

На правах рукописи

ЧЕТВЕРТНЕВА ИРИНА АМИРОВНА



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

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Уфа 2022

Работа выполнена на кафедрах «Общая, аналитическая и прикладная химия» и «Бурение нефтяных и газовых скважин» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный консультант доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАО
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович

Официальные оппоненты: **Силин Михаил Александрович**
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина» /
заведующий кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности

Кадиев Хусаин Магомедович
доктор химических наук
ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН» / руководитель сектора
«Глубокая переработка углеродсодержащего сырья»

Анисимов Александр Владимирович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» / заведующий лабораторией гетероатомных соединений

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова»

Защита диссертационной работы состоится «03» февраля 2023 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

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

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 промывочных 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. Куляшова, 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 нефтепромышленной 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 нефтепромышленной 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: камеди с крахмалом; камеди 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описана общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен анализ экономических и промышленных аспектов применения возобновляемых сырьевых компонентов природного происхождения на основе изучения категорий использования и репродукции мировых запасов леса для более чем 150 различных стран мира со второй половины XX века. Используются данные отечественных и международных

источников, в частности ФАО (продовольственной и сельскохозяйственной Организации Объединенных Наций), по которым общая площадь лесов мира составила 39 991 336,2 км², или около 30,8% от общей площади суши в мире (по состоянию на 2019 год). Установлено, что Россия является мировым лидером по лесным ресурсам (Таблица 1).

Таблица 1 – Распределение площади лесов по странам мира

№	Страна	Площадь лесов, км ²	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%

Россия является мировым лидером по лесным ресурсам, особенно в сравнении со странами Европы, общая суммарная площадь лесов для 45 стран Европы составляет 2 205 738 км², в то время как для России – 8 148 895 км² (Рисунок 1).

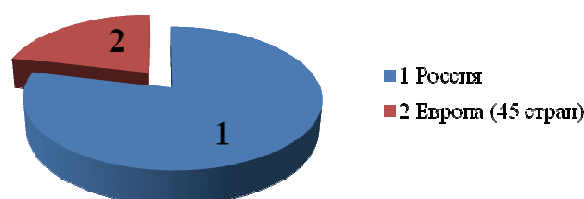


Рисунок 1 – Распределение лесных запасов по странам Европы и в России

По запасам хвойной древесины Россия также является страной-лидером: на долю нашей страны приходится 88% мировых хвойных лесов. Общий ежегодный прирост древесины в России в настоящее время составляет около 830 млн м³. В работе проведен анализ открытых публикационных источников по запасам мировых и отечественных лесных и древесных ресурсов по 206 странам мира по состоянию с 1960-х гг. и по сегодняшний день и установлено, что России принадлежит 23% мирового лесного и 25% древесного запасов.

Во второй главе рассмотрены как объекты исследования древесина и продукты ее химической переработки, применительно к вопросам нефтепромышленной химии. Условно компонентный состав древесины представлен на Рисунке 2.

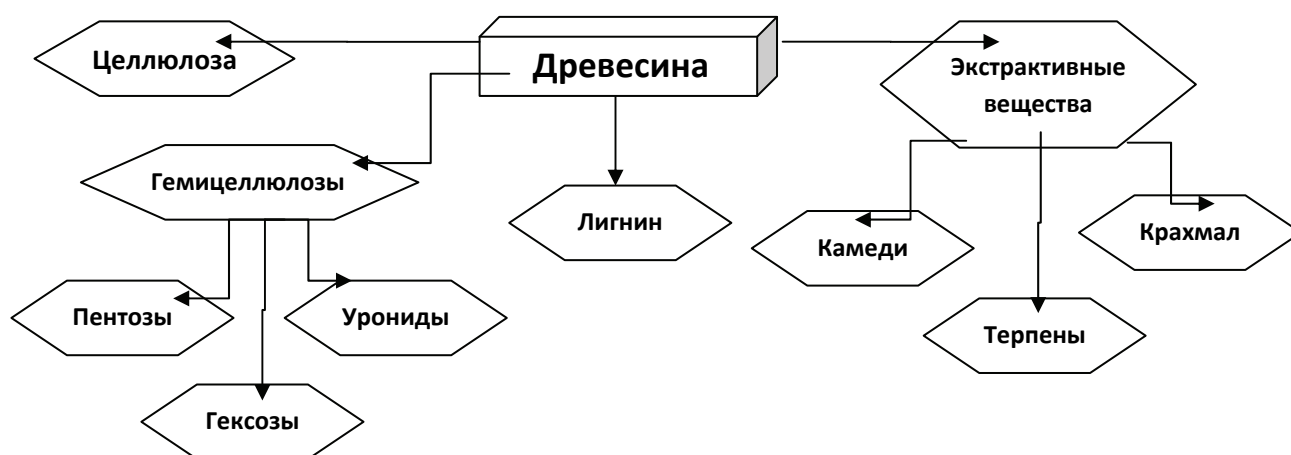


Рисунок 2 – Условный компонентный состав древесины

Видно, что в структуре древесины можно выделить существенную полисахаридную составляющую, представленную целлюлозной и нецеллюлозной (гемицеллюлозной) структурами. 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, последние придают древесине органолептические свойства. Между углеводными и ароматическими составляющими древесины действуют

водородные связи и силы межмолекулярного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса).

Свойства присутствующих в древесине компонентов актуальны в нефтепромышленной химии – это стабилизирующие (целлюлоза, крахмал), реологические, псевдопластичные (камеди) и дубящие (лигносульфонат) свойства. Макромолекула ЛСТ содержит ароматическую и углеводную составляющие. В работе предложена методика разделения ароматической и углеводной частей ЛСТ методом гель-фильтрации (Рисунок 3).

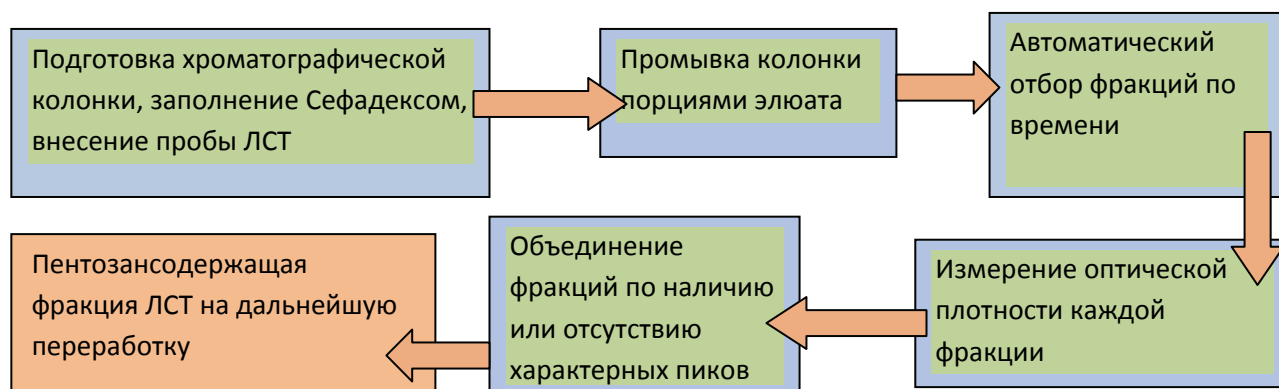


Рисунок 3 – Блок-схема процесса гель-фильтрации

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 4).

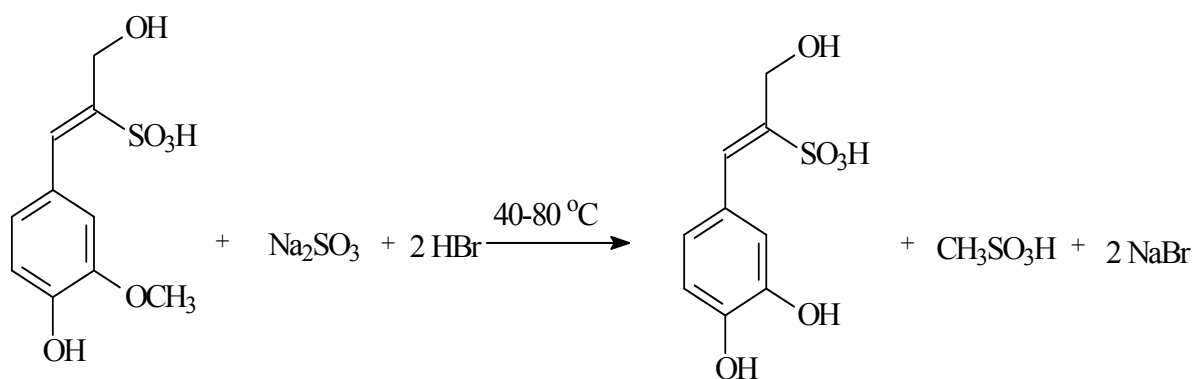


Рисунок 4 – Принципиальная схема реакции деметилирования

Согласно разработанной методике, основанной на реакции деметилирования лигносульфоната (патент №2739026) получили раствор, оптическую плотность которого измеряли на приборе «СПЕКСС-700» при длине волны 280 нм, характерной для ОН-фенольных функциональных групп (Рисунок 5).

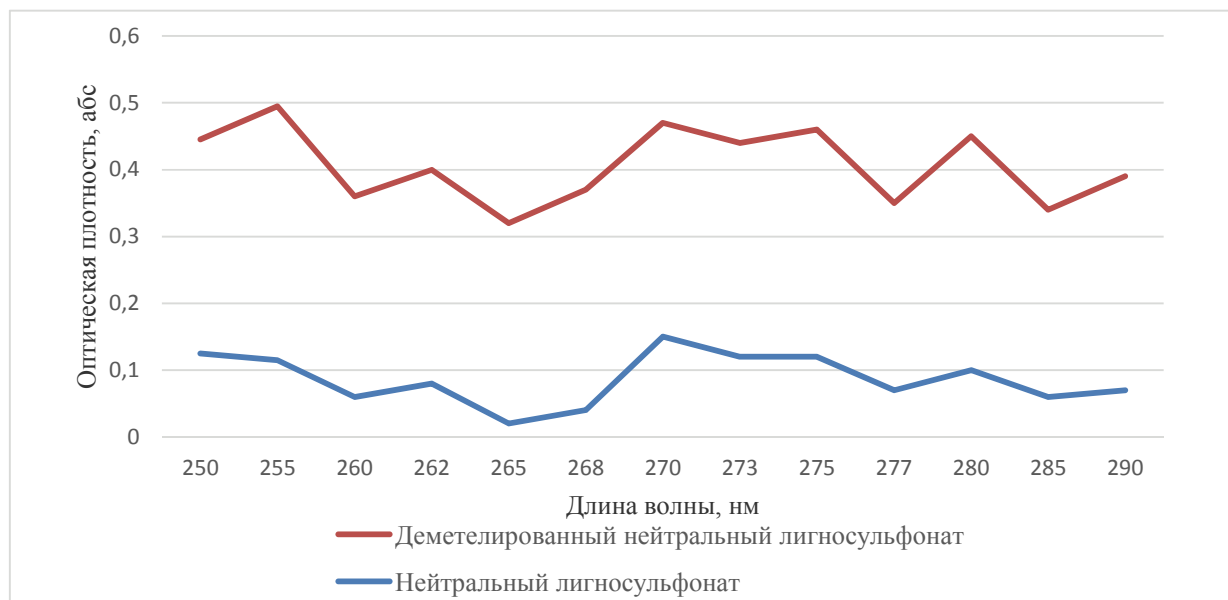


Рисунок 5 – Спектральные характеристики растворов нейтрального ЛСТ и деметилированного нейтрального ЛСТ

В результате количественное содержание ОН-фенольных групп в составе макромолекулы увеличивается с 1,7 до 6,5 %. Указанное коррелирует с экспериментальными данными, согласно которым показатель таннидности недеметилированного нейтрального лигносульфоната составлял не более 21% и вырос до 32% (увеличение составило 32–34 %).

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.

В третьей главе представлена концепция использования углеводной части нейтральных лигносульфонатов как пентозансодержащего сырья. В

работе исследована гидролизуемая полисахаридная составляющая древесины – гемицеллюлоза, состоящая из остатков пентоз и гексоз, по природе которых гемицеллюлозы можно классифицировать следующим образом (Рисунок 6).

С целью получения из гемицеллюлозы полезных продуктов в работе исследован состав углеводной части ЛСТ и установлено существенное отличие углеводной части лигносульфонатов сульфитного и нейтрального сульфитного способа делигнификации древесного сырья.

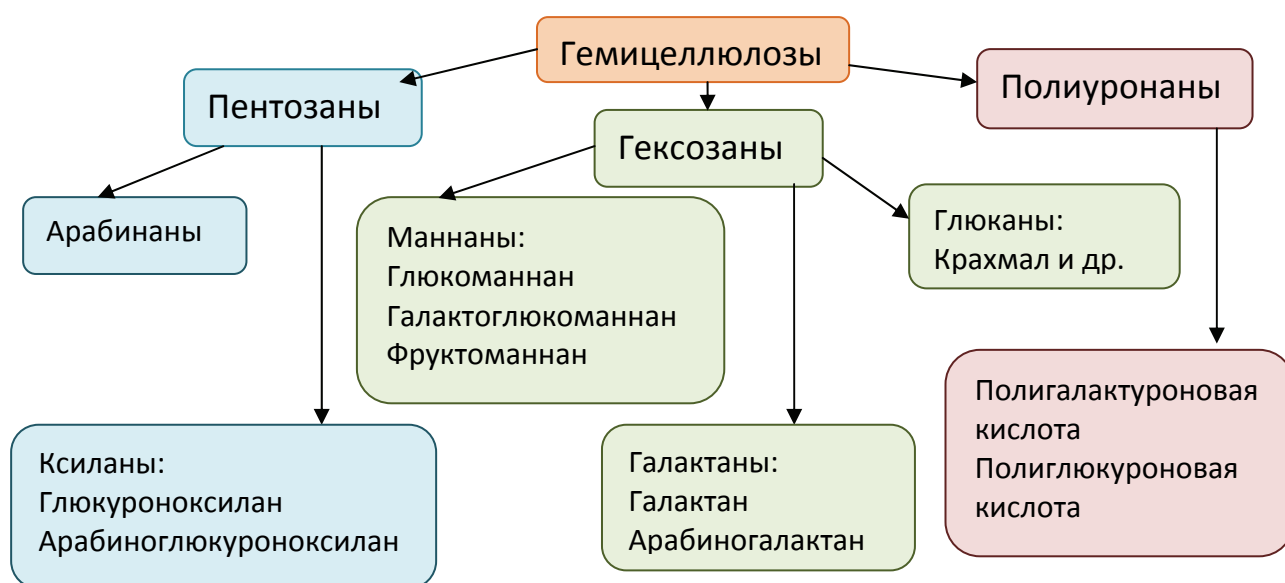


Рисунок 6 – Классификация гемицеллюлоз (нецеллюлозных полисахаридов) по природе главных остатков моносахаридов

Использован метод тонкослойной хроматографии и установлено, что в составе лигносульфонатов нейтрального способа получения углеводная часть представлена в основном пентозами (ксиланами), в составе сульфитных ЛСТ – гексозами (маннанами) (Рисунок 7). Этим показано, что углеводная часть нейтральных лигносульфонатов относится к категории пентозансодержащего сырья. С целью практического использования пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, выделенной в результате фракционирования методом гель-фильтрации, успешно апробировано в лабораторных условиях получение производных фурана.

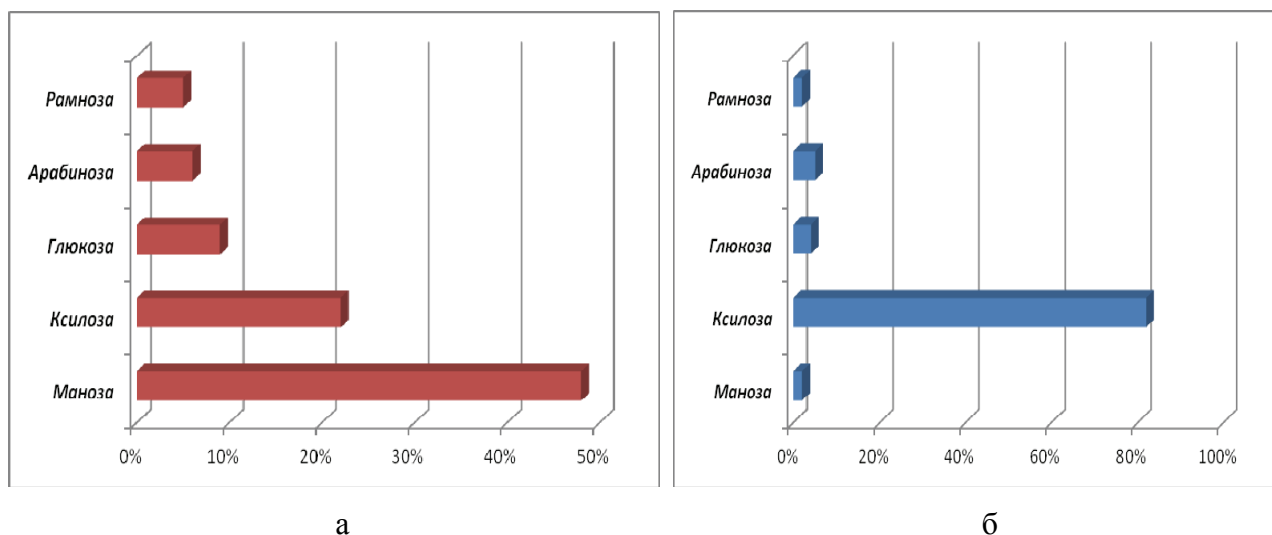


Рисунок 7 – Состав моносахаридов углеводной части лигносульфонатов, полученных: а – сульфитной варкой; б – нейтрально-сульфитной варкой

Фуран как продукт конверсии пентозанов получали в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбоксилировании с получением фурфурола; декарбонилирование фурфурола с получением фурана (Рисунок 8).

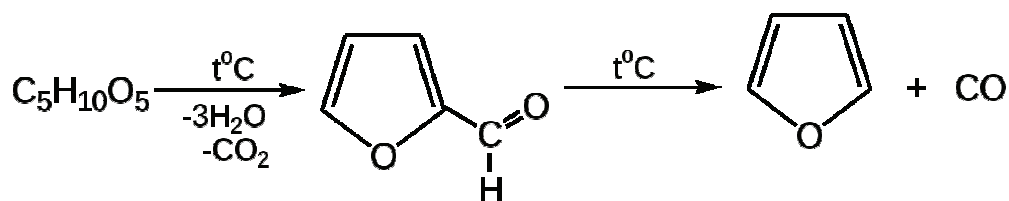
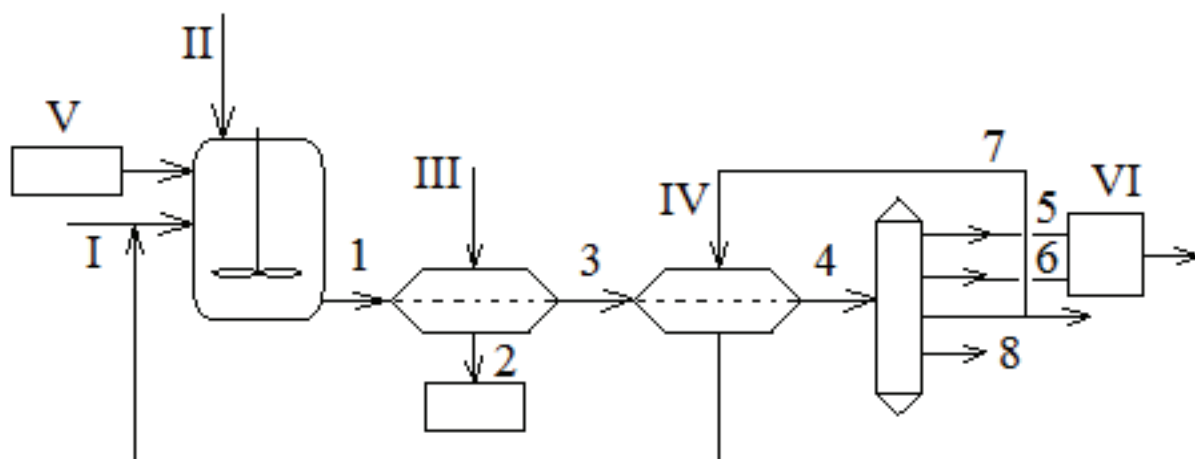


Рисунок 8 – Схема конверсии пентозанов через стадию фурфурола до фурана

Принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов представлена на Рисунке 9. Составлен материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР (Таблица 2). Объединение 1 и 2 фракций – фурана и тетрагидрофурана с выходом порядка 25% – стали основой реагента ЛДФР, обладающего бактерицидными свойствами, которые востребованы при строительстве нефтегазовых скважин, в частности для предотвращения и подавления бактериальной деструкции бурового раствора на полисахаридной основе (Таблица 3).



Реактор периодического действия с мешалкой

сырьевые потоки:

I – вода техническая

II – пентозансодержащая фракция
лигносульфоната (после гель-фильтрации)

V – парогенератор

Центрифуга с сепарирующим барabanом

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 °C)

на смеситель

6 – ТГФ (66 °C) на смеситель

7 – толуол (110 °C) на

рециклинг в горизонтальный
экстрактор

8 – фурфурол (161 °C)

Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема получения из пентозансодержащей фракции нейтральных ЛСТ продуктов фуранового ряда

Таблица 2 – Материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР

Вход	m, г	w, % мас.	Выход	m, г	w, % мас.
<i>Стадия 2. Фракционирование сырья методом гельфильтрации</i>					
1.Нейтральный лигно-сульфонат натрия	100	100			
2. Фракция 1 ароматическая				50	50
3.Фракция полисахаридная (пентозансодержащая)	2			30	30
			4.Потери	20	20
Итого	100	100	Итого	100	
<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	255	100	Итого	255	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	165	100	Итого	165	100
<i>Стадия 6. Экстракция фурфурола толуолом</i>					
1.Жидкая фаза после разделения	155	60,8			
2. Толуол	100	39,2	1.Органический слой 2.Водный слой (на рециклинг) 3.Потери	155 100 0	60,8 39,2 0
Итого	255	100	Итого	255	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	140		Итого	140	100
Всего	915	100	Всего	915	100

Таблица 3 – Эффективность подавления бактериальной агрессии различными реагентами

№	Состав раствора	Показатели раствора								
		ρ , г/см ³	УВ, с	Φ см ³	Φ (92 °С) см ³	СНС, Па		$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	рН
						1 мин	10 мин			
1	Исходный (куганакский глино порошок – 27% + Na ₂ CO ₃ – 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 (производные гексаметилентетрамина).

Таким образом, в работе реализована возможность получения на основе углеводной фракции нейтральных лигносульфонатов перспективного реагента с антимикробными свойствами ЛДФР. Этим может быть расширена область применения лигносульфонатов и снижены экологические риски, возникающие в результате низкой востребованности инактивного нейтрального лигносульфоната, который, как показано выше, является ценным отечественным пентозансодержащим сырьем.

В четвертой главе описаны способы и разработаны методики получения многофункциональных реагентных систем на основе камедей, крахмала, лигносульфоната, способных взаимодействовать между собой с образованием новых соединений.

Примечательно, что единственным сырьевым источником, который объединяет все перечисленные виды полисахаридов, является только древесина, основными структурными компонентами которой являются

углеводная (целлюлоза, гемицеллюлозы) и ароматическая (лигнин) части, а также экстрактивные вещества (крахмал, камеди, терпены, урони́ды).

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 %.

В работе классифицированы по источникам получения, способам модификации и областям применения такие природные полисахариды, как крахмал, целлюлоза, камеди.

Камеди представляют собой растворимые в воде или набухающие в ней полимеры моносахаридов: глюкозы, галактозы, арабинозы, рамнозы, уроновых кислот (Рисунок 10).

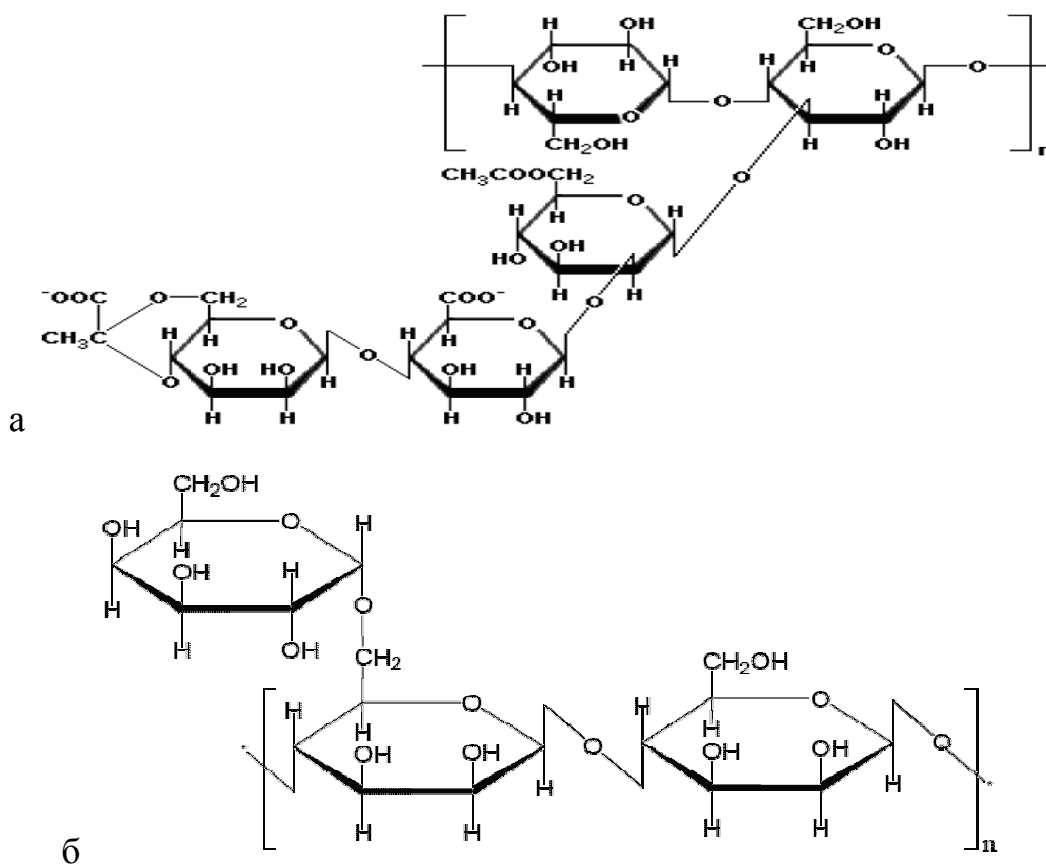


Рисунок 10 – Структурные формулы камедей: а – ксантановой; б – гуаровой

В работе проведен анализ известных видов камедей и сформирован подход для сквозной классификации камедей по физико-химическим, электрическим и биологическим факторам. Камеди в зависимости от происхождения принято разделять: на экссудаты (смолы, выделяемые растениями); биосинтетические коллоиды – полисахариды микроорганизмов, накапливаемые в культуральной жидкости (Таблица 4).

Таблица 4 – Классификация смолистых веществ (камедей) по источнику получения

Наименование	Источник получения
Гуммиарабик (лат. gummi – камедь, arabicu – аравийский)	Получают из высохшего сока акаций <i>Acaciasenegal</i> и <i>Vachellia (Acacia) seyal</i>
Гуммигати (ghatti) — гумми	Получают из сока деревьев рода <i>Anogeissus</i>
Трагакант (гуммитрагакант, лат. Gummi Tragacanthae)	Получают из сока кустарников рода астрагал (<i>Astragalus</i>), который вытекает из трещин или надразов стеблей или ветвей
Карайи (англ. karayagum)	Получают из сока деревьев рода стеркулия (<i>Sterculia</i>), а также из других видов <i>Sterculia</i> (сем. <i>Sterculiaceae</i>) или <i>Cochlospermumgossypium</i> .
Гуаровая камедь	Получают из бобов гуарового дерева <i>guarbeans</i> или индийской акации
Камедь рожкового дерева (англ. carobbeangum)	Получают из стручков рожкового дерева, вечнозеленых средиземноморских акаций
Камедь Бета-глюкан (англ. BetaGlucan, β -Glucan)	Является компонентом клеточной стенки грибов, микроорганизмов и злаков
Даммарская камедь	Получают из сока деревьев семейства диптерокарповые (<i>Dipterocarpaceae</i>)
Глюкоманнан (англ. Konjacgum)	Получают из корня растения аморфофаллусконьяк <i>Amorphophalluskonjac</i>
Псиллиум (англ. Psyllium)	Получают из шелухи семян подорожника (<i>Plantago</i>)
Камедь тары (англ. Taragum)	Получают из семян дерева Тара (перуанского дерева)
Геллановая камедь (англ. Gellangum)	Получают в результате метаболизма особых бактерий <i>Sphingomonaselodea</i>
Ксантан или ксантановая камедь (англ. xanthangum, xanthan)	Получают путем ферментации глюкозы или сахарозы бактериями <i>Xanthomonascampestris</i>

Наибольшее распространение в нефтепромысловой химии приобрела ксантановая камедь, способная регулировать реологические параметры промывочных жидкостей как дисперсных систем, придавая им псевдопластичные свойства с целью снижения осложнения при нефтедобыче.

Использование функций лигносульфоната как компонента при образовании сложных эфиров изучено в работе на примере модификации его фосфоновыми группами в составе оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) при встраивании фосфонового фрагмента в пропановую цепочку мономерного звена лигносульфоната. Указанное способствует проявлению комплексных свойств фосфонового фрагмента и формирует условия образования сложного эфира ЛСТ с ОЭДФК (Рисунок 11).

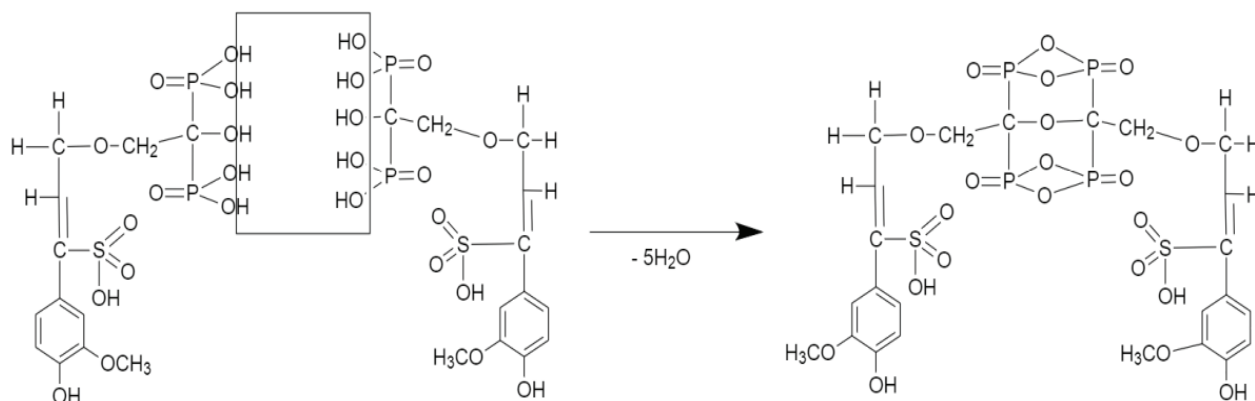


Рисунок 11 – Схема образования комплексного соединения ЛСТ с ОЭДФК

Аналогичный эффект получен в работе при использовании полисахаридных композиций ЛСТ с модифицированным крахмалом и более экономически выгодным представителем ряда камедей – гуаровой камедью.

Некоторые модификации крахмала и лигносульфонаты, особенно нейтральные, обладают сходными технологическими характеристиками и способны взаимодействовать между собой с образованием сложных эфиров – сульфокрессиэфиров. 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. На

второй стадии проводили сульфатирование полученного карбоксикрахмала лигносульфоновой кислотой. Полученный продукт быстро охлаждали, осадок промывали водным раствором этанола и после разделения 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.

Сложные эфиры крахмалов получают реакцией этерификации между спиртовыми гидроксильными группами крахмальных молекул и ацилирующими или фосфорилирующими агентами. Нами в качестве ацилирующего агента использован анион лигносульфоновой кислоты (Рисунок 12).

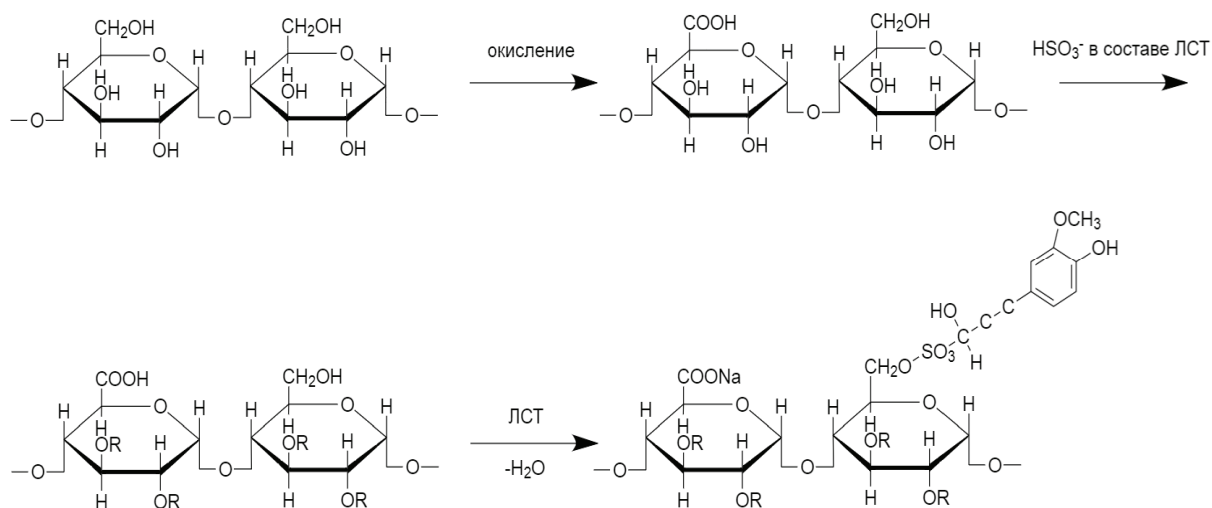


Рисунок 12 – Схема получения сульфолигнокарбоксиэфира крахмала

Результатом проведенного процесса является получение нового реагента ЛКР-1 (сульфолигнокарбоксиэфира крахмала). Эффективность полученного реагента ЛКР-1 показана на примере изотерм адсорбции нейтральных ЛСТ, крахмала и ЛКР-1 на твердых фазах (Рисунок 13).

Физические характеристики реагента ЛКР-1 доказаны расчетом работы адсорбции как основной характеристики работы реагента в скважине. Для чего были посчитаны: энергия Гиббса, значения величины предельной адсорбции с расчетом площади молекулы, толщины адсорбционного слоя и работы адсорбции (Таблица 5).

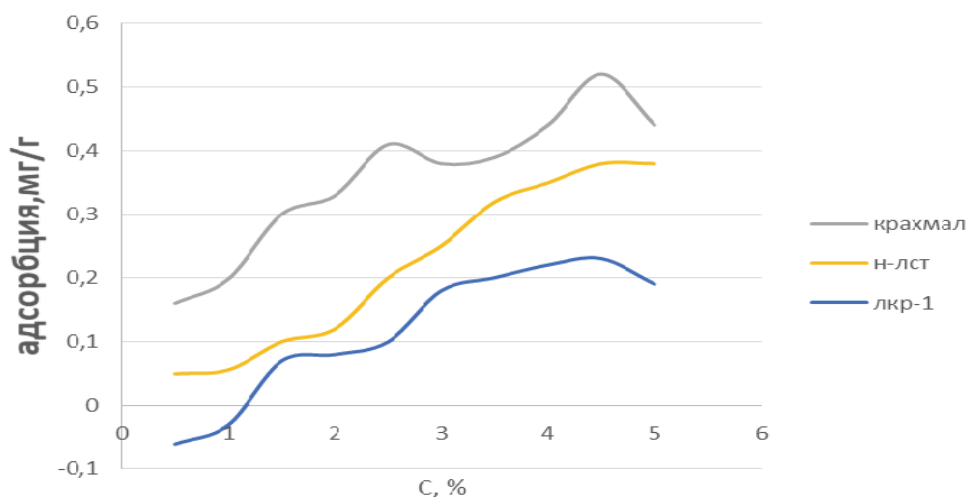


Рисунок 13 – Адсорбционные потери крахмала, ЛСТ и реагента ЛКР-1 на твердой фазе (глине)

Таблица 5 – Адсорбционные характеристики крахмала, ЛСТ и реагента ЛКР-1

Расчетные величины	Нейтральный ЛСТ	Крахмал	Реагент ЛКР-1
$\Gamma_{\infty} \cdot 10^{-6}$, моль/м ²	1,86	2,71	3,52
$S_0 \cdot 10^{-19}$, м ²	8,39	6,2	7,1
$\delta = (\Gamma_{\infty} \cdot M) / \rho \cdot 10^{-3}$, м	0,006	0,380	0,621

Отсутствие в составе нейтрального лигносульфоната компонента сапонинов в углеводной части (*L*-рамнозы) обеспечивает реагентной системе пеногасящую способность, а значительное содержание ксилозы – повышает уровень стабилизирующих свойств биополимерной реагентной системы ЛКР-1. Кроме того, высокий восстановительный потенциал нейтрального лигносульфоната как редокс-системы замедляет процессы окисления (гниения) крахмала. Выявлено для полученной реагентной системы сульфолигнокарбоксиифира крахмала наличие бактерицидных свойств, способствующих увеличению ее устойчивости к бактериальной агрессии до 28 суток. Разработанная реагентная система ЛКР-1 кроме стабилизирующих свойств обладает свойством псевдопластичности (Рисунок 14), в то время как ни один из составляющих ее компонентов не проявляет это свойство.

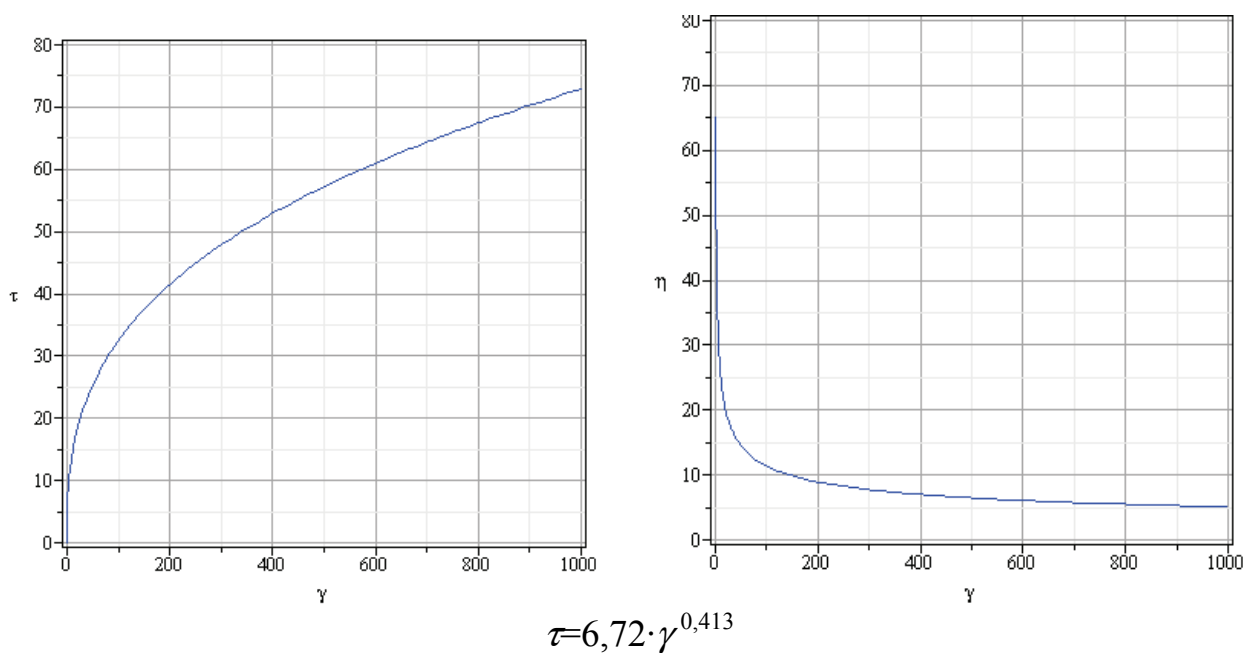


Рисунок 14 – Псевдопластичные свойства реагента ЛКР-1

Придаваемые реагентной системой ЛКР-1 псевдопластичные свойства позволяют промывочной жидкости успешно осуществлять качественную очистку ствола скважины при прохождении горизонтальных стволов большой протяженности, а также за счет вязкоупругих свойств предотвращать загрязнение продуктивных пластов.

По разработанной методике в работе был получен сложный эфир нейтрального лигносульфоната и камеди (Рисунок 15).

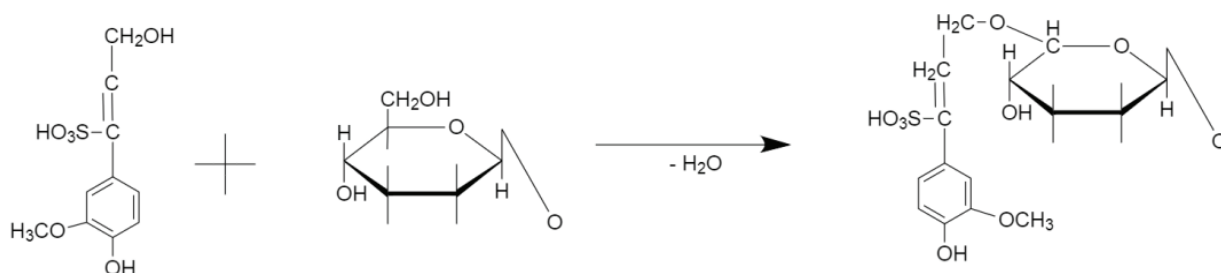


Рисунок 15 – Схема получения сложного эфира ЛСТ и гуаровой камеди (ЛГКР-1)

Продукт взаимодействия нейтрального лигносульфоната и камеди растительного происхождения – реагент ЛГКР-1 по своим характеристикам сопоставим с системами на основе камедей ферментативного происхождения, но является альтернативой дорогостоящей ксантановой камеди (Рисунок 16).

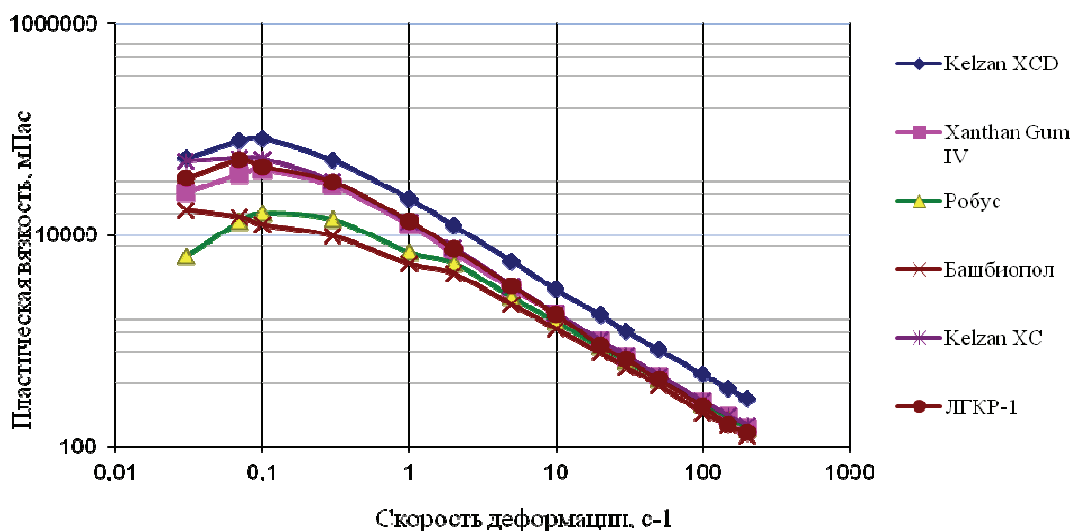


Рисунок 16 – Влияние скорости деформации на пластическую вязкость водных растворов камедей различного происхождения

В работе изучены свойства крахмальных, целлюлозных, лигносульфонатных реагентов, камедей, которые как высокомолекулярные вещества (ВМВ) способны оказывать влияние на структуру воды за счет образования дополнительных химических водородных связей, причем каждый по-своему. При этом эффект совместного воздействия ВМВ на воду может быть как аддитивным, так и синергетическим (и даже антагонистическим). Типы воздействий изучены нами на примере композиций камедей растительного и ферментативного происхождения, крахмала как «простейшего» биополимера, целлюлозы и лигносульфонатов.

Исследованиями, приведенными в работе, выявлено наличие выраженного синергетического эффекта в композиции камеди и крахмала и его отсутствие для композиций камеди и целлюлозы. Считаем, что это связано с тем, что целлюлоза и крахмал состоят из цепочек α - или β -глюкозы, связанных разным порядком гликозидных связей (α -1,4 и α -1,6-гликозидные для крахмала и β -1,4-гликозидные для целлюлозы), а также с идентичностью структуры главных цепей, основного скелета камедей как растительного, так 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.

В работе использовался корреляционно-регрессионный анализ для исследования синергетического эффекта в композиции крахмала и камеди (композиции К-2), с помощью которого были выявлены закономерности влияния на фильтрационные и псевдопластичные свойства промывочных жидкостей как каждого компонента, так и их совместного действия (Рисунок 17).

Экспериментальными исследованиями и промышленными данными подтверждается, что синергетический эффект действия композиции К-2 выражается в улучшении реологических и фильтрационных параметров различных систем промывочных жидкостей, применяемых при строительстве нефтегазовых скважин в осложненных условиях:

- 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%.

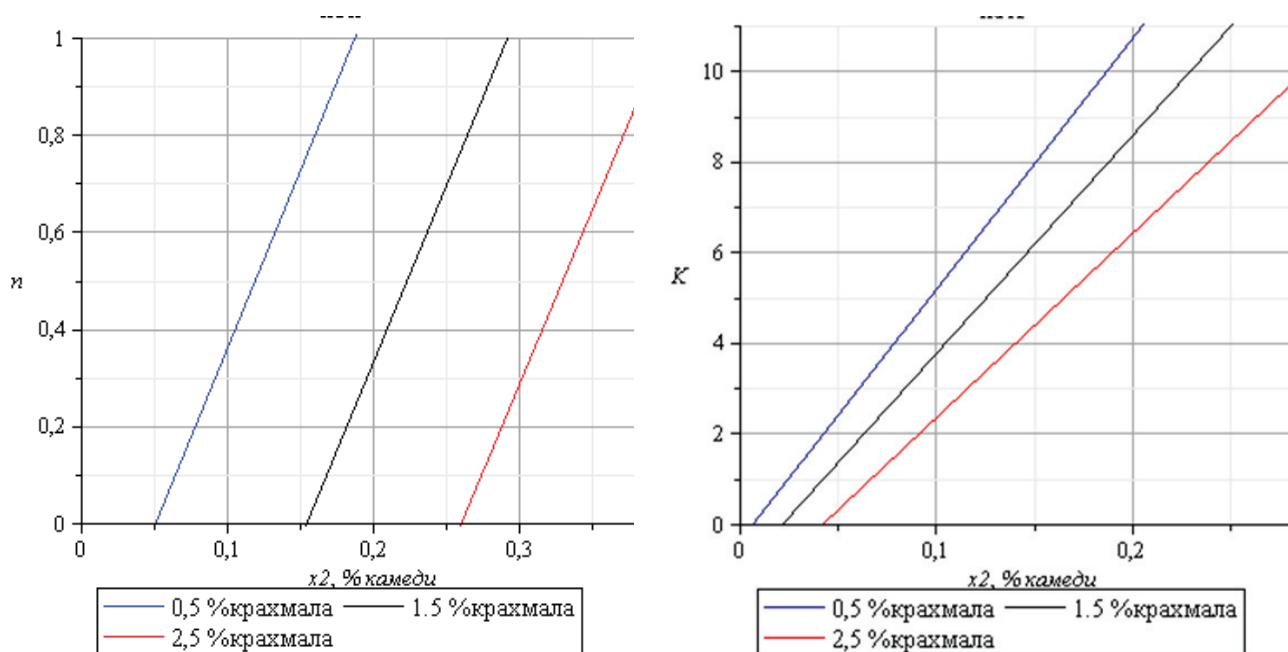


Рисунок 17 – Влияние совместного действия камеди и крахмала в растворе на показатель нелинейности (n) и индекс консистенции (K)

Для вскрытия продуктивных пластов с низкими значениями пластовых давлений на месторождениях Башкортостана автором была разработана система облегченного биополимерного раствора, основой которого стала тройная биополимерная композиция крахмал + камедь + феррохромлигносульфонат (композиция К-3).

Проведенные в работе исследования на установке FDES-645 (фирма Cortest, США) по моделированию процесса вскрытия и освоения для составной модели песчаника Пашийского горизонта Сергеевского месторождения показали, что коэффициент восстановления проницаемости (β) для биополимерного раствора на водной основе (РВО) с применением композиции К-3 составил 76%, что превышает значения β исследуемых растворов на углеводородной основе (РУО) (Рисунок 18).

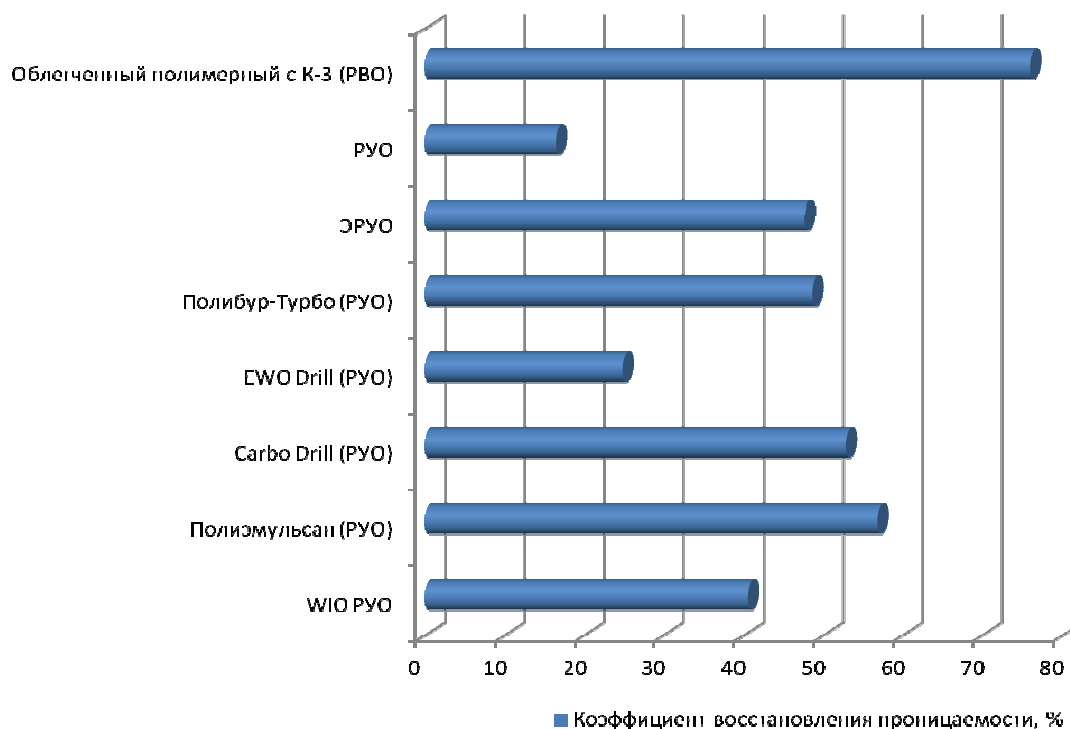


Рисунок 18 – Влияние различных систем растворов на коэффициент восстановления проницаемости песчаника Сергеевского месторождения

Результаты фильтрационных исследований свидетельствуют о высоких изолирующих свойствах облегченного бурового раствора, позволяющих вскрывать продуктивные пласты с минимальным загрязнением и обеспечивать

дополнительный приток нефти при освоении скважин по сравнению с растворами как на водной, так и на углеводородной основах без использования биополимерной композиции К-3.

Таким образом, реализованы разработанные методики и технологии получения новых многофункциональных реагентных систем полисахаридной природы на основе крахмала, лигносульфоната, камедей и их взаимных химических и композиционных сочетаний.

В пятой главе показаны результаты промышленных испытаний разработанных реагентных систем (реагента ЛКР-1, ЛГКР-1) и композиций (К-2 и К-3) на основе природных биополимеров при строительстве скважин в сложных горно-геологических условиях на месторождениях различных регионов РФ.

Применение реагентной системы ЛКР-1 (ТУ 245563-002-48145251-2022) реализовано в системе полимер-лигносульфонатного бурового раствора, применяющегося в интервале первой технической колонны на Астраханском газоконденсатном месторождении (АГКМ), геологический разрез которой представлен терригенным разрезом с повышенным содержанием поливалентных катионов и активной глинистой фазой раннего и позднего катагенеза, а также переслаивающимися терригенными и хемогенными породами, отличительными особенностями которых являются высокая температура, минерализация, высокие пластовые давления, рапопроявления, сероводородная агрессия.

Отличительным свойством полимер-лигносульфонатного бурового раствора на основе разработанной реагентной биополимерной системы ЛКР-1 является повышенная стабильность в агрессивных условиях скважины по сравнению с другими системами промывочных жидкостей (Таблица 6).

Полимер-лигносульфонатный буровой раствор с биополимерной реагентной системой ЛКР-1 был успешно применен при бурении скважин № 628 и 6611 Астраханского ГКМ, сохраняя устойчивость ствола скважины, снижая возникновение осложнений, связанных с набуханием и осыпанием

терригенных пород, сужением ствола скважин, обеспечив уменьшение объемов утилизации обработанного бурового раствора на 70–85 % и, как следствие, возможность повторного использования раствора при прохождении последующих интервалов.

Таблица 6 – Сравнительная характеристика параметров и результатов применения различных систем буровых растворов на Астраханском ГКМ

Интервал, м	Система бурового раствора	Параметры раствора						Осложнения	Объем утилизированного раствора
		ρ , г/см ³	УВ, с	ПФ (при 80 °С), см ³ /30 мин	$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	pH		
350-2150	Полимер-солевой (хлор-калиевый)	1,40-1,82	60-140	6-10	40-60	110-200	9	Проработки ствола скважины, затяжки и посадки бур. инструмента	Сброс бурового раствора в объеме 630-670 м ³
348-2390	Поли-катионный	1,30-1,98	70-180	4-6	35-50	100-200	8	Затяжки, посадки, прихваты бурильного инструмента	Дополнительные обработки бурового раствора
350-2480	Полимер-лигносульфонатный (на основе реагента ЛКР-1)	1,24-1,56	40-100	0,5-1,0	30-45	80-140	9	Отсутст.	Снижение объема утилизации раствора на 75–80 %

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 при вскрытии продуктивного пласта горизонтальным стволом в интервале 1619–2500 м. В процессе прохождения горизонтального ствола псевдопластичные свойства раствора, придаваемые ему реагентной системой ЛГКР-1, предотвращали образование шламовых «подушек» и, как следствие, прихваты бурильного инструмента. Это позволило осуществить бурение скважины в более короткие сроки, выполнить

в штатном режиме комплекс геофизических исследований и успешный спуск обсадной колонны (Таблица 7).

Таблица 7 – Сравнительные параметры биополимерных растворов на основе ЛГКР-1 и ксантановой камеди и сроков бурения на ОНГКМ

№	Название раствора	ρ , г/см ³	УВ, с	Φ , см ³	СНС, дПа		$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	рН	Интервал, м	Время, 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

Применение в полимер-коллоидном растворе реагентной системы ЛГКР-1 вместо реагента на основе ксантановой камеди привело к сокращению сроков строительства скважины в интервале вскрытия продуктивных пластов на 10–12 %. Применение биополимерной композиции К-2 в составе разработанного автором эмульсионного раствора (патент РФ №2738187) на Воядинском месторождении позволило обеспечить необходимые низкие фильтрационные и достаточно высокие реологические свойства, что наряду с выбранной системой раствора обеспечило безаварийное прохождение интервала залегания углистых сланцев, успешное проведение запланированных геофизических исследований и спуск обсадной колонны в штатном режиме. Время бурения интервала технической колонны на пяти скважинах Воядинского месторождения после применения разработанного эмульсионного раствора с биополимерной композицией К-2 по сравнению с традиционно применяемыми полимер-солевыми растворами на основе ПАЦ сократилось в 8,5–9,8 раз.

Применение разработанного эмульсионного бурового раствора с биополимерной добавкой К-2 было осуществлено также при прохождении неустойчивых аргиллитов Вере́йского, Бобриковского, Кыновского, Муллинского, Пашийского горизонтов на месторождениях Башкоростостана,

Татарстана, Оренбургской, Самарской областей при бурении более 200 боковых стволов и горизонтальных скважин. Безаварийное прохождение неустойчивых аргиллитов на примере Бобриковского горизонта с применением биополимерной композиции К-2 в составе эмульсионного раствора привело к сокращению сроков строительства скважин на 8–12 % по сравнению с другими системами растворов: КСІ-полимер-солевых на основе смесей полиаминов, полиакриламида, полиакрилата натрия; полимер-солевых на основе высоковязких и низковязких ПАЦ; гипсоизвестковых на основе ПАЦ; КСІ-Polymer на основе полиаминов (BDF-590) (Таблица 8).

Результаты применения систем растворов на основе различных полимерных композиций 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.

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.

Кроме применения в составе эмульсионного бурового раствора биополимерная композиция К-2 проявила способности к восстановлению параметров бурового раствора, который изначально был приготовлен на основе синтетических полимеров и ПАЦ (согласно ТЗ Заказчика), разрушенных полиминеральной агрессией при поступлении высокоминерализованных пластовых флюидов при строительстве скв. №31 Западно-Иркинского месторождения п-ва Таймыр: поступление пластовых флюидов вызвало ухудшение технологических параметров: увеличение значения показателя фильтрации с 5,8 мл/30 мин до 8,5–26 мл/30 мин, снижение реологических

параметров – ДНС с 19 фунт/100 фут² до 13 фунт/100 фут²; СНС 4/12 фунт/100 фут² до 3/6 фунт/100 фут².

Таблица 8 – Сравнительные параметры различных систем буровых растворов и полученных осложнений при прохождении Бобриковского горизонта

Система растворов	Место-рождение, номер скважины	Параметры раствора						Интервал (по стволу), м	Осложнения	Затраченное время, сут
		ρ , см ³	УВ, с	ПФ, см ³	$\eta_{пл}$, мПа·с	τ_0 , дПа	рН			
Полимер-солевой	Алкинское 206	1,26	48	3,5	20	22	8,5	2315-2368 (53)	Посадки, затяжки, укрепляющие цементные заливки	11,0
КСИ-полимер-известк.	Четырманское 2030	1,30	53	4,5	22	24	9,8	1604-1685 (81)	Проработки, прихват бурильной колонны	13,5
КСИ-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
Известковый	Татышлинское 4607	1,36	58	4,5	22	26	9,5	1473-1518 (45)	Прихват бурильной колонны, перебуривание части ствола	10,2
Эмульсионный	Згурицкое 1535	1,27	55	2,2	24	20	8,0	1678-1807 (129)	Отсутствовали	8,3
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

Обработка бурового раствора синтетическим полимером ПАА-Н и полианионной целлюлозой ПАЦ-Н дала отрицательный результат (продолжалось ухудшение фильтрационных и реологических свойств

раствора), и только после обработки поврежденного бурового раствора биополимерной композицией К-2 (крахмальный реагент Поли КР-Ф и реагент ксантанового типа Биоксан) был получен положительный результат: отмечено снижение показателя фильтрации с 26 мл/30 мин до 5,8 мл/30 мин. Применение биополимерной композиции К-2 при строительстве скв. № 31 Западно-Иркинского месторождения показало не только ее устойчивость к полиминеральной агрессии, но и способность восстанавливать параметры повредившегося бурового раствора, что не достигалось другими полимерными реагентами – полианионной целлюлозой, а также реагентами синтетической природы.

Истощение нефтяных месторождений, пониженные пластовые давления делают проблему повышения качества вскрытия продуктивных отложений все более актуальной, 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), основу которого составляет биополимерная композиция К-3. 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.

Ведение процесса бурения с применением разработанного облегченного бурового раствора (патент РФ №2278890) с биополимерной 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).

Благодаря биополимерной композиции К-3 обеспечивались высокие изолирующие свойства облегченного бурового раствора, что предотвращало загрязнение продуктивных пластов и отразилось на повышении дебитов скважин по сравнению со скважинами, пробуренными в аналогичных горно-геологических условиях, на тех же кустах, но другими системами буровых растворов на основе производных целлюлозы, КМЦ и ПАЦ (Таблица 9).

Таблица 9 – Сравнительные результаты применения различных систем буровых растворов

Буровой раствор	Номер скважины, месторождение	Интервал бурения, м	Пластовое давление, атм. (глубина по вертикали)	Горизонт	Параметры раствора		Скин-фактор	Удельный дебит, м ³ /сут·м
					ρ , г/см ³	ПФ, см ³		
ОПБР	5246 о Югомаш.	1073-1106	93,0 (1082 м)	Башкир.	0,94	2,5 см ³	-4,06	0,282
Глинистый	4726 Югомаш.	1289-1304	119,8 (1123 м)	Башкир.	1,15	8,0 см ³	-	0,046
ОПБР	5241 о Югомаш.	984,5-995	93,0 (984 м)	Башкир.	0,93	3,0 см ³	-2,86	0,663
Полимер-солевой	5237 го Югомаш.	1054-1360	98,0 (972 м)	Башкир.	1,14	6,0 см ³	-2,08	0,034
Полисахар.	4898 го Югомаш.	1097,4-1352	91,0 (996 м)	Башкир.	1,03	5,5 см ³	-1,98	0,013
ОПБР	8114 Арланское	1616-1654	85,0 (1227 м)	Турней.	0,93	3,0 см ³	-2,69	0,087
Глинистый	2925 Арланское	1455-1545	112,0 (1286 м)	Турней.	1,36	8,0 см ³	-	0,012
ОПБР	27 БК Ардатовское	1557-1565	98,0 (1124 м)	Фамен.	0,95	2,5 см ³	-2,12	0,263
Полисахар.	259 БК Ардатовское	1421-1430,5	96,0 (1098 м)	Фамен.	1,08	5,0 см ³	-0,67	0,063
ОПБР	1356 о Искринское	1748-1773	156,0 (1658 м)	Башкир.	0,96	3,0 см ³	-3,14	0,552
Глинистый	1367 о Искринское	1791-1833	156,0 (1658 м)	Башкир.	1,14	7,0 см ³	-	0,090
Полисахар.	1364 о Искринское	1686-1723	156,0 (1658 м)	Башкир.	1,02	4,0 см ³	-1,23	0,127

Из приведенных данных следует, что применение облегченного бурового раствора с биополимерной композицией К-3 предотвратило загрязнение коллекторов, что обеспечило повышение удельного дебита скважины в 1,9–3,5 раза по сравнению с системами буровых растворов, применяемыми при бурении соседних скважин в идентичных горно-геологических условиях.

Таким образом, показано, что использование разработанных реагентных систем (реагента ЛКР-1, ЛГКР-1) и композиций (К-2 и К-3) на основе природных биополимеров (продуктов возобновляемого сырья) при строительстве скважин на месторождениях различных регионов РФ успешно решает задачу обоснованности применения отечественных реагентов в составе систем промывочных жидкостей при бурении в сложных горно-геологических условиях.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании научно обоснованного подхода к изучению состава продуктов возобновляемого природного сырья – камедей, крахмала, целлюлозы, лигносульфонатов разработаны:
 - биополимерные реагенты для нефтепромысловой 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 промывочных 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).

Содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

– в ведущих рецензируемых журналах и изданиях в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки РФ:

1. Логинова, М.Е. О профилях скоростей биополимерных буровых растворов / М.Е. Логинова, Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, А.М. Шаммазов // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).– 2022.– Т.66, №3.– С.50-55.
2. Логинова, М.Е. Вариабельность мономолекулярной адсорбции лигносульфонатных систем / М.Е. Логинова, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, Н.В. Пугачев, И.А. Четвертнева // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).– 2022.– Т.66, №1.– С.35-41.
3. 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.
4. Тептерева, Г.А. Волокна из натурального сырья. Прошлое, настоящее и будущее / Г.А. Тептерева, В.С. Белгородский, И.А. Четвертнева, С.И. Пахомов, М.В. Севастьянова, Э.М. Мовсумзаде, Е.В. Чуйко // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2021.– №2.– С.33-39.
 5. Каримов, О.Х. Строение и реакционная способность растительных антиоксидантов на основе оксикоричных кислот / О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.Ю. Колчина, Г.А. Тептерева, Э.Х. Каримов // НефтеГазоХимия.– 2020.– №2.– С.22-26.
 6. 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.
 7. Четвертнева, И.А. Практические аспекты применения буровых реагентов на основе природных полимеров на месторождениях Башкортостана / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Х.И. Акчурин // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья.– 2020.– №1.– С.42-47.
 8. 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.
 9. Мастобаев, Б.Н. Полистирольные мембраны: от этапов становления химии полистирола до сополимеров с растительными углеводами / Б.Н. Мастобаев, Новак Лобуш, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Е.А. Локшина, А.В. Колчин, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде // История и педагогика естествознания.– 2020.– №3-4.– С.49-54.
 10. Четвертнева, И.А. Развитие химии и технологии биополимера лигнина / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2020.– №1.– С.25-39.
 11. Мовсумзаде, Э.М. Основные направления передела природных растительных ресурсов как сырьевых источников биополимерных систем/ Э.М. Мовсумзаде, И.А. Четвертнева, Г.А.Тептерева, Г.Ю. Колчина, Н.С.Тивас, О.Х. Каримов, А.Ю. Бахтина, Л.З. Рольник// Промышленное производство и использование эластомеров.–2020.–№3-4.– С.56-66.
 12. Каримов О.Х., Полимерные мембранные материалы: история появления, их свойства. Этапы развития мембранных технологий / Л. Новак, Б.Н. Мастобаев, Е.А. Локшина, Э.Х. Каримов, А.В. Колчин, И.А. Четвертнева,

- Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Промышленное производство и использование эластомеров.– 2020.–№2.– С.17-24.
13. Четвертнева, И.А. Создание и развитие практики химической обработки буровых промывочных жидкостей для повышения эффективности нефтедобычи / И.А. Четвертнева, С.Ю. Шавшукова, Г.А. Тептерева // НефтеГазоХимия.– 2019.– №1.– С.25-27.
 14. 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.
 15. Колчина, Г.И. 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.
 16. 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.
 17. 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.
 18. Четвертнева, И.А. Становление и развитие способов бурения скважин в России и за рубежом / И.А. Четвертнева, С.Ю. Шавшукова, Г.А. Тептерева // История и педагогика естествознания.– 2019.– №3.– С.33-39.
 19. Шавшукова, С.Ю. Развитие техники и технологии бурения до середины XX столетия / С.Ю. Шавшукова, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева // История и педагогика естествознания.– 2019.– №1.– С.41-44.
 20. 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.
 21. Четвертнева, И.А. Особенности бурения глинисто-аргиллитовых пород волго-уральского региона /И.А.Четвертнева, Е.В. Беленко, И.Ф. Гайсин// Нефть. Газ. Новации.– 2019.– №6.– С.49-52.
 22. Тептерева, Г.А. Реакционная способность сульфитных щелоков как основы буровых реагентов / Г.А. Тептерева, Г.В. Конесев, И.Н. Куляшова, Л.Х. Асфандиаров, А.Д. Бадикова, И.А. Четвертнева // Нефтегазовое дело.– 2015.– №3.– С.91-115.
 23. Яковлев, А.П. Определение ФЕС коллекторов при фильтрации бурового раствора по данным электрометрии/А.П. Яковлев, И.А. Четвертнева, И.Ф. Гайсин // Каротажник.– 2005.– №10-11(137-138).– С. 80-85.

24. Четвертнева, И.А. Разработка и внедрение экологически безопасной и морозостойкой смазочной добавки для буровых растворов Сонбур-1101 / И.А. Четвертнева // Интервал. Передовые нефтегазовые технологии.– 2003.– №1.– С.62-64.
25. Умутбаев, В.Н. Новая экологически чистая смазочная добавка к буровым растворам / Б.А. Андресон, И.А. Четвертнева, В.Н. Умутбаев, Г.П. Бочкарев // Нефтепереработка и нефтехимия.– 1998.– №9.– С.84-87.

– в научных изданиях, входящих в Международные базы данных (Scopus, WoS):

1. Каримов, О.Х. Применение лигносульфонатов для снижения отходов отработанных ионообменных катализаторов в нефтехимическом производстве / О.Х. Каримов, Э.Х. Каримов, В.Р. Флид, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева // Экология и промышленность России.– 2022.– Т.26.– №1.– С.4-8.
2. 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 высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2021.– Т.64, №9.– С.4-121.
3. 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, Э.Р. Бабаев, Н.С. Тивас, Э.М. Мовсумзаде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2021.– Т.64, №3.– С.107-115.
4. Chetverneva, I.A. Use of Pentosan-Containing Fraction of Neutral Lignosulfonates for Obtaining Furane Derivatives / Chetverneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babaev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M. // ChemChemTech.– 2021.– Т.64, №2.– С.73-80.
5. Конесев, В.Г. Особенности методологии выбора растворов первичного вскрытия продуктивных пластов на основе проведения фильтрационных экспериментов на керне / В.Г. Конесев, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, // Известия вузов. Томский политехнический университет. Инжиниринг георесурсов.– 2020.– Т.331, №11.– С.168-175.
6. Четвертнева, И.А. Возможности повышения качественных характеристик инактивных нейтральных лигносульфонатов / И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2020.– Т.63, №10.– С.53-58.
7. Каримов, О.Х. Исследование реакционной способности производных коричной кислоты – предшественников лигнина / О.Х. Каримов, Г.Ю.

Колчина, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов // Тонкие химические технологии.– 2020.– Т.15, №4.– С.7-13.

8. Каримов, О.Х. Перспективы применения продуктов химической переработки древесины / О.Х. Каримов, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева // Siberian Journal of Life Sciences and Agriculture.– 2019.– Т.11, №3-2.– С. 36-39.

– в монографиях:

1. Четвертнева, И.А. Применение продуктов химической переработки природного сырья в качестве основы реагентов буровых растворов в решении вопросов нефтепромысловой химии.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2021.– 128 с.
2. 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.
3. Четвертнева, И.А. Перспективы применения продуктов переработки древесного сырья / Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, О.Х. Каримов, М.Е. Логинова.– М.: Обракадемнаука, 2021.– 134 с.
4. 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.
5. 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.

– в патентах РФ:

1. Патент РФ №94018207 Полимерный буровой раствор / Долганская С.И., Шарипов А.У., Четвертнева И.А. и др. // Оpubл. 27.01.1996, Бюл. 2.
2. Патент РФ №2170243 Смазочная добавка для бурового раствора на водной основе / Умутбаев В.Н., Андресон Б.А., Бочкарев Г.П., Четвертнева И.А. и др. // Оpubл.10.07.2001, Бюл.№19.
3. Патент РФ №2182587 Смазочная композиция для бурового раствора на водной основе / Гриневский И.Н., Андресон Б.А., Бочкарев Г.П., Саматов Р.М., Умутбаев В.Н., Четвертнева И.А. // Оpubл. 20.05.2002, Бюл.13.
4. Патент РФ №2223297 Смазочная добавка для бурового раствора на водной основе / Андресон Б.А., Бочкарев Г.П., Гилязов Р.М., Умутбаев В.Н., Четвертнева И.А., Саматов Р.М., Рахматуллин Р.К., Гриневский И.Н. // Оpubл. 10.02.2004, Бюл. 17.
5. Патент РФ №2242492 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» // Оpubл. 20.12.2004, Бюл. 32.

6. Патент РФ №2278890 Буровой раствор для вскрытия продуктивных пластов с низкими пластовыми давлениями / Н.З. Гибадуллин, Р.М. Гилязов, И.А. Четвертнева, И.Ф. Гайсин и др. // Оpubл. 27.06.2006, Бюл.18.
7. Патент РФ №2574659 Способ получения реагентов для обработки буровых растворов / Бадикова А.Д., Кулешова И.Н., Комкова Л.П., Четвертнева И.А., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н. // Оpubл. 10.02.2016, Бюл. №4.
8. Патент РФ №2606005 Способ получения модифицированного феррохромлигносульфонатного реагента / Х.И. Акчурин, Г.В. Конесев, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева // Оpubл. 10.01.2017, Бюл. №1.
9. Патент РФ №2738187 Эмульсионный буровой раствор / И.А. Четвертнева // Оpubл. 09.12.2020, Бюл. №34.
10. Патент РФ №2738153 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 // Оpubл.08.12.2020, Бюл. №34.
11. Патент РФ №2739026 Способ получения деметилированных лигносульфонатов / И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Е.В. Беленко // Оpubл. 21.12.2020, Бюл. №36.
12. Патент РФ №2742433 Композиция для безглинистых биополимерных буровых растворов / И.А. Четвертнева // Оpubл. 05.02.2021, Бюл. №4.
13. Патент РФ №2742668 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 // Оpubл. 09.02.2021, Бюл.№4.
14. Патент РФ №2768208 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 // Оpubл. 23.03.2022, Бюл. №9.

– в материалах российских и международных конференций:

1. Химические реагенты для буровой промышленности: назначение и перспективы развития в современной России / Ф.Х. Кудашева, И.Н. Куляшова, А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: материалы XIV международной научной конференции.– Уфа, 2014.– С.15-17.
2. Особенности нейтрально-сульфитных щелоков в получении буровых реагентов / А.Д. Бадикова, Г.А. Тептерева, В.Г. Конесев, И.А. Четвертнева

- // Материалы Международной научно-практической конференции памяти А.Х. Мирзаджанзаде.– Уфа, 2017.– С.301.
3. 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) им. И.М. Губкина.– М., 2019.– С.59-61.
 4. Обоснование применения карбоната натрия при производстве глинопорошков и в составе буровых растворов / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, И.Ф. Гайсин, С.Ю. Шавшукова // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы IX Международной научно-практической конференции.– Уфа, 2019.– С.87-88.
 5. 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 нефтепромысловой химии: материалы IX Международной научно-практической конференции.– Уфа, 2019.– С.94-95.
 6. 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.– С.117-119.
 7. 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, 2019.– С.32-35.
 8. 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.– СПб., 2019.– С.74-76.
 9. Композиционные ингибирующие добавки на основе солей кремния и лигносульфонатов / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде, В.Г. Конесев // Экологически безопасные буровые и технологические жидкости – основа устойчивого развития ТЭК: материалы Международной научно-практической конференции.– СПб., 2019.– С.76-78.

10. Нейтральные лигносульфонаты как источник пентозансодержащего сырья / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы X Международной научно-практической конференции.– Уфа, 2020.– С.39-41.
11. Отечественный реагент для нефтепромысловой химии на основе модифицированных форм природных полимеров / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде, С.С. Злотский // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы X Международной научно-практической конференции.– Уфа, 2020.– С.36-38.
12. Применение продуктов переработки древесины в качестве реагентов для нефтехимической промышленности / О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева // Современные технологии: достижения и инновации – 2020: материалы II Всероссийской научно-практической конференции.– Стерлитамак, 2020.– С.123-124.
13. 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, 2020.– С.125-127.
14. Геометрическая конфигурация молекулы кумарового спирта / О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.Ю. Колчина, А.Р. Бадретдинов, Г.А. Тептерева // Современные технологии: достижения и инновации-2020: материалы II Всероссийской научно-практической конференции.– Стерлитамак, 2020.– С.128.
15. Применение продуктов переработки древесины в нефтехимии / О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.Ю. Колчина, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Наследие ученого и педагога: материалы I Международных научных Сериковских чтений.– Атырау, 2020.– С.45-55.
16. 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.– М., 2020.– С.92-94.
17. Intensification of natural hydrocarbon and carbohydrate raw materials of petrochemicals and fuels / Chetvertneva I.A., Karimov E.K., Babaev E.R., Kolchina G.Y., Karimov O.K., Movsumzade E.M. // International conference on actual problems of chemical engineering, dedicate to the 100th anniversary of the Azerbaijan state oil and industry university.– Baku, 2020.– P. 19.
18. Reagents for oil production based on sulphoethers of lignosulfonate and starch / Chetvertneva I.A., Karimov E.K., Babaev E.R., Kolchina G.Y., Karimov O.K., Movsumzade E.M. // International conference on actual problems of chemical

engineering, dedicate to the 100th anniversary of the Azerbaijan state oil and industry university.– Baku, 2020.– P. 27.

19. 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, 2020.– С.34-37.
20. 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 Международной научно-практической конференции.– Уфа, 2021.– С.44-42.
21. Функциональная роль камедей в обеспечении безаварийного прохождения горизонтальных стволов большой протяженности / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Р.У. Рабаев, Н.С. Тивас, Е.В. Чуйко, Э.М. Мовсумзаде // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы XI Международной научно-практической конференции.– Уфа, 2021.– С.60-61.
22. 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, 2021.– С.27-28.
23. Бактерицидные реагентные системы для нефтепромысловой химии / И.А. Четвертнева, Н.С. Тивас, Е.В. Чуйко, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Нефтепромысловая химия: материалы VIII Международной научно-практической конференции (XV Всероссийской научно-практической конференции) РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина.– М., 2021.– С.90-92.
24. Синергетический эффект полисахаридных композиций в системах буровых растворов / И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде // Нефтепромысловая химия: материалы VIII Международной научно-практической конференции (XV Всероссийской научно-практической конференции) РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина.– М., 2020.– С.92-94.
25. The structure of lignosulfonates for production of carbon catalyst support / Karimov O.K., Teptereva G.A., Chetvertneva I. A., Movsumzade E. M., Karimov E.K. // Earth and Environmental Science: materials to IOP Conference Series (Oct. 10-14, 2021).– P. 1-5.
26. Особенности вскрытия аргиллито-глинистых отложений при бурении горизонтальных скважин / И.А. Четвертнева, М.Е. Логинова, Н.С. Тивас // Булатовские чтения: материалы VI Международной научно-практической конференции.– Краснодар, 2022. Т.1.– С.402-404.

27. Исследования синергетического эффекта композиций крахмала и камеди для дисперсионных сред / М.Е. Логинова, И.А. Четвертнева // Булатовские чтения: материалы VI Международной научно-практической конференции.– Краснодар, 2022. Т.1.– С.399-401.
28. Применение минерализованной воды в качестве основы для систем буровых растворов для Волго-Уральского региона / М.Е. Логинова, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Н.С. Тивас // Нефтепромысловая химия: материалы VIII Международной научно-практической конференции IX Международной (XVII Всероссийской) научно-практической конференции РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина.– М., 2022.– С.56-59.
29. Каталитические свойства лигносульфонатов в реакции дегидратации трет-бутилового спирта / О. Каримов, Э. Каримов, И. Четвертнева, Г. Тептерева, Э. Мовсумзаде // Химия: материалы конференции АИР (2022 г.). 2022.– Т.2390.– С.23-27.
30. Псевдопластичные свойства реагентной системы на основе природных полимеров / М.Е. Логинова, И.А. Четвертнева, Э.М. Мовсумзаде, Н.С. Тивас // Нефтепромысловая химия: материалы VIII Международной научно-практической конференции IX Международной (XVII Всероссийской) научно-практической конференции РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина.– М., 2022.– С.67-69.
31. Новые многофункциональные реагентные системы для нефтепромысловой химии/И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде// Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXXIII Международной научно-технической конференции.– Уфа, 2020.– С.101-102.