономерных звеньев ФПЕ введением ацилирующих или фосфолирующих групп.

### 3.2 Особенности углеводной части нейтральных лигносульфонатов

Подчеркнем, что при сульфитной варке полисахариды гемицеллюлоз древесины полностью распадаются и входят в состав щелоков в виде моносахаридов. При нейтрально-сульфитной варке – в составе щелоков нецеллюлозные компоненты присутствуют в виде полисахаридов. Этим, по нашему мнению, объясняется ряд существенных различий в физико-химических свойствах лигносульфонатов различных способов делигнификации [220]. Например, значительные количества нерастворенного лигнина в составе нейтрально-сульфитных лигносульфонатов, подтверждают присутствие гемицеллюлоз в виде полисахаридов.

Отметим, что в современных условиях для получения целевого целлюлозного продукта используется не только древесина различных пород, но и тростник, камыш, кустарник, злаковые и др., поскольку зеленая фитомасса содержит те же самые основные высокомолекулярные компоненты древесины: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза, экстрактивные вещества. Структурные формулы основных компонентов представлены на Рисунках 43–45.

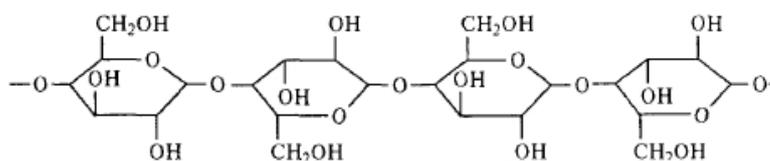


Рисунок 43 – Структурная формула звеньев целлюлозы

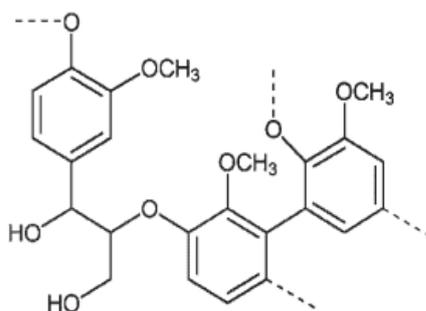


Рисунок 44 – Условное строение фрагмента макромолекулы лигнина

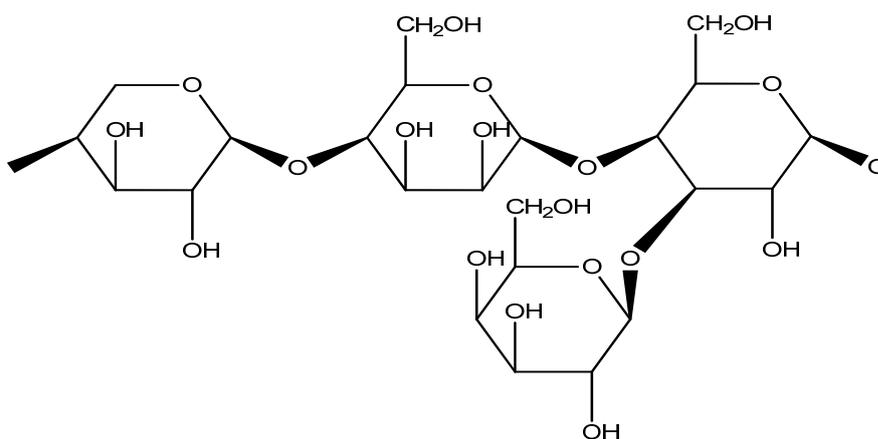


Рисунок 45 – Условное строение звеньев гемицеллюлозы

В природе наиболее часто встречаются полисахариды, целлюлоза, и ксилан (пентозаны), которые достаточно в большом количестве (ксиланы-пентозаны  $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub> встречаются в древесине, гидролиз которых дает пентозы (арабинозы, ксилозы). Пентозаны, а именно ксилозы (дают при гидролизе L -ксилозу), присутствуют практически во всех породах деревьев и в силу своей распространенности являются наиболее изученными, в отличие, например, от арабинана (при гидролизе дает L-арабинозу), содержащегося в древесине в меньшей степени [208, 213, 217, 225].

Лиственные породы деревьев содержат пентозанов больше, чем хвойные породы: 22–26 % и 8–11 %, соответственно. Кроме древесных пород пентозаны содержатся в достаточном количестве и в различных продуктах аграрного сектора, например, в кукурузной кочерыжке – до 39,5%; в подсолнечной лузге и хлопковой шелухе – 23–35 % [198, 237].

Пентозаны представляют собой полисахаридные полимеры, имеющие формулу  $(C_5H_8O_4)_n$ . Макромолекулы пентозанов, состоят из звеньев пентоз, которые более короткие, чем цепи целлюлозы. В основную цепь ксиланов входят звенья  $\alpha$ -D-ксилопиранозы, соединенные гликозидной связью 1→4 и 1→3 (Рисунок 46).

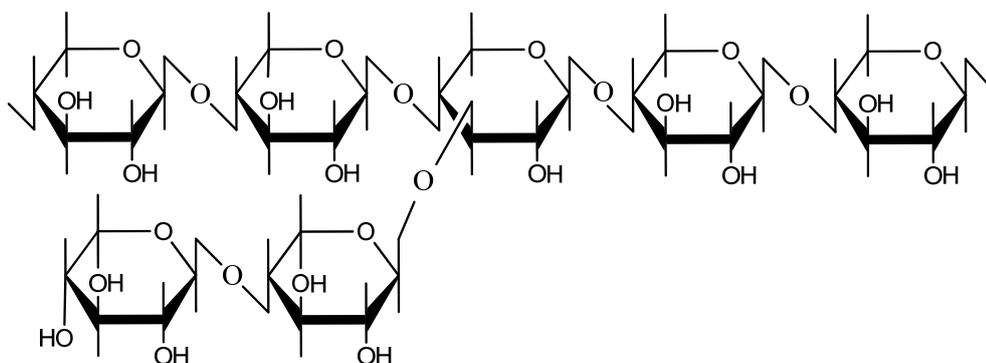


Рисунок 46 – Условное строение ксилана

В химическом отношении, гемицеллюлозы – это группа нецеллюлозных полисахаридов. В природе они сопутствуют целлюлозе, пектиновым веществам и другим структурным полисахаридам клеточных стенок растений. В холодной воде гемицеллюлозы, как правило, нерастворимы и этим отличаются от водорастворимых полисахаридов, камедей, слизей и пектиновых веществ (полиуронидов) [137, 149].

Состав гемицеллюлоз может быть представлен такими полисахаридами, как пентозаны, гексозаны, полиуронаны и др. [158, 161]. Названия данных полисахаридов происходят от названий аналогов мономерных звеньев основной цепи макромолекулы.

Отметим, что гемицеллюлозы можно обнаружить по наличию мономерных звеньев – моносахаридов. Из пентозанов наиболее известен в природе ксилан, который входит в состав большинства растительных материалов [150, 157].

Примером практической ценности гексозанов является возможность получения оксиметилфурфуrolа при перегонке их с 12%-ной HCl (Рисунок 47).

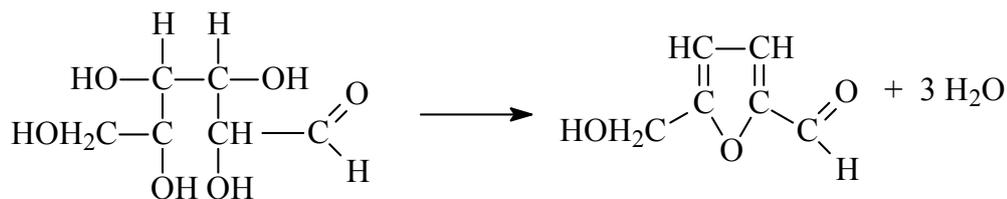
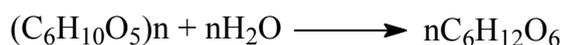


Рисунок 47 – Получение из гексозанов оксиметилфурфура

Практическим аспектом здесь является, что оксиметолфурфуrol, являясь нестойким соединением, под действием соляной кислоты (0,9 М) при нагревании до 100<sup>0</sup>С разлагается на муравьиную и левулиновую кислоты (Рисунок 48).

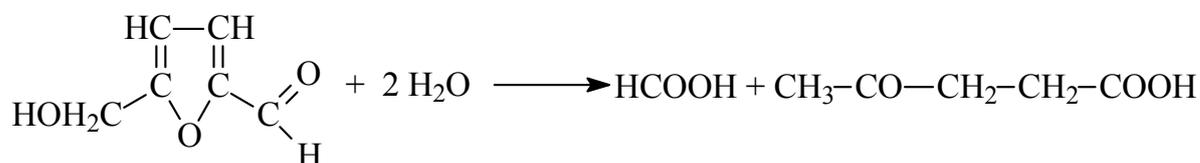


Рисунок 48 – Получение органических кислот из оксиметилфурфура

Важно, что пентозы можно обнаружить по характерным реакциям моносахаридов, а также по их устойчивости к сбраживанию под действием микроорганизмов пивных и винных дрожжей, в отличие от гексоза, которые сбраживаются легко[161]. Ксилан, наряду с целлюлозой, является источником ценных продуктов – альдопентоз: *D*-арабинозы, *D*-ксилозы, *D*-рибозы и *D*-дезоксирибозы (Рисунок 49). Например, в состав гуммиарабика, или аравийской камеди, присутствует арабиноза.

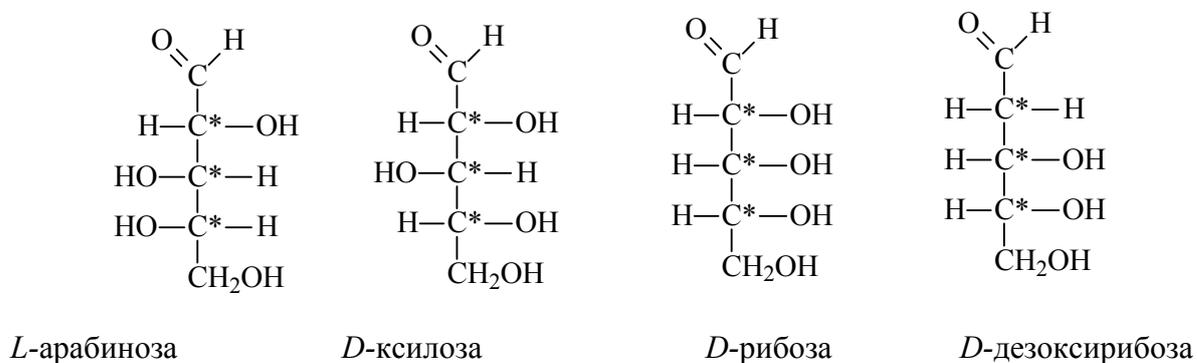


Рисунок 49 – Альдегидные формы оптических изомеров пентоз

Как и все моносахариды, арабиноза имеет таутомерные формы, существуя в водных растворах как в линейной (альдегидной), так и циклической формах (Рисунок 50).

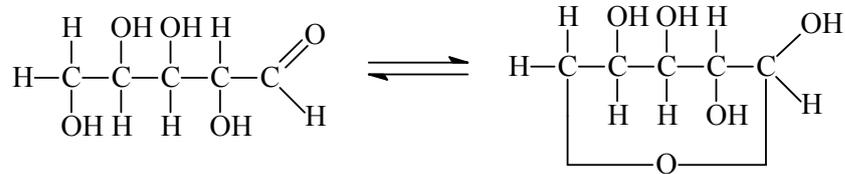


Рисунок 50 – Таутомерные формы арабинозы

Интересен факт наличия в составе гемицеллюлоз полисахаридов смешанного типа [220, 231]. Это арабиногалактаны  $[(C_6H_{10}O_5)_6(C_5H_8O_4)]_n$ , (Рисунок 51).

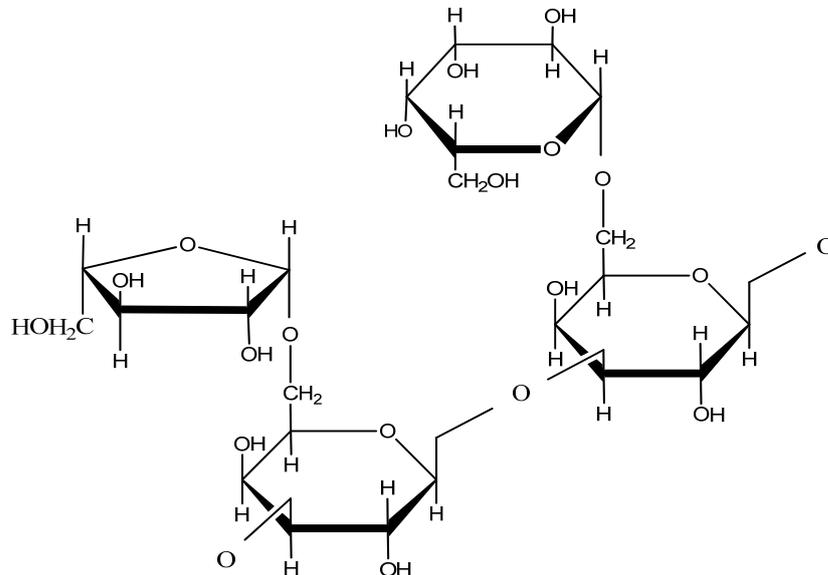


Рисунок 51 – Структура арабиногалактана

Арабиногалактаны при выделении из древесины экстракцией горячей водой, дают галактозу (гексозу) и арабинозу (пентозу).

В общем виде схема гидролиза арабиногалактана выглядит как



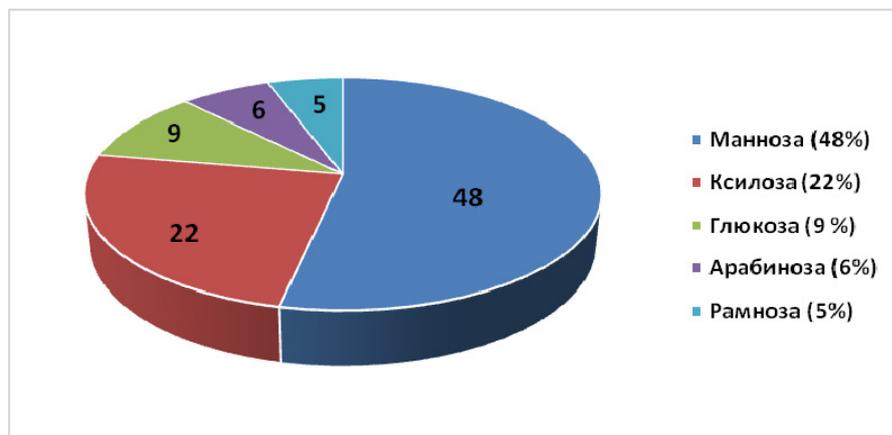
При гидролизе арабиногалактанов лиственницы, соотношение гексоз и пентоз составляет 6: 1 соответственно. Выделяют ксилан, а также в меньшей степени арабиан и гексозан, из древесины с помощью обработки 4%-ным



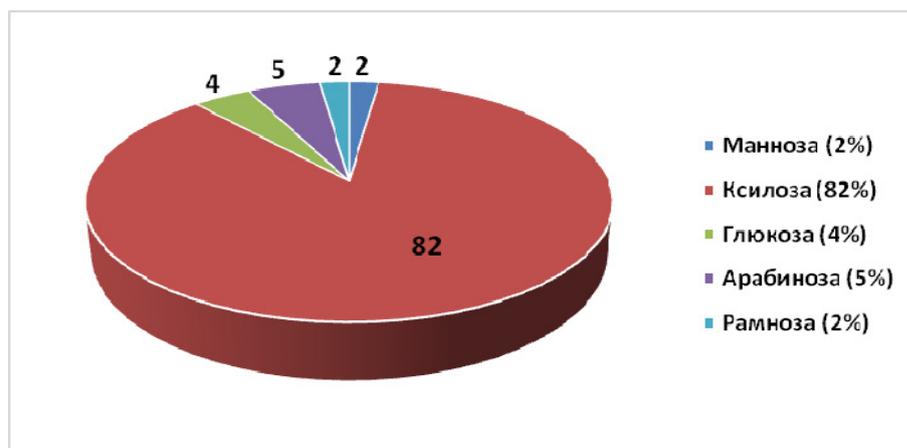
### 3.3 Получение фурансодержащих продуктов, антимикробного реагента ЛДФР

Известно, что о количественном содержании пентозанов в растительном сырье можно судить по результатам хроматографических исследований [153, 154, 232, 233], поэтому нами исследован состав полисахаридов гемицеллюлоз углеводной части нейтральных лигносульфонатов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на хроматографических пластинках Silufol UV [234-236].

Исследования показали, что в лигносульфонатах сульфитной варки установлено повышенное содержание моносахарида маннозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) – компонента сапонинов («сапо» – мыло), чем объясняется негативное свойство сульфитных лигносульфонатов к пенообразованию (Рисунок 53).



а



б

Рисунок 53 – Состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, полученных сульфитной (а) или нейтрально-сульфитной варкой (б)

Особенно важным является наличие в составе углеводной части нейтральных лигносульфонатов значительного количества ксилозы ( $C_5H_{10}O_5$ ), что дает основание считать нейтральные лигносульфонаты перспективным пентозансодержащим сырьем, в составе которого находится полисахарид ксилан [236].

С целью практического использования пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, выделенной в результате фракционирования методом гель-фильтрации, успешно апробировано нами в лабораторных условиях получение производных фурана [44, 237, 238]. Фуран как продукт конверсии пентозанов, получали в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбонилирования с получением фурфурола (1); карбонилирование фурфурола с получением фурана (2) (Рисунок 54).

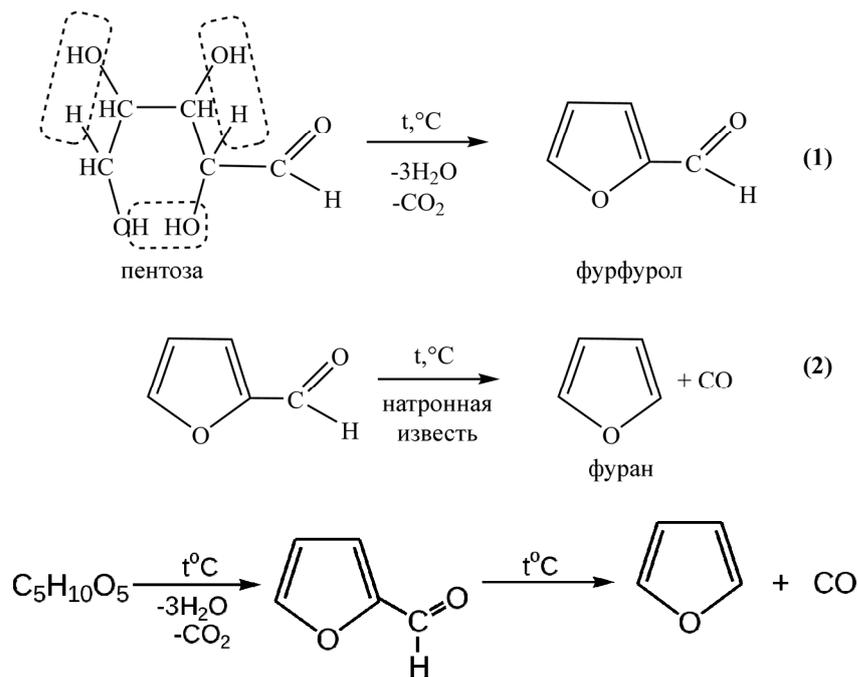
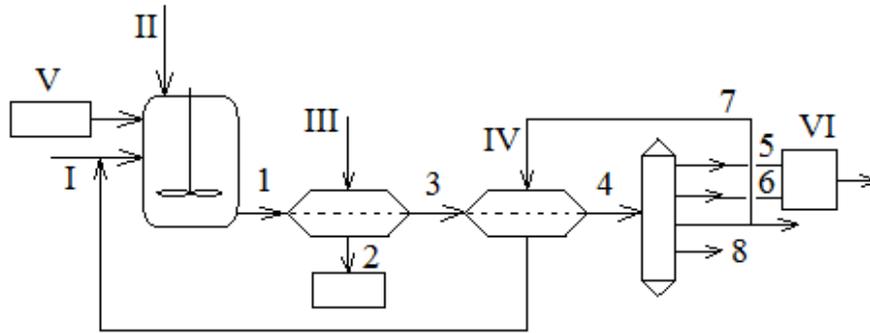


Рисунок 54 – Схема конверсии пентозанов через стадию фурфурола до фурана

Разработанная нами принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов имеет вид (Рисунок 55).



**Реактор периодического действия с мешалкой:**

*сырьевые потоки*

I – вода техническая

II – пентозансодержащая фракция лигносульфоната (после гель-фильтрации)

V – парогенератор

**Центрифуга с сепарирующим барабаном :**

III –  $H_2SO_4$

**Экстрактор горизонтальный смесительно-отстойного типа:**

IV – толуол

**Колонный экстрактор тарельчатого типа с нагревательным элементом**

**Смеситель циркуляционный**

VI – отбор фракций 5,6 для целевого реагента ЛДФР

*продуктовые потоки*

1 – ксилоза

2 – твердая фаза с сепарирующего барабана

3 – жидкая фаза на экстракцию толуолом

4 – органический слой на

фракционирование в колонный экстрактор

5 – фуран ( $31^\circ C$ ) на смеситель

6 – ТГФ ( $66^\circ C$ ) на смеситель

7 – толуол ( $110^\circ C$ ) на

рециклинг в горизонтальный экстрактор

8 – фурфурол ( $161^\circ C$ )

Рисунок 55 – Принципиальная технологическая схема получения из пентозансодержащей фракции нейтральных ЛСТ [44]

Составлен материальный баланс процесса получения производных фурана (Таблица 11).

Таблица 11 – Материальный баланс процесса получения производных фурана (дегидратация пентозансодержащей фракции в составе нейтральных лигносульфонатов)

Вход	<i>m</i> , г	<i>w</i> , % мас.	Выход	<i>m</i> , г	<i>w</i> , % мас.
1	2	3	4	5	6
<i>Стадия 2. Фракционирование сырья методом гельфильтрации</i>					
1. Нейтральный лигно-сульфонат натрия	100	100			
2. Фракция 1 ароматическая				50	50
3. Фракция 2 полисахаридная (пентозансодержащая)				30	30
			4. Потери	20	20
Итого	<b>100</b>	100	Итого	<b>100</b>	
<i>Стадия 4. Гидролиз пентозансодержащей фракции</i>					
1. Пентозан (ксилан)	5	2			
2. Вода	250	98	1. Ксилоза 3. Потери (на испарение)	150 105	65,4 34,6
Итого	<b>255</b>	100	Итого	<b>255</b>	100
<i>Стадия 5. Стадия разделения и дегидратации</i>					
1. Гидролизированный продукт (ксилоза)	150	91	1. Твердая фаза	10	6
2. Серная кислота	15	9	2. Жидкая фаза	150	91
			3. Потери	5	3
Итого	<b>165</b>	100	Итого	<b>165</b>	100

1	2	3	4	5	6
<i>Стадия 6. Экстракция фурфурола толуолом</i>					
1. Жидкая фаза после разделения	155	60,8			
2. Толуол	100	39,2	1. Органический слой	155	60,8
			2. Водный слой (на рециклинг)	100	39,2
			3. Потери	0	0
Итого	<b>255</b>	100	Итого	<b>255</b>	100
<i>Стадия 7. Выделение фурфурола и промежуточных продуктов методом разгонки по температурам кипения</i>					
1. Органический слой	140	100	1. Фракция Фуран (31 °С)	15	10,7
			2. Фракция ТГФ- (66 °С)	15	10,7
			3. Фракция Толуол (110 °С)	50	35,7
			4. Фракция Фурфурол (161 °С)	50	35,7
			5. Потери	10	7,2
Итого	<b>140</b>		Итого	<b>140</b>	100
<b>Всего</b>	<b>915</b>	<b>100</b>	<b>Всего</b>	<b>915</b>	<b>100</b>

С целью практического использования пентзансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, выделенной в результате фракционирования методом гель-фильтрации [44], является возможность получения, в результате гидрирования гемицеллюлозных гидролизатов пентозансодержащего сырья, ксилита  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$  – многоатомного спирта (пентанпентаола), широко известного и применяемого в течение многих десятилетий в фармацевтике и медицине как заменитель сахара [162, 164, 238].

Важно, что продукт, полученный перегонкой пентозансодержащей фракции, обладает выраженным положительным воздействием на устойчивость буровых систем к бактериальной агрессии.

На этой основе нами получен новый реагент ЛДФР, антимикробные и фунгицидные свойства которого оказались сопоставимы с известным антимикробным реагентом гексаметилентетраамином (ГМТА) (Таблица 12) и делают его применение перспективным в нефтепромысловой химии, медицине, фармацевтике и других отраслях промышленности.

Таблица 12 – Эффективность подавления бактериальной агрессии различными реагентами

№	Состав раствора	Показатели раствора								
		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	$\Phi$ (92°C), см <sup>3</sup>	СНС, Па		$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	рН
						1 мин	10 мин			
1	Исходный (куганакский глинопорошок – 27% + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 0,1%)	1,15	28	34	39	13,0	18,4	23	32	9,0
2	№1 + 0,75% КМЦ	1,15	44	6,0	14	17,1	26,3	36	39	9,0
3	№2 + 0,3% бактерицида ЛПЭ-11 (ГМТА)	1,15	49	6,5	7,5	14,5	16,6	38	40	9,0
4	№2 + 0,3% ЛДФР	1,15	51	6,5	7,2	12,6	15,3	36	42	8,9

Эффективность подавления микробиологической агрессии фуранпроизводных (реагента ЛДФР) не уступает действию известного бактерицида ЛПЭ-11-ГМТА (производные гексаметилентетрамина) [236, 237].

Считаем важным, что этим реализована возможность получения на основе углеводной фракции нейтральных лигносульфонатов, который является ценным отечественным пентозансодержащим сырьем[44].

Другим важным практическим приложением использования НЛСТ, как пентозансодержащего сырья является разработка направления использования ксилиты НЛСТ, как сырья для получения ксилита [233].

Таким образом, считаем, что результатами наших исследований изменено отношение к лигносульфонатам, только как к таннидсодержащему сырью. Для нейтральных лигносульфонатов нами сформирована концепция их приоритетного использования, как востребованного отечественного пентозансодержащего сырья, наряду с аналогичным сырьем аграрного сектора.

### **Выводы по главе 3**

1. Разработан и апробирован способ выделения ароматической и углеводной частей лигносульфонатов техническим методом гель-фильтрации, при котором соотношение фракций составляет 48–55 и 25–30 %, соответственно. Контроль чистоты фракционирования проводился УФ-методом.
2. Установлены особенности углеводной части нейтральных лигносульфонатов – преобладающее содержание моносахарида ксилозы (до 80%), в отличие от углеводной части сульфитных лигносульфонатов, где содержание ксилозы не превышает 22%, чем обусловлен инновационный подход к использованию нейтральных лигносульфонатов, как пентозансодержащего сырья.
3. Выявлено низкое содержание моносахарида рамнозы (менее 2%) в составе углеводной части нейтральных лигносульфонатов и вдвое большем содержании рамнозы в составе сульфитных лигносульфонатов, чем объясняется их нежелательная пенообразующая способность.
4. Проведено фракционирование углеводной части нейтральных лигносульфонатов с получением фурансодержащих продуктов с суммарным выходом 23–25 %, что позволило создать новую реагентную систему ЛДФР, обладающую антимикробными свойствами.
5. Предложен и научно обоснован концептуально новый подход к использованию нейтральных лигносульфонатов, как пентозансодержащего сырья, что позволяет получать на их основе продукты фуранового ряда.

**ГЛАВА 4****РАЗРАБОТКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО  
СЫРЬЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ**

В настоящее время вопрос экологической адаптивности реагентных систем и композиций, используемых в нефтепромысловой химии, становится все более актуальным, поскольку широко применяемые полимерные системы синтетической природы имеют существенные недостатки, а именно: спонтанное ухудшение реологических и фильтрационных характеристик промывочных жидкостей при прохождении активных глин за счет роста коллоидной составляющей; неустойчивости к полиминеральной агрессии при прохождении толщ ангидритов, каменной соли, гипса; чувствительность к значениям рН среды; загрязнение продуктивных пластов вследствие коагуляции пор и поровых каналов неразлагаемыми цепями крупных макромолекул [138, 239, 240, 241].

В этой связи приоритетным является применение природных реагентных систем и композиций, например, на основе модифицированных форм крахмала, целлюлозы, камедей, лигносульфонатов [44] и придание этим направленных технологических и физико-химических свойств промывочным жидкостям. Указанное обусловлено их способностью к биоразложению, чем обеспечивается качественное вскрытие продуктивных пластов и снижение экологической нагрузки на окружающую среду, а также наличие синергетического эффекта, усиливающего эффективность полимерных систем за счет взаимного влияния природных компонентов [44, 237, 238, 242, 243].

Полисахариды (гликаны) – это молекулы полимерных углеводов, соединенных длинной цепочкой моносахаридных остатков, объединенные вместе гликозидной связью, а при гидролизе становятся составной частью моносахаридов или олигосахаридов. Примерами могут служить резервные полисахариды, такие как крахмал и гликоген и структурные полисахариды –

целлюлоза и хитин [225]. Наиболее известны из полисахаридов крахмал, целлюлоза, лигносульфонат, камедь (Рисунок 56).

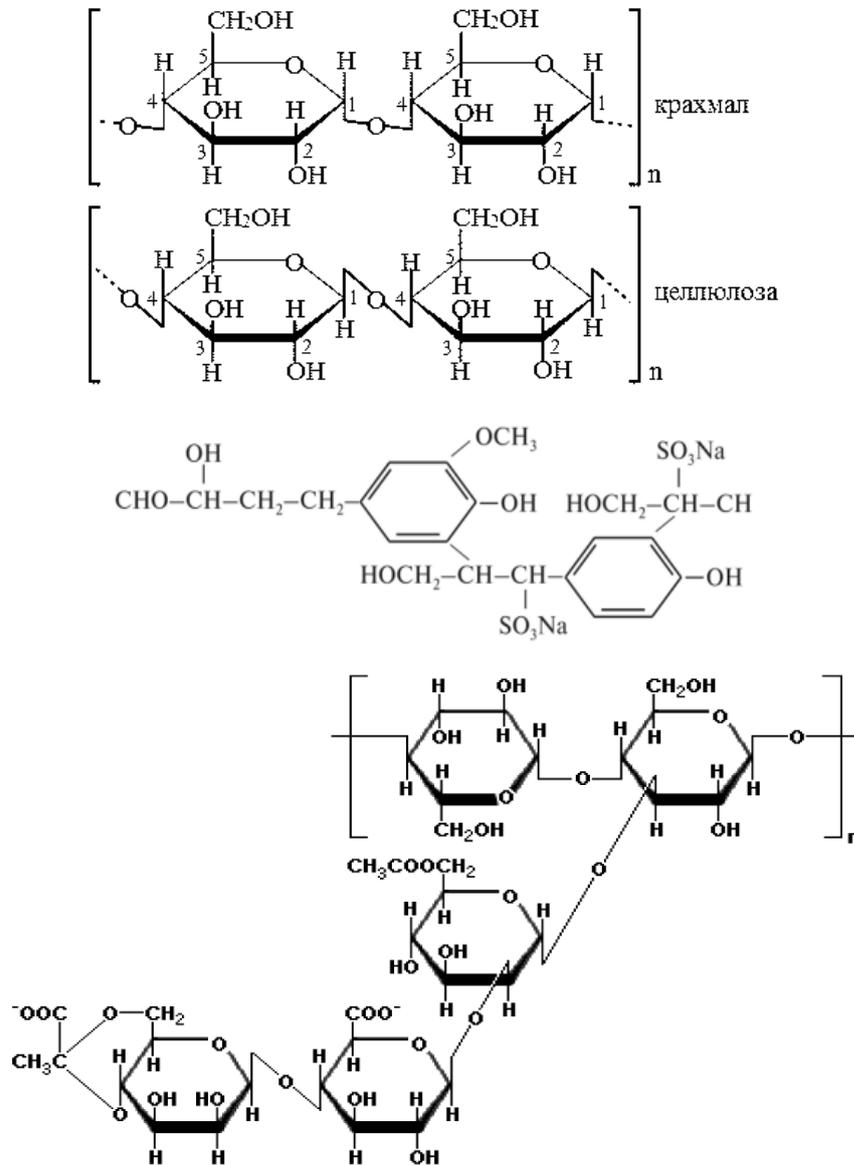


Рисунок 56 – Структурные формулы крахмала, целлюлозы, лигносульфоната, камеди (ксантановой)

Применение полисахаридных реагентов и их сочетаний актуально в нефтепромысловой химии, поскольку они способны придавать промывочным жидкостям улучшенные фильтрационные, реологические, ингибирующие и псевдопластичные свойства [241, 243, 244].

#### 4.1 Применение целлюлозы и ее модификаций в практике нефтепромышленной химии

Известно, что в целлюлозе заключено около 50% углерода, содержащегося в растениях. По общей массе на Земле целлюлоза занимает первое место среди природных органических соединений. Этот биополимер обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений, образуя стенку клеток древесины и других растений (от лат. *cellula* – клетка) [107, 137, 225]. В древесных породах присутствует целлюлоза около 50%, в то время как хлопчатник содержит до 96% целлюлозы.

Целлюлозу можно отнести к линейным негидролизуемым полисахаридам типа моногликанов (*monoglycan*), структура которой представлена остатками глюкозы, соединенными между собой  $\beta$ -1,4-гликозидными связями (Рисунок 19). Целлюлоза входит в состав древесины и является целевым продуктом целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности: из нее изготавливают картон, бумагу, вискозу.

Гибкость макромолекул целлюлозы практически не проявляется, поскольку целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам, отличающаяся, с одной стороны, низкой способностью к растворению в растворителях, таких, как спирт, ацетон, а также в воде и эфире, с другой стороны, повышенной устойчивостью к химическим и механическим воздействиям [148, 174].

Целлюлоза содержит только неразветвленные молекулы (нитевидные), поскольку остатки  $\beta$ -глюкозы исключают образование спиралевидной формы. В целлюлозе между молекулами нитевидной формы образуются очень прочные водородные связи. В образовании этих связей участвуют свободные гидроксильные группы. Нитевидные молекулы объединяются в пучки, а пучки в волокна. Важно отметить, что в современных условиях для получения целевого целлюлозного продукта используется также не только древесина различных пород, но и тростник, камыш, кустарник, злаковые, а также конопля и хлопок,

поскольку в отличие от лигнина целлюлоза в природе встречается в самостоятельном виде (Рисунок 57) [44, 149, 188].



Рисунок 57 – Сырье для получения целлюлозы

Для выделения целлюлозы из твердого древесного сырья требуются экологически и технологически сложные процессы делигнификации древесины (Рисунок 58) [181, 183, 184, 231].

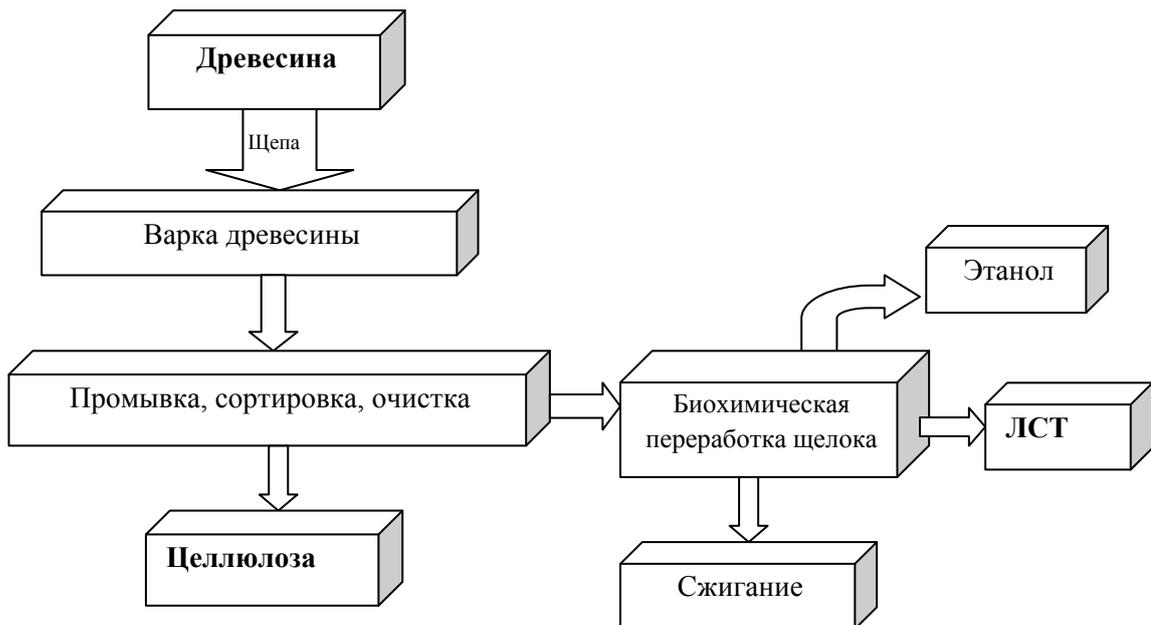


Рисунок 58 – Технологическая схема получения целлюлозы из древесины

В то время как не содержащий лигнина хлопковый линт обуславливает более простую схему получения целлюлозы (Рисунок 59) [231].

В результате изысканий в 1933 году российскими учеными К.Ф. Жигачом, И.М. Тимохиным, В.Д. Городновым была синтезирована и применена в бурении карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) как реагент для регулирования водоотдачи (в

США этот реагент синтезировали в 1944 году). С этого времени наиболее широко применяемыми добавками при обработке растворов из числа органических реагентов становится карбоксиметилцеллюлоза [44, 148, 239, 242].

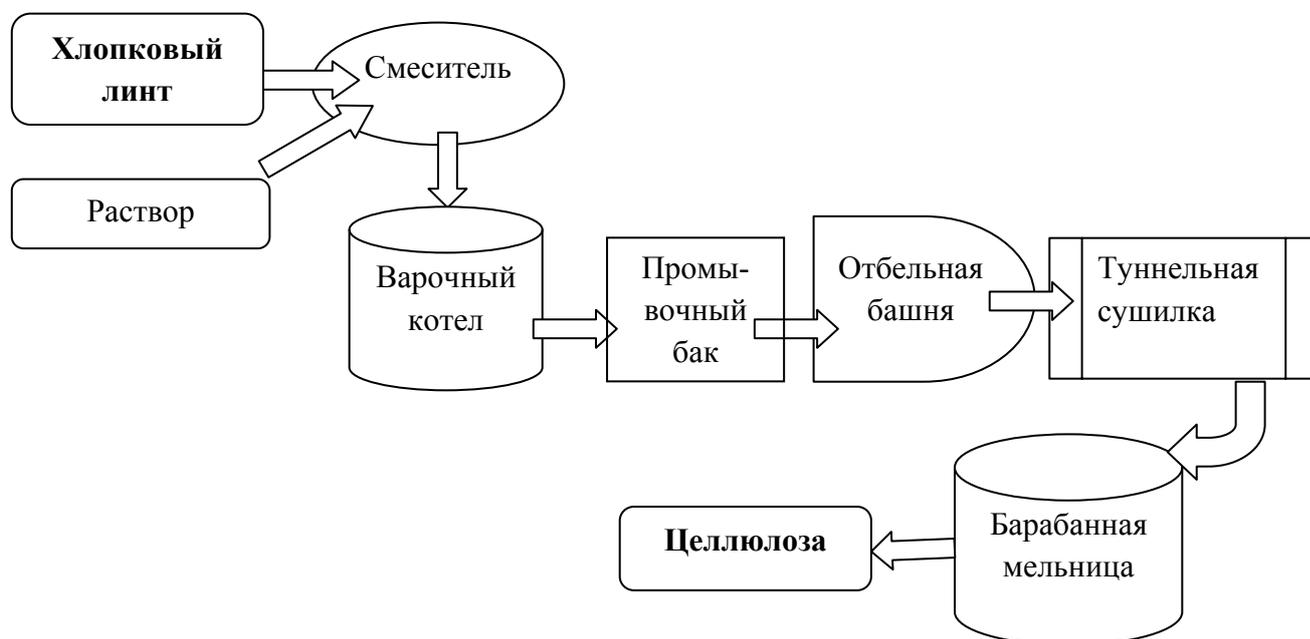


Рисунок 59 – Технологическая схема получения целлюлозы из хлопка

В настоящее время КМЦ можно получать, как периодическим, так и непрерывным методами. Периодический метод получения КМЦ заключается в традиционно-классическом, моноаппаратном и суспензионном методах. Для получения карбоксиметилцеллюлозы необходимо произвести в присутствии NaOH взаимодействие щелочной целлюлозы с монохлорацетатом натрия или монохлоруксусной кислотой (Рисунок 60).

В среде инертных органических разбавителей эту реакцию можно осуществлять как суспензионным, так и твердофазным способом. На основании анализа литературных источников можно предположить, что отработкой технологических режимов производства возможно получение Na-КМЦ более высокой СП из хлопковой целлюлозы, не уступающей по физико-химическим показателям образцам, получаемым из древесной целлюлозы [191, 199, 207].

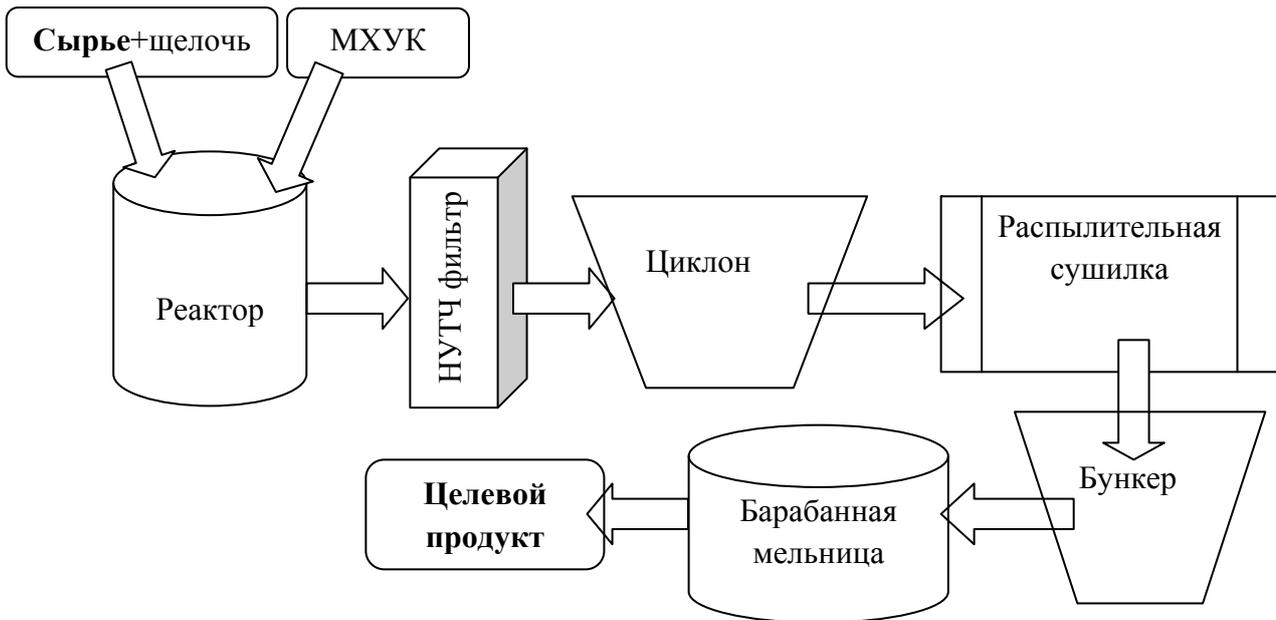


Рисунок 60 – Принципиальная блок-схема производства КМЦ

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – водорастворимое производное целлюлозы, полученное в результате ее химической модификации путем взаимодействия с монохлоруксусной кислотой в присутствии гидроксида натрия (целлюлоза изначально нерастворима в воде и химически достаточно инертна). Растворимость в воде достигается введением карбоксиметильных групп в цепь целлюлозы, что делает возможным дальнейшую гидратацию молекулы, при этом, степень замещения гидроксильных групп в молекуле КМЦ определяет степень растворимости. В промышленных целях КМЦ применяют в виде натриевой соли.

Полианионная целлюлоза (ПАЦ) – это разновидность натриевой соли КМЦ с повышенной степенью карбоксиметильного замещения и более равномерным распределением ионных групп. Соответственно, она обладает более высокой, в сравнении с обычной КМЦ, растворимостью и устойчивостью к воздействию внешних факторов. ПАЦ была разработана в целях удовлетворения растущих требований, предъявляемым к полимерам [148, 174, 184].

Нужно понимать, что в связи с истощением легкодоступных ресурсов и увеличением сложности добычи углеводородного сырья, связанного с увеличением глубины бурения, аномально высокими забойными температурами и давлениями, солевой агрессией, применение традиционных систем буровых

растворы в таких жестких условиях приводило к потере их эксплуатационных качеств. Поэтому решением проблемы являлась разработка и применение термо- и солестойких реагентов на основе модифицированных форм целлюлозы, которые позволяют получать буровые растворы с улучшенными эксплуатационными параметрами. Производные целлюлозы, такие как простые эфиры целлюлозы, в частности КМЦ (карбоксиметилцеллюлоза) и ПАЦ (полианионная целлюлоза), вследствие низкой токсичности и быстрой биодеструкции являются экологически безопасными и эффективными реагентами для систем промывочных жидкостей на водной основе [240, 244, 245].

Очевидно, что со значительным увеличением производства разнообразных синтетических полимерных материалов наметились новые направления в использовании химических превращений целлюлозы для создания новых искусственных материалов, сохраняющих ценные свойства природного полимера и приобретающих новые. Для этого применяются различные методы структурной и химической модификации целлюлозы, например, получение привитых сополимеров целлюлозы с различными синтетическими полимерами [138, 149, 241].

Примечательно, что благодаря ряду ценных свойств (высокая прочность, биосовместимость и нетоксичность, биоразлагаемость, доступность), целлюлоза является востребованным продуктом многоцелевого назначения и сырьевой стартовой основой для получения широкого спектра новых материалов, включая наноматериалы, для применения в различных областях науки и промышленности.

Модифицированные формы целлюлозы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в производстве синтетических волокон и тканей, красок, лаков, пластмасс, взрывчатки и др. Но основной областью применения модифицированных формы целлюлозы (КМЦ, ПАЦ) является нефтегазовая отрасль (53%), где они применяются как реагенты-стабилизаторы и регуляторы реологических свойств промывочных жидкостей при строительстве нефтегазовых скважин (Рисунок 61) [66, 238, 246, 252].

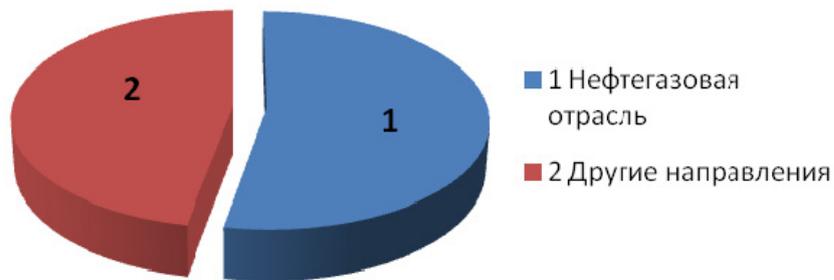


Рисунок 61 – Структура потребления КМЦ и ПАЦ в РФ по отраслям промышленности

Основными потребителями КМЦ и ПАЦ являются сервисные компании (как филиалы иностранных, так и российские), осуществляющие строительство нефтяных и газовых скважин. Эксперты отмечают, что имеющиеся в настоящий момент мощности по производству КМЦ в полном объеме способны удовлетворить потребности российских предприятий. В России многие предприятия выпускают модифицированные формы целлюлозы (КМЦ, ПАЦ) всех видов – низко-, средне – и высоковязкую, со степенью замещения от 0,7 до 0,9-1,0 (Таблица 13) [44, 199, 247, 248]. В настоящее время в различных российских регионах производятся модифицированные формы целлюлозы, такие как карбоксиметилцеллюлоза (низко- и высоковязкая КМЦ) или полианионная целлюлоза (низко- и высоковязкие ПАЦ). Производственные мощности расположены в Центральной России (г.Владимир, г.Нижний Новгород), в Татарстане (г. Казань, г.Краснокамск), Уральском регионе (г.Екатеринбург), Алтайском крае (г. Бийск) [206, 248]. Например, ЗАО «Полицелл» производит несколько типов полианионной целлюлозы, отличающиеся различными вязкостными характеристиками.

Таблица 13 – Перечень российских предприятий, производителей КМЦ и ПАЦ

№	Компания	Месторасположение
1	ЗАО «Карбокам»	г. Краснокамск, Пермский край
2	ЗАО «Полицелл»	г. Владимир
3	ФКП «Комбинат «Каменский»	г. Каменск-Шахтинский, Ростовская обл.
4	ООО «Давос-Трейддинг»	г. Аксай, Ростовская обл.
5	ООО «Завод Карбоцелл»	г. Екатеринбург
6	ООО «Бия-Хим»	г. Бийск, Алтайский край
7	ООО «Целликом»	г. Казань, Республика Татарстан
8	ООО «Химпром»	г. Пермь

В странах ближнего зарубежья также находятся производства целлюлозных продуктов, например, КМЦ выпускают в Беларуси (г. Светлогорск), а также на Украине (г. Днепродзержинск), Мировой рынок представлен такими марками модифицированных форм целлюлозы, как Tylose ECH (фирма Clariant), Celpol R (фирма Noviant), PAC-R (фирма Varoid), а также низковязкие марки полианионной целлюлозы PAC-L (фирма Varoid) и IDF FLR XL (фирма IDF).

В различных системах буровых растворов могут быть успешно использованы, например, модификации низковязкой полианионной целлюлозы (ПАЦ-НВ) и нескольких модификаций карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ): Камцел-700 (стандартная), Камцел-700 (экстра), выпускаемых заводом «Карбокам» (г. Краснокамск, Пермская обл.) наряду с КМЦ марки Finnfix-Vol (АО «Новиант-КМЦ», Финляндия) [249, 250, 251].

Проведенные в работе экспериментальные исследования доказывают эффективность данных реагентов в условиях хлоркальциевой агрессии, имеющей

место, например, на месторождениях Башкортостана в интервалах бурения Мячковского и Подольского горизонтов (Таблицы 14, 15).

Представленные данные показывают, что КМЦ российского производства по степени снижения показателя фильтрации как пресных, так и минерализованных растворов, не только не уступает, а даже превосходит импортный реагент КМЦ марки Finnfix-Vol (Финляндия) [239].

Подобные экспериментальные исследования, проведенные с разновидностями высоковязкой полианионной целлюлозы: реагентами AntisolFL 30 000, производимым фирмой Bayer (Германия), CelpolRX фирмы MetsaSpecialty (Финляндия), StafloRegular фирмы AkzoNobel (Голландия), а также КМЦ марки Finnfix-Vol (Финляндия) показывают, что они могут быть использованы для обработки буровых растворов в качестве стабилизаторов. Для оценки свойств исследуемых реагентов в условиях полиминеральной агрессии имеющей место при бурении скважин на месторождениях Оренбургской и Самарской областей, Башкортостана, буровые растворы дополнительно обрабатывались 0,5% CaCl<sub>2</sub> (Таблица 14).

Таблица 14 – Сравнительные результаты исследований различных низковязких ПАЦ по влиянию на глинистый раствор и по устойчивости к воздействию CaCl<sub>2</sub>

№	Рецептура	Параметры раствора							
		ρ, г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup>	СНС, дПа		η, мПа·с	τ, дПа	рН
					1 мин	10 мин			
1	Исх. глинистый раствор	1,15	18	37,0	1,04	1,12	6	8	8,46
2	№1 + 0,7% ПАЦ-НВ (№588П)	1,15	26	5,0	0,08	0,12	21	5	8,12
3	№2 + 0,5% CaCl <sub>2</sub>	1,15	23	16,0	0,0	1,78	17	8	7,96
4	№1 + 0,7% ПАЦ-НВ (585П)	1,15	25	4,0	0,04	0,04	18	4	8,10
5	№4 + 0,5% CaCl <sub>2</sub>	1,15	22	15,0	0,04	2,40	14	10	7,90
6	№1 + 0,7% К-300 (№586П)	1,15	26	5,0	0,04	0,04	27	3	8,32
7	№6 + 0,5% CaCl <sub>2</sub>	1,15	24	22,0	0,12	5,60	16	11	8,08

Таблица 15 – Сравнительные результаты исследований различных марок КМЦ по влиянию на глинистый раствор и по устойчивости к воздействию  $\text{CaCl}_2$

№	Наименование реагента	Производитель (поставщик)	Степень полимеризации	Конц-я, %	$\text{CaCl}_2$ , %	Параметры раствора							
						$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup>	СНС, дПа		$\eta_{\text{инт}}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	рН
									1 мин	10 мин			
1	Исходный раствор	-	-	-	-	1,140	19	29	54,0	60,0	3	12	8,8
2	Finnfix-Bol	Финляндия	700	0,5	-	1,140	50	5	3,03	6,06	26	19	8,8
3	Finnfix-Bol	Финляндия	700	0,5	0,5	1,143	45	7	15,0	30,0	21	15	8,1
4	КМЦ (НН)	г. Нижний Новгород	456	1,0	-	1,150	51	4,5	0	0	32	18	8,7
5	КМЦ (НН)	-//-	456	1,0	0,5	1,153	38	5,5	11,0	18,0	24	12	8,3
6	КМЦ	«Росресурс», г. Москва	500	0,7	-	1,150	64	4,0	3,0	6,0	6	26	9,0
7	КМЦ	-//-	500	0,7	0,5	1,153	37	4,5	0	0	20	13	7,9
8	КМЦ (75/400)	г. Каменск-Шахтинский	400	0,75	-	1,152	25	5,5	0	3,0	13	4	9,0
9	КМЦ (75/400)	-//-	400	0,75	0,5	1,154	22	14	0	3,0	9	4	8,4
10	КМЦ (Торос-2)	-//-	585	0,5	-	1,152	25	5	3,0	9,0	14	3	9,1
11	КМЦ (Торос-2)	-//-	585	0,5	0,5	1,154	21	13	0	3,0	9	2	8,2
12	КМЦ 85/700	ОАО «Полиэкс» (г. Бийск)	700	0,5	-	1,150	25	5	0	3,03	14	4	8,6
13	КМЦ 85/700	-//-	700	0,5	0,5	1,153	23	14	3,03	12,12	11	4	8,0
14	КМЦ 85/700	-//-	700	0,75	0,5	1,153	26	7,5	12,12	18,00	16	14	8,4

Таблица 16 – Результаты исследований различных ПАЦ и КМЦ по влиянию на глинистый раствор и по устойчивости к воздействию  $\text{CaCl}_2$

№	Рецептура	Добавка $\text{CaCl}_2$ , %	Параметры раствора							
			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup>	СНС, дПа		$\eta$ , мПа·с	$\tau$ , дПа	рН
						1 мин	10 мин			
1	Исходный раствор	-	1,15	17	31	1,5	2,7	4	4	8,00
2	№1 + 0,2% AntisolFL 30 000	-	1,15	62	5	75,7	121,2	18	25	8,05
3	№1 + 0,5% Antisol FL 30 000	-	1,15	НТ	4	257,6	369,7	38	83	8,25
4	№2 + $\text{CaCl}_2$	0,5	1,15	32	18	27,2	57,59	17	8	7,50
5	№1 + 0,5% КМЦ (Finnfix-Bol)	-	1,15	50	5	65,2	98,3	26	19	8,80
6	№5 + $\text{CaCl}_2$	0,5	1,15	45	7	51,5	73,0	21	15	8,20
7	№1 + 0,2% Staflo Regular	-	1,15	89	5	110,2	130,2	30	16	8,60
8	№7 + $\text{CaCl}_2$	0,5	1,15	40	9	66,6	78,8	24	13	8,10
9	№1 + 0,2% Celpol RX	-	1,15	98	5	90,9	106,0	29	18	8,50
10	№9 + $\text{CaCl}_2$	0,5	1,15	58	9	84,8	90,9	26	14	8,20

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы, что не все марки реагентов целлюлозной природы могут быть использованы в условиях полиминеральной агрессии. Так, высоковязкая полианионная целлюлоза AntisolFL 30000, производимая фирмой Bayer (Германия), а также КМЦ марки Finnfix-Bol (Финляндия) и CelpolRX и StafloRegular (Финляндия) являются реагентами не устойчивыми к воздействию хлористого кальция и, вследствие этого, не могут применяться для обработки буровых растворов на месторождениях Волго-Уральского оегиона в условиях полиминеральной агрессии. Напротив, российский природный полимер – полианионная целлюлоза марки Камцелл-700 является эффективным реагентом стабилизатором, устойчивым с полиминеральной агрессии и применялся в составе различных систем буровых растворов в интервалах бурения Верхнего карбона, Мячковского горизонта на месторождениях Башкорстостана, а также Оренбургской и Самарской областей.

## 4.2 Применение крахмала и его модифицированных форм в практике нефтепромышленной химии

Как известно, с 1937 года для снижения водоотдачи буровых растворов в мировой практике бурения скважин иначали применять широко распространенное и недорогое органическое вещество – крахмал [238, 252].

Натуральный крахмал – природный полимер, представляющий собой смесь двух полисахаридов – амилозы и амилопектина. Соотношение между амилозой и амилопектином в крахмалах разных видов колеблется от 1:1,5 до 1:4,5. Несмотря на адекватность химического состава, амилоза и амилопектин достаточно существенно различаются между собой: цепь амилозы линейная, причем молекулы соединены водородными связями, у амилопектина цепь разветвленная, спиралевидной формы. Установлено, что чем больше доля амилозы в составе крахмалов, тем прочнее крахмальные гели [240].

Из тех же мономеров формируется и целлюлоза, однако между ней и крахмалом есть существенное различие: в крахмале мономеры соединены  $\alpha$ -связями, а в целлюлозе – ( $\beta$ -связями). Это различие приводит к тому, что крахмал и целлюлоза различаются и по технологическим свойствам [225, 252, 253].

Следует отметить, что в зависимости от природы сырья и параметров технологического процесса производятся крахмальные продукты различных марок, обладающие различными свойствами. К примеру, кукурузный крахмал обладает наименьшей вязкостью и может быть использован только для регулирования фильтрационных свойств раствора, а картофельный позволяет получить готовый продукт как с высокими, так и с низкими реологическими параметрами. Эти факторы также должны быть учтены для наиболее рационального выбора крахмального продукта [44, 149].

На Рисунке 62 показана принципиальная технологическая блок-схема выделения природных полисахаридов из растительного сырья и продуктов их модификации.

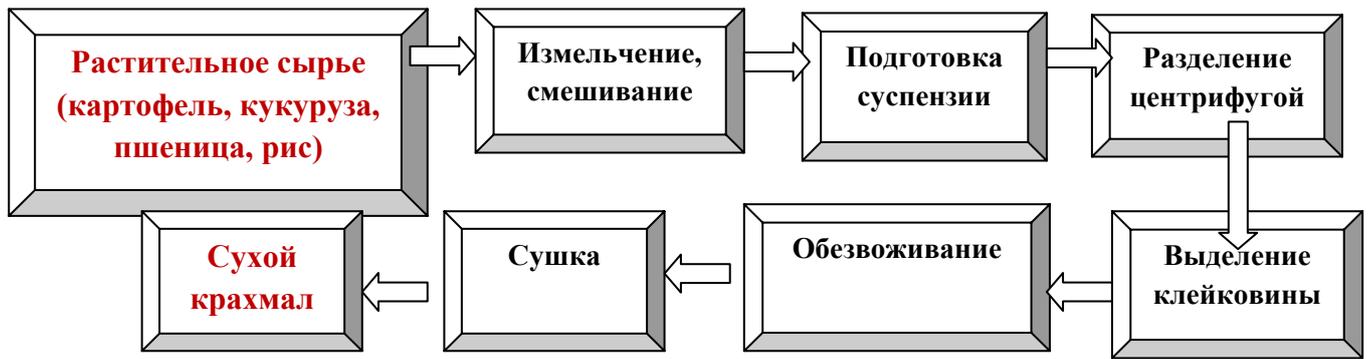


Рисунок 62 – Технологическая схема получения крахмала из растительного сырья

Примечательно, что ранее, в начале применения, крахмал на буровой площадке предварительно подвергался пептизации раствором каустика и только после этого добавлялся в глинистый буровой раствор [242].

Важно заметить, что в связи с увеличением глубин и изменением траекторий нефтегазовых скважин, потребовалось регулирование технологических параметров глинистых растворов, что, в свою очередь, предъявило повышенные требования к свойствам применяемых крахмальных реагентов. Поэтому в течение короткого периода времени были созданы различные типы модифицированных крахмалов, которые широко применяются и в настоящее время, так как нативный крахмал, кроме вышесказанного, как многотоннажный природный продукт является ценным сырьем для получения различных материалов в других отраслях промышленности [242].

В настоящее время существует целый ряд различных текстур и структур, полученных путем модификации крахмалосодержащего сырья. Используются также химические, физические и ферментативные способы модификации [239, 252].

Различными способами модификации крахмала (химической или физической) можно добиться регулирования таких свойств, как: вязкостных параметров; температуры его клейстеризации; растворимости в холодной воде. Кроме того, модифицированные формы становятся способными к появлению эмульгирующих свойств, устойчивыми к высоким температурам, бактериальной агрессии, кислотам. Замещение крахмала предназначено для улучшения его

свойств и предотвращения разложения или ретроградации набухшего крахмала, а также снижения загущающих свойств [253, 254, 255].

Мировой рынок производителей модифицированные формы крахмалов представлен крупными и более мелкими концернами: GrainProcessingCorp. (США), фирма RaisioChemical, AkzoNobel (Нидерланды), Хенкель (ФРГ), INQUIL<sup>®</sup> (Бразилия), Rolnas (Польша), AlojaStarkelsen (Латвия).

Многие российские предприятия производят модифицированные крахмалы для различных отраслей промышленности, из которых важное место занимает нефтегазодобывающая отрасль (Таблица 17) [252-255].

Важно отметить, что большую часть рынка модифицированных крахмалов занимают сшитые и замещенные крахмалы, являющиеся этерифицированными продуктами, в частности карбоксиметилкрахмал, который является стабилизатором, пленко-структурообразователем.

Натуральный крахмал – это смесь двух полисахаридов – амилозы и амилопектина. Различие между мономерами крахмала и целлюлозы состоит в типе связей: в крахмале мономеры соединены  $\alpha$ -связями, а в целлюлозе – ( $\beta$ -связями), что приводит к различиям их технологических свойств [253].

Очевидно, что модифицированные формы крахмалов отличаются от нативных крахмалов значительно меньшей склонностью к межмолекулярным ассоциациям. Получение модифицированных форм, таких, как простые и сложные эфиры крахмала, основано на возможности реакционноспособных концевых редуцирующих групп (спиртовых групп у второго, третьего и шестого углеродных атомов глюкозных остатков) взаимодействовать с различными органическими и неорганическими соединениями [252, 254, 255].

Для выделения целлюлозы из твердого древесного сырья требуются экологически и технологически сложные процессы делигнификации древесины. Сходство крахмала и целлюлозы проявляется в способности целлюлозы и крахмала к модификации (Таблица 18).

Таблица 17 – Основные российские производители крахмалов

Предприятие	Модифицированные формы крахмалов	Область применения
ОАО «Кабардинский крахмальный завод», станция Александровская, Кабардино-Балкарская Республика	Крахмал модифицированный МК-4 (тип А и Б), крахмал набухающий, крахмал кукурузный	Нефтегазодобывающая, пищевая
АО НПО «Промсервис», с.Яльчики, Чувашская Республика	Сухие буровые смеси на основе экструзионного и модифицированных крахмалов	Нефтегазодобывающая,
ООО «Альтера», Черкассы (Украина)	Реагент экструзионный крахмалосодержащий	Нефтегазодобывающая, строительство и др.
ООО «Звягинский крахмальный завод», Орловская область	Крахмал, крахмал экструзионный	Нефтегазодобывающая
ОАО «Кремнянский крахмальный завод», с.Кремно, Житомирская обл. (Украина)	Крахмал модифицированный Оксамил 2Т, гидрооксиамил	Текстильная промышленность и др.
ОАО «Чаплыгинский крахмальный завод», г.Чаплыгин, Липецкая обл.	Крахмал кукурузный, крахмал модифицированный	Нефтегазодобывающая, пищевая
ООО «Амило Тек», п.Коренево, Московская область	Набухающие, расщепленные, сшитые крахмалы, экструзионные крахмальные продукты «Экстракорн», «Экстрамил»	Нефтегазодобывающая, строительство, бумажная, литейная, пищевая
Группа «Российские крахмалопродукты»: ОАО «Ибретькрахмалпатока» и ОАО КПЗ «Новлянский»,	Крахмал кукурузный (нативный), крахмал катионный	Бумажная
ОАО «Киевский крахмалоперерабатывающий комбинат» (Украина)	Крахмал картофельный модифицированный	Нефтегазодобывающая, строительство, пищевая
ЗАО «Полицелл», Владимир	Производство модифицированных крахмалов: КМК-Бур, Полицелл ПСБ, КМК-ОК, Полицелл ФКР, гидроксидэтилкрахмал (ГКР), К-КМК и др.	Нефтегазодобывающая, строительство
Ягудьский крахмальный завод, Республика Удмуртия	Крахмал, крахмал экструзионный	Нефтегазодобывающая,
ООО Завод биополимеров «Биполь», г. Набережные Челны, Татарстан	Крахмал модифицированный КМК-BUR-L, окисленный крахмал для гипсокартона [254], экструзионный буровой крахмал, ЭКР для литейного производства, декстрин, обойный клей	Нефтегазодобывающая [254], строительство, литейная

Таблица 18 – Основные типы и области назначения продуктов модификации целлюлозы и крахмала

Продукты модификации			
Целлюлозы	Области применения	Крахмала	Области применения
Метилцеллюлоза	Текстильная, косметическая и пищевая нефтегазодобывающая промышленность	Карбоксиметилкрахмал, гидроксипропилкрахмал	Нефтехимия, строительство, нефтегазодобывающая промышленность
Этилцеллюлоза, Бензилцеллюлоза	Лакокрасочная отрасль, полиграфия, нефтегазодобывающая промышленность	Набухающие, расщепленные	Нефтехимия, нефтегазодобывающая, бумажная, литейная промышленность
Ацетат целлюлозы	Химическая промышленность	Кукурузный нативный	Бумажная промышленность, строительство
Ксантогенат целлюлозы	Химическая, текстильная и нефтегазодобывающая промышленность	Картофельный модифицированный	Нефтехимия, строительство, нефтегазодобывающая и пищевая промышленность
Карбоксиметилцеллюлоза	Текстильная и нефтегазодобывающая промышленность	Сшитые	Нефтехимия, нефтегазодобывающая бумажная, литейная промышленность
Нитрат целлюлозы	Оборонная и химическая промышленность	Экструзионные	Нефтехимия, нефтегазодобывающая бумажная, литейная промышленность

По данным исследований, проведенных инвестиционно-аналитической группой «ПКР» за 2020 год, процентное соотношение отраслей промышленности, где применяются модифицированные формы природных полисахаридов крахмала и целлюлозы составляет для нефтяной промышленности 53%, для остальных – пищевой, фармацевтической, медицинской, бумажной, строительной и др. – 47%.

Следует отметить, что в практике строительства нефтегазовых скважин получили компаунды КМЦ+крахмал, что обусловлено их высокой эффективностью для стабилизации пресных и минерализованных глинистых растворов, а также для использования в качестве полимерной основы при приготовлении безглинистых полимер-солевых растворов [256].

Апробированы в промышленных условиях ряд сочетаний полисахаридных реагентов, представляющие собой физическую смесь КМЦ и крахмала, взятых в разных соотношениях (КМЦ (марки Finnfix-Vol) и крахмал (марки ФИТО-РК)), которой обрабатывался исходный глинистый раствор на основе пресной или минерализованной технической воды.

Из анализа экспериментальных исследований следует, что составы компаундов или смесей, в которых преобладал крахмал, характеризуются неудовлетворительными стабилизирующими свойствами, т.е. показатель фильтрации имеет высокие значения (ПФ больше 6-8 см<sup>3</sup>/ 30 мин). Составы, в которых преобладает КМЦ, имеют более высокую стабилизирующую способность, но оптимальными соотношениями между КМЦ и крахмалом, при которых проявляется эффект стабилизации составляют:

- для пресного глинистого раствора 50:50;
- для минерализованного раствора – 30:70.

При указанных соотношениях, показатель фильтрации (ПФ см<sup>3</sup>/ 30 мин) составляет для:

- пресного раствора – 3см<sup>3</sup>,
- минерализованного – 5см<sup>3</sup>.

Помимо высокого стабилизирующего эффекта, применение исследованных смесей реагентов позволяет экономить дорогостоящий компонент КМЦ марки

Finnfix-Vol, стоимость которого значительно выше (в 2-3 раза) стоимости крахмала марки ФИТО-РК.

Несмотря на то, что исследованные составы компаундов или смесей не обладают синергетическим эффектом при влиянии на основные технологические параметры растворов, значительную перспективу представляет применение описанной смеси реагентов КМЦ + крахмал для обработки буровых растворов при первичном вскрытии продуктивных пластов.

Следует отметить еще один существенный момент, касающийся бактериальной устойчивости полисахаридного реагента-компаунда – поскольку, в отличие от крайне медленно или практически не разлагаемых синтетических акрилатных систем, реагенты-стабилизаторы полисахаридной природы (крахмал, камеди) способны за короткий период времени биоразлагаться. Но у этой способности есть и отрицательная сторона: если биоразложение реагента уже начинается в процессе бурения скважины, то в этом случае резко ухудшается качество бурового раствора (повышается показатель фильтрации, снижаются реологические свойства), в результате чего значительно увеличивается расход реагентов и возникает опасность серьезных осложнений. Наличие КМЦ в смеси реагентов замедляет биоразложение крахмала, и раствор сохраняет свое качество до завершения вскрытия коллектора. Находясь в пористой среде коллектора, крахмал начинает биоразлагаться, вовлекая в этот процесс и КМЦ. Поэтому через определенный период времени происходит полная деградация полимеров и первоначальная проницаемость коллектора при вызове притока в значительной степени восстанавливается. Этот факт был подтвержден результатами экспериментальных исследований влияния глинистых буровых растворов, обработанных реагентом-компаундом, на коэффициент восстановления проницаемости естественных кернов ( $\beta$ ) после фильтрации через них указанных растворов. В Таблице 19 представлены некоторые результаты проведенных керновых исследований.

Таблица 19 – Результаты ядерных исследований реагентов компаундов

№	Соотношение между КМЦ и крахмалом в реагенте-компаунде	Введено реагента в исходный раствор, % мас.	Характеристика зерна		Коэффициент восстановления проницаемости после прокачки раствора ( $\beta_1$ ), %	Коэффициент восстановления проницаемости после выдержки ( $\beta_2$ ), %
			Пористость, %	Первоначальная проницаемость ( $K_{пр}^1$ ), мкм <sup>2</sup>		
1	0 : 100	1,0	19,7	0,361	48	75
2	100 : 0	1,0	20,2	0,404	35	41
3	50 : 50	1,0	18,9	0,325	73	86
4	40 : 60	1,0	21,4	0,386	70	89
5	30 : 70	1,0	19,1	0,322	65	91

Как следует из Таблицы 19, качество вскрытия существенно повышается при обработке раствора смесью реагентов полисахаридной природы. Причем в зависимости от соотношения между КМЦ и крахмалом в смеси значения первоначального коэффициента восстановления проницаемости ( $\beta_1$ ) и после выдержки зерна в покое ( $\beta_2$ ) несколько отличаются. Так, чем больше содержание в реагенте КМЦ (раствор 3), тем выше значение  $\beta_1$ , так как у такого раствора минимальный показатель фильтрации. Однако при этом значение  $\beta_2$  несколько меньше, чем у раствора, обработанного реагентом, в котором преобладает крахмал (раствор 5). По-видимому, время выдержки, равное 15 сут, недостаточно для полного биоразложения КМЦ и какая-то часть его макромолекул остается в пористой среде зерна.

Аналогичные исследования были проведены с использованием и других отечественных и зарубежных марок крахмалов (Kem-Starch, Kem-Pak, MBS-3,

МК-4Ф, ФИТО-20, ОКР и др.) и КМЦ (Garbocel, Tiloza, Gabroza, Камцел и др.). Они позволили установить оптимальные соотношения между КМЦ и крахмалом в реагентах-компаундах, при которых наиболее ярко проявляется эффект стабилизации глинистых растворов и повышения коэффициента восстановления первоначальной проницаемости керна.

### 4.3 Применение камедей в нефтепромысловой практике

Известно, что начиная с 70-х годов XX века для регулирования реологических параметров промывочных жидкостей начали применять камеди, в частности ксантановую камедь, этот гидроколлоид был открыт в 1960-х годах [252, 257]. Считаем, что в зависимости от происхождения камеди можно представить в виде:

- экссудаты (смолы, выделяемые растениями);
- гидроколлоиды различных семян;
- биосинтетические коллоиды – полисахариды микроорганизмов, в частности накапливаемые в культуральной жидкости, производные, получаемые модификацией полисахаридов природного происхождения (например, клетчатки, крахмала).

В работе показаны современные подходы и сформированы основные признаки для классификации гетерополисахаридов на примере камедей. Предложены следующие направления: по географии произрастания источников камеди, по характеру электрических свойств (полиэлектролиты или незаряженные), по природе образования субстрата (экссудативный или ферментативный), вид продукта и его основные физические свойства (Таблица 20) [44, 238].

Из Таблицы 20 следует, что камеди как растительного (смолы, эссудаты, семена), так и микробиологического происхождения, могут быть заряженными (электролиты) и незаряженными (макромолекулы) веществами [239, 258].

Таблица 20 – Классификация смолистых веществ (камедей) по источнику получения

Название камеди 1	Химическая формула или описание состава 2	Источник происхождения и способ получения 3	Физические свойства 4
<b>Получаемые из наземных растений</b>			
<b>Полиэлектролиты</b>			
Гуммиарабик (лат. gummy – камедь и arabicus – арабийский)	Состоит в основном из арабина (смесь калиевых, кальциевых и магниевых солей арабиновой кислоты), который при кислотном гидролизе расщепляется на арабинозу, галактозу, рамнозу и глюконовую кислоту.	Получают в виде твердой прозрачной смолы, состоящей из высушенного сока акаций <i>Acacia senegal</i> и <i>Vachellia (Acacia) seyal</i> .	Представлен в виде кусков прозрачного эксудата желтого или красного цвета, которые могут не растворяться в воде, а набухать, при этом становясь мягким материалом, похожим на желатин, которую называют также драконовой камедью.
Гуммигати, гхатти (ghatti) (от греч. κοκκίδιον, κόκκι – гумми)	Высокомолекулярный углевод, главный компонент эксудатов (флоэмного сока, выпотов), выделяемых растениями при механических повреждениях коры или заболеланиях.	Получают из сока деревьев рода <i>Anogeissus</i> .	Малоизученное соединение приоритеты вреда и пользы изучаются. Применение запрещено в ряде стран.
Трагакант (гуммитрагакант, лат. Gummi Tragacanthae)	Относится к кислым полисахаридам. В его состав входят D-галактуроновая кислота; D-галактопираноза; D-фукоза; D-рабофураноза; D-ксилопираноза	Получают из сока кустарников рода астрагал ( <i>Astragalus</i> ), который вытекает из трещин или надрезов стеблей или ветвей некоторых растений в результате перерождения клеточных стенок паренхимы сердцевинки и сердцевинных лучей.	Представляет собой кусочки материала (разной формы и размера), которые в воде сильно набухают. Поскольку камедь трудно измельчается, то порошок получают в металлических ступках, которые постоянно нагревают, при этом измельченная камедь превращается в густые высоковязкие массы. Не имеет собственного вкуса, устойчив к кислотности и не меняет своих свойств в широком диапазоне температур.
Караи (англ. karaya gum)	Состоит в основном из ацетилированных полисахаридов, в результате гидролиза которых получают галактоза, рамноза и галактуроновою кислоту, вместе с небольшим количеством глюконовой кислоты.	Получают из сока деревьев рода стеркулия ( <i>Sterculia</i> ), засохшая камедь (смола, вытекающая из надрезов стеблей и ветвей) из дерева <i>Sterculia Urens</i> (Индия), а также из других видов <i>Sterculia</i> (сем. <i>Sterculiaceae</i> ) или <i>Cochlospermum gossypium</i> .	Полукристаллические, полупрозрачные капли от бледно-желтого до розовато-коричневый цвета или порошок от бледно-серого до розовато-коричневого цвета с отличительным запахом уксусной кислоты; хорошо растворяется в горячей воде.

1	2	3	4
Незаряженные			
Гуаровая камедь	<p>Формула: <math>(C_6H_{10}O_5)_n</math>.</p> <p>Содержит 80% галактоманнана, 12% воды, 5% белка, 2% не растворимого в кислоте осадка или сырых волокон, 0,7% золы, 0,7% жира, следы тяжелых металлов, не содержит мышьяка и свинца.</p>	<p>Получают из бобов гуарового дерева guar beans или индийской акации, которую еще называют гороховым деревом (Индия, 80%), остальное количество получают из сырья, растущего в США, Канаде, Австралии и Африке. Для получения вещества семена дерева перемалываются, а полученную массу подвергают дегидратации и перемалывают в порошок.</p>	<p>Представляет собой измельченный белый или светло-серый порошок без запаха. Гуаровая камедь хорошо растворяется в холодной и горячей воде и органических растворителях. Гуаровая камедь не проявляет антогонизма с другими видами растительных камедей – рожковой камедью, агар-агаром и др.</p>
Камедь рожкового дерева (англ.: carob bean gum)	<p>Нейтральный полисахарид галактоманнан, построенный из мономеров D-маннозы и D-галактозы в соотношении 1:4.</p>	<p>Получают из стручков рожкового дерева, вечнозеленых средиземноморских акаций — цератоний, в основном произрастающих в Испании, Италии, Греции, Индии.</p>	<p>Представляет собой порошок бурого желтоватого цвета, без запаха. Растворяется в воде, нагретой свыше 85 градусов; не теряет своих свойств ни в кислой, ни в соленой среде.</p>
Камедь Бета-глюкан (англ. Beta Glucan, $\beta$ -Glucan)	<p>Представляет группу высокомолекулярных углеводов, состоящих из мономеров бета-глюкопиранозидными связями.</p>	<p>Является компонентом клеточной стенки грибов, микроорганизмов и злаков. Впервые был обнаружен только во 2-й половине прошлого века в лишайниках, а затем у ячменя и овса. В грибах находится в виде хитин-глюканового комплекса. Чтобы получить вещество, пригодное к употреблению, применяется метод экстракции с помощью подходящего растворителя (в данном случае этиловый спирт). Так образуется легко усваиваемая форма бета-глюкана.</p>	<p>Соединение легко переносит абсолютно любую температуру, поэтому в процессе производства ничего не может разрушить его структуру. Самым важным свойством <math>\beta</math>-глюкана является то, что он важный иммунный активатор.</p>

1	2	3	4
<p>Даммарская ка-медь</p>	<p>Характеризуется значительным (около 2/3) присутствием резенов (в отличие от смол хвойных, состоящих из смоляных кислот), из которых <math>\alpha</math>-даммарезин (40%), с предпологаемым составом <math>C_{11}H_{17}O</math>, растворим в спирте, а <math>\beta</math>-даммарезин (22,5%), предпологаемого состава <math>C_{31}H_{52}O</math>.</p>	<p>Получают из сока деревьев семейства диптерокарповые (<i>Dipterocarpaceae</i>), произрастающих в Ост-Индии, на Молуккских островах, на Калимантан, Яве и Суматре, свежий прозрачный сок из стволов и ветвей которых произвольно вытекает в больших количествах, застывающий через несколько дней в стекловидные прозрачные капли.</p>	<p>Представляет собой очень бледно окрашенные куски по величине от наибольших, величиной с кулак до мелких, с горошину. При температуре 75°C размягчается, плавится при 100-150°C. Растворяется: полностью в хлороформе, бензоле, частично – в уксусноамилловом эфире; частично – в спирту и бензине; в ацетоне – около 2/3. В высыхающих маслах и нефти растворяется при нагревании совершенно.</p>
<p>Глюкоманнан (англ. Konjac gum)</p>	<p>Формула <math>(C_6H_{10}O_5)_n</math>. Представляет собой глюкоманнан, состоящий из 1–2 частей D-глюкозы и 3–4 части D-маннозы; эмпирическая</p>	<p>Получают из корня растения аморфофаллус коньяк <i>Amorphophallus konjac</i> (коньяк, коньяк) выращиваемого во Вьетнаме и Китае.</p>	<p>Представляет собой порошок сероватокоричневого, белого, желтоватого или кремового цвета, без запаха. Хорошо растворяется в горячей воде, в холодной набухает; образуя гелеподобную субстанцию и увеличиваясь в объеме до 200 раз, нерастворим в этаноле. Со щелочью образует гель, устойчивый к высоким температурам; стабилен в кислой среде.</p>
<p>Псиллиум(англ. Psyllium)</p>	<p>Состоит из белков, гликозидов и жирных масел, минеральных солей железа, магния, цинка, калия и кальция.</p>	<p>Получают из шелухи семян подорожника (<i>Plantago</i>).</p>	<p>Состоит на 45% из маннита и крахмала, аукубина, минеральных солей, гликозида. Обладает бактерицидными, противоопухолевыми, анти-окислительными и противовирусными свойствами.</p>
<p>Камедь тары (англ. Tara gum)</p>	<p>Представляет собой галактоманнан (на 80%), состоящий из 3 частей D-маннозы, 1 части D-галактозы.</p>	<p>Получают из семян дерева Тара (перуанского дерева), путем измельчения в муку эндосперма семян <i>Caesalpinia spinosa</i> (Tara-strauch).</p>	<p>Порошок белого, светло-желтого цвета, без запаха, хорошо в воде; нерастворим в органических жидкостях, в том числе этаноле. Обладает высокой термостойкостью, выдерживает температуру нагрева до 145 °C; малочувствителен к кислой среде.</p>

1	2	3	4
Получаемые в результате бактериальной ферментации полимеров			
Полиэлектролиты			
Геллановая камедь (англ. Gellan gum)	Представляет собой прямые цепи с повторяющимися фрагментами глюкозы и рамозы, глюкоуроновой кислоты	Получают в результате метаболизма особых бактерий <i>Sphingomonas elodea</i> . Микроорганизмы культивируют в азотистой углеродсодержащей среде (обычно на отходах сахарного производства), обогащенной органическим и неорганическим фосфором. В результате ферментации получают вязкий бульон. Из него посредством пастеризации выделяют камедь в ее природной нативной форме. При необходимости получения низкоацилированной камеди ацильные группы удаляют щелочью.	Порошок белого цвета, иногда с желтоватым оттенком, без запаха, хорошо растворяется в холодной и горячей воде, нерастворим в органических жидкостях. термостабилен; устойчив к изменению уровня pH.
Ксантан или ксантановая камедь (англ. xanthan gum, xanthan)	Формула $(C_{35}H_{49}O_{29})_n$ Представляет собой биополимер, состоящий из р-D-глюкозы, α-D-маннозы и α-D-глюкуроновой кислоты в соотношении примерно 3:3:2, частично этерифицированный уксусной и пировиноградной кислотами.	<b>Незаряженные</b> Получают ксантан путем ферментации глюкозы или сахарозы бактериями <i>Xanthomonas campestris</i> . Брожение исходных продуктов продолжается от одного до четырех дней. После завершения цикла брожения к сырью добавляется изопропиловый спирт, в результате чего полисахарид выпадает в виде осадка. Осадок отфильтровывают и сушат. Состав и структура ксантановой камеди, изготовленной в промышленных условиях, идентичны характеристикам камеди, полученной в процессе культивирования микроорганизмов вида <i>Xanthomonas campestris</i> в естественной среде обитания, на растениях, принадлежащих к семейству капусты.	Порошок белого или серовато-белого цвета сыпучий без запаха и вкуса. Проявляет сильные загущающие свойства, на которое не влияют ни механические воздействия и нагрев, ни влияние солей и кислот. Вязкость раствора ксантановой камеди не меняется в интервале pH от 2 до 12, но при взаимном действии, например, с рожковой камедью, может получиться гель, который может плавиться при температуре 80–90 °С

Наземные растения способны образовывать камеди, к наиболее известным камеденосным растениям относятся бобовые, розоцветные и др. Например, камеди (гумми) выделяются на ветвях и стволах вишневых, сливовых, абрикосовых деревьев при их повреждении, образуя так называемый защитный клей. Образование камедей в растениях связывают с патологическим состоянием, т.е. механическими, инфекционными повреждениями или с неблагоприятными условиями существования.

Известно, что экссудаты представляют собой сок, вытекающий весной из определенных пород деревьев; сок этот густой, прозрачный, безвкусный; на воздухе он постепенно застывает. Камедь получается в виде кусочков различных размеров, которые легко измельчаются в белый пылящий порошок. При переходе от камбия к заболони вторичное утолщение стенок у лиственных, происходит в основном за счет ксиланов (47–66 %) и уронового ангидрида (18–20 %). Количество глюканов колебалось в широких пределах и не было стабильно (от 33% в платане до 11% в березе) [107, 140]. К экссудатам относится гуммиарабик, карайя, тракагант, гхатти, объединяемые в группу «камеди – полиэлектролиты».

Лиственничная камедь получается из лиственницы, древесина которой перемалывается и при воздействии воды температурой до 80 °С извлекается из древесины. Также извлечь камедь можно при воздействии на лиственничную щепу 0,2%-ным раствором уксусной кислоты в батарее экстракторов при небольшом нагреве, до 30 °С. В зависимости от возраста деревьев можно получить выход лиственничной камеди порядка 9–21 %, но в среднем получается (при условии сухой древесины) порядка 12–14 % [259].

Следует отметить, что смолы и их составы различных пород деревьев отличаются между собой, например, при рассмотрении лиственных и хвойных пород древесины. Так, смоляные кислоты практически отсутствуют в смоле лиственной древесины, в то время как доля смоляных кислот в хвойных породах составляют 30–40 %. В смоле хвойной древесины содержится 40–65 % жирных кислот, а в смоле лиственной — до 60–90 %. Следует отметить, что характеристики древесины, а именно, содержание свободных и связанных

жирных кислот зависят от срока хранения древесины, поскольку в свежесрубленных деревьях содержатся жирные кислоты в виде сложных эфиров, которые при хранении могут омыляться [108, 137].

Начиная с 70-х годов XX века для регулирования реологических параметров буровых растворов начали применять камеди, в частности ксантановую смолу, этот гидроколлоид был открыт в 1960-х годах [140, 257].

Широко применяемая в нефтегазовой отрасли ксантановая камедь – продукт, секретируемый микроорганизмом *Xanthomonas campestris*. Промышленно ксантановую камедь производят по периодической технологии ферментации. При гидратации в холодной воде она дает вязкий раствор с псевдопластичными свойствами [207, 239]. Эта камедь прекрасно суспендируется с хорошим сцеплением при малых скоростях сдвига, а при высоких скоростях сдвига для нее характерны пониженные реологические свойства – так называемые псевдопластичные свойства. Молекула ксантановой камеди имеет целлюлозный каркас с боковыми цепями вокруг, которые его защищают и делают камедь стабильной в широком интервале значений pH и минерализации.

Добавим, что внедрение полимера ксантановая камедь стало важным вкладом в совершенствование систем буровых растворов, поскольку она является эффективным реагентом, обеспечивающим высокую несущую способность бурового раствора, приготовленного на основе пресной или минерализованной воды [242].

Известно, что за рубежом и в нашей стране при бурении горизонтальных скважин широкое применение получили реологически сконструированные системы буровых растворов, на основе биополимерных реагентов ксантанового типа, обеспечивающих эффективную очистку горизонтального ствола от частиц выбуренной породы, улучшающих смазочные свойства раствора и не оказывающих загрязняющего действия на продуктивный пласт [252, 257, 260].

Принципиальным отличием указанных систем являются псевдопластические свойства, характеризующиеся снижением эффективной

вязкости (при высоких скоростях сдвиговых нагрузок) и загущением раствора (при низких сдвиговых нагрузках) [260, 261, 315].

Псевдопластичные свойства растворов биополимеров оценивали в соответствии с реологической моделью, математически описываемой уравнением Освальда де Ваале:

$$\tau = K \cdot \gamma^n,$$

где  $\tau$  – динамическое напряжение сдвига;

$K$  – показатель консистенции – повышение вязкости при скорости сдвига  $1 \text{ с}^{-1}$ ;

$n$  – показатель нелинейности (величина отклонения от ньютоновской жидкости);

$\gamma$  – скорость сдвига.

Необходимо отметить, что уровень псевдопластичности биополимерного раствора тем выше, чем больше величина  $K$  и меньше величина  $n$  [260, 315].

При этом, значение показателей  $n$  и  $K$  рассчитывают по формулам:

$$n = 3,32 \cdot \lg (\theta_{600} / \theta_{300})$$

$$K = (5,11 \cdot \theta_{300}) / 511^n,$$

где  $\theta_{600}$  и  $\theta_{300}$  – показания на вискозиметре Fann 35A при 600 и 300 об/мин соответственно.

На месторождениях Башкортостана растворы, содержащие биополимерные добавки на основе камедей, стали применяться с 1997 года [260]. В качестве биополимерного реагента на основе камедей использовался микробный полисахарид с торговым названием Кем-Х, поставляемый американской фирмой Кем-Трон.

Проведенные в работе исследования структурно-реологических свойств водных растворов различных типов биополимеров на основе камедей, позволили оценить эффективность различных биополимерных реагентов на основе камедей,

в том числе марки КК (Россия), Кем-Х (США) и Родопол-23R, производимый французской фирмой Rhodia. На основании проведенных экспериментов были получены результаты, показывающие изменение динамического напряжения сдвига (Таблица 21). Зависимость эффективной вязкости водных растворов полисахаридов от скорости сдвига приведена в Таблице 22. Исследования проводились на 12-ти скоростном вискозиметре Фанн-35 SA [260, 315]. Из Таблицы 21 видно, что с повышением скорости сдвига величина динамического напряжения сдвига увеличивается для водных растворов в последовательности: Кем-Х, Родопол-23R и КК, что является характеристикой аномальности вязкостных свойств (псевдопластичности).

Для изучения особенностей вязкостных свойств водных растворов биополимеров измеряли динамическое напряжение сдвига (Таблица 21) и эффективную вязкость, как долю пластической вязкости (Таблица 22) [260, 315]. Наблюдается обратная зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига (Рисунок 63) [260, 315].

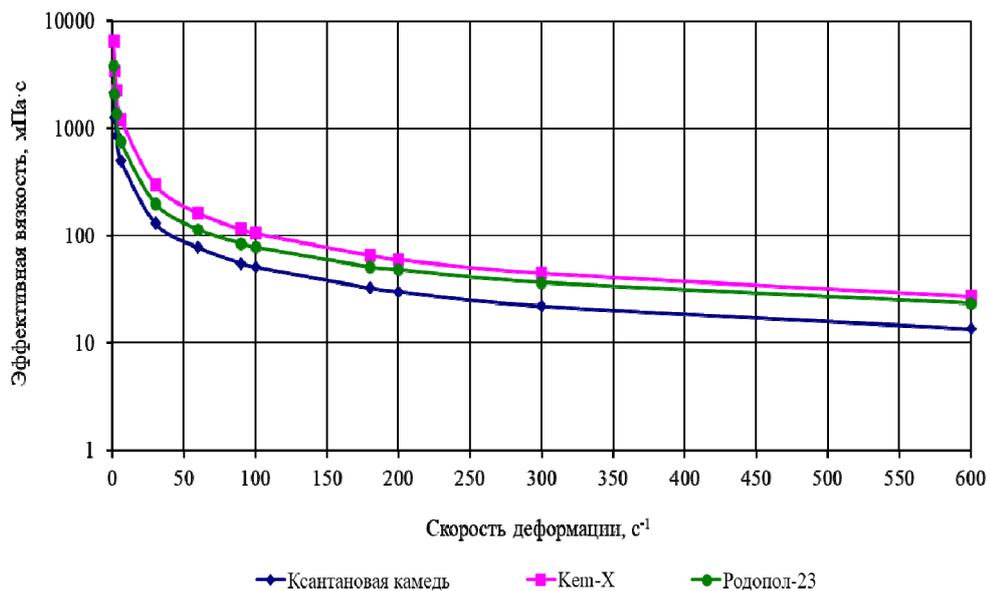


Рисунок 63 – Зависимость эффективной вязкости от скорости деформации водных растворов биополимеров «К-К» (ксантановая камедь), Кем-Х, Родопол-23[260]

Таблица 21 – Зависимость динамического напряжения сдвига водных растворов биополимеров от скорости сдвига

Марка биополимера	Конц-я биопол., %	Скорость сдвига, об./мин											
		600	300	200	180	100	90	60	30	6	3	1,8	0,9
Динамическое напряжение сдвига, дПа													
Ксантановая камедь	0,10	44,46	30,66	26,06	25,04	20,44	17,89	15,33	11,24	6,132	5,11	4,088	2,555
	0,25	76,65	58,77	51,1	48,55	40,88	38,33	30,66	23	12,78	10,22	7,665	5,11
	0,50	138	112,4	102,2	99,65	86,87	84,32	79,21	66,43	51,1	43,44	38,33	33,22
	0,75	204,4	168,6	158,4	155,9	140,5	138	132,9	125,2	104,8	89,43	81,76	66,43
	1,00	281,1	242,7	224,8	222,3	207	201,8	194,2	184	155,9	145,6	132,9	127,8
Кет-Х	0,10	68,99	51,1	43,44	40,88	33,22	31,68	28,11	23	7,665	5,11	3,577	1,022
	0,25	139	109,9	94,54	93	79,21	76,65	68,99	58,77	41,9	36,79	33,22	28,11
	0,50	278,5	230	204,4	201,8	178,9	176,3	166,1	150,7	125,2	115	104,8	99,65
	0,75	424,1	352,6	319,4	316,8	281,1	275,9	255,5	230	186,5	171,2	161	143,1
	1,00	523,8	467,6	421,6	413,9	367,9	360,3	334,7	286,2	217,2	201,8	186,5	163,5
Родопол-23R	0,10	45,99	30,66	24,53	23	16,35	15,33	13,8	10,22	6,132	5,11	4,088	2,555
	0,25	102,2	71,54	59,79	56,21	44,46	41,9	35,77	30,66	18,91	15,33	12,78	10,22
	0,50	237,6	186,5	163,5	155,9	132,9	128,8	116,5	101,2	76,65	68,99	63,88	58,77
	0,75	365,4	291,3	256,5	251,4	218,2	214,6	196,7	178,9	144,1	136,4	127,8	120,1
	1,00	493,1	408,8	357,7	350	309,2	304	283,6	255,5	204,9	194,2	181,4	171,2

Таблица 22 – Зависимость эффективной вязкости водных растворов биополимеров от скорости сдвига

Марка биополимера	Конц-я биопол., %	Скорость сдвига, об./мин											
		600	300	200	180	100	90	60	30	6	3	1,8	0,9
		Эффективная вязкость, мПа·с											
Ксантановая камедь	0,10	4,35	6	7,65	8,163	12	11,67	15	22	60	100	133,3	166,7
	0,25	7,5	11,5	15	15,83	24	25	30	45	125	200	250	333,3
	0,50	13,5	22	30	32,49	51	54,99	77,5	130	500	850	1250	2167
	0,75	20	33	46,5	50,81	82,5	89,99	130	245	1025	1750	2667	4333
	1,00	27,5	47,5	66	72,47	121,5	131,7	190	360	1525	2850	4333	8333
Кем-Х	0,10	6,75	10	12,75	13,33	19,5	20,66	27,5	45	75	100	116,7	66,67
	0,25	13,6	21,5	27,75	30,32	46,5	50	67,5	115	410	720	1083	1833
	0,50	27,25	45	60	65,81	105	115	162,5	295	1225	2250	3417	6500
	0,75	41,5	69	93,75	103,3	165	180	250	450	1825	3350	5250	9333
	1,00	51,25	91,5	123,8	134,9	216	235	327,5	560	2125	3950	6083	10667
Родопол-23R	0,10	4,5	6	7,2	7,497	9,6	9,999	13,5	20	60	100	133,3	166,7
	0,25	10	14	17,55	18,33	26,1	27,33	35	60	185	300	416,7	666,7
	0,50	23,25	36,5	48	50,81	78	83,99	114	198	750	1350	2083	3833
	0,75	35,75	57	75,3	81,97	128,1	140	192,5	350	1410	2670	4167	7833
	1,00	48,25	80	105	114,1	181,5	198,3	277,5	500	2005	3800	5916	11167

Представленная на Рисунке 64 зависимость характеризует факт наличия свойства псевдопластичности (аномалии вязкости) исследуемых водных растворов с добавками биополимерных реагентов – камедей.

Отметим, что были проведены дополнительные исследования свойств псевдопластичности по показателям нелинейности ( $n$ ) и консистенции ( $K$ ) (Рисунок 64) [260, 315].

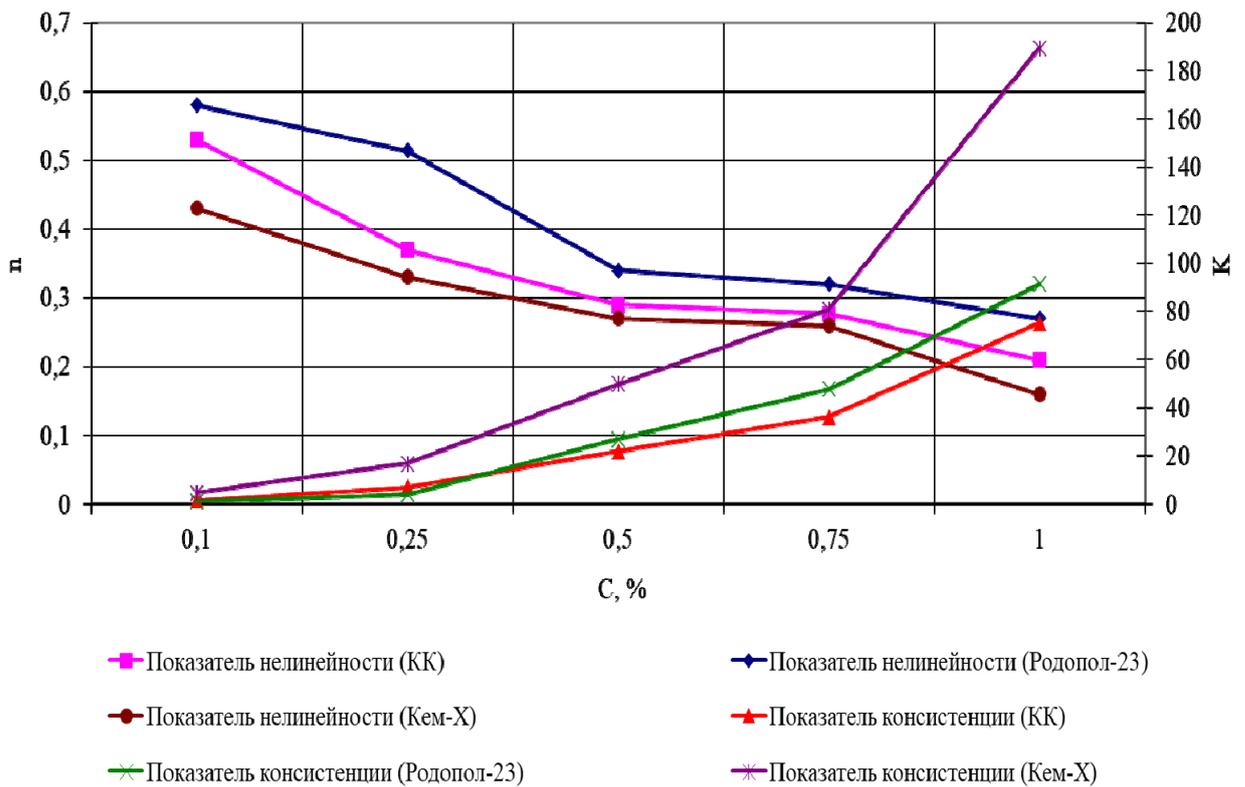


Рисунок 64 – Зависимость показателя нелинейности ( $n$ ) и показателя консистенции ( $K$ ) от концентрации водных растворов биополимеров – камедей

Экспериментально установлено наличие свойства псевдопластичности по ряду показателей (эффективная вязкость, динамическое напряжение сдвига, показатели нелинейности и консистенции) у водных растворов биополимеров ксантанового типа [239, 260, 315]. Наряду с ксантановой камедью в практике бурения используется и другие виды камедей, в частности, гуаровая камедь (Рисунок 296).

По сравнению с ксантовой камедью гуаровая камедь также обладает псевдопластичными свойствами, но в меньшей степени и отличается подверженностью к снижению данных качеств при длительном воздействии сдвиговых нагрузок. Положительным отличием при этом является более низкая стоимость реагентов на основе растительной гуаровой камеди по отношению к реагентам, содержащим ксантановые камеди, которые имеют ферментативное происхождение [44, 260, 315].

Важно отметить, что проведенные комплексные исследования показали, что применение биополимерных реагентов (камедей) способствует повышению эффективности работы породоразрушающего инструмента (долота) и очистки ствола скважины. В этой связи, считаем, что в отечественной и зарубежной практике заканчивания скважин горизонтальными стволами применение биополимерных реагентов ксантанового типа является перспективным и востребованным направлением практики бурения [260, 315].

#### **4.4 Применение лигносульфонатов как сырьевой основы реагентов для нефтепромысловой химии**

Как известно, лигносульфонаты на протяжении десятилетий являлись востребованным сырьевым компонентом для целого ряда областей промышленности – металлургической, текстильной, строительной. Но одним из основных потребителей лигносульфонатов являлась нефтяная промышленность, где они применялись как основа буровых реагентов, используемых при строительстве нефтегазовых скважин [213, 231, 238, 273].

Лигносульфонат – это продукт сульфирования сетчатого полимера лигнина, который в структуре древесины неразрывно связан с целлюлозой, формируя механическую прочность клеточной стенки древесины (Рисунок 28).

Лигнин – это природный полимер, который имеет трехмерную сетчатую структуру, находящийся в стенках клеток древесины, склеивающий переплетающиеся волокна целлюлозы и гемицеллюлоз [137]. Считается, что

лигнин – это ароматический полимер, таннидсодержащее сырье, компонент древесины, который придает ей механическую прочность (Рисунок 65).

Лигносульфат – сульфопроизводное лигнина, полимер, макромолекула которого содержит не только гидроксильные и метаксильные функциональные группы, которые присущи лигнину, но также содержит и сульфогруппу  $-SO_3H$ , отвечающая за гидрофильные свойства лигносульфата. На его физико-химические свойства влияют: категория перерабатываемого древесного сырья, способы делигнификации, степень отбора целлюлозного продукта.

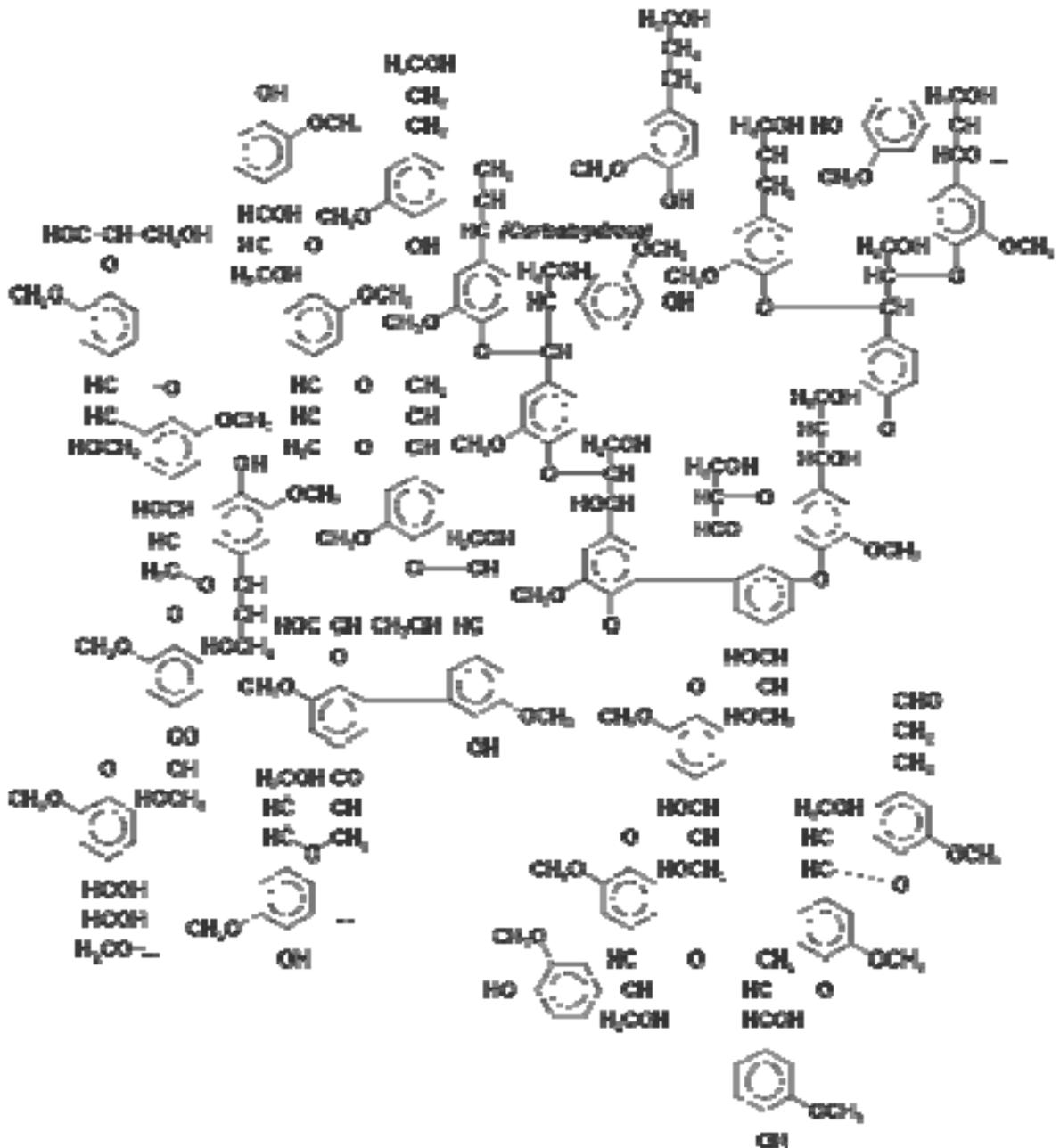


Рисунок 65 – Структурная формула лигнина – основы лигносульфата

В качестве основы для реагентов, применяемых при строительстве нефтегазовых скважин лигносульфонаты интересны, поскольку придают реагентам комплексные свойства, имея в своем составе как ароматическую, так и углеводную составляющие.

Ароматическая составляющая лигносульфонатов представлена в зависимости от перерабатываемого сырья при делигнификации не только метоксильными, но и гидроксильными функциональными группами, характеризующими качественную характеристику лигносульфонатов – таннидность, которая, в свою очередь, определяют дубящие, т.е. ингибирующие их свойства. Это важное свойство лигносульфонатов позволяет придавать реагентам на их основе способность ингибировать, т.е. снижать набухание глинистых пород при строительстве нефтегазовых скважин, что способствует снижению рисков осложнений при вскрытии «активных» глин и неустойчивых терригенных пород.

В свою очередь, присутствующая в составе макромолекулы лигносульфоната углеводная составляющая, представленная, в основном гемицеллюлозами (пентозанами, гексозанами, арабиногалактанами, уронидами и т.д.) придает реагентам на основе лигносульфонатов стабилизирующие свойства, способствует, снижению фильтрации раствора в проницаемые горные породы тем самым снижая увлажнение неустойчивых терригенных пород и загрязнение продуктивных пластов.

Сульфогруппа  $-\text{SO}_3\text{H}$ , которая находится в составе лигносульфонатов, придает им гидрофильные и комплексообразующие свойства, высокую поверхностную активность что способствует регулированию реологических, структурно-механических свойств загущенных глинистых промывочных жидкостей реагентами на основе лигносульфонатов [149, 197, 272].

Поэтому лигносульфонаты применяются как основа реагентных систем в различных рецептурах промывочных жидкостях как реагенты – регуляторы реологических, фильтрационных и ингибирующих свойств (ФХЛС, КССБ, Окзил, Лигнопол, Лигнотин и др.) [44, 238].

В настоящее время в России из более, чем 130 промышленных предприятий, перерабатывающих древесину, осталось не более 30 – это целлюлозно-бумажные комбинаты, объединенные в настоящее время в несколько основных групп («Илим» в Иркутской области, АО «Монди СЛПК», Архангельский ЦБК) и ряд небольших производств [181, 183, 209, 231].

Следует отметить, что использование производных лигносульфонатов, как технических реагентов, в российской нефтепромысловой химии началось с 1937 года [198]. Примерно в эти же годы продукты на основе лигносульфонатов в виду их поверхностных и комплексообразующих свойств начали применять в строительной, металлургической, горнодобывающей, химической и других отраслях промышленности [176, 197, 198].

#### **4.5 Изучение адсорбционных характеристик лигносульфонатных реагентных систем математическим анализом изотерм Ленгмюра**

Считаем, что в технологии проводки нефтегазовых скважин одной из важных составляющих процесса являются физические и технологические характеристики реагентных систем, формирующих состав промывочных жидкостей.

Физико-химические процессы, происходящие на границе раздела фаз «горная порода-промывочная жидкость» определяют результативность работы различных реагентных систем, которые численно можно представить величиной поверхностной активности,  $g$  (Дж·м/моль), физический смысл которой заключается в способности снижать избыточную энергию поверхности (горной породы) на границе раздела фаз, увеличивая этим ее площадь контакта с адсорбатом (реагентом в составе промывочной жидкости) [262, 263]. Этим достигается стабилизация поверхности раздела фаз, следствием чего является снижение рисков осложнений при проходке неустойчивых, склонных к набуханию и осыпям горных породах (глинистые породы, аргиллиты, переслаивающиеся породы).

Наиболее обоснованными по технологическим и экологическим аспектам признаны полимерные системы природного происхождения, известные с 70-х годов прошлого века, которые сегодня, по сути, переживают «ренессанс», это – модифицированные крахмалы, производные целлюлозы, камеди, побочные продукты химической переработки древесины – лигносульфонаты.

В работе представлены проведенные исследования по оценке работы полимерных реагентных систем методом математического расчета адсорбционных характеристик на примере лигносульфонатов различных способов получения, а также их модифицированных форм.

В практике применения лигносульфонатных систем за последнее десятилетие выявлена проблема, связанная с изменением качественных характеристик лигносульфоната, сырьевой основы. Причинами снижения качества являются:

- изменение способа химической переработки (делигнификации), переход на нейтрально-сульфитный способ варки;
- обеднение породного состава перерабатываемого древесного сырья, вплоть до кустарниковых и камышовых пород;
- повышение степени отбора целевого целлюлозного продукта, составляющее при нейтрально-сульфитной варке 80–85 %.

Этими причинами обусловлено снижение основного показателя дубящей способности лигносульфоната – показателя таннидности с 34–40 до 15–18 %. В этой связи, получаемые комплексные соединения с катионами поливалентных металлов имеют крайне низкую реакционную и обменную способности в промысловых жидкостях при строительстве нефтегазовых скважин, что приводит к резкому снижению востребованности лигносульфонатов нейтрально-сульфитной варки и переводу их в многотоннажный отход [264].

Исследование посвящено определению поверхностной активности следующих объектов:

- сырьевой основы – сульфитный лигносульфонат (ЛСТ); – нейтрально-сульфитный лигносульфонат (Н-ЛСТ);

- модифицированной формы на основе нейтрального лигносульфоната:
- поливалентными катионами – феррохромлигносульфонат (ФХЛС);
- поливалентными катионами и фосфоновыми группами этидроновой кислоты– феррохромлигносульфонат (ФХЛС-2М).

Ранее методом гель-фильтрации были определены молярные массы указанных объектов исследований (Таблица 23).

Таблица 23 – Молярные массы объектов исследований (М, г/ моль)

Название	М, г/моль
ЛСТ	43000-45000
Н-ЛСТ	4300-5200
ФХЛС	5800-6200
ФХЛС-2М	7600-8100

Основой для определения поверхностной активности лигносульфонатов и реагентов на их основе являются кривые адсорбционных потерь, полученные на основании величин поверхностного натяжения водных растворов исследуемых реагентов. Ниже представлены кривые поверхностного натяжения (Рисунок 66) и адсорбционных потерь (Рисунки 67, 68) исследуемых лигносульфонатных систем.

Полученные кривые адсорбционных потерь на твердой фазе (глина) (Рисунки 67, 68) могут быть классифицированы, по Бабаляну Г.А. [265], как изотермы второго типа с приоритетной на начальном этапе адсорбцией смолистых веществ (образуются при варках древесины в процессе делигнификации). Этим объясняется явление «кажущейся» адсорбции, которое особенно характерно для исходных лигносульфонатов, где адсорбционные потери достаточно велики, в том числе и за счет хемсорбции ЛСТ, как анионного ПАВ, на активных центрах глины [236, 266, 267, 268].

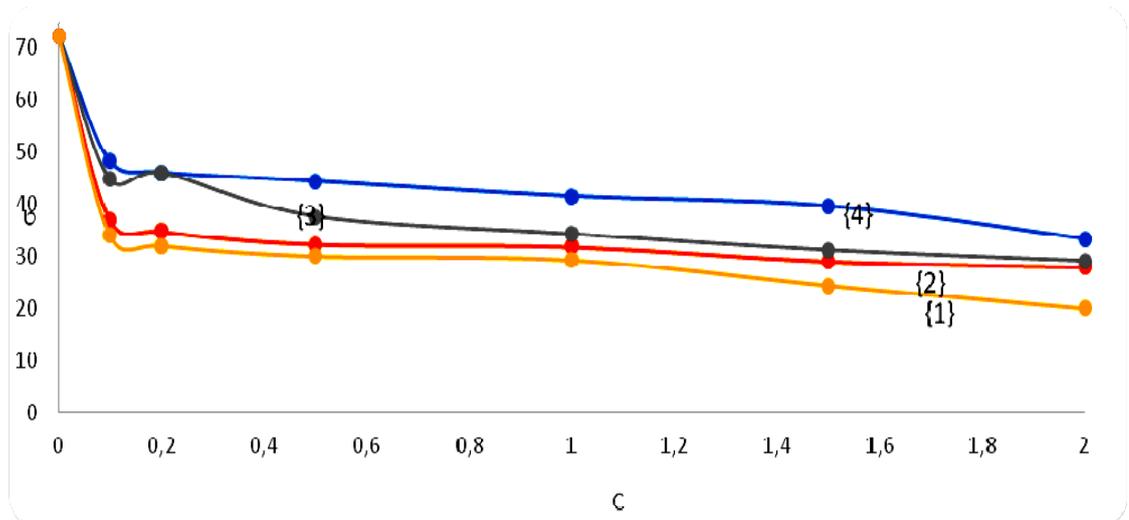


Рисунок 66 – Влияние различных форм модификаций на величину поверхностного натяжения: 1 – ФХЛС-2М; 2 – ФХЛС; 3 – Н-ЛСТ; 4 – ЛСТ

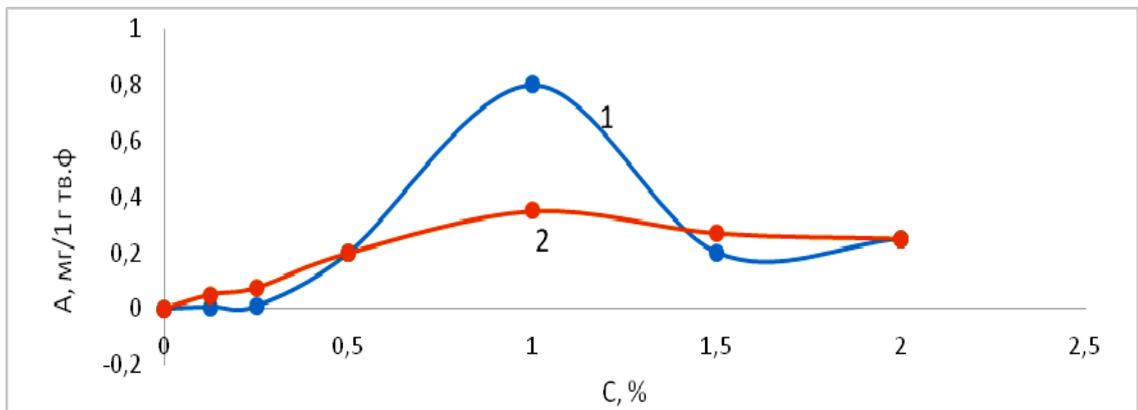


Рисунок 67 – Кривые адсорбции ФХЛС и ФХЛС-2М на глине:  
1 – ФХЛС; 2-ФХЛС-2М; 1 – FCLC; 2 – FCLS-2M

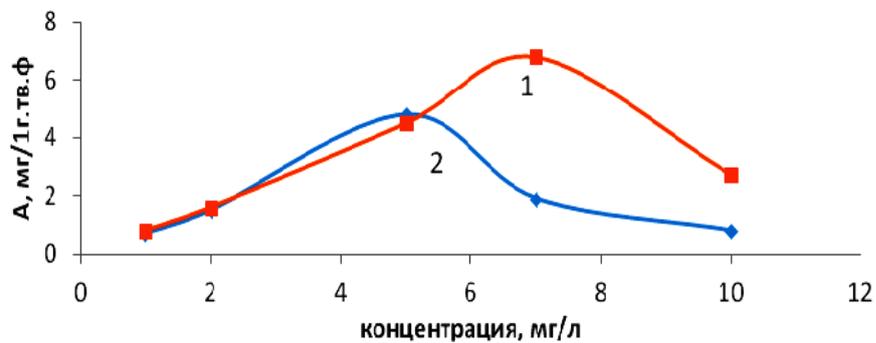


Рисунок 68 – Кривые адсорбции лигносульфонатов на глине:  
1 – Н-ЛСТ; 2 – ЛСТ; 1 – N-LST; 2- LST

Для модифицированных форм (Рисунок 68), адсорбционные потери значительно снижаются за счет роста молекулярной массы и изменения формы макромолекул при образовании комплексных соединений ФХЛС и ФХЛС-2М и, главное, за счет увеличения поверхностной активности лигносульфонатных реагентных систем при их модификации [269, 270].

Для определения поверхностной активности применен аналитический метод расчета в координатах изотермы Ленгмюра [263], показывающий зависимость гиббсовской адсорбции ( $\Gamma$ ) от концентрации адсорбата описывается Рисуноком 69.

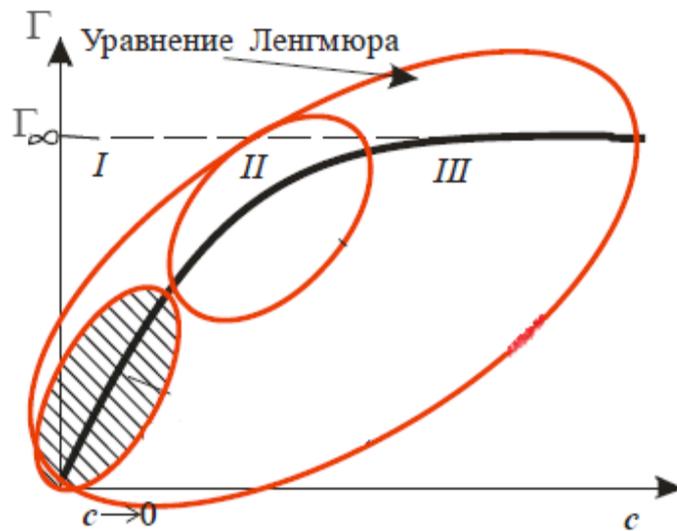


Рисунок 69 – Изотерма Ленгмюра с дифференцированием по характеру адсорбции на зоны: *I* – зона Генри, *II*- зона Фрейндлиха, *III*- зона насыщения монослоя

Равновесие в системе устанавливается между адсорбируемым веществом ( $\Gamma$ ) и его равновесной концентрацией ( $c$ ) описывается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – величина полной адсорбции;

$\Gamma_{\infty}$  – предельная мономолекулярная адсорбция (емкость адсорбционного слоя) моль/м<sup>2</sup>;

$K$  – константа адсорбционного равновесия адсорбата с адсорбентом;

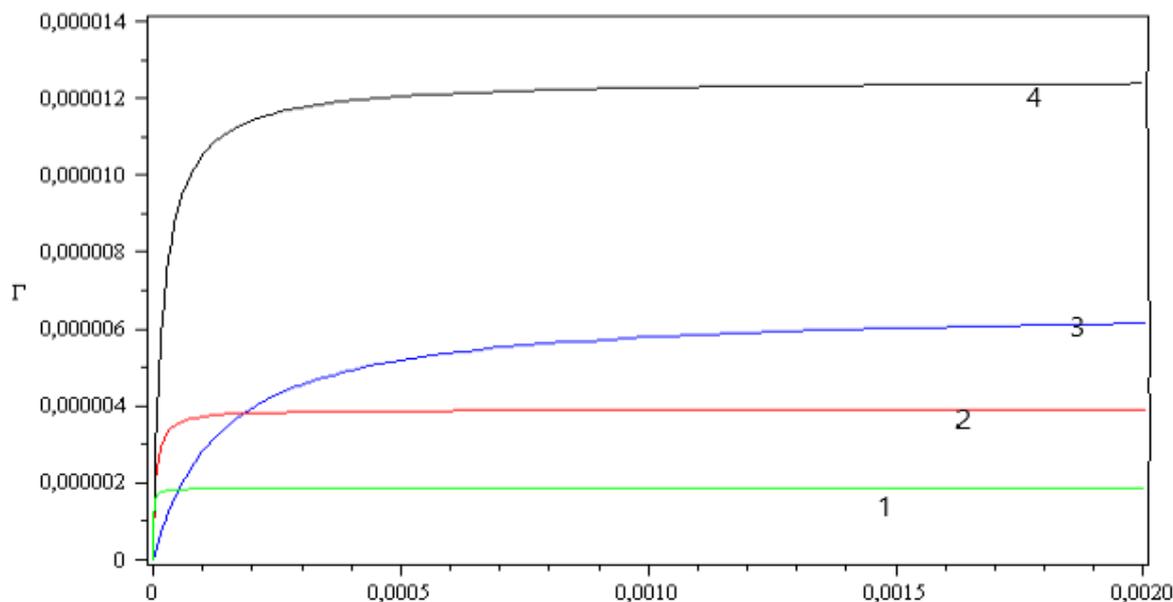
$c$  – концентрация адсорбата в растворе, моль/л.

Математически изотермы Ленгмюра, применительно к каждому объекту исследования, представлены в Таблице 24.

Таблица 24 – Уравнения изотерм Ленгмюра для объектов исследования

Объекты	Вид функции
ЛСТ	$\Gamma = \frac{6,55 \cdot 10^{-6} c}{1 + 6,55 \cdot 10^{-6} c}$
ФХЛС	$\Gamma = \frac{3,91 \cdot 10^{-6} c}{1 + 3,91 \cdot 10^{-6} c}$
ФХЛС-2М	$\Gamma = \frac{1,25 \cdot 10^{-5} c}{1 + 1,25 \cdot 10^{-5} c}$
Н-ЛСТ	$\Gamma = \frac{1,86 \cdot 10^{-6} c}{1 + 1,86 \cdot 10^{-6} c}$

Графически указанные изотермы имеют следующий вид (Рисунок 70).



1 – Н-ЛСТ; 2 – ФХЛС; 3 – ЛСТ; 4 – ФХЛС-2М;

Рисунок 70 – Вид изотерм Ленгмюра для объектов исследования

Видно, что зоны (I–III) на изотерме адсорбции дифференцируются по углу наклона, в чем проявляется различный характер зависимости величины адсорбции от концентрации реагента: от линейной (величина адсорбции пропорциональна

увеличению концентрации (зона I), до степенной, где концентрация реагента весьма незначительно влияет на величину адсорбции:

- при  $c \rightarrow 0$  характер адсорбции из предельно разбавленного раствора подчиняется закону Генри (область Генри, I):  $\Gamma = K_G c$ , где  $K_G$  – константа Генри;

- количество адсорбируемого вещества в области средних значений можно найти по эмпирическому уравнению Фрейндлиха (область Фрейндлиха (II), а именно:  $\Gamma = K c^{1/n}$ , где  $K$  и  $n$  – постоянные. По физическому смыслу константа  $K$  представляет собой величину адсорбции при равновесной концентрации адсорбата (кмоль/м<sup>2</sup>). Показатель  $(1/n)$  характеризует степень приближения изотермы к прямой;

- с увеличением концентрации константа  $Kc \gg 1$ , и уравнение (1) переходит в вид, который отвечает состоянию насыщения мономолекулярного слоя адсорбата (область III).

Связь константы Генри ( $K_G$ ) с константой уравнения ( $K$ ) Ленгмюра можно выразить как  $K_G = K\Gamma_\infty$ .

Тогда для объектов исследований ЛСТ, Н-ЛСТ, ФХЛС, ФХЛС-2М участки линейной зависимости (зона Генри) описываются функциями (Таблица 25) и графически представлены на Рисунках 71–74.

Таблица 25 – Уравнения функций для области Генри (зона I)

Объекты	Вид функции
ЛСТ	$\Gamma = 0,0497c$
ФХЛС	$\Gamma = 0,747c$
ФХЛС-2М	$\Gamma = 0,6672c$
Н-ЛСТ	$\Gamma = 1,929c$

Видно, что численный угловой коэффициент имеет наибольшее значение для нейтрального лигносульфоната (Н-ЛСТ), прямая при этом имеет максимальный тангенс угла наклона, что полностью коррелирует с формой и

величиной небольших, линейных молекул нейтрального лигносульфоната, имеющих на описываемом участке наибольшую скорость адсорбции.

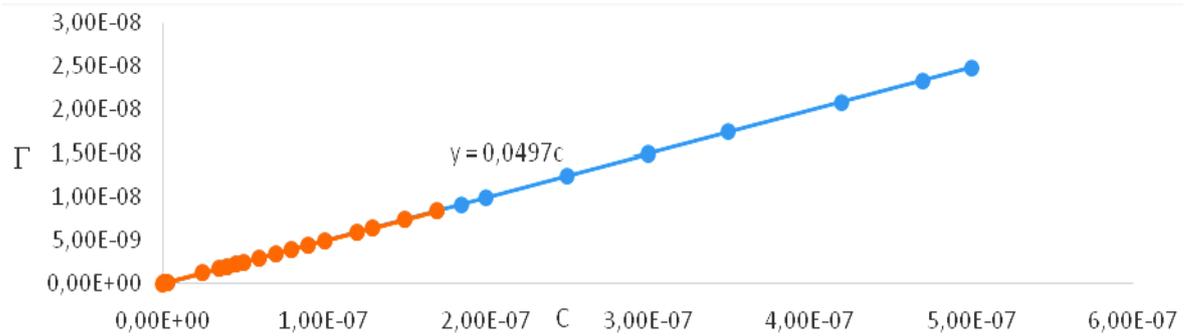


Рисунок 71 – Уравнение Генри для ЛСТ

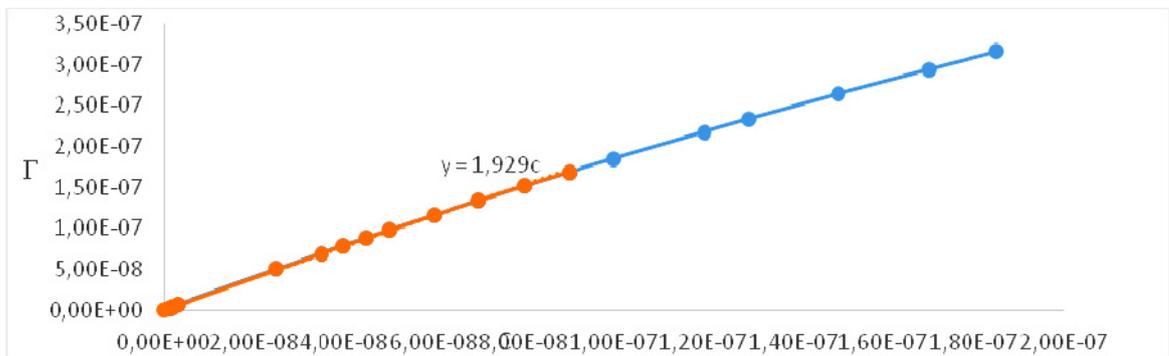


Рисунок 72 – Уравнение Генри для Н-ЛСТ

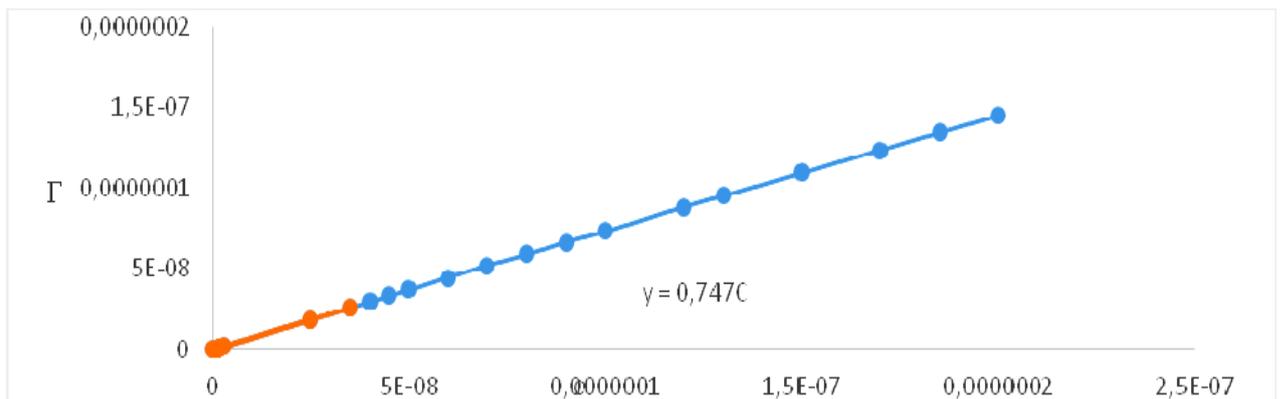


Рисунок 73 – Уравнение Генри для ФХЛС

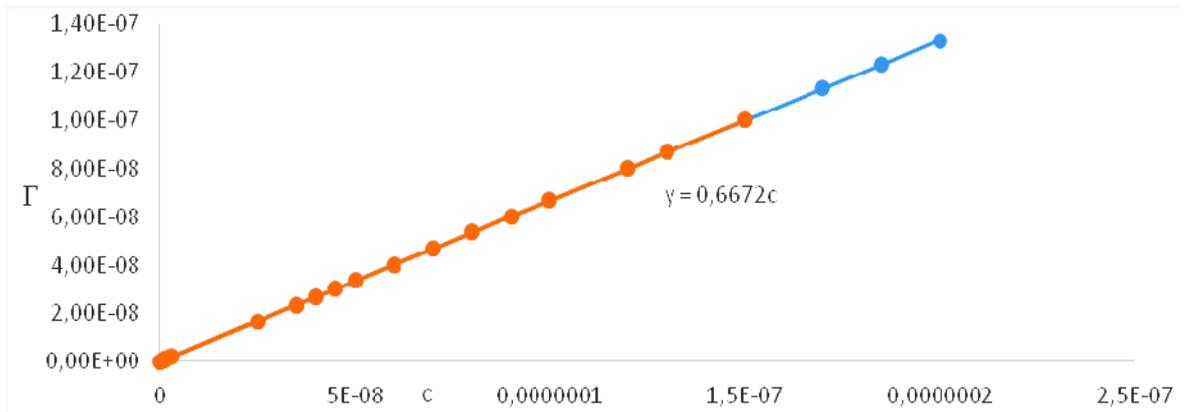


Рисунок 74 – Уравнение Генри для ФХЛС-2М

Уравнением Генри (Рисунки 71–74) показано, что для ничтожно малых концентраций реагента ( $6 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ ) моль/л характерна линейная зависимость величины адсорбции Гиббса от концентрации реагента. Значения концентраций для этой зоны минимальны. Далее указанная зависимость переходит в нелинейный вид (Рисунки 75–78).

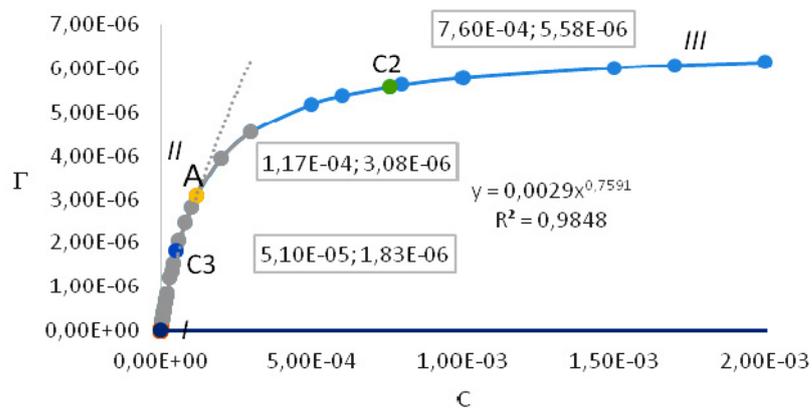


Рисунок 75 – Изотерма Ленгмюра для ЛСТ

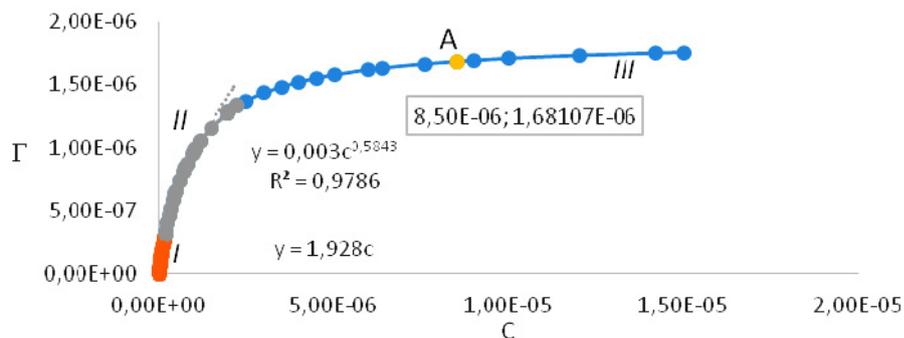


Рисунок 76 – Изотерма Ленгмюра для Н-ЛСТ

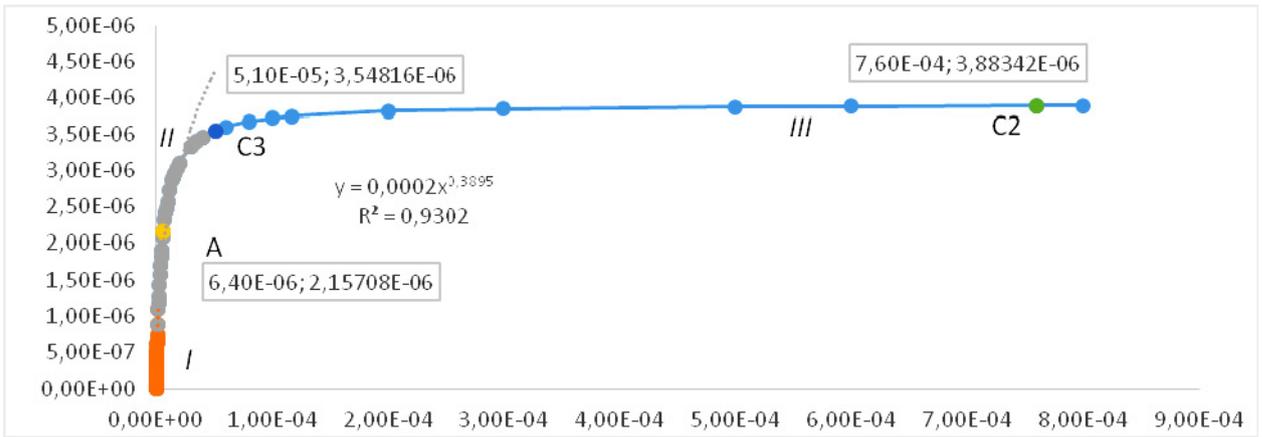


Рисунок 77 – Изотерма Ленгмюра для ФХЛС

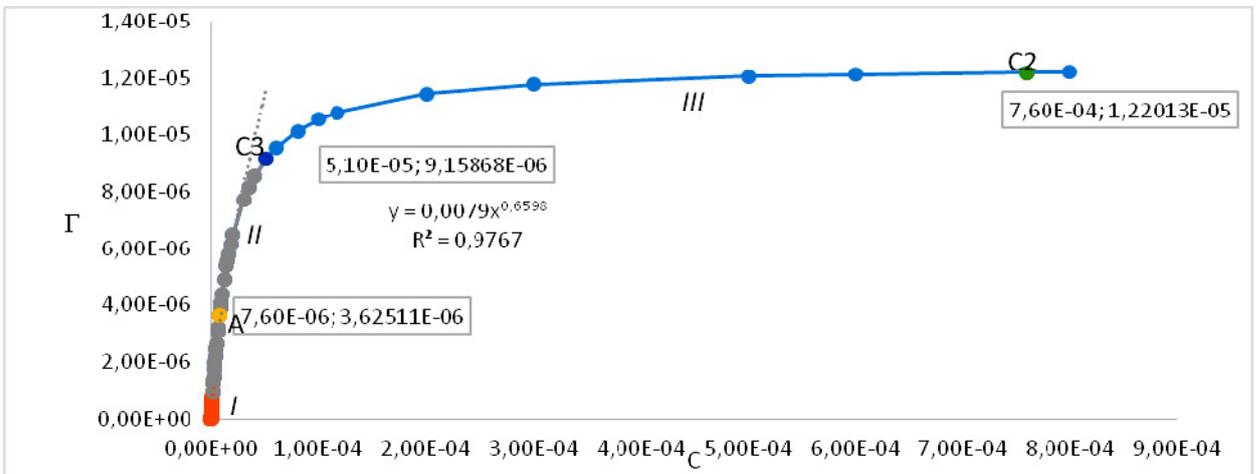


Рисунок 78 – Изотерма Ленгмюра для ФХЛС-2М

Для зоны Фрейндлиха (*II*) зависимость величины адсорбции Гиббса от концентрации реагента описываются степенной функцией (Таблица 26).

Таблица 26 – Уравнения функций для области Фрейндлиха (зона *II*)

Объекты	Вид функции
ЛСТ	$\Gamma = 0,0029c^{0,759}$
ФХЛС	$\Gamma = 0,0002c^{0,389}$
ФХЛС-2М	$\Gamma = 0,0079c^{0,6599}$
Н-ЛСТ	$\Gamma = 0,003c^{0,5843}$

Далее определены геометрические размеры макромолекул как для сырья, так и его модифицированных форм: площадь, занимаемая молекулой ( $S$ ), толщина молекулярного слоя ( $\delta$ ), степень заполнения адсорбционного слоя ( $\theta$ ) и величина предельной адсорбции (емкость адсорбционного слоя  $\Gamma_{\infty}$ ) (Таблица 27).

Таблица 27 – Геометрические размеры макромолекул лигносульфонатных систем

Объекты	$\Gamma_{\infty}$	$\delta, 10^{-3}\text{м}$	$K$	$S, 10^{-19}$	$\theta$
ЛСТ	$6,55 \cdot 10^{-6}$	0,23	7590,86	2,53	0,47
ФХЛС	$3,91 \cdot 10^{-6}$	0,26	192275,1	4,25	0,9
ФХЛС-2М	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,62	53745,88	1,32	0,55
Н-ЛСТ	$1,86 \cdot 10^{-6}$	0,006	1105339,23	8,9	0,29

Из приведенных данных видно, что высота слоя максимальна для сульфитного ЛСТ и минимально для Н-ЛСТ, для плотности заполнения монослоя соотношение обратное. У модифицированных форм ЛСТ максимальная высота монослоя у ФХЛС-2М (модификация фосфонами), в то время как плотность монослоя имеет обратное значение.

Относительно площади макромолекул сырья и модифицированных форм можно сказать следующее: молекулярная площадка НЛСТ практически вдвое превышает площадь молекулы сульфитного ЛСТ. Мы объясняем это особенностью «укладки» макромолекулы на границе раздела фаз. Для модифицированных форм удельный объем сопоставим, что также характеризует особенностью «укладки» и способа заполнения адсорбционного слоя на границе раздела фаз [44, 271]. При этом плотность слоя максимальна для ФХЛС, где имеет место реакция электрофильного замещения в фенилпропановой единице ЛСТ с образованием комплексного соединения, где катионом-комплексобразователем выступает ион  $\text{Fe}^{2+}$ . В то время как для модификации ФХЛС-2М, где проходят дополнительная модификация по нуклеофильному механизму в пропановой

цепочке мономерного звена ЛСТ, плотность снижена практически в два раза, что коррелирует с увеличением высоты слоя и уменьшением площади молекулы.

На основании проведенных исследований видно, что адсорбционные характеристики сырья и его модифицированных форм сильно разнятся. Авторами была определена концентрация, при которой степень заполнения максимальна для всех объектов исследований, обозначенная на изотермах Ленгмюра, как «точка А». Численные значения концентрации точек А ( $c$ ,  $10^{-5}$  моль/л) для всех исследуемых реагентных систем приведены в Таблице 28.

Таблица 28 – Концентрация раствора реагентов при условии максимального заполнения адсорбционного слоя

Объекты	$\theta$	$c$ , моль/л
ЛСТ	0,47	$11,68 \cdot 10^{-5}$
ФХЛС	0,9	$0,64 \cdot 10^{-5}$
ФХЛС-2М	0,55	$0,76 \cdot 10^{-5}$
Н-ЛСТ	0,29	$0,85 \cdot 10^{-5}$

По данным Таблицы 28, полученная точка А (Рисунки 75-78), за исключением Н-ЛСТ, находится в зоне II. Для Н-ЛСТ ее присутствие выявлено в III зоне (зоне насыщения), где для незначительного увеличения Гиббсовской адсорбции требуется более, чем пятикратное увеличение концентрации раствора реагента, что исключает возможность использования данной концентрации в последующих расчетах в качестве оптимальной. В этой связи, считаем, что для определения границ зоны эффективности работы реагентов следует использовать максимальную концентрацию, принадлежащую сульфитному ЛСТ и внести понятие «эффективной концентрации» – «точка С1». Концентрация сравнения необходима для выявления максимальной реакционной способности реагентов и численно равна  $11,68 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Для установления зависимости адсорбционной способности вещества от его состава была рассчитана поверхностная активность:

$$g = \frac{\Gamma}{c} RT \quad (2)$$

Она характеризует природу растворенного вещества и определяет знак гиббсовской адсорбции. Чем сильнее уменьшается поверхностное натяжение с ростом концентрации, тем выше поверхностная активность вещества (Рисунок 79). По физическому смыслу поверхностная активность – это сила, удерживающая вещество на поверхности, рассчитанная на единицу гиббсовской адсорбции  $\Gamma_{\infty}$  [Дж·м/моль] [272].

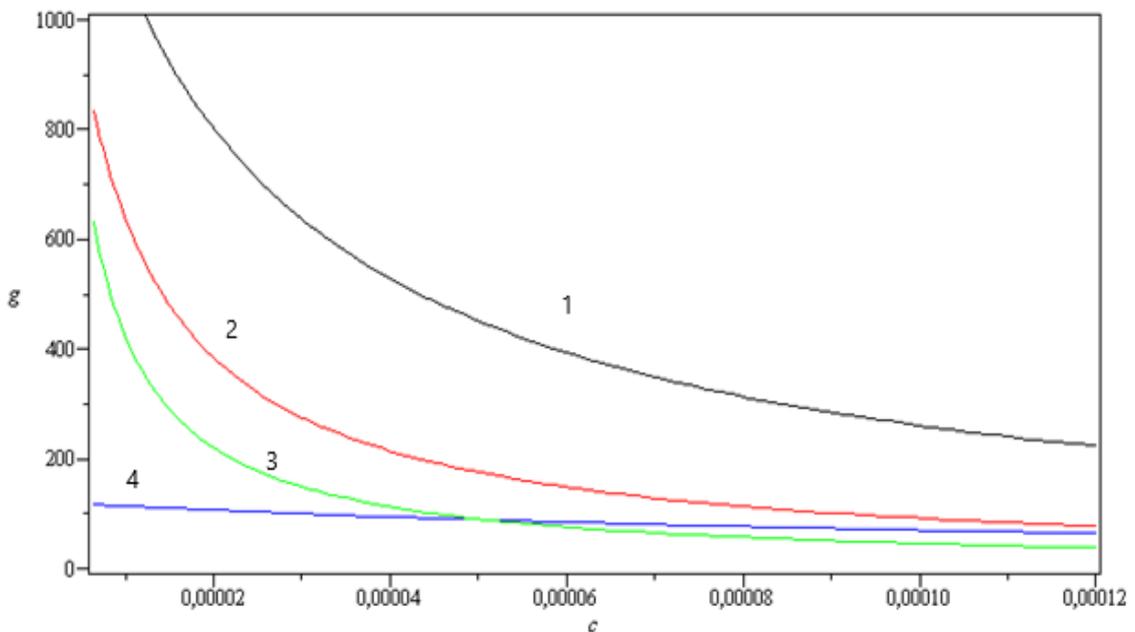


Рисунок 79 – Поверхностная активность образцов:

1 – ФХЛС-2М; 2 – ФХЛС; 3 – Н-ЛСТ; 4 – ЛСТ

Интересным здесь представляется точка пересечения кривых поверхностной активности сульфитного ЛСТ и Н-ЛСТ – «точка СЗ», значение которой  $5,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. По нашему мнению, эта точка является нижней границей зоны, характеризующей эффективность работы лигносульфонатов.

Зависимость поверхностного натяжения растворов лигносульфонатов, обладающих большой поверхностной активностью по отношению к воде, от их концентрации выражается уравнением Шишковского [263]:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \Gamma_{\infty}RT \ln(1 + Kc), \quad (3)$$

и представлено на Рисунке 80 для исследуемых образцов.

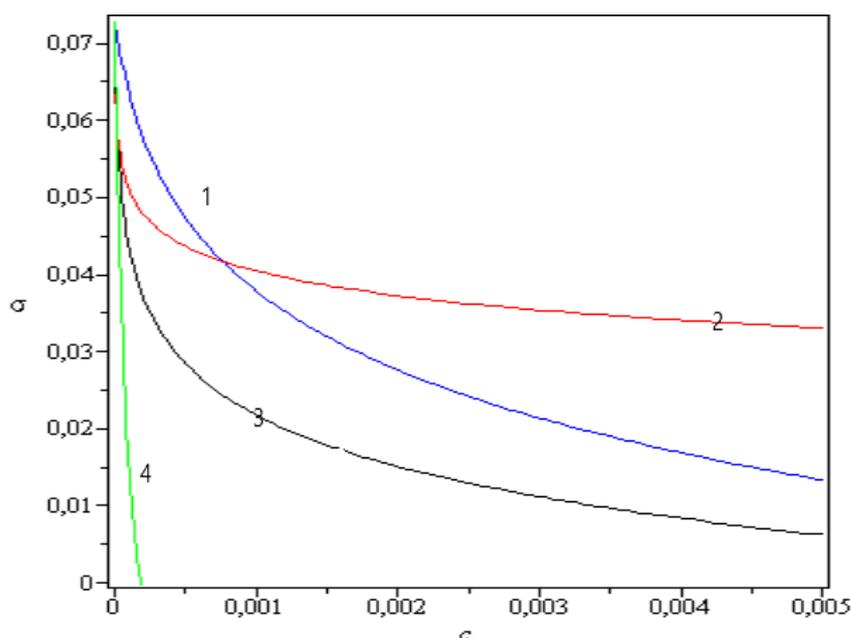


Рисунок 80 – Уравнение Шишковского для исследуемых образцов:

1 – ЛСТ; 2 – Н-ЛСТ; 3 – ФХЛС; 4 – ФХЛС-2М

Из Рисунка 80 видно, что точка пересечения кривых поверхностного натяжения сульфитного ЛСТ и Н-ЛСТ – «точка С2», численно она равна  $76 \times 10^{-5}$  моль/л. По нашему мнению, эта точка является верхней границей зоны, в которой работа реагента наиболее эффективна.

При найденных концентрациях вычислены значения поверхностной активности  $g$  (Дж·м/моль) для исследуемых объектов, как характеристики адсорбционной способности реагентов и эффективности их работы (Таблица 29).

Видно, что поверхностная активность, как характеристика способности снижать избыточную энергию, наиболее выражена у ФХЛС-2М для всех концентраций зоны Фрейндлиха и минимальна для Н-ЛСТ.

Таблица 29 – Значения поверхностной активности  $g$  (Дж·м/моль) при расчетных концентрациях ( $c_j$ )

Объекты \ $c_j$ моль/л	$g$ (Дж·м/моль)		
	$c_1=11,68 \cdot 10^{-5}$	$c_2=76 \cdot 10^{-5}$	$c_3=5,1 \cdot 10^{-5}$
ЛСТ	65,26	18,18	88,75
ФХЛС	79,48	12,67	172,03
ФХЛС-2М	228,60	39,75	444,18
Н-ЛСТ	39,13	6,02	88,75

Этим обосновывается необходимость проведения дополнительной модификации лигносульфонатной матрицы Н-ЛСТ активными функциональными группами, имеющими выраженную комплексообразующую способность. Традиционная модификация поливалентными катионами с получением феррохромлигносульфоната (ФХЛС) в случае применения нейтрально-сульфитного лигносульфоната как сырьевой основы – неэффективна, доказательством чего является сопоставимость значение  $g$  для сульфитного ЛСТ и ФХЛС на нейтральном ЛСТ (65, 26 и 79,48 Дж·м/моль соответственно) [236, 273, 274].

Этим обозначены границы зоны, где концентрации, согласно данным Таблицы 29, составляют:

- верхняя граница  $c_2=76 \cdot 10^{-5}$  моль/л;
- нижняя граница  $c_3=5,1 \cdot 10^{-5}$  моль/л

Эту зону предлагаем назвать «рабочей зоной» (РЗ).

Таким образом, нами определена зона максимальной активности работы лигносульфонатов и их модифицированных систем (Рисунок 81).

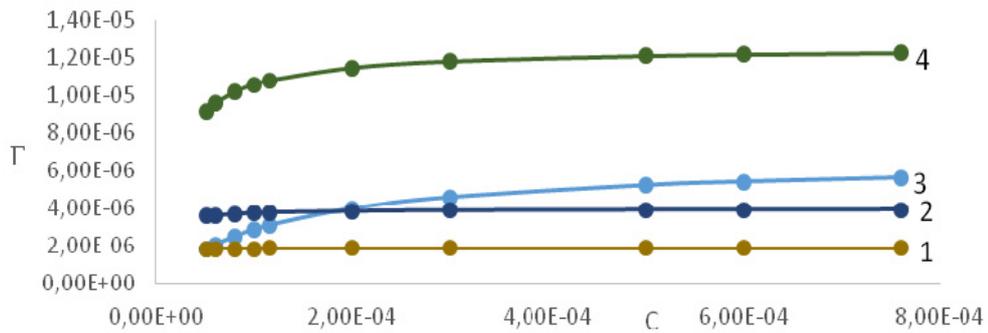


Рисунок 81 – Рабочая зона уравнений Ленгмюра:

1 – Н-ЛСТ; 2 – ФХЛС; 3 – ЛСТ; 4 – ФХЛС-2М

В интервале зоны  $5,1 \cdot 10^{-5} \div 76 \cdot 10^{-5}$  моль/л распределение применяемых концентраций имеют следующий вид:

для сырья

- для сульфитного ЛСТ =  $2,15\text{--}32 \text{ кг/м}^3$

- для нейтрально-сульфитного ЛСТ =  $0,3\text{--}4,0 \text{ кг/м}^3$

Для модифицированных форм – реагентных систем ФХЛС и ФХЛС-2М

- для ФХЛС =  $0,3\text{--}4,5 \text{ кг/м}^3$

- для ФХЛС-2М =  $0,4\text{--}6 \text{ кг/м}^3$

Видно, что столь широкий диапазон применения модифицированных реагентных систем технологически не оправдан в практике и предлагаем использование «эффективную концентрацию», равную  $11,68 \cdot 10^{-5}$ . Тогда оптимальная рабочая концентрация для использования исходных лигносульфонатов (немодифицированных) составит:

- для сульфитного ЛСТ =  $4,5 \text{ кг/м}^3$

- для нейтрально-сульфитного ЛСТ =  $0,6 \text{ кг/м}^3$

Для модифицированных форм – реагентных систем ФХЛС и ФХЛС-2М

- для ФХЛС =  $0,7 \text{ кг/м}^3$

- для ФХЛС-2М =  $0,9 \text{ кг/м}^3$

Несмотря на несколько больший расход ФХЛС-2М, по сравнению с традиционной формой модифицированного ЛСТ (ФХЛС), поверхностная активность, как характеристика эффективности работы реагента, имеет на

порядок большее значение, что позволяет применять условия рабочей зоны и снижать расход реагента до минимальных значений ( $0,4 \text{ кг/м}^3$ ). Проведенное исследование адсорбционных характеристик лигносульфонатных систем позволило рассчитать геометрический размер макромолекулы и установить величину оптимальной концентрации, при которой расход реагентных систем снижается по сравнению с существующей практикой на 8–12 %.

В работе предложен математический подход к определению практического диапазона граничных концентраций лигносульфонатных систем, чем выделена «рабочая зона», в которой поверхностная активность для исследуемых систем максимальна и находится в зоне II (зона Фрейндлиха или степенная зона) изотермы Ленгмюра. Математически обоснована необходимость проведения для нейтральных лигносульфонатов дополнительной модификации матрицы, позволяющей как изменить геометрические размеры макромолекул, так и более, чем пятикратно увеличить поверхностную активность как численную характеристику эффективности работы реагентных систем на основе нейтрального лигносульфоната [275, 276].

Считаем, что в перспективе, указанный подход к определению адсорбционной активности, позволяют проводить оценку эффективности и для других реагентных систем.

#### **4.6 Создание реагентных систем на основе взаимодействия природных полимеров**

Важно понимать, что природные полимеры – крахмал, целлюлоза, камеди, лигнин уже с 30-х годов прошлого века стали основой практически всех технологических жидкостей, применяемых в нефтепромышленной химии.

За 170 лет в технологии добычи углеводородного сырья произошли кардинальные изменения, так профили нефтегазовых скважин изменились от вертикальных до горизонтальных. Современные задачи нефтедобычи успешно решаются различными методами, одним из наиболее эффективных здесь является

применение реагентных систем на основе природных полимеров в составе промывочных жидкостей [44, 239].

Вопросами применения полимеров в нефтепромысловой химии занимались такие отечественные и зарубежные ученые, как Б.А. Андресон, Г.А. Бабалян, А.И. Булатов, Ф.Э. Браунс, В.Д. Городнов, Дж. Грей, Э.Г. Кистер, Г.В. Конесев, М.И. Липкес, М.В. Мавлютов, В.И. Новиков, К.Г. Овчинников, А.И. Пеньков, П.А. Ребиндер, В.Ф. Роджерс, В.П., Рязанов, А. У. Шарипов и др.

Считаем, что достоинством природных полимеров является их устойчивость к полиминеральной агрессии, содержанию коллоидной фракции глинистых частиц, рН среды, адаптивность к окружающей среде, что в сочетании с относительно невысокой стоимостью, делает их актуальными и востребованными [238].

Применяемые в составе промывочных жидкостей известные природные полимеры и их модифицированные формы в основном узконаправленно регулируют основные технологические параметры, тогда как сложные горно-геологические условия и сложные профили нефтегазовых скважин в современных условиях требуют наличия многофункциональных свойств у полимерной основы каждой промывочной жидкости (Рисунок 82).

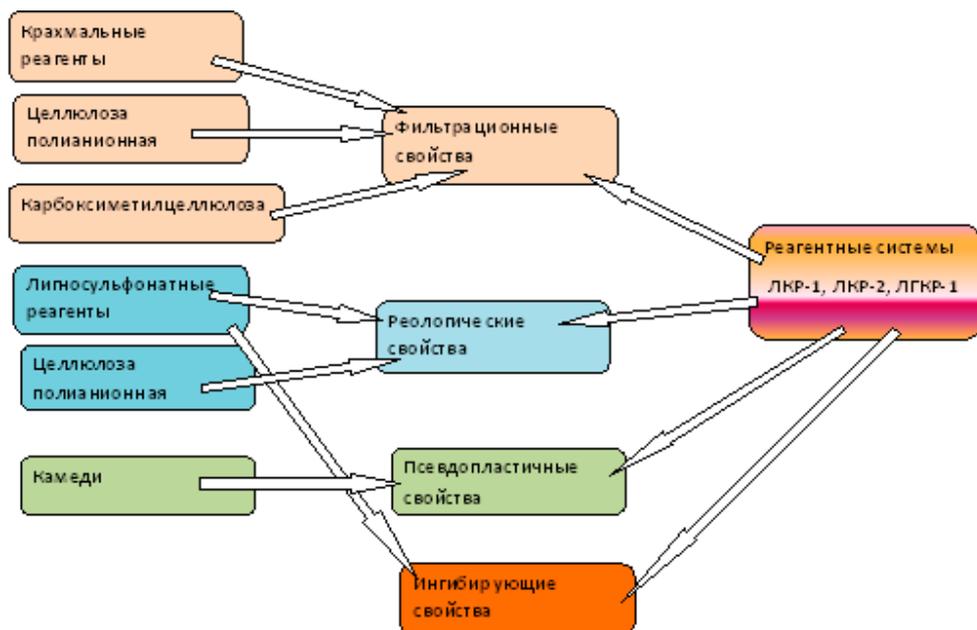


Рисунок 82 – Многофункциональные свойства разработанных реагентных систем на основе ЛКР-1 и ЛГКР-1

Поэтому целью настоящей работы является разработка и применение реагентных систем на основе продуктов переработки возобновляемого природного сырья, обладающих multifunctionalными свойствами и способных регулировать одновременно все основные технологические параметры: фильтрационные, реологические, в том числе псевдопластичные, а также ингибирующие свойства промывочных жидкостей.

#### **4.6.1 Разработка биополимерной реагентной системы ЛКР-1**

Высокие риски осложнений при проводке нефтегазовых скважин в интервалах, сложенных неустойчивыми горными породами, со сложным профилем, а также актуальность задачи повышения качества вскрытия продуктивных пластов, требуют создания новых эффективных реагентов в линейке существующих биополимерных реагентных систем [256, 258, 260].

Актуальной задачей при прохождении осложненных интервалов неустойчивых горных пород в сложных горно-геологических условиях является приоритетность применения экологически чистых систем буровых растворов на основе отечественных реагентов природного происхождения [252].

Наиболее распространенным из них является крахмал – природный полимер, для которого возможны реакции, характерные для многоатомных спиртов, в частности, образование простых и сложных эфиров.

Другим природным материалом являются лигносульфонаты – сульфопроизводные природного полимера лигнина [231].

Обладая сходными технологическими характеристиками, данные полимеры способны взаимодействовать между собой с образованием монофазной композиции – сульфокарбоксиифира крахмала по реакции этерификации [252]. Этим получен синергетический эффект в виде усиления структурно-реологических свойств, проявляющихся в результате прохождения реакций взаимодействия природных полимеров крахмала и лигносульфоната. Дальнейшее развитие синергетического эффекта связано с образованием пространственно структурированной сетки с макромолекулами крахмала, что реализовано в

реагентной системе ЛКР-1, отличительным свойством которой является повышенная стабильность к воздействию агрессивных факторов [44, 252].

Основой полученной реагентной системы ЛКР-1 являются нейтральный лигносульфонат технический (СТО 43508418-022-2010), модифицирующий агент – водорастворимая амилопектиновая фракция крахмала.

Достаточно известным в различных отраслях промышленности является как нативный крахмал, так и его модифицированные формы. В нефтехимии крахмал в нативной форме явился первым применяемым реагентом для стабилизации свойств промывочных жидкостей. Нативные формы крахмала показали ограниченность применения, что особенно проявилось при большем углублении скважин и усложнении технологических процессы в современных условиях строительства нефтегазовых скважин [254].

Важно отметить, что для различных отраслей промышленности кроме обычного сухого крахмала из картофеля и кукурузы выпускают крахмалы с измененными природными свойствами. Их называют модифицированными. Такие крахмалы получают за счет физических, химических и биохимических воздействий на нативный крахмал [252, 254, 257, 277].

Считем, что по изменениям, происходящим в нативных крахмалах, можно выделить четыре типа модификации крахмала: набухание, деполимеризацию, стабилизацию (образование производных без поперечного сшивания молекул), образование поперечно сшитых полимерных цепей [252]. Применение различных подходов к изменению свойств нативных крахмалов позволяют существенно изменить технологические свойства и область применения модифицированных форм крахмалов. В частности, гидрофильность, способность к клейстеризации и гелеобразованию, устойчивость к нагреванию и воздействию кислот.

В технологии строительства нефтегазовых скважин крахмалы нашли применение как стабилизаторы промывочных жидкостей, устойчивые при работе в осложненных условиях, все они относятся к типу модифицированных крахмальных систем [198, 239, 252]. Такие производные, несмотря на невысокую

степень замещения гидроксильных групп (0,002—0,2), отличаются от нативных крахмалов значительно меньшей склонностью к межмолекулярным ассоциациям.

Получение модифицированных форм, таких, как простые и сложные эфиры крахмала, основано на возможности реакционноспособных групп — концевых редуцирующих групп, спиртовых групп у второго, третьего и шестого углеродных атомов глюкозных остатков — вступать в реакции замещения с различными органическими и неорганическими соединениями.

Перспективным для создания реагентных систем с функцией стабилизации глинистых суспензий является, по нашему мнению, группа модифицированных крахмалов, способных к образованию сложных эфирных связей, которые получили название стабилизированных [198, 239].

Для изучения особенностей свойств и строения получаемых модифицированных форм крахмалов является понимание роли активных центров в полимерных молекулах крахмалов, которыми являются:

- гидроксильные группы глюкозных структурных единиц;
- гликозидные связи, соединяющие глюкозные структурные единицы в полимерные цепи;
- концевые остатки *D*-глюкопираноз, обладающие восстанавливающей способностью [252].

Вторым основным компонентом получения эфиров являются сульфопроизводные природного полимера лигнина – лигносульфонаты. Лигнин, как известно [197, 200, 206], в воде нерастворим, растворимость лигнину придают процессы сульфирования и получаемые лигносульфонаты, как и полисахариды, широко применяются в практике бурения в качестве основы реагентов – регуляторов структурно-реологических свойств промывочных жидкостей при строительстве нефтегазовых скважин.

Лигносульфонаты являются сульфопроизводными лигнина – природного полимера [209, 252]. Обладая сходными технологическими характеристиками, данные полимеры способны взаимодействовать между собой с образованием сложных эфиров – сульфокарбоксииэфиров крахмала [252].

Считаем, что интересным в свете получения многофункциональной реагентной системы представляется совмещение функций стабилизации буровых систем с использованием, как крахмальной составляющей, так и полимерной структуры, представленной лигносульфонатом.

Данные полимеры (крахмал и нейтральный лигносульфонат) способны взаимодействовать между собой с образованием сложных эфиров – сульфокрбоксиэфиров крахмала, которые получают реакцией этерификации между спиртовыми гидроксильными группами крахмальных молекул и ацилирующими или фосфорилирующими агентами [252, 280, 281].

Обычно в качестве ацилирующего агента используют анионы карбоновых кислот, нами применена обработка крахмала лигносульфоновой кислотой (Рисунок 83).

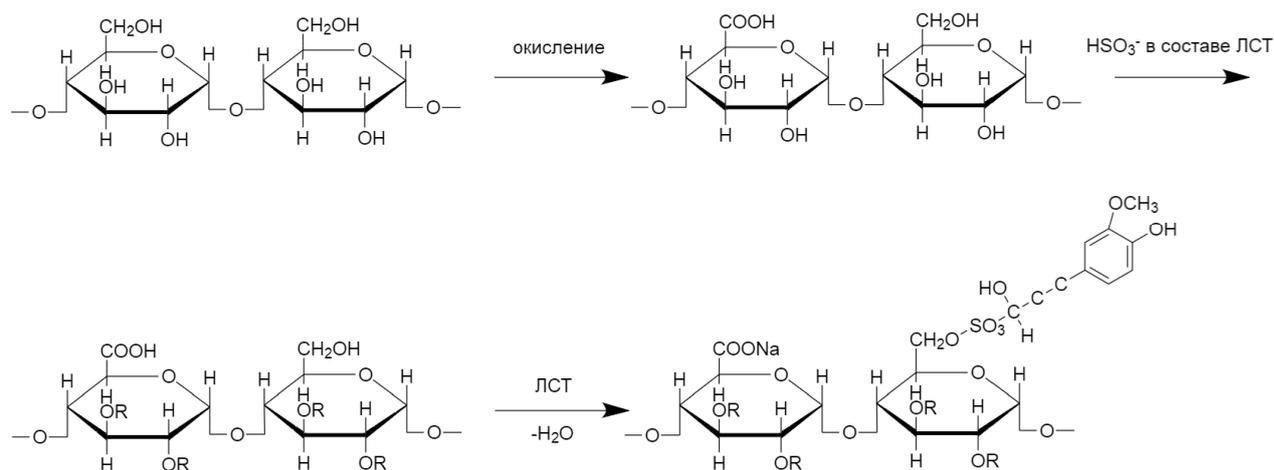


Рисунок 83 – Схема получения сложного эфира ЛСТ и крахмала – сульфолигнокарбоксиэфира крахмала (реагент ЛКР-1)

Получение эфира в работе рассматривается как двухстадийный процесс, где на первой стадии проводили окисление первичных гидроксильных групп крахмала до карбоксильных раствором пероксида водорода с получением карбоксикрахмала по разработанной методике [252, 281].

Окисление растительного субстрата (композиции крахмала и лигносульфонатов) сопровождается получением комплекса полиоксидата с

оптимальными молекулярными характеристиками (средняя молекулярная масса, характеристическая вязкость геля оксидата, степень разветвления макромолекулы), удовлетворяющими решению поставленной технологической задачи – достижению необходимой термосолестойкости геля, обеспечению псевдопластического характера течения системы, минимальной концентрации свободной воды.

Методика получения эфира карбоксикрахмала и лигносульфоната [252]:

Приборы и оборудование:

Термостат

Колбы конические, объемом 100 мл

Пипетки, объемом 1,5,10 мл

Цилиндры объемом 50,100 мл Делительная воронка

Чашки Петри

Весы электронный 0,001г

Растворы и реагенты

Вода дистиллированная

Крахмал модифицированный растворимый амилодекстрин

Лигносульфонат, концентрат 48%

Перекись водорода 3%

тиосульфат натрия 3%

Диметилсульфоксид 99%

Этанол 95%

гидроксид натрия 40%

*Ход эксперимента*

#### 1. Получение карбоксикрахмала

Проводили окисление первичных гидроксильных групп крахмала до карбоксильных раствором пероксида водорода с получением карбоксикрахмала по следующей методике:

навеску модифицированного крахмала (растворимого амилодекстрина) массой 5 г растворили в 25 мл дистиллированной воды с получением вязкой

смеси, которую поместили в термостойкую коническую колбу (1) с притертой пробкой, объемом  $100 \text{ см}^3$ , добавили 1 мл перекиси водорода – наблюдали видимое разжижение исходной смеси.

### *2. Сульфатирование полученного карбоксикрахмала*

Навеску полученной (разжиженной) смеси массой 3 г поместили в термостойкую коническую колбу с притертой пробкой, объемом  $100 \text{ см}^3$ , добавили раствор тиосульфата натрия, далее внесли навеску лигносульфоната, выдерживали 20 мин при перемешивании в условиях комнатной температуры. Затем колбу поместили в водяной термостат и выдерживали в течение 1 ч при температуре  $50\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$  при периодическом перемешивании. Далее, колбу быстро охлаждали и содержимое колбы помещали в 50 мл этанола, в результате чего выпадал осадок, который количественно переносили в делительную воронку и промывали водным раствором этанола. После разделения смеси, осадок отделяли и нейтрализовали раствором гидроксида натрия до pH 8–9.

Далее проводили очистку от низкомолекулярных примесей на целлофановых мембранах до отсутствия реакции на сульфат-ион. Полученный субстрат высушивали при комнатной температуре.

Затем высушенный образец прессовался в таблетку с КВги измерялись ИК-спектры в диапазоне частот  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ . Получение реагента ЛКР-1 основано на получении эфира в результате двустадийного процесса [44, 238]. Очистку от низкомолекулярных примесей проводили на целлофановых мембранах до отсутствия реакции на сульфат-ион. Получение эфира подтверждается данными ИК-спектра (Фурье-спектрометр модель FTIR-8400S, Shimadzu), где эфирные группы имеют волновое число  $1045 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 84) [252].

Считаем, что появление в ИК-спектре ЛКР-1 полос поглощения при  $1045 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O-S}}$ ) и  $1617 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ ) указывают на образование сульфэфирных групп.

Расширение ассортимента достигнуто использованием пеногасящей способности нейтрального лигносульфоната и набухающей способности крахмала нативной формы. Недостатком нативной формы крахмалов является их неустойчивость к бактериальным и термическим воздействиям, приводящим к

интенсивному газообразованию и, как следствие, негативному влиянию на технологические параметры промывочных жидкостей.

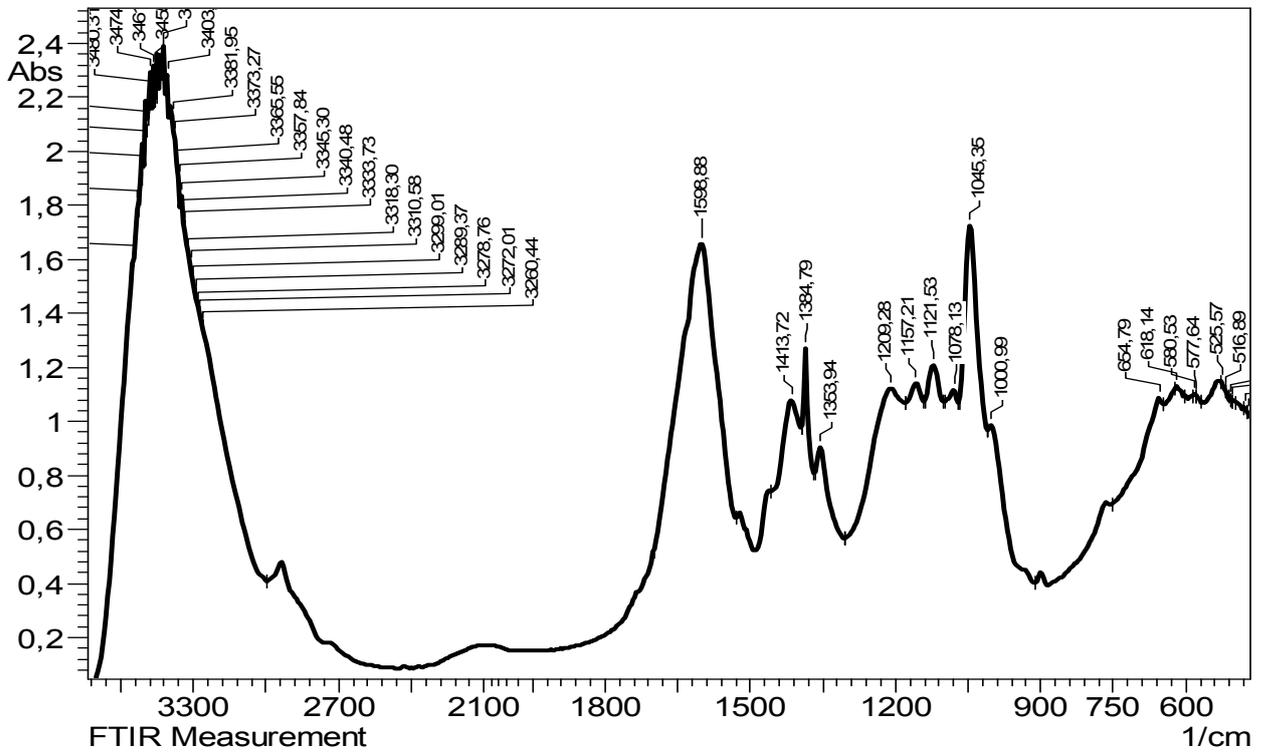


Рисунок 84 – ИК-спектр полученного препарата ЛКР-1

Зачастую это становится критическим фактором и потенциальной причиной аварийных ситуаций [44, 252].

Стабилизирующее влияние на крахмал оказывает нейтральный лигносульфонат, состав которого характеризуется рядом функциональных особенностей:

- отсутствием компонента сапонинов в углеводной части (*L*-рамнозы);
- значительным содержанием представителя класса пентозанов – ксилозы.

Считаем, что отсутствие рамнозы обеспечивает реагентной системе на основе нейтрального лигносульфоната пеногасящую способность, что актуально в технологии применения любых реагентных систем, а значительное содержание ксилозы – повышает уровень стабилизирующих свойств биополимерных реагентных систем [278, 279].

Кроме того, высокий восстановительный потенциал нейтрального лигносульфоната, как редокс-системы замедляет процессы окисления (гниения) нативных, а также и модифицированных форм крахмала.

В отличие от крайне медленно или практически не разлагаемых синтетических акрилатных систем, реагенты-стабилизаторы полисахаридной природы (крахмал, камеди) способны за короткий период времени биоразлагаться. Но у этой способности есть и отрицательная сторона: если биоразложение реагента уже начинается в процессе бурения скважины, то в этом случае резко ухудшается качество бурового раствора (ухудшаются фильтрационные и реологические свойства), в результате чего значительно увеличивается расход реагентов и возникает опасность серьезных осложнений. Нейтральный лигносульфонат замедляет биоразложение крахмала, и реагентная система ЛКР-1 позволяет буровому раствору сохранять свое качество до окончания вскрытия продуктивного пласта и завершения работ по строительству скважины.

В работе выявлено, что в реагентной системе ЛКР-1 проявляются бактерицидные свойства нейтрального лигносульфоната, препятствующие процессам деструкции крахмальной составляющей [44, 239, 252]. Исследования проводились по сравнению стабильности полисахаридного малокарбонатного бурового раствора, со следующей рецептурой: крахмал ФИТО-РК – 1,5%, ксантановый биополимер Кет-Х – 0,3%, смазочная добавка Сонбур-1101 – 0,5%, карбонат кальция – 5% (раствор 1), а также бурового раствора с использованием реагентной системы ЛКР-1 – 2,5%, смазочная добавка Сонбур-1101 – 0,5%, карбоната кальция – 5% (раствор 2). Пробы растворов были плотно закрыты и оставлены на хранение при комнатной температуре в течение 10-25 сут, по истечению которых провели лабораторные анализы. Результаты анализов приведены в Таблице 30.

Таблица 30 – Изменение в течение 30 сут параметров физико-химических свойств полисахаридных растворов, содержащих и не содержащих реагентную систему ЛКР-1

№ р-ра	Дата	Параметры раствора							Численность микроорганизмов в 1 мл пробы	
		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup>	СНС, дПа		$\eta$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа		рН
					1 мин	10 мин				
1	10.01.19	1,040	43	5,2	18,2	30,3	12	16	7,75	0
1	17.01.19	1,038	26	8,0	10,06	12,06	9	12	7,05	$3 \cdot 10^4$
1	20.01.19	1,036	22	9,5	2,02	2,00	8	10	6,95	$2 \cdot 10^5$
2	10.01.19	1,040	41	4,0	19,2	24,2	12	18	8,05	0
2	20.01.19	1,040	44	4,5	19,6	23,4	12	19	8,05	0
2	08.02.19	1,040	45	4,3	19,1	20,1	10	18	8,03	0
2	12.02.19	1,040	38	6,5	10,2	12,2	8	14	7,95	$7 \cdot 10^3$

Во всех исследуемых растворах заметно изменились значения показателей рН, вязкостных (УВ) и структурно-механических свойств (СНС,  $\tau_0$ ,  $\eta_{пл}$ ) по истечении времени, причем, в большей степени у пробы №1 – через 7 суток и в меньшей степени для раствора №2, содержащего реагентную систему ЛКР-1 – 28 суток. Что касается показателя фильтрационных свойств, то в раствор №1 он ухудшился почти в два раза – от 5,2 до 9,5 см<sup>3</sup>, в растворе с применением реагентной системы ЛКР-1 – изменился незначительно, с 4,0 до 4,3 см<sup>3</sup>.

Для раствора №2 стабильность величины фильтрации можно было бы объяснить бактерицидным действием нейтрального лигносульфоната, предотвращающего или замедляющего биологическую деструкцию полисахаридов, особенно крахмального реагента, наиболее подверженного действию микроорганизмов, что подтверждается микробиологическим анализом,

который показал наличие достаточно высокой численности микроорганизмов в растворе №1 и в растворе №2 после 7 и 28 сут, соответственно.

Таким образом, проведенными экспериментальными исследованиями и дальнейшим промышленным применением реагентной системы ЛКР-1 подтверждена ее устойчивость к бактериальной агрессии от 7 до 28 сут.

Эффективность полученного реагента ЛКР-1 показана также на примере адсорбционных потерь нейтральных ЛСТ, крахмала и ЛКР-1 на твердой фазе – глине (Рисунок 85) [252].

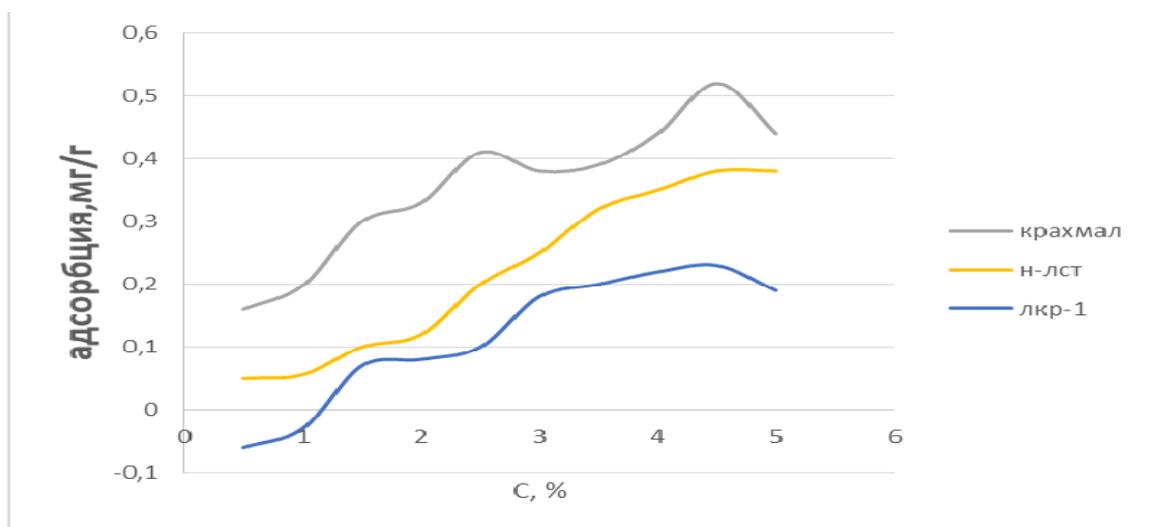


Рисунок 85 – Адсорбционные потери крахмала, ЛСТ и реагента ЛКР-1 на твердой фазе (глине)

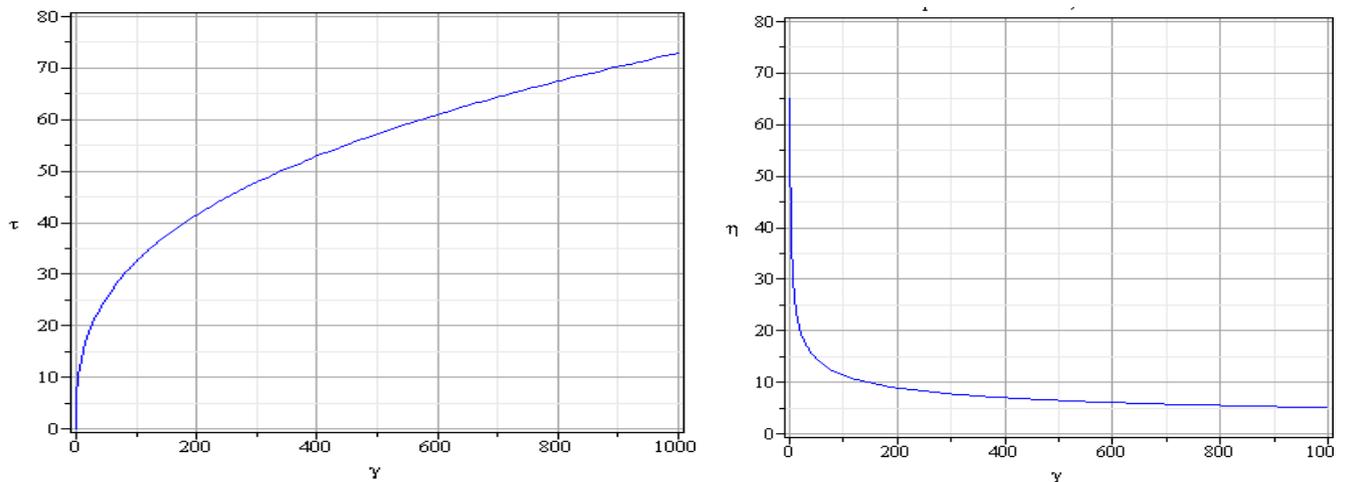
Физические характеристики биополимерного реагента ЛКР-1 доказаны расчетом работы адсорбции, как основной характеристики работы реагента в скважине [282, 283]. Для чего были посчитаны: энергия Гиббса, значения величины предельной адсорбции с расчетом площади молекулы, толщины адсорбционного слоя и работы адсорбции (Таблица 31).

Таблица 31 – Адсорбционные характеристики крахмала, ЛСТ и реагента ЛКР-1

Расчетные величины	Нейтральный ЛСТ	Крахмал	Реагент ЛКР-1
$\Gamma_{\infty}, 10^{-6} \text{ моль/м}^2$	1,86	2,71	3,52
$S, 10^{-19} \text{ м}^2$	8,39	6,2	7,1
$\delta = (\Gamma_{\infty} \cdot M) / \rho, 10^{-3} \text{ м}$	0,006	0,380	0,621

Адсорбционные потери при использовании реагента ЛКР-1 снижаются по сравнению с отдельно взятым крахмалом и нейтральным ЛСТ, а работа адсорбции реагента ЛКР-1 увеличивается почти в два раза.

Разработанная реагентная система ЛКР-1 кроме стабилизирующих, фильтрационных, ингибирующих свойств обладает свойством псевдопластичности (Рисунок 86), что делает ее уникальной, поскольку ни один из составляющих ее компонентов (крахмальный реагент и нейтральный лигносульфонат) не обладают указанным свойством. Экспериментальным путем были рассчитаны значения показателей консистенции и нелинейности крахмального реагента ( $n = 0,58$ ,  $K=2,5 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ) и нейтрального лигносульфоната ( $n = 0,67$ ,  $K=0,71 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ), что свидетельствует о практическом отсутствии псевдопластичных свойств у данных биополимеров.



$$\tau = 6,72 \cdot \gamma^{0,413}$$

Рисунок 86 – Псевдопластичные свойства реагента ЛКР-1

Важно отметить, что придаваемые реагентной системой ЛКР-1 псевдопластичные свойства позволяют промывочной жидкости успешно осуществлять качественную очистку ствола скважины при прохождении горизонтальных стволов большой протяженности, а также предотвращать загрязнение продуктивных пластов за счет вязко-упругих свойств системы ЛКР-1.

Полученный реагент ЛКР-1 является биополимерной основой, регулирующей структурно-реологические и фильтрационные свойства промывочных жидкостей (Таблица 32).

Таблица 32 – Параметры промывочных жидкостей в зависимости от применения различных композиций

№	Состав раствора	Параметры раствора					
		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup>	$\eta$ , мПа·с	ДНС, дПа	рН
1	Исходный полимер-глинистый раствор (№1)	1,15	62	8,0	38	124	8,4
2	№1 + лигносульфонатный реагент	1,15	36	7,2	26	68	8,1
3	№1 + лигносульфонатный реагент + ОЭДФК 2,5%	1,15	29	6,3	24	66	8,1
4	№1 + крахмал 2,5%	1,15	38	5,4	28	74	8,3
5	№1 + ЛКР-1 2,5%	1,15	32	3,5	24	70	8,2
6	Полимер-лигносульфонатный раствор (на основе ЛКР-1)	1,26-1,56	49-100	0,5-1,0	30-45	80-140	8-9

При взаимодействии нейтрального лигносульфоната, основной характеристикой которого является таннидность, т.е. дующие свойства, с крахмалом получается биополимерная реагентная система, обладающая повышенными ингибирующими свойствами по сравнению с другими биополимерными реагентами, что подтверждается проведенными лабораторными исследованиями на тестере линейного набухания FANN.

Сравнительные характеристики ингибирующих свойств водных растворов различных биополимерных реагентов концентрацией 1% и реагентной системы ЛКР-1 по величине показателя набухания приведены в Таблице 33 [298].

Таблица 33 – Влияние различных полимеров на показатель набухания глин

Водный раствор 1% реагента	Показатель набухания, %
Крахмал Фито РК	32
ПАЦ (Оснопак)	27
Камедь (Гаммаксан)	28
ЛКР-1	24
КМЦ	31
ФХЛС	22

Важно отметить, что добавка биополимерной реагентной системы ЛКР-1 в количестве 3–5 % в систему полимер-лигносульфонатного раствора показала стабильность его параметров при прохождении активных глин, а также к негативному действию поливалентных катионов, загрязнению цементом, поступлению высокого содержания активной глинистой фазы, действию кислых газов, высоких температур, что позволило квалифицировать созданный ЛКР-1, как многофункциональный реагент на основе отечественного природного возобновляемого сырья, эффективный при строительстве нефтегазовых скважин [44, 284]. Данное решение реализовано в системах промывочных жидкостей на месторождениях Астраханской области, для которых характерны высокие забойные давления и температуры, проявления  $H_2S$ . Отличительным свойством полученного реагента ЛКР-1 является обеспечение повышенной стабильности промывочных жидкостей в агрессивных условиях скважин указанного региона [252].

#### 4.6.2 Разработка биополимерной реагентной системы ЛГКР-1

Очевидно, что стабильность свойств биополимерных растворов напрямую связана с природой и происхождением применяемых в составе растворов высокомолекулярных компонентов – камедей.

Подчеркиваем, что в последние годы при заканчивании скважин, особенно горизонтальными стволами, получили широкое применение системы буровых растворов, содержащих камеди [239, 285]. Эти растворы обладают уникальными псевдопластичными свойствами, которые обеспечивают:

- эффективную работу бурильного инструмента (породоразрушающего) за счет высокой «мгновенной» фильтрации;
- хорошую удерживающую и выносящую способность благодаря структурированию при низких скоростях сдвига. При этом наличие псевдопластичных свойств биополимерных растворов способствует снижению значений устьевого давления на величину до 3,5–5,5 МПа по сравнению с растворами, не обладающими данными свойствами. Данная способность биополимерных растворов не только облегчает работу бурового и бурильного оборудования, но и в целом положительно влияет на технологический процесс бурения скважины [285, 286].

Известно, что с 70–80-х годов XX в. в нефтепромысловой химии начали применяться камеди применению которых в составе промывочных жидкостей посвящены работы О.К. Ангелопуло, Б.А. Андресона, А.И. Булатова, В.Н. Кошелева, А.И. Пенькова, С.А., Рябоконь и др., но вопросы исследования камедей как растительного, так и ферментативного способа получения является новыми, недостаточно изученными.

Промысловый опыт применения камедей в биополимерных растворах при проводке горизонтальных участков большой протяженности показал, что биополимерные растворы могут сохранять псевдопластичные свойства исключительно при условии устойчивости применяемых камедей к механической деструкции в условиях скважины. Этим камеди растительного происхождения

(Робус, Башбиопол) уступают камедям ферментативного происхождения (KelzanXC, KelzanXCD и XanthanGumIV) (Рисунок 87).

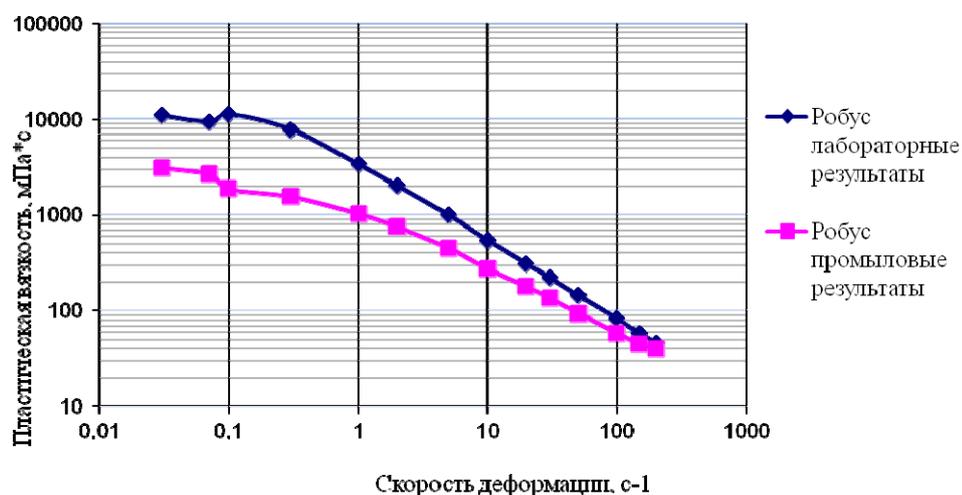


Рисунок 87 – Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водного раствора с 0,25% содержанием камеди Робус

На примере известного реагента Робус, в составе которого присутствует камедь растительного происхождения показано ухудшение пластической вязкости в результате механической деструкции реагента при низких и высоких сдвиговых нагрузках, замеренных на вискозиметре Брукфильда.

Для оценки влияния промывочных жидкостей, содержащих природные полимеры (крахмала и камеди) на степень загрязнения продуктивных пластов автором совместно с д.т.н. Кондрашовым О.Ф., профессором УГНТУ были изучены изолирующие свойства граничных слоев, образующихся в узких зазорах горной породы – модели коллектора при течении растворов разного компонентного состава [272, 288].

В частности, использовали безглинистый полисахаридный полигликолевый буровой раствор (БППБР), содержащий крахмальный реагент Фито-РК в массовых долях 2,0 и 2,5% и камедь растительного происхождения «Робус» (КК) в массовых долях 0,25; 0,5 %; разработанную автором смазочную добавку Сонбур-1101 – 0,5; 1,0; 2,5 и 5 % и Гликойл – 1; 2; 3 %.

Эксперименты проводились на оригинальной установке УГНТУ – модификации классического прибора Вейлера-Ребиндера [289]. Основным узлом установки, приведенным на Рисунке 88, является плоский капилляр из оптически полированных кварцевых пластин (1) (узкий зазор), раскрытие которого может регулироваться в пределах  $0,3 \dots 30$  мкм. Верхняя подвижная пластина подвешена на системе плоских пружин (2), обеспечивающих параллельность измерительных поверхностей и деформацию жидкости по схеме простого сдвига. Кварцевые пластины размещены в исследуемой жидкости (3) для исключения капиллярных эффектов. Величина узкого зазора, температура, напряжение и скорость деформации жидкости определяются пластовыми условиями. Суть описываемого метода исследования состоит в изменении резонансных параметров колебательной системы установки, вызванных структурно-механическими свойствами жидкости, взаимодействующей с породообразующим минералом [272].

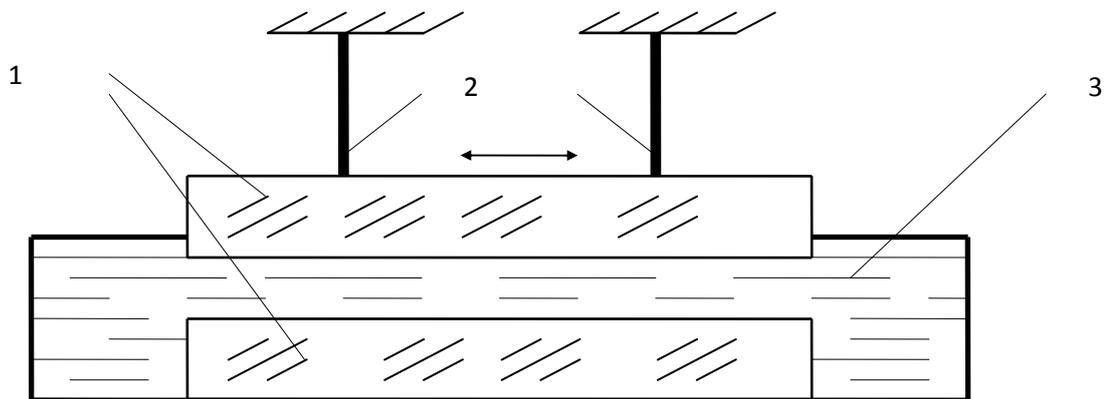


Рисунок 88 – Схема рабочей ячейки – узкого зазора установки УГНТУ

Предварительно были проведены эксперименты с целью определения оптимального состава раствора и, прежде всего содержания в нем камеди и смазочной добавки (Рисунок 89). Из Рисунка 89 видно, что модуль упругости существенно возрастает с повышением концентрации камеди до 0,5%, которой также соответствуют оптимальные величины показателей консистенции (К) и нелинейности (n), характеризующие псевдопластику [290].

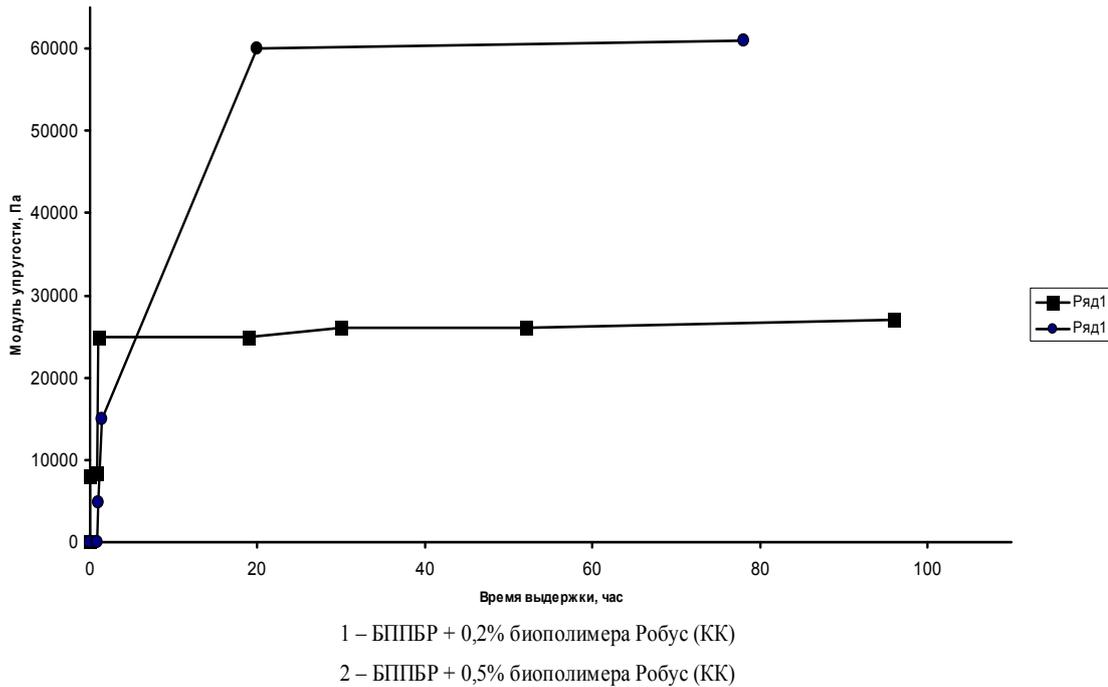


Рисунок 89 – Кинетика модуля упругости граничного слоя в зависимости от времени выдержки БППБР в узком зазоре [272] модели пласта и концентрации камеди «Робус» (КК)

Анализ временной зависимости модуля упругости граничного слоя от концентрации смазочной добавки показывает, что наиболее высокие значения модуля упругости характерны для системы, содержащей 0,5% Сонбура-1101 (Рисунок 90).

Таким образом, экспериментально установлено, что для обеспечения высоких значений модуля упругости граничных слоев в модели коллектора концентрации камеди «Робус» (КК) и смазочной добавки Сонбур-1101 в системе БППБР должны быть в массовых долях не менее 0,5%.

Исследования системы БППБР, содержащей оптимальные концентрации камеди и смазочной добавки, в узком зазоре величиной 2 мкм показывают, что вязкие и упругие свойства изменяются немонотонно в течение времени выдержки (Рисунок 91) [272].

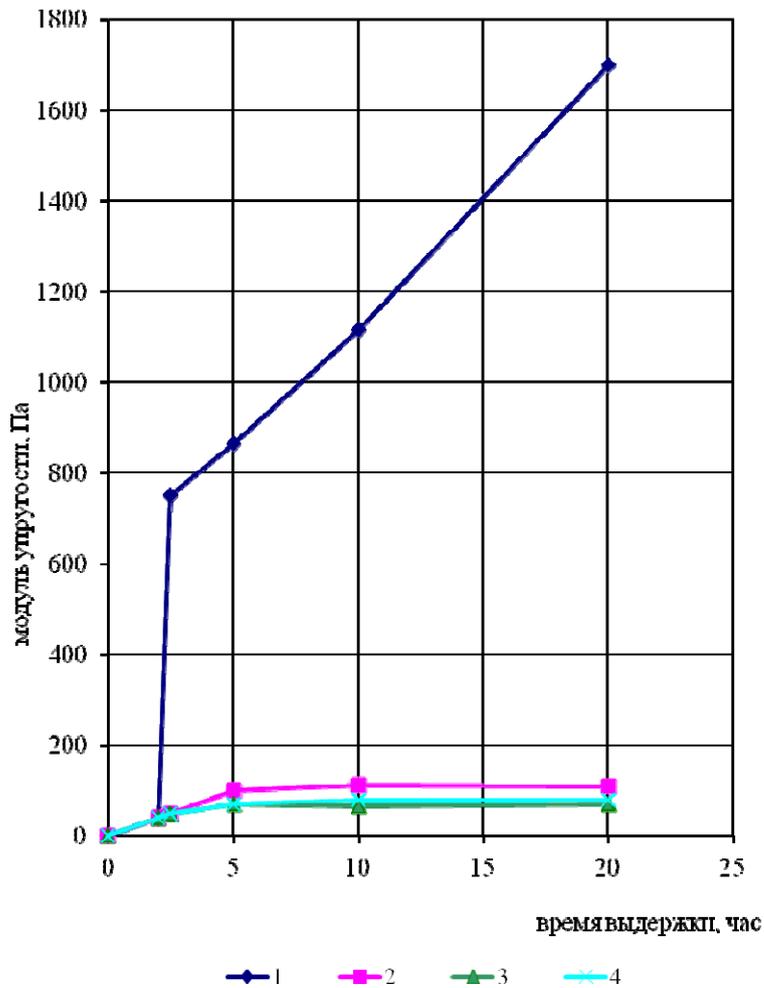


Рисунок 90 – Кинетика модуля упругости граничного слоя системы ПБР в зависимости от концентрации реагента: 1 – 0,5%; 2 – 1%; 3 – 2,5%; 4 – 5%

Вязкость раствора сразу при затекании в узкий зазор увеличивается на порядок (с 0,02 до 0,12 Па·с). Спустя 2 ч контактного взаимодействия начинается второй, более медленный этап формирования структуры граничного слоя, в течение которого вязкоупругие свойства возрастают еще на порядок. Количественной характеристикой соотношения вязких и упругих свойств является фактор механических потерь. Установлено, что в процессе структурообразования величина этого параметра снижается более чем в 7 раз. На преобладание упругих свойств над вязкими указывает и кинетика нормальных напряжений, развивающихся при деформации жидкости в узком зазоре [272].

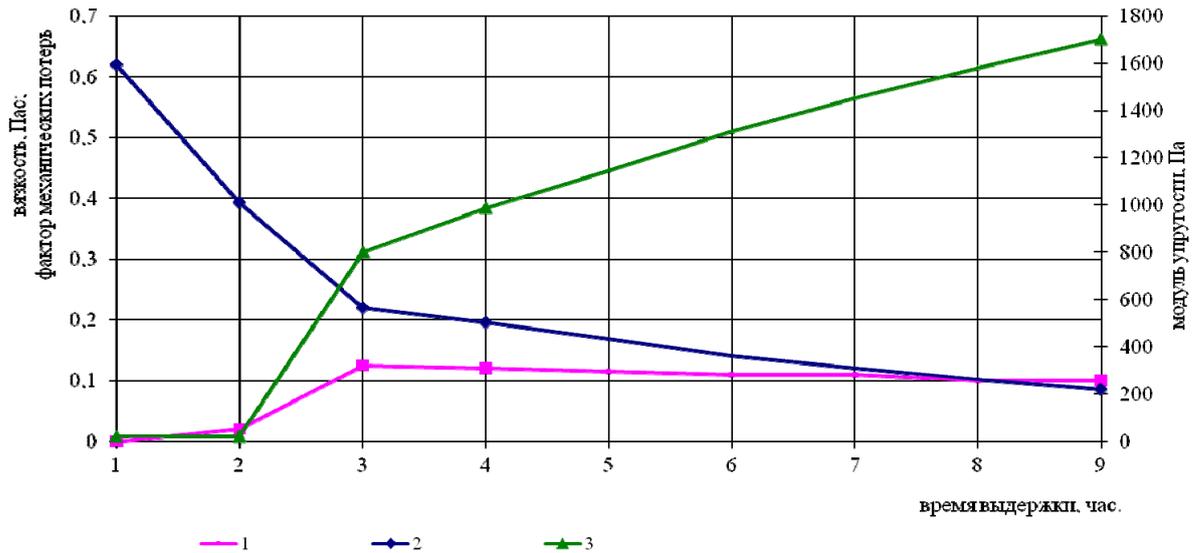


Рисунок 91 – Зависимость вязкости (1), фактора механических потерь (2) и модуля упругости (3) граничного слоя системы полисахаридного раствора (0,5%) от времени выдержки в узком зазоре 2 мкм

Кривые течения биополимерного раствора имеют признаки, характерные для твердообразных систем (Рисунок 92).

При увеличении времени выдержки на соответствующей зависимости (кривая 2) появляются вертикальные и с отрицательным углом наклона участки, наблюдаемые в обычных условиях для концентрированных наполненных дисперсных систем.

Образуемая биполимерной системой надмолекулярная структура обладает ярко выраженными тиксотропными свойствами; кривая 3 – гистерезисная кривая, полученная при измерениях в обратном порядке, в направлении от больших амплитуд деформации к меньшим [272].

Видно, что в области высоких скоростей сдвига тиксотропная система проявляет подобные, а при низких и более сильные неньютоновские аномалии. Те же данные иллюстрируют уровень вязкости исследуемой системы при разных скоростях деформации. Кривая 2 характеризует тиксотропные качества раствора при уменьшении скорости деформации.

Важно отметить, что разрушаемая структура довольно быстро восстанавливает свои параметры и даже их несколько усиливает, поэтому

зависимость 2 располагается выше основной кривой течения. Уменьшение угла наклона последней в области больших значений скоростей деформации характеризует достаточно высокую прочность граничного слоя, что свидетельствует о высоких изолирующих свойствах полисахаридного бурового раствора [272].

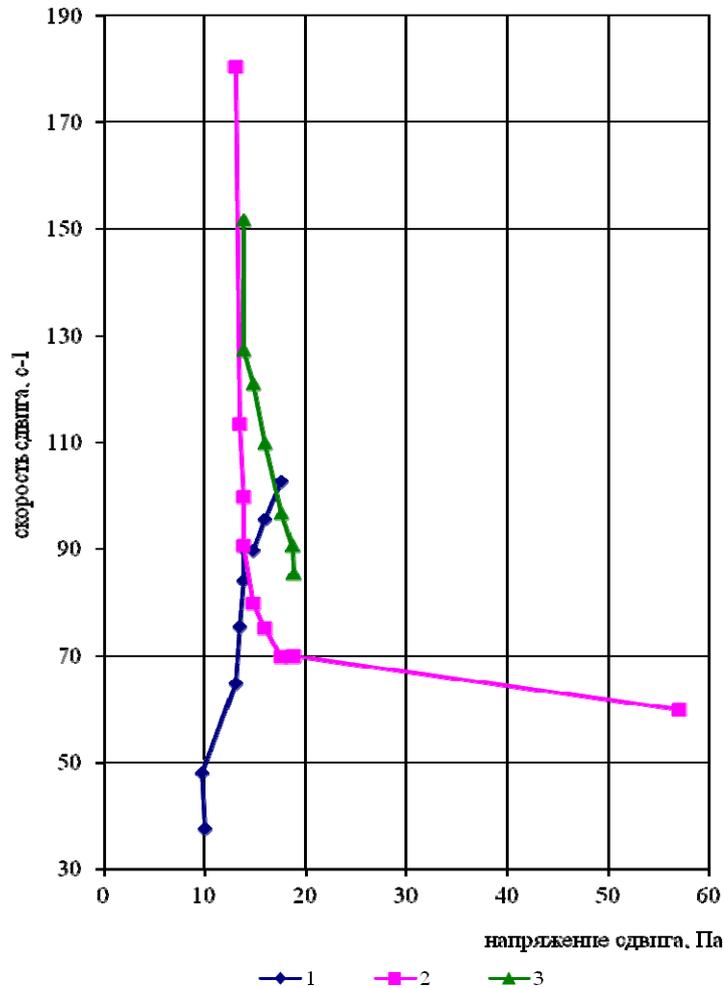


Рисунок 92 – Кривые течения системы БППБР в узком зазоре 2 мкм при различной продолжительности выдержки: 1 – 2,5 ч; 2 – 5 ч; 3 – 21 ч

По данным измерений вязкоупругих свойств системы полисахаридного бурового раствора, содержащей оптимальные концентрации камеди (0,5%), смазочной композиции – (0,5%), была определена возможная толщина граничного слоя, образуемого в узком зазоре – модели коллектора [272]. Результаты этих экспериментов обобщены в виде зависимостей, приведенных на Рисунке 93.

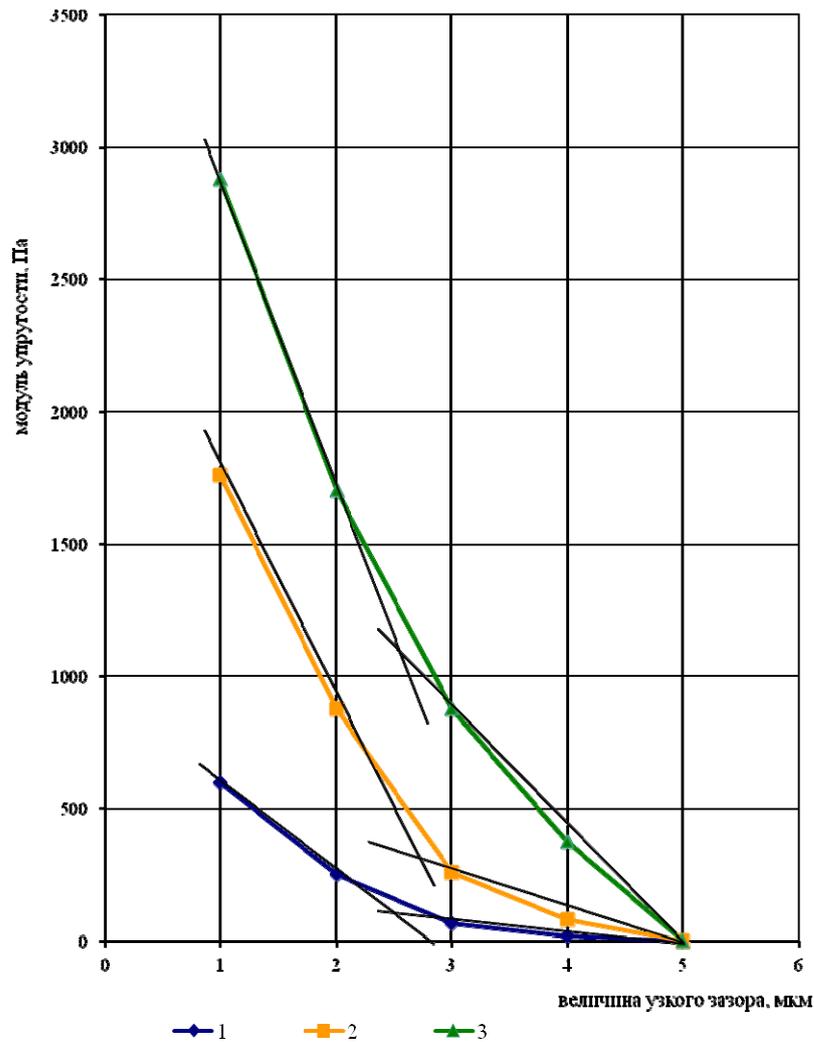


Рисунок 93 – Зависимость толщины граничного слоя системы БППБР от величины узкого зазора и времени выдержки: 1 – 2,5 ч; 2 – 5 ч; 3 – 20 ч

Очевидно, что резкое увеличение угла наклона полученных кривых связано с перекрытием узкого зазора граничным слоем, образуемым при фильтрации исследуемого раствора. Следовательно, точки перегиба рассматриваемых кривых определяют верхнюю границу аномального пристенного слоя при данных условиях. Полученные данные свидетельствуют о том, что в зависимости от времени выдержки в условиях эксперимента толщина граничного слоя варьирует в пределах 2,7–2,9 мкм [272].

Интересно было оценить кинетику упругих свойств граничного слоя в модели коллектора биополимерной системы, что имеет важное значение при разработке оптимальной технологии освоения скважины.

Проведенные эксперименты показали, что в результате протекающих в узких зазорах физико-химических процессов при фильтрации системы полисахаридного раствора:

- образуется вязко-упругий барьер с глубиной проникновения 0,003-0,005 м для зазора 5 мм,
- при фильтрации биополимерного раствора образуется вязкоупругий барьер, обладающий в некоторых случаях свойствами твердого тела, который предотвращает загрязнение коллектора компонентами бурового раствора [272].

Полученные значения модуля упругости сохраняются в течение 80 ч, после чего наблюдается его снижение, по-видимому, вследствие механической деструкции полисахаридов (Рисунок 94).

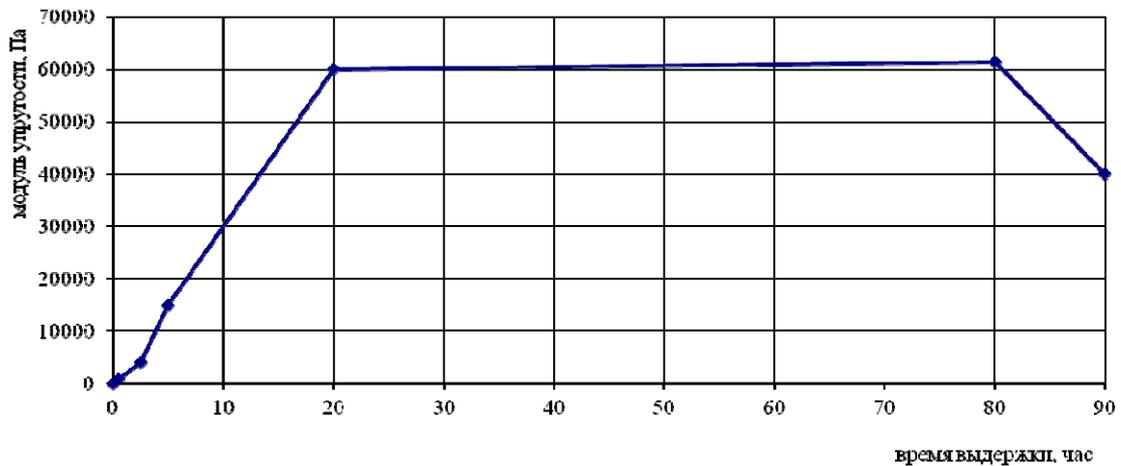


Рисунок 94 – Кинетика модуля упругости граничного слоя БППБР при течении в зазоре 5 мкм

Считаем, что повысить устойчивость реагентов на основе камедей растительного происхождения к механической и биологической деструкциям удалось путем синтеза нового соединения, полученного взаимодействием растительной камеди и нейтрального лигносульфоната [279, 291].

По разработанной методике нами был также получен сложный эфир нейтрального лигносульфоната и камеди (реагент ЛГКР-1), для которого были проведены промышленные испытания при строительстве нефтегазовых скважин на месторождениях регионов от Волги до Урала, в результате которых доказана

эффективность его работы в составе промывочных жидкостей (при добавке 0,25-0,3%) в условиях полиминеральной агрессии [298].

В составе продукта взаимодействия нейтрального лигносульфоната и гуаровой камеди (ЛГКР-1), гуаровая камедь применяется как альтернатива дорогостоящей ксантановой камеди. Условная схема взаимодействия НЛСТ и гуаровой камеди (Рисунок 95) [44, 238].

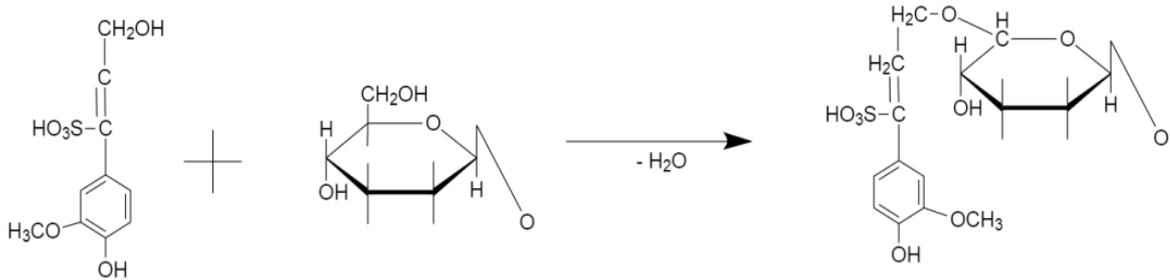


Рисунок 95 – Получение сложного эфира НЛСТ и гуаровой камеди (реагент ЛГКР-1)

Созданная реагентная система названа нами реагентом ЛГКР-1 и по своим характеристикам не уступает системам на основе камедей ферментативного происхождения и является альтернативой дорогостоящей ксантановой камеди (Рисунок 96).

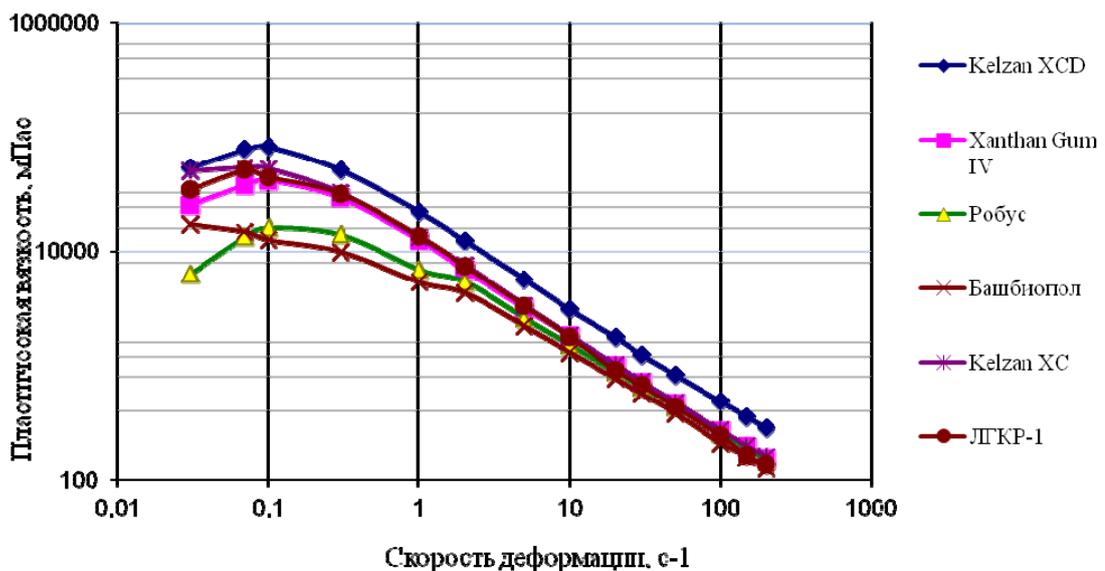


Рисунок 96 – Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водных растворов с 0,25% содержанием камедей различного происхождения

Реагент ЛГКР-1 успешно прошел промышленные испытания при вскрытии продуктивного пласта в скважине с горизонтальным окончанием на месторождении Оренбургской области. Получено положительное заключение о проведении промышленных испытаний реагента ЛГКР-1 с рекомендацией к применению при вскрытии продуктивных пластов с горизонтальными интервалами большой протяженности.

#### **4.6.3 Композиционные системы на основе продуктов возобновляемого природного сырья К-2 и К-3**

Проведенные ранее исследования показали перспективность использования реагентов компаундов КМЦ + крахмал для обработки буровых растворов, используемых для бурения продуктивных пластов, что обусловлено их эффективностью для стабилизации пресных растворов (пониженные показатели фильтрации), а также для использования в качестве полимерной основы при приготовлении полимерно-солевых растворов [239]. Следует отметить, что в данных биополимерных системах не наблюдалось синергетического эффекта по воздействию на основные параметры буровых растворов, а необходимые значения фильтрационных параметров достигались увеличением концентраций полисахаридных компонентов.

Считаем, что современный уровень развития технологических решений позволяет в 80-85% от общего объема строительства нефтегазовых скважин производить вскрытие продуктивных пластов горизонтальными стволами достаточно большой протяженности, что предъявляет к свойствам буровых растворов повышение требования, не только фильтрационным, но и реологическим [256, 290]. При проводке скважины горизонтальными стволами необходимо обеспечивать не только минимальное загрязнение продуктивного пласта, но и качественную очистку ствола скважины во избежание осложнений, связанных с недостаточной способностью раствора выносить выбуренную породу на поверхность и затрудненностью движения бурильного инструмента. Данные

способности промывочной жидкости на основе технической воды придают только биополимерные реагенты [44, 239].

Важно отметить, что на основании изучения свойств крахмальных и целлюлозных реагентов, камедей, а также лигносульфонатов, как высокомолекулярных веществ (ВМВ) выявлено их различное влияние на структуру воды за счет образования дополнительных химических водородных связей, причем каждого по-своему. При этом, эффект совместного воздействия ВМВ на воду может быть как аддитивным, так и синергетическим (и даже антагонистическим). Типы воздействий изучены на примере композиций крахмала, как «простейшего» биополимера, камедей растительного или ферментативного происхождения и лигносульфонатов [44, 292].

Исследованиями, проведенными в работе, выявлено наличие выраженного синергетического эффекта в композиции крахмала и камеди, и его отсутствие для композиций целлюлозы и камеди, как в пресных, так и минерализованных растворах (Таблица 34).

Исследованиями, обобщенные данные по которым приведены в Таблице 32, выявлено отсутствие синергетического эффекта в разных дисперсионных средах не только для композиций реагентов целлюлозы и камеди, но и композиций реагентов целлюлозы и крахмала.

Считаем, что это связано с тем, что целлюлоза и крахмал состоят из цепочек глюкозы, связанных разным порядком гликозидных связей ( $\alpha$ -1,4 и  $\alpha$ -1,6-гликозидные для крахмала и  $\beta$ -1,4-гликозидные для целлюлозы), так и с идентичностью структуры главных цепей, основного скелета камедей растительного и ферментативного происхождения молекуле целлюлозы. Этим, по нашему мнению, и объясняется отсутствие синергетического эффекта в композициях ВМВ с участием целлюлозы в силу ее индифферентности к крахмальным реагентам и камедям. Указанный эффект ближе к антогонистическому, хотя таковым, по нашему мнению, не является и требует отдельных дополнительных исследований [44, 238, 292].



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Дисперсионная среда – пластовая вода Стабилизующая основа – крахмал 2,5% Регулятор реологических свойств – ПАЦ-ВВ 0,25% Ингибирующая добавка – КСІ 3% Регулятор гидробизбурирующих свойств – гликоил 0,5% Кольматант-утяжелитель – карбонат кальция 10%	1,20	36	4,5	4,8	9,2	32	34	8,2	23000	4,6	0,61
	1,20	34	3,0	4,6	8,8	28	32	8,2	32000	7,1	0,38
	1,10	30	6,2	4,2	7,8	23	28	8,0	26500	5,5	0,50
Дисперсионная среда – техническая пресная вода Стабилизующая основа – ПАЦНВ 0,30% Регулятор реологических свойств – полимер ксантановый 0,25% Ингибирующая добавка – КСІ 5% Регулятор гидробизбурирующих свойств – гликоил 0,5% Кольматант-утяжелитель – карбонат кальция 20%	1,20	36	5,8	4,6	8,4	26	30	8,1	26400	5,5	0,50
	1,20	36	36	4,6	8,4	26	30	8,1	26400	5,5	0,50
	1,20	36	5,8	4,6	8,4	26	30	8,1	26400	5,5	0,50

Выделенный в ходе экспериментальных исследований эффект синергетического воздействия при совместном применении крахмала и камеди (композиция К-2), подтвержденный промышленными испытаниями, выражается в улучшении реологических и фильтрационных параметров промывочных жидкостей, применяемых при строительстве нефтегазовых скважин:

- реологических и псевдопластичных свойств: увеличение значений ВНСС на 24–26 %, увеличение показателя консистенции и снижение коэффициента нелинейности на 20–26 %;

- фильтрационных свойств: снижение показателя водоотдачи более чем на 20%.

Биополимерные композиции, в состав которых входят камеди, являются наиболее эффективными из известных систем буровых растворов для бурения горизонтальных стволов [44, 260, 294], поскольку обладают уникальными реологическими свойствами, благодаря которым обеспечивается качественная очистка горизонтального ствола скважины за счет более эффективного выноса выбуриваемого шлама из скважины и снижение проникновения дисперсионной среды и дисперсной фазы в коллектор.

Указанная способность биополимерных систем влияет на снижение значений гидравлических сопротивлений в области максимальных сдвиговых нагрузок (в области работы долота), что позволяет подводить к породоразрушающему оборудованию большую гидравлическую мощность по сравнению с полимерными растворами, не обладающими псевдопластичными свойствами. Кроме того, низкая вязкость биополимерного раствора в призабойной зоне способствует повышению эффективности разрушения разбуриваемых горных пород, как следствие, улучшению показателей бурения [295].

Следует отметить, что фильтрационные свойства биополимерных растворов обычно регулируются и другими природными полимерами: модифицированными формами полианионной целлюлозы, карбоксиметилцеллюлозы и крахмала.

При изучении псевдопластичных и стабилизирующих (фильтрационных) свойств биополимерных растворов при различных сочетаниях природных

полимеров в составе раствора был выявлен ярко выраженный синергетический эффект при использовании композиции крахмала и камеди (композиция К-2). Это выражается в заметном снижении фильтрационных характеристик (более чем на 20%) и улучшении псевдо пластичных свойств (на 24-26%) биополимерного бурового раствора.

Поэтому автором для исследования синергетического эффекта при совместном применении крахмала и камеди в биополимерных буровых растворах использовался корреляционно-регрессионный анализ [296], с помощью которого удалось выявить закономерности влияния данных реагентов на фильтрационные и псевдопластичные свойства биополимерного раствора, как каждого компонента отдельно, так и их совместного действия.

Корреляционно-регрессионный анализ – метод стохастического моделирования, который позволяет на основании полученных уравнений регрессии (модель) выявлять связи между исследуемыми величинами.

Под моделью понимается вид функции  $Y=f(X_1, X_2)$ , которая связывает изучаемый параметр со значениями факторов, лежащих в интервале между верхним и нижним уровнями. Эту функцию называют уравнением регрессии.

Таким образом, на основании результатов Таблиц 35–37 нами были построены линейные модели для показателя фильтрации:

$$Y_1 = 9,88 - 2,2x_1 - \text{линейная модель для камеди (1);}$$

$$Y_2 = 13,76 - 20,8x_2 - \text{линейная модель для камеди (2);}$$

$$Y_3 = -19,44 - 172,4x_2 - \text{линейная модель совместного действия (3),}$$

где  $Y_1, Y_2, Y_3$  – функции показателя фильтрации для различных моделей;

$x_1$  – концентрация крахмала;

$x_2$  – концентрация камеди.

Данные уравнения были проверены на адекватность с помощью критерия Фишера.

Таблица 35 – Экспериментальные данные ПФ в растворе с применением различных концентрации крахмала

Крахмал, %	ПФ, см <sup>3</sup>
0,5	9
1	7,6
1,5	6,5
2	5
2,5	4,8

Таблица 36 – Экспериментальные данные показателя фильтрации ПФ в растворе с применением различных концентрации камеди

Камеди, %	ПФ, см <sup>3</sup>
0,1	12
0,15	10,5
0,2	9,2
0,25	8,5
0,3	7,8

Таблица 37 – Экспериментальные данные показателя фильтрации ПФ в растворе совместного применения различных концентрации крахмала и камеди

Крахмал, %	Камеди, %	ПФ, см <sup>3</sup>
0,5	0,1	7,5
1	0,15	6,4
1,5	0,2	5,5
2	0,25	4
2,5	0,3	3,2

Анализируя уравнения 1–3, можно заметить, что увеличение концентраций данных реагентов в раствор ведет к понижению ПФ (отрицательное влияние), о чем говорит знак минус со всех уравнениях. Однако, при совместном влиянии этих реагентов это влияние существенно, что говорит о величине коэффициентов при переменных. Используя зависимости 1–2, были построены графики (Рисунки 97, 98). Например, при использовании 0,1% камеди получаем  $\text{ПФ} = 11,8 \text{ см}^3$ , а если добавить 0,5% крахмала  $\text{ПФ} = 7 \text{ см}^3$ . Другой пример, если взять только 0,25% камеди  $\text{ПФ} = 8,5 \text{ см}^3$ . Таким образом, можно увидеть зону не предпочительного сочетания определенных концентраций совместного сочетания данных реагентов (например, при 0,25% камеди +1,5% крахмала  $\text{ПФ} = 14 \text{ см}^3$ ).

Аналогично были построены модели  $Y_4$  и  $Y_5$  для коэффициента нелинейности и показателя консистенции для крахмала  $x_1$ ,  $Y_6$  и  $Y_7$  для коэффициента нелинейности и показателя консистенции для камеди  $x_2$ , а также  $Y_8$  и  $Y_9$  для коэффициента нелинейности и показателя консистенции совместного влияния крахмала  $x_1$ ; и камеди  $x_2$  по результатам экспериментальных данных (Таблицы 38–40).

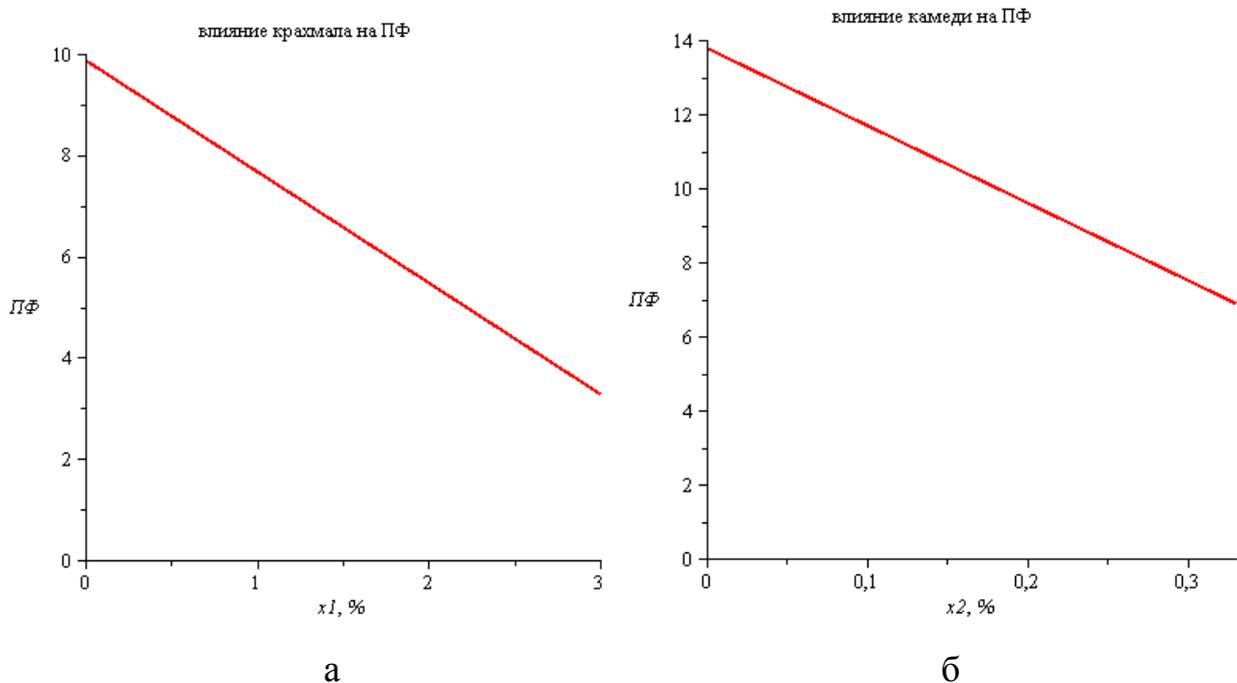


Рисунок 97 – Влияние реагентов на ПФ согласно уравнениям 1-2:

а – крахмала; б – камеди

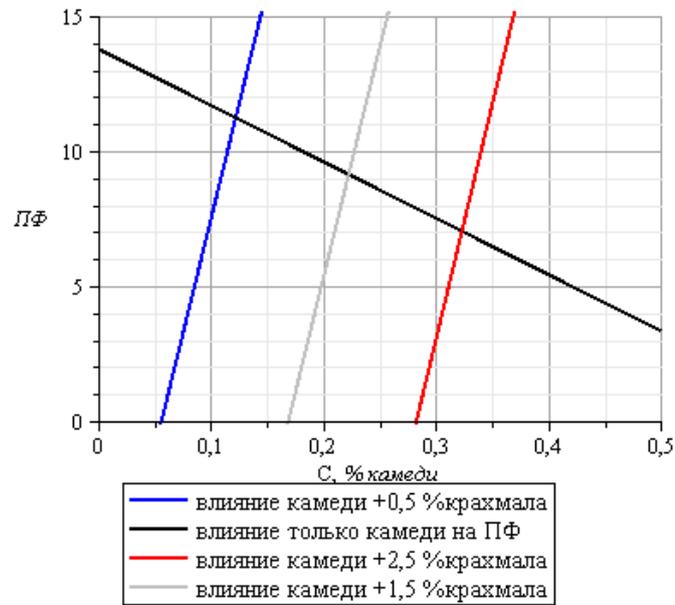


Рисунок 98 – Совместное влияние крахмала и камеди в растворе

Таблица 38 – Экспериментальные данные показателя нелинейности и показателя консистенции в растворе с применением различных концентраций крахмала

Крахмал, %	$n$	$K$
0,5	0,684	0,45
1	0,658	0,8
1,5	0,630	1,2
2	0,612	1,5
2,5	0,582	1,8

Таблица 39 – Экспериментальные данные показателя нелинейности и показателя консистенции в растворе с применением различных концентраций камеди

Камеди, %	$n$	$K$
0,5	0,367	4,4
1	0,354	6,2
1,5	0,352	7,3
2	0,328	8
2,5	0,318	8,4

Таблица 40 – Экспериментальные данные показателя нелинейности и показателя консистенции в растворе совместного применения крахмала и камеди

Крахмал, %	Камеди, %	$n$	$K$
0,5	0,1	0,362	5,2
1	0,15	0,349	7,1
1,5	0,2	0,337	8,6
2	0,25	0,315	9,7
2,5	0,3	0,294	10,7

Получили следующие зависимости:

$$Y_4 = 0,7082 - 0,05x_1 \quad (4);$$

$$Y_5 = 0,13 + 0,68x_1 \quad (5);$$

$$Y_6 = 0,3934 - 0,248x_2 \quad (6);$$

$$Y_7 = 2,94 + 19,6x_2 \quad (7);$$

$$Y_8 = -0,7468x_1 + 7,388x_2 - 0,074286x_1x_2 \quad (8);$$

$$Y_9 = -0,68x_1 + 59,2x_2 - 7,4286x_1x_2 \quad (9);$$

Проведя интерпретацию полученных зависимостей можно сделать заключение, что в исследуемых моделях влияние концентрации крахмала  $x_1$ /камеди  $x_2$  на показатель нелинейности ( $Y_4$ ,  $Y_6$ ) раствора обратное, а на показатель консистенции прямое ( $Y_5$ ,  $Y_7$ ), о чем говорит знак при соответствующем  $x$ .

Влияние концентрации камеди  $x_2$  намного существеннее на показатель консистенции, о чем говорит величина коэффициента при  $x_2$  в уравнении 7. Однако при совместном использовании (уравнение 9) двух реагентов положительного влияния концентрации крахмала на  $K$ , которое было в уравнении 5, уже не наблюдается (стабилизирующий эффект). Данное поведение является

синергетическим, так как возрастает эффективность данных параметров раствора в результате интеграции двух реагентов.

Исходя из полученных зависимостей 4–9, автором были построены графики совместного использования данных реагентов на показатель нелинейности (Рисунок 99) и индекс консистенции (Рисунок 100).

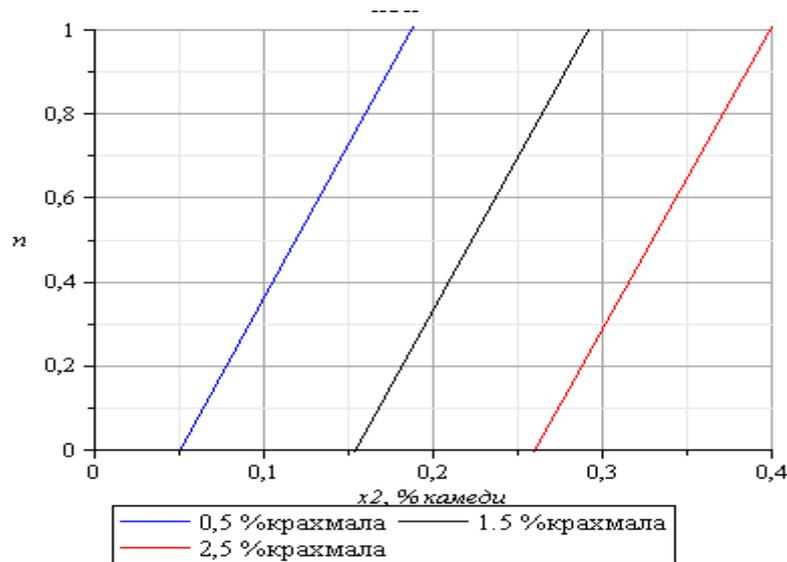


Рисунок 99 – Влияние совместного содержания камеди и крахмала в растворе на показатель нелинейности

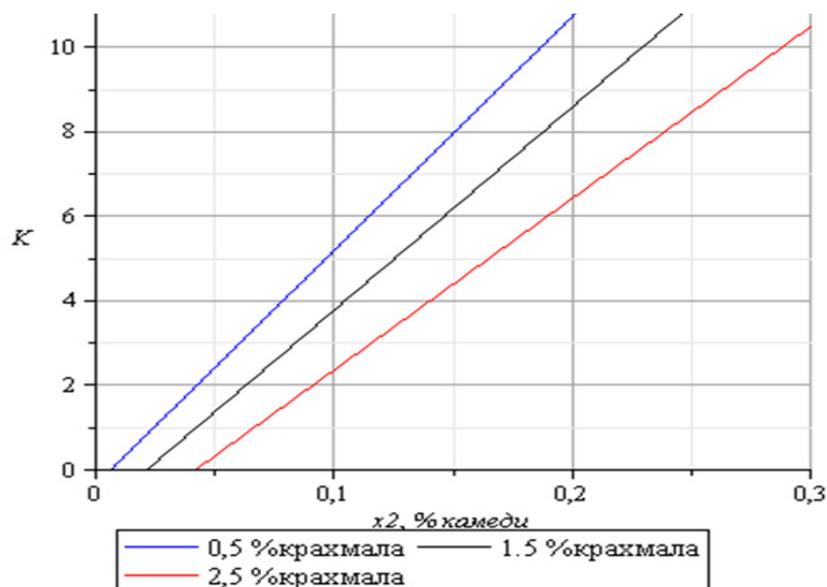


Рисунок 100 – Влияние совместного содержания камеди и крахмала в растворе на индекс консистенции

Полученные аналитические зависимости показателя фильтрации, показателя нелинейности, индекса консистенции для водных растворов с используем крахмала и камеди как отдельно, так и для совместного применения данных реагентов подтверждают обнаружение стабилизирующего эффекта псевдопластичных свойств, при применении исследованной биополимерной композиции К-2, которая позволит сэкономить дорогостоящую камедь, стоимость которой более, чем в 3-4 раза выше стоимости крахмала. Визуализирована зона совместных концентраций данных реагентов для получения нужных показателей фильтрации, индекса консистенции и показателя нелинейности при использовании концентраций камеди от 0,1–0,3 % и крахмала 0,5–2,5 %.

Можно предположить, что в зависимости от соотношения взятых компонентов изменяется конформация молекул камеди и крахмала, от которой, в первую очередь, зависит активность биополимерной композиции как стабилизатора. Поэтому при установленных оптимальных соотношениях происходит образование развернутых конформаций макромолекул камеди и надстройка их макромолекулами крахмала [297].

Выделенный в ходе экспериментальных исследований эффект синергетического воздействия при совместном применении крахмала и камеди (композиция К-2), подтверждается успешными промышленными испытаниями при строительстве нефтегазовых скважин на месторождениях Тимано-Печерской провинции и п-ва Таймыр.

Применение биополимерной композиции К-2 эффективно не только при вскрытии продуктивных пластов в составе биополимерных растворов, но и в составе разработанном автором эмульсионном буровом растворе при прохождении неустойчивых терригенных горных пород, например, в интервалах Верейского, Бобриковского, Кыновского (Тиманского) горизонтов, где наблюдаются риски обвалов и осыпей глинисто-аргиллитовых пород, что особенно характерно для месторождений Волжско-Уральского региона [298, 299, 357, 358].

Считаем, что использование традиционных буровых растворов на водной основе при бурении указанных интервалов не столь эффективно, как при использовании полимер-калиевых (особенно утяжеленных) растворов, обладающих ингибирующей способностью [299, 300], которые, в свою очередь также имеют ряд недостатков, поскольку не учитывают в полной мере особенности химических свойств и структуры горных пород. По химическому составу аргиллит близок к глине, но в отличие от нее обладает высокой прочностью, практически не впитывая воду и не растворяясь в ней, что является одной из причин осыпей и обвалов стенок скважин [301].

В этой связи, актуальным является разработка рецептуры бурового раствора, обеспечивающего устойчивое состояние ствола скважин при прохождении перечисленных горизонтов, сложенных осыпающимися аргиллитами с прослойками глин различного типа.

В работе были проведены исследования химического состава образцов аргиллитов и глиноматериалов методом рентгено-структурного анализа (РФА) [298, 306, 357]. Объектами исследования являлись образцы глинистых материалов хакасского бентонита, имеющего высокую степень набухания (12–18 м<sup>3</sup>/т) и куганакского бентонита, степень набухания которого не превышает 3–4 м<sup>3</sup>/т (Таблица 41) [298, 358].

Видна различная способность к гидратации (набуханию) глиноматериалов хакасского и куганакского бентонитов, о чем свидетельствует вариативность количественного содержания натрия в их составе: 2,43 и 1,12 % соответственно.

Очевидно, что имеются существенные отличия элементного состава в аргиллитах различных месторождений от глиноматериалов, а именно: практическое отсутствие в аргиллитовых образцах одновалентных катионов натрия и калия Na (К) и значительное превышение от 2 до 3 раз, по сравнению с глиноматериалами, количественного содержания двухвалентных (Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>). Известно, что в среде многоатомных спиртов трехвалентные катионы (Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup>), способны к образованию комплексонатов, создавая структуры, напоминающие «сшивку» [298, 357].

Таблица 41 – Усредненный элементный состав образцов различных глиносодержащих материалов и аргиллитов различных месторождений

Наименование материала	Содержание катионов и анионов, % мас.						
	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>
Хакасский бентонит	59,226	25,853	5,036	1,142	2,429	1,343	1,304
Куганакский бентонит	62,384	29,889	3,064	1,158	1,121	0,588	1,053
Аргиллиты Западно-Коммунарского месторождения	45,956	28,787	9,714	2,360	0,021	2,617	0,137
Аргиллиты Дмитриевского месторождения	44,256	27,187	8,314	2,897	0,014	2,280	0,204
Аргиллиты Среднемакарихинского месторождения	41,402	25,670	10,325	2,376	0,017	3,956	0,123

На этом основании автором был предложен буровой раствор на основе эмульсии I рода с поликомпонентной ингибирующей основой (Таблица 42) [303, 357, 358].

Таблица 42 – Основные параметры эмульсионного бурового раствора

Дисперсионная среда	Параметры раствора							
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup> 30 мин	СНС, дПа		$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	рН
				1 мин	10 мин			
Пластовая вода Пресная вода ( $\rho=1,01-1,20$ г/см <sup>3</sup> )	1,10- 1,60	35-80	0,5-3	6-10	15-18	18-30	12-20	7,0-8,5

Представленный эмульсионный буровой раствор характеризуется как агрегативно и химически устойчивая система с низким показателем фильтрации за счет синергетического эффекта.

Результатами исследований представлен тип новых систем «биополимерная композиция К-2–ПАВ», где повышение концентрации ПАВ приводит к постепенному возрастанию реологических, антифильтрационных и ингибирующих свойств бурового раствора. В настоящей работе вполне революционным является введение в систему новой составляющей – гидрофобного солюбилизата, в качестве которого используются нефтяные углеводороды (УВ), исследовано структурообразование в тройной системе «Композиция К-2 – ПАВ – УВ», где мицеллярные комплексы ПАВ (полиспирты) приобретают поверхностный заряд за счет введения нейтрализующего щелочного агента.

Основным структурообразующим элементом в такой системе (дисперсной фазой) является гидрофобная поверхность полисахаридного каркаса композиции К-2, гидрофильные полости внутри которого заняты комплексными мицеллами ПАВ и УВ, образующими водородные и ионные связи с функциональными группами производных полисахаридов. Биополимерная композиция К-2, в молекулах которых степень замещения по карбоксиметильным группам, не превышает 1, образуют наиболее вязкие и структурированные эмульсионные системы [292, 298, 357, 358].

В работе представлены результаты проведенных лабораторных исследований на тестере линейного набухания FANNi приведены сравнительные характеристики ингибирующих свойств различных типов буровых систем по сравнению с предложенным эмульсионным буровым раствором по величине показателя набухания (Таблица 43) [298, 357, 358].

Высокие ингибирующие свойства разработанного автором эмульсионного бурового раствора, по данным Таблицы 43, обусловлены кооперативным действием катионов  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и анионов  $Cl^-$ . Катионы  $K^+$ , способные проникать вглубь кристаллической решетки глинистого минерала – аргиллита, препятствуют

проникновению дисперсионной среды (воды), а также процессам гидратации и диспергации минералов. С другой стороны, раствор, содержащий более высокую, по сравнению с породой, концентрацию  $Mg^{2+}$ , способствует созданию благоприятных условий для осмотического перетока указанных катионов в околоствольную зону, т.е. в аргиллит, чем повышает его устойчивость [298, 303, 304, 357].

Таблица 43 – Сравнительные значения показателя набухания различных систем буровых растворов

Тип раствора	Показатель набухания, %
Хлоркалийевый БР	16,10
Гидрофобизирующий БР	14,50
Малосиликатный БР	16,90
Хлоркальциевый БР	12,50
Комплексно-ингибированная систем БР	12,10
<b>Эмульсионный БР</b>	10,80
Полимер-глинистый БР	16,53
Алюминатный БР	15,58
Гипсо-известковый БР	18,00
Синтетический БР	3,36
Недиспергирующий БР	18,00

В качестве дисперсионной среды для приготовления разработанного эмульсионного раствора использовалась минерализованная вода (пластовая), химический состав которой по различным месторождениям был представлен ранее [307].

Важно отметить, что конструкция скважин, предполагаемая прохождение склонных к осыпям и обвалам неустойчивых аргиллитов и последующее вскрытие продуктивных пластов требует от системы эмульсионного раствора не только

наличия свойств, позволяющих удерживать ствол скважины в устойчивом состоянии, но и качественно вскрывать продуктивные пласты с минимальным загрязнением, то есть наличие вязко-упругих изолирующих свойств.

Методом вибрационной микрореологии в работе были проведены исследования структурно-механических и коагулирующих свойств высокоминерализованного (10%  $MgCl_2$ , 5%  $KCl$ ) эмульсионного раствора с использованием полисахаридной композиции К-2 применительно к условиям бурения на Туймазинском нефтяном месторождении [305].

В результате проведенных исследований, было установлено, что в узких зазорах 2–5 мкм раствор проявляет аномальные вязкоупругие свойства, нелинейно зависящие от концентрации биополимера-камеди (Таблица 44).

Таблица 44 – Изменение структурно-механических свойств эмульсионного раствора в узком зазоре 2 мкм при выдержке в течение 5 ч в зависимости от концентрации биополимера-камеди

Модуль сдвига, Па	Вязкость, Па·с	Содержание биополимера, %	Показатель консистенции (К), Па·с	Показатель неньютоновских свойств (n)
390	0,41	0	1,4	0,736
392	0,32	0,25	7,8	0,599
601	0,45	0,40	17,14	0,531
448	0,81	0,50	23,81	0,541

Минимум вязкоупругих и изолирующих свойств наблюдается при 0,25, а максимум при 0,4% содержании биополимера – камеди. Дальнейшее увеличение содержания биополимера приводит к резкому снижению модуля упругости, что позволяет считать концентрацию биополимера 0,4 % как оптимальную в составе эмульсионного раствора. Продолжительность сохранения раствором высокоупругих свойств больше, чем у исследуемого ранее полисахаридного

раствора вследствие меньшей уязвимости эмульсионного раствора микроорганизмами.

Важно отметить, что наличие высоких изолирующих свойств биополимерной композиции К-2 в составе разработанного автором эмульсионного бурового раствора на основе технической воды позволяет предотвращать загрязнение продуктивных пластов. Это подтверждается результатами сравнительных исследований различных систем буровых растворов на углеводородной (РУО) и на водной основе (РВО), проведенных совместно с лабораторией керновых исследований ООО «БашНИПИнефть» (методика исследований приведена ниже) [307, 308].

В процессе исследований сравнивались значения коэффициента восстановления проницаемости при воздействии на керновый материал известняка Бобриковского горизонта Тумазинского месторождения различных систем буровых растворов на основе технической воды плотностью 1,24-1,26 г/см<sup>3</sup> содержащих биополимерную композицию К-3 – эмульсионный буровой раствор; и не содержащих композицию К-3 – Полиэмульсан (РУО), ИЭР (РУО), WIOPУО, UNIDRILLPУО, Полибур-Турбо (РУО), RevMulPetro(прямая эмульсия), AltrenSafe-R (РВО), полимер-соленасыщенный (РВО), TGR-1206 (РВО), полимерный ингибированный (РВО) (Рисунок 101).

Проведенные экспериментальные исследования показали:

- после влияния на керновый материал известняков Бобриковского горизонта Туймазинского месторождения эмульсионного раствора с биополимерной добавкой К-2 и кислотного состава значение коэффициент восстановления проницаемости уступает трем системам РУО на 13–30 %, по двум системам РУО на 10,3–15,5 %, а Полибур-Трбо (РУО) в 2,8 раза превышает значения коэффициента восстановления проницаемости после воздействия всех перечисленных растворов на углеводородной основе без применения биополимерной композиции К-2;

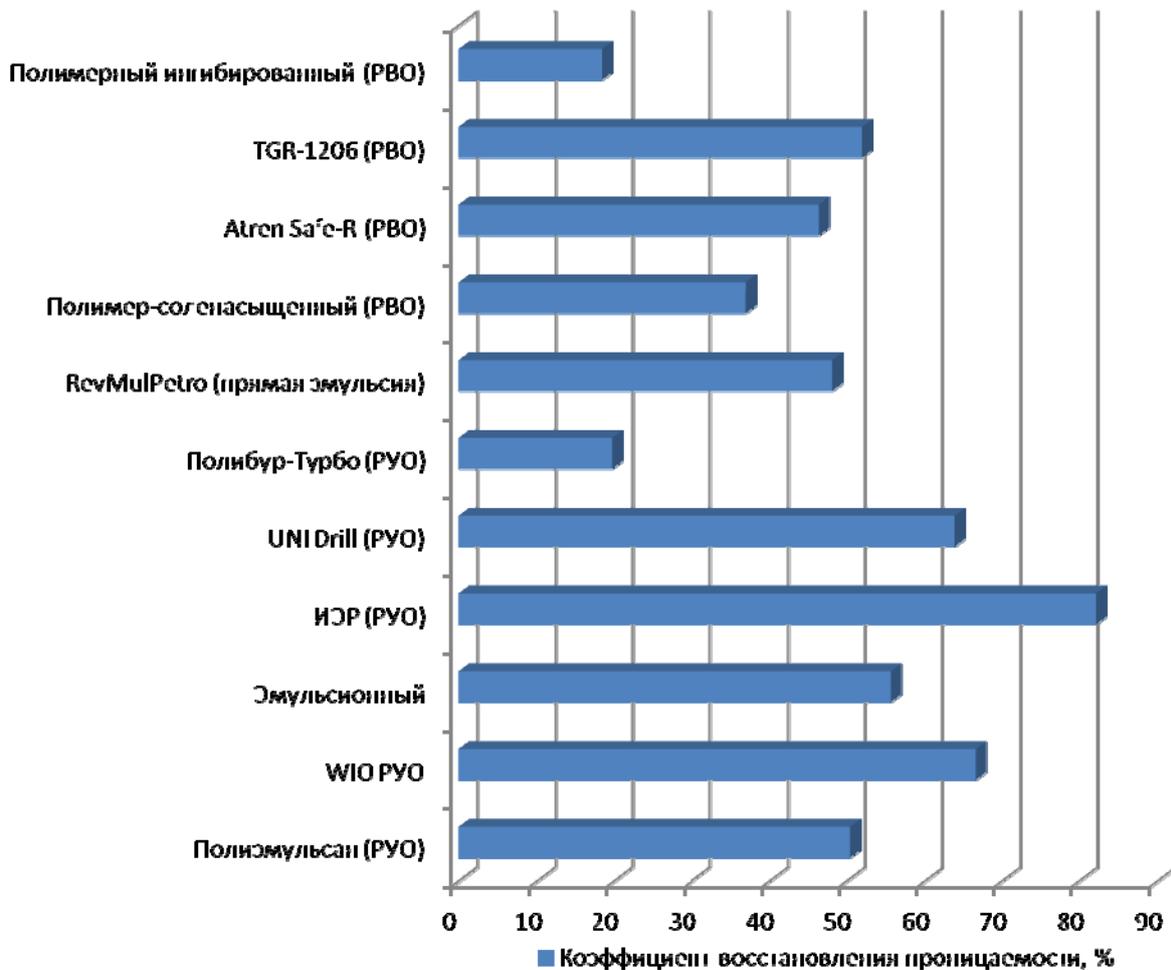


Рисунок 101 – Влияние систем растворов PУO и PBO на коэффициент восстановления проницаемости кернового материала известняка Бобриковского горизонта Туймазинского месторождения

- после влияния на керновый материал известняков Бобриковского горизонта Туймазинского месторождения эмульсионного раствора с биополимерной добавкой К-2 и кислотного состава значение коэффициента восстановления проницаемости превышает значения коэффициента восстановления проницаемости после воздействия всех перечисленных растворов на водной основе на 19-48%, а полимерный ингибированный в 3 раза.

Важно отметить, что эмульсионный буровой раствор с использованием композиции К-2 был успешно применен при бурении более 150 скважин в Волго-Уральском регионе, республике Коми, Архангельской области в условиях

прохождения обвалоопасных аргиллитов Кыновского, Бобриковского, Верейского, Пашийского, Тиманского горизонтов [298, 308].

На основании полученных положительных результатов синергетического эффекта при совместном применении биполимеров крахмал+камедь (композиция К-2) была обусловлена целесообразность использования тройных композиций крахмал +камедь + феррохромлигносульфонат (композиция К-3) [44, 238].

Известно, что карбонатные и терригенные продуктивные пласты могут быть представлены как исключительно песчаными или карбонатными породами, не имеющих никаких посторонних включений, так и содержащие глинистые пропластки. Присутствующие глинистые породы являются набухающими породами, которые кроме набухания могут деформироваться и мигрировать в карбонатных и терригенных продуктивных пластах, что способствует загрязнению пор и поровых каналов коллекторов и негативно влияет на свободу прохождения природных флюидов во время операций по интенсификации притоков углеводородного сырья при нефтедобыче.

В этой связи вскрытие заглинизированных карбонатных или терригенных продуктивных пластов требует дополнительного ингибирования фильтрата бурового раствора без увеличения значения плотности раствора, особенно в условиях пониженных пластовых давлений.

Истощение нефтяных месторождений, увеличение количества наклонных и горизонтальных скважин делает проблему качественного вскрытия коллекторов с низкими пластовыми давлениями все более актуальной. Считаем, что одним из путей решения этой задачи является разработка специализированных растворов для заканчивания скважин, обеспечивающих минимальное загрязнение приствольной области за счет снижения уровня репрессии и фильтрации [311].

Примером подобной буровой системы может служить разработанный автором биополимерный облегченный раствор, представляющий собой дальнейшую модификацию безглинистых полисахаридных жидкостей, хорошо себя зарекомендовавших на месторождениях Башкортостана [309].

При разработке автором облегченного биополимерного раствора исследовалось большое количество композиций различных полимерных добавок с разной концентрацией для нахождения оптимальных параметров раствора (пониженной плотности и показателя фильтрации, повышенных реологических свойств).

Ниже приведены некоторые из исследуемых модификаций облегченного бурового раствора, а именно пять модификаций для анализа влияния отдельных компонентов на параметры данной буровой системы, что необходимо для регулирования ее изолирующих свойств в конкретных геолого-технических условиях.

Изучались структурно-механические и изолирующие свойства фильтрата раствора, поскольку размеры получаемых пузырьков воздуха на порядок превышают величину узких зазоров (1–5 мкм), соответствующих проницаемости от тысячных до десятых долей мкм<sup>2</sup>.

Из анализа полученных данных (Таблица 45), следует:

- повышение содержания крахмала на 0,5, а ПАВ на 0,5% в образцах М-1 ⇒ М-2 приводит к усилению вязкости во всем диапазоне узких зазоров и меньшей глубине проникновения в сравнительно крупных порах диаметром 2 мкм и выше;
- изменение концентрации других компонентов приводит к усилению изолирующих свойств фильтрата в менее проницаемых средах – в порах диаметром менее ~ 1 мкм: минимальной глубиной проникновения обладают растворы с прочной структурой, имеющие высокие упругие и вязкие свойства;
- лучшие изолирующие свойства (выделено курсивом) проявляют образцы М-3 и М-4, модифицированные ФХЛС различной концентрации; в низкопроницаемой среде образец Л-4 не уступает по своим микрореологическим параметрам зарубежному аналогу – раствору Афроникс;
- глубина проникновения в порах диаметром ~1 мкм тесно коррелирует с данными фильтрационных керновых исследований по восстановлению проницаемости кернов;

Таблица 45 – Рецептура, вязкость и глубина проникновения фильтратов модификаций облегченного через сутки при градиенте 10 МПа/м

Образцы (модель)	Рецептура растворов, %					Модуль сдвига, Па	Вязкость в узком зазоре, мПа·с			Глубина проникнове- ния, м		Коэфф. восста- новления проница- емости, %
	Фи- тоРК	Ро- бус	ЛШЭ- 11	Реа- гент 1	Другие компоненты		1 мкм	2 мкм	5 мкм	1 мкм	2 мкм	
М-1	2	0,7	0,2	0,2	-	332	271	551	49	0,065	0,234	51
М-2	2,5	0,7	0,2	0,25	-	208	365	556	258	0,069	0,194	56
М-3	2,5	0,7	0,2	0,25	0,1% ФХЛС, 1% Гликоylla	590	671	308	73	0,032	0,377	76
М-4..	2,5	0,6	0,2	0,25	-	359	184	125	437	0,052	0,633	-
М-11	<b>2,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,25</b>	<b>0,3 ФХЛС</b>	666	388	224	347	0,023	0,650	81

- расчеты проникающей способности растворов проводились при довольно высоком градиенте давлений  $\sim 10$  МПа/м. Разумно предположить, что при глубокой депрессии глубина проникновения кратно снизится.

Приведенные данные подтверждают результаты многочисленных экспериментальных исследований по подбору оптимальных композиций высокомолекулярных полимерных реагентов, которые определили наиболее эффективную биополимерную композицию – крахмал+камедь+ФХЛС [309, 310].

Именно данная биополимерная композиция, названная нами К-3, обеспечила облегченному буровому раствору технологические параметры, необходимые для применения при вскрытии продуктивных пластов в условиях низких пластовых давлений, т.е. депрессии – низкие значения плотности, высокие вязко-упругие, псевдопластичные свойства, стабильность параметров при прохождении 300-800 м горизонтальным стволом [292, 312].

Разработанный облегченный раствор представляют собой сложную дисперсную систему из:

- композиции К-3 – высокомолекулярных полисахаридных реагентов (крахмальные реагенты, ксантановые полимеры и лигносульфонатные реагенты);
- низкомолекулярных (ПАВ, Гликоил исмазочные добавки) соединений, изолирующие свойства которой определяются структурно-механическим барьером, возникающим при адсорбционном взаимодействии фильтрата с поверхностью поровых каналов. Специфика формирования последнего в виде твердообразных граничных (пристенных) слоев, соизмеримых с размерами пор, обусловлена молекулярно-поверхностными взаимодействиями на внешних и внутренних границах раздела фаз системы «буровой раствор – порода». Использование указанных процессов позволило ранее получить в полисахаридных растворах достаточно высокие изолирующие показатели без применения специальных реагентов-комплексобразователей [314, 315].

Аналогичный подход использовался и в случае облегченной буровой системы. Реализация его потребовала применения специальных методов исследования структурно-механических свойств фильтрата в поровых каналах

микронного размера, так как стандартные методики анализа малоинформативны в отношении безглинистых растворов, имеющих адсорбционный механизм формирования защитного экрана [312].

Данные измерений структурно-механических свойств фильтрата рассматриваемого раствора в порах диаметром 1-5 мкм показали, что увеличение содержания полиэтиленгликолей, углекислого натрия приводит к усилению неньютоновских аномалий в порах малого диаметра. Отмеченный эффект при этом резко снижается с увеличением размера поровых каналов. Подобная тенденция наблюдается и для глубины проникновения фильтрата в поры различного масштаба. Важно подчеркнуть, что значения последней, рассчитанные для градиента давления  $\sim 10$  МПа/м, свидетельствуют о достаточно высоких изолирующих качествах раствора в пористой среде низкой проницаемости (Таблица 46).

Таблица 46 – Структурно-механические и изолирующие свойства модификаций облегченного биополимерного раствора

Вязкость образцов раствора, Па·с			Глубина проникновения, м ( $\Delta P/l = 10$ МПа/м)		
базовый	добавка Гликойла	добавка Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	базовый	добавка Гликойла	добавка Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0,710	1,935	4,715	0,032	0,017	0,010

Промысловый анализ применения разработанного раствора показал, что в низкопроницаемых коллекторах он действительно обеспечивает вполне удовлетворительное качество вскрытия продуктивного пласта, что подтверждается керновыми исследованиями.

Эксперименты выполнялись на установке FDES-645 (фирма Cortest, США) с компьютерным обеспечением, которое позволяет моделировать условия вскрытия продуктивного пласта и пластового давления до 35 МПа, горного давления до

66,5 МПа, пластовой температуры до 150 °С. Расход исследуемой жидкости составляет от 0,001 до 10 см<sup>3</sup>/мин [239, 309, 316].

Результаты экспериментов показали, что при моделировании процесса вскрытия и освоения составной модели пласта Югомашевского месторождения коэффициент восстановления  $\beta$  для бурового раствора с применением композиции К-3 составил 76,31%, а бурового раствора без применения бкомпозиции К-3 составил 60,82% (Таблица 47) [309].

Результаты фильтрационных исследований свидетельствуют о высоких изолирующих свойствах облегченного бурового раствора, позволяющим вскрывать продуктивные пласты с минимальным загрязнением и обеспечивать дополнительный приток нефти при освоении скважин по сравнению с полимерным раствором на водной основе без использования биополимерной композиции К-3.

Экспериментальные исследования, проведенные совместно с ООО «БашНИПИнефть» по влиянию систем буровых растворов на углеводородной основе (РУО) на фильтрационные свойства образцов горной породы Сергеевского месторождения, показали, что облегченный буровой раствор на водной основе с биополимерной композицией К-3 не только не уступает, но и превосходит многие растворы РУО по восстановлению первоначальной проницаемости исследуемых моделей кернового материала после воздействия на него различных систем растворов [298, 315, 317, 318].

Первым этапом исследований было определение основных технологических параметров облегченного полимерного раствора с использованием композиции К-3, в том числе и после термостатирования.

В Таблице 48 представлены технологические параметры облегченного биополимерного бурового раствора, замеренные непосредственно после приготовления раствора и после термостатирования в течение 16 часов при температуре 40 °С.



Таблица 48 – Технологические параметры исследуемой пробы облегченного бурового раствора

Параметры	Фактические значения	
	непосредственно после приготовления	после термостатирования (T=40 °C, 16 ч)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.94	0.98
Условная вязкость, с (по воронке Марша)	163	-
Пластическая вязкость, сПз	26	20
ДНС, фунт/100фут <sup>2</sup>	45	42
СНС <sub>10 с/10 мин</sub> , фунт/100фут <sup>2</sup>	16/20	19/23
Показатель фильтрации, мл/30мин	4.4	4,0
Фильтрационная корка, мм	<1	<1
pH	8,19	8,20
K <sub>тр</sub>	0,0140	0,0063
Содержание Ca <sup>2+</sup> , мг/л	400	160
Содержание Cl <sup>-</sup> , мг/л	1000	1000
УЭС, Ом·м	>10,0	>10,0

Приведенные данные свидетельствуют о том, что параметры облегченного бурового раствора после 16-ти часового термостатирования не только не стали хуже, но и улучшили свои показания, что видно по значениям фильтрационных и смазочных свойств, что свидетельствует о стабильности бурового раствора.

Вторым этапом исследований было проведение исследования влияния промывочных жидкостей на фильтрационно-емкостные свойства образцов кернов [298].

Экспериментальные керновые исследования проводились на установке, представленной на Рисунке 102.

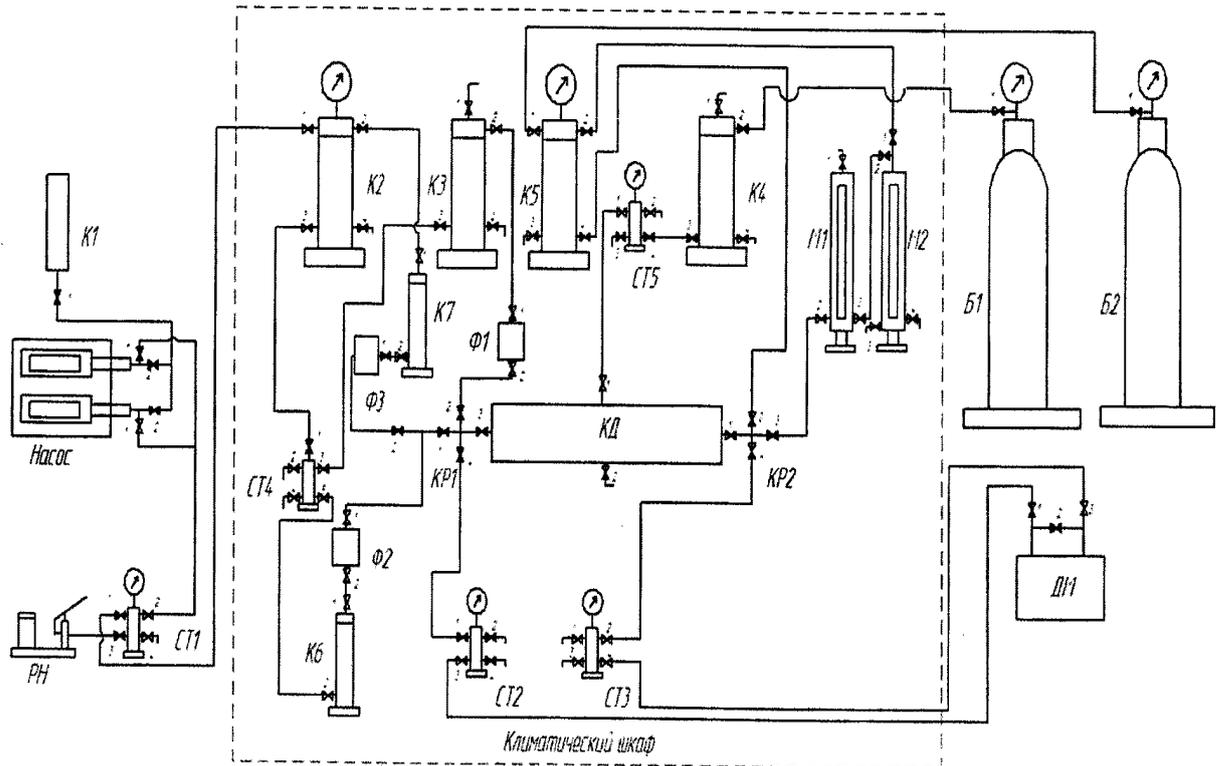


Рисунок 102 – Принципиальная схема соединения узлов установки фильтрации:

РН – ручной насос; К1-К7 – контейнеры жидкостные; КД – кернодержатель;  
 Ф1-Ф3 – фильтры; М1, М2 – мерники; Б1, Б2 – газовый баллон

Исследование проводилось с моделированием термобарических условий пласта и включало в себя следующие этапы:

1. До закачки бурового раствора определяли проницаемости керновой модели для нефти.

Изначально через образец кернового материала производили прокачку нефти с поддержанием постоянного расхода в прямом направлении, моделируя, таким образом, продвижение нефти от пор и поровых каналов коллектора к скважине. Прокачку производили до достижения постоянного значения перепада давления на торцах кернового образца, после чего определяли значение проницаемости модели для нефти ( $K_{np1}$ ).

2. Воздействие промывочной жидкостью на пласт в условиях динамического режима.

После прямого прокачивания, прокачивали промывочную жидкость в образце кернового материала в обратном направлении, поддерживая постоянный расход, таким образом, моделируя воздействие промывочной жидкости от скважины к коллектору, при этом на входном торце образца керна значение пластового давления поддерживалось до значений необходимой репрессии.

*3. Воздействие буровым раствором на пласт в статических условиях.*

Моделирование движения раствора от ствола к пласту при поддержании постоянного давления репрессии в обратном направлении.

*4. Определение проницаемости керновой модели для нефти после воздействия промывочной жидкости и вызова притока.*

После воздействия промывочной жидкости осуществляли продавку нефти через модель керна в прямом направлении с постоянным расходом, таким образом, моделируя продвижение нефти от коллектора к скважине до достижения постоянного значения перепада давления на торцах кернового материала с определением проницаемости модели для нефти ( $K_{np2}$ ).

*5. Кислотным составом обрабатывали вдоль торцевой части кернового образца, тем самым моделируя процесс смыва образовавшейся фильтрационной корки бурового раствора.*

Производили омывание кислотным составом вдоль выходного торца образца.

*6. Определение проницаемости керновой модели для нефти после закачки кислотного состава вдоль торцевой части образца и вызова притока.*

Производили движение нефти через модель пласта в прямом направлении с постоянным расходом, таким образом, моделируя продвижение нефти от коллектора к скважине до достижения постоянного значения перепада давления на торцах кернового материала, с определением значение проницаемости для нефти ( $K_{np3}$ ).

*7. Воздействие на пласт кислотным составом.*

Производили прокачку жидкости стимуляции в обратном направлении через керновый материал, таким образом, моделируя образование высокопроницаемого порового канала путем воздействия от скважины к

коллектору или достижения перепада давления не более 5 МПа. В процессе фильтрации необходимо фиксировать динамику изменения перепада давления на торцах модели и объем жидкости стимуляции до прорыва.

8. Производили вызов притока и определяя значение проницаемости модели для нефти после воздействия кислотным составом на пласт.

Закачку нефти проводили через керновый материал в прямом направлении с постоянным расходом, таким образом, моделируя движение нефти от коллектора к скважин до получения постоянных значений перепада давления на торцах керна с , определением значения проницаемости керновой модели для нефти ( $K_{np4}$ ).

Расчет значения коэффициента восстановления проницаемости ( $K_{восст.нр.}$ ) производили по формуле:

$$K_{восст.нр.} = K_{np2}/K_{np1} \cdot 100\%,$$

где  $K_{np1}$  – проницаемость для нефти до закачки агента,

$K_{np2,3,4}$  – проницаемость для нефти после закачки агента.

В качестве объекта исследования был принят образец цилиндрической формы Ш-1659, отобранный из керна скв.1578 Пашийского горизонта Сергеевского месторождения: пластовое давление 23 МПа; температура 40 °С. Вязкость нефти в пластовых условиях составляет 7,39 мПа·с. В образце с моделью пластовой воды плотностью 1,17 г/см<sup>3</sup> создавалась начальная водонасыщенность в количестве 22,5% объема порового пространства. Параметры образца представлены в Таблице 49.

Таблица 49 – Параметры образца кернового материала

Номер образца	Лито-логия	Площадь поперечного сечения образца, см <sup>2</sup>	Длина образца, см	Пористость, %	Абсолютная проницаемость для воздуха, мД	Объем пор, см <sup>3</sup>
Ш-1659	песчаник	6,6	3,75	17,9	247,0	4,5

Далее представлены результаты второго этапа экспериментальных исследований по влиянию облегченного бурового раствора с использованием биополимерной композиции К-3 на фильтрационно-емкостные свойства образца кернового материала Сергеевского месторождения.

*1. Определение проницаемости модели для нефти до закачки бурового раствора.*

Проницаемость модели для нефти определялась при расходе 0,5 мл/мин и составила 155,5 мД, градиент давления стабилизировался на 0,60 МПа/м.

*2. Динамическое воздействие буровым раствором на пласт.*

Закачку бурового раствора в модель породы проводили с расходом 0,3 мл/мин. Давление закачки при этом возросло до 2 МПа, градиент давления составил 53,33 МПа/м.

*3. Статическое воздействие облегченным буровым раствором на пласт.*

Статическое воздействие на пласт производилось в течение 4 ч с поддержанием давления репрессии 2 МПа.

*4. Вызов притока и определение проницаемости модели для нефти после воздействия облегченным буровым раствором.*

Проницаемость модели для нефти определялась при расходе 0,5 мл/мин и составила 109,8 мД, т.е. в 1,41 раз ниже, чем до закачки бурового раствора. Градиент давления стабилизировался на значении 0,85 МПа/м после фильтрации 9,0 объемов пор нефти. Коэффициент восстановления проницаемости составил 7,06%.

Динамика изменения параметров фильтрации нефти после воздействия облегченным полимерным буровым раствором представлена в Таблице 50.

*5. Воздействие вдоль торцевой части образца кислотным составом 12%-го р-ра HCl, тем самым моделируя процесс вымыва корки бурового раствора.*

Закачку кислотного состава проводили вдоль выходного торца образца с расходом 10,0 мл/ч. Всего было прокачено 20 мл кислотного состава.

*6. Производили вызов притока и определили проницаемость модели для нефти после закачки кислотного состава вдоль торцевой части кернового образца.*

Таблица 50 – Параметры фильтрации нефти после воздействия облегченным полимерным буровым раствором

Объем закачки нефти, об. пор	Перепад давления, кПа	Градиент давления, МПа/м	Проницаемость для нефти после р-ра	$K_{\text{восст. прони.}}$ %
0,4	75,0	2,00	109,8	70,6
0,7	172,9	4,61		
3,0	103,2	2,75		
5,3	62,8	1,68		
9,0	39,1	1,04		
14,0	31,9	0,85		
16,7	31,9	0,85		
19,7	31,9	0,85		

Проницаемость модели для нефти определялась при расходе 0,5 мл/мин и составила 111,8 мД, т.е. в 1,39 раза ниже, чем до закачки раствора. Градиент давления стабилизировался на значении 0,835 МПа/м. Коэффициент восстановления проницаемости составил 71,9%. Динамика изменения параметров фильтрации нефти после воздействия кислотным составом 12% р-р HCl вдоль выходного торца образца представлена в Таблице 51.

*7. Воздействие кислотным составом 12 % раствор HCl на пласт.*

Закачку кислоты в модель породы проводили с расходом 0,3 мл/мин. Всего было прокачено 18,7 мл кислотного состава. Градиент давления стабилизировался на значении 0,36 МПа/м.

*8. Производили вызов притока и определение значения проницаемости креновой модели для нефти после воздействия кислотным составом на пласт.*

Проницаемость модели для нефти определялась при расходе 0,5 мл/мин и составила 118,2 мД, т.е. в 1,31 раз ниже, чем до закачки раствора. Градиент давления стабилизировался на значении 0,789 МПа/м после фильтрации 22,4 объемов пор нефти. Коэффициент восстановления проницаемости составил 76%.

Таблица 51 – Параметры фильтрации нефти после воздействия кислотным составом 12% р-р HCl вдоль выходного торца образца

Объем закачки нефти, об. пор	Перепад давления, кПа	Градиент давления, МПа/м	Проницаемость для нефти после р-ра	$K_{\text{восст. прон.}}$ %
0,2	37,0	0,987	111,8	71,9
1,7	33,0	0,880		
4,0	32,1	0,856		
12,5	31,6	0,843		
15,1	31,3	0,835		
17,7	31,3	0,835		
20,2	31,3	0,835		

Динамика изменения параметров фильтрации нефти после воздействия кислотным составом 12% р-р HCl представлена в Таблице 52.

Таблица 52 – Параметры фильтрации нефти после воздействия кислотным составом 12 % р-р HCl

Объем закачки нефти, об. пор	Перепад давления, кПа	Градиент давления, МПа/м	Проницаемость для нефти после р-ра	$K_{\text{восст. прон.}}$ %
1,2	62,50	1,667	118,2	76,0
4,3	54,86	1,463		
8,6	46,19	1,232		
13,2	38,60	0,029		
18,5	33,50	0,893		
22,4	31,10	0,829		
25,8	29,60	0,789		
29,1	29,60	0,789		
33,3	29,60	0,789		

Параметры модели пласта и результаты проведенных исследований по закачке облегченного полимерного раствора с использованием биополимерной композиции К-3 и кислотного состава на песчаник Пашийского горизонта Сергеевского месторождения представлены в Таблице 53.

Фильтрационные исследования облегченного полимерного бурового раствора на водной основе биополимерной композиции К-3, проведенные на керновом материале, полученном из Пашийского горизонта (Сергеевского месторождения), показали, что после воздействия данного раствора на образец керна значение коэффициента восстановления первоначальной проницаемости для нефти составил 70,6%. Значение коэффициента восстановления первоначальной проницаемости для нефти после обработки только торца керна раствором соляной кислоты составил 71,9%, а после воздействия на весь керновый образец 76,0%.

Для сравнения с растворами на основе технической воды экспериментальные исследования по представленной выше методике влияния на фильтрационные свойства образцов кернового материала песчаников Пашийского горизонта Сергеевского месторождения были проведены для растворов на углеводородной основе [298].

Исследовались растворы на углеводородной основе (РУО) плотностью 0,96 г/см<sup>3</sup> различных отечественных и иностранных сервисных компаний инженерно-технологического сопровождения буровых растворов следующих систем [298]: WIORУО, Полиэмульсан (РУО), CarboDrill (РУО), EWODrill (РУО), Полибур-Турбо (РУО), ЭРУО, РУО, не содержащих биополимерную композицию К-3.

Проведенные фильтрационные исследования перечисленных растворов на углеводородной основе и облегченного раствора с использованием биополимерной композиции К-3 на керновом материале Пашийского горизонта Сергеевского месторождения представлены на Рисунке 103.

Таблица 53 – Параметры модели пласта и результаты проведенных исследований по закачке облепченного полимерного раствора и кислотного состава на песчанике Пашийского горизонта Сергеевского месторождения

№образ-ца	Литоло-гия	Порис-тость, %	Абсолютная проницаемость для воздуха, мД	Объем пор, см <sup>3</sup>	Начальная водонасы-щенность, %	Наименование закачиваемого агента	К <sub>пр1</sub> для нефти, мД	К <sub>пр2</sub> для нефти после аген-та, мД	Коэфф. вос-становления проница-емости, %
Ш-1659	Песча-ник	17,9	247,0	4,5	22,5	Облепченный полимерный раствор с К-3 ( $\rho=0,96\text{г/см}^3$ )	155,5	109,8	70,6
						Кислотный состав 12% р-р HCl вдоль торца			
						Кислотный состав 12% р-р HCl			
								118,2	76,0

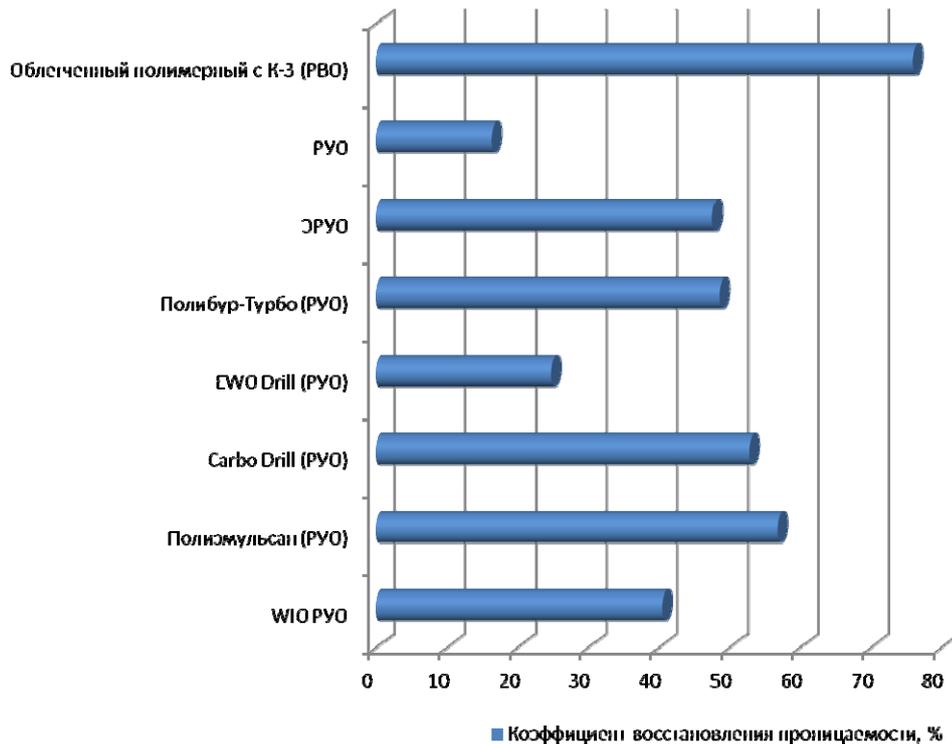


Рисунок 103 – Влияние систем растворов РУО и РВО на коэффициент восстановления проницаемости кернового материала песчаника Пашийского горизонта Сергеевского месторождения

Аналогичные экспериментальные исследования были проведены по влиянию различных систем буровых растворов  $0,92 \text{ г/см}^3$  (на углеводородной основе и облегченного полимерного раствора на водной основе с использованием биополимерной композиции К-3) на керновый материал известняков Пашийского горизонта Белебеевского месторождения.

Результаты проведенных исследований по восстановлению проницаемости исследуемого кернового материала представлены на Рисунке 104.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что:

- после влияния на керновый материал песчаников Пашийского горизонта Сергеевского месторождения облегченного полимерного раствора с биополимерной добавкой К-3 и кислотного состава значение коэффициента восстановления проницаемости в 1,33-4,60 раза превышает значения коэффициента восстановления проницаемости после воздействия всех перечисленных растворов на углеводородной основе;

- после влияния на керновый материал известняков Пашийского горизонта Белебеевского месторождения облегченного полимерного раствора с биополимерной добавкой К-3 и кислотного состава значение коэффициента восстановления проницаемости уступает только двум растворам РУО на 13-19%, остальные растворы РУО –некоторые в 1,8-4,9 раза, а некоторые на 7,5-32 % превышает значения коэффициента восстановления проницаемости после воздействия всех перечисленных растворов на углеводородной основе.

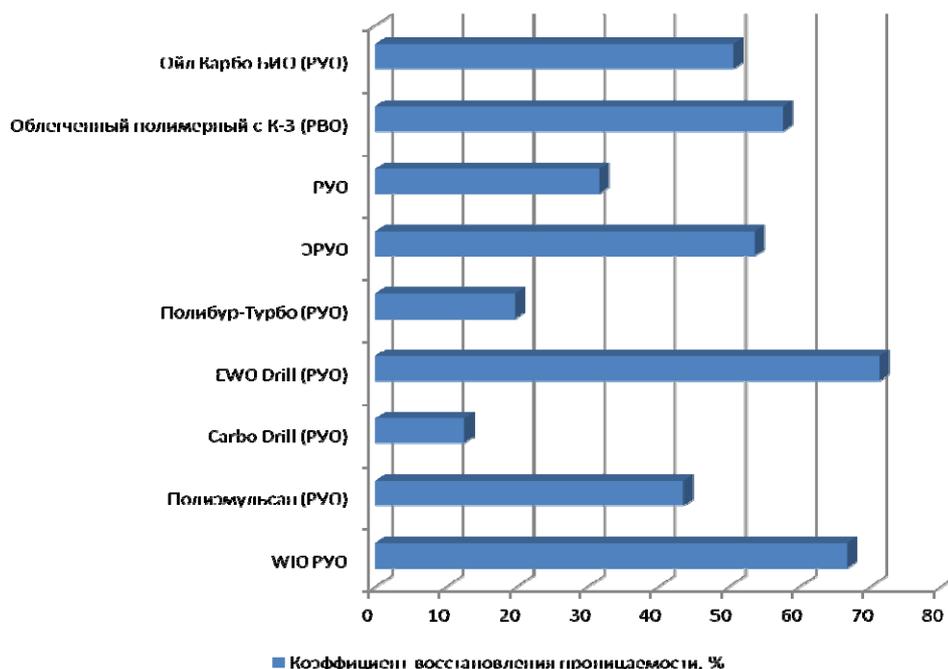


Рисунок 104 – Влияние систем растворов РУО и РВО на коэффициент восстановления проницаемости кернового материала известняка Пашийского горизонта Белебеевского месторождения

Важно отметить, что данный факт свидетельствует об уникальности системы облегченного полимерного раствора на водной основе, чему способствует применение биополимерной композиции К-3 [292]. Благодаря высоким изолирующим свойствам облегченного бурового раствора с композицией К-3 предотвращалось загрязнение продуктивного пласта, что подтверждается успешным применением системы данного раствора при вскрытии как карбонатных, так и терригенных продуктивных пластов нефтяных скважин на месторождениях Башкортостана, при котором наблюдалось повышение удельного

дебита скважины в 1,9–3,5 раза по сравнению с базовыми скважинами, пробуренных на буровых растворах без применения композиции К-3 в идентичных горно-геологических условиях [310, 312, 313].

Следет отметить, что биополимерная композиция К-3 обладает следующими дополнительными преимуществами:

- за счет наличия псевдопластичных свойств предотвращаются риски эрозионного размыва стенок скважины, сложенных рыхлым заглинизированными породами;

- поддержанию частиц выбуриваемой породы во взвешенном состоянии и более эффективному выносу шлама, что, в свою очередь, формирует оптимальные условия для безаварийного процесса бурения, особенно актуального при горизонтальном бурении;

- способность к предотвращению проникновения фильтрата бурового раствора в призабойную зону коллектора, что подтверждается проведенными экспериментальными исследованиями по оценке влияния раствора на фильтрационно-емкостные свойства естественных кернов известняков Югомашевского и песчаников Николо-Березовского месторождений Башкортостана.

Данные промысловых испытаний показывают, что при использовании композиций К-2 и К-3 в составе различных систем буровых растворов, применяемых при прохождении горных пород, склонных к обрушению, вскрытии продуктивных пластов на месторождениях Башкортостана, Тимано-Печерского региона, полуострова Таймыр обеспечивается направленное регулирование целого спектра технологических свойств: реологических, фильтрационных, антимикробных и ингибирующих.

#### **Выводы по главе 4**

1. Выявлено получение нового соединения в результате реакции этерификации при взаимодействии нейтрального лигносульфоната с

амилопектином с образованием сложного эфира лигнокарбоксихрахмала (реагент ЛКР-1), что подтверждено результатами спектрального анализа.

2. Выявлено для полученной реагентной системы лигносульфокарбоксии эфира крахмала- реагента ЛКР-1 наличие псевдопластичных свойств, позволяющих снижать пластическую вязкость в зависимости от увеличения сдвиговых нагрузок по сравнению с исходными биополимерами, практически не обладающими псевдопластичными свойствами.
3. Выявлено для полученной реагентной системы лигносульфокарбоксии эфира крахмала – реагента ЛКР-1 наличие бактерицидных свойств, способствующих увеличению ее устойчивости к бактериальной агрессии с 7 до 28 сут.
4. Проведено исследование адсорбционных характеристик лигносульфонатных систем, что позволило рассчитать геометрический размер макромолекулы и установить величину оптимальной концентрации, при которой расход реагентных систем снижается по сравнению с существующей практикой на 8-12 %.
5. Выявлен ярко выраженный синергетический эффект при использовании композиции крахмала и камеди (композиция К-2). Это выражается в заметном снижении фильтрационных характеристик (более чем на 20%) и улучшении псевдопластичных свойств (на 24–26 %) биополимерного бурового раствора.
6. Выявлен ярко выраженный синергетический эффект при использовании тройной биополимерной композиции – крахмала, камеди и ФХЛС (композиция К-3). Это выражается в высоких изолирующих свойствах биополимерной композиции К-3, предотвращающих загрязнение продуктивных пластов месторождений Башкортостана, что подтверждается превышением значения коэффициента восстановления проницаемости ( $\beta$ ) растворов РУО для терригенных продуктивных пластов в 1,3-4,6 раза, для карбонатных продуктивных пластов в 1,8-4,9 раза.

**ГЛАВА 5****ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ РЕАГЕНТНЫХ СИСТЕМ И КОМПОЗИЦИЙ В НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ****5.1 Анализ этапов применения полимерных систем в составе промывочных жидкостей (буровых растворах)**

Развитие и изменения рецептур промывочных жидкостей, применяющиеся при строительстве нефтегазовых скважин в целях нефтедобычи происходили по мере увеличения глубин нефтегазовых скважин и изменения их профилей, от вертикальных траекторий до горизонтальных. Первые нефтяные скважины строились с использованием растворов, представляющих собой глинистые (грязевые) растворы, которые нарабатывались при бурении глинистых пород, но по мере развития технологических процессов строительства скважин, буровые растворы обеспечивали не только устойчивость стволов скважин, но и качественное вскрытие продуктивных пластов [242].

Важно отметить, что безаварийному процессу бурения скважин способствовали начавшиеся в 30-х годах прошлого века обработки глинистых растворов реагентами-стабилизаторами, первыми из которых были природные полимеры – крахмал, целлюлоза и их модифицированные формы. Применение природных полимеров в составе буровых растворов способствовало не только увеличению механической скорости, оптимизации режимов бурения, но и снижению рисков осложнений при прохождении неустойчивых горных пород, а также минимальному загрязнению продуктивных пластов, способствуя тем самым повышению дебитов углеводородного сырья [239, 242, 298].

Таким образом, появление различных типов промывочных жидкостей связано с целенаправленным применением добавок химических реагентов с целью придания созданным рецептурам и композициям на водной или углеводородной основах направленных технологических свойств.

Подчеркнем, что одними из первых биополимеров в практике бурения с 30-х годов XX века для обработки применяющихся глинистых растворов начали применять карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и нативный крахмал, способные эффективно регулировать фильтрационные и реологические свойства промывочных жидкостей [242, 252, 257, 315].

Важно понимать, что в результате изысканий в 1933 году К.Ф. Жигачом, И.М. Тимохиным, В.Д. Городновым была синтезирована и применена в бурении карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) как реагент для регулирования показателя фильтрации (в США этот реагент синтезировали только в 1944 году). С этого времени наиболее широко применяемыми добавками при обработке буровых растворов из числа органических реагентов являются крахмал и карбоксиметилцеллюлоза (Таблица 54).

Также, с 1937 года для снижения водоотдачи промывочных жидкостей начали применять органические вещества, такие, как крахмал. Крахмал на буровой установке предварительно подвергался пептизации раствором каустика и только после этого добавлялся в глинистый раствор [239, 240, 242, 253, 277]. Довольно быстро были созданы различные сорта модифицированного крахмала, которые широко применяются и в настоящее время.

В.С. Барановым и З.П. Буксом в 1934 году в СССР для обработки буровых растворов был предложен углещелочной реагент (УЩР), основой которого являются натриевые соли гуминовых кислот. УЩР обладает многофункциональными свойствами: является интенсивным пептизатором твердой фазы, особенно глинистой и эффективным понизителем водоотдачи.

После 1945 года широко стали внедряться кальций-лигносульфонат, лигнин и ряд материалов, выделяющихся в виде побочного продукта при производстве целлюлозы из древесины. Суть вовлечения продукта переработки древесины заключалась в эффективности использования его при бурении интервалов, сложенных гипсовыми породами [239, 242, 252, 298].

В 1955 г. была разработана рецептура феррохромлигносульфонат (ФХЛС) и начался активный выпуск реагентов на основе лигносульфонатов – Окзила,

феррохромлигносульфоната (ФХЛС), разновидностей конденсированной сульфит-спиртовой барды (КССБ), большинство производств которых находилось на территориях нынешней Украины, Чечни, Прибалтики [44, 149, 197, 239, 319].

В 50-70-е годы XX века начался период применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в нефтепромысловой химии для получения растворов со специальными свойствами [44, 239, 242, 252, 317-320]. ПАВ применяются для борьбы с вспениванием раствора, загрязнением воды маслом, при бурении с использованием воздуха в качестве промывочной жидкости, смазочного материала для повышения работоспособности подшипников шарошечных долот, предотвращения прихватов и т.д. [321-325].

Важным вкладом в совершенствование буровых растворов было внедрение полимера ХС (ксантановая смола), которая образуется в процессе воздействия микроорганизмов ксантомонаскампестрис на сахар, находящийся в подходящей среде. Полимер ксантанового типа является эффективным реагентом, обеспечивающим высокую несущую способность бурового раствора на основе пресной или минерализованной воды. При низких скоростях сдвига этот полимер обладает исключительной способностью (псевдопластичностью) удерживать во взвешенном состоянии твердую фазу, но его вязкость заметно снижается с увеличением скорости сдвига [238, 239, 242, 252, 298, 301, 326-331].

Хронологическая последовательность разработки различных химических реагентов и применения их в составе промывочных жидкостей, применяемых при строительстве нефтегазовых скважин с начала по 70-е годы XX века приведена в Таблице 54 [239, 242, 252, 315, 332-340, 357].

Теоретическими исследованиями и практическим совершенствованием рецептур промывочных жидкостей (буровых растворов) занимались многие отечественные ученые и специалисты зарубежных стран [239, 287, 341-347].

Наиболее активное и широкое применение полимерных реагентов в составе промывочных жидкостей (буровых растворов) в нашей стране началось в первой половине 1970-х годов, чему во многом способствовали работы Б.А. Андресона, О.К. Ангелопуло, Ф.А. Агзамова, Р.С. Ахмадеева, С.Н. Бастрикова, А.И.

Булатова, Г.Д. Дедусенко, Б.В.Дерягина, Э.Г. Кистера, В.Н.Кошелева, Г.В. Конесева, Н.И. Крысина, М.И. Липкеса, М.Р. Мавлютова, К.Л. Минхайрова, В.П. Овчинникова, А.И. Пенькова, М.Н. Резниченко, В.И.Рябченко, А.С. Рябоконея, А.У. Шарипова, З.З. Шарафутдинова, И.Ю. Хариева и многих других отечественных ученых [239, 256, 348-354].

Таблица 54 – Хронология развития теории и практики буровых промывочных жидкостей

Год	Предложенные хим.реагенты, материалы и системы буровых растворов	Автор, место применения
1	2	3
1914	Использование глины для приготовления раствора, глинистый раствор	А.Хеггман и Д.Поллард, месторождения Техаса, США
1920	Использование бентонитовых глин и бентонитовых глин с окисью магния	Х.Кросс и Г.Харт, месторождения Техаса, США
1921	Утяжеление глинистых растворов окислами железа	Б.Строуд, газовые месторождения Южного Арканзаса и Северной Луизианы, США
1922	Утяжеление глинистых растворов баритом	
1930	Применение естественных танинов для регулирования вязкости и структурных свойств раствора	К.Люмис и Дж.Амброз, США
1933	Разработан реагент карбоксиметилцеллюлоза	К.Ф. Жигач, И.М. Тимохин, В.Д. Городнов, Россия
1933	Разработан реагент конденсированная сульфит-спиртовая барда (КССБ)	
1934	Применение углещелочного реагента (УЩР)	

1	2	3
1935	Применение силикатно-натриевого раствора	Техас и Луизиана (побережье Мексиканского залива)
1936	Использование аттапульгитовых глин в минерализованных растворах	Пермский бассейн Западного Техаса, США
1937	Применение крахмала	США
1943	Применение известковистых растворов	Восточный Техас, США
1944	Синтезирована и применена в бурении карбоксиметилцеллюлоза	Янсен, США
1947	Применение известковых глинистых растворов	Волгоградская обл., Северный Кавказ, Россия
1945	Применение раствора на нефтяной основе	П.Рельхаузен и Т.Бишкин, США
1950	Разработан раствор на нефтяной основе, содержащий окисленный битум и мыла	Доусон и Гусман, США
1953	Применение гипсовых растворов	Г.Гаррис, район Уиллистона, США
1955	Разработана рецептура лигносульфанатного раствора	К.Люмис и Дж.Амброз, США
1955	Использование ПАВ	США
1960	Применение хлористого калия	Р.Д. Тайлер, пл. Сьерро- Пеладо, Венесуэла
1961	Применение акриловых полимеров – гипана	ВНИИБТ, Россия
1969	Применение гидролизованного на 30% полиакриламида и хлористого калия	«Шелл», месторождения Западной Канады
1971	Применение полимера ХС (ксантановой смолы) и хлористого калия	«Империал Ойл», дельта р. Маккензи, север Канады

## **5.2 Применение разработанной биополимерной реагентной системы ЛКР-1 и биополимерной композиции К-2**

Перспективность применения реагентов на основе продуктов химической переработки природного сырья в составе буровых растворов в силу присущих им положительных свойств, очевидна при бурении в неустойчивых отложениях Бобриковского, Кыновского (Тиманского), Пашийского, Муллинского горизонтов, в том числе горизонтальными стволами на месторождениях Волго-Уральского региона [256, 298, 356, 357].

Важно отметить, что устойчивость ствола скважин обеспечивается полимерными компонентами буровых растворов за счет замедления ими процессов гидратации, поскольку на поверхности выбуренной породы и на стенках скважины образуют полимерные пленки. Кроме перечисленных положительных свойств полимеров природного происхождения в составе буровых растворов, сохранению устойчивости стволов скважин при прохождении интервалов, сложенных переслаивающимися набухающими и неустойчивыми глинистыми породами способствуют комплексные свойства, способствующие приданию буровым растворам одновременно псевдопластичных, реологических, фильтрационных и ингибирующих свойств.

С этой целью в работе показано получение монофазной композиции эфиров лигносульфоновых кислот, которые образуют пространственно структурированную сетку с макромолекулами полисахаридов, реагента ЛКР-1 (ТУ 245563-002-48145251-2022) [283, 281], применение которого реализовано в системе полимер-лигносульфонатного бурового раствора, применяющегося на месторождениях в Астраханской области.

Важно понимать, что строительство нефтегазовых скважин на месторождения Астраханской области проходит в очень сложных горно-геологических условиях – аномально высокие пластовые давления, сероводородная и углекислотная агрессии, высокая забойная температура, мощные толщи соленосных пород, активные глины повышенной влажности и т.д.

Так, геологический разрез интервала первой технической колонны на Астраханском газоконденсатном месторождении (АГКМ) представлен терригенным разрезом с повышенным содержанием поливалентных катионов и активной глинистой фазой раннего и позднего катагенеза, а также переслаивающимися терригенными и хемогенными породами, где отличительной особенностью является высокая температура, минерализация, высокие пластовые давления, рапопроявление, сероводородная агрессия [252]. Описание фактически выбуренной горной породы при прохождении интервала первой технической колонны на различных скважинах АГКМ представлено в Таблице 55.

Практический опыт вскрытия представленных горных пород в интервале первой технической колонны скважин АГКМ показывает, что при применении различных систем буровых растворов достигаются различные результаты по:

- сохранению устойчивости ствола скважин,
- возникновению осложнений, связанных с набуханием и осыпанием терригенных пород,
- сужению ствола скважины,
- увеличению времени, требующегося на продолжительные проработки ствола скважин,
- аварийным ситуациям, связанным с прихватами буровой колонны и т.д.

Применяемые полимер-солевая (хлоркаалиевая) и поликатионная системы буровых растворов не обеспечивают стабильность стенок скважин при прохождении переслаивающихся набухающих и осыпавшихся терригенных пород, что приводит к осложнениям, многочисленным проработкам, затяжкам и посадкам бурового инструмента. Отличительным свойством полимер-лигносульфонатного раствора с содержанием разработанной реагентной биополимерной системой ЛКР-1 является повышенная стабильность в агрессивных условиях скважины. Полимер-лигносульфонатная система бурового раствора стабильна к действию поливалентных катионов, загрязнения цемента, поступлению высокого содержания активной глинистой фазы, действию кислых газов, высоких забойных температур.

Таблица 55 – Описание выбуренной горной породы при строительстве скважин на Астраханском ГКМ

Интервал		Скважина №6611	Скважина №628	Скважина №934	Скважина №542	
от	до	Порода	Порода	Порода	Порода	
350	450	Глина серая	Глина алевролитистая	Глина слабоизвестковистая	Глина серая алевролитистая	
450	500		Глина известковистая с пропластками песчаника	Глина серая с пропластками аргиллитоподобной глины		
500	550		Глина серая известковистая		Известняк	Песчаник кварцевый
550	600					
600	650			Известняк	Глина аргиллитоподобная с прослоями известняка	Глина серая алевролитистая
650	700					
700	750	Глина алевролитистая	Глина серая известковая, участками алевролитистая	Глина серая с пропластками песчаника		
750	800		Песчаник кварцевый	Глина серая алевролитистая с прослоями мергеля		
800	850	Известняк	Глина светло-серая	Песчаник	Песчаник кварцевый	
850	900		Глина серая песчано-алевролитистая	Глина серая с прослоями песчаника и алевролита	Известняк доломитовый	
900	950	Глина алевролитистая	Песчаник кварцевый			Песчаники кварцевые с пропластками алевролитистых глин
950	1000		Глина серая, алевролитистая с пропластками песчаника	Известняк глинистый		
1000	1050	Глина алевролитистая	Песчаник кварцевый с пропластками алевролитистых глин, иногда аргиллитоподобных		Глины алевролитистые	
1050	1100		Глина серая	Глина серая алевролитистая иногда аргиллитоподобная с включениями гипса		
1100	1150	Глина слабо-известковистая с пропластками аргиллита	Гипс-ангидрит с пропластками аргиллита	Глина кирпично-красная аргиллитоподобная, известняк, в подошве гипс-ангидрит	Глины алевролитистые с пропластками песчаников	
1150	1200					
1200	1250	Известняк глинистый	Глины алевролитистые, аргиллитоподобные с пропластками песчаника	Глина буровато-коричневая аргиллитоподобная		
1250	1300				Глины алевролитистые с пропластками аргиллита темно-серого с пропластками песчаника алевролитистого	
1300	1350	Глинистый известняк	Гипс, глина аргиллитоподобная, аргиллит			
1350	1400					
1400	1450	Глины алевролитистые, аргиллитоподобные с пропластками песчаника				
1450	1500					
1500	1550	Глинистый известняк				
1550	1600					
1600	1650	Глинистый известняк				
1650	1700					
1700	1750	Глинистый известняк				
1750	1800					
1800	1850	Глинистый известняк				
1850	1900					
1900	1950	Глинистый известняк				
1950	2000					

В Таблице 56 представлены сравнительные данные по параметрам различных систем растворов и осложнениям при прохождении интервала под первую промежуточную колонну на Астраханском газоконденсатном месторождении.

Полимер-лигносульфонатный буровой раствор с биополимерной реагентной системой ЛКР-1 был успешно применен при бурении скважин №628 и №6611 Астраханского ГКМ, обеспечив стабильность ствола, представленного терригенным разрезом с повышенным содержанием поливалентных катионов и активной глинистой фазой раннего и позднего катагенеза, а также переслаивающимися терригенными и хемогенными породами, характеризующимися высокими пластовыми давлениями, рапопроявлениями, сероводородной агрессией, а также высокими температурой и минерализацией [44, 284].

Важно отметить, что система полимер-лигносульфонатного бурового раствора на основе реагента ЛКР-1 обеспечивает значительно более низкие значения показателя фильтрации (при забойной температуре 80 °С), что наряду с более низким значением плотности бурового раствора по сравнению с другими системами растворов, позволяет обеспечивать стабильность ствола скважины. Результаты применения полиер-лигносульфонатного бурового раствора с добавкой реагента ЛКР-1 при строительстве скважин показали снижение рисков образования «сальников», уменьшение объемов утилизации обработанного бурового раствора (ОБР) на 70–85 % и, как следствие, возможность повторного использования раствора при прохождении последующих интервалов. Таким образом, для повышения качества строительства нефтегазовых скважин и сокращения объемов образования отходов, перспективным является использование экологичных растительных материалов отечественного производства [281].

Таблица 56 – Сравнительная характеристика параметров и результатов применения различных систем буровых растворов на АГКМ

М-ние	Интервал, м	Литология	Система бурового раствора	Параметры раствора						Изменения параметров раствора в	Осложнения
				плотность, г/см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, ПФ (80 град)	$\nu_{пл}$ , мПа*с	$\tau_0$ , дПа	рН		
АГКМ	350-2150	Глина, глина аргиллитоподобная, известняк глинистый, глина алевролитстая, аргиллит	Полимер-солевой (хлоркальциевый)	1,40-1,82	60-140	3,5-8 13-16	40-60	110-200	9	Рост коллоидной фракции, реологических характеристик	Дополнительные проработки ствола скважины, затяжки и посадки бурящего инструмента
АГКМ	348-2390	Глина, глина аргиллитоподобная, Глина серая известковая, участками алевролитстая, известняк глинистый, аргиллит	Поликационный	1,30-1,98	70-180	0,5-1,4 10,0-14	35-50	100-200	8	Увеличение реологических характеристик	Затяжки, посадки, прихват бурящего инструмента
АГКМ	350-2480	Глина, глина аргиллитоподобная, Глина серая известковая, участками алевролитстая, известняк глинистый, аргиллит	Полимер-лигносульфонатный (на основе реагента ЛКР-1)	1,24-1,56	40-100	0,5-1,0 2,0-3,0	30-45	80-140	9	Буровой раствор имел стабильные параметры	Отсутствовали

При бурении склонных к осыпанию и обвалам неустойчивых глинистых пород также применяются высокоингибированные системы буровых растворов на углеводородной основе (РУО) [295, 298, 300, 306, 357]. РУО являются практически идеальными системами для бурения скважин в сложных горно-геологических условиях вследствие отсутствия в них водной фазы, однако они имеют недостатки, а именно:

- завышенные значения реологических характеристик, создающие предельно высокие значения давления в манифольдной линии и бурильном инструменте, оказывая повышенные нагрузки на буровой насос и бурильное оборудование;

- высокая токсичность, пожароопасность;

- отрицательное влияние на окружающую среду, необходима специализированная утилизация раствора и шлама;

- необходимость дополнительной подготовки бурового и бурильного оборудования (использование маслоустойчивых резиновых деталей), применение закрытой циркуляционной системы;

- высокая стоимость по сравнению с ингибирующими растворами на водной основе.

Считаем, что при прохождении потенциально неустойчивых отложений месторождений Башкортостана, Оренбургской, Самарской, Архангельской областей, Татарстана предпочтительней является применение высокоингибированных растворов на водной основе, в том числе прямых эмульсий с применением биополимерной композиции К-2 [287, 292, 293].

В этой связи актуальным является состав дисперсионной среды, в качестве которой можно использовать пресную, пластовую, морскую воду или водные растворы минеральных солей, главным образом хлоридов калия (KCl), натрия (NaCl), кальция ( $CaCl_2$ ) и др.

Для прохождения интервалов, сложенных склонными к обвалам и осыпям породами применялись разработанные автором системы буровых растворов – эмульсионный раствор и ингибированный буровой раствор [303, 306, 351]. Для предупреждения осложнений при прохождении неустойчивых аргиллитов и

склонных к набуханию глинистых пород автор использовал комплексный подход, включающий в себя анализ и подбор технической воды для использования в качестве дисперсионной среды – основы бурового раствора для применения на различных месторождениях Волго-Уральского региона [298, 306, 308]. На основе большого промышленного опыта применения минерализованных (пластовых) вод (рапе) на различных месторождениях Волго-Уральского региона [298, 306] (Башкортостан, Оренбургская, Самарская, Архангельская области, Татарстан) нами были проанализированы данные по рапе (пластовой воде), химический анализ которых по некоторым месторождениям представлен в Таблице 57. Как видно из таблицы, пластовые воды различных месторождений Волго-Уральского региона содержат достаточно большое количество катионов кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) и магния ( $\text{Mg}^{2+}$ ), что обеспечивает при применении в качестве дисперсионной среды буровых растворов минерализованных пластовых вод снижение расхода солей-комплексообразователей для дополнительной обработки раствора, поскольку катионы изначально находятся в составе указанных пластовых вод, что обуславливают «сшивку» макромолекул полимерной составляющей бурового раствора. В работе показано, что применение в качестве дисперсионной среды минерализованной (пластовой) воды оказывает положительное влияние на ингибирующие свойства растворов, дополнительно снижая их увлажняющую способность на 5-7%.

Считаем, что в зависимости от степени минерализации дисперсионной среды, состояние полимерной составляющей также будет варьироваться. Полимерными компонентами буровых растворов могут быть природные высокомолекулярные, модифицированные полисахаридные соединения и камеди, устойчивые к полиминеральной агрессии и способные к созданию систем с регулируемыми фильтрационными, вязкостными и реологическими свойствами, что является преимуществом по сравнению с синтетическими полимерами [242, 252, 257, 348]. В пресной воде, в которой хорошо растворяется полимер, образуются либо вытянутые цепочки макромолекул или в виде рыхлых клубков.

Таблица 57 – Химический анализ пластовых вод различных месторождений

№	Пластовая вода	Внешний вид, запах	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	Mg <sup>2+</sup> , мг/л	Cl <sup>-</sup> , мг/л
1	Метелинское м-ние, скв. 595	Светлая, без запаха	1,205	5,5	41000	4860	184202
2	Бураевское м-ние, скв.3018г РБ	С желтизной, без запаха	1,175	5,5	17034	4252	165181
3	Усень-Ивановское м-ние, скв.1724	Рыжая, с металлическим запахом	1,165	5,5	25250	3766	130143
4	Абдулловское м-е, скв.№3357г	Рыжая, с металлическим запахом	1,19	5,5	35070	4617	165181
5	Знаменское м-ние, скв.№1830	Светлая, с нефтяным запахом	1,195	5,0	36573	4192	170187
6	Арланское м-ние, скв.№1829	Мутная, без запаха	1,155	6,0	11022	3037	160176
7	Сергеевское м-ние, 1481	Темная, с запахом H <sub>2</sub> S	1,20	6,2	3000	360	160000
8	Арланское м-ние, скв.11279	Черная, с H <sub>2</sub> S	1,17	6,3	10000	3159	145159
9	ОНГКМ, скв.9051	С нефтью	1,19	5,72	30060	4252	166182
10	Барино-Лебяжинское м-ние, скв.252	Светлая, без запаха	1,17	5,8	22020	5346	168654
11	Вахитовское м-ние, скв. 5004	Светло-желтая	1,195	6,0	28456	6804	138144
12	М-ние им.Требса, скв.	Светлая, без запаха	1,0103	4,9	336	865	11496
13	Степноозерское м-ние, скв.1145	Светло-желтая, без запаха	1,175	6,5	16142	2654	149236

При «сшивке» (комплексообразовании) в растворе полимера образуется трехмерная «сетка» из макромолекул полимера, что придает раствору повышенную вязкость, а показатель фильтрации его, наоборот, снижается. В минерализованной воде, где растворимость полимера значительно хуже и степень диссоциационных групп снижается, макромолекулы имеют форму плотных клубков.

Таким образом, мы считаем, что для месторождений Волго-Уральского региона более эффективно, по сравнению с пресной водой, использование в качестве дисперсионной среды для систем буровых растворов пластовых вод с различной степенью минерализации [356, 357].

Применение минерализованной воды плотностью 1,15-1,20 г/см<sup>3</sup> в качестве дисперсионной среды для промывочных жидкостей было реализовано при приготовлении разработанного автором эмульсионного раствора с применением биополимерной композиции К-2 на Вахитовском, Врезовском, Сорочинском, Колгановском, месторождениях Оренбургской области, ОНГКМ, месторождениях Самарской области (Барино-Лебяженском, Курско-Кулагинском, Сосновском, Винно-Банновском, Евгеньевском, Ново-Ключевском, Софье-Дзержинском, Никольско-Спиридоновском, Западно-Коммунарском).

Важно отметить, что решение автора о применении пластовой воды было новаторским решением, поскольку применение пластовой воды для приготовления буровых растворов на перечисленных месторождениях ранее не практиковалось.

Интересным является опыт по проведению инженерно-технологического сопровождения автором буровых растворов при бурении скв. №575 Метелинского месторождения (Башеортостан).

Отметим, что в процессе бурения скважины в интервале 1308-1528 м наблюдались осложнения в виде осыпей и обвалов пород Верейского горизонта, представленных мергелями, аргиллитами, алевролитами. Вскрытие склонных к осыпанию перечисленных горных пород происходило под углом 43°, а выход под углом 80°, что осложняло прохождение данного интервала и снижало

эффективность установки укрепляющих цементных мостов, являющихся традиционным методом борьбы с обваливающимися породами Верейского горизонта.

Автором было предложено применение эмульсионного бурового раствора на основе пластовой (минерализованной) воды плотностью  $1,15 \text{ г/см}^3$  с применением биополимерной композиции К-2, что было новаторским решением, поскольку традиционным методом борьбы с неустойчивыми аргиллитами было цементирование осложненного интервала. Применение предложенного эмульсионного бурового раствора с применением биополимерной композиции К-2 позволило удерживать ствол скважины в устойчивом состоянии в интервале залегания неустойчивых, склонных к обваливанию аргиллитов верейского горизонта, вскрытых под большим углом и обеспечило их продолжительную устойчивость и нормальный процесс бурения нижележащих карбонатных пород Башкирского яруса [298, 306, 307]. При достижении проектного забоя 1690 м был проведен весь комплекс геофизических исследований и успешно спущена эксплуатационная колонна, что было отмечено в официальном положительном отзыве заказчика ООО «Башнефть-Добыча».

Добавим, что положительный отзыв был получен также от ЗАО «Преображенскнефть» после успешного прохождения неустойчивых аргиллитов Кыновского горизонта 4 скважин Колганского месторождения в Оренбургской области – «При бурении скважин применялся эмульсионный буровой раствор с биополимерной композицией К-2 на основе технической воды плотностью  $1,12 \text{ г/см}^3$ , который позволил удерживать ствол скважин, сложенном неустойчивыми глинистыми породами кыновского горизонта, в устойчивом состоянии. Также не наблюдались какие-либо осложнения при бурении скважин. Кроме того рецептура данного раствора предусматривает низкую водоотдачу – менее  $2 \text{ см}^3/30 \text{ мин}$  за счет использования биополимерной композиции К-2, что позволяет свести к минимуму загрязнение продуктивной части ствола и проводить вызов притока без дополнительных интенсификаций призабойной зоны ствола скважины».

Примечательно, что биополимерная композиция К-2 применялась в составе разработанного эмульсионного бурового раствора, что позволяло проводить безаварийные работы не только при прохождении неустойчивых аргиллито-глинистых пород, но и при вскрытии толщ, сложенных каменным углем.

Например, на Воядинском месторождении в интервале технической колонны, на глубине 980-1060 м наблюдалось залегание углей и традиционно в данном интервале применялись полимерсолевые растворы (ПСР) на основе ПАЦ. Прохождение углей сопровождалось осложнениями в виде осыпей горных пород и прихватами бурильного инструмента, а время строительства скважин в интервале технической колонны увеличивалось на 50-70 суток. Поэтому автором было предложено применение эмульсионного бурового раствора с биополимерной композицией К-2, что само по себе было новаторским, поскольку в данном интервале никогда не применялись подобные системы (Таблица 58).

По данным Таблицы 58 видно, что применение именно биополимерной композиции К-2 в составе эмульсионного раствора позволило обеспечить необходимые низкие фильтрационные и достаточно высокие реологические свойства, что наряду с выбранной системой раствора обеспечило безаварийное прохождение интервала залегания углистых сланцев, успешно провести все запланированные геофизические исследования в полном объеме, шаблонировку ствола скважин, спустить и зацементировать обсадную техническую колонну в штатном режиме.

Важно отметить, что сроки бурения интервала технической колонны на пяти скважинах Воядинского месторождения после применения разработанного эмульсионного раствора с биополимерной композицией К-2 по сравнению с традиционно применяемым полимерсолевым раствором на основе ПАЦ сократилось в 8,5-9,8 раз.

Таблица 58 – Сравнительные параметры различных систем растворов, наличия осложнений и затраченного времени

№	Номер скважины, месторождение	Конструкция скважин	Система бурового раствора	Параметры раствора					Осложнения и время бурения интервала тех. колонны (480-1570 м)	
				$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа		рН
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	5547го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1570 м Откр. ствол 143 мм 1570-1720м	ПСР (на основе ПАЦ)	1,19	28	6,5	14	12	7,5	Затяжки, посадки, прихват бурильного инструмента, установка цементного моста, ликвидация ствола скважины, 68 сут
2	5552го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1575 м Откр. ствол 143 мм 1575-1775м	ПСР (на основе ПАЦ)	1,20	30	6,0	16	14	7,5	Затяжки, посадки, прихват бурильного инструмента, установка цементного моста, ликвидация ствола скважины, 54 сут
3	5542го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1550 м Откр. ствол 143 мм 1550-1700м	ПСР (на основе ПАЦ)	1,18	28	6,5	14	12	8,0	Затяжки, посадки, прихват бурильного инструмента, установка цементного моста, ликвидация ствола скважины, 63 сут
4	5543го Воядинское	324 мм-50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1560 м Откр. ствол 143 мм 1560-1740м	ПСР (на основе ПАЦ)	1,20	32	6,5	14	14	8,0	Затяжки, посадки, прихват бурильного инструмента, установка цементного моста, ликвидация ствола скважины, 49 сут
5	5548го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм-480 м 168 мм x 1570 м Откр. ствол 143мм 1570-1720м	Эмульс. (на основе К-2)	1,18	42	2,5	22	20	8,0	Осложнения отсутствовали, 5 сут

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
6	5549го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм-480 м 168 мм x 1570 м Откр.ствол 143мм 1570-1750м	Эмульс. (на осно- ве К-2)	1,18	36	3,0	20	19	8,0	Осложнения отсутствовали, 8 сут
7	5550го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1570 м Откр.ствол 143 мм 1570-1720м	Эмульс. (на осно- ве К-2)	1,18	40	2,5	18	22	8,0	Осложнения отсутствовали, 5 сут
8	5551го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1575 м Откр.ствол 143 мм 1575-1775м	Эмульс. (на осно- ве К-2)	1,17	38	3,0	16	18	8,0	Осложнения отсутствовали, 6 сут
9	5563го Воядинское	324 мм x 50 м 245 мм x 480 м 168 мм x 1575 м Откр.ствол 143 мм 1575-1775м	Эмульс. (на осно- ве К-2)	1,18	39	2,5	18	20	8,0	Осложнения отсутствовали, 7 сут

Применение разработанного эмульсионного бурового раствора с биополимерной добавкой К-2 было осуществлено при прохождении неустойчивых аргиллитов Верейского, Бобориковского, Кыновского, Муллинского, Пашийского Горизонтов на месторождениях Башкоростостана, Татарстана, Оренбургской области (Вахитовском, Врезовском, Сорочинском, Колгановском, месторождениях, ОНГКМ), месторождениях Самарской области (Барино-Лебяженском, Курско-Кулагинском, Сосновском, Винно-Банновском, Евгеньевском, Ново-Ключевском, Софье-Дзержинском, Никольско-Спиридоновском, Западно-Коммунарском). Рецепттура и параметры разработанного эмульсионного бурового раствора для прохождения осложненных интервалов на основе минерализованной пластовой воды, представлены в Таблице 59 [239, 298, 303, 357, 358].

Таблица 59 – Свойства эмульсионного бурового раствора с биополимерной композицией К-2 для бурения скважин в обваливающихся породах

Состав и назначение компонентов	Параметры раствора							
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	СНС, дПа		$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	рН
				1 мин	1 мин			
Дисперсионная среда – пластовая вода ( $\rho=1,15-1,12$ г/см <sup>3</sup> ) Стабилизирующая основа К-2 Крахмал, камедь Ингибирующая основа КСI, MgCl <sub>2</sub> Регулятор гидрофобизирующих и поверхностно-активных свойств ПАВ комплексный Углеводородная фаза Кольматант- утяжелитель – карбонат кальция	1,15- 1,60	35- 60	1-3	6-10	15-18	18-30	12- 20	6,5- 8,8

Промышленные испытания свойств эмульсионного бурового раствора с биополимерной композицией К-2 на основе пластовой воды были проведены на месторождениях Башкортостана, Татарстана, Самарской и Оренбургской областей при бурении более 250 боковых стволов и горизонтальных скважин [298, 306, 357]. Результаты промысловых испытаний приведены в Таблице 60. Применение разработанного эмульсионного раствора позволяет существенно снизить осложненность при прохождении склонных к осыпанию аргиллитов Верейского, Бобриковского и Кыновского горизонтов [298, 306]:

– при проводке бокового ствола скважины Арланского месторождения с промывкой полигликолевым раствором ( $\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$ ,  $УВ = 38 \text{ с}$ ,  $\Phi = 4 \text{ см}^3$ ), где после достижения глубины 1345 м возникли интенсивные осложнения, не позволившие осуществить проработку ствола для проведения каротажных работ. После перехода на промывку эмульсионным буровым раствором практически с такими же параметрами ( $\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$ ,  $УВ = 29 \text{ с}$ ,  $\Phi = 1,5 \text{ см}^3$ ) проработали ствол скважины, произвели геофизические работы и успешно спустили хвостовик диаметром 114 мм.

– при бурении горизонтальной скважины Дмитриевской площади, эмульсионный буровой раствор был применен перед вскрытием кыновских отложений, мощность которых по вертикали составила 25,5 м (инт. 1616-1641,5м). Раствор имел следующие параметры:  $\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$ ,  $УВ = 56 \text{ с}$ ,  $\Phi = 2,0 \text{ см}^3$ ,  $СНС_{1/10} = 11/16 \text{ дПа}$ ,  $pH = 6,8$ . Вход в кыновские отложения был произведен при зенитном угле  $80^\circ$ , выход – при величине зенитного угла  $89^\circ$ , при протяженности ствола до 64 м при вскрытии кыновских отложений (2028–2092 м), что является примером эффективности работы эмульсионного раствора с биополимерной композицией К-2 [298, 306, 357].

Безаварийное прохождение неустойчивых аргиллитов на примере Бобриковского горизонта с применением разработанного эмульсионного раствора с биополимерной композицией К-2 приводит к сокращению сроков строительства скважин на 8-12% по сравнению с другими системами растворов:

Таблица 60 – Примеры применения эмульсионного бурового раствора на различных месторождениях Волго-Уральского региона

Месторождение	Горизонт, мощность, м	Зенитный угол	Основные параметры эмульсионного бурового раствора
Арланское Месторождение (Башкортостан)	Верейский (58 м)	64° → 88°	$\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$ , УВ = 29 с, $\Phi = 1,5 \text{ см}^3$
Дмитриевское (Башкортостан)	Кыновский (64 м)	80° → 89°	$\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$ , УВ = 56 с, $\Phi = 2,0 \text{ см}^3$
Манчаровское (Башкортостан)	Бобриковский (156 м)	75° → 90°	$\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$ ; УВ=43 с; $\Phi=1,5 \text{ см}^3$
Югомашевское (Башкортостан)	Верейский (87 м)	90°	$\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$ ; УВ=54 с; $\Phi=2,0 \text{ см}^3$
Вахитовское Оренбургкая обл.	Кыновский (35 м)	36°	$\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ , УВ = 46 с, $\Phi = 1,8 \text{ см}^3$
Курско- Кулагинское (Самарская обл.)	Бобриковский, Заволжский (65 м)	55°	$\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$ , УВ = 40-55 с, $\Phi = 2,0 \text{ см}^3$
Барино- Лебяжинское (Самарская обл.)	Кыновский, Пацийский (41 м)	53°	$\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$ , УВ = 45-60 с, $\Phi = 2,2 \text{ см}^3$
Залежь 281 (Татарстан)	Бобриковский (66 м)	78° → 90°	$\rho = 1,27 \text{ г/см}^3$ , УВ = 45-60 с, $\Phi = 2,0 \text{ см}^3$
Сабанчинское (Татарстан)	Бобриковский (101 м)	90°	$\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$ , УВ = 48 с, $\Phi = 1,9 \text{ см}^3$

- KCl-полимер-солевых на основе смесей полиаминов, полиакриламида, полиакрилата натрия;
- полимер-солевых на основе высоковязких и низковязких ПАЦ;
- гипсо-известковых на основе ПАЦ;
- KCl-Polymer на основе полиаминов (BDF-590).

В Таблице 61 приведены данные по параметрам систем буровых растворов на различных полимерных основах, применяемых при вскрытии склонных к осыпям и обвалам аргиллитов Бобриковского горизонта на различных месторождениях Башкортостана и полученным осложнениям.

Результаты применения систем растворов на основе различных полимерных композициях позволяют отметить, что успешность испытаний стала возможной благодаря применению в составе эмульсионного бурового раствора биополимерной композиции К-2, обеспечивающей за счет синергетического взаимодействия низкие значения фильтрации раствора, снижая увлажнение неустойчивых аргиллитов, обеспечивая высокие реологические, в том числе псевдопластичные свойства [298, 306].

Важно понимать, что вышеперечисленные качества биополимерной композиции К-2 позволяют раствору удерживать ствол скважин совместно с ингибирующими свойствами в устойчивом состоянии в интервале потенциально обвалоопасных аргиллитов, даже при вскрытии их под большим углом и на протяжении длительного времени [298, 357], тем самым снижая риски осложнений и сокращая время прохождения интервалов неустойчивых аргиллитов в 1,5–1,8 раза в удельном выражении к мощности пласта по сравнению с другими полимерными композициями.

Отметим, что промысловый опыт показал, что при применении биополимерной композиции К-2 наблюдается снижение стоимости бурового раствора на 12–18 % за счет снижения концентрации биополимеров для достижения проектных технологических параметров растворов.

Таблица 61 – Сравнительные параметры различных систем буровых растворов и полученных осложнениях при прохождении Бобриковского горизонта

Система растворов	М-ние, скважина	Параметры раствора						Интервал (по стволу), м	Осложнения	Загрязненное время, сут
		$\rho$ , см <sup>3</sup>	УВ, с	ПФ, см <sup>3</sup>	$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	pH			
Полимер-солевой	Алкинское 206	1,26	48	3,5	20	22	8,5	2315-2368 (53)	Посадки, затяжки, укрепляющие цементные заливки	11,0
Полимер-солевой	Кушульское 297	1,24	43	4,2	18	20	9,0	1860-1918 (58)	Затяжки до 8-12 т, проработки ствола скважины	9,0
КСl-полимер-известк.	Четырманское 2030	1,30	53	4,5	22	24	9,8	1604-1685 (81)	Проработки, прихват бурильной колонны	13,5
КСl-полимер-солевой	Игровское 754	1,22	45	4,0	20	22	8,5	1389-1428 (39)	Посадки, затяжки, продолжит. проработки	7,2
КСl-Polymer	Михайловское 2781	1,25	48	3,8	22	22	8,5	1315-1335 (20)	Продолжит. проработки ствола	4,8
КСl-Polymer	Манчаровское 4214	1,25	46	3,5	22	20	8,5	1811-1897 (86)	Продолжит. проработки ствола, укрепляющие заливки ствола	12,9
Гипсо-известковый	Абдуловское 2276	1,40	58	4,0	24	24	9,5	1801-1843 (42)	Прихват бурильной колонны, перебуривание ствола скважины	8,1
Гипсо-известковый	Ново-Узыбашевское 146	1,42	59	4,5	24	26	10,0	1740-1825 (85)	Продолжительные проработки, утяжеление р-ра	11,0
Известковый	Знаменское 1631	1,38	56	4,5	22	24	10,0	1780-1815 (35)	Продолжит. проработки ствола	6,3
Известковый	Татышлинское 4607	1,36	58	4,5	22	26	9,5	1473-1518 (45)	Прихват бурильной колонны, перебур части ствола	10,2
Известковый	Ново-Узыбашевское 631	1,37	58	4,5	24	24	10,2	1725-1802 (77)	Прихват бурильной колонны, проработки	11,8
Эмульсионный	Манчаровское 16	1,25	43	2,0	22	20	8,0	1408-1564 (156)	Отсутствовали	17,2
Эмульсионный	Згурицкое 1535	1,27	55	2,2	24	20	8,0	1678-1807 (129)	Отсутствовали	8,3
Эмульсионный	Четырманское 1307	1,38	52	3,0	28	18	7,5	1623-1712 (89)	Наблюдается излив 0,6-1 м <sup>3</sup> /ч, утяж. р-ра с 1,27 до 1,38 г/см <sup>3</sup>	15,4
Эмульсионный	Игровское 5	1,17	55	2,2	24	20	8,0	1412-1447 (35)	Отсутствовали	5,6
Эмульсионный	Арланское 3826	1,26	53	2,0	26	20	8,0	1453-1636 (183)	Отсутствовали	12,3

Добавим, что кроме применения в составе эмульсионного бурового раствора биополимерная композиция К-2 проявила синергетические свойства по способности к восстановлению параметров бурового раствора, который изначально был приготовлен на основе синтетических полимеров и ПАЦ, разрушенные полиминеральной агрессией при поступлении пластовых флюидов. Успешное применение биополимерной композиции К-2 в состав бурового раствора показано при строительстве скв.№31 Западно-Иркинского месторождения п-ва Таймыр.

Конструкция поисково-оценочной скв.№31 Западно-Иркинского месторождения была следующей:

#### Фактическая конструкция скважины

Интервал	Диаметр, мм	Глубина по стволу, м
Кондуктор	323,9	708
Промежуточная колонна	244,5	3300
Хвостовик	146,1	3777,4

Разбуривание цементного стакана и оснастки обсадной колонны (ОК) предыдущего интервала ОК 323,9 мм производилось на глинистом растворе, оставшегося с предыдущего интервала. Переведено 81,5 м<sup>3</sup> бурового раствора для бурения интервала под промежуточную колонну. Приготовлено общего объема 971,4 м<sup>3</sup> полимерного бурового раствора на основе ПАА-Н (Flodril TS 705), а также низко- и высоковязкого ПАЦ.

Отметим, что процесс бурения в интервале 708–2970м проходил в штатном режиме, а именно: проблем с обработкой и поддержанием параметров промывочной жидкости в процессе бурения данного интервала не отмечалось; фактический расход химических реагентов и материалов позволял вести контроль параметров бурового раствора в рамках утвержденной программы промывки.

При достижении забоя 2950 м был произведен без осложнений и в полном объеме комплекс геофизических исследований, а также в интервале 2932–2950 м

произведен отбор керна без затяжек и посадок, вынос кернового материала составил 100%.

Примечательно, что во время промывки на забое 2950м на устье скважины отмечен выход газированного бурового раствора в объеме 15 м<sup>3</sup> с плотностью 1,07 г/см<sup>3</sup>.

При достижении забоя 2970м во время бурения отмечено ухудшение технологических параметров бурового раствора, а именно: увеличение значения показателя фильтрации с 5,8 мл/30мин до 6,5 мл/30мин. Для поддержания показателя фильтрации в рамках программных значений была произведена обработка бурового раствора понизителями фильтрации, полиакрилатным полимером и полианионной целлюлозой (ПАА-Н, ПАЦ-Н) – результат был получен отрицательный.

Важно понимать, что при достижении забоя 3055м были зафиксированы следующие ухудшения параметров бурового раствора, а именно:

- рост водоотдачи с 5,8 мл/30мин до 19 мл/30мин,
- снижение ДНС с 19 фунт/100фут<sup>2</sup> до 13 фунт/100фут<sup>2</sup>,
- снижение СНС 5/6 фунт/100фут<sup>2</sup> до 4/12 фунт/100фут<sup>2</sup>,
- рост содержания хлорид-ионов с 550 мг/л до 3000 мг/л,
- рост содержания ионов Ca<sup>2+</sup> с 35 мг/л до 140 мг/л, б.
- снижение щелочности раствора Pm с 0,3 до 0,1
- изменение значения Pf/Mf с 0,2/0,07 до 0,06/0,35.

При дальнейшем углублении в интервале 3055-3060м зафиксировано дальнейшие изменения параметров бурового раствора: рост водоотдачи с 19 мл/30мин до 26 мл/30мин, снижение СНС 4/12 фунт/100фут<sup>2</sup> до 3/6 фунт/100фут<sup>2</sup>.

Примечательно, что только после обработки бурового раствора композицией К-2 был получен положительный результат: отмечено снижение показателя фильтрации с 26 мл/30мин до 5,8мл/30мин. Композиция К-2 была представлена композицией природных полимерных реагентов – крахмального реагента (Поли КР-Ф) и реагента ксантанового типа (Биоксан).

Важно понимать, что изменения параметров бурового раствора характеризовались как осложнение геологического характера, что было подтверждено результатами рентгенофлюорисцентного анализа выбуренной горной породы в лаборатории Санкт-Петербургского горного университета. Проведенные исследования показали, что изменение технологических параметров бурового раствора были обусловлены большим содержанием в горной породе железа, до 14,34%.

Очевидно, что при таком большом содержании железа происходит постепенная необратимая адгезия полимеров на данном химическом элементе и концентрация растворимых полимеров стремится к нулю, несмотря на постоянную обработку бурового раствора полимерами, что и привело к неконтролируемому росту показателя фильтрации и изменению реологических показателей раствора. Несмотря на геологическое осложнение, восстановить показатели технологических параметров повредившегося бурового раствора стало возможным только за счет применения биополимерной композиции К-2 (крахмального реагента ПолиКР-Ф и биополимера Биоксан), что позволило снизить и стабилизировать показатель фильтрации и реологические свойства (Таблица 62).

Отметим, что при достижении проектного забоя (3300м) был без затяжек произведен плановый подъем бурильной колонны и без осложнений в полном объеме произведен комплекс геофизических исследований, а спуск и крепление обсадной колонны также были произведены в штатном режиме, без осложнений.

Считаем важным отметить, что применение биополимерной композиции К-2 (крахмального реагента ПолиКР-Ф и биополимера Биоксан) при строительстве скв.№31 Западно-Иркинского месторождения показало не только ее устойчивость к полиминеральной агрессии, но и способность восстановить основные параметры повредившегося бурового раствора, что не достигалось другими полимерными реагентами полианионной целлюлозы, а также реагентами синтетической природы.

Таблица 62 – Параметры бурового раствора

Параметры	Требования программы промывки	При бурении	По окончании бурения
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,10 ± 0,03	1,07–1,13	1,13
Условная Вязкость, секунд/кварта	40–70	40–70	60
Водоотдача, см <sup>3</sup> /30мин	≤6,0	4,8–26	5,8
СНС, фунт/100фут <sup>2</sup>	5–12/6–20	5–9/6–14	5/6
pH	8,0–10,0	9,0–10,0	10,0
Корка, мм	≤1	0,4–1,0	0,5
ДНС, фунт/100фут <sup>2</sup>	10–25	9–25	15
Пластическая вязкость, сПз	10–25	13–38	14
Содержание песка, %	≤1	0,3–1,0	0,3
МВТ	≤50	21,0–50,0	21
Содержание твердой фазы	≤12,0	8–10	10
Содержание смазки	≤1.0	0–0,2	0,2

Следует отметить, что на месторождениях Западной Сибири, Архангельской области, республики Коми, п-ва Таймыр пластовые воды имеют небольшую степень минерализации и значения плотности (1,01–1,02 г/см<sup>3</sup>), например, исследованная в работе пластовая вода на месторождении им. Р. Требса имеет следующие показатели (Таблица 63).

Таблица 63 – Химический анализ пластовой воды месторождения им.Требса

Пластовая вода	Внешний вид, запах	ρ, г/см <sup>3</sup>	pH	Ca <sup>2+</sup> , мг/л	Mg <sup>2+</sup> , мг/л	Cl <sup>-</sup> , мг/л
М-ние им.Р.Требса	Светлая, без запаха	1,0103	4,9	336	865	11496

С учетом сложившихся тенденций заканчивания скважин горизонтальными стволами, а также на основе собственных изысканий, автором для бурения горизонтальных скважин применительно к условиям Западной Сибири разработана система полигликолевого биополимерного малокарбонатного раствора с биополимерной композицией К-2, не содержащая глинистой фазы [287, 290].

Биополимерный буровой раствор, разработанный автором, на основе биополимерной композиции К-2 применялся при бурении боковых стволов на месторождениях Западной Сибири – Хохряковском, Кошильском, Малобалыкском, Самотлорскими и др.

В качестве стабилизирующей основы в данной системе использовались реагенты полисахаридной природы – крахмал и камедь (биополимерная композиция К-2), которые в сочетании с полигликолем и ПАВ, синергетически взаимодействуют с твердой фазой – карбонатом кальция, образуя мощные сольватные слои, связывающие свободную воду (дисперсионную среду). В качестве ингибирующих добавок, предотвращающих набухание глинистого материала коллектора и сохраняющих первоначальный диаметр поровых каналов, используется полигликоль и хлористый калий.

Биополимерная композиция К-2 (крахмал+камедь), обеспечивая низкие фильтрационные свойства и высокие показатели динамической вязкости и псевдопластику, способствовала снижению зоны загрязнения призабойной зоны пласта и тем самым сохранению коллекторских свойств продуктивного пласта.

Следует также подчеркнуть, что для заглинизированных низкопроницаемых коллекторов, характерных для месторождений Западной Сибири, применение биополимерного раствора с ламинарным режимом течения, предотвращает снижение устойчивости стенок скважины из-за эрозионного разрушения.

Важно отметить, что безглинистый раствор на основе биополимерной композиции К-2 обладает прекрасными способностями не только по удержанию, но и выносу выбуренной породы на поверхность за счет уникальных псевдопластичных свойств, а также минимально загрязняет продуктивные

пласты, поскольку полностью биорагается в порах и поровых каналах коллектора и экологически безопасен.

Рецептура разработанного автором биополимерного бурового раствора следующая: ЛПЭ-32,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , композиция К-2 (ФИТО-РК+Гаммаксан),  $\text{KCl}$ , Сонбур-1104, Полигликоль, ПАВ, утяжелитель карбонатный, а параметры раствора следующие:

Плотность	кг/м <sup>3</sup>	1040–1060
Условная вязкость (API)	с/л	25–55
Пластическая вязкость (API)	мПа·с	8–16
Динамическое напряжение сдвига (API)	фнт/100фт <sup>2</sup>	10–22
СНС 10с/10мин (API)	фнт/100фт <sup>2</sup>	(8–15)/(10–20)
Жесткость по $\text{Ca}^{2+}$	мг/л	200 макс.
Содержание хлорид-ионов	мг/л	20000–35000
МВТ	кг/м <sup>3</sup>	10 макс.
Содержание песка	%	1,0 макс.
рН	--	8,0–9,5
Водоотдача (API)	мл/30 мин	<4

Для снижения степени биоразложения реагентов полисахаридной природы (крахмал, камедь) в состав раствора был введен бактерицидный реагент, обладающий способностью подавлять жизнедеятельность аэробных и анаэробных бактерий и сохранять стабильность свойств раствора.

В Таблице 64 приведены состав и свойства полигликолевого биополимерного малокарбонатного раствора с композицией К-2 и полигликолевого биополимерного раствора без твердой фазы по сравнению с известной американской системой бурового раствора системы Flo-Pro.

Таблица 64 – Система раствора ПБМК для вскрытия заглинизированных низкопроницаемых коллекторов горизонтальными скважинами

Тип раствора	Параметры раствора						
	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	T=20 °C $\Phi_{\Delta P=0}$ , см <sup>3</sup>	T=104 °C $\Phi_{\Delta P}$ , см <sup>3</sup>	$\eta_{пл}$ , МПа·с	$\tau_0$ , дПа	pH
Полигликолевый биополимерный без твердой фазы	1,01	41	3,0	8-10	17	29	7,8
Полигликолевый биополимерный малокарбонатный	1,02-1,03	36–55	2,0–3,0	5–7	16–18	30-35	8,5
Система Flo-Pro (США)	1,03–1,05	40–50	5,5–6	10–11	14–18	25–32	8,3

В процессе экспериментальных исследований систем буровых растворов, приведенных в Таблице 64, были использованы стандартные методы исследований, а также фильтр-пресс НРНТ модель 107С фирмы Фанн (США), позволяющий определять показатель фильтрации при температуре до 150 °С и перепаде давления до 3,5 МПа, т.е. в условиях, приближенных к забойным. В частности, эксперименты проводились при температуре 85 °С (для условий Кирско-Коттынского месторождения) и при 104 °С (для условий Хазарского месторождения).

Анализ Таблицы 64 позволяет сделать вывод о конкурентоспособности биополимерного раствора с композицией К-2 с известной системой биополимерного раствора Flo-Pro. Автор аргументировано подтверждает высокую эффективность разработанного биополимерного бурового раствора с применением композиции К-2 безаварийным бурением более, чем 120 скважин с горизонтальными окончаниями, в том числе методом забурки боковых стволов на месторождениях Западной Сибири, Томской области, Республики Коми.

Считаем важным отметить, что способ реконструкции скважин методом зарезки боковых стволов предполагает вскрытие продуктивных пластов и прохождение вышележащих горных пород одной системой бурового раствора, к которой, в этой связи, предъявляются повышенные требования. Буровому раствору необходимо обеспечить устойчивость стенок ствола скважин и качественное вскрытие продуктивных пластов, т.е. с минимальным проникновением фильтрата бурового раствора в продуктивный пласт.

Следует отметить, что вязкоупругий барьер, создаваемый благодаря изолирующим свойствам биополимерного бурового раствора, может предотвращать загрязнение продуктивных пластов при проникновении фильтрата раствора при использовании в рецептуре композиции биополимерных реагентов, а именно – крахмального реагента и реагента ксантанового типа (композиция К-2).

Проведенные в работе исследования по влиянию фильтрата биополимерного бурового раствора на фильтрационно-емкостные свойства терригенных пород, которыми представлены продуктивные пласты в Западной Сибири при температуре 85<sup>0</sup> С, показали, что при прокачке через керновый материал бурового раствора с композицией К-2 коэффициент восстановления первоначальной проницаемости ( $\beta$ ) песчаников более чем на 15% выше значения  $\beta$  после прокачки полисахаридного бурового раствора без композиции К-2 [242, 298, 306, 308, 317].

Важно отметить, что в Башкортостане при заканчивании боковых стволов и горизонтальных скважин, пробуренных на карбонатные каширские, турнейские или фаменские отложения (например, Арланского, Николо-Березовского Югомашевского месторождений) применялись различные системы буровых растворов, но традиционно применялись полимер-глинистые (КМЦ), полимер-солевые (крахмал+ПАЦ).

Автором было рекомендовано кроме карбонатных коллекторов, применять при вскрытии терригенных отложений нижнего карбона биополимерные буровые растворы с биополимерной композицией К-2 (крахмал+камедь). По данной технологии и традиционными системами растворов были пробурены боковые

стволы №№717С-1, 732С-1, 2369С-1, 7756С-1 Арланского месторождения и №6222С-1 Николо-Березовского месторождения, №4320С-1 Ново-Хазинского месторождения, 4890го, 4889го, 4752го, 4753го, 4883го Югомашевского месторождения.

В Таблице 65 приведены сведения о типах и параметрах различных систем буровых растворов, которые использовались для бурения вышеперечисленных боковых стволов.

Нужно понимать, что технологические операции при бурении указанных боковых стволов были однотипными и могут быть рассмотрены на примере бурения скв. №717(С-1) Арланского месторождения – она была закончена в отложениях терригенной толщи нижнего карбона (Тульский + Бобриковский горизонты) при забое 1470 м. «Окно» в эксплуатационной колонне 146 мм старой скважины было вырезано в инт. 1104–1123 м, а бурение в интервале 1123–1400 м производится с промывкой технической водой, далее, в интервале 1400–1460 м – с промывкой полимер-солевым раствором с использованием ПАЦ, приготовленным на основе пластовой минерализованной воды, имеющим следующие технологические параметры: плотность 1,16-1,18 г/см<sup>3</sup>, условная вязкость 19-22 с, показатель фильтрации 5-6 см<sup>3</sup>.

Предложенный биополимерный буровой раствор, применяемый при вскрытии продуктивных пластов на представленных скважинах содержал следующие компоненты (в массовых долях):

Крахмал марки ФИТО-РК	3,4 %;
Ксантановый полимер марки Кем-Х	0,2 %;
ПАВ марки ПКД-515	2 %;
Полигликоль	3 %;
Вода техническая	остальное.

В Таблице 66 представлены данные о параметрах биополимерных растворов с биополимерной композицией К-2, которые применялись для заканчивания боковых стволов №1733, 3569-Воядинского и 3007-Бураевского месторождений, а также данные о дебитах указанных скважин.

Таблица 65 – Данные о буровых растворов, используемых для бурения боковых стволов РБ

№	Номер скв.	Мест-ние	Глубина скважины, м	Система раствора	Параметры раствора					
					$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	pH	n	K
1	717С-1	Арланское	1470	полимер-солевой	1,16-1,18	19-22	5-6	9,5	0,770	0,142
2	732С-1	Арланское	1453	биополимер. с К-2	1,16-1,18	25-30	3-4	8,5	0,483	7,80
3	2369С-1	Арланское	1476	биополимер. с К-2	1,16-1,18	25-30	3-4	8,0	0,453	10,4
4	7756С-1	Арланское	1407	биополимер. с К-2	1,17-1,18	20-25	2-3	8,5	0,487	7,45
5	4320С-	Ново-Хаз.	1334	полимер-солевой	1,23-1,24	28-36	3-5	9,2	-	-
6	16222С-1	Ник-Берез.	1453	биополимер. с К-2	1,18-1,19	23-27	3-4	8,0	0,820	9,3
7	4752 ГО	Югомаш.	1322	полимер-солевой	1,15-1,16	20-24	5-6	8,5	0,820	0,147
8	4753 ГО	Югомаш.	1317	полимер-солевой	1,16-1,17	21-25	5-6	9,0	-	-
9	4883 ГО	Югомаш.	1473	полимер-солевой	1,16-1,17	19-23	6-7	8,5	0,713	0,138
10	4890 ГО	Югомаш.	1428	биополимер. с К-2	1,12-1,15	30-40	3-5	8,0	0,480	8,50
11	4889 ГО	Югомаш.	1386	биополимер. с К-2	1,12-1,13	25-40	2-2,5	8,0	0,450	11,0

Таблица 66 – Сведения о дебитах боковых стволов, законченных с промывкой полисахаридным раствором с композицией К-2

№ скв.	Месторождение	Параметры раствора			Среднесуточные дебиты нефти по месяцам, т/сут		
		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	июль	август	сентябрь
1733-С	Воядинское	1,03	24	4	5,1	4,8	6,0
3569-С	Воядинское	1,03	27	2-3	-	6,0	5,1
3007-С	Бураевское	1,04	25	3,5	-	-	2,6

Важно отметить, что применение биополимерных буровых растворов с биополимерной композицией К-2 при вскрытии продуктивных пластов на различных месторождениях Башкортостана обеспечило получение дополнительной добычи углеводородного сырья по сравнению с применением других типов буровых растворов, основанных на использовании полимерной основы полианионной целлюлозы и крахмала [310, 317].

Например, в работе приведены фактические данные по эксплуатации боковых стволов, законченных с промывкой биополимерным раствором с биополимерной композицией К-2 на Арланском месторождении по сравнению с данными по эксплуатации боковых стволов, законченных на указанном месторождении в идентичных горно-геологических условиях с промывкой безглинистым полимер-солевым раствором плотностью 1,16–1,18 г/см<sup>3</sup>, не имеющим в своем составе биополимерной композиции К-2. В Таблице 67 приведены сведения о средних дебитах 3-х опытных скважин (№№732С-1, 2369С-1, 7756С-1) и 3-х базовых скважин (№№2090С-1, 432С-1, 7585С-1) за первые 6 месяцев эксплуатации (минимальный период, необходимый для выхода скважин на установившийся режим эксплуатации).

Таблица 67 – Сведения о дебитах боковых стволов, законченных с промывкой биополимерным с К-2 и полимер-солевым буровыми растворами

№№ п/п	№ скв.		Месторождение	Объект эксплуатации	Средне суточный дебит нефти за первые 6 месяцев эксплуатации, т/сут
	опытных с промывкой биополим. р-ром с К- 2	базовых с промывкой полимер- солевым р- ром			
1	732С-1	-	Арланское	Тул. + бобр	3,7
2	2369С-1	-	Арланское	Тул. + бобр	5,8
3	7756С-1	-	Арланское	Тул. + бобр	2,8
Среднее значение дебита по 3-м опытным скважинам					4,1
4	-	2090С-1	Арланское	Тул. + бобр	1,8
5	-	432С-1	Арланское	Тул. + бобр	3,2
6	-	7585С-1	Арланское	Тул. + бобр	2,8
Среднее значение дебита по 3-м базовым скважинам					2,6

Данные таблицы подтверждают ранее проведенные экспериментальные исследования вязко-упругих свойств биополимерных растворов с биополимерной композицией К-2, а также по влиянию биополимерного раствора с К-2 на фильтрационно-емкостные свойства керновых моделей терригенных и карбонатных коллекторов [285, 298, 308, 315, 348].

Очевидно, что дебиты, полученные при вскрытии продуктивных пластов на Арланском месторождении, биополимерным буровым раствором с композицией К-2 более чем в 1,5 раза превышают дебиты после применения растворов с другой полимерной основой, на Югомашевском месторождении – более чем в 2 раза (Таблица 68).

Таблица 68 – Сведения по скважинам, законченным с промывкой биополимерным (с К-2) и полимер-солевым растворами на Югомашевском месторождении

№ скв.	Глубина, м	Тип бурового раствора	Интервал примене- ния, м	Длина продуктивно- го пласта, м	Параметры раствора					Q <sub>нефти</sub> , т/сут	q, т/сут·м
					ρ, г/см <sup>3</sup>	УВ, с	Ф, см <sup>3</sup>	n	К		
4752 ГО	1322	П-солевой	1074-1322	248	1,15-1,16	18-20	5-6	0,820	0,47	10,2	0,041
4753 ГО	1317	П-солевой	1070-1317	247	1,16-1,17	18-22	5-6	-	-	16,4	0,066
4883 ГО	1473	П-солевой	1236-1473	237	1,16-1,17	18-22	6-7	0,713	0,38	13,1	0,055
4890 ГО	1428	Биопол. с К-2	1192-1428	236	1,12-1,15	30-40	3-5	-	-	26,2	0,111
4889 ГО	1386	Биопол. с К-2	1146-1396	250	1,12-1,13	25-40	2-2,5	0,45-0,48	8,50-10,0	30,1	0,1204

Таким образом, проведенные в работе результаты экспериментальных керновых исследований и исследований по изолирующим свойствам разработанного биополимерного бурового раствора с использованием биополимерной композиции К-2 были подтверждены промышленными испытаниями на различных месторождениях Башкортостана и Западной Сибири.

Благодаря высоким изолирующим свойствам, передаваемым раствору биополимерной композицией К-2 предотвращалось загрязнение продуктивных пластов, что обеспечило повышение удельного дебита скважины в 1,5-2 раза по сравнению с базовыми системами буровых растворов с применением других полимерных композиций.

### **5.3 Применение разработанной биополимерной реагентной системы ЛГКР-1 и биополимерной композиции К-3**

Современное развитие технологических решений в вопросах строительства нефтегазовых скважин в первую очередь ориентировано на достижение дополнительной нефтедобычи за счет вскрытия продуктивных пластов горизонтальными стволами. При этом, с одной стороны, больший объем вскрытия продуктивных пластов предполагает априоре больший объем добычи углеводородного сырья, с другой стороны, более длительный контакт горных пород, слагающих стенки скважин, с буровым раствором предполагает большее проникновение фильтрата раствора в призабойную зону пласта и ее загрязнение, тем более в горизонтальное проекции. Кроме того, горизонтальный профиль скважин усложняет процесс очистки ствола скважин, вынос выбуренной породы на поверхность, способствует образованию шламовых подушек, осложнений в виде затяжек и посадок, отсутствия свободного хождения бурильного инструмента [242, 256, 260, 322].

В этой связи к системам буровых растворов, применяемых при бурении горизонтальных стволов предъявляются повышенные требования: обеспечение безаварийного процесса бурения, качественное вскрытие продуктивных пластов.

Этим требованиям отвечают, в основном биополимерные системы буровых растворов на основе природных полимеров: полимерглинистые (карбоксиметилцеллюлозы), безглинистые полимер-солевые (на основе карбокси- и полианионной целлюлозы), эмульсионные буровые растворы (на основе композиции К-2 – камедей и крахмалов), облегченные (на основе композиции К-3 – камедей, крахмалов и лигносульфонатных реагентов), имеющие технологические параметры, представленные в Таблице 69.

Таблица 69 – Технологические и псевдопластичные свойства различных типов буровых растворов

№	Название раствора	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	СНС, дПа		$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	рН	К	n
					1 мин	10 мин					
1	Безглинистый полимер-солевой	1,18	34	3,0	4,0	8,0	16	11	8,2	4,11	0,57
2	Облегченный	0,96	98	1,5	45,0	64,0	47	41	8,0	10,23	0,35
3	Эмульсионный	1,22	53	2,5	12,2	16,4	28	24	8,5	8,56	0,48

Важно отметить, что применение природных полисахаридных реагентных композиций К-2 и К-3 обеспечивает на необходимом уровне фильтрационные, реологические и псевдопластичные свойства буровых растворов при вскрытии продуктивных отложений Фаменского, Турнейского, Башкирского горизонтов на месторождениях Башкортостана и Оренбургской области, что предопределяет возможность предотвращения глубокого проникновения фильтрата данных растворов в призабойную зону продуктивного пласта и влечет повышение дебита скважин [238, 292, 293]. В то же время повышенные значения указанных свойств позволяют улучшить очистку ствола скважины от выбуренной породы и таким

образом удерживать его в устойчивом состоянии при горизонтальном расположении траектории скважины.

Ранее, проведенными в работе экспериментальными исследованиями и производственной практикой доказано, что необходимые в условиях прохождения горизонтальных стволов псевдопластичные свойства буровым растворам придают природные полимеры ксантанового типа, а именно дорогостоящая ксантановая камедь [285, 287, 290].

Разработанная нами реагентная система ЛГКР-1 по своим основным параметрам, в том числе, псевдопластичным, не уступает реагентам на основе ксантановой камеди, но на 35–40 % дешевле. Таким образом, разработанная реагентная система совершенствует биополимерную композицию К-2, где совместно с крахмалом вместо реагента ксантанового типа выступает реагентная система на основе гуаровой камеди [286, 291].

Важно отметить, что разработанная реагентная система ЛГКР-1, полученная на основе сложного эфира нейтрального лигносульфоната и гуаровой камеди в виде опытной партии (ТУ 245563-003-48145251-2022) была применена в составе полимер-коллоидного раствора на скв.№9051 ОНГКМ с 1619 м до проектной глубины 2500 м.

В процессе строительства скважины после разбуривания и опрессовки цементного кольца и обсадной колонны диаметром 177,8 мм было произведено замещение скважины на полимер-коллоидный буровой раствор, разработанный для этой скважины (с горизонтальным окончанием), полимерной основой которого явилась биополимерная реагентная система ЛГКР-1.

Важно понимать, что основное назначение реагента ЛГКР-1 в составе бурового раствора – это поддержание оптимальных фильтрационных, реологических и псевдопластичных свойств с целью предупреждения осложнений, эффективной очистки горизонтального ствола скважины и качественного вскрытия продуктивного пласта. На скв.№9051 обработка бурового раствора реагентом ЛГКР-1 (концентрацией 1,5–2 кг/м<sup>3</sup>) проводилась в блоке

приготовления бурового раствора (БПР) вводом через гидросмесительную воронку в циркулирующий буровой раствор.

В процессе бурения интервала 1619–2500 м проблем с обработкой и поддержанием параметров полимер-коллоидного бурового раствора в процессе бурения не отмечалось, так же как и отклонений параметров бурового раствора при строительстве интервала не отмечено. Фактический расход химических реагентов и материалов позволил вести контроль параметров бурового раствора в рамках утвержденной программы промывки.

Псевдопластичные свойства полимер-коллоидного бурового раствора, содержащего биополимерную реагентную систему ЛГКР-1 предотвращали образование шламовых «подушек» и возможные прихваты бурильного инструмента. Применение в составе полимер-коллоидного раствора реагентной системы ЛГКР-1 позволило безаварийно достигнуть проектной глубины и в штатном режиме выполнить запланированный комплекс геофизических исследований.

Следует отметить, что при достижении забоя 2020 м был произведен полный комплекс геофизических исследований (АМК «Горизонт», ПТС, АКЦ, МТС) и осложнений при записи ГИС не отмечалось, а в интервале 2020-2026м был произведен отбор керна, вынос кернового материала составил 100%.

Примечательно, что дальнейшее бурение в интервале 2026–2500м прошло в штатном режиме. Окончательный комплекс ГИС при достижении проектного забоя 2500м был произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечалось.

В Таблице 70 приведены сведения о параметрах полимер-коллоидного бурового раствора в инт. 1609–2500 м.

Таблица 70 – Параметры полимер-коллоидного раствора

Параметры	Единица измерения	Требования программы промывки	При бурении интервала	По окончании бурения
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1,04	1,03–1,05	1,05
Условная вязкость (API)	с/кварта	35–50	37–42	42
Пластическая вязкость	сПз	12–20	12–13	12
ДНС (API)	фунт/100фут <sup>2</sup>	8–13	8–10	9
СНС (API)	фунт/100фут <sup>2</sup>	0–1/0–3	1/2	1/2
Водоотдача (API)	см <sup>3</sup> /30мин	3–5	3,5–3,9	3,6
Показатель консистенции	ед.	8,0–8,3	8,05–8,32	8,28
Коэффициент нелинейности	ед.	0,315–0,340	0,320–0,340	0,326
Корка	мм	≤0,5	0,2–0,3	0,3
pH	ед.	9,0–10,5	9,5–10,5	9,5

Приведенные данные свидетельствуют об оптимальных величинах параметров бурового раствора с применением биополимерной реагентной системы ЛГКР-1, не было отмечено фактов каких-либо осложнений в виде затяжек бурильного инструмента, проработок ствола скважины [272]. Разработанный реагент ЛГКР-1 обеспечил стабильность ствола скважины и сокращение сроков строительства интервала открытого ствола на 10-15% по сравнению с традиционно применяемой системой раствора, в которой применялся реагент на основе ксантановой камеди.

Важно отметить, что по результатам проведенных испытаний реагента ЛГКР-1 можно сделать следующие выводы – биополимерная реагентная система ЛГКР-1, полученная на основе сложного эфира нейтрального лигносульфоната и гуаровой камеди [239, 298]:

-существенно улучшает реологические и фильтрационные свойства бурового раствора, благодаря чему снижается риск осложнений;

- обладает способностью к поддержанию частиц выбуриваемой породы во взвешенном состоянии и выносу шлама, что формирует оптимальные условия для безаварийного процесса в горизонтальном интервале бурения.

Применение в составе полимер-коллоидного раствора биополимерной реагентной системы ЛГКР-1 (с гуаровой камедью) вместо традиционно применяемых реагентов на основе ксантановой камеди приводит к сокращению сроков строительства скважины в интервале вскрытия продуктивных пластов на 10-12% (Таблица 71).

Таблица 71 – Сравнительные параметры биополимерных растворов на основе ЛГКР-1 и ксантановой камеди и сроков бурения

№	Название раствора	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	УВ, с	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	СНС, дПа		$\eta_{пл}$ , мПа·с	$\tau_0$ , дПа	рН	Инте рвал, м	Вре мя, сут
					1 мин	10 мин					
1	Полимер- коллоидный с ЛГКР-1	1,05	42	3,6	1,0	2,0	12	9	9,5	1619 – 2500	12,4
2	Биополимерный с ксантановой камедью	1,04	38	3,8	1,0	1,0	10	8	8,5	1622 – 2500	14,1

Очевидно, что истощение нефтяных месторождений, пониженные пластовые давления делают проблему повышения качества вскрытия продуктивных отложений все более актуальной [299] и одним из путей решения этой задачи является разработка специализированных растворов низкой плотности, обеспечивающих минимальное загрязнение продуктивных пластов за счет снижения уровня репрессии и фильтрации. Убедительным примером обеспечения эффективности является разработанный автором биополимерный

облегченный буровой раствор (ОПБР), основа которого составляет биополимерная композиция К-3 [309, 310].

ОПБР представляет собой сложную дисперсную систему из высокомолекулярных полисахаридных (крахмал, ксантановые полимеры и лигносульфонатный реагент – композиция К-3) и низкомолекулярных (ПАВ, органические и минеральные ингибиторы, смазочные и биоцидные добавки) соединений, изолирующие свойства которой определяются структурно-механическим барьером, возникающим при адсорбционном взаимодействии фильтрата с поверхностью поровых каналов. Специфика формирования последнего в виде твердообразных граничных (пристенных) слоев, соизмеримых с размерами пор, обусловлена молекулярно-поверхностными взаимодействиями на внешних и внутренних границах раздела фаз системы «буровой раствор – порода». Использование указанных процессов позволило получить достаточно высокие изолирующие показатели без применения специальных реагентов-комплексообразователей. [239, 309].

Важно отметить, что анализ промышленного опыта применения разработанного облегченного раствора показал, что даже в низкопроницаемых коллекторах он действительно обеспечивает высокое качество вскрытия продуктивного пласта.

Положительные результаты применения биополимерного облегченного бурового раствора (ОПБР) подтверждены при бурении более 60 скважин на Югомашевском, Николо-Березовском, Арланском, Воядинском, Искринском и других месторождениях Башкортостана.

Так, бурение скважины №4942 о Югомашевского месторождения проводилось в интервале продуктивных отложений известняков Башкирского яруса (1150-1204 м). Буровой облегченный буровой раствор на окончание бурения имел следующие параметры:  $\rho = 0,98 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_{пл} = 22 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ,  $\tau_0 = 28 \text{ дПа}$ ,  $\Phi = 3,0 \text{ см}^3$  (при 0,7 МПа),  $\text{pH} = 8,0$ .

Бурение горизонтальной скважины №4804 го Югомашевского месторождения также проводилось в интервале продуктивных отложений

известняков Башкирского яруса (1135-1385 м). Буровой раствор ОПБР на окончание бурения имел следующие параметры:  $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_{пл} = 23 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ,  $\tau_0 = 29 \text{ дПа}$ ,  $\Phi = 3,5 \text{ см}^3$  (при 0,7 МПа),  $\text{pH} = 8,0$ .

Подчеркнем, что облегченный раствор на основе биополимерной композиции К-3 показал себя как буровой раствор, сохраняющий достаточно высокую стабильность в процессе бурения скважины. Как показал опыт бурения скважин в течение всего периода применения облегченного бурового раствора в скважинах не отмечались какие-либо осложнения: отсутствовали затяжки или посадки бурильного инструмента, не наблюдались прихваты, потери раствора вследствие поглощения.

Важно понимать, что ведение процесса бурения с применением разработанного облегченного бурового раствора с биополимерно композицией К-3 не требует использования дополнительного оборудования (компрессорного хозяйства, дегазаторов и т.д.) и обслуживающего персонала. В качестве буровых установок можно применять стандартные буровые станки с обычным бурильным инструментом, а также могут быть использованы специальные станки с гибкой непрерывной трубой (колтюбинг), что было успешно реализовано на скв. №5224 Югомашевского месторождения.

Успешно проведенные опытно-промысловые испытания данного раствора при заканчивании скважин, в том числе горизонтальными и боковыми стволами, на месторождениях Башкортостана свидетельствуют о перспективности его применения при вскрытии продуктивных пластов с аномально низкими пластовыми давлениями [312, 260].

Благодаря высоким изолирующим свойствам облегченного бурового раствора предотвращается загрязнение продуктивных пластов, что отразилось на повышении дебитов скважин по сравнению со скважинами, пробуренными в аналогичных горно-геологических условиях, на тех же кустах, но другими системами буровых растворов (Таблица 72).

Таблица 72 – Сравнительные результаты применения различных систем буровых растворов

Буровой раствор	Номер скважины, площадь	Интервал бурения, м	Пластовое давление, атм. (глубина по верт.)	Тип кол-лектора	Параметры раствора		Дебит, м <sup>3</sup> /сут			Скин-фактор	Удельный дебит, м <sup>3</sup> /сут·м
					ρ, г/см <sup>3</sup>	Ф, мл при 0,7 МПа); см <sup>3</sup> при 0,1 МПа	нач.	через 3 мес.	через 6 мес.		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ОПБР	5245 о Югомаш.	1141-1182	93,0 (1082 м)	башкир.	0,96	4,0 мл	7,9	5,2	9,1	-3,92	0,222
ОПБР	5246 о Югомаш.	1073-1106	93,0 (1082 м)	башкир.	0,94	3,5 мл	5,3	5,5	9,2	-4,06	0,282
Глинистый	4726 Югомаш.	1289-1304	119,8 (1123 м)	башкир.	1,15	8,0 см <sup>3</sup>	1,0	0,7	0,7	0	0,046
ОПБР	5241 о Югомаш.	984,5-995	93,0 (984 м)	башкир.	0,93	4,0 мл	10,7	5,4	6,3	-2,86	0,663
ОПБР	5243 го Югомаш.	1100-1340	92,0 (984 м)	башкир.	0,94	3,5 мл	8,7	6,9	5,5	-2,20	0,022
Полимер-солевой	5258 о Югомаш.	1158-1190	98,0 (976 м)	башкир.	1,16	5,5 см <sup>3</sup>	5,3	6,4	6,5	-1,92	0,186
Полимер-солевой	5237 го Югомаш.	1054-1360	98,0 (972 м)	башкир.	1,14	6,0 см <sup>3</sup>	10,6	10,6	10,5	-2,08	0,034
Полимер-солевой	4396 го Югомаш.	1104-1353	98,0 (972 м)	башкир.	1,17	5,5 см <sup>3</sup>	5,4	5,2	1,1	-0,76	0,004
ОПБР	4942 о Югомаш.	1149-1204	83,0 (987 м)	башкир.	0,96	4,5 мл	5,9	6,3	8,8	-3,42	0,160
Глинистый	4941 Югомаш.	1184-1194	103,2 (968 м)	башкир.	1,28	7,5 см <sup>3</sup>	1,1	0,7	0,2	0	0,020
Глинистый	4927 о Югомаш.	1095-1129	106,8 (970 м)	башкир.	1,27	7,0 см <sup>3</sup>	0	1,5	1,8	0	0,052
ОПБР	4874 о Югомаш.	1062-1100	85,0 (974 м)	башкир.	0,96	4,0 мл	7,1	10,3	10,2	-3,64	0,271
ОПБР	4873 го Югомаш.	1129-1380	85,0 (1066 м)	башкир.	0,96	4,5 мл	10,6-	10,7	10,4	-3,26	0,043

## Окончание таблицы 70

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
ОПБР	4804 го Югомаш.	1126-1389	85,0 (984 м)	башкир.	0,95	3,0 мл	3,0	10,6	10,8	-3,21	0,041
Глинистый	4872 о Югомаш.	1209-1218	95,0 (1036 м)	башкир.	1,26	6,5 см <sup>3</sup>	0	0,5	0,5	0	0,055
Полисахар.	4898 го Югомаш.	1097,4-1352	91,0 (996 м)	башкир.	1,03	5,5 см <sup>3</sup>	8,9	4,5	3,5	-1,98	0,013
ОПБР	8114 Арлан	1616-1654	85,0 (1227 м)	турней.	0,93	3,0 мл	4,5	3,1	4,2	-2,69	0,087
Глинистый	2925 Арлан	1455-1545	112,0 (1286 м)	турней.	1,36	8,0 см <sup>3</sup>	9,2	6,3	1,1	0	0,012
Глинистый	2921 Арлан	1446-1540	112,0 (1286 м)	турней.	1,37	7,5 см <sup>3</sup>	2,2	6,7	1,3	0	0,013
ОПБР	27 БК Ардаговская	1557-1565	98,0 (1124 м)	фамен.	0,95	3,0 мл	2,6	1,8	2,1	-2,12	0,263
Полисахар.	259 БК Ардаговская	1421-1430,5	96,0 (1098 м)	фамен.	1,08	5,0 см <sup>3</sup>	1,8	0,9	0,6	-0,67	0,063
ОПБР	1356 о Искринская	1748-1773	156,0 (1658 м)	башкир.	0,96	4,0 мл	13,8	12,9	-13,6	-3,14	0,552
ОПБР	1354 о Искринская	1620-1667	151,0 (1557 м)	башкир.	0,98	3,0 мл	6,0	5,4	6,2	-2,83	0,127
ОПБР	1352 о Искринская	1590-1643	151,0 (1562 м)	башкир.	0,97	3,5 мл	8,7	8,6	8,9	-3,45	0,164
Глинистый	1367 о Искринская	1791-1833	156,0 (1658 м)	башкир.	1,14	7,0 см <sup>3</sup>	3,81	3,05	2,97	0	0,090
Полисахар.	1364 о Искринская	1686-1723	156,0 (1658 м)	башкир.	1,02	4,0 см <sup>3</sup>	3,56	2,0	0,4	-1,23	0,127

Из Таблицы 72 следует, что применение облегченного бурового раствора с биополимерной композицией К-3 предотвращает загрязнение коллектора, что обеспечивает повышение удельного дебита скважин в 1,9-3,5 раза по сравнению с другими системами буровых растворов при бурении соседних скважин в идентичных горно-геологических условиях.

Ведение процесса бурения с применением разработанного на основе биополимерной композиции К-3 облегченного полимерного бурового раствора не требует использования дополнительного оборудования (компрессорного хозяйства, дегазаторов и т.д.) и обслуживающего персонала. В качестве буровых установок можно применять стандартные буровые станки с обычным бурильным инструментом и специальные станки с гибкой непрерывной трубой (колтюбинг). ОПБР показал себя как буровой раствор, сохраняющий достаточно высокую стабильность в процессе бурения скважины. Как показал опыт бурения перечисленных скважин, в течение всего периода применения ОПБР в скважинах отсутствовали затяжки или посадки бурильного инструмента, не наблюдались прихваты, потери раствора вследствие поглощения [309, 310, 312].

Успешное применение облегченного полимерного бурового раствора на основе биополимерной композиции К-3 при заканчивании скважин, в том числе горизонтальными и боковыми стволами, на месторождениях Башкортостана свидетельствует о его перспективности при вскрытии продуктивных пластов с аномально низкими пластовыми давлениями.

Таким образом, на основе проведенных экспериментальных исследований и успешных промысловых испытаний при бурении неустойчивых горных пород, горизонтальных стволов, а также качественного вскрытия продуктивных пластов на месторождениях Башкортостана, Республики Коми, Западной Сибири, Архангельской, Оренбургской и Самарской областей, п-ва Таймыр перспективным в экономическом, экологическом и техническом аспектах является использование разработанных в работе отечественных биополимерных реагентных систем ЛКР-1 и ЛГКР-1, а также биополимерных композиций К-2 и К-3, основу которых составляют продукты возобновляемого сырья.

## Выводы по главе 5

1. Впервые проведено промышленное применение разработанного эмульсионного раствора на основе биополимерной композиции К-2 при прохождении углистых отложений в интервале тех. колонны на пяти скважинах Воядинском месторождения, в результате чего установлено сокращение времени работ в 8,5-10 раз по сравнению с традиционно применяемыми растворами на основе ПАЦ (акты промысловых испытаний прилагаются).

2. Проведено промышленное применение полимер-лигносульфонатного раствора на основе разработанной реагентной системы ЛКР-1 (ТУ 245563-002-48145251-2022) при прохождении интервала 1 технической колонны на АГКМ и установлено снижение рисков образования «сальников», уменьшение объемов утилизации обработанного бурового раствора (ОБР) на 70-85% и, как следствие, возможность повторного использования раствора при прохождении последующих интервалов (акт промысловых испытаний прилагается).

3. Выявлено сокращение сроков строительства скважин при прохождении неустойчивых аргиллитов Бобриковского горизонта на месторождениях Башкортостана при применении эмульсионного раствора на основе разработанной биополимерной композиции К-2 в 1,5-1,8 раза в удельном выражении к мощности пласта по сравнению с другими полимерными композициями.

4. Установлено, что дебиты, полученные при вскрытии продуктивных пластов на Арланском месторождении биополимерным буровым раствором на основе композиции К-2, более чем в 1,5 раза превышают удельные дебиты после применения растворов с другой полимерной основой (КМЦ, ПАЦ), на Югомашевском месторождении – более чем в 2 раза.

5. Установлено, что при применении биополимерной композиции К-2 наблюдается снижение стоимости бурового раствора на 12-18% за счет снижения концентрации биополимеров для достижения проектных технологических параметров систем буровых растворов.

6. Проведено промышленное применение биополимерного раствора на основе разработанной реагентной системы ЛГКР-1 (ТУ 245563-003-48145251-2022) при вскрытии продуктивного пласта на скв.№ОНГКМ и установлено сокращение времени прохождения интервала горизонтального ствола на 10-12% по сравнению с применением биополимерной композиции на основе реагента ксантанового типа.

7. Проведен химический анализ минерализованных вод на различных месторождениях Волго-Уральского региона и предложено в качестве дисперсионной среды использовать минерализованную (пластовую) воду при приготовлении промывочных жидкостей, применяемых для прохождения неустойчивых аргиллито-глинистых пород Волго-Уральского региона, что обеспечит дополнительное ингибирование растворов и может снизить применение солей на 5-7%.

8. Проведено промышленное применение разработанного облегченного раствора на основе биополимерной композиции К-3 при вскрытии продуктивных пластов с низким пластовым давлением на различных месторождениях Башкортостана и установлено повышение удельного дебита скважины в 1,9-3,5 раза по сравнению с применяемыми системами буровых растворов при бурении соседних скважин в идентичных горно-геологических условиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании научно-обоснованного подхода к изучению состава продуктов возобновляемого природного сырья – камедей, крахмала, целлюлозы, лигносульфонатов разработаны:
  - биополимерные реагенты для нефтепромыслов химии (ЛКР-1, ЛГКР-1);
  - выделены пентозансодержащие фракции из состава нейтрального лигносульфоната с получением соединений фуранового ряда (ЛДФР);
  - предложен способ деметилирования лигноуглеводной матрицы инактивных нейтральных лигносульфонатов;
  - выявлен и обоснован синергетический эффект воздействия биополимерных композиционных систем (К-2 и К-3) на технологические свойства промысловых жидкостей.
2. На основании экспериментальных исследований доказано образование биополимерных реагентных систем, снижающих риски осложнений при строительстве нефтегазовых скважин: на 15–18 % для ЛКР-1 и на 10–12 % для ЛГКР-1, что подтверждено результатами промысловых испытаний на месторождениях Оренбургской и Астраханской областей (патенты РФ №2738153, №2242492, №2768208).
3. Впервые научно обоснован способ «облагораживания» матрицы инактивного нейтрального лигносульфоната деметилированием, при котором показатель таннидности увеличивается с 18–23 % до 30–35 %, что позволило рекомендовать маловостребованный инактивный нейтральный лигносульфонат как сырьевую основу получения полезных продуктов нефтехимии (патент РФ №2739026).
4. Впервые проведено фракционирование нейтральных лигносульфонатов с выделением пентозансодержащей фракции и с разработкой технологии получения на ее основе продукта фуранового ряда – реагента ЛДФР, проявляющего выраженные бактерицидные свойства, востребованные при

эксплуатации нефтепромыслового оборудования, а также при строительстве нефтегазовых скважин (патент РФ №2742668).

5. Экспериментально установлено наличие синергетического эффекта для композиций отечественных биополимеров:

- композиций камеди и крахмала (К-2);

- композиции камеди и крахмала, феррохромлигносульфоната (К-3),

что позволило улучшить показатели эффективности работы на 21–26 % при строительстве нефтегазовых скважин на месторождениях Башкортостана, республики Коми и п-ва Таймыр, подтвержденное актами промышленных испытаний (патенты РФ №2742433, №2378890 №2738187).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прогноз развития энергетики мира и России 2019 / под ред. А.А. Макарова, Т.А. Митровой, В.А. Кулагина; ИНЭИ РАН–Московская школа управления СКОЛКОВО.– М., 2019.– 210 с.
2. Эволюция мировых энергетических рынков и ее последствия для России / под ред. А.А. Макарова, Л.М. Григорьева, Митровой.–М.: ИНЭИ РАН–АЦ при Правительстве РФ, 2015.– 115 с.
3. Smil, Vaclav. Energy and Civilization: a History / V.Smil. MIT Press, 2018.– 568 p.
4. Бахарева, А. Страны БРИКС лидируют по инвестициям в «зеленую» энергетику // НГ-Энергия, 2014.– С.2–4.
5. Макаров, А.А. Системные исследования развития энергетики / А.А. Макаров.– М.:Издательский дом МЭИ, 2015.– 279 с.
6. Перспективы развития мировой энергетики с учетом влияния технологического прогресса / под. ред. В.А.Кулагина.– М.: ИНЭИ РАН, 2020.–320с.
7. Мовсумзаде, Э.М. Нефтяная легенда стран каспийского региона/ Э.М. Мовсумзаде; под ред. М.П. Егорова.– М.:Обракадемнаука, 2020.– 164 с.
8. Вернадский, В.И. Избранные труды по истории науки/ В.И. Вернадский; сост. М.С. Бастракова и др.– М.:Наука, 1981.– 359 с.
9. Глушков, И.Н. Краткая история буровых скважин / И.Н. Глушков // Уральский техник.– 1912.– №10.– С.9–10.
10. Прозоровский, Д.Н. Старинное описание солеваренного снаряда / Д.Н. Прозоровский // Известия Императорского археологического общества.– 1868.– Т. 6. Вып. 3.– С.35–38.
11. Тараканова, Е.С. Бурение скважин на Леденгских соляных промыслах в начале XIX века / Е.С.Тараканова // История науки и техники.– 2006.– №3.– С.62–72.

12. Четвертнева, И.А. Становление и развитие способов бурения скважин в России и за рубежом / И.А.Четвертнева, Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова // История и педагогика естествознания.– 2019.– №3.– С.33–39.
13. Тептерева, Г.А. Развитие техники и технологии бурения до середины XX столетия / Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, И.А.Четвертнева // История и педагогика естествознания.– 2019.– №1.– С.41–44.
14. О разведках нефти на Кавказе и о прочем /рапорт Горному департаменту горного инженера Гилева // Горный журнал.– 1866.– №2.– С.282–285.
15. Близнюков, В.Ю. Основные периоды развития техники и технологии бурения и совершенствования конструкций скважин в г. Грозном (с 1893 по 1934 гг.) / В.Ю. Близнюков // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море.– 2004.– №7.– С.18–19.
16. Тараканова, Е.С. Бурение скважин в XIX в. / Е.С. Тараканова // История науки и техники.– 2008.– №4.– С.42–53.
17. Баграмов, Р.А. Буровые машины и комплексы.– М.: Недра, 1988.– 501 с.
18. Болденко, Д.Ф. Винтовые забойные двигатели / Д.Ф. Болденко, Ф.Д. Болденко, А.Н.Гноевых.– М.:Недра, 1999.– 375 с.
19. Мовсум–задэ, Э.М., Мастобаев Б.Н., Мастобаев Ю.Б., Мовсум–задэ М.Э. Морская нефть. Развитие технологий освоения морских арктических месторождений нефти и газа. Переработка продукции скважин / Э.М. Мовсум–задэ, Б.Н. Мастобаев, Ю.Б. Мастобаев, М.Э. Мовсум–задэ.– СПб.: Недра, 2008.– 256 с.
20. Кириллин, Л.Л. Страницы истории науки и техники / Л.Л. Кириллин.– М.:Наука, 1986.– 164 с.
21. Марцинкевич, Б. Арктический кластер Таймыра. / Б.Марцинкевич // Геоэнергетика.– 2020. №3.– С.1–3.
22. Страхов, В.В. Леса мира и России. / В.В.Страхов, А.И.Писаренко, В.А. Борисов // Использование и охрана природных ресурсов России.– 2001.– №9.– С.49–63.

23. Филипчук, А.Н. Сравнительная характеристика лесов по данным глобальной оценки лесных ресурсов / А.Н. Филипчук, Б.Н. Моисеев, М.А. Медведева и др. // Лесохоз.– 2017.– №3.– С.75–91.
24. Данилец, А.В. Лес и лесопользование: устойчивое развитие и сохранение природного потенциала // Геополитический мониторинг России.– 2017.– Вып. 31.– С.34–78.
25. Козлов И.А. Экологически обоснованная комплексная каталитическая переработка растительной биомассы в ценные органические соединения: автореф. дис ... докт. Хим. наук: 03.02.08 / Козлов Игорь Александрович. Нижний Новгород, 2017.– 246 с.
26. Бондалетова, Л.И. Процессы переработки сырья и рациональное использование природных ресурсов /Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов.– Томск:Изд-во ТПУ, 2006.– 160 с.
27. Сеннов, С.Н. Лесоведение и лесоводство / С.Н. Сеннов– М.: Издательский центр «Академия», 2005.– 256 с.
28. Татаркин, А.И. Методологические вопросы оценки леса как экосистемы / А.И. Татаркин, В.Г. Логинов // Управленец.– 2014.– №6.– С.4–9.
29. Петров, А.П. Стратегическое лесное планирование: федеральные и региональные приоритеты / А.П. Петров, А.Г. Третьяков, М.А. Лобовиков // Лесное хозяйство.– 2014.– №2.– С.13.
30. Филипчук, А.Н. Сравнительная характеристика лесов по данным глобальной оценки лесных ресурсов /А.Н. Филипчук, Б.Н. Моисеев, М.А. Медведева и др. // Лесохоз.– 2017.– №3.– С.75–91.
31. Моисеев, Н.А. Лесопользование и лесной сектор экономики России: условия и пути выхода из кризиса / Н.А. Моисеев // Лесное хозяйство.– 2014.– №2.– С.10–12.
32. Сочава, В.Б. Растительные сообщества и динамика природных систем / В.Б. Сочава // Докл. Института географии Сибири и Дальнего Востока.– 1968.– Вып. 20.– С.12–22.

33. Сукачев, В.Н. Растительные сообщества (Введение в фитосоциологию) / В.Н. Сукачев.– М.: Книга, 1928.– 232 с.
34. Петров, А.П. Стратегическое лесное планирование: федеральные и региональные приоритеты / А.П. Петров, А.Г. Третьяков, М.А. Лобовиков // Лесное хозяйство.– 2014.– №2.– С.13.
35. Жердева, А.В. Повышение эффективности лесопромышленного комплекса сибирского региона /А.В. Жердева//. М.:Российское предпринимательство.– 2010.–Вып. 8–2.– С.93–97.
36. Bar, Y.M. The biomass distribution on Earth./ Y.M., Bar, R. Phillips, R.. Milo // PNAS.– 2018.– V 115 (25).– P.6506–6511.
37. Kalita, D. Hydrocarbon plant — New source of energy for future / D. Kalita // Renewable and Sustainable Energy Reviews.– 2008.– №12.– P.455–471.
38. Колесников, Б.П. Генетический этап в лесной типологии и его задачи / Б.П. Колесников // Лесоведение.– 1974.– №2.– С.3–20.
39. Grenke, J.S.J. Relationships between understory vegetation and hybrid poplar growth and size in an operational plantation / J.S.J. Grenke, S.E. Macdonald, V.R. Thomas, C.A. Moore, E.W. Bork // The Forestry Chronicle.– 2016.– V 92.– №04.– P. 469–476.
40. Бурдин, Н.А. О проблеме нелегальных рубок леса. / Бурдин Н.А. // Лесной вестник.– 2007.– №3.– С.27–31.
41. Cooke, J.E.K. Trees of the people: the growing science of poplars in Canada and worldwide / J.E.K. Cooke, S.B. Rood // Canadian J. of Botany.– 2007.–V 85.– P. 1103–1110.
42. Kellison, R. Forest biotechnology: more than wood production / R..Kellison // Forests and genetically modified trees. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.– 2010.– I1699E/1/08.10.– P. 217–226.
43. Васильева, М.А. Дистанционный мониторинг в расследовании незаконных рубок лесных насаждений. / М.А. Васильева // Территория новыхвозможностей: Вестник Владивостокского государственного университета экономики и сервиса.– 2014.– №3.– С.142–146.

44. Тептерева, Г.А. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения / Г.А. Тептерева, С.И. Пахомов, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов, М.П. Егоров, Э.М. Мовсумзаде и др.// Известия ВУЗов. Иваново.– 2021.– №64.– Вып. 9.– С.4–121.
45. Fladung, M. Genetically modified trees and associated environmental concerns / M. Fladung, H.–L. Pasonen, C. Walter // Forests and genetically modified trees.– Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.– 2010.– I1699E/1/08.10.– P. 177–201.
46. Jansson, S. Genetics and Genomics of Populus / S.Jansson, R..Bhalerao, A.. Groover // Part of the Plant Genetics and Genomics: Crops and Models, book series. V 8: Series Editor Richard A. Jorgensen. Springer: New York, Dordrecht, Heidelberg, London.– 2010.– 388 p.
47. Сукачев, В.Н. Программа и методика биогеоценологических исследований / В.Н. Сукачев; под ред. В.Н. Сукачева, Н.В. Дылиса, М.: Наука, 1966.– 334 с.
48. Колесникова, А.В. Основные проблемы и вызовы в развитии отечественного лесного комплекса / А.В. Колесникова // Всероссийский экономический журнал.– 2013.– Т. 43.– №11.– С.5–25.
49. Машкина, Л.В. Лесопромышленный комплекс России в контексте мирового сектора / Л.В. Машкина, Т.И. Бабенко, Ю.Ш. Блам, О.В. Ермолаев // Эко.– 2013.– №11.– С.26–56.
50. Sixto, H. Populus genus for the biomass production for energy use: a review/ H. Sixto, M.J. Hernandez, M.Barrio, J.Carrasco, I. Cañellas // Forest Systems.– 2007.–V 16/–№3.– P. 277–294.
51. Работнов, Т.А. Фитоценология / Т.А. Работнов.– М.: МГУ, 1992.– 352 с.
52. Раменский, Л.Г. Введение в комплексное почвенно–геоботаническое исследование земель / Л.Г. Раменский.– М.: Сельхозгиз, 1938.– 620 с.
53. Глушко, С.Г. Реализация стратегии лесообразователей в ходе восстановительных сукцессий / С.Г. Глушко, И.Р. Галиуллин, Н.Б.

- Прохоренко // Лесной вестник. Forestry Bulletin.– 2021.– Т. 25.– №1.– С.5–12.
54. Чан, Тхи. Оценка эффективности деятельности лесопромышленного комплекса на землях лесного фонда в рамках интеграции предприятий лесозаготовки и деревообработки / Тхи Чан, Иен Хай, А.А.Мурашева, В.М. Столяров // Инновации и инвестиции.– 2020.– №2.– С.243–247.
55. Петров, В.Н. Управление лесами в США. / В.Н. Петров, А. Смирнова // ЛесПромИнформ.– 2016.– №2(116).– С.162–165.
56. Третьяков, А.Г. Формирование рыночных цен на древесину на корню провинций Канады. /А.Г.Третьяков //Вестник Московского государственного университета леса. Лесной вестник.– 2014.– Т.18.– №3.– С.32–42.
57. Концепция интенсивного использования и воспроизводства лесов.–СПб.: СПбНИИЛХ, 2015.– 16 с.
58. Мазуркин, П.М. Качество управления динамикой площади леса в Финляндии / П.М. Мазуркин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.– 2010.– №8.– С.15–28.
59. Мельман, И.В. Факторы конкурентоспособности лесопромышленного кластера Финляндии / И.В. Мельман // Экономика: вчера, сегодня, завтра.– 2017.– Т.7.– №4А.– С.221–229.
60. Петров, В.Н. Государственное и муниципальное управление лесами Китая / В.Н.Петров, А. Безпалько, Л.Чень // ЛесПромИнформ.– 2016.– №1(115).– С.140–145.
61. Нгуен Т.Н. Лесной сектор экономики Вьетнама: пути модернизации и совершенствование государственной политики / Т.Н. Нгуен // Проблемы современной экономики.– 2018.– №1.– С.25–29.
62. Петров, В.Н. Сравнительный анализ экономических показателей лесного хозяйства России и Финляндии / В.Н.Петров, Т.Е. Каткова, С.Карвинен // Экономический журнал Высшей школы экономики.– 2018.– Т 22. №2.– С.294–319.

63. Курбанов, Э.А. Лесоустройство: международные аспекты устойчивого управления лесами / Э.А. Курбанов, И.А. Яковлев.– Йошкар–Ола: МарГТУ, 2001.– 180 с.
64. Соколенко, Т.Г. Исследование взаимосвязи между структурой собственности на лесной фонд и качеством развития лесной промышленности (опыт стран с развитым промышленным комплексом) / Т.Г. Соколенко // Экономика и управление.– 2010.– №12(73).– С.250–253.
65. Барлыбаев, А.А. Межстрановый анализ институтов лесопользования. Вестник УГАЭС / А.А. Барлыбаев, З.М. Салихова, А.В. Проданчук, А.Г. Ишмухаметов // Наука, образование, экономика. Серия: Экономика.– 2014.– №2(8).– С.54–60.
66. Официальный сайт ФАО (Продовольственная и сельскохозяйственная организация объединенных наций). [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://www.fao.org>.
67. Волков, С.Н. Зарубежный опыт законодательного обеспечения землеустройства / С.Н. Волков, С.А. Липскм.– М.:ФГБОУ ВПО Государственный университет по землеустройству, 2019.– 272 с.
68. Алтухов, А.И. Управление земельными и другими природными ресурсами / А.И. Алтухов, А.А. Мурашева, В.М. Столяров, Ю.А. Цыпкин и др.– М.:ООО «Научный консультант», 2020.– 716 с.
69. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года: распоряжение Правительства Российской Федерации от 20.09.02018 №1959-р// ИПС «Гарант».
70. О реализации древесины, которая получена при использовании лесов, расположенных на землях лесного фонда. Постановление Правительства РФ от 23.07.2009 №604// ИПС «Гарант».
71. Вопросы эффективности управления земельными ресурсами: состояние и использование земель лесного фонда Российской Федерации / Е.В. Глазкова, А.А. Елисеева, А.А. Симонова // Современная экономика: актуальные вопросы, достижения, иновации: материалы XII

- Международной научно–практической конференции (Москва, 2017г.).– Москва, 2017.– С.214–217.
72. Петров, А.П. Государственное управление лесами / А.П. Петров, Пушкино: ВИПКЛХ. 2009.– 91 с.
73. Третьяков, А.Г. Оценка экономической доступности лесных ресурсов для условий Архангельской области / А.Г.Третьяков // Экономика и управление.– 2015.– №2.– С.47–51.
74. Глушко, С.Г. Восстановление дубрав Среднего Поволжья / С.Г. Глушко, И.Г. Манюкова, Н.Б. Прохоренко // Вестник Омского ГАУ.– 2017.– №3(27).– С.56–61.
75. Прохоренко, Н.Б. Структурные и экологические особенности широколиственных лесов подтаежной подзоны на Северо-Западе Татарстана / Н.Б. Прохоренко, С.Г. Глушко, С.Г. Курбанова // Сибирский лесной журнал.– 2019.– №6.– С.126–137.
76. Курнаев, С.Ф. Лесорастительное районирование подзоны южной тайги и хвойно-широколиственных лесов европейской части СССР / Курнаев, С.Ф.– М.: МЛТИ, 1958.– 22 с.
77. Яковлев, А.С. Дубравы Среднего Поволжья / А.С. Яковлев, И.А. Яковлев.– Йошкар–Ола: Марийский ГТУ, 1999.– 351 с.
78. Колесникова, А.В. Лесопользование на территории Сибири и Дальнего Востока: состояние и динамика /А.В. Колесникова // Вестник Забайкальского государственного университета.– 2015.– Вып. 6(121).– С.127–142.
79. Колесникова А.В. Незаконная заготовка древесины как проблема развития лесопромышленного комплекса приграничного региона на примере Забайкальского края / А.В. Колесникова // Проблемы современной экономики.– 2010.– №2 (34).– С.392–396.
80. Комарова, Т.А. К вопросу о закономерностях вторичных сукцессий в лесах Южного Сихотэ–Алиня / Т.А. Комарова // Динамические процессы

- в лесах Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР.– 1984.– С.21–36.
81. Комарова, Т.А. Послепожарные сукцессии в лесах Сихотэ-Алиня с участием *Pinus koraiensis* Siebold et Zucc / Т.А.Комарова, Н.Б. Прохоренко, С.Г. Глушко, Н.В.Терехина. Методологические положения и методические подходы в их изучении.– СПб.: Свое издательство, 2017.– 402 с.
82. Добрынин, А.П. Дубовые леса Российского Дальнего Востока (биология, география, происхождения) / А.П. Добрынин.– сб. тр. Ботан. садов ДВО РАН. Т. 3.– Владивосток: Дальнаука, 2000.– 260 с.
83. Теринов, Н.Н. Восстановление еловых лесов: теория, отечественный опыт и методы решения / Н.Н. Теринов, Е.М. Андреева, С.В.Залесов, Н.А. Луганский, А.Г. Магасумова // ИВУЗ Лесной журнал.– 2020.– №3.– С.9–23.
84. Кулькова, А.В. Многопараметрический анализ в оценке видоспецифичности представителей рода ель (*Picea*) / А.В. Кулькова, Н.Н. Бессчетнова, В.П. Бессчетнов // ИВУЗ. Лесной журнал.– 2018.– №6.– С.23–38.
85. Рекомендации по восстановлению искусственным и комбинированным способами хвойных и твердолиственных молодняков на землях лесного фонда (с базовыми технологическими картами на выполнение работ). Пушкино: ВНИИЛМ, 2015.– 80 с.
86. Луганский, Н.А. Лесоводство / Н.А. Луганский, С.В. Залесов, В.А. Азаренок.– Екатеринбург: УГЛТА, 2001.– 320 с.
87. Третьяков, А.Г. Оценка экономической доступности лесных ресурсов и переработка низкокачественной древесины / А.Г.Третьяков // Вестник Омского университета. Серия Экономика.– 2015.– №1.– С.142–149.
88. Филипчук, А.Н. Сравнительная характеристика лесов по данным глобальной оценки лесных ресурсов / А.Н. Филипчук, Б.Н. Моисеев,

- М.А. Медведев, П.С. Кинигопуло, А.Н. Югов // Лесохоз. Информ.: электрон. Сетевой журн.–2017.– №3.– С.75–91.
89. Лепехин, А.А. Рост и жизнеспособность дуба черешчатого в изреженных рубками ухода насаждениях / А.А. Лепехин, А.С. Чеканышкин // ИВУЗ. Лесной журнал.– 2018.– №6.– С.70–77.
90. Milla–Moreno, E.A. Leaf mass per area predicts palisade structural properties linked to mesophyll conductance in balsam poplar (*Populus balsamifera* L.) / E.A. Milla–Moreno, A.D. McKown, R.D. Guy, R.Y. Soolanayakanahally // Botany.– 2016.–V 94.– №3.–P. 225–239.
91. Машкина, О.С. Полевые испытания размноженных *in vitro* клонов осины (*Populus tremula* L.): рост, продуктивность, качество древесины, генетическая стабильность / О.С. Машкина, Е.А. Шабанова, И.Н. Вариводина, Т.А. Гродецкая // ИВУЗ. Лесной журнал.– 2019.– №6.– С.25–38.
92. Бессчетнов, П.В. Морфометрические характеристики листьев тополей в условиях городских посадок Нижнего Новгорода / П.В. Бессчетнов // Вестник Нижегородской государственной сельскохозяйственной академии.– 2018.– №4 (20).– С.17–27.
93. Yao, W. Transgenic poplar overexpressing the endogenous transcription factor ERF76 gene improves salinity tolerance / W.Yao, S.Wang, B.Zhou, T.Jiang // Tree Physiology.– 2016.– V 36.– №7.– P. 896–908.
94. Kshatriya, K. Histology of resin vesicles and oleoresin terpene composition of conifer seeds / K. Kshatriya, J. Whitehill, L.Madilao, H.Henderson, A.Kermode, D.Kolotelo, J. Bohlmann // Canadian J. of Forest Research.– 2018.– V.48.–№9.– P.1073–1084.
95. Назаренко, Е.Б. Проблемы и перспективы интенсификации лесопользования и ведения лесного хозяйства / Е.Б. Назаренко, О.В. Гамсахурдия, Н.П. Еременко // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. Серия: Экономика и право.– 2017.– №2.– С.31–37.

96. Чомаев, Ф.Т. Зарубежный опыт формирования экспорториентированных лесопромышленных комплексов / Ф.Т. Чомаев // Вестник университета (университет управления).– 2017.– №11.– С.72–28.
97. Основы государственной политики в области использования, охраны, защиты и воспроизводства лесов в Российской Федерации на период до 2030 года: распоряжение Правительства Российской Федерации– №1724–р от 26.09.2013// ИПС «Гарант».
98. Волков, С.Н. Лесные пожары– глобальная мировая проблема / С.Н. Волков, В.А. Борисов, Е.А. Фокина // International Journal of Advanced Sduies in Medicine and Biomedical Sciences.– 2018.– N1.– С.69–76.
99. Шварц, Е. Некоторые причины кризиса лесного сектора и пути выхода из него / Е. Шварц, Н. Шматков, К.Кобяков, А.Ярошенко, А.Родионов // ЛесПромИнформ.– 2019.– №2, 3.– С.14–17.
- 100.Вохмянин, И.А. Совершенствование условий управления лесным комплексом / И.А. Вохмянин // Вопросы территориального развития.– 2017.– №2(37).– С.4–17.
- 101.Миронов, А.В. Управление лесохозяйственной деятельностью: монография / А.В. Миронов.– Вологда: ИСЭРТ РАН, 2015.– 172 с.
- 102.Морковина, С.С. К вопросу о выборе эффективных организационно–правовых форм лесохозяйственной деятельности на землях лесного фонда / С.С. Морковина, Е.А. Панявина, С. Энрик // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика.– 2016.– Т.4 №6(26).– С.155–163.
- 103.Нгуен, Ван Лок Оценка динамики рынка деятельности деревообрабатывающей промышленности / Ван Лок Нгуен // Вестник КрасГАУ.– 2014.– №8.– С.21–27.
- 104.Петров, А.П. Экономические отношения в лесном хозяйстве: из прошлого в будущее / А.П. Петров // Материалы к докладу на научных дебатах «Экономика лесных отношений».– Москва. 25 февраля 2016.– С.13–16.

105. Шанин, И.И. Подход к оценке объемов инновационной продукции лесопромышленных предприятий / И.И. Шанин, А.А. Штондин, С.С. Кирилова // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика.– 2018.– Т.6 №5(41).– С.374–380.
106. Исследования в области древесины и древесных материалов. Труды Института леса и древесины (АН СССР Сибирское отделение).– Красноярск: Красноярское книжное изд-во. 1967.– 168 с.
107. Кислицина, С.Н. Изучение свойств древесины.– Пенза: ПГУАС, 2014.– 132 с.
108. Осипов, Ю.Р. Древесиноведение/ Ю.Р. Осипов.– Вологда: ВоГТУ, 2009.– 99 с.
109. Уголев, Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение / Б.Н. Уголев.– М.:Издательский центр «Академия», 2006.– 272 с.
110. Бурмистрова, О.Н. Макроскопическое и микроскопическое строение древесины.– Ухта: УГТУ, 2013.– 44 с.
111. Коломинова, М.В. Физические свойства древесины.– Ухта: УГТУ, 2010.– 52 с.
112. Солдатенков, В.И. Физические и механические свойства древесины / В.И. Солдатенков, О.Н. Бурмистрова.– Ухта: УИИ, 1997.– 17 с.
113. Строение, свойства и качество древесины 2018. Материалы симпозиума имени Б.Н. Уголева, посвященного 50–летию Регионального Координационного совета по современным проблемам древесиноведения (Красноярск, 10–16 сентября 2018г.).– Новосибирск:Изд-во СО РАН. 2018.– 237 с.
114. Усольцев, В. А. Квалиметрия фитомассы лесных деревьев: плотность и содержание сухого вещества: монография / В. А. Усольцев, И. С. Цепордей.– Екатеринбург: УГЛТУ, 2020.– 178 с.
115. Леонтьев, Л.Л. Древесиноведение и лесное товароведение / Л.Л. Леонтьев.– СПб.: Издательство «Лань», 2017.– 416 с.

116. Уголев, Б.Н. Древесиноведение и лесное товароведение / Б.Н. Уголев.– М.: МГУЛ, 2007.– 351 с.
117. Прешкин, Г.А. Нормативы оценки лесных благ: проблемы, решения/ Г.Е. Прешкин.– Екатеринбург: УГЛТУ, 2011.– 319 с.
118. Уласовец, В.Г. Организация и технология лесопильного производства/В.Г. Уласовец.– Екатеринбург: УГЛТУ, 2001.– 294 с.
119. Азаренок, В.А. Основы технологии лесопиления на предприятиях лесного комплекса / В.А. Азаренок, Г.Н. Левинская, Б.Е. Меньшиков.– Екатеринбург: УГЛТУ, 2002.– 279 с.
120. Потыкалова, М.В. Лесное товароведение с основами древесиноведения/ М.В. Потыкалова.– Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2009.– 129 с.
121. ГОСТ 2292–88 Лесоматериалы круглые. Маркировка, сортировка, транспортирование, методы измерения и приемка.– М.: Стандартинформ, 2005.– 78 с.
122. ГОСТ 9462–88. Лесоматериалы круглые лиственных пород. Технические условия.– М.: Издательство стандартов, 2010.– 10 с.
123. ГОСТ Р 52117–2003 Лесоматериалы круглые. Методы измерений– Издат–во стандартов, 2003.– 51 с.
124. ГОСТ 9463–88. Лесоматериалы круглые хвойных пород. Технические условия.– М.: Издательство стандартов, 2004.– 10 с.
125. Подкорытов, В.И. Проект правил сортиментации и оценки качества древесины в круглом виде/ В.И. Подкорытов.– Киев, 2013.– 44 с.
126. Никишов, В.Д. Комплексное использование древесины / В.Д. Никишов.– М.: Лесная промышленность, 1985.–264 с.
127. Сажин, В.С. Комплексное использование древесины / В.С.Сажин, А.А. Титунин, А.Н.. Новиков. КГТУ, 1997.–82 с.
128. Hellstrom, L.M. Method for Experimental Inverstigation of Wood Chipping Process / L.M. Hellstrom, P.A. Gradin, T.A. Carlberg // Nordic Pulp and Paper Research Journal.– 2008.– V 23. №3.– P.339– 342.

129. Nati, C. Wood chips size distribution in relation to blade wear and screen use / C. Nati, R. Spinelli, P. Fabbri // *Biomass and Bioenergy*– 2010.– V 34.– №5.– P.23–25.
130. Леонтьев, Л.Л. Пилопродукция: оценка качества и количества / Л.Л. Леонтьев.– СПб.: издательство «Лань», 2010.– 336 с.
131. Герасимов, Ю.Ю. Рациональное использование древесины и лесосечных отходов в биоэнергетике: оценка потенциалов и технологических подходов / Ю.Ю. Герасимов, С.В. Сюнев, А. П. Соколов и др. // *Научный журнал КубГАУ*.– 2012.– №81 (07).– С.29–32.
132. Hellstrom, L.M. An Analytical and Numerical Study of some Aspect of the Wood Chipping Process / L.M. Hellstrom, J. Isaksson, P.A. Gradin, K. Eriksson // *Nordic Pulp and Paper Research Journal*.– 2009.– V 24. №2.– P.225–230.
133. Чубинский, А.Н. Основы комплексной переработки древесного сырья / А.Н. Чубинский, Г.С. Варанкина.– СПб.: СПб ГЛТУ, 2016.– 34 с.
134. Рекомендации по сортированию и учету древесины. (в соответствии федеральным законом от 28.12.2013 №415–ФЗ по учету древесины и сделок с ней).– М.: ООО «ЛЕСЭКСПЕРТ», 2015.– №14.– 67 с.
135. Пауль, Э.Э. Древесиноведение / Э.Э. Пауль, В.Б. Звягинцев.– Минск: УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014.– 21 с.
136. Кузнецов, Б.Н. В.Е. Новые методы получения химических продуктов биомассы деревьев сибирских пород / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Е. Тарабанько // *Российский химический журнал*.– 2004.– Т. XLVIII.– №3.– С.4–20.
137. Оболенская, А.В. Химия древесины / А.В. Оболенская, А.А. Леонович.– Л.:ЛТА, 1989.– 89 с.
138. Носкова, О.А. Химия древесины и синтетических полимеров / О.А. Носкова, М.С. Федосеев.– Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2007.– 53 с.

139. Давыдова, Г.В. Технологическая эволюция производств продукции из древесных отходов, их эффективность / Г.В. Давыдова, С.В. Костылева // *Baikal Research Journal*. – 2017. – №8(4). – С.22–25.
140. Шипунов Б.П., Коптев В.Е., Маркин В.И. Особенности реологии растворов агар-агара / Б.П. Шипунов, В.Е. Коптев, В.И. Маркин // *Химия растительного сырья*. – 2018. – №1. – С.53–60.
141. Bar-On, Y.M. The biomass distribution on Earth / Y.M. Bar-On, R. Phillips, R. Milo // *PNAS*. – 2018. – V. 115 (25). – P.6506–6511.
142. Никитин, Н.И. Химия древесины и целлюлозы / Н.И. Никитин – М.: Академия наук СССР, 1962. – 714 с.
143. Михайлов, А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления / А.Н. Михайлов. – М.: ГИЗ Легпром, 1953. – 795 с.
144. Бадюгина, А.И. Состав экстрактов луба коры березы / А.И. Бадюгина, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова и др. // *Химия растительного сырья*. – 2016. – №1. – С.29–345.
145. Туверс, Г.Х. Природа лигнина / Г.Х. Туверс. – М.: Мир, 1978. – 172 с.
146. Jongerius, A.L. Conversion of Lignin for the Production of Aromatics / A.L. Jongerius. – Utrecht: Gildeprint Drukkerijen, 2013. – 244 p.
147. Бессчетнова, Н.Н. Содержание запасных питательных веществ в клетках тканей годичных побегов представителей рода ель (*Picea L.*) в условиях Нижегородской области / Н.Н. Бессчетнова, А.В. Кулькова // *ИВУЗ. Лесной журнал*. – 2019. – №6. – С.52–61.
148. Гальбрайх, Л.С. Целлюлоза и ее производные / Л.С. Гальбрайх // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – №11. – С.47–53.
149. Четвертнева, И.А. Продукты переработки древесины как альтернатива углеводородам нефти / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Р.А. Исмаков // *НефтеГазоХимия*. – 2019. – №3–4. – С.35–40.
150. Дудкин, Н.С. Гемицеллюлозы / Н.С. Дудкин, В.С. Громов, Н.А. Ведерников и др. – Р.: Зинатне, 1991. – 488 с.

151. Давыдова, Г.В. Технологическая эволюция производств продукции из древесных отходов, их эффективность / Давыдова Г.В., Костылева С.В. // *Baikal Research Journal*.– 2017.– №8(4).– С.22–25.
152. Кузнецов, Б.Н. Новые методы получения химических продуктов биомассы деревьев сибирских пород / Б.Н. Кузнецов, С.А. Кузнецова, В.Е. Тарабанько // *Российский химический журнал*.– 2004.– Т. XLVIII.– №3.– С.4–20.
153. Shen, R. Techno-economic analysis of jet-fuel production from biorefinery waste lignin / R. Shen, L. Tao, B. Yang. // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*.– 2019.– V. 13. №3.– P.486–501.
154. Freudenberg, K. *Adv. In Chem. Ser.* / K. Freudenberg.– 1966.– С.148, 595.
155. Дейнеко, И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И.П. Дейнеко // *Химия растительного сырья*.– 2012.– №1.– С.5–20.
156. Бурджан, В. Биосинтез лигнина / В. Бурджан, Дж. Ральф, М. Баучер // *Анну. Преподобный завод биол.*– 2003.– №54.– С. 519–546.
157. Неверова, Н.А. Распределение экстрактивных веществ в древесине лиственницы сибирской / Н.А. Неверова, А.А. Левчук, Л.А. Остроухова и др. // *Химия растительного сырья*.– 2012.– №4.– С.91–100.
158. Базарнова, Н.Г. Выделение и анализ экстрактивных веществ лапчатки белой, выращенной в разных условиях / Н.Г. Базарнова, Л.И. Тихомирова, Н.С. Фролова, И.В. Микушина // *Химия растительного сырья*.– 2016.– №1.– С.43–51.
159. Варданян, Л.Р. Влияние растворителей на степень экстракции антиоксидантов из растительного сырья / Л.Р. Варданян, Л.В. Атабекян, С.А. Айрапетян, Р.Л. Варданян // *Химия растительного сырья*.– 2018.– №1.– С.83–88.
160. Неверова, Н.А. Исследование камеди лиственницы Гмелина / Н.А. Неверова, Е.Н. Медведева, А.А. Левчук, В.А. Бабкин // *Химия растительного сырья*.– 2017.– №2.– С.137–141.

161. Бутылкина, А.И. Изучение состава экстрактивных веществ, выделенных из коры сосны различными методами / А.И. Бутылкина, В.А. Левдонский, Б.Н. Кузнецов // Химия растительного сырья.– 2011.– №2.– С.77–82.
162. Wertz, J.–L. Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries / J.–L. Wertz, M. Deleu, S. Corpee, A.. Richel Taylor & Francis Group, 2018.– 123 p.
163. Михайлов, А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления / А.Н. Михайлов. М.:ГИЗ Легпром, 1953.– 795 с.
164. Блажей, А. Фенольные соединения растительного происхождения. Пер. со словацкого А.П. Сергеева / А.Блажей, Л. Шутый.– М.:Мир. 1977.– 239 с.
165. Журавская-Скалова, Д.В. Активные методы интенсификации экстрагирования биологического сырья / Д.В. Журавская-Скалова, О.И. Квасенков // Хранение и переработка сельхозсырья.– 2009.– №2.– С.23–24.
166. Макарова, И.А. Сравнительное исследование мяты лесной, Melissa лекарственной и Melissa турецкой на суммарное содержание дубильных веществ / И.А. Макарова, А.К. Уфимова, Т.А. Ткачева // Современные научные исследования и инновации.– 2017.– №3.– С. 76–79.
167. Боровикова, И.А. Спектрофотометрическое количественное определение дубильных веществ в коре дуба, соплодиях ольхи и в водных извлечениях из данного сырья / И.А. Боровикова, И.Г.Селезнев, Д.М. Попов // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии.– 2010.– №11.– С.19–23.
168. Бессчетнов, П.В. Специфика содержания крахмала в тканях побегов разных видов тополей / П.В. Бессчетнов, Н.Н. Бессчетнова // Вестник Нижегородской государственной сельскохозяйственной академии.– 2020.– №2 (26).– С.23–34.
169. Бессчетнова, Н.Н. Содержание крахмала в тканях побегов разных видов ели (*Picea A. Dietr.*) в условиях интродукции / Н.Н. Бессчетнова, В.П. Бессчетнов, А.В. Кулькова, И.В. Мишукова // ИВУЗ. Лесной журнал.– 2017.– №4.– С.57–68.

170. Босиева, О.И. Сезонная динамика содержания крахмала в древесных растениях / О.И. Босиева, Р.Р. Нарतिकоева // Изв. Горского государственного аграрного университета (Владикавказ).– 2014.– Т. 51.– №4.– С.407–410.
171. Бессчетнова, Н.Н. Сравнительная оценка плюсовых деревьев сосны обыкновенной по содержанию крахмала в побегах/ Н.Н. Бессчетнова // Вестник Марийского государственного технического университета. Сер. Лес. Экология. Природопользование.– 2010.– №2 (9).– С.49–55.
172. Бессчетнова Н.Н. Генотипическая неидентичность плюсовых деревьев сосны обыкновенной по содержанию крахмала/ Н.Н. Бессчетнова // Известия Оренбургского аграрного университета.– 2013.– №4 (42).– С.20–23.
173. Нуштаева, А.В. Химия древесины / А.В. Нуштаева.– Пенза:ПГУАС, 2013.– 100 с.
174. Тарасов, С.М. Комплексная химическая переработка древесины. Технология лесохимических и гидролизных производств / С.М. Тарасов, Г.Н. Кононов.– М.:ФГБОУ ВО МГУЛ, 2016.– 122 с.
175. Берлин, М. Промышленные лигнины, анализ, свойства и применение / М.Берлин, М.Ю. Балакшин // Исследования в области биоэнергетики: достижения и применение.– 2014.– Т. 18.– С.315–336.
176. Тептерева, Г.А. Основы получения и применения лигносульфонатов в буровой технологии/ Г.А. Тептерева, Г.В. Конесев, Р.А. Исмаков.– Берлин: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017.– 70 с.
177. Озоль-Калнин, В.Г. Оценка фрактальной и химической размерности bulk-и-end-wise-полимеров/ В.Г. Озоль-Калнин, А.Г. Кокоревич, Я.А. Гравитис // Химия древесины.– 1986.– №5.– С.108–109.
178. Айзенштадт, А.А. Реакционная способность модельных соединений структурного звена лигнина / А.А. Айзенштадт, М.В. Богданов, К.Г. Боголицин // Изв.вузов. Лесной журнал.– 1998.– №2.– С.83– 89.

179. Тептерева, Г.А. Реакционная способность сульфитных щелоков как основы буровых реагентов / Г.А. Тептерева, Г.В. Конесев, И.А. Четвертнева и др. // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело».– 2015.– №3.– С.91–115.
180. Фенгел, Д. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). Пер. с англ./ Д. Фенгел, Г.Вегнер.– М.:Лесная промышленность. 1988.– 123 с.
181. Никитин, В.М. Теоретические основы делигнификации / В.М.Никитин.– М.:Лесная промышленность. 1981.– 296 с.
182. Куэнен, Дж. Руководство по инвентаризации выбросов ЕМЕП/ЕАОС.2.Н.1. / Дж. Куэнен, М.Деслауэриез, К.Троцци, М.Вулфилд. Целлюлоза и бумага, 2013.– 21 с.
183. Судакова, И.Г. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты /И.Г.Судакова, Б.Н.Кузнецов, Н.В.Гарынцева, И.В. Королькова // Химия растительного сырья.– 2010.– №3.– С.55–60.
184. Иванов, Ю.С. Современные способы варки сульфатной целлюлозы / Ю.С. Иванов.– СПб: ГОУ ВПО СПбГТУРП, 2005.– 63 с.
185. Холькин, Ю.И. Технология гидролизных производств. Учебник для вузов / Ю.И.Холькин.– М.:Лесная промышленность, 1989.– 486 с.
186. Федорова, О.В. Абсорбция раствором гидроксида натрия сероводорода, выделяемого при воздействии серной кислотой на черный щелок сульфатцеллюлозного производства / О.В. Федорова, В.Г. Казаков, К.О. Субботина // Известия Санкт–Петербургской лесотехнической академии.– 2019.– Вып. 226.– С.197–207.
187. Демин, В.А. Химия и технология сульфатных щелоков / В.А. Демин.– Сыктывкар:СЛИ, 2013.– 96 с.
188. Непенин Ю.Н. Производство сульфатной целлюлозы / Ю.Н. Непенин.– М.:Лесная промышленность, 1990.– 600 с.
189. Федорова, О.В. Модернизация технологического процесса переработки черных щелоков сульфатной целлюлозы / О.В. Федорова, П.В. Луканин,

- В.Г.Казаков, Д.Е. Самойленко // Журнал прикладной химии.– 2016.– Т.89. Вып. 5.– С.654–659.
- 190.Федорова, О.В. Влияние технологических параметров на извлечение органических соединений из растворов черного щелока производства сульфатной целлюлозы / О.В. Федорова, П.В. Луканин, В.Г. Казаков, К.О. Субботина, Д.Е. Самойленко // Вестник СПГУТД.– 2016.– №4.– С.49–52.
- 191.Иванов Ю.С. Производство сульфатной целлюлозы / Ю.С.Иванов.–СПб: ГОУ ВПО СПбГТУРП, 2010.–77 с.
- 192.Muryantoa, R. Reuse black liquor of alkali pretreatment in bioethanol production / R. Muryantoa, E.Triwahyunia, H. Hendarsyaha, H. Abimanyua. //–2nd International.Conference on Sustainable Energy Engineering and Application.– 2015.– P.236–243.
- 193.Грушников, О.П. Достижения и проблемы химии лигнина / О.П. Грушников, В.В. Елкин.– М.:Наука, 1973.– 296 с.
- 194.Gioia, F. A general hydrogen solution to the problem of sulfide absorption in alkaline solution / F. Gioia, G.Astarita // IndEngChem.– 1967.–№6.– P.370–375.
- 195.Аким, Э.Л. Био-рефайнинг древесины / Э.Л. Аким // Химические волокна.– 2016.– №3.– С.23–25.
- 196.Чудаков, М.И. Промышленное использование лигнина / М.И. Чудаков.– М.:Лесная промышленность, 1983.– 200 с.
- 197.Каримов, О.Х. Развитие химии и технологии биополимера лигнина / О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2020.– №1.– С.25–39.
- 198.Мовсумзаде, Э.М. Основные составляющие передела природных растительных ресурсов (зарождение, становление и развитие практических свойств) / Э.М. Мовсумзаде, И.А.Четвертнева, Г.А. Тептерева, Л.З. Рольник, Г.Ю. Колчина, Н.С. Тивас, О.Х. Каримов, А.Ю. Бахтина // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2020.– №3–4.– С.60–70.

199. Технология целлюлозно-бумажного производства. Т.1. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч.2. Производство полуфабрикатов.– СПб:ВНИИБ. 2003.– 265 с.
200. Капустина, И.Б. Применение гидролизного лигнина для получения композиционных материалов / И.Б. Капустина, В.П. Якимцов, В.И. Казазян // Химия в интересах устойчивого развития.– 2003.– №3.– С.489–492.
201. Судакова, И.Г. Использование связующих из лигнина при получении древесных композиционных материалов / И.Г. Судакова, Н.В. Гарынцева, Б.Н. Кузнецов // Сб. тр. междунар. конф. «Композит 2010». Саратов.– 2010.– С.217–219.
202. Мозохин, М.А. Моделирование процесса выгрузки варочного котла при переработке древесных отходов / М.А. Мозохин, Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г.Сафин, Д.Ш. Гайнуллина, Р.Р. Зиятдинов // Казань:КНИТУ.– 2011.– Т.14.– №18.– С.76–81.
203. Сазанов, Ю.Н. Лигнин-полимерные композиции // Химическая переработка древесины. Лесной журнал.– 2014.– №5.– С.15–17.
204. Резников, В.М. Реакционная способность лигнина и его превращения в процессах делигнификации древесины // Химия древесины.– 1977.– №3.– С.3–23.
205. Шорыгина, Н.Н. Реакционная способность лигнина/ Н.Н. Шорыгина, В.М. Резников, В.В. Елкин.– М.:Наука, 1976.– 368 с.
206. Гирер, Д. Биохимия лигнинов и целлюлозы / Д.Гирер, Г.Геллерштедт.– М.: Мир, 1987.– 73 с.
207. Кононов, Г.Н. Химия древесины и ее основных компонентов / Г.Н. Кононов.– М.:МГУЛ, 1999.– 247 с.
208. Патент РФ №2606005, МПК С09К8/035. Способ получения модифицированного феррохромлигносульфанатного реагента / Х.И. Акчурин, Г.В. Конесев, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева; заявитель и патентообладатель УГНТУ.– №2015140096; заявл. 21.09.2015; опубл. 10.01.2017. Бюл. №1.

209. Тептерева, Г.А. Становление и развитие производства лигносульфонатов и их применение в нефтехимии/ Г.А. Тептерева.– Уфа: УГНТУ, 2018.– 109 с.
210. Хвиюзов, С.С. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК Фурье–спектроскопии / С.С.Хвиюзов, К.Г. Боголицын, М.А. Гусакова, И.Н. Зубов // *Фундаментальные исследования.*– 2015.– №9–1.– С.87–90.
211. ТУ 2455–028–00279580–2014 «Лигносульфонаты технические и порошкообразные» Технические условия. 2014.– 14 с.
212. Пат. 2739026 Российская Федерация, МПК C08L 97/00, C07G 1/00. Способ получения деметилированных лигносульфонатов / И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Е.В. Беленко; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М.– №2020120748; заявл. 16.06.2020; опубл. 21.12.2020, Бюл.№36.
213. Четвертнева, И.А. Возможности повышения качественных характеристик инактивных нейтральных лигносульфонатов / И.А.Четвертнева, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде // *Известия ВУЗов. Иваново.*– 2020.– Т 63.– Вып. 10.– С.53–58.
214. Тептерева Г.А. Совершенствование технологий получения и применения лигносульфонатов в качестве сырьевой основы реагентов для добычи углеводов: автореф. дис ... докт. Тех. наук: 07.00.10 / Тептерева Галина Алексеевна. Уфа, 2019.– 330 с.
215. Yan, J.F. Lignin. 21. Depolymerization by bond cleavage reactions and degelation / J.F. Yan, et. al. // *Macromolecules.*– 1984.– V. 17.– №10.– P.2137–2142.
216. Pla, F. Branching and functionality of lignin molecules /Pla F., Yan J.F. // *Jornal of wood chemistry and technology.*– 1984.– V. 4.– №3.– P.285–299.
217. Лайтинен, Г. Химический анализ / Г.Лайтинен, В. М. Харрис.– М.:Химия, 1979.– 130 с.
218. Алексеев, В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев.– М.:Химия. 1972.– 350 с.

219. Уаз, Л.Э. Химия древесины /Л.Э. Уайз, Э.С. Джан //– М.:Гослесбумиздат, 1959.– 399 с.
220. Сарканен, К.В. Лигнины: структура, свойства и реакции / К.В. Сарканен, К.Х. Людвиг.– М.: Лесная промышленность, 1981.– 402 с.
221. Гравитис, Я.А. Строение лигнина как полимера. Структура и образование лигнина с точки зрения теории ветвящихся процессов / Я.А. Гравитис, В.Г. Озол-Калнин // Химия древесины.– 1977.– №3.– С.24–30.
222. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных.– Рига:Зинатне, 1987.– 265 с.
223. Применение поверхностно-активных веществ и других химических реагентов в нефтедобывающей промышленности: сб. тр. Четвертого Всесоюзного совещания по применению ПАВ в нефтяной промышленности. Под общ. ред. П.А. Ребиндера, Г.А. Бабаляна, И.И. Кравченко. М.:Недра. 1970.– 311 с.
224. Умланд, Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. пер. с нем. О.М. Петрухина / Ф. Умланд, А. Янсен, Д.Тириг и др. // М.:Мир.– 1975.– С.373–416.
225. Лазарев, А.И. Справочник химика-аналитика / А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев и др.– М.:Металлургия, 1976.– 184 с.
226. Хабаров, Ю.Г. Изменение комплексообразующих свойств лигносульфонатов путем нитрозирования / Ю.Г. Хабаров, Н.Н. Кошутина// Лесной журнал.– 2001.– №1.– С 43–47.
227. Каримов, О.Х. Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина / О.Х. Каримов, Г.Ю. Колчина, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Тонкие химические технологии.– 2020.– Т. 15.– №4.– С.7–13.
228. Самылова, О.А. Эффективный потенциал хвойных препаратов лигнина в водно-щелочной среде / О.А. Самылова, А.И. Айзенштадт, К.Г. Боголицын и др. // Лесной журнал.– 2002.– №6.– С.98–107.

229. Евстифеев, Е.Н. Разработка модифицированных лигносульфонатов / Е.Н. Евстифеев, А.А. Нестеров // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки.– 2006.– №4.– С.48–53.
230. Современные технологии в нефтегазовом деле– 2013: сб. тр.– Уфа: изд-во УГНТУ, 2013.– 21 с.
231. Тептерева, Г.А. Нейтральные лигносульфонаты. Строение. Свойства. Области применения: монография / Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде, А.М. Шаммазов, С.И. Пахомов, И.А. Четвертнева.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– 248 с.
232. Мовсумзаде, Э.М. Важный продукт народного хозяйства / Э.М. Мовсумзаде, Г.Р. Алиев, Р.А. Караханов, Д.А. Бирюкова.– Баку: Знание, 1986 (1987).– 54 с.
233. Чернышев, В.М. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив / В.М. Чернышев, О.А. Кравченко, В.П. Анаников // Успехи химии.– 2017.– №86:5.– С.357–387.
234. Тептерева, Г.А. Условия пробоподготовки сульфитных щелоков для исследования методом тонкослойной хроматографии / Г.А. Тептерева, В.Г. Конесев, Г.В. Окроелидзе и др. // Башкирский химический журнал.– 2016.– Т. 23.– №2.– С.47–53.
235. Chetvertneva, I.A. Use of pentosan-containing fraction of neutral lignosulfonates for obtaining furane derivatives / I.A. Chetvertneva, O.X. Karimov, G.A. Teptereva, E.R. Babaev, N.C. Tivas, E.M. Movsumzade // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Chem–ChemTech].– 2021.– V. 64.– №2.– P.73–80.
236. Четвертнева, И.А. Использование пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов для получения производных фурана / И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.Р. Бабаев, Н.С. Тивас,

- Э.М. Мовсумзаде // Известия ВУЗов. Иваново.– 2021.– Т.64.– Вып. 1.– С.73–80.
237. Патент РФ №2742668, МПК C07D 307/08 Способ получения соединений фуранового ряда из нейтральных лигносульфонатов / И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Н.С. Тивас, Е.В. Беленко; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М.– №2020128051; заявл. 21.08.2020; опубл. 09.02.2021, Бюл.№4.
238. Мовсумзаде, Э.М. Перспективы применения продуктов переработки древесного сырья/ Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, М.Е. Логинова: под ред. М.П. Егорова.– М.: Обракадемнаука, 2021.– 160с.
239. Четвертнева, И.А. Применение продуктов химической переработки природного сырья в качестве основы реагентов буровых растворов в решении вопросов нефтепромысловой химии/ И.А. Четвертнева: под ред. Э.М. Мовсумзаде, д.т.н. Г.А. Тептеревой.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– 128 с.
240. Кистер, Э.Г. Химическая обработка буровых растворов / Э.Г. Кистер.– М.:Недра, 1972.– 392 с.
241. Шарипов, А.У. Научные и технологические основы применения полимерных растворов при бурении и заканчивании глубоких скважин / А.У. Шарипов.– М.:ВНИИОЭНГ, 1991.– 51 с.
242. Четвертнева, И.А. Появление, развитие и совершенствование различных типов буровых растворов в мировой и отечественной практике / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, В.Г. Конесев // История и педагогика естествознания.– 2019.– №2.– С.25–29.
243. Четвертнева, И.А. Этапы применения природных полимерных компонентов полисахаридной природы в нефтепромысловой химии / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, П.Ш. Мамедова, Г.А. Тептерева и др. // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2020.– №2.– С.47– 52.

244. Грей, Дж.Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Дж.Р. Грей, Г.С.Г. Дарли.– М.: Недра, 1985.– 509 с.
245. Каримов, О.Х. Изучение структурных особенностей и термодинамических параметров целлюлозы и производных / О.Х. Каримов, Г.Ю. Колчина, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2019.– №4.– С.14–18.
246. Кряжев, В.Н. Тенденции развития отрасли производных целлюлозы и крахмала. Материалы Всероссийской научно–технической конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение» / В.Н. Кряжев// Владимир.–2003.– С.124– 127.
247. Колчина, Г.Ю. Изучение структурных особенностей и термодинамических параметров целлюлозы и некоторых ее производных / Г.Ю.Колчина, О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2019.– №4.– С.17–21.
248. Гальбрайт, Л.С. Целлюлоза и ее производные / Л.С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал.– 1996.– №11.– С.47–53.
249. Ткачева, Н.И. Модификация целлюлозы– перспективное направление в создании новых материалов / Н.И. Ткачева, С.В. Морозов, И.А. Григорьев, Д.М. Могнонов, Н.А. Колчанов // Высокомолекулярные соединения.– Серия Б. 2013.– Т. 55.– №8.– С.1086–1107.
250. Новый полимер на основе целлюлозы для бурения горизонтальных скважин в море / Маас А. // Нефть и газ шельфовой зоны СНГ: материалы симпозиума IV Международного форума (С–Петербург, 1996г.).– С–Петербург, 1996.– 49 с.
251. Городнов, В.Д. Использование химических реагентов на основе целлюлозы и лигнина для обработки буровых растворов / В.Д. Городнов, И.М.Тимохин, В.Н.Тесленко, А.А. Русаев// РНТС ВНИИОЭНГ. Сер. Бурение.– 1976.– Вып. 10.– С. 14–17.

252. Четвертнева, И.А. Этапы применения полимерных компонентов полисахаридной природы в нефтепромысловой химии / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, П.Ш. Мамедова, Г.А. Тептерева, Е.В. Беленко, Э.М. Мовсумзаде, Н.С.Тивас// Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2020.– №2.– С.47–52.
253. Андреев, Н.Р. Основы производства нативных крахмалов / Н.Р. Андреев.– М.: Пищепромиздат, 2001.– 289 с.
254. Кряжев, В.Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала/ В.Н.Кряжев, В.В. Романов, В.А. Широков // Химия растительного сырья.– 2010.– №1.– С 5–12.
255. Современные технологии получения растительных полимеров / О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева// Современные технологии: достижения и инновации–2020: материалы II Всероссийской научно–практической конференции (Стерлитамак, 2020г.).– Стерлитамак, 2020.– С.125–127.
256. Андресон, Б.А. Физико–химические проблемы бурения и заканчивания скважин в сложных горно–геологических условиях/ Б.А. Андресон, И.В. Утяганов, В.А. Кузнецов, Э.И. Огаркова, И.А. Четвертнева, И.Х. Фатхутдинов.– Уфа. РИО НБ РБ, 2000.– 75 с.
257. Четвертнева, И.А. Становление и развитие способов бурения скважин в России и за рубежом / И.А.Четвертнева, Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова // История и педагогика естествознания.– 2019.– №3.– С.41–45.
258. Четвертнева, И.А. Создание и развитие практики химической обработки буровых промывочных жидкостей для повышения эффективности нефтедобычи / И.А. Четвертнева, Г.А.Тептерева, С.Ю. Шавшукова // НефтеГазоХимия.– 2019.– №1.– С.25–27.
259. Неверова, Н.А. Исследование камеди листовницы Гмелина / Н.А. Неверова, Е.Н. Медведева, А.А. Левчук, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья.– 2017.– №2.– С.137–141.

260. Четвертнева, И.А. Оценка эффективности применения биополимерных буровых реагентов при бурении горизонтальных стволов / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, И.Ф.Гайсин, С.Ю. Шавшукова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2019.– №2.– С.40–43.
261. Лукманов, Р.Р. Эффективность бурения и заканчивания скважин при применении полимерных растворов / Р.Р. Лукманов, К.В. Антонов, А.У. Шарипов, И.А. Четвертнева.– Москва. ВНИИОЭНГ, 1995.– 31 с.
262. Ребиндер, П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур.– М.: Наука, 1966.– 138 с.
263. Когановский, А.Н. Адсорбция органических веществ из воды / А.Н. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода.– Л.: Химия, 1990.– 256 с.
264. Оболенская, А.В. Химия лигнина.– СПб: ЛТА, 1993.– 79 с.
265. Тептерева, Г.А. Исторический опыт применения поверхностно–активных веществ в отечественной нефтяной промышленности в 1930–1970 годах / Г.А. Тептерева, С. Ю. Шавшукова, Е. А. Удалова, В. Г. Конесев // История науки и техники.– 2018.– №2.– С.21–27.
266. Deng, Y. Effect of Molecular Weight on the Adsorption Characteristics of Lignosulfonates / Deng Y, Zhang W, Wu Y, Yu H, Qiu X.. // J Phys Chem B.– 2011 Dec 15.– №115(49).– P.14866–14873.
267. Гаврилов, Б.М. Лигно–полимерные реагенты для буровых растворов. / Б.М. Гаврилов.– Краснодар, 2004.– 523 с.
268. Ouyang, X. Adsorption Characteristics of Lignosulfonates in Salt–Free and Salt–Added Aqueous Solutions / Ouyang X, Deng Y, Qian Y, Zhang P, Qiu X. .Biomacromolecules. 2011 Sep 12;12(9):3313–20.
269. Efrushin, D.D. Chemical modification of lignins by amino acids / D.D. Efrushin, V.V. Konshin, A.V. Protopopov, M.V. Klevtcov // Chemistry of Natural Compounds.– 2015.– V. 51.– №5.– P. 934–936.

270. Efrushin, D.D. Modification of technical lignins by carboxylic acids / D.D. Efrushin, V.V. Konshin, A.V. Protopopov, A.A. Beushev // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. – V 51. – №5. – P. 1007–1008.
271. Тептерева Г.А. Функциональный анализ применяемых в буровой технологии лигносульфонатов / Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, В.Г. Конесев, Р.А. Исмаков. Нефтегазовое дело. – Уфа. – 2017. – 92 с.
272. Четвертнева И.А. Разработка многофункциональных смазочных добавок для повышения эффективности бурения и заканчивания скважин: дис. канд. техн. наук. – Уфа, 2003. – 183 с.
273. Четвертнева, И.А. Возможности повышения качественных характеристик инактивных нейтральных лигносульфонатов / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63. – Вып. 10. – С. 53–58.
274. Четвертнева, И.А. Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Н.С. Тивас, Э.М. Мовсумзаде, Э.Р. Бабаев // Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология». – 2020. – №64(3). – С. 107–115.
275. Тептерева, Г.А. Обоснование эффективности работы биополимерных систем математическим расчетом адсорбционных характеристик / Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Е.В. Чуйко, Э.М. Мовсумзаде // НефтеГазоХимия. – 2020. – №3–4. – С. 44–54.
276. Расчеты адсорбционных характеристик лигносульфонатных реагентов как показателей эффективности их работы / Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, Тивас Н.С., Чуйко Е.В., Рабаев Р.У., Мовсумзаде Э.М. // Нефтепромысловая химия: материалы VI Международной научно-практической конференции (XIV Всероссийской научно-практической конференции) РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (Москва, 2021г.). – Москва, 2021. – С. 22–24.

277. Шиц Л.А. Крахмальные реагенты в технологии буровых растворов: традиции и перспективы // Крахмал и новые крахмалосодержащие источники – структура, свойства и новые технологии: материалы 1-й междунар. конференции (Москва, 2001г.).– Москва, 2001.– С.55.
278. Современные технологии получения растительных полимеров / О.Х.Каримов, И.А.Четвертнева, Г.А.Тептерева// Современные технологии: достижения и инновации-2020: материалы II Всероссийской научно-практической конференции (Стерлитамак, 2020г.).– Стерлитамак, 2020.– С.125–127.
279. Новый реагент в линейке биополимерных реагентных систем для нефтепромысловой химии / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Л.З. Рольник, С.С. Злотский, Э.М. Мовсумзаде // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы XI Международная научно-практическая конференция (Уфа, 2021г.).– Уфа, 2021.– С.44–42.
280. Перспективы применения побочного продукта переработки целлюлозы–сульфитцеллюлозного экстракта в нефтяной промышленности / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М.Мовсумзаде // Нефтепромысловая химия: материалы VI Международной научно-практической конференции (XIV Всероссийской научно-практической конференции) РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (Москва, 2019г.).– Москва, 2019.– С.59–61.
281. Пат. 2738153 Российская Федерация, МПК С09К 8/035 Способ получения реагента для обработки бурового раствора / И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Ф.И. Гусейнов, Е.В. Беленко.; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М.– №2020115920; заявл.21.04.2020; опубл.08.12.2020, Бюл. №34.
282. Расчеты адсорбционных характеристик лигносульфонатных реагентов как показателей эффективности их работы / Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, Н.С.Тивас, Е.В.Чуйко, Р.У. Рабаев, Э.М. Мовсумзаде // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы XI

- Международной научно-практической конференции (Уфа, 2021г.).– Уфа, 2021.– С.34–37.
283. Тептерева, Г.А. Обоснование эффективности работы биополимерных систем математическим расчетом адсорбционных характеристик / Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Е.В. Чуйко, Э.М. Мовсумзаде // НефтеГазоХимия.– 2020.– №3–4.– С.44–54.
284. Буровой раствор на основе природного отечественного сырья / И.А. Четвертнева, В.И. Ноздря, С.В. Мазыкин, Е.В. Беленко, В.П. Полищученко // Экологически безопасные буровые и технологические жидкости– основа устойчивого развития ТЭК: материалы Международной научно-практической конференции (Санкт–Петербург, 2019г.).– Санкт–Петербург, 2019.– С.74–76.
285. Функциональная роль камедей в обеспечении безаварийного прохождения горизонтальных стволов большой протяженности / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Рабаев Р.У., Тивас Н.С., Чуйко Е.В., Мовсумзаде Э.М. // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы XI Международной научно-практической конференции (Уфа, 2021г.).– Уфа, 2021.– С.60–61.
286. Повышение качественных характеристик камедей растительного происхождения для вскрытия продуктивных пластов / И.А. Четвертнева, Н.С. Тивас, Е.В. Чуйко, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы XI Международной научно-практической конференции (Уфа, 2021г.).– Уфа, 2021.– С.27–28.
287. Четвертнева, И.А. Перспективные системы буровых растворов для вскрытия продуктивных пластов / Четвертнева И.А., Хафизова С.Р., Гайсин И.Ф., Дильмиев М. // Уфа: сб. тр. БашНИПИнефть. Уфа. 2005.– Вып. 114.– С.100–115.
288. Кондрашев, О.Ф. Изолирующие свойства облегченного биополимерного бурового раствора / О.Ф. Кондрашев, И.А. Четвертнева // Уфа: сб. тр. БашНИПИнефть. Уфа. 2005.– Вып. 114.– С.115–119.

289. Кондрашев, О.Ф. Модификация структурно-механических свойств полимеров в пористой среде / Кондрашев О.Ф., Шарипов А.У.– М. Геоинформак, 2000.–56 с.
290. Гибадуллин, Н.З. Исследование реологических свойств биополимерных растворов при вскрытии продуктивных отложений / Н.З.Гибадуллин, И.А. Четвертнева, Б.А. Андресон, Г.П. Бочкарев // Уфа: сб. тр. Башнипинефть «Актуальные проблемы геологии и бурения нефтяных скважин». 2003.– Вып. 111.– С.155–160.
291. Патент РФ № 2768208, МПК С09К 8/035. Способ получения реагента для обработки буровых растворов/ И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, В.С. Конесев, Н.С. Тивас, Д.З. Шайхуллин, Е.В. Чуйко; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А., Мовсумзаде Э.М.– №2021102420; заявл. 02.02.2021; опубл. 23.03.2021. Бюл. №9.
292. Синергетический эффект полисахаридных композиций в системах буровых растворов / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М.Мовсумзаде // Нефтепромысловая химия: материалы VII Международной научно–практической конференции (XV Всероссийской научно–практической конференции) РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина (Москва, 2020г.).– Москва, 2020.– С.92–94.
293. Патент РФ №2742433 Российская Федерация, МПК С09К 8/24. Композиция для безглинистых биополимерных буровых растворов / И.А. Четвертнева; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А.– №2020115921; заявл. 21.04.2020; опубл. 05.02.2021, Бюл. №4.
294. Агзамов, Ф.А. Выбор компонентов для буферных жидкостей при заканчивании скважин растворами на углеводородной основе / Ф.А. Агзамов, М.Е. Логинова, А.Р. Нургалиев // Нефтяная провинция.– 2019.– №1(17).– С.189–196.
295. Синтетические промывочные жидкости для бурения скважин в сложных горно–геологических условиях / В.В. Ибатуллин, М.Е. Логинова, Т.Д. Дихтярь// Современные технологии в нефтегазовом деле: материалы

- международной научно–технической конференции в 2–х т.. (Москва, 2019г.).– Москва, 2019.– С.328–331.
296. Исследование реологических свойств бурового раствора / В.Т. Гирфанов, М.Е.Логинова// Нефтегазовый комплекс: проблемы и инновации: материалы III научно–практической конференции с международным участием. Ответственный редактор В.К. Тян. (Уфа, 2018г.).– Уфа, 2018.– С.54.
297. Логинова, М.Е. Синергетический эффект композиций крахмала и камеди для дисперсных сред /М.Е., Логинова, Г.А. Тептерева, О.А. Баулин, Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, Е.В. Чуйко, Э.К. Ахтямов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2022.– №1–2.– С.76–80.
298. Четвертнева, И.А. Особенности бурения глинисто–аргиллитовых пород Волго–Уральского региона / И.А. Четвертнева, Е.В. Беленко, И.Ф. Гайсин //НТЖ «Нефть. Газ. Новации». Самара.– 2019.– №6.– С.32–35.
299. Баймухаметов, К.С. Геологическое строение и разработка нефтяных и газовых месторождений Башкортостана/ К.С.Баймухаметов, П.Ф. Викторов и др.– Уфа: Башнефть. 1997.– 427 с.
300. Рылов, Н.И. Результаты применения буровых растворов на углеводородной основе при заканчивании скважин в Татарии / Н.И. Рылов, Р.А. Хабибуллин и др. // НТС, серия «Бурение».– 1981.– №11.– С.10–13.
301. Грей, Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей)/ Дж. Р. Грей, Г.С.Г. Дарли.– М.: Недра. 1985.– 509 с.
302. Фахретдинов, Р.Н. Гидрофобизация призабойной зоны гидрофильных коллекторов / Р.Н. Фахретдинов, О.В. Земцов и др. // «Нефтяное хозяйство».– 1999.– №4.– С.29–30.
303. Пат. 2738187 Российская Федерация, МПК С09К 8/28. Эмульсионный буровой раствор / И.А. Четвертнева; заявитель и патентообладатель Четвертнева И.А.– №2020115919; заявлено 21.04.2020; опубл. 09.12.2020, Бюл. №34.

304. Беленко, Е.В. Координационный принцип формирования гидрофобных смазочных слоев на границах трения при промывке скважин / Е.В. Беленко, Л.П. Вахрушев, Б.А. Андресон, И.А. Четвертнева // Уфа: сб. тр. Башнипинефть.– Уфа, 2003.– Вып. 111.– С. 239–244.
305. Андресон, Б.А. Физико-химические основы применения безглинистых полисахаридных растворов для заканчивания скважин / Б.А. Андресон, Р.М. Гилязов, Н.З. Гибадуллин, О.Ф. Кондрашев.– Уфа: Монография, 2004.– 250 с.
306. Буровой раствор для бурения глинисто–аргиллитовых пород, вскрытия продуктивных пластов и заканчивания скважин / И.А. Четвертнева, Гайсин И.Ф., Антонов К.В. // Новая техника и технологии для геофизических исследований скважин: материалы XIX научно–практической конференции (Уфа, 2013г.).– Уфа, 2013.– С.72–78.
307. Влияние степени минерализации дисперсионной среды на пространственную структуру полимерных компонентов в составе ингибированного бурового раствора / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, И.Ф. Гайсин, С.Ю. Шавшукова // Практические аспекты нефтепромышленной химии: материалы IX Международной научно–практической конференции (Уфа, 2019г.).– Уфа, 2019.– С.94–95.
308. Оценка влияния добавок бурового раствора на смачиваемость поверхности порового пространства горных пород (по керну) / И.А. Четвертнева, Л.М. Шишлова, Н.В. Прокшина // Новые достижения в технике и технологии геофизических исследований скважин: материалы VIII Конгресса Нефтегазопромышленников России, Секция «В» (Уфа, 2009г.).– Уфа, 2019.– С.122–124.
309. Пат. 2278890 Российская Федерация, МПК С09К 8/08. Буровой раствор для вскрытия продуктивных пластов с низкими пластовыми давлениями / Н.З. Гибадуллин, Р.М. Гилязов, И.А. Четвертнева, И.Ф. Гайсин и др.; заявитель и патентообладатель ОАО Акционерная нефтяная компания

- «Башнефть».— 2005106571/03; заявл. 03.09.2005; опубл. 27.06.2006, Бюл.18.
310. Буровой раствор для вскрытия продуктивных пластов на депрессии / И.А. Четвертнева, И.Ф. Гайсин, С.Р. Хафизова, О.Ф. Кондрашов // Новая техника и технологии для геофизических исследований скважин: материалы XIX научно-практической конференции (Уфа, 2013г.).— Уфа, 2013.— С.62–69.
311. Крылов, В.И. Реологическое моделирование биополимерных промывочных жидкостей / В.И. Крылов, В.В. Крецул // Нефтеотдача.— 2002.— №5.— С.16–20.
312. Кондрашев, О.Ф. Изолирующие свойства облегченного биополимерного бурового раствора / О.Ф. Кондрашев, И.А. Четвертнева // Уфа: сб. тр. Башнипинефть.— Уфа, 2005.— Вып. 114.— С.115–119.
313. Шарипов, А.У. Проектирование и регулирование основных показателей бурения глубоких скважин / Шарипов А.У.— М.: ВНИИОЭНГ. 1995.— 280 с.
314. Бурение горизонтальных скважин при равновесии давления в стволе // Экспресс-информация, серия «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море».— 1996.— №5.— С.17–23.
315. Полимерные растворы на основе новых полимерных реагентов комплексного действия / Рябова Л.М., Четвертнева И.А. // Экологические проблемы и пути решения задач по длительной зоне введения ГРП и буровых работ: материалы Всероссийской науч.-практ. конф. (Тюмень, 1997г.).— Тюмень, 1997.— С.53–56.
316. Лукманов, Р.Р. Вскрытие продуктивных пластов с промывкой полимерными буровыми растворами / Р.Р. Лукманов, К.В. Антонов, А.У. Шарипов.— Уфа: изд-во Башк. ун-та, 1998.— 96 с.
317. Оценка глубины проникновения полимерных растворов в продуктивные пласты при бурении скважин на Арланском месторождении / К.В. Антонов, Р.Р. Лукманов, И.А. Четвертнева // Экологические проблемы и пути решения задач по длительной зоне введения ГРП и буровых работ:

- материалы Всероссийской научно-практической конференции (Тюмень, 1997г.).– Тюмень, 1997.– С.36–38.
318. Оценка характера насыщения пласта, вскрытого на полимерном буровом растворе/ К.В. Антонов, Р.Р. Лукманов, И.А. Четвертнева // Экологические проблемы и пути решения задач по длительной зоне введения ГРП и буровых работ: материалы Всероссийской научно-практической конференции (Тюмень, 1997г.).– Тюмень, 1997.– С.33–35.
319. Гаврилов, Б.М. Комплексная оценка качества и эффективности новых лигносульфонатных разжижителей буровых растворов / Б.М. Гаврилов, Н.Т. Рудь, О.М. Щербаева // Краснодар: сб. тр. ОАО НПО «Бурение». V .2: Технология и материалы для бурения и ремонта нефтяных и газовых скважин.– Краснодар, 1999.– С.40–46.
320. Пеньков, А.И. Состав и свойства буровых растворов для строительства горизонтальных скважин / А.И. Пеньков, Б.А. Никитин // Материалы НТС РАО Газпром. Ставрополь.– 1996.– С.63–73.
321. Городнов В.Д. Физико–химические методы предупреждения осложнений в бурении/ Городнов В.Д.– М.: Недра. 1984.– 229 с.
322. Тептерева, Г.А. Развитие техники и технологии бурения до середины XX столетия / Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова, И.А. Четвертнева // История и педагогика естествознания.– 2019.– №1.– С.41–44.
323. Новиков, В.С. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин / В.С. Новиков.– М.:Недра. 2000.– 27 с.
324. Шарипов А.У. Проектирование и технология бурения глубоких разведочных скважин в Западной Сибири: дисс. докт. техн. наук: 25.00.15 / Шарипов Амир Усманович.– Уфа, 1993.– 384 с.
325. Булатов, А.И. Технология промывки скважин / А.И. Булатов, Ю.М. Проселков, В.И. Рябченко.– М.: Недра. 1981.– 303 с.
326. Шарипов, А.У. Разработка и применение полимерных растворов при бурении и заканчивании глубоких скважин / А.У. Шарипов, К.В. Антонов, Р.Р. Лукманов.– Уфа: Тау. 2003.– 168 с.

327. Андресон Б.А., Минхайров К.Л., Шарипов А.У. и др. Буровой раствор малой плотности для бурения в обваливающихся породах / Б.А. Андресон, К.Л. Минхайров, А.У. Шарипов и др. Нефтяное хозяйство.– 1978.– №9.– С.16–19.
328. Новиков В.С. Влияние ингибированных растворов на устойчивость глинистых пород при бурении скважин: дисс.: канд. техн. наук: 05.00.00. / Новиков Владимир Сергеевич.– М. 1968.– 178 с.
329. Шарипов, А.У. Оптимизация составов полимерглинистых растворов и технологические основы их применения при строительстве горизонтальных скважин / А.У. Шарипов, А.С. Нуряев, К.В. Антонов, Е.М. Иносаридзе.– Уфа: Изд-во Тау, 2005.– 39 с.
330. Андресон Б.А., Гилязов Р.М. Буровые растворы на полигликолевой основе для бурения и заканчивания скважин / Б.А. Андресон, Р.М. Гилязов.– Уфа: Изд. УГНТУ. 2001.– 88с.
331. Крысин, Н.И. Применение безглинистых полимерсолевых глинистых растворов / Н.И. Крысин, А.М. Ишмухаметов, М.Р.Мавлютов, Т.И. Крысина.– Пермь, 1982.–63 с.
332. Кулагин, П.Т. Физико–химические процессы в пристволенной зоне продуктивного пласта при использовании известковых растворов/ П.Т. Кулагин, А.А. Васильченко, Е.В. Соломатина // Сургут.– 1987.– С.13–14.
333. Левик, Н.П. Эффективность применения алюмокалиевых растворов при разбурировании неустойчивых глинистых отложений / Н.П. Левик, А.И. Пеньков и др. // Сер. Нефтегазовая геология, геофизика и бурение. М.: ВНИИОЭНГ.– 1985.– С.46–49.
334. Сенченко, М.А. Анализ исследований по управлению устойчивости горных пород в стенках скважины // Проблемы и перспективы бурения инженерно-геологических, гидрогеологических и эксплуатационных скважин.– 2012.– №5.– С.651–652.

- 335.Иванников, В.И. О природе осложнений при бурении скважин в неустойчивых глинистых породах / В.И.Иванников // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море.– 2004.– №5.– С.12–15.
- 336.Куксов В.А. Исследование и разработка полимерных безглинистых растворов для бурения и заканчивания наклонно направленных и горизонтальных скважин: дис. канд. техн. наук.– Краснодар., 2001.– 135 с.
- 337.Орлов, Л.И. Влияние промывочной жидкости на физические свойства коллекторов нефти и газа / Л.И. Орлов, А.В. Ручкин, Н.М. Свинушин.– М.: Недра, 1976.– 85 с.
- 338.Масляков, А.П. Буровые растворы для вскрытия продуктивных пластов / А.П. Масляков // Обзорн. информ.– М.: ВНИИОЭНГ, 1985.– 57 с.
- 339.Дарли, Г. Предотвращение ухудшения продуктивности скважины в результате отложения в пласте твердых частиц из бурового раствора / Г.Дарли // Инженер–нефтяник.– 1975.– №10.– С.32–37.
- 340.Шарипов, А.У. Определение количественных показателей качества первичного вскрытия продуктивных пластов нефтяных месторождений / А.У. Шарипов, Е.М. Иносаридзе, К.В. Антонов.– Уфа: Изд-во Тау, 2005.– 25 с.
- 341.Иктисанов, В.А. Определение фильтрационных параметров пластов и реологических свойств дисперсных систем при разработке нефтяных месторождений/ В.А. Иктисанов.– М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2001.– 212 с.
- 342.Обеспечение оптимальных режимов бурения применением полимерных растворов / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, В.Г. Конесев, С.Ю. Шавшукова // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы IX Международной научно-практической конференции (Уфа, 2019 г.).– Уфа, 2019.– С.117–119.
- 343.Рабинович, Н.Р. Оценка качества вскрытия пластов и освоение скважин / Н.Р. Рабинович, Н.Т. Смирнова, Н.Р. Тевзаде // Обзорн. информ.–М.: ВНИИОЭНГ, 1990.– 40 с.

344. Разработка средств для профилактики прихватов в скважине / М.Р. Мавлютов и др. // Бурение скважин в осложненных условиях: материалы 3 Международного семинара (Санкт–Петербург, 5–10 июня 1995г.).– Санкт–Петербург, 1995.– С.55.
345. Магеррамов, С.Г., Предотвращение осложнений в процессе бурения скважин с применением хлоркалийевого бурового раствора / С.Г. Магеррамов, Ф.Д. Джалилов и др. // Аз. Нефт. хоз.– 1987.– №9.– С.58–59.
346. Пат. 94018207 Российская Федерация, МПК С09К 7/02. Полимерный буровой раствор / Долганская С.И., Шарипов А.У., Четвертнева И.А. и др.; заявитель и патентообладатель ДФ ГУП ЗапСибБурНИПИ.– №94018207/03; заявл. 18.05.1994; опубл.27.01.1996, Бюл. 2.
347. Вахрушев, Л.П. Пространственно структурированные водные безглинистые растворы/ Л.П. Вахрушев, В.Н. Кошелев, А.И. Пеньков, Е.В. Беленко // Нефтяное хозяйство.– 2001.– №9.– С.40–43.
348. Шарипов, А.У. Эффективность бурения и заканчивания скважин при применении полимерных растворов / А.У. Шарипов, Р.Р. Лукманов, К.В. Антонов, И.А. Четвертнева //– Обз. инф. М.: ВНИИОЭНГ, 1995.– 31 с.
349. Оганов, С.А. Предупреждение аварий и осложнений при бурении горизонтальных скважин // Сер. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. М.: ВНИИОЭНГ.– 1995.– №3.– С.11–14.
350. Ангелопуло, О. К. Буровые растворы для осложненных условий / О. К. Ангелопуло, В.М. Подгорнов, В.Э. Аваков.– М.: Недра, 1988.– 135 с.
351. Патент РФ №2242492, МПК С09К 7/02. Буровой раствор для бурения в обваливающихся породах и вскрытия продуктивных пластов/Фатхутдинов И.Х., Андресон Б.А. Бочкарев Г.П., Четвертнева И.А., Бабушкин А.Б.; заявитель и патентообладатель ДОО «Башнипинефть» ОАО АНК «Башнефть».– 2003102472/03; заявл. 20.07.2004; опубл. 20.12.2004, Бюл. 32.

352. Овчинников, В.П. Полимерные буровые растворы. Эволюция «из грязи в князи» / В.П. Овчинников, Н.А. Аксенова, Л.А. Каменский, В.А. Федоровская // Бурение и нефть.– 2014.– №12.– С.24–29.
353. Вахрушев, Л.П. Пространственно структурированные водные безглинистые растворы / Л.П. Вахрушев, В.Н. Кошелев, А.И. Пеньков, Е.В. Беленко // Нефтяное хозяйство.– 2001.– №9.– С.40–43.
354. Крысин, Н.И. Применение безглинистых полимерсолевых глинистых растворов / Н.И. Крысин, А.М. Ишмухаметов, М.Р. Мавлютов, Т.И. Крысина.– Пермь, 1982.– 63 с.
355. Sharipov, A.U. Scientific and technological grounds for polymer muds application in deep drilling and well completion /A.U.Sharipov, K.V. Antonov, I.A. Chetvertneva.– Ufa: Tau, 2002.– 46 p.
356. Четвертнева, И.А. Практические аспекты применения буровых реагентов на основе природных полимеров на месторождениях Башкортостана / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Х.И. Акчурин // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2020.– №1.– С. 42–47.
357. Четвертнева, И.А. Оценка эффективности применения эмульсионного бурового раствора при разбуривании глинисто–аргиллитовых пород Волго–Уральского региона / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Е.В. Беленко, И.Ф. Гайсин, С.Ю. Шавшукова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2019.– №1.– С.34–37.
358. Особенности бурения глинисто-аргиллитовых пород Волго-Уральского региона / И.А. Четвертнева, Е.В. Беленко, И.Ф. Гайсин // Реагенты и материалы для строительства, эксплуатации и ремонта нефтяных, газовых и газоконденсатных скважин: производство, свойства и опыт применения. Экологические аспекты нефтегазового комплекса: материалы XXII Международной научно-практической конференции (Суздаль, 2019г.).– Суздаль, 2019.– С.32–35.

## ПРИЛОЖЕНИЕ



ООО «Сервисный Центр СБМ»  
технологии - производство - сервис

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ОП Астрахань

ООО «Сервисный центр СБМ»

И.А. Аминев



20 января 2020 г.

АКТ

о промысловых испытаниях реагентной системы ЛКР-1  
при бурении скв.№6611 АГКМ в интервалах 350-2250 и 2250-3815м

Комиссия в составе ведущего технолога ООО «Астрахань Газпром бурение» Тихонова Д.А., главного технолога Волго-Уральского региона ООО «Сервисный Центр СБМ» Шайхуллина Д.З., ведущего инженера ОП Астрахань Упенникова В.И., руководителя Волго-Уральского региона Четвертневой И.А. составила настоящий акт о нижеследующем.

В скв.№6611 АГКМ (проектная глубина 5200 м) применена при бурении интервала под I техническую колонну в интервале 350-2250 м и при бурении интервала под II техническую колонну в интервале 2250-3815 м реагентная система ЛКР-1, полученная на основе сложного эфира нейтрального лигносульфоната и крахмала (сульфолигнокарбоксиифира крахмала). Реагент представляет собой жидкость темного цвета с легким специфическим запахом или, после сушки, порошок коричневого цвета.

После опрессовки цементного кольца и обсадной колонны (кондуктора) произвели замещение скважины на полимер-лигносульфонатный буровой раствор, полимерной основой которого явилась реагентная система ЛКР-1. Приготовление бурового раствора на основе реагентной системой ЛКР-1 производилась в БПР в течение 24 часов.

В процессе бурения интервала 350-2250 м проблем с обработкой и поддержанием параметров промывочной жидкости в процессе бурения не отмечено. Отклонений параметров бурового раствора при строительстве интервала не отмечено. Фактический расход химических реагентов и материалов позволил вести контроль параметров бурового раствора в рамках утвержденной программы промывки. При достижении забоя 2250м произвели подъем КНБК для записи ГИС и отбора керна. Комплекс ГИС (АМК «Горизонт», ПТС, АКЦ, МТС) произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС и отборе керна (2020-2026м) осложнений не наблюдалось. Спуск до забоя 2250 м и цементирование обсадной колонны 324 мм прошел штатно.

Дальнейшее бурение в интервале 2250-3815м проходило без осложнений. На проектном забое перед подъемом КНБК прокачали очищающую пачку в объеме 5 м<sup>3</sup> (ρ=2,0г/см<sup>3</sup>, УВ=58с), увеличение шлама на 3-5%. Закачка 5м<sup>3</sup> пачки со смазкой 6% на забой. Подъем КНБК прошел чисто. В таблице приведены сведения о параметрах полимер-лигносульфонатного бурового раствора в инт.350-2250 м.

Параметры	Требования программы промывки	При бурении интервала	По окончании бурения
Плотность, г/см <sup>3</sup>	от 1,18 до 1,35	1,18	1,36
Условная Вязкость (API), с	40-80	60-80	40-80
Пластическая вязкость, сПз	12-45	10-35	20-45
ДНС, дПа	80-200	80-160	100-190
СНС, дПа	50-80/70-120	60-80/80-140	50-80/70-120
Водоотдача, см <sup>3</sup> /30мин	3-4	< 2	< 2
pH	9,0-10	9,0-10	9,0-10

Приведенные данные свидетельствуют об удовлетворительных величинах параметров бурового раствора с применением реагентной системы ЛКР-1, не было отмечено фактов каких-либо осложнений в виде затяжек бурильного инструмента, дополнительных проработок ствола скважины, реагент ЛКР-1 обеспечил стабильность ствола скважины и сокращение сроков строительства интервала открытого ствола на 10-15%.

Комплекс ГИС при забое 3815 м (АМК «Горизонт») был произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечено. Райбирование и скреперование скважины также прошло в штатном режиме. Спуск до забоя 3815 м обсадной колонны 244,5 мм и цементирование прошли в штатном режиме.

Бурение в интервалах I и II технических колонн было проведено в соответствии с техническим проектом и выполнен запланированный комплекс геофизических исследований.

По результатам проведенных испытаний реагентной системы ЛКР-1 можно сделать следующие выводы. Реагентная система ЛКР-1, полученная на основе сложного эфира нейтрального лигносульфоната и крахмала:

- существенно улучшает реологические и фильтрационные свойства бурового раствора, благодаря чему снижается риск осложнений;
- обладает ингибирующей способностью при прохождении активных глин, что обеспечивает устойчивость ствола скважины, безаварийное бурение и сокращение сроков строительства скважины.

Ведущий инженер  
ООО «Астрахань Газпром бурение»



Д.А. Тихонов

Главный технолог  
Волго-Уральского региона



Д.З. Шайхуллин

Ведущий инженер ОП Астрахань  
ООО «Сервисный Центр СБМ»



В.И. Упенников

Руководитель Волго-Уральского региона  
ООО «Сервисный Центр СБМ»



И.А. Четвертнева



СЕРВИСНЫЙ ЦЕНТР

ООО «Сервисный Центр СБМ»  
технологии - производство - сервис

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер

ОП Оренбург

ООО «Сервисный центр СБМ»

В.С. Соломенников

«21» июня 2020 г.

## АКТ

об промысловых испытаниях опытной партии реагента ЛГКР-1  
при бурении скв.№9051ОНГKM в инт. 1609-2500 м.

Комиссия в составе ведущего технолога ООО «Оренбург-Газпром бурение» Вишнякова Р.С., руководителя ОП Оренбург Алехина Д.С., супервайзера ОП Оренбург ООО «Сервисный Центр СБМ» Маликова И.Я., руководителя Волго-Уральского региона ООО «Сервисный Центр СБМ» Четвертневой И.А. составила настоящий акт о нижеследующем.

В скв.№9051 ОНГKM (проектная глубина 2500 м) после спуска эксплуатационной колонны диаметром 177,8 мм применена при бурении горизонтального открытого ствола с глубины 1619 м реагентная система ЛГКР-1, полученная на основе сложного эфира нейтрального лигносульфоната и гуаровой камеди. Получена опытная партия в объеме трех металлических бочек объемом 190 кг каждая. Реагент представляет собой жидкость темного цвета с легким специфическим запахом, плотностью 1,09-1,11 г/см<sup>3</sup>.

Разбуривание цементного стакана и оснастки обсадной колонны Ø177,8мм производилось с применением глинистого стабилизированного, высокоминерализованного калий содержащего раствора, оставшегося с предыдущего интервала. После разбуривания произвели замещение скважины на техническую воду  $\rho$  1,02 г/см<sup>3</sup>. После опрессовки цементного кольца и обсадной колонны произвели замещение скважины на полимер-коллоидный буровой раствор разработанный ООО «Сервисный Центр СБМ» для этой скважины с горизонтальным окончанием, полимерной основой которого явилась реагентная система ЛГКР-1.

Основное назначение применение ЛГКР-1 в составе бурового раствора – поддержание оптимальных фильтрационных, реологических и псевдопластичных свойств с целью предупреждения осложнений, эффективной очистки горизонтального ствола скважины и качественного вскрытия продуктивного пласта. Обработка бурового раствора реагентом ЛГКР-1 концентрацией 1,5-2 кг/куб. проводилась в БПР вводом через гидросмесительную воронку в циркулирующий буровой раствор

В процессе бурения интервала 1619-2500 м проблем с обработкой и поддержанием параметров промывочной жидкости в процессе бурения не отмечено. Отклонений параметров бурового раствора при строительстве интервала не отмечено. Фактический расход химических реагентов и материалов позволил вести



СЕРВИСНЫЙ ЦЕНТР

ООО «Сервисный Центр СБМ»

технологии - производство - сервис

контроль параметров бурового раствора в рамках утвержденной программы промывки.

Псевдопластичные свойства бурового раствора, содержащего реагентную систему ЛГКР-1 предотвращали образование шламовых «подушек» и внезапные прихваты бурильного инструмента. Это позволило осуществить бурение скважины в соответствии с техническим проектом и выполнять запланированный комплекс геофизических исследований.

При достижении забоя 2020м произвели подъем КНБК для записи ГИС и отбора керна. Комплекс ГИС при забое 2020м (АМК «Горизонт», ПТС, АКЦ, МТС) произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечено. В интервале 2020-2026м произвели отбор керна – операция прошла в штатном режиме.

Дальнейшее бурение в интервале 2026-2500м прошло в штатном режиме. Перед подъемом КНБК прокачали очищающую пачку в объеме 5 м<sup>3</sup> (ρ=1,05г/см<sup>3</sup>, УВ=28с), увеличение шлама на 3-5%. Закачка 5м<sup>3</sup> пачки со смазкой 6% на забой. Подъем КНБК прошел чисто. Комплекс ГИС при забое 2500м (АМК «Горизонт») произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечено.

В таблице приведены сведения о параметрах полимер-коллоидного буровой раствор в инт. 1609-2500 м.

Параметры	Единица измерений	Требования программы промывки	При бурении интервала	По окончании бурения
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1,04	1,03-1,05	1,05
Условная Вязкость (API)	секунд/кварта	35-50	37-42	42
Пластическая вязкость	сПз	12-20	12-13	12
ДНС (API)	фунт/100фут <sup>2</sup>	8-13	8-10	9
СНС (API)	фунт/100фут <sup>2</sup>	0-1/0-3	1/2	1/2
Водоотдача (API)	см <sup>3</sup> /30мин	3-5	3,5-3,9	3,6
Показатель консистенции	ед.	8,0-8,3	8,05-8,32	8,28
Коэффициент нелинейности	ед.	0,315-0,340	0,320-0,340	0,326
Корка	мм	≤0,5	0,2-0,3	0,3
pH	ед.	9,0-10,5	9,5-10,5	10

Приведенные данные свидетельствуют об удовлетворительных величинах параметров бурового раствора с применением реагентной системы ЛГКР-1, не было отмечено фактов каких-либо осложнений в виде затяжек бурильного инструмента, проработок ствола скважины, реагент ЛГКР-1 обеспечил стабильность ствола скважины и сокращение сроков строительства интервала открытого ствола на 10-15%.

Комплекс ГИС при забое 2500м (АМК «Горизонт») был произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечено. Райбирование и скреперование скважины также прошло в штатном режиме. После перевода скважины на минерализованную воду удельным весом 1,03г/см<sup>3</sup>, скважина закончена спуском НКТ до проектного забоя (2500 м).

По результатам проведенных испытаний реагента ЛГКР-1 можно сделать следующие выводы. Реагентная система ЛГКР-1, полученная на основе сложного эфира нейтрального лигносульфоната и гуаровой камеди:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 5, корп. 3, тел. / факс (495) 505-51-25, 231-44-56, e-mail: [mail@sbmpost.ru](mailto:mail@sbmpost.ru)

- существенно улучшает реологические и фильтрационные свойства бурового раствора, благодаря чему снижается риск осложнений;

- обладает способностью к поддержанию частиц выбуриваемой породы во взвешенном состоянии и выносу шлама, что формирует оптимальные условия для безаварийного процесса в горизонтальном интервале бурения.

Ведущий технолог  
ООО «Оренбург-Газпром бурение»



Р.С. Вишняков

Руководитель ОП Оренбург  
ООО «Сервисный Центр СБМ»



Д.С. Алехин

Супервайзер ОП Оренбург  
ООО «Сервисный Центр СБМ»



И.Я. Маликов

Руководитель Волго-Уральского региона  
ООО «Сервисный Центр СБМ»



И.А. Четвертнева

## ООО «Инженерный производственный центр ИНТЕХ»

450024 РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
РЕСПУБЛИКА БАШКОРТОСТАН, г. Уфа  
Ул. ЦЕНТРАЛЬНАЯ, 59  
тел. (3472) 90-98-73, факс (3472) 90-98-74

УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер  
ООО «ИПЦ ИНТЕХ»

М.Р.Рахматуллин

«12» 11 2007г.



### АКТ

о промысловых испытаниях биополимерной композиции К-3  
в составе буровых растворов при бурении скважин  
на месторождениях ООО «Башнефть-Добыча»

Комиссия в составе главного технолога ООО «ИНТЕХ» Ибрагимова Р.Ф., ведущего инженера сектора промысловых жидкостей ООО «БашНИПИнефть» Кашапова И.А., инженера отдела буровых работ ООО «Башнефть-Добыча» Мударисова Г.Д., руководителя сектора промысловых жидкостей ООО «БашНИПИнефть» Четвертневой И.А. составила настоящий акт о нижеследующем.

Для бурения и заканчивания скважин, в том числе горизонтальными и боковыми стволами был разработан облегченный полимерный буровой раствор с биополимерной добавкой К-3, сохраняющий низкое значение плотности ( $0,87-0,98 \text{ г/см}^3$ ) в течение запланированного периода бурения. Применение композиций на основе природных биополимеров (К-3) эффективно для месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, характеризующихся пониженными пластовыми давлениями и низкой проницаемостью коллекторов.

При бурении скважин на Арланском, Югомашевском, Николо-Березовском месторождениях в системе облегченного бурового раствора была применена композиция феррохромлигносульфонат+камедь+крахмал (композиция К-3), которая обладает выраженным синергетическим эффектом. Внедрение биополимерной композиции К-3 осуществлено при бурении эксплуатационных скважин, в том числе наклонно-направленных, горизонтальных при вскрытии продуктивных пластов в условиях низких значений пластовых давлений.

Бурение скважины № 4942 о Югомашевского месторождения проводилось в интервале продуктивных отложений известняков башкирского яруса (1150-1204 м). Буровой раствор с применением биополимерной композиции К-3 на окончание бурения имел следующие параметры:  $\rho = 0,90 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_{пл} = 22 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ,  $\tau_0 = 28 \text{ дПа}$ ,  $\Phi = 5,0 \text{ см}^3$  (при  $0,7 \text{ МПа}$ ),  $\text{pH} = 8,0$ . Бурение горизонтальной скважины № 4804 го Югомашевского месторождения также проводилось в интервале продуктивных отложений известняков башкирского яруса (1135-1385 м). Буровой

раствор с композицией К-3 на окончание бурения имел следующие параметры:  $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$ ,  $\eta_{пл} = 23 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ ,  $\tau_0 = 29 \text{ дПа}$ ,  $\Phi = 5,5 \text{ см}^3$  (при  $0,7 \text{ МПа}$ ),  $\text{pH} = 8,0$ .

Сравнительные результаты опытно-промысловых испытаний (результаты освоения) облегченного бурового раствора с применением биополимерной композиции К-3 на Югомашевской площади ООО «Нефтекамского УБР», а также данные по скважинам, законченным на указанной площади с промывкой безглинистым полисахаридным раствором плотностью  $1,04\text{-}1,06 \text{ г/см}^3$  позволяют заключить, что применение биополимерной композиции К-3 в интервале продуктивных отложений известняков башкирского яруса Югомашевского месторождения дает лучшие результаты, по сравнению с применением в идентичных горно-геологических условиях (пониженные пластовые давления) полисахаридного бурового раствора, в котором композиция К-3 не применялась.

Буровой раствор	Номер скв-ны	Мест-ние	Интервал бурения, м	Тип коллектора	Параметры раствора		Дебит, м <sup>3</sup> /сут
					$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Phi$ , см <sup>3</sup>	
Облегченный	5246	Югомашевское	1073-1106	известняк	0,94	5,5	10,6
Глинистый	4726	Югомашевское	1289-1304	известняк	1,15	8,0	0,7
Полимер-солевой	5258	Югомашевское	1158-1190	известняк	1,16	5,5	6,5
Полимер-солевой	4396	Югомашевское	1104-1353	известняк	1,17	5,5	1,1
Глинистый	4927	Югомашевское	1095-1129	известняк	1,27	7,0	1,8
Облегченный	4804	Югомашевское	1126-1389	известняк	0,95	3,0	10,8
Полисахар.	4898	Югомашевское	1097-1352	известняк	1,03	5,5	3,5
Облегченный	8114	Арланское	1616-1654	известняк	0,93	3,0	4,2
Глинистый	2925	Арланское	1455-1545	известняк	1,36	8,0	1,1
Полисахар.	259	Ардатовское	1421-1430	известняк	1,08	5,0	0,6
Облегченный	1352	Искринское	1590-1643	известняк	0,97	3,5	8,9
Глинистый	1367	Искринское	1791-1833	известняк	1,14	7,0	2,97
Полисахар.	1364	Искринское	1686-1723	известняк	1,02	4,0	0,4

Биополимерная композиция К-3 в составе облегченного бурового раствора позволила буровому раствору сохранять достаточно высокую стабильность в процессе бурения скважины. Как показал опыт бурения перечисленных скважин, в течение всего периода применения композиции К-3, в скважинах не отмечались какие-либо осложнения: отсутствовали затяжки

или посадки бурильного инструмента, не наблюдались прихваты, потери раствора вследствие поглощения.

Ведение процесса бурения с применением разработанного облегченного полимерного бурового раствора с применением биополимерной композиции К-3 не требует использования дополнительного оборудования (компрессорного хозяйства, дегазаторов и т.д.) и обслуживающего персонала. В качестве буровых установок можно применять стандартные буровые станки с обычным бурильным инструментом и специальные станки с гибкой непрерывной трубой (колтюбинг).

Успешно проведенные опытно-промысловые испытания биополимерной композиции К-3 в составе облегченного бурового раствора при заканчивании скважин, в том числе горизонтальными стволами, на месторождениях Башкортостана свидетельствуют о перспективности его применения при вскрытии продуктивных пластов с аномально низкими пластовыми давлениями. Дополнительным преимуществом созданной биополимерной композиции К-3 (феррохромлигносульфонат+камедь+крахмал) являются:

- улучшение реологических (снижение условной вязкости на 24-26% и двукратном увеличении пластической вязкости и динамического напряжения сдвига) и фильтрационных (снижение показателя водоотдачи более чем на 20%) параметров облегченного бурового раствора;

- способность к предотвращению проникновения фильтрата бурового раствора в призабойную зону коллектора, что подтверждается данными по добыче углеводородного сырья на скважинах, пробуренных с применением биополимерной композиции К-3 в составе облегченного бурового раствора (дебиты увеличились до 3,5 раз по сравнению с другими буровыми растворами, где биополимерная композиция К-3 не применялась).

Главный технолог ООО «ИНТЕХ»

Р.Ф. Ибрагимов

Ведущий инженер  
сектора промысловых жидкостей  
ООО «БашНИПИнефть»

И.А. Кашапов

Инженера отдела буровых работ  
ООО «Башнефть-Добыча»

Г.Д. Мударисов

Руководитель сектора  
промысловых жидкостей  
ООО «БашНИПИнефть»

И.А. Четвертнева



УТВЕРЖДАЮ

Руководитель проекта «Таймыр»

АО «НПО «Полицелл»

А.С. Давлетшин

27 сентября 2019 г.

## АКТ

о промышленных испытаниях полимерной композиции К-2 для буровых растворов при бурении скв.№31 Западно-Иркинского месторождения п-ва Таймыр

Комиссия в составе главного технолога ООО «Сервисный Центр СБМ» Шайхуллина Д.З., ведущего инженера ООО «ТаймырБурСервис» Антропова Д.А., руководителя Волго-Уральского региона ООО «Сервисный Центр СБМ» Четвертневой И.А., составила настоящий акт о нижеследующем.

Фактическая конструкция поисково-оценочной скв.№31 Западно-Иркинского месторождения была следующей:

Фактическая конструкция скважины		
Интервал	Диаметр, мм	Глубина по стволу, м
Кондуктор	323,9	708
Промежуточная колонна	244,5	3300
Хвостовик	146,1	3777,4

Разбуривание цементного стакана и оснастки ОК 323,9мм производилось на глинистом растворе, оставшегося с предыдущего интервала.

Для бурения интервала под промежуточную колонну приготовлено общего объема 971,4 м<sup>3</sup> полимерного бурового раствора на основе ПАА-Н (Flodrill TS 705), а также низко- и высоковязкого ПАЦ.

Бурение в интервале 708-2970м проходило в штатном режиме. Проблем с обработкой и поддержанием параметров промывочной жидкости в процессе бурения данного интервала не отмечено. Отклонений параметров бурового раствора при строительстве указанного интервала не отмечено. Фактический расход химических реагентов и материалов позволил вести контроль параметров бурового раствора в рамках утвержденной программы промывки.

При достижении забоя 2900м произведен запись ГИС. Комплекс ГИС произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечено.

В интервале 2932-2950м произведен отбор керна с КОС Ø187,3мм. Отбор керна прошел без затяжек / посадок, вынос керна материала 100%.

Во время промывки на забое 2950м после проведения СПО для смены КНБК на устье скважины отмечен выход газированного бурового раствора в объеме 15м<sup>3</sup> с плотностью 1,07г/см<sup>3</sup>. При достижении забоя 2970м во время бурения отмечено увеличение значения показателя фильтрации с 5,8мл/30мин до 6,5мл/30мин. Для поддержания показателя фильтрации в рамках программных значений произведена обработка бурового раствора понизителями фильтрации (ПАА-Н, ПАЦ-Н) – результат отрицательный.

При достижении забоя 3055м зафиксированы следующие изменения параметров бурового раствора, а именно:

- Рост водоотдачи с 5,8 мл/30мин до 19 мл/30мин,

- Снижение ДНС с 19 фунт/100фут<sup>2</sup> до 13 фунт/100фут<sup>2</sup>,
- Снижение СНС 5/6 фунт/100фут<sup>2</sup> до 4/12 фунт/100фут<sup>2</sup>,
- Рост содержания хлорид-ионов с 550 мг/л до 3000 мг/л,
- Рост содержания ионов Са<sup>2+</sup> с 35 мг/л до 140 мг/л, б.
- Снижение щелочности раствора Рm с 0,3 до 0,1
- Изменение значения Pf/Mf с 0,2/0,07 до 0,06/0,35.

При дальнейшем углублении в интервале 3055-3060м зафиксировано дальнейшие изменения параметров бурового раствора: рост водоотдачи с 19 мл/30мин до 26 мл/30мин, снижение СНС 4/12 фунт/100фут<sup>2</sup> до 3/6 фунт/100фут<sup>2</sup>.

После обработки бурового раствора композицией К-2 был получен положительный результат: отмечено снижение показателя фильтрации с 26 мл/30мин до 5,8мл/30мин. Композиция К-2 представляет собой композицию природных полимерных реагентов – крахмального реагента (Поли КР-Ф) и реагента ксантанового типа (Биоксан).

Изменение параметров бурового раствора характеризуется как осложнение геологического характера. Причиной роста фильтрации, по результатам рентгенофлюорисцентного анализа выбуренной горной породы в лаборатории Санкт-Петербургского горного университета, обусловлено большое содержание железа, до 14,34%. При таком содержании в породе железа происходит постепенная необратимая адгезия полимеров на данном химическом элементе, концентрация растворимых полимеров стремится к «0», даже несмотря на постоянную обработку, что и привело к неконтролируемому росту фильтрации.

Только за счет применения неионогенных полимеров композиции К-2 (крахмального реагента ПолиКР-Ф и биополимера Биоксан) позволило снизить и стабилизировать показатель фильтрации в скважине.

Параметры	Требования программы промывки	При бурении	По окончании бурения
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,10 ± 0,03	1,07-1,13	1,15
Условная Вязкость, секунд/кварта	40-70	40-70	60
Водоотдача, см <sup>3</sup> /30мин	≤6,0	4,8-26	5,8
СНС, фунт/100фут <sup>2</sup>	5-12/6-20	5-9/6-14	5/6
pH	8,0-10,0	9,0-10,0	10,0
Корка, мм	≤1	0,4-1,0	0,5
ДНС, фунт/100фут <sup>2</sup>	10-25	9-25	15
Пластическая вязкость, сПз.	10-25	13-38	14
Песок, %	≤1	0,3-1,0	0,3
МВТ	≤50	21,0-50,0	21
Содержание твердой фазы	≤12,0	8-10	10
Содержание смазки	≤1.0	0-0,2	0,2

В интервале 2950-3070м произведена расширка ствола скважины с Ø187,3мм до Ø295,3мм. Осложнений и отклонений параметров бурового раствора при расширке ствола скважины не зафиксировано.

При достижении забоя 3111м отмечено поглощение бурового раствора интенсивностью 2,8м<sup>3</sup>/ч. Поглощение ликвидировано прокачкой кольматирующей пачки в объеме 20м<sup>3</sup> с концентрацией МБП 120кг/м<sup>3</sup>.

При дальнейшем углублении на глубине 3131м, 3181м зафиксирован рост газопоказаний до 16,1% и 56,09% соответственно. В соответствии с телефонограммой №49 от 29.11.2019г произведена обработка бурового раствора Молотым мрамором для увеличения плотности с 1,13г/см<sup>3</sup> до 1,15г/см<sup>3</sup>. После

утяжеления раствора до указанной плотности рост газопоказаний не зафиксировано.

По достижению проектного забоя интервала (3300м) произведен подъем КНБК под запись ГИС. Подъем КНБК произведен без затяжек.

Комплекс ГИС произведен в полном объеме, осложнений при записи ГИС не отмечено.

Перед спуском и креплением ОК 219,1мм произведена шаблонировка ствола скважины с последующей установкой кольматирующей пачки на забой в объеме  $20\text{м}^3$  с концентрацией МБП  $120\text{кг}/\text{м}^3$ .

Цементирование скважины произведен в 2 ступени: в интервале 3300-1700м, 1700-0м. При цементировании первой ступени отмечено поглощение бурового раствора в объеме  $22\text{м}^3$ . Цементирование второй ступени прошло штатно, без осложнений.

Настоящим актом отмечаем, что буровой раствор на основе ПАА-Н (Flodrill TS 705) не выдержал полиминеральной агрессии (неконтролируемый рост показателя фильтрации) и обработки раствора низко- и высоковязким ПАЦ привели к отрицательному результату.

Только применение неионогенных полимеров композиции К-2 (крахмального реагента ПолиКР-Ф и биополимера Биоксан) позволило снизить и стабилизировать показатель фильтрации бурового раствора и успешно добурить интервал промежуточной колонны до проектного забоя, провести все запланированные работы по ГИС, спуску и цементированию ОК.

Главный технолог  
ООО «Сервисный Центр СБМ»

Д.З. Шайхуллин

Ведущий инженер  
ООО «ТаймырБурСервис»

Д.А. Антропов

Руководитель  
Волго-Уральского региона  
ООО «Сервисный Центр СБМ»

И.А. Четвертнева

## ООО «АНЕГА - бурение»

РФ, Республика Башкортостан  
450005, Уфа, ул. 8-го Марта, д.12  
Тел./факс: 8(347) 253-09-96,  
e-mail: anega@anegabur.ru,  
<http://www.anegabur.ru>  
ОКПО 95836994 ОГРН 068603063210



РФ, Тюменская область, ХМАО-Югра,  
Нижневартовский р-он, Самотлорское м/р  
нефти, Производственная база «Тэсло».  
Тел./факс: 8(3466) 65-53-32  
e-mail: anegaNV@anegabur.ru  
ИНН/КПП 8603134016 / 027801001



УТВЕРЖДАЮ  
Главный инженер  
ООО «АНЕГА-бурение»  
\_\_\_\_\_ Р.Ф. Марданов  
\_\_\_\_\_ » 07 2008 г.

## АКТ

о промысловых испытаниях полимерной композиции К-2 для  
буровых растворов при бурении скважин на месторождении  
Тимано-Печерской провинции

Комиссия в составе главного технолога ООО «АНЕГА-бурение» Хайбуллина Р.И., ведущего инженера ООО «Северная нефть» Иванова К.В., руководителя сектора промысловых жидкостей ООО «АНЕГА-бурение» Четвертневой И.А., составила настоящий акт о нижеследующем.

Бурение эксплуатационной скважины №605 куста №1 Северо-Баганского месторождения осуществлялось в соответствии с ГТЗ, план - программой на проводку бокового горизонтального ствола.

Скважина №605 наклонно - направленная с горизонтальным окончанием со следующими параметрами проектными и фактическими данными:

Обсадная колонна	Проектная	Фактическая
- направление 426мм	30 м	30 м
- кондуктор 324мм	450 м	451 м
- техническая колонна 245мм	2422 м	вырезано «окно» на гл.1305-1310м
- эксплуатационная колонна 168 мм	3195 м	-
- открытый ствол	3644 м	-

Согласно ГТН на скв.№605 куста №1 Северо-Баганского месторождения геологический разрез в интервале 1305-2669 м представлен переслаиванием песчаников, алевролитов и глин с прослоями аргиллитов (нижнетриасовый отдел, верхний и нижний отделы пермской системы).

При бурении скв.№601 Северо-Баганского месторождения применена полимерная композиция К-2 (камедь+крахмал), обладающая выраженным синергетическим эффектом в составе полимеркалийевого бурового раствора.

Композиция К-2 представляет собой композицию природных полимерных реагентов – крахмала и камеди. Наиболее эффективными системами буровых растворов для бурения данных пород являются полимеркалийевые буровые растворы с применением полимерной композиции

К-2, что и было предложено и согласовано в «Программе промывки для бурения бокового ствола скв.605 Северо-Баганского месторождения».

Эффективность применяемого композиции К-2 в составе полимеркалийевого раствора доказана успешным бурением скважины в интервале 1305-2669 м. В процессе бурения КНБК и режим бурения соответствовали проектным значениям (долото 215,9 ; ВЗД 5LZ172 уг.пер.0,93°с ; О.К.; телесистема; переводник М 3-121 х Н 3-133 (общая длина КНБК – 30,13 метров); СБТ 114х8,56 «S-135» – остальное; режим бурения: осевая нагрузка – 14 т, производительность– 26 л/сек, давление – 11.5 МПа.

Фактические параметры бурового раствора соответствовали параметрам, предусмотренным согласованной «Программой промывки для бурения бокового ствола скв.605 Северо-Баганского месторождения»:

Параметры раствора	Ед. изм.	Проектные	Фактические
плотность	г/см <sup>3</sup>	1.10 ± 0.02	1.12
условная вязкость	сек	25-40	36
водоотдача	см <sup>3</sup> /30	5 -7	4,2
СНС	Па	1-3/2-4	2 / 4
рН		8-9	9
толщина корки	мм	0.5 ± 0.2	0.2
содержание песка	%	< 1.0	0.2

По опыту успешного применения полимерной системы К-2 на скв.№605, в дальнейшем данная композиция была применена в составе буровых растворов на скважинах №№ 602, 620, 601, 603, 604, 606, 605 куста №1 Северо-Баганского месторождения. При бурении не отмечались какие-либо осложнения, применение полимерной композиции К-2 показало, что она:

- благодаря синергетическому эффекту совместного применения крахмала и камеди существенно улучшает фильтрационные и реологические свойства бурового раствора;

- совместима с компонентами бурового раствора, технологична при применении;

- способствует эффективному удалению выбуренной породы, что создает условия для безаварийного процесса бурения, особенно горизонтальных стволов скважин.

Главный технолог  
ООО «АНЕГА-бурение»



Р.И. Хайбуллин

Ведущий инженер  
ООО «Северная нефть»



К.В. Иванов

Руководитель  
сектора промывочных жидкостей  
ООО «АНЕГА-бурение»



И.А. Четвертнева